



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALÚRGICAS**



**“ESTUDIO QUÍMICO ESTRUCTURAL DEL
PROCESO DE VITRIFICACIÓN EN
CERAMICAS TRIAXIALES”**

TESIS

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

PRESENTA:

M.C. SIMÓN YOBANNY REYES LÓPEZ

ASESOR:

DR. JUAN SERRATO RODRÍGUEZ

COASESOR:

DR. SATOSHI SUGITA SEUYOSHI

MORELIA, MICHOACÁN

DICIEMBRE 2010

A la memoria de mi padre

Símón Reyes (1950 - 1993),

A mi madre,

A mi esposa,

A mis hijos:

Sarah e Isaac.

Agradecimientos

Condensar en unas pocas palabras todo aquello que debo agradecer a quienes han formado parte de mi formación académica, durante estos años es una tarea difícil. Por una parte, no habría sido posible realizar esta tesis sin el apoyo y supervisión de mis asesores. Gracias Dr. Juan Serrato y Dr. Satoshi Sugita por su ayuda, enseñanza y confianza durante estos años. A la Dra. Sandra Bribiesca y al Dr. Amadeo Sánchez, por su colaboración, dedicación y enseñanzas que enriquecieron este trabajo de tesis. Al Dr. Rubén y al Dr. Juan Zarate por su contribución y comentarios. Especialmente agradezco al Dr. Villanueva por su motivación y ayuda en la culminación del presente trabajo de investigación.

Gracias a mis amigos de la Universidad de Guanajuato y del institutito de Investigaciones Metalúrgicas por sus comentarios y apoyo. Especialmente a mis compañeros del laboratorio de cerámicos, Rigoberto, Omar, Ivan, Hector, Lore, ..., por los momentos compartidos durante estos años, a los demás profesores del IIM, en especial agradecimiento al Dr. Carlos León, al Dr. José Lemus, a la Dra. Ma. Eugenia, al Dr. Verdusco y Dr. Arnoldo Bedolla, que siempre me han ayudaron cuando hacía falta.

Especialmente agradezco a los técnicos: al M.C. Héctor Damián, a la Mtra. Remedios Cisneros, al Dr. Ariosto Medina, al Inq. Francisco Solorio, al Ing. Víctor Sayil López y a la Sra. Victoria Luque del IIM. A la Dra. Luz Ma. Avilés y al Dr. Juan Muñoz y al Ing. Francisco Rodríguez del CINVESTAV Querétaro

No caben aquí ni todos los nombres ni todo lo que les debo, pero sin ellos no habría terminado esta Tesis. Por último, gracias a mi familia, a mis padres y hermanos. Especialmente a mi esposa Celeste e hijos Isaac y Sarah, que me han incentivado para seguir adelante en esos momentos difíciles.

Paradójicamente, me siento afortunado de vivir en este país, en el que, gracias al recibir una beca del CONACYT y de la Universidad Michoacana, he conseguido realizar y finalizar esta Tesis.

Índice

Índice

	<i>Lista de figuras y tablas</i>	vi
	<i>Resumen</i>	xv
	<i>Abstract</i>	xvii
	<i>Introducción</i>	xx
	<i>Justificación</i>	xxiii
	<i>Hipótesis</i>	xxiv
	<i>Objetivos</i>	xxv
	Capítulo I Revisión bibliográfica	1
1.1	<i>Introducción.</i>	2
1.2.	<i>Generalidades porcelanas.</i>	2
1.3.	<i>Materias primas.</i>	5
1.3.1.	<i>Arcillas.</i>	6
1.3.2.	<i>Fundentes.</i>	9
1.3.3.	<i>Materias primas inertes o de relleno.</i>	9
1.4.	<i>Procesamiento.</i>	10
1.4.1.	<i>Procesamiento en vía seca.</i>	11
1.4.2.	<i>Procesamiento en vía húmeda.</i>	11
1.5.	<i>Quemado en porcelanas.</i>	11
1.5.1.	<i>Reacciones durante el proceso de quemado.</i>	12
1.5.2.	<i>Transformación de caolinita a metacaolín.</i>	12
1.5.3.	<i>Transformación de α-cuarzo a β-cuarzo.</i>	13
1.5.4.	<i>Formación de sanidina.</i>	13
1.5.5.	<i>Transformación del metacaolín a espinela y sílice amorfa.</i>	14
1.5.6.	<i>Liberación de sílice amorfa.</i>	14
1.5.7.	<i>Punto eutéctico del feldespató.</i>	14
1.5.8.	<i>Formación de mullita.</i>	15
1.6.	<i>Propiedades mecánicas.</i>	17
1.7.	<i>Generalidades de cinética de densificación en materiales cerámicos.</i>	20
1.7.1.	<i>Etapas de densificación en porcelanas.</i>	26
1.8.	<i>Estructura de vidrios de óxido de silicio.</i>	28
1.8.1.	<i>Adición de óxidos en la estructura de vidrios de óxido de silicio.</i>	30
1.8.2.	<i>Identificación por Raman de la despolimerización en vidrios antiguos y en esmaltes cerámicos.</i>	33
1.8.3.	<i>Obtención del índice de polimerización (IP) en vidrios.</i>	34
1.8.4.	<i>Análisis espectral de los componentes espectrales Q^n de sílice.</i>	38
1.8.5.	<i>Variación del IP de sílice vítrea en función de la molienda</i>	39

Capítulo II	<i>Procedimiento experimental</i>	41
2.1.	<i>Introducción.</i>	42
2.2.	<i>Análisis de las variables involucradas en el proceso de vitrificación en porcelanas triaxiales.</i>	42
2.3.	<i>Materias primas.</i>	43
2.4.	<i>Etapas del método experimental.</i>	43
2.5.	<i>Mezclado y formulación.</i>	45
2.6.	<i>Conformado.</i>	47
2.6.1.	<i>Preparación de muestras de cerámicas triaxiales por colada de barbótin.</i>	47
2.6.2.	<i>Dimensiones de muestras de cerámicas triaxiales por colada de barbótin.</i>	47
2.6.3.	<i>Influencia del tiempo y temperatura en las propiedades físicas.</i>	48
2.7.	<i>Métodos de caracterización estructural y microestructural.</i>	49
2.7.1.	<i>Análisis Espectroscópico.</i>	49
2.7.1.1.	<i>Espectroscopía infrarroja (IR) con transformada de Fourier.</i>	49
2.7.1.2.	<i>Espectroscopía Raman.</i>	49
2.7.2.	<i>Difracción de Rayos X (DRX).</i>	50
2.7.2.1.	<i>Estimación del grado de cristalinidad.</i>	51
2.7.3.	<i>Microscopía electrónica.</i>	51
2.7.3.1.	<i>Microscopía electrónica de barrido (MEB).</i>	51
2.7.3.2.	<i>Microscopía electrónica de Transmisión (MET).</i>	52
2.8.	<i>Análisis térmico.</i>	53
2.8.1.	<i>Análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (ADT) y de calorimetría diferencial de barrido (CDB).</i>	53
2.8.2.	<i>Análisis dilatométrico del proceso de sinterización.</i>	54
2.8.3.	<i>Obtención de la cinética de sinterización</i>	55
2.9.	<i>Medición de propiedades físicas.</i>	
2.9.1.	<i>Absorción de agua, densidad aparente y porosidad aparente.</i>	57
2.9.2.	<i>Módulo de elasticidad.</i>	57
2.9.3.	<i>Módulo de ruptura.</i>	58
2.9.4.	<i>Ensayo de dureza Vickers.</i>	58
2.10.	<i>Caracterización de los cuerpos cerámicos densificados para el seguimiento de la despolimerización de la matriz vítrea.</i>	59
2.10.1.	<i>Seguimiento de la despolimerización de la matriz vítrea, por análisis microscópico.</i>	61
2.10.2.	<i>Seguimiento de la despolimerización de la matriz vítrea, por análisis espectroscópico.</i>	61
Capítulo III	<i>Resultados y discusión.</i>	64
3.1.	<i>Introducción.</i>	65
3.2.	<i>Caracterización estructural y microestructural de materia primas.</i>	
3.2.1.	<i>Espectroscopía infrarroja (IR) con transformada de Fourier del caolín y de las arcillas.</i>	65
3.2.2.	<i>Caracterización por espectroscopía Raman del caolín y de las arcillas..</i>	67

3.2.3.	<i>Caracterización por difracción de rayos X del caolín y de las arcillas.</i>	69
3.2.4.	<i>Espectroscopía infrarroja (IR) con transformada de Fourier del feldespato y cuarzo.</i>	70
3.2.5.	<i>Caracterización por espectroscopia Raman del cuarzo y feldespato.</i>	71
3.2.6.	<i>Caracterización por difracción de rayos X del cuarzo y feldespato.</i>	72
3.2.7.	<i>Caracterización por microscopia electrónica de barrido del caolín y de las arcillas.</i>	73
3.2.8.	<i>Caracterización por microscopia electrónica de barrido del feldespato y cuarzo.</i>	74
3.3.	<i>Análisis térmico de materias primas</i>	75
3.3.1.	<i>Análisis térmico del caolín y de las arcillas.</i>	75
3.3.1.1.	<i>Análisis térmico de la evolución de fases del caolín por espectroscopía infrarroja (IR).</i>	77
3.3.1.2.	<i>Análisis térmico de la evolución de fases del caolín por espectroscopia Raman.</i>	78
3.3.1.3.	<i>Análisis térmico de la evolución de fases del caolín por difracción de rayos X.</i>	78
3.3.2.	<i>Análisis térmico del feldespato.</i>	79
3.3.2.1.	<i>Análisis térmico de la evolución de fases del feldespato por espectroscopía infrarroja (IR).</i>	80
3.3.2.2.	<i>Análisis térmico de la evolución de fases del feldespato por espectroscopia Raman.</i>	80
3.3.2.3.	<i>Análisis térmico de la evolución de fases del feldespato por difracción de rayos X.</i>	81
3.3.3.	<i>Análisis térmico del cuarzo.</i>	81
3.3.3.1.	<i>Análisis térmico de la evolución de fases del cuarzo por espectroscopía infrarroja (IR).</i>	82
3.3.3.2.	<i>Análisis térmico de la evolución de fases del cuarzo por espectroscopia Raman.</i>	84
3.3.3.3.	<i>Análisis térmico de la evolución de fases del cuarzo por difracción de rayos X.</i>	84
3.4	<i>Medición de la densidad y modulo de Young de las 14 mezclas experimentales.</i>	85
3.5	<i>Análisis térmico del proceso de sinterización</i>	89
3.5.1.	<i>Análisis térmico por ATD Y ATG</i>	89
3.5.2.	<i>Análisis dilatométrico del proceso de sinterización.</i>	90
3.5.3.	<i>Evolución de fases por IR del cuerpo cerámico densificado</i>	92
3.5.4.	<i>Evolución de fases por espectroscopia Raman del cuerpo cerámico densificado.</i>	95
3.5.5.	<i>Evolución de fases por difracción de rayos X del cuerpo cerámico densificado.</i>	96
3.5.6.	<i>Evolución de fases por MEB del cuerpo cerámico densificado.</i>	98
3.5.6.1.	<i>Caracterización de espinela y mullita por MET del cuerpo cerámico densificado.</i>	102
3.5.6.2.	<i>Caracterización de impurezas en los cuerpos cerámicos densificados.</i>	110
3.6	<i>Cinética de densificación.</i>	113

3.7.	<i>Medición de propiedades físicas</i>	119
3.7.1.	<i>Densidad aparente y moduló de Young.</i>	119
3.7.2.	<i>Absorción de agua</i>	121
3.7.3.	<i>Porosidad aparente.</i>	123
3.7.4.	<i>Encogimiento</i>	124
3.8	<i>Caracterización de los cuerpos cerámicos densificados para el seguimiento de la despolimerización de la matriz vítrea.</i>	126
3.8.1.	<i>Grado de polimerización por espectroscopia Raman del cuerpo cerámico densificado.</i>	126
3.8.2.	<i>Grado de polimerización por IR del cuerpo cerámico densificado.</i>	129
3.9.	<i>Correlación del índice de polimerización (IP) con las propiedades físicas.</i>	131

Capítulo IV Conclusiones. 137

4.1.	<i>Conclusiones.</i>	138
4.2.	<i>Recomendaciones.</i>	141
4.3.	<i>Referencias bibliográficas</i>	142

Anexos 148

<i>Glosario</i>	149
<i>Publicaciones</i>	152

Lista de figuras y tablas

Lista de figuras

- Figura 1.1.** Diagrama de fases de leucita-mullita-cristobalita, en contenido de óxidos $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ [1]. 3
- Figura 1.2.** Ilustración esquemática de las capas estructurales de la caolinita, mica y montmorilonita [1]. Las distancias entre las capas hidroxílicas son en angstroms 6
- Figura 1.3.** Difractogramas de estándares de caolinitas cristalinas y amorfas de la Sociedad de Arcillas y Minerales Arcillosos [23]. 8
- Figura 1.4.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido a) y de transmisión b) de un caolín cristalino, donde se muestra las caras bien formadas de un cristal caolínico vistas desde el plano (001) [23]. 9
- Figura 1.5.** Curvas de ATD para una caolinita cristalina y desordenada, donde se observa que el proceso de deshidroxilación inicia a una temperatura ligeramente inferior en la muestra desordenada, comparada con la muestra cristalina. Asimismo la reacción exotérmica asociada con la cristalización de la espinela también cambia a una temperatura ligeramente inferior [23]. 13
- Figura 1.6.** Micrografía de MEB de mullita secundaria formada en los relictos de feldespato en una porcelana comercial utilitaria. La muestra fue pulida y atacada con una solución de HF al 10 % por 20 segundos para revelar la microestructura [23]. 16
- Figura 1.7.** Micrografía de MEB de una porcelana comercial pulida y atacada con HF, donde se ilustra la disolución de granos de alúmina (A) y la formación de mullita en la matriz vítrea [23]. 17
- Figura 1.8.** Micrografía de MEB de una porcelana pulida a espejo, mostrando el agrietamiento relacionado con las partículas de cuarzo (Q). También son visibles en la micrografía partículas de alúmina (A) [23]. 18
- Figura 1.9.** Grafico de densidad relativa contra temperatura [74]. 21
- Figura 1.10.** Temperatura contra tiempo en la vitrificación de un cuerpo cerámico [1]. 22
- Figura 1.11.** a) Sinterización de nitruro de silicio a varias velocidades de calentamiento y b) simulación del proceso de sinterización [77]. 24
- Figura 1.12.** Gráficos de la densidad y difusión térmica con respecto a la temperatura y derivadas de la densidad y difusión térmica con respecto al tiempo por mediciones termo-ópticas in-situ [79]. 25
- Figura 1.13.** a) Curvas a diferentes velocidades de calentamiento para la obtención de los parámetros cinéticos calculados por líneas de isodensidad en el rango de 1.9 g/cm^3 a 2.3 g/cm^3 y b) energías de activación de densificación calculadas por Dannert et al [79]. 25

Figura 1.14.	<i>Curva típica de dilatometría de una porcelana industrial dura, donde se muestran las etapas de densificación con respecto a la temperatura de quemado, Etapa inicial de 25⁰C a 1100⁰C, etapa intermedia usualmente de 1100⁰C a 1200⁰C y etapa final de 1200⁰C a 1220⁰C [82].</i>	27
Figura 1.15.	<i>Correlación entre la relación Na/K de una porcelana industrial dura, para la aparente energía de activación (Ea) del flujo viscoso y el parámetro cinético de Avrami K [82].</i>	28
Figura 1.16.	<i>Tetraedro silicio-oxígeno SiO₄⁴⁻.</i>	28
Figura 1.17.	<i>Red bidimensional de sílice en: (a) forma cristalina y (b) formando un vidrio.</i>	29
Figura 1.18.	<i>Red tridimensional de un vidrio de sílice [2].</i>	30
Figura 1.19.	<i>Retículo distorsionado de un vidrio de sílice modificado por la incorporación de Na₂O. El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro [SiO₄⁴⁻] se halla situado por encima o por debajo del plano de la figura.</i>	31
Figura 1.20.	<i>Representación esquemática de la estructura de un vidrio de silicato con contenido de Na₂O, Al₂O₃ y CaO.</i>	33
Figura 1.21.	<i>Representación esquemática de un fragmento de 2 tetraedros de óxido de silicio de una estructura de vidrio, donde se denota la dirección de las vibraciones de flexión (B) y alargamiento (S).</i>	34
Figura 1.22.	<i>Espectros de Raman de diferentes muestras de vidrios y esmaltes estudiados por Colomban [87].</i>	35
Figura 1.23.	<i>Gráfico principal de la relación de área de la banda de flexión (A₀ y de alargamiento (A₁₀₀₀ del Si-O, de diferentes muestras de vidrios y esmaltes cerámicos. gC, vidrio de Cartagena, mausoleo de Timour, Bibi Samarcand Khanum, IDG, porcelanas Islámicas de Dougga, ITZ, cerámicas Islámicas de Sind y Termez, SVR, porcelanas de Sèvres, IMRF, Cerámica islámica de Irán y Siria, VHL, esmaltes vietnamitas de Ha Lan celadón, porcelanas vietnamitas de Chu Dau, StC, porcelanas de Saint-Cloud, GN, porcelana moderna de pasta dura [87].</i>	36
Figura 1.24.	<i>Gráficos de índice de polimerización (A₅₀₀ / A₁₀₀₀) correspondientes a muestras de vidrios amorfos (izquierda) y de neo-, ino-, cyclo, phyllo-y tecto-silicatos (derecha) [93].</i>	37
Figura 1.25.	<i>Espectro de Raman con extracción de componentes espectrales Qⁿ, mediante deconvolución de las señales dentro del espectro, de una porcelana moderna de pasta de dura [87].</i>	39
Figura 1.26.	<i>Espectros Raman de la sílice vítrea (línea continua) y del vidrio (línea discontinua) [96].</i>	39
Figura 1.27.	<i>Espectros IR/ATR de la sílice vítrea molida a diferentes tamaños de partícula.</i>	40
Figura 2.1.	<i>Representación esquemática de las variables de entrada y salida en el proceso de densificación propuesto.</i>	42
Figura 2.2.	<i>Esquema de las etapas involucradas en la estrategia experimental seguida.</i>	44
Figura 2.3.	<i>Diagrama triaxial caolín, cuarzo y feldespato de la relación experimental usada en este trabajo de investigación.</i>	45
Figura 2.4.	<i>Etapas del método de conformado de polvos por colada de barbótin.</i>	47

Figura 2.5.	<i>Ilustración del molde de yeso utilizado en la obtención de probetas en verde de las mezclas establecidas.</i>	48
Figura 2.6.	<i>Ensayo de módulo de flexión en tres puntos.</i>	59
Figura 2.7.	<i>Configuración del penetrador de diamante para el ensayo de dureza Vickers. (a) Vista lateral del indentador que revela el ángulo de penetración de 136° y b) Vista frontal del indentador, mostrando la forma piramidal.</i>	60
Figura 2.8.	<i>Espacio permitido entre indentaciones para calcular la dureza Vickers</i>	61
Figura 2.9.	<i>Morfología de las indentaciones.</i>	61
Figura 3.1.	<i>Espectros de IR por RTA del caolín.</i>	65
Figura 3.2.	<i>Espectros de IR por RTA del caolín y arcillas usadas como materias primas.</i>	66
Figura 3.3.	<i>Espectros de Raman del caolín y arcillas usadas como materias primas. (K, Q, cuarzo). Nota: Se observa mayor fotoluminiscencia en las arcillas.</i>	68
Figura 3.4.	<i>Difractogramas del caolín y arcillas usadas como materias primas. Se observa que las tres muestras contienen cuarzo como impureza principal.</i>	69
Figura 3.5.	<i>Espectros de IR por RTA del feldespato y cuarzo: a) 4000-650 cm⁻¹ y b) acercamiento a 1300-600 cm⁻¹.</i>	70
Figura 3.6.	<i>Espectros de Raman del cuarzo.</i>	71
Figura 3.7.	<i>Espectros de Raman del feldespato (A, anortoclasa).</i>	72
Figura 3.8.	<i>Difractograma del cuarzo (Q, cuarzo) usado como materia prima, donde se observa que corresponde a una estructura cristalina de α-cuarzo (carta JCPDS, No. 5-490).</i>	72
Figura 3.9.	<i>Difractograma del feldespato usado como materia prima, el cual corresponde a una anortoclasa cristalina (A, anortoclasa) (carta JCPDS, No. 9-0478).</i>	73
Figura 3.10.	<i>Micrografías MEB de la arcilla (Al₂O₃.2SiO₂.H₂O) utilizada como materia prima y su análisis por EDX. Mostrando la presencia, además del silicio y del aluminio de la , a el hierro, potasio y titanio como impurezas.</i>	74
Figura 3.11.	<i>Micrografías MEB del caolín (Al₂O₃.2SiO₂.H₂O) utilizado como materia prima y su análisis por EDX, donde se aprecian como competentes mayoritarios al oxígeno, silicio y aluminio, e impurezas de óxido de titanio.</i>	74
Figura 3.12.	<i>Micrografía MEB del cuarzo (SiO₂) utilizado como materia prima y su análisis por EDX en el que sobresale la impureza de aluminio.</i>	75
Figura 3.13.	<i>Micrografía del feldespato de la composición triaxial y su análisis por EDX, de donde se deduce que se trata de un feldespato sódico potásico (NaKO-Al₂O₃-SiO₂).</i>	75
Figura 3.14.	<i>ATG, ATD y CDM del caolín corrido en atmosfera de nitrógeno a 100 cm³/min.</i>	76
Figura 3.15.	<i>Espectros de IR/ RTA del caolín a 25⁰C y calcinado a 600⁰C y a 1100⁰C.</i>	77
Figura 3.16.	<i>Espectros de Raman del caolín a 25⁰C y calcinado a 600⁰C y a 1100⁰C (M, mullita).</i>	78
Figura 3.17.	<i>Difractogramas del caolín a 25⁰C y calcinado a 600⁰C y a 1100⁰C.</i>	79
Figura 3.18.	<i>ATD del feldespato.</i>	79

Figura 3.19.	<i>Espectros IR por ATR del feldespato a 25⁰C y calcinado a 600⁰C y a 1100⁰C.</i>	80
Figura 3.20.	<i>Espectros de Raman del feldespato a 25⁰C y calcinado a 600⁰C y a 1100⁰C.</i>	81
Figura 3.21.	<i>Difractogramas del feldespato a 25⁰C y calcinado a 600⁰C y a 1100⁰C.</i>	82
Figura 3.22.	<i>Espectros IR por ATR del cuarzo a 25⁰C y a 1100⁰C.</i>	83
Figura 3.23.	<i>Espectros de Raman del cuarzo a 25⁰C y a 1100⁰C.</i>	84
Figura 3.24.	<i>Difractogramas del cuarzo calcinado a 25⁰C y calcinado a 600 y a 1100⁰C.</i>	85
Figura 3.25.	<i>Acercamiento de la zona estudiada del diagrama triaxial, feldespato y cuarzo, de las catorce diferentes formulaciones establecidas y quemadas a 1250⁰C, con un tiempo de maduración de 30 minutos. a) Densidad aparente y b) Modulo de Young). La región enmarcada en rojo representa las mayores propiedades para las composiciones analizadas.</i>	86
Figura 3.26.	<i>Comparación de densidades la zona estudiada del diagrama triaxial, caolín, feldespato y cuarzo (lado izquierdo), con la reportada por S.L. Correa et al. [115-119] (lado derecho).</i>	88
Figura 3.27.	<i>Valores predichos de densidad relativa y módulo de ruptura por S.L. Correa et al. [115-119], donde se observa que la relación en el rango de 35 a 45 % en arcilla y/o feldespato, presenta las mejores propiedades predichas.</i>	88
Figura 3.28.	<i>AGT y ATD del cuerpo cerámico triaxial corrido en atmósfera de nitrógeno a 100 cm³/min.</i>	90
Figura 3.29.	<i>Encogimiento in-situ y análisis térmico diferencial del cerámico triaxial, con respecto a la temperatura a 10⁰C/min.</i>	91
Figura 3.30.	<i>Espectros de IR del cuerpo cerámico triaxial calcinado, a varias temperaturas, con un tiempo de quemado de 30 minutos. Nótese del lado derecho la deconvolución del espectro a 1250 ⁰C, donde se observan las bandas características de las fases constituyentes del cuerpo cerámico..</i>	92
Figura 3.31.	<i>Espectros de IR de los cuerpos cerámicos calcinados a 1150⁰C, 1200⁰C, 1250⁰C y 1300⁰C por 120 minutos. Nótese la deconvolución de las señales de IR de 1300 a 650 cm⁻¹, mostrando a la disminución en la intensidad de los picos de la vibración de la estructura de la mullita (M) y cuarzo (Q), que indican su disolución en la matriz vítrea (MV) con el incremento temperatura.</i>	94
Figura 3.32.	<i>Espectros de Raman de muestras de porcelana experimentales calcinadas en la primera etapa de densificación (25⁰C a 1000⁰C).</i>	95
Figura 3.33.	<i>Espectros de Raman de muestras de porcelana experimentales calcinadas en segunda (1100–1250⁰C) y tercera etapa (1250-1300⁰C). Nótese en los espectros la transformación de cuarzo en cristobalita a 1225⁰C. También es de notarse la disolución parcial de mullita, cuarzo y cristobalita a 1300⁰C en la matriz vítrea.</i>	96
Figura 3.34.	<i>Difractogramas del cuerpo cerámico triaxial calcinado a varias temperaturas por treinta minutos. a) Primera etapa de densificación de 25 a 1100 ⁰C y b) en la segunda de 1100-1250⁰C y tercera etapa de densificación de 1250-1300⁰C.</i>	97

- Figura 3.35.** Cambio de absorción de la banda vibracional a 1029 cm^{-1} (coordenadas y del lado izquierdo) y cambio de intensidad del plano (101) por difracción de rayos x del cuarzo con respecto a la temperatura de quemado (coordenadas y lado derecho). 98
- Figura 3.36.** Micrografía de MEB del cuerpo cerámico quemado a 1000°C , donde se observa la presencia de fase vítrea (a) y la presencia de partículas de cuarzo, impurezas de hierro y porosidad (b). 98
- Figura 3.37.** Micrografía de MEB del cuerpo cerámico quemado a 1150°C , donde se observa la presencia de relictos de caolín (RK), relictos de feldespato (RF), cuarzo (Q), mullita primaria (MI) y matriz vítrea (MV). 99
- Figura 3.38.** Micrografía del cuerpo cerámico quemado a 1150°C , donde se observa la esquematización de la interacción de los relictos de caolinita (a, b y c) con la matriz vítrea feldespática (d y f), crecimiento de partículas de mullita primaria. (a) Acercamiento de la zona a 5,000 X, (b y c) acercamiento de la zona a 10,000 X. (d) acercamiento de la zona a 4,000 X, (e) zona analizada a 1,500 X, (f) acercamiento de la zona a 20,000 X, (g, h y i) acercamiento de la zona a 10,000 X, en modo topográfico, de electrones secundarios y retrodispersados respectivamente. 100
- Figura 3.39.** a) Micrografía de electrones secundarios a 1150°C , mostrando aéreas con cuarzo y mullita primaria en las reliquias de caolinita. b) Magnificación a 13,000 X, mostrando mullita globular embebidas en las reliquias de caolinita. c) Micrografía de electrones retrodispersados en modo topográfico mostrando la formación de gama alúmina globular, en un arreglo de planos diagonales de 60° en la zona más oscura. 101
- Figura 3.40.** Micrografía de MET, ilustrando el crecimiento intergranular y el arreglo estructural esférico de la fase gama alúmina reportado por Warble [124]. 102
- Figura 3.41.** Micrografías a 1150°C de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, donde se observan partículas nanométricas de mullita y de la fase γ -alúmina. Note los planos característicos M-1 (400), M-2 (040) y M-3(001), de una estructura de mullita ortorrómbica (JCPDS No 15-776) y planos S-1(400) (JCPDS No 29-0063). 103
- Figura 3.42.** Micrografías a 1150°C de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, en otras áreas, donde se observan partículas nanométricas de mullita y γ -alúmina 104
- Figura 3.43.** Micrografías de MEB de cuerpos cerámicos quemados a 1200°C . Esquematización con ampliación de las zonas que presentan mullita secundaria. 105
- Figura 3.44.** Micrografías de MEB de cuerpos cerámicos quemados a 1200°C . Representación esquemática de dos imágenes en forma de estéreo par a 50,000 X, donde se observan los cristales aciculares de mullita secundaria mostrando un crecimiento topotáctico. 106
- Figura 3.45.** Micrografías de MEB mostrando zonas de mullita primaria y secundaria. a) Área que muestra un relicto alargado de caolinita, b) magnificación de a) a 10,000 X, para mostrar a la mullita primaria en forma globular y el crecimiento de de la mullita secundaria de forma acicular en el círculo amarillo enmarcado y c) espectros de EDX para los dos tipos de mullita. 107

Figura 3.46.	<i>Micrografía de MEB del cuerpo porcelánico quemado a 1250 °C y atacado con a HF para remover la matriz vítrea y revelar los cristales de cuarzo Q; mullita tipo I (granular) y tipo II (acicular).</i>	108
Figura 3.47.	<i>Micrografía de MEB del cuerpo porcelánico quemado a 1300°C y atacado con a HF para remover la matriz vítrea y revelar los cristales de mullita acicular tipo II. También se observa la presencia de burbujas (B).</i>	109
Figura 3.48.	<i>Microanálisis (espectros de EDX) de una porcelana pulida a espejo.</i>	110
Figura 3.49.	<i>Mapeos elementales de EDX, donde se puede apreciar la distribución del silicio en las partículas de cuarzo con amarillo intenso, y como constituyente de la matriz vítrea.</i>	111
Figura 3.50.	<i>Mapeos elementales de EDX, donde se puede apreciar la distribución de las partículas de cuarzo en rojo intenso, partículas de hierro y titanio distribuidas aleatoriamente como fases cristalinas y es de notarse como la región correspondiente a la fase mullítica, se compone principalmente de aluminio, silicio y oxígeno.</i>	112
Figura 3.51.	<i>Encogimiento in-situ del cerámico triaxial, con respecto a la temperatura, a diferentes velocidades de calentamiento 12.5°C/min, 15°C/min y 17.5°C/min.</i>	113
Figura 3.52.	<i>Derivada del encogimiento in-situ del cerámico triaxial, con respecto a la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento 12.5°C/min, 15.0°C/min y 17.5°C/min.</i>	113
Figura 3.53.	<i>Gráficos de densidad obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento 12.5°C/min, 15°C/min y 17.5°C/min.</i>	114
Figura 3.54.	<i>Gráficos de derivadas densidad con respecto tiempo a diferentes velocidades de calentamiento 12.5°C/min, 15.0°C/min y 17.5°C/min.</i>	115
Figura 3.55.	<i>Grafico líneas de iso-densidad.</i>	116
Figura 3.56	<i>. Grafico de energía de activación con respecto al cambio de densidad.</i>	117
Figura 3.57.	<i>Evolución de fases con respecto a la temperatura según los resultados de DRX.</i>	118
Figura 3.58.	<i>Gráficos de densidad con respecto a la temperatura y tiempo de maduración de la mezcla VII. El valor máximo de densidad aparente analizado es de 2.39 g/cm³, para un tiempo de maduración de dos horas a 1250°C.</i>	120
Figura 3.59.	<i>Gráficos de módulo de Young con respecto a la temperatura y tiempo de maduración de la mezcla VI. El valor máximo de modulo de Young (72.40Gpa), corresponde a un tiempo de maduración de dos horas a 1250°C.</i>	121
Figura 3.60.	<i>Gráficos de % de absorción de agua con respecto a la temperatura y el tiempo de maduración de la mezcla VII. El valor mínimo de absorción (0.01 %), le corresponde a un tiempo de maduración de dos horas a 1250°C.</i>	122
Figura 3.61.	<i>Gráficos de % de porosidad aparente, con respecto a la temperatura y tiempo de maduración de la mezcla VII. Donde el valor mínimo de porosidad (0.45 %), se presenta a dos horas a 1250°C.</i>	123

Figura 3.62.	<i>Gráficos de % de encogimiento con respecto a la temperatura y tiempo de maduración de la mezcla VII; El mayor encogimiento, corresponde a los cuerpos cerámicos sin tiempo de maduración a 1300⁰C.</i>	124
Figura 3.63.	<i>Ciclo óptimo de quemado en minutos de la mezcla VII experimental.</i>	126
Figura 3.64.	<i>Espectros de Raman de los cuerpos cerámicos calcinados a 1150⁰C, 1200⁰C, 1250⁰C y 1300⁰C por 120 minutos.</i>	127
Figura 3.65.	<i>Índices del grado de polimerización de la fase vítrea por Raman, en los cuerpos porcelánicos estudiados, en función de la temperatura en el rango de 1150⁰C a 1300⁰C y tiempo de quemado de 120 minutos.</i>	128
Figura 3.66.	<i>Espectros de IR de los cuerpos cerámicos calcinados a 1150⁰C, 1200⁰C, 1250⁰C y 1300⁰C por 120 minutos. Nótese la deconvolución de las señales de IR de 1300 a 650 cm⁻¹, mostrando a la disminución en la intensidad de los picos de la absorción de la estructura de la mullita (M) y cuarzo (Q), que indican su disolución en la matriz vítrea (MV) con el incremento de la temperatura.</i>	129
Figura 3.67.	<i>Índices del grado de polimerización de la fase vítrea por IR en los cuerpos porcelánicos estudiados, en función de la temperatura en el rango de 1150⁰C a 1300⁰C y tiempo de quemado de 120 minutos.</i>	130
Figura 3.68.	<i>Índices de polimerización de IR en relación las propiedades físicas medidas: densidad aparente (a), módulo de Ruptura (b), módulo de Young E (c) y microdureza Vickers (d).</i>	133
Figura 3.69.	<i>Índices de polimerización de IR en relación las propiedades físicas medidas: absorción de agua (e), porosidad aparente (f) y encogimiento (g).</i>	134
Figura 3.70.	<i>Índices de polimerización por Raman en relación las propiedades físicas medidas: densidad aparente (a), módulo de Ruptura (b), módulo de Young E (c) y microdureza Vickers (d).</i>	135
Figura 3.71.	<i>Índices de polimerización de Raman en relación las propiedades físicas medidas: absorción de agua (e), porosidad aparente (f) y encogimiento (g).</i>	136

Lista de tablas

Tabla 1.1.	<i>Definiciones tradicionales de los materiales cerámicos blancos [5].</i>	2
Tabla 1.2.	<i>Materias primas primarias usadas en la manufactura de porcelanas blancas.</i>	5
Tabla 1.3.	<i>Materias primas secundarias usadas en la manufactura de porcelanas blancas..</i>	5
Tabla 1.4.	<i>Composición química de Vidrios y esmaltes estudiados por Colomban [87].</i>	35
Tabla 2.1.	<i>Composición química y características físicas de las materias primas.</i>	43
Tabla 2.2.	<i>Relación de materias primas usadas en la preparación de las mezclas experimentales.</i>	46
Tabla 2.3.	<i>Temperatura y tiempo de maduración establecidos para la evaluación del tiempo y temperatura de quemado en la densificación de cuerpos cerámicos blancos.</i>	48
Tabla 3.1.	<i>Bandas de IR analizadas para el caolín y las arcillas.</i>	67
Tabla 3.2.	<i>Bandas del espectro IR del cuarzo y feldespato.</i>	71
Tabla 3.3.	<i>Entalpias de transformaciones de fase del caolín $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.</i>	76
Tabla 3.4.	<i>Bandas del espectro IR del cuarzo y valores de índice de cristalinidad calculados para el cuarzo calcinado a dos temperaturas.</i>	83
Tabla 3.5.	<i>Resultados de catorce formulaciones establecidas, quemadas a $1250^{\circ}C$ y con un tiempo de maduración de 30 minutos.</i>	87
Tabla 3.6.	<i>Bandas IR analizadas del cuerpo cerámico triaxial calcinado a varias temperaturas.</i>	93
Tabla 3.7.	<i>Energía de activación con respecto al incremento de densidad.</i>	116
Tabla 3.8.	<i>Resultados de densidad y modulo de Young, con respecto a la temperatura y tiempo de maduración de la mezcla VII.</i>	120
Tabla 3.9.	<i>Resultados de % de absorción de agua, con respecto a la temperatura y tiempo de maduración de la mezcla VII.</i>	122
Tabla 3.10.	<i>Resultados de % de porosidad aparente, con respecto a la temperatura y tiempo de maduración de la mezcla VII.</i>	123
Tabla 3.11.	<i>Resultados de % de encogimiento, con respecto a la temperatura y tiempo de maduración de la mezcla VII.</i>	124
Tabla 3.12.	<i>Índices calculados del grado de polimerización de la fase vítrea por Raman en los cuerpos porcelánicos estudiados.</i>	128
Tabla 3.13.	<i>Índice de polimerización (IP) por IR.</i>	131
Tabla 3.14.	<i>Propiedades físicas evaluadas en los cuerpos cerámicos densificados a varias temperaturas por dos horas.</i>	131

Resumen.

Este trabajo de investigación consiste en la revisión y estudio del fenómeno de vitrificación de un cuerpo cerámico triaxial (arcilla, cuarzo y feldespato), empleado en la fabricación industrial de cuerpos cerámicos blancos. El estudio químico estructural del proceso de vitrificación, demuestra la utilidad del uso de parámetros químicos estructurales de la matriz vítrea, como parámetros indicadores del proceso de vitrificación y de las propiedades físicas de un cuerpo porcelánico.

Mediante técnicas dilatométricas, termo-analíticas, espectroscópicas y de microscopía electrónica, son evidenciadas claramente tres etapas de densificación: la inicial de 25⁰C a 1100⁰C, atribuida a la reducción del área superficial específica de las materias primas, con encogimiento relevante; las transformaciones principales en esta etapa implican: la descomposición de minerales arcillosos, que conducen a la formación de metacaolín amorfo a 494⁰C, que aproximadamente a 1000⁰C da la formación de dos estructuras cristalinas, una tipo espinela (γ -alúmina) y otra de mullita. En esta etapa inicial también ocurre la transformación del feldespato anortoclásico en sanidina a 1000⁰C, a que a la vez da la formación una fase líquida viscosa. La etapa intermedia de 1100⁰C a 1225⁰C, se caracteriza por un mayor encogimiento debido a la fundición progresiva del feldespato y cuarzo, derivando así un incremento de la fase líquida viscosa, la cual es la responsable del reacomodo de las partículas, mediante fuerzas de capilaridad, dando como resultado una mayor densificación. La etapa final de 1225⁰C a 1300⁰C, se caracteriza por una decreciente densificación, contrastada por el efecto del crecimiento de poros alrededor de las partículas de mullita, por el desprendimiento y atrapamiento de gases en la fase líquida.

El análisis cinético indica que la energía de activación obtenida es elevada en la etapa intermedia de densificación y su valor se incrementa conforme aumenta la densificación, mostrando así valores de 470 kJ/mol y 497 kJ/mol, para densidades de 2.1 g/cm³ y 2.2 g/cm³. Los valores de energía de activación estimados caen en un rango estipulado para un mecanismo de sinterización vía flujo viscoso. El incremento de energía de activación indica que se requiere de cierta temperatura para que se desarrolle el mecanismo de sinterización vía flujo viscoso, cuya velocidad de densificación depende de la viscosidad de la fase vítrea formada.

El papel de la composición, temperatura y tiempo de quemado, para la optimización de propiedades físicas, indica que la mezcla VII experimental, con una relación de cuarzo, feldespato y arcilla de 1:4.5:4.5, presenta los valores máximos de densidad aparente (2.36 g/cm³) y de modulo de Young

(60.2 Gpa). La optimización del ciclo de quemado de esta mezcla, estableció que un tiempo de 2 horas de quemado a 1250⁰C es necesario para obtener las mejores propiedades de densidad aparente (2.39 g/cm³), de modulo de Young (72.4 Gpa), de modulo de ruptura (40.57 Mpa), de microdureza Vickers (632 MPa _[0.1Kg/10s]) y menor porosidad aparente (0.45 %) y absorción de agua (0.01 %).

La microestructura de los cuerpos cerámicos densificados se caracterizó por la presencia de cristales granulares pequeños de mullita primaria con tamaños aproximados de alrededor de 1µm a 1150⁰C, los cuales disminuyen gradualmente con el incremento de la temperatura, vía dos mecanismos uno de recristalización y otro de disolución, mecanismos que propician la formación de cristales aciculares de mullita secundaria, que con el incremento en la temperatura llegan a un tamaño aproximado de 5 µm a 1250⁰C y una relación aspecto de 18.51, relación que relaciona el largo y ancho de los cristales aciculares. El incremento de la temperatura a 1300⁰C, origina la disolución de los cristales aciculares mullíticos formados, mostrando una relación aspecto de 9.85. El cuarzo también sufre cambios estructurales con la temperatura, se transforma de α-cuarzo a β-cuarzo y se disuelve en la matriz vítrea, fenómeno comprobado por una fase vítrea rica en sílice alrededor del mismo por MEB.

Finalmente mediante espectroscopias Raman e infrarroja (IR), se siguió la despolimerización vítrea, mediante el cálculo de un índice de grado de polimerización (IP), en los cuerpos cerámicos densificados, en el rango de temperaturas de 1100⁰C a 1300⁰C. Los índices de grado de polimerización de la fase vítrea de los cuerpos porcelánicos, se calcularon mediante espectroscopía infrarroja a partir de la relación de área de las bandas de vibración a 798 cm⁻¹ y 1070 cm⁻¹, asignadas a los enlaces de polimerización y de los grupos estructurales del tetraedro de sílice SiO₄. En espectroscopía Raman los índices, se obtuvieron de la relación de las bandas a 616 cm⁻¹ y 990 cm⁻¹, que también son asignadas a los enlaces de polimerización y grupos estructurales. El seguimiento y medición de la despolimerización es muy importante, ya que en sistemas de sílice vítrea una despolimerización ocasiona el decremento de las propiedades fisicoquímicas como son: dureza, expansión térmica, viscosidad y resistencia química.

Mediante las técnicas de espectroscopia Raman e IR, se observo que las bandas muestran cambios en su intensidad y área, las bandas atribuidas a las vibraciones de polimerización de los enlaces Si-O-Si disminuyen al incrementarse la densificación de los cuerpos cerámicos estudiados. Esta disminución de intensidad se atribuye a la despolimerización de la matriz vítrea porcelánica, por la presencia de óxidos alcalinos de sodio y potasio que actúan como modificadores de red.

Es observable una correlación lineal de los valores de IP, con las propiedades físicas medidas y evaluadas en función de la temperatura y tiempo de quemado. El IP analizado resulta ser un parámetro indicador de las propiedades con respecto a la microestructura y a su vez reafirma un mecanismo de sinterización vía flujo viscoso.

Abstract.

This research is to review and study of the phenomenon of vitrification of a triaxial porcelain (clay, quartz and feldspar), used in the industrial manufacture of whitewares. The chemical structure study of the vitrification process, demonstrates the usefulness of structural chemical parameters of the glassy matrix as parameters indicators, of the vitrification process and physical properties of a porcelain body.

By dilatometric techniques, thermoanalytical, spectroscopic and electron microscopes were evident three stages of densification. The initial 25⁰C to 1100⁰C, attributed to the reduction of specific surface area of raw materials, which occurs without any significant shrinkage; the main changes in this stage involve: the decomposition of clay minerals, leading to the formation of amorphous metakaolin at 494⁰C), which gives about 1000⁰C the formation of two crystalline structures, one type spinel (γ -alumina) and mullite. In this initial stage also occurs anorthoclase feldspar phase transformation to sanidine at 1000⁰C, which gives the formation of the viscous liquid phase, which increases with increasing temperature. The intermediate stage of 1100⁰C to 1225⁰C, is characterized by increased shrinkage due to the gradual melting of feldspar and quartz, leading to an increased viscous liquid phase, which is responsible for the rearrangement of particles by capillary forces, causing higher densification. The final stage of 1225⁰C to 1300⁰C, is characterized by a decreasing density, contrasted by the effect of growth of pores around the mullite particles and the bloating effect.

The kinetic analysis indicates that the activation energy is high in the intermediate stage of densification and its value increases with the densification, showing values of 470 kJ/mol and 497 kJ/mol, for densities of 2.1 g/cm³ and 2.2 g/cm³. The activation energy values estimated fall in the range provided for a sintering viscous flow mechanism. The increase in activation energy indicates that it requires a certain temperature, to develop of the sintering viscous flow mechanism, whose rate of densification depends on the viscosity of the liquid glass phase formed.

The role of the composition, temperature and soaking time for the optimization of physical properties, indicates that experimental VII mixture, with a ratio 1:4.5:4.5 of quartz, feldspar and clay, showed the maximum values of bulk density (2,36 g/cm³) and Young's modulus (60.2 GPa). The optimization of the firing cycle of the VII mixture, established a soaking time of 2 hours at 1250⁰C is necessary to obtain the best properties of bulk density (2.39 g/cm³), Young's modulus (72.4 GPa),

modulus of rupture (40.57 MPa), Vickers hardness (632 MPa [0.1Kg/10s]), and less apparent porosity (0.45%) and water absorption (0.01%),

The microstructure of the densified ceramic bodies were characterized by the presence of small granular crystals of primary mullite, with approximate sizes of about 1 micron at 1150⁰C, which gradually decreases with increasing temperature, via two mechanisms one of recrystallization and other of dissolution, mechanisms leading to the formation of acicular crystals of secondary mullite, with the increase in temperature, at 1250⁰C reach a size of about 5 microns and aspect ratio of the 18.51. The increase in temperature to 1300⁰C, causes the dissolution of acicular mullite crystals, showing a less aspect ratio of 9.85. Quartz changes with temperature, from the α -quartz to β -quartz and also dissolves in the glass matrix, a phenomenon shown by a silica-rich glassy phase around it by SEM.

Finally using Raman and infrared spectroscopy (IR), the depolymerization of vitreous matrix is followed by calculating an index of degree of polymerization (IP), in the densified ceramic bodies in the temperature range of 1100⁰C to 1300⁰C. The degree of polymerization of the glass phase of porcelain bodies were calculated by infrared spectroscopy from the area ratio of the vibration bands at 798 cm⁻¹ and 1070 cm⁻¹, assigned to the polymerization and structural groups of silica tetrahedron SiO₄. In Raman spectroscopy indices were obtained from the ratio of the bands at 616 cm⁻¹ and 990 cm⁻¹, which are also assigned to the polymerization and structural groups. Monitoring and measurement of the depolymerization is very important as vitreous silica systems, depolymerization causes the decrease of the physicochemical properties such as hardness, thermal expansion, viscosity and chemical resistance.

Through the techniques of Raman and IR spectroscopy, it was observed that the bands show changes in intensity and area, the bands attributed to vibrations of polymerization of the Si-O-Si decrease with increasing densification of ceramic bodies studied. This decrease in intensity is attributed to the depolymerization of the glassy matrix porcelain, by the presence of alkali oxides of sodium and potassium, which act as network modifiers.

It is observed a linear correlation of IP values with the physical properties measured and evaluated as a function of temperature and soaking time. The PI analysis found to be a parameter indicator of properties with respect to the microstructure and reaffirms a sintering viscous flow mechanism in triaxial porcelain.

Introducción.

Las cerámicas triaxiales, son generalmente productos vitrificados derivados de mezclas de arcillas, cuarzo y feldespato, después de haberse tratado térmicamente en un rango de 1150⁰C-1300⁰C, dando como resultado un cuerpo cerámico formado de vidrio y fases cristalinas. El objetivo primordial de cada uno de estas tres materias primas se describe brevemente a continuación: 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 densificación; el feldespato genera casi en su totalidad la parte esencial de fase líquida que permite la densificación y la vitrificación a baja temperatura [1-4].

Después de la densificación, la microestructura de los cuerpos cerámicos blancos se caracteriza por la presencia de cristales de mullita primaria, cristales de mullita secundaria, cuarzo que no es totalmente disuelto normalmente en forma de α -cuarzo, y una fase líquida originada por el feldespato que sirve de matriz vítrea, así como la presencia de porosidad [4-8]. Dependiendo del tiempo, atmósfera, temperatura de quemado y de las características de las materias primas, la intensidad de transformaciones fisicoquímicas descritas puede cambiar de forma considerable, acarreando diferencias importantes en las propiedades físicas y químicas del producto final.

El proceso de sinterización en presencia de fase líquida, ha sido estudiado desde el punto de vista teórico, vía interpretación de modelos fisicoquímicos, principalmente para el caso de los sistemas más simples de una fase cristalina con una fase líquida. Sin embargo para sistemas más complejos, como aquellos polifásicos, además de la fase líquida, no existen en la literatura estudios que permitan interpretar dichos sistemas más complicados. Por consiguiente, el desarrollo creciente de la tecnología de fabricación de cuerpos cerámicos triaxiales, no ha sido apropiadamente respaldado por la investigación básica de la estructura o microestructura y por el comportamiento en el quemado de las materias primas en los cuerpos cerámicos.

Una de las principales razones es el no tener un buen seguimiento de las reacciones químicas, físicas y mineralógicas que tienen lugar durante un ciclo de calentamiento. La falta de conocimientos ha tenido consecuencias negativas para la producción de cuerpos cerámicos, limitando el control y predicción de propiedades mecánicas de los productos finales. El problema real de la sinterización en presencia de fase líquida, es la cinética de densificación, ya que ésta permite deducir las propiedades del cuerpo cerámico formado, en función de la porosidad y viscosidad del material denso. Una

técnica fundamental en el análisis cinético es la dilatometría, ya que permite medir *in-situ*, la variación de dimensiones en una muestra, sin la aplicación de cargas y se sujeta a un programa de temperatura en una atmósfera controlada, derivando así las velocidades de densificación.

La dilatometría aunada a otras técnicas *in situ* convencionales, como el análisis térmico diferencial (ATD), el análisis térmico gravimétrico (ATG), y de calorimetría diferencial de barrido (CDB), proporcionan información sobre los procesos involucrados en la sinterización como son: las pérdidas de peso por reacciones de deshidratación y oxidación principalmente, a vez registran los procesos energéticos debidos a las transiciones de fases. Pero, el inconveniente de estas técnicas es que no puede ser extraída información microestructural, por lo cual se hace uso de la utilización de técnicas *ex-situ* de caracterización como: difracción de rayos X, microscopia electrónica, y espectroscopia Raman e infrarroja, las cuales muestran la evidencia directa de la microestructura presente. Durante las últimas décadas, el concepto de quemado rápido ha adquirido más y más aprobación en la industria cerámica [9,12], reduciendo costos de producción por el empleo eficiente de la energía en el quemado. Esto ha conducido a la necesidad de desarrollar condiciones de sinterización rápida, en ciclos cortos de quemado.

El quemado rápido de porcelanas triaxiales requiere del conocimiento de las reacciones químicas que ocurren durante el proceso de quemado, así como de la evolución microestructural desarrollada. Los estudios realizados por varias décadas han confirmado la complejidad y la necesidad de conocer el papel de las materias primas y productos finales, en la sinterización de un cuerpo cerámico [12,23,24].

El estudio de la matriz vítrea de los materiales porcelánicos es fundamental, ya que las propiedades físicas y químicas están estrechamente vinculadas con la matriz. También, la fase vítrea desempeña un papel significativo, desde el punto de vista del proceso de densificación, ya que ésta se lleva a cabo mediante un mecanismo de densificación de flujo viscoso. Se ha demostrado recientemente que la espectroscopia infrarroja y de Raman, son herramientas valiosas para estudiar, en una escala molecular, los cambios químicos que ocurren progresivamente durante la evolución de la vitrificación. Particularmente, se ha estudiado el modelo estructural del vidrio propuesto por Zachariasen. Específicamente, las bandas de vibración simétricas y asimétricas correspondientes al enlace Si-O-Si en los espectros de IR y de Raman, se utilizan para supervisar los cambios en el ángulo de enlace Si-O-Si en la estructura del vidrio [2,3].

Es de considerarse que la temperatura de vitrificación trae consigo cambios estructurales que pueden interrumpir la interconexión de los tetraedros de sílice en la matriz vítrea, como es explicado por la teoría de Zachariasen, que explica la disrupción de la red silíceo por la presencia de iones alcalinos. Por su parte Shartsis [6], menciona la dependencia de la viscosidad con la temperatura para fundiciones de silicatos alcalinos, hasta temperaturas de 1400⁰C. Encuentra tendencias análogas a la disminución de viscosidad con el aumento de la temperatura o del incremento en la concentración de álcali. Por lo tanto el análisis estructural de la matriz vítrea de los espectros IR y Raman, se puede utilizar para deducir cambios en las características de la matriz vítrea formada.

El estudio químico estructural del proceso de vitrificación en cerámicas triaxiales es claro y necesario, ya que si se controla la microestructura, se podrán optimizar los procesos de fabricación y las propiedades físicas y químicas del material porcelánico. Desde este punto de vista, el proceso de vitrificación en cerámicas triaxiales, es investigado a fondo por una amplia gama de análisis químicos, físicos y microestructurales, centrándose en una mejor comprensión de las relaciones complejas entre las características microestructurales existentes. Además, se reporta que la microestructura de los productos sinterizados, es dependiente de la composición particular del cuerpo y tiene una influencia decisiva en el comportamiento mecánico y funcional del producto.

Justificación.

Las porcelanas triaxiales, son generalmente productos vitrificados derivados de mezclas de arcillas, cuarzo y feldespato, después de haberse tratado térmicamente en un rango de 1150⁰C-1300⁰C, dan como resultado un cuerpo cerámico, formado de vidrio y fases cristalinas. Las porcelanas representan uno de los materiales cerámicos más complejos, debido a la interacción compleja entre sus materias primas, rutas de procesamiento y de la cinética del proceso de quemado.

La introducción de procesos automatizados en la fabricación de cuerpos cerámicos, ha requerido el desarrollo del entendimiento fundamental del proceso de vitrificación, pero, a pesar de la gran cantidad de estudios y de la investigación en curso, el entendimiento del proceso de vitrificación sigue siendo limitado. Los desafíos principales en el desarrollo de porcelanas y la mejora de procesos comerciales de fabricación de cuerpos cerámicos, incluyen el entendimiento de la naturaleza química de las materias primas, la predicción de la microestructura y de la evolución de fases en sistemas porcelánicos, explicaciones teóricas en cuanto a los papeles de las fases cristalinas sobre el quemado, compatible con las propiedades mecánicas observadas.

Por consiguiente el estudio químico estructural del proceso de vitrificación en las porcelanas, ofrece avances significativos para el crecimiento, desarrollo, optimización de procesos de fabricación y mejoras en las propiedades fisicoquímicas deseadas.

Hipótesis.

Las propiedades de un material porcelánico son una función compleja de las características de las materias primas dentro del proceso de fabricación y de la microestructura desarrollada. Dichas propiedades deberán por tanto ser correlacionables con parámetros físicos y químicos estructurales cambiantes, con las variables de procesamiento que incluyen básicamente la composición, la temperatura y el tiempo de quemado. En particular, las señales espectroscópicas causadas por las uniones químicas en la matriz vítrea, deberán jugar un papel estratégico en la predicción de las propiedades fisicoquímicas.

Objetivo General.

Estudiar y revisar el proceso de densificación de un cuerpo porcelánico triaxial, empleado en la fabricación industrial de gres porcelánico, dentro de un sistema que involucra la formulación de un cuerpo cerámico experimental, seguido por su caracterización física y química durante su vitrificación, así como la evaluación de las propiedades físicas obtenidas.

La comprensión de la naturaleza química en la formación de un cerámico triaxial, aunado con el uso de técnicas espectroscópicas de caracterización, permitirán hacer recomendaciones en cuanto a la optimización de procesos de fabricación y mejoras en las propiedades del material.

Objetivos Específicos.

- Caracterizar las materias primas triaxiales (caolín, feldespato y cuarzo) y su evolución térmica en la formación de un cuerpo cerámico.
- Investigar el fenómeno de densificación de cuerpos cerámicos en función de la composición, temperatura y el tiempo de quemado.
- Determinar y examinar el comportamiento de densificación de los cuerpos cerámicos mediante dilatometría, a velocidades controladas de calentamiento, con el fin de obtener parámetros cinéticos de densificación.

- Evaluar las propiedades físicas: *densidad aparente, porosidad aparente, absorción de agua, encogimiento, microdureza, modulo de Young y modulo de ruptura*; en los cuerpos cerámicos densificados, en función de la composición relativa de materias primas, temperatura y el tiempo de quemado.
- Caracterizar la evolución microestructural de los cuerpos cerámicos densificados.
- Investigar el papel de la despolimerización de la matriz vítrea, en el proceso de vitrificación de porcelanas triaxiales.

Metas

- Formular cuerpos cerámicos en la vecindad de los 1200 °C.
- Identificar las condiciones óptimas de densificación de los cuerpos cerámicos, en función de la temperatura y tiempo de quemado.
- Correlacionar la microestructura de los cuerpos cerámicos con el proceso de densificación.

Capítulo I
Revisión bibliográfica

1.1. Introducción.

En este capítulo, se describen las principales características y generalidades de las porcelanas, de las materias primas, tipos de procesamientos, empleados en la fabricación de porcelanas, reacciones que ocurren durante el proceso de quemado, generalidades de cinética de densificación y de la estructura de vidrios de silicio. Se describe la utilización de técnicas espectroscópicas en la caracterización química de materiales vítreos, mediante un índice de polimerización, como parámetro indicador del grado de polimerización.

1.2. Generalidades de las porcelanas.

Un material cerámico blanco es definido como: una pieza sinterizada, vidriada o sin vidriar, comúnmente de color blanco y de textura muy fina. Los materiales cerámicos blancos se dividen en porcelana, porcelana china, gres porcelánico y loza [4]. Históricamente se han distinguido por su poca porosidad, temperatura de quemado y composición, un esquema de definición y temperatura de quemado se representa en la tabla 1.1 [5,7].

Tabla 1.1. Definiciones tradicionales de los materiales cerámicos blancos [5].

Nombre	Definición ASTM	Temperatura de quemado
<i>Porcelana</i>	<i>Material cerámico blanco vidriado o sin vidriar, que se fabrica para procesos técnicos y se designa dependiendo su uso, se clasifica como: porcelana eléctrica, química, mecánica, estructural y térmica.</i>	<i>Eléctrica 1200-1300⁰C Dura 1300-1500⁰C</i>
<i>Porcelana china</i>	<i>Material cerámico blanco vidriado o sin vidriar, no usado en procesos técnicos y se clasifica en: porcelanas utilitarias, sanitarias y artísticas.</i>	<i>Sanitaria 1200-1300⁰C</i>
<i>Gres porcelánico</i>	<i>Material cerámico vidriado o semividriado de textura fina, que se fabrica a partir de arcillas no refractarias, fundentes y sílice.</i>	<i>1220-1300⁰C</i>
<i>Loza</i>	<i>Material cerámico blanco vidriado o sin vidriar, que se fabrica a partir de arcillas.</i>	<i>1000-1050⁰C</i>

Las composiciones de varios tipos de porcelanas están representadas gráficamente en función del diagrama de fases $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ mostrado en la figura 1.1 [1]. Desde una perspectiva histórica, el desarrollo cerámico por más de 14 siglos, se debe al alto nivel de plasticidad de las arcillas, que ha permitido con facilidad la elaboración de piezas cerámicas en verde. Las porcelanas blancas fueron formadas completamente a mano antes del desarrollo de mecanismos automatizados que se implementaron en el siglo XX.

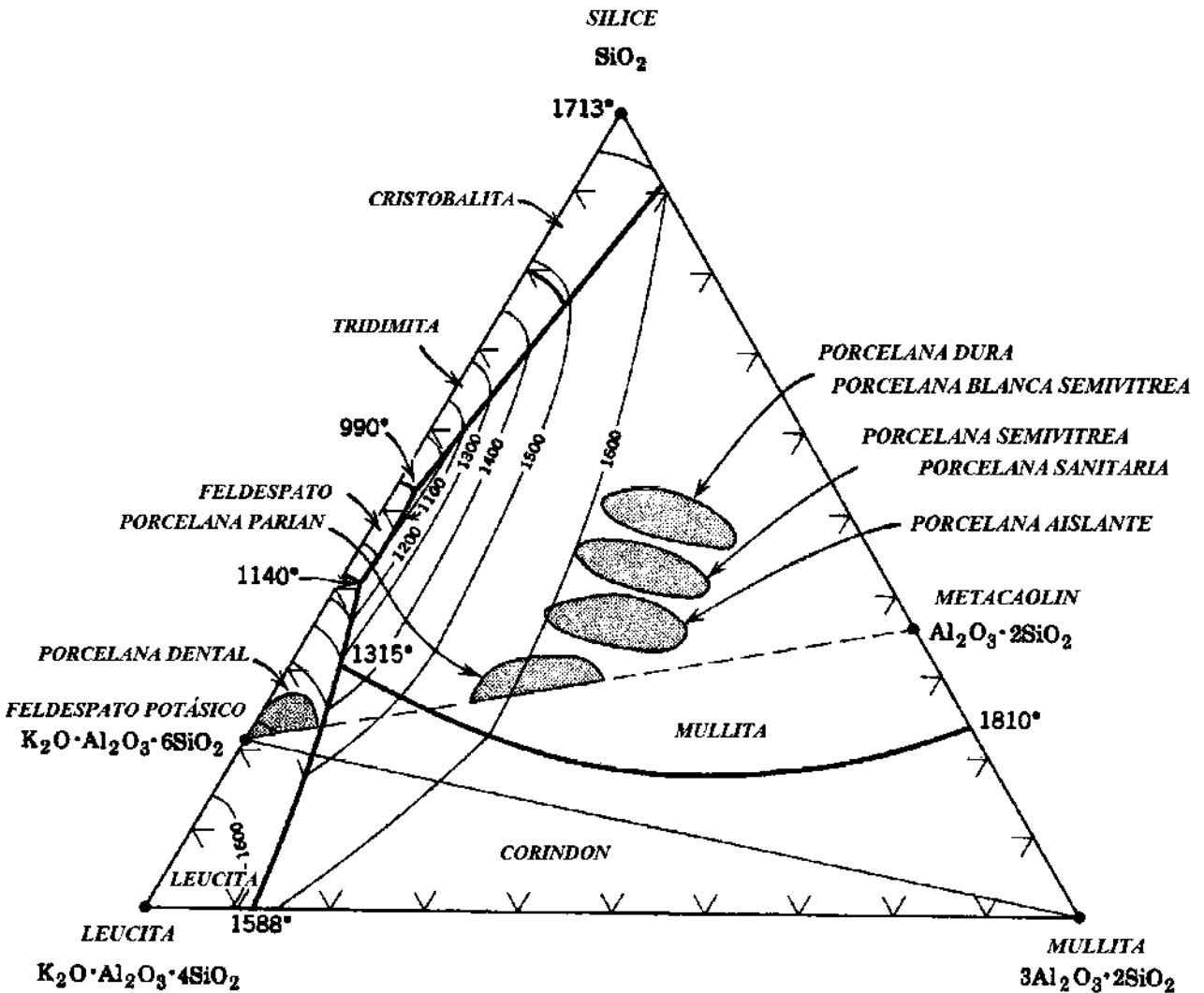


Figura 1.1. Diagrama de fases de leucita-mullita-cristobalita, en contenido de óxidos $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ [1].

Recientemente se ha implementado el prensado en seco y colado bajo presión en la producción de porcelanas utilitarias [9]. Es común que las porcelanas utilitarias, sanitarias y eléctricas permanecen en segundo lugar en cuanto a la automatización en sus procesos, a diferencia de la industria de azulejos, debido a la complejidad de las formas a producir [8,9]. El correspondiente aumento de automatización va en función de un mejor control en los procesos de manufactura. Antes de la automatización, las pérdidas de producción en cerámicas utilitarias eran de hasta un 60 %. Hoy las pérdidas caen en un rango del 15 al 20 %, en un proceso modernizado de producción. Este nivel más alto de productividad es logrado en parte por el entendimiento de las fuerzas que controlan la reología y plasticidad de los cuerpos cerámicos.

