



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

DEPARTAMENTO DE MATERIALES CERÁMICOS

“ESTUDIO Y DESARROLLO DE PASTAS PARA PISOS DE ALTA RESISTENCIA”

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

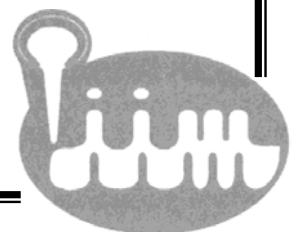
PRESENTA:

Ing. Quím. Esmeralda Arellano Lara

ASESOR DE TESIS:

Dra. Sandra Leticia Bribiesca Vázquez

Morelia, Michoacán, Agosto 2007.



DEDICATORIAS

Doy gracias a Dios por darme la oportunidad de vivir. Por el libre albedrío para manejar mi vida, en donde mi destino me ha demostrado que siempre hay sorpresas gratas por las cuales vale la pena luchar.

Gracias a mi familia, quienes con el paso del tiempo aprendieron a confiar en mí y a respetar mis decisiones. Me es grato saber que cuento con su apoyo, cariño y comprensión.

A mis padres que compartieron conmigo su entereza, fortaleza y anhelando la sabiduría de toda una vida con el afán de ser una persona recta, honrada y entregada a mis convicciones:

José Pablo Arellano Rodríguez.

María Concepción Lara Servin.

A mis Hermanos que nunca dejaron de brindarme su apoyo, sabiduría y tiempo:

Fabiola del R. Arellano Lara.

Dinorah Arellano Lara.

Azucena Arellano Lara.

Héctor Hugo Arellano Lara.

María C. Arellano Lara.

A mis compañeros y amigos a los cuales no tengo más que palabras de gratitud por dedicar un poco de su espacio a mi persona.

A mi asesora por no dejar de creer, caminar conmigo, por valorar y confiar en lo que yo puedo lograr:

Dra. Sandra Bribiesca Vázquez

RESUMEN

La manufactura de revestimientos (pisos y muros) ha incrementado en los últimos años a causa de la gran demanda de países como Estados Unidos y los asiáticos, ocupando México el 7° lugar en producción a nivel mundial. Sin embargo, a pesar del interés comercial se ha hecho poca investigación en este campo, por lo que representa un nicho de investigación a nivel nacional. La selección de materias primas para la fabricación de estos productos es una de las estrategias más importantes que manejan las empresas que los producen, ya que juegan un papel muy decisivo tanto en sus propiedades finales como en el costo del producto. Las características técnicas que se requieren para los revestimientos, normalmente son: parámetros dimensionales, resistencia mecánica, absorción de agua, estabilidad química y resistencia al desgaste. Estas características, dependen principalmente de las características microestructurales desarrolladas durante el procesamiento y que son consolidadas durante la etapa del quemado, a través de las distintas reacciones físicas y químicas, que se dan entre los diferentes constituyentes de las pastas. En este trabajo se realizó un estudio con el propósito de determinar la influencia de la adición de wollastonita a las pastas, ya que México es “líder productor de este mineral”, en el proceso de producción de revestimientos y en sus propiedades. Partiendo del uso de materias primas convencionales y no convencionales como la wollastonita se prepararon dos series de pastas, cada una de ellas tomando como punto de partida una formulación típica para revestimientos. Se hicieron adiciones de wollastonita de manera creciente a expensas del feldespato cianítico y del feldespato potásico. Al inicio de la experimentación, cada mezcla fue homogenizada y molida en molino de bolas durante 1, 3 y 5 horas, con los polvos resultantes, se prepararon barras mediante prensado en seco, para lo cual también se varió la presión aplicada a 25, 30 y 35 MPa. Las barras fueron secadas por 24 hrs y posteriormente quemadas a 1000°C y 1200 °C a una velocidad de 10°C/minuto, en un Horno Khantal, con una permanencia de 30 minutos dejando enfriar en el horno. Se evaluó el efecto del tiempo de molienda y la carga de prensado determinando sus propiedades físicas como el % de absorción de agua, la densificación y el módulo de Young, entre otras. La microestructura fue determinada en un Microscopio electrónico de barrido (MEB) y las fases cristalinas fueron identificadas por difracción de rayos-X (DRX), para estudiar y

comparar el desarrollo de las fases cristalinas con su composición, el tipo de fundente, el tiempo de molienda y la carga aplicada. Los resultados mostraron que, a partir de diferentes tipos de materias primas y con la adición de wollastonita, fue posible no solo obtener pastas para soportes de revestimientos, sino también disminuir la temperatura de quema manteniendo especificaciones como el % de absorción de agua y la estabilidad dimensional.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar y producir una pasta con wollastonita para soportes de revestimientos cerámicos, utilizando un método de manufactura convencional como lo es el prensado en seco igualando y/o mejorando las propiedades tecnológicas especificadas por las normas EN (Normas europeas), así como reducir la temperatura de sinterización.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Estudiar el efecto de la composición, del tiempo de molienda y de la presión aplicada en las propiedades físicas de las pastas formuladas con wollastonita.
- Estudiar la microestructura y desarrollo de fases cristalinas, en función de la adición de wollastonita (CaSiO_3) y de la temperatura de quemado.
- Determinar la influencia del uso de dos diferentes fundentes (la nefelina cianítica y un feldespató potásico) en el proceso de sinterización de las pastas.

INTRODUCCIÓN

La industria de los revestimientos, actualmente presenta muy buenas posibilidades de crecimiento, incluso mejores que la de los sanitarios, porque no depende tanto de la vivienda nueva, así, alrededor del 60% del consumo de pisos y azulejos se hace para decorar una casa ya comprada o para remodelación^[46]. Esto aunado a la creciente construcción de grandes edificios para departamentos y oficinas en los que la cerámica está saliendo al exterior de las construcciones como acabado final de la misma se refleja en el incremento de la producción nacional anual de pisos y azulejos, la cual se ha incrementado de unos cientos de miles a tres billones de metros cuadrados durante los últimos diez años^[47]. Por otro lado, los factores que aquejan al mundo entero y especialmente a la Industria Cerámica, es el alto costo de los energéticos y el de algunas materias primas elementales entre otros. Por ejemplo los hornos industriales donde se queman y esmaltan los recubrimientos cerámicos utilizan temperaturas por encima de los 1,000°C, lo que hace que se consuman grandes volúmenes de gas. Hasta el año 2000, el costo de gas en México se había mantenido en 2 dólares por millón de BTU, mientras que en el 2004 esta cifra se incrementó hasta 7.25 dólares y en los últimos dos años los precios han oscilado entre los 8.5 y 14.4 dólares^[48]. Para frenar este impacto negativo, los productores de cerámica están invirtiendo en nuevas plantas, más automatizadas, que utilizan incluso la mitad del personal y que tienen más calidad y menores mermas (piezas defectuosas o “segundas”), para reducir los costos de producción ya que el uso de dicho energético ha llegado a representar hasta un 20% del costo total de producción^[49]. En este trabajo se pretende proponer una forma de ahorrar energía desde el punto de vista de la formulación de las pastas, la incorporación de materiales no usuales y también desde la perspectiva del proceso de producción ^[42,1].

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN

OBJETIVO

INTRODUCCIÓN

CONTENIDO

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE ECUACIONES

INDICE DE ABREVIATURAS

CAPÍTULO I
MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO II
DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO III
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CAPÍTULO IV
CONCLUSIONES

CAPÍTULO V
REFERENCIAS

INDICE

CAPÍTULO I.....	1
MARCO TEÓRICO	1
I.1 REVESTIMIENTO CERÁMICO.....	1
I.2. EVOLUCIÓN DE LA INDUSTRIA	2
I.3. CLASIFICACIÓN DE LOS SOPORTES Y LOS REVESTIMIENTOS CERÁMICOS	3
I.3.1 SOPORTES CERÁMICOS	3
I.3.1.1 CLASIFICACION DE LOS SOPORTES	4
I.4. PROCEDIMIENTO DE FABRICACION.....	8
I.4.1 MATERIAS PRIMAS	9
I.4.2 EL DISEÑO DE UNA PASTA CERÁMICA	15
I.4.3 MEZCLADO Y MOLIENDA	17
I.4.4 COMPACTACIÓN Y PENSADO.....	18
I.4.5 SECADO DE PIEZAS CONFORMADAS	22
I.4.6 QUEMADO DE LAS PASTAS, CON O SIN ESMALTADO	22
I.5 SINTERIZACIÓN EN PRESENCIA DE UNA FASE LÍQUIDA.....	24
I.5.1 MECANISMOS DE SINTERIZACIÓN EN PRESENCIA DE UNA FASE LÍQUIDA	24
I.5.2 RESISTENCIA TEÓRICA	25
I.6 PASTA CON WOLLASTONITA	28
I.7 PROPIEDADES MECÁNICAS	31
I.7.1 MÓDULO DE ELASTICIDAD.....	32
I.7.2 DUREZA.....	36
CAPÍTULO II.....	38
DESARROLLO EXPERIMENTAL	38
II.1 MATERIALES	38
II.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS	39
II.3 FORMULACIÓN DE LAS PASTAS PARA LOS RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS.....	42
II.4 PROCESAMIENTO.....	44
II.4.1 MOLIENDA Y MEZCLADO	45
II.4.2 COMPACTACIÓN	45
II.4.3 SECADO	46
II.4.4 DENSIFICACIÓN.....	46

II.5 EVALUACIÓN DE LAS PROBETAS	46
II.5.1 CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE	47
II.6 CARACTERIZACIÓN.....	50
II.6.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX).....	50
II.6.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	50
II.6.3 ANÁLISIS DILATOMÉTRICO (AD).....	50
II.7 PRUEBAS MECÁNICAS	51
II.7.1 MÓDULO DE YOUNG	51
II.7.2 ENSAYOS DE DUREZA	51
CAPÍTULO III	52
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	52
III.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS.....	52
III.2 FORMULACIÓN DE LAS PASTAS.....	56
III.3 EVALUACIÓN DE LOS SOPORTES	60
III.3.1 FASES PRESENTES	60
III.3.2 MICROESTRUCTURA.....	65
III.4 PROPIEDADES FÍSICAS	71
III.5 PROPIEDADES MECÁNICAS	74
III.5.1 DUREZA.....	74
III.5.2 MÓDULO DE YOUNG (E).....	75
CAPÍTULO IV	82
CONCLUSIONES.....	82
CAPÍTULO V	84
REFERENCIAS	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Partes de un revestimiento cerámico.	3
Figura 1.2 Proceso general de la fabricación de los soportes cerámicos.	9
Figura 1.3 Mineral de wollastonita.	13
Fig. 1.4 Composiciones típicas de diferentes pastas.	16
Fig. 1.5 Molinos de bolas.	18
Fig. 1.6 Mecanismos de formación de grietas laminares en piezas de prensado uniaxial; (a) La presión comienza a liberarse de la pieza del pistón superior, (b) la parte superior de la pieza se libera en la parte alta del dado.	20
Fig. 1.7 Variaciones de la presión en el prensado uniaxial debido a la fricción entre las paredes del dado y la fricción partícula-partícula, lo cual origina una densidad no uniforme del compacto en el prensado.	21
Fig. 1.8 Prensado en seco automatizado.	21
Fig. 1.9 Ciclo de Cocción.	23
Figura 2.1.- Diagrama de la ruta experimental para la obtención de los soportes cerámicos.	41
Fig. 2.2 Sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$.	44
Figura 2.3 Pruebas experimentales: caracterización, pruebas mecánicas y físicas.	47
Fig. 3.1 Distribución del tamaño de partícula de las materias primas: a) silica, b) feldespato cianítico, c) feldespato potásico, d) arcilla, e) wollastonita y f) caolín.	55
Fig. 3.2 Sección isotérmica a 1000°C en el sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ del lote 2.	58
Fig. 3.3 Sección isotérmica a 1000°C en el sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ del lote 1.	59
Fig. 3.4 Difractogramas de Rayos-X de la pasta B1 quemada a 1200°C , a) 1hr., b) 3 hrs., y c) 5 hrs., de molienda.	60
Fig. 3.5 Difractogramas de Rayos-X de la pasta M1 quemada a 1200°C , a) 1hr., b) 3 hrs., y c) 5 hrs., de molienda.	61
Fig. 3.6 Difractogramas de Rayos-X de las pastas del Lote 1 con la adición de wollastonita, quemadas a 1200°C , a) 5%, b) 12% y c) 20% , molidas durante 3 horas.	62

Fig. 3.7 Difractogramas de Rayos-X de las pasta M1 quemada a 1200°C, a) 25 MPa, b) 30 MPa, y c) 35 MPa de presión.	63
Fig. 3.8 Difractogramas de Rayos-X de las pasta B1 quemada a 1200°C, a) 25 MPa, b) 30 MPa, y c) 35 MPa de presión.	63
Fig. 3.9 Difractograma de Rayos-X de las pastas con feldespato cianítico y feldespato potásico quemadas a 1200°C y 1000°C ,respectivamente, a) B2, b) F2,c) B1, y d)M1.	64
Fig. 3.10 Micrografías de MEB de la superficie fracturada a) de la pasta B1 molida 1 hr, mostrando cristales de cuarzo sin disolver y b) de la pasta M1, con 5 % de wollastonita y molida 1 hr mostrando una superficie con menor porosidad.	65
Fig. 3.11 Micrografías de MEB de la superficie pulida y atacada con HF a 5000X a) de la pasta M1, con 5 % de wollastonita y molida 1 hr mostrando cristales de cuarzo parcialmente disueltos y las grietas que los rodean típicas de estos cristales, además de agujas de mullita muy finas y b) de la pasta B molida 1 hr, mostrando cristales de mullita.	65
Fig. 3.12 Micrografías de MEB de la superficie pulida a) de la pasta B1, y b) de la pasta M1, ambas prensadas a 30 MPa y quemada a 1200°C.	66
Fig. 3.13 Micrografías de MEB de la superficie pulida a) de la pasta B1, y b) de la pasta M1, ambas prensadas a 30 MPa y quemada a 1200°C.	67
Fig. 3.14 Micrografías de MEB de la superficie pulida a) de la pasta B2, b) de la pasta F2, ambas prensadas a 30 MPa y quemadas a 1000°C.	67
Fig. 3.15 Micrografías de MEB de la superficie pulida a) de la pasta B2, b) de la pasta F2, ambas prensadas a 30 MPa y quemadas a 1000°C.	68
Fig. 3.16 Micrografías de MEB de la superficie pulida y atacada con 5% de HF a 2000X a) de la pasta M2, mostrando la fase albita y b) de la pasta M3, con 20 % de wollastonita mostrando cristales de cuarzo parcialmente disueltos y cristales de mullita, c) muestra la imagen del mineral albita	68
Figura 3.17 Curvas dilatométricas de las pastas del lote 1.	69
Fig. 3.18 Curvas dilatométricas de las pastas del lote 2.	70
Fig. 3.19 Módulo de Young en función de la porosidad del lote 1, quemada a 1200°C a una presión de 30 MPa.	79
Fig. 3.20 Módulo de Young en función de la porosidad del lote 2, quemada a 1000°C a una presión de 30 MPa.	79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.1 Características generales del gres porcelánico.	7
Tabla I.2 Reacciones típicas que ocurren durante el quemado de una pasta triaxial.	23
Tabla I.3 Escala de MOHS.	37
Tabla II.1 Materias primas y origen.	38
Tabla II.2 Formulación y nomenclatura de las pastas estudiadas.	42
Tabla II.3 Composición química de las pastas estudiadas en % mol, expresada en forma simplificada.	43
Tabla III.1 Composición química de la materia prima en %mol y base seca.	52
Tabla III.2 Composición mineralógica de la materia prima.	53
Tabla III.3 Formulación en % peso de las nueve pastas con las diferentes adiciones de wollastonita.	56
Tabla III.4 Composición química expresada en % mol de las pastas estudiadas, expresadas en forma simplificada, RO denota el grupo de los fundentes y RO2 el de los refractarios.	57
Tabla III.5. Pastas con sus respectivos contenidos calculados de las fases líquidas y sólidas a 1000°C en el sistema SiO ₂ - Al ₂ O ₃ -Na ₂ O.	58
Tabla III.6 Resumen de los resultados del módulo de Young en función del tiempo de molienda y de la composición, a una presión de 41 MPa y a una temperatura de 1260°C.	72
Tabla III.7 Valores de % de porosidad aparente, % de absorción y % de contracción en función de las cargas y quemadas a 1200°C.	72
Tabla III.8 Valores de % de contracción, % de absorción, % de porosidad y % de densificación obtenidos con el quemado a 1200°C de las pastas con sus respectivas adiciones de wollastonita, así como los valores de la muestra comercial.	73
Tabla III.9 Valores del % de contracción, % de absorción, % de porosidad y % de densificación obtenidos con el quemado a 1000°C de las pastas del lote 2 , con sus respectivas adiciones de wollastonita.	74
Tabla III.10 Valores de dureza rockwell (HR15T) y dureza mohs de las diferentes formulaciones.	74

Tabla III.11 Valores del módulo de Young en función del tiempo de molienda, las muestras fueron prensadas a 41 MPa.	75
Tabla III.12 Valores del módulo de Young en función de la presión aplicada.	76
Tabla III.13 Resumen de los resultados del módulo de Young en función del contenido de alúmina y de la relación RO / RO2 de las muestras quemadas a 1200 °C.	77
Tabla III.14 Resumen de los resultados del módulo de Young en función del contenido de alúmina y de la relación RO / RO2 de las muestras quemadas a 1000 °C.	77
Tabla III.15 Resumen de datos obtenidos para el % de contracción, % de absorción de agua, % de porosidad, módulo de Young, y dureza, de las muestras de los lotes 1 y 2, quemadas a diferentes temperaturas y usando diferentes tipos de fundentes.	78

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1	Resistencia teórica.	25
Ecuación 2	Ecuación de Inglis.	26
Ecuación 3	Ecuación de Griffith.	26
Ecuación 4	Ecuación de Evans y Tappin.	26
Ecuación 5	Módulo de elasticidad.	33
Ecuación 6	Módulo de elasticidad a partir de la frecuencia de resonancia.	34
Ecuación 7	Ecuación de Stokes (Distribución de tamaño de partícula).	39
Ecuación 8	Volumen exterior.	48
Ecuación 9	% Porosidad aparente.	49
Ecuación 10	% Absorción de agua.	49
Ecuación 11	Gravedad específica aparente.	49
Ecuación 12	Densidad volumétrica.	49
Ecuación 13	% Contracción lineal.	49
Ecuación 14	% Densificación.	49

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

I.1 REVESTIMIENTO CERÁMICO

Los *revestimientos cerámicos* son productos industriales clasificados dentro de la cerámica tradicional que se caracterizan por presentar una gran relación área superficial / grosor, generalmente son impermeables, y en general el principal componente de la pasta es de naturaleza arcillosa, pudiendo ir con vidriado o sin él.

Hace algún tiempo, el término *cerámica* denotaba únicamente el arte o la técnica de producción de artículos de alfarería. El origen etimológico está en el griego *keramos*, que significa “alfarero” o “alfarería”. Sin embargo, la palabra griega está relacionada con una raíz sánscrita más antigua que significa “quemar”; en el sentido en que la usaban los propios griegos su significado primordial era simplemente “material quemado” o “tierra quemada”. El concepto fundamental contenido en el término era el de un producto obtenido gracias a la acción del fuego sobre materiales terrosos.^[2]

En el contexto de este trabajo, la cerámica tradicional se refiere a los productos que comúnmente son obtenidos usando materias primas que incluyen silicatos y aluminosilicatos, que son polvos de origen mineral, impuros y con una granulometría no muy fina que, por lo regular, resultan en productos de diferentes grados de porosidad.

Aunque la cerámica tradicional tiende a asociarse con técnicas elementales, lo cierto es que en este sector son comunes las tecnologías de fabricación avanzadas. La dura competencia entre fabricantes ha obligado a perfeccionar las técnicas para aumentar el rendimiento y reducir los costos mediante el uso de herramientas y máquinas complejas combinadas con los procesos automatizados.

Los productos cerámicos más antiguos se hacían con materiales arcillosos (aluminosilicatos), ya que la naturaleza plástica de la arcilla era muy apropiada para darle forma. Debido a su tendencia a la contracción, las pastas arcillosas se modificaron con la incorporación de arena gruesa y piedra, que reducen la contracción y el fisurado. En las modernas pastas arcillosas los aportes comunes no arcillosos son polvos de arena y

minerales alcalinos que se añaden como fundentes mientras que, en las formulaciones cerámicas tradicionales, es la arcilla la que actúa como plastificante y aglutinante de los demás componentes.^[2]

I.2. EVOLUCIÓN DE LA INDUSTRIA

La producción de revestimientos cerámicos tiene orígenes muy antiguos que se remontan a los pueblos del Oriente próximo. Esta industria se desarrolló mucho en Europa, y hacia principios del siglo XX la fabricación de revestimientos alcanzó la escala industrial.

Después de la segunda guerra mundial, este campo experimentó un nuevo avance con la introducción de nuevas tecnologías, la automatización y la integración de la producción en serie en los procesos industriales que aumentaron la productividad y la eficiencia, al tiempo que se redujeron el consumo de energía y los costos. En la actualidad, la fabricación de revestimientos es continua en ambos métodos de producción, seco y húmedo, por lo que muchas plantas están casi totalmente automatizadas.^[2]

Entre las principales innovaciones del sector durante el último decenio se cuentan la molturación en húmedo, el atomizado, el prensado en seco a alta presión, el secadero de rodillos y las tecnologías de cocción rápida. Europa, en particular Italia y España, América Latina y Extremo Oriente son, en la actualidad, las principales zonas de producción industrial de revestimientos.

Se calcula que el valor de la oferta del mercado de revestimientos cerámicos de EE.UU., producción nacional más importaciones se incrementó anualmente en un 9.2 % entre 1992 y 1994. Las ventas estimadas de 1994 fueron de 1300 millones de dólares.

Al mismo tiempo, el volumen de ventas aumentó anualmente en un 11.9 % hasta alcanzar los 120.6 millones de metros cuadrados. Esto equivale a una tasa de crecimiento del mercado entre 1982 y 1992 del 7.6 % en dólares, y del 6.9 % en volumen de ventas.^[2]

I.3. CLASIFICACIÓN DE LOS SOPORTES Y LOS REVESTIMIENTOS CERÁMICOS

Los materiales constituyentes de los revestimientos cerámicos son: el soporte, el esmalte o el vidriado y los pigmentos ^[3], mismos que se ilustran en la Figura 1.1. ^[4]

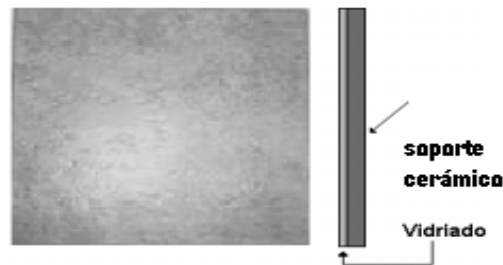


Figura 1.1 Partes de un revestimiento cerámico.

Existe una carencia terminológica que hace difícil el buen entendimiento y es origen de confusiones en lo concerniente a las denominaciones empleadas en los variados y diferentes revestimientos que se producen en la actualidad. Es frecuente oír o incluso leer en publicidad, pliegos de condiciones o especificaciones de obras, con palabras o frases de significado dudoso, indefinido o redundante, como “gres”, “pavimentos cerámicos”, “baldosas cerámicas”, “recubrimientos cerámicos” o “azulejos esmaltados”, etc. ^[5]; por lo que, en los siguientes apartados se tratará de dar algunas definiciones y clasificaciones que proporcionen mayor comprensión en la nomenclatura empleada para los revestimientos cerámicos.

I.3.1 SOPORTES CERÁMICOS

El soporte cerámico es el cuerpo del revestimiento cerámico, la base o soporte, el cual puede ir o no esmaltado. Este soporte cerámico se conforma a partir de una formulación de distintas materias primas, a la que se denomina pasta cerámica, esta es una mezcla equilibrada de materias plásticas y no plásticas que sufren transformaciones fisicoquímicas durante el proceso de cocción, hasta alcanzar las propiedades requeridas al producto final.

[3]

I.3.1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS SOPORTES

Al igual que ocurre con muchas otras topologías de productos cerámicos, no existe una clasificación para los soportes cerámicos, por lo que pueden ser clasificados atendiendo tanto por su aspecto, a su proceso de fabricación, así como a las propiedades del producto acabado entre otros. A continuación, se van a discutir las clasificaciones más comunes para los soportes cerámicos. ^[3]

a) Clasificación según el uso

Los revestimientos cerámicos se utilizan tanto para recubrir suelos (pavimentos) como paredes (azulejos). Aunque en un principio ambos tipos de revestimientos puedan parecer similares, existe una serie de diferencias y características específicas a cada uno de ellos, tanto en lo que se refiere al proceso de colocación, como a las propiedades que deben cumplir para los diferentes usos a los que van a ser destinados. Es por ello, que se pueden distinguir entre soportes para pavimentos y soportes para revestimientos. ^[3]

i) Soportes para pavimentos

Los soportes para pavimentos cerámicos (pisos) se caracterizan principalmente por la baja porosidad del producto acabado. De este modo, se consigue aumentar tanto la resistencia mecánica de las piezas cocidas como la resistencia a la helada (La cantidad de agua que absorbe una pieza puede causar su destrucción al momento de congelarse, produciendo defectos causados cuando están expuestos a bajas temperaturas) propiedades fundamentales para el uso final que se debe dar a la pieza, como recubrimiento de suelos.

La reducción de la porosidad de los soportes se consigue mediante la utilización de materias primas capaces de aportar óxidos alcalinos, como pueden ser las arcillas o los feldespatos que, durante la cocción consigan la formación de suficiente fase vítrea y la consiguiente disminución de porosidad, proceso conocido como gresificado. Hay que indicar que esta reducción suele ir acompañada por una fuerte contracción de la pieza durante la cocción. También se debe tener en cuenta la cantidad de materiales carbonatados, que deben ser eliminados al máximo o disminuidos a cantidades muy pequeñas, para evitar la formación de porosidades indeseadas.

ii) Soportes para recubrimientos

Por su parte, los soportes para recubrimientos (pared) tienen que poseer alta estabilidad dimensional. Esta habilidad, se consigue teniendo en cuenta ciertos factores relacionados con la naturaleza y composición del soporte.

Por una parte, se tiene que conseguir una disminución de la contracción de la pieza durante el proceso de cocción, conllevando al aumento de porosidad, la disminución de las propiedades mecánicas, pero facilitando el proceso de colocación. Por contraparte, este aumento de porosidad facilita la hidratación de las fases vítreas presentes en la pieza, con el consiguiente aumento del tamaño de la pieza. Por ello, para mantener la estabilidad estructural es conveniente la presencia de una elevada proporción de fases cristalinas.

