

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

“DESARROLLO DE UNA PORCELANA TIPO STONEWARE DE ALTA RESISTENCIA MECÁNICA ADICIONANDO MATERIALES NO CONVENCIONALES”

TESIS

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

PRESENTA:

M. en C. OMAR AGUILAR GARCÍA

ASESORA: Dra. M. Sandra Leticia Bribiesca Vázquez

MORELIA, MICH., AGOSTO DE 2009

RESUMEN

En este trabajo se investigó el efecto de hacer adiciones de pseudoboehmita en la sinterización, la composición de las fases y las propiedades de una porcelana tipo stoneware (gres), usando materias primas comerciales y métodos convencionales del procesamiento de la cerámica. Se aplicó un diseño experimental en tres etapas del proceso: 1) Se estudió el efecto del contenido de materias primas sobre las propiedades de composiciones de porcelanas dentro del sistema arcilla-feldespatocuarzo usando un diseño estadístico de experimentos para las mezclas, obteniendo una formulación que se utilizó para las etapas siguientes; 2) Similarmente se utilizó un diseño estadístico para obtener una mezcla de diversos defloculantes (silicato de sodio, 811 Darvan y Darvan 7) para producir una suspensión estable y con alto contenido de sólidos, evaluando la mejor mezcla con medidas de la viscosidad y usando modelos de regresión. Finalmente, con los resultados obtenidos del diseño experimental para las materias primas y los defloculantes, se aplicó un diseño factorial 3^2 para estudiar el efecto de adicionar diversas cantidades (2, 5 y el 10%) de pseudoboehmita y utilizar diferentes temperaturas de quemado (1150, 1200 y 1250°C) en la composición de las fases, la microestructura y las propiedades de las muestras de la porcelana. Los resultados de cada una de las muestras fueron utilizados para hacer cálculos iterativos de los coeficientes de regresión de las ecuaciones para obtener modelos estadísticos que relacionen las características físicas y mecánicas de las muestras. La sinterización fue evaluada por mediciones de la contracción lineal y la porosidad, mientras que las transformaciones de fase fueron estudiadas por ATD-TG, dilatometría y análisis de DRX. La microestructura fue estudiada por MEB.

Las porcelanas desarrolladas contienen entre un 5 y un 12 % de porosidad. El Modulo de Ruptura (MOR) se encuentra en 118 MPa, esto es un 100% por arriba de una pieza sin adiciones de pseudoboehmita. La temperatura optima de sinterización se encuentra entre 1150-1200°C, esto es unos 50 grados por debajo de las temperaturas convencionales de sinterización. El módulo de Young se incrementó 50% alcanzando 62 GPa.

ABSTRACT

The effect of pseudoboehmite additions on the sintering process, phase composition and properties of a porcelain stoneware body was investigated, using commercial raw materials and conventional methods of ceramic processing. An experimental design in three stages of the processing was applied: 1) The effect of raw materials content on the properties of clay–feldspar–quartz compositions was studied using the statistical design of mixture experiments, obtaining a starting formulation body; 2) Also, the statistical design was applied to obtain a mixture of different defloculants (sodium silicate, 811 Darvan and Darvan 7) to produce a stable and high solid content suspension, evaluating the best mixture with measurements of viscosity and using regression models. Finally, with the results obtained from the experimental design for raw materials and defloculants a factorial design 3^2 was applied to study the effect of different amounts (2, 5 and 10%) of pseudoboehmite addition and firing temperatures (1150, 1200 and 1250°C) on the phase composition, microstructure and properties of porcelain stoneware samples. The results of each one of the samples were used to calculate iteratively the coefficients of the regression equations in order to obtain statistical models that relate the physical and mechanical properties of the samples. The sintering was evaluated by the linear shrinkage and porosity, while phase transformation were studied by DTA-TG, dilatometry and XRD analysis. Microstructure were studied by SEM. The results revealed that all the samples contain between 5 and 12% of porosity. The MOR is of 118 MPa, this is an increment of 100% over a piece without additions of pseudoboehmite.

CONTENIDO

RESUMEN	I
ABSTRACT	II
GLOSARIO	VI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
ÍNDICE DE TABLAS.....	X
AGRADECIMIENTOS	XI
DEDICATORIAS.....	XII
INTRODUCCIÓN	1
JUSTIFICACIÓN.....	3
OBJETIVOS	4
OBJETIVO GENERAL	4
OBJETIVOS PARTICULARES	4
HIPOTESIS	5
CAPÍTULO I ANTECEDENTES	6
I.1 MATERIAS PRIMAS.....	7
I.1.1 Arcillas	8
I.1.2 Fundentes	9
I.1.3 Materiales inertes.....	9
I.2 PROCESAMIENTO COLOIDAL.....	9
I.2.1 Efecto de la superficie de las partículas	11
I.2.2 Repulsión electrostática.....	11
I.2.3 Estabilización estérica.....	12
I.2.4 Fuerzas electroestéricas.....	13
I.2.5 Defloculación y estabilidad de las suspensiones.....	13
I.3 REOLOGÍA EN SUSPENSIONES	15
I.3.1 Tipos de fluidos	17
I.4 SINTERIZACIÓN EN FASE LIQUIDA	23
I.4.1 Variables importantes.....	24
I.4.2 Sistemas de silicatos	24
I.4.3 Reacciones	25
I.5 PROPIEDADES MECÁNICA DE LAS PORCELANAS	28
I.5.1 Hipótesis de la mullita.....	28
I.5.2 Hipótesis de reforzamiento matricial.....	28
I.5.3 Hipótesis de reforzamiento por dispersión	29
I.5.4 Consideraciones complementarias sobre los mecanismos de reforzamiento.....	30
I.5.5 Efecto del Cuarzo y la Cristobalita en las propiedades mecánicas.....	30
I.6 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	31
I.6.1 Mullitización	31

I.6.1.1 Mullita en porcelanas	33
I.6.1.2 Mullita en Arcillas.	34
I.6.1.3 Mullita en Porcelana Stoneware.....	34
I.6.2 Procesamiento coloidal.....	35
I.6.3 Mejoramiento de propiedades mecánicas.....	37
CAPÍTULO II MATERIALES Y MÉTODOS.....	41
II.1 DESCRIPCIÓN DEL DIAGRAMA EXPERIMENTAL	41
II.2 MATERIAS PRIMAS	41
II.2.1 Selección	41
II.2.2 Caracterización	41
II.2.2.1 Análisis químico y mineralógico.....	41
II.2.2.2 Distribución de Tamaño de partícula.....	42
II.2.2.3 Área superficial específica	43
II.2.2.4 Potencial Zeta	43
II.3 DISEÑOS DE EXPERIMENTOS	43
II.3.1 Diseño de mezclas para las materias primas	43
II.3.1.1 Preparación de muestras de porcelana	45
II.3.1.2 Evaluación de las muestras sinterizadas	45
II.3.1.2.1 Propiedades físicas	45
II.3.1.2.2 Modulo de Young.....	45
II.3.2 Diseño de mezclas para los defloculantes.....	46
II.3.2.1 Preparación de barbotinas	47
II.3.2.2 Medición de la Viscosidad	47
II.3.3 Diseño experimental factorial fraccionario.....	48
II.3.3.1 Preparación de muestras.....	49
II.3.3.2 Caracterización	50
II.3.3.2.1 DRX	50
II.3.3.2.2 Propiedades físicas	50
II.3.3.2.3 Microestructura	50
II.3.3.2.4 Propiedades mecánicas	50
II.3.3.2.4.1 Microdureza Vicker's.....	50
II.3.3.2.4.2 Modulo de Elasticidad.....	51
II.3.3.2.4.3 Modulo de flexión	51
II.3.3.2.4.4 Tenacidad a la fractura.....	51
II.3.3.2.5 Propiedades físicas	52
II.3.3.2.6 Analisis térmicos	52
• Dilatometría	52
• Análisis termogravimétrico	52
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	53
III.1 CARACTERIZACIÓN MATERIAS PRIMAS	53
III.1.1 Rayos X.....	53
III.1.2 Distribución de tamaño de partícula.....	55
III.1.3 Área superficial específica	56
III.1.4 Potencial Z.....	56
III.2 DISEÑO EXPERIMENTAL 1: DISEÑO DE MEZCLAS PARA LAS MATERIAS PRIMAS.....	57
III.3 DISEÑO EXPERIMENTAL 2: ESTUDIO DE DEFLOCULANTES	61
III.3.1 Viscosidad aparente.....	61

<i>III.3.2 Curvas de flujo del diseño de mezclas de defloculantes.....</i>	<i>62</i>
<i>III.3.3 Análisis estadístico.....</i>	<i>65</i>
III.4 DISEÑO EXPERIMENTAL 3: ADICIONES DE PSEUDOBUEHMITA	72
<i>III.4.1 Determinación de fases por difracción de rayos X.....</i>	<i>72</i>
<i>III.4.2 Propiedades físicas.....</i>	<i>74</i>
<i>III.4.3 Microestructura</i>	<i>79</i>
<i>III.4.4 Propiedades mecánicas</i>	<i>85</i>
III.4.4.1 Tenacidad	85
III.4.4.2 Microdureza Vicker's	87
III.4.4.3 Modulo de ruptura (MOR).....	88
<i>III.4.5 Dilatometria.....</i>	<i>91</i>
<i>III.4.6 Termogravimetría y análisis térmico diferencial</i>	<i>94</i>
<i>III.4.7 Análisis estadístico.....</i>	<i>96</i>
CAPÍTULO IV CONCLUSIONES	102
CAPÍTULO V RECOMENDACIONES	105
BIBLIOGRAFÍA	106
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA	114

GLOSARIO

Arcilla de bola. Arcilla secundaria, comúnmente caracterizada por la presencia de material orgánico, alta plasticidad, amplio rango de vitrificación y un color oscuro cuando es sinterizado.

Colada de barbotinas. Es un proceso de filtración, en donde una suspensión, usualmente una suspensión a base de agua, es vertida en moldes de yeso, en donde la porosidad crea fuerzas capilares y remueve el líquido de la suspensión. Cuando el líquido es filtrado, las partículas de polvo son atraídas hacia las paredes de los moldes formando de esta manera un consolidado.

Cuarzo. Fase estable del SiO_2 a temperatura ambiente.

Feldespatos. Agregado mineral que contienen primordialmente como fases microclina, albita y/o anortita.

Fluido Newtoniano. Fluido que se caracteriza por cumplir la Ley de Newton, es decir, que existe una relación lineal entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación.

Fluido no-Newtoniano. Fluidos en los que la relación entre esfuerzo cortante y la velocidad de deformación no es lineal. Estos fluidos a su vez se diferencian en *dependientes* e *independientes del tiempo*.

Fluido Dilatante. Suspensiones en las que se produce un aumento de la viscosidad con la velocidad de deformación, es decir, un aumento del esfuerzo cortante con dicha velocidad.

Fluido pseudoplástico. Este tipo de fluidos se caracterizan por una disminución de su viscosidad, y de su esfuerzo cortante, con la velocidad de deformación.

Modulo de ruptura. Valor de la última carga aplicada a un material al momento de romperse. También es conocido como modulo de flexión.

Pseudoboehmita. Hidróxido de aluminio con composición química $\text{Al}_4\text{O}_3(\text{OH})_6$.

Proceso UG. Proceso relacionado con la de desulfuración alcalina de compuestos básicos.

Reopectico. Se caracterizan por tener un comportamiento contrario a los tixotrópicos, es decir, que su viscosidad aumenta con el tiempo y con la velocidad de deformación aplicada y presentan una histéresis inversa.

Tixotrópico. Los fluidos tixotrópicos se caracterizan por un cambio de su estructura interna al aplicar un esfuerzo. Esto produce la rotura de las largas cadenas que forman sus moléculas.

Dichos fluidos, una vez aplicado un estado de cizallamiento (esfuerzo cortante), sólo pueden recuperar su viscosidad inicial tras un tiempo de reposo. La viscosidad va disminuyendo al aplicar una fuerza y acto seguido vuelve a aumentar al cesar dicha fuerza debido a la reconstrucción de sus estructuras y al retraso que se produce para adaptarse al cambio.

Viscosidad. Fuerza por unidad de área necesaria para alcanzar una deformación dada de un líquido.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1	Porción del diagrama de fase de $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$	7
Figura I.2	Figura I.3 Arreglo atómico de una celda unitaria de caolinita	8
Figura I.4	Ilustración esquemática del conformado del surfactante sobre una superficie idea de un cerámico: (A) homopolímero; (B) copolímero dibloque; (C) copolímero combinado y (D) funcional	13
Figura I.5	Diagrama de la relación entre energía potencial y separación de las partículas	15
Figura I.6	Detalle del movimiento de un fluido	17
Figura I.7	Tipos de comportamiento reológico exhibido en dispersiones coloidales: (a) Fluido Newtoniano; (b) fluidos pseudoplástico; (c) fluido dilatante; (d) Bingham y (e) fluido plástico.....	19
Figura I.8	Representación de las varillas desorientadas dentro del fluido, habiendo aplicado una fuerza sobre la placa superior.	20
Figura I.9	Los filamentos se van desenredando conforme aumenta la velocidad debido al movimiento de la placa superior.	20
Figura I.10	Curvas de fluidez y de viscosidad de un fluido tixotropía (hay histéresis)	22
Figura I.11	Curva de comportamiento reopéctico (hay histéresis).	22
Figura I.12	Resumen conceptual de las interacciones y comportamiento de sinterización en función de las interacciones de solubilidad durante la sinterización en fase líquida. .	23
Figura I.13	Diagrama esquemático de las etapas de una sinterización en fase líquida.	24
Figura I.14	Isoterma del diagrama $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ a $1200^{\circ}C$	25
Figura I.15	Microestructura de una porcelana comercial, impresa de Iqbal y Lee.	33
Figura I.16	Estructura cristalina de la caolinita.	36
Figura II.1	Diagrama general de desarrollo metodológico del procesamiento de porcelana semivítrea con adiciones de pseudoboehmita	42
Figura II.2	Esquema general de la unidad Zeta-Meter 3.0+	43
Figura II.3	Ubicación de las composiciones estudiadas dentro del diagrama de fases $Al_2O_3-SiO_2-K_2O$	44
Figura II.4	Diseño de mezclas defloculantes.....	46
Figura II.5	Esquema para determinar las propiedades reológicas de la suspensión.....	48
Figura II.6	Diagrama del diseño experimental empleado.....	49
Figura III.1	Patrones de difracción de rayos X para cada una de las materias primas	54
Figura III.2	Distribución del tamaño de partícula de las materias primas.....	55
Figura III.3	Potencial Z vs pH para cada una de las materias primas.....	57
Figura III.5	Gráfica de superficie para la densidad volumétrica	59
Figura III.7	Valor óptimo de defloculante adicionado a la suspensión de (a) silicato de sodio, (b) polimetacrilato de sodio y (c) poliacrilato de sodio.	62
Figura III.8	Curvas de flujo de suspensiones precursoras de porcelana con adiciones unitarias de defloculantes (a) polimetacrilato de sodio, (b) poliacrilato de sodio y (c) silicato de sodio.	63

Figura III.9	Curvas de flujo de suspensiones precursoras de porcelana con adiciones binarias de defloculantes de acuerdo al diseño de experimentos.....	64
Figura III.10	Curvas de flujo de suspensiones precursoras de porcelana con adiciones ternarias de defloculantes de acuerdo al diseño de experimentos.....	65
Figura III.11	Factores estadísticamente significativos para la viscosidad con intervalo de confianza del 95%	66
Figura III.12	Gráfica de superficie para la viscosidad	67
Figura III.13	Factores estadísticamente significativos para la sedimentación con intervalo de confianza del 95%	68
Figura III.14	Gráfica de superficie para la sedimentación	68
Figura III.18	Difractogramas de las porcelanas conteniendo (a)2% de PB, (b)5% de PB y (c)10% de PB y sinterizadas a 1150, 1200 y 1250°C.	73
Figura III.19	Variación de fases cristalinas en función de las variables independientes (a) Fase Mullita, (b) Cuarzo y (c) Relación Cuarzo:Mullita.	73
Figura III.20	Comportamiento de densificación y encogimiento de las porcelanas de acuerdo a la temperatura con (a) 2% de PB, (b) 5% de PB y (c) 10% de PB.....	75
Figura III.21	Imágenes de MEB de superficies pulidas de porcelana tipo stoneware sinterizadas a 1150°C con (a-b) 2% de PB, (c-d) 5% de PB y (e-f) 10% de PB.....	76
Figura III.22	Imágenes de MEB de superficies pulidas de porcelana tipo stoneware sinterizadas a 1200°C con (a-b) 2% de PB, (c-d) 5% de PB y (e-f) 10% de PB.....	77
Figura III.23	Imágenes de MEB de superficies pulidas de porcelana tipo stoneware sinterizadas a 1250°C con (a-b) 2% de PB, (c-d) 5% de PB y (e-f) 10% de PB.....	78
Figura III.24	MEB/imágenes de electrones secundarios de muestras conteniendo 2% of PB sinterizadas a (a)1150°C, (b) 1200°C y (c) 1250°C.	80
Figura III.25	MEB/imágenes de electrones secundarios de muestras conteniendo 5% of PB sinterizadas a (a)1150°C, (b) 1200°C y (c) 1250°C.	80
Figura III.26	MEB/imágenes de electrones secundarios de muestras conteniendo 10% of PB sinterizadas a (a)1150°C, (b) 1200°C y (c) 1250°C.	81
Figura III.27	Imágenes de electrones secundarios de secciones fracturadas de muestras sinterizadas a 1150°C conteniendo (a-b) 2% de PB, (c-d) 5% PB y (e-f) 10% PB.	82
Figura III.28	Imágenes de electrones secundarios de secciones fracturadas de muestras sinterizadas a 1200°C conteniendo (a-b) 2% de PB, (c-d) 5% PB y (e-f) 10% PB.	83
Figura III.29	Imágenes de electrones secundarios de secciones fracturadas de muestras sinterizadas a 1250°C conteniendo (a-b) 2% de PB, (c-d) 5% PB y (e-f) 10% PB.	84
Figura III.31	Fracturas por indentación de muestras con 2% de PB sinterizadas (a) 1200°C y (b) 1250°C.....	86
Figura III.32	Fracturas por indentación de muestras con 5% de PB sinterizadas (a) 1150°C, (b) 1200°C y (c) 1250°C.	87
Figura III.33	Microdureza Vicker's en función de la carga aplicada a las muestras de porcelana con (a) 2% de PB, (b) 5% de PB, (c) 10% de PB y (d) dureza Vicker's en función de la composición y temperatura.....	88

Figura III.34	Comportamiento del MOR y módulo de Young de acuerdo a las adiciones de PB a (a) 1200°C y (b)1250°C.	88
Figura III.35	Comportamiento del MOR y módulo de Young en función de la temperatura con adiciones de PB (a) 2%, (b) 5% y (c) 10%	89
Figura III.36	Curvas dilatómetricas de una porcelana tipo stoneware con diferentes adiciones de pseudoboehmita.....	92
Figura III.37	Derivadas de las curvas dilatómetricas (a) 0% PB, (b) 2% PB, (c) 5% PB y(d) 10% PB. 93	
Figura III.38	Curvas de TG-DTG para cada una de las mezclas de porcelana con diferentes adiciones de PB.....	94
Figura III.40	Diagrama de bloques de la evolución de fases de una porcelana triaxial con adiciones de pseudoboehmita de acuerdo a los resultados obtenidos mediante DRX, DTA, DTG-TG, dilatómetria y MEB.....	95
Figura III.41	Gráfica de superficie de la densidad real en relación con las variables independientes.....	96
Figura III.42	Gráfica de superficie de la porosidad en relación con las variables independientes (a) cuantificada por el principio de Arquimides y (b) determinada por secciones pulidas por medio de imágenes de MEB.....	97
Figura III.43	Gráfica de superficie del módulo de Young en relación con las variables independientes.....	99
Figura III.44	Gráfica de superficie del MOR en relación con las variables independientes	100

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla II.1	Matriz de diseño de mezclas de las materias primas	45
Tabla II.2	Matriz de diseño de mezclas defloculantes.....	46
Tabla II.3	Valores para cada uno de los niveles de los factores en estudio.....	49
Tabla II.4	Condiciones experimentales de acuerdo al arreglo factorial 3^2	49
Tabla II.5	Ecuaciones seleccionadas para la medición del K_{IC} mediante indentación Vicker's.....	51
Tabla III.1	Análisis químico y propiedades físicas de materias primas.....	53
Tabla III.2	Comparación del área superficial específica de los diferentes componentes que conforman la mezcla de porcelana.....	56
Tabla III.3	Valores medidos para cada una de las mezclas.....	57
Tabla III.4	Coeficientes y análisis de variables significativas para la densidad volumétrica	58
Tabla III.5	Coeficientes y análisis de variables significativas para el módulo de Young.....	60
Tabla III.6	Coeficientes y análisis de variables significativas para la viscosidad.....	65
Tabla III.7	Coeficientes y análisis de variables significativas para la Sedimentación	67
Tabla III.8	Coeficientes y análisis de variables significativas para la densidad en verde	69
Tabla III.9	Coeficientes y análisis de variables significativas para la densidad Volumétrica	70
Tabla III.10	Coeficientes y análisis de variables significativas para el módulo de Young.....	71
Tabla III.11	Análisis de varianza de las propiedades estudiadas.....	72
Tabla III.12	Ecuaciones de regresión obtenidas para las diferentes variables dependientes.....	72
Tabla III.13	Propiedades físicas de las muestras de porcelana	75
Tabla III.14	Tenacidad a la fractura de acuerdo a los modelos aplicados.....	85
Tabla III.15	Propiedades mecánicas de las muestras de porcelana de acuerdo a sus condiciones experimentales.	90
Tabla III.16	Coeficientes y análisis de varianza teniendo como variable la densidad real.....	96
Tabla III.17	Coeficientes y análisis de varianza teniendo como variable la Porosidad	97
Tabla III.18	Coeficientes y análisis de varianza teniendo como variable el módulo de Young	98
Tabla III.19	Coeficientes y análisis de varianza teniendo como variable el MOR	99
Tabla III.20	Coeficientes y análisis de varianza teniendo como variable el K_{IC}	101

AGRADECIMIENTOS

Está claro que las cosas que cuestan trabajo se valoran más y este trabajo que empezó como un sueño hace más de 10 años y que hoy culmina con la elaboración de este documento, es un reflejo de ello.

Evidentemente asumo absolutamente la responsabilidad de todo lo que aparece asentado en este documento; sin embargo, considero que sería un acto de ingratitud no reconocer la dedicación, el compromiso y el cariño de muchas personas que contribuyeron para que este esfuerzo se hiciera realidad.

En primer lugar quiero agradecer a mi asesora la Dra. Sandra Bribiesca Vázquez, quien creyó plenamente en el proyecto desde un inicio y me dio plena libertad durante todo el proceso de investigación, permitiendo que se alcanzaran los resultados que aquí se muestran.

Mi agradecimiento al Dr. Juan Zarate Medina por sus consejos y aportaciones que enriquecieron el presente trabajo. Al Dr. Juan Serrato quien siempre me motivó a esforzarme a expresarme y actuar con rigor científico, sus comentarios e intervenciones han sido y serán de gran ayuda. Al Dr. Ricardo Estrella y al Dr. Guillermo Carreon que también estuvieron presentes durante todo el proceso de la investigación e incidieron en mi forma de pensamiento y evolución educativa.

Mi agradecimiento y aprecio igualmente a la Dra. Ma. Eugenia Contreras García por haber invertido su valioso tiempo en la revisión del presente documento.

Mi gratitud a CONACYT por su apoyo económico durante esta investigación. Finalmente mi agradecimiento al IIM, Institución forjadora del conocimiento y con quien asumo el compromiso de enaltecer su imagen y prestigio con mi desempeño laboral.

DEDICATORIAS

A Dios nuestro señor, por haberme regalado el incomparable Don de la vida y por haber puesto en mi camino todos los elementos que me han permitido llegar hasta donde estoy hoy día, y quién estoy seguro me permitirá seguir desarrollándome para poder trascender más allá de mi muerte.

A mi padre, quien como parte de su legado dejo sembrada en mi mente y mi corazón la semilla del compromiso por ser cada día un mejor ser humano y que hoy da un fruto más en mi vida. Este esfuerzo también es tuyo. Te extraño.

A mi madre, a quien desde hace 31 años el destino le dio la responsabilidad de dirigir sola una familia, y para quién no encuentro las palabras que expresen todo el agradecimiento por su empeño en hacer de mi un hombre de bien. Este trabajo es parte del resultado de tu entrega y sabiduría. Gracias por ser mi Madre.

A mi hermano, con quien hombro con hombro hemos aceptado y compartido el esfuerzo de emprender el difícil compromiso de intentar transformar nuestra realidad en busca de un mundo mejor. Gracias por todos esos momentos de crecimiento y desarrollo juntos.

A mi esposa, quien se ha convertido en parte vital, logrando hacer más gratos los momentos de felicidad y menos pesados los momentos difíciles, gracias por permitirme estar a tu lado y juntos emprender el mas ambicioso proyecto de mi vida, el formar una familia feliz, te amo bb.

A mis hijos: Mabel Odile y Mael Omar, porque en sus sonrisas e inocencia encuentro un gran incentivo por esforzarme en cada etapa de mi vida por dar lo mejor de mí, pues en ellos veo un mundo lleno de esperanza. Los amo.

INTRODUCCIÓN

Las porcelanas son los materiales más importantes de la Industria Cerámica. Es muy común la denominación de porcelanas triaxiales debido a que su fórmula básica consiste de mezclas de arcillas, feldespato y cuarzo. La porcelana es un material cerámico parcialmente transparente y poco poroso y es considerado uno de los sistemas más complejos dentro de los materiales cerámicos en casi todos los aspectos de su proceso de manufactura: desde la selección de materias primas, procesamiento y formado, hasta las limitaciones cinéticas y complejidad de su microestructura y el desarrollo de sus fases durante el quemado.

Los principios de fabricación de la porcelana no han cambiado en los últimos 2000 años, sin embargo, se ha mostrado un gran avance en la tecnología con la cual es elaborada, las materias primas se pueden obtener con una mayor pureza y los hornos donde se sinterizan las piezas, tienen mejores controles de temperatura; dando con esto, un amplio rango de aplicación de las porcelanas que van desde aplicaciones eléctricas, porcelana dental, pisos y muros, loza sanitaria, vajillas etc. De esta manera, la connotación de la palabra porcelana sugiere una definición más apropiada en función a su estructura y tipo de producto en lugar de una definición de acuerdo a una composición en particular.

Las arcillas proporcionan plasticidad y resistencia en verde durante la etapa del formado y contribuyen a la formación de mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) durante el quemado. El cuarzo actúa como un material de relleno, en el que sus granos gruesos proporcionan resistencia al agrietamiento durante el secado y forman una red tipo esqueleto durante el quemado reduciendo la deformación pirolástica. La acción fundente de los feldespatos propicia la densificación por la presencia de una fase líquida reactiva que disuelve parcialmente al cuarzo y a la arcilla, lo que a su vez conduce a la formación de cristales de mullita acicular inmersos en la fase vítrea. De esta manera, la microestructura de una porcelana consiste de granos de cuarzo α dentro de una matriz compleja; los granos de cuarzo están rodeados de una solución amorfa rica en sílice mientras que la matriz puede contener residuos de arcilla con pequeños cristales de mullita primaria, residuos de feldespato y agujas de mullita secundaria rodeados de un vidrio silicoaluminoso. Por su parte, las porcelanas aluminosas contienen además granos de corindón y algunas veces cristales de mullita terciaria que se forma por precipitación en un vidrio rico en alúmina.

La creciente demanda de porcelanas con mejores características físico-mecánicas ha generado una gran cantidad de investigaciones en los últimos años sobre este aspecto. La mullita, fue la primera fase, a la que se le atribuyó la resistencia de la porcelana, al reforzar la fase vítrea mediante agujas interconectadas de mullita, sumergidas en el vidrio (hipótesis de la mullita). Otra hipótesis que surgió posteriormente fue la del cuarzo, el cual genera esfuerzos de compresión sobre la fase vítrea que lo rodea, representando esto otra alternativa para explicar el reforzamiento de la porcelana (hipótesis del pre-reforzamiento). Para obtener resistencias más

altas ha sido muy común el hacer adiciones de alúmina, reportándose aumentos importantes en la resistencia con cantidades superiores al 65%, lo que redundaría en un alto costo de producción además de que se eleva la temperatura de sinterización.

La mayoría de las porcelanas se obtienen mediante colada de barbotinas, proceso de formado cuyo problema recurrente es disminuir el contenido de humedad y la viscosidad y aumentar la fluidez de la barbotina (suspensión). Cuando se adicionan los polvos de las materias primas cerámicas al agua, para formar las suspensiones, la presencia de fuerzas de atracción de Van der Waals hace que las partículas se aglomeren y formen agregados que tienden a sedimentar y/o hacen que la suspensión presente una viscosidad muy alta, dificultando el proceso de la colada en los moldes. Lo anterior, hace que se requieran dispersantes y condiciones eficientes para obtener componentes con altas densidades en verde que faciliten la extracción de la pieza del molde y la maquinabilidad en verde.

En el presente trabajo se pretende desarrollar una porcelana tipo stoneware -que presente mejores características físico-mecánicas que una porcelana estándar- haciendo adiciones de pseudoboehmita, que es un hidróxido de aluminio, y fuente de alúmina con tamaño de partícula nanométrico. Se van a utilizar herramientas estadísticas que faciliten la interpretación y correlación entre múltiples variables en etapas críticas del procesamiento, como son mezcla de materias primas, mezclas de defloculantes para estabilizar las suspensiones y efecto del % de adición de PB además de la temperatura de quemado; tomando la microestructura y las propiedades físico-mecánicas, como parámetros de referencia.

JUSTIFICACIÓN

Desde la perspectiva económica la industria cerámica a nivel internacional se situó aproximadamente en 100 mil millones de dólares (mmd) en 1992 y se estimó en 200 mil mmd para el 2000. De este mercado, el de los cerámicos tradicionales representa actualmente el 87% y sólo el 13% corresponde a los cerámicos avanzados.

En el ámbito académico, la situación de los materiales cerámicos es realmente preocupante. La escasez de recursos humanos, de programas de formación especializada y de apoyos específicos, no refleja la importancia del campo. En particular, los únicos apoyos públicos a la investigación y el desarrollo de los materiales cerámicos en el país corresponden a los otorgados por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por intermedio de la Dirección Adjunta de Investigación Científica. Estos apoyos, aunque muy importantes, resultan claramente insuficientes ya que, por ejemplo, un análisis de los proyectos relacionados con cerámicos apoyados en 1996 y 1997 (1), permite concluir que estamos dedicando aproximadamente un mdd por año para desarrollar un campo cuyo mercado internacional representa 200 mmd.

Respecto a la deficiencia en recursos humanos, una búsqueda en varias fuentes de información arroja resultados críticos, pues aproximadamente 60 investigadores en una decena de instituciones, cinco programas de doctorado, cinco de maestría y cero de licenciatura constituye el capital humano y los esquemas de capacitación en materiales cerámicos. Es claro que, aunque de calidad, ese número es altamente insuficiente.

Existen actualmente algunos esfuerzos dispersos de diferentes grupos nacionales en el campo de los cerámicos, mismos que deberán ser coordinados para generar la optimización de las capacidades humanas y de la infraestructura en equipamiento científico con que ya se cuenta. Complementar esta infraestructura no requiere ya de inversiones muy elevadas, siempre y cuando se tenga suficiente capacidad de convocatoria para integrar grupos que aborden problemas de investigación y desarrollo tecnológico de manera conjunta.

En este contexto, resulta impostergable acelerar el desarrollo del campo de los materiales cerámicos, en particular para disminuir la amenaza que representa para nuestra industria la potencial incursión de las compañías extranjeras de cerámica tradicional y la agresiva política asiática de precios.

Este incremento de producción en dichos materiales cerámicos y la alta competencia con industrias extranjeras muestran la necesidad de mejorar la calidad que se refleja, principalmente, en las propiedades mecánicas de los productos finales, más sin embargo a pesar del importante desarrollo comercial que han tenido este tipo de materiales, no se ha continuado realizando investigación en este campo en los últimos años, dejando oportunidades significativas para la investigación y estudio, principalmente en dos áreas: en la evolución de la microestructura, las fases y en el desarrollo y mejoramiento de las propiedades mecánicas.

OBJETIVOS

Objetivo General

- Desarrollar stoneware de alta resistencia mecánica incorporando materiales no convencionales a temperaturas menores a las industrialmente utilizadas.

Objetivos Particulares

- Estudiar la reología y determinar los valores óptimos de sólidos y concentración de electrolitos para la tecnología de colado de suspensiones de la porcelana.
- Determinar los factores que influyen en el desarrollo de un crecimiento óptimo de la fase mullita dentro de la porcelana.
- Correlacionar las propiedades mecánicas con la microestructura y el comportamiento micromecánico de la porcelana.
- Determinar las condiciones con las que se obtienen las mejores propiedades mecánicas y hacer un comparativo con una pasta de uso industrial.
- Obtener una formulación que posibilite la producción de stoneware con mayor resistencia mecánica.

HIPOTESIS

La mullitización ha sido estudiada por décadas en un gran número de sistemas, siendo ésta una reacción compleja que sigue aún sin comprenderse en su totalidad, dado que sus características (temperatura de reacción, composición y estructura de mullita sintética, mecanismos de formación, etc) dependen de un gran número de factores y algunos de esos factores nunca son los mismos como es el caso de las materias primas.

La fuerza de enlace presente en un cristal de alumina es mucho mayor que la de uno de silica, también se sabe que la fuerza de enlace de un material cristalino es mucho mayor a la de uno no cristalino o material vítreo, por lo que una manera de mejorar las propiedades mecánicas de una porcelana es incrementando la cantidad de material cristalino a expensas del material vítreo. La formación de cristales de mullita en forma de finas agujas, creciendo en todas las direcciones dentro de la matriz vítrea va a permitir que dichos cristales sirvan de refuerzo y cuando una fractura se propague, ésta requiera de demasiada energía para romper los cristales de mullita. El hábito acicular de la mullita es una consecuencia de la estructura atómica del compuesto, el cual tiene una simetría ortorrómbica. La estructura consiste en cadenas de grupos octaedrales de oxígeno rodeados por átomos de aluminio, dichas cadenas están ligadas por átomos de silicio y aluminio con una coordinación tetraedral.

La distribución aleatoria de iones de Si^{4+} y Al^{3+} en posiciones tetraédricas, con un apropiado ajuste de átomos de oxígeno, permite que el rango de composiciones de Si-Al tenga una relación de 2:1 y 3:2. Los espaciamentos interatómicos de un cristal ortorrómbico de mullita son: $a = 7.55\text{\AA}$; $b = 7.69\text{\AA}$; $c = 2.88\text{\AA}$, la longitud más corta de la dirección c resulta en una alta energía de cristalización y un crecimiento preferencial sobre ese eje, originando por lo tanto agujas muy fuertes. Sin embargo, para que ese crecimiento preferencial sobre ese eje se dé, se necesita que la alumina esté en contacto con una fase líquida, la fase líquida resultante de la fusión de los feldespatos, de esta manera la alumina que esté presente en el sistema reaccionará con la fase líquida para formar así las agujas de mullita y una fase residual de vidrio. De esta forma el agregar pseudoboehmita ($\text{Al}_4\text{O}_3(\text{OH})_6$) de tamaño nanométrico servirá de semillado con la finalidad de facilitar la formación de fase mullita secundaria a temperaturas menores a 1250°C , que es la temperatura industrialmente empleada.

Dentro de la industria cerámica la colada de barbotinas es la técnica de procesamiento usualmente empleada, para ello se requiere estabilizar la suspensión con defloculantes comúnmente llamada estabilización electrostática o electroestérica, pero debido a la gran cantidad de impurezas propias de los materiales de partida para la fabricación de las porcelanas dichos defloculantes no llegan a estabilizar las suspensiones de manera adecuada, por lo que en este trabajo se realizaron mezclas de defloculantes (de estabilización electrostática y electroestérica) los cuales dispersarán y estabilizarán las suspensiones más eficientemente, debido a un efecto sinérgico originado por la hidrólisis del silicato de sodio y, por lo tanto, la modificación del pH de la suspensión y la estabilización coloidal proporcionada por los polielectrolitos aniónicos mediante mecanismos electrostáticos.

Capítulo I Antecedentes

La porcelana tipo stoneware es definida como un material cerámico blanco (whiteware) impermeable de alta dureza y densidad. El concepto de porcelana tipo stoneware dentro del sector cerámico comenzó a inicios de los 80s debido a que presenta mejores propiedades mecánicas que las porcelanas convencionales aunadas a una mejor apariencia estética, lo que ha hecho que la Industria cerámica progresivamente haya dirigido su producción hacia este tipo de porcelana (2). Un material cerámico blanco (whiteware) es definido como: “una pieza sinterizada, vidriada o sin vidriar, comúnmente de color blanco y de textura muy fina.” (3). Los materiales cerámicos blancos son generalmente productos vitrificados derivados de mezclas de arcilla, arena silica y feldespato, después de haberse tratados térmicamente en el rango de 1150-1300°C (4). El objetivo primordial de cada uno de estos tres elementos se describe brevemente a continuación: (5)(6) la arcilla le brinda al cuerpo cerámico la cohesión necesaria durante el secado y la plasticidad durante el formado, el cuarzo es un material de relleno semi-inerte el cual minimiza el encogimiento y asegura la estabilidad durante la sinterización; el feldespato genera casi en su totalidad la parte esencial de fase líquida que permite la densificación y la vitrificación a baja temperatura. (7) Después de la sinterización, las fases con mayor presencia en este tipo de cuerpos cerámicos son la mullita y el vidrio, aunque también llega a estar presente una pequeña fracción de silica sin reaccionar, normalmente en la forma de α -cuarzo y, en menores cantidades la porosidad. La microestructura de los cuerpos cerámicos blancos está caracterizada por remanentes de partículas de los polvos con los que se inició para la formulación, denominados “residuos”. Los “residuos” de caolinita contienen nanocristales de mullita primaria formados por la descomposición del caolin, los residuos feldespáticos están tipificados por la presencia claramente desarrollada de cristales de mullita secundaria, cristalizada por los líquidos de menor viscosidad formados por la fusión de los fundentes. Los residuos de caolinita y feldespato son claramente identificados por su tamaño y la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Las composiciones de varios tipos de porcelanas están representadas gráficamente en una porción del diagrama de fases $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ que aparece en la figura 1.1.

La porcelana fue nombrada así, gracias a Marco Polo, quien se refirió a ella como Porcellana; cuando la vio por primera vez en China. Los chinos, conocen a la porcelana con el nombre de tzu y se refieren a un material que al ser golpeado emite una sonoridad específica tipo metálica. Las primeras evidencias que se tienen sobre la elaboración de la porcelana China son durante la dinastía Han (206 A.C -220 D.C.), sin embargo, las primeras referencias escritas proceden de la época de la dinastía T'ang (618-907 D.C.) cuando se menciona un falso jade.

El descubrimiento de la manufactura de la verdadera porcelana, esto es, porcelana cocida a alta temperatura a la manera China, conocida a veces como pasta dura, se hizo por primera vez en Europa a comienzos del siglo XVIII, este descubrimiento fue por Johann Friedrich Bottger un químico alemán, en 1709.

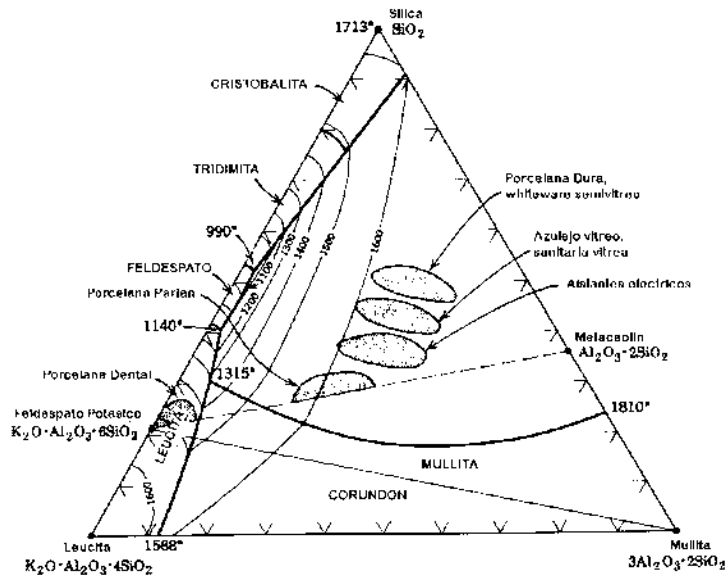


Figura I.1 Porción del diagrama de fase de $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$. (8)

Los principios de fabricación de la porcelana no han cambiado en los últimos 2000 años, sin embargo, ha habido un avance en la tecnología con la cual es elaborada, desde las materias primas que se pueden obtener con una mayor pureza hasta los hornos donde se sinterizan las piezas, los cuales tienen mejores controles de temperatura, dando con este un amplio rango de aplicación de las porcelanas que va desde aplicaciones eléctricas hasta para aplicaciones utilitarias como en el caso de vajillas, así que, la connotación de la palabra porcelana sugiere una definición más apropiada en función a su estructura y tipo de producto en lugar de una definición de acuerdo a una composición en particular.

I.1 Materias primas

Los principales óxidos constituyentes de una pasta cerámica típica para la producción de porcelana, son SiO_2 y Al_2O_3 y en menor proporción los óxidos CaO , MgO , Na_2O , K_2O y ZrO_2 . Para proporcionar éstos compuestos las materias primas son seleccionadas a partir de minerales plásticos y no plásticos. Como se mencionó anteriormente las porcelanas tipo stoneware se producen convencionalmente a partir de arcilla, feldespato y cuarzo; sin embargo también pueden ser adicionadas pequeñas cantidades de otros minerales siendo los más comunes el corindón (Al_2O_3) y/o el circón ($ZrSiO_4$) los cuales además de aumentar la resistencia mecánica estabilizan ciertos colores. Dado que comúnmente las porcelanas se producen a partir de tres materias primas primordialmente: arcillas, cuarzo y feldespato, éstos materiales también son conocidos como cerámicas triaxiales, a los cuales nos referiremos a continuación.

I.1.1 Arcillas

En la industria cerámica el término de arcilla se refiere a un material que provee plasticidad y resistencia en verde durante el conformado dentro de la producción de la porcelana y que contribuye sustancialmente al color de la pieza una vez que ya se ha sinterizado.

La caolinita, es el mineral más común dentro de las arcillas, es una hoja de silicatos 1:1, compuesta por una capa de $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ y una capa de $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$, como se ilustra esquemáticamente en la figura 1.2.

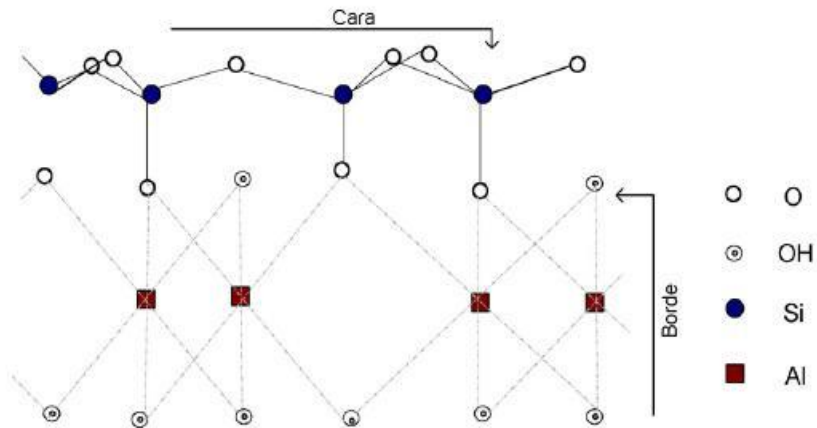
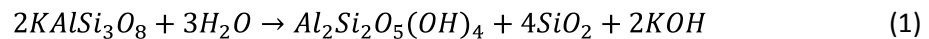


Figura 1.3 Arreglo atómico de una celda unitaria de caolinita (9).

Teóricamente la fórmula química de la caolinita es $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (usualmente expresada como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Los minerales de arcillas son formados por la descomposición de rocas feldespáticas por medio de un proceso geológico; la secuencia de reacción usando un feldespato potásico podría escribirse de la siguiente manera:



Si el potasio no es removido apropiadamente durante el intemperismo por medio del agua, ocasionará que se forme illita (2:1 hojas de silicatos) en lugar de caolinita.

Otro tipo de arcilla de vital importancia dentro de la industria cerámica es la denominada arcilla de bola; las diferencias mineralógicas y químicas entre el caolín y las arcillas de bola son casi nulas ambas tienen caolinita, cuarzo y hierro como impurezas mayores y titanio como impureza menor. El cuarzo es removido por vía húmeda para los caolines mientras que para las arcillas de bola generalmente no es removido. Las arcillas de bola poseen mayor plasticidad debido a que poseen tamaños de partículas más finos. El término de arcilla de bola es derivado del método de explotación dentro de las minas dado que, al momento de ser extraído, se forman grandes bolas de arcilla. Otra diferencia importante entre el caolín y la arcilla de bola es la gran cantidad de compuestos biológicos y material orgánico que contiene la arcilla de bola, de ahí su color más oscuro.

La estructura de las arcillas en forma de hojas, las hace completamente diferentes a cualquier otro polvo cerámico. La morfología en forma de placa de una partícula de arcilla es la principal

responsable de su alta área específica (18-30 m²/g). Ésta alta área específica, aunada con su habito en forma de placa, se cree que es la responsable de la plasticidad dentro de los sistemas arcilla-agua.

I.1.2 Fundentes

Históricamente, los feldespatos potásicos (microclina y ortoclasa) han sido los fundentes comúnmente utilizados en las porcelanas (8) (10). Los feldespatos potásicos raramente se encuentran completamente puros, contienen albita (feldespato potásico) y anortita (feldespato cálcico). La nefelina sienita ha reemplazado al feldespato potásico dado que reduce la temperatura de sinterización e incrementa los álcalis en la fase vítrea (11). La nefelina sienita está compuesta por los minerales nefelina, albita y microclina y posee una relación álcali:silica mas alta que los feldespatos potásicos (4:9). (12)

I.1.3 Materiales inertes

Los materiales inertes, son por lo general, la parte gruesa en cuanto a granulometría de un cuerpo cerámico tienen varias funciones importantes dentro de éstos. El tamaño de partícula más grande provee la resistencia a las fisuras durante la etapa del secado y conforma el esqueleto durante la sinterización mitigando de cierta forma la deformación pirolástica. El cuarzo es el material más usado como inerte dentro de la industria cerámica y es de vital importancia dentro de la evolución microestructural de las porcelanas por la disolución de la silica dentro del vidrio formado por el feldespato. El tamaño de las partículas de cuarzo son de vital importancia dentro de la producción de las porcelanas comerciales actuales, en donde comúnmente se utiliza arenas con una granulometría menor a 63 µm, dado que el uso de tamaños mayores del cuarzo ocasiona el empobrecimiento de las propiedades mecánicas debido a la transformación desplazativa del cuarzo β a α a 573°C durante el enfriamiento.

La alúmina calcinada también es una materia prima utilizada como material inerte en lugar del cuarzo con la finalidad de evitar la inversión de β a α - cuarzo y además de que tiende a mejorar las propiedades mecánicas de los cuerpos cerámicos. La velocidad de disolución de la alúmina es sustancialmente menor a la del cuarzo, pero su costo más elevado es la principal desventaja en comparación al cuarzo.

Los fundentes y los materiales inertes son también denominados no plásticos, éstos materiales no plásticos tienen un tamaño de partícula más grande que las arcillas y por lo tanto proveen el esqueleto o la estructura del cuerpo cerámico, además de reducir significativamente la viscosidad de la suspensión.

I.2 Procesamiento coloidal

En los años 80 el procesamiento cerámico experimentó un tremendo auge como consecuencia de la reivindicación de ciertos investigadores (13) (14) de darle una perspectiva científica que

complementara la ingenieril que tenía hasta entonces. Esto hizo comprender la importancia de los sistemas particulados y de sus propiedades fisicoquímicas, lo que permitió la implantación de otras ciencias en el estudio de los materiales cerámicos.

