

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALÚRGICAS

**“ESTUDIO PARA EL RECICLADO DE
PIEZAS DE DESECHO EN LA
FABRICACIÓN DE LOZA SANITARIA”**

TESIS

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

PRESENTA:
ING. PAULINA GUTIERREZ ORTEGA

ASESORA:
DRA. SANDRA L. BRIBIESCA VASQUEZ

MORELIA MICHOACÁN,
AGOSTO 2008



CONTENIDO

INDICE GENERAL

INDICE DE FIGURAS

INDICE DE TABLAS

RESUMEN

OBJETIVOS

JUSTIFICACIÓN

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	IV
ÍNDICE DE TABLAS.....	VI
RESUMEN	6
OBJETIVOS.....	7
JUSTIFICACIÓN	9
INTRODUCCIÓN.....	11
Capítulo 1. Revisión bibliográfica	13
1.1 Materiales cerámicos	13
1.1.1 Definición	13
1.1.2 Clasificación	13
1.2 Cerámicos blancos triaxiales	15
1.2.1 Composición.....	16
1.2.2 Materias primas	17
1.3 Proceso de fabricación.....	20
1.3.1 Preparación de los polvos	20
1.3.2 Moldes de yeso	21
1.3.3 Colado de barbotinas	22
1.3.4 Secado.....	27
1.3.5 Quemado.....	29
1.3.6 Sinterización en presencia de fase líquida	31
1.3.7 Reacciones durante el quemado	38
1.4 Reciclado de residuos cerámicos	38
Capítulo 2. Desarrollo experimental	41
2.1 Selección de la materia prima.....	41
2.2 Caracterización de la materia prima	42
2.2.1 Difracción de rayos X.....	42
2.2.2 Distribución de tamaño de partícula	42
2.3 Caracterización de la chamota	44
2.3.1 Difracción de rayos X.....	44
2.3.2 Microscopía electrónica de barrido	44
2.3.3 Formulación de la pasta de loza sanitaria	45
2.4 Molienda de la chamota.....	49
2.5 Preparación de la barbotina	49
2.5.1 Adición del defloculante.....	50
2.5.2 Curvas de viscosidad	50
2.5.3 Preparación de los moldes	51
2.6 Colado.....	51

2.7 Secado.....	51
2.7.1 Dilatometría	52
2.8 Quemado.....	52
2.9 Evaluación de las probetas	53
2.9.1 Difracción de rayos X.....	53
2.9.2 Microscopia electrónica de barrido	53
2.9.3 Propiedades mecánicas	54
2.9.4 Propiedades físicas	55
 Capítulo 3. Resultados	 56
3.1 Caracterización de la materia prima	56
3.1.1 Difracción de rayos X.....	56
3.1.2 Distribución de tamaño de partícula	59
3.1.3 Microscopia electrónica de barrido	61
3.2 Molienda de la chamota.....	62
3.3 Preparación de la barbotina	63
3.3.1 Curvas de viscosidad	63
3.4 Dilatometría	66
3.5 Evaluación de las muestras de loza sanitaria.....	66
3.5.1 Difracción de rayos X.....	66
3.5.2 Microscopía electrónica de barrido	69
3.5.3 Propiedades físicas	74
3.5.4 Propiedades mecánicas	76
 Capítulo 4. Conclusiones	 79
 Bibliografía	 80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Efecto de la arcilla, feldespato y sílice en las características de expansión, formado y punto de fusión de un cerámico blanco triaxial	16
Figura 1.2 Diagrama triaxial, para el sistema arcilla-feldespato-sílice de diferentes productos comerciales	17
Figura 1.3 Efecto de la porosidad en el tamaño de grano de la Al_2O_3	20
Figura 1.4 Esquema de los cuatro pasos principales del colado de barbotinas	22
Figura 1.5 Fuerzas de atracción y repulsión entre un par de “platos” de kaolinita en suspensión.....	27
Figura 1.6 Definición de la relación de tamaño de cuello X/D	30
Figura 1.7 Diagrama esquemático de los estados.....	32
de la sinterización en presencia de fase líquida.....	32
Figura 1.8 Formación de una estructura interconectada.....	33
por penetración de fase líquida.....	33
Figura 1.9 Representación geométrica de las condiciones de equilibrio sólido-líquido-vapor y su efecto en el fenómeno de mojado.	34
Figura 1.10 Efecto del ángulo de contacto en el mojado del líquido	35
Figura 1.11 Efecto del ángulo diedro en la forma del grano	37
 Figura 2.1 Representación esquemática de la primera etapa del desarrollo experimental ..	41
Figura 2.2 Diagrama triaxial del sistema $SiO_2-Al_2O_3-K_2O$ en donde se muestra la composición de la loza sanitaria de la Industria Procemex	46
Figura 2.3 Corte isotérmico a 1200° C del sistema $SiO_2-Al_2O_3-K_2O$ en donde se muestra el porcentaje de la fase vítrea y la fase mullita.....	47
Figura 2.4 Representación esquemática de la segunda etapa del desarrollo experimental .	48
Figura 2.5 Representación gráfica del tratamiento térmico.	53
 Figura 3.1 Difractograma de rayos X de la arcilla LB	57
Figura 3.2 Difractograma de rayos X de la arcilla LS-2	57
Figura 3.3 Difractograma de rayos X del caolín Master	58
Figura 3.4 Difractograma de rayos X del feldespato Lechugal	58
Figura 3.5 Difractograma de rayos X del cuarzo.....	59