Con la introducción de técnicas de formación automatizadas, se hizo necesario crear cuerpos más resistentes en verde y con plasticidad más controlada. Mediante el uso de dispersantes se logra obtener una mayor fluidez de las partículas sólidas, dando como resultado un mayor empacamiento de sólidos en el cuerpo en verde. Antes de la introducción de dispersantes, el manejo de las pastas cerámicas usadas en colada de barbótin, era muy difícil por la poca homogeneidad de las mismas, ya que ocasionaban un mal colado y piezas en verde con dimensiones desiguales [1]. El primer dispersante usado fue el K_2CO_3 en 1844, después se introdujo el uso bicarbonato de sodio $NaCO_3$ y silicato de sodio $NaSiO_3$, con el fin de disminuir la viscosidad y así mejorar los procesos de colada [10]. En la actualidad, la viscosidad de las pastas cerámicas se hace por la adición de sales solubles y/o aditivos poliméricos.

Desde la perspectiva del proceso de quemado, la porcelana comercial al principio se confinaba a hornos de quemado periódico, usando carbón como combustible primario. En las pequeñas alfarerías, los hornos quemaban esporádicamente y dependían fundamentalmente de la producción, para llenar los volúmenes de los hornos y los ciclos de quemados duraban hasta varios días [11]. La industrialización de este proceso, llevó a la creación de hornos de mayor capacidad, como los hornos tipo túnel, los cuales han permitido aumentar significativamente los volúmenes de producción [5], mayores ventajas de quemado en un horno tipo túnel, se logran mediante la implementación de bandas transportadoras, que ayudan a producir grandes cantidades de porcelanas de alta calidad, como vajillas y azulejos vitrificados, con ciclos de quemado más cortos [12].

La mayor parte de las reacciones que ocurren en cuerpos cerámicos son procesos cinéticos que no reaccionan en equilibrio termodinámico. Por lo tanto, la medición de la temperatura no proporciona una indicación verdadera del calor necesario para alcanzar la densificación dentro de un cuerpo cerámico. Como indicador del progreso de quemado en función del tiempo y la temperatura, se desarrollaron conos pirométricos, que son pirámides trilaterales hechas de mezclas de caolín, feldespato, el cuarzo y otras materias primas que asemejan la composición del cuerpo cerámico a sinterizar y funcionan como verdaderos indicadores de la cinética de reacción química en los cuerpos cerámicos [13-15]. Los conos pirométricos han sido el método más comúnmente usado para las determinaciones de ciclos térmicos. Actualmente se ha disminuido su uso, debido a la utilización de termopares en la supervisión de los modernos procesos de quemado.

1.3. Materias primas.

Debido a que las porcelanas se componen de tres materias primas como son: arcilla, feldespato y cuarzo, se refieren como porcelanas triaxiales. Estas materias primas primarias se catalogan en la tabla 1.2; las materias primas menos comúnmente usadas son catalogadas como materias primas secundarias y se presentan en la tabla 1.3. La alúmina puede sustituir el cuarzo para aumentar las propiedades mecánicas del cuerpo cerámico quemado y la nefelin cianita puede sustituir al feldespato. Otra materia prima importante, aunque menos comúnmente supervisada o controlada dentro del proceso de manufactura, es el agua, es común usar agua de la llave o potable, que por lo general contienen una amplia gama de cationes, incluyendo Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ . Incluso suministros bien controlados de agua potable de zonas urbanas, varían en concentración, conduciendo a fluctuaciones sustanciales en la reología de la suspensión y en la plasticidad.

Tabla 1.2. Materias primas primarias usadas en la manufactura de porcelanas blancas.

Materia prima	Composición	Impurezas comunes
Arcilla secundaria	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cuarzo, TiO_2 , Fe_2O_3
Arcilla primaria	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Montmorilonita, cuarzo
Feldespato sódico	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	K_2O , CaO , MgO , cuarzo
Feldespato potásico	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	Na_2O , CaO , MgO , cuarzo
Nefelin cianita	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$	CaO , MgO , cuarzo
Alúmina	Al_2O_3	Na_2O ,
Cuarzo	SiO_2	TiO_2 , Fe_2O_3

Tabla 1.3. Materias primas secundarias usadas en la manufactura de porcelanas blancas..

Materia prima	Composición	Impurezas comunes
Bentonita / montmorilonita	$(\text{M}^2)(\text{M}^3)_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Feldespato Lítico	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	Na_2O , K_2O
Fosfato cálcico	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	
Talco	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CaO
Carbonato cálcico	CaCO_3	MgCO_3
Circón	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	

1.3.1. Arcillas.

En la producción de cuerpos cerámicos blancos, el término "arcilla" se refiere a las materias primas que proporcionan la plasticidad y resistencia en verde durante las etapas de procesamiento; también influyen considerablemente en el color de los cuerpos quemados. La caolinita, es el mineral más común en las arcillas, es una relación 1:1 de una capa de silicato $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ y un capa de bohemita $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$, como se ilustra esquemáticamente en la figura 1.2 [1].

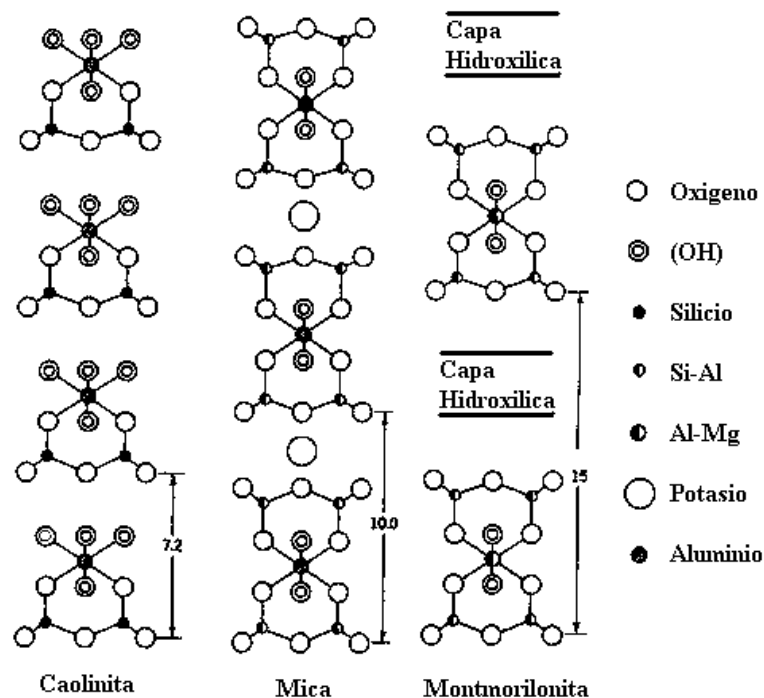
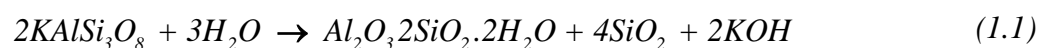


Figura 1.2. Ilustración esquemática de las capas estructurales de la caolinita, mica y montmorilonita [1]. Las distancias entre las capas hidroxílicas son en angstroms.

La fórmula teórica para la caolinita es $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, y con frecuencia se expresa como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Los minerales arcillosos se forman por la descomposición de rocas feldespáticas mediante procesos geológicos; una secuencia de reacción típica del feldespato potásico (microclina u ortoclasa) puede ser escrita según la reacción 1.1.



Si el potasio no es completamente removido después del proceso de meteorización, se forman arcillas ílíticas (con relación de 2:1 de capas de silicatos) en vez de caolínicas [16].

De primera importancia en la industria de cuerpos cerámicos blancos, son las arcillas inglesas y estadounidenses; estas arcillas son las más extensamente estudiadas en la literatura. En Inglaterra el caolín blanco o arcilla china y la arcilla de bola, son distinguidas como arcillas primarias y secundarias respectivamente [5,17]. Las diferencias mineralógicas y químicas entre las arcillas y caolines son menores, los dos presentan una estructura caolínica, tienen como impureza principal cuarzo, hierro en forma de óxido Fe_2O_3 y titanía (en forma de anatasa) en menor proporción [16-19]. El cuarzo se remueve vía húmeda en los caolines, pero comúnmente no es removido en las arcillas secundarias.

Las arcillas inglesas generalmente contienen menos titanía que las estadounidenses, pero son similares en niveles de hierro, por lo cual, se producen cuerpos más blancos a partir de las arcillas inglesas [16]. Las arcillas de bola, a menudo se mencionan como arcillas plásticas, porque poseen un tamaño de partícula más fino, lo que produce mayor plasticidad en los cuerpos cerámicos blancos. El término de arcilla de bola, de procedencia inglesa, se deriva de un antiguo método original de extracción del suroeste de Inglaterra, donde se cortaban cubos de arcilla de 23 cm de lado. Los cuales durante su manejo y transportación, antes de llegar a los alfareros perdían sus aristas paulatinamente, dando una apariencia de bolas [20,21].

Las arcillas secundarias, son de tamaño de grano fino, compuestas por un 70% de caolinita desordenada, con micas, cuarzo, cloritas y materia orgánica. Estas arcillas también se denominan como grasas, son altamente plásticas, y mientras su color natural puede ser oscuro por la presencia de materia orgánica, su color después de la cocción es blanquecino y son muy apreciadas en la industria cerámica [21]. Precisamente esa diferencia en el color de cocción entre las arcillas secundarias y el caolín blanco, son algunas de las diferencias entre ambos materiales.

Las arcillas secundarias y caolines procesados tienen áreas superficiales específicas similares, pero el nivel de impurezas de cuarzo puede ser considerablemente más alto en arcillas secundarias, hasta de un 35 %. En las arcillas las capas estructurales de silicato, la diferencia de otros polvos cerámicos comunes. La morfología en forma de platos hexagonales de las partículas de arcilla es responsable principalmente de la elevada área superficial específica ($18\text{-}30\text{ m}^2/\text{g}$), al compararla con otros polvos de tamaño de partícula similar. El diámetro promedio de las arcillas secundarias y caolines es de $0.3\text{-}0.5\ \mu\text{m}$. La elevada área superficial específica, combinada con su morfología platinar, se cree que es la responsable de la plasticidad intrínseca de las arcillas en sistemas acuosos.

Desde una perspectiva mineralógica, los caolines se agrupan por su orden estructural medido mediante el grado de cristalinidad. El grado de cristalinidad está determinado por el índice de Hinkley [22], que compara la relación de la intensidad de los picos dentro del dominio 0,211 (ver figura 1.3), de donde se desprende que a mayor relación, mayor es el grado de cristalinidad [23]. Se argumenta que a menor cristalinidad hay mayor potencial de plasticidad y que el grado de cristalinidad corresponde a un grado mayor de sustitución iónica dentro en la red de la caolinita. Sin embargo, el grado de cristalinidad raras veces es usado como una medida característica de una arcilla por la industria de cerámica.

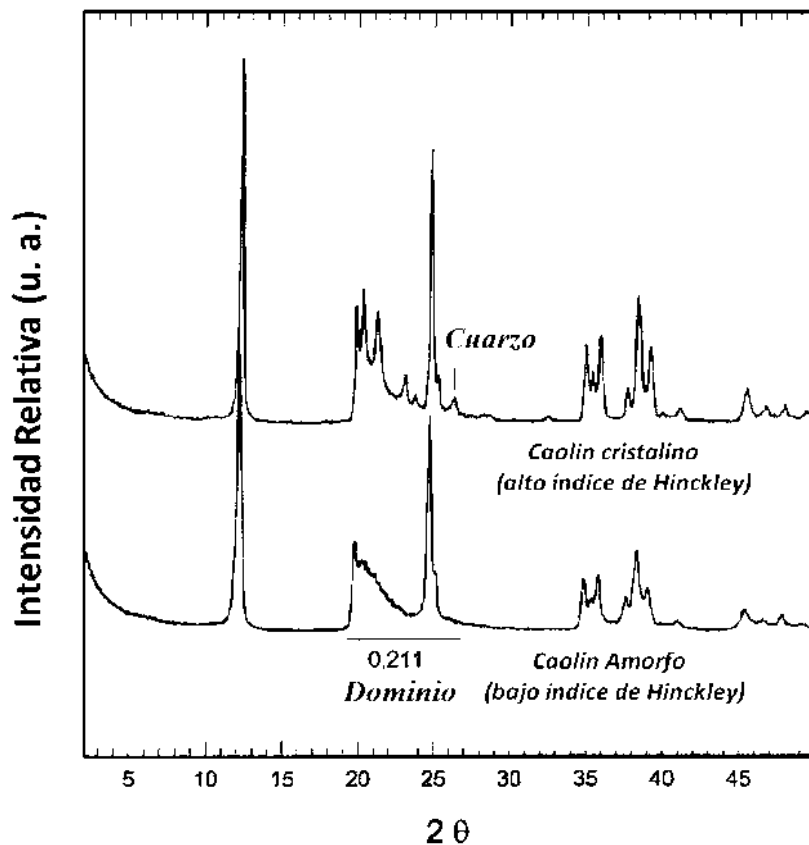


Figura 1.3. Difractogramas de estándares de caolinitas cristalinas y amorfas de la Sociedad de Arcillas y Minerales Arcillosos [23].

En la figura 1.4, se muestran imágenes de un caolín cristalino por microscopía electrónica de barrido, donde se observan las caras formadas de un plato hexagonal, por otro lado también el acomodo en forma de hojas también evidencia a un caolín cristalino.

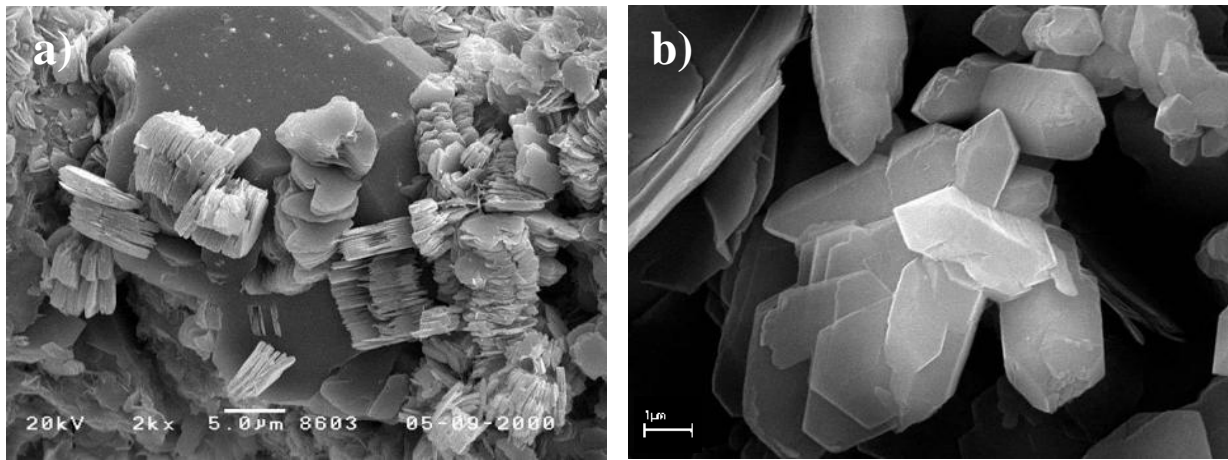


Figura 1.4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido a) y de transmisión b) de un caolín cristalino, donde se muestra las caras bien formadas de un cristal caolínico vistas desde el plano (001) [23].

1.3.2. Fundentes.

Históricamente, el feldespato potásico (microclina u ortoclasa) ha sido el fundente más comúnmente usado en la fabricación de porcelanas [1,23,24]. El feldespato potásico raras veces se encuentra puro, por lo general contiene minerales como albita (feldespato sódico, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) y anortita (feldespato cálcico, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). La albita es a veces usada como fundente en las porcelanas comerciales, pero la anortita no, porque sus depósitos muchas veces no son comercialmente viables. La nefelina cianita ha substituido al feldespato en muchas formulaciones comerciales, reduciendo la temperatura de quemado y aumentando la fase vítrea por el alto nivel de álcalis en su composición [26,27]. La nefelina-cianítica se compone de minerales de nefelina, albita y microclina y posee una proporción más alta de álcalis y sílice con una relación de 4:9, que otros feldespatos de 1:6 [23,27].

1.3.3. Materias primas inertes o de relleno.

Las materias primas inertes son en general las que presentan un mayor tamaño de partícula ($\sim 63 \mu m$) en las porcelanas y son usadas para desempeñar algunas funciones. El tamaño de partícula grande proporciona la resistencia en verde que evita el agrietamiento durante el secado y constituye el esqueleto durante el quemado, reduciendo la deformación pirop lástica, también permite un aumento sustancial en la densidad del cuerpo en verde.

El cuarzo y la sílice son las materias primas de relleno más comúnmente usadas en la fabricación de los cuerpos cerámicos y son esenciales en la evolución microestructural, por su disolución en la fase vítrea feldespática. En la fabricación de porcelanas comerciales, el tamaño de grano del cuarzo es importante, comúnmente se utiliza un tamaño de malla de 325 (63 μm). Sin embargo, el cuarzo no disuelto a menudo es responsable de una deterioración en las propiedades mecánicas como consecuencia de la inversión de α -cuarzo a β -cuarzo a 573°C durante el proceso de enfriamiento.

La alúmina calcinada también se usa como material inerte en lugar del cuarzo con el fin de evitar la inversión del cuarzo y así mejorar las propiedades mecánicas del cuerpo cerámico. La velocidad de disolución de la alúmina es sumamente lenta, comparada con la del cuarzo, debido a su limitada solubilidad en la fase vítrea feldespática. El costo de utilizar alúmina es considerablemente mayor al compararse con el cuarzo, desventaja principal de su uso.

Los fundentes y materiales inertes son denominados "aplásticos", porque ellos no poseen ninguna plasticidad intrínseca. A su vez presentan un tamaño de partícula considerablemente más grande que las arcillas y por consiguiente proporcionan soporte en el cuerpo cerámico; ellos también reducen considerablemente la viscosidad de la pasta [28], esto es, permiten que se obtenga una mayor plasticidad con un menor contenido de agua.

1.4. Procesamiento.

Dependiendo del tipo de industria cerámica, el procesamiento es en vía seca o húmeda [29]. En muchos procesos, el tratamiento en seco es suficiente, en particular es usado en la fabricación de porcelanas utilitarias y de lozas. En cuanto a las porcelanas sanitarias, eléctricas y utilitarias con formas más complicadas, requieren que el procesamiento sea por vía húmeda, con el fin de propiciar mayor homogeneidad en la mezcla, la cual es necesaria para mantener la fuerza y la integridad en los productos finales. Las industrias que utilizan el procesamiento vía húmeda son la industria de porcelanas sanitarias vía colada de barbotinas [29-31] y las que usan secado por aspersion (formación de granulados, que son después prensados en seco), son las industrias de porcelanas eléctricas y las de lozas [28-32].

1.4.1. Procesamiento en vía seca.

Conceptualmente el procesamiento vía seca es el más simple, las materias primas: arcilla, feldespato y cuarzo se mezclan directamente con agua [29-34]. La proporción de agua varía en relación al área superficial específica del lote y con respecto a la cantidad de dispersante. La cantidad del agua es por lo general un 18 % en peso, pero puede llegar como hasta 21 %. La mezcla es lograda usando una máquina de molienda y mezclado, que desaglomera y homogeniza los polvos mezclados.

1.4.2. Procesamiento en vía húmeda.

En el procesamiento vía húmeda las arcillas se encuentran inmersas en una pasta cerámica, que se forma a partir de agua y la adición de dispersantes [35]. En algunos casos, las pastas de arcilla se dejan envejecer (usualmente un lapso de 24 horas), antes de la introducción de los aplásticos (feldespato, cuarzo o alúmina). Después de la adición de los no plásticos, se permite que la suspensión envejezca otra nuevamente, para dar tiempo a los ajustes en la viscosidad, mediante la adición de aditivos poliméricos o sales solubles.

1.5. Quemado en porcelanas.

Las porcelanas triaxiales, son generalmente productos vitrificados derivados de mezclas de arcilla, cuarzo y feldespato, después de haberse tratado térmicamente en un rango comprendido entre 1150⁰C y 1300⁰C. El objetivo primordial de cada una de estas tres materias primas se describe brevemente a continuación [1,35]:

- 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 reduce el encogimiento y asegura la estabilidad durante la densificación.
- El feldespato, genera casi en su totalidad la parte esencial de fase líquida que permite la densificación y la vitrificación a baja temperatura.

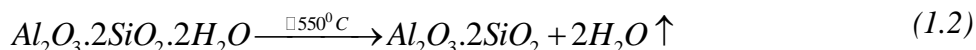
Después de la densificación, la micro-estructura en los cuerpos cerámicos blancos se caracteriza, por la presencia de cristales de mullita primaria, cristales de mullita secundaria, cuarzo que no es totalmente disuelto, normalmente en forma de α -cuarzo y una fase líquida originada por el feldespato que sirve de matriz, así como la presencia de porosidad [1,4]. Dependiendo del tiempo, atmósfera, temperatura de quemado y de las características de las materias primas, la intensidad de transformaciones fisicoquímicas descritas pueden cambiar considerablemente, generando diferencias importantes en las propiedades del producto final. El quemado rápido de cuerpos porcelánicos ha ganado un amplio reconocimiento y uso en porcelanas sanitarias, ya que reduce los costos de producción por el empleo eficiente de la energía en el quemado [37-41].

1.5.1 Reacciones durante el proceso de quemado.

La secuencia de las reacciones químicas durante el proceso de quemado de cuerpos porcelánicos depende del tipo de materias primas utilizadas en su fabricación, pero, para un sistema típico arcilla-cuarzo-feldespato, los pasos de reacción básicos que omiten las especies no enlazadas estructuralmente, tales como agua y materia orgánica se describen a continuación [42-58]:

1.5.2. Transformación de caolinita a metacaolínita.

La estructura cristalina de la caolinita contiene grupos hidroxilo, y la deshidroxilación de estos grupos forma metacaolín ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), reacción que ocurre alrededor de los $550^{\circ}C$ [42-46].



Esta reacción se puede apreciar en estudios típicos termoanalíticos, como es el análisis térmico diferencial (ADT) y termogravimétrico (ATG). Estas técnicas de análisis sirven de apoyo, en el diseño de programas de quemado rápido. La cinética de deshidroxilación de la caolinita es de primer orden y es directamente proporcional al área superficial del caolín. El proceso de deshidroxilación es un proceso endotérmico que es acompañado por una reorganización del aluminio octaédricamente coordinado, a una coordinación tetraédrica en el metacaolín. Varios investigadores han demostrado que la caolinita se transforma en metacaolín aproximadamente $550^{\circ}C$, pero trabajos recientes sugieren que esta transformación forma una fase amorfa [46,49,50].

MacKenzie *et al.* [51] han propuesto una estructura de metacaolín que satisface totalmente la presencia de un 11 y 12 % de grupos hidroxilo residuales. Se ha observado que para una caolinita cristalina el proceso de deshidroxilación y cristalización a espinela es una reacción exotérmica, que ocurre a una temperatura ligeramente mayor que la de una caolinita amorfa como se muestra en la figura 1.5.

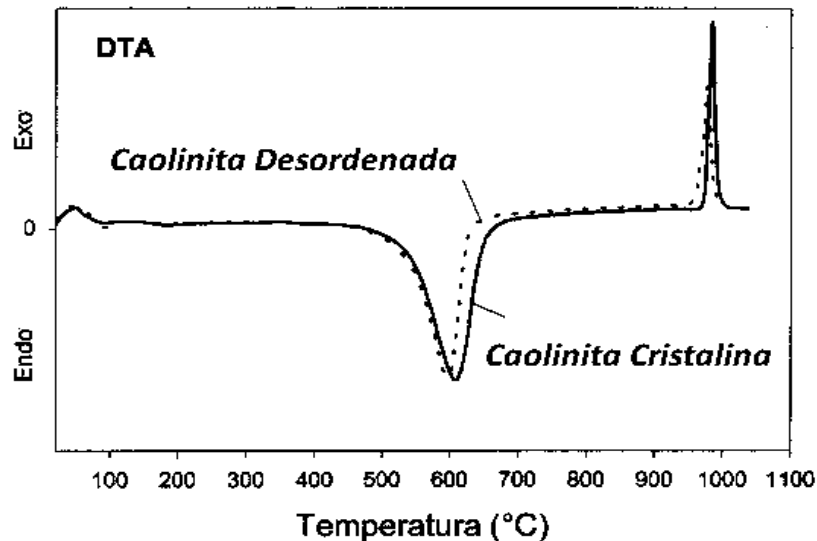


Figura 1.5. Curvas de ATD para una caolinita cristalina y desordenada, donde se observa que el proceso de deshidroxilación inicia a una temperatura ligeramente inferior en la muestra desordenada, comparada con la muestra cristalina. Asimismo la reacción exotérmica asociada con la cristalización de la espinela también cambia a una temperatura ligeramente inferior [23].

1.5.3. Transformación de α -cuarzo a β -cuarzo.

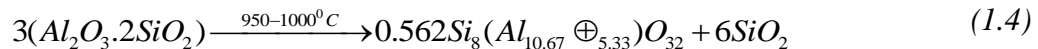
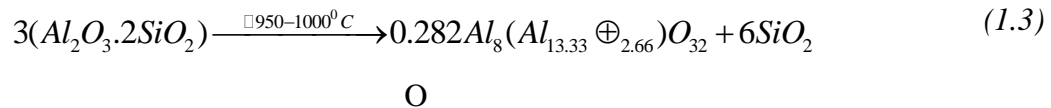
La transformación de contracción de α -cuarzo a β -cuarzo ocurre en 573°C , debido a la relativa gran facilidad de acomodamiento de los átomos en la red cristalina. La transformación del cuarzo es de poca consecuencia durante el ciclo de calentamiento y es acompañada por un cambio de volumen, esto ocurre por el reacomodo del ángulo de enlace de Si-O-Si y no del enlace Si-O o O-O [23].

1.5.4. Formación de sanidina.

La sanidina, se forma a partir del feldespato alcalino dentro de un rango de 700°C a 1000°C . La temperatura de formación al parecer es dependiente de la relación alcalina sodio: potasio, resultando que a mayor contenido de sodio menor temperatura de transición [23].

1.5.5. Transformación del metacaolín a espinela y sílice amorfa.

El metacaolín se transforma a una estructura tipo espinela y sílice amorfa en el rango de 950⁰C a 1000⁰C, rango donde se desarrolla la siguiente reacción química.



Donde:

\oplus , representa una vacante.

Los tipos γ -alúmina $\{0.282\text{Al}_8(\text{Al}_{13.33} \oplus_{2.66})\text{O}_{32}\}$, espinela aluminosilicatos $(0.56\text{Si}_8\{\text{Al}_{10.67} \oplus_{5.33}\}\text{O}_{32})$ y sílice amorfo son los productos de reacción predichos. La estructura exacta de la fase espinela sigue siendo polémica, y la literatura está en desacuerdo en cuanto a la existencia de una y otra. Además, el papel exacto de la fase de espinela en la secuencia de reacción y el desarrollo de microestructura claramente no ha sido establecido [51-56].

1.5.6. Liberación de sílice amorfa.

La sílice amorfa liberada durante la descomposición metacaolín es sumamente reactiva, posiblemente ayuda a la formación del eutéctico aproximadamente 990⁰C, como sugiere Schuller [52-53]. Lundin [48] en cambio menciona que la sílice amorfa se transforma a cristobalita a 1050⁰C, pero la poca presencia de cristobalita en cuerpos de porcelana comerciales sugiere que la formación del eutéctico sea más probable.

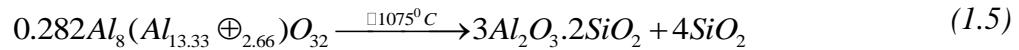
1.5.7. Formación del eutéctico en el feldespato.

El eutéctico del feldespato potásico con la sílice amorfa comienza a aparecer a 990⁰C. La temperatura eutéctica es dependiente del tipo de feldespato usado: para el feldespato potásico, el eutéctico se funde a 990⁰C; en el feldespato sódico, el eutéctico se forma a 1050⁰C, según los diagramas de fases $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, y $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [55,56]. La formación del líquido vítreo a

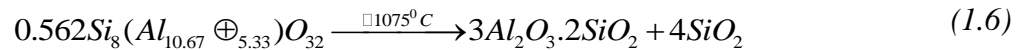
más baja temperatura en el sistema feldespato potásico, es benéfico para la reducción de la temperatura de quemado en las porcelanas.

1.5.8. Formación de mullita.

Los cuerpos porcelánicos generalmente contienen dos rutas diferentes de formación de mullita: primaria y secundaria. La fuente exacta y temperatura de formación de estos dos tipos diferentes de mullita siguen siendo discutidas [43-46,50-58]. Sin embargo, la fase espinela, siendo una fase inestable de no equilibrio, se transforma en mullita a 1075⁰C. Las reacciones químicas que describen la conversión a mullita son:



O



Incógnitas en cuanto a la estructura y la identidad de la fase espinela también han conducido a dificultades en el entendimiento de la formación de mullita en cuerpos porcelánicos. Lundin [48] ha concluido por estudios de microscopía electrónica en cuerpos porcelánicos, que los gradientes de concentración y velocidades de difusión de álcalis, son los dos factores más importantes que afectan la formación de mullita. Se ha demostrado que la mullita preferencialmente se orienta sobre la superficie de los relictos de caolinita. Lundin ha propuesto que la mullita en los relictos de arcilla sirve como semilla, para la cristalización de las agujas mullita secundaria, en la matriz vítrea feldespática. La mullita formada de la arcilla generalmente es llamada primaria, debido a que se forma en una temperatura inferior y es un producto de los minerales arcillosos.

Cuando el álcali difunde del feldespato a temperaturas más altas, la viscosidad de la matriz vítrea feldespática formada decrece, dando como resultado mayor penetración e interacción con los cristales de mullita primaria, dicha interacción ocasiona el incremento de la nucleación y crecimiento de cristales aciculares de mullita secundaria.

Estudios morfológicos de la mullita indican que la mullita primaria, aparece en forma de cristales escamosos y granulares, aéreas con mullita secundarias, aparecen como cristales en forma de agujas [23,48,54]. A 1200⁰C se ha reportado que ocurre el crecimiento de cristales de mullita en la matriz vítrea feldespática formada como se muestra en la figura 1.6 [23,48].

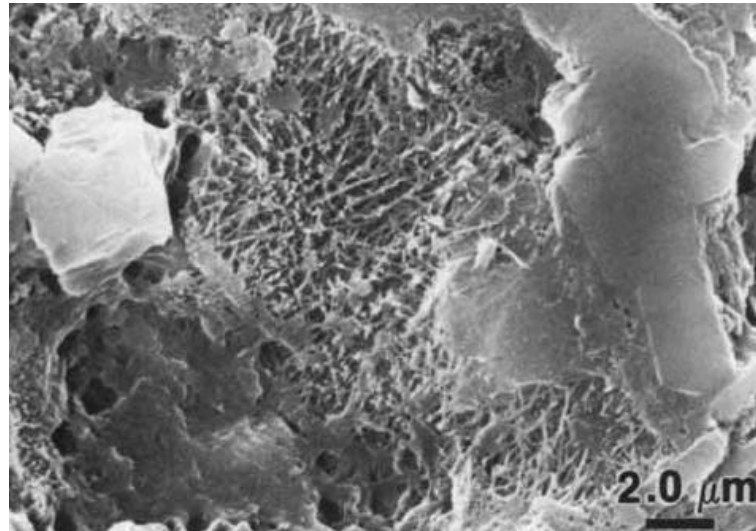


Figura 1.6. Micrografía de MEB de mullita secundaria formada en los relictos de feldespato en una porcelana comercial utilitaria. La muestra fue pulida y atacada con una solución de HF al 10 % por 20 segundos para revelar la microestructura [23].

Se cree que la mullita se forma también a través de la recristalización y la disolución de los aluminosilicatos en una fase vítrea. Estudios recientes de microscopía electrónica de barrido en porcelanas aluminosas (porcelanas donde se sustituye el cuarzo por alúmina), siguieron la presencia de partículas nanométricas de mullita y se conocen como cristales de mullita terciaria, este tipo de mullita se caracteriza por ser el resultado de la precipitación de dichos cristales en un líquido rico en alúmina, que se forma en las zonas adyacentes a los granos de alúmina como se muestra en la figura 1.7 [23].

Para verificar con más detalle la formación de mullita terciaria es necesario realizar estudios de microscopía electrónica de transmisión en los contornos adyacentes de disolución de las partículas de mullita y de alúmina.

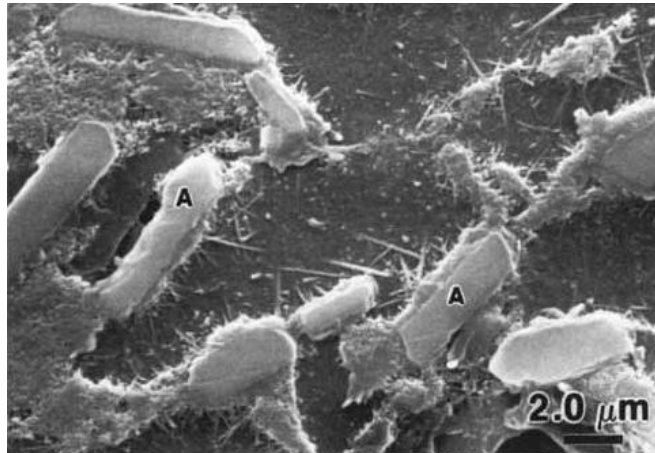


Figura 1.7. Micrografía de MEB de una porcelana comercial pulida y atacada con HF, donde se ilustra la disolución de granos de alúmina (A) y la formación de mullita en la matriz vítrea [23].

1.6. Propiedades mecánicas

Hay tres principales teorías que han sido desarrolladas para explicar la resistencia de las porcelanas. La teoría más antigua de la resistencia, es la (i) *hipótesis de la mullita*; propuesta por Zoellner [59], donde postula que la resistencia es únicamente dependiente del entrelazamiento de las agujas de mullita. Versiones posteriores de esta hipótesis han confirmado que la resistencia aumenta con el incremento de mullita [59-66]. A temperaturas altas, las agujas mullíticas se alargan, produciendo un número pequeño de agujas grandes. Las agujas grandes no se entrelazan de manera tan eficiente, como las más pequeñas, causando disminución en la resistencia.

(ii) *Hipótesis de reforzamiento de matriz*; la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre la matriz vítrea y partículas dispersadas como cuarzo y alúmina o fases cristalinas formadas durante el quemado como mullita y cristobalita, produce esfuerzos residuales sobre la fase vítrea. Tales esfuerzos térmicos compresivos inducidos, debido a la diferencia de expansión térmica conducen a reforzar la resistencia de los cuerpos porcelánicos [63,64].

La naturaleza de la fractura en cuerpos de porcelana es dependiente de los coeficientes de expansión de la matriz y la partícula. Si las partículas se contraen más que la matriz, causan grietas laterales alrededor de las partículas. Como sucede en las partículas de cuarzo embebidas en una matriz vítrea feldespática de un cuerpo porcelánico. La generación de esfuerzos y agrietamiento por la presencia de partículas cuarzo es grave debido a la rápida transformación del cuarzo durante el enfriamiento.

Si la matriz se contrae más que la partícula, entonces las grietas radiales, que emanan de las partículas, fácilmente podrían unirse y causar deterioro en la resistencia. No hay evidencia de que las partículas o fases cristalinas que tengan menor expansión que la fase vítrea en cuerpos porcelánicos, de ahí que el segundo efecto es ignorado.

Warshaw y Seider [65] han demostrado que el tamaño de partícula es crucial en el desarrollo de grietas en los cuerpos porcelánicos. Las micrografías de microscopía electrónica de partículas grandes de cuarzo (50-150 μm), exhiben una fractura continua periférica en o cerca de las fronteras de grano y fracturas interconectadas de la matriz: aquellas entre 25 μm y 50 μm , exhiben menos fracturas periféricas severas y raramente fracturas en la matriz, y aquellas $< 10 \mu\text{m}$ exhiben sólo una ocasional fractura periférica con ausencia total de fractura en la matriz. La figura 1.8 ilustra la fractura asociada con un grano de cuarzo en una vajilla comercial. La máxima resistencia es observada para partículas de cuarzo de 25 μm .

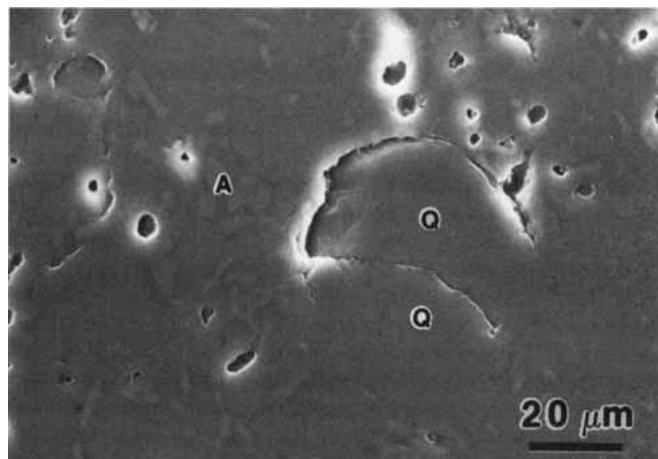


Figura 1.8. Micrografía de MEB de una porcelana pulida a espejo, mostrando el agrietamiento relacionado con las partículas de cuarzo (Q). También son visibles en la micrografía partículas de alúmina (A) [23].

La disminución en la resistencia con pequeñas partículas es debido a la disolución del cuarzo en la fase líquida, conduciendo a menor contenido de partículas y, de ahí, la producción de menores esfuerzos, causando menor resistencia. Las partículas más grandes causan fracturas interconectadas en la matriz, similares a grietas radiales, conduciendo a una pobre resistencia. Warshaw y Seider [65] también han mostrado que partículas alúmina en cuerpos de porcelana aumentan la resistencia. Autores recientes apoyan la idea, sugerida primero por Hasselman y Fulrath [66], esto es debido al refuerzo por dispersión de partículas en la matriz y no al refuerzo de la matriz.

Actualmente hay una tendencia creciente entre fabricantes de porcelana para usar nefelin cianita en vez de feldespatos como fundente. Holmstrom [67], atribuye esta tendencia a varios factores:

- *Primero*, la nefelin cianita contiene menos cuarzo libre que el feldespato;
- *Segundo*, la nefelin cianita causa una matriz vítrea cuyo coeficiente de expansión térmica es más cercano a la de los cristales cuarzales residuales, así reduciendo el potencial de fractura debido a la inversión de cuarzo.

Kristoffersson et al. [68] han notado efectos similares de la nefelin cianita en el incremento de la resistencia de cuerpos porcelánicos.

(iii) *Hipótesis de refuerzo por dispersión*; Propone que las partículas dispersadas en el límite de tamaño de defectos de Griffith, inducen a un incremento de la resistencia. Hasselman y Fulrath [66], han estudiado el efecto de partículas esféricas de alúmina en vidrios, en cuanto a la resistencia de vidrios cerámicos, reajustando del coeficiente de expansión térmica del vidrio con alúmina. Los resultados de resistencia y estudios de fractura indican que la resistencia del vidrio cerámico, va en una función de la fracción de volumen de la fase dispersada, en fracciones bajas de volumen; a fracciones altas de volumen de la fase dispersada, la resistencia es dependiente de la fracción de volumen y del tamaño de partícula de la fase dispersada.

Maity *et al.* [69,70] han mostrado que el reemplazo de un poco de cuarzo por silimanita y un poco del feldespato por cordierita aumenta la resistencia. Ellos han supuesto que el aumento de la resistencia es un efecto reforzado de dispersión, porque la silimanita y cordierita actúan como dispersantes sólidos en la matriz vítrea. Blodgett [71] y Harada *et al.* [72] también han indicado que el aumento de la resistencia en cuerpos porcelánicos con la adición de partículas alúmina. De la misma manera, ellos apoyan un mecanismo reforzamiento debido a partículas más fuertes, como es observado cuando la zirconia es añadida a cuerpos porcelánicos. En cuerpos porcelánicos, los coeficientes de expansión térmica de la matriz vítrea raramente se asemejan al de las partículas dispersadas; de ahí, que se derive un refuerzo, efecto debido al refuerzo de la matriz. Además, el entrelazamiento de las agujas de mullita siempre es formado debido a la cinética y temperatura de quemado involucrada.

iv) Consideraciones finales de resistencia, el defecto intrínseco más simple de una cerámica son los poros, el tamaño del poro es quizás el factor predominante que afecta la resistencia de cuerpos porcelánicos y depende muchísimo de la microestructura. La formación de poros, es dictada sobre todo por la presencia de preexistente de grietas. Los factores típicos que controlan la resistencia en las cerámicas polifásicas son: los coeficientes de expansión térmica de las fases, las propiedades elásticas de las fases, las fracciones de volumen de las fases presentes, tamaños de partícula de las fases cristalinas, y las transformaciones de fase. Todos estos factores están presentes en los sistemas porcelánicos y son dependientes del proceso de quemado.

En términos de reducción de resistencia, las transformaciones de fase, son probablemente las más importantes debido a la presencia de cuarzo y cristobalita. La presencia de cristobalita, en vez del cuarzo, en el cuerpo porcelánico produce un aumento de la resistencia, a pesar del hecho que la cristobalita experimenta una transformación de volumen más grande, que el cuarzo durante el enfriamiento. El aumento de la resistencia de las porcelanas por cristobalita puede ser explicado vía tres perspectivas: los granos cristobalita tienden a ser mucho más pequeños que los granos de cuarzo, debido a la cristalización de la fase en el vidrio o por la conversión directa de cuarzo; la cristobalita se forma del cuarzo, por consiguiente reduce el contenido de cuarzo del cuerpo, y la temperatura de inversión cristobalita es inferior de 250°C , comparada con la inversión de α -cuarzo a β -cuarzo a 573°C , conduciendo a un menor estrés durante el proceso de enfriamiento. Sin embargo, la temperatura de inversión inferior, también puede plantear un problema potencial de fatiga cíclica, en las porcelanas que son calentadas y enfriadas durante su uso.

1.7. Generalidades de cinética de densificación en sistemas cerámicos.

Por experimentación se encuentra que la velocidad de una reacción depende de la temperatura, la presión y las concentraciones de las especies implicadas (materias primas). A partir del estudio de la velocidad de densificación y de su dependencia de estos factores, se puede aprender mucho acerca de las etapas detalladas del proceso de densificación. En el curso de una reacción química, las concentraciones de todas las especies presentes varían con el tiempo, cambiando también las propiedades del sistema. La velocidad de la reacción se calcula midiendo el valor de cualquier propiedad adecuada que pueda relacionarse con la composición del sistema como una función del tiempo. La propiedad escogida debe ser de fácil medición, debe variar lo suficiente en el curso de la reacción como para permitir hacer una distinción precisa entre las diversas composiciones del

sistema a medida que transcurre el tiempo [73]. La cinética de densificación, permite deducir las propiedades del cuerpo cerámico formado, en función de la densidad con respecto al tiempo. Un método de aproximación se da mediante la ecuación aportada por Kingery [1]:

$$\frac{d\rho'}{dt} = \frac{2}{3} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} n^{1/3} \frac{\gamma}{n} (1-\rho')^{2/3} \rho'^{1/3} \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

Donde:

- ρ' , es la densidad relativa (la densidad dividida por la densidad verdadera),
- t , el tiempo,
- η , es la viscosidad y
- n , es el número de poros por unidad de volumen del material real.

El curso general del proceso de densificación se representa por una grafica de densidad relativa contra temperatura o tiempo, como se ilustra en la figura 1.9.

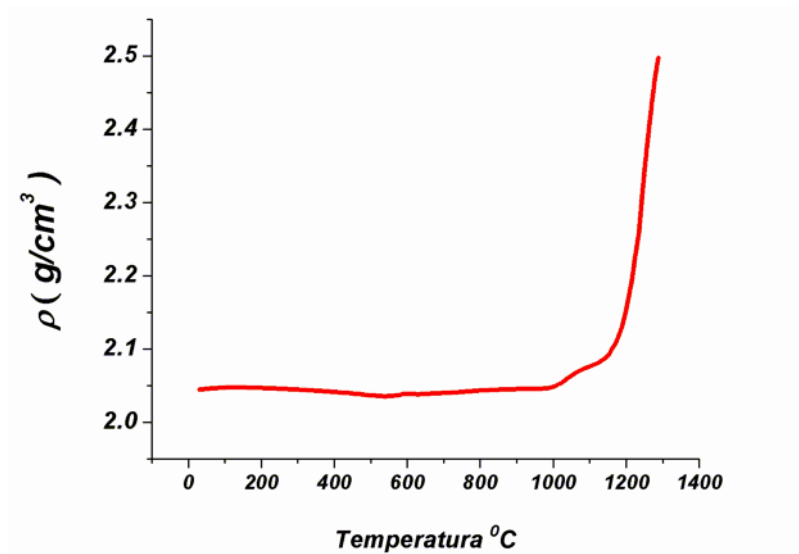


Figura 1.9. Grafico de densidad relativa contra temperatura [74].

Equivalentes resultados de densificación se obtienen a calentamientos más prolongados a la misma temperatura. La dependencia de la temperatura es grande debido al aumento en el volumen de líquido y a la disminución de la viscosidad a temperaturas más altas, en la figura 1.10 se observa, el efecto de la temperatura y tiempo en la vitrificación de un cuerpo cerámico [1].

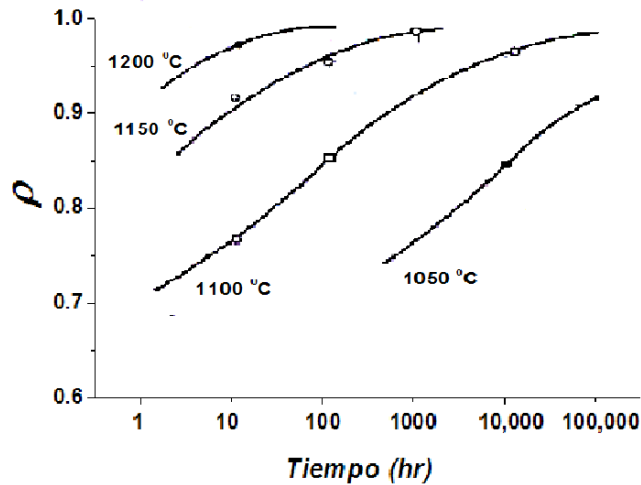


Figura 1.10. Temperatura contra tiempo en la vitrificación de un cuerpo cerámico [1].

El análisis cinético de procesos que ocurren en estado sólido es normalmente modelado utilizando la ecuación cinética que se muestra a continuación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (\text{Ecuación 1.2})$$

Donde:

- t , es el tiempo,
- $k(T)$, es la constante de velocidad,
- T , es la temperatura,
- A , es el avance de reacción y
- $f(\alpha)$, es el modelo de reacción.

La dependencia de temperatura es explícita en la constante de velocidad, la cual se introduce reemplazando $k(T)$, de la ecuación de Arrhenius para dar la siguiente ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (\text{Ecuación 1.3})$$

Donde:

- A , es el factor preexponencial,
- E , la energía de activación y
- R , la constante de los gases.

Los parámetros de Arrhenius, junto con el modelo de reacción, a veces son llamados el triplete cinético [74,75]. Una técnica fundamental en el análisis cinético es la dilatometría, ya que permite medir *in-situ*, la variación de dimensiones en una muestra, sin la aplicación de cargas y se sujeta a un programa de temperatura en una atmósfera controlada, derivando así velocidades de densificación.

La metodología principal consiste en el uso de dos tipos de experimentos: uno isotérmico usado en la obtención de la temperatura de sinterización, y otro del tipo dinámico que permite la determinación del coeficiente de expansión térmica α , que se define por la siguiente ecuación.

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{dL}{dT} \quad (\text{Ecuación 1.4})$$

Donde:

L_0 es la longitud inicial y

dL/dT la variación de la longitud con respecto a la temperatura.

Los avances en esta técnica en la actualidad permiten realizar experimentos de sinterización a varias atmósferas y velocidades constantes de calentamiento, los cuales son empleados en la obtención de parámetros cinéticos, optimización de tiempos y temperaturas en ciclos de quemado en cuerpos cerámicos [76].

La simulación del proceso de sinterización es interesante en la producción de cerámicas de alta tecnología. El programa de sinterización a velocidad controlada, permite obtener datos de una velocidad óptima de sinterización, mediante el seguimiento del encogimiento lineal de la muestra a varias velocidades de calentamiento como se muestra en la figura 1.11-a, que se ajustan a un modelo de reacción, para de ahí derivar una simulación de una curva de quemado, que sigue un encogimiento lineal, expuesto en la figura 1.11-b, donde la sinterización de nitruro de silicio, tiene un encogimiento lineal del 0.1% por minuto.

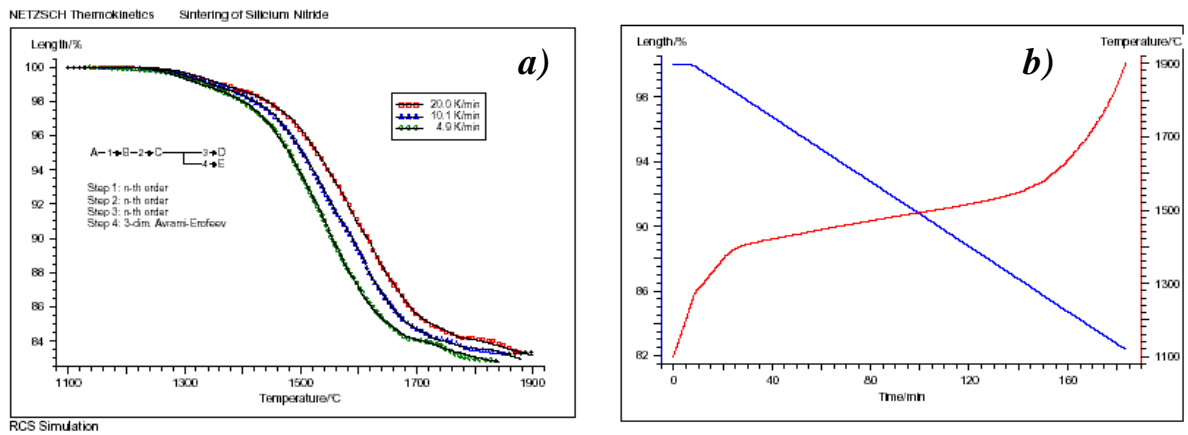


Figura 1.11. a) Sinterización de nitruro de silicio a varias velocidades de calentamiento y b) simulación del proceso de sinterización [77].

Es importante remarcar que velocidades lentas de quemado ocasionan reacciones lentas, dando como resultado procesos con elevados costos, y a su vez velocidades rápidas de quemado ocasionan reacciones rápidas que dan como resultado microgrietas o grietas que ocasionan el colapso de los cuerpos cerámicos, de ahí la importancia de obtener o encontrar un programa optimo de quemado para realizar una sinterización rápida evitando tiempos largos de quemado y temperaturas excedentes de calentamiento [77].

F.Raether, R.Hofmann, *et al.* [78], reportan un sistema novedoso que se basa en mediciones termo-ópticas *in-situ*, en los materiales durante el proceso de sinterización. Las mediciones que se realizan en este sistema son: difusividad térmica, capacidad calorífica, conductividad térmica, transferencia de calor y dispersión de luz. Además de realizar adicionalmente mediciones de encogimiento geométrico, el cual es registrado mediante un dilatómetro óptico. Este sistema es designado para una eficiente optimización de tiempo, temperatura y atmósferas en ciclos de quemado involucrados en el proceso de sinterización.

Dentro de los trabajos más recientes en cuanto a cinética de densificación de porcelanas, y la utilización de este sistema, se encuentran los de Dannert *et al.* [79], donde muestran, la evolución de la sinterización en porcelanas prensadas isostáticamente y bajo la influencia de una atmósfera vapor de agua. Sus resultados de mediciones de conductividad térmica y dilatometría óptica, arrojan gráficos de densidad, difusión térmica con respecto a la temperatura, donde ambas propiedades presentan la misma tendencia con respecto a la velocidad de calentamiento y de densificación.

Dannert *et al.*, concluyen que una atmósfera de vapor de agua, disminuye la viscosidad de la fase líquida, por lo tanto la temperatura de densificación en 50 °C. Asumen que la viscosidad de la fase líquida disminuye con el incremento de la temperatura, lo cual se ve reflejado en las curvas de densificación, al obtener las densidades máximas a mayor temperatura y menores valores de energía de activación como se aprecia en las figuras 1.12 y 1.13 [79].

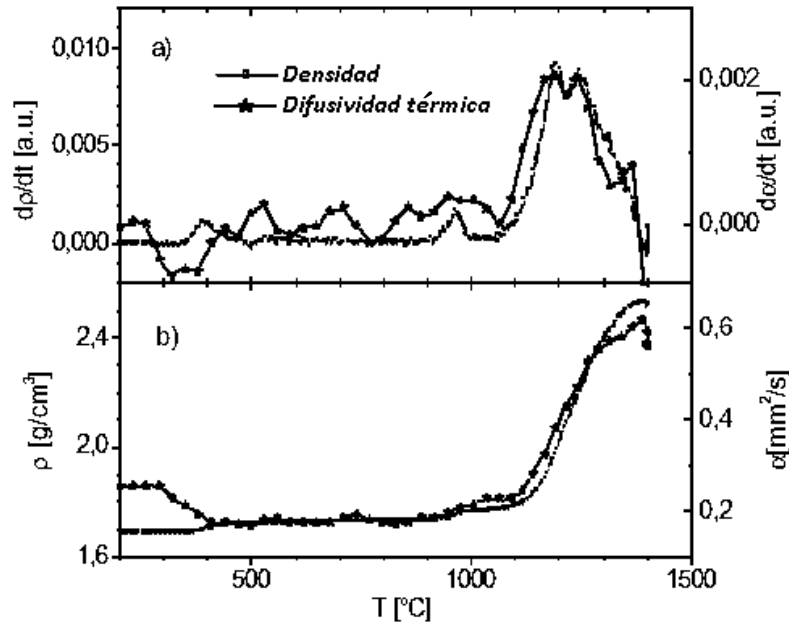


Figura 1.12. Gráficos de la densidad y difusión térmica con respecto a la temperatura y derivadas de la densidad y difusión térmica con respecto al tiempo por mediciones termo-ópticas in-situ [79].

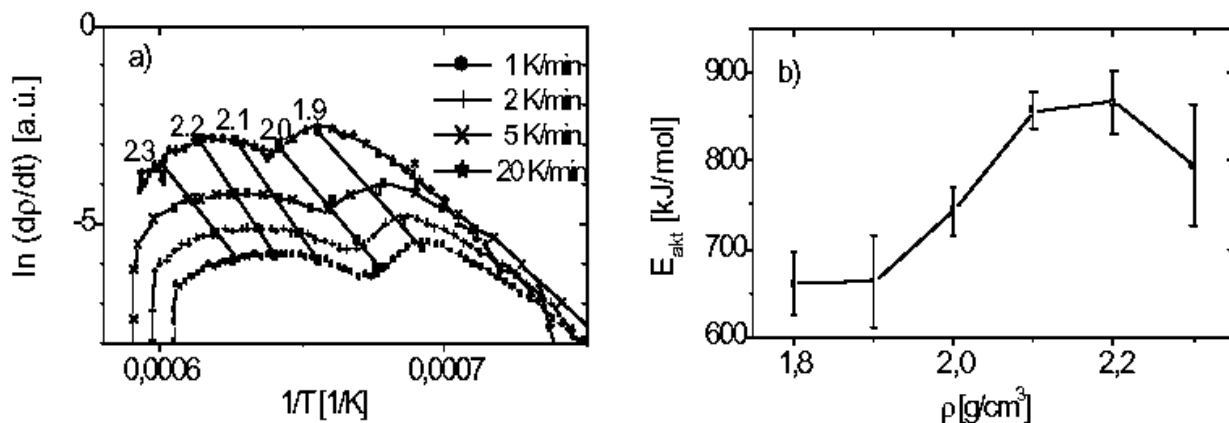


Figura 1.13. a) Curvas a diferentes velocidades de calentamiento para la obtención de los parámetros cinéticos calculados por líneas de isodensidad en el rango de 1.9 g/cm³ a 2.3 g/cm³ y b) energías de activación de densificación calculadas por Dannert *et al* [79].

Dannert y colaboradores reportan, valores altos de energía de activación de 870 kJ/mol, a los reportados para un mecanismo de densificación por flujo viscoso de 200 kJ/mol a 400 kJ/mol, atribuyendo que en sus resultados, que los procesos de difusión y solución son los responsables de la velocidad de densificación en porcelanas, de más alta temperatura de vitrificación.

Otras técnicas *in situ* convencionales, como el análisis térmico diferencial (ADT), análisis térmico gravimétrico (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (CDB), muestran pruebas indirectas de la observación de eventos de expansión y/o contracción, propiciados principalmente por los cambios de fase con respecto a los cambios de temperatura. Las desventajas de estas tres técnicas es que ninguna información microestructural puede ser extraída, por lo cual se necesita del apoyo de otras técnicas instrumentales *ex situ*, para caracterizar la evolución microestructural del material cerámico analizado, entre estas técnicas tenemos: a la difracción de rayos X, microscopía electrónica, espectroscopia Raman e infrarroja. Entre los equipos de dilatometría recientes se encuentra uno combinado con difracción de rayos X *in situ*, el cual ha servido para seguir el comportamiento térmico de las materias primas porcelánicas [47].

1.7.1. Etapas de densificación en porcelanas.

M. Dondi *et al.* [81,82], describen que la sinterización de gres porcelánico, es acompañada por una evolución compleja de la composición química de las fases, que dan como resultando por ejemplo cambios de viscosidad. Ellos establecen tres etapas principales de sinterización. En la etapa inicial de la sinterización la atribuyen a la reducción del área superficial específica de las materias primas, que ocurre sin cualquier encogimiento relevante, las transformaciones principales implican: la descomposición de minerales arcillosos que conducen a la formación de componentes amorfos, que a aproximadamente 1000⁰C, dan la formación de mullita y una fase viscosa, cuya composición corresponde al eutéctico de cuarzo y feldespato [81-83]. En la etapa intermedia reportan que acontece la mayor densificación por el reacomodo de las partículas y un flujo viscoso es promovido por la fundición progresiva de feldespato y cuarzo. A 1100⁰C, la mayor parte del feldespato es fundido y la evolución química de la fase vítrea sigue con una proporción Na/K casi constante, causando un enriquecimiento gradual en sílice. En la etapa final, explican que una decreciente densificación es contrastada por un efecto de crecimiento de poros, partículas cristalinas de mullita, y cambios de la solubilidad de sólidos y gases en la fase líquida.

En la figura 1.14 se presenta una curva típica de dilatometría de un gres porcelánico, donde son mostradas las etapas de densificación con respecto a la temperatura de quemado.

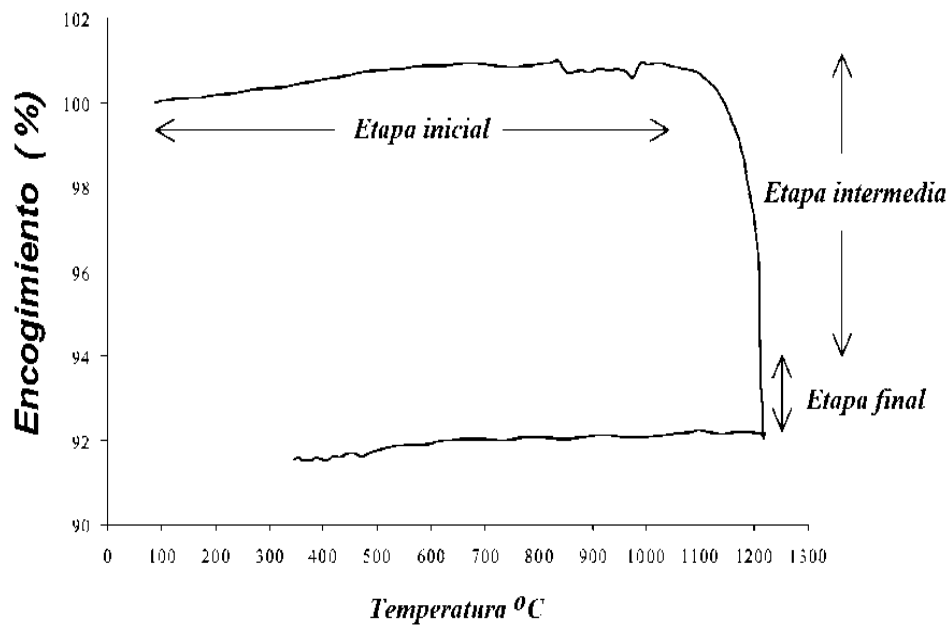


Figura 1.14. Curva típica de dilatometría de una porcelana industrial dura, donde se muestran las etapas de densificación con respecto a la temperatura de quemado, Etapa inicial de 25°C a 1100°C, etapa intermedia usualmente de 1100°C a 1200°C y etapa final de 1200°C a 1220°C [82].

M. Dondi *et al.*, también observaron que la aparente energía de activación de densificación vía flujo viscoso, es más alta en formulaciones ricas en sodio, y dependen de la relación de sodio y potasio (Na/K), la relación del parámetro cinético K es menos significativa, probablemente por la interferencia de otra variable, como es la distribución del tamaño de partícula, como se puede ser visto en la figura 1.15.

En general, el comportamiento de formulaciones sódicas y potásicas se diferencian, por la cinética de la evolución de fases (que ocurre más rápido en cuerpos sódicos) y la viscosidad de la fase líquida (más alta en cuerpos potásicos) [81,82]. Resultados de otros autores como Swapan Das y Kausik Dana, han corroborado estos resultados al obtener cuerpos más densificados a menor temperatura, en formulaciones hechas con feldespatos sódicos a 1171°C, a diferencia de las formuladas con feldespatos potásicos a 1195°C [84].

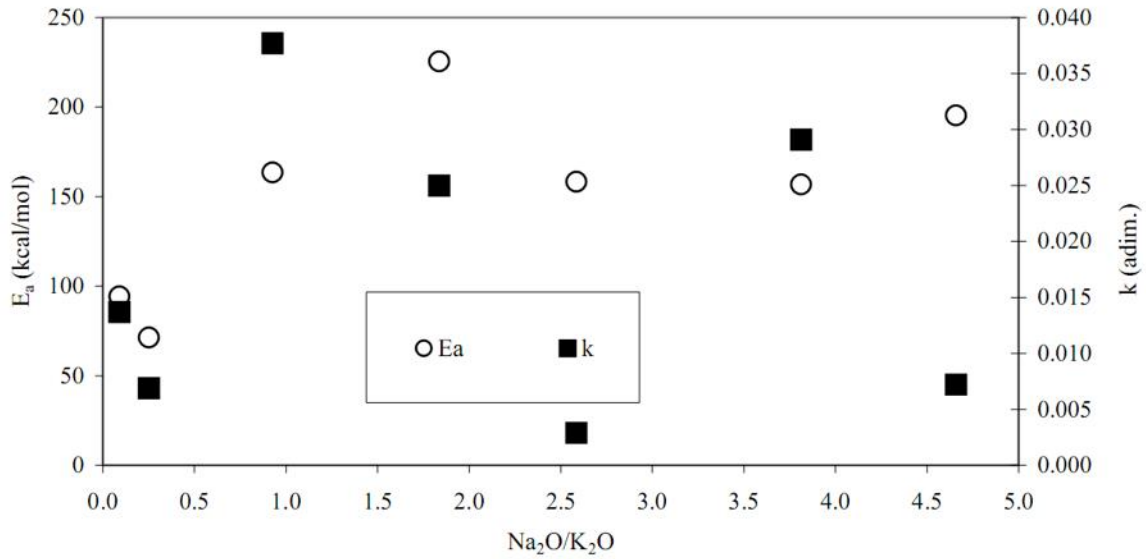


Figura 1.15. Correlación entre la relación Na/K de una porcelana industrial dura, para la aparente energía de activación (E_a) del flujo viscoso y el parámetro cinético de Avrami K [82].

1.8. Estructura de vidrios de óxido de silicio.

Con el fin de comprender y revisar el proceso de vitrificación en porcelanas triaxiales, es necesario retomar y entender las características importantes de un material vítreo, que como se ha venido discutiendo es el encargado de llevar a cabo la vitrificación en los cuerpos porcelánicos. La estructura de un vidrio de óxido de silicio, SiO_2 , tiene como unidad fundamental tetraedros de SiO_4^{4-} , en donde el átomo de silicio (Si^{4+}) se encuentra covalentemente enlazado a cuatro átomos de oxígeno, como se ve en la figura 1.16.