Como se puede ver, es prácticamente al contrario de lo que se desea en los pavimentos, para este caso se consigue la porosidad justamente por la adición de materiales carbonatados, principalmente, el carbonato de calcio. ^[3]

b) Clasificación según el color de la pasta

En el mercado, hay muchos tipos de baldosas cerámicas que se diferencian por el acabado de la superficie, el color de la pasta (roja o blanca), la tecnología de fabricación, las materias primas y el uso al que se destinan. ^[6] La diferencia entre baldosas “rojas” y “blancas” estriba en la cantidad de minerales de hierro que contiene el soporte; estos minerales reaccionan con los demás componentes dando una coloración mayor o menor y modificando el comportamiento del soporte durante la cocción.

A pesar de que esta clasificación depende de las propiedades cromáticas del soporte cerámico final, es importante tener en cuenta que estas propiedades son derivadas de la composición de las materias primas iniciales y, más concretamente, del contenido en óxidos colorantes, hierro y titanio principalmente, ya que serán estos los que, en mayor o menor medida, proporcionarán la intensidad y el color al producto final. ^[3]

c) Clasificación según la capacidad de absorción

Una clasificación completa y exhaustiva es muy difícil debido a la extrema heterogeneidad de estos productos, de su procesamiento y de las subsiguientes características. En este capítulo, consideraremos las normas europeas (EN) y ASTM. ^[3]

Las normas EN clasifican los revestimientos cerámicos exclusivamente en función de la absorción de agua que se relaciona directamente con la porosidad y el método de moldeo (extrusión o prensado). Los métodos de moldeo se dividen en:

- *Grupo A* (pavimentos extruidos). Este grupo incluye los extruidos en dos piezas separables (split tiles) y los extruidos individualmente.
- *Grupo B* (pavimentos y revestimientos prensados en seco).

La norma europea EN 87, aprobada en Noviembre de 1981 especifica que “los pavimentos y revestimientos cerámicos son materiales para la construcción que, generalmente, se designan para su uso como recubrimiento de suelos y paredes, tanto de interiores como de exteriores, sin importar su forma o tamaño”.

La especificación para baldosas cerámicas (ANSI A 137.1) del Instituto Nacional Americano de Normalización (ANSI) contiene las siguientes definiciones:

- *Mosaico*: formado por extrusión o prensado de 6,4 a 9,5 mm de grosor y de menos de 39 cm² de superficie facial. Su composición de arcillas puede ser porcelánica (o natural), y sencilla o con mezcla abrasiva en su totalidad.
- *Azulejo decorativo*: baldosa esmaltada, delgada y generalmente no vítrea apta para revestimientos decorativos interiores cuando no se requiere resistencia a la rotura.
- *Pavimentos*: baldosa esmaltada o no esmaltada de composición porcelánica o natural formada por prensado de áridos y de superficie superior a 39 cm².
- *Baldosa porcelánica*: mosaico o pavimento, generalmente fabricado por prensado, de composición densa, impermeable, de grano fino y cara lisa nítidamente formada.
- *Baldosa de gres (Quarry tile)*: baldosa esmaltada o no, moldeada por extrusión a partir de arcilla natural o pizarra, y de superficie facial mayor o igual a 39 cm².
- *Azulejo*: baldosa esmaltada con soporte apto para interiores, generalmente no vitrificado y que no debe soportar impactos excesivos, ni grandes cambios térmicos (heladas y deshielos bruscos).
- *Tipos particulares de baldosas*: comprenden baldosas no esmaltadas (mosaico cerámico, gres, pavimento) y esmaltadas (azulejo, mosaico, gres y pavimento) (ANSI 1988).

d) Productos de fabricación

Atendiendo a las distintas clasificaciones indicadas en el apartado anterior y considerando las propiedades requeridas para cada producto final, se suelen distinguir entre distintas tipologías de revestimientos fabricados más frecuentemente en cerámica, estas son: gres porcelánico, gres rústico, revestimiento poroso y pavimento gresificado.^[3]

i) *Gres porcelánico*

Debido a las características y propiedades que se requieren en este material (Tabla I.1), la etapa de molienda para la preparación del soporte se realiza siempre por vía húmeda, ya que se necesitan tamaños de partícula muy fina así como un riguroso tamizado. En lo referente al conformado de la pieza, se utiliza el prensado por la mayor estabilidad dimensional que le confiere a la pieza.

Tabla I.1 Características generales del gres porcelánico.

ABSORCIÓN DE AGUA	<0.5%
RESISTENCIA A LA FLEXIÓN	>450 kg/cm ²
RESISTENCIA A LA ABRASION	<130mm ³
RESISTENCIA A LA HELADA	Sin alteración
COEFICIENTE DE DILATACION TERMICA	<90x10 ⁻⁷ °C ⁻¹
RESISTENCIA QUIMICA	Sin alteración
CHOQUE TERMICO	Sin alteración

Con relación a la coloración de la pasta, el gres porcelánico se ha considerado tradicionalmente, como un producto de pasta blanca, sin embargo, en la actualidad se ha conseguido el gres porcelánico de pasta roja.

ii) *Gres rústico*

A diferencia del gres porcelánico, el gres rústico se prepara a través de la molienda por vía seca adicionando chamotas de tamaño de grano elevado para que proporcione al producto final un aspecto rústico. Debido a la búsqueda de este aspecto final el conformado de las piezas se realiza mediante extrusión, no dotando a las piezas de tanta estabilidad

dimensional como si se utilizase el prensado y confiriendo una superficie más rugosa. Es interesante destacar que, si el gres rústico se esmalta, esto se realiza siempre a través de un proceso de monococción.

iii) Pavimento gresificado

Al igual que el gres porcelánico, para la preparación de esta topología de producto se suele utilizar la molienda por vía húmeda y el prensado. La extrusión se utiliza muy poco debido a la contracción en el secado y a la pérdida de estabilidad dimensional que se origina por ello, no obstante, cuando se utiliza va acompañada de una molienda por vía seca. Debido a los problemas que ocasiona el esmaltado de una pieza poco porosa, la cocción del esmalte y del soporte se realiza por monococción.

iv) Revestimiento poroso

En este caso, el conformado de la pieza se realiza únicamente por prensado, pudiéndose utilizar tanto la molienda por vía seca como por vía húmeda. En el caso que se utilice la vía seca, teniendo presente el problema de las desgasificaciones, la cocción se llevará a cabo con una velocidad lenta en la etapa inicial del proceso de cocción. En este caso, se suele utilizar tanto la monococción como la bicocción, principalmente, en la producción de piezas especiales. ^[3]

I.4. PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN

Todas las propiedades de la cerámica, incluidas la forma y el tamaño deben determinarse por adelantado desde las primeras etapas del proceso cerámico. La integridad estructural de cada pieza debe preservarse a lo largo de la gran variedad de tensiones térmicas y mecánicas a que se somete durante el proceso, hasta que, finalmente, es colocada y entra en servicio.

Se ha avanzado mucho en el conocimiento de los fundamentos y en el control tecnológico de las propiedades de los materiales cerámicos y de su utilización en muchas aplicaciones nuevas de alta tecnología y exigentes. En la actualidad, se fabrican en grandes cantidades numerosos artículos cerámicos normalizados. Cuanto más estrictos sean los requerimientos para una característica determinada de la cerámica, o más restrictivos para

una combinación específica de propiedades, tamaños y formas, tantos más limitados serán los parámetros aceptables de composición, microestructura y procesamiento. [5]

En la Fig. 1.2 [7], se muestra de manera esquemática el procedimiento general de fabricación para un soporte cerámico, en esta se presentan las rutas más usuales adoptadas para la manufactura de diferentes tipos de revestimientos cerámicos, siendo el prensado en seco el método más ampliamente utilizado. Esto se debe a que, con este método, es posible obtener características y propiedades uniformes y reproducibles en las piezas en verde, lo que asegura definir las propiedades en el producto ya quemado, además de que, también se pueden obtener altas velocidades de producción.

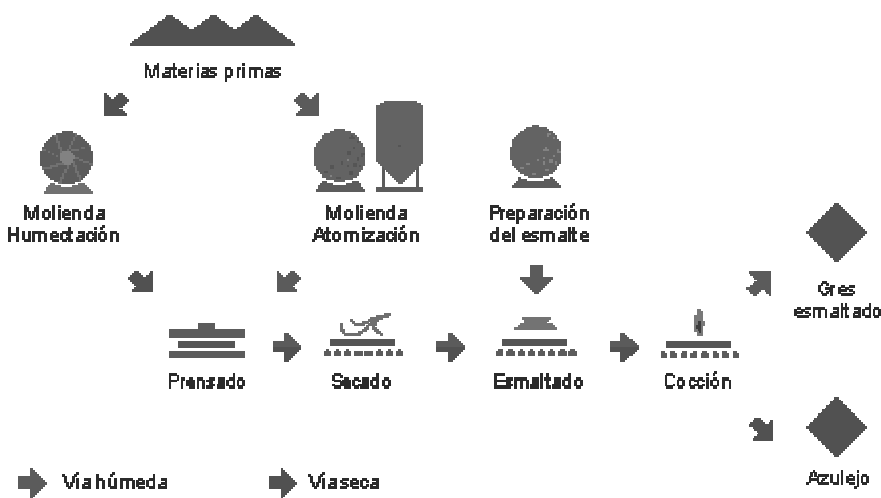


Figura 1.2 Proceso general de la fabricación de los soportes cerámicos.

1.4.1 MATERIAS PRIMAS

Para la preparación de las pastas para los soportes, como se había mencionado anteriormente, se mezclan materiales arcillosos, materiales feldespáticos y cuarzo, aportándole cada uno de ellos unas determinadas características. Los minerales arcillosos le confieren plasticidad y la capacidad de dar morfología al soporte por prensado o extrusión.

Los materiales del tipo feldespático actúan como fundentes durante el proceso de cocción. Finalmente, el cuarzo realiza la función de desengrasante y aporta rigidez a la pasta.

a) Arcillas

La arcilla es el término que designa un mineral o una roca compuesta esencialmente por minerales arcillosos. Los minerales arcillosos, son filisilicatos hidratados que se presentan en cristales muy pequeños (algunos en láminas hexagonales o, a veces, en fibras). Los minerales de arcilla poseen dos componentes estructurales básicos: uno es el tetraedro de silicio - oxígeno y el otro es el octaedro, en el cual, un átomo de aluminio, magnesio y/o hierro es rodeado por seis aniones (2 ó 4 oxígenos y 4 ó 2 hidróxidos). Las arcillas de bola (ball clay) contienen principalmente el mineral denominado caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), una variedad de impurezas y materia orgánica; siendo esto último característico de estas arcillas además de que su tamaño de partícula es muy fino, más pequeño que el de los caolines, lo cual las hace más plásticas y resistentes al secado que los caolines. La adición de éstas arcillas, a las pastas las hace más plásticas, trabajables y de gran resistencia en verde, condiciones muy necesarias en las operaciones de formado.

b) Caolín

Es una designación petrográfica de mezclas de Caolinita, Dickita, Nacrita y silicatos de alúmina gelatinosos puros e hidratados. Presenta un aspecto terroso, tacto árido y casi siempre susceptible de plasticidad cuando se le añade agua. Forma parte de la familia de las arcillas y está asociado a los mismos procesos de formación.

El caolín es un silicato de aluminio hidratado, producto de la descomposición de rocas feldespáticas, principalmente. El término caolín, se refiere a arcillas en las que predomina el mineral caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$); su peso específico es de 2.6 gr/cm^3 ; su dureza es 2 en la escala de mohs; de color blanco, puede tener diversos colores debido a las impurezas; brillo, generalmente terroso mate; es higroscópico (absorbe agua); su plasticidad es de baja a moderada, pero siempre menor a la arcilla de bola. Es la materia prima más importante de la cerámica tradicional. En general, los caolines con partícula más fina se contraen más con el secado que aquellos con partículas más gruesas. Además, muestran poca plasticidad y alta refractariedad. Si se calienta la caolinita por encima de los 450°C se altera su estructura por eliminación de los grupos $OH^{(-)}$ y se forma el metacaolín. A los 950°C cristaliza bruscamente la espinela a partir del metacaolín, la cual se

descompone a su vez en mullita, con expulsión de sílice. Los cristales de mullita, crecen a medida que aumenta la temperatura, quedando rodeados de una masa vítrea silícea.

c) Silica (Cuarzo)

Es un mineral extraordinariamente abundante en la corteza terrestre en la que entra a formar parte de un gran número de rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. Entre las primeras abunda en granitos, riolitas, pegmatitas, etc. En los gneises (rocas metamórficas) es un mineral fundamental, así como en las ortocuarcitas. El cuarzo (SiO_2) común es la fase cristalina α , estable hasta 573°C por encima de esta temperatura es estable la fase β hexagonal, conservada paramórficamente sólo en rocas volcánicas. El cuarzo es duro, ligero, carece de exfoliación pero con una fractura neta concoidea y una discreta divisibilidad según las caras del romboedro. Se conocen también otras formas polimorfas del cuarzo, como por ejemplo de cristobalita α y β (tetragonal y cúbica respectivamente), y la tridimita (hexagonal). Para el caso de los cerámicos el cuarzo evita que las pastas al ser conformadas se deformen o contraigan, tanto en el secado como en el quemado.

d) Feldespatos

Feldespato es un término genérico para un grupo de minerales relacionados, los cuales comprenden silicatos de aluminio anhidros en combinación con una proporción variable de sodio, potasio y calcio. Los feldespatos son los minerales más abundantes de las rocas ígneas, al extremo que estas, a su vez son clasificadas de acuerdo a la variedad del feldespato presente. Raramente se presentan especies puras, ya que existen tres tipos de extraordinaria afinidad estructural que facilitan sus mezclas isomorfas y asociaciones regulares: el feldespato potásico u ortosa ($\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlK}$), el feldespato sódico o albita ($\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlNa}$), y el feldespato cálcico o anortita ($\text{Si}_2\text{O}_8\text{Al}_2\text{Ca}$).

El feldespato es usado ya que, como constituyente del vidrio y esmalte, promueve la fusión durante el calcinado e imparte resistencia, dureza y durabilidad a los productos finales. Las aplicaciones principales del feldespato se deben a su aporte de alúmina (Al_2O_3) y de óxidos alcalinos en vidrios y cerámicas.

En cerámica, se emplea como fundente y para el control de la vitrificación por la acción de los óxidos alcalinos. Los requerimientos para el feldespato dependen del tipo de cerámica. Para las porcelanas se requiere un color “de quema” blanco, mínimo contenido de hierro y alto contenido de óxidos alcalinos con una relación K_2O/Na_2O superior a 3. En el caso de loza y sanitarios las especificaciones son menos estrictas en el color, contenido de hierro y mayor presencia de sodio.

e) Wollastonita

La wollastonita o silicato monocálcico ($CaSiO_3$) es un mineral no metálico que se encuentra en forma natural en la corteza terrestre. Se forma por la interacción de calcita (CaO) y sílice (SiO_2) en magmas calientes, donde los gases (H_2O y CO_2) juegan un papel importante en el metamorfismo. La wollastonita, $CaSiO_3$, posee una composición teórica de 48,3 % en peso de CaO (óxido de calcio) y 51,7 % peso de $2 SiO$ (dióxido de silicio), es un mineral polimorfo, es decir, posee diferentes estructuras cristalinas bajo la misma composición química $CaSiO_3$. Los dos polimorfismos más conocidos del silicato monocálcico son: a) wollastonita formada a baja temperatura α -wollastonita y b) pseudowollastonita formada a alta temperatura o β -wollastonita.^[8]

La wollastonita, Fig. 1.3, acuña su nombre en honor al químico inglés de la Universidad de Cambridge William H. Wollaston (1766 - 1828) , por sus numerosas investigaciones en minerales compuestos por sílice, calcio y oxígeno, y por sus importantes aportes al mundo de la cristalografía e investigaciones sobre minerales.

Desde su descubrimiento hasta 1930, se le conoce como un mineral accesorio en los yacimientos de tipo Skarn, teniendo en ese entonces sólo un interés mineralógico. La primera explotación de este mineral se produce en Randsburg, California, en el año 1933 y se utiliza por primera vez para la fabricación de lanas minerales. En los años 50's se descubren depósitos de wollastonita de alta calidad en Wilsboro, New York, dando inicio a la explotación sistemática que ha perdurado hasta nuestros días. Actualmente, los yacimientos más importantes en el ámbito mundial son propiedad de NYCO Minerals Inc. USA; éstos son el de Wilsboro, Harrisville y Lewis en el Estado de Nueva York, Estados

Unidos, y el de Sonora en México que abastecen gran parte del mercado mundial, siendo éste último uno de los depósitos más grandes del mundo.



Figura 1.3 Mineral de wollastonita

Las ventajas de la utilización de wollastonita, en el cuerpo de los artículos de cerámica, son muchas. Su uso detiene la laminación, permite un buen acabado, facilita el secado y la compresión mejorando las uniones y le confiere firmeza. En el ser humano reduce los riesgos de adquirir enfermedades como silicosis por parte de los operarios.

Uno de los resultados más importantes de incorporar wollastonita en el cuerpo de los cerámicos es que el tiempo de cocido puede ser reducido progresivamente, si el contenido de wollastonita es aumentado. Si se incorpora un 50% o más de wollastonita en el cuerpo, se puede lograr un cocido más rápido, disminuyendo el tiempo de ciclo de cocido que, convencionalmente, es de 20 a 70 horas, a ciclos de 1 ó 2 horas máximo.

Una cocción rápida es apropiada para artículos cerámicos delgados como baldosas y artículos de porcelana china. El uso en la fabricación de grandes piezas como sanitarios, también permite la reducción del tiempo de cocido pero en rangos menores. Hay numerosas razones del por qué la aceleración de la cocción es posible: sólo es necesario un corto precalentamiento debido a la facilidad con la que el agua es removida de los cuerpos porosos compactados; la wollastonita tiene una alta acción fundente, la cual baja el punto de maduración del cuerpo del cerámico; el cuerpo entero es rápidamente sinterizado, por lo que la necesidad de que se mantenga mojado es eliminada; no se produce gas porque ese en

las mezclas carbonizadas, facilita el vidriado de baja temperatura en el cocido sencillo; la expansión térmica es baja y la resistencia a choques térmicos es alta, por lo que, la temperatura de cocido puede ser rápidamente alcanzada y su enfriamiento también.

Hasta hace unos pocos años, los principales usos de la wollastonita eran en las industrias del plástico, pinturas, cemento, metalúrgica y construcción. Sin embargo, ahora su uso está haciéndose extensivo a la industria de la cerámica, además, es atractivo para ser utilizado como sustituto del asbesto, el cual es cancerígeno para los seres humanos. ^[8]

Las siguientes propiedades físicas y químicas ilustran el efecto de utilizar la wollastonita en los cerámicos ^[8]:

i) Acicularidad

- Contribuye mecánicamente al reforzamiento de la resistencia del cuerpo del cerámico, tanto en verde, como en el quemado, reduciendo las pérdidas por el manejo de los productos, mejora la capacidad de compresión, permitiendo nuevas técnicas mecánicas de manipulación.
- La acicularidad además, provee de buenas propiedades acústicas a las superficies de losas.
- Las tasas de secado son mejoradas en losas y plásticos debido a su naturaleza elástica, donde el cristal actúa como un canal que permite el rápido paso de la humedad y así reduce la expansión por humedad.

ii) Expansión térmica

- La wollastonita posee un bajo coeficiente de expansión térmica el cual reduce el encogimiento y otras inestabilidades dimensionales como el agrietamiento, astilladuras y defectos de vidriado o cristalizado.

iii) Pérdidas por ignición (LOI)

- La wollastonita presenta generalmente, menos de un 1% LOI indicando que el gas desarrollado durante el proceso de cocido es mínimo, sobre todo cuando se compara

con el volumen de gas generado por carbonatos y minerales hidratados tradicionales usados en este tipo de industria .

- El mineral se funde casi sin producir burbujas; esto trae como consecuencia la formación de una superficie suave dando un buen terminado superficial.

iv) Pureza química

- Debido a que las impurezas de titanio, hierro y manganeso son mínimas, el mineral mantiene su blancura en el cocido.
- La ausencia de alcalinidad contribuye en su propiedad como aislante eléctrico.

I.4.2 EL DISEÑO DE UNA PASTA CERÁMICA

Una pasta puede ser definida como una mezcla de materias plásticas (arcillas) y otras no plásticas, las cuales se mezclan cuidadosamente de manera que se logre algún propósito específico. Para poder obtener las mezclas adecuadas en una aplicación dada, es necesario comprender las propiedades físicas de las materias primas. En el caso de los revestimientos, las especificaciones están relacionadas con parámetros dimensionales, resistencia mecánica, absorción de agua, estabilidad química y resistencia al desgaste, entre otros. Estas propiedades dependen de las características microestructurales tales como la porosidad, los defectos y las fases secundarias. Estas características microestructurales, se desarrollan durante el procesamiento y se consolidan durante el quemado, etapa en la que ocurren reacciones químicas y físicas entre los diferentes constituyentes de las materias primas. En las pastas para revestimientos, el material plástico generalmente es a base de arcillas y caolines, materiales esenciales para el desarrollo de la plasticidad y para la resistencia en verde y resistencia mecánica final.

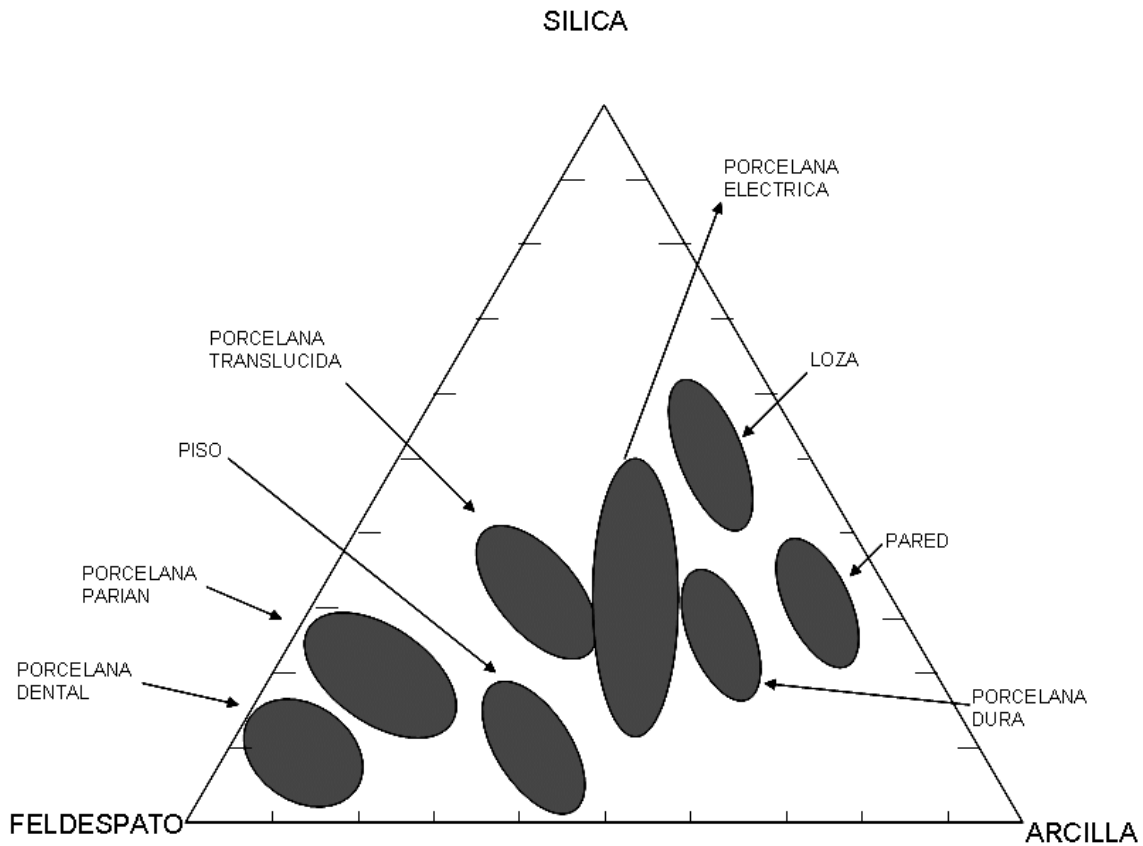


Fig. 1.4 Composiciones típicas de diferentes pastas.

En la Fig. 1.4, se ilustran algunos rangos de composiciones típicas para diferentes pastas estas composiciones pueden ser fácilmente visualizadas como una mezcla de feldespato-arcilla-silica. Las principales diferencias entre las composiciones son las cantidades relativas y tipos de feldespato y arcillas utilizadas en las pastas. De este modo, si aumentamos la cantidad de feldespato (fundente) a una pasta tendremos mayor cantidad de líquido y la vitrificación se lleva a una temperatura más baja. Conforme el feldespato es remplazado por arcilla, se requieren mayores temperaturas para la vitrificación y el proceso de quemado se hace más difícil y caro. Por lo tanto, la cantidad y tipo de materias primas que se empleen van a determinar finalmente, la temperatura y tiempo de quemado, así como la respuesta de los materiales en el formado y, posteriormente, las propiedades del producto. El objetivo fundamental de una pasta cerámica es conseguir que la densidad aparente, en todas las etapas de fabricación, sea máxima.

I.4.3 MEZCLADO Y MOLIENDA

Los productos cerámicos tradicionales y técnicos son manufacturados compactando polvos o partículas por diferentes procesos de formado. La distribución de tamaño de partícula es uno de los factores más importantes, y va a depender del proceso de formado que se vaya a utilizar. En la mayoría de los casos, el objetivo de la etapa de consolidación es alcanzar un empaquetamiento máximo y uniforme de las partículas, para que, durante la densificación, se produzca un encogimiento mínimo y baja porosidad. Un tamaño de partícula único, no produce un buen empaquetamiento. Un empaquetamiento óptimo con partículas del mismo tamaño, produce más del 30 % de espacios vacíos. Si se adicionan partículas de un tamaño equivalente a los espacios más grandes se reduce el contenido de los huecos a 26 %. Adicionando un tercer tamaño de partícula más pequeño, se puede reducir el volumen de poros a un 23 %. Por lo tanto, para lograr una máxima densidad de empaquetamiento, se requiere una cierta distribución de tamaño de las partículas.