Un caso significativo de incorporación de otras ciencias al procesamiento lo constituye la ciencia de superficies y coloides. La implantación de una sistemática científica, más preocupada por el entendimiento de los procesos fisicoquímicos involucrados en el proceso y el control de los mecanismos de estabilidad de las suspensiones, fue desplazando a los métodos tradicionales de prueba y error. De esta forma, se popularizó el término procesamiento coloidal para referirse a las técnicas de conformado que hacían uso de suspensiones. Mediante el control de las fuerzas de interacción desarrolladas entre las partículas en suspensión, se ha logrado mejorar notablemente la uniformidad del producto sinterizado y, por tanto, sus propiedades de comportamiento (15) (16). El control de la estabilidad y homogeneidad de una suspensión para su posterior conformado ha sido posible gracias a la incorporación de otra ciencia, en este caso la reología. El desarrollo actual de nuevos modos de operación más precisos, como son los de esfuerzo controlado o las medidas en oscilación forzada, han permitido conocer mucho mejor las características de flujo de la suspensión en distintas condiciones, así como el alcance de las fuerzas de interacción entre partículas en las propiedades de flujo (17) (9) (18) (19).

En todos los procesos coloidales de conformado se parte de un denominador común: una suspensión estable y homogénea, cuya preparación exige el conocimiento previo de las distintas fuerzas de interacción que se pueden originar en el seno de la misma. Una suspensión no puede considerarse simplemente como un conjunto de dos partículas que interaccionan, sino la combinación de muchos cuerpos que pueden interaccionar.

Esto dificulta aún más el conocimiento de la química coloidal de suspensiones concentradas. Además de las posibles interacciones entre partículas, existen también interacciones partícula disolvente y disolvente-disolvente. Estas interacciones, poco consideradas tradicionalmente, han permitido en los últimos años el desarrollo de nuevos métodos de conformado basados en las interacciones de corto alcance.

El mayor problema a la hora de preparar una suspensión concentrada es mantener las partículas dispersas en el seno del líquido debido a la tendencia a unirse entre sí mediante fuerzas de tipo London-Van der Waals, que se originan como consecuencia de la formación de dipolos instantáneos a partir de fluctuaciones en la distribución de carga electrónica. Estas fuerzas de atracción están siempre presentes y son excepcionalmente intensas a distancias de separación entre partículas cercanas a las de contacto.

La estabilidad de una suspensión solo se logra cuando se desarrollan fuerzas de repulsión que dominan sobre las de atracción. Esto se puede conseguir de varias formas. El caso más sencillo es el postulado por la teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO), según la cual el potencial total de interacción viene dado por la suma directa del potencial de atracción de London y del potencial de repulsión electrostático.

Este último es el que se desarrolla como consecuencia de la interacción entre las dobles capas que se forman alrededor de las partículas inmersas en un líquido polar. También se puede alcanzar una buena estabilidad mediante el mecanismo estérico, en el que la presencia de polímeros adsorbidos sobre la superficie de las partículas impide su coagulación. Si los polímeros adsorbidos

están cargados (polielectrolitos) se alcanza la estabilidad mediante un mecanismo electrostérico, en el que a distancias cortas los polímeros impiden el contacto, mientras que a distancias largas es la carga asociada a aquellos la que proporciona la estabilidad electrostática.

I.2.1 Efecto de la superficie de las partículas

Para suspensiones con un alto contenido en sólidos, la atracción partícula-partícula da lugar a la formación de aglomerados. En algunos casos, dichos aglomerados pueden actuar, esencialmente, como partículas esféricas rugosas y hacer que la viscosidad disminuya. En otros casos, especialmente para concentraciones de sólidos muy altas, los aglomerados pueden interaccionar unos con otros y hacer que la viscosidad aumente. El grado de aglomeración puede controlarse mediante la adición de aditivos.

La dispersión y floculación (aglomeración) de partículas cerámicas en un fluido está fuertemente influenciada por el valor de la carga eléctrica de la superficie de las partículas, los iones adsorbidos y la distribución de iones en el fluido adyacente a las partículas. Así, la estructura química y electrónica del sólido (partículas), el pH del fluido y la presencia de impurezas son parámetros críticos a tener en cuenta a la hora de preparar una suspensión para colada.

La operación de dispersión de una suspensión no se detiene con la obtención de un reparto uniforme de las partículas primarias en el medio, sino que es preciso asegurar en el sistema una cierta estabilidad en el tiempo y evitar la reaglomeración de las partículas por floculación. Cada partícula en el medio está sometida a interacciones que son de tres tipos principales (se desprecian las interacciones de hidratación, hidrófobas o de Born):

- 1.- Las fuerzas de London-Van der Waals que son atractivas y, por tanto, contribuyen pues a una refloculación.
- 2.- Las fuerzas electrostáticas, asociadas a las cargas de las partículas, que son repulsivas para un mismo tipo de partículas y participan en la estabilización del sistema.
- 3.- Interacciones de orden estérico, que son debidas a la adsorción de macromoléculas en la superficie de las partículas y que pueden ayudar a la estabilización del conjunto.

I.2.2 Repulsión electrostática

La repulsión electrostática incluye la formación de cargas del mismo signo sobre la superficie de las partículas. Como las cargas del mismo signo se repelen, las partículas se mantienen separadas por las fuerzas electrostáticas. Cuanto mayor sea el valor de la carga superficial, mayor será la fuerza de repulsión y, por tanto, mayor será el grado de dispersión de las partículas y menor la aglomeración. Las fuerzas electrostáticas dominan la separación entre partículas alrededor de 20 y 200 Å.

La carga en la superficie de las partículas está controlada por el valor del pH del líquido y por la adición de productos químicos que suministran cationes monovalentes (Na^+ , 4 NH^+ , Li^+), que son adsorbidos sobre la superficie de las partículas. Para la mayoría de los óxidos, la dispersión puede controlarse mediante el pH usando las propiedades polares del agua y las concentraciones de

iones de los ácidos o bases para lograr zonas cargadas alrededor de las partículas de tal manera que se repelan unas a otras.

Los materiales arcillosos también pueden dispersarse por repulsión electrostática. La caolinita ha sido estudiada ampliamente y es un buen ejemplo de ello. A un pH de 6 o más alto y con bajas concentraciones de cationes sodio y litio presentes, la caolinita se dispersa bien en agua. En esas condiciones, cada partícula tiene una ligera carga negativa y las partículas se repelen entre sí. Sin embargo, si existen sales de aluminio y hierro en concentraciones bajas ($\sim 10^{-5}$ molar), la carga neta de cada partícula disminuye y tiene lugar la floculación.

Ciertos compuestos orgánicos e inorgánicos, en bajas concentraciones (0.005 a 0.3 %), tienen un fuerte efecto dispersante de las suspensiones de caolinita. Algunos de ellos son: silicato de sodio, hexametáfosfato de sodio (calgon), oxalato de sodio, citrato de sodio y carbonato de sodio. La acción es un intercambio iónico con iones tales como el calcio y el aluminio, que previenen la formación de una carga superficial, y dejan sodio, lo que permite la aparición de una carga superficial negativa que causa la repulsión entre las partículas. La adición de, aproximadamente, un 0.1 % de silicato de sodio reduce la viscosidad por un factor de alrededor de 1000.

I.2.3 Estabilización estérica

Las interacciones de tipo estérico se deben a la adsorción de macromoléculas orgánicas sobre la superficie de las partículas de polvo cerámico, que interaccionan entre sí, y que pueden ayudar a estabilizar el conjunto. El resultado es la creación de una zona separadora alrededor de cada partícula.

Uno de los extremos de la cadena de la macromolécula se une a la superficie de la partícula y tiene una solubilidad limitada en el solvente. El otro extremo se extiende hacia fuera de la partícula y es soluble en el solvente. Dichas macromoléculas proporcionan una barrera mecánica que impide que las partículas se aproximen, con lo que se evita que las fuerzas atractivas de Van der Waals actúen eficazmente, ya que su valor disminuye rápidamente con la distancia de separación de las partículas. Se evita así la formación de aglomerados, ya que dos partículas en contacto por sus capas estéricas pueden separarse fácilmente por el efecto del movimiento browniano.

La conformación de las capas adsorbidas puede variar drásticamente dependiendo la calidad del solvente, la arquitectura molecular, número de grupos de anclaje, densidad de los sitios activos y la concentración del coloide en la suspensión. Por ejemplo, una ilustración esquemática de tales capas adsorbidas sobre una superficie ideal cerámica se muestran en la figura 1.3.

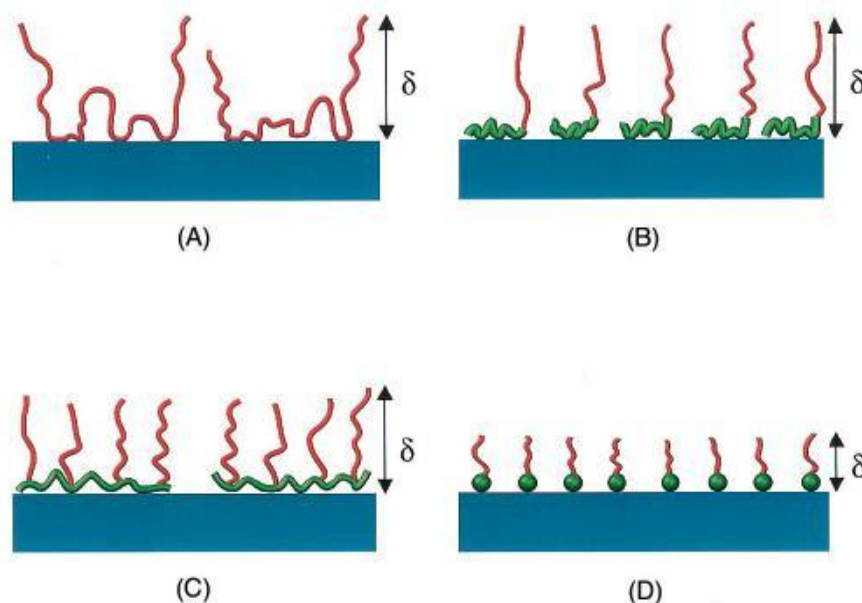


Figura 1.4 Ilustración esquemática del conformado del surfactante sobre una superficie idea de un cerámico: (A) homopolímero; (B) copolímero dibloque; (C) copolímero combinado y (D) funcional (20)

I.2.4 Fuerzas electroestéricas

Los polielectrolitos son ampliamente utilizados como aditivos los cuales imparten una estabilización electrostática y estérica a la dispersión coloidal (21). Tales sistemas son conocidos como estabilizantes electroestéricos. Los polielectrolitos contienen al menos un tipo de grupo ionizable, con arquitecturas moleculares del rango de los homopolímeros, como es el caso del polimetacrilato. La adsorción de los polielectrolitos es fuertemente influenciada por las propiedades físicas y químicas de la superficie del sólido (22). Por ejemplo, la adsorción es fuertemente favorecida cuando las especies de polielectrolitos y la superficie del coloide poseen carga opuesta (23).

I.2.5 Defloculación y estabilidad de las suspensiones

Todas las dispersiones, en un sentido estricto, son inestables debido a que el área interfacial tiende a disminuir. Esta agregación tiene lugar por las fuerzas atractivas de Van der Waals que operan entre los átomos de las distintas partículas. La estabilidad frente a la floculación o agregación de partículas es consecuencia de interacciones repulsivas entre las dobles capas eléctricas con la misma carga que rodean las partículas y la afinidad partícula-disolvente. Así, los polvos cerámicos puestos en suspensión en un líquido tienden a aglomerar se de forma espontánea a menos que se proceda a una adecuada defloculación bien mediante la creación de

una doble capa eléctrica que produzca una repulsión mutua o bien físicamente debido al impedimento estérico que produce la adsorción de moléculas en la superficie lo que previene el que las partículas se aproximen entre sí. La formación de capas cargadas eléctricamente puede estabilizar suspensiones en líquidos polares.

La interacción de dos partículas con idénticas dobles capas eléctricas ha sido estudiada por Derjaguin y Landau y por Verwey y Overbeek, y la combinación de sus teorías se conoce, hoy en día, como la teoría DLVO.

La fuerza motriz que causa la coagulación de las partículas es la siempre presente fuerza atractiva de Van der Waals, que es una función de la constante dieléctrica del medio líquido y de la masa y separación de las partículas y que viene dada por la ecuación:

$$F_A = \frac{aA}{24h^2} \quad \left(U_A = \frac{aA}{24h} \right) \quad (2)$$

Donde:

α = Diámetro de las partículas esféricas.

h = Separación entre la superficie de las dos partículas ($h \leq \alpha$)

A = Constante de atracción de Hamaker

La constante de Hamaker es una función de la composición y estructura molecular de las partículas y del medio existente entre ellas. Cuando las partículas están dispersadas en un líquido la constante de Hamaker viene dada por:

$$A = (\sqrt{A_2} - \sqrt{A_1})^2 \quad (3)$$

donde A_2 y A_1 son las constantes de Hamaker de las partículas y del medio en el cual están dispersas respectivamente. La constante de atracción de Hamaker es tanto más pequeña cuanto más similares sean las composiciones de las partículas y del medio dispersante.

La repulsión la proporciona la interacción entre las dos dobles capas eléctricas y depende del tamaño y forma de las partículas, la distancia h entre sus superficies, el espesor κ^{-1} de la doble capa eléctrica y la constante dieléctrica, ϵ_r , del medio líquido. Para dos partículas esféricas de diámetro α , la energía potencial repulsiva viene dada por la expresión:

$$U_R = \frac{\epsilon_r \alpha^2 \psi_0^2}{4(h+\alpha)} e^{-h/\kappa^{-1}} \quad (4)$$

cuando $\frac{\alpha}{\kappa^{-1}} \ll 1$, esto es, para partículas pequeñas con doble capa eléctrica relativamente grande.

De la expresión se deduce que la fuerza repulsiva aumenta cuando lo hace el valor del potencial eléctrico en la superficie de la partícula y el espesor de la doble capa eléctrica.

Para las situaciones en la que se cumpla que, $\frac{\alpha}{\kappa^{-1}} \gg 1$ la expresión que nos da la energía potencial repulsiva es la siguiente:

$$U_R = \frac{\epsilon_r \alpha \psi_0^2}{4} \ln \left[1 + e^{-h/\kappa^{-1}} \right] \quad (5)$$

La energía potencial total, U_T , es la suma algebraica de la energía potencial atractiva de Van der Waals, U_A , y de la energía potencia repulsiva, U_R , es decir:

$$U_T = U_R + U_A \quad (6)$$

La dependencia de U_T , U_A y U_R con la separación de las partículas se da en la figura 1.4. Para cada sistema existe un valor crítico del potencial zeta, ζ_c , y un intervalo de valores del espesor de la doble capa eléctrica, κ^{-1} , para los cuales la energía potencial repulsiva es superior a la energía

potencial atractiva, lo que produce una barrera energética que impide la coagulación. Para partículas planas de gran tamaño existe un mínimo de la energía potencial total cuando la separación es del orden del tamaño de las partículas. También existe un mínimo cuando la separación entre las partículas se aproxima a las dimensiones moleculares.

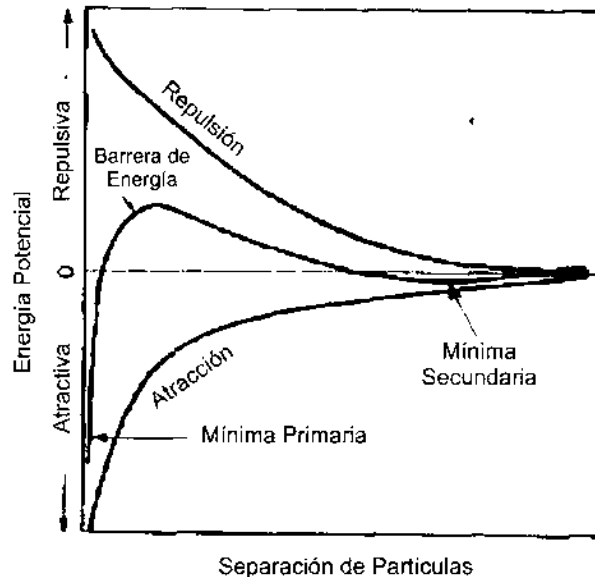


Figura 1.5 Diagrama de la relación entre energía potencial y separación de las partículas (9)

La energía cinética de las partículas coloidales debida al movimiento browniano es del orden de $10k_B T$ y a 20°C una barrera de repulsión correspondiente a un potencial zeta de, aproximadamente, 25 mV es necesaria con el fin de minimizar la coagulación por medio de la carga eléctrica. Una barrera de repulsión mayor u otro mecanismo de estabilidad es necesario para retardar la aglomeración durante los procesos de vertido o de mezclado los cuales producen una energía cinética mayor.

Un surfactante no iónico adsorbido con sus moléculas de agua asociadas o un polielectrolito adsorbido pueden estabilizar suspensiones a un potencial zeta aparente menor de 25 mV, debido a que la capa adsorbida puede provocar un impedimento estérico que impide la aproximación de las partículas. Si la energía potencial repulsiva debida a la carga eléctrica es U_{Re} y la de la estabilización estérica es U_{Rs} , entonces:

$$U_T = U_A + (U_{Re} + U_{Rs}) \quad (7)$$

Para partículas coloidales, U_A es relativamente pequeño y con un polielectrolito adsorbido, la distancia desde la superficie hidratada hasta el plano de deslizamiento puede ser más grande que si se usa para la defloculación un electrolito simple.

1.3 Reología en suspensiones

En 1678 Robert Hooke fue el primero que habló de la reología en su libro "Verdadera teoría de la Elasticidad". Dicha teoría se resumía en lo siguiente: "Si se dobla la tensión, se dobla la

deformación”. Nueve años después, Isaac Newton publicó en “Philosophiae Naturalis Principia Mathematica” una hipótesis asociada al estado simple de cizalladura (o corte): “La resistencia derivada de la falta de deslizamiento de las partes de un líquido es proporcional a la velocidad con que se separan unas de otras dentro de él”. Esta necesidad de deslizamiento es lo que ahora se denomina “Viscosidad”, sinónimo de fricción interna. Dicha viscosidad es una medida de la resistencia a fluir.

La fuerza por unidad de área que se requiere para el movimiento de un fluido se define como F/A y se denota como “ σ ” (tensión o esfuerzo de cizalla). Según Newton la tensión de cizalla o esfuerzo cortante es proporcional al gradiente de velocidad (du/dy), o también denominado como D . Si se duplica la fuerza, se duplica el gradiente de velocidad:

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} = \mu \cdot D \quad (8)$$

Esta fórmula se denomina *Ley de Newton* [2], que es aplicable actualmente aún para unos fluidos determinados (Newtonianos).

Hasta el siglo XIX fue que Navier y Stokes desarrollaron una teoría consistente que se nombró líquidos viscosos Newtonianos. Las ecuaciones que gobiernan tales fluidos fueron llamadas ecuaciones de Navier-Stokes.

También en el siglo XIX apareció la Ley de Hooke que fue de aplicación para el estudio de la reología de sustancias sólidas:

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (9)$$

Siendo:

σ : Esfuerzo cortante (Pa)

G : Módulo de rigidez (Pa).

γ : Deformación (%).

La fórmula nos dice que si se aplica una carga σ sobre un cuerpo sólido, éste va a sufrir una cierta deformación γ . El valor de dicha deformación se mantendrá hasta que cese el esfuerzo aplicado.

Hace 300 años los estudios relacionados con la Reología se reducían a aplicar la Ley de Newton para líquidos y la Ley de Hooke para sólidos. Fue a partir del siglo XIX cuando los científicos comenzaron a tener dudas acerca de la validez universal de estas leyes lineales.

En 1835 W. Weber llevó a cabo una serie de experimentos con gusanos de seda y vio que no eran perfectamente elásticos. Lo que observó fue que una carga longitudinal producía una extensión inmediata, seguida de un posterior alargamiento conforme transcurría el tiempo. Al eliminar la carga se producía una contracción inmediata, seguida de una contracción gradual de la longitud hasta llegar a la inicial. Estas características se asocian a la respuesta de un líquido.

En 1867 J.C Maxwell, en su artículo “Sobre la teoría dinámica de los gases”, incluido en la Enciclopedia Británica, propuso un modelo matemático para describir los fluidos que poseen propiedades elásticas, es decir, elementos asociados a la respuesta de un sólido:

$$\sigma = \beta \cdot \gamma \quad (10)$$

Donde β es un parámetro semejante al módulo de rigidez (Parámetro no-nulo). Tanto la conducta que observó Weber en sólidos como Maxwell en líquidos se denominó posteriormente “Viscoelasticidad”.

Después de Maxwell no se profundizó más en el estudio hasta la segunda década del siglo XX, apareciendo una serie de modelos lineales (flujo plástico y punto de fluidez) y no lineales de comportamiento.

A partir de la Segunda Guerra Mundial, la reología cobró mucha fuerza con la búsqueda de materiales viscoelásticos para lanzallamas. Aparecieron poco a poco modelos que asumieron que tanto el módulo de rigidez podían variar con la tensión aplicada. Además se observó que la viscosidad también dependía del tiempo (Tixotropía y Reopexia) y se profundizó en que los materiales reales pueden presentar comportamiento viscoso, elástico, o una combinación de ambos.

En 1945 M. Reiner definió el número de Deborah, D_e como:

$$D_e = \frac{\tau}{T} \quad (11)$$

En donde “ τ ” es el tiempo característico del material y “ T ” el tiempo característico del proceso de deformación. Si D_e era muy alto se consideraba al material como un sólido elástico, y si D_e era muy bajo se le consideraba como un líquido viscoso.

I.3.1 Tipos de fluidos

Un fluido se define como una sustancia que se deforma continuamente bajo la aplicación de esfuerzos cortantes.

Las características reológicas de un fluido son uno de los criterios esenciales en el desarrollo de productos en el ámbito industrial. Frecuentemente, éstas determinan las propiedades funcionales de algunas sustancias e intervienen durante el control de calidad, los tratamientos (comportamiento mecánico), el diseño de operaciones básicas como bombeo, mezclado y envasado, almacenamiento y estabilidad física, e incluso en el momento del consumo (textura).

Las propiedades reológicas se definen a partir de la relación existente entre fuerza o sistema de fuerzas externas y su respuesta, ya sea como deformación o flujo. Todo fluido se va deformar en mayor o menor medida al someterse a un sistema de fuerzas externas. Dicho sistema de fuerzas se representa matemáticamente mediante el esfuerzo cortante “ τ_{xy} ”, mientras que la respuesta dinámica del fluido se cuantifica mediante la velocidad de deformación “ D ”.

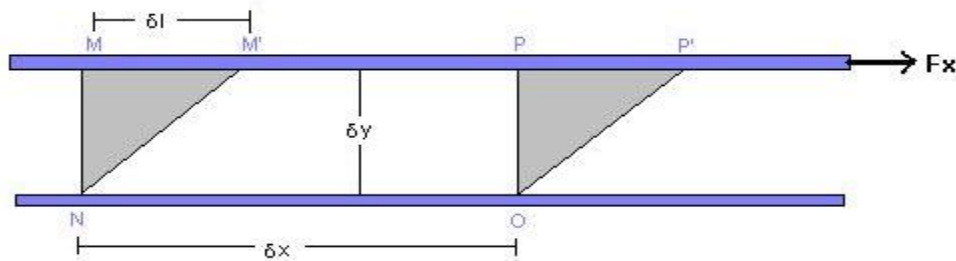


Figura I.6 Detalle del movimiento de un fluido (9)

Como ejemplo se puede poner un elemento de fluido entre dos placas paralelas infinitas, donde la placa superior se mueve a una velocidad constante δu bajo la influencia de una fuerza aplicada F_x . La placa inferior permanece estática (Figura 1.6). El movimiento de la placa superior da lugar a un

gradiente de velocidad en el fluido. Esta geometría puede ser usada para definir un parámetro reológico fundamental, el esfuerzo cortante o de cizalladura. Dicho esfuerzo se define como la fuerza por unidad de área necesaria para alcanzar una deformación dada, viniendo reflejado en la siguiente expresión:

$$\tau_{xy} = \lim_{\delta A} \left(\frac{\delta F_x}{\delta A} \right) = \left(\frac{dF_x}{dA} \right) \quad (12)$$

donde δA_y es el área del elemento de fluido en contacto con la placa. Las unidades del esfuerzo cortante son “mPa”.

Durante un intervalo de tiempo δt el elemento de fluido se deforma desde la posición inicial M a la posición M' (de P a P'), variando un cierto ángulo $\delta \alpha$. Con la deformación aparece una cierta velocidad, denominada velocidad de deformación. Se define como el cambio de velocidad entre las dos placas, y su expresión es:

$$D = \lim_{\delta t \rightarrow 0} (\delta \alpha / \delta t) = (d\alpha / dt) \quad (13)$$

Sustituyendo este último término por otro mejor medible se puede calcular el esfuerzo cortante de una forma sencilla. Para ello, se puede ver en la figura que la distancia δl entre los puntos M y M' es:

$$\delta l = \delta u \cdot \delta t \quad (14)$$

siendo δu la velocidad de la placa superior y δt el tiempo que tarda el fluido en deformarse de M a M'. De manera alternativa para ángulos pequeños se ve que:

$$\delta l = \delta y \cdot \delta \alpha \quad (15)$$

Igualando ambas expresiones se obtiene:

$$\delta \alpha / \delta t = \delta u / \delta y \quad (16)$$

A continuación, se toman límites a ambos lados y se llega a la siguiente ecuación:

$$d\alpha / dt = du / dy = D \quad (17)$$

Por lo tanto, el elemento de fluido de la figura, cuando se somete a un esfuerzo cortante “ dF_x / dA_y ” experimenta una velocidad de deformación dada por “ du / dy ”.

La relación entre el esfuerzo cortante aplicado y la velocidad viene dada por la ecuación:

$$\tau_{xy} = \mu \frac{du}{dt} \quad (18)$$

siendo:

τ_{xy} = Esfuerzo cortante

μ = viscosidad dinámica del fluido

$\frac{du}{dt}$ = velocidad de deformación del fluido

Existen 3 tipos de fluidos:

(i) Fluido Newtoniano

Un fluido newtoniano se caracteriza por cumplir la Ley de Newton, es decir, que existe una relación lineal entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación (ecuación anterior). Si por ejemplo se triplica el esfuerzo cortante, la velocidad de deformación se va a triplicar también. Esto es debido a que el término μ (viscosidad) es constante para este tipo de fluidos y no depende del esfuerzo cortante aplicado.

Hay que tener en cuenta también que la viscosidad de un fluido newtoniano no depende del tiempo de aplicación del esfuerzo, aunque sí puede depender tanto de la temperatura como de la presión a la que se encuentre.

Para una mejor comprensión de este tipo de fluido se representan dos tipos de gráficas, la “Curva de Fluidez” y la “Curva de Viscosidad”. En la Curva de Fluidez se grafica el esfuerzo cortante frente a la velocidad de deformación (τ vs D), mientras que en la Curva de Viscosidad se representa la viscosidad en función de la velocidad de deformación (μ vs D).

Como se puede observar en la figura 1.7(a) la curva de fluidez, el valor de la viscosidad μ es la tangente del ángulo que forman el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación, la cual es constante para cualquier valor aplicado. Además se observa en la curva de viscosidad que la viscosidad es constante para cualquier velocidad de deformación aplicada.

(ii) Fluido no Newtoniano

Los fluidos no newtonianos son aquellos en los que la relación entre esfuerzo cortante y la velocidad de deformación no es lineal. Estos fluidos a su vez se diferencian en *dependientes e independientes del tiempo*.

(a) Fluidos independientes del tiempo de aplicación

Estos fluidos se pueden clasificar dependiendo de si tienen o no esfuerzo umbral, es decir, si necesitan un mínimo valor de esfuerzo cortante para que el fluido se ponga en movimiento.

Fluidos pseudoplásticos. Este tipo de fluidos se caracterizan por una disminución de su viscosidad, y de su esfuerzo cortante, con la velocidad de deformación. Su comportamiento se puede observar en las siguientes curvas (Figura 1.7b).

Se pueden dar dos explicaciones a este fenómeno, teniendo en cuenta que son simplificaciones ya que el flujo que se forma es bastante complejo:

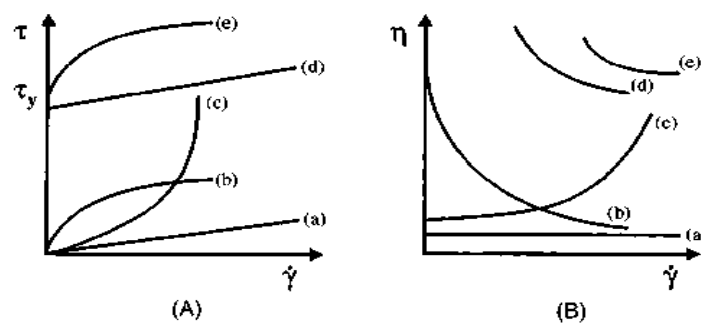


Figura 1.7 Tipos de comportamiento reológico exhibido en dispersiones coloidales: (a) Fluido Newtoniano; (b) fluidos pseudoplástico; (c) fluido dilatante; (d) Bingham y (e) fluido plástico. (24)

(1) Como se puede observar en la figura 1.8, existen una serie de varillas desorientadas dentro del líquido newtoniano. Cada varilla, caracterizada por su movimiento browniano, tiene un vector de velocidad que tiende a adoptar una situación horizontal. Dicho movimiento browniano, propuesto por Brown en 1827, es una observación indirecta de la agitación térmica de las

moléculas de un líquido, al visualizarse el desplazamiento de partículas en suspensión en el seno del mismo. La resultante de los choques al azar es una fuerza de magnitud y dirección variable que a la orientación de las varillas, responsable de la viscosidad, para evitar que se llegue a un cierto estado de equilibrio. Cuanto mayor sea la orientación de las varillas, menor será la viscosidad del fluido.

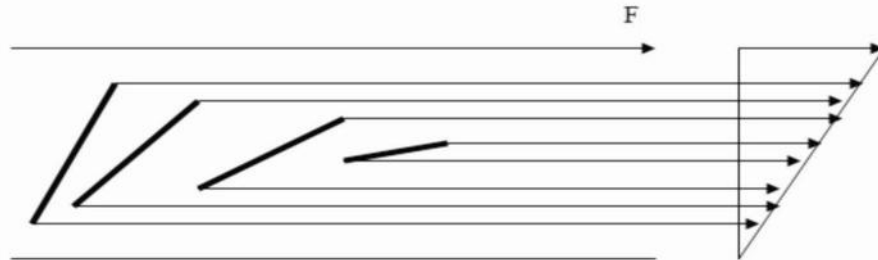


Figura 1.8 Representación de las varillas desorientadas dentro del fluido, habiendo aplicado una fuerza sobre la placa superior. (18)

- (2) Se supone que, dentro de un fluido newtoniano situado entre dos placas paralelas, una de las cuales se mueve, aparecen una serie de macromoléculas en forma de filamentos porosos que contienen grupos de átomos con una gran movilidad. Al principio estos grupos de átomos forman filamentos bastante enredados. Con el tiempo, al moverse la placa superior, la velocidad de deformación aumenta y la resultante de las fuerzas tiende a desenredar estos filamentos en la dirección del flujo, dependiendo de su elasticidad y de su velocidad de deformación, y además dicha fuerza libera parte del líquido que existe alrededor de la molécula. Como resultado de todo lo que ocurre en el seno del fluido se produce una disminución de la fricción interna dando lugar a su vez a una disminución de la viscosidad (Figura 1.9).

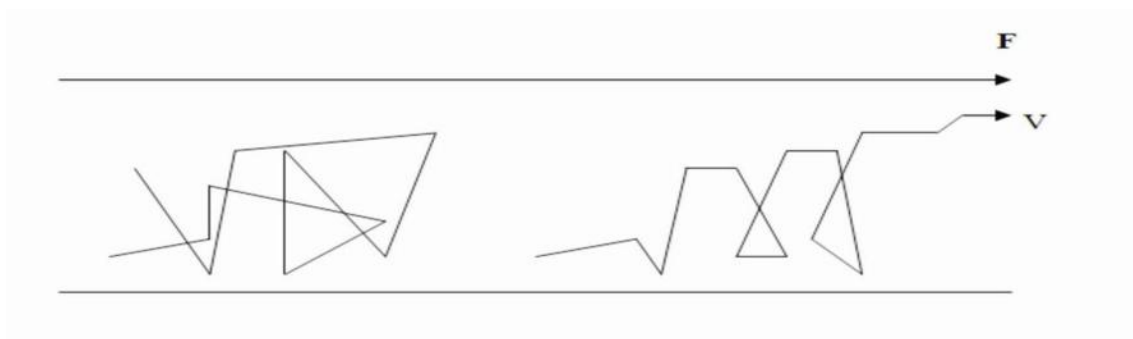


Figura 1.9 Los filamentos se van desenredando conforme aumenta la velocidad debido al movimiento de la placa superior. (18)

Fluidos dilatantes. Son suspensiones en las que se produce un aumento de la viscosidad con la velocidad de deformación, es decir, un aumento del esfuerzo cortante con dicha velocidad. La figura 1.7c representa las curvas de fluidez y viscosidad para este tipo de fluidos. El fenómeno de dilatación se produce debido a la fase dispersa del fluido. En dicho fluido tiene lugar un empaquetamiento de las partículas, dejando a la fase continua casi sin espacio. Si a continuación

se aplica un esfuerzo, el empaquetamiento se altera y los huecos entre las partículas dispersas aumentan. Además, conforme aumenta la velocidad de deformación aplicada, mayor turbulencia aparece y más difícil es el movimiento de la fase continua por los huecos, dando lugar a un mayor esfuerzo cortante (la viscosidad aumenta).

Fluidos plásticos. Este tipo de fluido se comporta como un sólido hasta que sobrepasa un esfuerzo cortante mínimo (esfuerzo umbral) y a partir de dicho valor se comporta como un líquido. Las curvas de fluidez y viscosidad se representan en la figura 1.7e.

La razón por la que se comportan así los fluidos plásticos es la gran interacción existente entre las partículas suspendidas en su interior, formando una capa llamada de solvatación. Están formados por dos fases, con una fase dispersa formada por sólidos y burbujas distribuidos en una fase continua.

En estos fluidos, las fuerzas de Van der Waals y los puentes de hidrógeno, producen una atracción mutua entre partículas. También aparecen fuerzas de repulsión debidas a potenciales de la misma polaridad.

En este tipo de fluidos se forman coloides cuyas fuerzas repulsivas tienden a formar estructuras de tipo gel. Si las partículas son muy pequeñas poseen entonces una gran superficie específica, rodeados de una *capa de adsorción* formada por moléculas de fase continua. Gracias a esta capa, las partículas inmovilizan gran cantidad de fase continua hasta que no se aplica sobre ellas un esfuerzo cortante determinado.

Los fluidos plásticos, a su vez, se diferencian en la existencia de proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación, a partir de su esfuerzo umbral. Si existe proporcionalidad, se denominan fluidos plásticos de Bingham (figura 1.7d) y si no la hay, se denominan solo plásticos.

(b) Fluidos dependientes del tiempo de aplicación

Este tipo de fluidos se clasifican en dos tipos: los fluidos *tixotrópicos*, en los que su viscosidad disminuye al aumentar el tiempo de aplicación del esfuerzo cortante, recuperando su estado inicial después de un reposo prolongado, y los fluidos *reopéticos*, en los cuales su viscosidad aumenta con el tiempo de aplicación de la fuerza y vuelven a su estado anterior tras un tiempo de reposo.

Fluidos tixotrópicos. Los fluidos tixotrópicos se caracterizan por un cambio de su estructura interna al aplicar un esfuerzo. Esto produce la rotura de las largas cadenas que forman sus moléculas.

Dichos fluidos, una vez aplicado un estado de cizallamiento (esfuerzo cortante), sólo pueden recuperar su viscosidad inicial tras un tiempo de reposo. La viscosidad va disminuyendo al aplicar una fuerza y acto seguido vuelve a aumentar al cesar dicha fuerza debido a la reconstrucción de sus estructuras y al retraso que se produce para adaptarse al cambio. Aparece un fenómeno de Histéresis (Figura 1.10).

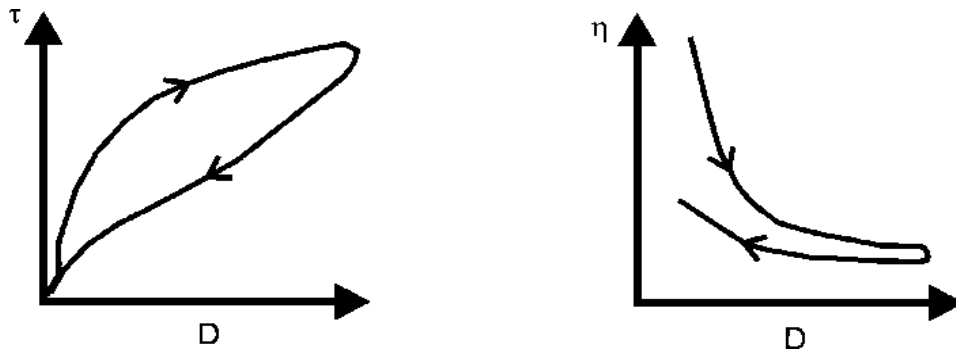


Figura 1.10 Curvas de fluidez y de viscosidad de un fluido tixotropía (hay histéresis) (18)

Las razones de este comportamiento son diversas. Si se considera al fluido como un sistema disperso, se debe tener en cuenta que las partículas que hay en él poseen diferentes potenciales eléctricos y tienden a formar tres estructuras variadas dependiendo de cómo sea la fase dispersa.

Si la fase dispersa está formada por una serie de capas se denomina “Castillo de cartas, *Card House*”, si en cambio se compone de una serie de varillas se denomina “Armadura”, y si la fase dispersa está compuesta por formas esféricas se denomina “Estructura de perlas encadenadas”. Las fuerzas que actúan en estas estructuras son de tipo electrostático y se originan por el intercambio de iones dentro del fluido, el cual provoca atracciones y repulsiones entre ellos que dan lugar a cambios estructurales.

Fluidos reopécticos. Se caracterizan por tener un comportamiento contrario a los tixotrópicos, es decir, que su viscosidad aumenta con el tiempo y con la velocidad de deformación aplicada y presentan una histéresis inversa a estos últimos.

Esto es debido a que si se aplica una fuerza se produce una formación de enlaces intermoleculares conllevando un aumento de la viscosidad, mientras que si cesa ésta se produce una destrucción de los enlaces, dando lugar a una disminución de la viscosidad.

Las curvas de fluidez y de viscosidad de los fluidos reopécticos se representan en la figura 1.11.

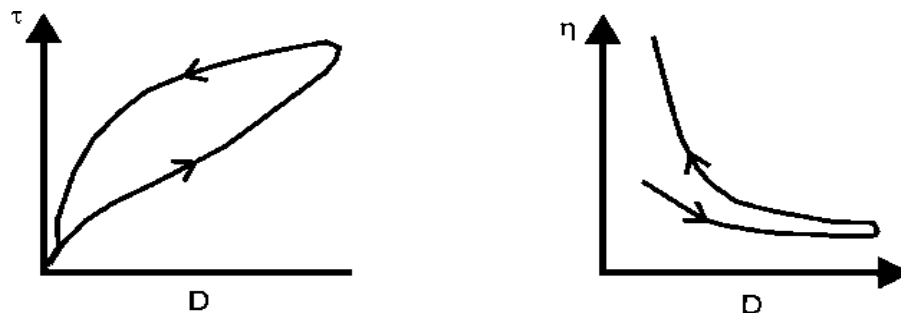


Figura 1.11 Curva de comportamiento reopéctico (hay histéresis). (18)

(iii) Viscoelásticos.

Los fluidos viscoelásticos se caracterizan por presentar a la vez tanto propiedades viscosas como elásticas. Esta mezcla de propiedades puede ser debida a la existencia en el líquido de moléculas muy largas y flexibles o también a la presencia de partículas líquidas o sólidos dispersos.

1.4 Sinterización en fase líquida

Nos referimos ahora a un proceso de densificación asistida por una fase líquida viscosa. Este es el proceso que se presenta comúnmente en los sistemas de silicato. El líquido viscoso formado a la temperatura de tratamiento sirve como ligante. Su viscosidad debe permitir densificación en un tiempo razonable, de modo que el material no se deforme. De hecho en gran medida la temperatura de tratamiento viene determinada por el ritmo relativo de los procesos de deformación y densificación.

Los aspectos más importantes en este tipo de sinterización son la solubilidad del sólido en el líquido, la mojabilidad del líquido sobre los granos sólidos y la difusión de la fase sólida en el líquido. La figura 1.12 muestra 4 posibles combinaciones comúnmente vistas durante la sinterización en fase líquida.

		Solubilidad del sólido en el líquido	
		Baja	Alta
Solubilidad del líquido en el sólido	Baja	Densificación limitada, reacomodo	Densificación extensiva
	Alta	Expansión, líquido temporal	Efecto mezclado expansión y densificación

Figura 1.12 Resumen conceptual de las interacciones y comportamiento de sinterización en función de las interacciones de solubilidad durante la sinterización en fase líquida. (25)

La figura 1.13 muestra un esquema de las etapas que ocurren durante la densificación en un proceso de sinterización en fase líquida. Inicialmente, la mezcla de polvos es calentada hasta un punto donde se empieza a formar el líquido. Durante el calentamiento puede existir sinterización en fase sólida, en cierta medida conducida por los gradientes de concentración química presentes en la microestructura. En un gran número de sistemas, la difusión en estado sólido permite una considerable densificación a priori de la formación en fase líquida. Tres etapas de densificación están presentes después de la formación del líquido: reordenamiento, solución-reprecipitación y sinterización final.

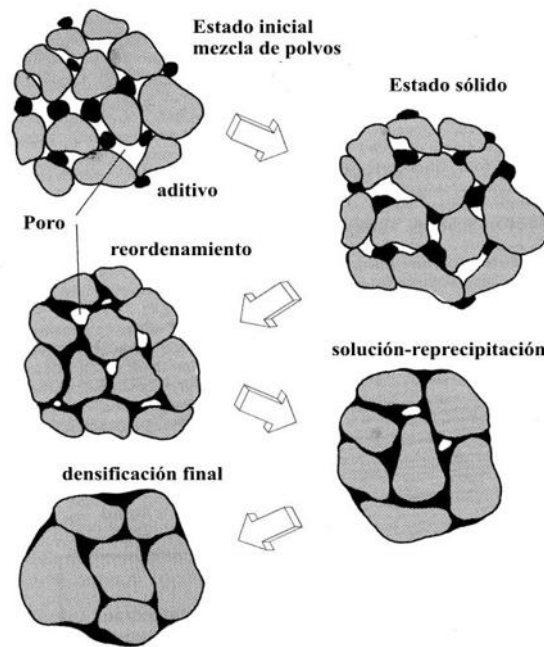


Figura 1.13 Diagrama esquemático de las etapas de una sinterización en fase líquida. (25)

1.4.1 Variables importantes

El grado de densificación recae en tres vitales variables: el tamaño de partícula, la viscosidad y la tensión superficial. Para materiales a base de silicatos la tensión superficial no cambia drásticamente mediante su composición, por lo que no es una variable que cause muchos problemas durante el diseño de composiciones o durante el control del procesamiento. El tamaño de partícula si tiene un gran efecto en el grado de sinterización y debe ser cuidadosamente controlada si se pretende controlar el proceso de densificación. Y una variable aun más importante es la viscosidad debido a la alta sensibilidad con respecto a la temperatura, por ejemplo para un vidrio sódico-cálcico la viscosidad cambia por el orden de 1000 en un intervalo de 100°C; por lo que la velocidad de densificación cambia por un factor similar, así que la temperatura debe estar sumamente controlada. La viscosidad es también muy susceptible al cambio de composición química, la velocidad de densificación puede ser incrementada modificando la composición para obtener una viscosidad menor del material vítreo.

1.4.2 Sistemas de silicatos

La importancia del proceso de vitrificación recae en el hecho de que la mayoría de los sistemas de silicatos forman un vidrio viscoso a la temperatura de sinterización y que la mayor parte de la densificación resulta de la presión del flujo viscoso causado por los poros finos. Considerando la fig. 1.14, que muestra un corte isotérmico a 1200°C en el sistema $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$; éste es el rango más bajo de sinterización empleado en la porcelana semivítrea compuesta por cerca de 50% de caolín (45% Al_2O_3 , 55% SiO_2), 25% feldespato potásico y 25% silica; ésta composición cae dentro del campo primario de la mullita y a 1200°C existe un equilibrio entre los cristales de mullita y un liquido que tiene una composición aproximada de 75 SiO_2 , 12.5 K_2O , 12.5 Al_2O_3 , una composición

muy similar al punto eutectico en el sistema silica-feldespato. En la práctica solo una pequeña parte de la silica presente como arena entra en la fase liquida, y la composición del líquido depende tanto de la finura de los materiales como de la composición química. El líquido es silicoso y tiene una alta viscosidad, el mayor efecto de los cambios composicionales es la alteración de la cantidad de mullita y liquido presente.

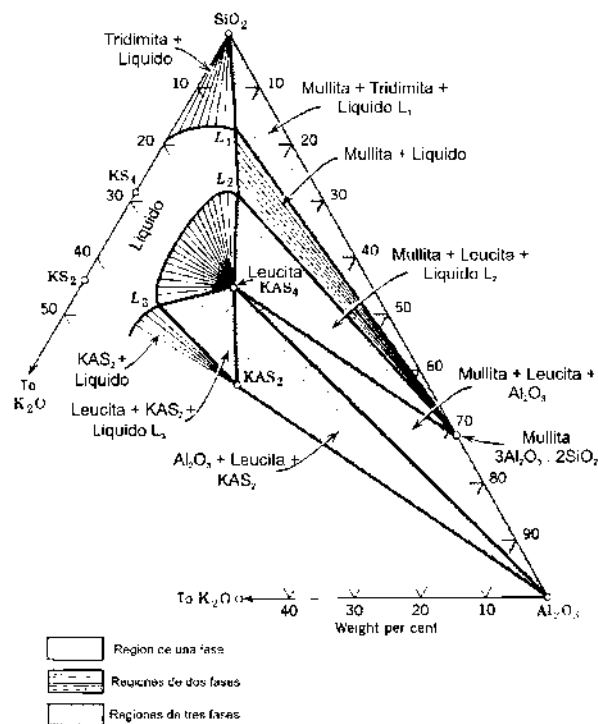


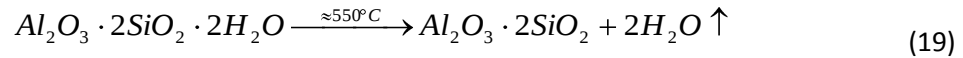
Figura I.14 Isoterma del diagrama $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ a $1200^\circ C$ (8)

I.4.3 Reacciones

Muchos de los materiales utilizados en los cuerpos cerámicos (whitewares) se encuentran en forma de carbonatos o compuestos hidratados, éstos se descomponen durante la sinterización para formar un óxido más un producto gaseoso (CO_2 , H_2O). Los compuestos hidratados se descomponen sobre un amplio rango de temperatura (entre 100 y $1000^\circ C$) dependiendo de la composición en particular. Los carbonatos se descomponen entre 400 y $1000^\circ C$.

La secuencia de las reacciones químicas que ocurren durante el quemado de las pastas de porcelana dependen del tipo de materia prima utilizada para elaborarlas, así para un sistema típico de arcilla, feldespato y cuarzo, las reacciones básicas (ignorando la remoción de especies no enlazadas químicamente, tales como agua y la materia orgánica) pueden ser descrita de la manera siguiente:

(1) La estructura cristalina de la caolinita contiene grupos hidroxilo, y la deshidroxilación de estos grupos para formar metacaolín ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) ocurre a 550°C. La ecuación química que representa este proceso es:

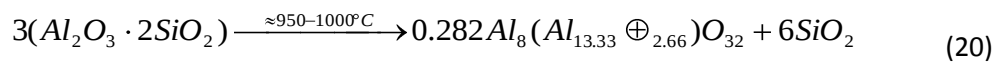


Esto se puede observar en estudios analíticos típicos tales como el análisis térmico diferencial (DTA, por sus siglas en ingles) y termogravimétrico (TG). La cinética de deshidroxilación, que se creía era de primer orden, se produce a una velocidad de deshidroxilación directamente proporcional al área superficial del caolín. Más aún, el proceso de deshidroxilación es un proceso endotérmico que suele ir acompañado por una reorganización del aluminio coordinado octahédricamente en la caolinita a un aluminio coordinado tetrahédricamente en el metacaolín.