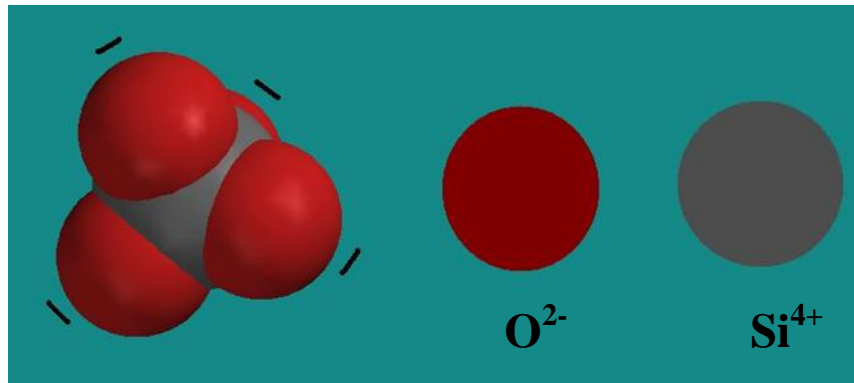


Figura 1.16. Tetraedro silicio-oxígeno SiO_4^{4-} .

En las variedades de sílice cristalina, los tetraedros de SiO_4^{4-} , se encuentran unidos compartiendo vértices en una disposición regular, produciendo una red en el espacio con un orden de largo alcance, como se representa en la figura 1.17.a. A altas temperaturas, estas cadenas se deslizan fácilmente entre sí debido a las vibraciones térmicas. Sin embargo, a medida que se va enfriando, la estructura se vuelve rígida. En un vidrio de sílice, los tetraedros están unidos por sus vértices formando una red dispersa sin orden de largo alcance (Figura 1.17.b).

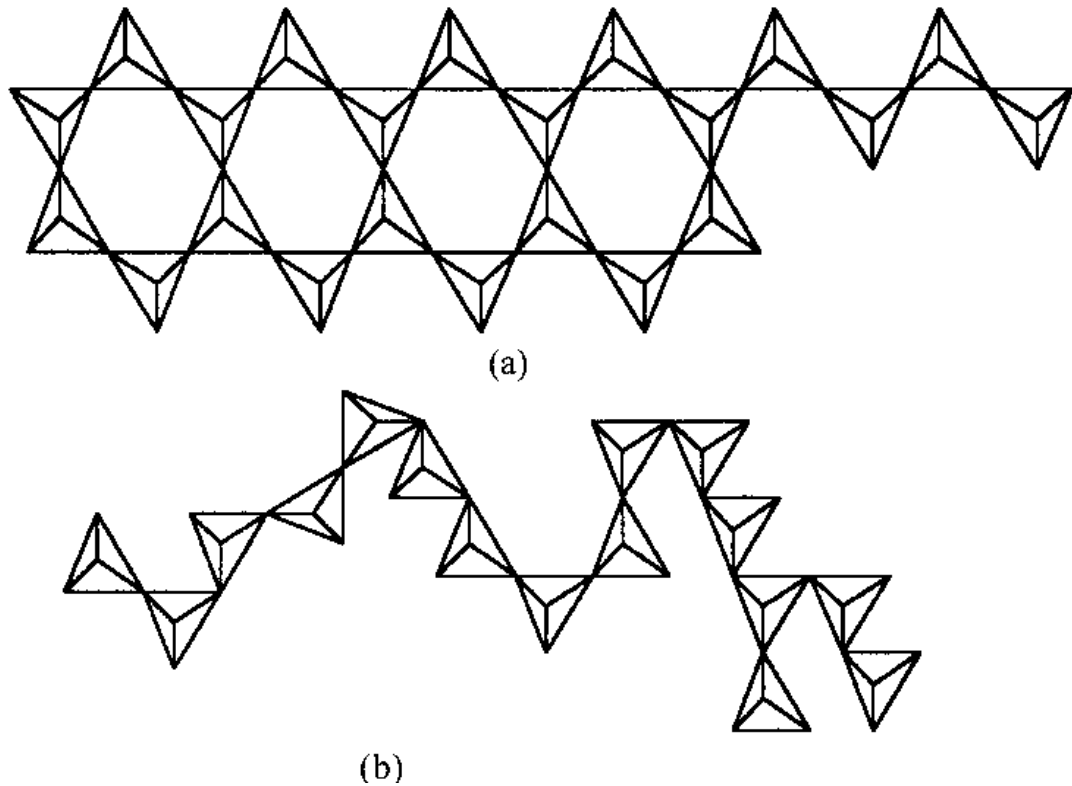


Figura 1.17. Red bidimensional de sílice en: (a) forma cristalina y (b) formando un vidrio.

La extensión continua y propagación tridimensional de unidades tetraédricas (Figura 1.18), unidas entre sí por los cuatro vértices, da a la sílice vítrea sus buenas características mecánicas, como son: su bajo coeficiente de dilatación térmica y su elevada resistencia química. Por estas cualidades, los vidrios de sílice pura son los más deseables para muchas aplicaciones. La principal limitación en la obtención de estos vidrios sílice, es que presentan un elevado punto de fusión y gran viscosidad, por lo que requieren altas temperaturas de elaboración [85,86].

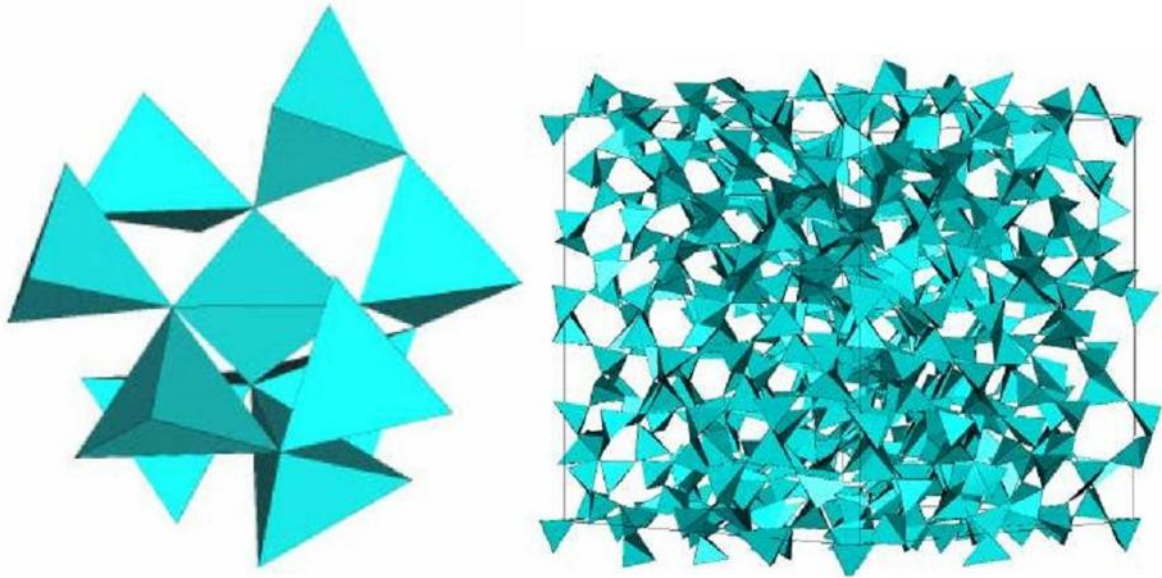
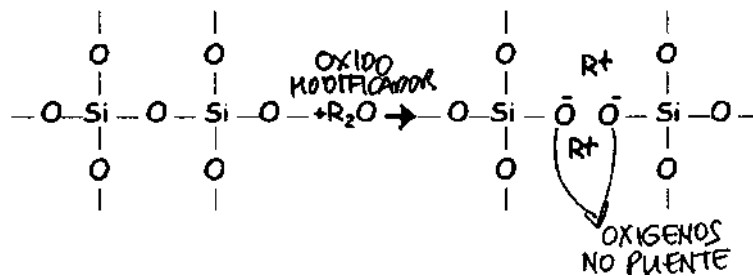


Figura 1.18. Red tridimensional de un vidrio de sílice [2].

1.8.1. Adición de óxidos en la estructura de vidrios de óxido de silicio.

La adición de óxidos modificadores a la sílice ocasiona roturas parciales de la red que debilitan su cohesión, disminuyen su estabilidad y consecuentemente rebajan su temperatura de reblandecimiento. El oxígeno aportado por estos óxidos representa un exceso, sobre la red del vidrio. Por ello, por cada molécula de óxido modificador que se añade a la sílice, se rompe un enlace Si-O-Si, para poder incorporar el oxígeno adicional como se muestra en la reacción 1.7.



Así mediante esta reacción se crean dos oxígenos no puente que, a su vez, se unen a un solo átomo de silicio, en lugar de a dos como los demás, constituyendo puntos de discontinuidad reticular (Figura 1.19).

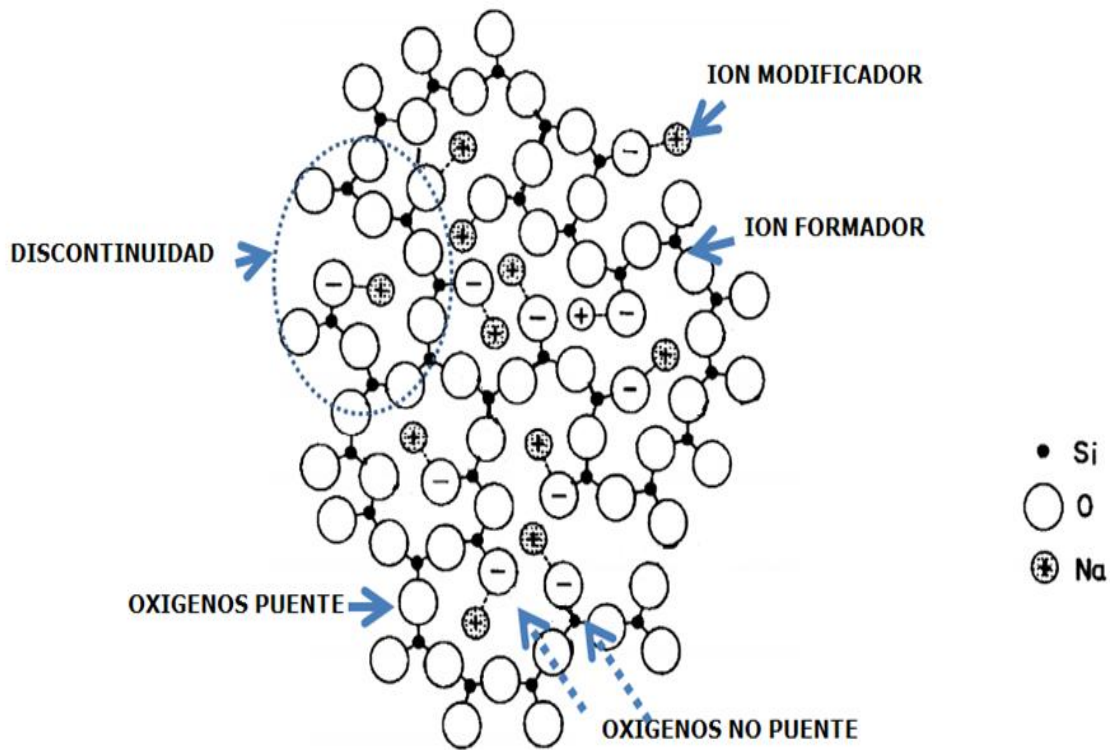


Figura 1.19. Retículo distorsionado de un vidrio de sílice modificado por la incorporación de Na_2O . El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro $[\text{SiO}_4^{4-}]$ se halla situado por encima o por debajo del plano de la figura.

De lo anterior, se deduce que la estructura de la sílice consiste de tetraedros Q^4 (con 4 oxígenos puente y 0 no puente) y la introducción de óxidos modificadores crea estructuras Q^x , remplazando oxígenos puente por oxígenos no puente, obteniéndose:

- Tetraedros Q^3 : con 3 oxígenos puente y 1 no puente por silicio,
- Tetraedros Q^2 : con 2 oxígenos puente y 2 no puente por silicio,
- Tetraedros Q^1 : con 1 oxígenos puente y 3 no puente por silicio y
- Tetraedros Q^0 : con 0 oxígenos puente y 4 no puente por silicio.

La carga negativa libre de cada oxígeno no puente se neutraliza con la positiva del catión modificador. Por su parte, los cationes modificadores tenderán a rodearse, en el interior de los huecos donde se alojen, de tantos oxígenos como determinen sus exigencias de coordinación. Hay evidencias de que los iones sodio no se distribuyen aleatoriamente a través de la red, sino que probablemente están próximos a los oxígenos no puentes. Cuanto mayor sea la proporción de óxido alcalino incorporado, mayor será el número de puntos de rotura y más se debilitará la red.

Ello se manifiesta en una disminución de la temperatura de reblandecimiento, en un debilitamiento de la rigidez mecánica, en un aumento del coeficiente de dilatación térmica, en un empeoramiento de la resistencia al choque térmico y en un mayor riesgo de desvitrificación. Los cationes no entran en la red, pero permanecen como iones metálicos enlazados iónicamente en intersticios de la red. La adición de óxidos alcalinotérreos y, en general, de cationes divalentes también origina roturas de la red, pero el deterioro reticular resulta en parte compensado porque, gracias a su doble carga positiva, tales cationes actúan como iones puente entre dos oxígenos (Figura 1.19) y están unidos más fuertemente en la estructura y, por tanto, tienen una movilidad mucho más pequeña.

La sustitución de iones alcalinos por iones alcalinotérreos reduce la movilidad neta de los iones modificadores a través de la estructura, con lo que se mejora la durabilidad química y se reduce la contribución iónica a la conductividad eléctrica de los vidrios.

Un importante papel en la estructura de los vidrios de silicato es el que desempeña el Al_2O_3 , incluso incorporado en cantidades relativamente pequeñas. El ión Al^{3+} puede adoptar, de acuerdo con su radio iónico, la función de modificador de red en coordinación octaédrica, siempre que exista un número suficientemente elevado de oxígenos no puente o, lo que es lo mismo, una elevada proporción de iones modificadores.

Por otra parte, también puede actuar como formador en coordinación tetraédrica reemplazando parcialmente al silicio. Sin embargo, como la proporción de oxígeno que contiene el Al_2O_3 por cada aluminio es menor que la que corresponde a cada silicio en el SiO_2 , el aluminio tiene que tomar prestados oxígenos no puente de la red, para poder completar su configuración tetraédrica. Por eso, cuando se sustituyen dos moléculas de SiO_2 por una de Al_2O_3 , se produce la pérdida de un oxígeno no puente y se sutura, así uno de los puntos de rotura de la red (Figura 1.20). Por lo tanto, la incorporación de Al_2O_3 al vidrio aumenta su cohesión reticular y fortalece la estructura. Los óxidos intermedios se adicionan a los vidrios para obtener unas propiedades especiales. Por ejemplo, los vidrios de aluminosilicato pueden resistir mayores temperaturas que el vidrio común.

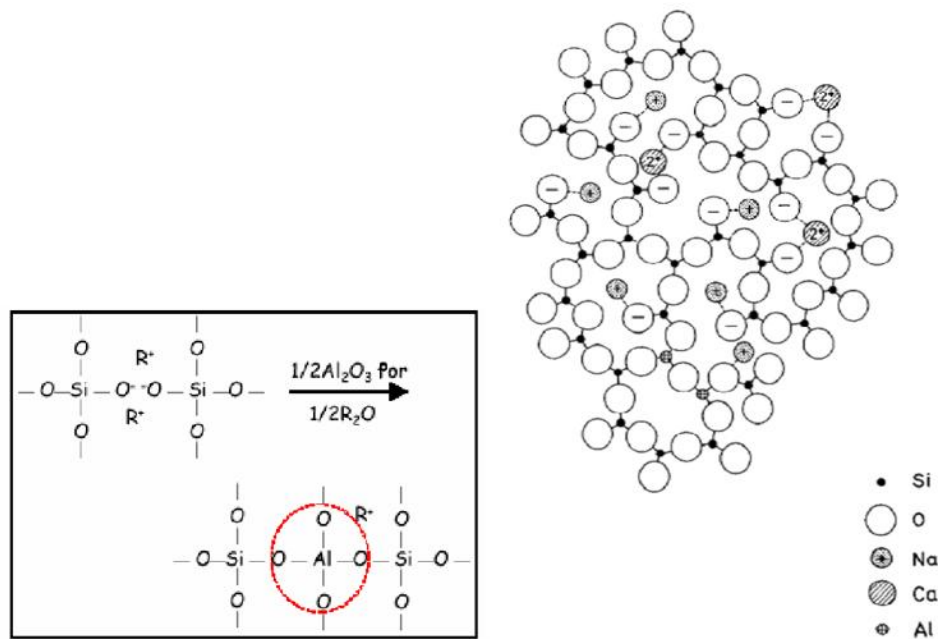
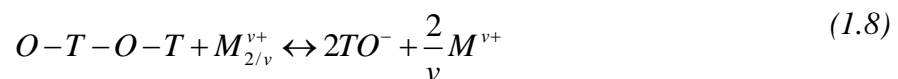


Figura 1.20. Representación esquemática de la estructura de un vidrio de silicato con contenido de Na_2O , Al_2O_3 y CaO

1.8.2. Identificación por Raman de la despolimerización en vidrios antiguos y en esmaltes cerámicos.

Los esmaltes cerámicos y vidrios, son redes de aluminosilicatos en los cuales los tetraedros de SiO_4 , están unidos por los átomos de oxígeno localizados en los vértices. Estas conexiones tetraédricas SiO_4 son modificados por la incorporación de iones metálicos como: aluminio, magnesio, hierro y iones alcalinos/alcalinos térreos, que cambian las propiedades (color, viscosidad...) de los vidriados [87-89]. El equilibrio de despolimerización de una red tetraédrica tridimensional de TO_4^{4-} , puede ser expresado mediante la siguiente reacción:



Donde:

M, es el catión modificador de valencia $v+$ y

T, es el elemento formador de red.

Los espectros de Raman del vidrio, pueden revelar las modificaciones del tetraedro de TO_4^{4-} , en unidades vibracionales, a través de bandas espectrales con posición, e intensidad definida y asociada.

Por ejemplo, en una red de tetraedros de SiO_4^{4-} bien conectada, como en el α - cuarzo, la línea de Raman en 464 cm^{-1} se origina de la vibración de flexión en el tetraedro aislado de SiO_4^{4-} , y es muy aguda e intensa (esta banda tiene una simetría A_{1g} y también puede ser descrita, como el movimiento del enlace del átomo de oxígeno, adyacente al tetraedro de SiO_4) [87-89,]. En la sílice fundida, esta línea de vibración es más intensa, amplia y tiene varias componentes. En resumen, uno se puede imaginar el movimiento del enlace de un átomo de oxígeno polimerizado, a una red de TO_4 , como una combinación de las vibraciones de flexión (B) y alargamiento (S) en los dos tetraedros de TO_4^{4-} adyacentes (ver figura 1.21) [87-89].

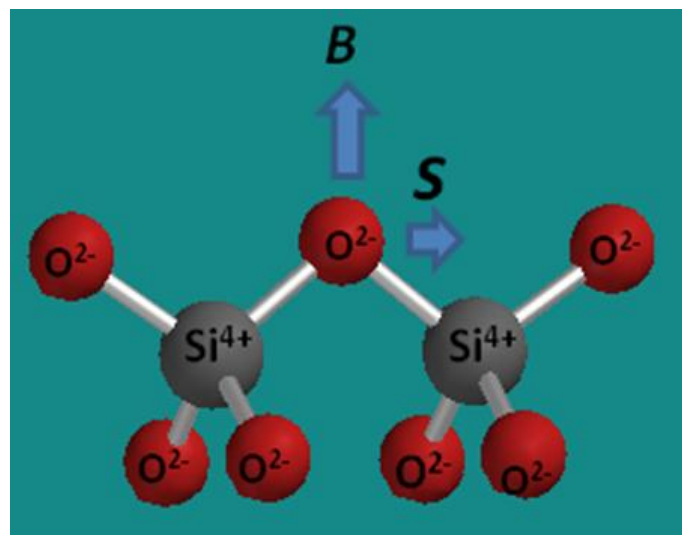


Figura 1.21. Representación esquemática de un fragmento de 2 tetraedros de óxido de silicio de una estructura de vidrio, donde se denota la dirección de las vibraciones de flexión (B) y alargamiento (S).

1.8.3. Obtención del índice de polimerización (IP) en vidrios

La polimerización en un Vidrio es una función de dos factores clave: composición y temperatura de fusión al equilibrio. La composición de la gama de vidrios y esmaltes es muy grande, autores como Colombari [87] han seleccionado varias composiciones mostradas en la tabla 1.5 centrándose en el proceso, que relaciona a la temperatura de fusión al equilibrio. Obviamente empleado técnicas de seguimiento en la preparación, justificando el uso diferentes composiciones. Colombari admite una correlación entre el tratamiento térmico y la composición de la masa fundida, que está implícita en la técnica de y se refleja en los espectros de Raman.

Tabla 1.4. Composición química de Vidrios y esmaltes estudiados por Colomban [87].

Familia	Muestra	SiO	Al ₂	TiO	Fe	Na	K	CaO	PBO	ZnO	SnO
	NG33	73,9	14,3	0,03	0,14	1,16	4,85	4,95	*	*	*
5		63,2	17,9	0,05	0,2	1,37	5,72	11,46	*	*	*
#4	BVS	59	27,2	0,35	2,4	0,5	2,6	10,7	0,5	*	*
#3	gC20	62	7	0,3	0,3	14	*	7	1	*	*
#2	gC18	53	7	*	*	17	2,6	10,5	0,2	*	*
#1	Timour	47,5	18,8	*	3,4	5,1	1,2	6,2	*	9,6	4,8

*- Poco valor o no disponible.

NG 33, NG6: esmaltes modernos para porcelanas de pastas duras.

BVS: esmalte Celadón de Ha Lan, Vietnam.

gC20 y gC18, vidrios de Cartagena.

Timour: esmalte azul de un azulejo del mausoleo de Bibi Khanum (Samarcanda).

La figura 1.22 muestra los espectros de diferentes muestras de vidrios y esmaltes de la tabla 1.4, donde hay una clara diferenciación entre los distintos vidrios y esmaltes, ya que la conectividad de las unidades poliméricas (SiO₄⁴⁻, puede ser investigada a través de la relación de intensidades de vibración de los modos de flexión y alargamiento del enlace Si-O, a aproximadamente 500 cm y 1000 cm respectivamente. La relación de áreas de estas dos líneas de vibración se le conoce como el índice de polimerización IP (IP = A₅₀₀) [87].

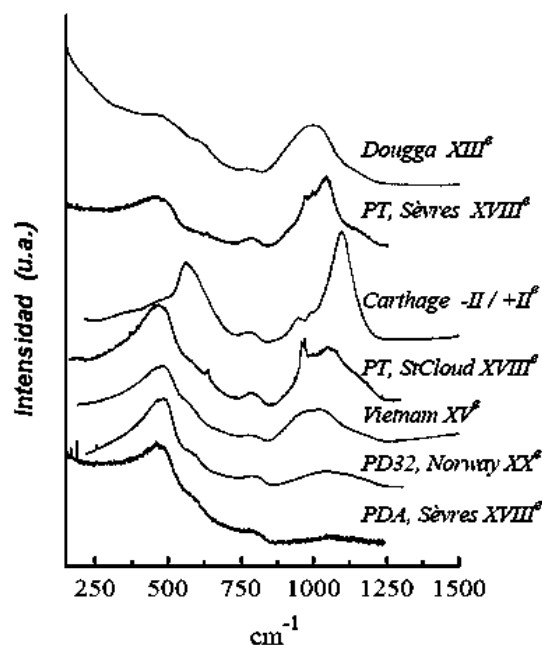


Figura 1.22. Espectros de Raman de diferentes muestras de vidrios y esmaltes estudiados por Colomban [87].

En el espectro de una porcelana de pasta-dura (rica en sílice), la intensidad de la banda es más grande y observa en aproximadamente cm^{-1} . Este modo de vibración es muy intenso para estructuras amorfas compuestas por tetraedros de SiO_4^{4-} conectados, como en los ciclo y tecto-cristalinos [87], o en cualquier red de aluminosilicatos promovida por el uso de feldespato como fundente [91,92].

Por otro lado, la banda de mayor intensidad en el vidrio de una porcelana de pasta y de los esmaltes Islámicos es el modo de estiramiento a 800-1200 cm^{-1} valor característico de estructuras con redes tetraédricas mal conectadas. Este comportamiento se observa en vidrios con redes que contienen una gran cantidad de elementos alcalinos, alcalinotérreos, plomo o zinc, que rompen los enlaces Si-O

La Figura 1.23 muestra la relación de áreas a 500 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} (A_{500} / A_{1000}) de las muestras estudiadas por Colombari, donde reporta la identificación y clasificación de las diferentes familias de esmaltes y vidriados cerámicos estudiados.

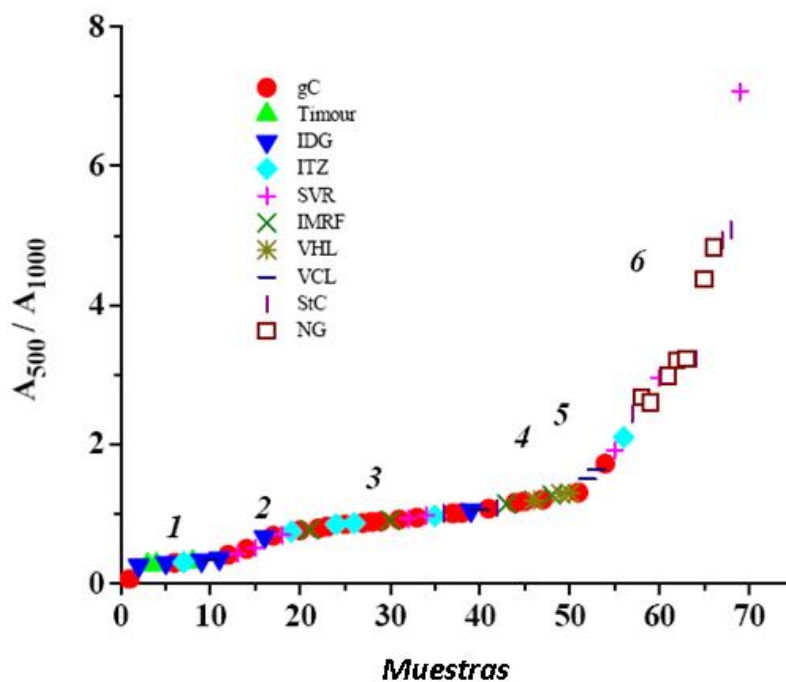


Figura 1.23. Gráfico principal de la relación de área de la banda de flexión (A_0 y de alargamiento (A_{1000} del Si-O, de diferentes muestras de vidrios y esmaltes cerámicos. gC, vidrio de Cartagena, mausoleo de Timour, Bibi Samarcand Khanum, IDG, porcelanas Islámicas de Dougga, ITZ, cerámicas Islámicas de Sind y Termez, SVR, porcelanas de Sèvres, IMRF, Cerámica islámica de Irán y Siria, VHL, esmaltes vietnamitas de Ha Lan celadón, porcelanas vietnamitas de Chu Dau, StC, porcelanas de Saint-Cloud, GN, porcelana moderna de pasta dura [87].

La zona uno ($A_{500} / A_{1000} < 0,3$, familia # 1) corresponde a la mayoría de vidriados islámicos de alfarerías de con alto contenido de plomo), a los azulejos de esmalte azul de Samarcanda (de base alcalina), así como a los vidriados azules de la excavación de Cartagena. La segunda zona ($0,3 < A_{500} / A$, familia # 2), se compone de porcelanas de pasta suave con esmaltes de base de plomo del siglo XIX, y de algunos vidrios de Cartagena (de coloración azul, verde e incolora). La tercera gran zona A_{500} / A , familia # 3), incluye a la mayoría de vidrios de Cartagena y a los esmaltes de porcelana de pasta suave del siglo 18. Un claro cambio de pendiente, se observa entre la familia # 4 y # 5, que corresponde a los esmaltes de Celadón, base Ca de Vietnam y a los esmaltes de porcelanas vietnamitas respectivamente. La familia # 6, comprende a esmaltes de porcelana de pasta dura. La mayor relación de IP, se observa para esmaltes con menor contenido de iones modificadores. Es evidente que la relación A_{500} / A_{1000} está fuertemente correlacionada con el grado de polimerización, es decir, con la temperatura de procesamiento (alrededor de 1400°C , para una relación de IP igual a y de 1000°C , para una relación de IP igual a 0,3) y otros parámetros, que son característicos de las técnicas de elaboración y composición química.

Un alto valor de A_{500} / A_{1000} , corresponde a un vidrio rico en sílice y con bajo contenido en iones alcalinos y alcalinotérreos (Ca, K, ...), mientras que composiciones con valores bajos de IP, son ricas en elementos modificadores y pobres en sílice (ver tabla 1.4). Recientemente Colombari ha reportado otra interpretación de los índices de polimerización en función del contenido de óxidos y de fases cristalinas de silicatos como es de apreciarse en la figura 1.24 [93].

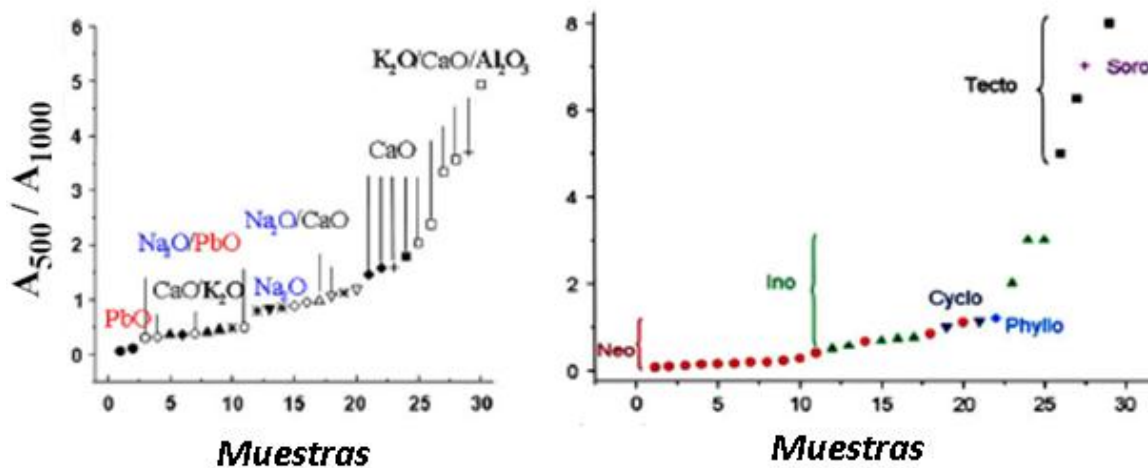
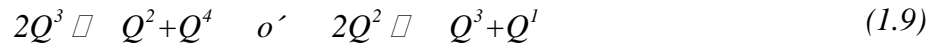


Figura 1.24. Gráficos de índice de polimerización (A_{500} / A_{1000}) correspondientes a muestras de vidrios amorfos (izquierda) y de neo-, ino-, cyclo-, phyllo- y tecto-silicatos (derecha) [93].

1.8.4. Análisis espectral de los componentes espectrales Q^n de sílice.

Mediante el uso de una notación "Cuaternaria", el grado de polimerización puede ser dado por la reacción (1.9):



Donde:

Q^n , indica el tetraedro de sílice y

n , indica el número de oxígenos puente existentes.

Los diferentes componentes espectrales Q^n (Q^n , para los componentes de alargamiento, Q^n , para los de flexión), son asignados en la literatura como vibraciones cero (Q^0 , tetraedros aislados de SiO_4^{4-} , con cuatro oxígenos no puente, región de 800 a 850 cm^{-1}), uno (Q^1 , con tres oxígenos no puente, región de 950 cm^{-1}), dos (Q^2 , con dos oxígenos no puente, región de 1050 a 1100 cm^{-1}), tres (Q^3 , con un oxígeno no puente, región a 1100 cm^{-1}) y cuatro (Q^4 con ningún oxígeno no puente región de 1150-1250 cm^{-1} según el tipo de enlace con el cual oxígeno forma la estructura tetraédrica de la sílice [87,90,93]).

En Raman el grado de polimerización se puede extraer a partir de una precisa medición, de las cantidades de los componentes espectrales Q^n , pero debido a la fuerte fluorescencia relacionada con la línea base, observada en los espectros, las mediciones independientes de los componentes Q^3 y Q^4 , son difíciles de obtener, sin embargo la relación A_{500} / A_{1000} es menos precisa, pero más rápida y fácil de analizar [87].

La Figura 1.25 muestra una típica deconvolución de los componentes espectrales Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 y Q^4 , de señales de alargamiento a aproximadamente 798, 948, 1040 y 1153 cm^{-1} . Donde el componente central Q^0 , parece bastante bajo en comparación con su homólogo cristalino. Los componentes Q^n de flexión, se observan aproximadamente a 258, 304, 472, 500 y 570 cm^{-1} [87], en donde el componente a 472 cm^{-1} , se asocia a trazas de cuarzo disuelto [95].

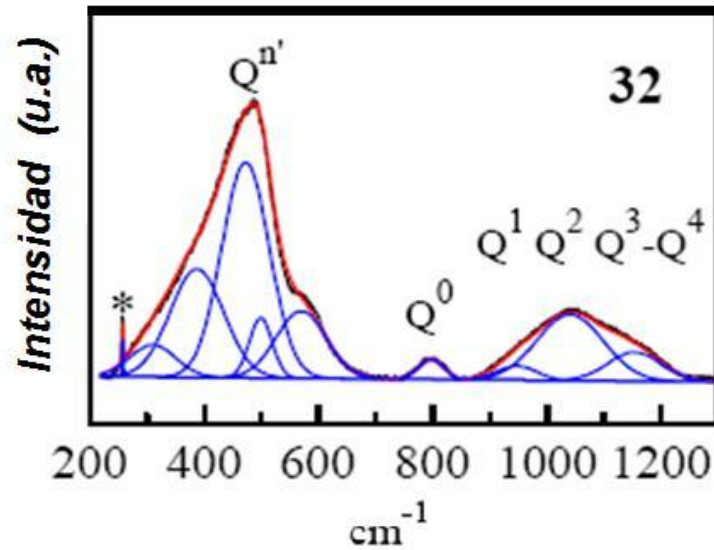


Figura 1.25. Espectro de Raman con extracción de componentes espectrales Q^n , mediante deconvolución de las señales dentro del espectro, de una porcelana moderna de pasta de dura [87].

1.8.5. Variación del IP de sílice vítrea en función de la molienda.

La definición de IP, puede comprobarse experimentalmente en la figura 1.26 en la que la sílice vítrea, la cual debe poseer un grado de polimerización mucho mayor que el del vidrio, posee las bandas más intensas en la región a 100-800 cm^{-1} , mientras que el vidrio más despolimerizado, debido a la variada composición química y la cantidad de elementos modificadores, presenta las bandas más intensas en la región de 800-1200 cm^{-1} [96].

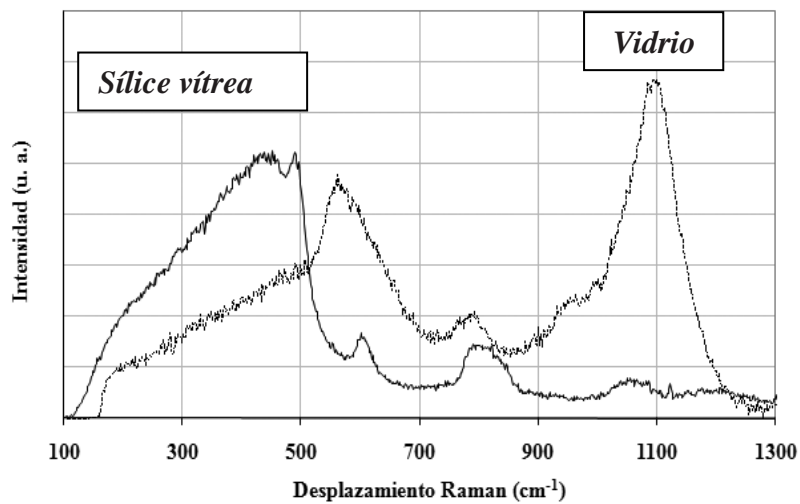


Figura 1.26. Espectros Raman de la sílice vítrea (línea continua) y del vidrio (línea discontinua) [96].

En la Figura 1.27, puede observarse la despolimerización de la sílice vítrea molida a diferentes tamaños. Las bandas más intensas se desplazan a menores frecuencias a la vez que se van ensanchando. Así, para la sílice vítrea la banda situada a 1080 cm^{-1} , se desplaza a 1080 , 1049 , 1033 y 1031 cm^{-1} , para los tamaños de 100 , 50 , 30 y $10\mu\text{m}$ respectivamente. Ocurre lo mismo con la banda situada a 797 cm^{-1} , si bien en este caso el desplazamiento es menor, siendo ahora las posiciones las de 796 , 791 , 789 y 788 cm^{-1} , respectivamente para los tamaños indicados [96].

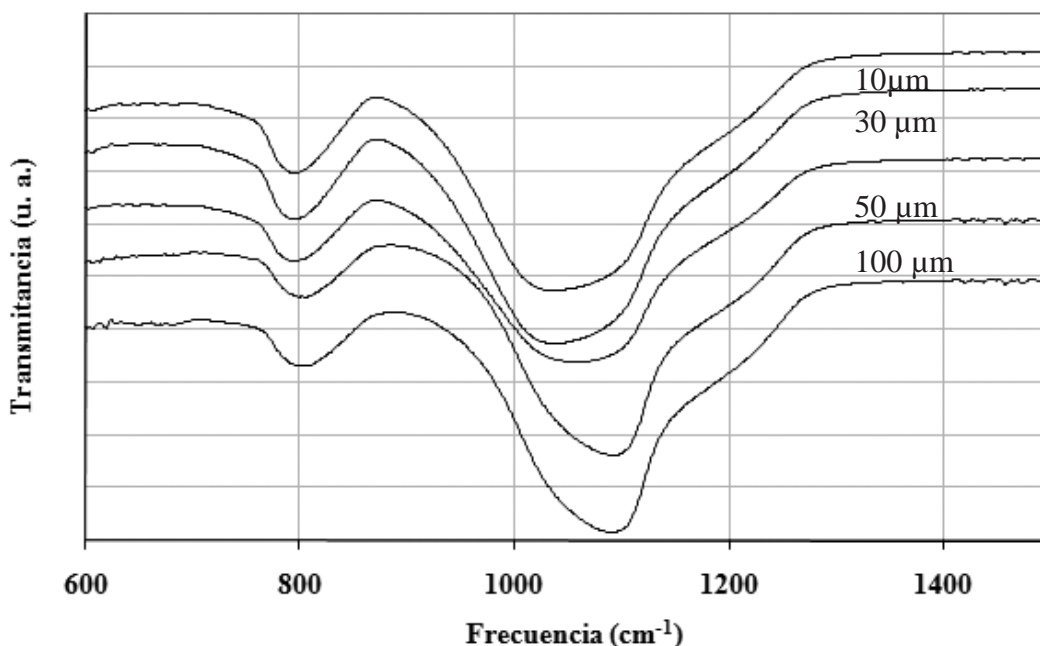


Figura 1.27. Espectros IR/ATR de la sílice vítrea molida a diferentes tamaños de partícula.

Los resultados en la literatura, en una primera aproximación, se define el grado de polimerización como la variación de la posición de las bandas debidas a las vibraciones de tensión asimétrica T-O (donde T, es el catión modificador de la red), respecto a las de tensión simétrica de los enlaces Si-O-Si, ya que como se ha visto, estas bandas se desplazan conforme al grado de polimerización.

En este trabajo de investigación, se realiza un estudio químico estructural del proceso de vitrificación en cerámicas triaxiales, por una amplia gama de análisis químicos, físicos y microestructurales, centrándose en una mejor comprensión de las relaciones complejas entre las características microestructurales existentes, que permitan pronosticar y seleccionar los parámetros de procesamiento, que conduzcan al desarrollo de la optimización de los procesos de fabricación y en mejoras de las propiedades físico-químicas de una cerámica triaxial.

Capítulo II
Desarrollo experimental

2.1. Introducción.

En este capítulo se describen los materiales, los métodos y procedimientos utilizados para demostrar las proposiciones enunciadas, del estudio químico estructural del proceso de vitrificación en cerámicas triaxiales. La labor inicia con un análisis de las principales variables involucradas en el proceso de vitrificación, donde se pone de manifiesto que, la composición, temperatura y tiempo de quemado, son las variables más importantes en la obtención de cerámica triaxiales. La preparación de las muestras porcelánicas experimentales, fue mediante colada de barbótimas, método convencional de fabricación de materiales cerámicos. Asimismo, se resalta la importancia del uso de técnicas adicionales de caracterización en materiales, como son: las técnicas espectroscópicas de Raman e infrarrojo, y de microscopia electrónica de alta resolución. Técnicas que dan la originalidad a este trabajo de tesis, por el seguimiento de la despolimerización vítrea en el proceso de vitrificación y por el esclarecimiento en la formación de las fases porcelánicas como son: la fase vítrea, espinela, mullita y cristobalita.

2.2. Análisis de las variables involucradas en el proceso de vitrificación en porcelanas triaxiales.

Se parte de la hipótesis de que las propiedades deberán ser correlacionables con parámetros físicos y químicos estructurales cambiantes, con las variables de procesamiento que incluyen básicamente la composición, relación de las materias primas, la temperatura y el tiempo de quemado. El efecto de la composición, temperatura y el tiempo de quemado es notable, ya que estas variables originan los cambios en la microestructura, como son: la formación de la fase vítrea, mullita y cristobalita, así como la disolución de cuarzo, mullita y cristobalita, a determinada temperatura. Los cambios en la microestructura son directamente relacionados con las propiedades, de ahí que en este estudio se tomen como variables de salida, a la microestructura y las propiedades físicas (ver figura 2.1).

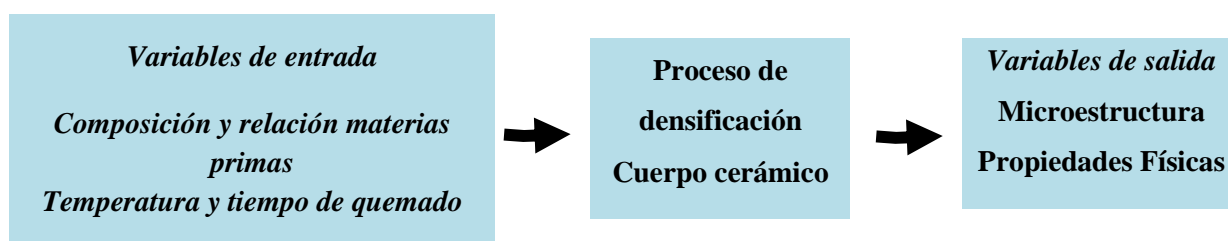


Figura 2.1. Representación esquemática de las variables de entrada y salida en el proceso de densificación propuesto.

2.3. Materias primas.

Las materias primas seleccionadas son: arcilla 1, arcilla 2, caolín, feldespato y sílice, cuya composición química y características físicas se muestran en la tabla 2.1. Estas materias primas son de grado industrial usadas en la fabricación de muebles sanitarios.

Tabla 2.1. Composición química y características físicas de las materias primas.

<i>Materia</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	<i>TiO₂</i>	<i>P.P.I</i>	<i>Área Sup. (m²/g)</i>	<i>d50 (μm)</i>
<i>Arcilla 1</i>	60.40	25.60	0.90	0.20	0.20	0.30	1.00	1.90	9.74	10.03	0.86 ±0.35
<i>Arcilla 2</i>	61.60	25.20	0.90	0.20	0.30	0.30	1.50	1.70	9.33	10.11	0.83 ±0.34
<i>Caolín</i>	45.18	38.44	0.38	0.03	0.02	0.01	0.12	1.78	13.53	10.27	0.91 ±0.39
<i>Feldespato</i>	69.80	17.37	0.37	0.40	0.01	6.21	5.39	0.01	0.20	1.01	14.5 ±0.86
<i>Sílice</i>	98.10	0.60	0.19	0.01	0.03	0.17	0.67	0.09	0.35	0.61	18.3 ±0.63

2.4. Etapas del método experimental.

El esquema general del procedimiento seguido, se muestra en la figura 2.2 y se divide en las siguientes etapas:

- *Caracterización de materias primas.*
- *Evolución térmica de fases de las materias primas.*
- *Mezclado y formulación.*
- *Conformado (colada de barbótin).*
- *Densificación cuerpo cerámico.*
- *Análisis dilatométrico y mediciones de cinética densificación.*
- *Evolución microestructural en el proceso de densificación.*
- *Seguimiento de la despolimerización de la matriz vítrea.*
- *Caracterización del cuerpo cerámico sinterizado.*
- *Influencia de la composición relativa de materias primas, tiempo y temperatura en las propiedades físicas.*

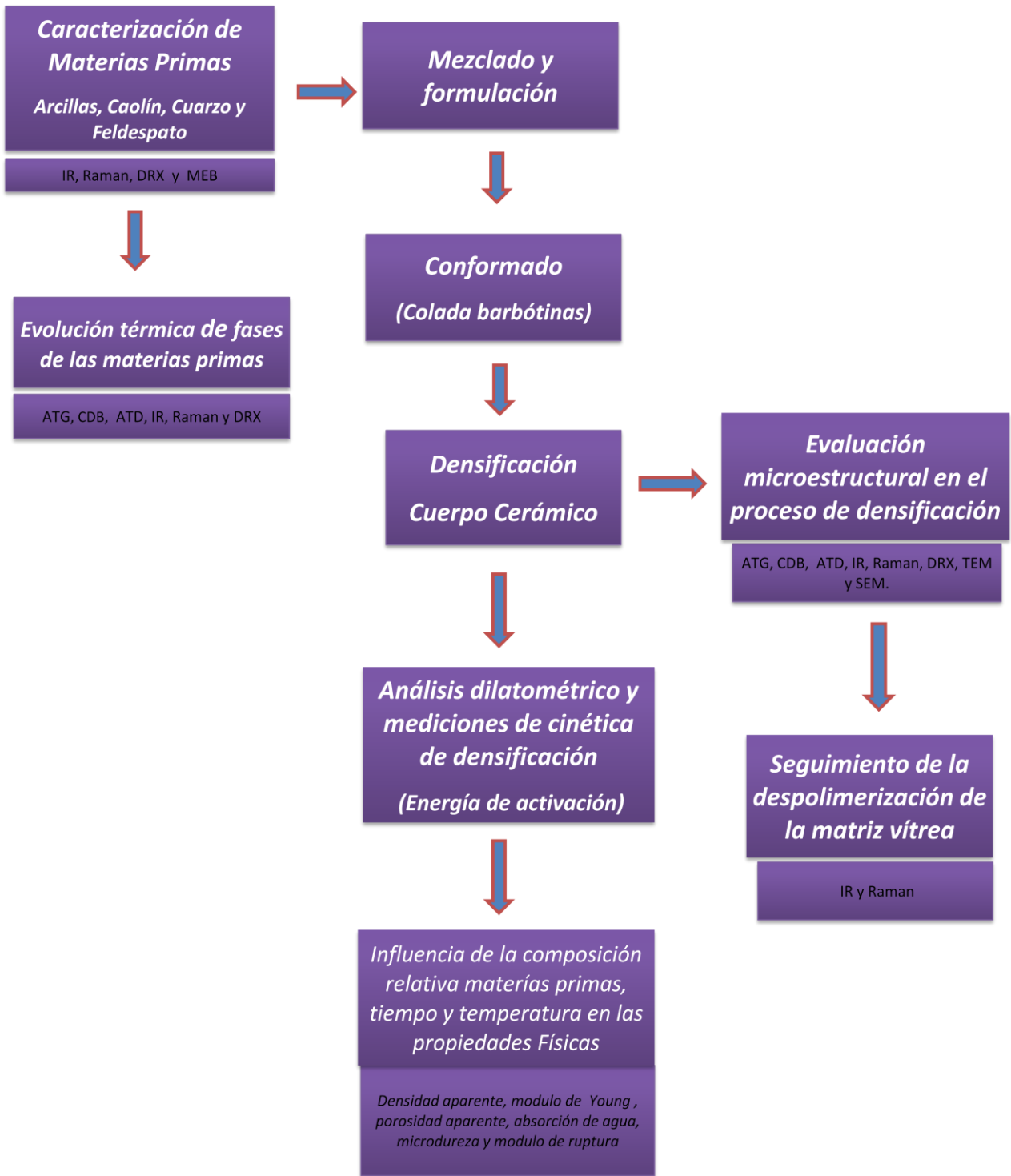


Figura 2.2. Esquema de las etapas involucradas en la estrategia experimental seguida.

2.5. Mezclado y formulación.

Para analizar el efecto de la composición porcentual, de las tres materias primas (arcilla, feldespato y cuarzo), en el laboratorio se formularon catorce mezclas diferentes mostradas en la tabla 2.2, bajo condiciones fijas similares de la industria cerámica de muebles de baño con una temperatura de quemado de 1250⁰C. Las relaciones empleadas se ubican en la zona de composición empleada en la fabricación de gres porcelánico mostrado anteriormente en la figura 1.1. La relación de las catorce muestras con respecto a la zona estudiada se muestra en el diagrama triaxial caolín, feldespato y cuarzo de la figura 2.5 y en la tabla 2.2. El análisis de estas catorce mezclas es importante para identificar la mezcla óptima y ubicar una región alrededor de ésta que maximice la calidad de los productos estudiados. A su vez, como se pueden hacer modificaciones a las concentraciones, se pueden cambiar las temperaturas de trabajo para encontrar las combinaciones más adecuadas que minimicen los costos energéticos.

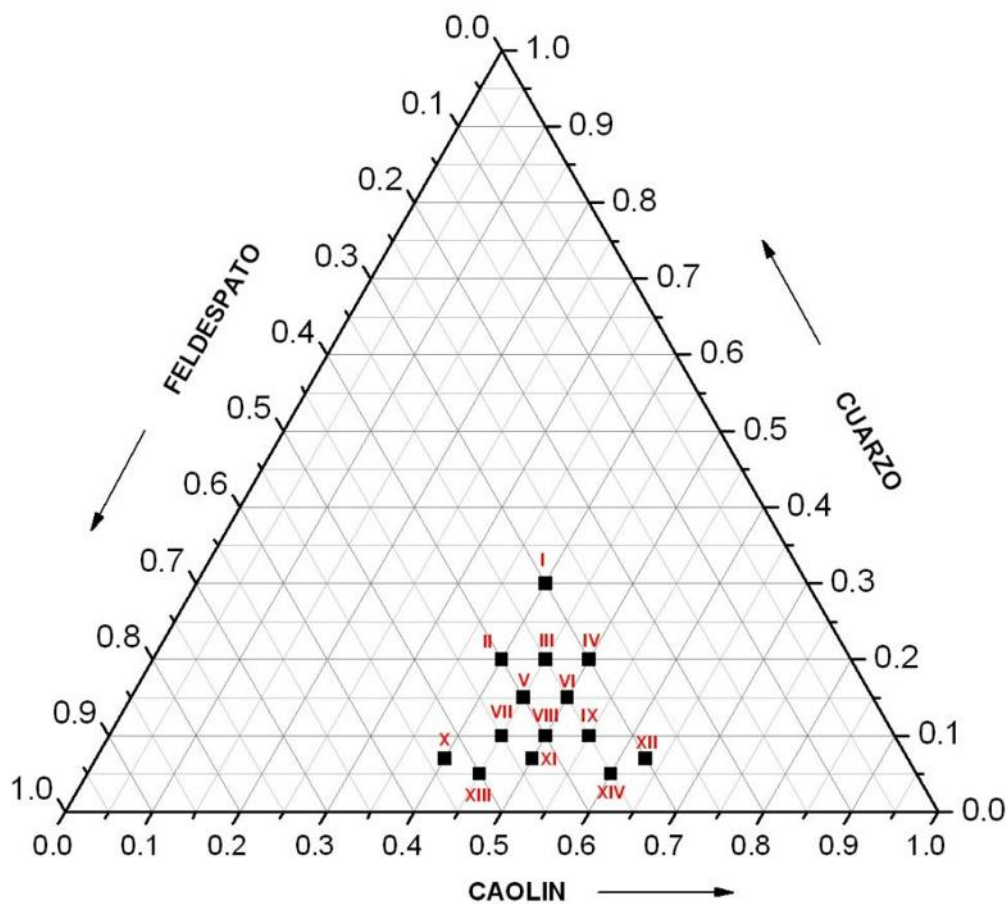


Figura 2.3. Diagrama triaxial caolín, cuarzo y feldespato de la relación experimental usada en este trabajo de investigación.

Tabla 2.2. Relación de materias primas usadas en la preparación de las mezclas experimentales.

<i>Mezcla</i>	<i>Caolín (%)</i>	<i>Feldespatos (%)</i>	<i>Cuarzo (%)</i>
<i>I</i>	40	30	30
<i>II</i>	40	40	20
<i>III</i>	45	35	20
<i>IV</i>	50	30	20
<i>V</i>	45	40	15
<i>VI</i>	50	35	15
<i>VII</i>	40	53	7
<i>VIII</i>	50	40	10
<i>IX</i>	50	43	7
<i>X</i>	63	30	7
<i>XI</i>	45	45	10
<i>XII</i>	55	35	10
<i>XIII</i>	45	50	5
<i>XIV</i>	60	35	5

La formulación de las pastas cerámicas es en vía húmeda, con condiciones fijas son similares a las empleadas en la industria cerámica de porcelanas sanitarias mediante colada por barbóquinas, con el fin de propiciar mayor homogeneidad en la mezcla, la cual es necesaria para mantener la fuerza y la integridad en los productos finales.

En el procesamiento desarrollado vía húmeda de esta investigación, consiste en formar primero la barbóquina: la cual resulta del mezclado de las arcillas con agua, en un recipiente bajo agitación mecánica, para formar una pasta cerámica de arcilla dispersada con adiciones de silicato de sodio al 0.1 %. Una vez formada la pasta arcillosa se deja envejecer por 4 horas antes de la introducción de los aplásticos (feldespatos y cuarzo), después de la adición de feldespatos y cuarzo, se permite un envejecimiento de dos horas más, para dar tiempo a los ajustes en la viscosidad, mediante la adición de silicato de sodio del 0.1 %. Finalmente la pasta cerámica formulada, tiene una relación de sólidos del 70 %, en contenido de arcilla, cuarzo y feldespatos.

2.6. Conformado.

2.6.1. Preparación de muestras de cerámicas triaxiales por colada de barbótin.

Las muestras utilizadas se obtuvieron por colada de barbótin, el cual es un método de conformado de polvos, basado en dar forma a componentes cerámicos, utilizada por mucho tiempo en la industria cerámica tradicional en la fabricación de vajillas y muebles sanitarios. La colada de barbótin es un proceso de filtración, en donde la suspensión de polvos generalmente es base acuosa, se vierte en un molde de yeso, el cuál por su porosidad crea fuerzas capilares y retira el líquido de la suspensión. Cuando el líquido es sustraído por el molde de yeso, las partículas de polvos se consolidan tomando la forma del molde, cuando el grosor del cuerpo es obtenido, el exceso de suspensión se retira (ver figura 2.4).

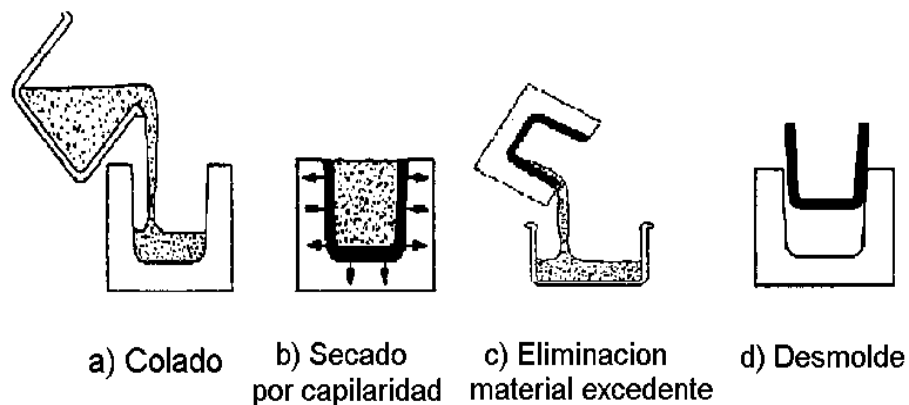


Figura 2.4. Etapas del método de conformado de polvos por colada de barbótin.

2.6.2. Dimensiones de muestras de cerámicas triaxiales por colada de barbótin.

Una vez formada la pasta se procede a colar sobre moldes de yeso. Las dimensiones internas para la elaboración de los moldes de yeso, en la preparación de los cuerpos en verde de forma rectangular, se establecieron en $12 \times 2.5 \times 1 \text{ cm}^3$ (ver figura 2.5), para tener un mayor margen en las dimensiones establecidas, según la norma ASTM [102], para la medición de propiedades de flexión en materiales cerámicos blancos, designación: C: C674-88. Dicha norma indica que para el modulo de ruptura los especímenes deben tener una longitud mayor de 11.4 cm, ancho de 0.254 cm y un espesor de 0.63 cm. Es importante señalar que para cada mezcla seleccionada se prepararon 5 replicas, las cuales se elaboraron bajo las mismas condiciones:



Figura 2.5. Ilustración del molde de yeso utilizado en la obtención de probetas en verde de las mezclas establecidas.

2.6.3. Influencia del tiempo y temperatura en las propiedades físicas.

Para encontrar las combinaciones más adecuadas que minimicen los costos energéticos y optimicen las propiedades, aunado a las modificaciones de las concentraciones, se establecen cambios en las temperaturas y tiempos de quemado. Al establecer la relación óptima de densidad y modulo de Young (parámetros que caracterizan el comportamiento de un material cerámico), de las catorce muestras a 1250⁰C, por treinta minutos, se procedió a hacer el estudio del las otras dos variables involucradas en este estudio que son la temperatura y el tiempo. La temperatura y tiempos de maduración establecidos de los cuerpos cerámicos, se muestran en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Temperatura y tiempo de maduración establecidos para la evaluación del tiempo y temperatura de quemado en la densificación de cuerpos cerámicos blancos.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tiempo (minutos)</i>			
<i>1000</i>	<i>0</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>120</i>
<i>1050</i>	<i>0</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>120</i>
<i>1100</i>	<i>0</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>120</i>
<i>1150</i>	<i>0</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>120</i>
<i>1200</i>	<i>0</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>120</i>
<i>1250</i>	<i>0</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>120</i>
<i>1300</i>	<i>0</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>120</i>

2.7. Métodos de caracterización estructural y microestructural.

La caracterización estructural y microestructural de las materias primas y del producto final, se realizó mediante: análisis espectroscópicos, de difracción de rayos X, de microscopía electrónica y de calorimetría.

2.7.1. Análisis Espectroscópico.

2.7.1.1. Espectroscopía infrarroja (IR) con transformada de Fourier.

La espectroscopia infrarroja está basada en la interacción de luz la infrarroja con la materia y permite la identificación de los enlaces químicos presentes. Cuando la radiación infrarroja penetra en un material, puede ser absorbida por éste y estimular la vibración de los enlaces químicos presentes en el material. Las diferentes combinaciones de masas atómicas y energías de enlace constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias, así además los diferentes movimientos vibracionales del átomo en la misma molécula producen absorción característica a diferentes números de onda. Existe una correlación entre la frecuencia a la que una molécula absorbe radiación infrarroja y su estructura. Esta correlación permite identificar la estructura de moléculas desconocidas a partir de su espectro de infrarrojo, por lo que la espectroscopía infrarroja es una herramienta útil de análisis químico estructural.

La caracterización de las muestras en polvos de las materias primas, se hizo mediante la técnica Reflexión Total Atenuada ATR (con un cristal de ZnSe), utilizando un espectrómetro: TENSOR™ 37 serie FT-IR (Ópticas de Bruker Inc.), con una resolución de 2 cm^{-1} y un barrido acumulativo de 64 veces. La extracción de los picos y áreas de las bandas de los espectros analizados, fue mediante el programa PeakFit v4.00 (AISN software INC).

2.7.1.2. Espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman está basada en el fenómeno de dispersión inelástica. En esta técnica, se usa una fuente monocromática de radiación, para producir dispersión elástica e inelástica en una muestra. La radiación incidente interactúa con la materia y polariza los orbitales de las moléculas o átomos de la muestra. Esta radiación crea un nuevo estado llamado estado virtual. Como este nivel de energía no es un estado estable, se re-emite un fotón rápidamente.

En este proceso se presentan dos tipos de dispersión, dispersión elástica conocida como dispersión Rayleigh y dispersión inelástica conocida como dispersión Raman. El proceso más probable es la dispersión Rayleigh y no cambia la energía de la radiación re-emitida. Una pequeña parte de la radiación re-emitida es a diferente energía debido a la dispersión inelástica, dicha radiación es conocida como dispersión Raman. En este caso, el proceso de dispersión induce movimiento molecular y consecuentemente, se puede presentar un intercambio de energía de fotón a molécula o átomo y viceversa.

Con la espectroscopía Raman e infrarroja con transformadas de Fourier, es posible analizar materiales orgánicos e inorgánicos, verificar reacciones químicas así como su progresión. Las espectroscopias Raman e infrarroja son técnicas complementarias que permiten estudiar las frecuencias vibracionales de una molécula. Por otra parte, es difícil técnicamente obtener espectros IR por debajo de 100 cm^{-1} y de moléculas simétricas (ya que no presentan absorción en la región del infrarrojo). En Raman, la frecuencia ν_0 no está relacionada con la diferencia de niveles y de hecho, generalmente cae en el visible o ultravioleta cercano.

La caracterización de las muestras en polvos de las materias primas, se realizó mediante un espectrómetro LabRam Analytical Raman Microscope, con Laser de He-Ne 633 nm (HORIBA Jobin Yvon) y con un espectrómetro Dilor Lamram 2 de alta resolución a 30mW con un láser de Ar a 514.5 nm (Lila, Francia). Con tiempos de integración de 60 segundos. La extracción, deconvolución y áreas de las bandas de los espectros analizados, fue mediante el programa PeakFit v4.00 (AISN software INC).

2.7.2. Difracción de Rayos X (DRX).

La difracción de Rayos X se viene usando desde 1912, como una técnica analítica para identificar, no solo cualitativamente, sino también cuantitativamente, los compuestos cristalinos constituyentes de una sustancia. Cada sustancia cristalina produce un difractograma único. Existe una relación entre las intensidades de las líneas de difracción de cada sustancia y su cantidad en la muestra, por lo que también puede emplearse para el análisis cuantitativo. La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando rayos X inciden en la estructura de una muestra.

El estudio de la composición mineralógica y estructural se realizó por la técnica de difracción de Rayos X, la cual también se utilizó para analizar los cambios estructurales producidos en los nuevos materiales obtenidos. utilizando un difractómetro de rayos X, SIEMENS D5000 con radiación Cu K α de 1.54056, operado a 20 KV y con un barrido en un rango de 5 a 80° mediante el método de polvos, una velocidad de barrido de 2 grados/minuto. La extracción de los planos analizados, fue mediante los programas Match 1.5 (CRYSTAL IMPACT software INC) y FullProf Suite 2000 (software JPR-JRC).

2.7.2.1. Estimación del grado de cristalinidad

En la mayoría de los sólidos, las grandes fuerzas de atracción o cohesión que existen entre las moléculas o átomos que lo componen, hacen que éstas se distribuyan regular y simétricamente en el espacio. El grado de cristalinidad de un material es determinado por el análisis de la intensidad de la radiación de rayos X dispersada por la muestra, mediante el índice de cristalinidad propuesto por Hinkley, que compara la intensidad de los picos difractados de mayor intensidad [23]. A mayor relación en la intensidad de los picos, mayor es el grado de cristalinidad.