Figura 3.6 Difractograma de rayos X de la chamota.	60
Figura 3.7 Gráfica del tamaño de partícula de las materias primas.....	60
Figura 3.8. Micrografía de la chamota pulida y atacada con ácido fluorhídrico	61
Figura 3.9 Gráfica de la distribución de tamaño de partícula de la molienda.	62
Figura 3.10 Gráfica de viscosidad 5, 10 y 20% de chamota y con 0.65 ml de defloculante.....	64
Figura 3.11 Gráfica de viscosidad de las formulaciones con 10, 15 y 20% de chamota y con 0.7 ml de defloculante.	65
Figura 3.12 Curvas de viscosidad de las las formulaciones con 10, 15 y 20% de chamota.	65
Figura 3.13 Curvas de dilatometría de las diferentes formulaciones	67
Figura 3.14 Difractogramas de las diferentes formulaciones con chamota. a) sin chamota, b) con 5% de chamota, c) con 10% de chamota y d) con 20% de chamota.	69
Figura 3.15 Micrografías de la fractura de muestras: a) sin chamota, b) 5%, c) 10%, d) 15%,	70
Figura 3.16 Micrografías a 5000X de a) porcelana de Irapuato, b) muestra con 5% de chamota, c) muestra con 20% de chamota	72
Figura 3.17 Mapeo y patrones de mapeo de una muestra con 15% de chamota, pulida y atacada con ácido fluorhídrico al 5%.	73
Figura 3.18. Difractograma de la formulación con chamota de chamota sinterizada a 1200 ° C con 150 minutos de permanencia.	76

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Composiciones típicas de algunos cerámicos tradicionales	16
Tabla 1.2 Transformaciones comunes de los cerámicos blancos	39
Tabla 1.3 Reciclado de productos cerámicos	40
Tabla 2.1 Composición química de la pasta de loza sanitaria	45
Tabla 3.1 Tamaños de partículas de todas las materias primas	60
Tabla 3.2 Tamaños de partícula para los diferentes tiempos de molienda	63
Tabla 3.3 Resultados de las diferentes propiedades físicas	
Tabla 3.4 Resultados de las propiedades mecánicas las diferentes formulaciones.	77
Tabla 3.5 Resumen de los resultados de las propiedades tanto físicas como mecánicas ...	77

RESUMEN

En la actualidad está tomando particular importancia el reciclado de materiales dentro de la industria, sobre todo por que cada vez es más reducida la disponibilidad de materias primas de alta calidad. Bajo este contexto las industrias de la loza sanitaria generan sus propios residuos (chamota) los cuales podrían ser reutilizados en el ciclo de producción. La introducción de residuos inorgánicos que sustituyan parcialmente las materias primas utilizadas en la producción de pastas para la fabricación de loza sanitaria, puede llevar a la formación de fases que afecten el desarrollo microestructural durante el quemado de éstas pastas y que finalmente afecten sus propiedades.