Otro aspecto importante de los polvos iniciales es su *reactividad*. La fuerza impulsora de la densificación de polvos que han sido compactados y sometidos a altas temperaturas es el cambio en la energía libre superficial. Las partículas más pequeñas con un área superficial más grande tienen una alta energía libre superficial y, por lo tanto, presentan una gran tendencia termodinámica a disminuir su área superficial uniéndose entre sí. Típicamente, entre más finos son los polvos y más grande es su área superficial, más bajas serán las temperaturas y los tiempos para la densificación.

a) Molino de bolas

Cuando se requiere una modificación de la distribución del tamaño de las partículas de las materias primas se pueden utilizar varias técnicas, una de ellas es el molino de bolas (Fig. 1.5), que consiste de un tubo cilíndrico de porcelana con bolas del mismo material en su interior que, al girar, permite moler o desmenuzar materiales secos o húmedos que servirán como ingredientes para pastas o barnices. Debido a su peso y tamaño, lo usual es que el molino sea movido por un motor eléctrico. El sentido de usar bolas de porcelana para moler

es, que al ser un material muy duro la misma porcelana se desgasta poco y no contamina el material que se está moliendo.

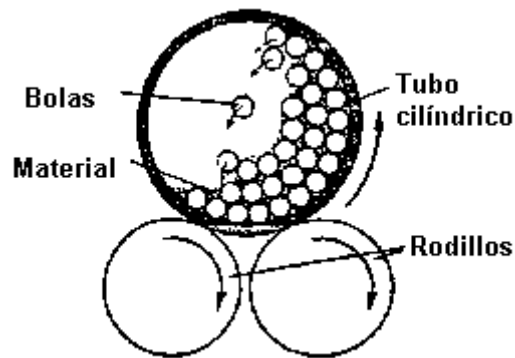


Fig. 1.5 Molinos de bolas.

I.4.4 COMPACTACIÓN Y PRENSADO

La materia prima puede ser prensada en estado seco, plástico o húmedo, dentro de un dado o molde para formar productos elaborados.

En la compactación se obtiene la forma deseada de la pieza con dimensiones muy aproximadas, esto por medio de una fuerte compresión del polvo relleno un molde que, como en la colada, es el negativo en volumen de la pieza a obtener. En la compactación, se distinguen tres fases: el llenado del molde, la compresión y la expulsión.

a) Prensado en seco

Esta compactación ocurre por la trituración de los gránulos y la redistribución mecánica de las partículas en un arreglo de empaquetamiento compacto. Normalmente, se utilizan altas presiones para el prensado en seco para asegurar el rompimiento de los gránulos y una compactación uniforme. ^[9]

b) Problemas del prensado uniaxial

Algunos de los problemas que pueden ser encontrados con el prensado uniaxial, son los siguientes:

- La densidad o tamaño inapropiado.
- Desgaste del dado.
- Fractura (rompimiento).
- Variación de la densidad.

Los dos primeros son fáciles de detectar, por simples mediciones sobre el compacto en verde, inmediatamente después del prensado. La densidad o el tamaño impropio son a menudo asociados con los lotes de polvos fuera de especificación y son, por lo tanto, relativamente fáciles de resolver. El desgaste del dado, se muestra con un cambio progresivo en las dimensiones del mismo. Debería ser rutinariamente manejado por las especificaciones del proceso y el control de calidad. El origen del fracturamiento puede ser más difícil de localizar. Puede ser debido a un diseño inapropiado del dado, fricción en las paredes del dado, aire atrapado, u otras causas. A menudo una grieta inicia en el borde superior de la pieza durante la liberación de presión o eyección de la pieza. En la Fig. 1.6, se ilustran dos mecanismos de este tipo de grietas. La primera, (Fig. 1.6 (a)), ocurre conforme la presión es liberada desde la parte superior del pistón. El material rebota cerca del centro superior del compacto, pero es restringido momentáneamente en los bordes debido a la resistencia de fricción entre el compacto y la pared del dado. Esto resulta en un esfuerzo de tensión concentrado en el borde superior del compacto. Las grietas debidas a este mecanismo pueden ser evitadas por: (a) el empleo de un lubricante para reducir al mínimo la fricción de la pared;(b) aumentando la resistencia en verde de la pieza mediante la selección de un ligante adecuado;(c) reduciendo al mínimo el rebote; y (d) manteniendo más tiempo la presión del pistón superior durante la expulsión de la pieza. El segundo mecanismo es ilustrado en la Fig. 1.6 (b). Esto también implica el rebote. Conforme va saliendo la parte superior de la pieza durante la expulsión se va agrandando la sección transversal, esto genera esfuerzos de tensión en el material justo en la parte superior del dado causando una serie de grietas laminares. Este mecanismo puede ser reducido al mínimo por la selección de ligantes que proveen de una buena resistencia en verde con un rebote mínimo. Otro problema importante que debe ser evitado en el prensado uniaxial es la densidad no uniforme. La variación de densidad en el compacto en verde, causa

deformación, distorsión, o agrietamiento durante el quemado. Una fuente de variación de la densidad es la fricción entre el polvo y las paredes del dado así como entre las partículas del polvo. Como se muestra en la Figura 1.7, una presión uniaxial aplicada en un extremo de un dado lleno de polvo, será disipada por la fricción de modo que una porción sustancial del polvo experimente una presión mucho más baja que la presión aplicada. Estas áreas se compactarán a una densidad inferior que las áreas expuestas a una presión más alta. La diferencia de presión aumenta con la proporción longitud - diámetro.^[9]

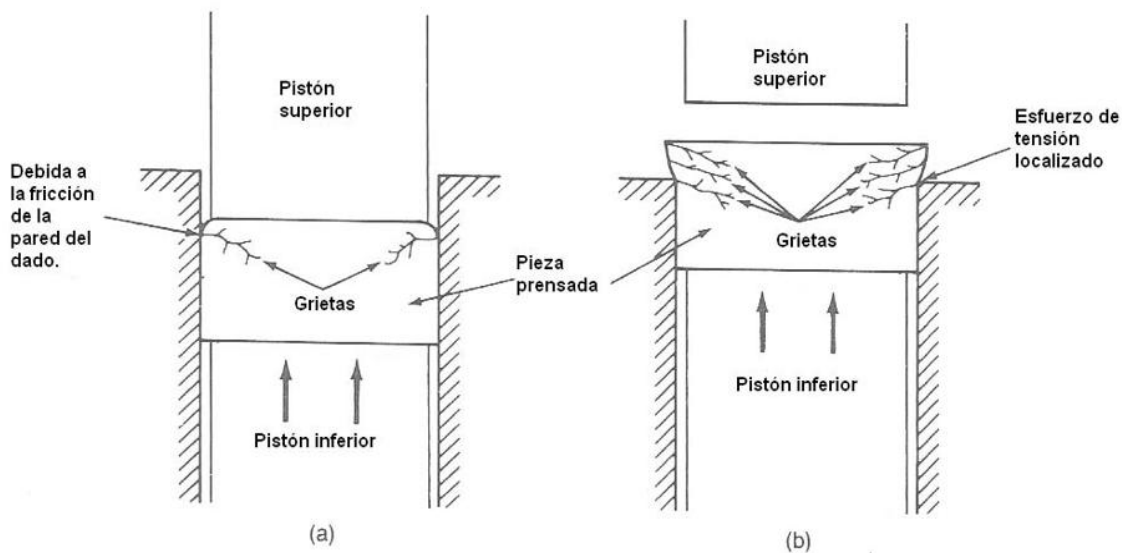


Fig. 1.6 Mecanismos de formación de grietas laminares en piezas de prensado uniaxial; (a) La presión comienza a liberarse de la pieza del pistón superior, (b) la parte superior de la pieza se libera en la parte alta del dado.^[9]

Durante el quemado, las áreas de más baja densidad no podrán densificar completamente o se encogerán más que las áreas circundantes, ambas causarán los defectos que pueden causar el rechazo de la pieza. Una segunda fuente de densidad no uniforme es el llenado no uniforme del dado. Los polvos que son apilados de manera no uniforme en el dado no podrán ser acomodados uniformemente durante el prensado. La región con la cantidad más grande de polvo se compactará a una densidad en verde más alta. Esta región, con menor porosidad, se encogerá menos durante la densificación, causando la distorsión de la pieza. Una tercera fuente de densidad no uniforme en verde es la presencia de aglomerados duros en polvos granulados de libre flujo. Los granos duros

evitarán que los más suaves queden expuestos a la máxima carga durante el prensado, causando los aglomerados de poros que reducen la resistencia. A veces, el polvo circundante se compactará uniformemente, pero los aglomerados duros atraparán la porosidad debido a que en ocasiones pueden contraerse más que el material circundante durante la densificación y dejar un gran poro. [9]

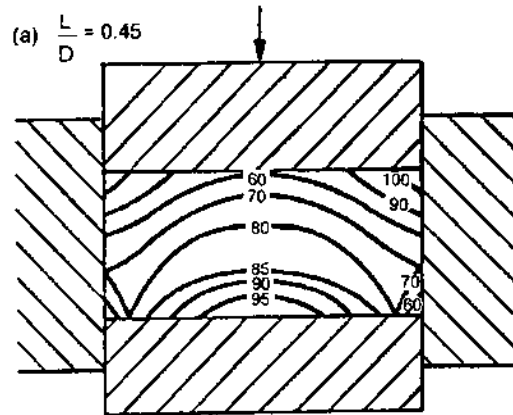


Fig. 1.7 Variaciones de la presión en el prensado uniaxial debido a la fricción entre las paredes del dado y la fricción partícula-partícula, lo cual origina una densidad no uniforme del compacto en el prensado. [9]

En la Fig. 1.8, se muestra un ejemplo del proceso de prensado en seco, que se puede definir como la compactación uniaxial simultánea y la conformación de los polvos granulados con pequeñas cantidades de agua y ligantes (arcillas o materiales orgánicos) en un molde o dado. El prensado en seco, se utiliza mucho porque permite fabricar una gran variedad de piezas rápidamente con una uniformidad y tolerancia dimensional.

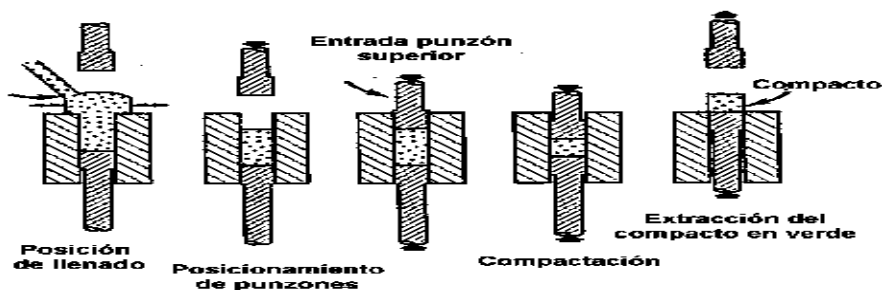


Fig. 1.8 Prensado en seco automatizado.

I.4.5 SECADO DE PIEZAS CONFORMADAS

El propósito del secado de cerámicas es eliminar el agua del cuerpo cerámico antes de ser sometida a altas temperaturas. Generalmente, la eliminación de agua se lleva a cabo a menos de 100°C y puede tardar tanto como 24 hrs. La mayoría de los aglutinantes orgánicos pueden ser eliminados de piezas cerámicas por calentamiento en el rango de 200 a 300°C, aunque algunos residuos hidrocarbonados pueden requerir un calentamiento a temperaturas más elevadas. En los hornos de secado, el calor se transmite mayoritariamente por convección desde gases calientes a la superficie de la pieza, participando ligeramente el mecanismo de radiación desde dichos gases así como de las paredes del horno a dicha superficie.

Por lo tanto, durante el secado de piezas cerámicas tiene lugar simultáneo y consecutivamente, un desplazamiento de agua a través del sólido húmedo al gas. El aire que se utiliza debe ser lo suficientemente seco y caliente, pues se utiliza, no sólo para eliminar el agua procedente del sólido, sino también para suministrar la energía en forma de calor, que necesita esa agua para evaporarse.

Actualmente, el secado de las piezas se realiza en secadores vertical u horizontal. Tras el conformado de las piezas éstas se introducen en el interior del secador, en donde se ponen en contacto en contracorriente con gases calientes. Estos gases calientes son aportados por un quemador aire-gas natural o por gases calientes procedentes de la chimenea de enfriamiento del horno.

I.4.6 QUEMADO DE LAS PASTAS, CON O SIN ESMALTADO

En los productos no esmaltados, tras la etapa de secado se realiza el quemado o cocción. Asimismo, en el caso de productos esmaltados fabricados por bicocción, tras el secado de las piezas en crudo se realiza la primera cocción.

El quemado de los productos cerámicos es una de las etapas más importantes del proceso de fabricación ya que, de ella dependen gran parte de las características del producto cerámico: resistencia mecánica, estabilidad dimensional, resistencia a los agentes químicos, facilidad de limpieza, resistencia al fuego, etc. Las variables fundamentales a

considerar en la etapa de cocción son: el ciclo térmico (temperatura-tiempo, Figura 1.9) y la atmósfera del horno, que deben adaptarse a cada composición y tecnología de fabricación, dependiendo del producto cerámico que se desee obtener.

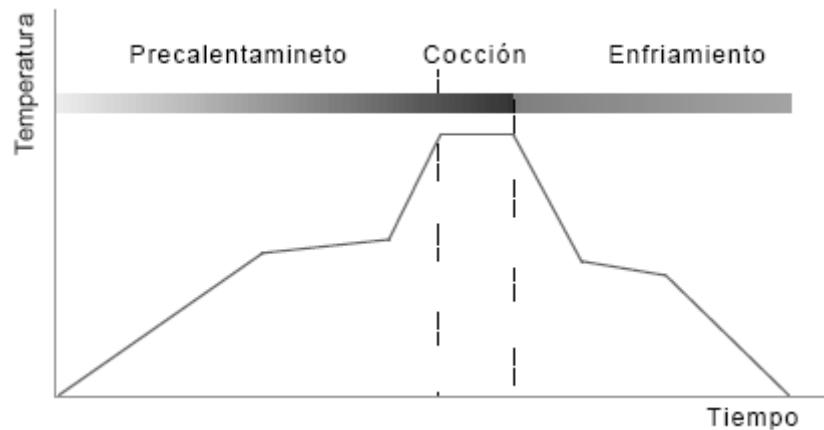


Fig. 1.9 Ciclo de Cocción. [7]

La operación de cocción consiste en someter a las piezas a un ciclo térmico, durante el cual, tienen lugar una serie de reacciones en la pieza que provocan cambios en su microestructura y les confieren las propiedades finales deseadas. Estas reacciones se muestran en la Tabla I.2.

Tabla I.2 Reacciones típicas que ocurren durante el quemado de una pasta triaxial.

TRANSFORMACION	TEMPERATURA(°C)
Secado	100-150
Perdida de agua estructural	150-400
Oxidación de compuestos orgánicos	250-650
Deshidroxilación de los minerales de arcilla	450-700
Inversión del cuarzo α - β	575
Descomposición de calcita	750-900
Fusión de los feldespatos	1050-1200
Formación de fases vítreas	450-650
Oxidación de sulfuros	400-700
Formación de nuevas fases cristalinas	900-1250
Sinterización (densificación)	1100-1350

I.5 SINTERIZACIÓN EN PRESENCIA DE UNA FASE LÍQUIDA

En la fabricación de cerámicas la sinterización es un tratamiento térmico que se basa en la transformación de un producto poroso en otro compacto y coherente. Por medio de la sinterización la pieza en verde se transforma en una pieza con la resistencia necesaria para ser aplicada con fines industriales, lo que se logra por la consolidación y extensión de las uniones cohesivas íntersuperficiales.

La mayoría de los productos comprendidos dentro de la cerámica tradicional, tales como porcelanas, recubrimientos, cerámica eléctrica, muebles de baño, vajillas, productos arcillosos estructurales y algunos componentes electrónicos contienen una fase vítrea. Esta fase vítrea sirve como medio de reacción para que la difusión pueda tomar lugar a menor temperatura que, en el resto de los materiales sólidos cerámicos. Durante el tratamiento a elevadas temperaturas de este tipo de materiales sólidos cerámicos, tiene lugar un proceso llamado vitrificación, por medio del cual, la fase vítrea se licua y rellena los poros del material. Esta fase vítrea líquida puede también reaccionar con algunos de los restantes sólidos de material refractario. Con el enfriamiento, la fase líquida solidifica para formar una matriz vítrea que une las partículas que no han fundido.

I.5.1 MECANISMOS DE SINTERIZACIÓN EN PRESENCIA DE UNA FASE LÍQUIDA

Con el inicio de la fusión, se forma una pequeña cantidad de fase líquida la cual penetra entre las partículas, ejerciendo fuerzas de atracción entre ellas. La combinación de estas y el efecto lubricante del líquido al penetrar entre los granos, lleva a los siguientes tres mecanismos que operan en sucesión. ^[10]

a) Re-arreglo de partículas

La densificación resulta a partir del re-arreglo de las partículas bajo la influencia de las fuerzas capilares y el llenado de los poros por la fase líquida.

b) Solución- Reprecipitación

En los puntos en donde las partículas se tocan, las fuerzas capilares generadas aumentarán el potencial químico de los átomos en los puntos de contacto en relación a las áreas que no lo están, produciéndose un gradiente de potencial químico que induce la disolución de los átomos en los puntos de contacto y su reprecipitación fuera del área entre las dos partículas, lo cual, naturalmente produce una contracción y densificación. Más aún la cinética de densificación será más rápida que en el caso de sinterización en estado sólido, ya que la difusión está ocurriendo ahora en el líquido, donde las difusividades son varios ordenes de magnitudes más altas que aquellas del estado sólido. Obviamente, para que este proceso ocurra, debe haber algo de solubilidad del sólido en el líquido, pero no lo contrario, y, además, debe haber mojabilidad.

c) Sinterización en estado sólido

Una vez que se forma un esqueleto rígido, la sinterización en fase líquida se detiene y toma lugar la sinterización en estado sólido, en la cual la contracción o velocidad de densificación son reducidas significativamente. Claramente, la sinterización en presencia de una fase líquida es más efectiva en términos de empaquetamiento de polvos, más rápida y, por lo tanto, más económica que su versión del estado sólido. Así, la mayoría de las cerámicas comerciales son sinterizadas en presencia de una fase líquida.

1.5.2 RESISTENCIA TEÓRICA

La resistencia teórica puede ser definida como el esfuerzo de tensión requerido para romper los enlaces atómicos y dividir una estructura. ^[11] La ecuación:

$$\sigma_{th} = (E\gamma / a_0)^{1/2} \quad \text{Ec. 1}$$

ha sido derivada para calcular la resistencia teórica bajo cargas de tensión, donde σ_{th} es la resistencia teórica, E el módulo de elasticidad, a_0 el espaciado interatómico, y γ la energía superficial de fractura. Por lo general, la resistencia teórica para los materiales cerámicos típicamente está en los rangos de un décimo a un quinto del modulo elástico.

a) Efectos del tamaño de los defectos

La presencia de defectos tales como grietas, poros, o inclusiones en un material cerámico producen concentraciones - esfuerzos. Inglis^[12], demostró que la concentración de esfuerzos en la punta de una grieta elíptica en un material no dúctil es:

$$\sigma_m/\sigma_a = 2 (c/\rho)^{1/2} \quad \text{Ec. 2}$$

donde σ_m es el esfuerzo máximo en la punta de la grieta, σ_a es el esfuerzo aplicado, $2c$ es la longitud del eje principal de la grieta, y ρ es el radio de la punta de la grieta. Para tener una idea de los efectos por defectos en la concentración de esfuerzos, se puede asumir que el radio de la punta de la grieta es aproximadamente igual al espaciado atómico, a_0 (~ 2 A).

Griffith^[13] propuso una ecuación de la forma siguiente:

$$3\sigma_f = A(E\gamma/c)^{1/2} \quad \text{Ec. 3}$$

para relacionar el esfuerzo a la fractura con las propiedades del material y al tamaño del defecto, donde σ_f es el esfuerzo a la fractura, E es el módulo elástico, γ la energía de la fractura, c es el tamaño del defecto, y A es una constante que depende de la muestra y la geometría del defecto.

Evans y Tappin^[14], presentaron una relación más general:

$$\rho_f = Z/Y (2E\gamma/c)^{1/2} \quad \text{Ec. 4}$$

donde Y es un término adimensional que depende de la profundidad del defecto y la geometría de prueba, Z es otro término adimensional que depende de la configuración del defecto, c es la profundidad de un defecto superficial, y E y γ son parámetros anteriormente definidos.

El efecto provocado por defectos tridimensionales tales como poros e inclusiones no han sido analizados muy rigurosamente. Sin embargo, es evidente que la severidad de la reducción en la resistencia es afectada por una combinación de factores:

1. La forma del poro.
2. La presencia de grietas o bordes de grano adyacentes a un poro.
3. La distancia entre poros así como entre un poro y la superficie.
4. El tamaño y forma de una inclusión.

5. Las diferencias entre módulos elásticos y coeficientes de expansión térmica entre la inclusión y la matriz.

i) Forma del Poro

Un simple poro esférico, teóricamente tendría menor concentración de esfuerzos que el efecto de una grieta aguda. Sin embargo, los poros en la cerámica no son perfectamente esféricos. Algunos son aproximadamente esféricos pero la mayoría presentan formas irregulares. Los poros esféricos pueden resultar del aire atrapado durante el procesamiento.

ii) Combinación Grieta-Poro

La combinación más simple y común entre un poro y una grieta involucra la intersección del poro con los bordes del grano del material cerámico. Si el poro es mucho más grande que el tamaño del grano del material, los bordes del poro proporcionan una buena aproximación del tamaño del defecto crítico. Si el tamaño del poro se aproxima al tamaño de los granos, el efecto de las grietas a lo largo del borde del grano probablemente predominará, y el tamaño efectivo del defecto será más grande que el del poro.

iii) Poros Internos

El efecto de un poro interno sobre la resistencia depende de la forma del poro y de la posición del poro con respecto a la superficie. Si el poro está cerca de la superficie, el puente del material que los separa desde la superficie puede romperse primero y resultar en un defecto crítico, cuyas dimensiones podrían ser del tamaño del poro más el puente. En este caso, la resistencia medida, probablemente, será menor que la predicha simplemente por las dimensiones del poro y menor que si el poro interceptara la superficie.

iv) Aglomerados de Poros

Si un grupo de poros están muy cercanos, los puentes del material entre ellos pueden agrietarse primero, uniendo los poros entre sí y produciendo un defecto mucho más grande que causa una resistencia mucho más baja. Es muy alta la probabilidad de que se unan los poros que estén separados por menos del radio de un poro.

v) Inclusiones

Las inclusiones ocurren en los materiales cerámicos ya sea por la contaminación de los polvos cerámicos durante el procesamiento o por las impurezas de las materias primas.

El grado de la reducción de la resistencia debido a una inclusión depende de las propiedades térmicas y elásticas de la inclusión comparadas con la matriz del material.

Las diferencias de los coeficientes de expansión térmica pueden resultar en la formación de fracturas adyacentes a la inclusión durante el enfriamiento desde la temperatura de fabricación. Las diferencias en el módulo de elasticidad pueden resultar en la formación de grietas cuando se aplica esfuerzo sostenido. La peor disminución en la resistencia ocurre cuando la inclusión tiene un bajo coeficiente de expansión térmica y un bajo módulo de elasticidad comparado con el del material de la matriz. En este caso, el tamaño efectivo del defecto es más grande que el tamaño de la inclusión visible. Es equivalente al tamaño de la inclusión más la longitud de la grieta adyacente.

Las inclusiones con altos coeficientes de expansión térmica o módulos de elasticidad altos presentan efectos menores en la resistencia. Estas condiciones producen grietas circunferenciales más que grietas radiales. ^[11]

L6 PASTA CON WOLLASTONITA

Thomas Kronberg y Kaj Fröberg, [15] hicieron un estudio del comportamiento de la fusión en el sistema wollastonita-feldespatocuarzo. Estas materias primas son usadas en el desarrollo de cuerpos cerámicos, vidriados y vidrios. Esta investigación se desarrolló para loza sanitaria libre de óxidos metálicos (BaO, PbO, ZnO, etc.), sustituyendo los óxidos metálicos por la wollastonita. Los resultados preliminares mostraron que el comportamiento del feldespatopotásico ($T_f=1100^\circ\text{C}$) fue diferente del de la wollastonita ($T_f = 1150^\circ\text{C}$), al adicionar más del 10% de cuarzo, este empezó a afectar el comportamiento de la fusión. Finalmente, importantes diferencias en el comportamiento de fusión se debieron principalmente a la cantidad total de los óxidos alcalinos y se pueden hacer ajustes en el comportamiento de la fusión sin la adición de nuevos componentes en la pasta. Las muestras fueron quemadas a $10^\circ\text{C}/\text{min.}$, con temperaturas de sinterización de 1100°C - 1400°C .

Douglas R. Eppler y Sara M. Robinson, [16] para maximizar la efectividad del uso de la wolastonita en la cerámica, utilizaron wollastonitas de diferentes depósitos para preparar pastas con arcilla y talco con 10% de wolastonita de los diferentes depósitos. A manera de comparación, prepararon una pasta en cuya formulación no se introdujo wolastonita sino feldespatos, en este último se obtuvo excesivo encogimiento. Las mezclas con wollastonita produjeron mejores resultados al reducir el encogimiento. La wollastonita mexicana (Minera 325), aparte de que produjo buenos resultados dio una pasta brillante y no afectó el color del vidriado. La temperatura de sinterización fue de 1112°C.

G. T. Adylov, G. V. Voronov, S. A. Gornostaeva, N. A. Kulagina, É. P. Mansurova, and M. Kh. Rumi; [17] determinaron la influencia de la wollastonita proveniente del depósito Koitashskoe de la República de Uzbekistán, en la producción de porcelana, vidriado y materiales refractarios. El uso de la wollastonita, proporciona efectos económicos positivos, lo cual se observó en la reducción de los costos de energía y en el reemplazo de materiales de exportación de alto costo esenciales en la manufactura de los productos. La wollastonita reduce el tiempo de quemado, disminuye la temperatura de quema, y reduce el encogimiento. La temperatura de sinterización fue de 1250-1350°C.

Milan Vukovich, [18] investigó el efecto de la wolastonita en loza semivítrea, este estudio fue desarrollado sustituyendo la wollastonita por el feldespatos, con lo que se disminuyó la expansión térmica, el % de absorción de agua, la contracción, la temperatura y se incrementó el módulo de ruptura, propiedades requeridas para una loza semivítrea. La temperatura de sinterización fue de 1097-1199°C, presentando porcentaje de absorción de agua de 0.5-13.0 y de contracción de 1.71-9.29.

Michel Dumont, [19] indagó las diferencias significativas de la diversidad de los tipos de wolastonita existentes en yacimientos de origen Canadiense, observando variaciones y características con respecto a su formación como mineral natural.