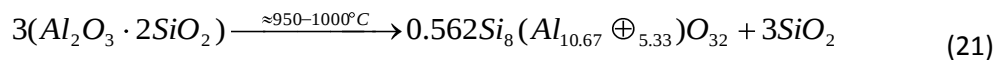
(2) La inversión α - β cuarzo ocurre a 573°C. Debido a la relativamente alta flexibilidad del empaquetamiento de partículas, la inversión del cuarzo tiene pocas consecuencias durante el ciclo del calentamiento.

(3) La sanidina que es un feldespato de alta temperatura con mezcla de elementos alcalinos, se forma entre los 700-1000°C. La temperatura de formación aparente depende de la relación sodio: potasio.

(4) El metacaolín se transforma a una estructura tipo espinela y sílice libre y amorfa entre 950° y 1000°C como se indica en la siguiente reacción:



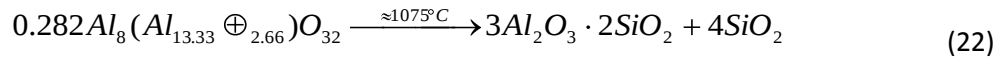
o



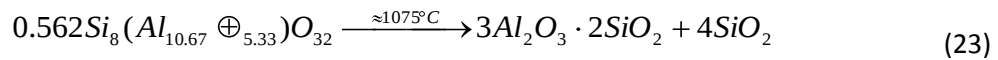
En donde $\oplus$ representa una vacancia. La fase tipo alumina- ($[0.282 Al_8 (Al_{13.33} \oplus_{2.66}) O_{32}]$) y un aluminosilicato tipo espinela $[0.562 Si_8 (Al_{10.67} \oplus_{5.33}) O_{32}]$ son los productos de reacción predichos. El producto de reacción de la sílice es un amorfo. La estructura exacta de la fase espinela continua es controversial, y en la literatura presenta evidencia conflictiva en relación a la existencia de cualquier fase. Además el papel exacto de la fase espinela en la secuencia de reacción y el desarrollo de la microestructura no ha podido ser establecido claramente.

(5) La sílice amorfa liberada durante la descomposición del metacaolín es altamente reactiva, posiblemente contribuye a la formación del líquido eutéctico alrededor de los 990°C como fue sugerido por Schuller. Lundin sugiere que en vez de la sílice amorfa, se transforma directamente a cristobalita alrededor de 1050°C, pero la ausencia general de cristobalita en las porcelanas comerciales sugiere que es más factible la formación de la sílice amorfa.

(6) Las pastas de porcelana en general presentan dos trayectorias diferentes para la evolución de la mullita: primaria y secundaria. La fuente y temperatura exacta para la formación de esos dos tipos diferentes de mullita aún continúa en debate. Sin embargo, la fase espinela que es una fase inestable fuera del equilibrio, ciertamente se transforma a mullita por arriba de los 1075°C. Las reacciones químicas que describen la conversión a mullita son:



o



Los primeros estudios sobre las estructuras cristalinas de los aluminosilicatos indican que la estructura de la mullita es idéntica a la estructura de la silimanita, es decir ambas presentan estructura ortorrómbica. Otros estudios más recientes, indican que la forma estable de los aluminosilicatos formados a temperaturas más altas (>1000°C) y presión atmosférica es la mullita, pero la literatura también presenta puntos sin resolver acerca de la naturaleza de la fusión de la mullita, esto es, si funde congruentemente o incongruentemente. Más aún, algunos trabajos adicionales sobre la mullita indican que la homogeneidad química es esencial para la formación de la mullita a temperaturas más bajas. A escala atómica, la formación de mullita puede iniciar a los 980°C pero la homogeneidad a una escala nanométrica puede retardar la formación de la mullita a temperaturas tan altas como 1300°C.

(7) A aproximadamente 1200°C, el líquido se satura con los residuos de la disolución del cuarzo y comienza la transformación del cuarzo a cristobalita.

(8) Por arriba de los 1200°C, los cristales de la mullita crecen como cristales prismáticos hacia los residuos de los granos de feldespato.

(9) Conforme la pieza empieza a enfriarse, la deformación pirolástica y la relajación dentro de la fase vítrea previene el desarrollo de esfuerzos residuales hasta la temperatura de transición del vidrio, los esfuerzos residuales son desarrollados a causa de la discordancia de la expansión térmica entre el vidrio y las fases cristalinas incluidas (esto es la mullita y el cuarzo, y en algunos casos, alúmina y cristobalita).

(10) El enfriamiento a través de la inversión del cuarzo (573°C) resulta en una disminución del volumen de las partículas en un 2%, lo cual puede producir suficiente deformación para causar agrietamiento de la matriz vítrea y los granos de cuarzo. La severidad del agrietamiento depende del tamaño de partícula del cuarzo y la velocidad de enfriamiento.

(11) Finalmente, la inversión de cristobalita- α a cristobalita- β entre 225°-250°C es similar a la inversión del cuarzo, pero produce un cambio volumétrico más grande (~5%); con una barrera de energía de activación más alta, aunque la transformación es menos severa que la del cuarzo.

1.5 Propiedades mecánicas de las Porcelanas

Adoptando el punto de vista clásico de que los materiales cerámicos son frágiles, y de que su resistencia mecánica es afectada por muchos factores, los cuales se muestran de manera resumida, se enfocará la atención en los mecanismos de reforzamiento de las porcelanas, particularmente los relacionados con la composición y la microestructura, que son particularmente importantes ya que involucran otros aspectos importantes, además de la porosidad y el número de fases. Estos aspectos incluyen la distribución de tamaños, la forma, los límites entre las fases y si éstas están orientadas o no. (26)

1.5.1 Hipótesis de la mullita

Una de las teorías más antiguas sobre el reforzamiento de las porcelanas es la hipótesis de la mullita, propuesta por Zoellner, en donde sostenía que la resistencia mecánica de las porcelanas dependía únicamente de la interconexión de las finas agujas de mullita presentes en la microestructura de la porcelana. Estudios más recientes han demostrado que efectivamente si existe una relación de las agujas de mullita presentes en la microestructura de las porcelanas con el mejoramiento a las propiedades mecánicas (27). A temperaturas más elevadas las agujas de mullita tienden a engrosar orillando a un menor número de agujas embebidas en la matriz vítrea. Las agujas más grandes no tienden a interconectarse unas con otras tan eficientemente como en el caso de agujas finas, resultando en una disminución de las propiedades mecánicas. Por lo tanto, la temperatura de sinterización y la generación de la cantidad correcta de agujas de mullita son de vital importancia para alcanzar las condiciones adecuadas para el mejoramiento de las propiedades mecánicas. Así que la mullita secundaria debido a su hábito acicular y diámetro de las agujas más pequeño refuerza de mejor manera que la mullita primaria (28) (29).

1.5.2 Hipótesis de reforzamiento matricial

Las diferencias en coeficientes de expansión térmico entre la matriz (fase vítrea, en el caso de la porcelana) y partículas dispersas como alúmina y cuarzo o fases cristalinas formadas durante la sinterización como la cristobalita y la mullita, producen grandes esfuerzos de compresión sobre la fase vítrea. Tales esfuerzos originados por las diferencias entre los coeficientes de expansión térmicos orillan a un mejoramiento de las propiedades mecánicas dentro de la porcelana. Esta idea de reforzamiento matricial, ampliamente referenciada en la literatura como la teoría de pre-esfuerzos, es discutida muy a menudo en función de las partículas de cuarzo embebidas en la matriz vítrea (30). Para una partícula esférica en un medio isotrópico, las diferencias en el coeficiente de expansión térmico pueden producir esfuerzos radiales y tangenciales. El esfuerzo total, P , sobre la partícula esta dado por la siguiente ecuación (26):

$$P = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{\frac{1+\nu_m}{2E_m} + \frac{1-2\nu_p}{E_p}} \quad (24)$$

Donde $\Delta\alpha$ es la diferencia en los coeficientes de expansión entre la matriz vítrea y la partícula, ΔT el rango de enfriamiento del sistema matriz-partícula, ν_m y ν_p las relación de Poisson; E_m y E_p los módulos elásticos, y los subíndices m y p la matriz y la partícula, respectivamente.

La naturaleza de las fisuras dentro de las porcelanas es dependiente de los coeficientes de expansión entre la matriz y la partícula. Si la partícula se contrae más que la matriz, P es negativo, resultando en una fisura circunferencial alrededor de las partículas. Esto sucede muy a menudo en las porcelanas en los granos de cuarzo embebidos en una matriz de vidrio feldespático. La generación de estrés y la aparición de fisuras derivado de las partículas de cuarzo llega a ser severo debido a la transformación desplazativa del cuarzo durante el enfriamiento.

Si la matriz se contrae más que la partícula, entonces P es positivo, resultando en fisuras radiales saliendo de la partícula, las cuales se conectan de manera rápida causando un gran deterioro en las propiedades mecánicas. No existe evidencia de partículas o fases cristalinas que tengan un menor coeficiente de expansión que el vidrio, por lo que el segundo efecto se puede descartar.

Se ha demostrado que el tamaño de la partícula es crucial para el desarrollo de una fisura dentro de la porcelana (31). En micrografías electrónicas donde se observan granos de cuarzo grandes (50-150 μm) se exhiben fracturas periféricas continuas cerca de las fronteras de grano y fracturas interconectadas de la matriz vítrea; en muestras con tamaños de grano entre 25 y 50 μm exhiben un menor número de fisuras periféricas y raramente se fractura la matriz y en muestras con tamaños de grano menores a 10 μm se exhibe ocasionalmente fisuras periféricas con ausencia total de fracturas en la matriz vítrea. La máxima resistencia mecánica se alcanza con partículas de cuarzo de 25 μm . La disminución en propiedades mecánicas con partículas más pequeñas es debida a la disolución del cuarzo, originando por lo tanto un menor número de partículas, menor pre-estrés, resultando en pobre resistencia mecánica. Warshaw y Seider demostraron que partículas de alúmina aumentaban las propiedades mecánicas, ellos confirmaron la idea de Hasselman y Fulrath (32), que el reforzamiento era debido a un reforzamiento por dispersión de las partículas y no a un reforzamiento matricial.

En la actualidad existe una tendencia dentro de los fabricantes de porcelanas en utilizar nefelina sienita en sustitución del feldespato potásico (33). Holstrom ha atribuido esta a varios factores, en primer lugar la nefelina sienita tiene menos cuarzo libre que el feldespato, segundo, la nefelina sienita resulta en una matriz vítrea con un coeficiente de expansión térmico muy cercano al de los cristales de cuarzo, por lo que se reduce la posibilidad de la formación de fisuras ocasionadas por la inversión del cuarzo.

I.5.3 Hipótesis de reforzamiento por dispersión

La hipótesis de reforzamiento por dispersión sugiere que partículas dispersas limitan el tamaño de la falla tipo Griffith, logrando con ello un incremento de las propiedades mecánicas. Se ha estudiado el efecto de partículas de alúmina de forma esférica embebidas en un vidrio (32) con coeficientes de expansión térmico muy similar entre vidrio y alúmina. Los resultados de resistencia y fractura indicaron que la resistencia del compuesto vidrio-cerámico está en función de la fracción en volumen de la fase dispersa, por lo que la resistencia era dependiente de la fracción en volumen y del tamaño de la partícula. Maity et al. (34) demostraron que si remplazan cuarzo por

sillimita y feldespato por cordierita aumentaban la resistencia del material. Concluyendo que la resistencia estaba en función de las partículas dispersas, dado que la sillimita y la cordierita actuaban como sólidos dispersos en una matriz vítrea (35). Blodgett (36) y Harada et. al. (37) también incrementaron la resistencia de una porcelana agregando partículas de alúmina.

En las porcelanas, es muy difícil coincidir los coeficientes de expansión térmica de la matriz vítrea y de las partículas de refuerzo, por lo que siempre va a existir algún grado de reforzamiento de acuerdo a la hipótesis matricial.

I.5.4 Consideraciones complementarias sobre los mecanismos de reforzamiento

El tamaño de las fallas intrínsecas es un factor preponderante que afecta la resistencia de las porcelanas y depende mucho de su microestructura. La falla intrínseca mas cotidiana en un cerámico son los poros, la presencia de vidrio en la microestructura de las porcelanas tiende a generar poros esféricos en una matriz densa, deteriorando con esto las propiedades mecánicas del material. Ante la ausencia de poros, la existencia de fisuras es el principal factor que deteriora las propiedades de un material. Los factores típicos que afectan la resistencia de una material policristalino son los coeficientes de expansión térmica de las fases, las propiedades elásticas de cada una de las fases, la fracción en volumen de cada una de las fases, el tamaño de partícula de las fases cristalinas y las transformaciones de fase. Todos estos factores están presentes en los sistemas de porcelanas y son dependientes en gran medida de los procesos de sinterización que se siguen. En términos de reducción de la resistencia, las transformaciones de fase son probablemente el factor más importante por la presencia del cuarzo y la cristobalita.

I.5.5 Efecto del Cuarzo y la Cristobalita en las propiedades mecánicas

La presencia de cristobalita, en lugar del cuarzo, en una porcelana a menudo produce un incremento en la resistencia, por el hecho de que la cristobalita experimenta una transformación desplazativa más larga que el cuarzo durante el enfriamiento. El incremento de la resistencia en porcelanas con cristobalita se puede explicar desde tres perspectivas: los granos de cristobalita tienden a ser de mucho menor tamaño que los del cuarzo dado que han sido cristalizados a partir de la fase vítrea o por conversión directa del cuarzo; la cristobalita es formada a expensas del cuarzo, de manera que se reduce el contenido de cuarzo dentro de la porcelana; y la temperatura de inversión de la cristobalita es menor, 225°-250°C, comparada con los 573°C del cuarzo, por lo tanto el desarrollo de esfuerzo durante el proceso de enfriamiento es menor. Aunque la temperatura de inversión tan baja de la cristobalita puede ser un problema potencial de fatiga cíclica en productos que se sometan a calentamientos y enfriamientos constantes, como es el caso de las vajillas.

1.6 Revisión Bibliográfica

1.6.1 Mullitización

La mullita se forma en los materiales cerámicos a partir de la arcilla y su interacción con otros componentes y se cree que tiene efectos benévolos sobre las propiedades mecánicas debido a la interconexión de sus agujas y a la generación del estrés inducido a la matriz vítrea (4) (38).

La morfología, estequiometría y composición de la mullita son resultado de un proceso complejo que está en función de los materiales de partida y de la ruta de procesamiento empleada. (39) (40) Se cree que la mullita $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ solo se forma por una reacción en estado sólido de precursores de óxidos y la única pérdida de SiO_2 proviene indirectamente de la formación de mullita $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ a muy altas temperaturas. La mullita $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ por si sola se forma directamente de sistemas que contienen un líquido. Mediante la ruta sol-gel se pueden obtener directamente mullitas con una sola fase o se pueden formar por la reacción de mezclas difásicas de SiO_2 y Al_2O_3 . Schneider et al. (41) concluyeron que las diferencias en los tipos de precursores utilizados en la ruta sol-gel en términos de la homogeneidad y distribución de Al y Si son la llave para entender la estequiometría final de la mullita y su morfología; ellos definieron tres tipos de precursores de mullita: el tipo I son precursores amorfos en el momento de su síntesis y se cristalizan solamente como mullita alrededor de los 980°C ; el tipo II son precursores que contienen pseudoboehmita y sílica no cristalina al momento de su preparación, la pseudoboehmita se transforma a una fase espinela alrededor de los 400°C y se transforma a mullita como a los 1250°C . El tipo III son también amorfos al momento de su preparación pero se convierten parcialmente a espinela a los 980°C y en mullita a 1100°C .

La formación de mullita a partir de sistemas de arcillas es un poco complicada por la presencia de las impurezas presentes en los materiales de partida; sin embargo existe un entendimiento básico de la descomposición de la arcilla y la secuencia de la cristalización con pequeños desacuerdos en los detalles finos (42). La mullita derivada de la sinterización de arcilla dentro de un cuerpo cerámico es denominada mullita primaria, dado que es la primera en aparecer, mientras que la mullita formada por la interacción de la arcilla con fundentes es nombrada secundaria. Al momento de la sinterización, el caolín se deshidroxila entre $500\text{-}600^\circ\text{C}$, formando metacaolín, el cual consiste de una red caolinitica sin sus grupos OH. Estudios realizados mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés) revelaron que la morfología pseudo-hexagonal de los cristales de la caolinita son retenidos durante su transformación a metacaolinita, e.g. (43) (44). A medida que va aumentando el calentamiento una fase de tipo espinela se cristaliza alrededor de los 900°C ; ha sido reportado por algunos investigadores (45) (46) que dicha fase se trata de una espinela $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con sílica amorfa residual, y otros autores (47) han reportado una sola fase conteniendo mas Si teniendo una composición muy cercana a la de la mullita. La mullita por si sola se empieza a formar en esta temperatura y continúa su desarrollo de fases a los 1000°C . Análisis de TEM de muestras de caolinita sinterizada a ésta temperatura muestra cristales de tipo espinela de entre 5-10 nm identificados mediante difracción de electrones, y cristales de mullita primaria en el rango de 10-30 nm. (43) Material amorfo rico en Si, es también mostrado a esta temperatura. Entre 1100 y 1200°C la espínela se pierde y alargados cristales de mullita mayores a

0.5 μm de longitud empiezan a formarse. Para los 1300°C la cristobalita se empieza a formar a partir de las fases amorfas ricas en Si, hasta que, eventualmente la mullita y cristobalita son las únicas fases presentes en el cuerpo cerámico.

Existen muy pocos artículos reportados sobre la evolución microestructural de porcelanas conteniendo arcillas pertenecientes al grupo de las ilitas y esmectitas, pero de manera general se acepta que la ilita se deshidroxila entre 350 y 600°C y que la estructura original del cristal es mantenida hasta los 700°C. Esto contrasta un poco con las porcelanas que contienen caolinita, en donde las reflexiones de XRD se pierden al momento de la deshidroxilación por debajo de los 500°C. El residuo de la estructura de la ilita se rompe entre los 700 y 800°C, y líquidos y gases se empiezan a formar. La porción octaedral (que contiene aluminio, magnesio y hierro) de la estructura de la ilita luego se cristaliza para formar una espinela, la cual incrementa su tamaño de cristal hasta los 1100°C y se funde a los 1300°C. La parte tetraedral de la ilita se combina con álcalis presentes de la fase líquida alrededor de los 950°C. La mullita empieza a cristalizar a los 1100°C. Arcillas pertenecientes al grupo de las esmectitas tales como la montmorillonita se deshidroxilan por debajo de los 600°C, y como las ilitas, forma una fase estable deshidroxilada que retiene la misma estructura cristalina de la arcilla original. (48) La estructura característica del cristal es perdida a los 800°C. (49) Una fase del tipo espinela se cristaliza a partir de los 850°C y se funde entre 1100 y 1300°C. Un líquido rico en Si se empieza a formar entre los 800-850°C, a partir de la parte tetraedral de la red original y algunos álcalis presentes y la cristobalita se cristaliza a los 1000°C. La mullita se empieza a cristalizar a partir de los 1050°C.

La determinación de la estequiometría de la mullita formada a partir de arcillas es muy complicada, dado que es rodeada de una matriz vítrea por lo que se hace difícil realizar análisis de espectroscopia de energía dispersa (EDS por sus siglas en inglés); sin embargo se cree que la mullita primaria derivada de las arcillas tiene una relación 2:1, mientras que la mullita secundaria desarrollada a partir de la interacción de la arcilla con los fundentes tiene una relación 3:2. Rezaie et al. (50) compararon la evolución de la mullita a partir de la caolinita, caolinita adicionada con alumina y de mezclas binarias de boehmita y sílica coloidal, encontrando que los cerámicos densos derivados de las arcillas contenían mullita de forma acicular dentro de una matriz vítrea mientras que, aquellos formados mediante precursores coloidales fueron más equiaxiales conteniendo un poco de vidrio en las juntas ternarias. Djemai et al. (51) estudiaron el efecto de la adiciones de óxido de hierro (< 10% wt) sobre mullita recristalizada en caolines ricos en hierro, encontrando que a 1050°C la cantidad de mullita formada incrementó, mientras que a temperaturas mayores a 1250°C el tamaño de los cristales de mullita tendía a incrementarse. Soro et al. (52) utilizaron espectroscopia Mössbauer y refinamiento Rietveld mediante difracción de rayos X (XRD) para demostrar que el Fe contribuye a la reorganización estructural durante la nucleación de la mullita a partir de caolinita conteniendo hierro entre los 900-1250°C. El Fe substituye el Al octaedral, incrementando el parámetro c de la estructura ortorrómbica. La cantidad de Fe estructural alcanza un nivel de saturación con cantidades mayores al 5% en peso de Fe_2O_3 para Fe/Al entre 0.3 y 0.4 dependiendo de la cristalinidad de la caolinita. Caolines pobremente cristalizados muestran una nucleación y crecimiento de grano más rápido para la formación de mullita mientras que caolines bien cristalizados nuclean la mullita de forma más lenta seguido de un crecimiento rápido favorecido por la incorporación de Fe.

1.6.1.1 Mullita en porcelanas

La microestructura de las porcelanas comerciales se puede ver en la figura II.1, se pueden observar granos grandes de alumina (A), cuarzo (Q), alrededor de éstos granos de cuarzo se puede ver su disolución (R), todos estos compuestos están embebidos en un sistema de matriz vítrea, conteniendo mullita primaria (P) y secundaria (S). La mullita primaria, formada directamente de la descomposición de las arcillas tiene una morfología fina y cuboidal; mientras que la mullita secundaria formada a partir de la fusión de los feldespatos y su reacción con las arcillas presenta una morfología acicular. Adicionalmente, en porcelanas ricas en alumina se ha observado una mullita terciaria de escala nano suponiéndose que se forma a partir de la precipitación de un líquido rico en alumina adyacente a una partícula de alumina (4). Estudios recientes revelan en el MEB que la evolución microestructural compleja y heterogénea es causada por una mezcla incompleta y por la aglomeración de los materiales con que se fabrica la porcelana (53) (54).

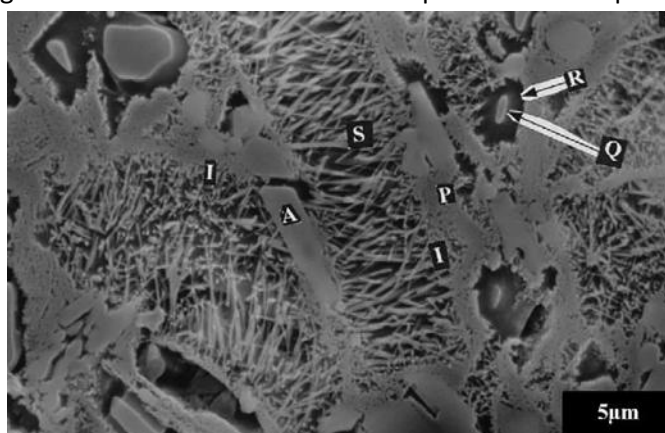


Figura I.15 Microestructura de una porcelana comercial, impresa de Iqbal y Lee. (38)

Iqbal y Lee (38) definieron tres tipos distintos de evolución de mullita dentro de una porcelana. La mullita tipo I es de tamaño nano $<0.1 \mu\text{m}$ de morfología cuboidal, generalmente derivada de los residuos de arcillas. El feldespato que penetra remanentes de arcilla forma la mullita tipo II (MII) de morfología generalmente alargada $<1 \mu\text{m}$, las agujas de mullita de morfología acicular mayores a $20 \mu\text{m}$ son del tipo III (MIII). La realización de análisis químicos de EDS de la mullita embebida dentro de una matriz vítrea de aluminosilicato es muy difícil y los datos arrojados deben de ser tratados con mucho cuidado por la probable confusión entre el análisis del cristal y el vidrio. Sin embargo, análisis semicuantitativos de EDS revelan que el contenido de Al_2O_3 para la mullita primaria MI es mayor que para la secundaria MII y MIII coincidiendo con la idea de que la mullita primaria tiene aproximadamente una relación 2:1, mientras que la mullita secundaria es más rica en silica por lo que se aproxima a una relación 3:2. En la mayoría de los casos el vidrio cercano a los granos de cuarzo contienen solamente SiO_2 , mientras que la composición del vidrio aluminosilicato potásico varía en toda la microestructura y contiene por encima del 13% wt. de K_2O en algunas regiones donde se localiza la mullita secundaria. Esto es consistente con el tamaño y forma de la mullita desarrollada. La mullita es más acicular y alargada a medida que se avanza del tipo MI al MII y al MIII debido al incremento de un líquido fluido rico en álcalis necesario para el desarrollo y crecimiento de los cristales. Es importante hacer notar que la mullita primaria se vuelve de forma acicular después de tiempos prolongados a una temperatura.

1.6.1.2 Mullita en Arcillas.

Dado que las arcillas son minerales naturales éstas contienen varios niveles de impurezas incluidas (importantes para la formación de la mullita) como álcalis y compuestos que contienen fierro. Pero también diferentes tipos de arcillas contienen diferentes cantidades de especies presentes, especialmente de álcalis lo que hace la viscosidad de la fase vítrea sea muy variado al momento de la sinterización; y tales variaciones composicionales hace que la diferenciación entre la mullita primaria y secundaria sea difícil y orille a cierta confusión en la literatura. Tarvornpanich mostró la microestructura de un caolín del Reino Unido que contenía 2.98% K_2O , 0.27% Na_2O , 0.1% CaO y 0.28% de MgO como impurezas, sinterizó el caolín durante tres horas a una temperatura de 1200°C logrando obtener mullita primaria y secundaria. En sus micrografías de SEM muestra una mullita primaria achatada y una alargada de alrededor de 1-2 μm de longitud que denominó como secundaria. La composición química mediante EDS de los dos tipos de mullita, arrojó que la de forma más achatada contenía más Al pero menor cantidad de K comparada con la de morfología acicular. Esta diferencia en morfología es explicada por la formación de mullita primaria dentro de una área rica en arcilla y la formación de la morfología acicular se da en áreas que contienen una mayor cantidad de impurezas, como moscovita y feldespatos, que son fuentes de álcalis los cuales funcionan como fundentes, permitiendo la formación de líquido al momento del quemado, facilitando con ello el desarrollo de cristales más alargados. El EDS también reveló que la mullita primaria tiene estequiometría cercana al 2:1 y la secundaria una relación 3:2, el alto contenido de Si en los cristales de mullita secundaria se pueden deber a la matriz vítrea en los que se encuentran embebidos. Resulta aparente que la diferenciación entre mullitas 2:1 y 3:2 en estos sistemas vítreos es un tanto complicada, dado que las composiciones pueden variar a lo largo del rango estequiométrico permitido dependiendo en gran parte de los elementos disponibles al momento de su formación. Existe también una tendencia a moverse de una mullita 2:1 a una 3:2 al momento de incrementar la temperatura presumiblemente, debido a la pérdida de alúmina o a la ganancia de silica a partir de la matriz vítrea.

McConville (42) examinó la formación de mullita a partir de caolinita $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$, illita $K_{1.5}Al_4[Si_{6.5}Al_{1.5}O_{20}(OH)_4]$ y esmectita $Ca_{0.33}[AlMg]_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot xH_2O$. La mullita derivada a partir de cada una de las tres arcillas creció de manera muy diferente después de tratamientos similares, la mullita derivada de la illita contenía agujas mayores a 10 μm de longitud, la de las esmectitas > 1 μm y de tan solo alrededor de 0.5 μm las derivadas de la caolinita. Mediante fluorescencia de rayos X se determinó los niveles de álcalis en cada una de las arcillas dando 7.9 % wt para la illita, 2.3 %wt para la esmectita y 0.5 %wt para la caolinita, mientras que los niveles de Fe_2O_3 fueron de 6.2 % wt para la illita, 4.8 % wt para la esmectita y 0.9 %wt para la caolinita. El alto contenido de álcalis y Fe_2O_3 y obviamente el líquido tan fluido formado por la illita claramente facilita la formación de los cristales de mullita, mientras que el bajo contenido de álcalis y Fe_2O_3 en la caolinita y en la esmectita hacen que el crecimiento sea menor.

1.6.1.3 Mullita en Porcelana Stoneware

La porcelana tipo stoneware es el material líder en la fabricación de pisos (55), azulejos y sanitarios, por lo que ha sido objeto de estudio recientemente, especialmente con el uso de material de desecho como vidrio sódico-cálcico, con la finalidad de remplazarlo por los feldespatos

dentro de su formulación. Las altas temperaturas de sinterización de este tipo de porcelanas $>1200^{\circ}\text{C}$ permite que diferentes tipos de desechos puedan ser incorporados (56). Souza et al. (55) hicieron sustituciones del feldespato sódico por vidrio plano arrojando menores cantidades de mullita, probablemente por la ausencia de Al_2O_3 dentro de la fase líquida. Mientras que la mullita fue reducida, nuevas fases se formaron con las adiciones de vidrio reciclado como wollastonita, silicatos de sodio y soluciones sólidas de plagioclasa entre el aluminosilicato sódico y cálcico.

Souza (57) estudió recientemente el uso de arcillas ricas en Fe dentro de las formulaciones de una porcelana stoneware. El Fe que estaba presente en la materia prima que principalmente estaba como hidróxido de hierro fue sinterizado por media hora a 1100°C en una atmósfera oxidante como parte de una mezcla típica de porcelana tipo stoneware, formando venas de partículas de hematita. Sin embargo, haciendo una comparación de la mullita formada en una atmósfera reductora (5% H_2 y 95% Ar) se observaron diferencias muy claras. Bajo condiciones similares de quemado se encontraron cristales más largos de mullita en la atmósfera oxidante que en la reductora. Se cree que la atmósfera oxidante induce cambios en la composición del líquido formado que lo hace más fluido por lo que facilita el transporte de masa y el crecimiento de cristal. XRD revela Fe_2O_3 y cristobalita en la atmósfera oxidante, mientras que Fe en la reductora. La remoción de óxidos de hierro del líquido silicato en la atmósfera reductora es la probable causa de las diferencias del crecimiento de la mullita.

I.6.2 Procesamiento coloidal

La estabilidad reológica dentro de una suspensión es una de las propiedades más importantes para garantizar la uniformidad y calidad de los productos. Desafortunadamente los, factores que controlan la estabilidad de una barbotina no están bien definidos y por lo tanto entendidos.

Recientemente, se han hecho investigaciones con la finalidad de entender mejor el comportamiento de sistemas con un alto contenido en sólidos, de gran importancia en la industria cerámica.

Dentro del procesamiento de slip casting (colada de barbotinas) se requiere de un alto contenido de sólidos con la menor viscosidad posible, por lo que se hace uso de defloculantes con la finalidad de lograr suspensiones estables y dispersas.

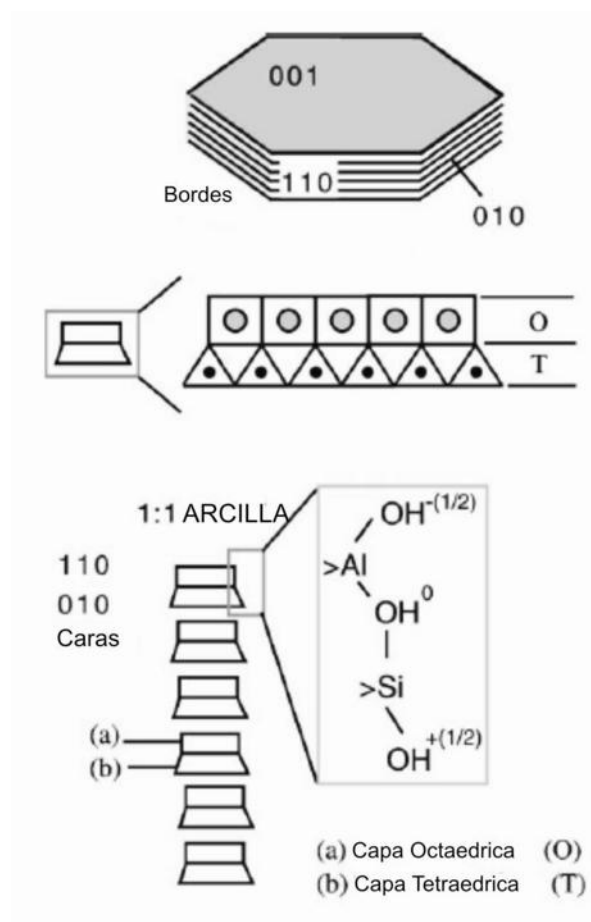


Figura I.16 Estructura cristalina de la caolinita. (17)

Primero describiremos brevemente a la arcilla comúnmente empleada en la fabricación de porcelana y utilizada en esta investigación, 1:1 caolinita, figura I.16. Las partículas de caolinita están constituidas por una serie de capas tetraédricas y octaédricas (TO), es decir, una capa tetraédrica (T) de Si asociada con una capa octaédrica (O) de Al (figura I.16). Los bordes del cristal de la caolinita presentan diferentes sitios superficiales que incluyen al aluminol $>Al-OH$, silanol $>Si-OH$ y $>Si-O-Al<$ (donde $>$ representa su localización dentro de la estructura del mineral, figura I.16). Así que basados sobre la teoría coloidal en un ambiente acuoso, se supone que la parte de superficie a base silica (de la partícula de la caolinita) estará cargada negativamente y la parte a base de alumina, estará cargada positivamente sobre un amplio rango de pH. Los bordes adoptaran entonces una carga de red de acuerdo al pH de la suspensión. Tomando en cuenta partículas de caolinita bien cristalizadas como las de la figura I.16, se asume que el área total de la partícula sería: $A_{tot} = A_{bordes} + 2A_{caras}$, y si experimentalmente se obtiene que se requiere la mitad de defloculante para dispersar caolinita que alúmina, se puede obtener matemáticamente que el espesor de las partículas de caolinita deberían ser 5 veces más grande que el obtenido experimentalmente, lo que indica que la adsorción del dispersante sobre el caolín no puede ser considerado solamente en los bordes de la caolinita, sin embargo si se considera la adsorción en

uno de los dos planos basales se ajusta perfectamente a los valores experimentales, por lo que se concluye que hay dos diferentes planos basales en la superficie de las partículas de caolín (58).

Para optimizar el uso de defloculantes, Pozzi, enfatiza algunos factores importantes que influyen directamente en el comportamiento reológico de un sistema con alto contenido en sólidos: la composición mineralógica, características físicas y químicas, granulometría y la presencia de impurezas. En función de la composición mineralógica, por ejemplo, los materiales no plásticos, tales como el cuarzo y el feldespato, están caracterizados por la ausencia de intercambios cationicos, por lo que oculta la adsorción iónica sobre las partículas; por otro lado, en las arcillas, los iones son fuertemente adsorbidos sobre los cristales fracturados que tienen áreas insaturadas debido al rompimiento de enlaces; por tal motivo es que este tipo de sistemas multifasicos hacen que la relación entre la carga de sólidos y las propiedades de la suspensión sea tan difícil de entender y controlar, ya que depende de un gran número de aspectos.

De forma general el controlar la viscosidad y estabilidad de la suspensión es una parte esencial dentro del procesamiento. Esta estabilidad es producida por la interacción del movimiento entre partículas y el fluido (24).

I.6.3 Mejoramiento de propiedades mecánicas

Un gran número de estudios se han desarrollado con la finalidad de incrementar las propiedades mecánicas de las porcelanas, en el trabajo de Weon-Pil Tai et al. (59) se emplearon materias primas no plásticas, tales como vidrio volcánico, cuarzo, alúmina y cemento, con la finalidad de obtener un cuerpo cerámico con una alta resistencia; encontraron que la densidad en verde se incrementaba con el aumento de adiciones de Al_2O_3 y concluyeron que el incremento de la resistencia mecánica era originado por las altas densidades en verde obtenidas; con un 10% de adiciones de Al_2O_3 obtuvieron una resistencia a la flexión de 130 MPa a una temperatura de calcinación de 1300°C.

M. U. Taskiran y sus colaboradores (2) diseñaron una porcelana que fomentaba el crecimiento de cristales de anortita en su microestructura con una relación de fase cristalina contra fase vítrea alta en un rango de temperatura de 1200 a 1230°C; obtuvieron una resistencia a la flexión de 110 MPa.

Mukhopadyay et al. (60) estudiaron el efecto de adiciones de talco sobre las propiedades termomecánicas y microestructurales de una porcelana stoneware y encontraron que la adición de 3% de talco incrementaba la resistencia a la flexión y la densidad, disminuyéndose el porcentaje de absorción de agua.

S. R. Braganca y C. P. Bergmann (61) sinterizaron una porcelana típica compuesta por caolín, cuarzo y feldespato en un rango de temperatura entre 1200 °C y 1420 °C; encontraron una temperatura óptima de sinterización de 1340°C con una velocidad de calentamiento de 150°C/h y 30 min de permanencia a la temperatura pico, concluyeron dentro de sus estudios que la influencia de las fases cristalinas sobre las propiedades mecánicas no es significativa.

W. M. Carty y B. M. Pinto (62) estudiaron los niveles presentes de esfuerzo-deformación en una porcelana rica en alúmina y correlacionaron éstos valores con la resistencia mecánica. Sus resultados indicaron que el esfuerzo residual incrementaba a medida que el tamaño de partícula

del cuarzo aumentaba, pero solo en un punto crítico, después de ese valor el esfuerzo disminuía, indicando una relajación causada por microfracturas espontáneas de los granos de cuarzo. El máximo esfuerzo fue observado en muestras que contenían un tamaño de granos de cuarzo de 87 μm . Análisis de esfuerzo-deformación generados entre los granos de cuarzo y el vidrio demostraron que las fisuras ocurren en los granos de cuarzo más débiles y no en la fase vítrea como comúnmente se venía reportando. La resistencia mecánica alcanzó su valor máximo en muestras que contenían tamaños de grano de cuarzo de 26 μm .

S. Bribiesca et al. (63) realizaron sustituciones de alúmina por feldespato en una porcelana, encontrando un incremento en el módulo elástico de 38.27 GPa a 62 GPa, alcanzando éste máximo valor a una temperatura de 1350°C; ellos atribuyeron este aumento del módulo de Young al incremento de contenido de fase mullita en la porcelana y a la reducción de cuarzo residual.

O. I. Ece y Z. Nakagawa (64) estudiaron el efecto en la temperatura de sinterización y la resistencia mecánica de diferentes adiciones de tamaño de grano de cuarzo en una porcelana del sistema cuarzo-metahalosita-caolín-feldespato potásico; encontraron la máxima resistencia mecánica con un tamaño de partícula de 10-20 μm a una temperatura de 1350°C, después de esa temperatura la resistencia a la flexión disminuyó por la aparición de porosidad debido al hinchamiento y a la desaparición del cuarzo.

S. K. Das y K. Dana (65) estudiaron las diferencias en el comportamiento de la densificación de porcelanas conteniendo feldespato potásico y sódico; encontrando que el feldespato sódico presentaba mejores condiciones que respecto al potásico, con una densidad volumétrica mayor (2.43 g/cm³), menor absorción de agua (0.07%) y mayor resistencia a la flexión (53.14 MPa).

El efecto del tamaño de grano del cuarzo, contenido del cuarzo y condiciones de quemado (temperatura y tiempo de sinterización) sobre las propiedades físicas y mecánicas de una porcelana sanitaria fue estudiado por Stathis et al. (66) bajo condiciones a las industrialmente utilizadas. Ellos emplearon una metodología tipo Taguchi, encontrando que la variable más significativa fue el tamaño de grano del cuarzo tanto en las propiedades físicas como en las mecánicas mediante dos mecanismos; uno de manera directa induciendo esfuerzos de compresión a la fase vítrea y otro de manera indirecta al permitir un desarrollo favorable de su microestructura. Sus resultados confirmaron la teoría del reforzamiento matricial, pero sin embargo el efecto positivo de la mullita sobre las propiedades mecánicas no fue observado.

Y. Kobayashi et al. (67) estudiaron el efecto de la temperatura de sinterización sobre la resistencia mecánica de las porcelanas, emplearon porcelanas del sistema cuarzo-sericita-caolín y encontraron la máxima resistencia a la flexión a 1200°C con una porosidad del 8%, concluyendo que el control del tamaño de poro y su distribución, así como la presencia de finas partículas de cuarzo sin disolver tienen un rol importante sobre las propiedades mecánicas de la porcelana.

C. Leonelli et al. (68) evaluaron la evolución microestructural de una porcelana, haciendo adiciones de cuarzo, mullita y cianita. Concluyeron que el incremento de la resistencia a la flexión de las formulaciones con adiciones de mullita y cianita era consecuencia de la formación de una interfase más reactiva entre el vidrio y las fases cristalinas.

El efecto del tiempo de mezclado sobre las propiedades físicas y mecánicas de una porcelana tipo stoneware fue estudiado por M. U. Taskiran (69), encontrando que una mezcla de 48 hrs. producía un empaquetamiento de tamaños de partículas más pequeños incrementando con ello la

densificación y reduciendo el número y tamaño de la porosidad cerrada presente en la microestructura de las porcelanas, lo cual contribuía al mejoramiento de las propiedades mecánicas.

C. Zanelli et al. (70) modificaron una composición típica de una porcelana adicionando mullita sintética y precursores de mullita, tales como caolín y gibsita con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas, en todos sus resultados obtuvieron un incremento de la fase mullita pero no se presentó un aumento en las propiedades mecánicas, por lo que concluyeron que la hipótesis del reforzamiento por fase mullita no era validada y la presencia de porosidad en los cuerpos cerámicos era el factor de mayor importancia para el mejoramiento de las propiedades mecánicas.

C. B. Ustundag y A. Capoglu (71) desarrollaron un cuerpo cerámico blanco con un bajo contenido de arcilla, concluyendo que la resistencia a la flexión y la tenacidad a la fractura están en función de la porosidad presente en el material.

Maity et al. (72) hicieron experimento con la finalidad de eliminar el cuarzo y remplazar el feldespato por siliminita con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas de las porcelanas. Determinaron que se mejoraron las propiedades termomecánicas debido a la ausencia de cuarzo, la presencia de siliminita, el cual es un mineral más estable, y el decremento de fase vítrea.

Esposito L. et al. (73) estudiaron la posibilidad de utilizar nefelina cianita como fundente dentro de la composición de una porcelana tipo stoneware. La presencia de nefelina cianita favoreció el comportamiento de sinterización, redujo el tiempo de sinterización, la microestructura resultante fue más homogénea y las propiedades mecánicas incrementaron, alcanzando valores máximos de modulo de ruptura de 94 MPa, modulo de Young de 67 GPa y microdureza Vicker's de 6.85 GPa.

Adiciones de vidrio plano reciclado fueron estudiados por Tucci et al. (74) a una composición de porcelana, se realizaron pruebas de laboratorio y pruebas a escala industrial, con tales adiciones lograron disminuir la temperatura de sinterización a 1220°C y módulos de elasticidad y flexión de 62.7 GPa y 74.9 MPa respectivamente.

La influencia del contenido de Li₂O sobre las propiedades de una porcelana triaxial fue investigada por Tulyaganov et. al. (75) Dos series de las formulaciones de porcelana fueron producidas, la primera de ellas comprendía un modelo de siete formulaciones con incrementos de Li₂CO₃ de 1-7 wt.% con respecto a la formulación estándar, los resultados de esa serie demostraron que las propiedades deseables para las porcelanas de uso de mesa solo se obtenían cuando las adiciones de Li₂O no excedían el 1.5 % en peso. A la luz de esta conclusión, la segunda serie de formulaciones tenía como objetivo principal el producir una nueva porcelana utilizando adiciones de Li contenido en piedras naturales. Desde una perspectiva industrial, se encontró que estas formulaciones maduraban 100°C por debajo de las formulaciones sin adiciones. El valor máximo de modulo de ruptura se alcanzó a 1250°C con un índice de 93 MPa.

Taskiran et. al. (76) estudiaron la influencia de la molienda sobre la sinterización y las propiedades físico-mecánicas de una porcelana. Se encontró que la molienda tiene su efecto mayor en la distribución del tamaño de partícula, lo cual ocasiona un empaquetamiento de éstas partículas más controladas, obteniendo una densificación más alta, reduciendo el número y tamaño de los poros en la microestructura del material sinterizado, contribuyendo con esto a mejorar las propiedades mecánicas del material.

Alexander Karamanov y sus colaboradores (77) hicieron adiciones de desperdicio de material cerámico sinterizado a una porcelana dura. Las adiciones tuvieron un efecto positivo en la disolución del cuarzo y en la formación del líquido durante la sinterización obteniendo mejores propiedades mecánicas que el material sin adiciones.

Tenorio Cavalcante y su grupo de trabajo (78) desarrollaron una porcelana stoneware ultra blanca mediante adiciones de circon, alúmina y espinela. Los productos obtenidos exhibieron una excelente respuesta a los esfuerzos mecánicos a los que se sometieron, con una clara correlación de éstas propiedades con la porosidad y las fases presentes. La mullita y el circón tienden a incrementar las propiedades mecánicas, debido a la teoría de reforzamiento matricial.

Mukhopadhyay et al. (79) remplazaron cuarzo por pirofilita a una mezcla de porcelana, las adiciones provocaron una vitrificación más temprana. Esto resultó en una reducción sustancial en la expansión térmica debido al desarrollo de la interconexión de las agujas de mullita. Las adiciones de pirofilita redujeron el encogimiento y mejoraron las propiedades mecánicas, esto se originó principalmente por la eliminación de esfuerzos en la estructura por la disminución del cuarzo así como a la presencia de agujas de mullita bien interconectadas en mayor cantidad.

Capítulo II Materiales y métodos

II.1 Descripción del Diagrama Experimental

La presente investigación se dividió en tres partes, incluyendo cada una de ellas un diseño experimental como se puede observar en la figura II.1. En la parte 1 se hizo un diseño de mezclas de los principales materiales utilizados para la fabricación de muestras de la porcelana tipo stoneware, con la finalidad de observar el efecto que éstas tienen en las propiedades físicas y poder obtener la formulación base sobre la cual se continuó el estudio reológico y las adiciones de pseudoboehmita.

En la parte 2, se realizó un estudio del efecto de mezclas unitarias, binarias y ternarias de defloculantes, todo ello con la finalidad de optimizar la dispersión de los materiales y la estabilidad de la suspensión. En la tercera parte de la investigación, una vez determinadas las condiciones óptimas de estabilidad de la suspensión, se procedió a hacer adiciones de pseudoboehmita en diferentes porcentajes de acuerdo al diseño de experimentos (detallado en la sección III.3.3), se realizó el mezclado y la homogenización mediante agitación mecánica, posteriormente la mezcla fue vaciada a moldes de yeso, para conformar piezas en forma de disco con un diámetro aproximado de 10 cm y un espesor entre 6-10 mm y barras rectangulares de 110 x 25 x 5 mm.

Una vez obtenidas las probetas en verde, fueron sometidas al proceso de quemado y, finalmente, fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), dilatometría, termogravimetría y se evaluaron sus propiedades físicas y mecánicas

II.2 Materias Primas

II.2.1 Selección

La selección de las materias primas para esta investigación, se hizo de acuerdo a las utilizadas para la fabricación de porcelanas las cuáles consisten de al menos tres componentes: sílice, feldespatos y minerales arcillosos; éstas materias primas fueron compradas a la Compañía Cerámica Industrial en México con los nombres comerciales: Caolín EPK, arcilla de bola OM4, nefelina cianítica A270 y la Sílica 208; correspondiendo los dos primeros a los minerales arcillosos. Adicionalmente, se utilizó la pseudoboehmita, que es un hidróxido de aluminio sintético, el cual fue obtenido mediante el proceso UG (80).

II.2.2 Caracterización

II.2.2.1 Análisis químico y mineralógico

La composición mineralógica de las materias primas fue determinada mediante un análisis de difracción de rayos X, en un difractómetro Siemens 400 para muestras en polvo usando radiación $\text{CuK}\alpha$ a 30kV y 25 mA con un rango angular 2θ de 3 a 70° , con una velocidad de barrido de 0.02° por segundo.