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de adicionar polvos obtenidos mediante la pulverización de piezas rechazadas por una Industria de Loza Sanitaria en las propiedades físicas, las fases y la microestructura de muestras producidas por colada de barbotina. Al inicio de la experimentación, la chamota fue molida durante 2, 4, 6 y 8 horas obteniendo con el mayor tiempo de molienda una distribución de tamaño de partícula adecuado. Con los polvos resultantes, se prepararon 5 lotes de muestras utilizando como método de formado la colada de barbotinas; partiendo de una formulación comercial a la cual se adicionaron cantidades de 0, 5, 10 15 y 20% de polvos de chamota, previa caracterización de las materias primas y la chamota por DRX. El quemado de las muestras se llevó a cabo a 1200 °C durante 90 minutos lo cual resulto en una pobre sinterización y bajo en cuanto a sus propiedades físicas. Posteriormente se aumentó el tiempo de sinterización a 150 minutos. La única propiedad que se vio afectada con la adición de chamota fue la viscosidad de la barbotina, la cual aumentó con las adiciones de 10, 15 y 20%. Sin embargo, se agregó un 8% de defloculante lo cual permitió obtener valores similares con las diferentes adiciones de chamota. Los estudios por DRX y por MEB indicaron la presencia de cristales de mullita y cuarzo además de un fase vítrea en la chamota y con el reemplazo parcial de ésta hasta un 20 % en la formulación, se obtuvieron las mismas fases, solo que en cantidades variables y además una disminución en el porcentaje de contracción de las pastas y del porcentaje de absorción de agua afectando favorablemente las características de éstas pastas.

OBJETIVOS

GENERAL

Estudiar el efecto del contenido de chamota en las propiedades físicas y mecánicas de una loza sanitaria, formada mediante colada de barbotinas, reutilizando desechos cerámicos representan un problema de contaminación ambiental.

PARTICULARES:

- Caracterización de las materias primas y de la chamota, por medio de difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y la distribución del tamaño de partícula.
- Determinar el efecto del tiempo de molienda en la distribución de tamaño de partícula de la chamota.
- Determinar el efecto de la adición de chamota en el comportamiento reológico de la barbotina.
- Obtener una nueva pasta con chamota que cumpla con las propiedades de una pasta normal utilizada en Procemex.
- Evaluar el efecto de la adición de chamota en la microestructura, en el proceso de densificación y en las propiedades físicas y mecánicas de la loza sanitaria.

JUSTIFICACIÓN

La demanda continua de altos índices de productividad debida al creciente consumo a nivel mundial de productos industriales ha llevado a una rápida disminución de las fuentes naturales de materias primas y al mismo tiempo a la generación de enormes volúmenes de residuos y subproductos (tóxicos algunos de ellos) tanto de la Industria como de los centros urbanos. Los residuos de naturaleza tóxica requieren tratamientos especiales ya sea para hacerlos inertes o guardarlos en contenedores. Los residuos no peligrosos, tienen que ser evaluados, tomando en cuenta la posibilidad de ser reciclados, no solo en el proceso de origen, sino también en otras actividades industriales. Tradicionalmente estos residuos sólidos han sido utilizados como acondicionadores de suelos y para rellenos de terrenos, sin embargo esto ha resultado problemático debido en parte a la escasez de suelos y terrenos y a las regulaciones estrictas que se han dado a este respecto, además de los grandes costos que conlleva transportarlos a los lugares donde puedan ser utilizados. Por lo anterior es necesario buscar otras alternativas para la incorporación de residuos sólidos en productos industriales de una manera racional y eficiente.