Felipe Javier Haase Blaña, [8] estudio la factibilidad técnico-económica de la fabricación de wolastonita en base a minerales Chilenos de cuarzo y calcio. Este mineral, fue sintetizado por reacciones en estado sólido a presión atmosférica y a temperaturas del orden de los 1000 °C, procediendo al análisis de muestras a los 60, 105 y 240 minutos de haberse iniciado la reacción, lográndose una forma más bien amorfa en contraposición a la forma

acicular. Desde un punto de vista económico, concluyó que el proyecto se hace factible para una demanda anual del orden de las 5.000 toneladas anuales o superior y a un precio de US \$ 220 dólares.

L. Sánchez-Muñoz, S. da S. Cava, C. A. Paskocimas, E. Cerisuelo, E. Longo, J. B. Carda, [20] establecieron que las materias primas convencionales podían ser sustituidas por materiales geológicos especiales, con estos últimos fueron formuladas diversas composiciones de revestimientos gresificado mostrando que, a partir de estas, se obtiene una disminución en la temperatura de quema, manteniendo una estabilidad dimensional. Las probetas fueron compactadas con presiones desde 350 a 400 kgf/cm², para ser quemadas en un rango de 1100 a 1240°C en ciclos de 30 a 60 minutos. Probaron que, el uso de materiales geológicos en la formulación de pastas cerámicas, puede ser interesante desde el punto de vista económico, energético y estratégico, ya que permite producir soportes de gres porcelánico bajo las mejores condiciones.

F. Sandoval y colaboradores; [21] hicieron un estudio del efecto de las diferencias morfológicas de la wolastonita en las propiedades tecnológicas de pastas para revestimientos de pared. Encontrando que la resistencia mecánica depende del empaquetamiento y de la forma de los cristales de la wolastonita; así, las que presentaban forma de aguja produjeron mejores propiedades que las que tenían forma de esferas.

S.J.G. Sousa y colaboradores; [22] estudiaron las propiedades físico-mecánicas de una pasta roja para revestimiento cerámico poroso (para pared), con arcilla, cuarzo, talco y una caliza. Se formaron muestras rectangulares mediante el prensado uniaxial a 35 Mpa, utilizando temperaturas de sinterización entre 1080 y 1200°C. Sus resultados evidenciaron el efecto de los óxidos de calcio y de magnesio, ya que retardaron el proceso de densificación de los cuerpos cerámicos sinterizados entre 1080-1110°C. A partir de estas temperaturas, el talco adicionado en las pastas aceleró el proceso de densificación. Esto influyó significativamente en las propiedades físico-mecánicas de los cuerpos sinterizados presentando estabilidad dimensional.

Alpagut Kara y colaboradores; [23] desarrollaron una pasta para revestimientos, bajo una sola formulación y que pudiera ser usada tanto para piso como para muros utilizando materias primas locales (Turcas) con propiedades físicas y químicas definidas bajo

condiciones industriales tales como arcillas, fundentes y refractarios; posteriormente, determinaron los rangos de vitrificación de 1120 a 1200°C para revestimientos de pared y de 1140 a 1220°C para revestimientos de pisos.

F. Matteucci y colaboradores; [24] reemplazaron un vidrio Na-Ca de desecho por fundentes convencionales en pastas para revestimiento porcelánico tipo stoneware obteniendo propiedades cerámicas equivalentes a la cerámica. La sinterización se llevó a cabo a 1180°C. Este vidrio modificó el equilibrio entre la fase cerámica y las cristalinas mejorando la cinética de sinterización y disminuyendo apreciablemente la viscosidad de la fase líquida.

S. Kumar y colaboradores; [25] estudiaron el efecto de adiciones de cenizas cerámicas (subproductos de una planta de coque), en las propiedades mecánicas de un revestimiento porcelánico tipo stoneware. Las cerámicas constituyentes de estas cenizas fueron el SiO₂, la Al₂O₃ y Fe₂O₃. Los revestimientos con 25% de estas cenizas aumentaron su resistencia a la flexión, la resistencia a la abrasión y la dureza en comparación a los revestimientos convencionales y, además, cumplieron con las especificaciones cerámica EN. Esto se debió a la formación de una microestructura densa que consistió de una red de cristales de mulita y cuarzo embebidos en una matriz cerámica.

S.J.G. Sousa y colaboradores; [26] estudiaron la evolución de una microestructura de una pasta para revestimientos de pared, la cual fue formulada con materias primas locales (Brasil). La sinterización se llevó a varias temperaturas (1080-1200°C) utilizando un ciclo de quemado rápido (60 minutos), se prensaron a 35 MPa. La pasta cerámica presentó alta estabilidad dimensional entre 1080-1140°C. Por arriba de 1140°C ocurrieron diferentes variaciones en las propiedades, debido a la mayor formación de fase líquida.

I.7 PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas de cualquier material determinan sus limitaciones para aplicaciones estructurales, en donde se requiere que el material soporte una carga. Para hacer una selección juiciosa del material para tal aplicación, es útil entender la terminología de las propiedades mecánicas, la teoría y el ensayo que hay que hacer para obtener los datos de una propiedad específica, para el material candidato. Los materiales cerámicos, debido a

sus enlaces covalentes o iónicos son, por lo general, resistentes y duros, presentando fragilidad además de ser quebradizos, y con un alto punto de fusión. También, se caracterizan por su baja conductividad eléctrica y térmica, poseen buena estabilidad química y presentan una gran resistencia mecánica al rozamiento, el desgaste y a la cizalladura. Independientemente de su composición y estructura muchos de ellos son ampliamente utilizados en aplicaciones en donde se requiere alta dureza, resistencia al desgaste (como en los revestimientos) y otras propiedades. La incapacidad del material para deformarse plásticamente antes del agrietamiento, propiedad conocida como fragilidad, depende de propiedades como el módulo de Young (E), la dureza (H) y la tenacidad a la fractura (K_{IC}). A temperatura ambiente, tanto las cerámicas cristalinas como las no cristalinas casi siempre se rompen antes de que ocurra alguna deformación plástica en respuesta a cualquier carga de tracción. El proceso de fractura frágil consiste en la formación y propagación de fisuras a través de la sección de un material en una dirección perpendicular a la carga aplicada. El crecimiento de grietas, normalmente ocurre a través de los granos (trans-granular) y, a lo largo de determinados planos cristalográficos, los cuales son de alta densidad atómica.

I.7.1 MÓDULO DE ELASTICIDAD

El **módulo de elasticidad** o **módulo de Young (E)** es un parámetro que caracteriza el comportamiento de un material elástico, según la dirección en la que se aplica una fuerza. Para un material elástico lineal e isótropo, el módulo de Young tiene el mismo valor para una tracción que para una compresión, siendo una constante independiente del esfuerzo siempre que no exceda de un valor máximo denominado límite elástico, el cual es siempre mayor que cero. Tanto el módulo de Young como el límite elástico son distintos para los diversos materiales. El módulo de elasticidad es una constante elástica que, al igual que el límite elástico, puede calcularse experimentalmente en base al ensayo de tracción del material. Todos los materiales se deforman cuando se les aplica algún tipo de esfuerzo.

Si el esfuerzo es lo suficientemente pequeño, o el período de tiempo es muy corto, la deformación desaparece cuando se retira el esfuerzo. La deformación que se ha recuperado se conoce como deformación elástica y al esfuerzo se le conoce como esfuerzo

elástico. Cuando se aplican esfuerzos excesivos, se producen desplazamientos atómicos permanentes ó lo que se conoce como deformación plástica. Como se ha explicado para un material elástico lineal el módulo de elasticidad longitudinal es una constante para valores de tensión dentro del rango de reversibilidad completa de deformaciones. En este caso, su valor se define mediante el coeficiente de la tensión y la deformación que aparecen en una barra recta estirada que esté fabricada en el material para el cual pretendemos estimar el módulo de elasticidad:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad \text{Ec. 5}$$

donde:

E es el módulo de elasticidad longitudinal.

σ es la tensión sobre la barra usada para determinar el módulo de elasticidad.

ϵ es la deformación unitaria en cualquier punto de la barra.

Los materiales cerámicos presentan módulos de elasticidad mayores que otros materiales, lo cual, no es sorprendente ya que el módulo de elasticidad es un índice de la resistencia de los enlaces interatómicos, otros indicadores de la resistencia de éstos enlaces son la temperatura de fusión y la dureza.

a) Técnicas para medir las constantes elásticas

La mayoría de las aplicaciones relevantes de los cerámicos surgen del control y manipulación de las propiedades mecánicas, entre éstas, las propiedades elásticas se encuentran entre las más importantes, esto se debe a que los materiales cerámicos bajo condiciones normales no presentan deformación plástica, sin embargo, son capaces de soportar grandes esfuerzos dentro del rango elástico.

Existen varios métodos para determinar las propiedades elásticas:

- Curva esfuerzo – deformación,
- Ensayo ultrasónico,

- Ensayo Sónico.

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó el ensayo sónico, el cual se describe brevemente a continuación.

b) Cálculo del módulo de elasticidad a partir de la frecuencia de resonancia

Una muestra puesta a vibrar con una frecuencia empezará a vibrar sólo a su frecuencia de resonancia donde la amplitud es máxima^[27]. Esta frecuencia de resonancia depende de las dimensiones de la muestra, su densidad y el módulo de elasticidad. El módulo dinámico de elasticidad (E_d) puede ser derivado de la ecuación de onda básica para la propagación de una onda elástica longitudinal en un medio elástico y su modificación para cuando se utilizan mediciones de frecuencia de resonancia de ondas elásticas decayendo en un medio elástico es:

$$E = \rho v = \rho(f\lambda)^2 \quad \text{Ec. 6}$$

en donde ρ es la densidad del medio, v es la velocidad de la onda, f es la frecuencia de resonancia y λ es la longitud de la onda. Los detalles geométricos específicos de la muestra usualmente determinan λ .

c) Equipo

El módulo de elasticidad E , se determina fácilmente mediante la frecuencia de resonancia del objeto en un modo de vibración longitudinal o flexionante. Existen dos métodos para determinar la frecuencia de resonancia de una muestra:

- Detectando la máxima amplitud de las vibraciones cambiando continuamente la frecuencia de excitación.
- Midiendo la frecuencia natural de la muestra después de un impulso de excitación.

d) Excitación por impulsos

Esta técnica considera: (a) la excitación de la muestra mediante un ligero impulso mecánico (un ligero golpe) y, (b) el análisis de la vibración transiente resultante.

Para aislar la frecuencia de resonancia fundamental y la armónica del ruido, se usa un circuito electrónico, el cual también sirve para medir el período correspondiente a la frecuencia fundamental., la que es reportada en forma digital. La muestra es apoyada preferentemente, en los nodos del modo vibracional deseado.

Colocando correctamente el lugar del impulso de excitación, cada modo puede ser inducido fácilmente. Cualquiera que sea el modo, el instrumento identificará la frecuencia de resonancia fundamental de la vibración, se requiere muy poca energía de excitación, aún para muestras muy grandes ya que las mediciones son llevadas a cabo a muy bajas amplitudes de deformación. De ahí que, solamente un ligero golpe es necesario para iniciar la medición.

La energía adquirida por una muestra después de haber sido sometida a un golpe, puede oscilar libremente y será disipada en forma de un movimiento vibratorio el cual rápidamente alcanzará su vibración natural. Un piezoeléctrico, detector de vibraciones sostenido en un extremo de la muestra capturará la forma de la onda senusoidal amortiguada.

La frecuencia, basada sobre un cierto número de ciclos iniciales partir de un comienzo seleccionado se mide en relación con la frecuencia de un cristal de referencia de cuarzo. Un circuito electrónico mostrará un número proporcional a un factor a la inversa de la frecuencia de resonancia. Conociendo la masa y la geometría de la muestra, el módulo de elasticidad puede ser calculado. El módulo de elasticidad, es pues, una función de la frecuencia de resonancia y de la masa así como de la geometría de la muestra, o de su factor de forma, el cual se puede conocer fácilmente para muestras en forma de barras o cilindros. Si las formas son más complejas, el factor de forma puede ser determinado después de medir el módulo de elasticidad para una muestra en forma de barra del mismo material.

En un objeto homogéneo, se pueden obtener variaciones de menos de 0.5 por ciento en varias mediciones consecutivas ^[28]. Si la muestra es heterogénea las variaciones serán mayores a 0.5 por ciento ya que, se producirá una curva senusoidal irregular. Finalmente, una muestra u objeto agrietado dará valores muy dispersos entre diferentes mediciones.

I.7.2 DUREZA

Se llama dureza al grado de resistencia que opone un mineral a la deformación mecánica.

A continuación, se mencionan las metodologías existentes para evaluar la dureza:

a) Tipos de dureza

a.1) Dureza Rockwell

La **dureza Rockwell** o **ensayo de dureza Rockwell** es un método especificado en el código ASTM bajo la designación E-18 ^[29], procedimiento que permite determinar la resistencia de un material a ser penetrado, depende de la medición de la profundidad de la indentación permanente producida por la aplicación de una carga, gradualmente sobre la superficie del material de prueba. Se pueden utilizar diferentes escalas que provienen de la utilización de distintas combinaciones de penetradores y cargas. Hay dos tipos de penetradores: unas bolas esféricas de acero endurecido (templado y pulido) de 1/16, 1/8, 1/4 y 1/2 pulg., y un penetrador cónico de diamante con un ángulo de $120^\circ \pm 30'$ y vértice redondeado formando un casquete esférico de radio 0,20mm (Brale), el cual se utiliza para los materiales más duros.

El ensayo consiste en disponer un material con una superficie plana en la base de la máquina. Se le aplica una precarga menor de 10 kg, básicamente para eliminar la deformación elástica y obtener un resultado mucho más preciso. Luego, se le aplica durante unos 15 segundos un esfuerzo que varía desde 60 a 150 kg a compresión. Se retira la carga y, se obtiene el valor de la dureza, directamente en la carátula del durómetro, lo cual varía de forma proporcional con el tipo de material que se utilice. También se puede encontrar la profundidad de la penetración, con los valores obtenidos del durómetro, si se conoce el material.

Para no cometer errores muy grandes, el espesor de la probeta del material en cuestión debe ser al menos diez veces la profundidad de la huella. Cabe mencionar que los valores por debajo de 20 ó por encima de 100, normalmente son muy imprecisos y debería hacerse un cambio de escala.

a.2) Dureza MOHS

Un método útil y semicuantitativo para la determinación de la dureza de un mineral, fue introducido por el químico alemán Mohs. El creó una escala de dureza de 10 niveles.

Para cada nivel existe un mineral representativo y muy común. El mineral del nivel superior perteneciendo a esta escala puede rayar todos los minerales de los niveles inferiores de esta escala.

La dureza de un mineral desconocido puede averiguarse rayando entre sí una cara del mineral desconocido con los minerales de la escala de MOHS. El mineral más duro es capaz de rayar el mineral más blando. Por tanto la dureza del mineral desconocido se estrecha entre el nivel superior del mineral que puede rayarlo y el nivel inferior del mineral que es rayado por este mineral.

Los minerales que pertenecen a la escala de MOHS, se muestran en la Tabla I.3:

Tabla I.3 Escala de MOHS

DUREZA	MINERAL	COMPOSICIÓN QUÍMICA
1	Talco (se puede rayar fácilmente con la uña).	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
2	Yeso (se puede rayar con la uña con más dificultad).	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
3	Calcita (se puede rayar con una moneda de cobre).	$CaCO_3$
4	Fluorita (se puede rayar con un cuchillo).	CaF_2
5	Apatito (se puede rayar difícilmente con un cuchillo)	$Ca_5(PO_4)_3(OH-,Cl-,F-)$
6	Ortoclasa (se puede rayar con una lima de acero).	$KAlSi_3O_8$
7	Cuarzo (raya el vidrio).	SiO_2
8	Topacio.	$Al_2SiO_4(OH-,F-)_2$
9	Corindón (zafiros y rubíes son formas de corindón).	Al_2O_3
10	Diamante (el mineral natural más duro).	C

La dureza de un mineral depende de su composición química y también de la disposición de sus átomos. Cuanto más grandes son las fuerzas de enlace, mayor será la dureza del mineral.

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo, se detalla el desarrollo experimental que se realizó para la elaboración de este trabajo de investigación. Como primer punto, se describe la ruta experimental diseñada a emplear, posteriormente se hace mención de los procedimientos empleados para la preparación de las pastas, y como punto final, se describen las técnicas de caracterización estructural.

En la Figura 2.1, se muestra la ruta de experimental en forma esquemática que se siguió para la obtención de las pastas para recubrimientos cerámicos del tipo gres porcelánico, mediante el método de formado por prensado en seco.

II.1 MATERIALES

Las materias primas que se utilizaron para la formulación de las pastas de los recubrimientos cerámicos, se indican en la Tabla II.1

Tabla II.1 Materias primas y su origen.

MATEIAS PRIMAS:	ORIGEN:
CAOLIN (EPK)	KENTUCKY, EUA.
ARCILLA DE BOLA (OM4)	TENNESSE, EUA.
NEFELINA CIANITICA	ONTARIO, CANADA.
FELDESPATO POTASICO	GUANAJUATO, MEXICO.
SILICA	GUANAJUATO, MEXICO.
WOLASTONITA	SONORA, MEXICO.

a) Selección

Las materias primas que se utilizaron para la formulación de las pastas de los recubrimientos cerámicos son de grado comercial, su selección se basó principalmente en los componentes esenciales de las pastas tradicionales, es decir, arcillas, feldespatos y cuarzo.

Para este trabajo, se adicionó la wollastonita, mineral que ha sido utilizado comúnmente en la industria cerámica; su uso no se ha estudiado mucho ya que no existen grandes depósitos de este mineral en el mundo, sin embargo, se ha encontrado un gran yacimiento en el estado de Sonora, por lo que es muy importante potencializar su aplicación en el desarrollo de pastas cerámicas.

La introducción de este mineral en las pastas cerámicas, reduce el encogimiento, el tiempo y temperatura de quemado.

II.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS**a) Mineralógica**

El análisis mineralógico de las materias primas se realizó con un difractor de rayos-X, Marca Siemens D500; se empleó una radiación monocromática de Cu-K α con 35 kV, 15 mA y una velocidad de barrido para 2 θ de 2 grados / minuto.

b) Medición de la distribución de tamaño de partícula

Para la medición de la distribución de tamaño de partícula, se utilizó el equipo Horiba, modelo Capa 300, el cual se basa en el principio de sedimentación en fase líquida, y cuyas mediciones se llevan a cabo usando el método de la transmisión óptica. En este método se combina la ecuación de Stokes con las relaciones proporcionales entre la absorbancia y la concentración de las partículas, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$D = [18\eta_0 H / (\rho - \rho_0) g t]^{1/2} \quad \text{Ec. 7}$$

Una partícula esférica que tiene un diámetro D y densidad ρ en un solvente de densidad ρ_0 y coeficiente de viscosidad η_0 , se sedimentará a una velocidad constante de acuerdo a la ley de sedimentación de Stokes (Ec. 7) por el efecto de la gravedad. En la

práctica, existen partículas que presentan diferentes diámetros y, por lo tanto, la velocidad de sedimentación difiere dependiendo de su tamaño. Las partículas con el diámetro más grande se sedimentarán primero, seguidas sucesivamente por las partículas con los diámetros más pequeños. Bajo la fuerza de gravedad natural, las partículas se sedimentan bajo la potencia de 1G. Como las partículas pequeñas no se sedimentan rápidamente, las mediciones requieren tiempos muy grandes. El tiempo requerido puede ser reducido considerablemente utilizando sedimentación centrífuga.

El método de transmisión óptica mide el grado de sedimentación de las partículas midiendo la cantidad de luz a través de la muestra. Si una fuente de luz se coloca sobre el plano de medición y la intensidad de la luz transmitida es medida por un detector localizado en el lado opuesto, se puede obtener el cambio en la concentración con relación al tiempo.

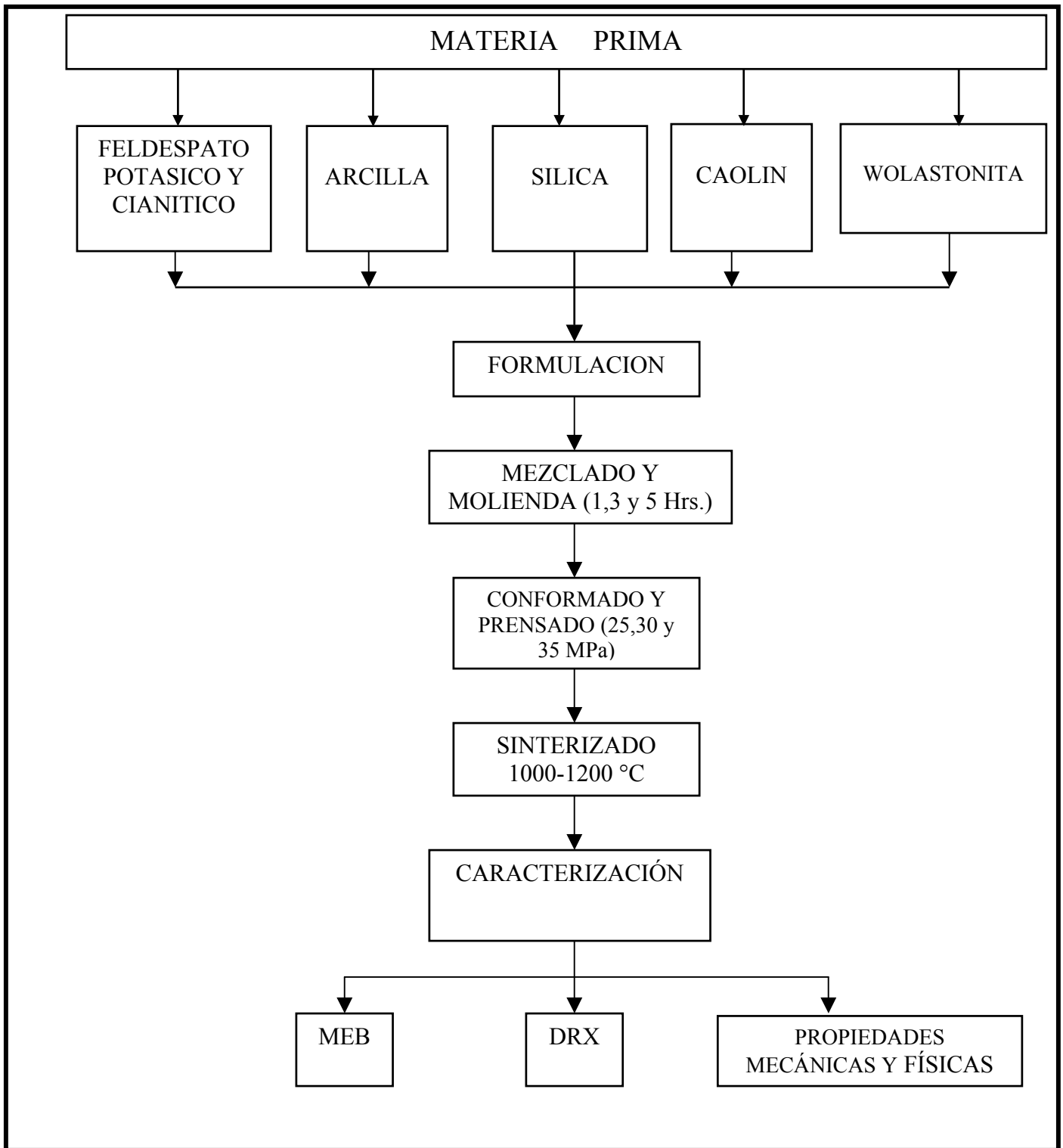


Figura 2.1.- Diagrama de la ruta experimental para la obtención de los soportes cerámicos.

II.3 FORMULACIÓN DE LAS PASTAS PARA LOS RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS

Se prepararon nueve formulaciones de pastas partiendo de dos composiciones típicas para recubrimientos reportadas en la literatura, las cuales fueron denominadas B1 y B2 siendo: B1) 55 % de nefelina, 15 % de silica, 25 % de caolín y 5 % de arcilla; y B2) 30 % de feldespató potásico, 15% de silica, 50 % de caolín y 5 % de arcilla, las otras siete composiciones se adicionó la wollastonita de manera creciente, como se muestra en la Tabla II.2. La identificación de las muestras formuladas para este estudio, también se presentan en esta tabla. Esta adición de wollastonita se hace a expensas de la nefelina y del feldespató potásico.

Tabla II.2 Formulación y nomenclatura de las pastas estudiadas, en % peso.

NOMENCLATURA	NEFELINA CIANÍTICA (% EN PESO)	FELDESPATO POTÁSICO (% EN PESO)	ARCILLA DE BOLA (OM4) (% EN PESO)	CAOLIN (EPK) (% EN PESO)	SÍLICA (% EN PESO)	WOLASTONITA (% EN PESO)
B1	55	-	5	25	15	-
M1	49	-	5	25	16	5
M2	40	-	5	25	18	12
M3	30	-	5	25	20	20
B2	-	30	5	50	15	-
F1	-	30	5	45	15	5
F2	-	25	5	45	15	10
F3	-	20	5	45	15	15
F4	-	15	5	45	15	20

Posteriormente, la composición de las pastas se expresó en forma simplificada agrupando componentes similares en carácter. Por ejemplo, la suma de moles por ciento de K_2O , Na_2O , CaO , MgO y Fe_2O_3 da un grupo de componentes designados “mol por ciento

de RO”, cuyo carácter es fundente. También, si se suma de manera similar el SiO₂ y el TiO₂ obtendremos el “mol por ciento de RO₂ (óxidos refractarios)”. De esta manera, aunque se tenga como en este caso una gran variedad de componentes en la materia prima, la composición de las pastas la podremos expresar en términos de sólo 3 variables: mol por ciento de RO, RO₂ y Al₂O₃ .

En la Tabla II.3, se muestran las composiciones de las pastas expresadas en % mol, de manera simplificada, agrupando los óxidos por su carácter, ya sea fundente (RO) o refractario (RO₂), en donde R indica radical.

Tabla II.3 Composición química de las pastas estudiadas en % mol, expresada en forma simplificada.

NOMENCLATURA	Al ₂ O ₃	ΣRO	ΣRO ₂
B1	17.07	8.97	73.95
MI	15.99	10.82	73.19
M2	14.40	13.23	72.37
M3	12.69	15.96	71.35
B2	19.74	3.72	76.54
F1	17.98	6.56	75.45
F2	17.21	9.09	73.71
F3	16.45	11.54	72.01
F4	15.72	13.93	70.35

Con el propósito de hacer un estudio teórico de las relaciones de fase y de fusión se seleccionó el diagrama de equilibrio del sistema Na₂O-Al₂O₃-SiO₂, mostrado en la Fig. 2.2,

en el cual, se localizaron las diferentes formulaciones a estudiar. Se incluyó también el análisis isoplethal a partir de este mismo diagrama donde se aplica la metodología que se maneja en el estudio e interpretación de diagramas de equilibrio ternario.