El análisis químico de las materias fue determinado por fluorescencia de rayos X en un equipo ARL modelo ADVANT'XP

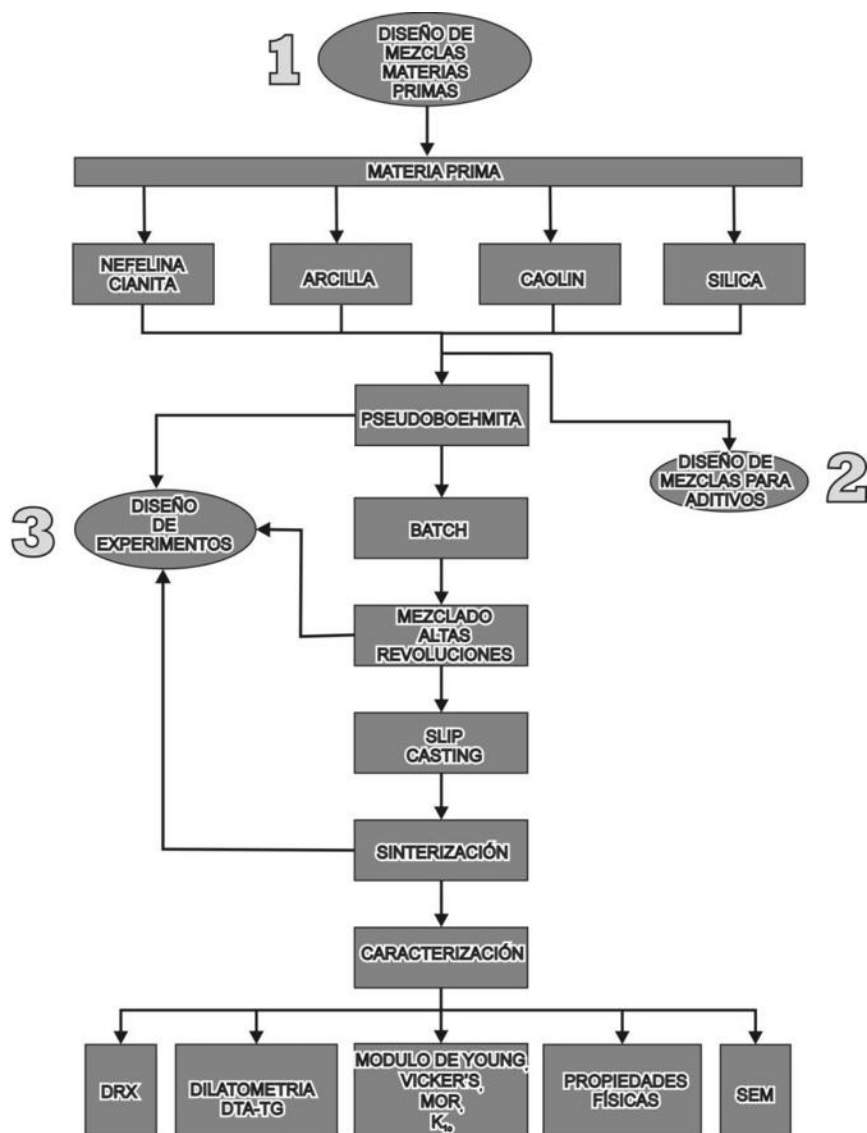


Figura II.1 Diagrama general de desarrollo metodológico del procesamiento de porcelana semivítrea con adiciones de pseudoboehmita

II.2.2.2 Distribución de Tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula de las materias primas fue determinada utilizando un equipo marca Horiba modelo CAPA 300, basado en el principio de la fotosedimentación en fase líquida, con una velocidad máxima rotacional de 10,000 RPM y capacidad analítica de 0.1 a 20 μm .

II.2.2.3 Área superficial específica

El área superficial específica fue determinada mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Este método de análisis se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente, se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal ($\sim 195.8^{\circ}\text{C}$) en un intervalo de presiones inferior a 1 atm. Bajo estas condiciones se pueden absorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. El equipo utilizado para la medición de área superficial fue el BET QUANTASORB Jr.

II.2.2.4 Potencial Zeta

Las mediciones de potencial zeta, fueron realizadas utilizando un equipo Zeta Meter (Zeta Meter Inc.) equipado con un microprocesador unitario (ilustrado esquemáticamente en la figura III.2). La unidad calcula automáticamente la movilidad electroforética de las partículas y las convierte en el potencial zeta mediante la ecuación de Smoluchowski. Las mediciones del potencial zeta fueron obtenidas en función del pH. Para la preparación de las muestras se agregaron 0.4 g de cada una de las materias en 100 ml de una solución 1% mol de cloruro de sodio agitándose ultrasónicamente durante 5 minutos; posteriormente se tomó una alícuota de cada una de las suspensiones para dejar una concentración de 100 ppm, para después acondicionarlas y ajustar el pH mediante adiciones de ácido clorhídrico y cloruro de sodio y proceder a hacer las mediciones de potencial zeta a diferentes pH. El voltaje durante la operación del equipo osciló entre 75-150 mV.

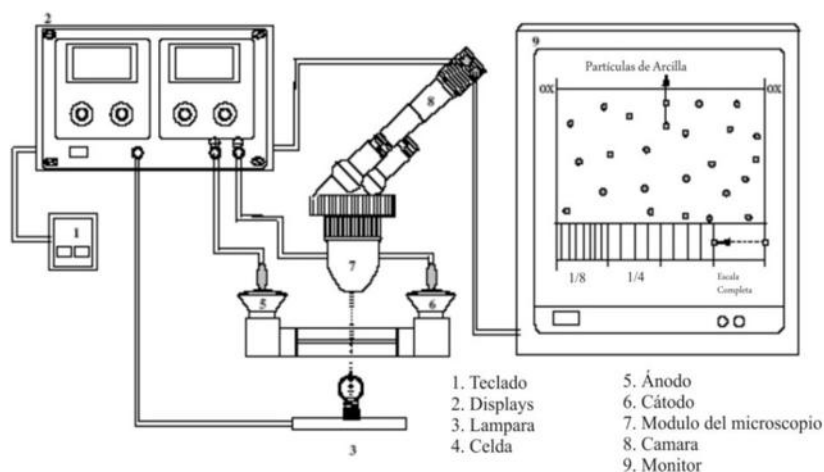


Figura II.2 Esquema general de la unidad Zeta-Meter 3.0+

II.3 Diseños de Experimentos

II.3.1 Diseño de mezclas para las materias primas

Cuando las condiciones del procesamiento utilizado para la fabricación de porcelanas, se mantienen constantes, las propiedades de éstos materiales ya sinterizados están básicamente

determinadas por la combinación o mezclas de las materias primas. Esta es la idea básica sobre la que se fundamentan los diseños de mezclas, con los cuales se pueden obtener y predecir, mediante técnicas estadísticas y matemáticas las variables de salida, que en este caso las de interés son algunas propiedades físicas y mecánicas. Además también se pueden visualizar las curvaturas de estas respuestas (81). La aplicación de esta herramienta estadística dentro del procesamiento de las porcelanas brindará la posibilidad de determinar el efecto que tienen los materiales de partida sobre las densidades y módulos de elasticidad, arrojándonos una ecuación para cada una de estas propiedades.

En este caso en particular las variables independientes serían tres: (i) los materiales plásticos (arcilla OM4 y caolín EPK), (ii) fundentes (nefelina cianita) y (iii) materiales inertes (sílice).

Partiendo de la formulación de una porcelana comercial y de la composición química de las materias primas expresada en forma simplificada, agrupando componentes similares en carácter (es decir fundente, refractario y anfótero) (82) se obtuvo el punto central para el diseño experimental (punto 8 de la figura II.3). Se aplicó un diseño de mezclas con puntos centrales, arrojando 10 mezclas, estas mezclas se pueden observar dentro del diagrama ternario Al_2O_3 - SiO_2 - K_2O en la figura II.3 y sus composiciones en % mol en la tabla II.1. El diagrama corresponde a la base en cuanto a composiciones de una gran gama de productos dentro de la cerámica tradicional y el área seleccionada en el diagrama corresponde a la región de la porcelana tipo stoneware.

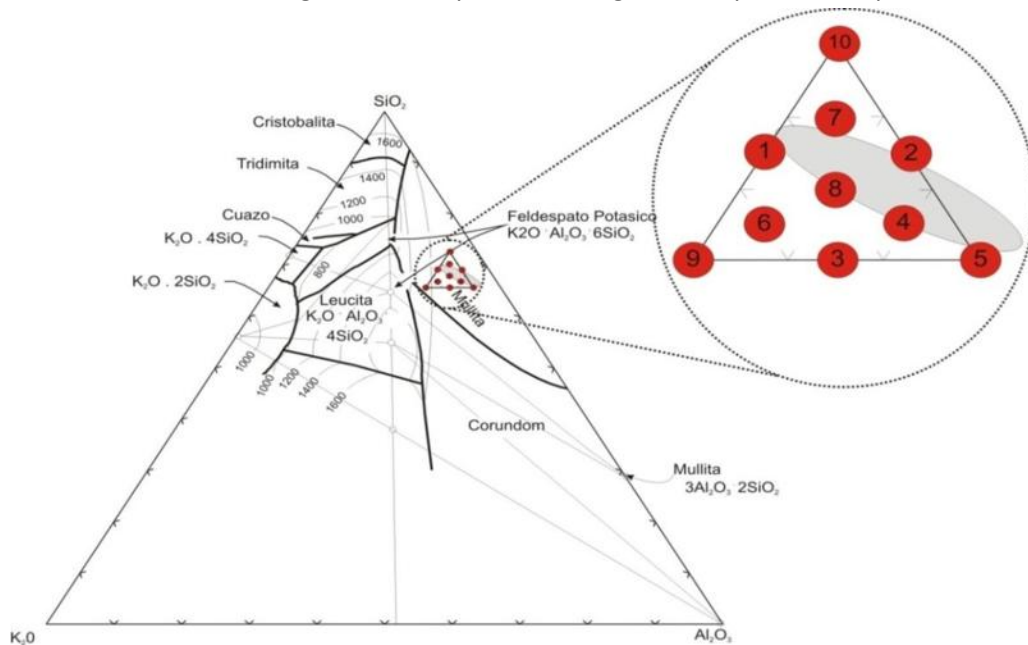


Figura II.3 Ubicación de las composiciones estudiadas dentro del diagrama de fases Al_2O_3 - SiO_2 - K_2O

Tabla II.1 Matriz de diseño de mezclas de las materias primas

Muestra	Composición (%)		
	RO ₂	Al ₂ O ₃	R ₂ O
1	69.20	23.29	7.51
2	69.04	26.905	4.055
3	65.66	26.825	7.51
4	66.84	27.83	5.33
5	65.66	30.285	4.055
6	66.795	24.45	8.755
7	70.22	24.45	5.33
8	68.02	25.58	6.395
9	65.695	23.275	11.03
10	72.67	23.275	4.055

II.3.1.1 Preparación de muestras de porcelana

La preparación de muestras fue muy apegada a lo que comúnmente se hace a nivel industrial, agregando primero los materiales plásticos, enseguida los materiales inertes y finalmente los fundentes. Las muestras fueron preparadas mediante colada de barbotinas con un contenido de sólidos de 60% en peso. Previamente se le adicionó 2% en peso, del total del lote, de silicato de sodio al agua destilada, enseguida se agregaron los materiales en el orden antes mencionado, se mezcló la suspensión a bajas revoluciones durante una hora, y fue vaciada a moldes de yeso, para conformar piezas rectangulares de 110 x 25 x 5 mm. Para cada una de las mezclas se hicieron tres replicas.

Las muestras fueron secadas al ambiente durante 24 horas y luego a 100 °C en una mufla eléctrica durante 24 horas, y después fueron sinterizadas en un horno eléctrico a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ hasta alcanzar 1200°C, manteniendo la temperatura durante media hora, el enfriamiento fue de 10 °C min⁻¹ hasta 800 °C, después de eso se dejó un enfriamiento natural.

II.3.1.2 Evaluación de las muestras sinterizadas

II.3.1.2.1 Propiedades físicas

La densidad en verde fue determinada geométricamente, mientras que para la densidad de las muestras sinterizadas, se utilizó el método estándar de prueba especificado en el código ASTM bajo la designación C373-88 el cual está basado en la técnica de inmersión de Arquímedes.

II.3.1.2.2 Módulo de Young

El módulo de Young de las muestra fue medido por la técnica de excitación de 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 en la muestra mediante un impulso mecánico, la vibración resultante, que depende de la naturaleza, geometría

rigidez y masa del material es recogida y analizada por el instrumento para seleccionar y medir el modo fundamental de oscilación, haciendo un análisis en el dominio del tiempo y midiendo la frecuencia natural del dominio vibracional contra un oscilador de referencia.

Para esta medición se utilizó el método estándar de prueba especificado en el código ASTM bajo la designación C 1259-98. 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.3.2 Diseño de mezclas para los defloculantes

Las propiedades de una pasta (barbotina) son muy importantes ya que de estas dependen muchas propiedades finales como la densificación final, la porosidad, etc. Una buena barbotina debe ser densa, de elevado contenido de sólidos y además fluida y estable, conservando su homogeneidad a lo largo del tiempo de trabajo. Cuando se requiere un alto contenido de sólidos como es el caso, la viscosidad de la pasta es muy alta y esto dificulta su procesamiento. Para obtener una barbotina estable y con baja viscosidad se requiere adicionar defloculantes de una manera eficiente, por lo cual se aplicó un diseño de mezclas de defloculantes. Se realizaron curvas de viscosidad de tres defloculantes de forma unitaria con la finalidad de determinar el punto óptimo de defloculante (POD), una vez determinado el POD se aplicó un diseño de mezclas con puntos centrales, arrojando 10 mezclas. Los vértices del triangulo contienen el 100% del POD para cada uno de los defloculantes, los centros de las aristas del triangulo, composiciones binarias al 50% por defloculante y en el centro del triangulo mezclas ternarias de defloculantes, como se muestra en la figura II.4 y tabla II.2.

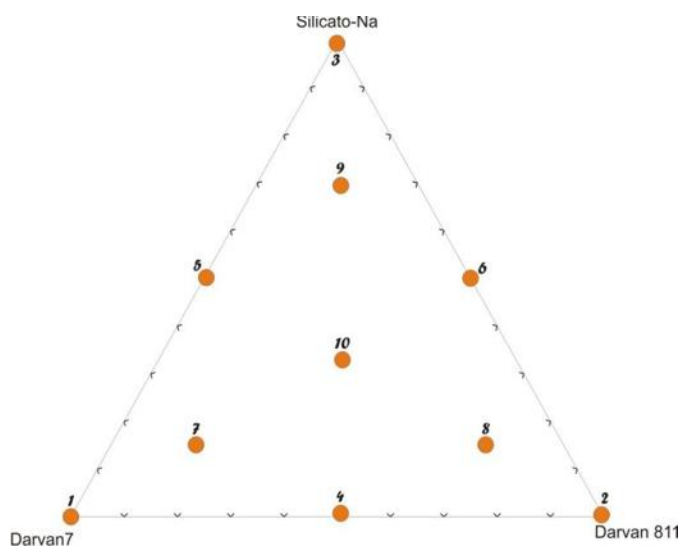


Tabla II.2 Matriz de diseño de mezclas defloculantes

Muestra	Defloculante		
	Darvan 7	Darvan 811	Na ₂ O·nSiO ₂
1	1.0000	0.0000	0.0000
2	0.0000	1.0000	0.0000
3	0.0000	0.0000	1.0000
4	0.5000	0.5000	0.0000
5	0.5000	0.0000	0.5000
6	0.0000	0.5000	0.5000
7	0.6667	0.1667	0.1667
8	0.1667	0.6667	0.1667
9	0.1667	0.1667	0.6667
10	0.3333	0.3333	0.3333

Figura II.4 Diseño de mezclas defloculantes

II.3.2.1 Preparación de barbotinas

Las suspensiones fueron preparadas con agua destilada agregando primero las arcillas y, posteriormente, el resto de los componentes (como se hace a nivel industrial) mediante agitación mecánica. Se prepararon 25 litros del batch de porcelana con una concentración de 45% en volumen de polvo sin ningún dispersante. Posteriormente, se dividió la suspensión en cuatro partes, tres porciones de 5 litros y una de 10 litros, una vez dividido se ajustó la gravedad específica a 1.7 (40% vol. de sólidos). La suspensión de 10 litros no se le agregó dispersante alguno mientras que a las otras tres se les agregó 1% en peso de poliacrilato de sodio (darvan 811), 3.5% de silicato de sodio y 1% de polimetacrilato de sodio (darvan 7) respectivamente. Por ejemplo, para obtener una concentración del 0.10% (en el caso del darvan 7) se mezcló 90 ml de suspensión sin defloculante con 10 ml de la suspensión que contiene una concentración del 1%, por lo que de esta manera se realizaron todas las mezclas de acuerdo al diseño de mezclas.

Todas las muestras fueron almacenadas durante tres semanas en botellas de polipropileno herméticamente cerradas con la finalidad de eliminar el factor del envejecimiento como variable a considerar.

II.3.2.2 Medición de la Viscosidad

Para poder conocer el comportamiento de una barbotina no basta con conocer el porcentaje de sólidos con el que se alcanza un determinado valor de la viscosidad. Es necesario, además, saber cómo varía la viscosidad de la barbotina al modificar el gradiente de velocidad, lo que indicará las características pseudoplásticas (la viscosidad disminuye con un gradiente de velocidad creciente) o dilatantes (aumento de la viscosidad con el gradiente de velocidad).

La viscosidad fue medida en un equipo Brookfield DVI+ equipado con agujas cilíndricas bajo condiciones isotermales a 20°C. Se midieron curvas de flujo y comportamiento a la dependencia del tiempo. La viscosidad aparente se midió a una velocidad de 10 rpm.

Para determinar la estabilidad de las barbotinas, las 10 mezclas éstas se dejaron reposar durante 15 días las 10 mezclas de suspensiones con diferentes adiciones de defloculantes, para enseguida medir el sedimento de polvo en milímetros, como se observa en la figura II.5.

Una vez determinada la viscosidad absoluta de cada una de las mezclas, se procedió a hacer conformados para cada mezcla, con la finalidad de determinar las densidades y módulo de elasticidad y hacer un análisis del efecto de mezclas de defloculantes en las propiedades del material (figura II.5) y así determinar la mejor mezcla de defloculantes.

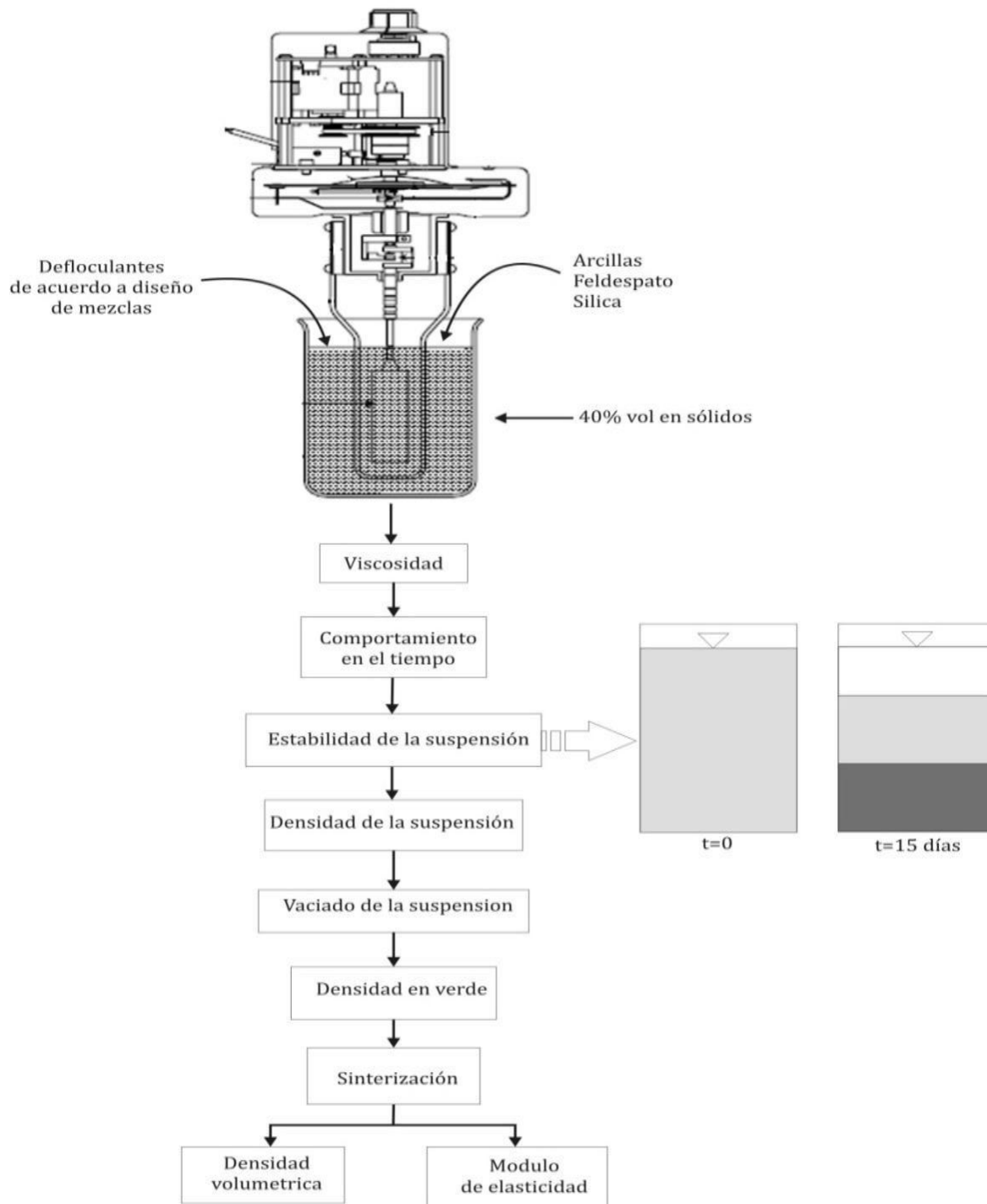


Figura II.5 Esquema para determinar las propiedades reológicas de la suspensión

II.3.3 Diseño experimental factorial fraccionario

Con los resultados obtenidos con el diseño experimental para los defloculantes se procedió a estudiar el efecto de la temperatura y la adición de pseudoboehmita, como elemento de refuerzo.

Se aplicó un diseño factorial 3^2 , como se muestra en la tabla II.3. La nomenclatura de las muestras empleadas en la investigación, así como las diferentes temperaturas de sinterización y porcentaje de adición de PB se muestran en la tabla II.4. Los resultados de cada una de las muestras fueron empleados para calcular iterativamente los coeficientes de las ecuaciones de regresión con la finalidad de obtener modelos estadísticos que relacionen las propiedades físicas y mecánicas de los conformados con las condiciones de sinterización y adición de la pseudoboehmita. El planteamiento del diseño factorial empleado se observa en la figura II.6, mostrándose las variables independientes, las constantes y las variables de respuesta.

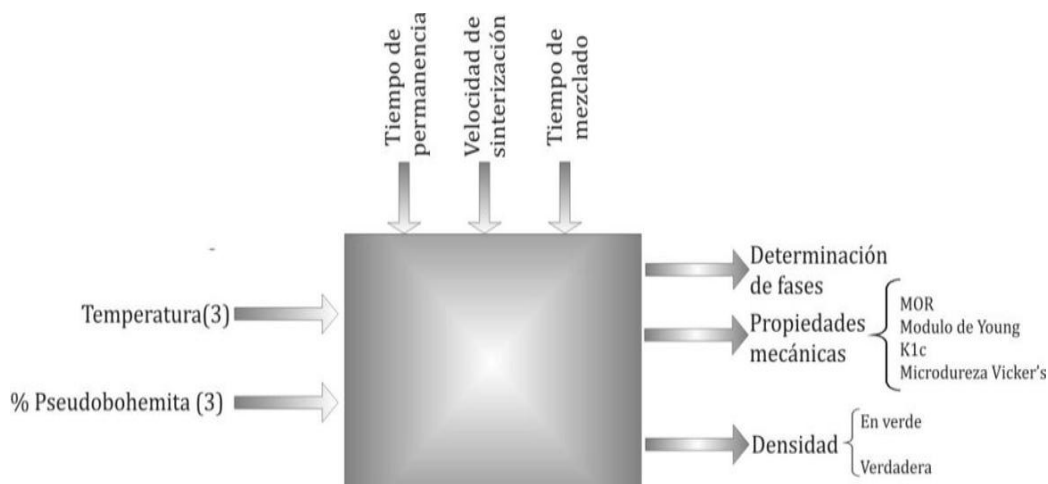


Figura II.6 Diagrama del diseño experimental empleado

Tabla II.3 Valores para cada uno de los niveles de los factores en estudio.

Factor	Nivel Bajo	Nivel Medio	Nivel Alto
Temperatura (°C)	1150	1200	1250
Pseudoboehmita (%wt.)	2	5	10

Tabla II.4 Condiciones experimentales de acuerdo al arreglo factorial 3^2 .

Corrida	Temperatura (°C)	Pseudoboehmita (% wt.)
M1	1150	2
M2	1150	5
M3	1150	10
M4	1200	2
M5	1200	5
M6	1200	10
M7	1250	2
M8	1250	5
M9	1250	10

II.3.3.1 Preparación de muestras

Las muestras fueron preparadas mediante colada de barbotinas con un contenido de sólidos de 69% en peso, primeramente se mezcló agua destilada con un material dispersante, en este caso

una mezcla de defloculantes según el diseño de mezclas investigado en la sección II.3.2 (polimetacrilato de sodio, poliácrlato de sodio, silicato de sodio), después se agregaron los materiales arcillosos y no plásticos (nefelina y silica), en ese orden respectivamente para completar el lote base. Al lote base se le hicieron las diferentes adiciones de pseudoboehmita de acuerdo al diseño de experimentos y se le adicionó un 0.05% de polimetacrilato de sodio adicional con respecto al peso de la pseudoboehmita adicionada, la barbotina se mezcló a bajas revoluciones durante una hora, para después ser mezclado en un molino de altas revoluciones (17,000 rpm) durante 5 minutos siguiendo las condiciones de mezclado previamente preestablecidas, la mezcla fue vaciada a moldes de yeso, para conformar piezas rectangulares de 110 x 25 x 5 mm.

Las muestras fueron secadas al ambiente durante 24 horas y luego a 100 °C en una mufla durante 24 horas, y sinterizadas en un horno eléctrico a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ hasta alcanzar la temperatura deseada, manteniendo la temperatura durante dos horas. El enfriamiento fue de 10 °C min⁻¹ hasta 800 °C, después de eso se dejó enfriar en el horno.

II.3.3.2 Caracterización

II.3.3.2.1 DRX

La composición mineralógica de las piezas fue determinada mediante un análisis de rayos X con muestras de polvo con un rango angular 2θ de 3 a 70°, con una velocidad de barrido de 0.02° por segundo en un difractómetro Siemens 400 usando radiación CuKα a 30kV y 25 mA.

II.3.3.2.2 Propiedades físicas

La densidad en verde fue determinada geométricamente, mientras que la densidad de las muestras sinterizadas y la porosidad se utilizó el principio de Arquímedes, de acuerdo a la norma ASTM C20. El encogimiento lineal y absorción de agua fue evaluado de acuerdo al estándar ISO 10545-3 recomendada para este tipo de materiales.

II.3.3.2.3 Microestructura

La microestructura fue determinada con muestras pulidas y atacadas químicamente en una solución de 5% HF y piezas fracturadas, para luego ser recubiertas de cobre/carbón, para poder ser observadas en un microscopio de barrido JEOL 6400 (operado a 20 kV), imágenes de electrones secundarios preponderantemente fueron obtenidas.

II.3.3.2.4 Propiedades mecánicas

II.3.3.2.4.1 Microdureza Vicker's

Para la medición de la microdureza Vicker's las muestras fueron montadas en una resina epóxica y pulidas con pasta de diamante (6, 3 y 1 μm), utilizando el microdurometro (MVK-E3, Mitutoyo, Japón) aplicandose cargas de 0.49035N(0.05 kgf), 0.9807N (0.1 kgf), 1.961N (0.2 kgf), 2.943N (0.3 kgf), 4.903N (0.5 kgf) y 9.807N (1 kgf). Diez huellas fueron obtenidas para cada muestra con cada

una de las cargas y los resultados de la microdurezas son los promedios de dichas huellas, todo esto de acuerdo a la norma ISO 6507 recomendada para este tipo de materiales.

II.3.3.2.4.2 Módulo de Elasticidad

El modulo elástico de las barras de porcelana fue medido por la técnica de excitación de impulso con la misma técnica descrita en la sección II.3.1.2.2.

II.3.3.2.4.3 Módulo de flexión

El Módulo de ruptura, fue medido para cada una de las piezas utilizando la prueba de flexión en tres puntos con un distancia entre apoyos de 100 mm, basado en la norma de la ASTM1161-90, utilizando la máquina de ensayos universales marca INSTRON modelo 3366. La condición de la superficie para cada una de las muestras fue tal cual salieron del proceso de sinterización.

II.3.3.2.4.4 Tenacidad a la fractura

La tenacidad a la fractura (K_{IC}) fue obtenida apartir de mediciones de indentación Vicker's (Mitutoyo MVK-E3) sobre superficies pulidas de muestras sinterizadas de acuerdo al diseño de experimentos. Las muestras fueron expuestas a por lo menos 10 cargas de 9.8N por 15 segundos. Las grietas fueron medidas inmediatamente después de cada indentacion utilizando el microscopio adjunto al equipo de microdureza. Las grietas fueron medidas solo sobre indentaciones claras y bien definidas sin que las fisuras terminaran en poros. La tenacidad a la fractura para cada una de las muestras fue evaluada mediante 9 diferentes modelos que utilizan las grietas originadas por un indentador, comúnmente utilizados en materiales cerámicos. Estos modelos están representados en la tabla II.5 , donde P corresponde a la carga aplicada por el indentador (N), c es la longitud de la fisura (mm), a la longitud de la indentación (mm), H_v la dureza Vicker's (GPa) y E el Modulo de Young (GPa).

Tabla II.5 Ecuaciones seleccionadas para la medición del K_{IC} mediante indentación Vicker's

No.	Ref.	Sistema de fractura tipo radial-mediano	Sistema de fractura tipo Palmqvist
1	(83)	$0.0303(H_v a^{1/2})(E/H_v)^{2/5} \log(8.4a/c)$	
2	(84)		$0.0782(H_v a^{1/2})(E/H_v)^{2/5} (c/a)^{-1.56}$
3	(85)		$0.009052(H^{3/5})(E^{2/5})(a)(c^{-1/2})$
4	(Liang & et.al., 1990)	$0.0495(H_v a^{1/2})(E/H_v)^{2/5} (c/a)((c/18a)-1.51)$	
5	(Anstis & et.al., 1981)	$0.0154(E/H_v)^{1/2} (P/c^{3/2})$	
6	(Anstis & et.al., 1980)	$0.028(H_v a^{1/2})(E/H_v)^{1/2} (c/a)^{-1.5}$	
7	(Laugier, 1987)		$0.015(E/H_v)^{2/3} (P/c^{3/2}) (c/a-1)^{-1/2}$
8	(Laugier, 1985)	$0.0095(E/H_v)^{2/3} (P/c^{3/2})$	

II.3.3.2.5 Propiedades físicas

El comportamiento de la densificación fue descrito en términos de la absorción de agua, aunado con el encogimiento lineal.

La densidad en verde fue determinada geométricamente. La porosidad y la densidad de las muestras sinterizadas fueron determinadas mediante el principio de Arquímedes, de acuerdo a la norma ASTM C20.

II.3.3.2.6 Análisis térmicos

- Dilatometría

Para estudiar el comportamiento de las diferentes probetas durante la sinterización se prepararon muestras con aproximadamente 10 mm de longitud para determinar el % de encogimiento en función de la temperatura, en un dilatómetro THETA Dilatronic modelo 3230 con un calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta alcanzar una temperatura de 1200°C .

- Análisis termogravimétrico

Análisis térmico diferencial y termogravimétrico fueron realizados a los conformados cerámicos mediante un DSC Modelo Q600. Las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta 1200°C con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Los DTA fueron realizados con fluido de aire, en crisoles de alumina y con Al_2O_3 como material de referencia.

Capítulo III Resultados y Discusión

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de las materias primas, y de la evaluación de las muestras de porcelana tipo stoneware obtenidas por colada de barbonitas, previo análisis de variables críticas del procesamiento mediante 3 diseños experimentales: materias primas, mezcla de defloculantes para la etapa de colada y adiciones de pseudoboehmita.

III.1 Caracterización materias primas

III.1.1 Rayos X

El análisis químico de las materias primas se muestra en la tabla III.1, observándose que en la arcilla y el caolín, la sílice y la alúmina son los óxidos predominantes (~45% y 38% respectivamente) con una relación entre sílice y alúmina cercana a la teórica calculada para la caolinita. Por otro lado el cuarzo (sílica) y el feldespato (nefelita) son materias relativamente puras (~0.5% de impurezas).

En la figura III.1 se muestran los difractogramas correspondientes a las materias primas seleccionadas para este estudio: la arcilla de bola, el caolín EPK, el cuarzo y la nefelita cianítica. Los resultados de rayos X (figura III.1) confirman lo observado por fluorescencia, observándose principalmente cuarzo y caolinita para las arcillas. En el caso del cuarzo se presentan perfectamente bien definidos los picos del α -cuarzo y el feldespato contiene principalmente tres fases, albita, nefelita y cuarzo.

Tabla III.1 Análisis químico y propiedades físicas de materias primas

Componente	Composición (%)			
	Caolín EPK	Arcilla OM4	Nefelita	Sílica
SiO ₂	45.3	44.70	61.00	100
Al ₂ O ₃	38.38	38.30	23.40	0
Fe ₂ O ₃	0.30	0.60	0.00	0
TiO ₂	1.44	2.40	0.00	0
MgO	0.25	0.10	0.01	0
CaO	0.05	0.10	0.25	0
K ₂ O	0.27	0.10	9.80	0
Na ₂ O	0.04	0.10	4.50	0
LOI (950)	13.97	13.60	1.04	0
Densidad (gm/cm ³)	2.6187	2.5517	3.5754	2.6651
Tamaño medio de partícula (µm)	1.43	1.36	2.41	5.92

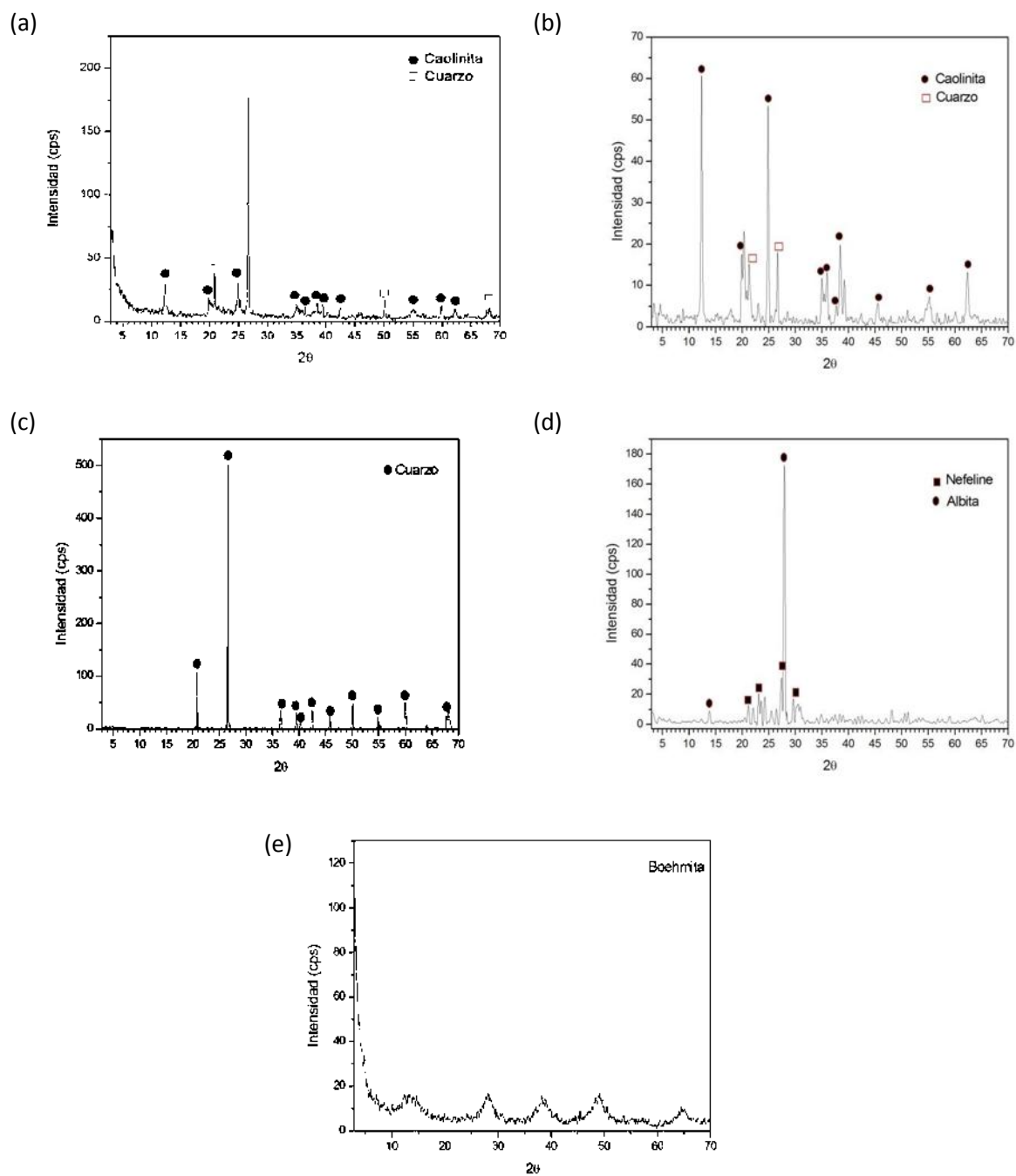


Figura III.1 Patrones de difracción de rayos X para cada una de las materias primas

III.1.2 Distribución de tamaño de partícula

La distribución del tamaño de partícula para cada uno de los materiales de partida se muestra en la figura III.2. El caolín (EPK) tiene una distribución bimodal teniendo el primer grupo entre 1 a 3 μm y el segundo entre 3.5 a 6 μm . La arcilla (OM) tiene una distribución uniforme teniendo el 90% partículas menores a 3 μm . El feldespato también muestra una distribución de tamaño partícula uniforme en una rango de 0.5 a 6 μm . Para el caso de la arena silica se puede observar una distribución bimodal hasta las 8 μm , después de las 9 μm se observan cuatro grupos entre 10 y 14 μm , es importante observar que el 100% de las partículas de cuarzo son menores a 14 μm , previendo y optimizando el efecto del cuarzo en un cuerpo ya sinterizado considerado por diversos autores (86) (66) (64).

El tamaño medio para cada uno de las materias primas se puede observar en la tabla III.1

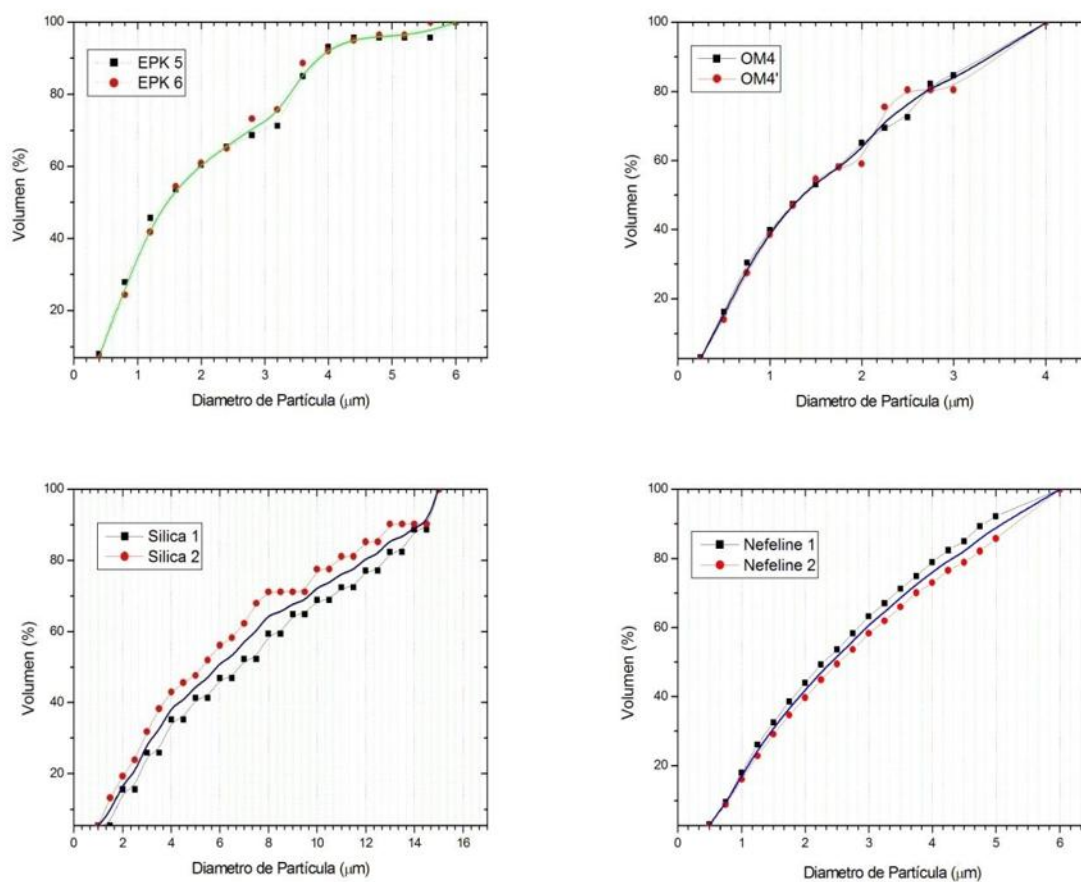


Figura III.2 Distribución del tamaño de partícula de las materias primas

III.1.3 Área superficial específica

En la tabla III.2 se muestran los resultados de las mediciones del área superficial de cada una de las materias primas, en los que se destaca que las arcillas proveen el 93% del total del área superficial específica del total de la mezcla de la suspensión de la barbotina, por consiguiente el comportamiento coloidal de las arcillas es el que domina la reología de la suspensión de la porcelana.

Tabla III.2 Comparación del área superficial específica de los diferentes componentes que conforman la mezcla de porcelana

Material	Área superficial específica (m ² /g)	Composición de la porcelana (wt %)	Área superficial (por componente)	Contribución del componente (%)
Caolin EPK	24	29.17	7.0008	72.41%
Arcilla OM	22	9.17	2.0174	20.87%
Feldespato	1.1	47.5	0.5225	5.40%
Silica	0.9	14.16	0.12744	1.32%
Lote			9.66814 m ² /g	93.28% de arcilla

III.1.4 Potencial Z

En la figura III.3 se muestra la variación del potencial zeta de las materias de partida en función del pH. Se puede observar, en el caso de las arcillas, que a medida que se aumenta el pH resulta también en un aumento negativo de la carga de las partículas. Esto puede ser derivado ya sea por la adsorción de los grupos OH⁻ sobre los lados positivos de carga de la caolinita o por la deprotonación de los grupos superficiales hidroxilos. Por otro lado cuando hay una disminución del pH de la suspensión resulta también en una disminución del potencial negativo, esto debido a la adsorción del H⁺ sobre las cargas negativas de la caolinita o por protonación de los iones H⁺. Lo anterior asume entonces que las partículas de caolinita se comportan como un óxido anfótero, donde las propiedades de la doble capa están condicionadas por los diferentes sitios de las partículas es decir ya sea el plano basal o los bordes. Comparando el potencial Z de las arcillas utilizadas en este estudio, los resultados son similares a los obtenidos por Besra et al.

Para el caso del cuarzo a medida que aumentamos el pH de la suspensión se incrementa la magnitud del potencial Z negativo, debido a los grupos polares del ácido silícico sobre la superficie del cuarzo.

El feldespato tiene su punto de carga 0 a un pH de 7. Los sitios positivos son preferentemente del ion Na⁺ en la albita y los sitios negativos son grupos de silicio (Si-O⁻).

La pseudoboehmita, el cual es el material que se le va adicionar a la mezcla precursora de porcelana, presenta su punto de carga 0 a un pH de 9.5, alcanzando potenciales mayores a 30 mV a pH menores de 9 y pH mayores de 9.5. Así que para las adiciones de pseudoboehmita se ajustó el pH a 10 con la finalidad de garantizar la mayor dispersión de la suspensión.

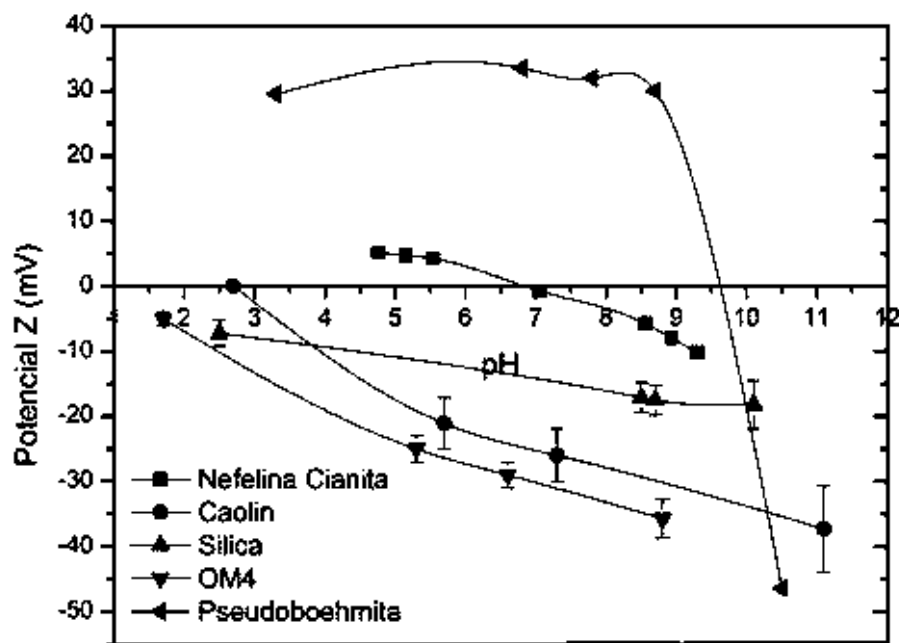


Figura III.3 Potencial Z vs pH para cada una de las materias primas

III.2 Diseño experimental 1: Diseño de mezclas para las materias primas

En esta sección se muestran los resultados obtenidos al realizar mezclas de materias primas (arcillas-feldespato-silica) apoyados en un diseño de mezclas. La finalidad de usar esta herramienta estadística es el poder correlacionar algunas propiedades (variables de respuesta) con cada uno de los materiales que conforman una porcelana tipo stoneware y poder visualizar dichas propiedades en gráficas de superficie y poder ver la curvatura que nos representan las interacciones entre las variables de respuesta.

La tabla III.3 muestra los resultados de densidad en verde, densidad volumétrica, módulo de Young en verde y sinterizado de cada una de las mezclas.

Tabla III.3 Valores medidos para cada una de las mezclas

Muestra	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Densidad en verde	Densidad volumétrica	Modulo de Young en verde	Modulo de Young
1	0.50	0.00	0.50	1.6	1.98	2.2	12.175
2	0.00	0.50	0.50	1.828	2.1	2.3375	8.6625
3	0.50	0.50	0.00	1.7	2.22	5	40
4	0.16	0.66	0.16	1.771	2	5.425	21.625
5	0.00	1.00	0.00	1.862	2.25	7.4125	46.625
6	0.66	0.16	0.16	1.745	2.2	4.75	36.125
7	0.16	0.16	0.66	1.709	2.1	1.9625	16.25
8	0.33	0.33	0.33	1.856	2.12	3.9125	15.75
9	1.00	0.00	0.00	1.639	2.15	4.15	26.75
10	0.00	0.00	1.00	1.852	2.1	6.4125	16.1875

En la tabla III.4 se muestra el análisis de varianza teniendo como variable de salida la densidad volumétrica, podemos observar que los factores A, B, C, tienen una significancia dentro del modelo para la densidad volumétrica. La interacción entre AB(A-B) si se disminuye la confiabilidad del modelo a un 90% también tendría representatividad dentro de la ecuación para pronosticar la densidad volumétrica.