En el caso particular de la Industria de la Loza Sanitaria, según datos del 2004, su producción anual fue de 187 millones de piezas y según las tendencias para el año 2008 deberían de ser alrededor de 229 mp. Si se considera que se reportan aproximadamente un 6 % de descartes, que son piezas que se desechan por presentar algún tipo de defecto después de que ya ha sido sometida al proceso de esmaltado y quemado (chamota), esto significa en números gruesos un promedio de 13 mp descartadas, lo que genera un problema realmente serio. Puntualizando aún más, en una sola industria de loza sanitaria como la involucrada en este estudio; la Industria Procemex de Irapuato, Guanajuato, cuya producción mensual de piezas de loza sanitaria es de 110,000 piezas, de las cuales se desechan antes de pasar a la etapa del quemado y que se reciclan entre un 12 y 14 % (13,200-15,400 piezas). Las piezas que se desechan después de quemado (chamota) yacen entre 5500 y 6600 piezas cada mes.

Ya se han hecho muchos estudios para la incorporación de diferentes tipos de residuos sólidos para utilizarlos en la fabricación de recubrimientos cerámicos (pisos y muros) y en

ladrillos, productos producidos por prensado en seco y en los cuales no se requiere una gran homogeneidad microestructural⁽¹⁾; además las materias primas que se utilizan, generalmente son muy heterogéneas, ya que consisten de arcillas naturales con un rango de composiciones muy amplio. Por esta razón las pastas pueden tolerar la presencia de diferentes tipos de residuos sólidos, aún en porcentajes considerables ⁽²⁾.

Para la manufactura de la loza sanitaria se utiliza, uno de los procesos de formado más complejos en la tecnología de la cerámica: la colada de barbotinas en moldes de yeso ⁽³⁾. El estado crucial de este proceso es la preparación de la barbotina, cuyas propiedades determinarán el tiempo de moldeo y la calidad de los productos intermedios (en verde) y finales. El presente trabajo va a ser enfocado en la posibilidad de usar la chamota que genera la misma industria de la loza sanitaria, solo que en este caso se debe poner particular atención a las propiedades reológicas de la barbotina, ya que la adición de la chamota podría influenciar el proceso de formado y por lo tanto del producto final. Con esto se pretende disminuir el consumo de materias primas y a la vez aprovechar los materiales de desecho.

INTRODUCCIÓN

La loza sanitaria es un producto cerámico denso, de baja porosidad y mínima absorción de agua (menor a 0.5 %) que generalmente se obtiene por el proceso de formado por colada de barbotinas. Este tipo de producto está considerado dentro de la Cerámica Blanca (whiteware) que es uno de los principales segmentos de la Cerámica. Para que una cerámica blanca presente estos bajos valores de absorción de agua debe presentar un alto grado de vitrificación, lo que a su vez se logra con un alto grado de fusión durante la etapa del quemado, con esto además se mejora la resistencia mecánica, los niveles de higiene y resistencia al agrietamiento⁽⁴⁾.

Las materias primas más utilizadas para la fabricación de la Cerámica Blanca son los feldespatos, el cuarzo y las arcillas. La arcilla proporciona la plasticidad y resistencia en verde durante la etapa del formado, y contribuye a la formación de mullita después del quemado. El cuarzo actúa como un material de relleno cuyos granos gruesos proporcionan resistencia a la propagación de grietas durante el secado, y forman una red tipo esqueleto durante el quemado reduciendo así la deformación pirolástica. La acción fundente de los feldespatos por arriba de los 1000 °C lleva a la densificación en la presencia de un líquido reactivo que disuelve parcialmente al cuarzo y a la arcilla lo cual lleva a la formación de cristales de mullita acicular inmersos en el vidrio feldespático⁽⁵⁾.

En los últimos años se han dado una gran cantidad de nuevos estudios⁽⁶⁾ para sustituir las materias primas tradicionales en la composición de las pastas cerámicas, con otras tales como la zeolita, la wollastonita, el talco, desperdicios de vidrio o residuos sólidos. Este último aspecto adquiere particular importancia debido a la cada vez menor disponibilidad de materias primas de alta calidad. Bajo este aspecto, la industria de la loza sanitaria produce sus propios residuos, como es el caso de la chamota, parte de la cual podría ser usada en el ciclo de producción. Debido al requerimiento adicional para la loza sanitaria de que sus materias primas no deben tener altos contenidos de óxidos que produzcan cualquier tipo de coloración⁽⁶⁾ esta posibilidad adquiere mayor importancia para la producción de loza sanitaria.