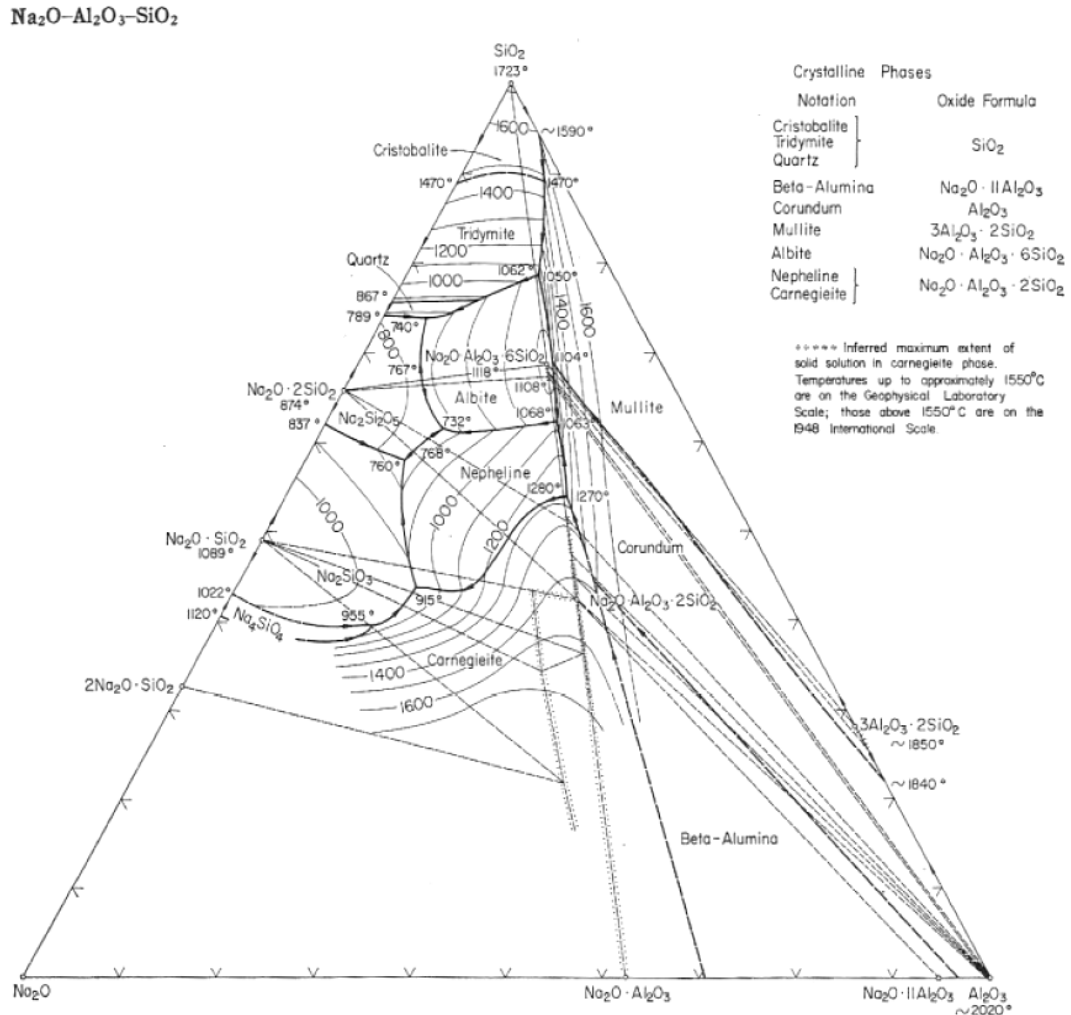


Fig. 2.2 Sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$

II.4 PROCESAMIENTO

El control del tamaño de partícula, así como también su distribución, son muy importantes para alcanzar las propiedades óptimas que se requieren para aplicaciones específicas así por ejemplo, un material cerámico de alta resistencia requiere tamaños de partículas muy finos, ya que de esta manera los polvos son más reactivos y se pueden lograr densificaciones a

más bajas temperaturas. Por lo anterior, para este trabajo se seleccionó también como variable el tiempo de molienda para la materia prima.

II.4.1 MOLIENDA Y MEZCLADO

La molienda consiste en la disposición del material en un tubo cilíndrico de porcelana que, en su interior contiene bolas del mismo material, lo que permite que se lleve a cabo la fractura de los granos del material por el impacto sucesivo de las bolas, que al girar permite moler o mezclar homogéneamente el material constituido por los óxidos que sirve como ingredientes para la elaboración de las pastas. Debido a su peso y tamaño, lo usual es que el molino sea movido por un motor eléctrico. El sentido de usar bolas de porcelana para moler o mezclar, es que, la misma porcelana se desgasta poco y no contamina el material que se está moliendo. La reducción conseguida, es decir, el tamaño del polvo, es función directa de la velocidad y tiempo del tratamiento mecánico, en este caso, cada formulación fue homogeneizada y molida en molino de bolas durante 1, 3 y 5 horas.

II.4.2 COMPACTACION

Con los polvos resultantes de la molienda a 1 hr de la formulación B1 y M1, se prepararon barras con dimensiones de 50 mm x 7 mm x 3 mm, aproximadamente, utilizando como proceso de formado el prensado en seco, el cual se usa comúnmente en la industria de los recubrimientos. Se utilizó una prensa biaxial, modelo NT-SH de capacidad de 5 Ton. En este caso también se seleccionó como variable la presión aplicada, haciéndose probetas prensadas a 25, 30 y 35 Mpa.

En la compactación mediante el prensado en seco se obtiene la forma deseada de la pieza, con dimensiones muy aproximadas, por medio de una fuerte compresión del polvo que rellena un molde. En la compactación, se distinguen tres fases: el llenado del molde, la compresión y la expulsión. En la fase de llenado, el molde se llena con el polvo que se ha mezclado previamente y en la fase de compresión, la presión se ejerce con prensas mecánicas o hidráulicas. Una vez que se ha alcanzado la forma indicada por el molde, se

extrae lo que constituye la pieza en verde. El proceso requiere que la pieza en verde tenga la suficiente resistencia que permita su manipulación posterior sin que se fracture.

II.4.3 SECADO

Después de que se han compactado cada una de las barras de las diferentes formulaciones, estas fueron sometidas a un proceso de secado a una temperatura de 100°C durante 24 hrs., el secado se llevó a cabo en un horno de secado; marca Ríos Rocha, S.A, modelo HS-41, serie HSML, con voltaje de 127 y 9 amperes.

II.4.4 DENSIFICACIÓN

Después de que las barras fueron secadas, se sometieron a un proceso de quemado. En primer lugar a una temperatura de 1200°C, y posteriormente a 1100 °C y 1000 °C, a una velocidad de 10°C/minuto, en un Horno Super Kantal S-73401, con una permanencia de 30 minutos a la temperatura asignada dejando enfriar en el horno.

Durante el quemado, generalmente, ocurre una densificación del compacto cerámico, la cual es referida como un proceso de sinterización. La sinterización es, esencialmente, una eliminación de los poros entre las partículas iniciales (que suele ir acompañado de un encogimiento de la pieza), combinado con crecimiento y la formación de una fase continua.

II.5 EVALUACIÓN DE LAS PROBETAS

En la Figura 2.3, se muestran de manera resumida las diferentes pruebas experimentales utilizadas para la evaluación de las probetas obtenidas mediante la metodología de trabajo descrito. Esta evaluación, se hizo para estudiar y comparar el desarrollo de las fases cristalinas, y la microestructura con las propiedades físicas y mecánicas, bajo las diferentes condiciones experimentales y, también, para compararlas con las especificaciones reportadas para los recubrimientos comerciales.

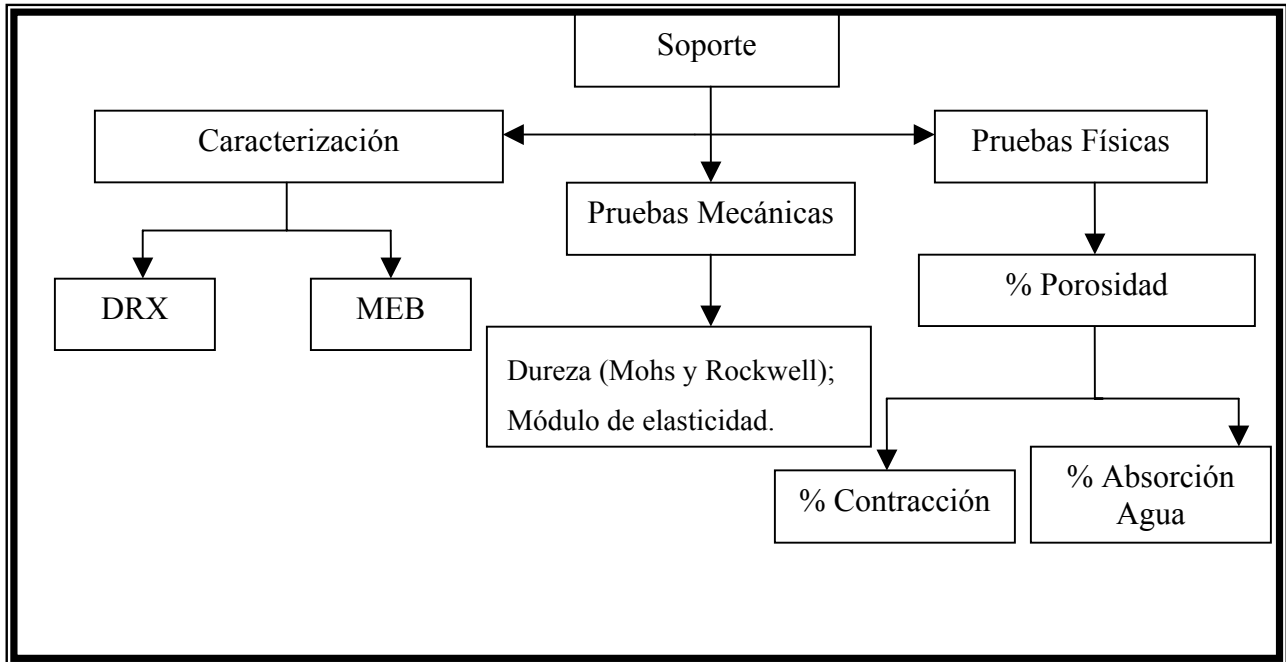


Figura 2.3 Pruebas experimentales: caracterización, pruebas mecánicas y físicas.

II.5.1 Caracterización del Soporte

Los soportes fueron caracterizados por diferentes técnicas detalladas a continuación.

a) Pruebas Físicas

Para determinar las propiedades físicas tales como, densidad (ρ), porosidad aparente, gravedad específica aparente y absorción de agua, se utilizó el método estándar de prueba especificado en el código ASTM bajo la designación C373-88^[30], el cual está basado en la técnica de inmersión de Arquímedes.

i) Descripción del Método de Arquímedes

Mediante este método estándar de prueba es posible determinar la densidad volumétrica, gravedad específica aparente, porosidad aparente y absorción de agua de productos cerámicos sinterizados.

ii) Aparatos y Materiales Requeridos

- a) Balanza Analítica, para pesar 2.0 gr. ± 0.01 gr.

- b) Baño María capaz de mantener una temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.
- c) Alambre de acero capaz de sostener las probetas bajo el agua para hacer las mediciones de la masa suspendida.
- d) Contenedor (vaso de precipitados) de tamaño o forma tal que la muestra cuando esté suspendida del alambre quede completamente inmersa en el agua, procurando que tanto la muestra como el alambre queden libres de contacto con cualquier parte del contenedor.
- e) Recipiente en el que el espécimen pueda ser sometido a ebullición.
- f) Agua Destilada o desionizada.

iii) Procedimiento

Las probetas se deben pesar para determinar la masa en seco “D”, con una exactitud de $2.0\text{ gr} \pm 0.01\text{ gr}$.

Una vez determinada la masa en seco, las probetas se colocan en un recipiente con agua destilada (o desionizada) y se ponen a ebullición por 2 hrs., debe tenerse cuidado de que las muestras estén cubiertas por agua todo el tiempo. Posterior a las 2 hrs. es necesario dejar reposando las probetas en el agua durante 12 hrs. adicionales.

Después de saturar las probetas en agua se debe determinar la masa “S” de las probetas suspendida en el agua, para esto, es necesario colocar un marco de alambre sobre el cual se suspende una canastilla, y el cual debe estar soportado directamente sobre la balanza. El vaso de precipitado con agua desionizada sobre el cual es sumergida la canastilla se coloca en la plataforma de la balanza, la muestra es colocada sobre la canastilla y se registra el valor de su masa.

Posteriormente, cada probeta se seca ligeramente para quitar el exceso de agua en la superficie y se determina la masa saturada “M”.

Cálculos.

El cálculo del volumen exterior, V , en cm^3 , esta dado por:

$$V = M - S \quad \text{Ec. 8}$$

La porosidad aparente, P , expresa en porcentaje, la relación del volumen de poros abiertos en el espécimen al volumen exterior. La expresión para calcular la porosidad aparente es:

$$P = (M-D / V) * 100 \quad \text{Ec. 9}$$

La absorción al agua, A, se expresa en porcentaje, la relación de la masa absorbida a la masa de la muestra seca:

$$A = (M-D / D) * 100 \quad \text{Ec. 10}$$

El cálculo de la gravedad específica aparente, T, de la porción de la muestra de prueba en la que el agua no penetra está dada por:

$$T = D / (D-S) \quad \text{Ec. 11}$$

La densidad volumétrica, ρ , en gr/cm^3 , de un espécimen es el cociente de la masa seca dividida entre el volumen exterior, incluyendo los poros:

$$\rho = (D/V) \quad \text{Ec. 12}$$

Para calcular el encogimiento lineal de probetas en forma de barra obtenida con la quema, se midió con un calibrador vernier de precisión la longitud de las probetas antes y después del quemado, y se determinó el porcentaje de encogimiento o contracción mediante la relación:

$$\%C = (L_o - L_f) / L_o * 100 \quad \text{Ec. 13}$$

donde:

$\%C$ es el porciento de contracción lineal.

L_o es la longitud inicial de las probetas en verde.

L_f es la longitud final de las probetas quemadas.

Del mismo modo, se obtuvo el porcentaje de densificación ($\%D$) alcanzado con la quema, utilizando la ecuación:

$$\%D = ((\rho_{\text{SIN}} - \rho_{\text{VERDE}}) / \rho_{\text{SIN}}) * 100 \quad \text{Ec. 14}$$

donde:

ρ_{SIN} , es la densidad volumétrica de las probetas quemadas, y

ρ_{VERDE} , es la densidad volumétrica de las probetas antes de la sinterización.

En este caso por densidad volumétrica nos estamos refiriendo a la masa del sólido dividida por el volumen total. Este tipo de mediciones nos permite estimar el grado de compactación obtenido en las muestras mediante la quema, el cual a su vez nos permitirá evaluar el proceso de la sinterización.

II.6 CARACTERIZACIÓN

II.6.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

Esta técnica, está basada en las propiedades de difracción que presentan los materiales cristalinos cuando se les hace incidir un haz de R-X y en la cual cada sustancia analizada produce un patrón de difracción característico. La Difracción de rayos X es la técnica más comúnmente utilizada para identificación de fases presentes en un material cristalino, con este propósito, el análisis realizado al soporte, previamente molido para obtener polvos finos, fue llevado a cabo en un difractómetro de rayos-X marca SIEMENS, modelo D-5000, se empleó una radiación monocromática de Cu $K\alpha$ con 35 kV, 15 mA y una velocidad de barrido para 2θ de 2 grados / minuto.

II.6.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El objetivo central del análisis de MEB fue caracterizar la microestructura del soporte, determinando la morfología y estimando el tamaño de los granos así como observar el grado de porosidad. En la observación de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JMS-6400, operando a 20 kV, en modo de imagen de electrones secundarios. Se analizaron superficies fracturadas de pequeñas muestras obtenidas del soporte, así como superficies atacadas con ácido fluorhídrico al 5% y superficies pulidas, las cuales fueron metalizadas previamente aplicándoles una capa de cobre con un evaporador marca EDWARDS.

II.6.3 ANÁLISIS DILATOMÉTRICO (AD)

En todo material cerámico es importante conocer los mecanismos que dominan su etapa de sinterización, ya que de esta última dependen muchas de sus propiedades físicas. Los análisis de dilatometría permiten determinar la evolución de la densificación a medida que se incrementa la temperatura, lo que representa una información básica para comprender el proceso de la sinterización para cada sistema en particular. Para realizar estos estudios, se prepararon muestras rectangulares, utilizando un equipo marca Theta Dilatronic, Inc; serie

6500. El rango de temperaturas de medición fue desde la temperatura ambiente hasta 1200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C / minuto.

II.7 PRUEBAS MECÁNICAS

II.7.1 MÓDULO DE YOUNG

El módulo de Young de las muestras fue medido por la técnica de excitación por impulsos, que es un método no destructivo, utilizando un sistema denominado Grindo-Sonic (J.W., Lemmens Inc., St. Louis, Mo.). Esta técnica está basada en el análisis de la excitación producida a una muestra mediante un impulso mecánico, la vibración resultante, que depende de la naturaleza, geometría y masa del material es recogida y analizada por el instrumento para seleccionar y medir el modo fundamental de oscilación. Este método está descrito en los estándares del código ASTM bajo la designación C-1259-¹³¹. El equipo Grindo-Sonic cuenta con un programa llamado Emod, que permite determinar el modulo de Young de un material con formas geométricas definidas, tales como barras, cilindros, discos, etc.

II.7.2 ENSAYOS DE DUREZA

La dureza caracteriza la deformación local concentrada en un pequeño volumen de la superficie exterior de un material y representa la resistencia que opone el material al tratar de ser rayado o penetrado por otro. La dureza está relacionada directamente con las propiedades elásticas y plásticas de un material.

a) Dureza Mohs

Para determinar la dureza de las muestras se utilizaron dos métodos: el primero fue la escala de Mohs (Tabla I.3), esta es usada comúnmente por la industria cerámica de los revestimientos. Para el rayado se utilizó un feldespatos, un cuarzo, un vidrio y una lima.

b) Dureza Rockwell

El segundo método fue la **dureza rockwell** HRT15, la cual utilizó un indentador con punta en forma de esfera de acero con un diámetro 1/16".

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

a) Caracterización Química

En la Tabla III.1, se muestra la composición química de las materias primas utilizadas para fabricar los soportes de los revestimientos cerámicos proporcionada por los proveedores de las materias primas.

Tabla III.1 Composición química de la materia prima en %mol y base seca.

MATERIAL	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
EPK (Caolín)	45.3	38.38	0.30	1.44	0.25	0.05	0.27	0.04
OM4 (Arcilla de Bola)	44.7	38.30	0.60	2.40	0.10	0.10	0.10	0.10
NEFELINA CIANÍTICA	61.0	23.40	-	-	0.01	0.25	9.80	4.50
SILICA	100	-	-	-	-	-	-	-
WOLASTONITA	52.0	1.5	0.5	-	1.0	42.5	0.5	-
FELDESPATO POTASICO	63.77	15.94	0.1	-	-	-	-	9.37

Los óxidos de silicio, aluminio, potasio y sodio, son los que se presentan en mayor proporción, constituyendo la base de los principales minerales de la materia prima; los restantes óxidos provienen de los minerales accesorios (minerales que se presentan en muy pequeñas cantidades) que suelen acompañarla. Estos elementos considerados como impurezas pueden influir de diferentes maneras durante el quemado de las pastas: como fundentes, refractarios o como agentes nucleantes de las fases cristalinas, por ejemplo el

TiO₂ que es considerado catalizador en el crecimiento de cristales, o en otro caso este mismo óxido y el Fe₂O₃ son considerados mineralizadores ya que promueven la formación de fases secundarias ^[32] en los vidrios feldespáticos y muestran cierto grado de influencia en el tamaño de los cristales, por lo que se concluye que es importante su cuantificación. Este tipo de impurezas es la que hacen que la sustitución de una materia prima por otra, no sea tan simple, como podría serlo si no existieran estas.

b) Caracterización Mineralógica

Los difractogramas de rayos-X obtenidos para las materias primas, produjeron los resultados presentados en la Tabla III.2; estos resultados, aparentemente, muestran una materia prima bastante pura. Sin embargo, la composición química indica que existen otros minerales en cantidades pequeñas menores al 5% en peso por lo que no son identificados plenamente por DRX.

La presencia de esta gran variedad de minerales en la materia prima, sobre todo en el feldespato explica el hecho de que no sea posible conocer con certeza la temperatura de quema para una formulación específica, es decir, cada mineral presenta un punto de fusión diferente y, más aún, en cada cristal en particular puede haber diferentes tipos de enlace. Esto, aunado a la presencia de impurezas hace que el proceso de la quema de las pastas de estos materiales sea un fenómeno complejo, especialmente, en el caso de los soportes para revestimientos cerámicos.

Tabla III.2 Composición mineralógica de las materias primas.

MATERIA PRIMA	MINERAL PRINCIPAL	MINERAL ACCESORIO
CAOLIN	CAOLINITA (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	CUARZO (SiO ₂)
ARCILLA DE BOLA	CAOLINITA (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	CUARZO (SiO ₂)
FELDESPATO CIANITICO	NEFELINA (NaAlSiO ₄)	ALBITA (NaAlSi ₃ O ₈)
FELDESPATO POTASICO	ANORTOCLASA (Na,K)(Si ₃ Al)O ₈	MICROCLINA (KAISI ₃ O ₈)
SILICA	CUARZO (SiO ₂)	-----
WOLLASTONITA	WOLASTONITA (CaSiO ₃)	CUARZO(SiO ₂) CALCITA (CaCO ₃)

c) Distribución de tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula es uno de los factores más importantes que definen el grado de compactación de los polvos durante el proceso del formado y, sobre todo, si se usa el prensado en seco como es el caso del presente trabajo. El grado de empaquetamiento aumenta marcadamente mezclando diferentes tamaños de partícula, ya que las partículas pequeñas pueden llenar los intersticios que dejan las partículas grandes. La graduación que presenta la materia prima utilizada en este trabajo es muy amplia, por lo cual, es de esperarse una buena compactación de los polvos de las diferentes formulaciones.

En las Figuras 3.1, se puede apreciar el rango amplio de tamaño de partícula que presenta la materia prima: el caolín yace en el rango de 0.4-6.0 μm con un diámetro promedio de 1.46 μm , la arcilla de bola, está en el rango de 0.25-5 μm con un diámetro promedio de 1.54 μm , el feldespato cianítico está en el rango de 1.0-10.0 μm con un diámetro promedio de 4.62 μm y el potásico en el rango de 0.5-3.0 μm con un diámetro promedio de 1.46 μm , la silica presentó un rango entre 1.0-10 μm con un diámetro promedio de 5.27 μm , y finalmente, la wollastonita 0.5-2.5 μm con un diámetro promedio de 1.26 μm . Es de notar que los valores promedio de la silica y la arcilla en realidad pueden ser más grandes ya que los diámetros máximos se presentan con un porcentaje de frecuencia muy alto. Aún así, estos valores indican que la pasta cerámica formuladas con estas materias primas poseen un buen nivel de compactación en comparación a las pastas cerámicas para revestimientos; en cuyo caso los valores recomendados por la literatura^[50], es que no haya más de un 30% de partículas mayores de 20 μm . En nuestro caso sólo la wollastonita y la silica presentan partículas en este rango (Fig. 3.1), sin embargo, como en la pasta entran en porcentajes bajos esto no va a afectar la compactación.

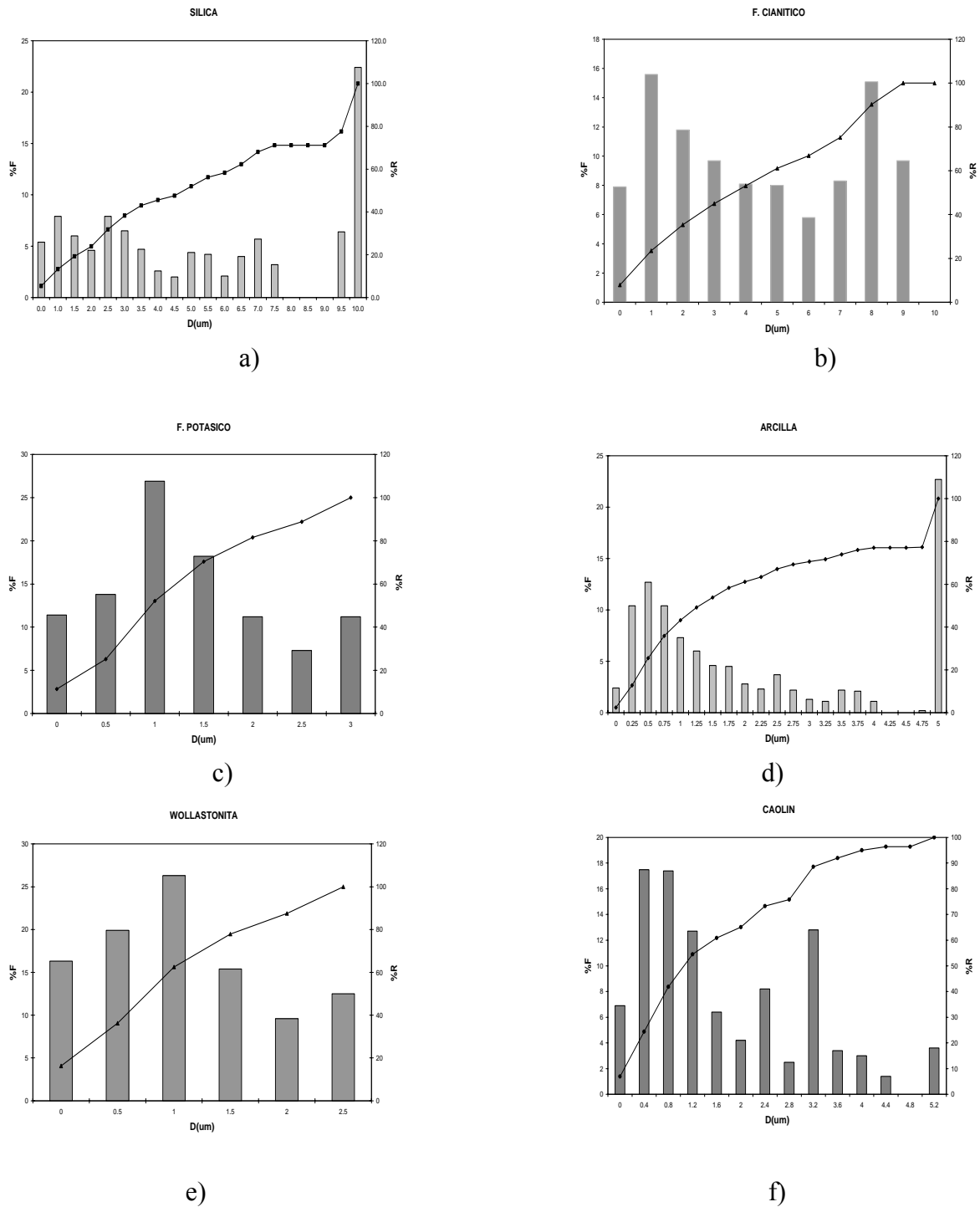


Fig. 3.1 Distribución del tamaño de partícula de las materias primas: a) silica, b) feldespato cianítico, c) feldespato potásico, d) arcilla, e) wollastonita y f) caolín.