Tabla III.4 Coeficientes y análisis de variables significativas para la densidad volumétrica

Factor	Coeficiente	Desviación	t(11)	p
(A)K ₂ O	2.14814	0.026540	80.93951	0.007865
(B)Al ₂ O ₃	2.24814	0.026540	84.70740	0.007515
(C) SiO ₂	2.09814	0.026540	79.05557	0.008052
AB	0.07255	0.130126	0.55753	0.676211
AC	-0.58745	0.130126	-4.51449	0.138776
BC	-0.30745	0.130126	-2.36272	0.254890
ABC	0.80471	0.853519	0.94281	0.518735
AB(A-B)	3.02000	0.432285	6.98613	0.090511
AC(A-C)	-1.12000	0.432285	-2.59088	0.234500

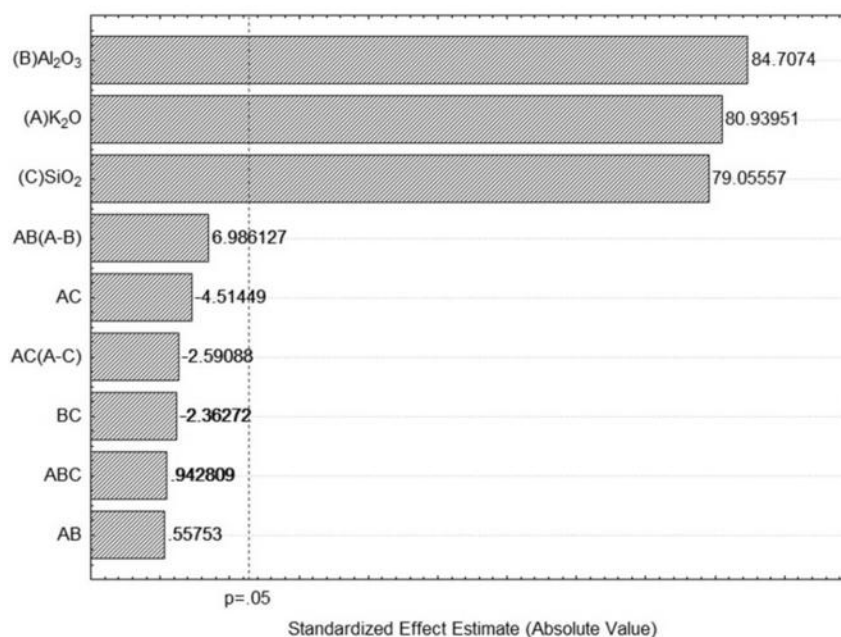


Figura III.4 Factores estadísticamente significativos para la densidad volumétrica con intervalo de confianza del 95%

En la figura III.4 se muestran los valores de los efectos estandarizados y el valor de la t tabulada con una confiabilidad del 95% (línea punteada). Podemos ver gráficamente los factores que tienen significancia mediante un análisis de t-student.

La figura III.5 muestra la gráfica de superficie de la densidad volumétrica en función de las materias primas. Se puede observar que, a medida que se aumenta la cantidad de fundentes

(R_2O), la densidad tiende a aumentar, dado que a medida que se aumenta la cantidad de R_2O se promueve un líquido más rico en álcalis, facilitando con ello la permeabilidad del líquido con la fase sólida, debido a la disminución de la tensión superficial del vidrio (87). A medida que aumentamos la cantidad de la alúmina y la silica dentro de la composición de la porcelana la densidad tiende a disminuir, también originado por la composición y viscosidad del vidrio formado es la clave para el proceso de sinterización en la cerámica triaxial. A diferencia del trabajo mostrado por Correia et al. (88), aquí se muestra la influencia de las materias primas expresado en forma simplificada de acuerdo a Shelton et al. y situadas las 10 mezclas elaboradas dentro del diagrama ternario K_2O - SiO_2 - Al_2O_3 . El hecho es que se obtienen las máximas densidades volumétricas en las zonas más ricas en R_2O y con una relación de $SiO_2:Al_2O_3$ del rango de 2.5-2.8, zona roja dentro del triángulo de la gráfica de superficie.

La ecuación que relaciona la densidad volumétrica con la variación de las materias primas y que sustenta las gráficas de la figura III.5 con una confiabilidad del 85% es:

$$\text{Densidad Vol.} = + 2.148*A + 2.248*B + 2.098*C - 0.587*AC + 3.02*AB(A-B) + E. \quad (25)$$

Donde:

A = R_2O

B = Al_2O_3

C = SiO_2

E = Error

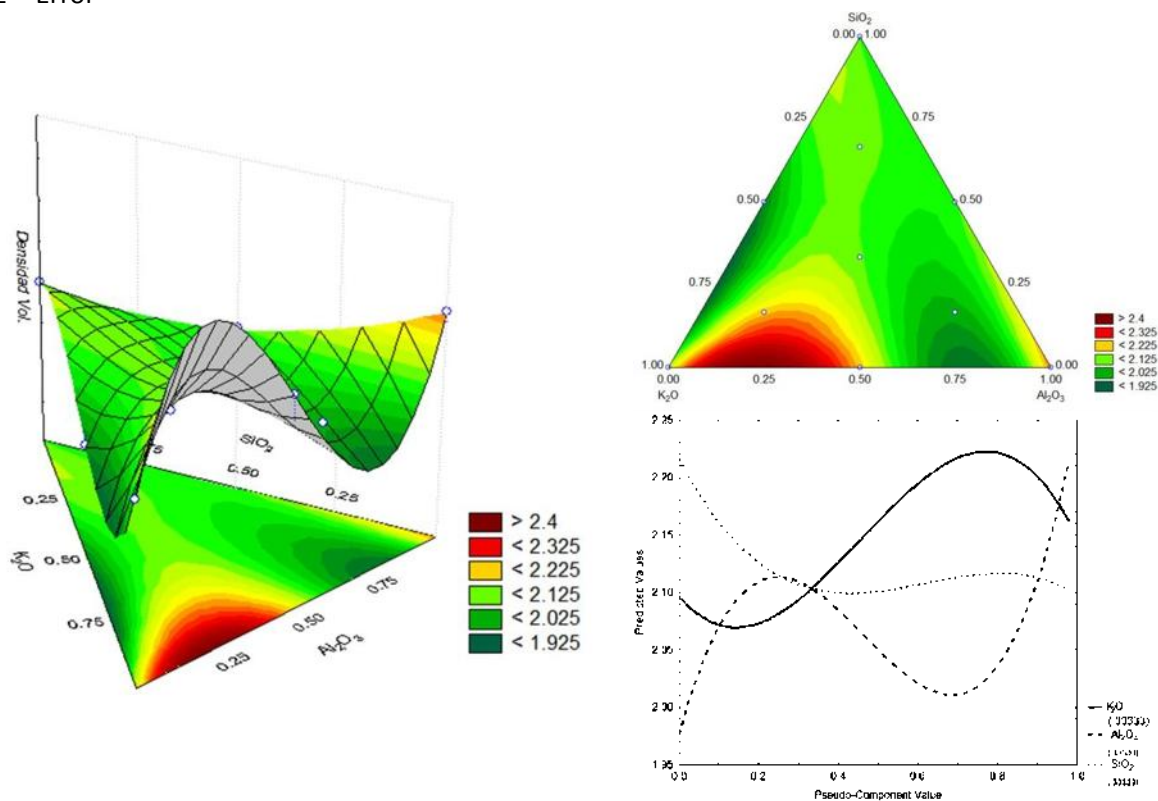


Figura III.5 Gráfica de superficie para la densidad volumétrica

En la tabla III.5 se muestra el análisis de varianza para el módulo de Young, en donde solo los factores A y B tienen significancia estadística con una confiabilidad del 85%, es decir un p menor al 0.15.

En la figura III.6 se grafica la superficie del módulo de Young, los resultados coinciden con las densidades volumétricas obtenidas, teniendo los valores más altos en las muestras con mayor densificación, siendo las que mayor cantidad de álcalis tenían en su composición de partida. Se ve que a medida que incrementamos las cantidades de Al_2O_3 el módulo de Young también aumenta, por lo que los factores que más incidencia tienen con el módulo de Young (R_2O y Al_2O_3) juegan un rol de vital importancia en la densificación y cristalización de la fase mullita, por lo que al conjugarse estos dos factores orilla a tener la menor porosidad posible con las mayor cantidad de fases cristalinas, obteniéndose los valores más altos en cuanto módulo de Young.

Tabla III.5 Coeficientes y análisis de variables significativas para el módulo de Young

Factor	Coeficiente	Desviación	t(11)	p
(A) K_2O	27.1961	6.3565	4.27847	0.146172
(B) Al_2O_3	47.0711	6.3565	7.40518	0.085453
(C) SiO_2	16.6336	6.3565	2.61679	0.232381
AB	15.0346	31.1660	0.48240	0.713858
AC	-35.3904	31.1660	-1.13555	0.459647
BC	-89.1904	31.1660	-2.86179	0.214012
ABC	44.1926	204.4235	0.21618	0.864460
AB(A-B)	204.0000	103.5352	1.97034	0.298988
AC(A-C)	-48.8250	103.5352	-0.47158	0.719471

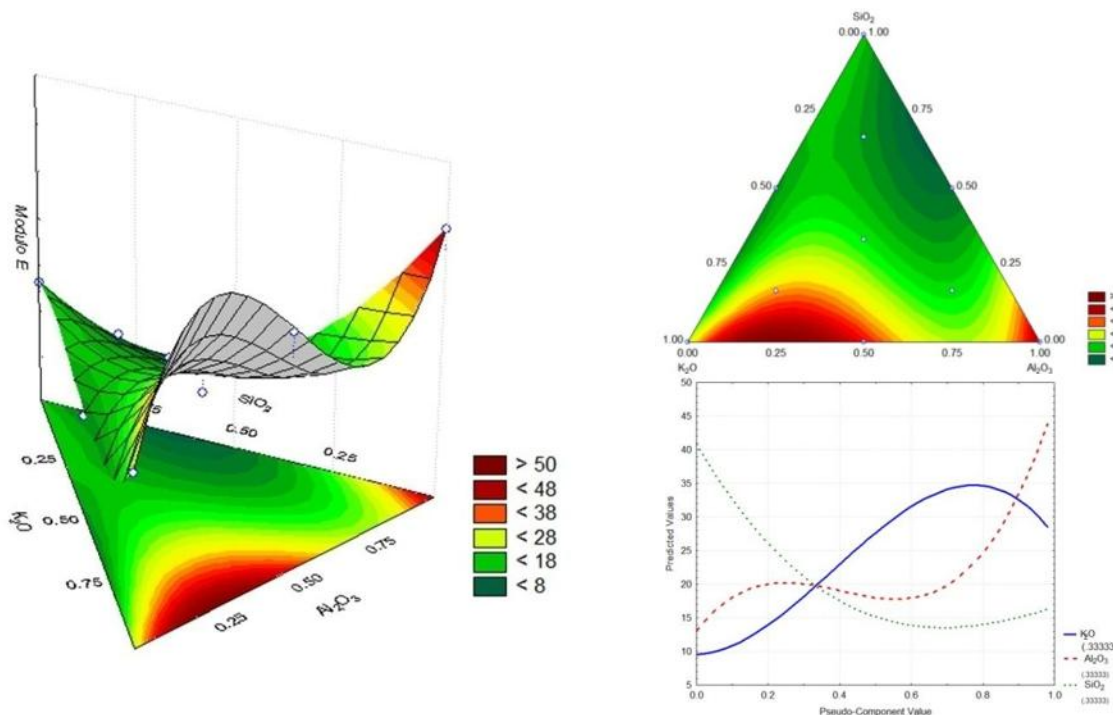


Figura III.6 Gráfica de superficie para el módulo de Young

De acuerdo al análisis de materias primas se seleccionó la mezcla número 3, para la continuación de los análisis de mezclas de defloculantes y adiciones de PB, esta composición seleccionada contiene dentro de su formulación alrededor de 7.50% de R_2O , previendo con ello que la cantidad de vidrio sea suficiente al momento de ir adicionando la PB.

III.3 Diseño experimental 2: Estudio de defloculantes

En esta sección se presentan los resultados de las mediciones del comportamiento de las mezclas unitarias, binarias y ternarias de defloculantes, mediante análisis estadístico. Como ya se ha mencionado, el uso de suspensiones con un alto contenido de sólidos es un requisito inevitable dentro del procesamiento de la cerámica tradicional y por tal motivo se requiere la adición de defloculantes para mejorar la estabilidad y disminuir la viscosidad de éstas suspensiones. Dentro de la industria de cerámica tradicional en México el defloculante de mayor uso es el silicato de sodio, sin embargo no acondiciona de manera óptima la suspensión, ocasionando con ello una gran cantidad de defectos y pérdidas durante el proceso de fabricación. En las siguientes secciones se muestran las ventajas y desventajas de emplear mezclas de defloculantes con diferentes mecanismos de estabilización dentro de suspensiones precursoras de porcelana tipo stoneware.

III.3.1 Viscosidad aparente

El diseño de mezclas de los defloculantes requiere de un valor óptimo por defloculantes, con la finalidad de obtener la mínima viscosidad de cada uno de los dispersantes. Este punto óptimo de defloculante POD, es el punto experimental que corresponde a la menor viscosidad.

En la figura III.7 (a),(b) y(c) se muestran los POD de cada uno de los defloculantes, en el inciso (a) se puede observar que se alcanza la menor viscosidad con 2% en peso de silicato de sodio, esto debido a que las adiciones de silicato de sodio tienden a fomentar el contacto cara-cara de las partículas de caolinita, logrando con ello la máxima dispersabilidad, a partir de ese valor viene un aumento en la viscosidad ocasionado por el mecanismo de estabilización del silicato, donde se empiezan a generar contactos borde-cara, originando la estructura tipo casa cartas entre las partículas de la caolinita y con ello se empieza a flocular el sistema. Para los casos del polimetacrilato de sodio y metacrilato de sodio incisos (b) y (c) respectivamente, se alcanza la menor viscosidad con 0.3% de adición en peso, pero con la finalidad de garantizar la mínima viscosidad se ha seleccionado como POD el valor próximo inmediato.

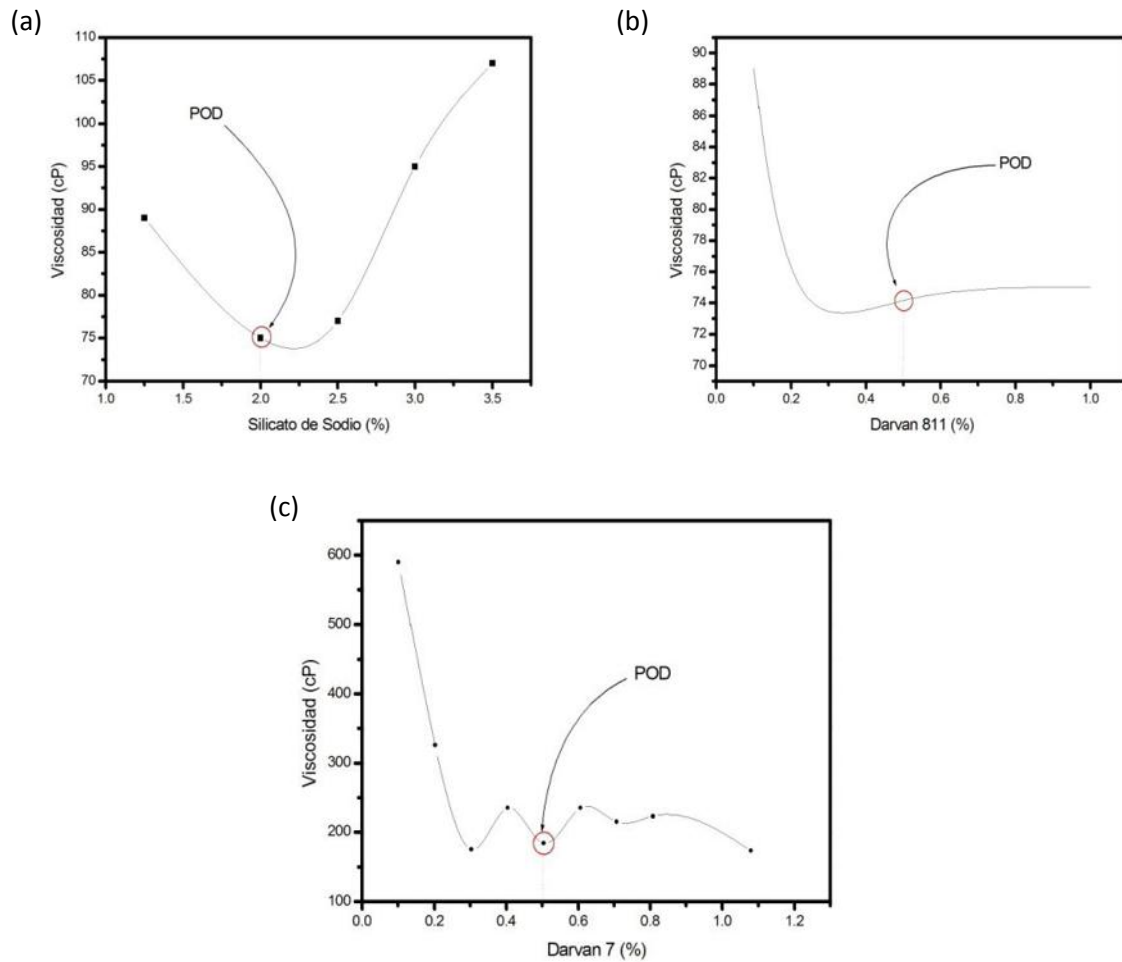


Figura III.7 Valor óptimo de defloculante adicionado a la suspensión de (a) silicato de sodio, (b) polimetacrilato de sodio y (c) poliacrilato de sodio.

III.3.2 Curvas de flujo del diseño de mezclas de defloculantes

Una vez determinados los POD, se procedió a hacer las mezclas de los defloculantes de acuerdo al diseño de experimentos ampliamente descrito en la sección II.4. Las curvas de flujo con adiciones unitarias de defloculantes se muestran en la figura III.8 (a-c). Se puede observar en las tres curvas que se trata de fluidos no-Newtonianos, para el caso de las adiciones de polimetacrilato de sodio inciso (a) y poliacrilato de sodio inciso (b) se observa un flujo pseudoplástico con la diferencia que con el polimetacrilato presenta mayor tixotropía. El silicato de sodio de inicio presenta también un comportamiento pseudoplástico, pero a partir de 20 rpm el flujo cambia a dilatante.

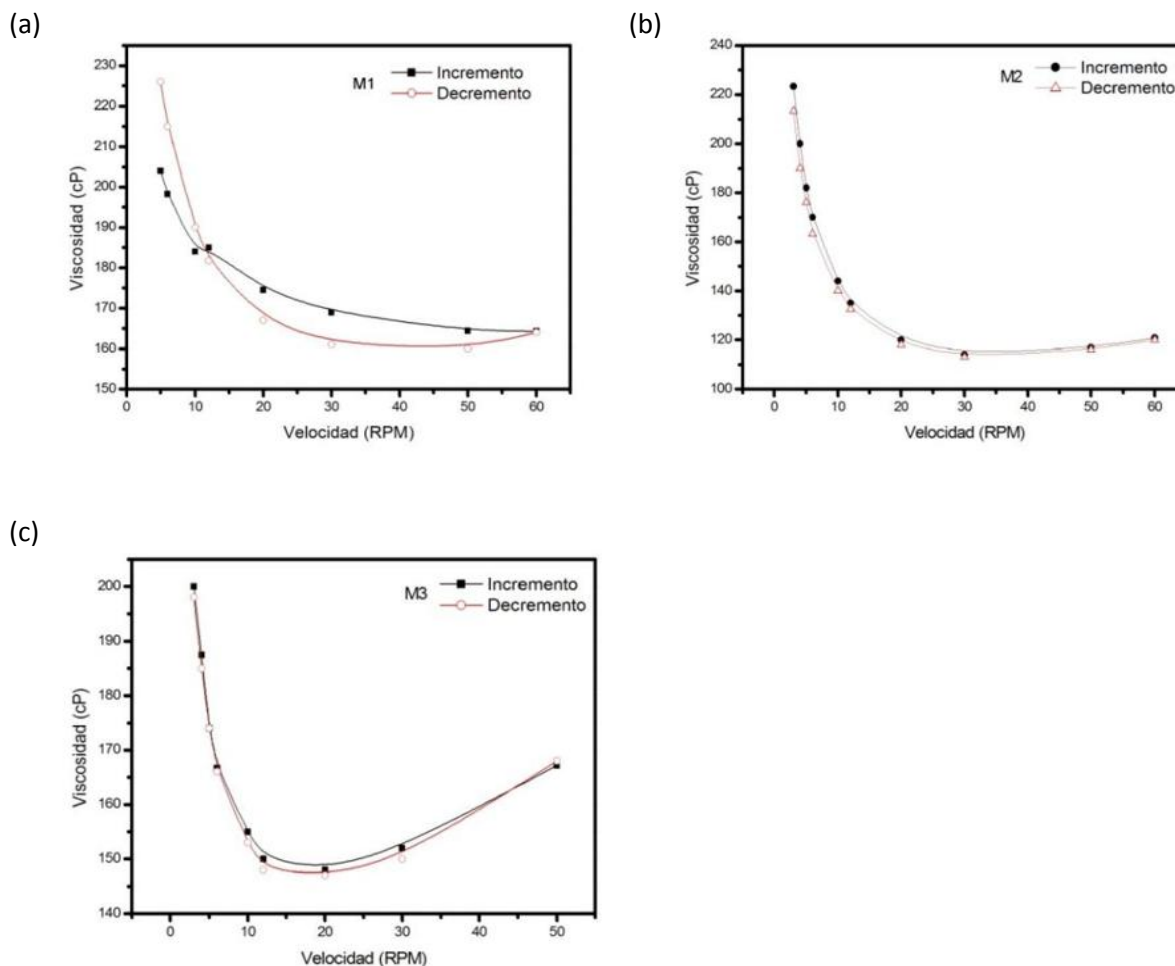


Figura III.8 Curvas de flujo de suspensiones precursoras de porcelana con adiciones unitarias de defloculantes (a) polimetacrilato de sodio, (b) poliacrilato de sodio y (c) silicato de sodio.

Las curvas de flujo con mezclas binarias se muestran en la figura III.9(a-c) mostrando un comportamiento muy similar a las curvas con adiciones unitarias, a excepción de la curva III.5c, donde se ve una disminución considerable de la viscosidad esto se debe a un efecto sinérgico en donde el silicato de sodio hace mas alcalina la suspensión y por lo tanto permite alcanzar el potencial Z máximo, en particular de las arcillas, logrando una mayor dispersabilidad y por otro lado el polímero una vez absorbido sobre las partículas de la suspensión hace una barrera que impide la adhesión entre partículas alcanzándose con esta mezcla, efectos estabilizadores y una menor viscosidad.

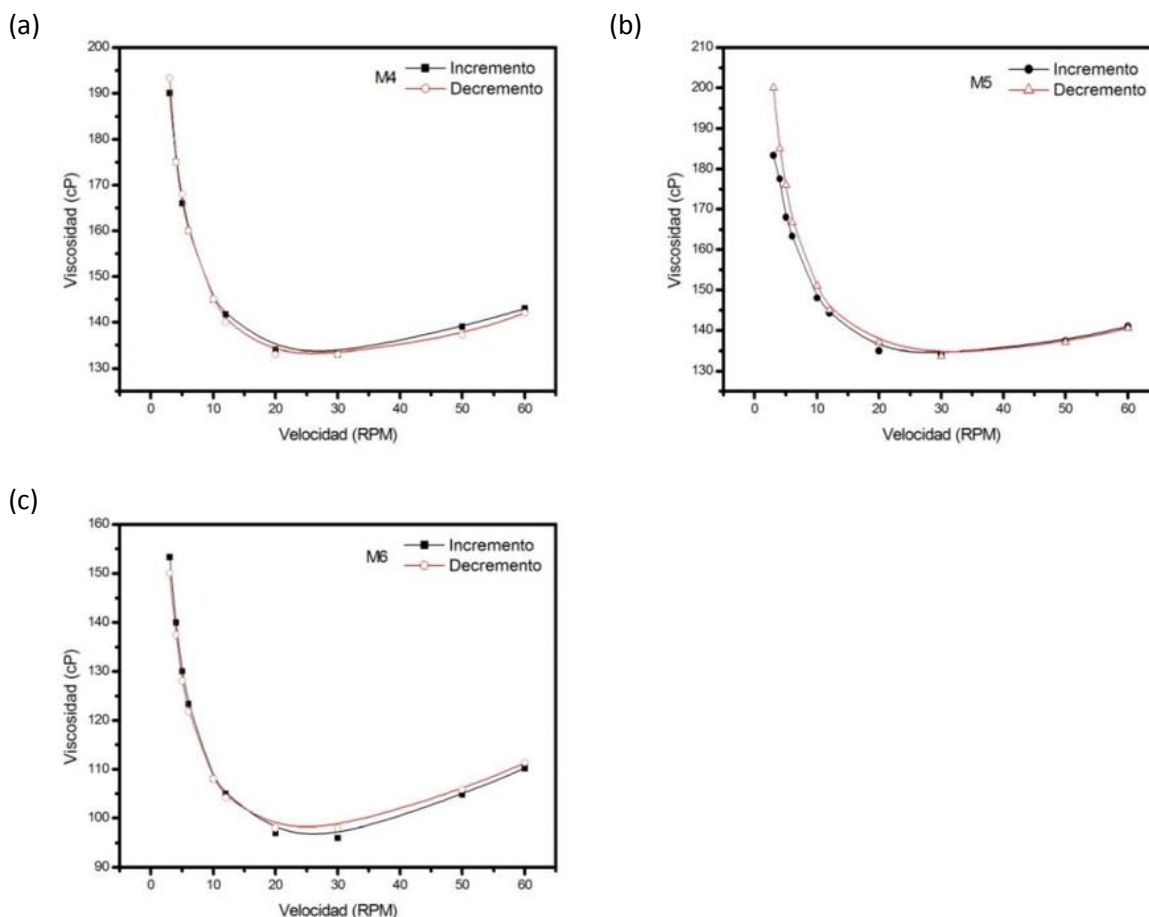


Figura III.9 Curvas de flujo de suspensiones precursoras de porcelana con adiciones binarias de defloculantes de acuerdo al diseño de experimentos.

Las mezclas ternarias también mostraron un comportamiento pseudoplástico (figura III.10a-d) con tixotropía moderada. La mezcla ternaria M8 es la que presenta las mejores condiciones en cuanto a viscosidad y tixotropía, esto es atribuible en primer lugar al cambio del pH que ocasiona el silicato de sodio debido a su proceso de hidrólisis y al incremento de la doble capa ocasionado por los polímeros adsorbidos.

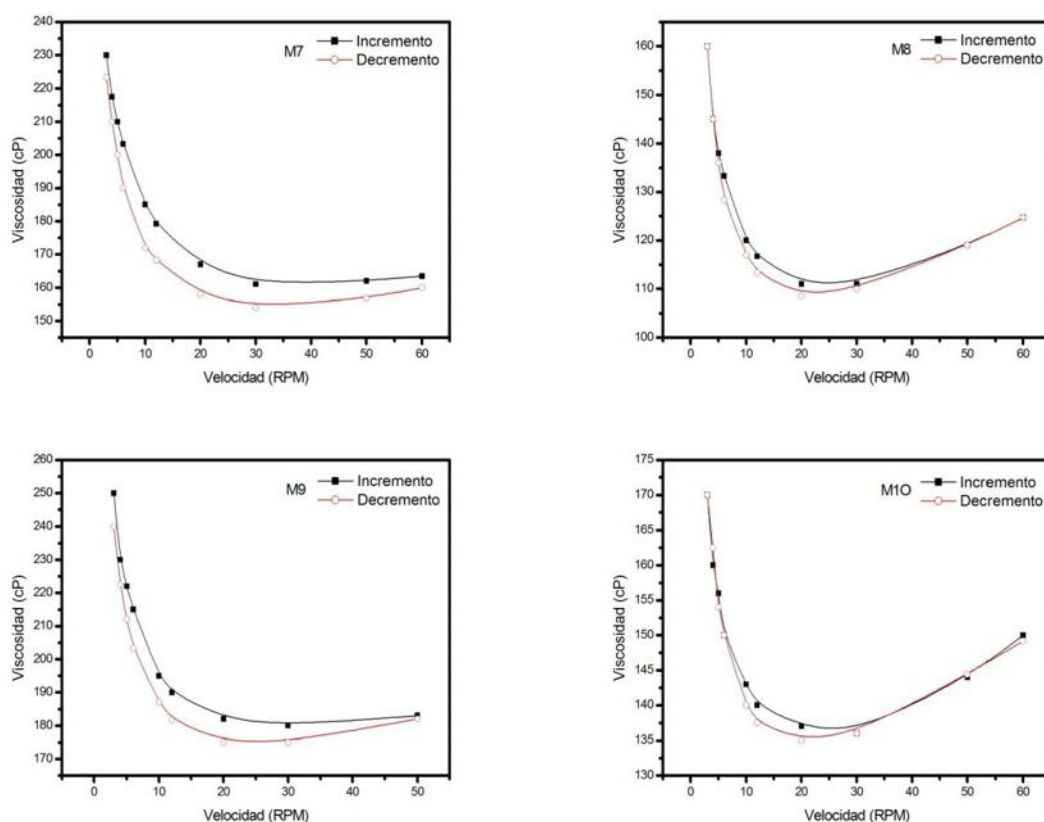


Figura III.10 Curvas de flujo de suspensiones precursoras de porcelana con adiciones ternarias de defloculantes de acuerdo al diseño de experimentos.

III.3.3 Análisis estadístico

Con la finalidad de poder interpretar y correlacionar el efecto del uso de diferentes defloculantes dentro de una gran cantidad de variables de respuesta: la viscosidad, sedimentación, densidad y módulo de Young se emplearon técnicas estadísticas con el propósito de facilitar el manejo de datos.

- **VISCOSIDAD:**

Tabla III.6 Coeficientes y análisis de variables significativas para la viscosidad

Factor	Coeficiente	Desviación	t(11)	P
(A)Darvan 7	321.431	6.1490	52.2738	0.000000
(B)Darvan 811	145.431	6.1490	23.6512	0.000000
(C) Na ₂ O nSiO ₂	156.431	6.1490	25.4401	0.000000
AB	-342.275	30.1485	-11.3529	0.000000
AC	-352.275	30.1485	-11.6846	0.000000
BC	-160.275	30.1485	-5.3162	0.000246
ABC	1163.647	197.7499	5.8844	0.000105
AB(A-B)	380.000	100.1552	3.7941	0.002973
AC(A-C)	-886.000	100.1552	-8.8463	0.000002

En la tabla III.6 muestra el análisis de varianza para la viscosidad, en la que se puede ver que todos los factores son significativos para la viscosidad dado que la t calculada es mayor a la t tabulada (figura III.8) con una confiabilidad del 95%.

La idea de agregar mezcla de defloculantes se dio con la finalidad de correlacionar los diferentes mecanismos de estabilización de los defloculantes con la estabilidad coloidal de las suspensiones. En esta parte vamos a combinar toda esta información obtenida con el fin de tratar de entender el comportamiento de estas mezclas.

Sí partimos del hecho de que los vértices de la gráfica III.12 son los POD de cada uno de los defloculantes y cada uno de estos vértices supone que los defloculantes han cubierto al 100% las partículas y estabilizado de la mejor manera el sistema y que estos vértices no representan el valor más bajo de la viscosidad de la suspensión al momento de hacer el diseño de mezclas de defloculantes, se infiere entonces que al momento de hacer las mezclas, los defloculantes se están adsorbiendo en sitios diferentes potencializando la energía repulsiva entre partículas e inhibiendo las fuerzas de Van der Waals. El análisis estadístico muestra que hay una gran influencia entre las interacciones de los defloculantes, en donde nos podemos dar cuenta que la interacción entre defloculantes tienen un efecto favorable para la disminución de la viscosidad. El darvan 7 y el silicato de sodio son los defloculantes que tienen mayor efecto positivo sobre la viscosidad, seguido de la interacción entre darvan 7 y darvan 811.

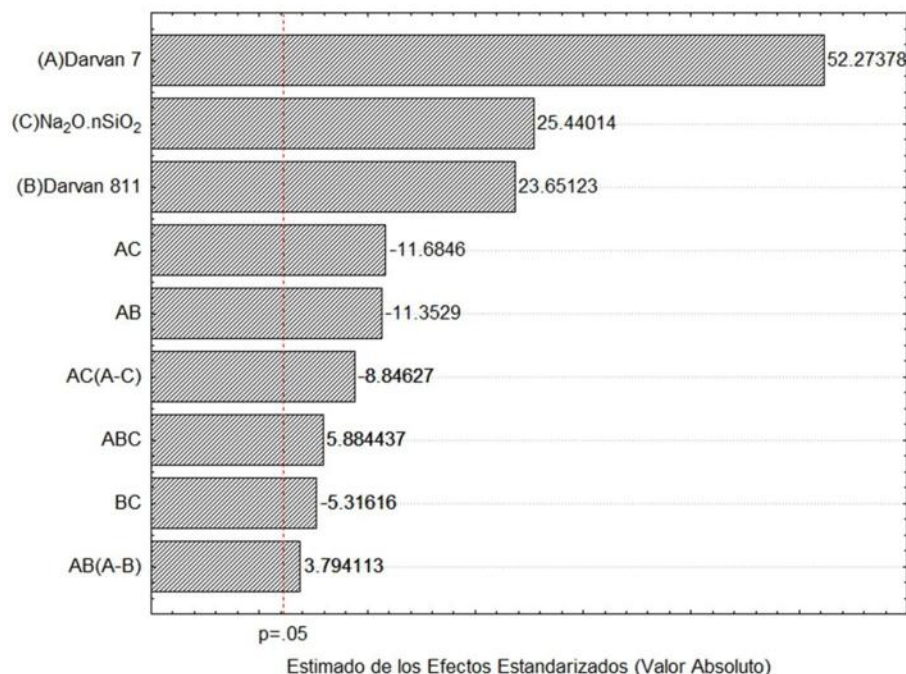


Figura III.11 Factores estadísticamente significativos para la viscosidad con intervalo de confianza del 95%

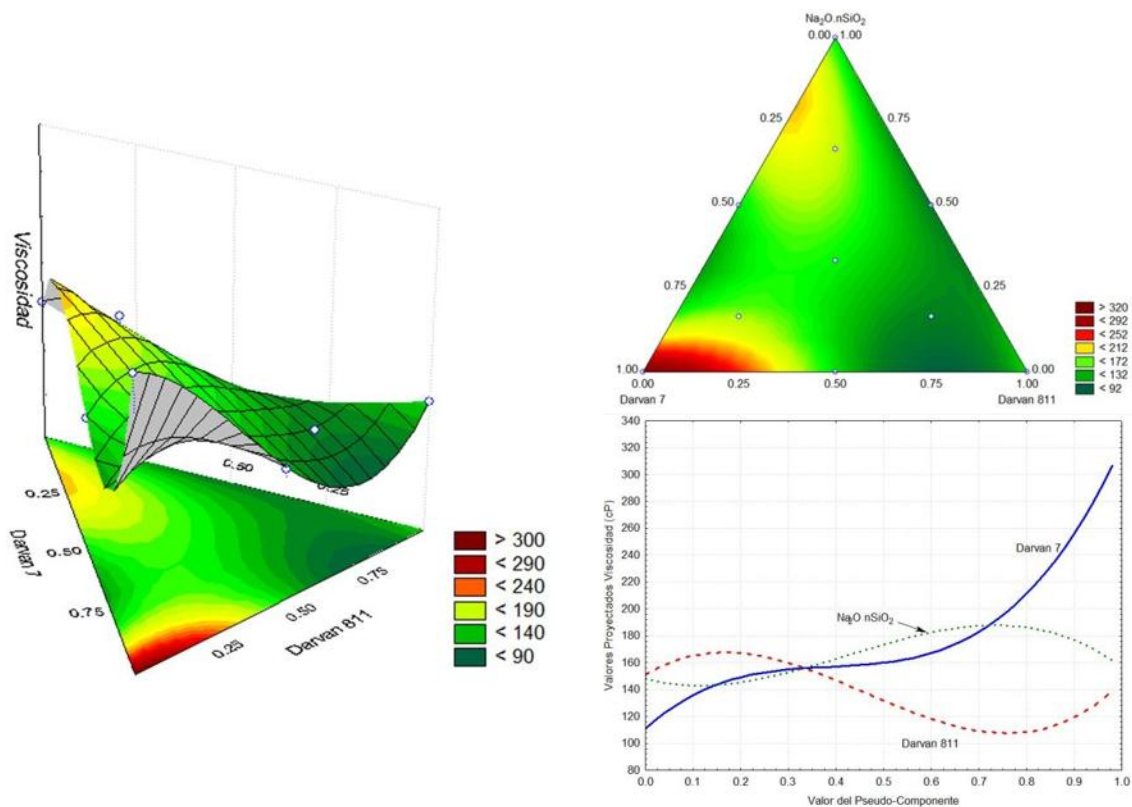


Figura III.12 Gráfica de superficie para la viscosidad

- **SEDIMENTACIÓN:**

La tabla III.7 se muestra el análisis de varianza de los factores teniendo como variable de respuesta la sedimentación. De acuerdo a la figura III.13 en donde está graficada la *t* tabulada con una confiabilidad del 95%, podemos ver que los tres defloculantes de forma unitaria, mas algunas interacciones, tienen un efecto significativo para la sedimentación.

Tabla III.7 Coeficientes y análisis de variables significativas para la Sedimentación

Factor	Coeficiente	Desviación	t(11)	P
(A)Darvan 7	14.333	2.86392	5.00480	0.000399
(B)Darvan 811	25.333	2.86392	8.84569	0.000002
(C) Na ₂ O nSiO ₂	13.333	2.86392	4.65563	0.000699
AB	15.333	14.04178	1.09198	0.298182
AC	-4.667	14.04178	-0.33234	0.745878
BC	37.333	14.04178	2.65873	0.022237
ABC	-378.000	92.10271	-4.10411	0.001747
AB(A-B)	238.000	46.64762	5.10208	0.000343
AC(A-C)	-8.000	46.64762	-0.17150	0.866946

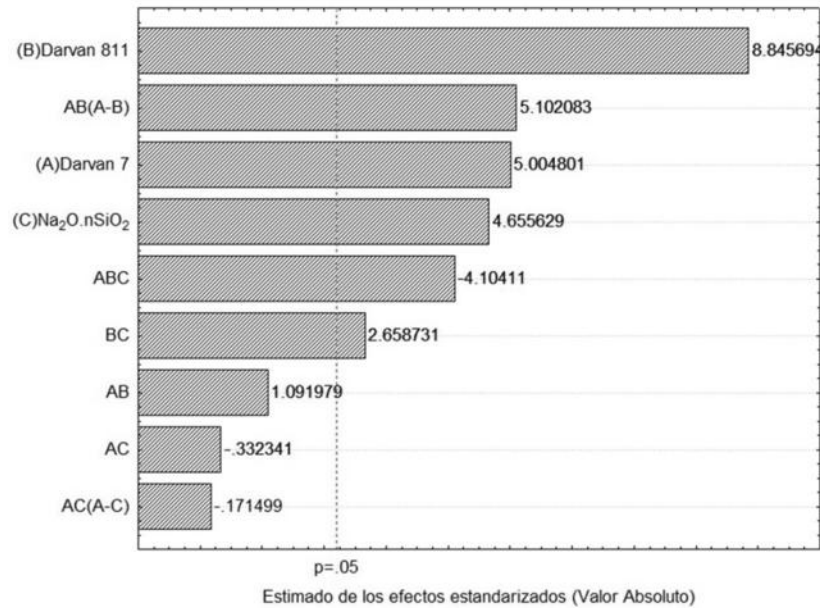


Figura III.13 Factores estadísticamente significativos para la sedimentación con intervalo de confianza del 95%

Lo anterior se puede ver claramente en la grafica III.14, en donde se puede observar que las interacciones de defloculantes disminuyen la sedimentación de la suspensión. Estos resultados confirman lo obtenido con las mediciones de viscosidad, en donde podemos confirmar que las mezclas binarias y ternarias de defloculantes estabilizan de mejor manera las suspensiones precursoras de porcelana tipo stoneware.

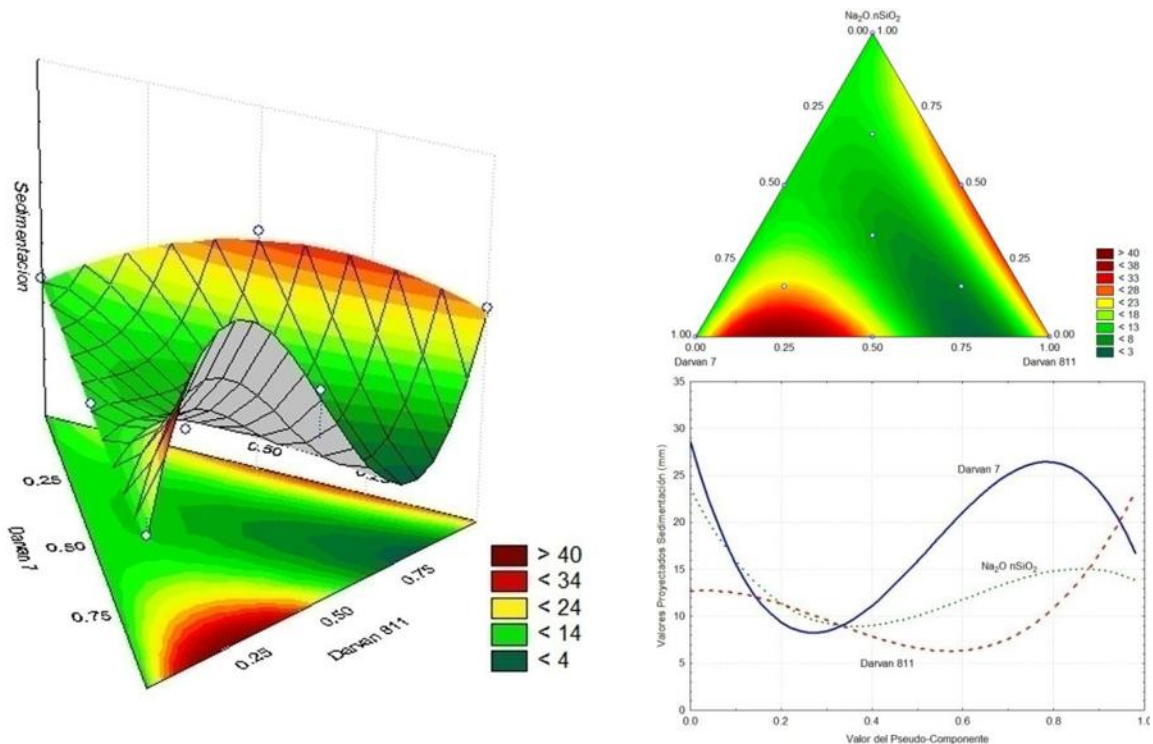


Figura III.14 Gráfica de superficie para la sedimentación

La baja viscosidad aparente y la gran estabilidad coloidal de la suspensión sugiere que el efecto modificador del pH del silicato de sodio más el efecto protector de la silica, la adsorción del polímero en sitios diferentes a los recubiertos por el silicato de sodio mas el efecto estérico de la cola de los polímeros potencializa la estabilización electrostática y estérica de los defloculantes , inhibiendo la atracción de las partículas por fuerzas de Van der Waals y por lo tanto al no haber grupos de partículas la sedimentación también se ve disminuida.

- **DENSIDAD EN VERDE:**

De acuerdo al análisis de varianza obtenido para la densidad en verde solo los defloculantes de forma unitaria tienen significancia dentro del sistema.

Pero se puede observar en la gráfica III.15, que se obtienen las mayores densidades cuando la suspensión se encuentra estabilizada mediante mezclas binarias y ternarias (zona roja y amarilla de la gráfica de superficie).

Tabla III.8 Coeficientes y análisis de variables significativas para la densidad en verde

Factor	Coeficiente	Desviación	t(11)	P
(A)Darvan 7	2.01428	0.109508	18.39383	0.000000
(B)Darvan 811	1.81720	0.109508	16.59421	0.000000
(C) Na ₂ O nSiO ₂	1.82436	0.109508	16.65952	0.000000
AB	0.54488	0.536919	1.01482	0.331993
AC	-0.38239	0.536919	-0.71220	0.491174
BC	0.32307	0.536919	0.60171	0.559563
ABC	-3.36732	3.521753	-0.95615	0.359538
AB(A-B)	0.50248	1.783676	0.28171	0.783394
AC(A-C)	-0.06754	1.783676	-0.03787	0.970472

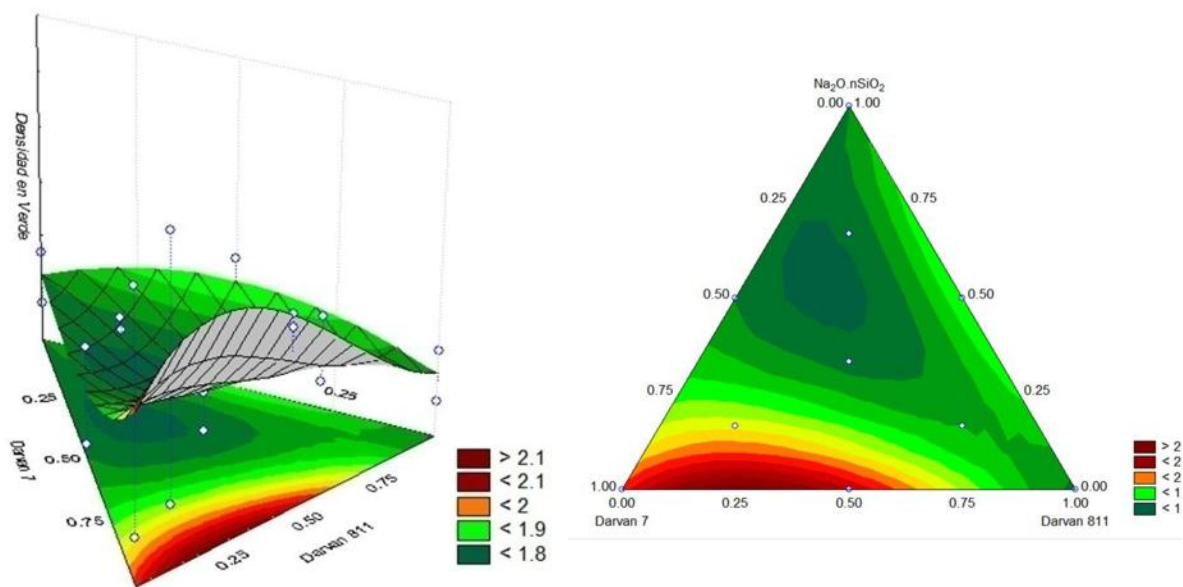


Figura III.15 Gráfica de superficie para la densidad en verde

- **DENSIDAD VOLUMÉTRICA:**

El análisis de varianza de la densidad volumétrica se muestra en la tabla III.9 en donde solo los factores unitarios tienen una t tabulada mayor a la t calculada con una significancia del 95%.

En la grafica de superficie (figura III.16) nos podemos dar cuenta de que se obtienen las mejores densidades volumétricas cuando se parte de suspensiones estabilizadas binaria y ternariamente, coincidiendo con las mezclas que mostraron menores viscosidades y sedimentaciones, por lo que se puede garantizar desde la preparación de las suspensiones, el obtener productos con altas densidades volumétricas.