Los residuos de la loza sanitaria pueden ser procesados para adicionarlos en la formulación inicial sin que haya una variación en la composición química debido a que estos residuos se obtienen a partir de las mismas materias primas. La reducción del porcentaje de materiales plásticos puede afectar en las propiedades reológicas y plásticas de la barbotina. Sin embargo existen varios trabajos ⁽⁷⁻⁸⁾ en donde se reduce el porcentaje de materiales plásticos y se obtiene un porcentaje de contracción menor y una menor deformación de la pieza en verde, dos aspectos importantes en la producción de loza sanitaria.

En este trabajo se investiga el efecto de la adición de la chamota en las propiedades físicas y reológicas de una formulación de loza sanitaria. Se compararon cinco diferentes formulaciones: 0, 5, 10, 15 y 20% de adición de chamota.

El capítulo 1 del presente trabajo contiene información bibliográfica auxiliar para el conocimiento y comprensión de los materiales cerámicos y específicamente de los cerámicos blancos triaxiales, así como del procesamiento y sus diferentes aspectos.

El capítulo 2 describe todas las actividades detalladamente que se realizaron durante la experimentación, así como su justificación.

El capítulo 3 presenta todos los resultados obtenidos en las diferentes pruebas y técnicas utilizadas durante la experimentación, así como la discusión de los mismos.

Por último, el capítulo 4 presenta las conclusiones obtenidas a partir del desarrollo experimental y la revisión bibliográfica.

Capítulo 1. Revisión bibliográfica

1.1 Materiales cerámicos

1.1.1 Definición

Se puede definir a los materiales cerámicos como los productos sólidos que están compuestos por materiales inorgánicos no metálicos. Esta definición incluye no sólo materiales como alfarería, porcelanas, refractarios, productos estructurales arcillosos, abrasivos, esmaltes, cementos y vidrios, sino también incluye materiales magnéticos no metálicos, ferroeléctricos, monocristales sintéticos, cerámicos vítreos, y una gran variedad de otros productos, los cuales no eran de interés industrial o de investigación hasta hace algunos años.⁽⁹⁾

La diversidad de los productos cerámicos, que van desde monocristales, magnetos diminutos o chips hasta tabiques refractarios para hornos, de composiciones próximas a una sola fase hasta ladrillos multi-componentes de mas de una fase y desde cristales transparentes y libres de poros y vidrios hasta espumas aislantes, es tal que una clasificación simple no es apropiada. Desde el punto de vista del desarrollo histórico y el porcentaje de producción, es conveniente considerar los productos los cuales sus materias primas son, en su mayoría silicatos y los productos que no contienen silicatos en su formulación.

1.1.2 Clasificación

A pesar de la expansión del campo en donde el término “cerámico” puede ser aplicado, el volumen de productos cerámicos que tienen como base la arcilla es mucho más alto que los productos no-arcillosos.⁽¹⁰⁾

Debido a la enorme variedad de productos cerámicos se hace una clasificación general de la siguiente forma:⁽¹¹⁾

1. Cerámica tradicional. Son los productos que comprenden la industria de los silicatos, principalmente productos de arcilla, cementos y vidrios silicosos. Los minerales de arcilla son aluminosilicatos hidratados que tienen estructuras en forma de capas. Existe una gran variedad de minerales arcillosos y la importancia de éstos en la evolución de la cerámica tradicional no puede pasar desapercibida. La plasticidad que se desarrolla cuando se agrega agua provee la unión y la trabajabilidad tan importante en el procesamiento de muchos productos cerámicos. La sílice es un ingrediente muy importante en la fabricación de vidrios, vidriados, esmaltes, refractarios, etc. Sus fuentes principales son el cuarzo el cual es el constituyente principal de la arena.