III.2 FORMULACIÓN DE LAS PASTAS

En la Tabla III.3, se muestran las nueve pastas con sus respectivas formulaciones y las adiciones de wollastonita a expensas de los feldespatos; así como también la nomenclatura que se usó a lo largo de este trabajo. Estas nueve pastas se dividieron en dos lotes: Lote 1 que contienen las muestras B1 y M 's, así como un Lote 2 que contienen las muestras B2 y F 's. En la Tabla III.4, se muestran las composiciones de las formulaciones expresadas en %mol y de manera simplificada. Con estas formulaciones y siguiendo el procesamiento cerámico indicado en el capítulo anterior, se obtuvieron los soportes para revestimientos cerámicos a diferentes temperaturas con el objeto de hacer el estudio de la relación de las fases producidas bajo esas condiciones con su resistencia mecánica y física.

Como se muestra en la Tabla III.1, la materia prima presenta una composición química compleja, si los óxidos se agrupan dependiendo de su carácter esta se puede simplificar realmente, con lo cual, se puede estudiar el efecto de estos elementos en su conjunto sobre los productos obtenidos en la quema de las pastas. Con la adición de la wollastonita se obtuvo un aumento en el contenido de fundentes (RO, Tabla III.4), y una disminución de los refractarios (RO₂, Tabla III.4) lo cual puede afectar el proceso de la quema y a su vez, las propiedades de los soportes para revestimientos cerámicos.

Tabla III.3 Formulación en % en peso de las nueve pastas con las diferentes adiciones de wollastonita.

Nomenclatura	Nefelina Cianítica	Feldespatos Potásico	Arcilla de Bola (OM4)	Caolín (EPK)	Silica	Wollastonita
B1	55	-	5	25	15	-
M1	49	-	5	25	16	5
M2	40	-	5	25	18	12
M3	30	-	5	25	20	20
B2	-	30	5	50	15	-
F1	-	30	5	45	15	5
F2	-	25	5	45	15	10
F3	-	20	5	45	15	15
F4	-	15	5	45	15	20

Tabla III.4 Composición química expresada en % mol de las pastas estudiadas, expresadas en forma simplificada, RO denota el grupo de los fundentes y RO₂ el de los refractarios.

Nomenclatura	Al ₂ O ₃	ΣRO	ΣRO ₂	RO/RO ₂	Al ₂ O ₃ /RO
B1	17.07	8.97	73.95	0.12	1.90
MI	15.99	10.82	73.19	0.15	1.48
M2	14.40	13.23	72.37	0.18	1.09
M3	12.69	15.96	71.35	0.22	0.79
B2	19.74	3.72	76.54	0.05	5.31
F1	17.98	6.56	75.45	0.087	2.75
F2	17.21	9.09	73.71	0.12	1.90
F3	16.45	11.54	72.01	0.16	1.43
F4	15.72	13.93	70.35	0.20	1.13

a) Composiciones en el diagrama de equilibrio

En las Figuras 3.2 y 3.3, se muestran las composiciones en el diagrama de equilibrio SiO₂ - Al₂O₃ -Na₂O; este diagrama se seleccionó de acuerdo a que, en las composiciones de las pastas, estos fueron los elementos que predominaron, la localización de los puntos de las composiciones de las pastas permitió calcular los contenidos de sólidos y líquidos los cuales se muestran en la Tabla III.5.

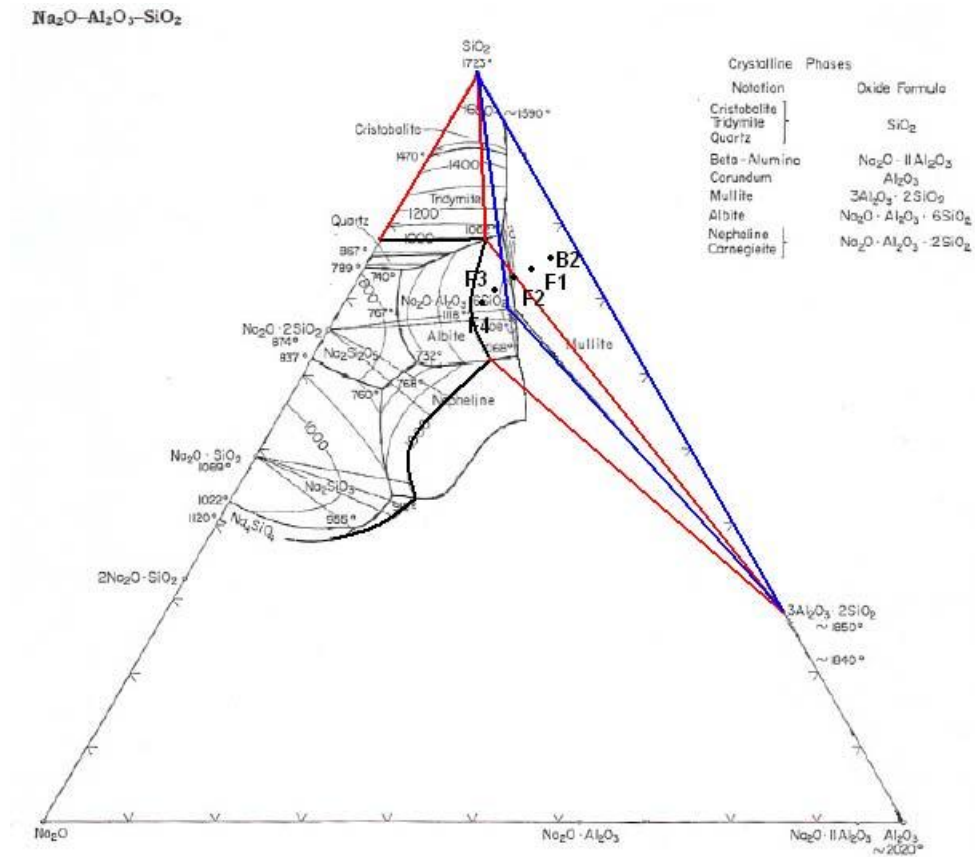


Fig. 3.2 Sección isotérmica a 1000°C en el sistema SiO₂ - Al₂O₃ -Na₂O del lote 2.

Tabla III.5. Pastas con sus respectivos contenidos calculados de las fases líquidas y sólidas a 1000°C en el sistema SiO₂ - Al₂O₃ -Na₂O

COMPOSICION DEL LOTE 2	RO/RO ₂	% SÓLIDO	% LIQUIDO
B2	0.05	21.90	78.10
F1	0.087	14.6	85.4
F2	0.12	9.0	91.0
F3	0.16	5.7	94.3
F4	0.20	2.4	97.6

En la Tabla III.5, se muestran las cantidades de líquido y sólido calculados a partir del diagrama de equilibrio en un corte isotérmico a 1000°C en el sistema SiO₂ - Al₂O₃ - Na₂O, en el cual también se puede apreciar que conforme aumenta la cantidad de fundentes aumenta en el contenido de líquidos y disminuye el contenido de sólidos.

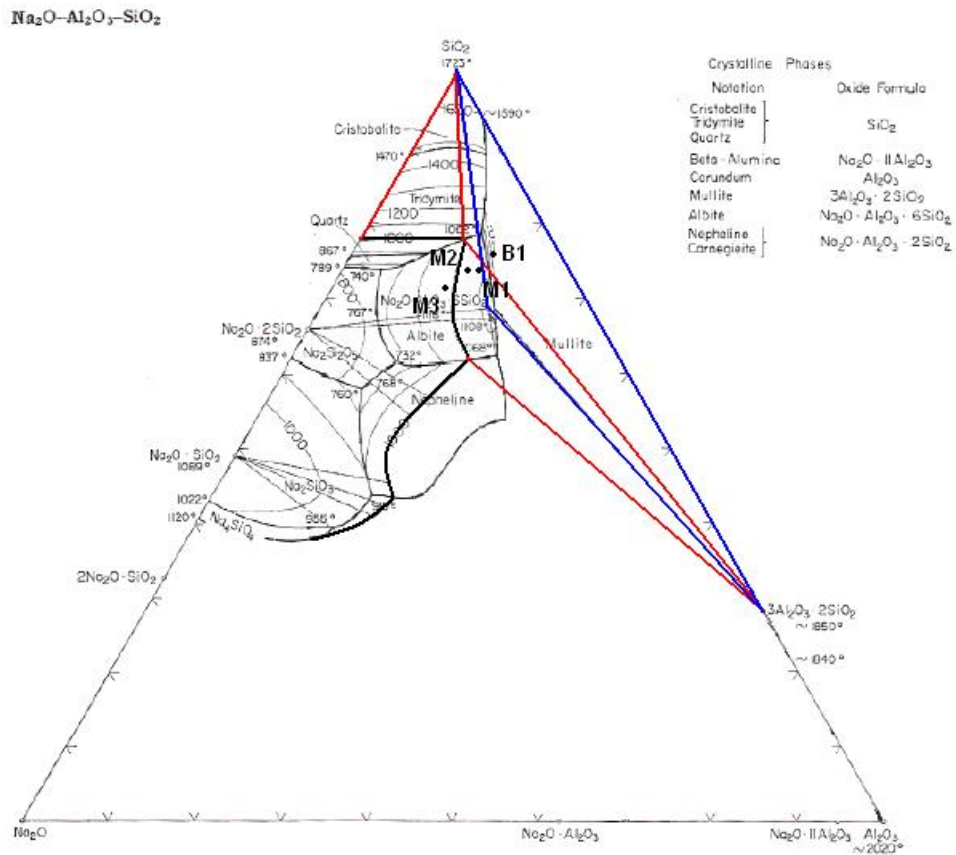


Fig. 3.3 Sección isotérmica a 1000°C en el sistema SiO₂ - Al₂O₃ -Na₂O del lote 1.

En el caso de las muestras del Lote 1, sólo se pudo calcular el contenido de las fases para M1 y M2, ya que las composiciones B1 y M3 se localizaron en una región monofásica (líquido). El contenido de sólidos y líquidos calculados para la pasta M1 fue 8.0% y 92% en peso, para M2 fue 2.3% y 97.7 % en peso, respectivamente; como era de esperarse, existe una mayor cantidad de líquido si se compara con la muestra F2 que contiene la misma relación RO/RO₂. Según el diagrama de equilibrio F1, F2, F3 y F4 deberían contener solamente líquido al ser quemadas a 1200°C.

III.3 EVALUACIÓN DE LOS SOPORTES

III.3.1 FASES PRESENTES

a) Efecto del tiempo de molienda

En la Fig. 3.4, se muestran los difractogramas de las muestras del blanco (B1) quemadas a 1200°C a a)1, b)3 y c)5 hrs., de molienda. En ellos, se puede observar la presencia de las fases cristalinas: cuarzo (SiO_2) y mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), componentes que se presentaron en todas las muestras solo que, en proporciones diferentes. El cuarzo residual disminuyó conforme se fue incrementando el tiempo de molienda, lo que indica que al disminuir el tamaño de partícula de este, se hizo más susceptible a la disolución. El contenido de mullita se fue incrementando ligeramente con el tiempo de molienda.

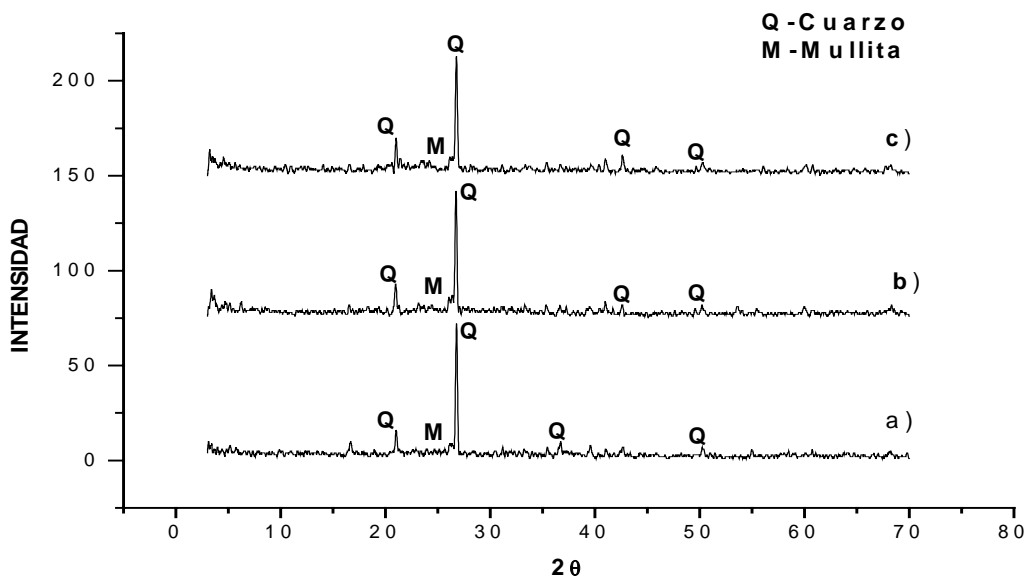


Fig. 3.4 Difractogramas de Rayos-X de la pasta B1 quemada a 1200°C, a) 1hr., b)3 hrs., y c) 5 hrs., de molienda.

En la Figura 3.5, se muestran los difractogramas de las pastas M1 quemadas a 1200°C a a)1, b)3 y c)5 hrs., de molienda. Al adicionar wollastonita ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_3$) a la formulación estándar, se propició la formación de la fase cristalina albita

($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) para los diferentes tiempos de molienda. Se siguió presentando la mullita en todas las muestras, sólo que en pequeñas cantidades, apenas perceptibles por DRX, esto es explicable ya que al adicionar la wollastonita disminuyó en la composición promedio el contenido de alúmina (Tabla III.4) y, además, parte de la alúmina pasó a la formación de la albita. En cuanto al cuarzo, con el aumento de wollastonita y, al incrementarse los tiempos de molienda, en los difractogramas no se aprecia el comportamiento que podría esperarse, es decir, que fuera disminuyendo conforme aumentara el tiempo de molienda. Esto podría deberse a que ya no se redujo más el tamaño de partícula de los componentes de la pasta y además se formaron aglomerados que hicieron que el encogimiento de la pasta fuera no uniforme durante el quemado, y por lo tanto, no se propició la formación del líquido ni de nuevas fases. En el difractograma 3.5(a), que corresponde a la pasta molida durante 1 hr, se aprecia de manera más clara la formación de la mullita y la albita. [33]

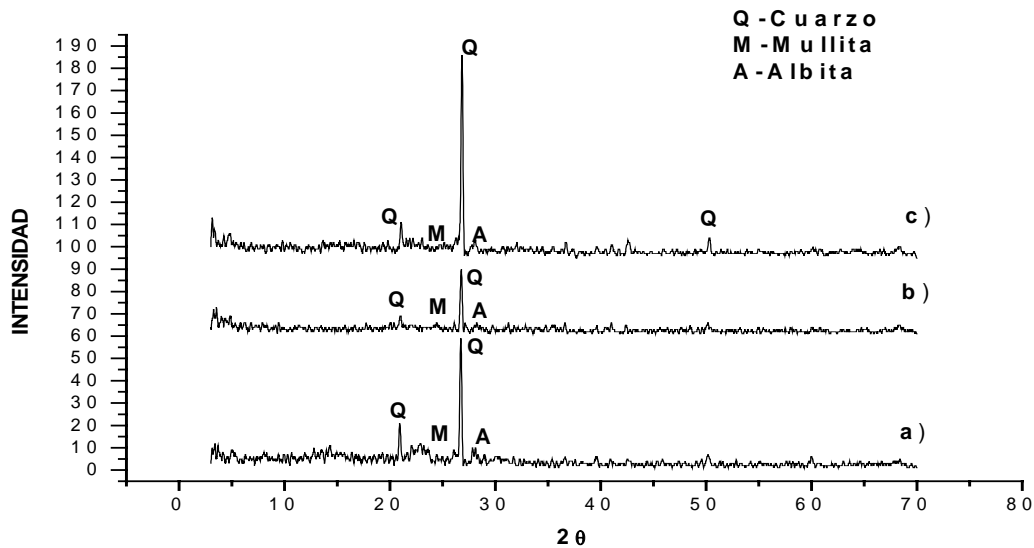


Fig. 3.5 Difractogramas de Rayos-X de la pasta M1 quemada a 1200°C, a) 1hr., b) 3 hrs., y c) 5 hrs., de molienda.

En la Figura 3.6, se muestran los difractogramas de las pastas M's quemadas a 1200°C con a) 5%, b) 12% y c) 20% de wollastonita, molidas durante 3 hrs. Al adicionar wollastonita ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_3$) a la formulación estándar, se propició la formación de la fase cristalina albita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) para los diferentes tiempos de molienda. Se siguió

presentando la mullita en todas las muestras, sólo que en pequeñas cantidades, apenas perceptibles por DRX, esto es explicable ya que, al adicionar la wollastonita, disminuyó en la composición promedio el contenido de alúmina (Tabla III.4) y parte de la alúmina pasó a la formación de la albita.

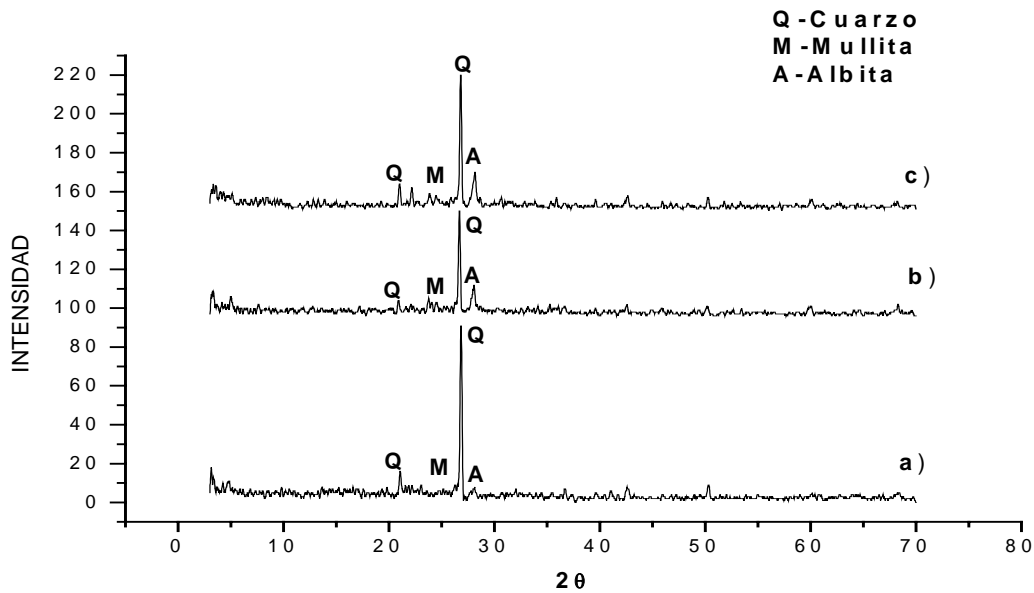


Fig. 3.6 Difractogramas de Rayos-X de las pastas del lote 1 con la adición de wollastonita, quemadas a 1200°C, a)5%, b) 12% y c) 20% , molidas durante 3 horas.

b) Efecto de la carga de compactación

En la Fig. 3.7, se muestran los difractogramas de la pasta M1 compactada a diferentes cargas a)25 MPa, b)30 MPa y c) 35 MPa, molidas a 1 hr., y quemadas a 1200°C. El efecto de la carga sobre las fases cristalinas fue que, en las muestras compactadas a 25 y 30 MPa, se detectó una pequeña cantidad de mullita y albita, y en la muestra compactada a 35 MPa apareció la fase albita. En todas las muestras siguió apareciendo el cuarzo. A 30 MPa, las fases cristalinas se aprecian de manera más definida.

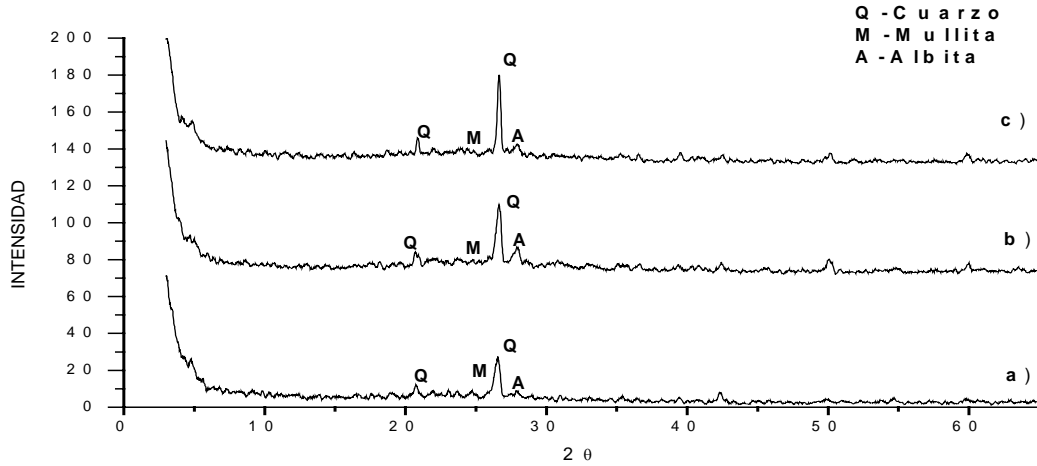


Fig. 3.7 Difractogramas de Rayos-X de las pasta M1 quemada a 1200°C, a) 25 MPa, b) 30 MPa, y c) 35 MPa de presión.

En la Figura 3.8, se muestran los difractogramas de la pasta B1 compactada a diferentes cargas, a) 25 MPa, b) 30 MPa y c) 35 MPa, molidas a 1 hr., y quemadas a 1200°C. El efecto de la presión aplicada sobre la formación de fases cristalinas fue casi equivalente al caso de la muestra M1, esto es, se detectaron las mismas fases: la mullita, la albita y el cuarzo. Lo cual puede explicarse si analizamos la relación RO/RO_2 (Tabla III.4), que corresponde a 0.12 para B1 y 0.15 para M1, en este caso, hay muy poca diferencia en esta relación.

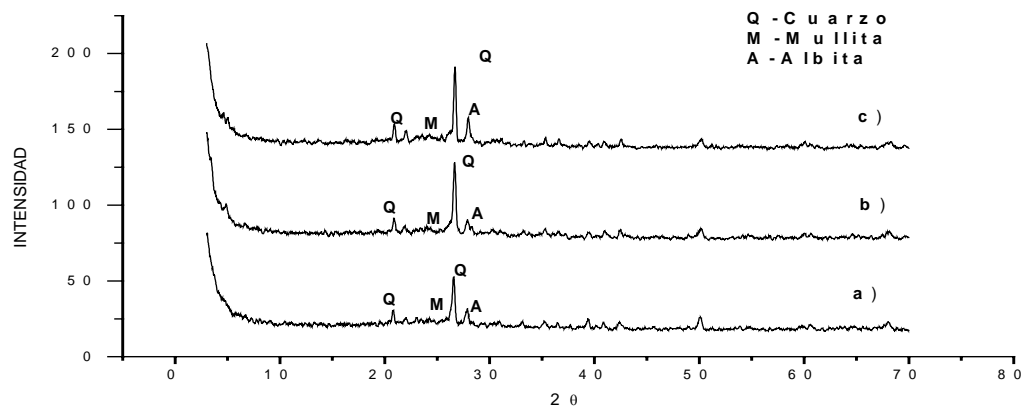


Fig. 3.8 Difractogramas de Rayos-X de las pasta B1 quemada a 1200°C, a) 25 MPa, b) 30 MPa, y c) 35 MPa de presión.

c) Efecto del tipo de fundente

En la Figura 3.9 c) y d), se muestran los difractogramas de las pastas B1 y M1 a las que, en su composición, se les adicionó un feldespato cianítico como fundente y, a M1 además se le adicionó wollastonita y, en la misma Fig. 3.9 a) y b), el fundente de las pastas B2 y F2 fue el feldespato potásico además de que en F2 se le adicionó la wollastonita. Los estudios con DRX mostraron la presencia de la fase vítrea y de cristales de mullita, cuarzo y albita en las muestras preparadas con nefelina cianítica. Las muestras a las que se les adicionó wollastonita presentaron, en general, para los dos fundentes la presencia de la fase albita; en el caso del blanco con feldespato cianítico presentó una pequeña cantidad de la fase mullita. Es de notar que las muestras en las que el fundente fue el feldespato cianítico se observó una disminución de los picos del cuarzo si se compara con las muestras a las que se adicionó el feldespato potásico. En todas las muestras, se observó la presencia de la fase vítrea presentándose en mayor cantidad en las muestras en las que disminuyó el cuarzo. En las muestras M1 y B1 que fueron quemadas a mayor temperatura no se detectó la fase M.

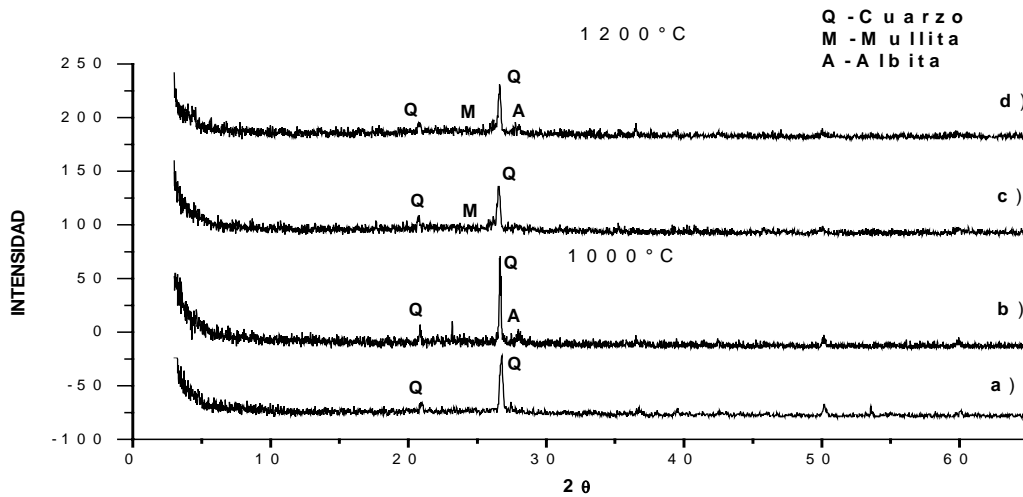


Fig. 3.9 Difractograma de Rayos-X de las pastas con feldespato cianítico y feldespato potásico quemadas a 1200°C y 1000°C ,respectivamente, a) B2, b) F2,c) B1, y d)M1.