Tabla III.9 Coeficientes y análisis de variables significativas para la densidad Volumétrica

Factor	Coeficiente	Desviación	t(11)	P
(A)Darvan 7	2.30536	0.050060	46.05179	0.000000
(B)Darvan 811	2.18041	0.050060	43.55581	0.000000
(C) Na ₂ O nSiO ₂	2.21033	0.050060	44.15340	0.000000
AB	-0.19893	0.245445	-0.81047	0.434854
AC	0.11860	0.245445	0.48321	0.638422
BC	0.18915	0.245445	0.77063	0.457161
ABC	-0.06744	1.609923	-0.04189	0.967335
AB(A-B)	-1.46645	0.815384	-1.79847	0.099569
AC(A-C)	1.31764	0.815384	1.61598	0.134392

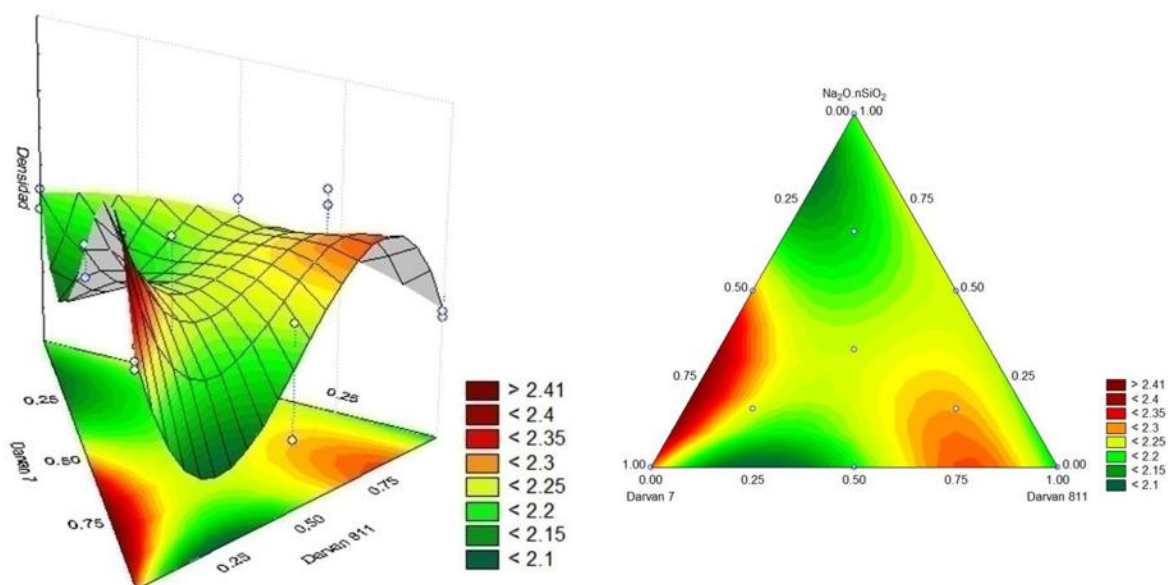


Figura III.16 Coeficientes y análisis de variables significativas para la densidad volumétrica

- **MÓDULO DE YOUNG:**

La tabla III.10 muestra que los defloculantes de forma unitaria tienen un efecto significativo sobre el módulo de Young, coincidiendo con las dos gráficas anteriores de densidad.

En la figura III.17 se resalta la importancia dentro del modulo de Young, de partir de una suspensión de baja viscosidad y estable, dado que los valores más altos en cuanto al módulo de Young se obtuvieron con suspensiones de baja viscosidad y sedimentación y estas suspensiones fueron las obtenidas mediante mezclas ternarias de defloculantes.

Tabla III.10 Coeficientes y análisis de variables significativas para el módulo de Young

Factor	Coeficiente	Desviación	t(11)	P
(A)Darvan 7	68.272	4.3035	15.86457	0.000000
(B)Darvan 811	61.027	4.3035	14.18085	0.000000
(C) Na ₂ O nSiO ₂	65.093	4.3035	15.12582	0.000000
AB	-21.818	21.0998	-1.03406	0.323308
AC	4.548	21.0998	0.21556	0.833278
BC	-33.027	21.0998	-1.56526	0.145817
ABC	95.669	138.3978	0.69126	0.503729
AB(A-B)	-135.433	70.0949	-1.93214	0.079496
AC(A-C)	43.092	70.0949	0.61476	0.551217

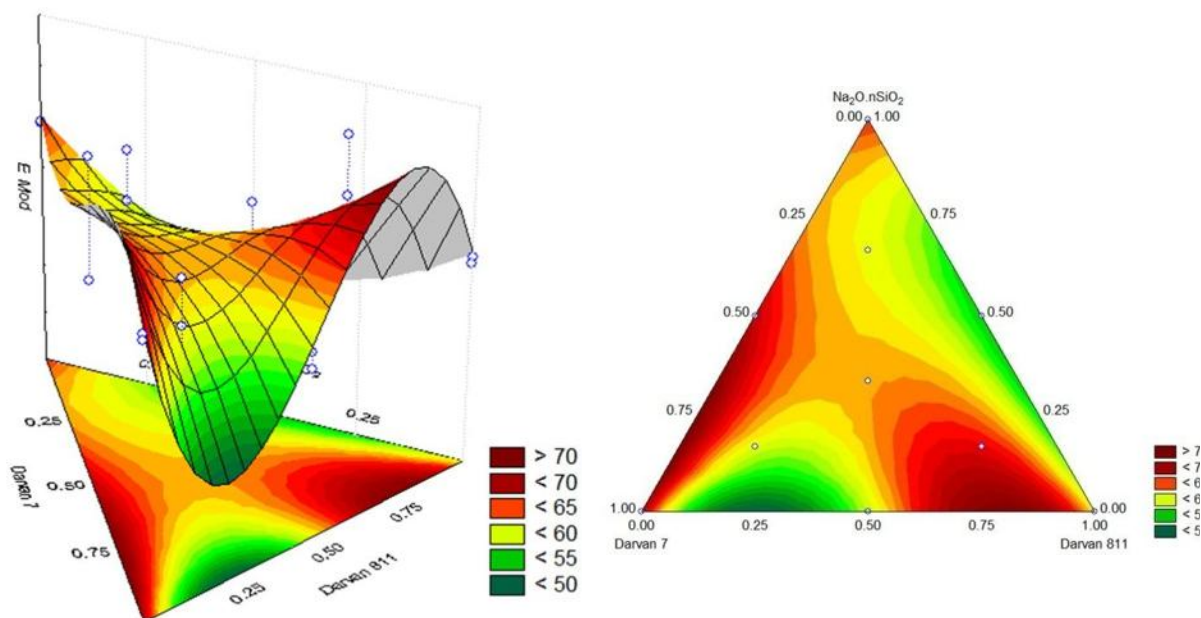


Figura III.17 Gráfica de superficie del módulo de Young

En la tabla III.11 se muestra el ajuste del modelo estadístico de acuerdo a las variables dependientes, podemos ver que solo la viscosidad y sedimentación tienen un ajuste adecuado y el valor de p es muy cercano a 0, es decir se apega casi al 100%.

En la tabla III.12 se muestran las ecuaciones que permiten pronosticar y controlar la viscosidad y la sedimentación de suspensiones precursoras de porcelana con un porcentaje en sólidos del 60% en peso y con la granulometría y materiales presentados en la sección III.1.

Tabla III.11 Análisis de varianza de las propiedades estudiadas

Propiedad	Modelo	Resultados del análisis de varianza		
		p	R ²	R _A ²
Viscosidad	Cubico	0.000010	0.987058	0.977646
Sedimentación	Cubico	0.000454	0.851098	0.742805
Densidad en verde	Cubico	0.954513	0.353923	0.000000
Densidad verdadera	Cubico	0.187075	0.418128	0.000000
Modulo de Young	Cubica	0.188581	0.443380	0.038565

Tabla III.12 Ecuaciones de regresión obtenidas para las diferentes variables dependientes

Modelo de regresión	Ecuación
Viscosidad	321.43 A + 145.43 B + 156.43 C – 342.275 AB – 352.275 AC – 160.275 BC + 1163.67ABC + 380 AB(A-B) – 886 AC(A-C)
Sedimentación	14.33 A + 25.33 B + 13.33 C + 37.33 BC – 378 ABC + 238 AB(A-B)

Es importante recalcar que el objetivo principal de esta parte de la investigación era el obtener las mejores condiciones de procesamiento para el proceso de colada de barbotinas, apoyándonos mediante el diseño de experimentos en este caso, mezclas de defloculantes, con la finalidad de facilitar la interpretación de los resultados. Se sabe que una suspensión estable es de vital importancia para la obtención de buenas propiedades tanto físicas como mecánicas y éstos sistemas a base de arcillas están ampliamente estudiados. Pero no se tiene referencia escrita de la posible utilización de mezclas de defloculantes, a pesar de que, por la naturaleza de los materiales de partida para la fabricación de porcelanas, estas materias tienen una gran cantidad de impurezas, factor que hace más difícil la posible estabilización en suspensión de los polvos mediante un solo aditivo.

III.4 Diseño experimental 3: Adiciones de pseudoboehmita

Una vez que se determinaron las condiciones de procesamiento para la tecnología de colada de barbotinas, se procedió a hacer las adiciones de pseudoboehmita en una porcelana con la formulación obtenida mediante el diseño experimental 1. En esta parte, se presentan los resultados que se obtuvieron de las porcelanas con diferentes porcentajes de adiciones de pseudoboehmita y sinterizado a tres diferentes temperaturas.

III.4.1 Determinación de fases por difracción de rayos X

Los difractogramas para cada una de las muestras a diferentes temperaturas se pueden apreciar en la figura III.18. La muestra con 2% de PB (fig. III.18a) a los 1150°C aún existe parte del feldespato sin fundir, a medida que se va incrementando la temperatura el pico de la albita pierde su intensidad hasta desaparecer por completo a 1200°C, el aumento de fase vítrea es evidente conforme se incrementa la temperatura de sinterización, acentuándose más la joroba dentro del

difractograma. Los picos del cuarzo también van disminuyendo su intensidad conforme se incrementa la temperatura debido a la disolución del cuarzo. Las muestras con 5% de PB (fig. III.18b) muestran un incremento en la formación de la fase mullita con respecto a la muestra anterior, por lo que se supone que las partículas altamente reactivas de la pseudoboehmita junto con el feldespato, la silica amorfa y los residuos de metacoalinita facilitan la cristalización de la fase mullita. No existe evidencia de formación de cristobalita. Las muestras con 10% de PB (fig. III.18c) a la temperatura de 1250°C revelan una mayor cantidad e intensidad de picos de la fase mullita, la disolución del cuarzo se ve limitada en relación a las muestras anteriores y existe una menor formación de fase vítrea inducido por la extramullitización propiciada de acuerdo a Belnau et al.

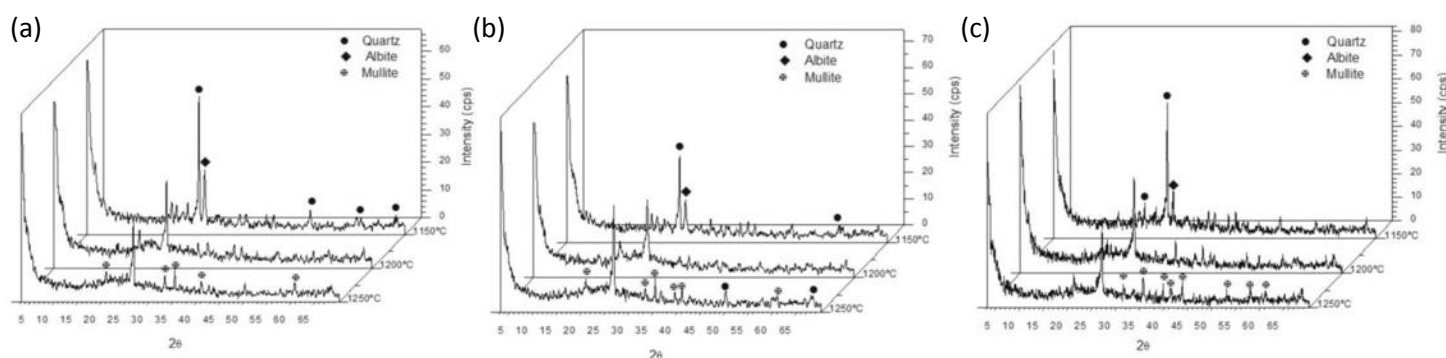


Figura III.18 Difractogramas de las porcelanas conteniendo (a)2% de PB, (b)5% de PB y (c)10% de PB y sinterizadas a 1150, 1200 y 1250°C.

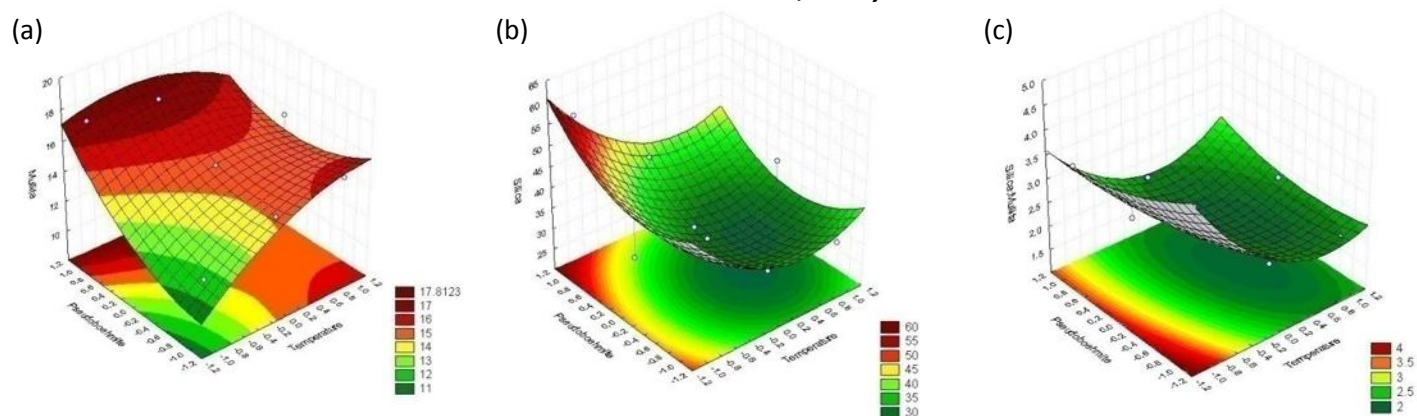


Figura III.19 Variación de fases cristalinas en función de las variables independientes (a) Fase Mullita, (b) Cuarzo y (c) Relación Cuarzo:Mullita.

La variación de las diversas fases cristalinas dentro de la porcelana en función de la temperatura y las adiciones de pseudoboehmita se muestra en la figura III.19. Es evidente el aumento de la formación de fase mullita a medida que se incrementa la temperatura y se adiciona pseudoboehmita, por lo que las partículas altamente reactivas de PB sirven como de semillado para permitir una extramullitización. El cuarzo disminuye su intensidad a medida que se incrementa la temperatura, pero aumenta de manera muy ligera con las adiciones de pseudoboehmita, esto debido a la mayor refractariedad originada por las adiciones de PB. Dada la disminución del cuarzo, por su disolución y al aumento de la fase mullita, como la relación mullita

cuarzo se ve disminuida a medida que se incrementan tanto las adiciones de PB como la temperatura.

III.4.2 Propiedades físicas

En la tabla III.13 se muestran los resultados de las mediciones de las propiedades físicas de las muestras en función de las condiciones experimentales. Se puede observar en dicha tabla que la mejor densificación no arroja la menor porosidad abierta, esto probablemente se debe al aumento de fases cristalinas y a la disminución de fase vítrea.

Los comportamientos de densificación y encogimiento se muestran en la figura III.20. La muestra con 2% de adición de PB se ilustra en la fig. III.20a, en la que se puede observar que la máxima densificación ocurre a 1150°C y a medida que se incrementa la temperatura la densidad empieza a disminuir. La disminución en la densidad es atribuida a la expansión del volumen de los poros originado por las altas presiones de gases tales como nitrógeno, monóxido de carbono y bióxido de carbono retenido en la porosidad cerrada, todo ello ocasionado por la temperatura de sinterización (67). Conforme se va adicionando más cantidad de pseudoboehmita el comportamiento en la densificación se ve alterado, como se muestra en la fig. III.20(b-c), alcanzando el valor máximo de densificación y encogimiento a 1200°C, después viene una disminución tanto de densidad como de encogimiento asociado al proceso de formación de la fase mullita. La pobre densificación del material e incremento de la porosidad (fig. III.20) con adiciones superiores al 2% y temperaturas por encima de los 1200°C es asociada por algunos autores a una intensa mullitización (89) (90) (91).

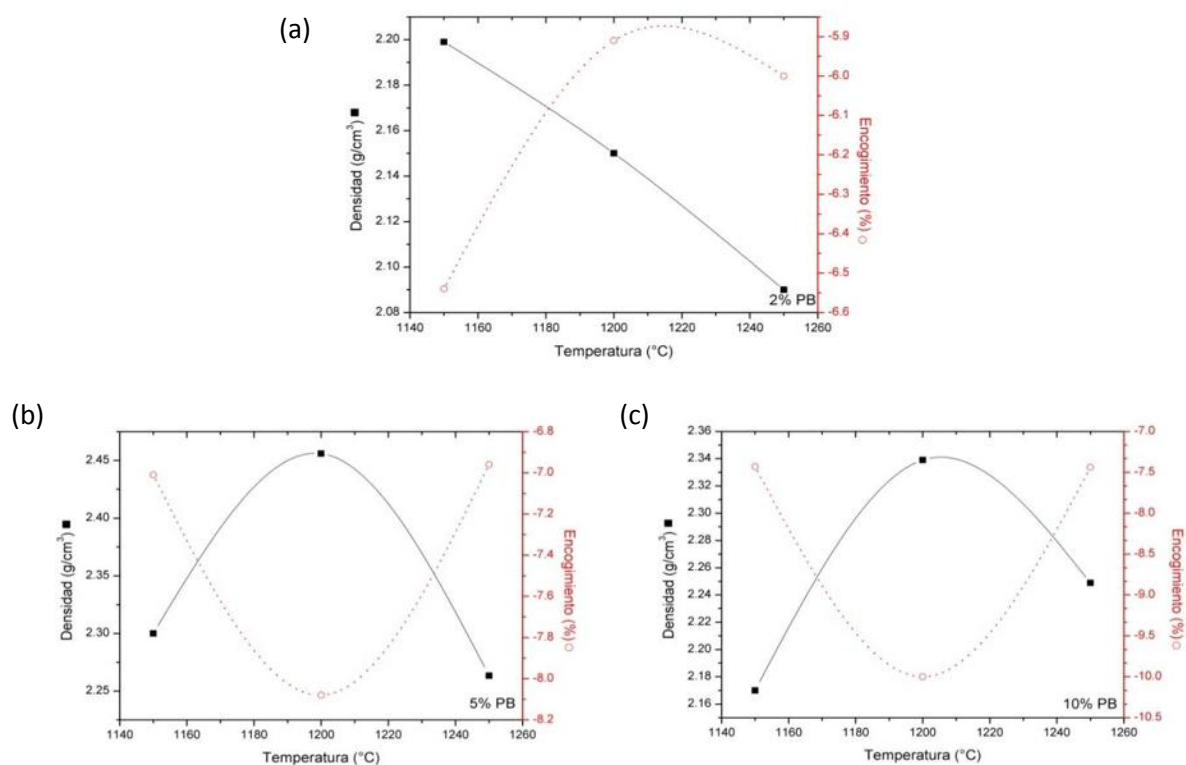


Figura III.20 Comportamiento de densificación y encogimiento de las porcelanas de acuerdo a la temperatura con (a) 2% de PB, (b) 5% de PB y (c) 10% de PB.

Tabla III.13 Propiedades físicas de las muestras de porcelana

PSEUDO-BOEHMITA (%)	TEMP. (°C)	MUESTRA	DENSIDAD (g/cm ³)			POROSIDAD ABIERTA (%)	ENCOGIM. LINEAL (%)
			VERDE	BULK	REAL		
2	1150	1	1.61	2.07	2.199	5.6	6.54
	1200	4	1.84	2.009	2.15	6.6	5.91
	1250	7	1.76	1.93	2.09	7.62	6
5	1150	2	1.9	2.18	2.3	5.09	7.01
	1200	5	1.86	2.23	2.456	7.82	8.08
	1250	8	1.918	2.092	2.263	7.54	6.96
10	1150	3	1.7	2.001	2.17	7.99	7.43
	1200	6	1.74	2.119	2.339	9.4	10
	1250	9	1.797	1.965	2.2489	12.62	7.44

En la figura III.21, se muestran imágenes de MEB de muestras pulidas sinterizadas a 1150°C con diferentes adiciones de PB, se puede observar una gran cantidad de poros esféricos tendiendo a aumentar a medida que adicionamos PB a la porcelana. En las muestras sinterizadas a 1150°C con 2% de PB (figura III.21a-b) se encontró alrededor de 9% en área de porosidad con un ratio/aspecto de poros de 1.33 con tamaño promedio de poros de ~15µm. Al adicionar 5% de PB se incrementa al porcentaje de porosidad a un 13% y el ratio aspecto de los poros también se incrementó a una relación de 1.40, aunque el tamaño medio de poro disminuyó a 12 µm.

En la figura III.21e-f se muestran las imágenes con 10% de PB, el porcentaje de porosidad, el ratio/aspecto y el tamaño promedio de poro a 15%, 1.42 y 16 µ respectivamente. Este crecimiento de porosidad coincide en cuanto a tendencia con la porosidad abierta cuantificada mediante el principio de Arquímedes y que se muestra en la tabla III.13. El aumento de la porosidad a medida que se realizan las adiciones de PB se puede deber a dos fenómenos, el primero a que estas adiciones y la baja temperatura de sinterización modifican las viscosidad del vidrio lo que inhibe la densificación y segundo a la deshidroxilación de la PB, lo que ocasiona que a medida que aumentamos la cantidad de PB, la porosidad también aumente.

En la figura III.22 se muestran las imágenes de MEB de muestras sinterizadas a 1200°C. Las piezas con 2% de adiciones de PB, las cuales se muestran en la figura III.22a-b, exhiben un aumento en el porcentaje de porosidad en relación a la muestra sinterizada a 1150°C (figura III.21a-b). Con 14% de poros, es más diferenciable la presencia de porosidad abierta con forma de poros muy irregular e interconectada, además de la porosidad cerrada con forma de poros más esféricos y regulares (92).

En la figura III.22c-d se puede ver que se trata de una muestra mejor densificada con poros de forma muy regular y menor porcentaje ~6%, tamaño promedio de ~10µm, todo ello asociado con

la formación de liquido a $\sim 985^{\circ}\text{C}$, derivado del eutéctico $9.5\text{K}_2\text{O}\cdot 10.9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 79.8\text{SiO}_2$ (en % wt.), que permite llenar la porosidad y densificar mejor los cuerpos cerámicos (93). Esta micrografía coincide con la gráfica de la figura III.20b, en donde la mayor densificación y por lo tanto mayor encogimiento se da a 1200°C , coincidiendo con los resultados obtenidos por Kingery para el proceso de sinterización (94). En la micrografía con 10% de PB (figura III.22e-f) la porosidad alcanzó aproximadamente 13% con tamaño medio de poro de $\sim 15\text{ }\mu\text{m}$, este incremento en porosidad lo asociamos a la evolución de gases derivado de la mayor cantidad de PB.

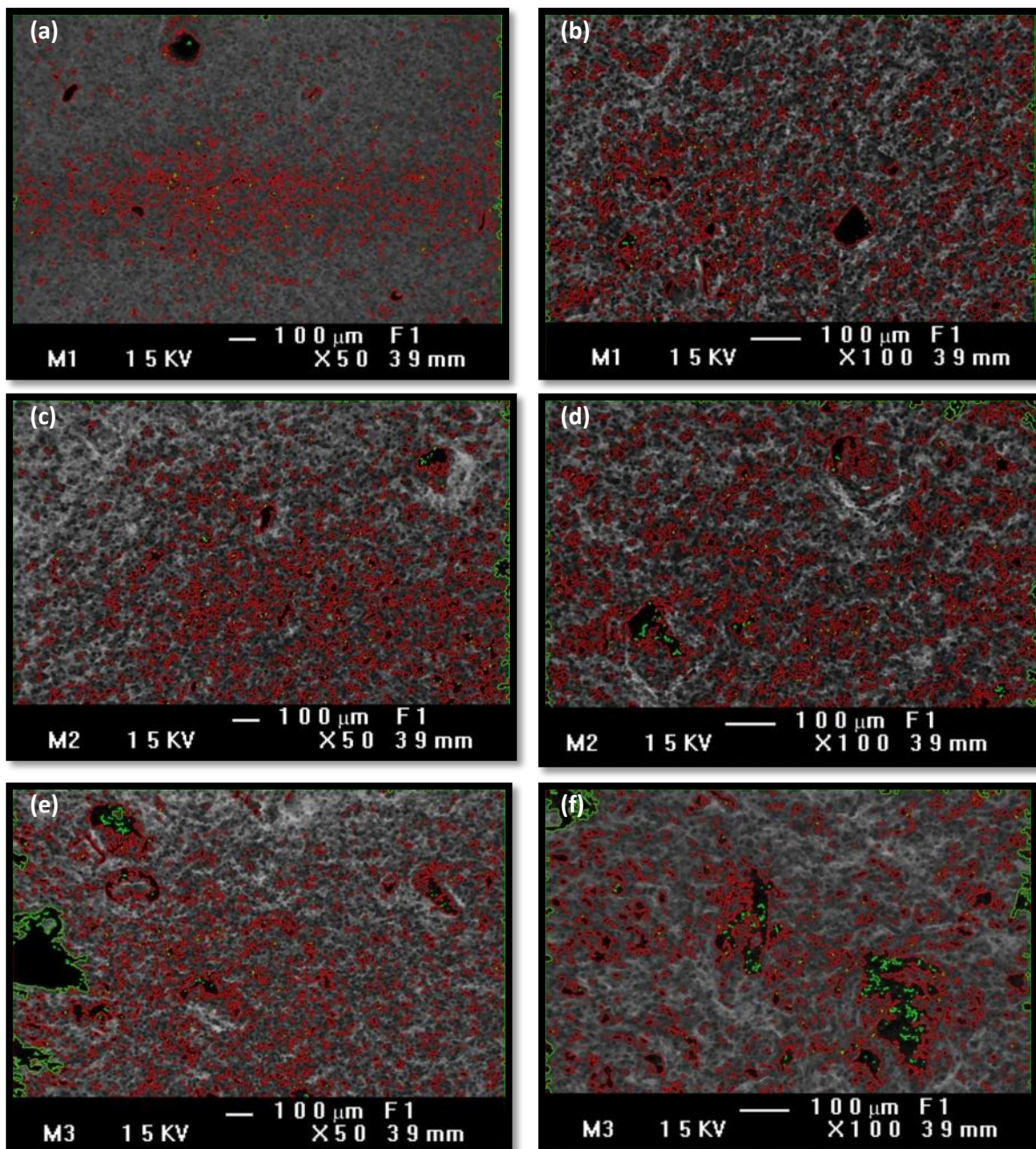


Figura III.21 Imágenes de MEB de superficies pulidas de porcelana tipo stoneware sinterizadas a 1150°C con (a-b) 2% de PB, (c-d) 5% de PB y (e-f) 10% de PB

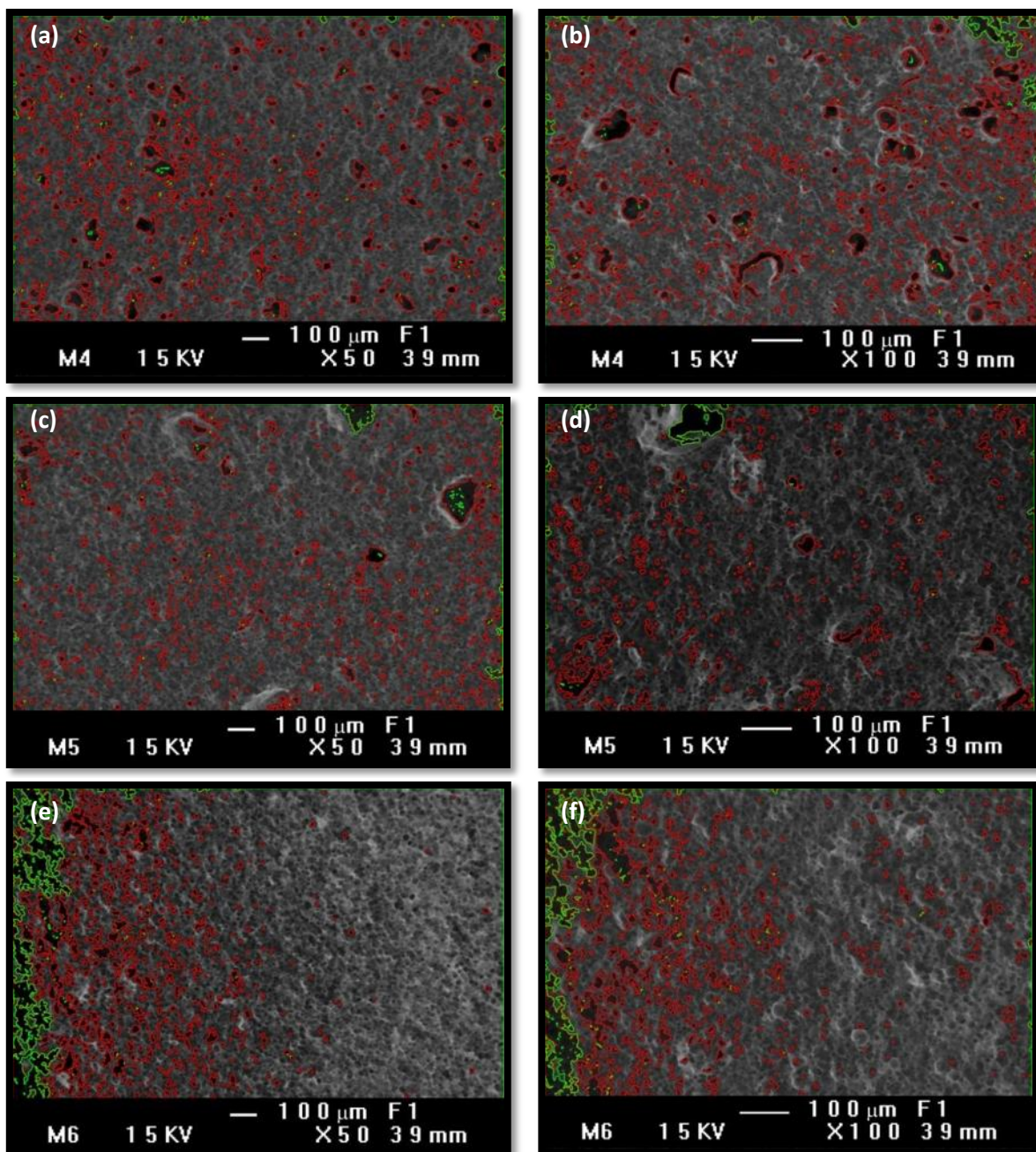


Figura III.22 Imágenes de MEB de superficies pulidas de porcelana tipo stoneware sinterizadas a 1200°C con (a-b) 2% de PB, (c-d) 5% de PB y (e-f) 10% de PB

En la figura III.23a-f se muestran imágenes de MEB de piezas sinterizadas a 1250°C. Las porcelanas con adiciones de 2% de PB se muestran en los incisos (a) y (b), se puede observar un aumento en el porcentaje y tamaño de poros de 15% y 17 μ respectivamente, estas imágenes coinciden con la gráfica de la figura III.20a, este aumento en porosidad y disminución de las propiedades físicas se debe a la salida de gases atrapados dentro del cuerpo cerámico.

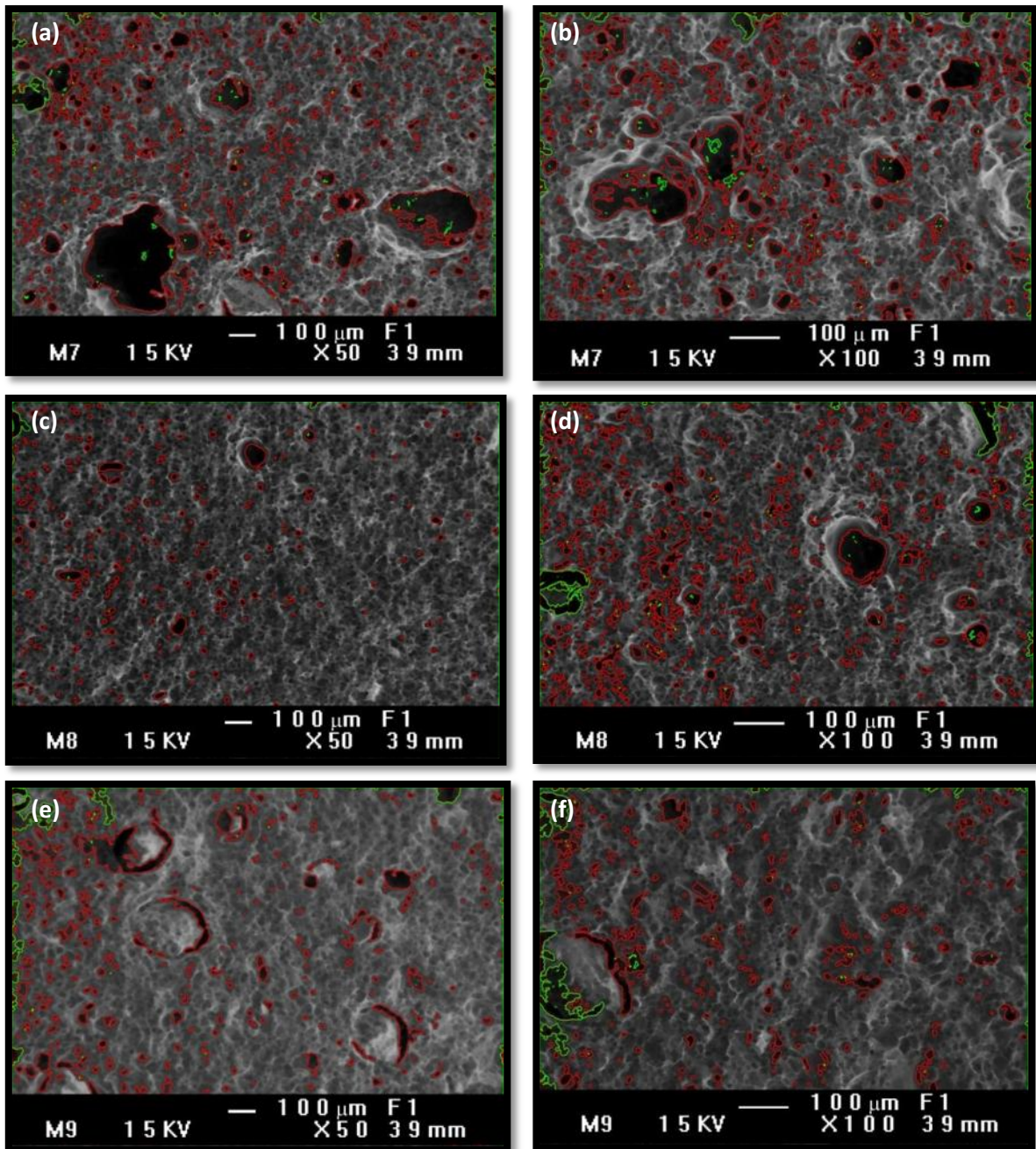


Figura III.23 Imágenes de MEB de superficies pulidas de porcelana tipo stoneware sinterizadas a 1250°C con (a-b) 2% de PB, (c-d) 5% de PB y (e-f) 10% de PB

III.4.3 Microestructura

La figura III.24a muestra una imagen de electrones secundarios de una muestra atacada con HF conteniendo 2% de pseudoboemita sinterizada a 1150°C, observándose una microestructura típica de este tipo de materiales (95). Se pueden observar primordialmente cristales de mullita secundaria, con longitudes superiores a las 2 μm e inferiores a 4 μm . Conforme se incrementa la temperatura de sinterización, se puede observar un incremento en la cantidad de agujas presentes dentro de la porcelana (fig. III.24b-c), en donde la longitud de las agujas es más homogénea manteniéndose en aproximadamente 2 μm .

En la fig. III.25a-c se muestran imágenes de piezas atacadas con HF y 5% de adición de pseudoboemita. La fig. III.25a se pueden apreciar partículas de cuarzo con formas muy angulares, lo que indica que la disolución del cuarzo aún no ha empezado, otras fases que se pueden observar son mullita secundaria y vidrio. La muestra sinterizada a 1200°C muestra partículas de cuarzo más redondeadas y un incremento en la longitud de las agujas de mullita de aproximadamente 5 μm (fig. III.25b). A 1250°C la longitud de los cristales de mullita parece mantenerse, pero se puede apreciar una distribución más homogénea y densa, con partículas de cuarzo bien redondeadas y anillos de disolución claramente visibles (fig. III.25c).

En la microestructura que se muestra en la fig. III.26a se pueden observar cristales de α -cuarzo de forma angular, además de cristales de mullita secundaria. Los cristales de mullita cuboidal, más pequeños en tamaño, no deben ser confundidos como mullita primaria MI, dado que las agujas pudieran estar orientadas a lo largo de [001], por lo que su ratio/aspecto pudiera no ser determinado correctamente, esta situación se puede apreciar claramente en la fig. III.26b. A 1250°C las caras de los cristales de α -cuarzo están más redondeadas. El incremento de fase mullita coincide con el aumento de los picos de la fase mullita de los patrones de difracción de rayos X mostrados en las figuras III.18(a-c), quedando evidenciado dicho incremento en las diferentes micrografías mostradas en esta sección, en donde se puede observar que con las adiciones de pseudoboemita y el incremento de la temperatura, se fomenta la formación y recristalización de mullita de hábito acicular por lo que se infiere que se trata de mullita secundaria. Todo esto es consecuencia de la alta reactividad de las partículas de PB inmersas en un líquido igualmente reactivo, que permite la disolución de dichas partículas y, consecuentemente, la precipitación de la fase mullita. En la fig. III.26c se pueden observar cristales alargados de mullita con una longitud de $\sim 4 \mu\text{m}$ y espesor de 0.5 μm . Con el incremento de la temperatura dichos cristales crecen en longitud, pero el espesor se mantiene constante ($\leq 5 \mu\text{m}$ de longitud y 0.5 μm de espesor).

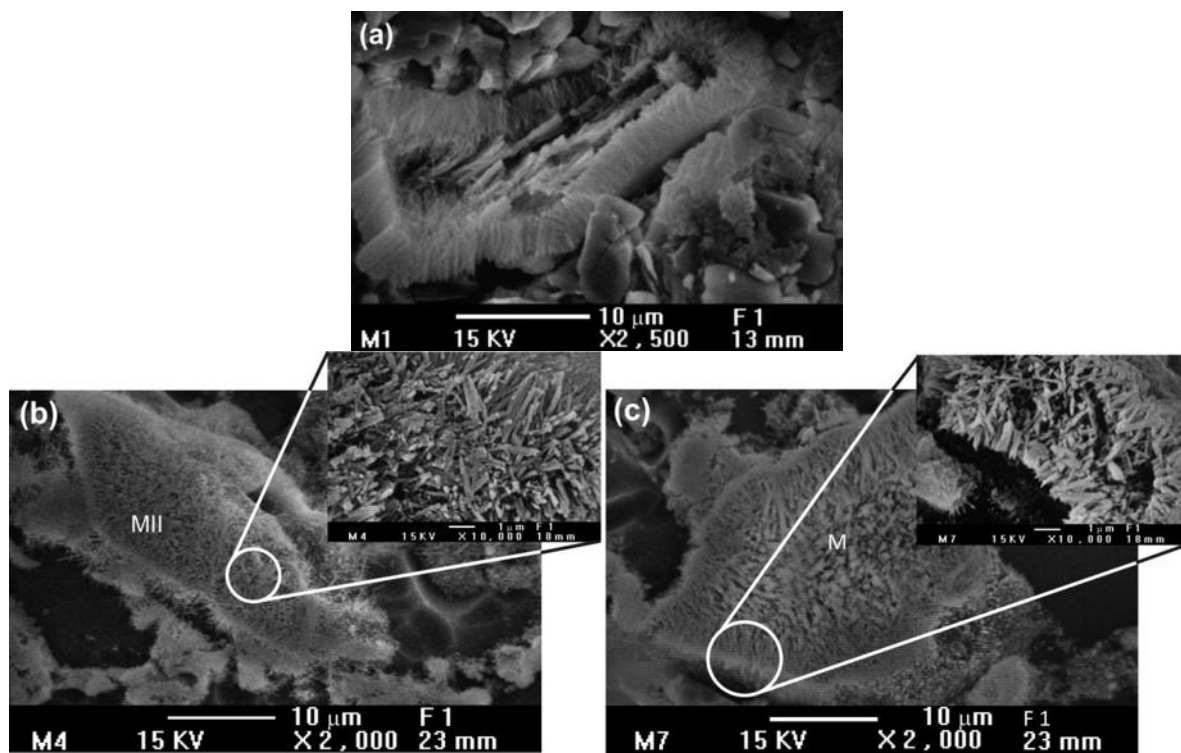


Figura III.24 MEB/imágenes de electrones secundarios de muestras conteniendo 2% of PB sinterizadas a (a)1150°C, (b) 1200°C y (c) 1250°C.

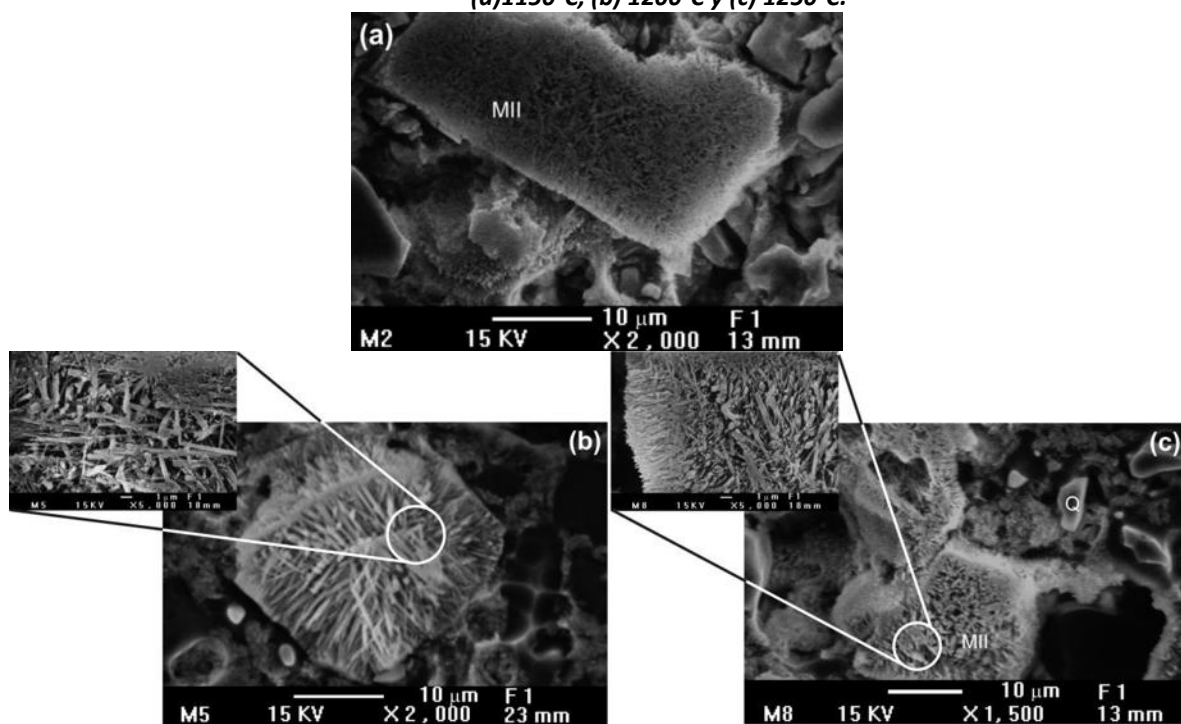


Figura III.25 MEB/imágenes de electrones secundarios de muestras conteniendo 5% of PB sinterizadas a (a)1150°C, (b) 1200°C y (c) 1250°C.

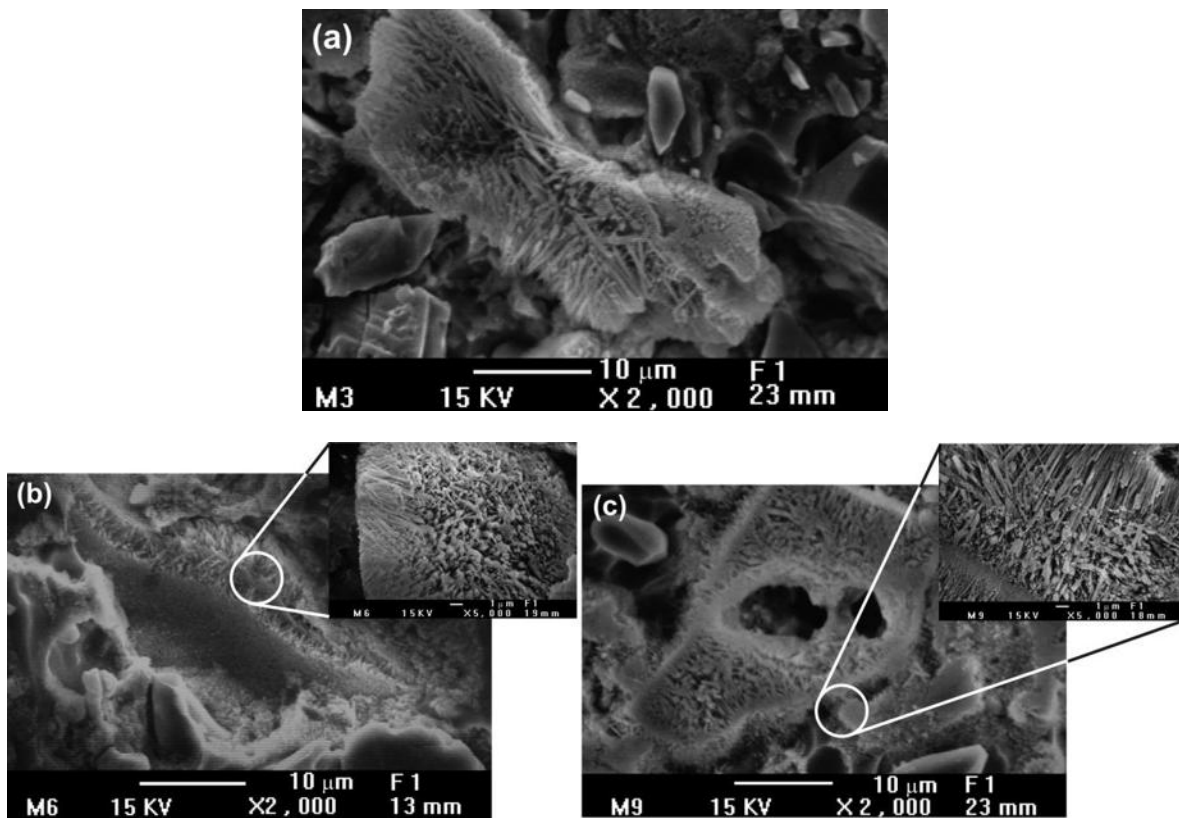


Figura III.26 MEB/imágenes de electrones secundarios de muestras conteniendo 10% of PB sinterizadas a (a)1150°C, (b) 1200°C y (c) 1250°C.

La variación observada en cuanto a morfología y tamaño de los cristales de mullita es explicada por los gradientes de viscosidad presentes en la matriz vítrea y, subsecuentemente, un transporte de masa más rápido (38). El proceso de difusión depende de los gradientes de concentración y velocidades de difusión del K_2O y Al_2O_3 . Consecuentemente, los cristales de mullita secundaria tienden a crecer de forma más alargada a medida que se aumenta la temperatura de sinterización y existe un líquido más rico en Al_2O_3 .

La disolución del cuarzo depende en gran medida de su tamaño de grano y también del tipo de feldespato utilizado (96) (30) (97) (98). Lundin reportó que la transformación de cuarzo a cristobalita comenzaba a $\sim 1200^\circ C$, a partir de la zona exterior de los granos de cuarzo, sin embargo, en el presente estudio no se detectó la presencia de cristobalita ni en las muestras sinterizadas a $1250^\circ C$, esta situación pudiera ser explicada por el tamaño tan grande de los granos de cuarzo presentes de alrededor de $30 \mu m$.

Es importante recalcar que la estequiometría de la mullita formada a partir sistemas vítreos con complejos líquidos aluminosilicatos es confusa y muy difícil de medir. Como se mencionó en la sección 1, la mullita derivada por procesos más convencionales es estable con una estequiometría 3:2 formada mediante reacciones en estado sólido y metaestable con una estequiometría 2:1 formada a partir de la fusión en la presencia de una fase líquida vítrea, como es de esperarse de acuerdo al diagrama de equilibrio de Aksay y Pask; pero la mullita derivada a partir de sistemas de

arcillas y cerámicas vítreas, como es el caso de este tema de investigación, están llenos impurezas y por lo tanto muy lejos de estar en equilibrio, por lo que la consulta de este tipos de diagramas solo sirve de referencia. Se considera que la mullita primaria tiene una estequiometria cercana a la 2:1 y la secundaria a la 3:2, por lo que se cree que la estequiometria final va a variar a lo largo de este rango de estequiometrias, dependiendo de los elementos que encuentre en su cercanía al momento de su formación.