El índice de cristalinidad del cuarzo se obtiene de la relación de áreas o altura de las bandas de absorción de flexión entre las de alargamiento a 780 y 1086 cm⁻¹, respectivamente de los tetraedros de silicio

2.7.3. Microscopía electrónica.

2.7.3.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Sin duda alguna, una de las etapas más importantes de la caracterización de materiales es el examen microscópico, de una probeta adecuadamente preparada, empleando aumentos que, con el microscopio electrónico de barrido, oscilan entre 100 y 100,000 x, aproximadamente. Tales estudios permiten definir características microestructurales, con toda claridad. Se puede conocer el tamaño, forma y distribución de las fases, impurezas que pueden modificar las propiedades mecánicas y el comportamiento general del material cerámico. Cuando el examen microscópico ha permitido la determinación de estas y otras características constitucionales, es posible predecir con gran seguridad el comportamiento del material cerámico para cuando se le utilice para un fin específico.

Se utilizaron en la caracterización por MEB, dos microscopios un JEOL JSM-6400 y un JEOL JSM-5910LV. Por la naturaleza no conductora de las muestras, estas se recubren con una capa delgada de Cu, para así permitir la conductividad en su superficie.

2.7.3.2. Microscopia electrónica de Transmisión (MET).

El microscopio electrónico de transmisión es un instrumento científico, que utiliza electrones en lugar de luz, para examinar objetos a altas resoluciones. Fueron desarrollados en la década de 1930 cuando los científicos se dieron cuenta de que los electrones se pueden utilizar en lugar de la luz para "ampliar" los objetos o especímenes en estudio. El MET proporciona un medio para ir más allá de los límites de la ampliación y la resolución de los microscopios de barrido, permitiendo la ampliación de hasta de más de 100.000 X y resoluciones en el rango nanométrico.

Las muestras en polvo analizadas, se preparan mediante la dispersión, de los polvos en isopropanol dentro de un baño ultrasónico. Las muestras de secciones finas de 0.1 μm , para el análisis de microscopía de transmisión fueron preparadas, mediante técnicas estándar de pulido. El microscopio utilizado es un Philips TECNAI 20 Super Twin, con una aceleración de voltaje de 200 Kv.

- a) *Preparación de muestras de materiales en polvo*, en la preparación de este tipo de muestras sólo hay que diluir una cantidad muy pequeña de muestra en un disolvente orgánico que no la afecte, habitualmente dicloroetano, acetona, alcohol etílico o isopropílico. También se puede utilizar agua si no hay alternativa. A continuación se busca la máxima dispersión sumergiendo la solución en un baño de ultrasonidos y, al cabo de un tiempo, ya se puede depositar una gota, sobre una rejilla filmada con carbono para ser observada directamente una vez que se haya secado.

- b) *Preparación de muestras compactas*, para este tipo de muestras se sigue un proceso de adelgazamiento en el que es necesaria la utilización de varios aparatos. En primer lugar el usuario ha de aportar una muestra que no supere las 200 μm . de grosor. A continuación, el primer paso es cortar un disco de 3 mm. de diámetro, con el disco de corte por ultrasonido, pues este es el tamaño de la muestra que se puede introducir en el TEM. El siguiente paso es excavar el disco por ambas caras hasta obtener una zona central de unas 20 μm . Una vez conseguido, se introduce este disco en el adelgazador por iones, para que sea atacado por

ambos lados con sendos haces de iones de argón hasta que estos realizan un pequeño orificio central, alrededor del cual queda una zona suficientemente delgada.

- c) El análisis de imágenes, fue mediante el programas Sigma Scan 5.0 (Systat software INC) y Digital Micrograph TM 3.7.0. (Gatan MSoftware Team).

2.8. Métodos de análisis térmico.

2.8.1. Análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (ADT) y de Calorimetría diferencial de barrido (CDB),

El análisis térmico es, por definición, la medida de los cambios físicos o químicos que ocurren en una sustancia en función de la temperatura mientras la muestra se calienta con un programa de temperaturas controlado. El análisis térmico gravimétrico (ATG), se basa en la medida de la variación de la masa, de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios, da información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. El ATG, puede utilizarse conjuntamente con otras técnicas, como por ejemplo análisis Térmico Diferencial (ATD) o calorimetría diferencial de barrido (CDB), ya que permiten obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de una muestra.

En un análisis de ATD, se somete la muestra y un material de referencia, que es inerte desde el punto de vista térmico, físico y químico, a una variación de temperatura. El ATD, mide la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia, en función del tiempo (a temperatura constante) o de la temperatura alcanzada en cada momento.

Estas medidas se pueden realizar en condiciones ambientales o bajo una atmósfera controlada. En principio, se trata de una técnica cualitativa que permite detectar si se dan procesos endotérmicos o exotérmicos en nuestra muestra, e indica la temperatura a la cual tienen lugar estos cambios energéticos. Con un adecuado calibrado del equipamiento es posible convertir el ATD en una técnica semicuantitativa para poder obtener información sobre la cantidad de calor involucrado en los procesos.

La calorimetría de barrido diferencial, es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis CDB, es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de la muestra, aumente linealmente como función del tiempo.

El análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido, de las materias primas y de las fases presentes durante su evolución térmica, se llevó a cabo con un equipo calorimétrico Modelo Q600 (TA Instruments, New Castle, DE). Para el análisis se corren las muestras de aproximadamente 10 mg, en un crisol de alúmina a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en un rango de 25 a 1300°C y con un flujo de nitrógeno de 100 cm³/min.

Nota:

Al obtener las transiciones de fase de las materias primas en función de la temperatura de quemado por el análisis térmico, se analiza cada transformación de fase a la temperatura presentada, por los métodos de caracterización, de espectroscopía infrarroja, de espectroscopía Raman, de difracción de rayos X y de microscopía electrónica, utilizando el mismo procedimiento discutido anteriormente. Las muestras para el análisis de transición de fases de las materias primas, se preparan de la siguiente manera: cada muestra se calcinan en una mufla a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera de aire y un período de permanencia de 30 minutos a la temperatura seleccionada.

2.8.2. Análisis dilatométrico del proceso de sinterización.

Los cambios dimensionales durante el sinterizado se pueden medir de manera directa desde el cuerpo en verde y después de ser sinterizado. Una técnica que proporciona la variación de la dimensión lineal versus la temperatura, en una muestra *in-situ* es la dilatometría (*TD*). Esta técnica trabaja sin la aplicación de cargas, mediante un programa de velocidad de calentamiento y bajo una atmósfera controlada. En esta investigación, el equipo utilizado es un THETA Dilatronic Modelo 3230, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en un rango de temperatura de 25 a 1300°C. La ecuación que proporciona el porcentaje de encogimiento medido es la siguiente:

$$\% E = \left(\frac{L_f - L_i}{L_i} \right) \times 100\% \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

Donde:

L_f , es el encogimiento final y

L_i , es el inicial.

2.8.3. Obtención de la cinética de sinterización.

En general, la ecuación para la velocidad de sinterización puede ser separada en variables dependientes de temperatura, tamaño de grano y densidad, y se expresa de la siguiente manera:

$$\rho' = \frac{d\rho}{dt} = A e^{\frac{-Q}{RT}} \frac{f(\rho)}{d^n} \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

$$A = \frac{C\gamma V^{2/3}}{R} \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

Donde:

$\rho' = d\rho / dt$, es la velocidad de densificación,

d , es el tamaño de grano,

γ , la energía superficial,

V , el volumen molar,

R , la constante de los gases,

T , la temperatura absoluta,

Q , la energía de activación,

$f(\rho)$, es una función de densidad,

C , es una constante y

A , es el parámetro cinético dependiente de d , T y ρ .

n , es el tamaño de grano.

El orden del tamaño de grano depende si la velocidad de densificación es controlada por difusión de la red ($n = 3$) o por difusión de los límites de grano ($n = 4$) [98]. La complicación en la determinación de Q , está en el hecho de que velocidad de densificación no cambia solamente con la temperatura, sin embargo se puede establecer una función $f(\rho)$ de densidad, con relación al crecimiento del tamaño de grano d^n ecuación (2.2). Cálculos aproximados de Q son posibles de obtener si ρ y d permanecen constantes. Young y Cutler [99] no consideran la importancia de $f(\rho)$ cuando realizaron los análisis de sus datos cinéticos, lo hacen asumiendo la complicación del crecimiento de grano, pero estableciendo que este puede ser tomado como una constante, ya que al realizar sus cálculos mediante la ecuación 2.5, no encontraron diferencias a diferentes velocidades de calentamiento. Siguiendo esta aproximación la velocidad de densificación se puede escribir de la siguiente manera, en función de la velocidad de calentamiento,

$$\rho' = \frac{d\rho}{dt} = \frac{d\rho}{dT} T' \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

Donde:

T' , es la velocidad de calentamiento.

Sustituyendo la ecuación 2.3, en la ecuación 2.1 y aplicando logaritmos obtenemos la ecuación 2.5.

$$\ln\left(TT' \frac{d\rho}{dT}\right) = -\frac{Q}{RT} + \ln[f(\rho)] + \ln A - n \ln d \quad (\text{Ecuación 2.5})$$

Al graficar $\ln\left(TT' \frac{d\rho}{dT}\right)$ versus $1/T$ se obtienen los valores de Q de los datos, tomando en cuenta que para varias velocidades de calentamiento ρ y d permanecen constantes [98]. Otra aproximación derivada de la ecuación anterior se puede establecer mediante el grafico del $\ln\left(\frac{d\rho}{dt}\right)$ versus $1/T$ [79].

La energía de activación para la densificación del cuerpo cerámico triaxial se calcula de la siguiente forma: se corren las muestras a diferentes velocidades de calentamiento, con el fin de obtener diferentes puntos de densificación, que son conectados por la construcción de líneas de isodensidad,

las cuales por medio de sus pendientes dan los valores de la energía de activación Q , a cada punto de densificación [79,99].

Los cambios de densidad con respecto al tiempo y temperatura se obtienen asumiendo un encogimiento isotrópico [79], y se derivan de la relación siguiente:

$$\rho = \left(\frac{L_f}{L_{(t)}} \right)^3 \rho_t \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

Donde:

L_f , es el encogimiento final,

$L_{(t)}$, es el encogimiento al tiempo t y

ρ_t , es la densidad final.

La densidad final del cuerpo cerámico es calculada por el método de Arquímedes (bajo la Norma de ASTM Designation: C373-88) [100], el cual se explica con mayor detalle en el apartado siguiente de medición de propiedades físicas.

2.9. Medición de propiedades físicas.

2.9.1. Absorción de agua, densidad aparente y porosidad aparente.

Las propiedades físicas de absorción de agua, densidad aparente y porosidad aparente se midieron por el método de Arquímedes de acuerdo a la norma ASTM, designación: C 373-88, para cuerpos cerámicos blancos [100]. Para llevar a cabo esta medición, se utilizó una balanza con una precisión de 0.001 gramos, una mufla y una canastilla de alambre para sostener la muestra debajo del agua al hacer la medición de la masa suspendida. El procedimiento es el siguiente:

1. Secado de las muestras a 150°C para obtener una masa constante, sin presencia de humedad (*Masa Seca "D"*).
2. Se sumerge la muestra en agua destilada a temperatura de ebullición por 5 horas y posteriormente se deja en agua por 24 horas.
3. Después de la impregnación de la muestra, se pesa, para obtener su masa sumergida en agua (*Masa "S"*).

4. Para obtener la *Masa Saturada "M"* se elimina el exceso de humedad de la superficie y se pesa.

Con los datos anteriores, se procedió a los cálculos correspondientes, tomando la densidad del agua como referencia. Utilizando las siguientes ecuaciones:

Volumen (cm³):

$$V = M/S \quad (\text{Ecuación 2.7})$$

% Porosidad Aparente:

$$P = \left(\frac{M - D}{V} \right) X 100 \quad (\text{Ecuación 2.8})$$

% Absorción de Agua:

$$A = \left(\frac{M - D}{D} \right) X 100 \quad (\text{Ecuación 2.9})$$

Densidad Aparente (gr/cm³):

$$B = \left(\frac{D}{V} \right) \quad (\text{Ecuación 2.10})$$

2.9.2. Módulo de elasticidad.

La evaluación del módulo de elasticidad fue mediante la técnica de excitación por impulsos, método no destructivo que utiliza el sistema denominado GrindoSonic (J. W. Lemmens, Inc., St. Louis, Mo.), de acuerdo a la Norma ASTM, bajo la designación: C 1259-98 [101]. El equipo utiliza los principios de excitación de impulsos para analizar las vibraciones que transitan sobre la muestra después de un impacto mecánico. La frecuencia de esta vibración depende de la masa del objeto, rigidez, forma, dimensión y modulo de elasticidad.

2.9.3. Módulo de ruptura.

En los materiales cerámicos no se puede efectuar con facilidad el ensayo de tensión debido a la presencia de defectos de superficie. La resistencia mecánica de los materiales cerámicos se puede determinar utilizando el ensayo de flexión mostrado en la figura 2.6. En el presente trabajo de investigación el módulo de ruptura se determinó de acuerdo con la norma ASTM C 674 – 88 [102].

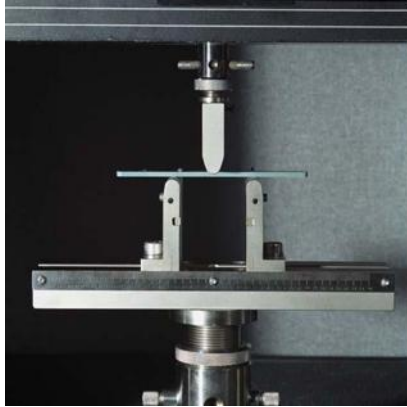


Figura 2.6. Ensayo de módulo de flexión en tres puntos.

Al aplicar la carga en tres puntos causando flexión, actúa una fuerza que provoca tensión sobre la superficie, opuesta al punto medio de la probeta. La fractura iniciará en este sitio, el módulo de ruptura describe la resistencia del material y se describe mediante la siguiente ecuación:

$$M = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (\text{Ecuación 2.11})$$

Donde:

M, es el Módulo de ruptura (MPa),

P, es la carga a la fractura (N),

L, es la distancia entre soportes (mm),

b, es el ancho de la probeta (mm) y

d, es la altura de la probeta (mm).

2.9.4. Ensayo de Dureza Vickers.

En general, la dureza implica una resistencia a la deformación y para los materiales en general esta propiedad representa su resistencia a la deformación plástica. Existen diferentes métodos para determinarla, entre los que se encuentra el ensayo de dureza Vickers. La dureza Vickers emplea un indentador de diamante con forma de pirámide y base cuadrada cuyo ángulo entre las caras opuestas

es de 136° , como se muestra en la figura 2.7. Este ángulo fue seleccionado debido a que se aproxima a la proporción más deseable del diámetro de indentación.

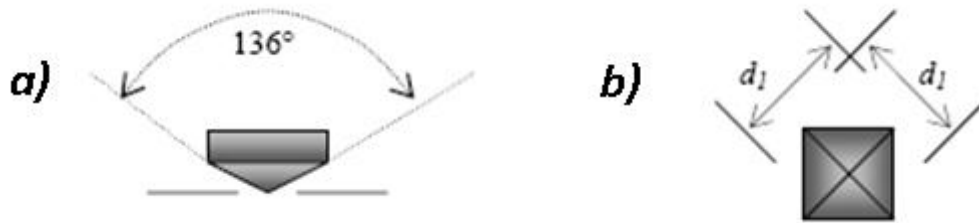


Figura 2.7. Configuración del penetrador de diamante para el ensayo de dureza Vickers. (a) Vista lateral del indentador que revela el ángulo de penetración de 136° y (b) Vista frontal del indentador, mostrando la forma piramidal.

El número de dureza Vickers está definido como la carga aplicada dividida entre el área de indentación. En la práctica, esta área se calcula a partir de la medición bajo el microscopio, de las longitudes diagonales de la impresión (huella del indentador). El número de dureza Vickers se calcula por la aplicación de la ecuación 2.12 y de acuerdo con la norma ASTM designación: C 1327-99 [103].

$$H_v = \frac{1.854P}{L^2} \quad (\text{Ecuación 2.12})$$

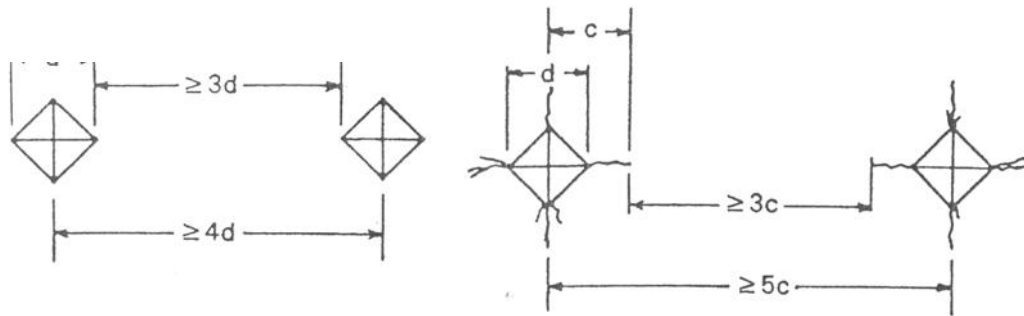
Donde:

P , es la carga aplicada (kg) y

L , es la longitud de las diagonales promedio (mm).

El ensayo de dureza Vickers es ampliamente utilizado para trabajos de investigación, debido a que proporciona una escala continua de dureza para una carga determinada. Las huellas dejadas por el indentador son similares geométricamente, sin importar su tamaño, de donde se deduce que la dureza debe ser independiente de la carga. El procedimiento para medir la dureza Vickers, requiere preparar la superficie de la muestra, puliéndola hasta lograr un acabado tipo espejo. Previamente, las caras de apoyo y de medición deben ser sometidas a un proceso de rectificado, con el objeto de que sean paralelas, a fin de reducir posibles errores durante la medición.

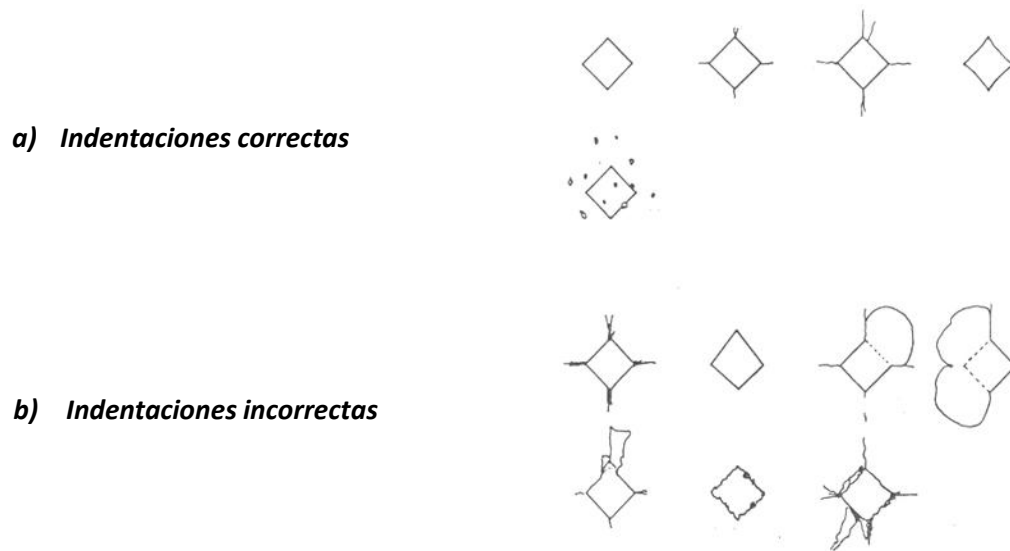
De acuerdo a la norma ASTM C 1327-99 para determinar la Dureza Vickers en porcelanas, las indentaciones deben ser distribuidas aleatoriamente en la superficie de la muestra, de tal manera que la separación entre ellas no debe ser menor a 3 veces la longitud de la diagonal, en caso de no haber grieta en los vértices de la indentación, en el caso contrario la separación mínima entre indentaciones debe ser mayor o igual a 3 veces tal como se indica en la figura 2.8.



Donde: d = longitud de la diagonal,
 c = longitud de la diagonal y de la grieta

Figura 2.8. Espacio permitido entre indentaciones para calcular la dureza Vickers..

Durante el ensayo de dureza Vickers las indentaciones presentan defectos en la morfología, por lo que solo deben ser seleccionadas solo las marcas aceptables como se indica en la figura figura 2.9.



a) Indentaciones correctas

b) Indentaciones incorrectas

Figura 2.9. Morfología de las indentaciones.

2.10. Caracterización de los cuerpos cerámicos densificados para el seguimiento de la despolimerización de la matriz vítrea.

2.10.1. Seguimiento de la despolimerización de la matriz vítrea por análisis microscópico.

Las probetas para el análisis por microscopía electrónica de barrido fueron preparadas de acuerdo al siguiente procedimiento: a) encapsulamiento de la muestras en resina epóxica para facilitar su manejo, b) desbaste burdo empleando lijas de carburo de silicio, partiendo del grado 120 a 2000 GRIT, progresivamente, c). pulido fino con paños (Microcloth) de 3 μm y 1 μm , utilizando como abrasivo pasta de diamante con las mismas granulometrías, obteniendo finalmente una superficie tipo espejo. En esta condición, las probetas se atacaron con ácido fluorhídrico al 10% por un tiempo de 60 a 100 segundos, con el objetivo de revelar la microestructura.

Por la naturaleza no conductora de las muestras, éstas se recubren con una capa delgada de Cu para así permitir la conductividad en su superficie. Las muestras de secciones finas de 0.1 μm para el análisis de microscopía de transmisión fueron preparadas, mediante técnicas estándar de pulido, utilizando el mismo procedimiento del apartado 2.2.

2.10.2. Seguimiento de la despolimerización de la matriz vítrea por análisis Espectroscópico.

Los espectros infrarrojos se realizaron mediante el método de Reflexión Total Atenuada (RTA) con el fin de que la radiación infrarroja penetrase solamente en la superficie de las partículas. Estos espectros de RTA se obtuvieron en el intervalo 1500-650 cm^{-1} , utilizando una resolución de 1 cm^{-1} . Se realizaron 64 barridos para cada muestra a los cuales se les restó el espectro del fondo en todos los casos.

Los espectros Raman se realizaron sobre las muestras observadas con un microscopio óptico de 50 aumentos. Se realizaron 5 espectros Raman por cada muestra. El intervalo analizado fue el de 1500 – 100 cm^{-1} . La extracción de los picos y áreas de las bandas de los espectros analizados, fue mediante el programa PeakFit v4.00 (AISN software INC).

El seguimiento de la despolimerización de la matriz vítrea, se siguió mediante el índice de polimerización (IP), que es la relación de bandas de vibraciones de flexión y de estiramiento simétrico del enlace de Si-O en la red de SiO_4^{4-} . Colombari entre muchos otros investigadores [87-90,95], indican que en los espectros se pueden diferenciar dos zonas espectrales, cada una correspondiente a diversos modos de vibración. Estas dos zonas corresponden a las vibraciones de $400 - 800 \text{ cm}^{-1}$ y $800-1200 \text{ cm}^{-1}$, siendo la primera originada por vibraciones de polimerización de la red vítrea, mientras que la segunda es atribuida a grupos estructurales Q^n , en donde Q indica el tetraedro SiO_4^{4-} y n indica el número de oxígenos puente existentes.

En la región del infrarrojo, la banda principal alrededor $1070 - 1030 \text{ cm}^{-1}$ es atribuida a vibraciones de estiramiento asimétricas, de los enlaces de Si-O en la red de sílice, la banda alrededor de 940 cm^{-1} es atribuida a las vibraciones de estiramiento simétricas del enlace de Si-O en la red de SiO_4^{4-} , mientras que la banda a $750-790 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a las vibraciones de flexión de los enlaces de Si-O-Al o Si-O-Si [96,97]. Los índices de grado de polimerización (IP) de la fase vítrea de los cuerpos porcelánicos, se calcularon mediante espectroscopía infrarroja a partir de la relación de área de las bandas absorción a 798 y 1070 cm^{-1} , que son asignadas al grado de polimerización y grupos estructurales del tetraedro de sílice SiO_4 . En espectroscopía Raman los índices, se obtuvieron de la relación de las bandas a 616 y 990 cm^{-1} , que también son asignadas al grado de polimerización y grupos estructurales de la matriz vítrea porcelánica.

Capítulo III
Resultados y discusión

3.1. Introducción.

En este capítulo se presentan, analizan y discuten los resultados de la investigación del estudio químico estructural del proceso de vitrificación en porcelanas triaxiales. En primera instancia se presenta la caracterización estructural y microestructural de las materias primas, seguido por el análisis térmico de las materias primas y del cuerpo porcelánico. El tercer y cuarto apartado consisten en los resultados del análisis dilatométrico y de la cinética de sinterización del cuerpo cerámico. El efecto de la composición, temperatura y tiempo de quemado en las propiedades físicas evaluadas se presenta en quinto lugar y finalmente la caracterización de los cuerpos cerámicos densificados y el seguimiento de la despolimerización de la matriz vítrea, se presentan y discuten en los últimos incisos.

3.2. Caracterización estructural y microestructural de materia primas.

3.2.1. Espectroscopía infrarroja (IR) con transformada de Fourier del caolín y de las arcillas.

En la figura 3.1, se muestra el espectro de IR del caolín en el que se pueden observar los picos de las principales bandas de absorción de los grupos funcionales presentes en el caolín.

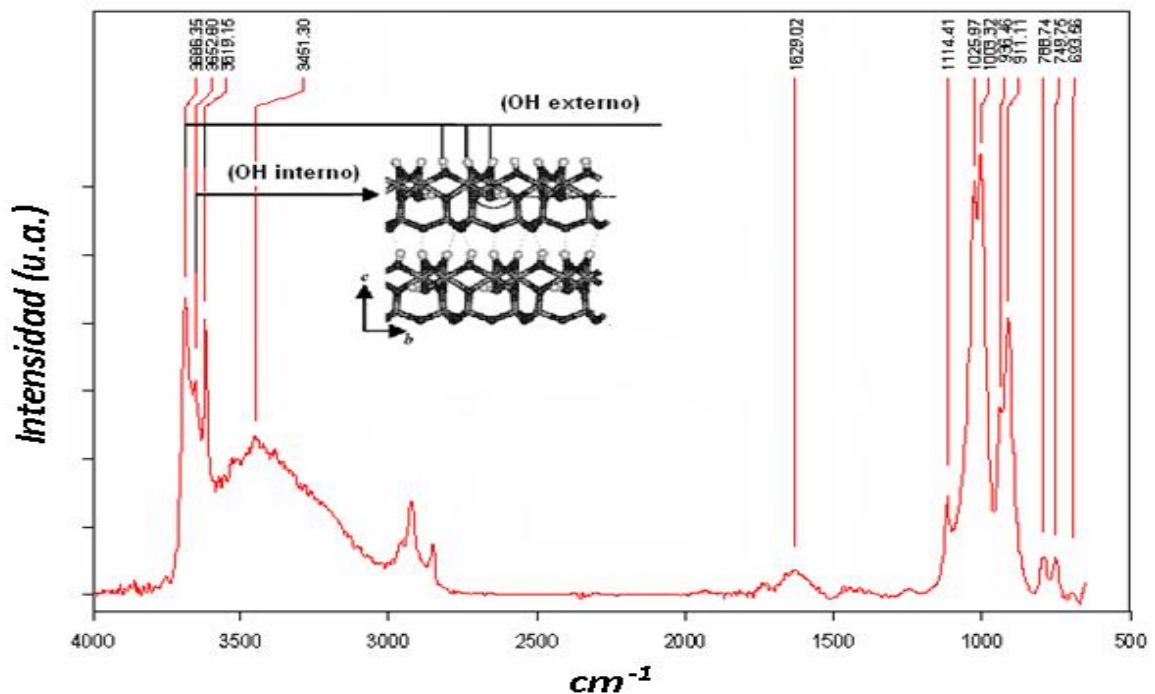


Figura 3.1. Espectros de IR por RTA del caolín.

En la figura 3.2 se presenta de manera simultánea las comparaciones de los espectros del caolín y de las arcillas usadas como materias primas.

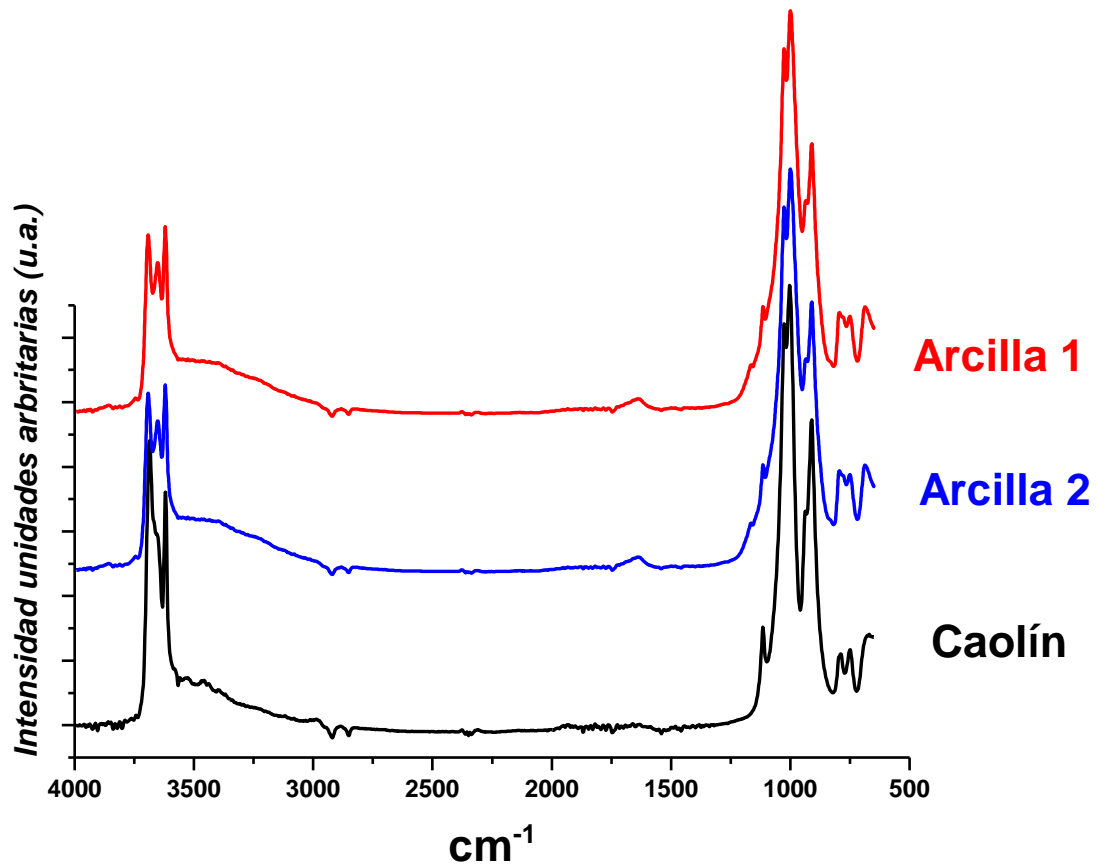


Figura 3.2. Espectros de IR por RTA del caolín y arcillas usadas como materias primas.

Las dos arcillas referidas presentan similitud en cuanto a la posición e intensidad de las bandas, mientras que el espectro del caolín muestra variaciones de absorción importantes respecto a las arcillas en las bandas correspondientes al grupo hidroxilo. Las longitudes de onda de 3686, 3652 y 3620 cm^{-1} correspondientes al grupo hidroxilo del caolín (ver fig. 3.2 y tabla 3.1), presentan valores de absorción de 0.437, 0.316, 0.409 % respectivamente. La relación de las intensidades de las bandas en las regiones de 3686 y 3620 cm^{-1} , se han tomado de la literatura para definir el índice de cristalinidad [104,105], así por ejemplo en el caso de la caolinita cristalina, el índice es de 0.82 y para el caso de colinita amorfa es de 0.22, para el presente caso es de 0.77, lo que demuestra que el caolín en cuestión presenta alta cristalinidad. Los valores para esas mismas absorciones en la arcilla 1 y arcilla 2, son de 0.324, 0.266, 0.348 y de 0.340, 0.279 y 0.365 con una relación de 0.76, indicando también elevada cristalinidad según dicho criterio.

En la tabla 3.1 se presentan las longitudes de onda e intensidades de las bandas vibracionales, para los diferentes tipos de enlaces presentes en una estructura caolinítica, referidas para las tres materias primas.

Tabla 3.1. Bandas de IR analizadas para el caolín y las arcillas.

Caolín		Arcilla 1		Arcilla 2		
λ (cm^{-1})	Intensidad (u.a.)	λ (cm^{-1})	Intensidad (u.a.)	λ (cm^{-1})	Intensidad (u.a.)	Vibración
3686	0.437	3693	0.324	3693	0.340	(O-H) Si v_s
3652	0.316	3652	0.266	3652	0.279	(O-H) Si v_s
3619	0.409	3620	0.348	3620	0.365	(O-H) Si v_s
3451	0.233	3450	0.217	3451	0.198	(O-H) H_2O v_s
1629	0.036	1629	0.046	1629	0.043	(O-H) H_2O v_d
1114	0.146	1114	0.149	1114	0.155	Si-O v_s
1025	0.609	1026	0.531	1026	0.604	Si-O-Si v_s
1003	0.648	1000	0.573	1000	0.677	Si-O-Al v_{as}
911	0.410	910	0.345	910	0.403	Al-OH v_b
788	0.055	795	0.082	795	0.090	Al-O v_s
749	0.054	750	0.060	750	0.073	Si-O v_s
693	0.003	692	0.012	692	0.013	Si-O v_s

Donde:

v_s , vibración simétrica,

v_{as} , vibración asimétrica.

v_b , vibración de deformación y

v_s , vibración de flexión.

3.2.2. Caracterización por espectroscopia Raman del caolín y de las arcillas.

En la figura 3.3 se muestran los espectros de Raman en los que se puede observar también que el caolín presenta mayor orden cristalino, en su estructura concordando con los resultados de IR, en el acercamiento de 0 a 800 cm^{-1} , se observan las longitudes de ondas a 144, 202, 271, 332, 433 y 511 cm^{-1} , correspondientes a una estructura caolinítica [107], en este acercamiento en las arcillas es notable un pequeño pico a 455 cm^{-1} , atribuible a una estructura de alfa-cuarzo [108,109]. En las arcillas 1 y 2, hay una gran similitud en cuanto a la intensidad y longitud de onda obtenida, las arcillas presentan mayor emisión de luz, lo cual no permite una buena distinción de los espectros, como consecuencia de la absorción previa de una radiación fenómeno definido como fotoluminiscencia. La fotoluminiscencia es debida al desorden estructural por la presencia de iones

alcalinos y agua no estructural dentro de la estructura caolinítica. Las arcillas se caracterizan por mostrar la presencia del cuarzo, debido a que se observa una banda a 455 cm^{-1} y una banda ancha de 1200 a 2000 cm^{-1} , característica del cuarzo (ver figura 3.6 del espectro de Raman del α -cuarzo). Las bandas del cuarzo son más pronunciadas que las de arcilla, lo cual se corrobora con la presencia de picos de difracción de rayos X, de alfa cuarzo en los difractogramas de estas materias primas. Cabe denotar que por espectroscopía Raman, es más fácil de diferenciar el pico correspondiente a la vibración Si-O del cuarzo, que el de la caolinita, ya que no yace en la misma región de vibración, como sucede en el espectro de espectroscopía infrarroja para estas dos estructuras.

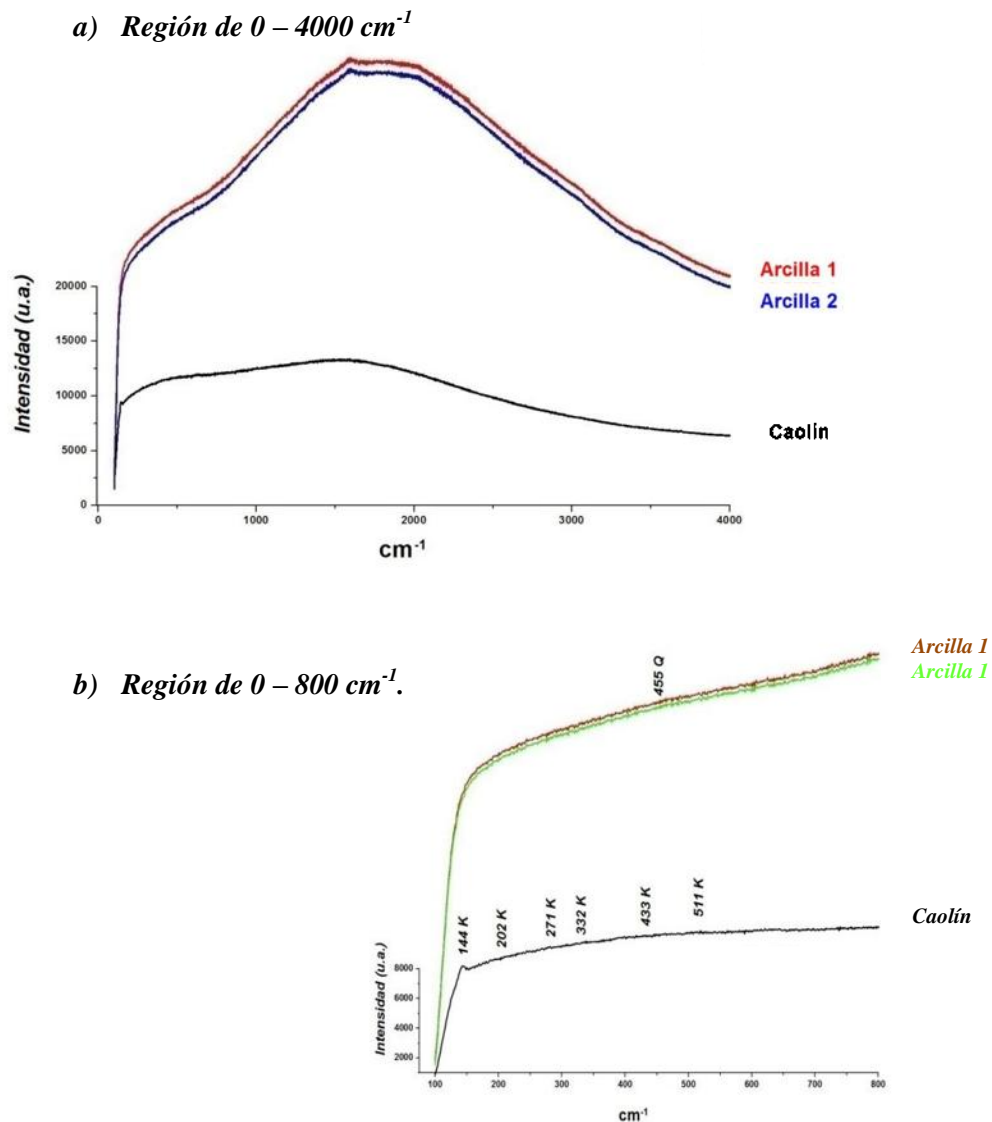


Figura 3.3. Espectros de Raman del caolín y arcillas usadas como materias primas. (K, Q, cuarzo). Nota: Se observa mayor fotoluminiscencia en las arcillas.

3.2.3. Caracterización por difracción de rayos X del caolín y de las arcillas.

La figura 3.4 presenta los difractogramas del caolín y de las 2 arcillas utilizadas como materias primas, donde se observa la indexación de picos correspondiente a una estructura caolinítica (carta JCPS, No. 14-164). El grado de cristalinidad es determinado por el índice de Hinkley, que compara la intensidad de los picos dentro del dominio (020), (-110) [23]. A mayor relación en la intensidad de los picos, mayor el grado de cristalinidad. El caolín presenta mayor grado de cristalinidad que las arcillas por presentar una relación con un valor de 0.75, mayor a la de las arcillas que es de 0.66 con respecto a los planos (020) y (-110). Las arcillas por su parte muestran similitud entre sí presentando mayor contenido de impurezas de α -cuarzo (carta JCPS, No. 5-490) que el caolín, como se ve reflejado en la intensidad de los picos del cuarzo de las muestras analizadas.

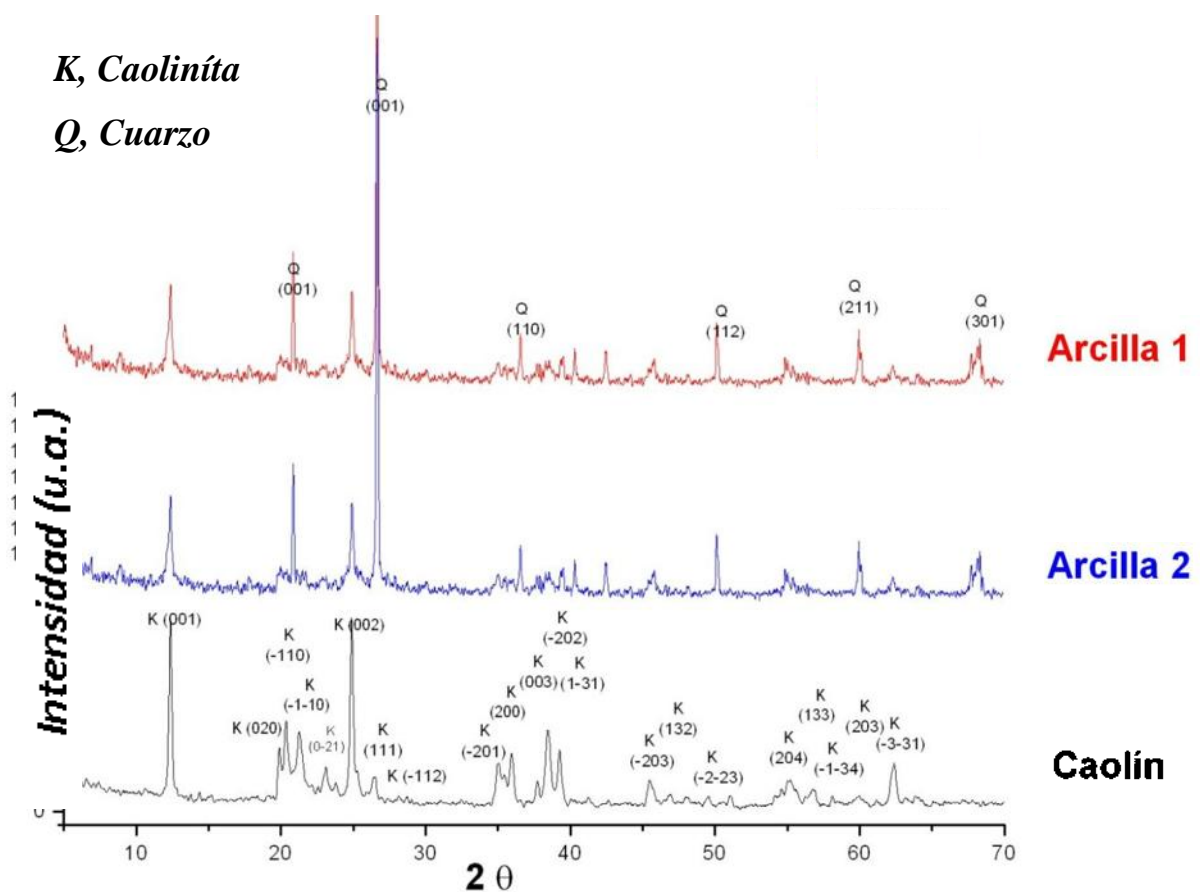


Figura 3.4. Difractogramas del caolín y arcillas usadas como materias primas. Se observa que las tres muestras contienen cuarzo como impureza principal.

3.2.4. Espectroscopía infrarroja (IR) con transformada de Fourier del feldespato y cuarzo.

En la figura 3.5 y tabla 3.2, se observan las principales bandas e intensidades por espectroscopía infrarroja de los grupos funcionales presentes en el feldespato y cuarzo. Se ven bandas de absorción de grupos hidroxilos lo cual es debido a la presencia de moléculas de agua dentro de la estructura del feldespato. Se aprecia que el feldespato utilizado como materia prima es un feldespato potásico, conocido como anortoclasa $\text{NaKAlSi}_3\text{O}_8$, por presentar las bandas de vibración a 1028 y 1005 cm^{-1} características de esta fase [110].

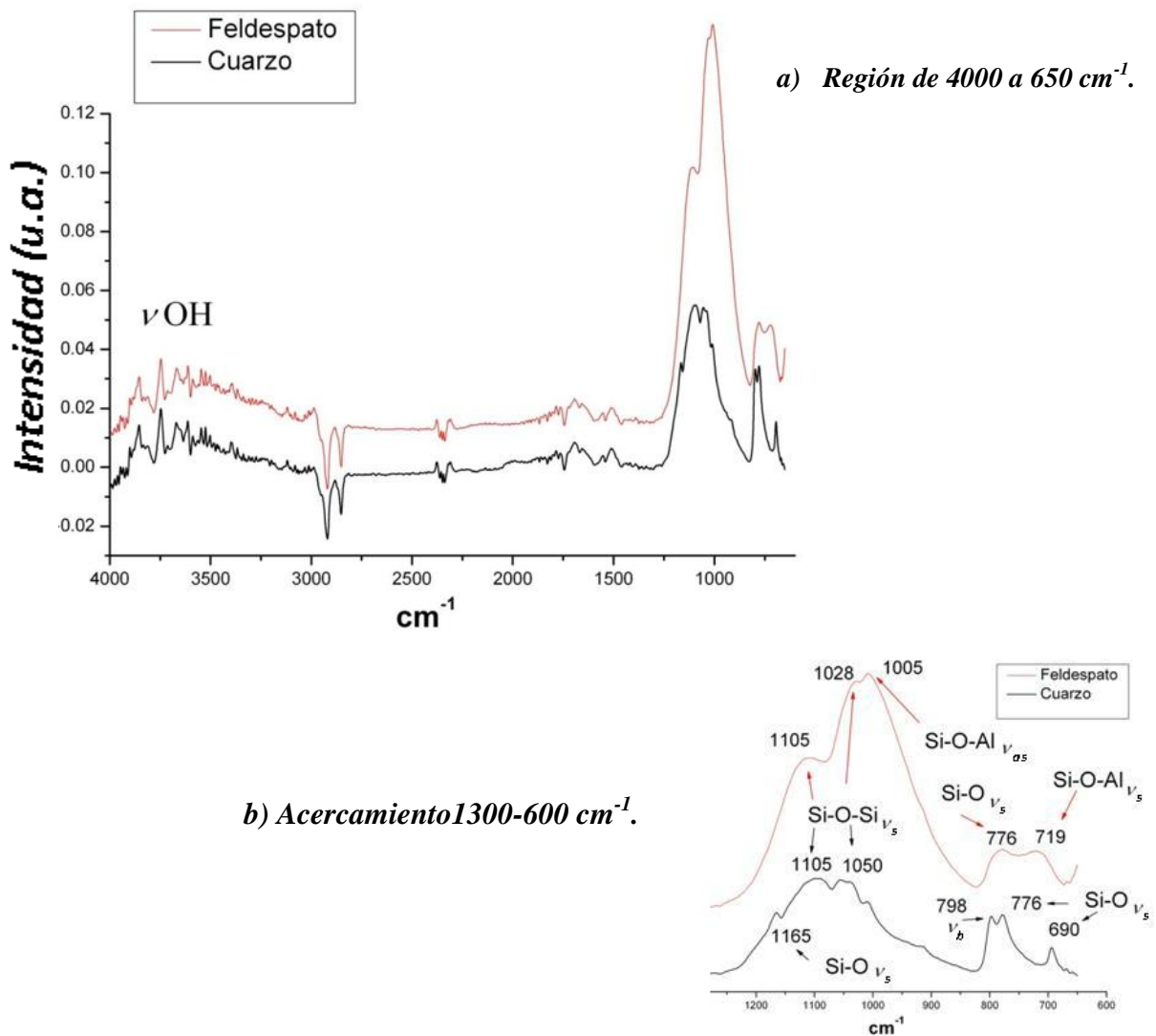


Figura 3.5. Espectros de IR por RTA del feldespato y cuarzo: a) $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ y b) acercamiento a $1300\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.

Tabla 3.2. Bandas del espectro IR del cuarzo y feldespato.

<i>Cuarzo</i>		<i>Feldespato</i>	
λ (cm^{-1})	Vibración	λ (cm^{-1})	Vibración
1165	Si-O ν_s	-	-
1105	Si-O ν_b	1105	Si-O ν_b
1050	Si-O-Si ν_{as}	1028	Si-O-Si ν_{as}
-	-	1005	Si-O-Al ν_{as}
798	Si-O ν_σ	-	-
776	Si-O ν_p	776	Si-O ν_s
-	-	719	Si-O-Al ν_s
690	Si-O ν_s	-	-

Donde:

ν_s , vibración simétrica,

ν_{as} , vibración asimétrica.

ν_b , vibración de deformación y

ν_σ , vibración de flexión.

3.2.5. Caracterización por espectroscopia Raman del cuarzo y feldespato.

La figura 3.6 muestra los espectros de Raman de la fase cristalina de alfa cuarzo, cuyas bandas características de dicha fase se amplían en el acercamiento anexo para mayor detalle. Es de notarse la ausencia de otras fases polimórficas de la sílice, las cuales, de existir, serían evidentes en el espectro referido [108,109], lo que nos indica un alto nivel de pureza.

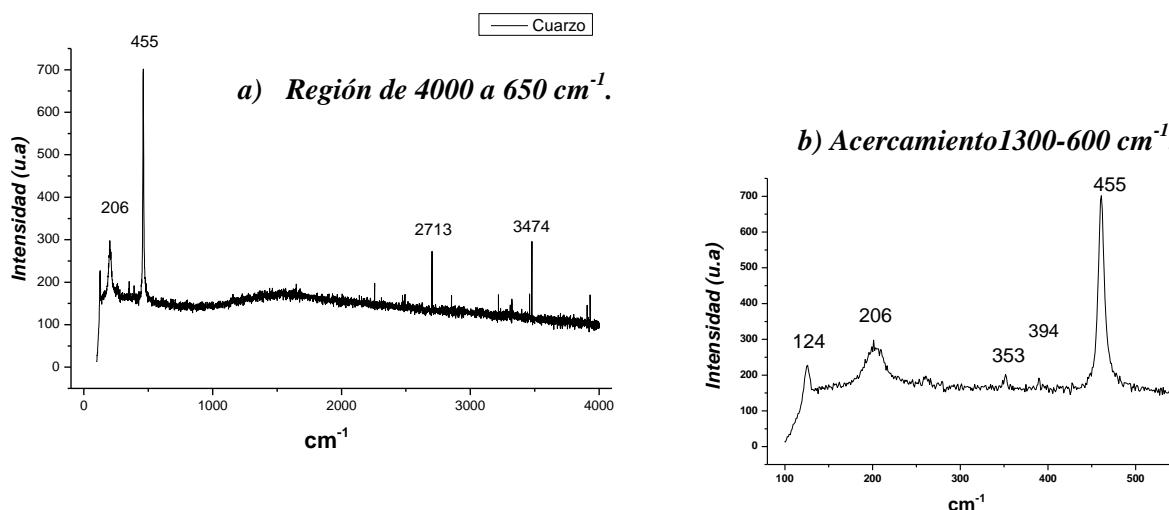


Figura 3.6. Espectros de Raman del cuarzo.

La figura 3.7 muestra el espectro de Raman del feldespato anortoclásico, el cual presenta una banda ancha de absorción en el rango de 1000 a 3000 cm^{-1} , que corresponde a agua intermolecular corroborando así los resultados de IR, lo cual no puede ser elucidado por difracción de rayos X. La banda a 516 cm^{-1} es debida al enlace Si-O del feldespato [110,111].

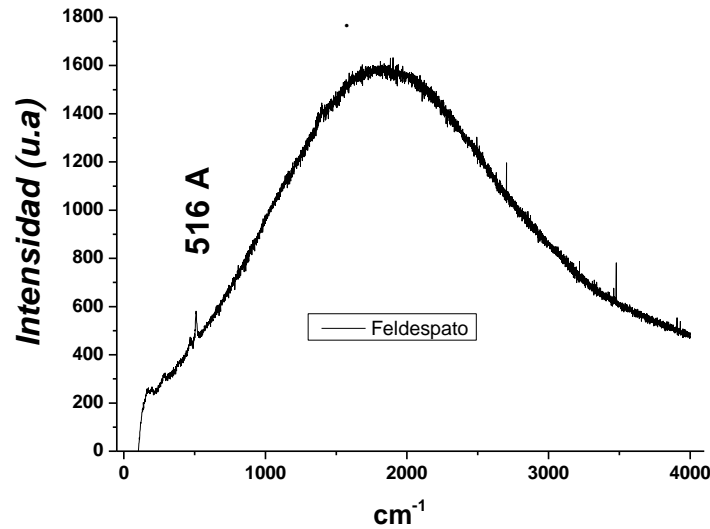


Figura 3.7. Espectros de Raman del feldespato (A, anortoclasa).

3.2.6. Caracterización por difracción de rayos X del cuarzo y feldespato.

En la figura 3.8 se ven los picos de la difracción del cuarzo. Cuya indexación corresponde a la estructura de α -cuarzo (carta JCPS, No. 5-490).

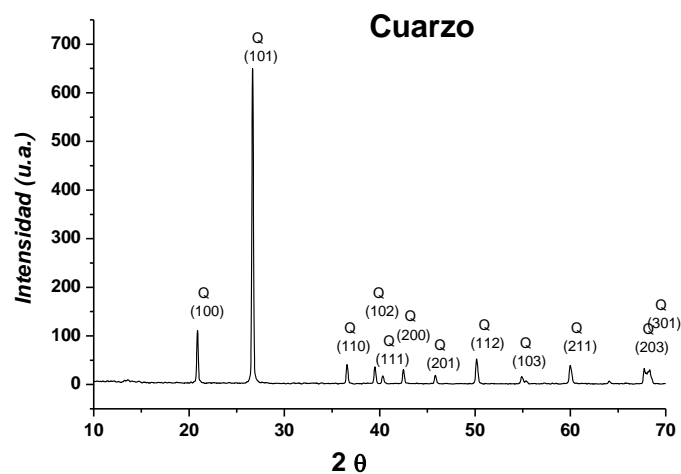


Figura 3.8. Difractograma del cuarzo (Q, cuarzo) usado como materia prima, donde se observa que corresponde a una estructura cristalina de α -cuarzo (carta JCPS, No. 5-490).

En la figura 3.9 se observa en el difractograma que el feldespato usado como materia prima corresponde a la estructura cristalina de la anortoclasa $\text{NaKAlSi}_3\text{O}_8$ (carta JCPS, No. 9-0478).

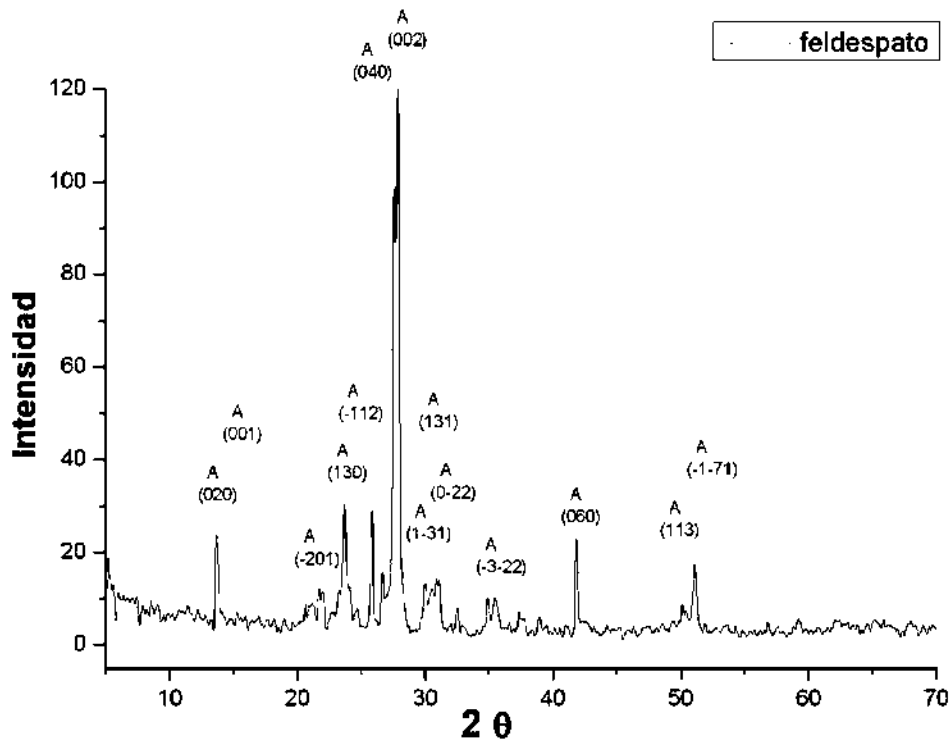


Figura 3.9. Difractograma del feldespato usado como materia prima, el cual corresponde a una anortoclasa cristalina (A, anortoclasa) (carta JCPS, No. 9-0478).

3.2.7. Caracterización por microscopía electrónica de barrido del caolín y de las arcillas.

La arcilla caolinítica mostrada en la figura 3.10, presenta una estructura laminada y anhedral formando agregados irregulares, con impurezas de hierro, potasio y titanio. El caolín usado como materia prima, presenta impurezas de óxido de titanio figura 3.11. En cuanto a diferencias de morfología podemos observar mayor definición del hábito cristalino en forma de platos hexagonales apilados en el caolín, el tamaño de partícula del caolín y de las arcillas observado en las micrografías es de alrededor de 1 a 2 μm .

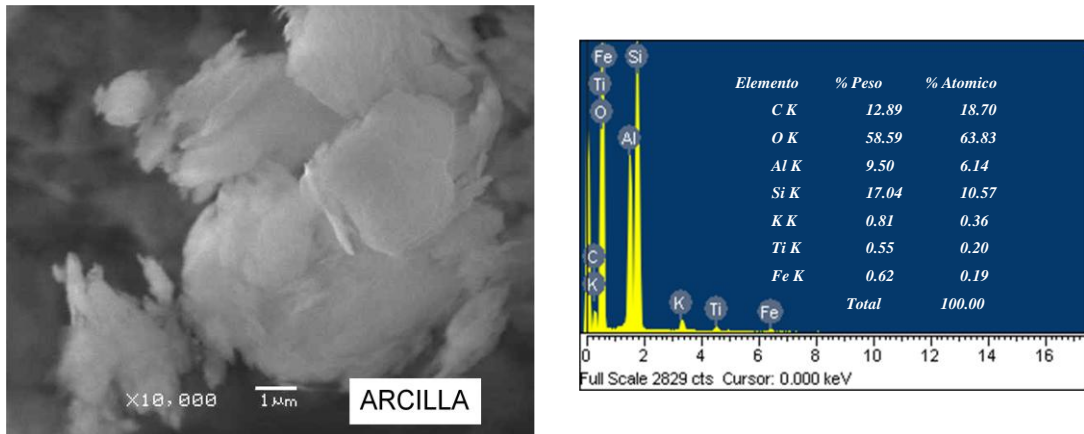


Figura 3.10. Micrografías MEB de la arcilla ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$) utilizada como materia prima y su análisis por EDX. Mostrando la presencia, además del silicio y del aluminio de la caolinita, a el hierro, potasio y titanio como impurezas.

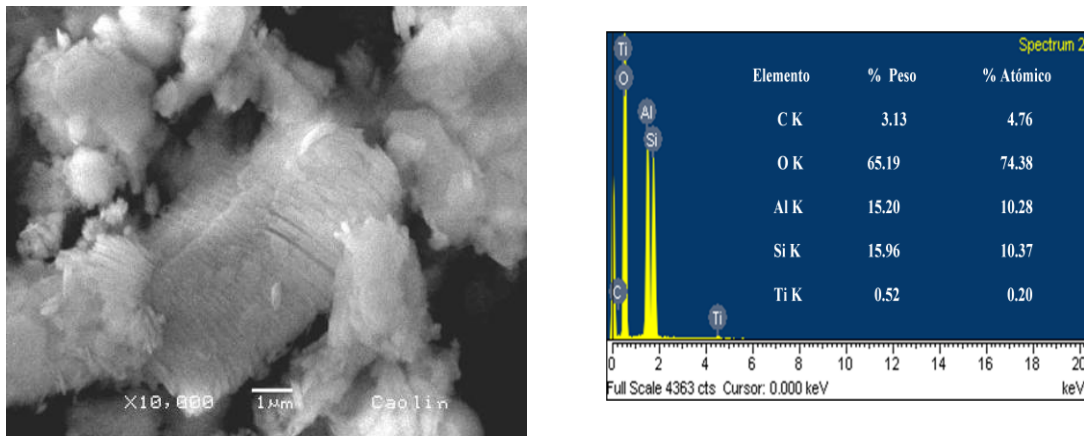


Figura 3.11. Micrografías MEB del caolín ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$) utilizado como materia prima y su análisis por EDX, donde se aprecian como competentes mayoritarios al oxígeno, silicio y aluminio, e impurezas de óxido de titanio.

3.2.8. Caracterización por microscopía electrónica de barrido del feldespato y cuarzo.

El cuarzo usado como materia prima, es caracterizado por mostrar un hábito masivo granular y concoideo de alrededor de 20 μm , como es mostrado en la figura 3.12. Presenta impurezas de aluminio que son asociadas en esta materia prima, presumiblemente óxido de aluminio que frecuentemente se encuentra en la naturaleza formando espinelas con el óxido de silicio. Finalmente el feldespato, mostrado en la figura 3.13, presenta morfología irregular alargada con terminaciones puntiagudas de aproximadamente 15 μm , que al juzgar por su espectro composicional, corresponde a un feldespato sódico potásico ($NaK_2O_2 \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) con trazas de hierro y titanio.

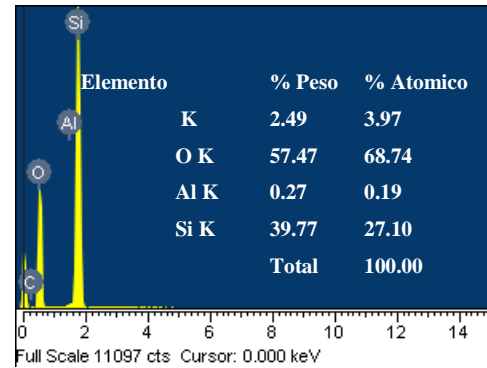
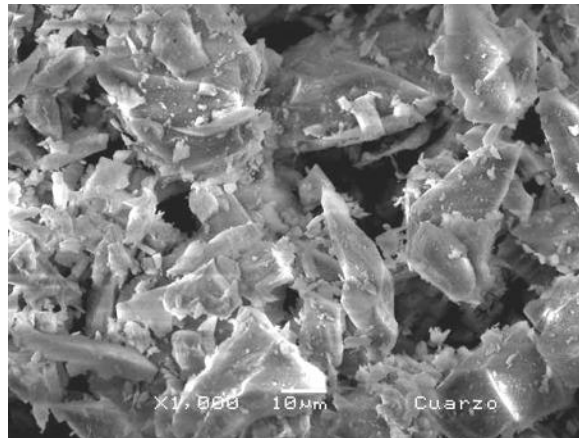


Figura 3.12. Micrografía MEB del cuarzo (SiO_2) utilizado como materia prima y su análisis por EDX en el que sobresale la impureza de aluminio.