III.3.2 MICROESTRUCTURA

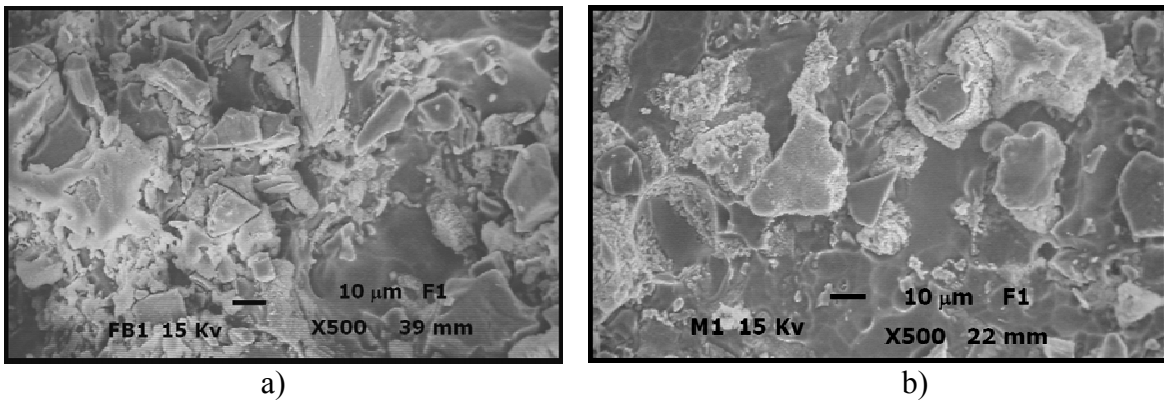


Fig. 3.10 Micrografías de MEB de la superficie fracturada a) de la pasta B1 molida 1 hr, mostrando cristales de cuarzo sin disolver y b) de la pasta M1, con 5 % de wollastonita y molida 1 hr mostrando una superficie con menor porosidad.

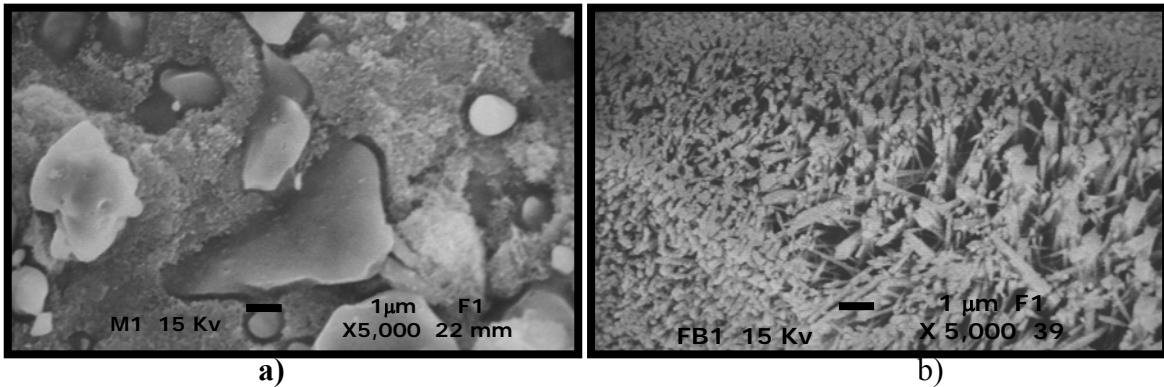


Fig. 3.11 Micrografías de MEB de la superficie pulida y atacada con HF a 5000X a) de la pasta M1, con 5 % de wollastonita y molida 1 hr mostrando cristales de cuarzo parcialmente disueltos y las grietas que los rodean típicas de estos cristales, además de agujas de mullita muy finas y b) de la pasta B molida 1 hr, mostrando cristales de mullita.

La Figura 3.10, muestra micrografías representativas de las superficies de fractura que presentaron las pastas estudiadas a) de la muestra B1 y b) la muestra M1, ambas molidas durante una hora y la segunda con 5% de wollastonita. Las micrografías de SEM revelan una estructura muy heterogénea, con fases cristalinas distribuidas de manera no uniforme y poros dispersados en una matriz vítrea, lo que es característico en este tipo de pastas [28]. Destacan claramente los granos irregulares de cuarzo (Q), los granos de cuarzo (Q) más grandes se distinguen por estar rodeados de una fractura en cambio los más pequeños no. Es de destacar que no se encontraron granos de cuarzo con fracturas transgranulares que son típicas en este tipo de pastas. En la Figura 3.11, se muestran las micrografías de la

misma muestra sola que éstas fueron pulidas y atacada para destacar la microestructura de los cristales formados. La Figura 3.11, b) muestra cristales de mullita en forma de agujas, obtenidas de la interacción entre las partículas fundidas y los residuos de la arcilla, y en la Fig. 3.11 a) se aprecian cristales de cuarzo con cantos redondeados, indicando que se presentó una mayor disolución del mismo al presentarse mayor cantidad de líquido con la adición de wollastonita, también se aprecia la presencia de cristales más finos de mullita, si se compara con los de la muestra b).

a) Efecto de la adición de wollastonita en la porosidad

En la Figura 3.12, se muestran la porosidad presentada por la muestra B1 y M1 esta última con un 5% de adición de wollastonita la cual presenta poros abiertos y cerrados más pequeños que la de la muestra B1, lo que indica que la adición de wollastonita al favorecer la formación de líquido disminuyó el tamaño de estos. En la figura 3.13, se muestran las superficies de las mismas muestras pero a mayores aumentos en las que se pueden distinguir además la presencia de porosidades entre partículas. Estos tipos de porosidad afectan negativamente las propiedades físicas y químicas de los revestimientos cerámicos. La porosidad abierta se caracteriza por formar espacios irregulares, la porosidad cerrada consiste en espacios de forma esférica, y la porosidad entre partículas presenta aspectos irregulares y se localiza entre granos residuales y la matriz vítrea; afectando especialmente la resistencia a las manchas, por los problemas que produce con el pulido [20,34].

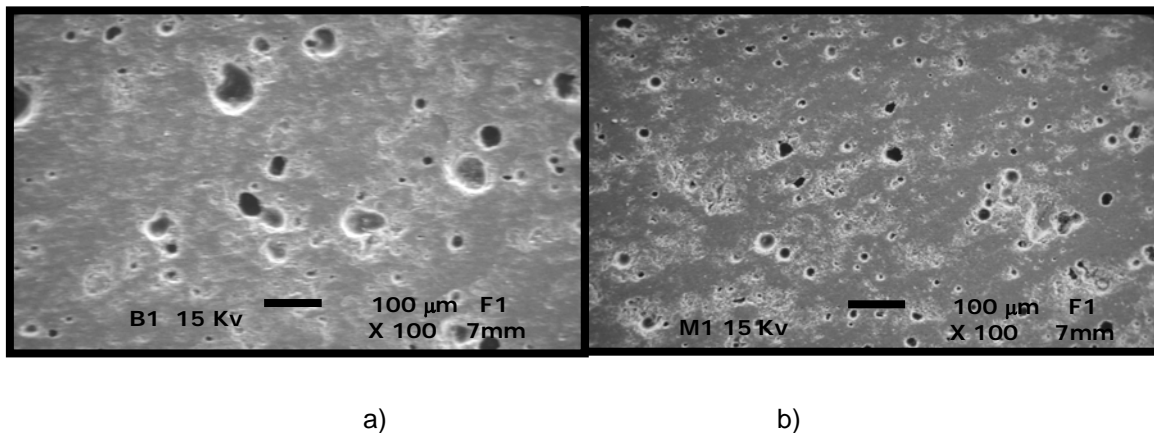
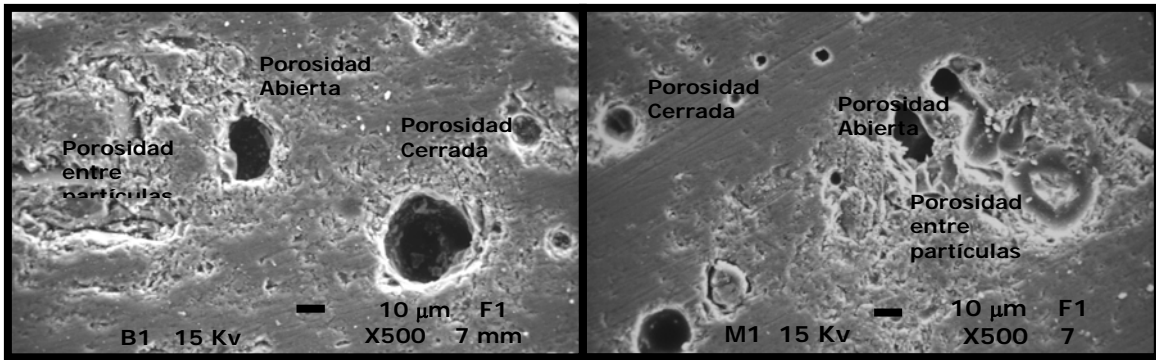


Fig. 3.12 Micrografías de MEB de la superficie pulida a) de la pasta B1, y b) de la pasta M1, ambas prensadas a 30 MPa y quemada a 1200°C.

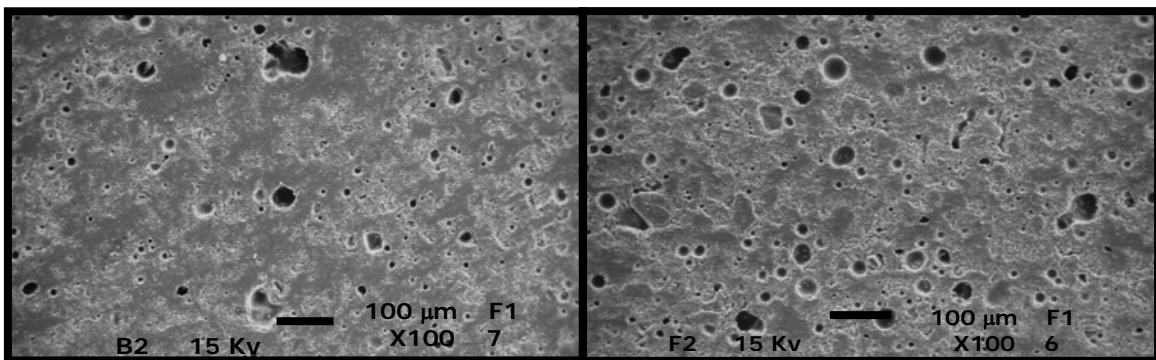


a)

b)

Fig. 3.13 Micrografías de MEB de la superficie pulida a) de la pasta B1, y b) de la pasta M1, ambas prensadas a 30 MPa y quemada a 1200°C.

En la Figura 3.14, se muestran de manera comparativa la porosidad del B2 y la muestra F2, mostrando en este caso el blanco (B2) menor porosidad que la muestra F2 con 10% de wollastonita.

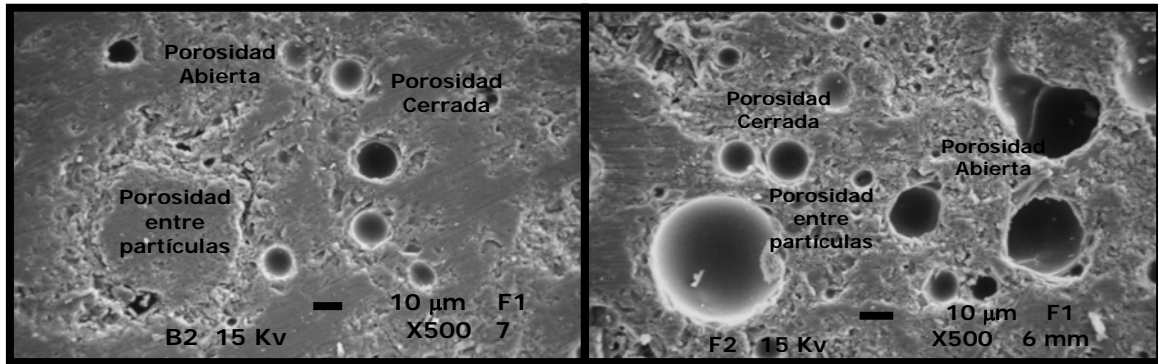


a)

b)

Fig. 3.14 Micrografías de MEB de la superficie pulida a) de la pasta B2, b) de la pasta F2, ambas prensadas a 30 MPa y quemadas a 1000°C.

En la Figura 3.15, se muestran las superficies de las mismas muestras, pero a mayores aumentos, en las que se puede distinguir, además, la presencia de porosidades entre partículas.

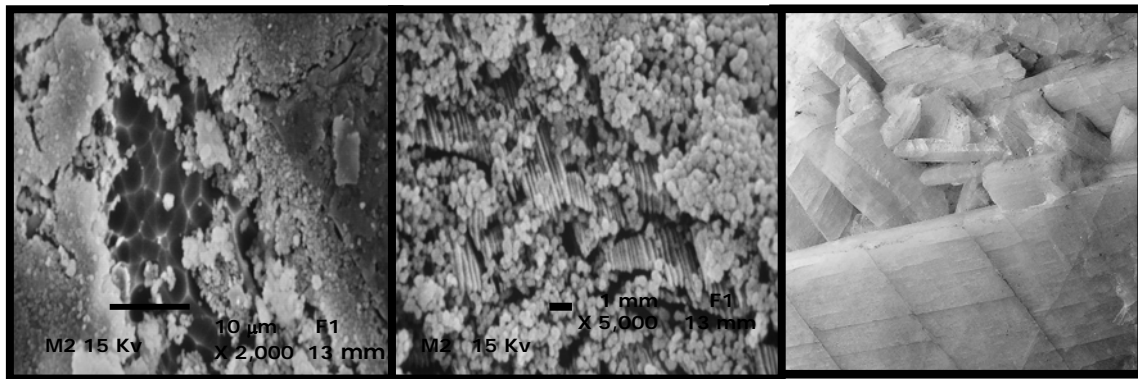


a)

b)

Fig. 3.15 Micrografías de MEB de la superficie pulida a) de la pasta B2, b) de la pasta F2, ambas prensadas a 30 MPa y quemadas a 1000°C.

En las imágenes de MEB de las Fig. 3.16 a) y b) que corresponden a la superficie atacada de la muestra M2 del Lote 1, a diferentes aumentos, se puede apreciar la presencia de la fase albita (detectada por DRX), en forma de barras pseudo-tubulares además de la presencia de vidrio sin atacar. En la Fig. 3.16 c), se muestra la imagen de un mineral de albita para comparar el hábito de esta estructura con la obtenida en la muestra M2.



a)

b)

c)

Fig. 3.16 Micrografías de MEB de la superficie pulida y atacada con 5% de HF a 2000X a) de la pasta M2, mostrando la fase albita y b) de la pasta M3, con 20 % de wollastonita mostrando cristales de cuarzo parcialmente disueltos y cristales de mullita, c) muestra la imagen del mineral albita.

III.3 ANÁLISIS TÉRMICO

Las curvas dilatométricas de las formulaciones del Lote 1, mostradas en la Fig. 3.17; muestran un encogimiento desde temperatura ambiente hasta ~ 100°C causado por la pérdida del agua adsorbida, la cual no escapa completamente en el secado. En el rango de 100 a 450°C, se da un ligero encogimiento (< 0.5%). Sobre este rango de temperatura, las arcillas se contraen por la deshidratación de los minerales de arcilla (formación de la metacaolinita) y también ocurre la transformación del cuarzo α - β ; lo que podría explicar la presencia del pico alrededor de los 600°C. Entre 800-1000°C se suele dar la nucleación de la mulita primaria. Un significativo encogimiento se observa a partir de 986°C, 1096°C, 998°C, y 951°C correspondiendo a las muestras B1, M1, M2 y M3, respectivamente; estas diferencias de temperatura se explican por el efecto de la adición de la wolastonita que propició la formación de mayor cantidad de líquido a menores temperaturas. En las muestras con adición de 12 y 20 % de wollastonita se obtuvo un cambio en la velocidad de encogimiento alrededor de 1050°C, lo cual se puede deber a la cristalización de la albita [21, 35,33].

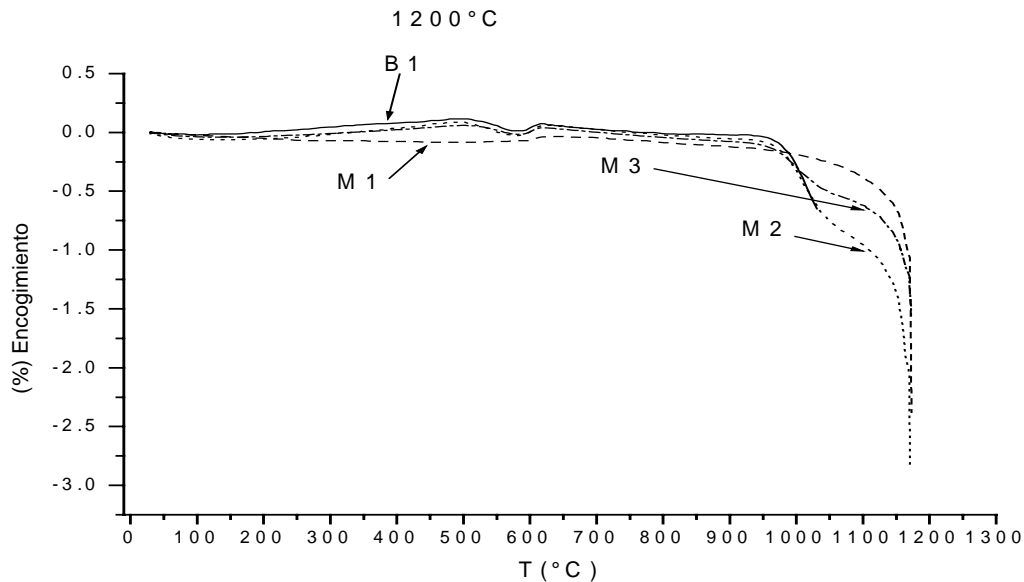


Figura 3.17 Curvas dilatométricas de las pastas del lote 1.

Las curvas dilatométricas de las formulaciones del Lote 2, mostradas en la Fig. 3.18; muestran un ligero encogimiento desde temperatura ambiente hasta ~ 100°C causado por la

pérdida del agua adsorbida, la cual no escapa completamente en el secado. En el rango de 100 a 500°C, se da otro ligero encogimiento. Sobre este rango de temperatura las arcillas se contraen por la deshidratación de los minerales de arcilla (formación de la metacaolinita) y también ocurre la transformación del cuarzo α - β . En este caso a diferencia del Lote 1 no apareció el pico alrededor de los 600°C, aunque esto es lo más común ya que puede haber traslape de los procesos mencionados anteriormente [21]. Un significativo encogimiento se observa a partir de 550°C, 565°C, 549°C, 547°C, y 501°C correspondiendo a las muestras B2, F1, F2, F3 y F4, respectivamente; estas diferencias de temperatura se explican por el efecto de la adición de la wollastonita que propició la formación de mayor cantidad de líquido a menores temperaturas. Estas temperaturas son menores que las del Lote 1, lo que implica que el feldespatopotásico mezclado con la wollastonita presentan una acción fundente mayor que cuando se utiliza el feldespato cianítico. En las muestras con adición de 15 y 20 % de Wollastonita se obtuvo un cambio en la velocidad de encogimiento a ~ 900°C, lo cual también se puede deber a la cristalización de la albita [21, 35,33]. Haciendo una comparación de estos dos lotes se dieron los mismos eventos sólo que, en este último caso, a temperaturas mucho menores.

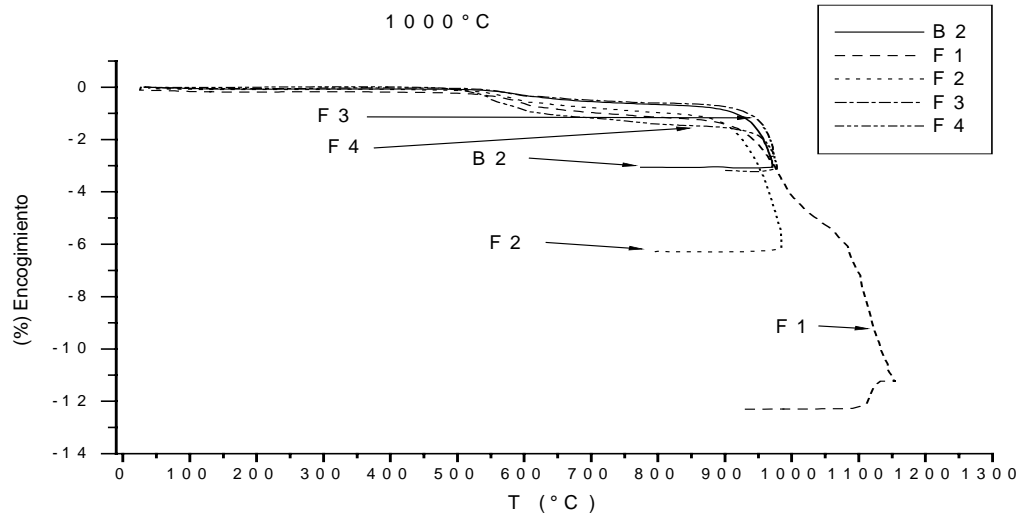


Fig. 3.18 Curvas dilatométricas de las pastas del lote 2.

III.4 PROPIEDADES FÍSICAS

a) En función del tiempo de molienda

En la Tabla III.6, se reportan los valores del % contracción y de % absorción de agua de las muestras del Lote 1 en función de los tiempos de molienda. En general, los valores de la contracción fueron disminuyendo conforme aumentaron los tiempos de molienda para todas las muestras. En cuanto al % de absorción de agua y la densidad, se obtuvo un aumento en las muestras con adición de wolastonita obteniéndose el efecto contrario en el blanco. El hecho de que con el tiempo de molienda no se hubiera obtenido un mayor % de contracción y densificación pudo ser por la formación de aglomerados los cuales pueden producir una densidad no uniforme en el compacto, ya que estos se contraen más que el material que los rodea durante la densificación formando grandes poros, los que a su vez evitan el aumento de la contracción. Lo anterior, también se explica porque el % de absorción de agua aumentó con el tiempo de molienda, es decir, se produjo una mayor porosidad con el tiempo de molienda. Otra explicación se puede deber a que, al no disminuir las partículas grandes de cuarzo, que es un material no plástico y poroso y que si estas grandes partículas están adyacentes a la arcilla tenderán a alinearse preferencialmente produciendo un encogimiento no uniforme durante el quemado. G. P. Sousa y colaboradores ^[33], prepararon dos pastas con cuarzo cuyo tamaño promedio fue de 18 y 2 micras, respectivamente, obteniéndose una mayor concentración de poros grandes en la pasta con el cuarzo más grueso. En resumen, la molienda a una hora fue seleccionada para los siguientes experimentos ya que, en promedio dio la mayor contracción y menor % de absorción de agua.

Tabla III.6 Resumen de los resultados del módulo de Young en función del tiempo de molienda y de la composición, a una presión de 41 MPa y a una temperatura de 1260°C.

PASTA (TIEMPO EN HRS.)	% CONTRACCIÓN	% ABS. DE AGUA	RO/RO ₂	ρ (gr/cm ³)
B	1	7.5	0.12	2.7422
	3	7.1		2.2519
	5	7.0		2.9709
M - 1	1	7.80	0.15	1.9692
	3	7.08		2.2448
	5	6.80		1.9665
M - 2	1	7.42	0.18	1.8884
	3	5.18		1.9071
	5	5.46		1.8227
M - 3	1	4.96	0.22	1.9051
	3	3.76		1.9393
	5	3.98		1.8272

b) En función de la presión aplicada

En la Tabla III.7, se reportan los valores del % porosidad, % contracción, y el % absorción obtenidos al variar las cargas aplicadas a las pastas con la composición B1 y M1 del Lote 1, estas fueron las que reportaron mejores propiedades físicas. Estos resultados, aparentemente no indican un efecto positivo en las propiedades al aumentar la presión de compactación, además cuando las muestras fueron prensadas a 35 MPa y 25 MPa, estas mostraron muy poca resistencia en verde, de manera que, estas cargas fueron desechadas.

Tabla III.7 Valores del % de porosidad aparente, % de absorción y del % de contracción en función de la presión y quemadas a 1200°C.

PRESION (MPa)	MUESTRA	%POROSIDAD APARENTE	%ABSORCION	%CONTRACCION
25	M1	0.11	0.05	7.58
	B1	0.02	0.01	9.02
30	M1	0.59	0.25	7.35
	B1	0.23	0.09	8.18
35	M1	0.11	0.05	7.39
	B1	0.06	0.03	7.94

c) En función de la temperatura de quemado y tipo de fundente

En la Tabla III.8, se muestran los valores de % de contracción, % de absorción, % densificación y % de porosidad, obtenidos durante la quema del Lote 1 a 1200°C. Al comparar los valores obtenidos con los de un producto comercial se observó que eran muy semejantes a los de la composición M1 por lo que ya no se efectuó la quema a 1000°C. En función de la porosidad abierta se pueden distinguir dos tipos de materiales cerámicos para revestimientos: el gres con absorción de agua superior al 0.5 % y menor que 50%, y el gres porcelánico con un valor inferior al 0.5% ^[20]. En nuestro caso, la muestra B1 y M1 (5% W y fundente cianítico) presentaron un valor de 0.17 y 0.18 % de absorción de agua respectivamente, por lo que estas pastas podrían ser aplicadas como gres porcelánico a reserva de evaluar otras propiedades importantes.

Al quemar el Lote 2 (fundente potásico) a 1200°C, las muestras se fundieron completamente, por lo que se hizo una segunda quema a 1100°C presentando todavía mucha deformación pirolástica, y finalmente se realizó una tercera quema a 1000°C cuyos resultados se mostraron anteriormente. Las muestras B2, F1 y F2 pueden ser aplicadas como revestimiento tipo gres. ^[20]

Tabla III.8 Valores del % de contracción, % de absorción, % de porosidad y del % de densificación obtenidos con el quemado a 1200°C de las pastas con sus respectivas adiciones de wollastonita, así como los valores de la muestra comercial.