Dentro de la cerámica tradicional existe otra clasificación:

- Alfarería. Es utilizado comúnmente como un término genérico para los cerámicos que contienen arcillas y no son utilizados para propósitos estructurales, técnicos o refractarios.
- Cerámicos blancos (whitewares). Se refiere a productos cerámicos que son color blanco, color marfil o gris claro después del quemado.
- Loza (earthenware). Se define como la cerámica no vítrea la cual esta basada en las arcillas.
- Cerámica de gres (stoneware). Es un cerámico vítreo o semivítreo de textura fina, hecho principalmente de arcilla quemada no refractaria o de la combinación de varias arcillas, fundentes y sílice.
- Porcelana. Es un cerámico vítreo utilizado principalmente para propósitos técnicos.

Algunas de las industrias más importantes de la cerámica tradicional son:

- Vidrios. Por mucho, la industria de los vidrios es el segmento mayor de los silicatos.
- Los productos de cal y el cemento forman la segunda industria cerámica más grande.
- Cerámica blanca. Es un grupo muy diverso el cual incluye alfarería, porcelana y muchos productos similares.

- Esmaltes porcelanizados.
 - Ladrillos y lozas.
 - Refractarios.
2. Cerámica avanzada. En los últimos veinte años se han desarrollado una variedad de nuevos cerámicos. Se ha adquirido un mejor entendimiento de los mismos y durante su procesamiento se ha encontrado que los minerales se pueden refinar, o sintetizar nuevas composiciones para obtener productos con propiedades únicas o muy sobresalientes. Estos cerámicos, comúnmente son de una composición y estructura altamente controladas y han sido creados para cubrir las necesidades más difíciles que la cerámica tradicional no cubre. Algunos de los más importantes son:⁽⁹⁾
- Óxidos puros (Al_2O_3 , ZrO_2 , ThO_2 , BeO , MgO , MgAl_2O_4 , Mg_2SiO_4). La mayoría se utilizan en productos eléctricos especiales o en refractarios.
 - Combustibles nucleares (UO_2).
 - Cerámicas electro-ópticas (LiNbO_3)
 - Cerámicas magnéticas.
 - Monocristales.
 - Nítruros.
 - SiALON.

Productos cerámicos como la loza sanitaria, forman parte de los cerámicos blancos de acuerdo con la clasificación presentada arriba. Debido a que este trabajo incluye el uso y reciclado de este tipo de material cerámico, se describirán únicamente los aspectos relevantes a este tipo de material.

1.2 Cerámicos blancos triaxiales

Un amplio rango de composiciones de la cerámica tradicional, que es base para la industria de lo cerámicos blancos, es una mezcla de arcilla, feldespato y sílice. Estas composiciones incluyen a la porcelana dura para piezas artísticas, vajillas, loza sanitaria, porcelana eléctrica, porcelana dental, etc.

Cada uno de los componentes de este material cerámico influye en ciertas características durante su manufactura tal y como lo muestra la Figura 1.1.⁽¹²⁾

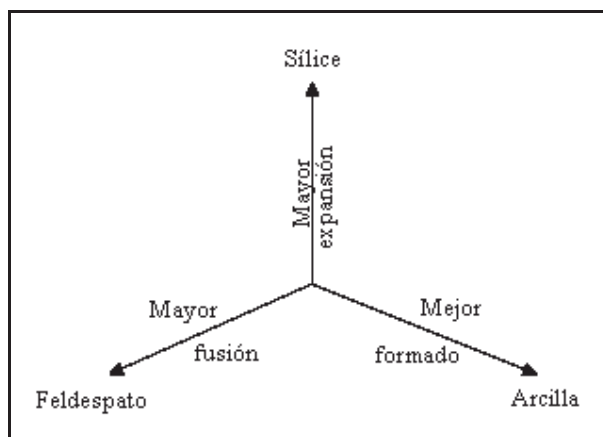


Figura 1.1 Efecto de la arcilla, feldespato y sílice en las características de expansión, formado y punto de fusión de un cerámico blanco triaxial