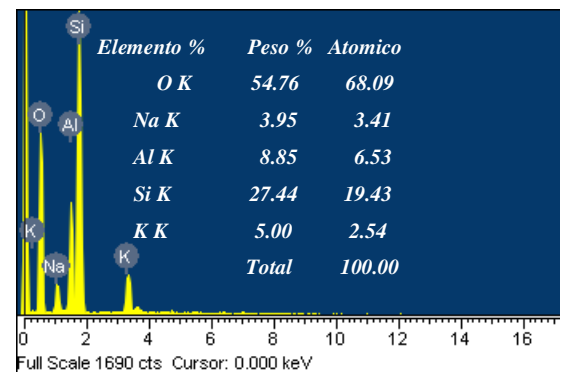
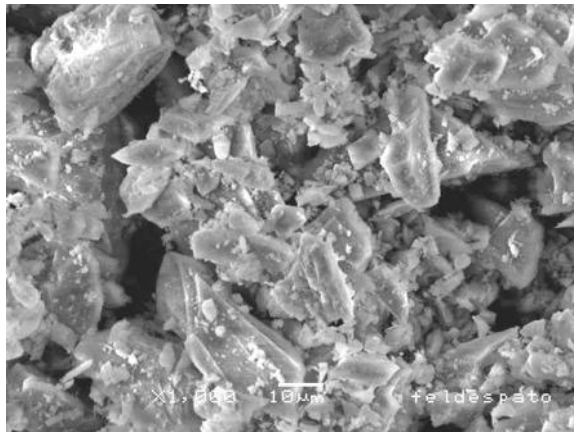


Figura 3.13. Micrografía del feldespato de la composición triaxial y su análisis por EDX, de donde se deduce que se trata de un feldespato sódico potásico ($\text{NaKO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$).

3.3. Análisis térmico de las materias primas.

3.3.1. Análisis térmico del caolín y de las arcillas.

En este apartado se muestra la evolución de las fases de las materias primas con la temperatura involucrada durante el proceso de sinterización. En la figura 3.14 se muestran los resultados del caolín solamente, ya que las arcillas presentan el mismo comportamiento. En la curva de ATG en color verde, se observan dos regiones de pérdida de peso, con un total de peso perdido del 15.23 % atribuido a la pérdida de agua. A temperaturas mayores de 1000°C , se observa una ganancia de peso

atribuida a procesos de oxidación. Como se aprecia en las curvas de ATD y DSC hay tres picos de transición: dos endotérmicos, uno a 49⁰C debido a la pérdida de agua y el otro a 522⁰C, por la transición del caolín a metacaolín por una reacción de deshidroxilación según la reacción 3.1 y el pico exotérmico a 995⁰C que corresponde a la formación de espinela y mullita según las reacciones 3.2 y 3.3 [42-46,50-58]. Es reportado que la espinela sirve de precursor para la nucleación de la fase mullítica. En la región de 1050-1150, se observa un hombro exotérmico el cual es debido a la cristalización de mullita, a esta región se le conoce como la zona de mullitización [112]. En la tabla 3.3, se reportan las entalpias determinadas mediante el programa Universal Analysis 2000, para las etapas de transición del caolín a mullita.

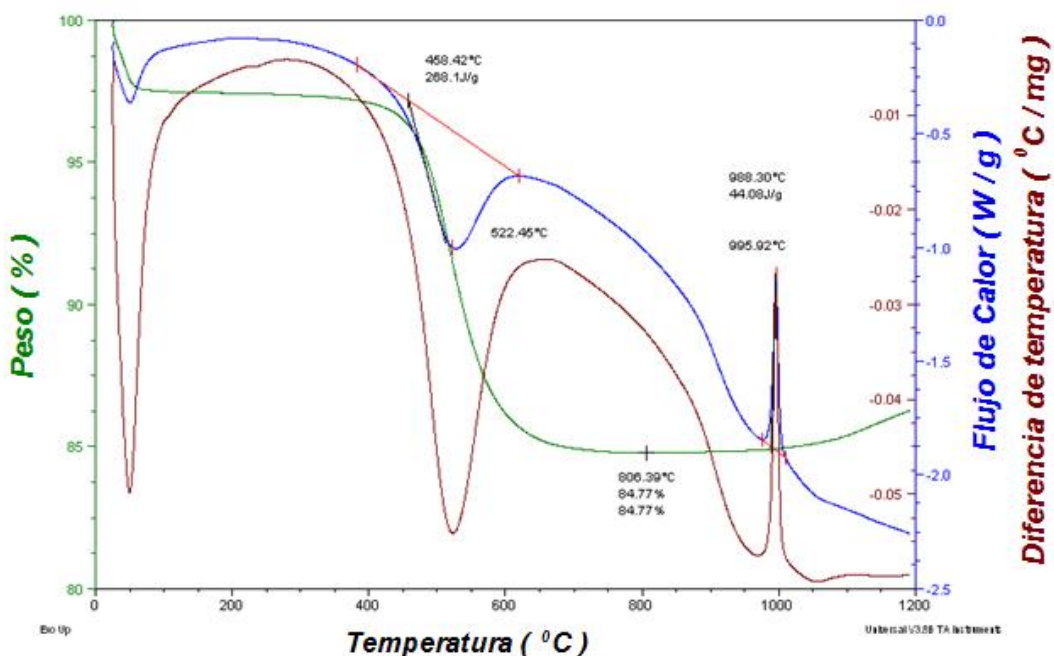
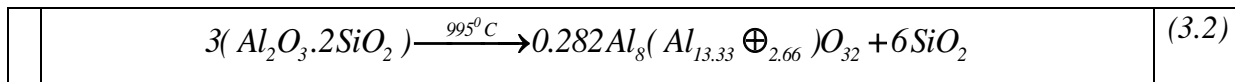
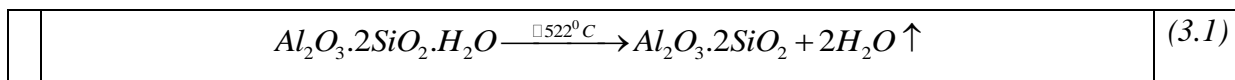


Figura 3.14. ATG, ATD y CDM del caolín corrido en atmosfera de nitrógeno a 100 cm³/min.

Tabla 3.3. Entalpias de transformaciones de fase del caolín Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O.

Fase	T ⁰ C	ΔH _t (J/mg)
Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	552 ⁰ C	268.10
3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	995 ⁰ C	44.08

La secuencia de las reacciones observadas de la descomposición del caolín y arcillas estudiados es la siguiente:



donde:

\oplus , representa una vacante.

3.3.1.1. Análisis térmico de la evolución de fases del caolín por espectroscopía infrarroja (IR).

En la figura 3.15, se muestran los espectros de IR las transiciones de fase del caolín, a 25°C y calcinado a 600°C y 1100°C. A 600°C se da la desaparición de las principales bandas de vibración del grupo hidroxilo a 3688, 3653, 3620, 3450, 1627 y 911 cm⁻¹ de acuerdo con la reacción 3.1, de deshidroxilación. A la temperatura de calcinación de 1100°C la banda de absorción a 911 cm⁻¹ desaparece, también hay la aparición de picos a 1168 y 737 cm⁻¹, lo cual es debido a la formación de mullita [113]. Los picos de 1070 y 798 cm⁻¹ son debidos a la formación de cuarzo el cual es producto de la reacción de descomposición del caolín (reacción 3.3).

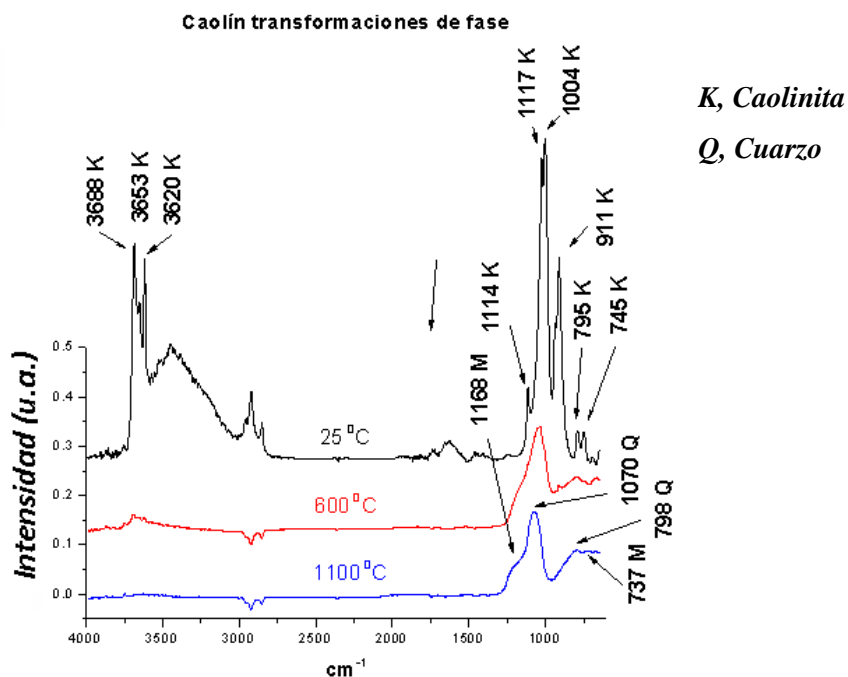


Figura 3.15. Espectros de IR/ RTA del caolín a 25°C y calcinado a 600°C y a 1100°C.

3.3.1.2. Análisis térmico de la evolución de fases del caolín por espectroscopia Raman.

En la Figura 3.16, se muestran los espectros de Raman del caolín calcinado a varias temperaturas, que permiten corroborar los datos de IR, con respecto al cambio de estructura por la pérdida de los grupos hidroxílicos. La muestra inicial a 25⁰C, presenta mayor fluorescencia, la cual desaparece al aumentar la temperatura de calcinación 600⁰C, debido a la pérdida de agua estructural. A 1000⁰C se presentan dos picos a 1371 y 1399 cm⁻¹, atribuidos a la formación de mullita a esta temperatura.

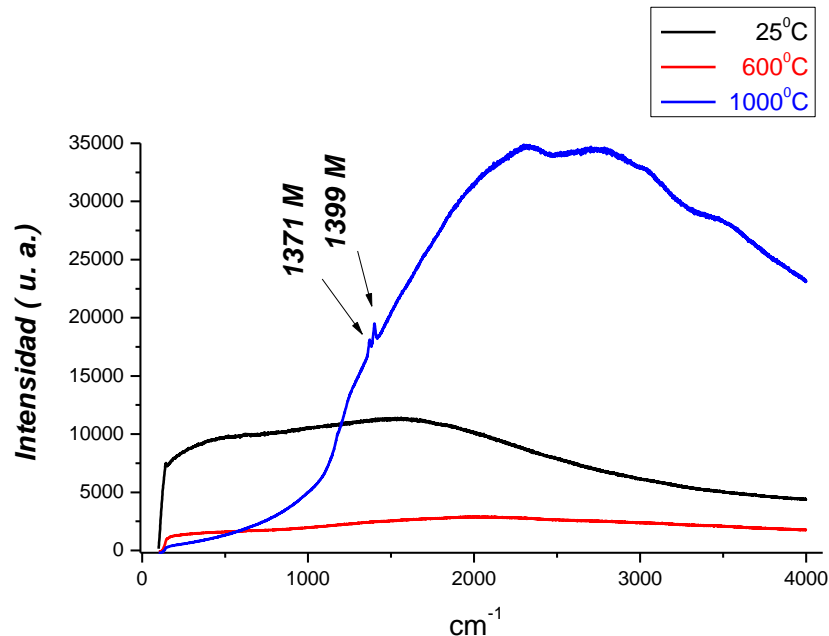


Figura 3.16. Espectros de Raman del caolín a 25⁰C y calcinado a 600⁰C y a 1100⁰C (M, mullita).

3.3.1.3. Análisis térmico de la evolución de fases del por difracción de rayos X.

Los difractogramas mostrados en la figura 3.17, corroboran la deshidroxilación del caolín, por la desaparición de los picos difractados de la estructura cristalina de la caolinita. La presencia de mullita se observa solo a 1100⁰C, por la aparición de los picos de difracción de la mullita (carta JCPDS, No. 15-776). Es de notarse que la espectroscopia Raman da mayor exactitud e información en la temperatura de formación de la mullita que se produce a 1000⁰C, a diferencia de IR y DRX donde solo se aprecia la formación de esta fase a 1100⁰C. Por consiguiente Raman respalda las observaciones hechas por otros autores de la formación de espinela y mullita a la misma temperatura [51-56].

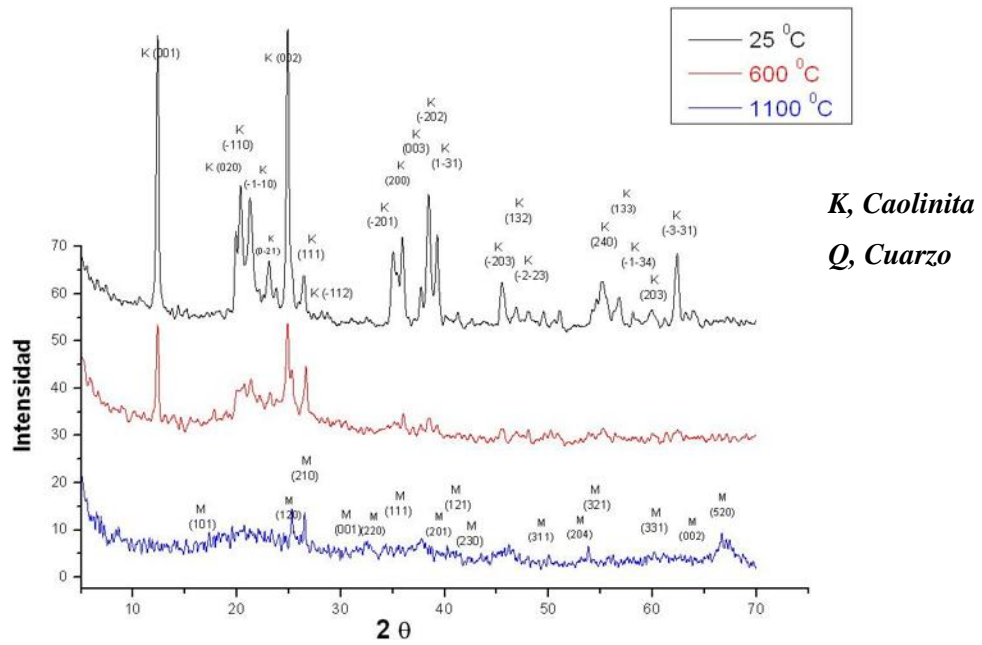


Figura 3.17. Difractogramas del caolín a 25⁰C y calcinado a 600⁰C y a 1100⁰C.

3.3.2. Análisis térmico del feldespato.

En la figura 3.18, se muestran los resultados del análisis por ATD del feldespato, donde se observa en el termograma un pico endotérmico a 966⁰C debido a la transformación de anortoclasa en sanidina y probablemente la anchura del pico también se debe a la absorción de calor para la fusión de esta materia prima. El pico exotérmico alrededor de 1075⁰C, es debido a la cristalización de la sanidina, lo cual se confirma mediante espectroscopia infrarroja, Raman y difracción de rayos X.

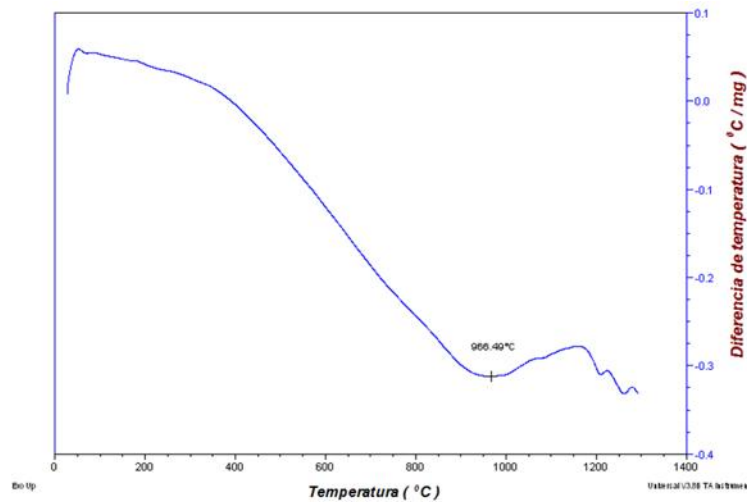


Figura 3.18. ATD del feldespato.

3.3.2.1. Análisis térmico de la evolución de fases del feldespato por espectroscopía infrarroja (IR).

En la figura 3.19 se observan las principales bandas de vibración de los grupos funcionales presentes en el feldespato calcinado a varias temperaturas. Se aprecia que a 600°C el feldespato presenta la desaparición de una banda a 1028 cm⁻¹, para dar la formación de una sola banda ancha a esa misma longitud de onda, debido a la transición del feldespato anortoclasa a sanidina a esta temperatura.

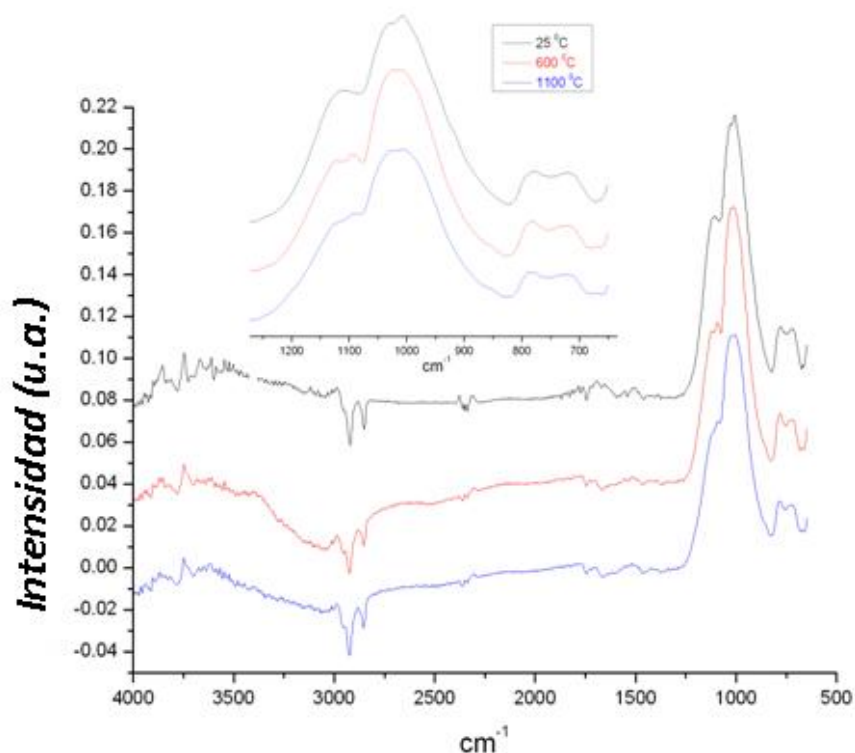


Figura 3.19. Espectros IR por ATR del feldespato a 25°C y calcinado a 600°C y a 1100°C.

3.3.2.2. Análisis térmico de la evolución de fases del feldespato por espectroscopía Raman.

En la Figura 3.20, se muestran los espectros de Raman del feldespato, calcinado a varias temperaturas. La muestra inicial a 25°C, presenta mayor fluorescencia, la cual desaparece al aumentar la temperatura de calcinación 600°C, debido a la pérdida de agua estructural. A esta temperatura también se inicia la disminución y desaparición de la banda a 517 cm⁻¹, la cual desaparece totalmente a 1100°C como resultado de la formación vidrio feldespático.

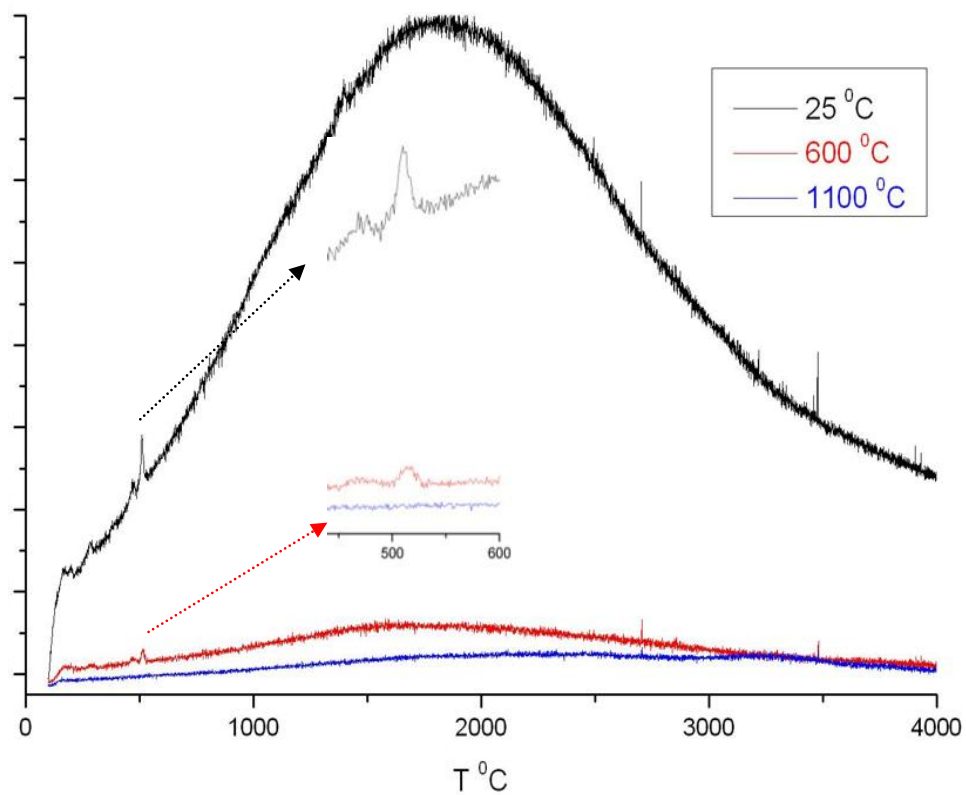


Figura 3.20. Espectros de Raman del feldespato a 25⁰C y calcinado a 600⁰C y a 1100⁰C.

3.3.2.3. Análisis térmico de la evolución de fases del feldespato por DRX.

Los difractogramas mostrados en la figura 3.21, corroboran la formación de sanidina (carta JCPDS, No.19-1227) a 600⁰C y la fusión de esta materia prima la fusión de esta materia prima a temperaturas mayores de 1100⁰C, temperatura donde se da la disminución gradual de los picos característicos de la sanidina en el difractograma.

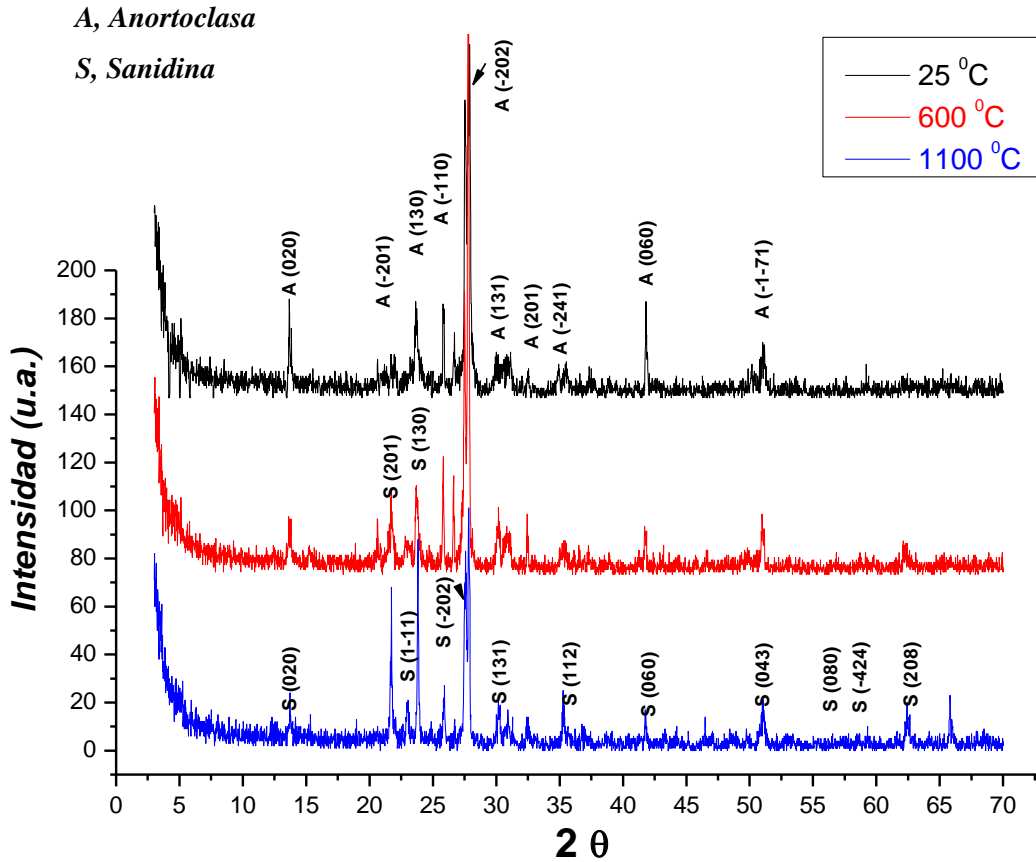


Figura 3.21. Difractogramas del feldespato a 25°C y calcinado a 600°C y a 1100°C.

3.3.3. Análisis térmico del cuarzo.

3.3.3.1. Análisis térmico de la evolución de fases del cuarzo por espectroscopía infrarroja (IR).

En la figura 3.22 se observan las principales bandas de vibración de los grupos funcionales presentes en el cuarzo calcinado a dos temperaturas, donde se aprecia que el cuarzo presenta mayor definición en sus bandas de vibración a 1100°C, indicando mayor cristalinidad con el incremento de temperatura, lo cual se comprueba con el aumento del índice de cristalinidad al aumentar la temperatura como se muestra en los valores de la tabla 3.4. Nota: el índice de cristalinidad se obtiene de la relación de áreas o altura de las bandas de absorción de flexión entre las de alargamiento a 780 y 1086 cm⁻¹, respectivamente de los tetraedros de silicio [114].

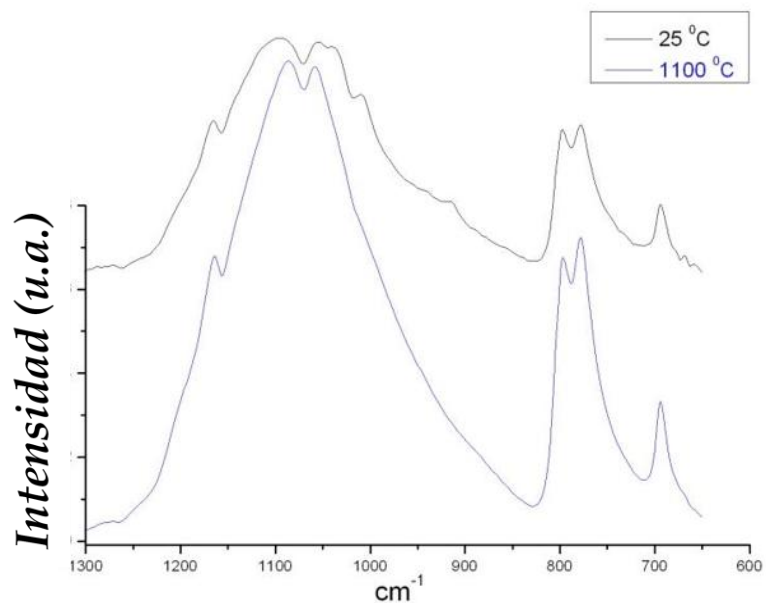


Figura 3.22. Espectros IR por ATR del cuarzo a 25^oC y a 1100^oC.

Tabla 3.4. Bandas del espectro IR del cuarzo y valores de índice de cristalinidad calculados para el cuarzo calcinado a dos temperaturas.

Temperatura (^o C)	λ (cm^{-1})	Vibración	Área	Índice de Cristalinidad (A_{780}/A_{1000})
350	787	O-Si-O ν_s	7.491	0.37
	1086	O-Si-O ν_{as}	20.11	
1100	790	O-Si-O ν_s	8.01	0.59
	1086	O-Si-O ν_{as}	13.43	

Donde:

ν_s , vibración simétrica,

ν_{as} , vibración asimétrica.

ν_b , vibración de deformación y

ν_f , vibración de flexión.

3.3.3.2. Análisis térmico de la evolución de fases del cuarzo por espectroscopía Raman.

El espectro de Raman de la figura 3.23, se da la aparición de nuevas bandas de vibración a 212 cm^{-1} y 468 cm^{-1} , a 1100°C , que son resultado de la transformación del α -cuarzo a cristobalita [108,109], lo cual no es observado por infrarrojo y difracción de rayos X (ver figuras 3.22 y 3.24), resaltando así la gran utilidad y sensibilidad de esta técnica espectroscópica en el seguimiento de las transformaciones de fases.

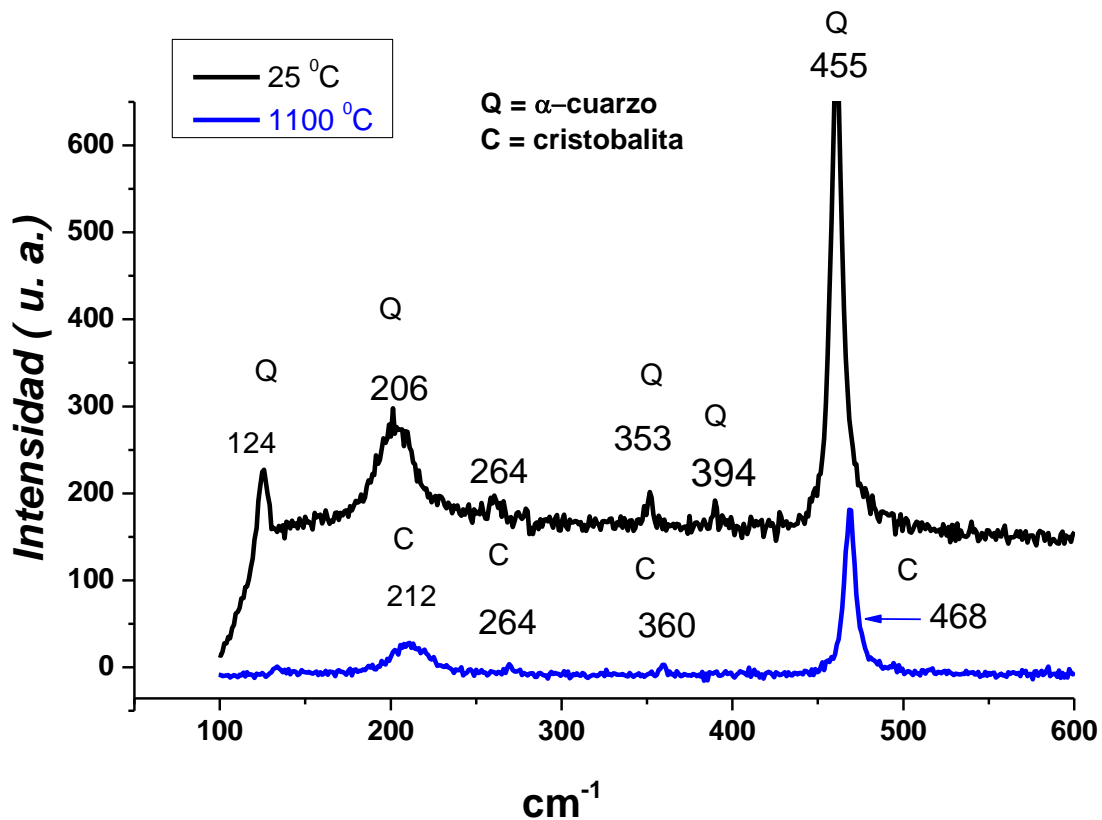


Figura 3.23. Espectros de Raman del cuarzo a 25°C y a 1100°C .

3.3.3.3. Análisis térmico de la evolución de fases del cuarzo por DRX.

En la figura 3.24 se observan los principales picos de difracción del cuarzo a 25°C y calcinado a dos temperaturas de 600°C y 1100°C , donde se aprecia que el cuarzo presenta mayor definición en sus picos a 1100°C , indicando mayor cristalinidad con el incremento de temperatura, de acuerdo con los resultados de IR.

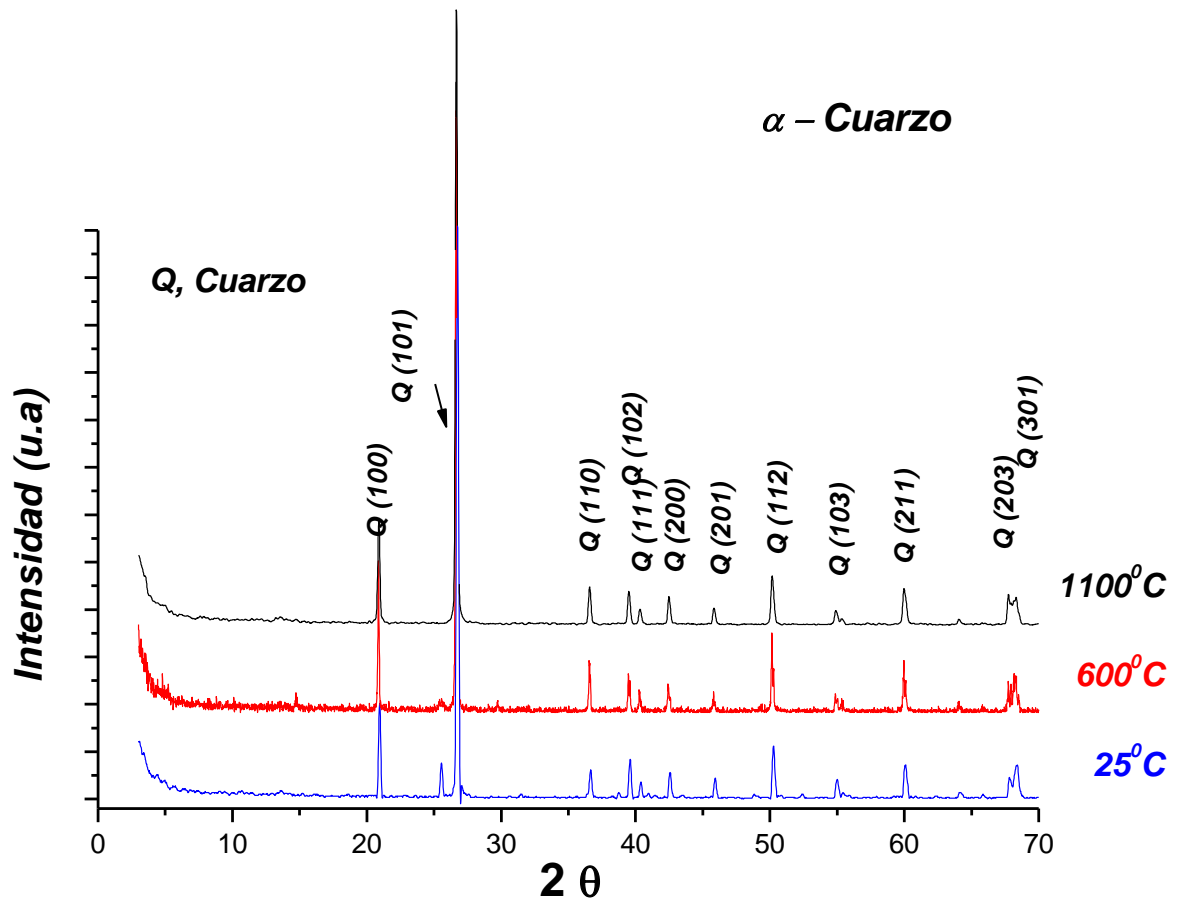


Figura 3.24. Difractogramas del cuarzo calcinado a 25^oC y calcinado a 600 y a 1100^oC.

3.4. Medición de la densidad y modulo de Young de las 14 mezclas experimentales.

En la figura 3.25, se presentan esquemáticamente los resultados con acercamiento de la zona analizada para las catorce diferentes formulaciones establecidas, quemadas a 1250^oC con un tiempo de cocción de 30 minutos, donde se aprecia que a la relación porcentual de la mezcla VII, le corresponde el valor máximo de densidad aparente de 2.367 g/cm³ y un modulo de Young de 60.2 Gpa. En esta figura resalta también una región encerrada en círculo rojo, donde se encuentran las mezclas VII, VIII, X, XI y XIII, que presentan la mayor densidad, lo cual se atribuye a la composición optima de arcilla / feldespato (ingredientes mayoritarios).

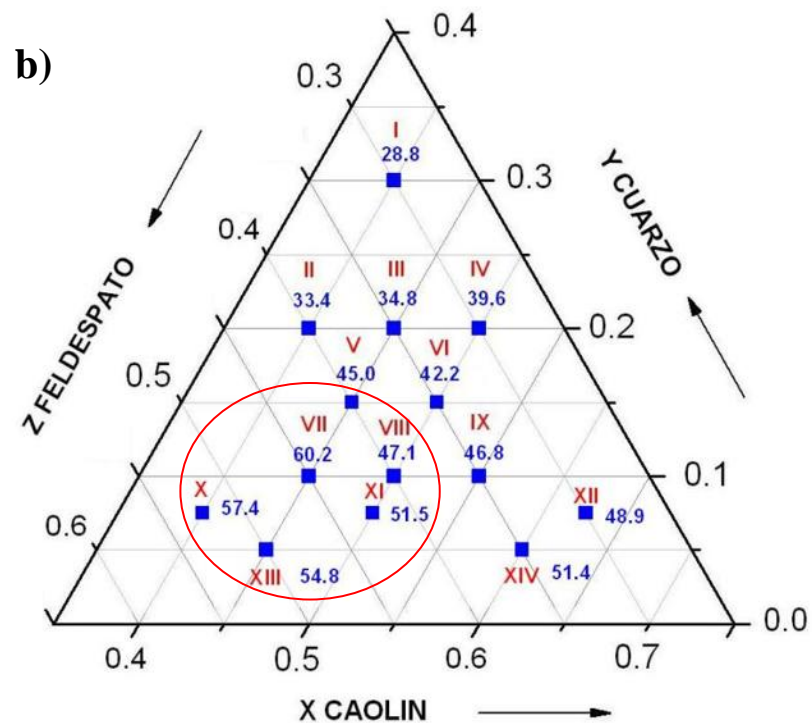
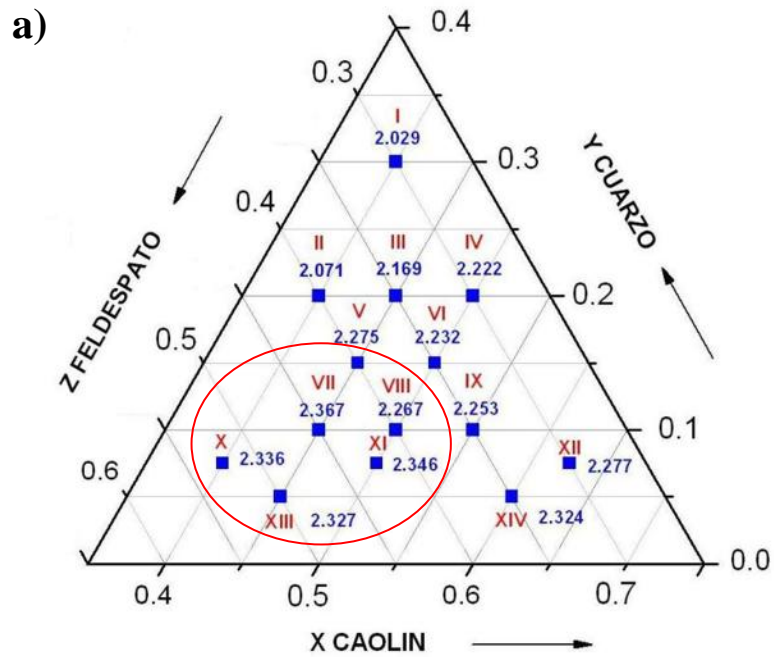


Figura 3.25. Acercamiento de la zona estudiada del diagrama triaxial, feldespato y cuarzo, de las catorce diferentes formulaciones establecidas y quemadas a 1250⁰C, con un tiempo de maduración de 30 minutos. a) Densidad aparente y b) Modulo de Young). La región enmarcada en rojo representa las mayores propiedades para las composiciones analizadas.

En la tabla 3.5 se presentan los resultados para las catorce diferentes formulaciones establecidas, quemadas a 1250⁰C con un tiempo de cocción de 30 minutos. La relación porcentual de la mezcla VII, tiene el valor máximo de densidad aparente de 2.367 g/cm³ y de modulo de Young de 60.2 Gpa.

Tabla 3.5. Resultados de catorce formulaciones establecidas, quemadas a 1250⁰C y con un tiempo de maduración de 30 minutos.

<i>Mezcla</i>	<i>% Peso</i>			<i>Propiedad</i>	
	<i>Caolín</i>	<i>Feldespato</i>	<i>Cuarzo</i>	<i>Densidad aparente (g/cm³)</i>	<i>Módulo de Young (GPa)</i>
<i>I</i>	40	30	30	2.029	28.8
<i>II</i>	40	40	20	2.071	33.4
<i>III</i>	45	35	20	2.169	34.8
<i>IV</i>	50	30	20	2.222	39.6
<i>V</i>	45	40	15	2.275	45.0
<i>VI</i>	50	35	15	2.232	42.2
<i>VII</i>	45	45	10	2.367	60.2
<i>VIII</i>	50	40	10	2.267	47.1
<i>IX</i>	55	35	10	2.253	46.8
<i>X</i>	40	53	7	2.336	57.4
<i>XI</i>	50	43	7	2.346	51.5
<i>XII</i>	63	30	7	2.227	48.9
<i>XIII</i>	45	50	5	2.327	54.8
<i>XIV</i>	60	35	5	2.324	51.4

Como se puede ver, las mejores propiedades se presentan, cuando el porcentaje de caolín y feldespato se sitúan en un 45%, resultado que concuerda con los reportados en la literatura por S.L. Correa et al., mostrados en la figura 3.26 [115-119]. Ellos reportan que la relación en el rango de 35 a 45 % en arcilla y/o feldespato, muestra incremento en las propiedades como se observa en la figura 3.27.

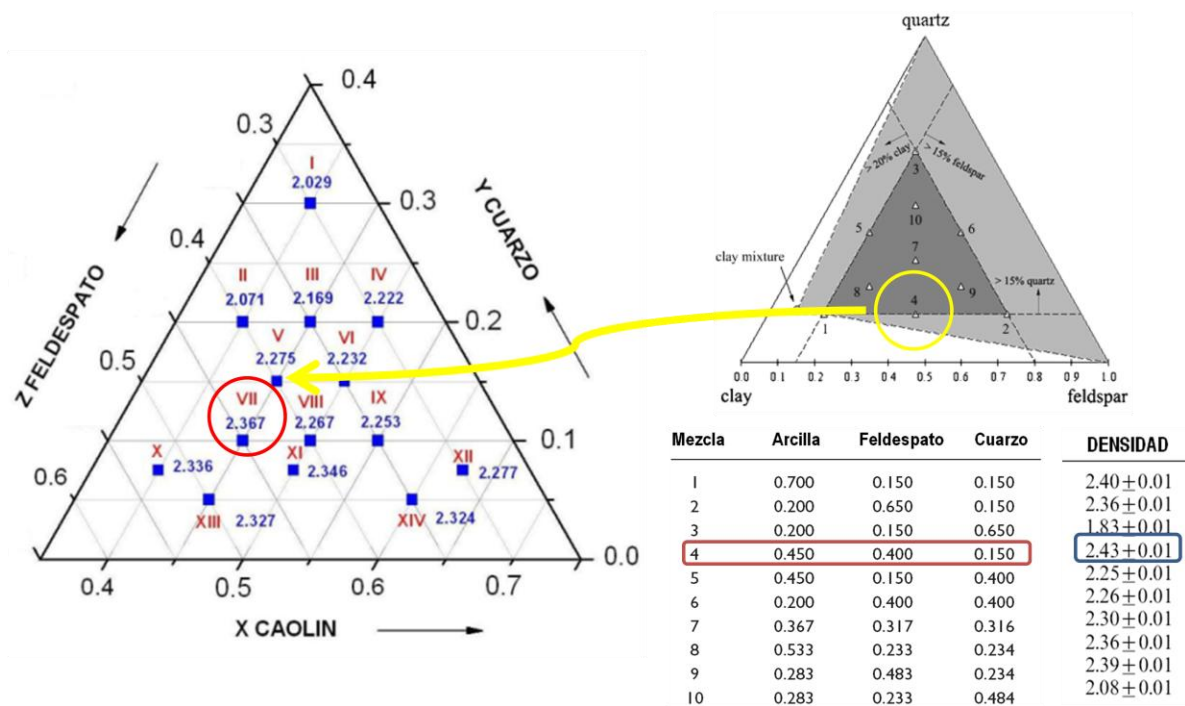


Figura 3.26. Comparación de densidades la zona estudiada del diagrama triaxial, caolín, feldespato y cuarzo (lado izquierdo), con la reportada por S.L. Correa et al. [115-119] (lado derecho).

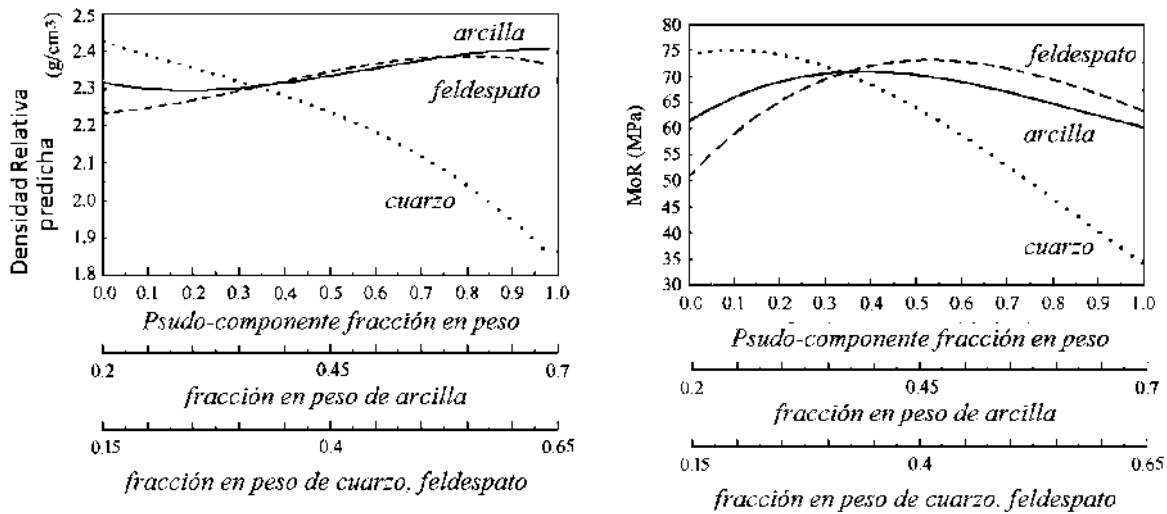


Figura 3.27. Valores predichos de densidad relativa y módulo de ruptura por S.L. Correa et al. [115-119], donde se observa que la relación en el rango de 35 a 45 % en arcilla y/o feldespato, presenta las mejores propiedades predichas.

El resultado de las propiedades obtenidas se debe a los efectos simultáneos y contrapuestos de dos factores. El primer factor se relaciona con la cantidad de cristales de mullita formados, cantidad que se torna mayor a medida que aumenta el porcentaje de caolín. Por otro lado, el aumento de cristales de mullita, provoca el incremento del número de poros irregulares de tamaño pequeño alrededor de la fase mullítica. Estos poros permanecen debido a la alta viscosidad de la fase vítrea en estas regiones de acuerdo con la bibliografía [120-123]. La presencia y aumento de poros próximos entre sí, producen defectos importantes, que son responsables del deterioro de las propiedades mecánicas, por lo cual es necesaria una baja viscosidad para disminuir la porosidad dentro del cuerpo cerámico.

3.5. Análisis térmico y caracterización de fases presentes en el proceso de densificación.

3.5.1. Análisis térmico por ATD Y ATG

En la figura 3.28 se muestra el análisis térmico por ATD del cuerpo cerámico estudiado, donde se aprecian en primera instancia un pico endotérmico ancho de 25 a 200⁰C por la pérdida de agua del cuerpo en verde principalmente, el segundo pico endotérmico a 494⁰C, se atribuye a la pérdida de agua por la deshidroxilación del caolín, en la formación de metacaolín. La transformación de metacaolín a espinela y mullita, se observa aproximadamente 980⁰C con un pico exotérmico, como ha sido reportado en la literatura y explicado anteriormente. También es de observarse un pico endotérmico debido a la inversión de α -cuarzo a β -cuarzo, a aproximadamente 580⁰C [47,121]. El efecto endotérmico en el rango de 1200 - 1300⁰C, es debido a densificación del cuerpo cerámico como es corroborado con el análisis dilatométrico el cual se discute adelante. La curva gravimétrica indica una pérdida de peso de aproximadamente 6 %, como resultado de la deshidroxilación del caolín y pérdida de humedad del cuerpo en verde. Cada transición de fase encontrada por el análisis térmico de cuerpo cerámico triaxial; se analiza a continuación por espectroscopia infrarroja, Raman y Difracción de rayos X.

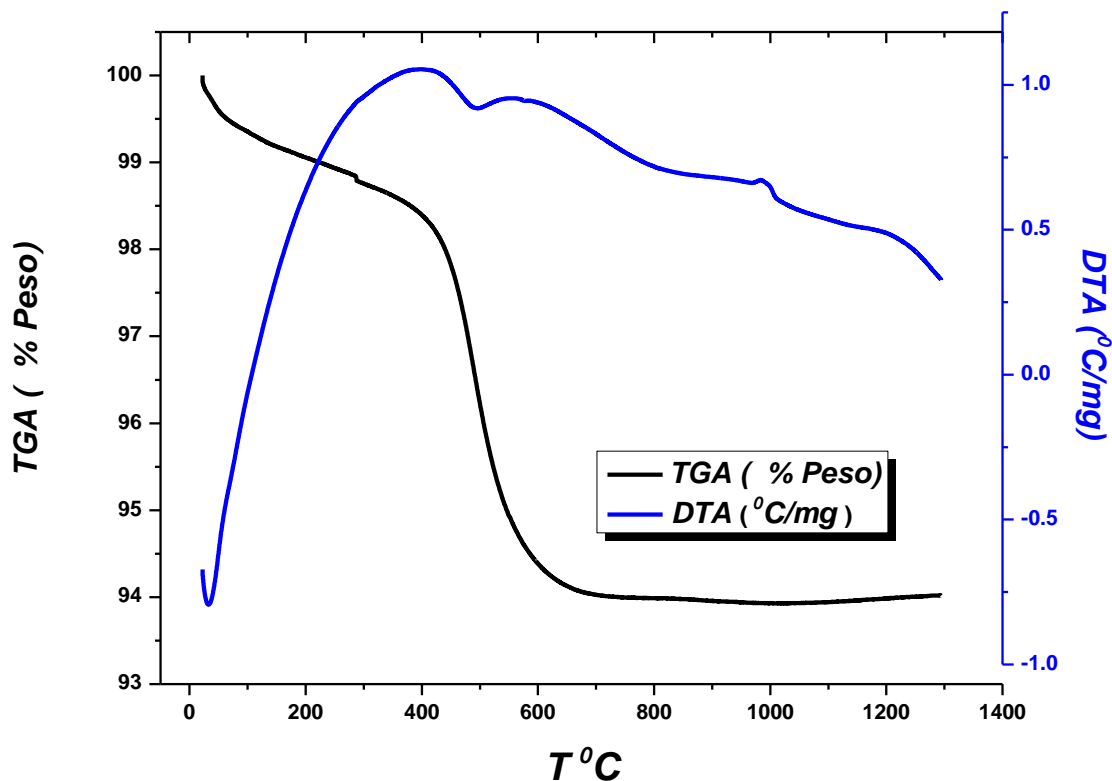


Figura 3.28. AGT y ATD del cuerpo cerámico triaxial corrido en atmósfera de nitrógeno a $100\text{ cm}^3/\text{min}$.

3.5.2. Análisis dilatométrico del proceso de densificación.

En la figura 3.29, se muestra el encogimiento *in-situ* del cerámico triaxial, con respecto a la temperatura, por análisis dilatométrico, a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En esta figura es posible, diferenciar tres etapas en el proceso de sinterización. La inicial es de 25°C a 1100°C , y se le atribuye la reducción del área superficial específica de las materias primas, que ocurre sin cualquier encogimiento relevante, las transformaciones principales en esta etapa implican: la descomposición de minerales arcillosos que conducen a la formación de componentes amorfos como el metacaolín formado a 494°C , que a aproximadamente a 1000°C , da la formación de dos fases espinela y mullita, en esta etapa inicial a 1000°C , se da también la formación una fase viscosa responsable del mayor encogimiento, cuya composición corresponde al eutéctico de cuarzo y feldespato [47,48]; la otra transformación detectada es la inversión α -cuarzo a β -cuarzo, la cual muestra un encogimiento de acuerdo como la reportado Alessandro F. Gualtieri [47], para el comportamiento térmico de materias primas en la formación de porcelanas.

Estas reacciones de transformación corroboran los resultados del análisis térmico diferencial discutido anteriormente, el cual se grafica con el análisis dilatométrico en la figura 3.29, para una mejor comprensión del comportamiento térmico del cuerpo cerámico formado. La etapa intermedia de 1100⁰C a 1225⁰C, se denota por el mayor encogimiento debido de la densificación, aquí el reacomodo de las partículas es promovido por las fuerzas de capilaridad del liquido viscoso, aquí también ocurre el incremento del flujo viscoso por la fundición progresiva de feldespatos y cuarzo. La etapa final de 1225⁰C a 1300⁰C, se caracteriza por una decreciente densificación, contrastada por el efecto de crecimiento de poros alrededor de partículas de mullita, desprendimiento y atrapamiento de gases en la fase líquida.

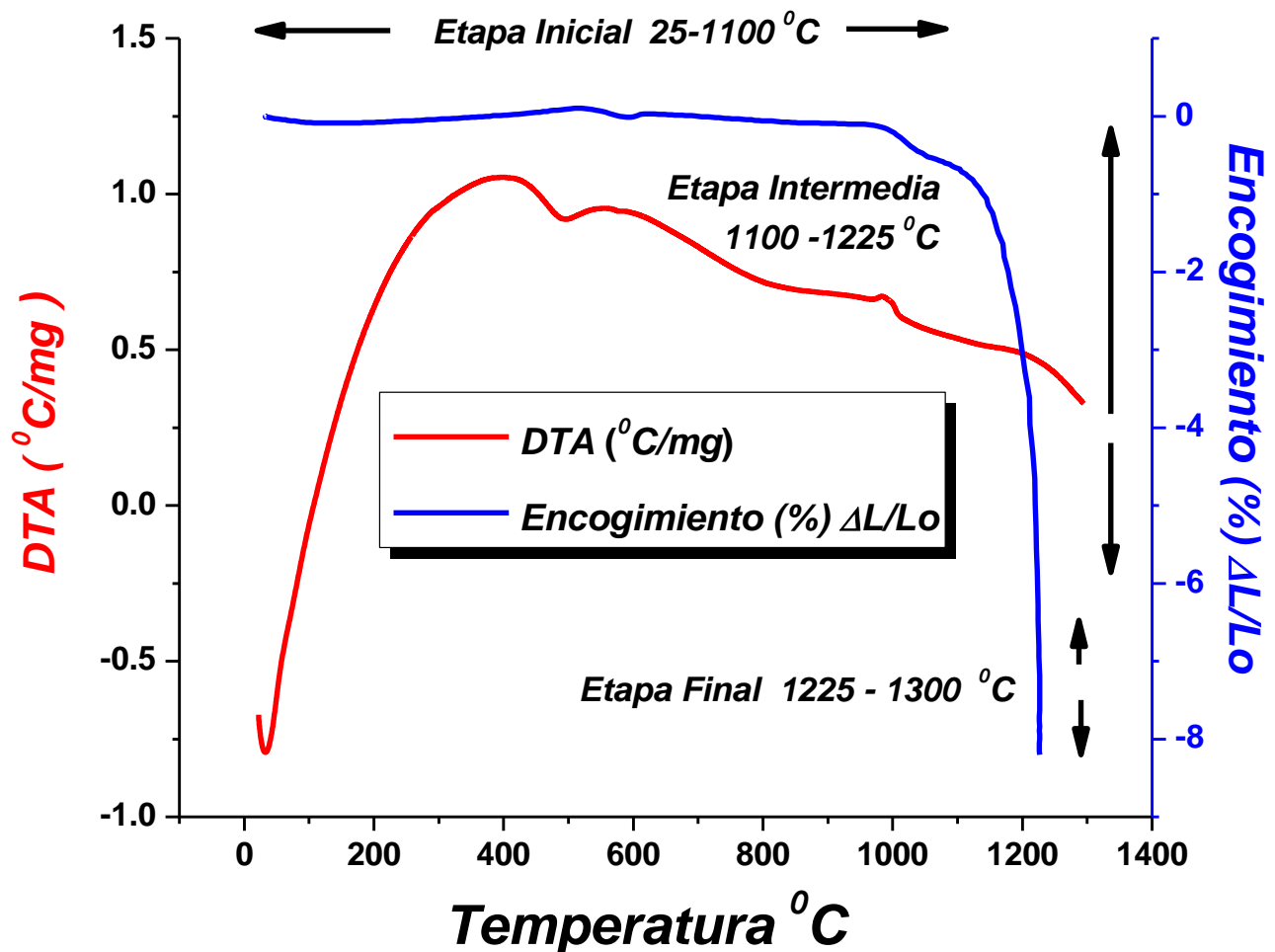


Figura 3.2.9. Encogimiento in-situ y análisis térmico diferencial del cerámico triaxial, con respecto a la temperatura a 10⁰C/min.

3.5.3. Evolución de fases por IR del cuerpo cerámico densificado.

En la figura 3.30 y tabla 3.6, se observan las principales bandas características de los diferentes grupos funcionales presentes en la evolución térmica de fases en el cuerpo cerámico estudiado. Los espectros presentan cambios sustanciales en la intensidad, anchura y posición de las bandas, cuando la densificación de la porcelana se desarrolla. A 600°C hay la desaparición de las principales bandas de absorción del grupo hidroxilo a 3693, 3653, 3620, 3450, 1629 y 912 cm^{-1} de acuerdo con la reacción 3.1, para la formación de metacaolín, debido a la pérdida de moléculas agua. La banda principal alrededor 1070 – 1030 cm^{-1} , es atribuida a vibraciones de estiramiento asimétricas de los enlaces de Si-O en la red de sílice [43-46]. El hombro alrededor de 940 cm^{-1} es atribuido a vibraciones de estiramiento simétricas del enlace de Si-O en la red de SiO_4^{4-} , mientras que la banda a 750-790 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de flexión de los enlaces de Si-O-Al o Si-O-Si [43-46,88-97].

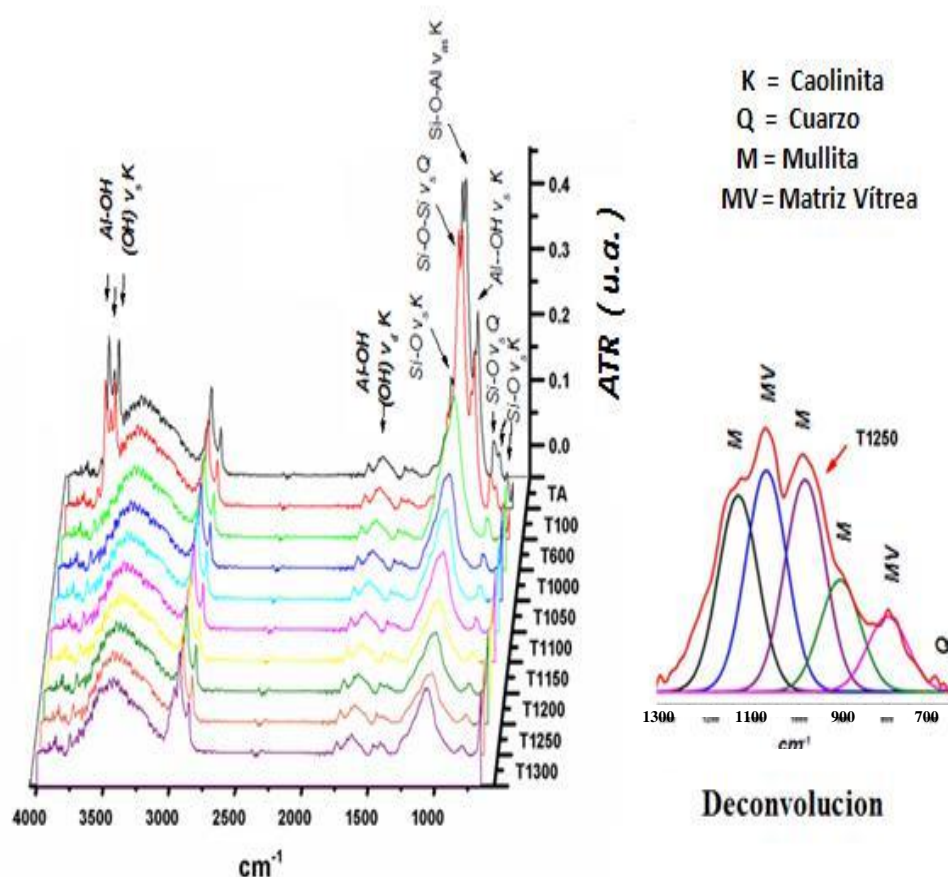


Figura 3.30. Espectros de IR del cuerpo cerámico triaxial calcinado, a varias temperaturas, con un tiempo de quemado de 30 minutos. Nótese del lado derecho la deconvolución del espectro a 1250°C, donde se observan las bandas características de las fases constituyentes del cuerpo cerámico.

Tabla 3.6. Bandas IR analizadas del cuerpo cerámico triaxial calcinado a varias temperaturas.

Estructura cristalina	λ (cm⁻¹)¹	Vibración-asignación
Caolinita	3693	(O-H) Al-OH ν_s
Caolinita	3653	(O-H) Al-OH ν_s
Caolinita	3620	(O-H) Al-OH ν_s
Caolinita	3450	(O-H) H ₂ O ν_s
Caolinita	1629	(O-H) H ₂ O ν_d
Mullita	1168	Al ^{iv} -O ν_s
Cuarzo	1165	Si-O ν_s
Mullita	1131	Si-O ν_s
Caolinita	1114	Si-O ν_s
Mullita	1107	Si-O ν_s
Cuarzo	1105	Si-O ν_s
Feldespato	1105	Si-O ν_s
Cuarzo	1050	Si-O-Si ν_s
Feldespato	1029	Si-O-Si ν_s
Feldespato	1005	Si-O-Al ν_{as}
Caolinita	1004	Si-O-Al ν_{as}
Mullita	988	Si-O ν_s
Caolinita	912	Al--OH ν_b
Mullita	927	Si-O ν_s
Mullita	909	Al ^{vi} -O ν_s
Mullita	828	Al ^{iv} -O ν_s
Cuarzo	798	Si-O ν_b
Caolinita	795	Al-O ν_s
Cuarzo	776	Si-O ν_s
Feldespato	776	Si-O ν_s
Caolinita	745	Si-O ν_s
Mullita	737	Al ^{iv} -O-Al ^{iv} ν_b
Feldespato	719	Si-O-Al ν_s
Cuarzo	690	Si-O ν_s
Caolinita	681	Si-O ν_s

Donde: ν_s , vibración simétrica,

ν_{as} , vibración asimétrica.

ν_b , vibración de deformación y

ν_f , vibración de flexión.

La disminución de las banda a 1029 cm⁻¹, correspondiente a vibración simétrica del enlace Si-O-Si, presenta disminución en los valores de absorción, indicando la disolución del cuarzo en la fase vítrea formada. Este efecto de disolución del cuarzo es comprobado y respaldado por difracción de rayos X, ya que se observa la disminución de la intensidad del plano (101) del cuarzo con respecto a la temperatura de quemado como se muestra en la figuras 3.32, 3.33 y 3.34. A temperaturas de 1200⁰C, las señales de absorción a 1070 cm⁻¹ ligeramente se desplazan hacia valores más altos de longitud de onda debido al aumento de formación de fase líquida (ver figura 3.31).

El resto del espectro es similar en términos generales porque las mismas fases son mantenidas. Los picos característicos de absorción de la mullita, se observan a 1168 cm^{-1} , 1131 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} y 988 cm^{-1} , con respecto a la temperatura se aprecia un incremento lineal, de las intensidades de vibración cuando la temperatura de densificación aumenta a 1250°C . A 1300°C , las intensidades de vibración disminuyen indicando la disolución de mullita (M) en la matriz vítrea (MV) con el incremento de la temperatura. La transformación de cuarzo (Q) en cristobalita no es fácil de distinguir, debido al traslape de las bandas con otras vibraciones, que yacen en la misma región espectral, como lo es el caso de la matriz vítrea, de ahí la gran utilidad de la espectroscopia Raman en la observación de la transformación de esta fase [95].