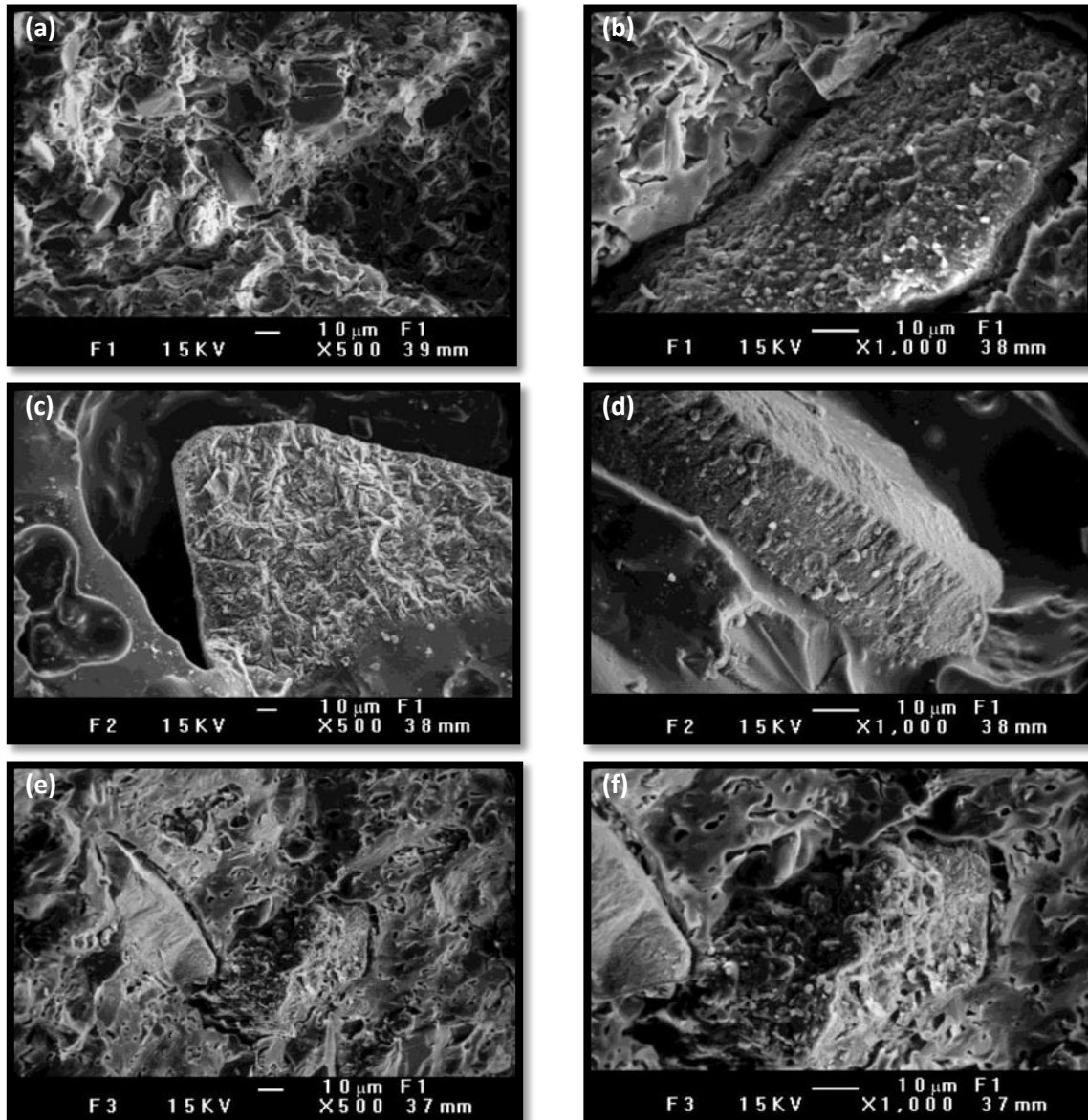


Figura III.27 Imágenes de electrones secundarios de secciones fracturadas de muestras sinterizadas a 1150°C conteniendo (a-b) 2% de PB, (c-d) 5% PB y (e-f) 10% PB.

En las figuras III.27(a-f) se trata de imágenes de piezas fracturadas sinterizadas a 1150°C con diferentes adiciones de pseudoboehmita; se pueden observar fracturas de tipo concoidal característico de la fase vítrea. La figura III.27d se puede observar que la fase cristalina presente en la muestra desvía a la fractura alrededor del grano, por lo que se trata de una fractura intergranular.

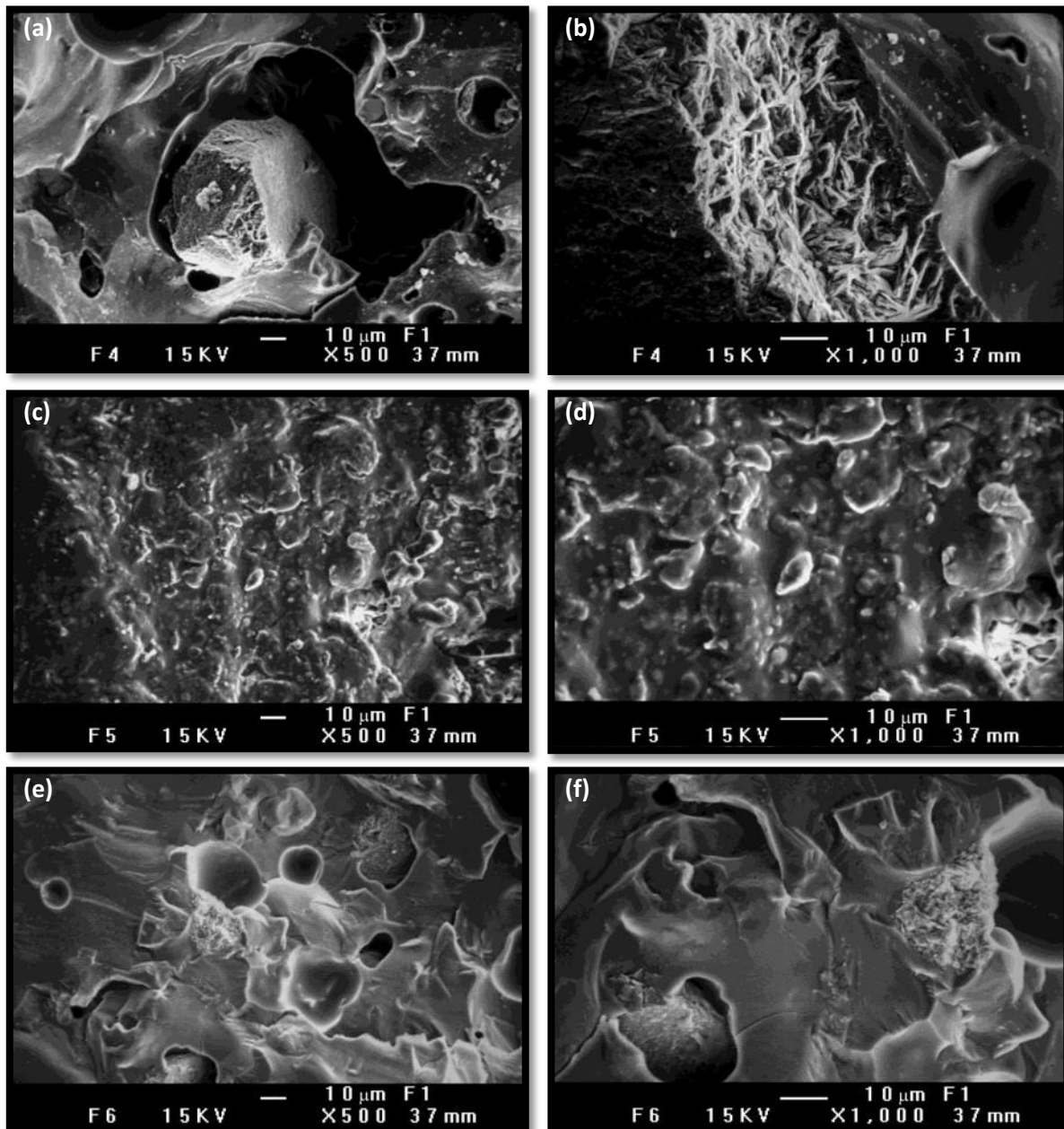


Figura III.28 Imágenes de electrones secundarios de secciones fracturadas de muestras sinterizadas a 1200°C conteniendo (a-b) 2% de PB, (c-d) 5% PB y (e-f) 10% PB.

En las figuras III.28a-f se observan muestras sinterizadas a 1200°C, la muestra con 2% de adición de pseudoboehmita muestra fractura de tipo concoidal, observándose claramente la presencia de fases cristalinas que hacen más tortuoso el recorrido de la fractura (figura III.28a). En la figura

III.28b, se ve una disminución de la porosidad y el recorrido de la fractura es de manera más compleja. La muestra con 10% exhibe una fractura más plana característica de los materiales vítreos, además de tener poros de forma esférica pero de tamaño superior a 5 μm .

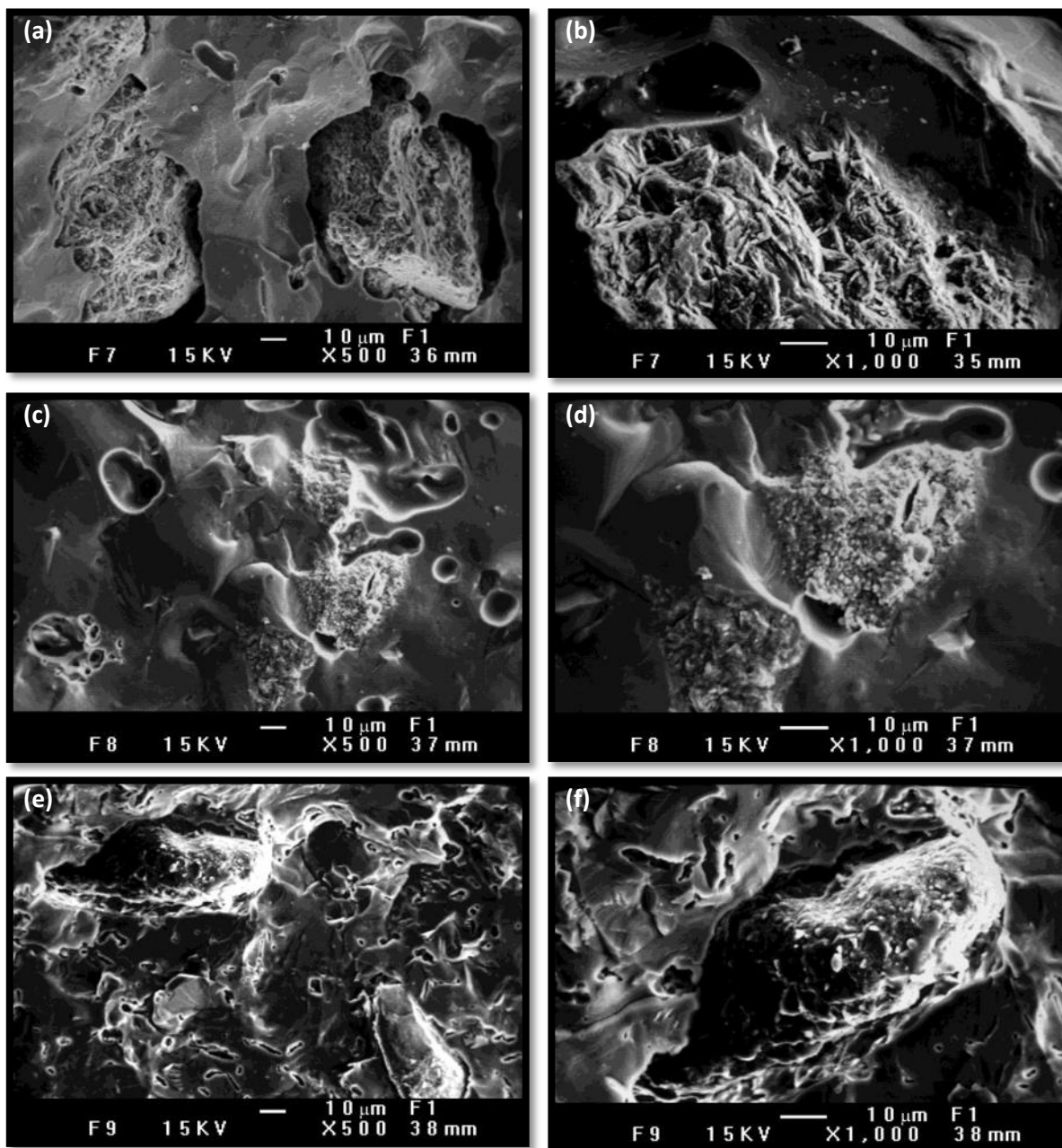


Figura III.29 Imágenes de electrones secundarios de secciones fracturadas de muestras sinterizadas a 1250°C conteniendo (a-b) 2% de PB, (c-d) 5% PB y (e-f) 10% PB.

III.4.4 Propiedades mecánicas

III.4.4.1 Tenacidad

En la tabla III.14 muestra los valores obtenidos del K_{IC} aplicando los diferentes modelos seleccionados (tabla II.5). La mayoría de los modelos aplicados se ajustan a los valores de tenacidad a la fractura analizados mediante métodos de prueba convencionales (Chevron, SEVNB, etc.) comúnmente observados en este tipo de materiales, el cual yace entre 1 a 1.6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, a excepción del modelo propuesto por Lankford (ecuación 2).

Tabla III.14 Tenacidad a la fractura de acuerdo a los modelos aplicados

PB (%)	TEMPERATURA (°C)	K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
2	1150	1.442	2.032	1.384	1.437	0.978	0.934	1.366	0.855
	1200	1.598	2.163	1.514	1.547	0.933	0.998	1.135	0.817
	1250	1.726	2.403	1.650	1.705	0.968	1.124	1.330	0.868
5	1150	1.459	2.071	1.404	1.461	0.815	0.921	1.105	0.674
	1200	1.663	2.424	1.617	1.699	1.165	1.122	1.861	1.034
	1250	1.456	1.798	1.354	1.326	0.896	0.845	0.814	0.798
10	1150	1.179	1.481	1.099	1.085	0.567	0.656	0.495	0.459
	1200	1.465	1.875	1.369	1.365	0.835	0.861	0.829	0.720
	1250	1.443	1.866	1.352	1.354	0.901	0.871	0.950	0.799

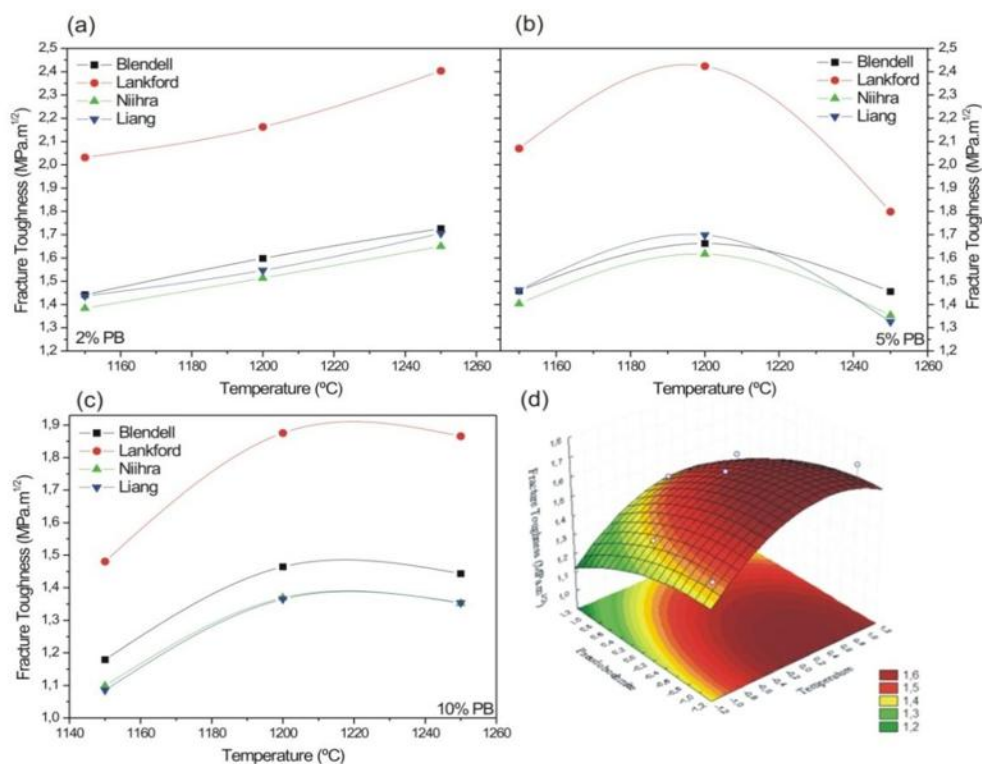


Figura III.30 Variación de la tenacidad a la fractura evaluada mediante diversos modelos con (a) 2% de PB, (b) 5% de PB, (c) 10% de PB y (d) gráfica de superficie del K_{IC} aplicando el modelo propuesto por Blendell en función de las variables independientes.

La tenacidad a la fractura muestra cierta variación tanto con la temperatura de sinterización como con las adiciones de pseudoboehmita (figura III.30d). Haciendo un análisis de la variable de respuesta en función de las variables independientes se obtiene que se alcanza el valor más grande de K_{IC} con un 5% de adición de PB sinterizada a 1200°C, esto consecuencia de la alta densidad alcanzada bajo estas condiciones y a la disminución del tamaño de poros, coincidiendo este valor con la imagen de fractura que presenta un camino más tortuoso y se muestra en la figura III.28c-d.

Las fracturas que emanan de las esquinas de las huellas, se pueden observar en las figuras III.31 y III.32. A medida que se incrementa la temperatura de sinterización de cada una de las muestras, las huellas y las fracturas se definen mejor, todo ello originado por la mejor densificación y la disminución de la porosidad. Analizando estas huellas, se puede notar que se trata de la morfología típica de un sistema de fisuras radial-mediano, con la presencia de fisuras circulares que emanan de la base de la huella originado por la deformación plástica que se presenta durante el momento de la carga. En estas fotografías, se pueden apreciar fisuras adyacentes a la zona de deformación, estas fisuras aparecen al momento de quitar la carga al material. Estas fisuras adyacentes son usualmente estudiadas como sistemas de fisuras secundarias pero dada la dificultad de modelarlas se omitieron. Todo esto explica el porqué el modelo de Lankford es el más alejado a los valores convencionales de tenacidad a la fractura para este tipo de materiales, dado que se trata de un modelo para sistema de fisuras Palmqvist. Se puede notar que las formulas 3 y 7 también pertenecen al sistema Palmqvist y sin embargo sus valores se ajustan perfectamente a los obtenidos mediante técnicas convencionales. Esta observación demuestra, que a pesar de que la morfología de las huellas y las grietas estaban perfectamente definidas, la aplicación de los modelos está altamente influenciado por el tipo de material que se está evaluando.

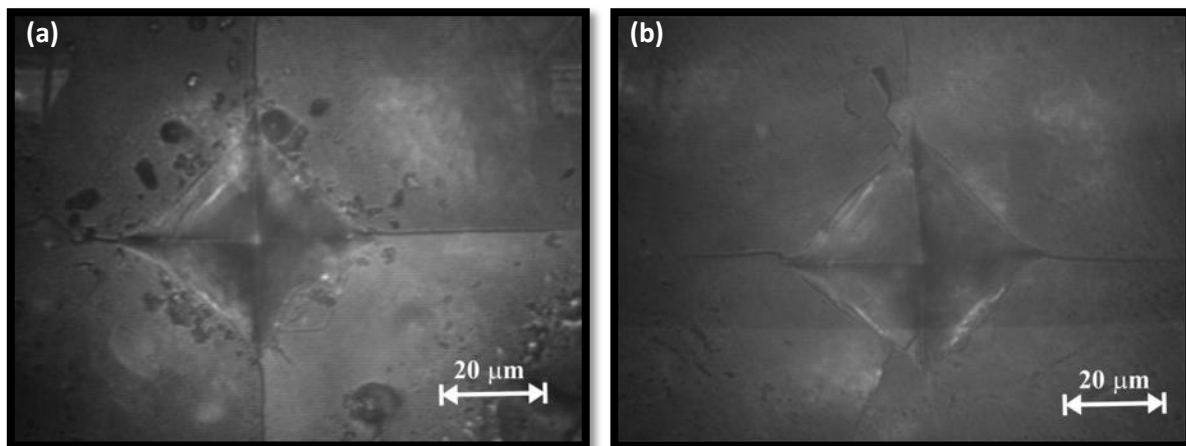


Figura III.31 Fracturas por indentación de muestras con 2% de PB sinterizadas (a) 1200°C y (b) 1250°C.

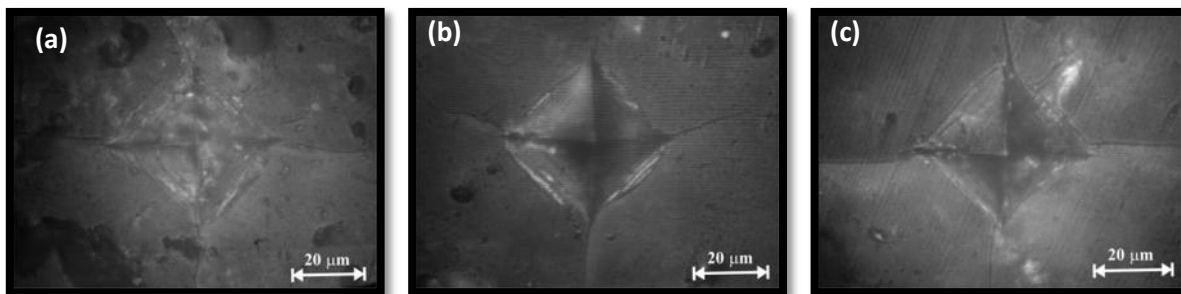


Figura III.32 *Fracturas por indentación de muestras con 5% de PB sinterizadas (a) 1150°C, (b) 1200°C y (c) 1250°C.*

III.4.4.2 Microdureza Vicker's

Cuando la prueba de microdureza Vicker's es aplicada, los valores obtenidos de dureza disminuyen a medida que se aumenta la carga aplicada, este fenómeno se le denomina "efecto por el tamaño de huella" (ISE, por sus siglas en inglés) (99). La existencia del ISE implica la ausencia de un valor único de microdureza Vicker's, situación que hace necesario un estudio de cargas con la finalidad de obtener el valor de carga en el cual la microdureza Vicker's se mantiene constante, dicho estudio se muestra en la figura III.34a-c. Se logra identificar el ISE para cada una de las muestras, se puede observar que en el rango de 0.05 a 2.94 N la medición fluctúa en menor proporción que en los otros rangos, a partir de 4.9 N se ve una disminución sustancial en el valor de la microdureza, a valores por debajo de 0.05 N. También se puede observar una gran variación durante la medición, estas variaciones en el caso de cargas mayores a 2.94 se deben a la porosidad y la no uniformidad de las piezas, por lo que las huellas tienden a incrementar su tamaño, mientras que a cargas bajas la mediciones derivan en una gran desviación estándar dado que la huella tiene un tamaño muy pequeño.

Los valores de la microdureza Vicker's se muestran en la tabla III.15 y están graficados en la figura III.33d. Los resultados muestran que la microdureza más alta se obtuvo con adiciones de 10% de PB, sinterizada a 1200°C. Se puede observar que a medida que se aumenta la temperatura la microdureza también aumenta, excepto con la muestra con 10% de PB sinterizada a 1250°C en donde posiblemente se da esa tendencia derivada de la pobre densificación.

Las propiedades físicas y mecánicas de los productos de la cerámica tradicional, entre ellos la porcelana tipo stoneware, están fuertemente ligadas a su microestructura: las porcelanas son composites conformados por fases cristalinas de cuarzo y mullita inmersas en una matriz vítrea con porosidad diversa. De manera que las indentaciones fueron impresas por deformación plástica sobre una mezcla de las fases anteriormente mencionadas, por lo que los valores obtenidos de microdureza están íntimamente relacionados con la cantidad de fases cristalinas, vidrio y poros.

Los resultados del análisis de carga son similares a los obtenidos por Kim et al. Recientemente, Gong y sus colaboradores, consideraron también el efecto de la porosidad del material como efecto negativo en los valores obtenidos de microdureza Vicker's.

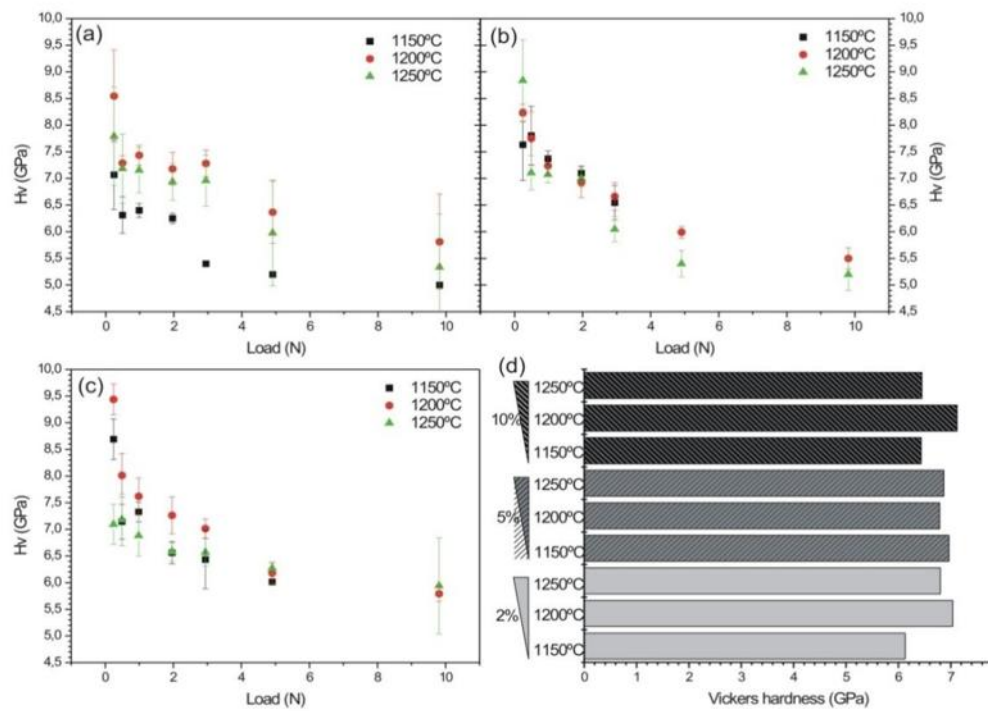


Figura III.33 Microdureza Vicker's en función de la carga aplicada a las muestras de porcelana con (a) 2% de PB, (b) 5% de PB, (c) 10% de PB y (d) dureza Vicker's en función de la composición y temperatura.

III.4.4.3 Modulo de ruptura (MOR)

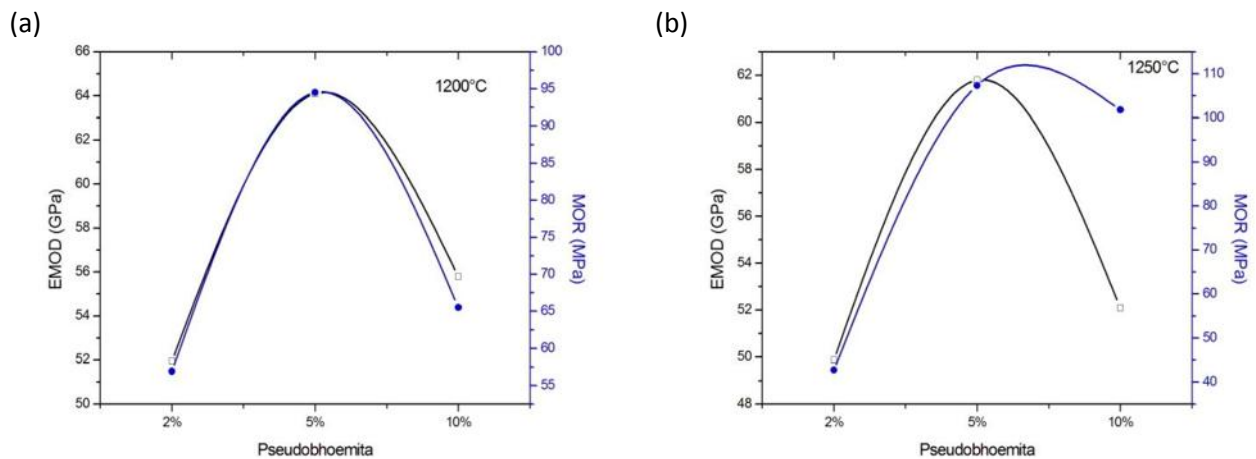


Figura III.34 Comportamiento del MOR y módulo de Young de acuerdo a las adiciones de PB a (a) 1200°C y (b) 1250°C.

En la figura III.34 se muestra el comportamiento del módulo de Young y el módulo de ruptura (MOR) de acuerdo a las adiciones de pseudoboehmita (PB) alcanzado un máximo al 5%, con adiciones del 10% se ve una disminución posiblemente causada por la gran cantidad de cuarzo presente (figura III.26b), originando un mayor número de microagrietamiento comúnmente visto en este tipo de materiales, debido al cambio de fase de α a β cuarzo.

En la figura III.35 se muestra que el módulo de ruptura encuentra su punto máximo entre 5 y 10% de adiciones de pseudoboehmita, esto se debe a que la relación silica:mullita es muy baja en ambos casos, mientras que el Modulo de Young si se ve ampliamente afectado por la mayor porosidad presente en las composiciones con adiciones del 10%.

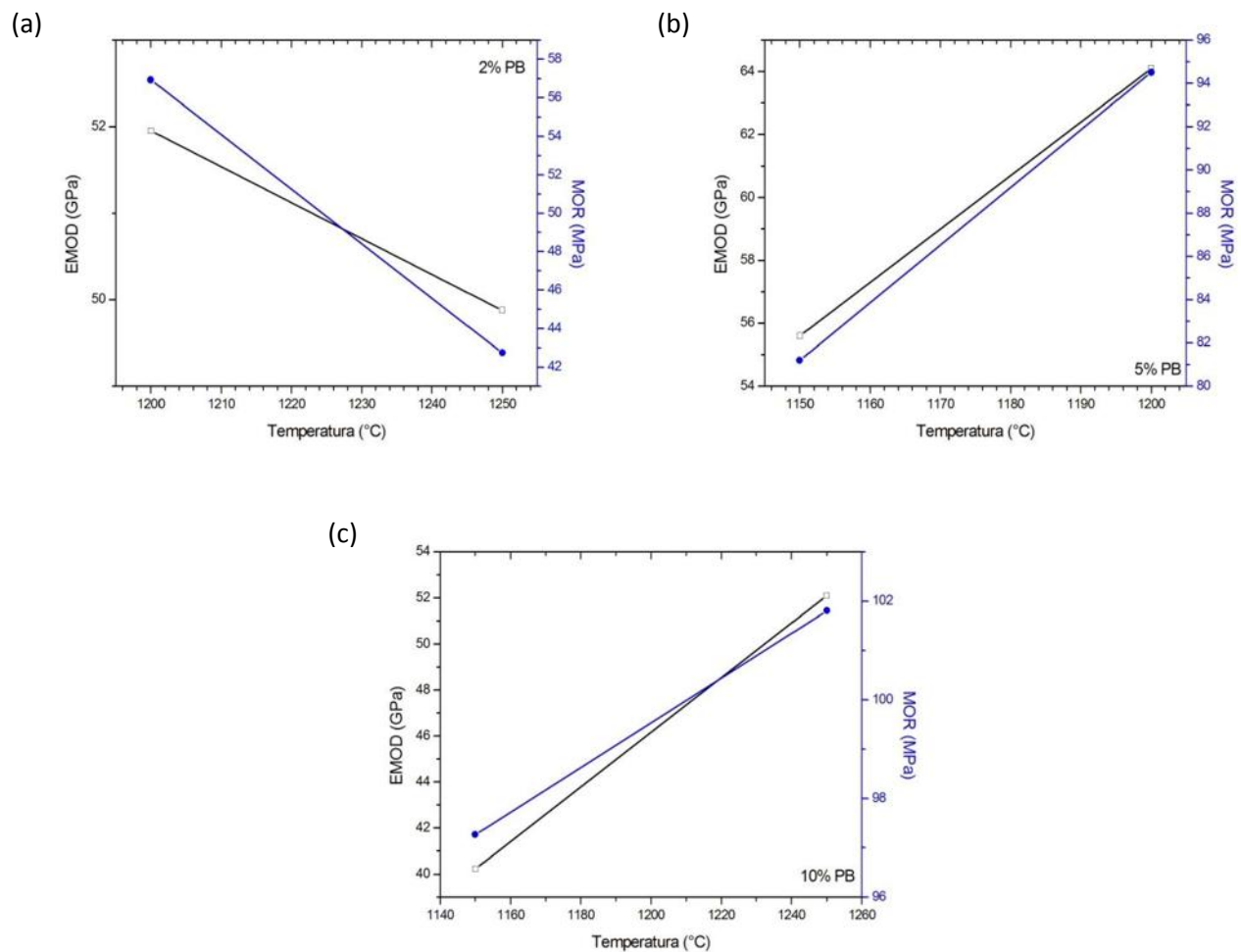


Figura III.35 Comportamiento del MOR y módulo de Young en función de la temperatura con adiciones de PB (a) 2%, (b) 5% y (c) 10%

Tabla III.15 Propiedades mecánicas de las muestras de porcelana de acuerdo a sus condiciones experimentales.

PSEUDO-BOEHMITA (%)	TEMP. (°C)	MUESTRA	MODULO DE YOUNG (GPa)	DUREZA VICKER'S (GPa)	MODULO DE FLEXIÓN (MPa)
2	1150	1	49.5	6.13	92
	1200	4	57.5	7.04	56.93
	1250	7	64.34	6.803	42.74
5	1150	2	40.5	6.967	81.2
	1200	5	60.2	6.79	94.5
	1250	8	62.2	6.867	107.337
10	1150	3	32.8	6.435	76.29
	1200	6	53	7.123	70.2
	1250	9	56.8	6.449	101.8

En el caso de las muestras adicionadas con 2% de PB, a medida que se incrementa la temperatura, las propiedades mecánicas tienden a disminuir, esto debido principalmente a dos factores: 1) la reducción de fases cristalinas presentes en los cuerpo cerámicos y 2) la aparición de defectos originado por la expansión del volumen de los poros, que es originado por las presiones más altas de los gases atrapados dentro de la porosidad cerrada de las muestras (92).

En la figura III.35b se muestra que con adiciones del 5%, las propiedades mecánicas tienden a incrementar a medida que aumenta la temperatura, el incremento de módulo de ruptura lo asociamos al aumento en fases cristalinas y la mejor densificación, mientras que el aumento del módulo elástico se da en parte debido a la mayor densificación y disminución de la porosidad.

Las piezas con 5% de adición de PB sinterizadas a 1200°C muestran las mejores propiedades mecánicas y físicas para explicar esto se vinculará con las hipótesis de reforzamiento manejadas para este tipo de materiales. En la literatura existen primordialmente tres teorías acerca del mejoramiento de las propiedades mecánicas de las porcelanas (4) (34) (86):

- (i) La hipótesis de la mullita, que considera como mecanismo de refuerzo la interconexión de las agujas de fase mullita, explicado ampliamente en la sección I.
- (ii) La hipótesis de reforzamiento matricial, en donde el mecanismo de refuerzo se debe a las diferencias de los coeficientes de expansión térmico entre la matriz vítrea y las fases cristalinas.
- (iii) Hipótesis del reforzamiento disperso, en donde fases cristalinas dispersas limitan las fallas tipo Griffith.

En lo que respecta a la hipótesis de la mullita se pudo comprobar que al adicionar PB, la fase mullita crece de forma considerable de acuerdo a la figura III.19a y a los patrones de difracción mostrados en la figura III.18 y de acuerdo a los resultados obtenidos en cuanto a propiedades mecánicas (MOR, módulo de elasticidad y K_{IC}) se puede afirmar que las mejores propiedades mecánicas coincidieron con las muestras con mayor cantidad de PB, de tal manera que en esta

investigación, se confirma la hipótesis de la mullita para el mejoramiento de las propiedades mecánicas. Además si se calcula el índice de fragilidad de acuerdo a la ecuación:

$$B = \frac{H_c E}{K_{fc}^2} \quad (26)$$

Se comprueba que el material tiende a ser menos frágil, en aquellas muestras que tienen más cantidad de mullita.

Para determinar la influencia de la hipótesis (ii), se calcularon las diferencias de coeficiente de expansión térmica entre la matriz vítrea y las fases cristalinas de acuerdo a la ecuación de la sección I.1.5.2, empleando algunos valores de la literatura en cuanto módulo de Young, relación de Poisson y coeficiente de expansión térmico de cada una de las fases (Shakelford et al.). Los valores obtenidos de σ muestran que la fase mullita genera un esfuerzo a la compresión durante el enfriamiento con lo que consecuentemente promueve el mejoramiento de las propiedades mecánicas, por el hecho de que cuando una fractura se genere, éste esfuerzo a la compresión contra restara su propagación. El esfuerzo calculado en los bordes de partículas de mullita fue de 41 MPa. Por otro lado, las partículas de cuarzo generan un alto esfuerzo a la tensión de alrededor de ellas con valores aproximados de 370 MPa, ocasionando un debilitamiento de la porcelana. Por esta situación Lundin et al. enfatizan la importancia del tamaño de las partículas de cuarzo el cual no debe exceder de 30 μ . De acuerdo a las micrografías estudiadas y discutidas en la sección III.4.3 se pueden observar tamaños de cuarzo de entre 5 a 40 μ en todas las muestras estudiadas, por lo que no podemos asociar una posible disminución de las propiedades mecánicas derivado de los esfuerzos generados entre matriz vítrea y las partículas de cuarzo.

A medida que se hacen adiciones de pseudoboehmita y se aumenta la temperatura, las fases cristalinas tienden a incrementarse en especial la fase mullita, la otra fase cristalina que aparece es el cuarzo, pero tiende a disminuir en función a la temperatura de sinterización y adiciones de PB, así que se rechaza la hipótesis de reforzamiento disperso en esta investigación.

III.4.5 Dilatometria

En la figura III.36 se presentan los dilatogramas correspondientes a cada una de las composiciones de las mezclas de porcelana con diferentes adiciones de pseudoboehmita. Analizando la figura III.36 se pueden observar un comportamiento típico de los materiales ricos en caolin (100) como es el caso de este tipo de porcelanas. La pequeña diferencia que se presenta entre cada una de las muestras se asocia a la variación de caolinita presente. En la figura III.40, y analizando a la muestra sin adiciones de pseudoboehmita (línea continua azul), entre 500°C y 550°C se observa el primer cambio de pendiente, el cual corresponde a la transformación de caolinita a metacaolinita mediante un proceso de deshidroxilación. Después la curva cae ligeramente entre 600 y 1000°C pudiéndosele atribuir a la sinterización de algunas partículas (100). El tercer encogimiento se presenta entre 1000°C y 1100°C debido a la recristalización de una nueva fase, algunos autores consideran la transformación de metacaolín a una estructura tipo espinela y dicha estructura se

transforma en mullita (4) y otros consideran la formación de la mullita sin la presencia de la fase tipo espinela. Por último la curva cae drásticamente a 1150°C que corresponde a la vitrificación e inicio de la mayor velocidad de sinterización.

Se pueden observar claramente las transformaciones de fase que sufre la porcelana hasta alcanzar las temperaturas iniciales de sinterización.

Las muestras que tienen adiciones de PB encogen más rápido, esto es ocasionado por la alta reactividad de las partículas de PB, que se encuentran en contacto con líquido de baja viscosidad, ya con 10% de adición de PB el encogimiento se ve detenido derivado del aumento de la viscosidad del vidrio ocasionado al adicionar PB.

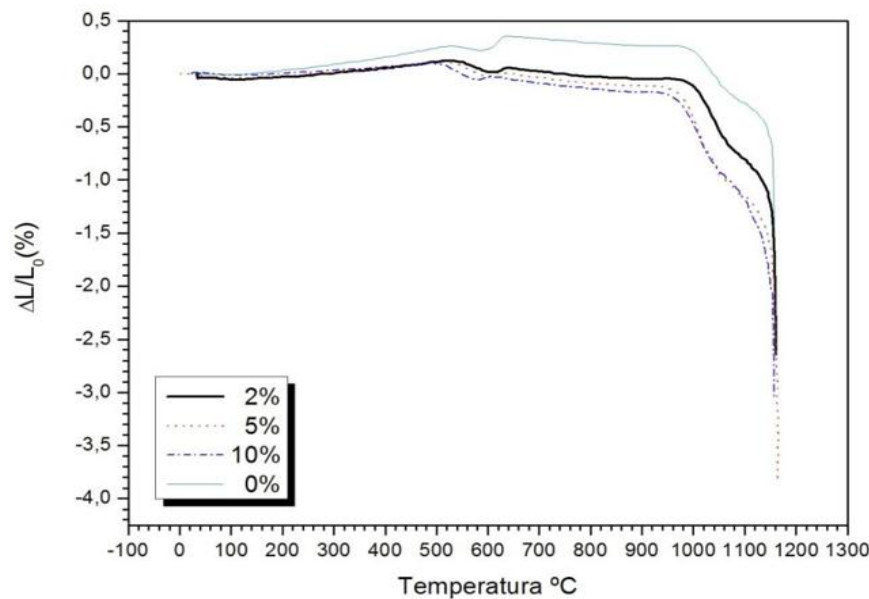


Figura III.36 Curvas dilatométricas de una porcelana tipo stoneware con diferentes adiciones de pseudoboehmita

Las curvas que se muestran en la figura III.37 son las derivadas de las diferentes gráficas de dilatometría con diferentes adiciones de pseudoboehmita, se puede observar que a medida que se incrementa el porcentaje de PB adicionado a las mezclas el proceso de densificación requiere de un paso más para poder realizarse, apareciendo un cambio de pendiente más, esto se puede apreciar en la aparición de un pico más dentro de las curvas derivadas a partir del 5% de adición de PB, Belnau et al (101) apreciaron este cambio de pendiente al adicionar gel de pseudoboehmita pero se lo atribuyeron a las diferencias de densidad en verde presente en cada una de las muestras al momento de ir adicionando el gel, caso contrario de estas muestras donde la densidad en verde es casi igual, nosotros no consideramos que el cambio de pendiente presente sea atribuido a las diferencias de la densidad en verde, por lo que lo asociamos a la formación de la fase mullita, probablemente secundaria.

La temperatura de inicio de sinterización no se ve alterada a pesar de las adiciones de pseudoboehmita y ésta se mantiene constante a $\sim 1150^{\circ}\text{C}$.

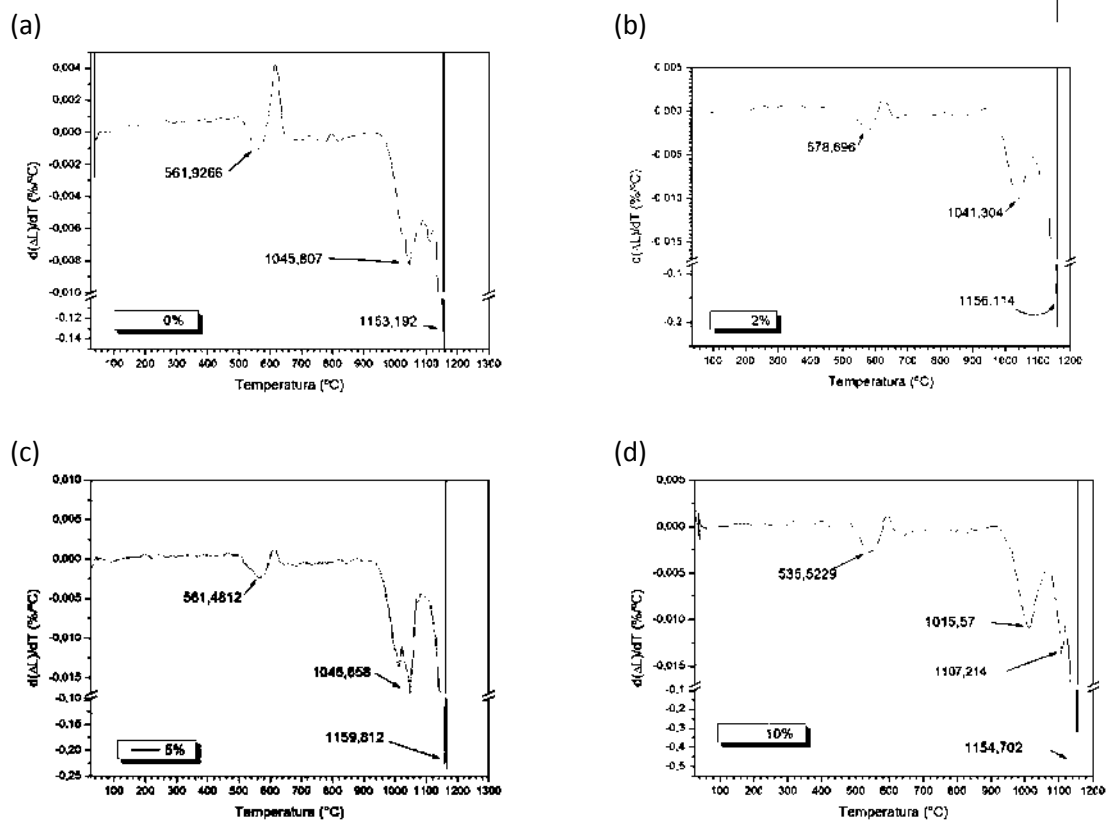


Figura III.37 Derivadas de las curvas dilatometricas (a) 0% PB, (b) 2% PB, (c) 5% PB y(d) 10% PB.

III.4.6 Termogravimetría y análisis térmico diferencial

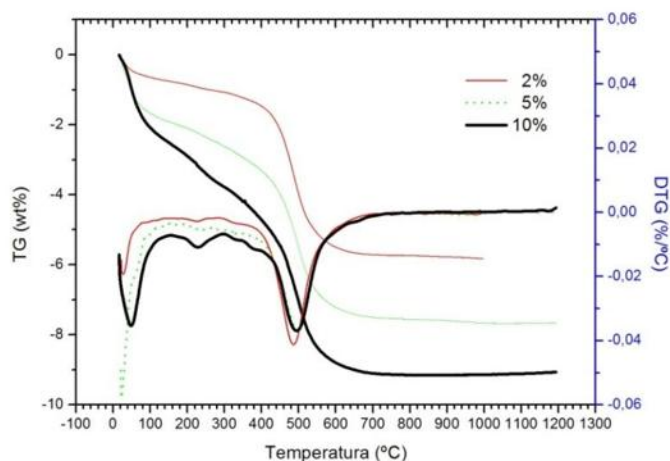


Figura III.38 Curvas de TG-DTG para cada una de las mezclas de porcelana con diferentes adiciones de PB

Las pérdidas de peso de acuerdo a la temperatura se muestran en la figura III.38, se puede observar claramente que a medida se incrementa la adición de pseudoboehmita, el porcentaje de peso perdido se incrementa a los $\sim 220^{\circ}\text{C}$, originado por los OH removidos de la pseudoboehmita, el siguiente cambio sustancial se da alrededor de los 500°C por la descomposición de la caolinita a metacaolinita.