1.2.1 Composición

En el diagrama de fases de la Figura 1.2 se muestran las composiciones típicas para algunos productos cerámicos tradicionales, como los que se incluyen en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Composiciones típicas de algunos cerámicos tradicionales

Tipo de cerámico	China clay	Ball clay	Feldespato	Sílice (SiO ₂)	Otros
Porcelana dura	40	10	25	25	-
Insuladores eléctricos	27	14	26	33	-
SANITARIOS	30	20	34	18	-
Tabiques	26	30	32	12	-
Porcelana dental	5	-	95	-	-
“Bone China”	25	-	15	22	
“Hotel China”	31	10	35	35	2CaCO ₃

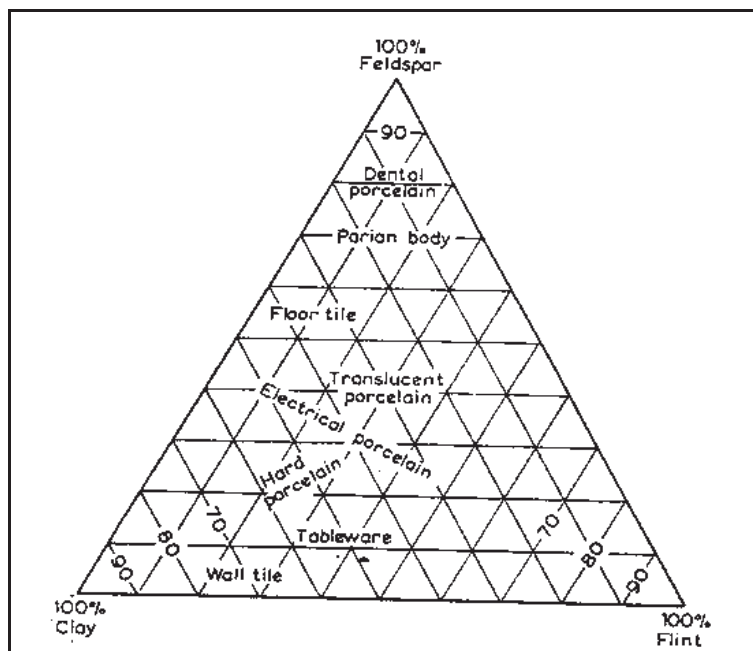


Figura 1.2 Diagrama triaxial, para el sistema arcilla-feldespato-sílice de diferentes productos comerciales

1.2.2 Materias primas

La naturaleza de las materias primas tiene un efecto muy importante en las propiedades finales de los componentes cerámicos. Pureza, distribución de tamaño de partícula, reactividad, formas polimórficas, disponibilidad y costo son factores que deben ser considerados y controlados.

- Minerales arcillosos

Los minerales arcillosos son silicatos de aluminio hidratados los cuales se caracterizan por tener tamaño de grano fino y forma de “plato”. La naturaleza y las propiedades de estos minerales están determinadas en gran parte por su estructura.⁽⁹⁾

El caolín es una de las materias primas más importantes de la industria cerámica ya que constituye el ingrediente principal de la cerámica blanca. El término caolín se aplica cuando la cantidad de la caolinita en una roca es más del 50%. Tanto el tamaño como la

cantidad de partículas de la caolinita así como su estado disperso, hacen de ésta una herramienta importante durante el control de las propiedades reológicas (como la viscosidad) de la barbotina. Estas propiedades establecen la calidad de las piezas cerámicas blancas como la loza sanitaria, vajillas y porcelana eléctrica.⁽¹³⁾

Sus principales características son:

- Su tamaño de partícula extremadamente pequeño (inferior a 2 μm)
- Su morfología laminar (filosilicatos)

Como consecuencia de su tamaño y morfología, presentan, por una parte, un valor elevado del área superficial y, a la vez, la presencia de una gran superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello, pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcillas-agua con elevada proporción sólido-líquido.⁽¹⁴⁾

- Fundentes

Un fundente es un material que baja la temperatura de fusión del material o la mezcla a la cual es agregado. No es posible dividir estrictamente materiales en fundentes o refractarios, ya que un material actúa como fundente dependiendo no solamente del material sino también de la mezcla a la cual es agregado. Sin embargo, existen ciertos materiales los cuales son generalmente utilizados como fundentes, y estos contienen altos porcentajes de materiales alcalinos.