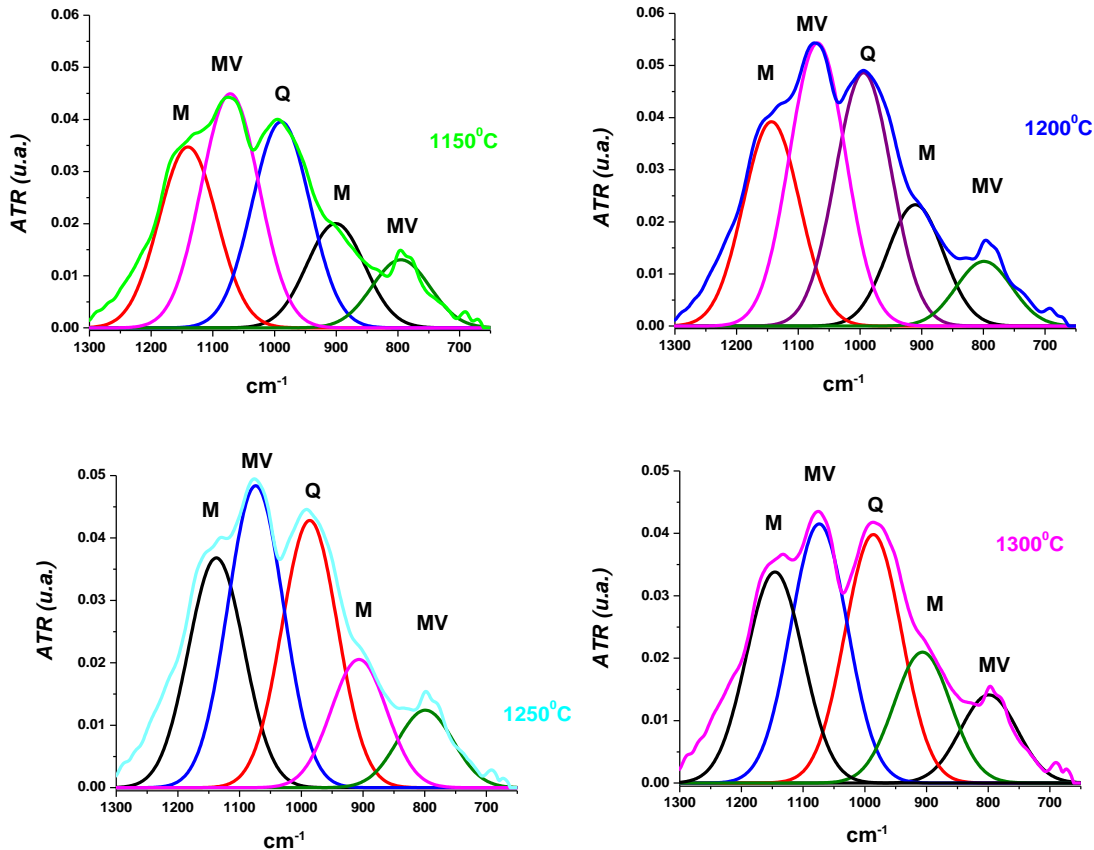


Figura 3.31. Espectros de IR de los cuerpos cerámicos calcinados a 1150°C , 1200°C , 1250°C y 1300°C por 120 minutos. Nótese la deconvolución de las señales de IR de 1300 a 650 cm^{-1} , mostrando a la disminución en la intensidad de los picos de la vibración de la estructura de la mullita (M) y cuarzo (Q), que indican su disolución en la matriz vítrea (MV) con el incremento temperatura.

3.5.4. Evolución de fases por espectroscopia Raman del cuerpo cerámico densificado.

La figura 3.32, muestra los espectros Raman de las porcelanas experimentales calcinadas a varias temperaturas clasificadas en tres zonas. Los espectros presentan cambios sustanciales de intensidad, anchura y posición de las bandas cuando la densificación de la porcelana se desarrolla. En la etapa inicial de densificación las bandas en 144 cm^{-1} , 271 cm^{-1} , 517 cm^{-1} y 635 cm^{-1} , se atribuyen a la fase caolinítica, la posición, la anchura, y la intensidad relativa de las mismas bandas es similar a la reportada en el espectro Raman de la KGa-1 reportada por Clifford T. Johnston [94]. La banda de 141 cm^{-1} , de la Figura 3.32 no es observable por espectroscopia IR, pero es la banda más intensa en Raman. Esta banda no ha sido todavía adjudicada a un modo vibracional, sin embargo, su intensidad en Raman es muy grande podría ocurrir sólo a consecuencia de un modo que induce un cambio muy grande de polarizabilidad [94].

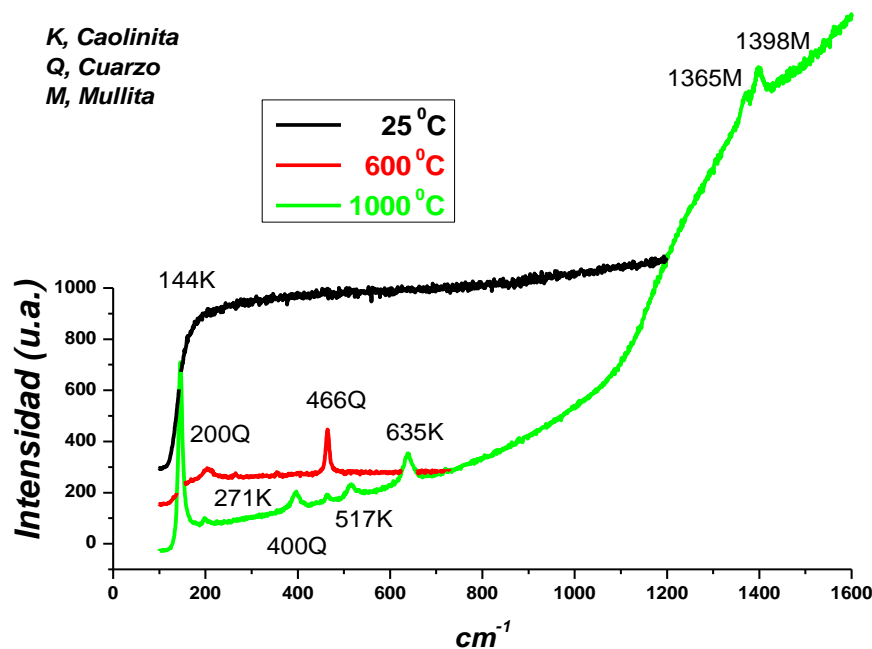


Figura 3.32. Espectros de Raman de muestras de porcelana experimentalmente calcinadas en la primera etapa de densificación (25°C a 1000°C). Nótese en los espectros la transformación de en mullita a 1100°C .

La segunda etapa que es caracterizada por la formación de mullita a partir de concuerda con los resultados de espectroscopia infrarroja. A 1000°C , el cambio principal de los espectros corresponde a la disminución de las bandas de metacaolín, y la aparición de nuevas bandas características de mullita en 1365 y 1394 cm^{-1} (ver figura 3.33 b). En la tercera etapa se observa la disolución parcial

de la mullita en la matriz vítrea a 1300°C , lo cual es atribuido a la disminución y desaparición de las bandas de absorción de mullita a esta temperatura como se observa en la figura 3.32 b, como se menciona antes en la caracterización por infrarrojo. Las bandas características de cuarzo y cristobalita en Raman son observadas también en los espectros de la figura 3.33 a.

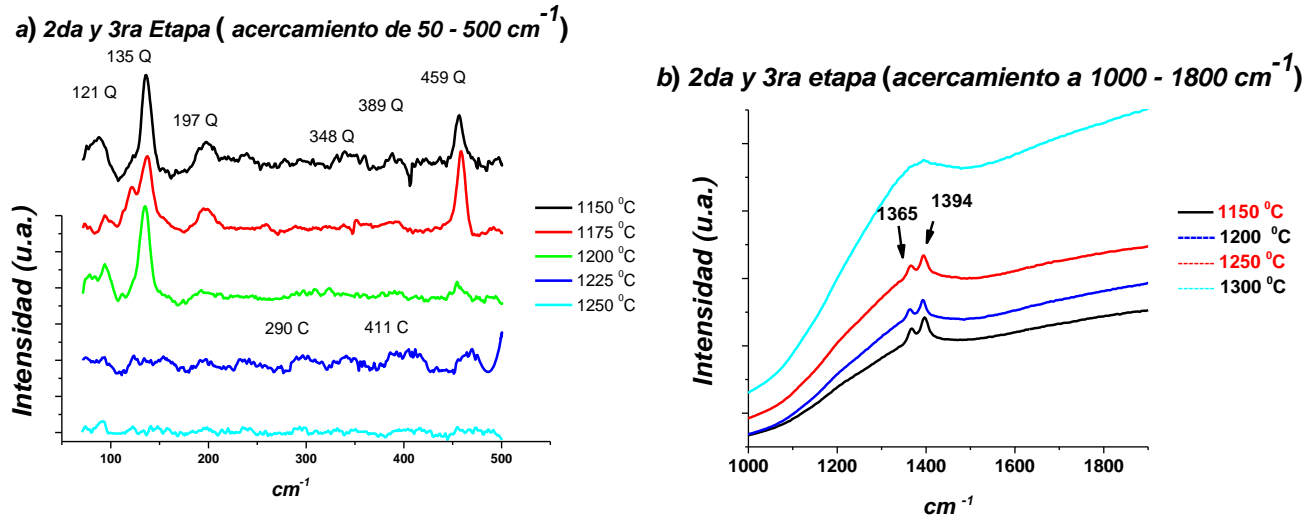


Figura 3.33. Espectros de Raman de muestras de porcelana experimentales calcinadas en segunda ($1100\text{--}1250^{\circ}\text{C}$) y tercera etapa ($1250\text{--}1300^{\circ}\text{C}$). Nótese en los espectros la transformación de cuarzo en cristobalita a 1225°C . También es de notarse la disolución parcial de mullita, cuarzo y cristobalita a 1300°C en la matriz vítrea.

Examinando las temperaturas de calcinación se observa la presencia de cristobalita a 1225°C , indicando la transformación térmica del cuarzo. Las intensidades máximas de las bandas de absorción de la cristobalita y cuarzo están en 411 y 465 cm^{-1} , respectivamente. Es reportado que la banda de cristobalita a 411 cm^{-1} , aparece solo en la transformación del α -cuarzo a altas temperaturas [31], deduciendo así que la matriz vítrea feldespática influye en la transformación de alfa-cuarzo a cristobalita. También es de notarse como ocurre la disolución del cuarzo con el incremento de la temperatura, de la misma forma la cristobalita formada también sufre disolución a 1300°C en la matriz vítrea.

3.5.5. Evolución de fases por difracción de rayos X del cuerpo cerámico densificado.

En la figura 3.34, se presentan los difractogramas de la evolución de fases del cuerpo cerámico densificado, en tres regiones, una debida a la transición del caolín a metacaolín según la reacción 3.1, ya que a 600°C , se convierte en una fase amorfa como se discutió anteriormente, dejando solo

observar la presencia de alfa-cuarzo y anortoclasa. A 1000⁰C, se presentan los picos correspondientes a la transformación de anortoclasa en sanidina. La segunda y tercera etapas se caracterizan por la disolución del cuarzo con respecto al incremento de la temperatura, como se observa en la disminución de la intensidad del plano (101) del cuarzo (ver figura 3.35). A 1250⁰C es de distinguirse los planos correspondientes a la formación de mullita, los cuales disminuyen al alcanzar los 1300⁰C, por su disolución en la matriz vítrea. La formación de la matriz vítrea se observa desde 1000⁰C y se incrementa con el aumento de la temperatura de calcinación, como se observa en los difractogramas en el rango 2θ de 15 a 30.

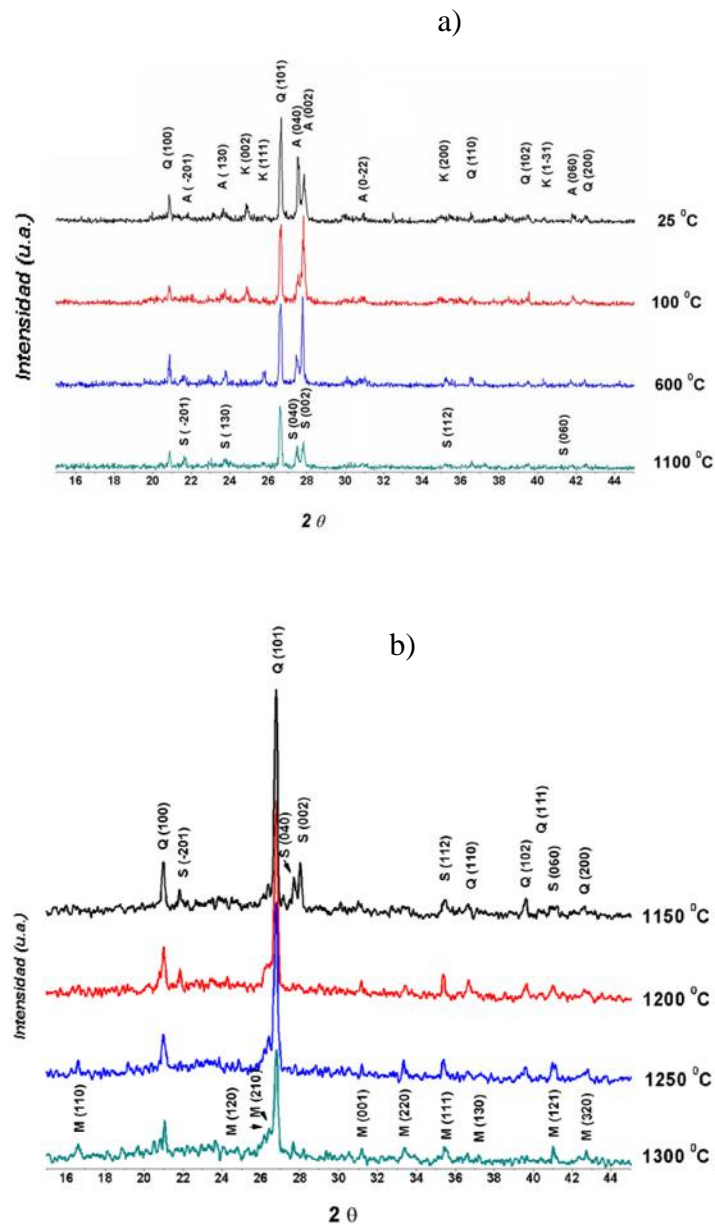


Figura 3.34. Difractogramas del cuerpo cerámico triaxial calcinado a varias temperaturas por treinta minutos. a) Primera etapa de densificación de 25 a 1100⁰C y b) en la segunda de 1100-1250⁰C y tercera etapa de densificación de 1250-1300⁰C.

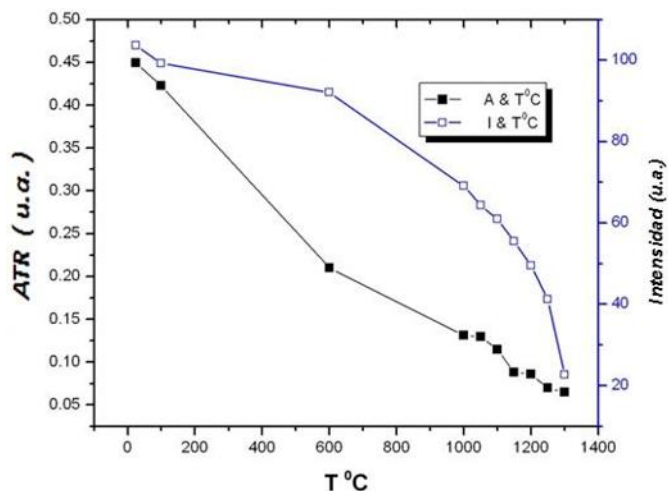


Figura 3.35. Cambio de absorción de la banda vibracional a 1029 cm^{-1} (coordenadas y del lado izquierdo) y cambio de intensidad del plano (101) por difracción de rayos x del cuarzo con respecto a la temperatura de quemado (coordenadas y lado derecho).

3.5.6. Evolución de fases por MEB del cuerpo cerámico densificado.

A 1000°C , se da la formación de la fase vítrea como se observa en la figura 3.36 a, producida por la fundición del feldespato y sílice reactiva proveniente del metacaolín, según el eutéctico $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [1,83]. En la matriz vítrea se observa la presencia de partículas de cuarzo, impurezas de hierro y porosidad. Alrededor de 1150°C , las imágenes de MEB de la figura 3.37, del cuerpo cerámico atacado con HF, revelan la presencia de relictos de RK, relictos de feldespato RF, cuarzo Q, mullita primaria (M I) y una matriz vítrea MV. La disolución de la en la fase vítrea es importante, ya que propicia la formación de cristales de mullita primaria.

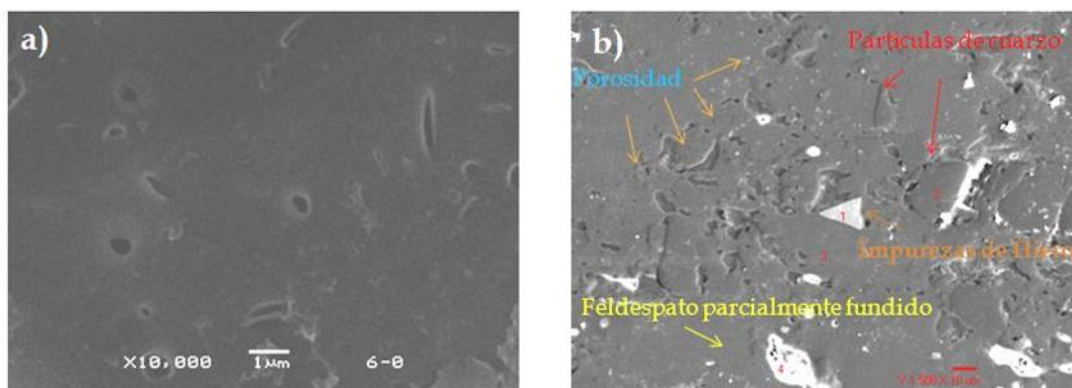


Figura 3.36. Micrografía de MEB del cuerpo cerámico quemado a 1000°C , donde se observa la presencia de fase vítrea (a) y la presencia de partículas de cuarzo, impurezas de hierro y porosidad (b).

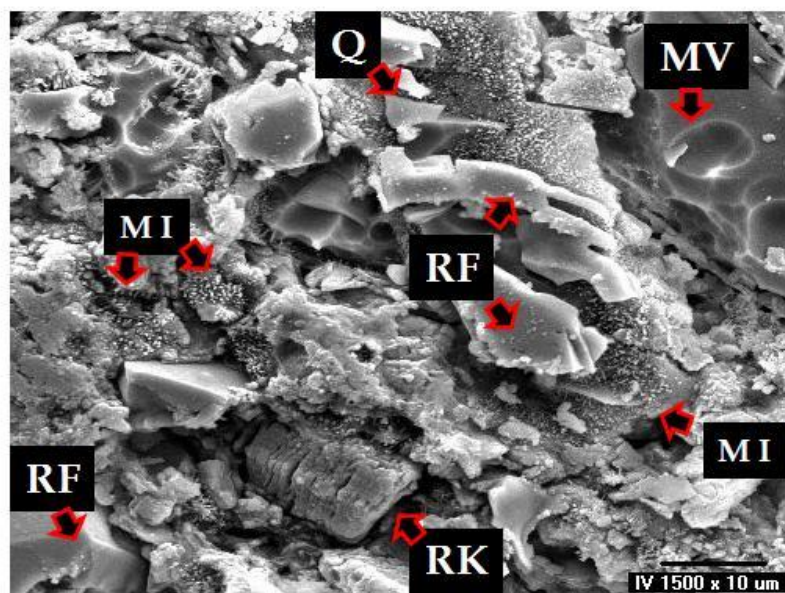


Figura 3.37. Micrografía de MEB del cuerpo cerámico quemado a 1150⁰C, donde se observa la presencia de relictos de caolín (RK), relictos de feldespato (RF), cuarzo (Q), mullita primaria (MI) y matriz vítrea (MV).

En la figura 3.38, se observan micrografías de MEB a 1150⁰C, de una muestra pulida y atacada con HF. La esquematización de las figuras muestra la interacción de los relictos de caolín con la matriz vítrea feldespática. En el inciso (e) se observa una micrografía a 1,500 aumentos, donde se sitúa el relicto de caolín al centro. Un acercamiento a 5,000 X y 10,000 X, sirve para revelar la zona de interacción de la matriz vítrea feldespática con los relictos de caolín (incisos a, b y c), zona distinguida también por la disolución de los relictos de caolín y formación de cristales granulares de mullita primaria (incisos d y f). En el acercamiento del inciso (f) a 20,000 X, se observa cómo se incrementa el tamaño de los cristales aciculares de mullita a una micra. Al analizar los relictos de caolinita con electrones retrodispersados, en modo topográfico y composicional (incisos g y i), se distingue que tanto los relictos de caolinita y la mullita primaria formada, presentan la misma composición química, ya que muestran el mismo contraste. A diferencia de la matriz vítrea que presenta un contraste más claro. Según la literatura, la mullita generalmente ocurre en dos morfologías: una con forma de agregados escamosos conocida como mullita primaria, y otra con un habito acicular alargado conocida como mullita secundaria. La mullita primaria es formada directamente de los aglomerados arcillosos como se ha comprobado en la figura 3.38. La mullita secundaria se forma a partir de un líquido viscoso feldespático rico en alúmina, por un mecanismo de disolución y recristalización, que ocurre por la disolución de las reliquias de arcilla en la fase líquida formada.

También se conoce que la mullita primaria es susceptible a la disolución y recristalización en presencia de un líquido viscoso con alto contenido de sílice, el cual es formado por la disolución de cuarzo. Además, se ha reportado que una tercera forma de mullita, la cual está presente en porcelanas que contienen alúmina en vez de cuarzo como materia prima de relleno y es conocida como mullita terciaria. La mullita terciaria se precipita a partir de un líquido rico en alúmina, que se forma de la disolución de los granos de alúmina, pero este tipo de alúmina solo es observada en cantidades pequeñas y su tamaño es nanométrico, por lo cual se necesita estudios de microscopía electrónica de transmisión, para obtener mayor información sobre este tipo de mullita, en los contornos de disolución de los granos de alúmina que derivan en un líquido con alto contenido de aluminio.

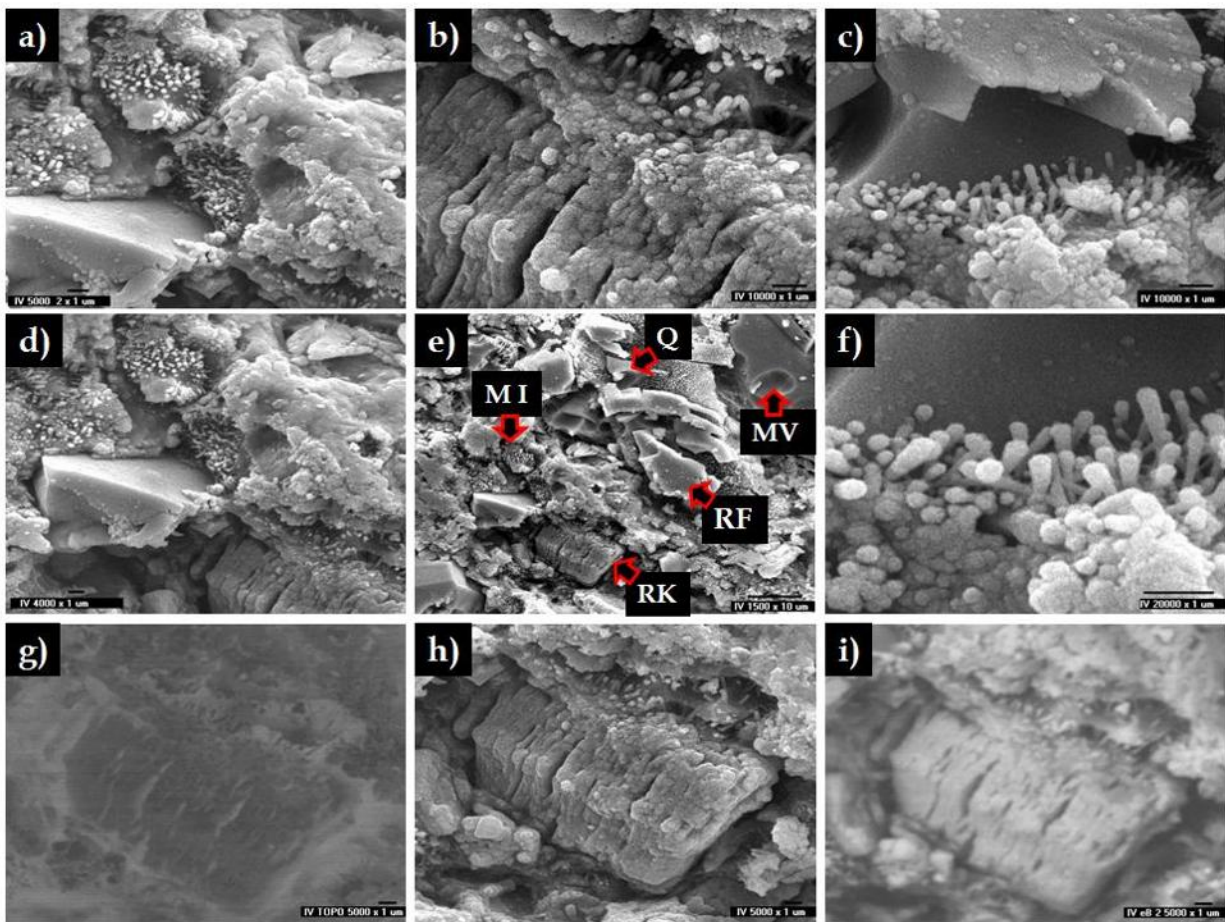


Figura 3.38. Micrografía del cuerpo cerámico quemado a 1150°C , donde se observa la esquematización de la interacción de los relictos de caolinita (a, b y c) con la matriz vítrea feldespática (d y f), crecimiento de partículas de mullita primaria. (a) Acercamiento de la zona a 5,000 X, (b y c) acercamiento de la zona a 10,000 X. (d) acercamiento de la zona a 4,000 X, (e) zona analizada a 1,500 X, (f) acercamiento de la zona a 20,000 X, (g, h y i) acercamiento de la zona a 10,000 X, en modo topográfico, de electrones secundarios y retrodispersados respectivamente.

La figura 3.39, muestra micrografías de MEB del cuerpo cerámico a 1150⁰C, sujetos a ataque con HF, donde se observa en el centro un relicto de caolín (inciso a), que a mayor magnificación revela partículas submicrónicas globulares de mullita primaria con una composición de 2:1 en contenido de Al₂O₃ / SiO₂, según el análisis químico por EDX. La imagen de electrones retrodispersados en modo topográfico a 10,000 X (inciso c), muestra detalles finos del arreglo estructural de las partículas nanométricas de espinela, precursor de la fase mullítica, mostrando la formación de un ángulo de 60 grados en la zona oscura. Este crecimiento cristalino característico es conocido como *hermanar o de gemelos* y ocurre cuando dos cristales separados comparten un plano igual de enrejado cristalino. Se presenta de manera simétrica en el crecimiento de intergranular de cristales con la misma o cercana simetría, con orientación definida [124]. Este crecimiento es reflejado en la formación de nuevas fases, que en este estudio resulta ser presumiblemente de la fase gama alúmina, que muestra un arreglo estructural esférico. En la figura 3.40 se ilustra un arreglo estructural esférico de la fase gama alúmina reportado en la literatura por Warble [125], donde se observa a detalle el crecimiento intergranular conocido como *hermanar o de gemelos*.

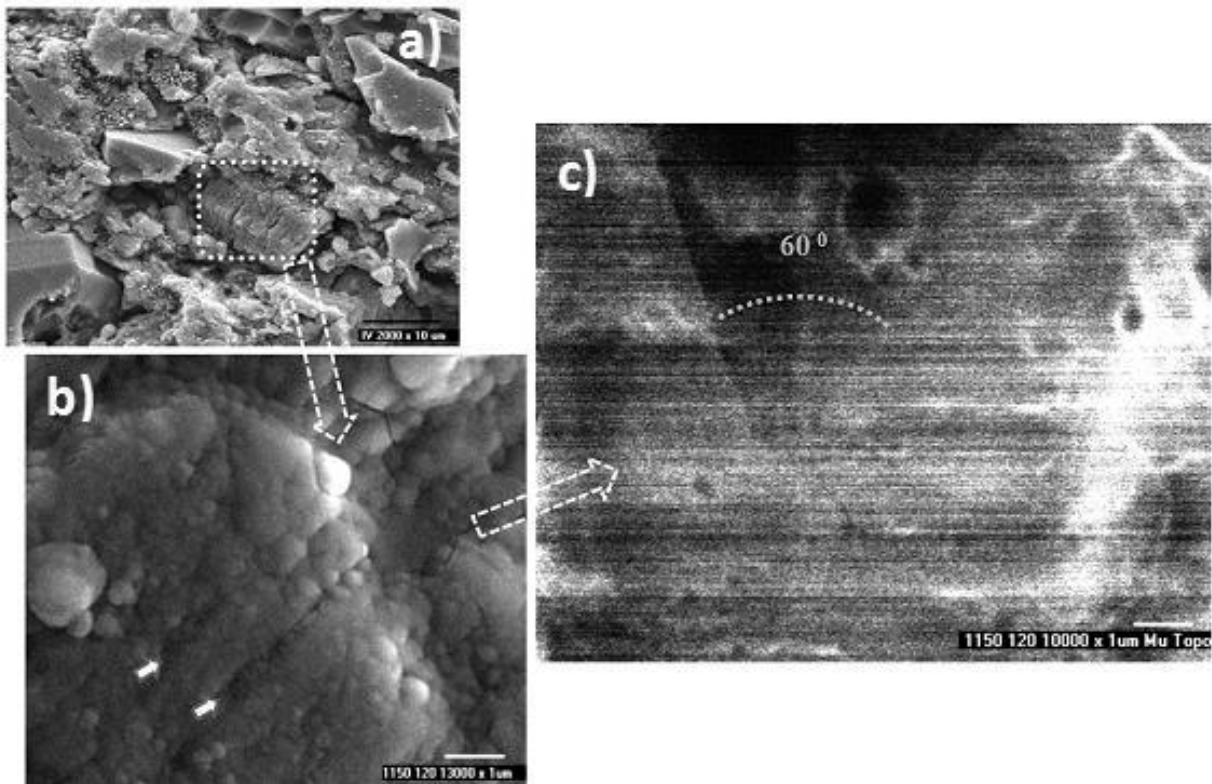


Figura 3.39. a) Micrografía de electrones secundarios a 1150⁰C, mostrando aéreas con cuarzo y mullita primaria en las reliquias de caolinita. b) Magnificación a 13,000 X, mostrando mullita globular embebidas en las reliquias de caolinita. c) Micrografía de electrones retrodispersados en modo topográfico mostrando la formación de gama alúmina globular, en un arreglo de planos diagonales de 60⁰ en la zona más oscura.

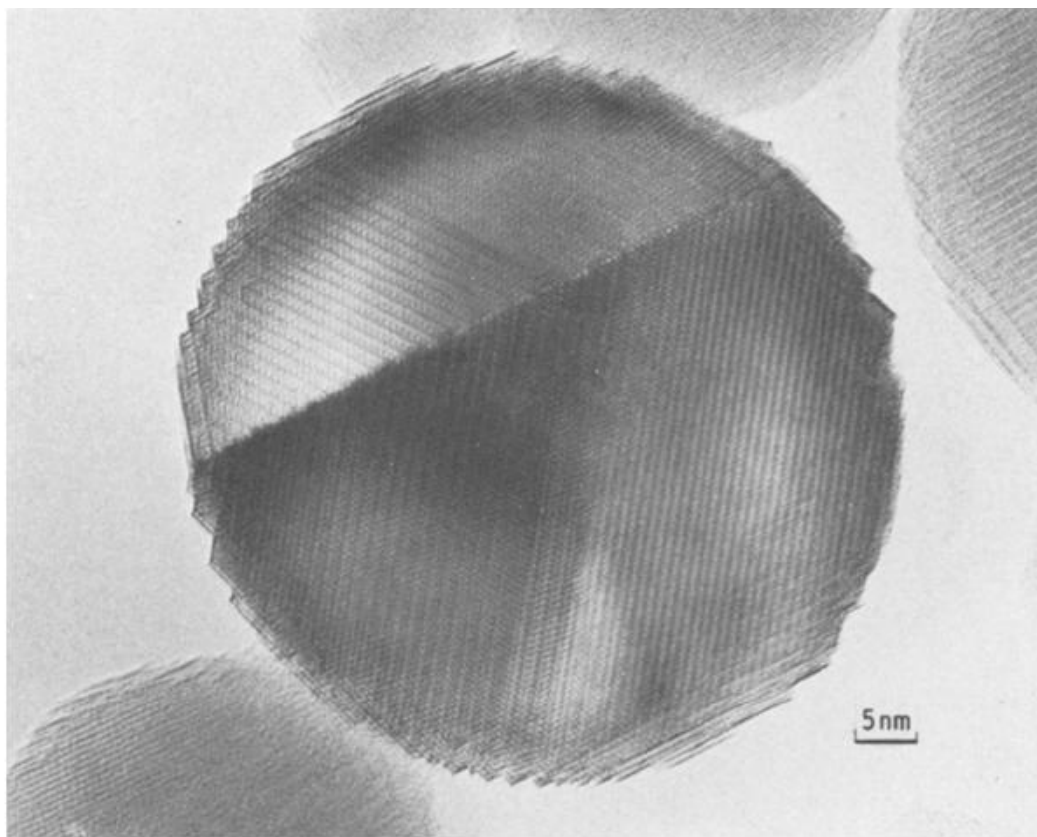


Figura 3.40. Micrografía de MET, ilustrando el crecimiento intergranular y el arreglo estructural esférico de la fase gama alúmina reportado por Warble [124].

3.5.6.1. Caracterización de espinela y mullita por MET del cuerpo cerámico densificado.

Con el fin de respaldar los resultados de la evolución microestructural por MEB, en la formación de las fases gama alúmina y mullita, se procedió a hacer el estudio de MET. En las figuras 3.41 y 3.42 se presentan las micrografías de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR), a una temperatura de 1150⁰C. Estas micrografías dan evidencia de la formación de las fases gama alúmina (espinela) y mullita a 1150⁰C. En las micrografías 3.41 y 3.42 se observan partículas nanométricas cristalinas de espinela y de mullita de aproximadamente 5 nm, dentro de la fase vítrea, la cual se presenta con menor contraste. Las medidas de las distancias interplanares corresponden a los planos: M-1(400), M-2 (040) y M-3 (001), para una estructura de mullita ortorrómbica, según la carta JCPDS No 15-776 y la presencia de la fase γ -alúmina se determina por la presencia del plano S-1 (400), carta JCPDS No 29-0063.

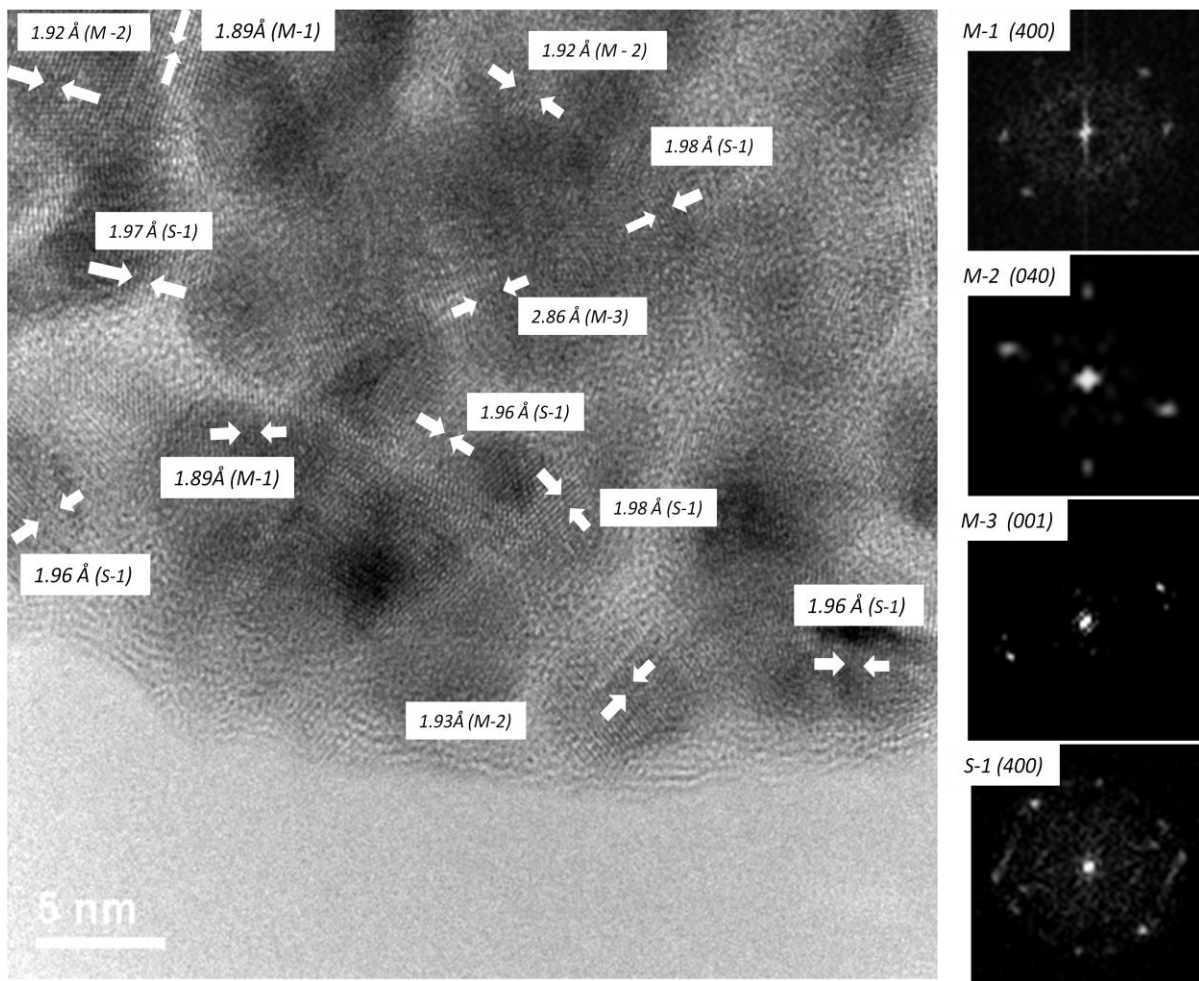


Figura 3.41. Micrografías a 1150 °C de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, donde se observan partículas nanométricas de mullita y de la fase γ -alúmina. Note los planos característicos M-1 (400), M-2 (040) y M-3(001), de una estructura de mullita ortorrómbica (JCPDS No 15-776) y planos S-1(400) (JCPDS No 29-0063).

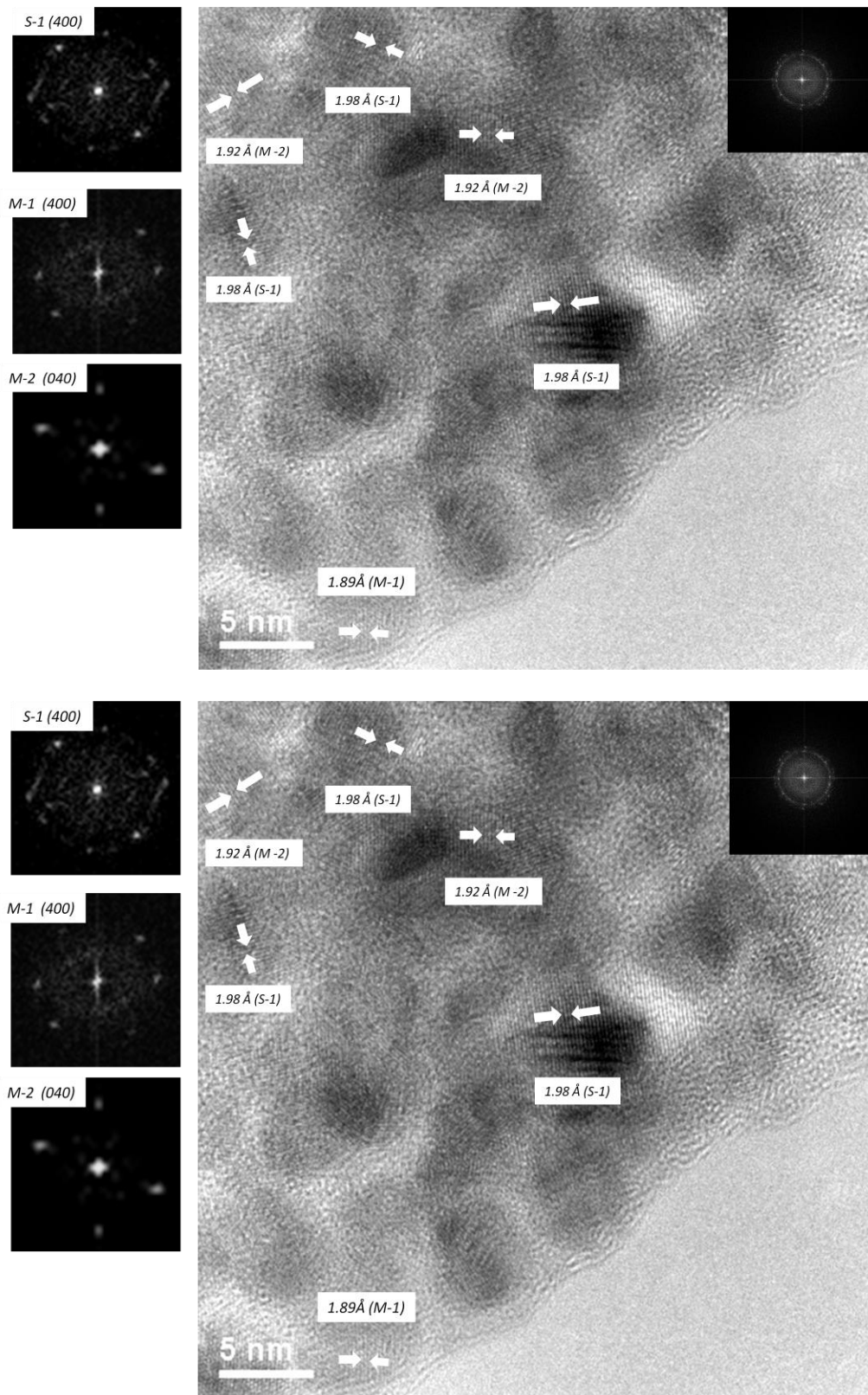


Figura 3.42. Micrografías a 1150°C de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, en otras áreas, donde se observan partículas nanométricas de mullita y γ -alúmina

Como se ha venido observando el tamaño y la forma de cristales mullita son en gran medida controlados por la fluidez de la matriz vítrea de la cual ellos precipitan y crecen, y es en función de la temperatura y composición. En este estudio se observa el efecto de la temperatura y el tiempo de quemado, en la microestructura ya que propicia que alrededor de 1200°C se observen los cristales aciculares de mullita secundaria, que son resultado del crecimiento topotáctico, el cual se representa en la figura 3.43.

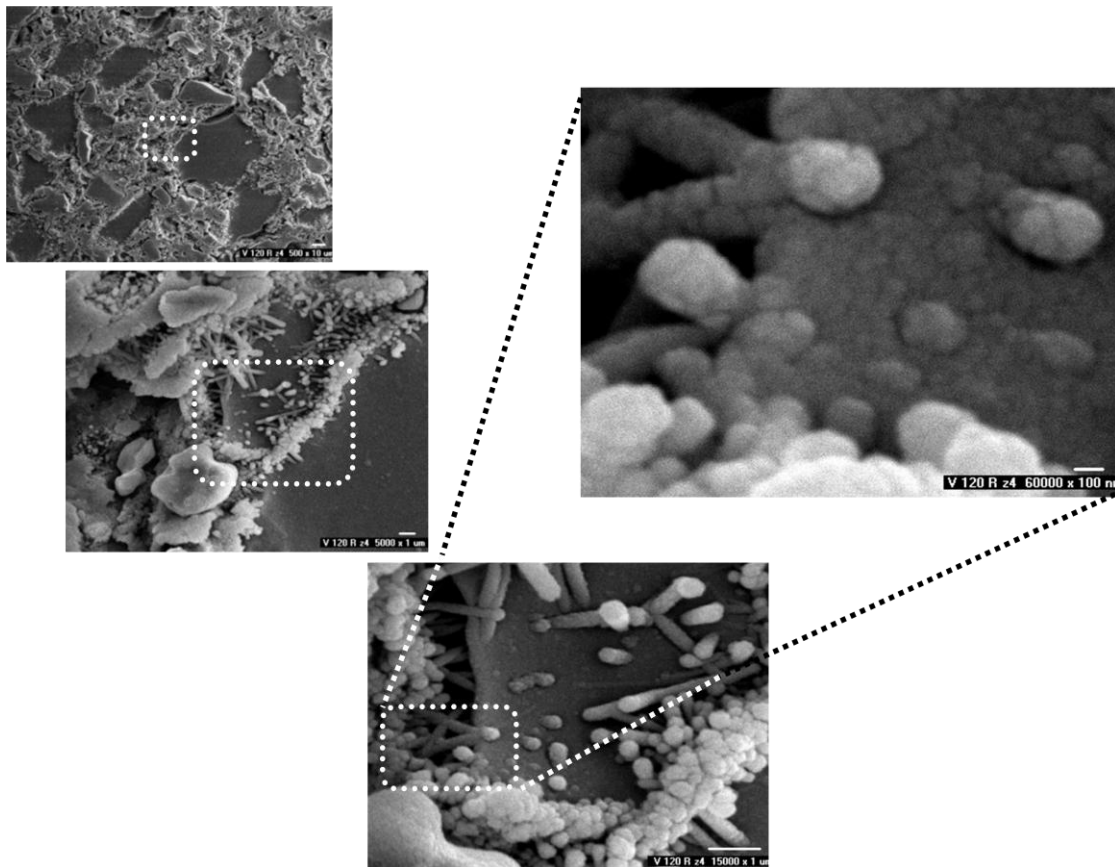


Figura 3.43. Micrografías de MEB de cuerpos cerámicos quemados a 1200°C . Esquemización con ampliación de las zonas que presentan mullita secundaria.

El crecimiento de los cristales se caracteriza por un reacomodo de platos hexagonales a lo largo del eje c, mostrado en el acercamiento a 50,000 X, de las imágenes en forma de estéreo par de la parte inferior de la figura 3.44. El crecimiento a lo largo del eje C es debido, a que este eje es el de menor tamaño, por lo tanto es energéticamente más favorable el crecimiento de los cristales en este plano [126].

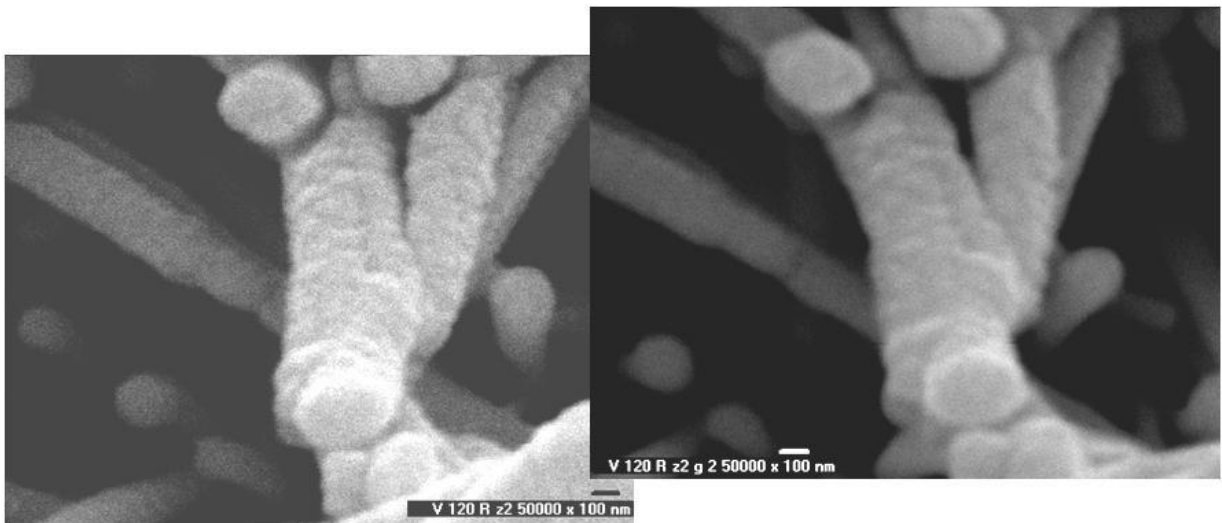


Figura 3.44. Micrografías de MEB de cuerpos cerámicos quemados a 1200 °C. Representación esquemática de dos imágenes en forma de estéreo par a 50,000 X, donde se observan los cristales aciculares de mullita secundaria mostrando un crecimiento topotáctico.

Además de los cambios estructurales de mullita granular a acicular, se observan cambios en la composición química de los cristales de mullita formados. La relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ obtenida por EDX en las zonas de mullita primaria, es de una relación 2/1 y de 1/2 en las zonas de mullita secundaria (ver figura 3.45). Lo que concuerda con las composiciones reportadas en la literatura, para la formación de mullita primaria y secundaria, las cuales presentan una relación de 2/1 y 3/2 respectivamente [127-129]. Las diferencias en concentración son debidas a que las fibras de mullita están embebidas en una matriz vítrea rica en sílice, pero concuerdan con que la relación elevada de alúmina corresponde a la zona de mullita primaria.

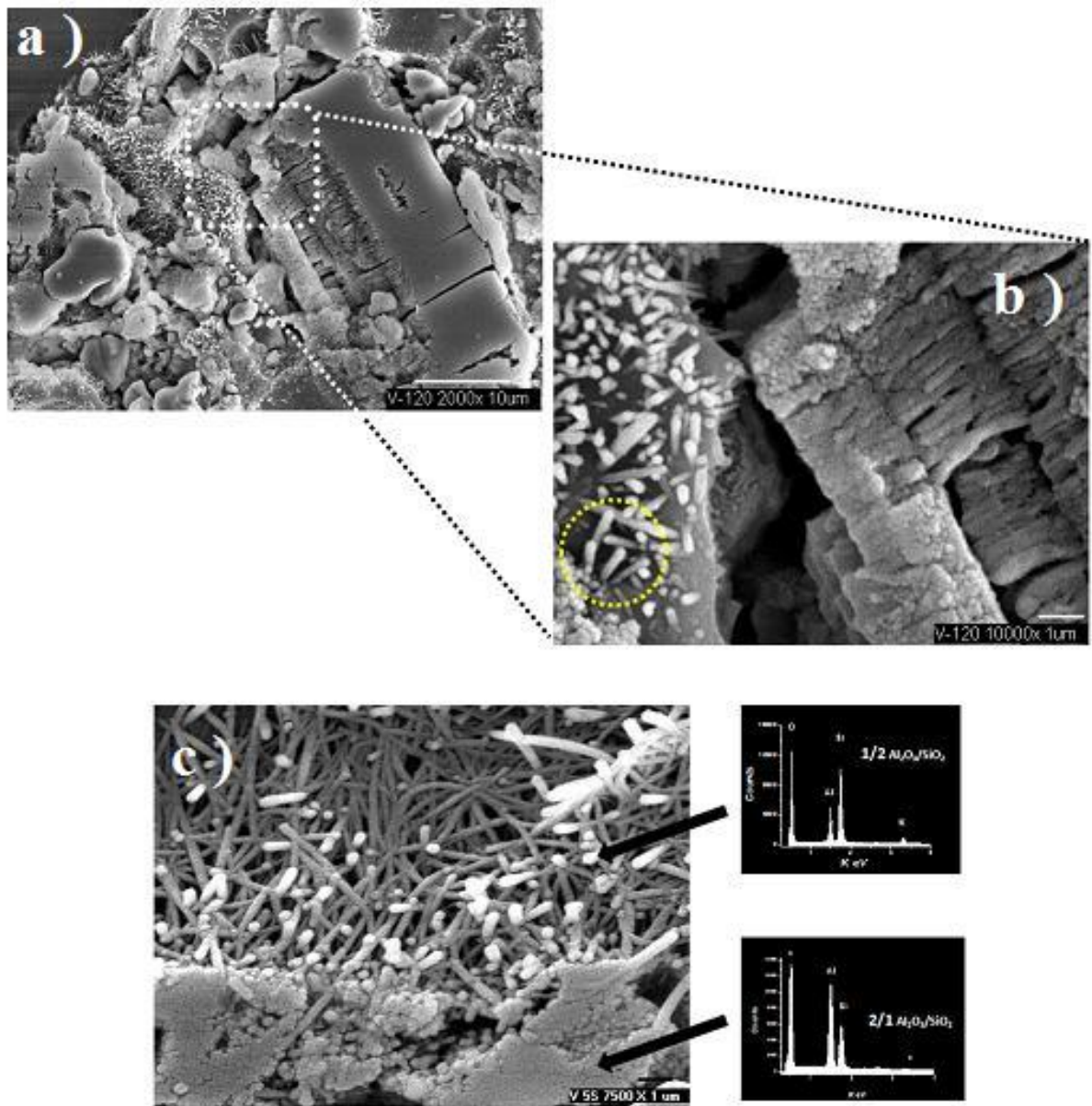


Figura 3.45. Micrografías de MEB mostrando zonas de mullita primaria y secundaria. a) Área que muestra un relicto alargado de caolinita, b) magnificación de a) a 10,000 X, para mostrar a la mullita primaria en forma globular y el crecimiento de de la mullita secundaria de forma acicular en el círculo amarillo enmarcado y c) espectros de EDX para los dos tipos de mullita.

El máximo contenido de la mullita acicular se observa en las muestras quemadas a 1250⁰C y disminuye conforme aumenta la temperatura y tiempo de cocción. En la figura 3.46, se presentan micrografías de MEB a esta temperatura donde se aprecian a los cristales de mullita secundaria con tamaño aproximado de 6 μm , que de acuerdo con la clasificación de la mullita por su tamaño en porcelanas triaxiales por Iqbal y Lee [128,129], recae en el tipo II (tipo I $\leq 1 \mu\text{m}$, tipo II $\leq 20 \mu\text{m} \geq 1 \mu\text{m}$ y tipo III $\geq 20 \mu\text{m}$).

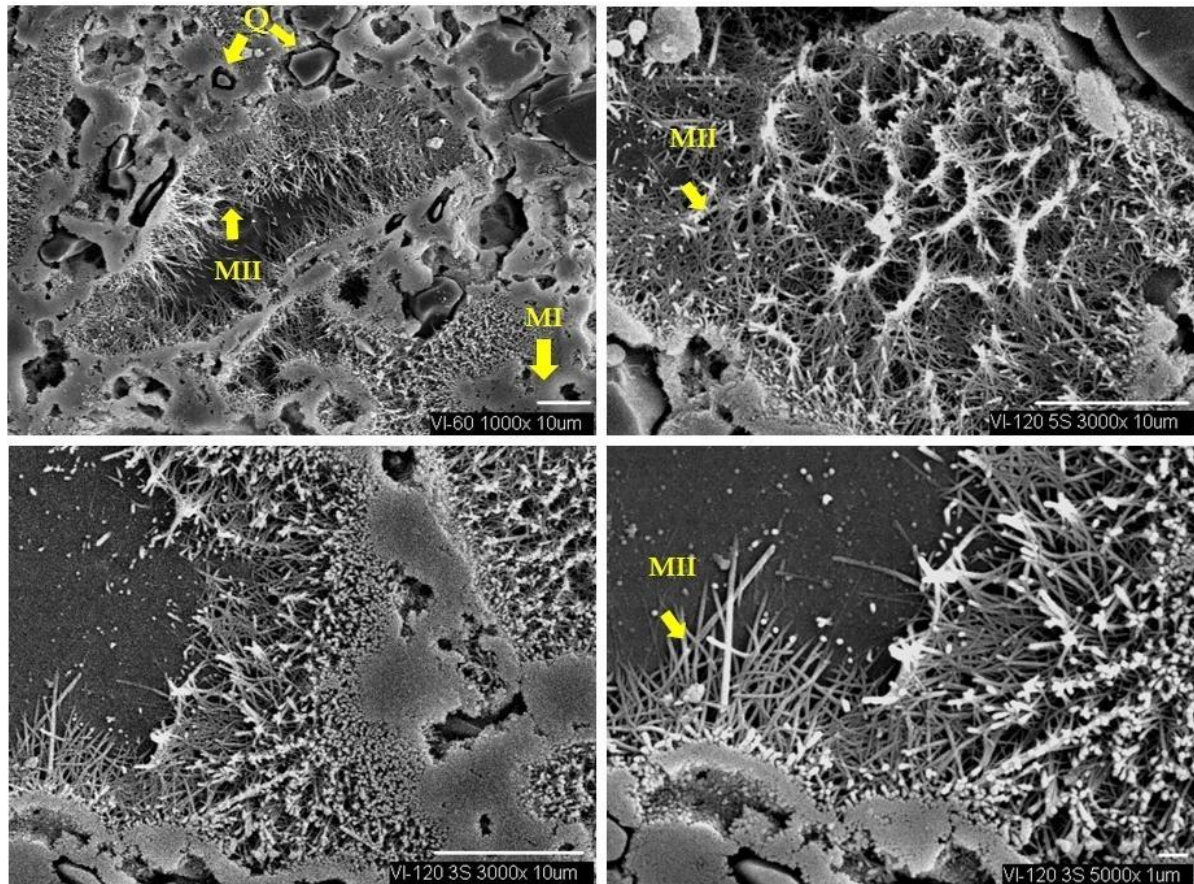


Figura 3.46. Micrografía de MEB del cuerpo porcelánico quemado a 1250⁰C y atacado con a HF para remover la matriz vítrea y revelar los cristales de cuarzo Q; mullita tipo I (granular) y tipo II (acicular).

A 1300⁰C, las micrografías muestran la formación de burbujas en la matriz cerámica debido al sobrecalentamiento, estas burbujas se forman por la disminución de la viscosidad de la matriz vítrea, lo que origina el desprendimiento presumiblemente H₂O y atrapamiento de gases en ella [23,28,82,128,129]. El sobrecalentamiento también origina la disolución del cuarzo (D-Q) y mullita, como se observa en los bordes redondeados de una partícula de cuarzo y en la disminución de mullita secundaria de acuerdo con los resultados de DRX, espectroscopia Raman e infrarroja discutidos anteriormente.

En la figura 3.47, se muestra unas micrografías correspondientes a la disolución de cuarzo y mullita; es de notarse que los cristales de mullita decrecen en tamaño hasta llegar a un valor aproximado de 3 μm . El sobrecalentamiento a esta temperatura disminuye la viscosidad de la matriz vítrea, lo que origina la aparición de burbujas (B), que son derivadas del desprendimiento de gases atrapados presumiblemente de agua en la matriz vítrea ocasionados por la disolución del material arcilloso y de la fundición del feldespato, que como se analizó y discutió en apartados anteriores, donde estas dos materias primas presentan agua dentro de su estructura [23,28,82,128,129].

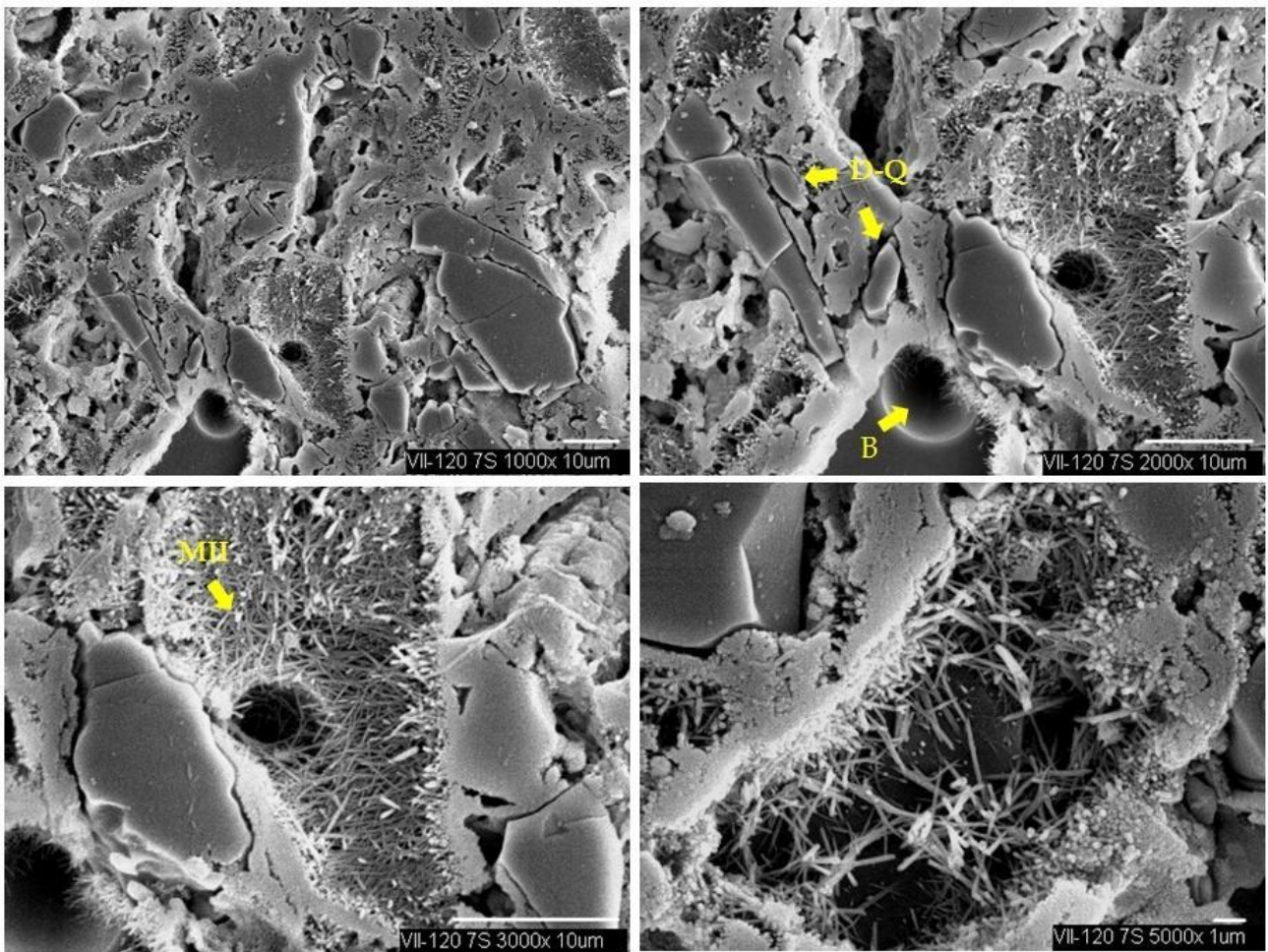


Figura 3.47. Micrografía de MEB del cuerpo porcelánico quemado a 1300°C y atacado con a HF para remover la matriz vítrea y revelar los cristales de mullita acicular tipo II. También se observa la presencia de burbujas (B).

3.5.6.2. Caracterización de impurezas en los cuerpos cerámicos densificados.

Las señales de rayos X de las imágenes mapeadas permitieron definir la distribución interna de los componentes mayoritarios del cuerpo cerámico triaxial, como son: aluminio, silicio, así como las impurezas de los cationes presentes en los cuerpos densificados, a 1250⁰C, notablemente se encontraron impurezas de sodio, potasio, hierro y titanio. En la figura 3.48 se muestra los mapeos de una porcelana pulida a espejo, con impurezas de óxidos de zirconio (1), hierro (5) y titanio (6); a su vez se observa que la matriz vítrea (3), es rica en silicio, aluminio y en menor proporción potasio y sodio. A su vez se observan residuos de feldespato (4) y cuarzo (2).