MUESTRA	%ABSORCION	% CONTRACCION	%POROSIDAD	%DENSIFICACION
1200°C				
B1	0.17	7.33	0.41	16.54
M1	0.18	6.53	0.43	12.00
M2	1.65	2.36	3.46	5.06
M3	1.62	1.60	3.44	2.34

Tabla III.9 Valores del % de contracción, % de absorción, % de porosidad y % densificación obtenidos con el quemado a 1000°C de las pastas del lote 2, con sus respectivas adiciones de wollastonita.

MUESTRA	%ABSORCION	% CONTRACCION	%POROSIDAD	%DENSIFICACION
1000°C				
B2	3.13	4.53	6.88	7.64
F1	1.73	4.50	3.89	13.35
F2	2.57	3.73	5.65	8.80
F3	3.89	2.99	8.30	0.90
F4	6.63	2.19	13.53	0.92

Analizando los resultados mostrados (Tabla III.9), se observa que conforme se fue aumentando el porcentaje de wollastonita disminuyeron tanto la contracción como la densificación, y aumentó la porosidad y la absorción de agua. Las muestras F1 y F2 dieron mejores resultados que los del blanco B2. Las muestras F3 y F4 se presentaron fuera del rango, lo cual puede estar relacionado con que su composición produce un exceso de líquido (Tabla III.5) según el diagrama de equilibrio SiO₂-Al₂O₃- Na₂O (Fig. 3.4).

III.5 PROPIEDADES MECÁNICAS

III.5.1 DUREZA

a) En función de la composición

Tabla III.10 Valores de dureza rockwell (HR15T) y dureza mohs de las diferentes formulaciones.

MUESTRA	B1	M1	M2	M3	B2	F1	F2	F3	F4
D. ROCKWELL	94	96	92	94	98	92	94	81	86
D. MOHS	>5	>5	<5	<5	>5	>5	>5	<5	<5

Analizando los resultados de dureza mostrados en la Tabla III.10, se puede observar que todas las muestras mostraron valores no muy diferentes, a excepción de las muestras F3 y F4, las cuales presentaron valores menores.

Hyunsun K. y colaboradores ^[44], midieron la dureza rockwell (HR15T) en revestimientos con diferentes grados de porosidad, obteniendo durezas en el rango de 72.2-80.8; el mayor valor de dureza lo correlacionaron con el revestimiento más denso. Estos valores son menores que los obtenidos en este trabajo. En cuanto a los valores de dureza Mohs, al compararlos con la EN 87 ^[3] para revestimientos utilizados en pisos reportan durezas >5. De manera que se cumple con este requerimiento en las muestras B1, M1, B2, F1 y F2.

III.5.2 MÓDULO DE YOUNG (E)

a) En función del tiempo de molienda

Tabla III.11 Valores del módulo de Young en función del tiempo de molienda, las muestras fueron prensadas a 41 MPa.

PASTA (TIEMPO EN HRS.)	MÓDULO DE YOUNG (FLEX), GPA	RO/RO ₂
B 1	57.13	0.12
3	98.40	
5	130.00	
M – 1 1	127.00	0.15
3	79.04	
5	63.30	
M – 2 1	55.10	0.18
3	50.62	
5	56.34	
M – 3 1	42.02	0.22
3	51.12	
5	68.50	

En la Tabla III.11, se muestran los resultados obtenidos de la medición de las propiedades elásticas con la técnica de excitación por impulsos, con el equipo Grindosonic en función del tiempo de molienda. Para el blanco (B1) el efecto fue positivo ya que E aumentó con el tiempo de molienda, sin embargo, en las muestras con wollastonita no sucedió lo mismo.

La muestra B molida a 5 hrs, dio un valor de E de 130 GPa y la M-1 molida solamente a 1 hr, da un E de 127 GPa. Esto representa un resultado interesante ya que adicionando 5% de wollastonita y moliendo sólo a 1 hr se obtuvo un E equivalente al de la muestra B molida a 5 hrs.

b) En función de la presión aplicada

De acuerdo a los resultados anteriores, se llevó a cabo otro experimento para determinar el efecto de la presión aplicada en el formado, únicamente en las muestras M1 y B1. La Tabla III.12, muestra los valores del módulo de Young en función de la carga aplicada. El efecto de aumentar la presión aplicada fue que aumentó el valor de E. En la bibliografía se reportan valores de E entre 22-27 GPa para revestimientos duros ^[44] y para revestimientos porcelanizados tipo stoneware ^[3] entre 62-67 GPa.

Tabla III.12 Valores del módulo de Young en función de la presión aplicada.

PRESION (MPa)	MUESTRA	MODULO (GPa)
25	M1	60.0
	B1	45.3
30	M1	63.2
	B1	77.23
35	M1	75.0
	B1	75.93

c) En función del tipo de fundente

Comparando los valores de E de las Tablas III.13 (Feldespatos cianíticos) y III.14 (Feldespatos potásicos), se aprecia que los valores más altos de E son los del Lote 1, lo cual se explica en base a la relación RO/RO₂, es decir, que el fundente cianítico proporciona mayor cantidad de radicales RO, y esto a su vez produce mayor cantidad de líquido el cual de manera general promueve la sinterización.

Tabla III.13 Resumen de los resultados del módulo de Young en función del contenido de alúmina y de la relación RO / RO₂ de las muestras quemadas a 1200 °C y prensadas a 30 MPa.

Nomenclatura	E(GPa)	Al ₂ O ₃	RO/RO ₂
B1	60.13	17.07	0.12
M1	61.61	15.98	0.14
M2	43.45	14.40	0.18
M3	43.21	12.69	0.22

Tabla III.14 Resumen de los resultados del módulo de Young en función del contenido de alúmina y de la relación RO / RO₂ de las muestras quemadas a 1000 °C y prensadas a 30 MPa.

Muestra	E(GPa)	Al ₂ O ₃	RO/RO ₂
B2	38.80	19.74	0.04
F1	38.50	17.98	0.08
F2	39.52	17.21	0.12
F3	34.90	16.45	0.16
F4	28.41	15.72	0.19

Tabla III.15 Resumen de datos obtenidos para el % de contracción, % de absorción de agua, % de porosidad, módulo de Young, y dureza, de las muestras de los Lotes 1 y 2, quemadas a diferentes temperaturas y usando diferente tipo de fundentes.

PASTA	%W ₀	RO/RO ₂	% ABS. DE AGUA	% CONT-TRACCION.	% POROS.	%DENS.	E (GPa)	DUREZA (HR)
Feldespató Cianítico, quemadas a 1200°C.								
B1	-	0.12	0.17	7.33	0.41	16.54	60.13	94
M1	5	0.15	0.18	6.53	0.43	12.00	61.61	96
M2	12	0.18	1.65	2.36	3.46	5.06	43.45	92
M3	20	0.22	1.62	1.60	3.44	2.34	43.21	94
Feldespató Potásico, quemada a 1000°C.								
B2	-	0.05	3.13	4.53	6.88	7.64	38.80	98
F1	5	0.087	1.73	4.50	3.89	13.35	38.50	92
F2	10	0.12	2.57	3.73	5.65	8.80	39.52	94
F3	15	0.16	3.89	2.99	8.30	0.90	34.90	81
F4	20	0.20	6.63	2.19	13.53	0.92	28.41	86

En la Tabla III.15, se presenta un resumen de los resultados más relevantes que nos permitirán discutirlos de manera integrada:

a) Efecto de la porosidad

La porosidad es uno de los factores principales que pueden afectar las propiedades de los materiales. En las Figuras 3.19 y 3.20 se muestra la relación entre el módulo de Young y el % de porosidad del Lote 1 y 2 respectivamente. Como puede observarse los valores del módulo de Young disminuyen al aumentar la porosidad en los dos lotes. El lote 2 fue quemado a 1000°C ya que a temperaturas mayores las muestras presentaron sobre quemado, y se utilizó un feldespató potásico como fundente. El lote 1 fue quemado a 1200°C utilizando un feldespató cianítico como fundente. El caso del lote 2 está a temperatura más baja produjo mayor porosidad; sin embargo, las propiedades presentadas

por este lote son equivalentes a las solicitadas en revestimientos tipo gres (con menor resistencia a las heladas).

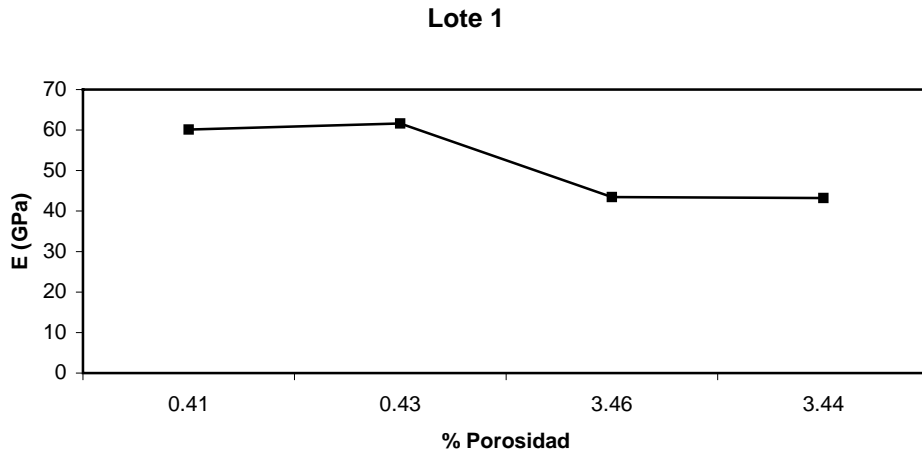


Fig. 3.19 Módulo de Young en función de la porosidad del lote 1, quemada a 1200°C a una presión de 30 MPa.

La gráfica de la Fig. 3.19, presenta una discontinuidad en la porosidad pasando de 0.43 a 3.46 lo cual se debe a que la adición del 12% de wollastonita produjo una mayor cantidad de líquido, y por lo tanto, mayor cantidad de vidrio (DRX) al final del quemado disminuyendo por tanto el módulo de Young.

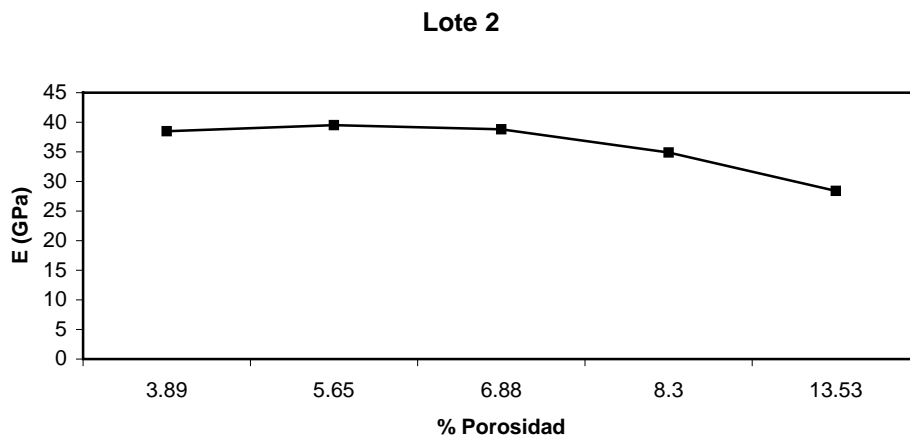


Fig. 3.20 Módulo de Young en función de la porosidad del lote 2, quemada a 1000°C a una presión de 30 MPa.

b) % de absorción de agua

Las normas EN (Normas europeas) especifican que los revestimientos tipo gres porcelánico deben de presentar un % de absorción de agua menor a 0.5% ^[17,3], de manera que si comparamos los valores obtenidos con las muestras B1 y M1 quedan dentro de este rango.

La muestra B1 corresponde a una formulación típica; con este estudio la adición del 5% de wollastonita produjo menor densidad y encogimiento que la del blanco (B1), esto significa que la muestra M1 presentó mayor estabilidad dimensional que la B1 además se obtuvo una mayor dureza y módulo de Young. Cabe destacar que la adición de wollastonita permitió disminuir la temperatura de quemada en 50°C ^[25] ya que este tipo de revestimientos se queman a 1250°C.

Las normas EN especifican que los revestimientos tipo gres deben de presentar un % de absorción de agua de 0.5 a 50%. En el caso del Lote 2, se utilizó feldespato potásico y todas las muestras cayeron dentro de este rango, sin embargo, al adicionar 5 y 10% de wollastonita se obtuvieron valores mayores que las muestras a las que se les adicionó 15 y 20% de wollastonita. Este Lote, en un principio fue quemado a la temperatura que se usa normalmente para este tipo de revestimientos, dando como resultado muestras completamente fundidas, por lo que, se procedió a disminuir la temperatura de quema quedando en 1000°C, con lo cual se obtuvo una disminución de 150°C ^[20] comparando a las temperaturas de quema típicas (1150 °C) para este tipo de revestimientos.

c) Efecto de la composición en el inicio de la vitrificación

En los resultados mostrados en la Tabla III.15, es de destacar que la relación RO/RO₂ y la temperatura fue un factor relevante que afectó todas las propiedades. En el caso del lote 1 la composición del B1 yace dentro del campo de fase primaria de la mullita, relacionándole una temperatura eutéctica de 1062°C, y las composiciones M1, M2 y M3 yacen dentro del campo de fase primario de la albita correspondiéndole una temperatura eutéctica de 789°C, lo cual indica que inicio de la vitrificación se dio a temperaturas muy diferentes; lo que explica la diferente reactividad de los líquidos formados en los dos lotes considerados en este trabajo.

d) Dureza

Los valores de dureza mostrados en la Tabla III.15 no varían ampliamente para los diferentes lotes a excepción de las muestras F3 y F4. Estas dos últimas muestras presentaron mayor cantidad de fase vítrea al ser analizadas por DRX, de manera que la fase vítrea es la causante principal de la disminución de los valores de dureza. Es bien sabido que las fases vítreas, las cristalinas y la porosidad afectan de manera importante la dureza [43] de manera que sería de esperar tener valores diferentes de dureza. Como se pudo observar en las Figuras 3.12, 3.13, 3.14 y 3.15 todas las muestras presentaron un amplio rango de porosidad y con DRX se determinó cualitativamente la presencia de las fases cristalinas y vítreas en diferentes proporciones en las muestras, lo cual debería producir valores de dureza diferentes, por lo que se considera que éstos valores no son muy representativos a reserva de hacer un número mayor de mediciones.

e) Adición de wollastonita

La adición de cantidades crecientes afectó de manera muy importante el proceso de la sinterización al cambiar la naturaleza de la fase líquida junto con la temperatura de inicio de vitrificación, en los lotes estudiados, lo cual analizado en el diagrama de referencia mencionado anteriormente y con los estudios de dilatometría en los que se destaca como las temperaturas de inicio de valores de contracción importantes se dan de acuerdo a los puntos eutécticos involucrados en cada composición (Fig. 3.2 y 3.1)

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

- Se ha estudiado el efecto de la adición de wollastonita y del tiempo de molienda sobre el módulo de Young y el % de absorción de agua. El módulo de Young se vio afectado adversamente al aumentar la relación RO/RO_2 , de tal manera que solo fue necesario adicionar un 5 % de wollastonita para superar las especificaciones del gres porcelánico. En esta relación se obtuvo una microestructura densa con cristales de mulita y albita inmersos en una matriz vítrea.
- La disminución en el módulo de Young con el aumento de la wollastonita se debió a que las composiciones se movieron a diferentes campos de fase primario en el sistema de referencia $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O$, afectando el tipo de fases cristalinas formadas y sobre todo el valor de inicio de vitrificación, afectando las propiedades de las diferentes formulaciones de las pastas estudiadas.
- Las pastas que se formularon con nefelina cianítica, y sinterizadas a 1200 °C, presentaron mejores características que aquellas en las que se utilizó el feldespato potásico como fundente. La nefelina cianítica produjo pastas adecuadas para revestimientos que pueden ser utilizados tanto en interiores como en exteriores (gres porcelanizado) ya que presentan coeficientes de absorción menores de 0.5%.
- Las pastas con feldespato potásico pueden ser utilizadas para revestimientos de interiores (gres) ya que cumplen con las especificaciones, presentaron adecuada estabilidad dimensional y además sería muy económica su producción ya que su quema es sólo a 1000 °C.
- Con la adición de wollastonita se pudo disminuir en 50°C la temperatura de quema para la producción de revestimientos tipo gres porcelanizado; similarmente, se pudo disminuir en 150°C la temperatura de quema para la producción de revestimientos tipo gres.

- Las pastas cerámicas preparadas por el proceso de prensado en seco aplicando una presión de 30 MPa previa molienda de 1 hr. presentaron un buen nivel de compactación, favoreciendo la reactividad entre los diversos constituyentes de la pastas y por lo tanto de las propiedades finales

CAPITULO V

REFERENCIAS

- [1] T. Arduino, P. y D. Rozenberg; **La industria de la cerámica resiste el impacto;** *Cerámica contemporánea de México ,Alto nivel de la ciudad de México, 2004.*
- [2] P. Jonathan H., Joel Bender, John G. Hadley y Charles M. Hohman, **Vidrio, Cerámica y Materiales Afines,** *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo; Industrias Manufactureras; Pág. 12-18.*
- [3] J. Marcos H.; **Estudio y desarrollo de pigmentos y colorantes “in situ”, en vidriados cerámicos, a través de métodos de síntesis no convencionales;** *Universitat Jaume I; Castellón, Junio 2002.*
- [4] L. Chávez G., M. Hinojosa R., L.s Peñaloza P.; **Estudio Fractográfico de Losetas Cerámicas;** *Ingeniería de materiales FIME-UANL, Enero-Marzo 2003, Vol. VI, No. 18.*
- [5] D. M. G. Cudilleiro, y Colab; **Guia de la Baldosa Cerámica;** *Instituto de Tecnología Cerámica (ITC-AICE),1993; Pág. 16*
- [6] D. R. Jara. **Diagnóstico de la Industria Cerámica en México,** *Ciencia y Desarrollo,* Vol. XXVII, No. 158 Mayo/Junio 2001
- [7] **Proceso de Fabricación de baldosas cerámicas;** www.spaintiles.info.
- [8] F. Javier H. B.; **Estudio de factibilidad técnico económica para la fabricación de wollastonita en chile a partir de minerales de calcio y cuarzo;** *Universidad Diego Portales Facultad De Ciencias De La Ingeniería Escuela De Ingeniería Civil; Santiago de Chile, Marzo 2002.*
- [9] D. W. Richerson, **Modern Ceramic Engineering;** *Ed. Marcel Dekker, Inc; Cap. 10, pág. 429-438, 1992.*
- [10] M. W. Barsoum; **Fundamentals of Ceramics;** *Ed. Mc Graw-Hill; pág. 341-343; 1997.*
- [11] D. W. Richerson, **Modern Ceramic Engineering,** *Marcel Dekker, Inc, Cap. 5, pág. 170-176, 1992.*
- [12] C. E. Inglis; **Stress en a plate due to the presence of cracks and sharp corners;** *Trans. Inst. Nav. Arch. 55, 219 (1913).*

- [13] A. A. Griffith; **The phenomenon of rupture and flow in solids**; *Trans. R. Soc. Lond. Ser. A* 221(4), 163 (1920).
- [14] A. G. Evans and G. Tappin; **Proc. Br. Ceram. Soc.**; 20, 275-297 (1972).
- [15] T. Kronberg y K. Fröberg, **Melting behavior in the Wollastonite-Feldspar-Quartz system**; *Ceramic Engineering and Science Proceedings*; 22(2); ABI/INFORM; Trade & Industry; pg. 167,2001.
- [16] D. R. Eppler y S. M. Robinson, **New opportunities for Wollastonite in traditional whiteware**; *Ceramic Industry*; Apr 1998; 148, 4; ABI/INFORM Global;pg. 51
- [17] G. T. Adylov, G. V. Voronov, S. A. Gornostaeva, N. A. Kulagina, É. P. Mansurova, and M. Kh. Rumi; **Use of Wollastonite from the Koitashskoe deposit in the production of Ceramics and Refractory Materials**; *Refractories and Industrial Ceramics*; Vol. 43, Nos. 11 – 12, 200. , pp. 41.
- [18] M. Vukovich, **Effect of Wollastonite Substitutions in a Semivitreous Dinnerware Body**; *Journal of the American Ceramic Society*; Vol. 39, No. 10; October 1, 1956.
- [19]M. Dumont, **Wollastonite**; *Canadian Minerals Yearbook, 2004. Chapter 64. June 30, 2005.* www.nrcan.gc.ca/mms/cmy/com_e.html.
- [20] L. Sánchez M., S. da S. Cava, C. A. Paskocimas, E. Cerisuelo, E. Longo, J. B. Carda, **Influência da composição das matérias-primas no proceso de gresificação de revestimentos cerâmicos**; *Cerâmica* 48 (307) Jul/Ago/Set 2002.
- [21] F. Sandoval, A. Ibañez.; **Fast-Fired Wollastonite Based Wall Tile**; *The American Ceramic Society Bulletin*; September 2005
- [22] S. José G. S.; J. Nilson F. H.; **Evaluation of physical-mechanical properties of a ceramic paste for porous wall tile (BIII)**; *Ceramica*,Vol. 51,No. 317, Sao Paulo, Jan./Mar. 2005.
- [23] A. Kara, F. Özer, K. Kayaci, P. Özer; **Development of a multipurpose tile body:Phase and microstructural development**; *Journal of the European Ceramic Society* ,November 2005.
- [24] F. Matteucci, M. Dondi, G. Guarini; **Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles**; *Ceramic International* 28 (2002) 873-880.

- [25] S. Kumar, K. K. Singh, P. Ramachandrarao; **Effects of fly additions on the mechanical and other properties of porcelained stoneware tiles.** *National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur 831 007, India; Journal of Materials Science* 36(2001) 5917-5922
- [26] S. José G. S.; J. Nilson F. H.; **Sintering behavior of porous wall tile bodies during fast single-firing process;** *Mat. Res. v.8 n.2 São Carlos abr./jun. 2005.*
- [27] A. Wolfenden, M.R. Harmouche, et al; **Dynamyc Young's Modulus Measurement in Metallic Materials: Results of an Interlaboratory Testing Program;** *Journal of Testing and Evaluati3n, Vol. 17,No. 1, Jan. Pag 2-13 (1989).*
- [28] G. Boiche, M. Chatre, et al; **Sonic Technique Test Refractory Quality;** *Ceramic Industry, Diciembre (1990).*
- [29] ASTM E-18; Standard Test Method for Rockwell Scale Hardness; The American Society for Testing Materials, (2002).
- [30] ASTM C373-88; Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired; The American Society for Testing Materials, (2006).
- [31] ASTM C-1259-98 Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus ,Shear Modulus and Poisson's Ratio for Advances Ceramics by Impulse Excitation of Vibration; The American Society for Testing Materials,(1999).
- [32] I. J. Mc. Colm, M. M. Rebbeck. M. Rachmawati y S.M Faeta Boada; **Development of Microstructure of Fired Ecuadorean Clay;** *British Ceramic Transactions, 98, No. 5, 1999.*
- [33] J. M. Amigo, J. V. Clausell, V. Esteve, J. M. Delgado, M. M. Revent3s, L. E. Ochando, T. Debaerdemaerker, F. Mart3; **X-ray poder diffraction phase analysis and thermomechanical properties of silica and alumina porcelains;** *Journal of the European Ceramic Society* 24(2004) 75-81.
- [34] Y. Iqbal y W. E. Lee, **Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain;** *Journal American Society* 83(129 3121-27 (2000).
- [35] Y. Iqbal y W. E. Lee; **Fired porcelain microstructures revisted;** *J. American Ceramic Society, 82(12) 3584-90(1999).*
- [36] G. P. Souza, P. F. Messer y W. E. Lee; **Effect of varying quartz particle size and firing atmosphere on densification of brazilian cly-based stoneware;** *Journal American Society, 2006.*

- [37] F. H. Norton, **Cerámica Fina, Tecnología y Aplicaciones**, Ediciones Omega S. A. Barcelona 2ª Ed. 1985.
- [38] **Entrevista a Ing. Javier Eugenio Martínez Serna, Director General de Dal-Tile México, S.A. de C.V.** *Info Ceram*, Año 12 No.2 Monterrey, N.L., Junio 2001, p-28-32.
- [39] C. Leonelli, F. Bondioli, P. Veronesi, M. Romagnoli, T. Manfredini, G. Carlo P., V. Cannillo; **Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach**; *Journal of the European Ceramic Society* 21(2001) 785-793.
- [40] H. Kim, T. Kim; **Measurement of hardness on traditional ceramics**; *Journal of the European Ceramic Society* 22(2002) 1437-1445.
- [41] G. P. Souza, R. Sanchez, J. N. F. de Holanda; **Characteristics and physical-mechanical properties of fired kaolinitic materials**; *SciELO Ceramica*, 2002.
- [42] Zanelli C., Dondi M., and Raimondo M.; **Phase Transformations during liquid phase sintering of porcelain stoneware tiles: a petrological approach**. *An International Conference on the Science, Technology & Applications of sintering*, Sep 15-17 2003
- [43] F.R. Albuquerque, B. Parente, S.J. G. Lima, C. A. Paskocimas, E. Longo, A.G. Souza, J. M. G. Santos y V. J. Fernandes Jr.; **Thermal transformation of tile clay before and after kaolin addition**; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 75(2004) 677-685.
- [44] M. Dondi, G. Ercolani, G. Guarini, C. Melandri, M. Raimondo, E. Rocha e Almendra, P. M. tenorio Cavalcante; **The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles**; *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 357-365.
- [45] G. Sedmale, I. Sperberga, U. Sedmalis, Z. Valancius; **Formation of high-temperature crystalline phases in ceramic from illite clay and dolomite**; *Journal of the Society*, 2005.
- [46] Y. Hinojosa G; **La industria cerámica en México compite a nivel mundial**; *Infoceram*, Año 15 No. 4, Noviembre 2004.
- [47] A. Salinas; **La cerámica en México**; *Infoceram*, Año 17 No. 3, Agosto 2006.
- [48] G. Sedmale, I. Sperberga, U. Sedmalis, Z. Valancius; **Formation of high-temperature crystalline phases in ceramic from illite clay and dolomite**; *Infoceram*, Año 15 No. 2, Abril 2004.
- [49] Graziano S; **Producción y consumo mundial de recubrimientos cerámicos (2002)**; *Infoceram*, Año 15 No. 2, Abril 2004.

[50] J. F. Marciano; A. Zanardo, M. Cabral; **As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos;** *Ceâmica Industrial*,6 (2), *Marzo/Abril, 2001.*