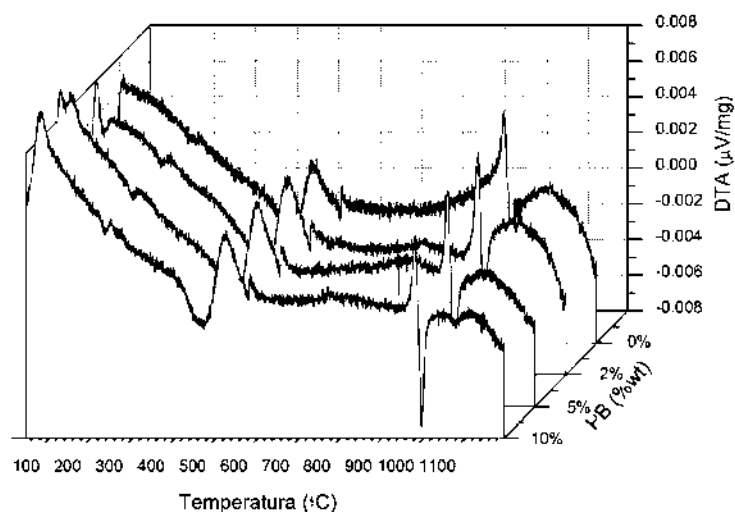


Figura III.39 Análisis térmico diferencial de las muestras de porcelana con diferentes adiciones de pseudoboehmita

Las curvas de DTA de cada una de las composiciones se muestran en la figura III.39, se puede observar de manera general que las composiciones tienen cuatro picos endotérmicos. El primer

pico endotérmico se presenta alrededor de los $\sim 50^{\circ}\text{C}$ y se relaciona con la pérdida de agua físicamente adsorbida en las muestras, el segundo pico endotérmico se presenta a $\sim 225^{\circ}\text{C}$ y es asociado con la descomposición de hidróxidos, esencialmente de la pseudoboehmita, el tercer pico endotérmico se refiere a la descomposición de caolinita a metacaolinita, cuando los cristales del caolín son calentados la parte más débil de los enlaces químicos de la estructura de la caolinita son rotos o perturbados y es cuando la transformación de fase se lleva a cabo.

El cuarto pico endotérmico está relacionado con la transformación de α -cuarzo a β -cuarzo alrededor de los 570°C y el primer pico exotérmico se presenta alrededor de los $\sim 980^{\circ}\text{C}$ que está asociado a la descomposición de metacaolinita a una estructura tipo espinela, algunos autores se refieren a una estructura γ -alumina y otros a una Al-Si.

Se puede apreciar que a medida que se va adicionando pseudoboehmita aparece un pico alrededor de los $\sim 1080^{\circ}\text{C}$, por lo que se considera que se trata de la formación de mullita, coincidiendo con la aparición de un cambio de pendiente también observado a esa temperatura en las curvas de dilatometría.

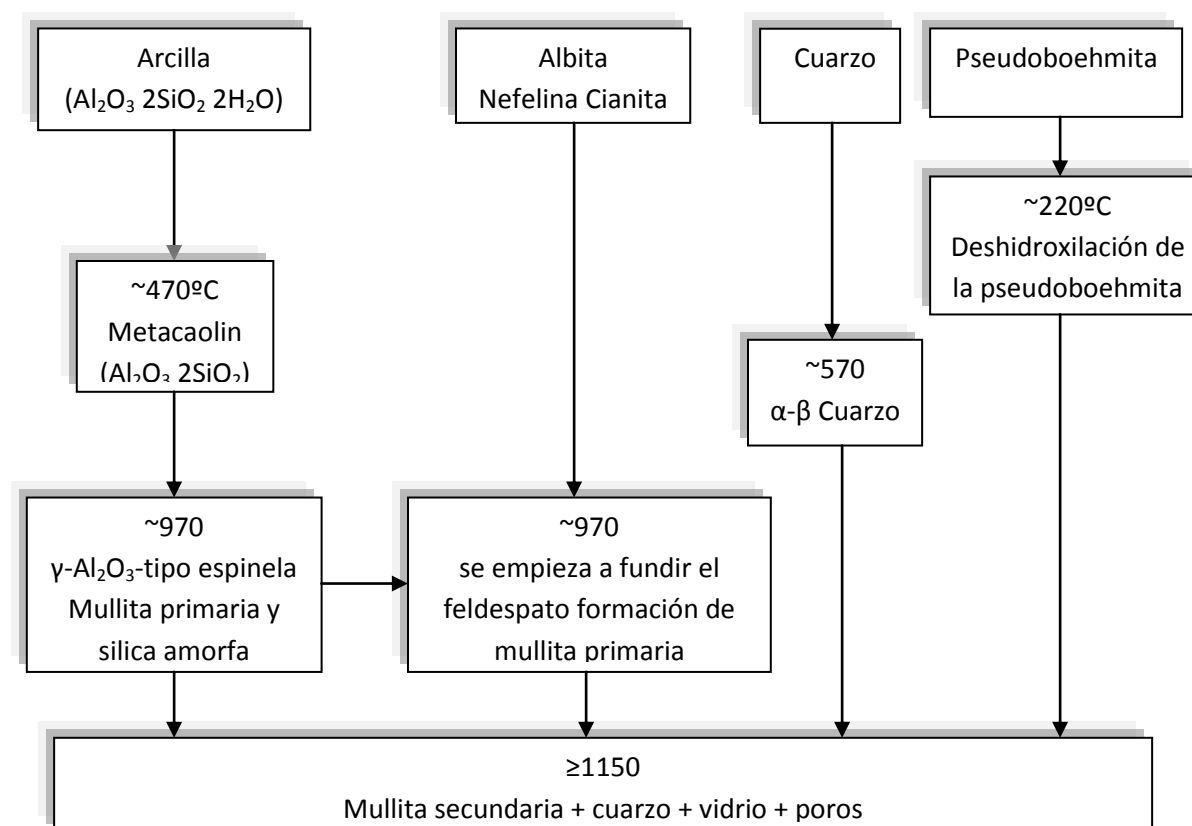


Figura III.40 Diagrama de bloques de la evolución de fases de una porcelana triaxial con adiciones de pseudoboehmita de acuerdo a los resultados obtenidos mediante DRX, DTA, DTG-TG, dilatometría y MEB

La figura III.40 muestra un esquema de la posible evolución de fases con las adiciones de $\text{Al}_4\text{O}_3(\text{OH})_6$ basado en los resultados obtenidos durante la investigación. Los resultados del análisis térmico diferencial (DTA), revelan que la caolinita sufre su transformación a metacaolinita alrededor de 470°C . De acuerdo al DTG la pseudoboehmita se deshidroxila a aproximadamente 220°C .

III.4.7 Análisis estadístico

DENSIDAD REAL

En la tabla III.16 se muestra el análisis de varianza teniendo como variable dependiente a la densidad real. Con la finalidad de determinar los factores de mayor incidencia con una significancia del 90% y empleando el valor de p como herramienta de prueba para determinar las variables significativas (valor de $p \leq$ incertidumbre), se puede determinar que el factor con mayor incidencia es la PB y la temperatura en su relación cuadrática. Por lo que la ecuación para determinar la densidad es:

$$\text{Densidad} = 2.246211 + 0.103183x^2 + 0.140183y^2 + E \quad (27)$$

Donde:

X = Temperatura

Y = Porcentaje de adición de pseudoboehmita

Tabla III.16 Coeficientes y análisis de varianza teniendo como variable la densidad real

Factor	Coeficiente	Desviación	t(11)	P
Media/Interc.	2.246211	0.019604	114.5815	0.000001
(1)Temperatura(L)	-0.022367	0.048019	-0.4658	0.673099
Temperatura(Q)	0.103183	0.041586	2.4812	0.089173
(2)PB (%) (L)	0.106300	0.048019	2.2137	0.113707
PB (%) (Q)	0.140183	0.041586	3.3710	0.043380
1L by 2L	0.093950	0.058811	1.5975	0.208442

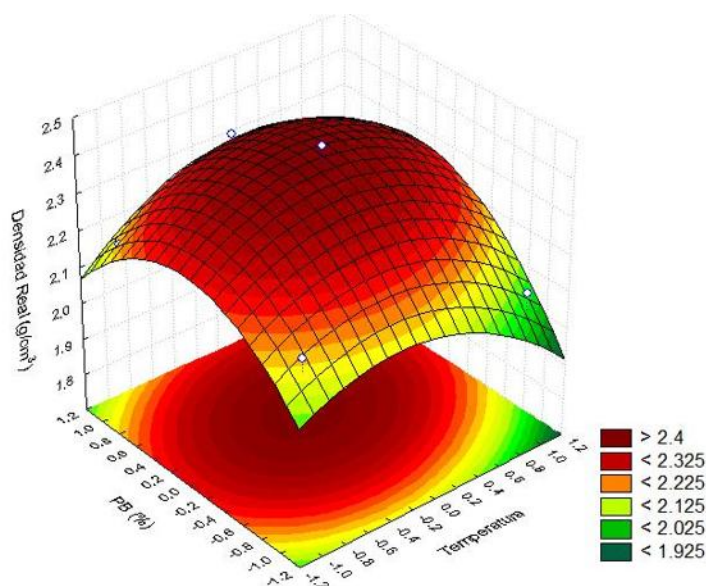


Figura III.41 Gráfica de superficie de la densidad real en relación con las variables independientes

POROSIDAD

En la tabla III.17 se muestran los resultados derivados del análisis de varianza y los coeficientes, haciendo la prueba de p , con una confiabilidad del 90%, obtenemos que los factores significativos son: PB lineal, temperatura lineal y PB cuadrática, de tal manera que la ecuación para determinar la porosidad sería:

$$\text{Porosidad} = 7.80 + 3.39y + 3.03x - 1.48y^2 \quad (28)$$

En donde:

X = Temperatura

Y = Pseudoboehmita

Tabla III.17 Coeficientes y análisis de varianza teniendo como variable la Porosidad

Factor	Coeficiente	Desviación	t(11)	P
Media/Interc.	7.80889	0.287644	27.14777	0.000110
(1)Temperatura(L)	3.03333	0.704581	4.30516	0.023066
Temperatura(Q)	0.19667	0.610185	0.32231	0.768375
(2)PB (%) (L)	3.39667	0.704581	4.82083	0.017006
PB (%) (Q)	-1.48833	0.610185	-2.43915	0.092570
1L by 2L	1.30500	0.862932	1.51229	0.227655

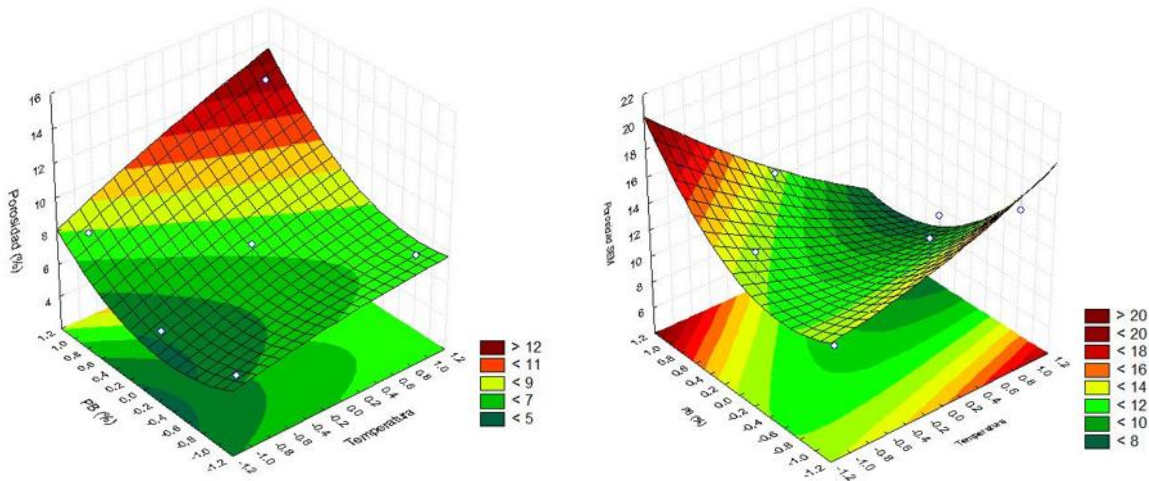


Figura III.42 Gráfica de superficie de la porosidad en relación con las variables independientes (a) cuantificada por el principio de Arquímedes y (b) determinada por secciones pulidas por medio de imágenes de MEB

Uno de los aspectos más importantes a evaluar cuando se tiene como objetivo mejorar las propiedades mecánicas, es la porosidad presente en el material. En la gráfica III.41a-b se muestra en (a) la porosidad cuantificada mediante el principio de Arquímedes (porosidad abierta) y en (b) la porosidad cuantificada mediante MEB (es decir en su gran mayoría porosidad cerrada). Se puede ver que la porosidad abierta incrementa cuando se aumentan las adiciones de PB y la temperatura es mayor, este resultado es contrario a los obtenidos por Kobayashi y por Kingery. Esto se debe a

que al adicionar PB, la pérdida de sus grupos OH, ocasiona una mayor porosidad abierta. Caso contrario al realizar la cuantificación de la porosidad por medio de secciones pulidas, en donde al igual que los resultados obtenidos por Kingery, a medida que aumentamos la temperatura la porosidad disminuye de manera significativa alcanzando la menor porosidad a 1250°C y 10% de PB.

MÓDULO DE YOUNG

En la tabla III.18, se muestra el análisis de varianza para determinar factores significativos, realizando la prueba de p se puede determinar que la temperatura en su factor lineal y cuadrático y la PB en su razón lineal son estadísticamente significativos. Por lo que la ecuación sería:

$$\text{Módulo de Young} = 52.98 + 20.18x + 5.87x^2 - 9.58y + E \quad (29)$$

Donde:

X = Temperatura

Y = Porcentaje de adición de pseudoboehmita

Tabla III.18 Coeficientes y análisis de varianza teniendo como variable el módulo de Young

Factor	Coeficiente	Desviación	t(11)	P
Media/Interc.	52.98222	1.052832	50.32351	0.000017
(1)Temperatura(L)	20.18000	2.578902	7.82504	0.004346
Temperatura(Q)	5.87667	2.233395	2.63127	0.078240
(2)PB (%) (L)	-9.58000	2.578902	-3.71476	0.033930
PB (%) (Q)	1.97667	2.233395	0.88505	0.441313
1L by 2L	4.58000	3.158497	1.45006	0.242920

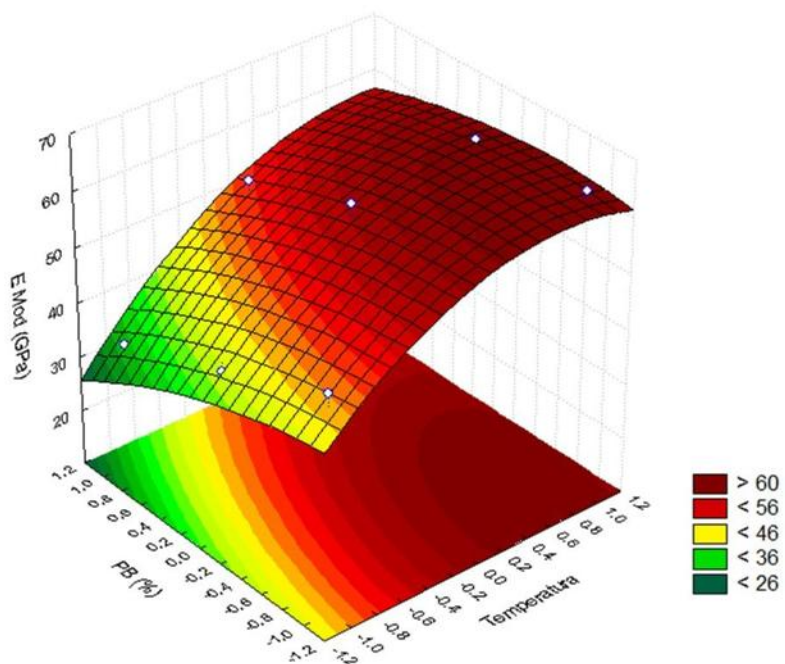


Figura III.43 Gráfica de superficie del módulo de Young en relación con las variables independientes

MOR

Para el caso del MOR los factores que son estadísticamente significativos y cuyo análisis se muestra en la tabla III.19 son la PB y la interacción de la temperatura con la pseudoboehmita.

La ecuación sería la siguiente:

$$\text{MOR} = 80.33 + 21.01y + 37.38xy + E \quad (30)$$

Donde:

X = Temperatura

Y = Porcentaje de adición de pseudoboehmita

Tabla III.19 Coeficientes y análisis de varianza teniendo como variable el MOR

Factor	Coeficiente	Desviación	t(11)	P
Media/Interc.	80.33300	4.72782	16.99154	0.000444
(1)Temperatura(L)	0.79567	11.58075	0.06871	0.949547
Temperatura(Q)	-9.68450	10.02923	-0.96563	0.405461
(2)PB (%) (L)	18.87333	11.58075	1.62972	0.201653
PB (%) (Q)	21.01900	10.02923	2.09577	0.127076
1L by 2L	37.38500	14.18347	2.63581	0.077935

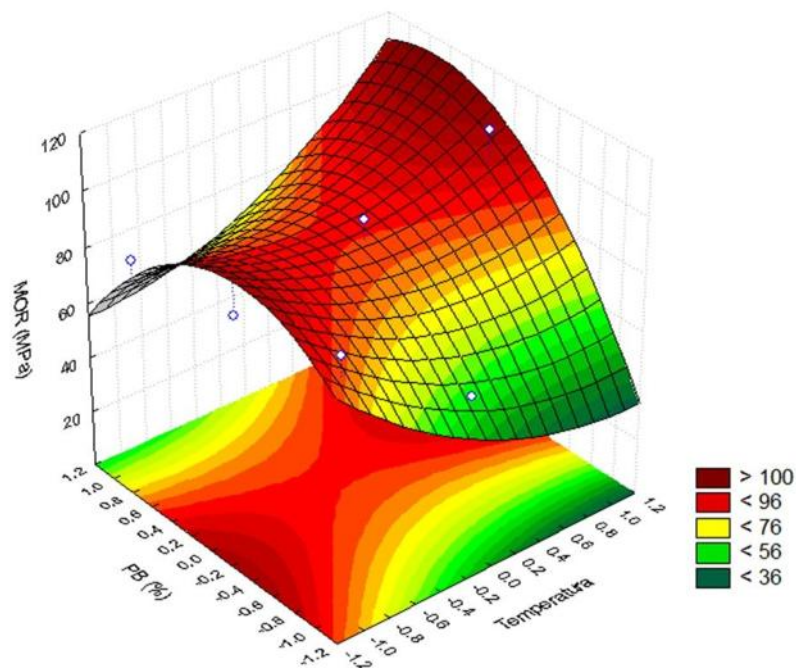


Figura III.44 Gráfica de superficie del MOR en relación con las variables independientes

TENACIDAD A LA FRACTURA

El análisis de ANOVA para la tenacidad a la fractura se muestra en la tabla III.20, haciendo la prueba de p se puede determinar que el único factor con importancia sobre la variable en estudio es la adición de PB dentro del lote precursor de porcelana, teniendo una correlación negativa, tal efecto pudiera generarse por aparición de poros al momento de hacer las adiciones de PB.

La ecuación sería:

$$K_{Ic} = 1.49 - 0.22y + E \quad (31)$$

Donde:

X = Temperatura

Y = Porcentaje de adición de pseudoboehmita

De acuerdo a las gráficas de superficie mostradas en las figuras III.30d, III.42 y III.43, que se refieren a tenacidad a la fractura, módulo de Young y MOR respectivamente, se puede observar claramente que se alcanzan las mejores propiedades cuando las variables independientes están en su nivel alto. Estos resultados en cuanto al mejoramiento de las propiedades mecánicas se da cuando se obtienen las mejores densidades y la menor porosidad cerrada, siendo la porosidad

cerrada un aspecto de vital importancia en la resistencia del material coincidiendo con los resultados de Cavalcante y contrario a lo establecido por Kobayashi donde consideraba que los poros presentes en la microestructura de las porcelanas no eran el detonante para la propagación de las grietas, sino las partículas de cuarzo de tamaños superiores a 40 μm .

Tabla III.20 Coeficientes y análisis de varianza teniendo como variable el K_{Ic}

Factor	Coeficiente	Desviación	t(11)	P
Media/Interc.	1.492333	0.037845	39.43273	0.000036
(1)Temperatura(L)	0.181667	0.092701	1.95970	0.144894
Temperatura(Q)	0.124500	0.080281	1.55079	0.218739
(2)PB (%) (L)	-0.226333	0.092701	-2.44154	0.092373
PB (%) (Q)	0.050500	0.080281	0.62904	0.573962
1L by 2L	-0.010000	0.113535	-0.08808	0.935364

La PB es estadísticamente significativa de acuerdo a los análisis de ANOVA mostrado en las tablas III.18-21 en todas las propiedades mecánicas, ya sea en su forma lineal, cuadrática o de manera interactiva con la temperatura y a su vez estas adiciones de PB incrementan significativamente la cantidad de fase mullita de forma que existe una fuerte correlación positiva entre el mejoramiento de las propiedades mecánicas y la cantidad de fase mullita presente en las porcelanas en estudio. Estos resultados son completamente diferentes a los obtenidos por Zanelli et al, en donde agregaban mullita sintética y precursores de mullita como el caolín y la gibsita con la finalidad de aumentar la fase mullita y con ello las propiedades mecánicas. Ellos sí lograron aumentar la fase mullita pero no las propiedades mecánicas. A diferencia de su trabajo, en esta investigación se utilizó pseudoboehmita la cual es altamente reactiva, facilitando el proceso de disolución-precipitación de la fase mullita.

Capítulo IV Conclusiones

Se investigó el efecto de adicionar PB a una porcelana tipo stoneware, haciendo énfasis en entender la interdependencia entre algunas variables de diferentes etapas del procesamiento y su incidencia sobre las propiedades físico-mecánicas finales, utilizando metodologías de diseño experimental.

La adición de 5 % de PB redujo el intervalo de sinterización, disminuyó la temperatura de sinterización y ayudó a obtener mejores propiedades mecánicas, respecto a una porcelana sin PB.

DISEÑO DE EXPERIMENTOS 1:

1. El uso de la metodología de diseño de mezclas brinda una herramienta adecuada para el análisis de la influencia de las materias primas sobre las propiedades físicas y mecánicas de porcelanas tipo stoneware. Los modelos de regresión obtenidos fueron estadísticamente significativos, permitiendo pronosticar la densidad y el módulo de Young con una variabilidad del 5%.
2. De forma específica se determinó que la cantidad de fundentes presentes en la composición de la porcelana incide altamente en la densidad volumétrica de las piezas encontrándose un rango óptimo de fundentes R_2O de 7.5-11% mol.
3. La relación de silica:alúmina óptima que permite las mejores densificaciones y por lo tanto valores de módulo de Young mayores debe ser como mínimo de 2.5 y máximo 2.8. Esta relación aunada a la cantidad adecuada de R_2O garantiza que el proceso de sinterización se lleve a cabo de forma más eficiente. Los datos anteriores permitieron la selección de una composición de referencia para los estudios posteriores.

DISEÑO DE EXPERIMENTOS 2:

4. Las mezclas binarias y ternarias de defloculantes permiten una reducción de la viscosidad aparente en un 50% y de la tixotropía en relación a los defloculantes empleados de manera unitaria.
5. Los modelos de regresión obtenidos para la viscosidad y sedimentación fueron estadísticamente significativos con una variación de pronóstico del 5%.
6. La sedimentación de los materiales se redujo 10 veces, mediante el empleo de mezclas ternarias de defloculantes, garantizando la estabilidad de la suspensión.

DISEÑO DE EXPERIMENTOS 3:

7. Desde los 1150°C se puede apreciar presencia de mullita secundaria mediante MEB, ésta mullita tiende a incrementar su longitud a medida que se incrementa la temperatura hasta alcanzar longitudes máximas de las agujas de 5 μm y 0.5 μm de espesor. La formación de estas agujas y el incremento en el MOR detectado en la mayoría de las muestras confirma y valida la teoría de reforzamiento por efecto de la mullita. El tamaño de los cristales de cuarzo excede el tamaño óptimo propuesto por Lundin et al. el cual en algunas muestras llega a exceder las 30 μm , creando con ello una gran cantidad de grietas y por lo tanto tiene un efecto negativo en las propiedades mecánicas del material.
8. Los resultados obtenidos por DTA y dilatometría muestran que la caolinita se descompone a metacaolinita a una temperatura de $\sim 460^\circ\text{C}$ sin adiciones de pseudoboehmita e incrementa 10°C al momento de adicionar la PB. Las muestras con adiciones de PB sinterizan más rápido aunque cuando se adicionó un 15 % de PB ya no mejoró la sinterización esto se explica por la mayor viscosidad del líquido al ser enriquecido con alúmina a esos niveles.
9. Se pudieron obtener mediciones de K_{Ic} mediante técnicas de indentación aplicando diversos modelos matemáticos, todos ellos a excepción del modelo propuesto por Lanford se ajustaron a los valores comúnmente reportados para este tipo de materiales obtenidos mediante técnicas convencionales.
10. Las muestras con mayor porcentaje de densificación fueron las que mostraron mejores propiedades en cuanto al módulo de ruptura, obteniendo un MOR de 107 MPa con un 5% de adición de pseudoboehmita y una temperatura de sinterización de 1200°C . Estos valores representan un aumento del 97% de valor de una porcelana comercial.
11. Aproximadamente a $\sim 220^\circ\text{C}$ la pérdida de peso se hace más notoria, por lo que determinamos que la pseudoboehmita se deshidrata a esa temperatura. A lo largo de toda la caracterización que se realizó no existen evidencias de que la PB se haya transformado a α -alúmina, pero sí existe la evidencia de que al momento de ir incrementando las adiciones de pseudoboehmita la cantidad de fase mullita incrementa.
12. En los estudios de dilatometría a $\sim 1100^\circ\text{C}$ a medida que vamos aumentando la cantidad de pseudoboehmita las derivadas de las curvas revelan un pico, que va adquiriendo mayor intensidad, este comportamiento se pudo asociar a la formación de fase mullita secundaria.
13. No se observó ningún cambio en la microdureza Vicker's del material al momento de adicionar la pseudoboehmita.

14. El módulo de Young se incrementó en un 50% con respecto a una pieza de porcelana convencional, obteniéndose el valor más alto con 5% de PB, sinterizada a 1200°C y un módulo de Young de 60 GPa.
15. Las adiciones de pseudoboehmita no incrementan de manera sustancial la temperatura de formación de la mullita, y si incrementa significativamente la formación de la fase mullita, obteniéndose un mejoramiento de las propiedades mecánicas.
16. Con las adiciones de las partículas de pseudoboehmita dentro de la porcelana se promueve una extramullitización que tiene como consecuencia el incremento de la porosidad originado por dos circunstancias: (i) una expansión de volumen asociado con la reacción de formación de la mullita y (ii) a la eliminación de los grupos OH presentes en la estructura de la pseudoboehmita.

Capítulo V Recomendaciones

1. En la etapa 1 de la investigación doctoral se determinó la formulación base mediante mezclas de las materias primas, estas mezclas no se les realizaron pruebas de flexión, tenacidad a la fractura, microdureza Vicker's y deformación pirolástica, con éstas pruebas se podrá complementar y enriquecer el efecto que tienen los materiales de partida en las propiedades mecánicas y deformación pirolástica.
2. En el diseño experimental de mezclas de defloculantes, sería enriquecedor realizar pruebas de potencial Z de cada una de las 10 mezclas, con la finalidad de contrastar los resultados con las curvas de viscosidad.
3. De igual forma se realizaron pruebas de IR, que por cuestiones de tiempo durante la investigación no se concluyeron y por lo tanto no se muestran en el presente documento. Mediante IR se pretende determinar la cantidad de defloculante adsorbido a las partículas que constituyen la suspensión precursora de porcelana, centrifugando y analizando la fase líquida.
4. Realizar ultrasonido a las probetas ya elaboradas, como técnica alternativa para la evaluación de las propiedades mecánicas.

Bibliografía

1. CONACYT, DAIC. [En línea] www.info.main.conacyt.mx.
2. *A new porcelainised stoneware material based on anorthite*. Taskiran, M. U., Demirkol, N. y Capoglu, A. 2005, J. of the European Ceram. Soc., Vol. 25, págs. 293-300.
3. **ASTM**. Standar Definition of terms Related to Ceramic Whitewares and Related Products. *Annual Book of ASTM Standards*. s.l. : American Society for Testing, 1996, Vol. 15.02, pág. Designation C 242.
4. *Porcelain—raw materials, processing, phase evolution and mechanical behaviour*. Carty, W. M. y Senapati, U. 1, 1998, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 81, págs. 3–20.
5. **Norton, F. H.** Elements of ceramics. 2nd. Masachuset : Addison-Wesley, 1974, págs. 1-5.
6. —. Fine ceramics: Technology and Applications. New York : McGrawHill, 1970, págs. 8-19.
7. **Cambier, F. y Leriche, A.** Vitrification. [ed.] R. W. Cahn, P. Haasen y E. J. Kramer. *Materials Science and Technology-A Comprehensive Treatment*. New York : VCH Publishers Inc., 1996, Vol. 17B, págs. 123-144.
8. **Kingery, W. D.** Introduction to Ceramics. New YorkWiley : s.n., 1976, págs. 78-79,532-540.
9. **Bergström, L.** Rheology of concentrated suspensions. *Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing*. New York : Marcel Dekker, 1994, págs. 193-244.
10. **Singer, F y Singer, S. S.** Industrial Ceramics. London : Chapman and Hall, 1963, págs. 9-12, 167-169,393-399,430-478.
11. *The use of nepheline syenite in electrical porcelain bodies*. **Oberschmith, L. E.** 12, 1957, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 36, págs. 464-465.
12. *Nepheline syenite in hotel chinaware bodies*. **Koenig, C. J.** 3, 1942, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 25, págs. 90-93.
13. *Ceramic processing. A ceramic science*. **Pask, J. A.** 1979, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 58, pág. 1163.
14. *Ceramic processing. A systematic approach*. **Messer, P. F.** 6, 1983, Trans. Br. Ceram. Soc., Vol. 82, págs. 190-192.
15. *Uniformity of Al₂O₃/ZrO₂ composites by colloidal filtration*. **Aksay, I. A., Lange, F. F. y Davis, B. I.** 10, 1983, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 60, págs. C190-C192.

16. **Aksay, I. A. y Schiling, C. H.** Colloidal filtration route to uniform microstructure. *Ultrastructure processing of ceramics glasses and composites*. New York : John Wiley & Sons, 1984, págs. 483-491.
17. *Rheology of concentrated suspensions*. **Goodwin, J. W.** 10, 1990, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 69, págs. 1694-1698.
18. *¿Plástico o pseudoplástico?* **Gutiérrez, C. A. y Sánchez Herencia, A. J.** 1, 2000, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., Vol. 39, págs. 105-117.
19. *Surface forces and their action in ceramic materials*. **Horn, R. G.** 5, 1990, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, págs. 1117-1135.
20. *A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, Strength method*. **Anstis, G., y otros.** 1981, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 64, págs. 533-537.
21. *Temperature-induced gelation of concentrated ceramic suspensions*. **Berström, L y Sjoström, E.** 1999, J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 19, págs. 2117-2123.
22. *Stability of aqueous α -Al₂O₃ suspensions with poly(methacrylic acid) polyelectrolyte*. **Cesarano, J., Aksay, A. y Bleier, A.** 4, 1988, J. Am. Ceram. Soc, Vol. 71, págs. 250-255.
23. *The effect of salt concentration on adsorption of low-charge-density polyelectrolytes and interactions between polyelectrolyte-coated surfaces*. **Rojas, D. J., y otros.** 1998, J. Colloid Interface Sci., Vol. 205, págs. 77-78.
24. *Shear thinning and shear thickening of concentrated ceramic suspensions*. **Bergström, L.** (1-2), 1998, Colloids Surf., Vol. 133, págs. 151-155.
25. **Reed, J. S.** *Introduction to the principles of ceramics processing*. New York : Wiley, 1993.
26. **Davidge, G.** *Mechanical properties of ceramics*. Cambridge, U.K. : University Press, 1979, pág. 86.
27. *Inexpensive, high-strength electrical porcelain*. **Schroeder, J. E.** 1978, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 57, pág. 526.
28. *Effect of grinding and firing treatment on the crystalline and glass content on the physical properties of porcelain*. **Sane, S. C. y Cook, R. L.** 1951, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 34, pág. 145.
29. *Mechanical strength of porcelain*. **Mattyasovszky-Zsolnay, L.** 1957, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 40, págs. 299-306.
30. *The strange case of hard porcelain*. **Rado, P.** 4, 1971, Trans. Br. Ceram. Soc., Vol. 71, págs. 131-139.

31. *Comparison of strength of triaxial porcelains containing alumina and silica.* **Warshaw, S. I. y Seider, R.** 1967, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 50, págs. 337-343.
32. *Proposed fracture theory of a dispersion-strengthened glass matrix.* **Hasselman, D. P. H. y Fulrath, R. M.** 1966, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 49, págs. 68-72.
33. *Fast-firing of triaxial porcelain.* **Holmstrom, N. G.** 6, 1981, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 62, págs. 470-473.
34. *Development of high-strength whiteware bodies.* **Maity, S. y Sarkar, B. K.** 1996, J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 16, págs. 1083-1088.
35. *Sillimanite sand feldspar porcelains: Vitrification behavior and mechanical properties.* **Maity, S., Mukhopadhyay, T. K. y Sarkar, B. K.** 1996, Interceram, págs. 305-312.
36. *High-strength alumina porcelains.* **Blodgett, W. E.** 1961, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 40, págs. 74-77.
37. *Al₂O₃-strengthened feldspathic porcelain bodies: Effects of the amount and particle size alumina.* **Harada, R., Sugiyama, N. y Ishida, H.** 1996, Ceram. Eng. Sci. Proc., Vol. 17, págs. 88-98.
38. *Fired porcelain microstructure revisited.* **Iqbal, Y. y Lee, W. E.** 12, 1999, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82, págs. 3584-3590.
39. **Schneider, H., Okada, K. y Pask, J. A.** Mullite and Mullite Ceramics. Chichester, UK. : Wiley, 1994, pág. 251.
40. **Lee, W. E. y Rainforth, W. M.** Ceramic Microstructures: Property Control by Processing. London, UK. : Chapman and Hall, 1994, pág. 580.
41. *Mullite precursor phases.* **Schneide, H., y otros.** 1, 1993, J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 11, págs. 87-94.
42. *Microstructural development on firing illite and smectite clays compared with that in kaolinite.* **McConville, C. J. y Lee, W. E.** 8, 2005, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 88, págs. 2267-2276.
43. *Microstructural evolution in fired kaolinite.* **McConville, C. J., Lee, W. E. y Sharp, J. H.** 4, 1998, Br. Ceram. Trans., Vol. 97, págs. 162-168.
44. *Proceedings of 10th International Ceramics Congress (CIMTEC 2002), Advances in Science and Technology.* **McConville, C. J., y otros.** Florence, Italy : P. Vincenzini and M. Dondi. Techna, 2003. Structural evolution of clay minerals on firing deduced from solid state NMR, XRD and TEM. Vol. 34, págs. 97-108.
45. *Spinel phase formation during the 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series.* **Sonuparlak, B., Sarikaya, M. y Aksay, I. A.** 11, 1987, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 70, págs. 837-842.

46. *Time-temperature transformation curves for kaolinite.* **Onike, F., Martin, G. D. y Dunham, A. C.** 1986, Mater. Sci. Forum, págs. 73-82.
47. , *Kaolinite-mullite reaction series: a TEM study.* **Srikrishna, K., y otros.** 1990, J. Mater. Sci., Vol. 25, págs. 607-612.
48. *The thermal decomposition of hydrous layer silicates and their related hydroxides.* **Brett, N. H., MacKenzie, K. J. D. y Sharp, J. H.** 1970, Quart. Rev.Chem. Soc., Vol. 24, págs. 185-207.
49. *High-temperature reactions of clay mineral mixtures and their ceramic properties: II, reactions of kaolinitemica-quartz mixtures compared with the K₂O-Al₂O₃-SiO₂ equilibrium diagram.* **Brindley, G. W. y Udagawa, S.** 10, 1960, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 43, págs. 511-515.
50. *Mullite evolution in ceramics derived from kaolinite, kaolinite with added α -alumina and sol-gel precursors.* **Rezaie, H, Rainforth, W. M. y Lee, W. E.** 5, 1997, Br. Ceram. Trans., Vol. 96, págs. 181-187.
51. *Behaviour of paramagnetic iron during the thermal transformation of kaolinite.* **Djemai, A., y otros.** 2001, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 84, págs. 1017-1024.
52. *Role of iron in mullite formation from Mössbauer spectroscopy and Rietveld refinement.* **Soro, N., y otros.** 2003, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 86, págs. 129-134.
53. *Non-equilibrium microstructure of bone china.* **Iqbal, Y., Messer, P. F. y Lee, W. E.** 3, 2000, Br. Ceram. Trans., Vol. 90, págs. 110-116.
54. *Influence of mixing on mullite formation in porcelain.* **Lee, W. E. y Iqbal, Y.** 14, 2001, J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, págs. 2583-2586.
55. *Microstructural variation in porcelain stoneware as a function of flux system.* **Souza, G. P., y otros.** 10, 2004, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 87, págs. 1959-1966.
56. *Microstructural evolution on firing soda-lime-silica glass fluxed whitewares.* **Tarvornpanich, T., Souza, G. P. y Lee, W. E.** 8, 2005, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 85, págs. 1302-1308.
57. *Effect of varying quartz particle size and firing atmosphere on densification of brazilian clay-based stoneware.* **Souza, G. P., Messer, P. F. y Lee, W. E.** 6, 2006, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 89, págs. 1993-2002.
58. **Carty, W. M.** The colloidal nature of kaolinite. *Science of Whitewares II.* New York : ACERS, 2000, págs. 101-110.
59. *Fabrication of new porcelain body using nonplastic raw materials by slip casting.* **Weon-Pil, Tai, Kimura, K. y Jinnai, K.** 2002, J. of Materials Science, Vol. 37, págs. 1273-1279.
60. *Microstructure and thermo mechanical properties of a talc doped stoneware composition containing illitic clay.* **Mukhopadhyay, T. K., y otros.** 2003, Ceram. Int., Vol. 29, págs. 587-597.

61. *A view of whitewares mechanical strength and microstructure.* **Braganca, S. R. y Bergmann, C. P.** 2003, Ceram. Int., Vol. 29, págs. 801-806.
62. *Effect of filler size on the strength of porcelain bodies.* **Carty, W. M. y Pinto, B. M.** 2, 2002, Ceram. Eng. and Science Proc, Vol. 23, págs. 95-105.
63. *Alumina additions affect elastic properties of electrical porcelains.* **Bribiesca, S., Mejia Velásquez, J. C. y Gasga, J. R.** 1998, Am. Ceram. Soc. Bull., págs. 81-85.
64. *Bending strength of porcelains.* **Isik Ece, O. y Nakagawa, Z.** 2002, Ceram. Int., Vol. 28, págs. 131-140.
65. *Differences in densification behaviour of K- and Na-feldspar-containing porcelain bodies.* **Das, S. Kr. y Dana, K.** 2003, Thermochemica Acta, Vol. 406, págs. 199-206.
66. *Effect of firing conditios, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain.* **Stathis, G., y otros.** 2004, J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 24, págs. 2357-2366.
67. *Effect of firing temperatura on bending strength of porcelains for tableware.* **Kobayashi, Y., y otros.** 7, 1992, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 75, págs. 1801-1806.
68. *Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach.* **Leonelli, C., y otros.** 2001, J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, págs. 785-793.
69. *Influence of mixing/milling on sintering and technological properties of anorthite bases porelainised stoneware.* **Taskiran, M. U., Demirkol, N. y Capoglu, A.** 2006, Ceram. Int., Vol. 32, págs. 325-330.
70. *Influence of strengthening components on industrial mixture of porcelain stoneware tiles.* **Zanelli, C., y otros.** 2004, Key Eng. Mat., págs. 1491-1494.
71. *Mechanical behaviour of a low-clay translucent whiteware.* **Ustundag, C. B., Tur, Y. K. y Capoglu, A.** 2006, J. of the Eur. Ceram. Soc., Vol. 26, págs. 169-177.
72. *Strength of sillimanite sand reinforced porcelain subjected to thermal shock.* **Maity, S., Mukhopadhyay, T. K. y Sarkar, B. K.** 1997, J. of the Eur. Ceram. Soc, Vol. 17, págs. 749-752.
73. *The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles.* **Esposito, L., y otros.** 2005, Ceram. Int., Vol. 31, págs. 233-240.
74. *Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix.* **Tucci, A., y otros.** 2004, J. of the Eur. Ceram. Soc., Vol. 24, págs. 83-92.
75. *Influence of lithium oxide as auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies.* **Tulyaganov, D. U., y otros.** 2006, J. of the Eur. Ceram. Soc, Vol. 26, págs. 1131-1139.

76. *Influence of mixing/milling on sintering and technological properties of anorthite based porcelainised stoneware.* **Taskiran, M. U., Demirkol, N. y Capoglu, A.** 2006, Ceram. Int., Vol. 32, págs. 325-330.
77. *The effect of fired scrap addition on the sintering behaviour of hard porcelain.* **Karamanov, A., y otros.** 2005, Ceram. Int.
78. *The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware.* **Tenorio Cavalcante, P. M., y otros.** 2004, Ceram. Int., Vol. 30, págs. 953-963.
79. *Effect of pyrophyllite on vitrification and on physical properties of triaxial porcelain.* **Mukhopadhyay, T. K., y otros.** 2005, Ceram. Int., págs. xxx-xxx.
80. *IV Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica y XI Congreso Mexicano de Química Inorgánica.* **Juárez M., H., Martínez R., J. M. y Ruvalcaba L., J. M.** Gto. : s.n., 1999. Obtención y caracterización de pseudoboehmita a partir de sulfato de aluminio comercial. Vol. 94, págs. 83-89.
81. **Myers, R. H. y Montgomery, D. C.** *Response surface methodology: Process and product optimization using designed .* New York : Wiley, 2002.
82. *Method of correlating chemical compositions, relative amounts of glassy bond, and properties of ceramic bodies.* **Shelton, J. R.** 2, 1996, J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 31, págs. 39-49.
83. **Blendell, J.** *Tesis de doctorado.* Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA : s.n., 1979.
84. *Indentation microfracture in the palmqvist crack regime: implications for fracture toughness evaluation by the indentation method.* **Lankford, J.** 11, 1982, J. Mater. Sci. Lett., Vol. 1, págs. 493-495.
85. *A fracture analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics.* **Niihara, K.** 2, 1983, J. Mater. Sci. Lett., págs. 221-223.
86. *Porcelanized stoneware tile.* **Manfredini, T, Pellacani, G. C. y Romagnoli, M.** 5, 1995, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 74, págs. 76-79.
87. *Solid-liquid interactions: The key to microstructural evolution in ceramics.* **Lee, W.E., Jayaseelan, D.D. y Zhang, S.** 2008, J. of the Eur. Ceram. Soc., Vol. 28, págs. 1517-1525.
88. *Properties of Triaxial Porcelain Bodies: Interpretation of Statistical Modeling.* **Correia, S. L., y otros.** 2006, J. Am. Ceram. Soc., págs. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01245.x.
89. *Effect of rare-earth oxide concentrate on reaction, densification and slag resistance of Al₂O₃-SiO₂ ceramic refractories.* **Chan, C. F. y Ko, Y. C.** 1994, Ceram. Int., Vol. 20, págs. 31-37.
90. *Solid-solution range of mullite up to 1800 °C and microstructural development of ceramics.* **Saruhan, B., Voss, U. y Schneider, H.** 1994, J. Mater. Sci., Vol. 29, págs. 3261-3268.

91. *Sintering and microstructure modification of mullite/zirconia composites derived from silica-coated alumina powders.* **Yaroshenko, V. y Wilkinson, D.S.** 4, 2001, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 84, págs. 850-858.
92. *Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles.* **Márquez, J. M., Rincón, J. Ma. y Romero, M.** 2008, Ceram. Int., Vol. 34, págs. 1867–1873.
93. *Equilibrium Constitution as an Index of the Vitrification of Triaxial Whitewares.* **Salam, E. M., Messer, P. F. y Ford, W. F.** 1976, Trans. J. Br. Ceram. Soc., págs. 120-123.
94. *Densification during sintering in the presence of a liquid phase.* **Kingery, W. D.** 3, 1959, J. of Applied Physic, Vol. 30, págs. 301-306.
95. *Microstructural evolution in triaxial porcelain.* **Iqbal Y, Y. y Lee, W. D.** 12, 2000, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, págs. 3121-3127.
96. *Constitution and Microstructure of Porcelain.* **Klein, A. A.** 1916, National Bureau of Standards Tech. Paper , págs. 3–38.
97. *Microstructure of Ceramic Materials, Proceedings of the American Ceramic Society Symposium, National Bureau of Standards Miscellaneous Publications No. 257. National Bureau of Standards.* **Lundin, S. T.** Gaithersburg : s.n., 1964. Microstructure of Porcelain. págs. 93-106.
98. *Solubility of Quartz and Clay in Feldspar.* **Parmelee, C. W. y Amberg, C. R.** 11, 1929, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 12, págs. 699-710.
99. *Measurement of hardness on traditional ceramics.* **Kim, H. y Kim, T.** 2002, J. Eur. Ceram. Soc., págs. 1437-1445.
100. *Characteristics and physical-mechanical properties of fired kaolinitic materials.* **Souza, G. P., Sanchez, R. y De Holanda, J. N. F.** 2002, Cerâmica, pag. 306.
101. *Nanosized alumina from boehmite additions in alumina porcelain 1. Effect in reactivity and mullitisation.* **Belnau, F., y otros.** 2004, Ceramics International, Vol. 30, págs. 883-892.
102. *Microstructure control through colloidal consolidation.* **Aksay, I. A.** [ed.] J. A. Mangels and G.L. Messing. Columbus, OH : Am. Ceram. Soc., 1984, Advances in Ceramics, Vol. 9, págs. 94-104.
103. *Firing—The Proof Test for Ceramic Processing.* **Kingery, W. D.** [ed.] G. Y. Onoda Jr. and L. L. Hench. New York : Wiley, 1978, Ceramic Processing before Firing, págs. 291-305.
104. *Basic Research Needs on High-Temperature Ceramics for Energy.* **Bowen, H. K.** 1, 1980, J. Mater. Sci. Eng., Vol. 44, pag. 1.
105. *Agglomeration and Particle Size Effects on Sintering of Yttria-Stabilized Zirconia.* **Rhodes, W. H.** 1981, J. Am. Ceram. Soc, Vol. 64, págs. 19-22.

106. *Processing Related Fracture Origins: I, II, and III*. **Lange, F.F.** 1983, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 65, págs. 396-408.
107. *Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range*. **Strober, W., Fink, A. y Bohn, E.** 1968, J. Colloid Interface Sci., Vol. 26, págs. 62-69.
108. *Monodispersed Metal (Hydrous) Oxides—A Fascinating Field of Colloid Science*. **Matijevic, E.** 1981, Acc. Chem. Res., Vol. 14, págs. 22-29.
109. *Formation, Packing, and Sintering of Monodisperse TiO₂ Powders*. 12, 1982, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 65, págs. C199-C201.
110. *The London–van der Waals Attraction between Spherical Particles*. **Hamaker, H. C.** Amsterdam : s.n., 1937, Physica, Vol. 4, págs. 1058-1072.
111. **Verwey, E. J. y Overbeek, J. Th. G.** *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*. Amsterdam, The Netherlands : Elsevier, 1948.
112. *On Interactions between Two Bodies Immersed in a Solution of Macromolecules*. **Asakura, S y Oosawa, F.** 1955, J. Chem. Phys., Vol. 22, pág. 1255.
113. *Direct Measurement of Colloidal Forces Using an Atomic Force Microscope*. **Drucker, W. A. y Senden, T. J.** New York : s.n., 1992, Langmuir, Vol. 8, págs. 1831-1836.
114. **Worral, W. E.** *Clays and ceramic raw materials*. New York : Wiley, 1975, págs. 79-154.
115. *Determination of KISCC by indentation in ceramics*. **Liang, K. M., y otros.** 12, 1990, J. Mater. Sci., Vol. 25, págs. 207-214.
116. *New formula for indentation toughness in ceramics*. **Laugier, T.** 1987, J. Mater Sci. Let., pág. 355.
117. *A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I*. **Anstis, G., y otros.** 9, 1980, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 64, págs. 539-542.
118. *The elastic/plastic indentation of ceramics*. **Laugier, T.** 1985, J. Mater. Sci. Let., págs. 1539-1541.
119. *Using Mixture Design to Optimize the Amount of Deflocculant in Triaxial Ceramic Suspensions*. **Gomes, C.M., y otros.** 2004, Am. Ceram. Soc. Bull., págs. 9301-9304.

Producción Científica

1. Evaluation of Hardness and Fracture Toughness in a Porcelain Stoneware with Pseudoboehmite Additions. Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 10, No. 1, pp. 37~42 (2009).
2. Mixture design to optimize the amount of deflocculants in aqueous porcelain precursor suspensions. Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 10, No. 2, pp. 125~128 (2009).