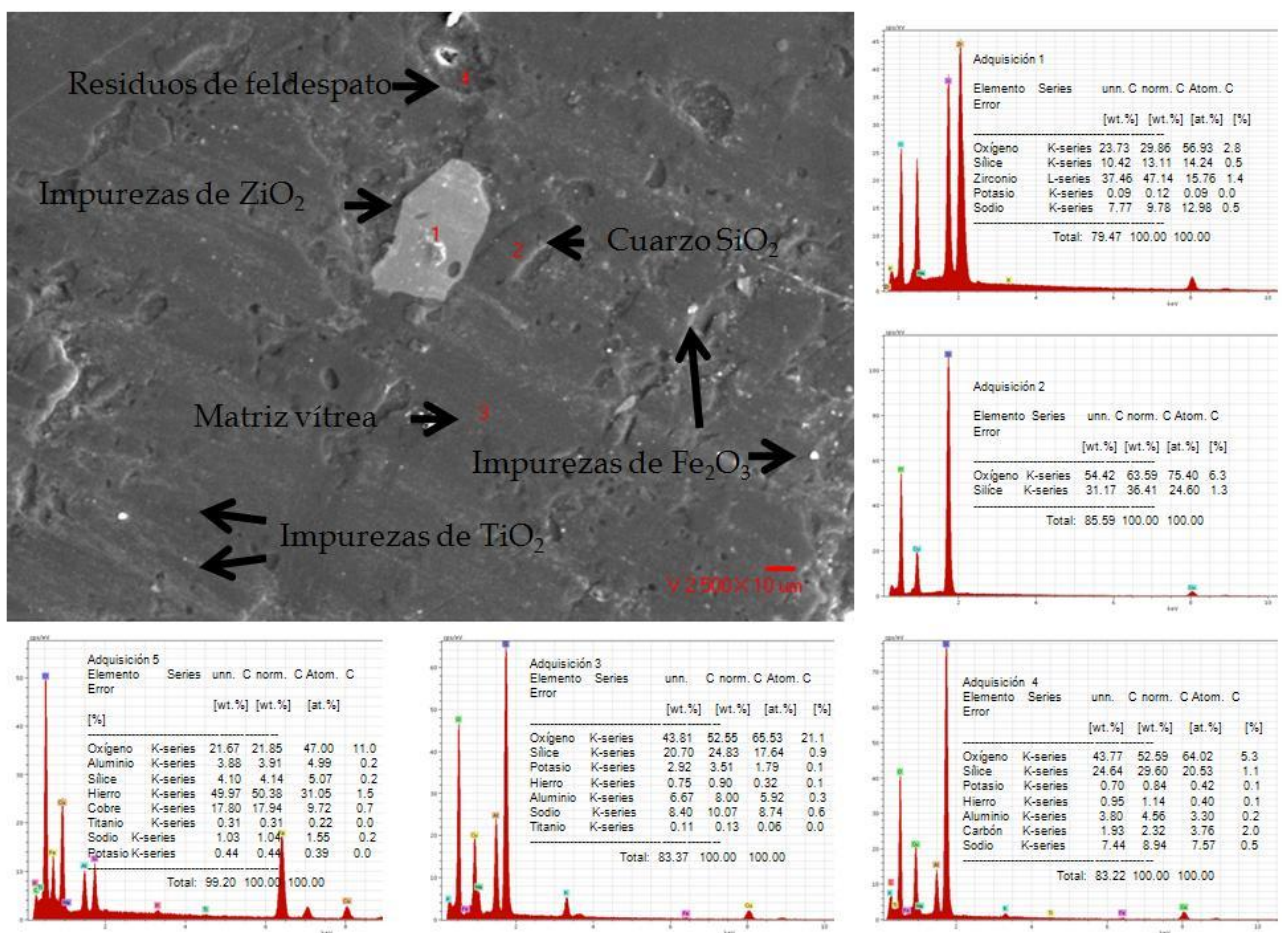


Figura 3.48. Microanálisis (espectros de EDX) de una porcelana pulida a espejo.

En la figura 3.49, se muestran las distribuciones de los elementos químicos por EDX, en una probeta sinterizada a 1250⁰C. La imagen de electrones secundarios revela una matriz de vidrio rica en silicio, aluminio y en menor proporción potasio y sodio. Se observan también las fases de feldespato y cuarzo parcialmente disueltas en la matriz vítrea. Los mapas elementales en amarillo del silicio, señalan la presencia del silicio no solo en las partículas de cuarzo, sino también como presente de manera homogénea en la matriz vítrea. La matriz vítrea se compone principalmente de aluminio (color morado), silicio (color amarillo), oxígeno (color café) y potasio (color verde). Las zonas oscuras en los mapeos de Al, K y O, corresponden a las partículas de óxidos de silicio, de hierro y de titanio, estas partículas se encuentran dispersas aleatoriamente en la matriz vítrea. Es también evidente que el hierro y el titanio forman parte de la matriz vítrea según se muestra en el primer y segundo mapa.

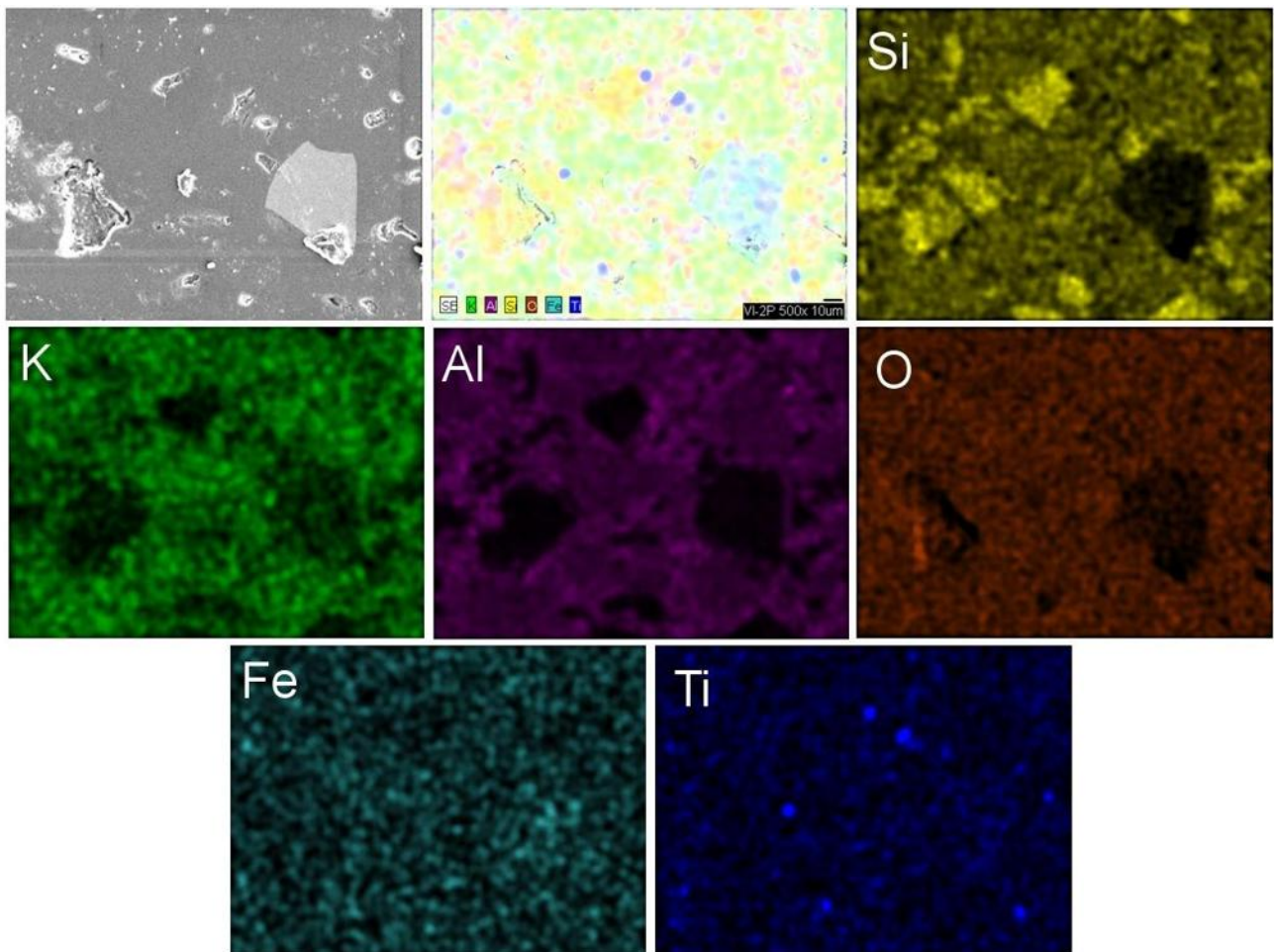


Figura 3.49. Mapeos elementales de EDX, donde se puede apreciar la distribución del silicio en las partículas de cuarzo con amarillo intenso, y como constituyente de la matriz vítrea.

Al realizar los mapeos elementales mostrados en la figura 3.50, en probetas en que la fase vítrea fue removida mediante disolución con ácido fluorhídrico, son evidentes la presencia de grandes cristales de cuarzo, de mullita primaria y secundaria, así como, feldespato fundido, que es evidenciado por la imagen de la señal de rayos X del potasio en verde. En la parte inferior de esta imagen se encuentra una zona rica en feldespato en la parte superior de la misma se encuentran relictos del feldespato dispersados y que aparentemente no han sido totalmente fundidos. Hablando hipotéticamente pareciera que en estos núcleos se encuentran atrapadas las impurezas de hierro y titanio a juzgar por la similitud con las imágenes de rayos X de dichos elementos [33].

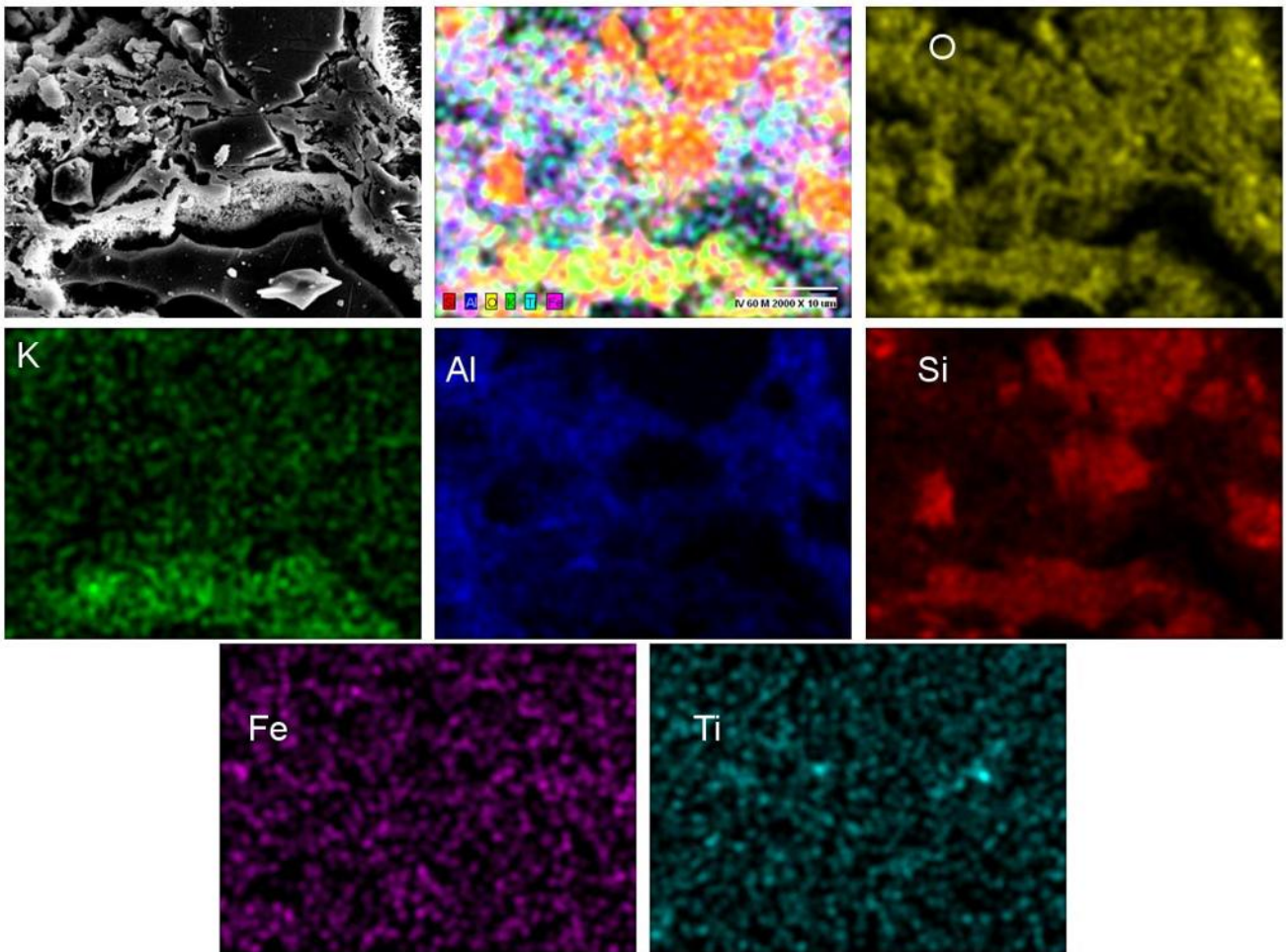


Figura 3.50. Mapeos elementales de EDX, donde se puede apreciar la distribución de las partículas de cuarzo en rojo intenso, partículas de hierro y titanio distribuidas aleatoriamente como fases cristalinas y es de notarse como la región correspondiente a la fase mullítica, se compone principalmente de aluminio, silicio y oxígeno.

3.6. Cinética de densificación

La figura 3.51 muestra los termogramas del encogimiento *in-situ* por análisis dilatométrico del cuerpo cerámico triaxial, con respecto a la temperatura, a diferentes velocidades de calentamiento ($12.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $15.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $17^{\circ}\text{C}/\text{min}$). La influencia del incremento de la velocidad de calentamiento, resulta ser la variación de la temperatura de encogimiento a temperaturas más altas, fenómeno que se aprecia mejor al sacar la primera derivada como se aprecia en la figura 3.52.

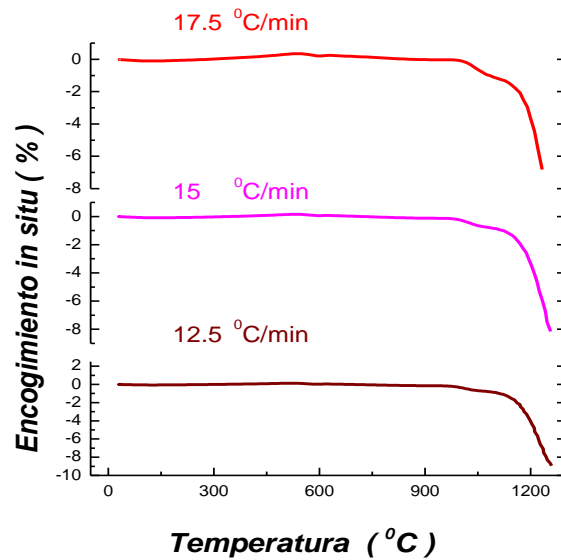


Figura 3.51. Encogimiento *in-situ* del cerámico triaxial, con respecto a la temperatura, a diferentes velocidades de calentamiento $12.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $17.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

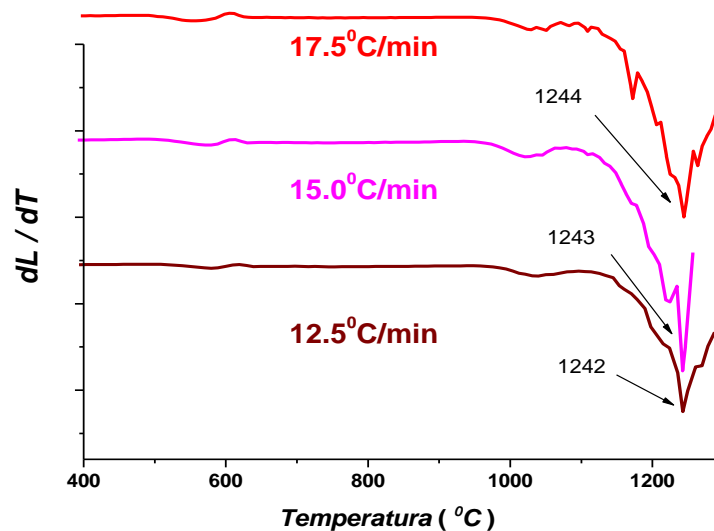


Figura 3.52. Derivada del encogimiento *in-situ* del cerámico triaxial, con respecto a la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento $12.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $15.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $17.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Los cambios de densidad con respecto al tiempo y temperatura se obtienen asumiendo un encogimiento isotrópico, se derivan y grafican en la figura 3.53, según la ecuación 3.1.

$$\rho = \left(\frac{L_f}{L_{(t)}} \right)^3 \rho_t \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Donde:

L_f , es el encogimiento final,

$L_{(t)}$, es el encogimiento al tiempo t y

ρ_t , es la densidad final.

La densidad final del cuerpo cerámico es calculada por el método de Arquímedes (bajo la Norma de ASTM designación: C373-88 [100]). La variación de la densidad con respecto al tiempo en la figura 3.53, denota un punto máximo el cual se recorre a temperaturas más altas con el incremento de la velocidad de calentamiento, como es de observarse más fácilmente al sacar y graficar la derivada de la densidad con respecto al tiempo (ver figura 3.54).

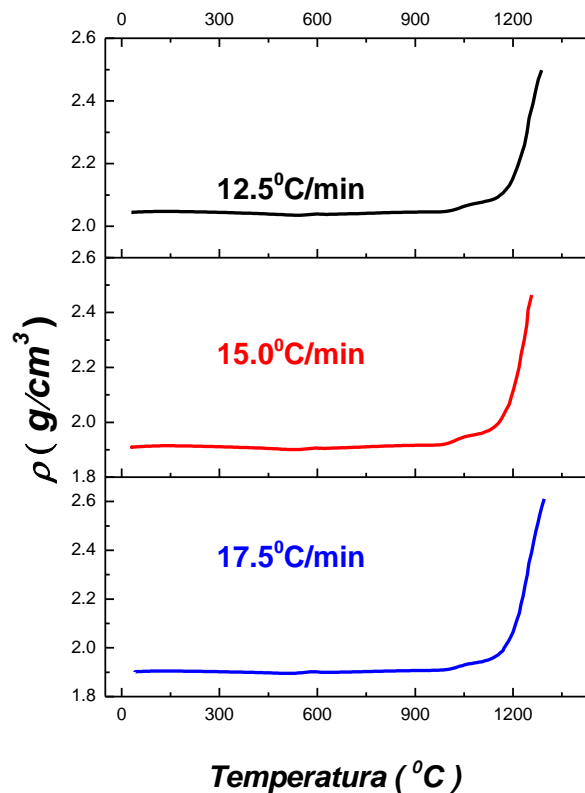


Figura 3.53. Gráficos de densidad obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento 12.5°C/min, 15°C/min y 17.5°C/min.

Los valores máximos de temperatura son de 1224⁰C, 1234⁰C y 1249⁰C, para 12.5⁰C/min, 15⁰C/min y 17.5⁰C/min respectivamente. Se sabe de la literatura que la viscosidad de las fases vítreas disminuye con el incremento de la temperatura [81-83,116], entonces a menor viscosidad, se favorece la coalescencia de las partículas en la matriz vítrea, incrementando la velocidad de densificación como se observa en el comportamiento de las curvas dilatométricas de las figuras 3.51, 3.52, 3.53 y 3.54.

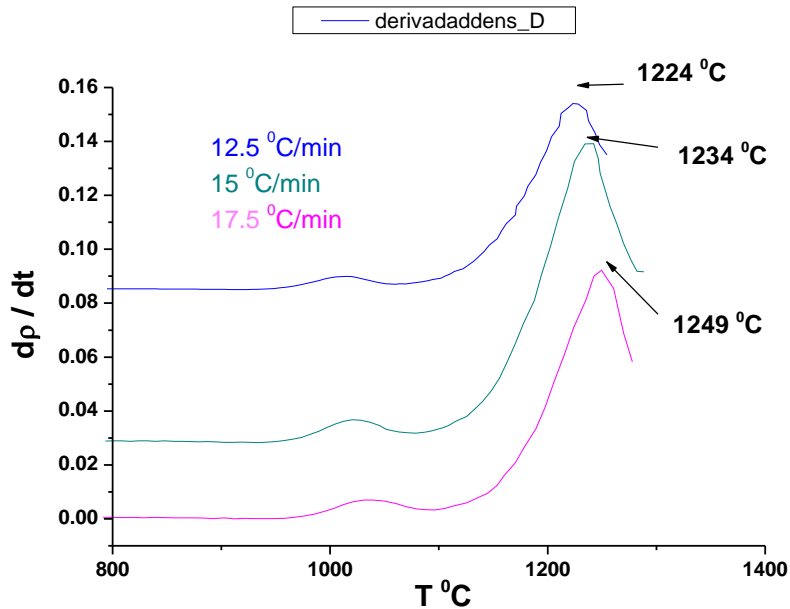


Figura 3.54. Gráficos de derivadas densidad con respecto tiempo a diferentes velocidades de calentamiento 12.5⁰C/min, 15.0⁰C/min y 17.5⁰C/min.

La energía de activación para un punto de densificación del cuerpo cerámico triaxial estudiado, se calcula a partir del valor de la pendiente de la líneas de iso-densidad, las cuales son obtenidas de graficar el logaritmo natural de la derivada de la densidad con respecto al tiempo versus el inverso de la temperatura absoluta para varias velocidades de calentamiento (ver figura 3.55).

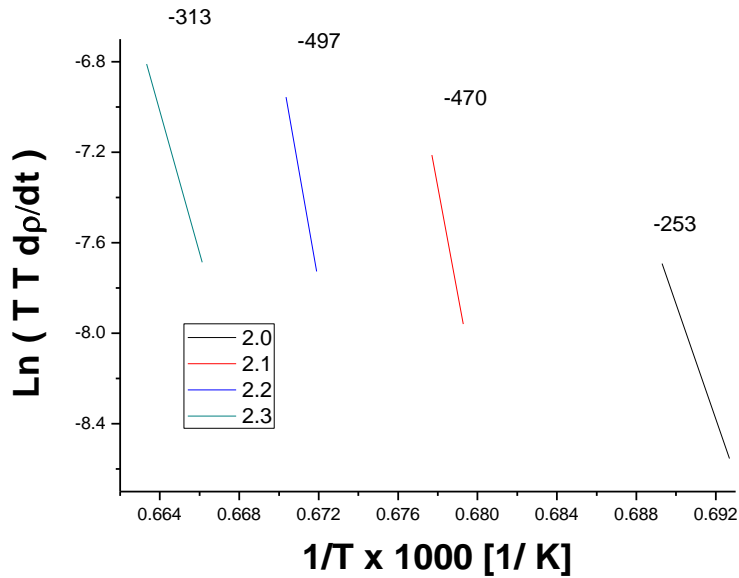


Figura 3.55. Grafico líneas de iso-densidad.

La figura 3.56 y tabla 3.7 muestran que mientras se desarrolla la densificación, hay un incremento de la energía de activación, de 253 k/mol a 497 k/mol en la etapa intermedia de densificación, para densidades de 2.0 g/cm³ a 2.2 g/cm³, este fenómeno se atribuye a la disminución de la viscosidad de la fase líquida al aumentar la temperatura, a una viscosidad más baja, hay mejor penetración y reacomodo de partículas y viceversa. A una densidad 2.3 g/cm³, se observa un decremento de la energía de activación a 313 k/mol, indicando el inicio de la de-densificación. Los valores aquí reportados caen en el orden de magnitud de energías de activación referidos por otros autores en la literatura, para un mecanismo de densificación vía flujo viscoso [81,82,84]. Las variaciones observadas se atribuyen a la variación de la composición de las materias primas, como lo son un contenido mayor de óxidos alcalinos que influyen en la disminución de la viscosidad, por consiguiente incrementan la velocidad de densificación.

Tabla 3.7. Energía de activación con respecto al incremento de densidad.

Densidad (g/cm³)	Energía de Activación Q (KJ/mol)
2.0	253
2.1	470
2.2	497
2.3	313

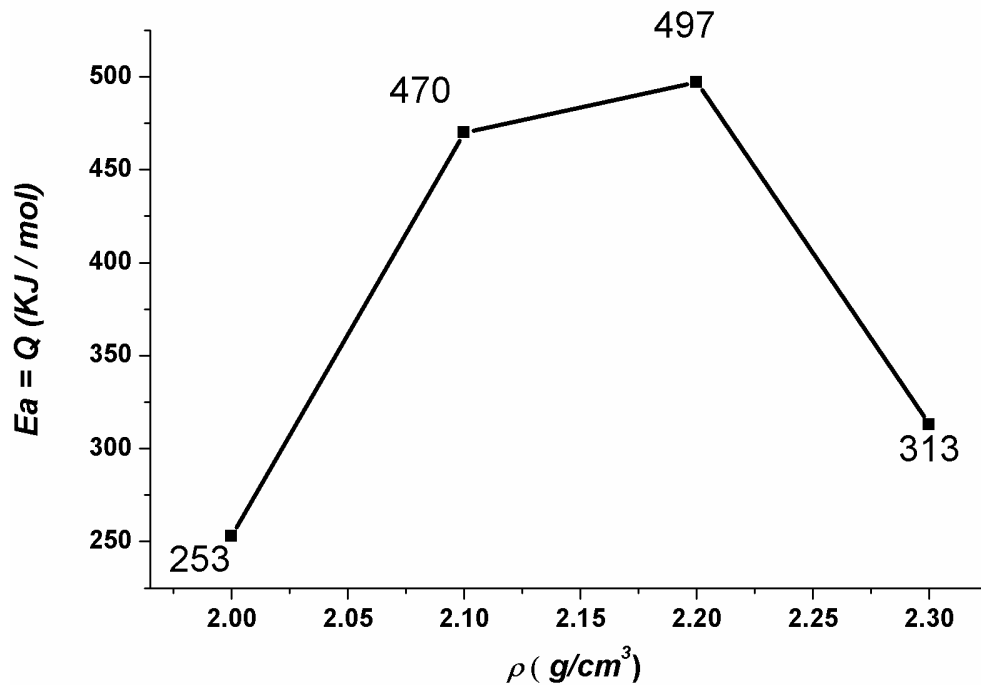


Figura 3.56. Grafico de energía de activación con respecto al cambio de densidad.

Como es observado el proceso de densificación se deriva de un tratamiento térmico, por medio del cual una fase feldespática se funde y rellena los poros del material mediante un mecanismo de flujo viscoso. Los resultados de las transformaciones de fases indican que las principales fases involucradas en el proceso de densificación son la formación de una matriz vítrea feldespática, la disolución de fases arcillosas, fases silíceas y la formación de nuevas fases cristalinas como mullita.

De acuerdo con los resultados de la literatura la viscosidad de la matriz vítrea depende de la relación de álcalis en el sistema la cual disminuye la viscosidad, por otro lado también se ha reportado que la disolución de cuarzo y mullita incrementan la viscosidad de la fase vítrea, por lo tanto en un sistema donde la composición es constante la viscosidad se ve afectada principalmente por el incremento de la temperatura. Para este material la velocidad de densificación, se asume que depende principalmente al incremento de la fase líquida y de la disminución de la viscosidad de dicha fase con el incremento de la temperatura, fenómenos que derivan en un encogimiento abrupto observado en las curvas dilatométricas en la etapa intermedia de densificación. Un descenso de la velocidad de densificación se observa en la etapa final de densificación, y es atribuido a la disolución de cuarzo y mullita que incrementan la viscosidad de la fase líquida disminuyendo la densificación, otro factor limitante es debido al crecimiento de cristales de mullita dentro de la fase líquida.

La figura 3.57, muestra la evolución de fases con respecto a la temperatura según los resultados de DRX y concuerdan con la formación y disolución de fases reportadas en la literatura. Es de observarse que el caolín desaparece con el incremento de la temperatura, y no se presenta a temperaturas mayores de 600⁰C. La evolución térmica del feldespato en primera instancia muestra una transición de anortoclasa a sanidina a 1100⁰C, la cual se funde totalmente a 1200⁰C, incrementando abruptamente la fase vítrea, lo que se ve reflejado en un encogimiento acelerado cuando se alcanza esta temperatura. El cuarzo también se ve reducido en proporción también con el incremento de la temperatura, y alcanzar temperaturas mayores de 1100⁰C, la disminución es mayor debido a la disolución del cuarzo en la fase vítrea feldespática formada. La formación de mullita es observada a aproximadamente 1100⁰C, y se incrementa con la temperatura al llegar a un máximo a 1250⁰C, el efecto de disolución se presenta también en esta fase a mayor temperatura, fenómeno comprobado por MEB, IR y Raman.

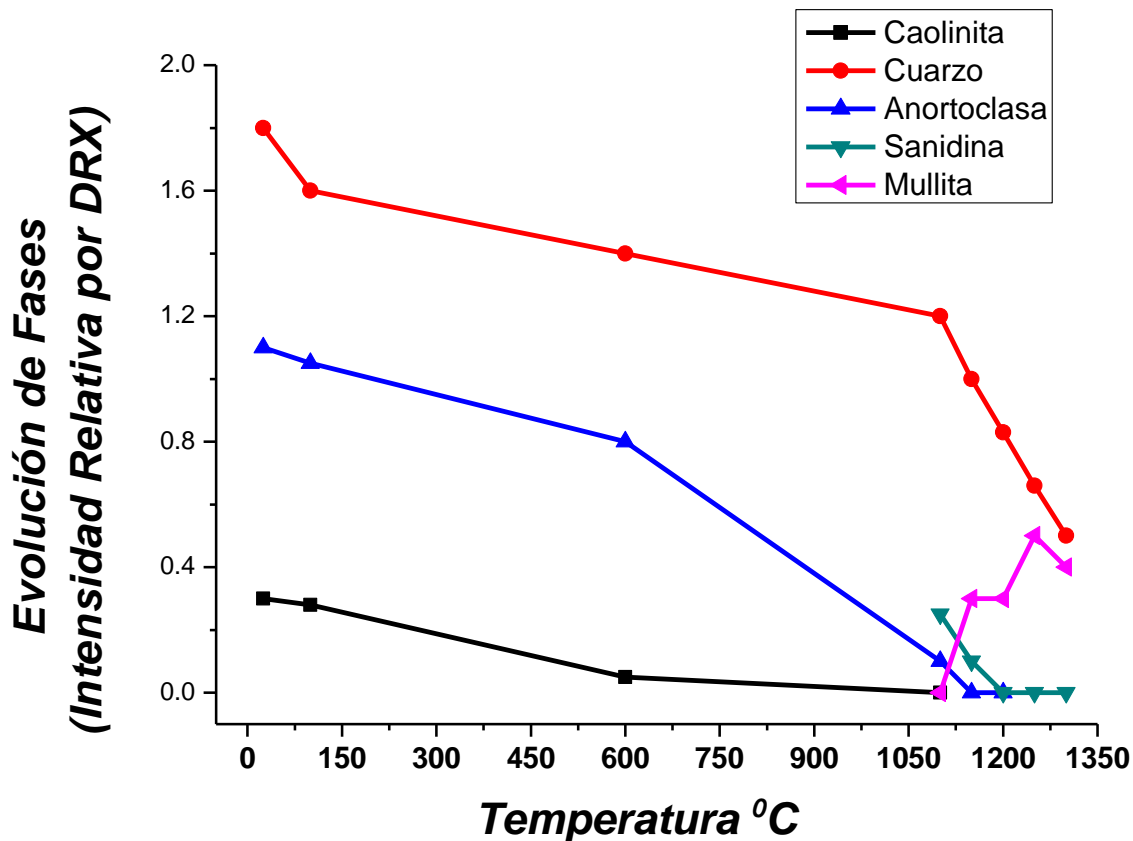


Figura 3.57. Evolución de fases con respecto a la temperatura según los resultados de DRX.

Según los resultados de energía de activación reportados en la literatura para composiciones industriales que contienen óxidos alcalinos, las diferencias son marcadas en cuanto a la velocidad del proceso y energía de activación reportando que dependen de la relación de álcalis Na/K y que cuerpos ricos en sodio son caracterizados por más altas energías de activación para un mecanismo de flujo viscoso.

Un factor importante en la temperatura de densificación es la cantidad de feldespato usado en la composición de partida, composiciones en rangos de 40 a 55 %, resultan ser procesos de densificación, a más baja temperatura y con menores energías de activación (200 a 700 KJ/mol) [81,82,84].

Procesos con menor contenido de materias primas feldespáticas, tienen mayores energías de activación de 800 KJ/mol y depende además del mecanismo de flujo viscoso de mecanismos de solución y difusión [79], los cuales necesitan mayor temperatura para que se lleven a cabo, estableciendo así que tanto la viscosidad y cantidad de fase líquida formada determinan la velocidad de densificación.

3.7. Medición de propiedades físicas.

3.7.1. Densidad aparente y modulo de Young.

Al establecer la relación que presenta la mayor densidad y modulo de Young, y análisis cinético, se procedió a hacer el estudio del cambio que propician las otras dos variables involucradas en este estudio, como son la temperatura y el tiempo, en la mejora de las propiedades físicas. Los resultados de densidad y modulo de Young con respecto a la temperatura y tiempos de maduración para la mezcla VII, con relación una de 45:45:10, de feldespato, caolín y cuarzo, se muestran en la tabla 3.8 y figuras 3.58 y 3.59.

Tabla 3.8. Resultados de densidad y modulo de Young, con respecto a la temperatura y tiempo de maduración de la mezcla VII.

Temperatura (°C)	Tiempo (0 min.)		Tiempo (30 min.)		Tiempo (60 min.)		Tiempo (120 min.)	
	ρ (g/cm ³)	E (Gpa)	ρ (g/cm ³)	E (Gpa)	ρ (g/cm ³)	E (Gpa)	ρ (g/cm ³)	E (Gpa)
1050	1.759±0.01	-	1.930±0.03	-	1.950±0.02	-	1.960±0.02	-
1100	1.849±0.02	10.55±0.2	2.075±0.01	37.50±0.3	2.090±0.01	39.92±0.2	2.100±0.01	41.20±0.2
1150	2.050±0.01	39.47±0.3	2.169±0.01	41.07±0.2	2.209±0.02	43.72±0.3	2.222±0.01	45.80±0.3
1200	2.198±0.01	43.87±0.2	2.239±0.02	53.12±0.1	2.333±0.01	53.92±0.1	2.340±0.02	55.81±0.2
1250	2.325±0.01	54.57±0.3	2.347±0.01	62.74±0.1	2.363±0.01	65.72±0.1	2.390±0.01	72.40±0.1
1300	2.330±0.02	55.35±0.2	2.301±0.02	54.20±0.2	2.322±0.02	59.93±0.2	2.357±0.01	60.85±0.1

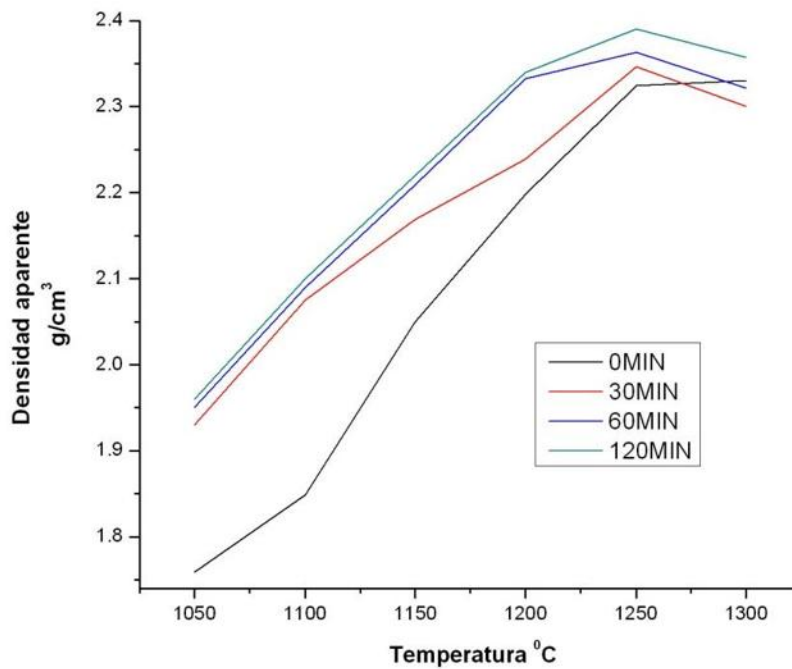


Figura 3.58. Gráficos de densidad con respecto a la temperatura y tiempo de maduración de la mezcla VII. El valor máximo de densidad aparente analizado es de 2.39 g/cm³, para un tiempo de maduración de dos horas a 1250°C.

El estudio del cambio de las variables temperatura y tiempo, en mejora de propiedades físicas, dan como resultado que el incremento de la temperatura y tiempo de maduración, sea en pro de obtención de mejores propiedades. Si los cuerpos en verde se someten a un ciclo de quemado, sin tiempos de quemado necesitan de una temperatura más elevada de 1300°C, como es de observarse para el cuerpo sinterizado sin tiempo de quemado, que alcanza su máxima densidad de 2.33 g/cm³ y resistencia mecánica de 55.35 GPa.

El efecto del aumento del tiempo de quemado a dos horas, mejora las propiedades medidas, a cada temperatura analizada, a 1100°C es observable como se incrementa su valor cuatro veces el modulo de Young de 10.55 a 41.20 Gpa, de 0 y 120 minutos. También a 1250°C se denota que para cero minutos tanto la densidad y resistencia mecánica incrementan, la densidad varia de 2.32 a 2.39 g/cm^3 y el modulo de Young aumenta en aproximadamente en un 30 porciento llegando a un valor de 72.40 GPa.

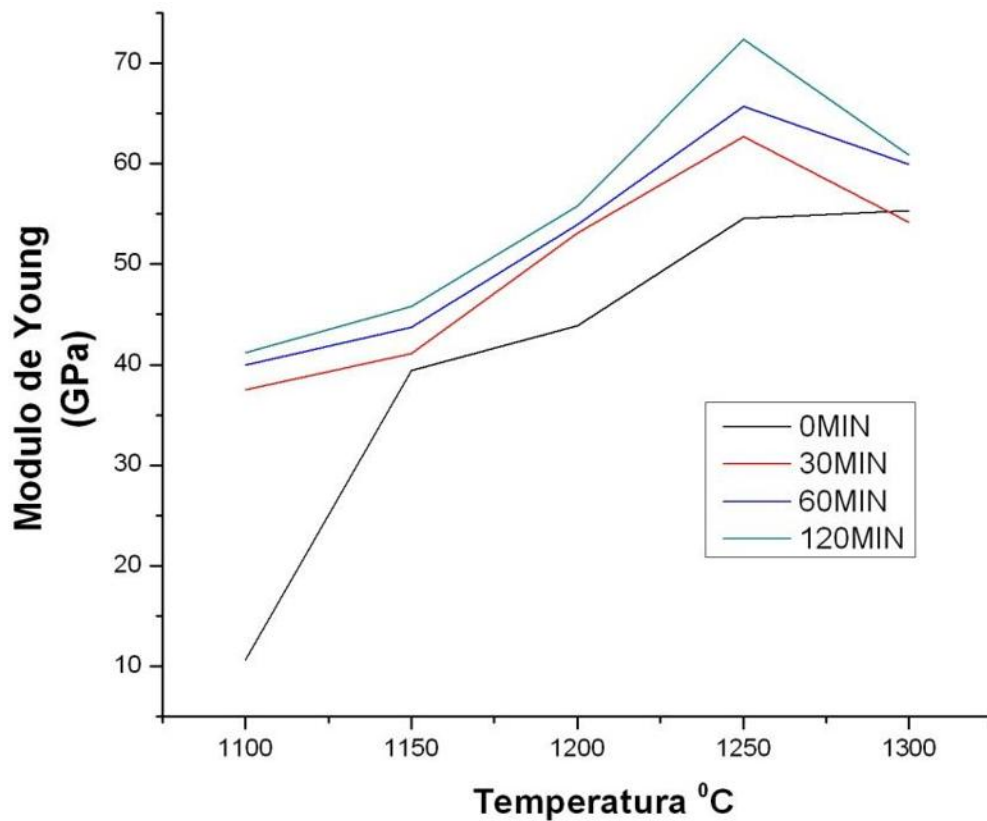


Figura 3.59. Gráficos de módulo de Young con respecto a la temperatura y tiempo de maduración de la mezcla VI. El valor máximo de modulo de Young (72.40Gpa), corresponde a un tiempo de maduración de dos horas a 1250°C .

3.7.2. Absorción de agua.

Al realizar los cálculos de porcentaje de absorción de agua vemos, la misma tendencia de disminución del porcentaje de absorción de agua, hasta llegar a un valor mínimo de 0.01 %, en un tiempo de maduración 2 horas a 1250°C , como se aprecia en la tabla 3.9 y figura 3.60.

Tabla 3.9. Resultados de % de absorción de agua, con respecto a la temperatura y tiempo de maduración de la mezcla VII.

Temperatura (°C)	Tiempo (0 min.)	Tiempo (30 min.)	Tiempo (60 min.)	Tiempo (120 min.)
	% Absorción de H ₂ O	% Absorción de H ₂ O	% Absorción de H ₂ O	% Absorción de H ₂ O
1050	16.01	12.88	11.01	10.02
1100	13.72	6.99	6.80	6.49
1150	5.81	5.00	3.66	2.65
1200	4.14	2.07	1.02	0.12
1250	1.25	0.34	0.02	0.01
1300	0.54	0.73	0.30	0.06

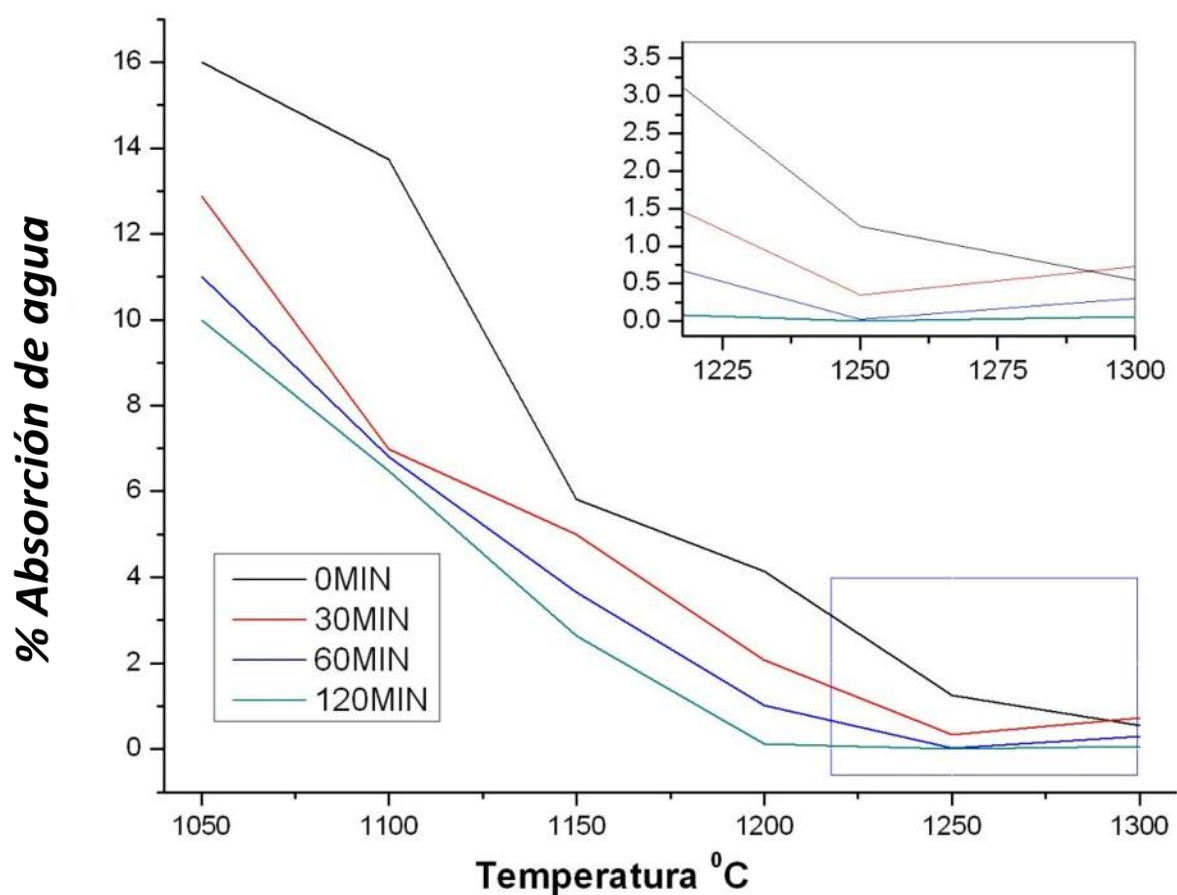


Figura 3.60. Gráficos de % de absorción de agua con respecto a la temperatura y el tiempo de maduración de la mezcla VII. El valor mínimo de absorción (0.01 %), le corresponde a un tiempo de maduración de dos horas a 1250°C.

3.7.3. Porosidad aparente.

El análisis de porosidad aparente, a su vez presenta la misma tendencia de disminución de porosidad, hasta llegar a un valor mínimo de 0.45 %, en 2 horas a 1250°C, como se muestra en la tabla 3.10 y figura 3.61.

Tabla 3.10. Resultados de % de porosidad aparente, con respecto a la temperatura y tiempo de maduración de la mezcla VII.

Temperatura (°C)	Tiempo (0 min.)	Tiempo (30 min.)	Tiempo (60 min.)	Tiempo (120 min.)
	% de Porosidad aparente	% de Porosidad aparente	% de Porosidad aparente	% de Porosidad aparente
1050	6.43	5.71	4.70	2.90
1100	5.63	3.80	3.71	1.69
1150	3.54	2.82	2.70	1.34
1200	2.70	2.42	2.31	0.61
1250	2.29	1.36	1.20	0.45
1300	1.52	5.34	4.02	3.20

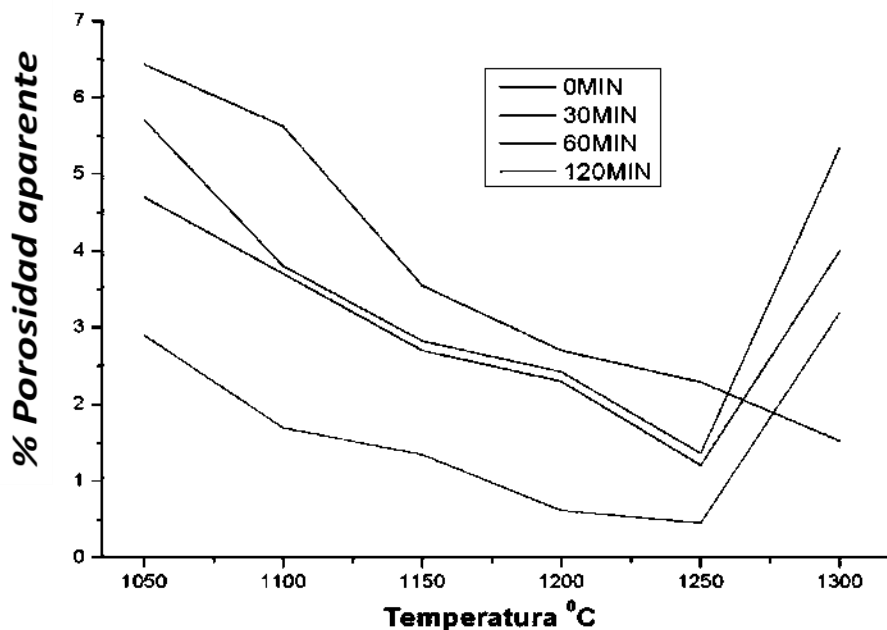


Figura 3.61. Gráficos de % de porosidad aparente, con respecto a la temperatura y tiempo de maduración de la mezcla VII. Donde el valor mínimo de porosidad (0.45 %), se presenta a dos horas a 1250°C.

3.7.4. Encogimiento.

El porcentaje de encogimiento calculado presento un aumento con el incremento de la temperatura, como es de apreciarse en la tabla 3.11 y figura 3.62, donde se muestra que a 1300⁰C le corresponde el mayor encogimiento de 9.84 %. Por su parte también el tiempo de maduración muestra sus efectos al disminuir la temperatura, en alcanzar el mayor valor de encogimiento de 9.20 %, a 1250⁰C, en dos horas.

Tabla 3.11. Resultados de % de encogimiento, con respecto a la temperatura y tiempo de maduración de la mezcla VII.

Temperatura (°C)	Tiempo (0 min.)	Tiempo (30 min.)	Tiempo (60 min.)	Tiempo (120 min.)
	% Encogimiento	% Encogimiento	% Encogimiento	% Encogimiento
1050	0.31	1.14	1.52	2.18
1100	2.15	4.11	4.88	5.18
1150	5.40	6.36	6.76	7.10
1200	6.41	7.62	7.99	8.76
1250	7.75	8.40	8.56	9.20
1300	9.84	7.51	7.88	8.03

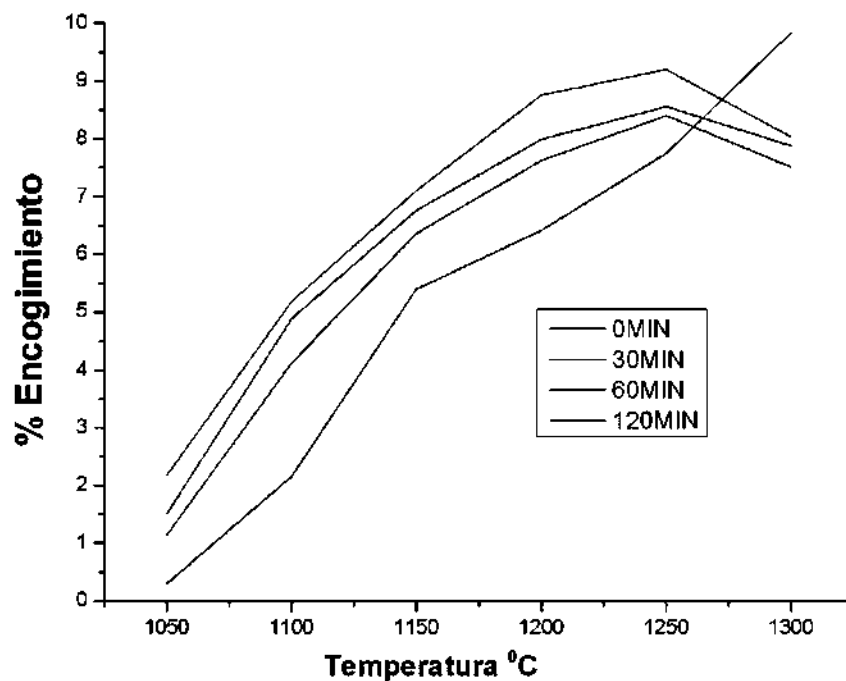


Figura 3.62. Gráficos de % de encogimiento con respecto a la temperatura y tiempo de maduración de la mezcla VII; El mayor encogimiento, corresponde a los cuerpos cerámicos sin tiempo de maduración a 1300⁰C.

Como se analizó en los resultados anteriores la temperatura y tiempo de quemado, afectan las reacciones químicas involucradas en el desarrollo microestructural del cuerpo cerámico, por consiguiente, son importantes en las propiedades finales en las porcelanas. Ya que si los cuerpos en verde se someten a un ciclo de quemado, sin tiempos de quemado necesitarían de una temperatura más elevada, como es de observarse para el cuerpo sinterizado sin tiempo de quemado, que alcanza su máxima densidad de 2.33 g/cm^3 y resistencia mecánica de 55.35 GPa a 1300°C . Por consiguiente temperaturas bajas y periodos cortos de quemado originan una estructura porcelánica, con relictos de caolín y feldespato, con formación de insuficiente fase líquida, que embeba satisfactoriamente las partículas de cuarzo y de mullita formada en la estructura, originando así un material poco denso con limitadas propiedades mecánicas.

La fase líquida además de presentarse en cantidad, necesita de una baja viscosidad, la cual disminuye en función del incremento de la temperatura a una composición constante. Una baja viscosidad tiene como resultado una mejor movilidad, penetración y interacción entre las partículas, dando como resultado una baja porosidad, la cual es observada como se ha discutido a 1250°C y dos horas de calentamiento.

El incremento del módulo de Young es probablemente consecuencia del incremento de mullita acicular y entrelazado de la misma de acuerdo con los resultados de microscopía electrónica y concuerda con la hipótesis de reforzamiento de mullita en cuerpos cerámicos, propuesta por Zoeller y comprobada por otros autores [23,64-70].

El decremento observado en las propiedades físicas de los cuerpos cerámicos densificados, con tiempos de maduración a 1300°C , se debe principalmente al incremento de la porosidad, fenómeno que es atribuido a un decremento mayor de la viscosidad de la fase líquida con el incremento de la temperatura, lo cual ocasiona la formación de burbujas, por el desprendimiento de gases atrapados dentro de la estructura [23,83-86].

En la figura 3.63, se muestra el ciclo óptimo de quemado en minutos de la mezcla VII experimental, con respecto a la densidad y el porcentaje de encogimiento lineal.

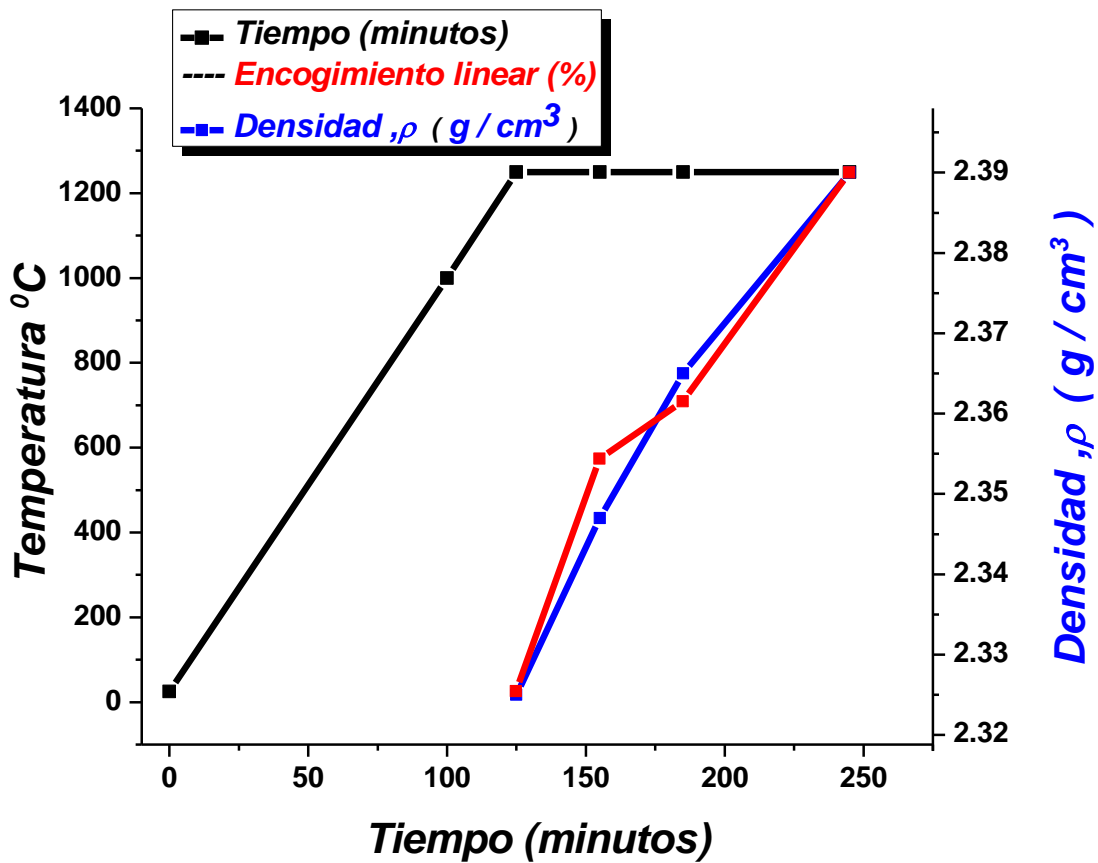


Figura 3.63. Ciclo óptimo de quemado en minutos de la mezcla VII experimental.

3.8. Caracterización de los cuerpos cerámicos densificados para el seguimiento de la despolimerización de la matriz vítrea.

3.8.1. Grado de polimerización por espectroscopia Raman del cuerpo cerámico densificado.

Para la obtención del grado de polimerización se tomaron los cuerpos cerámicos calcinados a 1100⁰C, 1150⁰C, 1200⁰C, 1250⁰C y 1300⁰C, temperaturas en las ocurre la vitrificación y con fines prácticos solo se presentan los valores para las muestras calcinadas por 120 minutos, ya que estas presentan las mejores propiedades físicas. Se hizo uso de un espectrómetro Raman de alta resolución con láser de Ar a 514.5 nm y una potencia de 30 mW al 15 % (Dilor Lamram 2), con el fin de intensificar la resolución de las bandas características de un vidrio feldespatítico, las cuales no se observan en espectro obtenido en un espectrómetro de Raman de baja resolución con laser de He-Ne a 633 nm (ver figuras 3.32 y 3.33), dado que las bandas de las tensiones de deformación de los enlaces Si-O-Si están muy polarizadas.

Los espectros de Raman de alta resolución de los cuerpos cerámicos calcinados a 1150⁰C, 1200⁰C, 1250⁰C y 1300⁰C por 120 minutos se muestran en la figura 3.64. Los espectros son similares; como es de observarse que en todos los casos, las bandas de la región espectral entre 100 y 700 cm⁻¹, disminuyen en intensidad con relación a la temperatura de quemado. La banda a 461 cm⁻¹ corresponde al movimiento simétrico de los oxígenos puentes relativos a los átomos de silicio en una estructura tridimensional vítrea, esta banda es modificada cuando elementos alcalinos son introducidos en la red de SiO₄ [87-90,95]. Cuando la sílice vítrea ha sido obtenida en condiciones normales y con alto grado de polimerización, la intensidad de su banda es superior a 492 cm⁻¹, y dicha relación se invierte al disminuir el grado de polimerización [96].

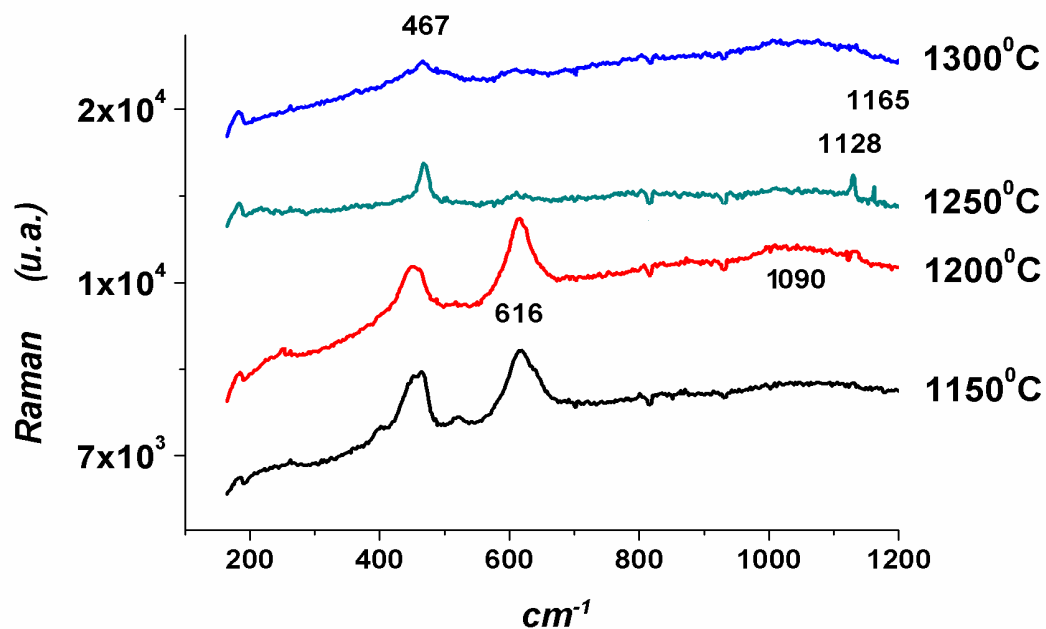


Figura 3.64. Espectros de Raman de los cuerpos cerámicos calcinados a 1150⁰C, 1200⁰C, 1250⁰C y 1300⁰C por 120 minutos.

En los espectros de la Figura 3.64 también aparece una banda a 616 cm⁻¹ asignada a los defectos estructurales del vidrio, ya que su intensidad disminuye con la despolimerización del vidrio [87-90]. Finalmente, las bandas de 1000 cm⁻¹ y 1128 cm⁻¹ son debidas a los movimientos de vibración simétricos de alargamiento de los enlaces Si-O-Si, en donde el átomo de oxígeno se mueve paralelo al eje Si-Si [87-90,95]. En la figura 3.65 y tabla 3.7, se muestran las relaciones de las áreas de intensidad a 461 cm⁻¹, 616 cm⁻¹ y 1000 cm⁻¹ (A_{461}/A_{1000} y A_{616}/A_{1000}), para todas las muestras estudiadas con respecto a la temperatura. La relación más grande observada en los cuerpos cerámicos es correlacionada al mayor grado de polimerización de la fase vítrea a 1100⁰C.

La intensidad relativa de estas dos zonas de bandas también depende de la temperatura de procesamiento, como se muestra en la figura 3.65 y tabla 3.12, ya que se observa una despolimerización lineal con respecto a la temperatura ($R^2=0.99$ para la relación A_{616}/A_{1000}), lo cual es debido a la disminución de la viscosidad de la fase vítrea, por la reacción de los iones modificadores de red en ella misma a una misma composición, como es de observarse en el rango de 1100°C a 1250°C . Al alcanzar una temperatura más elevada como 1300°C , el valor de IP se incrementa debido a la disolución del cuarzo y mullita (materiales de más alto punto de fusión y formadores de red) en la matriz vítrea.

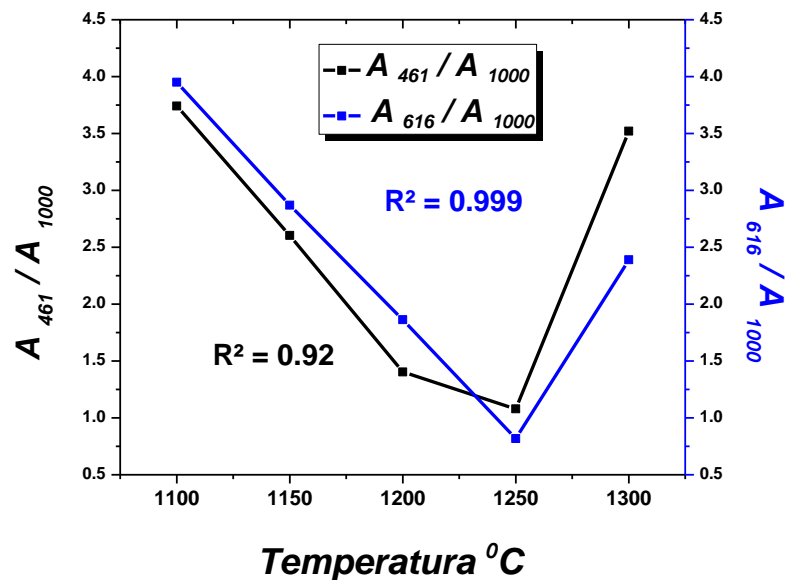


Figura 3.65. Índices del grado de polimerización de la fase vítrea por Raman, en los cuerpos porcelánicos estudiados, en función de la temperatura en el rango de 1150°C a 1300°C y tiempo de quemado de 120 minutos.

Tabla 3.12. Índices calculados del grado de polimerización de la fase vítrea por Raman en los cuerpos porcelánicos estudiados.

$T^{\circ}\text{C}$	Índice (A_{461}/A_{1000})	Índice (A_{616}/A_{1000})
1100	3.74	3.95
1150	2.60	2.87
1200	1.40	1.86
1250	1.08	0.82
1300	2.52	2.39

3.8.2. Grado de polimerización por IR del cuerpo cerámico densificado.

Los espectros de IR obtenidos para los cuerpos porcelánicos concuerdan con resultados de Raman. Las bandas típicas adjudicadas a la matriz vítrea feldespática y cuarzo, son distinguidas en los espectros IR representados en la figura 3.66. Los espectros presentan cambios sustanciales en la intensidad, anchura y posición de las bandas, cuando la densificación de la porcelana se desarrolla. La banda principal alrededor de 1070 a 1030 cm^{-1} , es atribuida a vibraciones de estiramiento asimétricas de los enlaces de Si-O en la red de sílice [96]. El hombro alrededor de 940 cm^{-1} es atribuido a vibraciones de estiramiento simétricas del enlace de Si-O en la red de SiO_4^{4-} , mientras que la banda a 750-790 cm^{-1} , corresponde a las vibraciones de flexión de los enlaces de Si-O-Al o Si-O-Si [97].

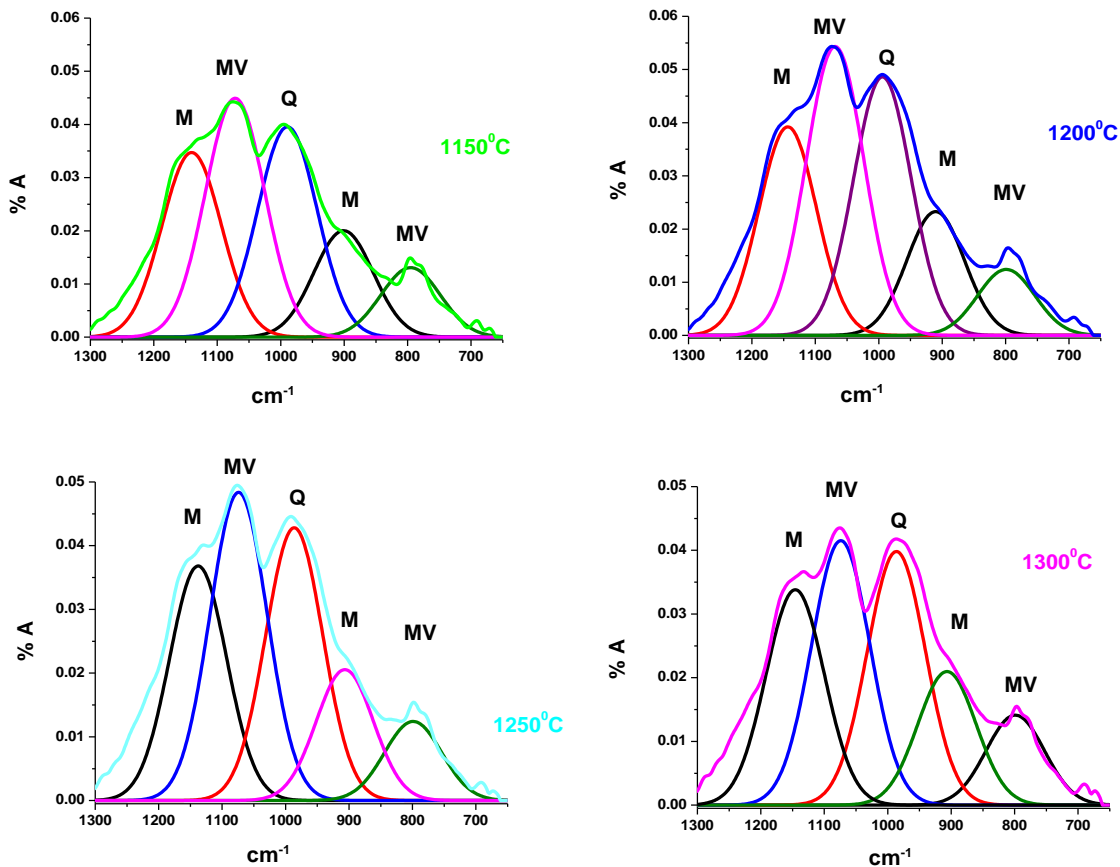


Figura 3.66. Espectros de IR de los cuerpos cerámicos calcinados a 1150 $^{\circ}\text{C}$, 1200 $^{\circ}\text{C}$, 1250 $^{\circ}\text{C}$ y 1300 $^{\circ}\text{C}$ por 120 minutos. Nótese la deconvolución de las señales de IR de 1300 a 650 cm^{-1} , mostrando a la disminución en la intensidad de los picos de la absorción de la estructura de la mullita (M) y cuarzo (Q), que indican su disolución en la matriz vítrea (MV) con el incremento de la temperatura.

A 1150⁰C, el cambio principal de los espectros corresponde a la disminución de la señal de absorción a 1000 cm⁻¹, indica la disolución de cuarzo en la fase líquida. A temperaturas de 1200⁰C, las señales de absorción a 1070 cm⁻¹ de la sanidina disminuyen en intensidad y ligeramente se desplazan hacia valores más altos de longitud de onda debido al aumento de formación de fase líquida. El resto del espectro es similar en términos generales, porque las mismas fases son mantenidas. Los picos característicos de absorción de la mullita, se observan a 1168 y 988 cm⁻¹, con mayor intensidad a 1250⁰C y disminuyen a 1300⁰C indicando la disolución de mullita (*M*), en la matriz vítrea (*MV*), con el incremento de la temperatura. La transformación de cuarzo (*Q*) en cristobalita no es fácil de distinguir, debido al traslape de las bandas con otras vibraciones en la misma región espectral, demostrando así la gran utilidad de espectroscopia Raman, en la observación de la transformación de esta fase.

La figura 3.67 y tabla 3.13, muestran los valores del Índice de Polimerización (IP) por IR para la porcelana experimental calcinada a varias temperaturas por dos horas. La relación del IP es tomada de las bandas de absorción a 1070 cm⁻¹ (atribuida a las vibraciones asimétricas de alargamiento del enlace Si-O) y 790 cm⁻¹ (correspondiente a las vibraciones de flexión del enlace Si-O-Si) [97] de la matriz vítrea feldespática.

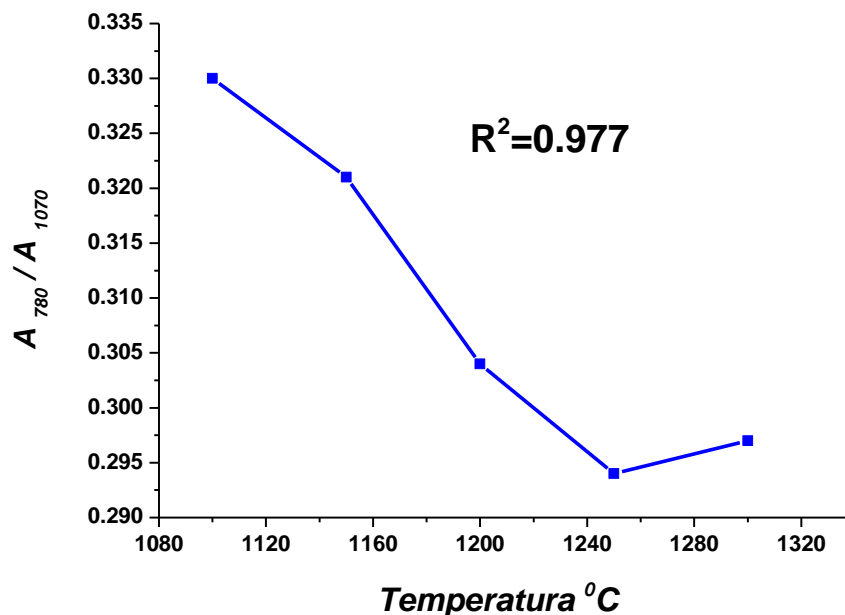


Figura 3.67. Índices del grado de polimerización de la fase vítrea por IR en los cuerpos porcelánicos estudiados, en función de la temperatura en el rango de 1150⁰C a 1300⁰C y tiempo de quemado de 120 minutos.

Tabla 3.13. Índice de polimerización (IP) por IR.

<i>Temperatura °C</i>	<i>Índice A_{780}/A_{1070}</i>
1150	0.330
1150	0.321
1200	0.304
1250	0.294
1300	0.297

Se puede comprobar por espectroscopia Raman e infrarroja, como el índice de polimerización disminuye con el incremento de la temperatura, lo que indica una despolimerización en función de la temperatura de quemado. La variación de IP es distinta en orden de magnitud, siendo para Raman un valor diez veces más grande que IR, por consiguiente la espectroscopia Raman permite detectar mejor el grado de polimerización de los materiales cerámicos estudiados, por lo tanto hay una mayor correlación de los resultados obtenidos del IP con Raman, ya que el ajuste de las rectas es mayor de 0.99 a diferencia de 0.97 obtenido por IR.

3.8. Correlación del grado de polimerización IP con las propiedades físicas.

A continuación, se reportan la correlación de las propiedades físicas: microdureza Vickers, densidad aparente, encogimiento, módulo de Young, módulo de ruptura, absorción de agua y porosidad aparente, evaluadas con el grado de polimerización obtenido de la matriz vítrea de los cuerpos cerámicos densificados a horas de calentamiento a la temperatura analizada, dichas propiedades se reportan en la tabla 3.14.

Tabla 3.14. Propiedades físicas evaluadas en los cuerpos cerámicos densificados a varias temperaturas por dos horas.

$T^{\circ}C$	ρ (g/cm^3)	MoR (MPa)	E (Gpa)	HV (0.1kg/10s)	Absorción de H_2O (%)	Porosidad aparente (%)	Encogimiento (%)	IP IR	IP Raman
1100	2.10	20.88	41.20		6.49	1.69	5.18	0.330	3.95
1150	2.22	28.01	45.80	660	2.65	1.34	7.10	0.321	2.87
1200	2.34	36.27	55.81	671	0.62	0.61	8.76	0.304	1.86
1250	2.39	40.57	72.40	693	0.01	0.45	9.20	0.294	0.82
1300	2.36	37.94	60.85	679	0.26	3.20	8.03	0.297	2.39

Como se analizó y discutió la temperatura y tiempo de quemado, afectan las reacciones químicas involucradas y el desarrollo microestructural en el cuerpo cerámico, por consiguiente, son importantes en las propiedades finales en las porcelanas. Ya que si los cuerpos en verde se someten a un ciclo de quemado, sin tiempos de permanencia necesitaran de una temperatura más elevada, para alcanzar las mayores propiedades finales. El decremento observado en las propiedades físicas de los cuerpos cerámicos densificados, con tiempos de maduración a 1300⁰C, se debe principalmente al incremento de la porosidad, la cual es favorecida por la formación de burbujas, ocasionadas por el desprendimiento de gases y el atrapamiento de gases como resultado de una mayor disminución de la viscosidad de la matriz vítrea con el incremento de la temperatura.

Como se observa en los incisos de las figuras 3.68 y 3.69, los índices de polimerización por IR tienen relación lineal con las propiedades físicas medidas, las cuales son: densidad aparente (a), módulo de ruptura (b), módulo de Young (c), microdureza Vickers (d), absorción de agua (e), porosidad aparente (f), encogimiento (g) y viscosidad (h).

Esta tendencia lineal va en función del incremento lineal de la propiedad hasta alcanzar su valor máximo, con respecto al tiempo y temperatura de quemado. La no correlación de R² con la unidad en algunas propiedades, puede ser causado por la desviación del valor experimental obtenido para la propiedad analizada, con respecto a la temperatura y tiempo de quemado, ya que como se ha discutido anteriormente el IP obtenido por Raman e IR, es lineal con respecto a las temperaturas y tiempos de quemado estudiados.

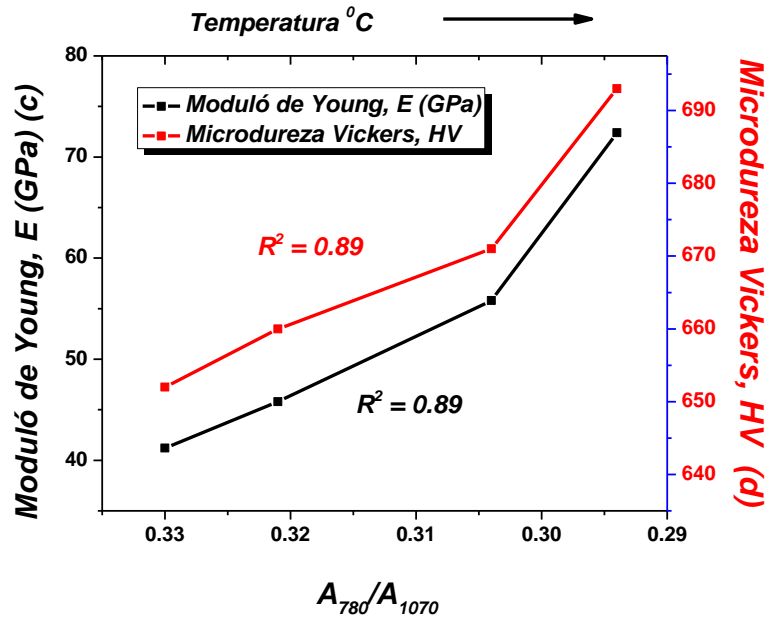
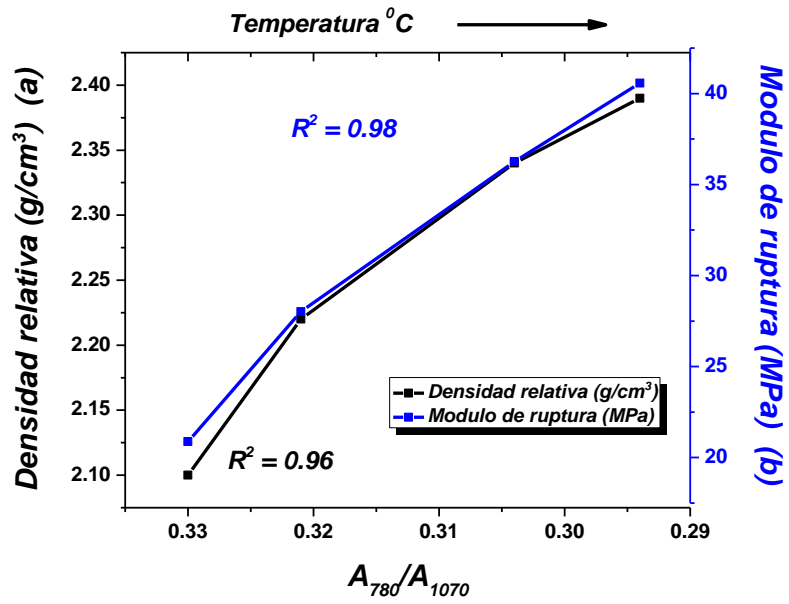


Figura 3.68. Índices de polimerización de IR en relación las propiedades físicas medidas: densidad aparente (a), módulo de Ruptura (b), módulo de Young E (c) y microdureza Vickers (d).

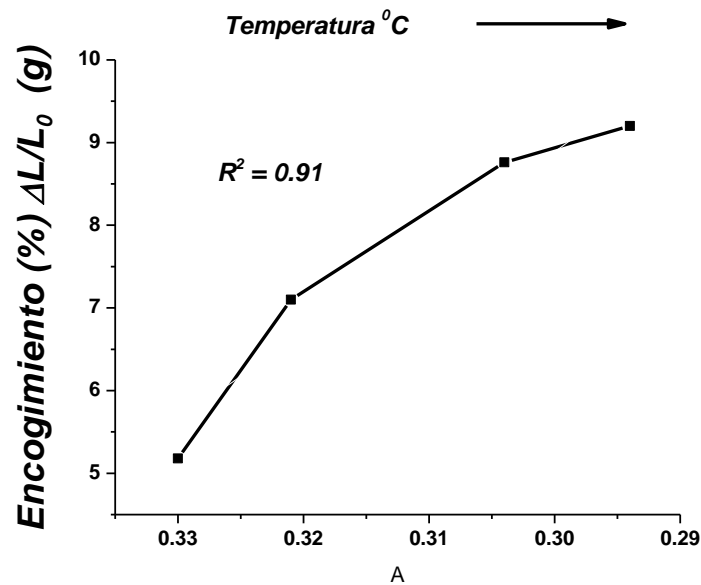
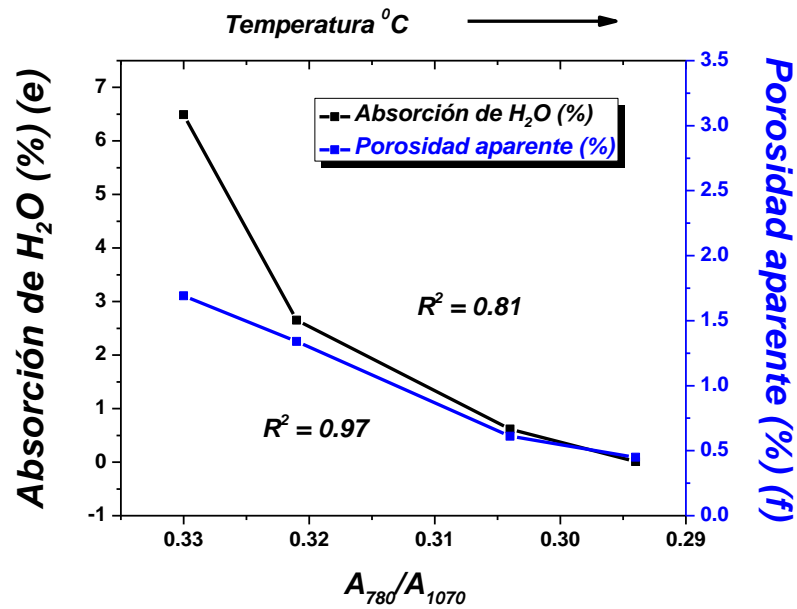


Figura 3.69. Índices de polimerización de IR en relación las propiedades físicas medidas: absorción de agua (e), porosidad aparente (f) y encogimiento (g).

En la figuras 3.70 y 3.71, se grafican los índices de polimerización por Raman y también presentan una relación lineal con las propiedades físicas medidas, con respecto al tiempo y temperatura de quemado. Como se observa las correlaciones de los IP por IR y Raman son elevadas y en algunos casos aproximables a la unidad, indicando que el grado de polimerización de la fase vítrea juega un papel importante en las propiedades físicas medidas de los cuerpos cerámicos densificados.

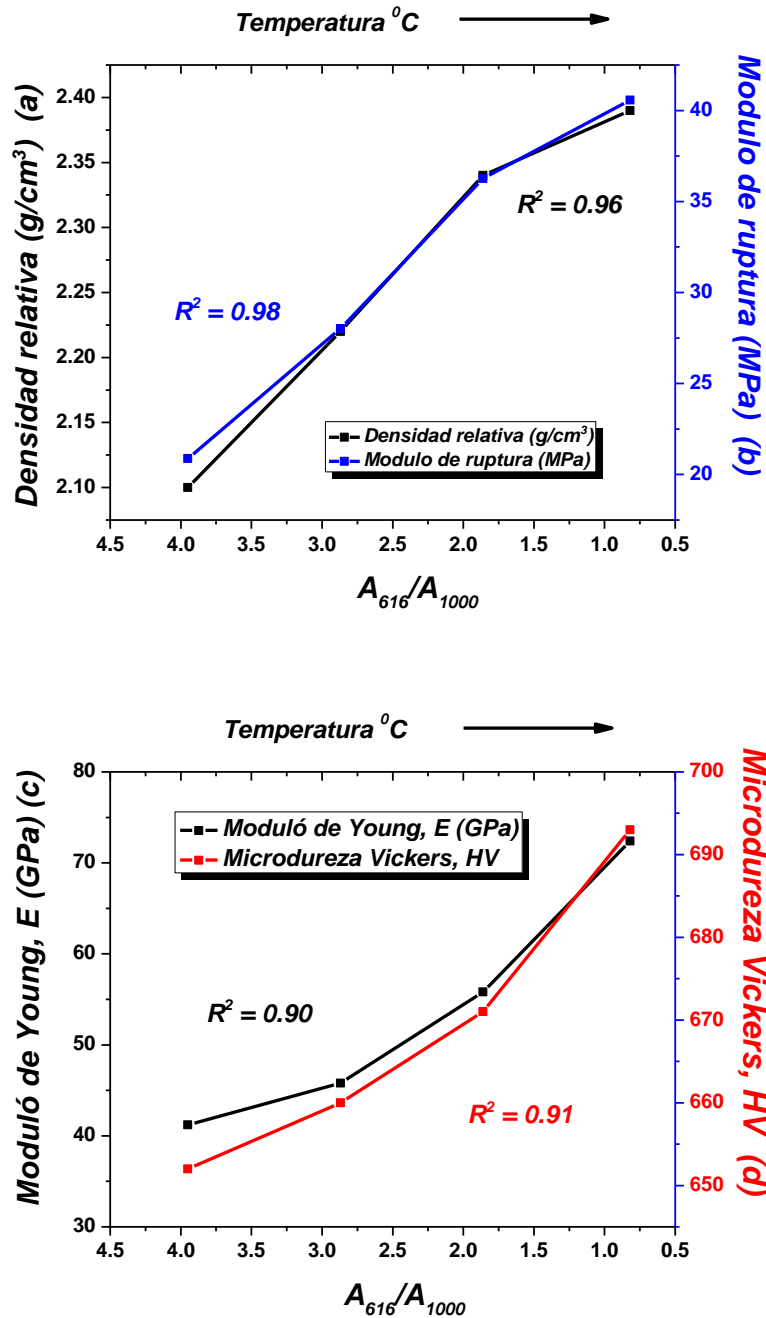


Figura 3.70. Índices de polimerización por Raman en relación las propiedades físicas medidas: densidad aparente (a), módulo de Ruptura (b), módulo de Young E (c) y microdureza Vickers (d).

El grado de polimerización de la fase vítrea está relacionado con la composición química e influye directamente en la viscosidad del vidrio formado, por lo tanto una viscosidad baja y adecuada, ayudara a una mejor coalescencia de las fases cristalinas y amorfas del cuerpo cerámico a densificar, como se ha observado en este trabajo de investigación.

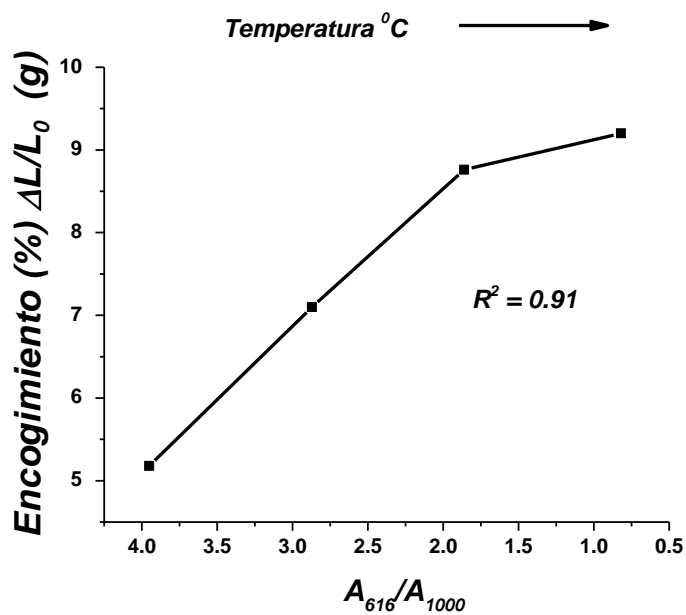
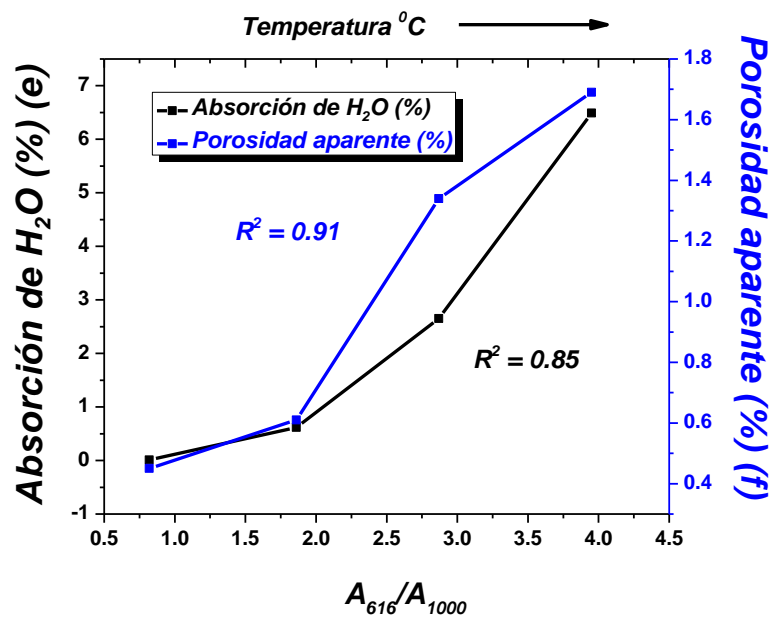


Figura 3.71. Índices de polimerización de Raman en relación las propiedades físicas medidas: absorción de agua (e), porosidad aparente (f) y encogimiento (g).

Capítulo IV
Conclusiones y recomendaciones

4.1. Conclusiones.

Este proyecto de investigación se ha llevado a cabo con éxito, los principales objetivos han sido alcanzados finalmente y varias conclusiones se obtienen en base a los resultados y discusión. Por consiguiente, a partir del estudio químico estructural del proceso de vitrificación en cerámicas triaxiales, las conclusiones derivadas son:

1. El estudio químico estructural del proceso de vitrificación, demuestra la relación de los parámetros químicos estructurales de la matriz vítrea, como parámetros indicadores de las propiedades físicas de un cuerpo porcelánico.
2. Mediante las espectroscopias Raman e IR se ha seguido y determinado la despolimerización de los cuerpos porcelánicos en función de la temperatura y tiempo de quemado. Se ha observado que las bandas atribuidas a las vibraciones de polimerización de los enlaces Si-O-Si, disminuyen al aumentar la temperatura de densificación. Esta disminución se ha atribuido a la despolimerización de la fase vítrea por la incorporación de iones alcalinos de Na y K en la red polimérica de sílice.
3. Mediante la espectroscopia Raman e IR, se ha medido el parámetro denominado índice de Polimerización (IP) y se ha observado que hay una despolimerización en función de la temperatura de vitrificación.
4. Por espectroscopia IR se ha observado que el valor de IP, es un orden de magnitud menor, indicando que la espectroscopia Raman es más sensible en el seguimiento del grado de polimerización de los cuerpos porcelánicos estudiados.
5. Los índices de polimerización tienen una correlación lineal con las propiedades físicas medidas (microdureza Vickers, densidad aparente, encogimiento, modulo de Young, modulo de ruptura, absorción de agua y porosidad aparente) en este estudio, la correlación lineal va en función del incremento de la propiedad hasta alcanzar su valor máximo, con respecto al tiempo y temperatura de quemado.
6. Los valores de IP de la matriz vítrea puede ser utilizados para predecir las propiedades físicas de un cuerpo cerámico triaxial.

7. Se evidenciaron claramente tres etapas de sinterización, la inicial es de 25⁰C a 1100⁰C, y se le atribuye la reducción del área superficial específica de las materias primas, que ocurre sin cualquier encogimiento relevante. La etapa intermedia de 1100⁰C a 1225⁰C, se denota por el mayor encogimiento debido a la densificación vía un mecanismo de flujo viscoso. La etapa final de 1225⁰C a 1300⁰C, se caracteriza por una decreciente densificación, contrastada por el efecto de crecimiento de poros alrededor de partículas de mullita, desprendimiento y atrapamiento de gases en la fase líquida.
8. Los cálculos de energía de activación para el proceso de densificación, revelaron que esta varía significativamente en la etapa intermedia de la sinterización, etapa donde ocurre la mayor vitrificación.
9. El nivel más bajo de la energía de activación de 253 k/mol, es coincidente con una matriz vítrea derivada de las materias primas feldespáticas y arcillosas. El valor más alto de la energía de activación de 497 kJ/mol, corresponde a un incremento de la viscosidad de la matriz vítrea, resultado de un enriquecimiento de silicio y aluminio, debido a una mayor disolución del cuarzo y arcilla en la matriz vítrea feldespática con el incremento de la temperatura.
10. Los valores aquí reportados de 253 k/mol a 497 k/mol, caen en el orden de magnitud de energías de activación, para un mecanismo de densificación vía flujo viscoso. Las variaciones observadas se atribuyen a la variación de la composición de las materias primas, como lo son un contenido mayor de óxidos alcalinos que influyen en la disminución de la viscosidad, a mayor concentración de álcali mayor velocidad de densificación.
11. El estudio de la evolución microestructural de los cuerpos porcelánicos en función del tiempo y de las fases constituyentes cuarzo, arcilla y feldespato, reveló que las fases son modificadas en función del tiempo y temperatura. El cuarzo se disuelve; la arcilla caolínica sirve como precursor de la mullita, la cual se transforma de primaria a secundaria, y el feldespato propicia la fase vítrea la cual sirve como matriz envolviendo las fases formadas.
12. A 1000 ⁰C por espectroscopia Raman, se observa la formación temprana de mullita de acuerdo con las bandas características de mullita en 1365 cm⁻¹ y 1394 cm⁻¹. Fenómeno no

observable en difracción de rayos X y de difícil elucidación por espectroscopia infrarroja debido al traslape de bandas de absorción de mullita, matriz vítrea y cuarzo.

13. Se logró seguir a través de espectroscopia Raman la transformación de α -cuarzo a β -cuarzo a 1250°C , transición química no detectada por IR y DRX.
14. Se evidencio la formación de las fases gama alúmina (espinela) y mullita de aproximadamente 5 nm a 1150°C , dentro de la matriz vítrea, mediante microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.
15. Alrededor de 1300°C , se presenta la disolución de las fases cristalinas cuarzo y mullita, fenómeno comprobado por la desaparición de bandas características de estas fases por espectroscopia Raman e IR. El fenómeno de disolución de fases a esta temperatura se corrobora también con microscopia electrónica.
16. Se logró distinguir fácilmente las fases constituyentes de la porcelana estudiada por EDX, las fases encontradas son: cuarzo, mullita y vidrio que sirve como matriz. La mullita y la matriz vítrea comparten la misma ubicación, aunque el contraste observado es debido a la cantidad de mullita en la matriz, a su vez estas fases se localizan en las inter fases entre las partículas de cuarzo. Las impurezas iniciales óxidos de zirconio, hierro y titanio, prevalecen como fases cristalinas en el cuerpo cerámico estudiado; solo las impurezas de hierro y titanio demostraron solubilidad en la matriz vítrea por formar parte de la composición química de la misma.
17. El efecto de la temperatura y del tiempo de quemado, es notable ya que se requiere de un tiempo de quemado a determinada temperatura, para alcanzar los valores óptimos de densificación. Sin tiempos de quemado, se requiere de una temperatura más elevada, como es de observarse para la muestra quemada sin tiempos de quemado, que alcanza su máxima densidad (2.33 g / cm^3) y resistencia mecánica (55.35 GPa) a 1300°C . La temperatura óptima de sinterización se alcanza a 1250°C , para un tiempo de quemado de dos horas, de acuerdo con los resultados de porosidad, densidad y modulo de Young obtenidos.

18. El incremento de la resistencia mecánica se atribuye a la presencia y entrelazamiento de cristales de mullita secundaria, los cuales se presentan en mayor proporción a 2 horas de quemado a 1250⁰C, de acuerdo con la microestructura observada a estas condiciones.
19. El decremento observado en las propiedades físicas de los cuerpos cerámicos densificados, con tiempos de maduración a 1300⁰C, se debe principalmente al incremento de la porosidad, fenómeno que es atribuido a un decremento mayor de la viscosidad de la fase líquida con el incremento de la temperatura, lo cual ocasiona la formación de burbujas, por el desprendimiento de gases atrapados dentro de la estructura.

4.2. Recomendaciones.

Al concluir esta investigación se derivan estudios importantes, para completar el entendimiento del cambio de ambiente químico del aluminio y silicio (componentes mayoritarios de la red vítrea y de las fases cristalinas), se puede recomendar la utilización de resonancia magnética nuclear (RMN) de ²⁹Si y ²⁷Al, en sólidos a ángulo mágico de alta resolución, arriba 600 MHz. Aunado con otras técnicas espectroscópicas como: la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X y de pérdida de energía de electrones. Estas tres técnicas de espectroscopía se utilizan para estimar la estequiometría, estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material.

4.3. Referencias bibliográficas.

1. W. D. Kingery. *Introduction to Ceramics, Second Edition*. John Wiley & Sons, New York. 1976 pp.78-79, 448-514,532-40.
2. B. Mysen, D. Virgo, and F. Seifert, "Relationships between properties and structure of aluminosilicate melts," *American Mineralogist*, 70, (1985), 88-105.
3. A. Agarwal, and M. Tomozawa, "Correlation of silica glass properties with the infrared spectra," *Journal of Non-Crystalline solids*, 209, (1997), 166-174.
4. "Standard Definition of Terms Related to Ceramic Whitewares and Related Products," *ASTM Designation C 242. 1996 Annual Book of ASTM Standards 2001*, Vol. 15.02. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA. pp.82.
5. F. H. Norton, *Fine Ceramics, Technology and Applications*; R. E. Krieger, Malabar, FL, 1978. pp. 1-19, 27-68, 78-95, 130-54.
6. L.Shartsis, S.Spinner, and W.Capps, "Density, expansivity and viscosity of molten alkali silicates," *J. Am. Ceram. Soc.* 35, [6], (1952), 155-160.
7. R. A. Haher and P. A. Smith, "Overview of Traditional Ceramics"; in *Ceramics and Glasses*, Vol. 4, *Engineered Materials Handbook*. ASM International, Metals Park, OH, 1991. pp. 3-15
8. Sladek R., "Whitewares Technology at the Turn of the Millenium," *Interceram*, 45 [2] (1996) 71-74.
9. R. C. P. Cubbon, "Preparation of Whiteware Bodies," *Interceram*, 43 [4] (1994) 1-4.
10. A. L. Johnson and F. H. Norton, "Fundamental Study of Clay: 11, Mechanisms of Deflocculation in the Clay-Water System," *J. Am. Ceram. Soc.*, 24 [6] (1941)189-203.
11. J. Cochran, "An Investigation of the 19th Century 'Pot Shops' of Ohio's Hocking and Vinton Counties," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 21 [9] (1942) 188-89.
12. T. Manfredini and L. Pennisi, "Recent Innovations in Fast Firing Process"; in *Science of Whitewares*. Edited by V. Henkes, G. Onoda, and W. Carty. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1996. pp. 213-23
13. C. O. Fairchild and M. F. Peters, "Characteristics of Pyrometric Cones," *J. Am. Ceram. Soc.*, 9 [11] (1926) 701-42
14. W. J. McCaughey and J. M. Neff, "Notes on Constitution of Pyrometric Cones," *J. Am. Ceram. Soc.*, 23 [10] (1944) 373-375.
15. H. Seger, *Gesammelte Schriften*, 2nd ed., 1908, as referenced in F. Singer and S. S. Singer, *Industrial Ceramics*. Chapman and Hall, London, U.K., 1963.
16. H. H. Murray and W. D. Keller, "Kaolins, Kaolins, and Kaolins"; in *Kaolin Genesis and Utilization*. Edited by H. Murray, W. Bundy and C. Harvey. Clay Minerals Society, CO, 1993. pp. 1-24
17. R. W. Grimshaw, *The Chemistry and Physics of Clays*; Wiley-Interscience, New York, 1971. pp. 366-439.
18. T. Dombrowski, "Theories of Origin for the Georgia Kaolins: A Review"; (1993) pp. 75-98.
19. D. M. Moore and R. C. Reynolds, *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd ed. Oxford University Press, New York, 1997. pp. 227-60.
20. P. S. Powell, "Ball Clay Basics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 75 [6] (1996) 74-76.
21. L.A. Díaz Rodríguez, R. Torrecillas "Arcillas cerámicas: una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones" *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 41 [5] (2002) 459-470.
22. D. N. Hinkley, "Variability in 'Crystallinity' Values Among the Kaolin Deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina"; in *Proceedings of the 11th National Conference on Clays and Clay Minerals* (Ottawa, Ontario, Canada, (1962). pp. 229-35.

23. William M. Cam and Udayan Senapati "Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior" *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [1] (1998) 3-20.
24. S. T. Lundin, *Studies on Triaxial Whiteware Bodies*. Almqvist and Wiksell, Stockholm, Sweden, 1959.
25. F. Singer and S. S. Singer, *Industrial Ceramics*; Chapman and Hall, London, U.K., 1963. pp. 9-12, 167-69, 236-64, 393-99, 430-78.
26. L. E. Oberschmidt, "The Use of Nepheline Syenite in Electrical Porcelain Bodies," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 36 [12] (1957) 464-65.
27. C. J. Koenig, "Nepheline Syenite in Hotel Chinaware Bodies," *J. Am. Ceram. Soc.*, 25, 131, (1942). 90-93.
28. S. S. Kocatopcu, "Fundamental Study of Clay: VII, Effect of Particle Size on Properties of Casting Slips," *J. Am. Ceram. Soc.*, 29 [4] (1946) 99-107.
29. J. S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, 2nd ed.; Wiley, New York, 1993. pp. 395-474.
30. W. H. Earhart, "Use of North Carolina Kaolin in Casting Bodies," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 19 [5] (1940) 163-68.
31. N. Staneva and I. Kasabov, "The Influence of Electrolytes on the Casting Properties of Porcelain Slips," *Interceram*, 45 [1] (1996) 12-14.
32. J. R. Fisher and J. F. Potter, "Factors Affecting the Physical Structure of Dry-Pressed Steatite," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 34 161 (1955) 177-81.
33. C. H. Rapp, "Factors Affecting Physical Properties of a Dry-Mixed Body," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 19 [3] (1940) 87-89.
34. R. A. Snyder and J. D. Hamish, "Dry Mixing in the Electrical Porcelain Industry," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 19 [7] (1940) 258-59
35. D. J. Shanefield, *Organic Additives and Ceramic Processing*; Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 1995. pp. 211-79.
36. Yet-Ming Chiang, Dunbar p. Birnie, III and W. David Kingery. *Physical Ceramics; Principles for Ceramic Science and Engineering*. John Wiley & Sons. Inc. U.S.A. 1997.
37. T. Manfredini and L. Pennisi, "Recent Innovations in Fast Firing Process"; pp. 213-23 in *Science of Whitewares*. Edited by V. Henkes, G. Onoda, and W. Carty. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1996.
38. N. G. Holmstrom, "Fast-Firing of Triaxial Porcelain," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 60 [4] (1981) 470-73.
39. J. E. Funk, "Designing the Optimum Firing Curve for Porcelains," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 62 [6] (1982) 632-35.
40. L. Pennisi, "The Firing Process"; pp. 255-59 in *Ceramics and Glasses, Vol. 4 Engineered Materials Handbook*. ASM International, Metals Park, OH, 1991.
41. Bhattacharya, G. C. Robinson, "Optimization Of Firing Parameters For Ceramic Wares By Thermal Analysis", *Journal of Thermal Analysis*, Vol 49 (1997) 1365-1371.
42. G. W. Brindley and M. Nakahira, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series: I, A Survey of Outstanding Problems," *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 [7] (1959) 311-14.
43. G. W. Brindley and M. Nakahira, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series: II, Metakaolin," *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 [7] (1959) 314-18.
44. H. Schneider, K. Okada, and J. Pask, *Mullite and Mullite Ceramics*; p. 106. Wiley, New York, 1994.
45. W. Brindley and M. Nakahira, "Kinetics of Dehydroxylation of Kaolinite and Halloysite," *J. Am. Ceram. Soc.*, 40 [10] (1957) 346-50.
46. H. B. Johnson and F. Kessler, "Kaolinite Dehydroxylation Kinetics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 52 [4] (1969) 199-204.

47. Alessandro F. Gualtieri, "Thermal Behavior of the Raw Materials Forming Porcelain Stoneware Mixtures by Combined Optical and In Situ X-Ray Dilatometry" *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 [4] (2007) 1222–1231.
48. S.T. Lundin, "Microstructure of Porcelain" (in *Microstructure of Ceramic Materials*), NBS Mix. Publ., 257, (1964) 93-106.
49. B. Searle, *Refractory Materials*, 3rd ed.; pp. 158-65. Charles Griffin, London, U.K., 1940.
50. G. W. Brindley and M. Nakahira, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series: III, The High-Temperature Phases," *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 [7] (1959) 319-23.
51. (a) K. J. D. MacKenzie, I. W. Brown, R. H. Meinhold, and M. E. Bowden, "Outstanding Problems in Kaolinite-Mullite Reaction Sequence Investigated by ^{29}Si and ^{27}Al Solid-state Nuclear Magnetic Resonance: I, Metakaolinite," *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 [6] 293-97 (1985). (b) K. J. D. MacKenzie, I. W. Brown, R. H. Meinhold, and M. E. Bowden, "Outstanding Problems in Kaolinite-Mullite Reaction Sequence Investigated by ^{29}Si and Solid-state Nuclear Magnetic Resonance: II, High-Temperature Transformations of Metakaolinite," *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 [6] (1985) 298-301.
52. K. Okada, N. Otsuka, and J. Ossaka, "Characterization of Spinel Phase Formed in the Kaolin-Mullite Thermal Sequence," *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 [10] (1986). -251-253
53. B. Sonuparlak, M. Sarikaya, and I. A. Aksay, "Spinel Phase Formation during 980°C Exothermic Reaction in the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series," *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [11] (1987) 837-42.
54. K. H. Schuller, "Reactions between Mullite and Glassy Phase in Porcelains," *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 63, (1964) 102-17.
55. E. M. Levin, C. R. Robbins, and H. F. McMurdie; Fig. 407 (p. 156, $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_2$) and Fig. 501 (p. 181, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_2$) in *Phase Diagrams for Ceramists*. Edited by M. K. Reser. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1964.
56. A. Aksay and J. A. Pask, "Stable and Metastable Equilibria in the System $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, 58 [11-12] (1975) 507-12.
57. F. J. Klug, S. Prochazka, and R. H. Doremus, " $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, System in the Mullite Region," *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [10] (1987).750-59.
58. F. J. Klug, S. Prochazka, and R. H. Doremus, " $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, Phase Diagram in the Mullite Region"; pp. 1543 in *Ceramic Transactions, Vol. 6, Mullite and Mullite Matrix Composites*. Edited by R. F. Davis, J. A. Pask, and S. Somiya. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
59. A. Zoellner, "Zur Frage der Chemischem und Physikalischen Natur der Porzellans" ("Some Chemical and Physical Properties of Porcelains"), *Sprechsaal*, 41, (1908) 471-73.
60. S. C. Sane and R. L. Cook, "Effect of Grinding and Firing Treatment on the Crystalline and Glass Content and the Physical Properties of Whiteware Bodies," *J. Am. Ceram. Soc.*, 34, (1951) 145-151
61. J. E. Schroeder, "Inexpensive High-Strength Electrical Porcelain," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 57, (1978) 526.
62. L. Mattyasovszky-Zsolnay, "Mechanical Strength of Porcelain," *J. Am. Ceram. Soc.*, 40, (1957) 299-306.
63. P. Rado, "The Strange Case of Hard Porcelain," *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 71 [4] (1971) 131-39.
64. Davidge, *Mechanical Properties of Ceramics*; Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1979, pp. 86.
65. S. I. Warshaw and R. Seider, "Comparison of Strength of Triaxial Porcelains Containing Alumina and Silica," *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, (1967) 337-43.
66. D. P. H. Hasselman and R. M. Fulrath, "Proposed Fracture Theory of a Dispersion-Strengthened Glass Matrix," *J. Am. Ceram. Soc.*, 49, (1966) 68-72.
67. Holmstrom, "Fast Firing of Triaxial Porcelain," *Eng. Sci. Proc.*, 1 [10] (1980) 780-87.

68. Kristoffersson, I. L. Ekberg, H. Leandersson, and R. Carlson, "High-Strength Triaxial Porcelain by an Improved Glassy Phase," *Third Euro Ceram.*, 2, (1993) 1059-84.
69. S. Maity and B. K. Sarkar, "Development of High-Strength Whiteware Bodies," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16, (1996) 1083-88.
70. S. Maity, T. K. Mukhopadhyay, and B. K. Sarkar, "Sillimanite Sand-Feldspar Porcelains: I. Vitrification Behavior and Mechanical Properties," *Interceram*, 45, (1996) 305-12.
71. W. E. Blodgett, "High-Strength Alumina Porcelains," *Am. Ceram. SOC. Bull.*, 40, (1961) 74-77.
72. R. Harada, N. Sugiyama, and H. Ishida, " Al_2O_3 -Strengthened Feldspathic Porcelain Bodies: Effects of the Amount and Particle Size of Alumina," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 17, (1996) 88-98.
73. Gilbert W. Castellan. *Fisicoquímica, Segunda Edición*. Addison Wesley Longman, México 1987.
74. Simón Y. Reyes López, Juan Serrato Rodríguez y Satoshi Sugita Sueyoshi "Determinación de la Energía de Activación para la densificación de una Composición Triaxial A Partir de datos de Termodilatometría", 4 Foro De Ingeniería E Investigación En Materiales. VOL. 4 (2007) 276-282.
75. S. Vyazookin, Nicolas Sbirrazzuol; *Analytica Chimica Acta* 355 (1997) 175-180.
76. Mariano Paganelli "Using the optical Dilatometer To Determine Sintering Behavior". *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 81, No. 11
77. *Netzsch Thermokinetics, Netzsch-Geratebau GmbH*
78. F. Raether, R. Hofmann, G. Muller and H. J. Solter. "A novel Thermo-Optical Measuring System for the in situ Study of Sintering Processes". *Journal of Thermal analysis*, Vol.53 (1998) 717-735.
79. C. Dannert, B. Durschang, et al. "Optimisation of sintering processes for porcelain using in-situ measuring methods". *Materials Week 2000, Munich, Germany, Symp. 13 process Development*.
80. J. Temuujin, K. Okada, K. J. D. MacKenzie and Ts. Jadambaa "The Effect of Water Vapour Atmospheres on the Thermal Transformation of Kaolinite Investigated by XRD, FTIR and Solid State MAS NMR" *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1998) 105-112.
81. M. Dondi, G. Ercolani, M. Marsigli, C. Melandri and C. Mingazzini, *The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructure and mechanical properties*. *Interceram*, 48 [2] (1999) 75-83.
82. M. Dondi, M. Raimondo, C. Zanelli, P.M. Tenorio Cavalcante, *Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles*, *Proceedings SINTERING 2003*.
83. Yaseen Iqbal and William Edward Lee "Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain" *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [12] (2000) 3121-27.
84. Swapan Kr. Das and Kausik Dana "Differences in densification behaviour of K- and Na-feldspar-containing porcelain bodies" *Thermochimica Acta* 406 (2003) 199-206.
85. Yet Ming Chiang, Dunbar P. Bernie and W. David Kingery "Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering". *John Wiley & Sons, Inc. 1997 USA, New York*. pp 83-91
86. James F. Shackelford and Robert H. Doremus "Ceramics and Glass Materials, Structure, Properties and Processing", *Springer USA, New York*. pp 71-84.
87. Philippe Colomban "Polymerisation Degree and Raman Identification of Ancient Glasses used for Jewellery, Ceramics Enamels and Mosaics", *J. Non-Crystalline Solids* 323 [1-3] (2003) 180-187.
88. R.A. Eppler, D.R. Eppler, "Glazes and Glass Coatings". *The American Ceramic Society, Westerville (USA)* (2000).
89. Frank L. Galeener "Band Limits and the Vibrational Spectra of Tetrahedral Glasses", *Phys. Rev. B*. V 19.8, (1979) 4292-4297.
90. Liem N.Q., Thanh N.T. & Colomban Ph., "Reliability of Raman Microspectrometry in Analysis of Ancient Ceramics: The case of Ancient Vietnamese Porcelains and Celadon Glazes", *J. Raman Spectr.* 33 [4] (2002) 287-294.

91. D. Michel, Ph. Colomban, S. Abdhassani, F. Voyron, A. Kahn-Harari, "Germanium Mullite: Structure and Vibrational Spectra of Gels, Glasses And Ceramics" *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 161.
92. Philippe Colomban "On-site Raman identification and dating of ancient glasses: A review of procedures and tools" *Journal of Cultural Heritage* 9 (2008) e55-e60.
93. Ph. Colomban, F. Treppoz, "Identification and differentiation of ancient and modern European porcelains by Raman macro- and micro-spectroscopy", *J. Raman Spectrosc.*, 32 (2001) 92-102.
94. Clifford T. Johnston, Garrison Sposito, and Robert R. Birge "Raman Spectroscopic Study Of Kaolinite In Aqueous Suspension" *Clays And Clay Minerals*, Vol. 33, No. 6, (1985) 483-489.
95. S. Shovaf, B. Champagnon and G. Panczer "The Quartz-Cristobalite Transformation In Heated Chert Rock Composed Of Micro And Crypto-Quartz By Micro-Raman And Ft-Ir Spectroscopy Methods" *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 50 (1997) 203-213.
96. S. Pérez-Villar, A. Tamayo, M. A. Mazo, F. Rubio, J. Rubio "Aplicación de las espectroscopias IR/ATR y Raman al estudio de la superficie de vidrios sometidos a molturación" *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 47, 2, (2008) 89-94.
97. S. Shoval, A new method for measuring the crystalline index of quartz by infrared spectroscopy, *Miner. Magazine*, 55, (1991) 579-582
98. Jenq daw Wang and Rishi Raj. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [5] (1990) 1171-75
99. S. Young and I. B. Cutler, "Initial Sintering with Constant Rates of Heating," *J. Am. Ceram. Soc.*, 53 [12] (1970) 659-63
100. "Standard test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products", ASTM Designation: C373-88 (reapproved 1999). *Annual Book of ASTM Standards 2001*, Vol. 15.02. American Society for Testing and Materials, Baltimore, M.D. U.S.A. pp.118-119.
101. "Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for Advanced ceramics by Impulse excitation of Vibration", ASTM Designation: C 1259-98. *Annual Book of ASTM Standards 2001*, Vol. 15.02. American Society for Testing and Materials, Baltimore, M.D. U.S.A. pp.299-307.
102. "Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials" ASTM Designation: C 674-88. *Annual Book of ASTM Standards 2001*, Vol. 15.02. American Society for Testing and Materials, Baltimore, M.D. U.S.A. pp.1-4.
103. ASTM Designation: 1327-99. *Annual Book of ASTM Standards 2001*, Vol. 15.02. American Society for Testing and Materials, Baltimore, M.D. U.S.A. pp.1-4.
104. Jana Madejova and Peter Komadel, *Baseline Studies Of The Clay Minerals Society Source, Clays: Infrared Methods Clays and Clay Minerals*, Vol. 49, No. 5, 2001 410-432.
105. Ray L. Frost, Erzsébet Horváth, Éva Makó, and János Kristóf, Modification of low and high defect kaolinite surfaces- Implications for kaolinite mineral processing *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004. 270(2):p. 337-46.
106. Cliff T. Johnston, Jozef Helsen, Robert A. Schoonheydt, David L. Bish, And Stephen F. Agnew, Single-Crystal Raman Spectroscopic Study Of Dickite, *American Mineralogist*, Volume 83, 1998 pp 75-84,
107. Clifford T. Johnston, Garrison Sposito, and Robert R. Birge "Raman Spectroscopic Study Of Kaolinite In Aqueous Suspension" *Clays And Clay Minerals*, Vol. 33, No. 6, 1985 483-489.
108. S. Shovaf, B. Champagnon and G. Panczer "The Quartz-Cristobalite Transformation In Heated Chert Rock Composed Of Micro And Crypto-Quartz By Micro-Raman And Ft-Ir Spectroscopy Methods" *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 50 (1997) 203-213.
109. Kathleen J. Kingma and Rusell J. Hemley "Raman spectroscopic study of micrcrysattalline silica" *American Mineralogist*, Volume 79, 1994 pages 269-273.

110. R. Couty and b. Velde Pressure-induced band splitting in infrared spectra of sanidine and albite *American Mineralogist*, Volume 71, 1986 pages 99-104.
111. George R. Rossman And Joseph R. Smyth Hydroxyl Contents Of Accessory Minerals In Mantle Eclogites And Related Rocks *American Mineralogist*, Volume 75, 1990 Pages 775-780.
112. Akshoy K. Chakraborty "DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region" *Thermochimica Acta* 398 (2003) 203–209.
113. H. J. Percival and J. F. Duncan. Interpretation of The Kaolinite-Mullite Reaction Sequence From Infrared Absorption Spectra *Journal of the American Ceramic Society* Vol. 57, No. 2 (1974).
114. S. Shoval, Y. Ginott and Y. Nathan. "A New Method For Measuring The Crystallinity Index Of Quartz By Infrared Spectroscopy" *Mineralogical Magazine*, December 1991, Vol. 55, Pp. 579-582.
115. S. L. Correia, A. P. N. Oliveira, D. Hotzaw and A. M. Segadães, "Properties of Triaxial Porcelain Bodies: Interpretation of Statistical Modeling" *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [11] (2006) 3356-3365
116. S. L. Correia, K. A. S. Curto, D. Hotza, and A. M. Segadães, "Using Statistical Techniques to Model the Flexural Strength of Dried Triaxial Ceramic Bodies," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 [9] (2004) 2813 – 8
117. S. L. Correia, D. Hotza, and A. M. Segadães, "Effect of Raw Materials on Linear Shrinkage," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 83 [8] (2004) 9101 – 8
118. S. L. Correia, D. Hotza, and A. M. Segadães, "Simultaneous Optimisation of Linear Firing Shrinkage and Water Absorption of Triaxial Ceramic Bodies Using Experiments Design," *Ceram. Int.*, 30 [6] (2004) 917–22.
119. S. L. Correia, D. Hotza, and A. M. Segadães, "Application of Mathematical and Statistical Strategies to Optimize Ceramic Bodies: Effects of Raw Materials on the Technological Properties," *CFI—Ceram. Forum Int.*, 82 [1–2] E (2005) 39–43
120. T. Lakatos, L-G. Johansson, B. Simmings köld, Viscosity temperature relations in the glass system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO}$ in the composition range of technical glasses, *Glass Technology* 13 [3] (1972) 88-95.
121. Romero M, Martin-Marquez J. And Rincon J. Ma., "Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production" *Journal of the European Ceramic* vol. 26, n°9, (2006) pp. 1647-1652.
122. Lam, D.C.C.; Kusakari, K. Microstructure and mechanical properties relations for green bodies compacted from spray dried granules. *J.Mater.Sc*, 30, 5495-5501, 1995.
123. E. Sanchez, M.J. Orts, J. García-Ten e V.Cantavella "Efeito da Composição das Matérias-Primas Empregadas na Fabricação de Grês Porcelanato Sobre as Fases Formadas Durante a Queima e as Propriedades do Produto Final" *Cerâmica Industrial*, 6 (5) Setembro/Outubro, 2001.
124. Arthur Dodd; "Dictionary of Ceramics", Third Edition; The institute of Materials, London 1994. ISBN 0-901716-56-1.
125. C. E: warble. "Surface structure of spherical gamma alumina" *J.Mater.Sc*, 20, (1985) 2512-2516.
126. K. Srikrishna, G. Thomas, R. Martinez, M. P. Corral, S, De Aza, J. S. Moya, "Kaolinite-Mullite Reaction Series: A Tem Study", *Journal Of Materials Science* 25 (1990) 607-612.
127. Schneider, H., Okada, K. & Pask, J. A., & Mullite and Mullite Ceramics. Wiley, Chichester, UK, 1994, pp. 251.
128. Iqbal, Y., & Lee, W. E., Fired Porcelain Microstructure Revisited. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82, 3584–3590.
129. Yassen Iqbal and William Edward Lee, "Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain"; *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [12] (2000) 3121 27.

Anexos

Glosario:

Aluminosilicato: Un aluminosilicato es un mineral que contiene óxido de aluminio (Al_2O_3) y cuarzo (SiO_2). Son aluminosilicatos el feldespato, las cloritas, la arcilla y el granito.

Azulejo: Placa de cerámica vidriada, de varios colores, que sirve comúnmente para la decoración de zócalos, suelos o frisos en las iglesias, portales, cocinas, baños y otros sitios y también para inscripciones como nombres de calles y números de casas.

Arcilla de Bola: Se denomina arcilla de bola a una arcilla sedimentaria, de la familia de las caolinitas, la composición oscila entre 20-80% de caolinita, 10-25% mica, 6-65% cuarzo. Se trata de arcillas en estado natural de color gris, por el alto contenido de materia orgánica, tras su cocción pasa a ser blanco. Sus características principales es su grano muy fino, excelente plasticidad y alta resistencia en fresco, aunque es difícil usarla sola, ya que tiene una alta contracción (casi un 20%).

Baja temperatura: Término generalmente usado para los barros con un rango de maduración de temperatura alrededor de los 1050°C.

Barbotina: Es una suspensión de los materiales que constituyen una pasta cerámica en un líquido. Se obtiene al diluir el barro (o sus componentes por separados) en agua pura, normalmente con la adición de defloculantes, silicato sódico. Barro en estado muy líquido que se usa para unir las partes de una pieza en estado crudo y tierno.

Barniz: Película vítrea que cubre la superficie de los objetos cerámicos.

Bizcocho: Es el resultado de la primera cocción de la terracota o arcilla, pero más a menudo se llama biscuit a ese mismo resultado, siempre que la materia prima no sea arcilla sino caolín, cuarzo y feldespato. Cerámica sin barnizar cocida y porosa.

Burbuja (hinchado): Burbuja que se produce en una pieza de cerámica durante la cocción, causado por el desprendimiento de gases.

Caolín: El caolín o caolinita, es una arcilla blanca muy pura que se utiliza para la fabricación de porcelanas. Su composición es silicato de aluminio hidratado formado por la descomposición de feldespato y otros silicatos de aluminio.

Cerámica: Término con el que se alude a todas las mezclas basándose en arcilla y agua que además es sometido a cocción (terracota, mayólica, gres, porcelana, etc.)

Cocción: Calentamiento, de acuerdo con un plan preestablecido, de las piezas crudas moldeadas, seguido de un enfriamiento según un plan igualmente bien definido, conocido como ciclo de cocción.

Conos pirométricos: Barritas de barro que por su composición funden y se doblan a una temperatura determinada. Deben colocarse de manera que se vean a través de la mirilla de la puerta del horno y proporcionan la justa medida del trabajo realizado por el calor.

Colada: Sistema de producción de piezas en la que se vierte pasta cerámica líquida dentro de moldes de yeso.

Combadura: Deformación de la pieza de arcilla causada por tensiones desiguales durante el modelado, secado o cocción.

Cristalinidad: Se refiere al grado de orden estructural en un sólido.

Cuarteado: Grietas en la superficie del barniz, debidas a las diferentes dilataciones de la arcilla, o pasta cerámica, y del recubrimiento (barniz).

Chamota: Materiales cerámicos que han sido cocidos, molidos y reducidos a granos de varios grosores.

Defloculante: Es un aditivo que causa una dispersión más estabilizada y evita que se aglomeren las partículas finas, manteniéndolas en suspensión y modificando el comportamiento reológico de las pastas. Lo que consigue en realidad es que las pastas adquieran un estado de viscosidad adecuada con la menor cantidad de agua. El proceso actúa cambiando las cargas eléctricas, causando un incremento en las fuerzas repulsivas por cargas eléctricas evitando que se atraigan.

Engobe: Preparado arcilloso de consistencia cremosa bastante fluida, de color natural o que ha sido coloreada con óxidos metálicos.

Esmaltar: Cubrir con esmalte.

Esmalte: Sustancia vítrea, opaca o transparente, con la que se recubren algunas materias para darles brillo o color de forma permanente.

Feldespatos: Mineral insoluble que contiene alúmina y sílice, así como potasio, sodio, litio y/o calcio. Componente importante en pastas y barnices. Existen muchos tipos, entre otros: la albita o feldespato de sodio o sosa; la anortita o feldespato de calcio (espato calizo); la ortoclasa o feldespato de potasio.

Fundentes: Componentes de bajo punto de fusión que se combinan con los compuestos silíceos y que reducen la temperatura de fusión de la masa arcillosa.

Frita: Barniz que ha sido cocido y vuelto a moler para insolubilizar sus materiales fundentes.

Gres: Cerámica de pasta compacta, opaca, coloreada, o blanca, cuyos productos tienen un cuerpo duro, no poroso y sonoro. Cuece a temperaturas altas (unos 1.300°C)

Lote: Mezcla de los materiales o ingredientes calculados en partes o peso.

Monococción: Cocción de la pieza cruda con el barniz.

Loza: Cerámica de baja temperatura. Son los objetos de arcilla, cuya característica principal es su temperatura de cocción, aproximadamente menor de 1150°C. Se usan las arcillas más comunes, el color resultante puede ser blanco, rojo, gris, negro, amarillento o marrón, dependiendo del color natural de la arcilla y el contenido de los óxidos que contiene dicha mezcla.

Opacificante: Materia que se introduce en un barniz volviéndolo opaco. El óxido de estaño es el mejor opacificante, pero también se usan otros, como el óxido de circonio y de titanio.

Oxidación: Tipo de cocción que permite la entrada del suficiente oxígeno en el horno durante ésta y eso hace que quede intacto el oxígeno que contienen los materiales que componen el barro y el esmalte, produciendo colores oxidantes.

Óxido: Elemento que se combina con el oxígeno. Óxidos como los de cobre, cobalto y hierro se usan para dar color a barros y esmaltes.

Pasta: Mezcla de varias arcillas, minerales y otras materias no plásticas.

Pieza cruda o verde: cocer. Recibe este nombre cuando está seca y espera la primera cocción.

Pirómetro: Instrumento para medir la temperatura del horno.

Porcelana dura: Es una pasta cerámica totalmente vitrificada caracterizada por la presencia de mullita, tradicionalmente blanca, compacta, dura (no lo raya el acero), translúcida, impermeable y con una resonancia especial.

Pulido: Acción de pasar sobre la superficie de las piezas, duras o secas, un utensilio apropiado. También en las piezas torneadas en dureza de cuero.

Reducción: Técnica de cocción que no permite la suficiente entrada de oxígeno en el horno para que tenga lugar una combustión completa. La carencia de oxígeno en la atmósfera del horno se suple por el de los materiales presentes en el barro y en el esmalte. Es el proceso contrario a la oxidación y produce una respuesta distinta a los óxidos colorantes; por ejemplo rojos de cobre.

Refractario: Material muy resistente a la fusión y capaz de soportar altas temperaturas.

Tamizar: Pasar una materia en estado líquido, en polvo o en forma de papilla por un tamiz, criba o cedazo.

Terracota: Comprende todos los artículos de la cerámica porosa que no está recubierta con un vidriado. Cuece a bajas temperaturas (850 -1.040 °C) si tiene un color rojizo.

Torneado: Realización de piezas en el torno.

Translucidez: Característica de una porcelana o pasta muy fina que deja pasar la luz.

Vidriado: Película vítrea que recubre los productos cerámicos (pasta ferruginosa y loza) pueden ser plúmbicos, alcalinos o borácicos; a los de alta temperatura (gres y porcelana) se les llama cubiertas (cubierta feldespática, por ejemplo). El vidriado puede ser decorativo o funcional.

Publicaciones

Artículos internacionales con arbitraje:

1. *Simón Yobanny Reyes López, Juan Serrato Rodríguez, and Satoshi Sugita Sueyoshi. "MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF SANITARYWARE" JOURNAL OF CERAMIC PROCESSING RESEARCH. Submitted (2010)*
2. *Simón Yobanny Reyes López, Juan Serrato Rodríguez, and Satoshi Sugita Sueyoshi. "DETERMINATION OF THE ACTIVATION ENERGY FOR DENSIFICATION OF PORCELAIN STONEWARE". JOURNAL OF CERAMIC PROCESSING RESEARCH. Accepted (2010)*
3. *Simón Y. Reyes López and Juan Serrato Rodríguez. "CHARACTERIZATION OF MICROSTRUCTURE IN EXPERIMENTAL TRIAXIAL CERAMIC BODY", ADV. IN TECH. OF MAT. PRO., J (ATM), VOL. 9 (2007) [2] 173-178*