La caolinita pura ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) es un material refractario. Cuando se calienta, hay una pérdida de agua a aproximadamente 450-500°C, dando la metacaolinita como producto.



Las arcillas, invariablemente contienen impurezas donde, algunas actúan como fundentes y disminuyen la temperatura de vitrificación. Para los productos refractarios las materias primas se seleccionan con un bajo porcentaje de impurezas fundentes. Para productos no refractarios utilizados a temperatura ambiente o ligeramente por encima, se deben agregar

fundentes para reducir la temperatura de quemado. Si no se agregan fundentes, y el producto se quemara a su temperatura normal, se formaría muy poco o ningún líquido y el producto final sería frágil. La porcelana que se utiliza para hacer loza sanitaria no requiere soportar altas temperaturas, así que se puede agregar un porcentaje considerable de fundente (20-25%), promoviendo la formación de vidrio y dando la resistencia necesaria a una baja temperatura de quemado (aprox 1150°C).⁽¹⁰⁾

Feldespatos

Los feldespatos tienen, esencialmente la misma estructura que la sílice, pero un porcentaje de sílice es reemplazado por aluminio, y la carga negativa resultante se neutraliza con potasio, bario, sodio o calcio. Debido a esto, la ortoclasa o feldespato potásico es KAlSi_3O_8 o $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, el feldespato sódico o albita tiene una fórmula similar $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Si la mitad de la sílica se reemplaza con aluminio y la carga negativa se satisface con calcio, se obtiene el feldespato cálcico o anordita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ e igualmente el feldespato de bario o celsian $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.⁽¹⁰⁾

Ninguno de éstos se encuentra en forma pura. Invariablemente el feldespato potásico contiene algo de feldespato sódico, y también los óxidos de hierro y el cuarzo se encuentran en los feldespatos comerciales.

Generalmente, el feldespato sódico se utiliza en los procesos en donde se requieren temperaturas bajas de vitrificación, al contrario que el feldespato potásico. El feldespato sódico disminuye la viscosidad del líquido formado con respecto al feldespato potásico.⁽¹⁰⁾

- Sílice

De todos los elementos encontrados en la corteza terrestre, el silicio es el segundo en abundancia después del oxígeno. No se puede encontrar en la naturaleza como elemento, sino como el óxido SiO_2 y en una gran variedad de silicatos. La sílice se encuentra como cuarcita o arena sílice, pedernal o calcedonia y también en sus formas hidratadas como los ópalos. Todos son, esencialmente de la misma composición química, pero cambia el tamaño de cristal y el porcentaje de impurezas.

En las porcelanas, la adición de la sílice reduce la contracción durante el secado y la plasticidad. También permite la salida de gases durante el quemado sin que haya algún tipo de distorsión y fractura. Durante el periodo de vitrificación, se combina con los óxidos básicos de los fundentes para formar un vidrio el cual es el responsable de la resistencia de la porcelana quemada.

1.3 Proceso de fabricación

1.3.1 Preparación de los polvos

Las partículas cerámicas reales son generalmente irregulares en forma y no se acomodan en un empaquetamiento ideal. La porosidad que se produce después de la compactación de estos polvos es generalmente mayor a 35% y algunas veces mayor a 50%. Una alta porosidad es difícil de eliminar durante la densificación. La Figura 1.3 muestra un ejemplo de esto para el Al_2O_3 . Un alto porcentaje de porosidad en el compacto resulta en una alta porosidad y un tamaño de grano grande después de la sinterización.

Baja porosidad y un tamaño de grano fino es benéfico para obtener un cerámico con una alta resistencia. Sin embargo, existen muchas aplicaciones en donde una alta resistencia no es el criterio principal. Los refractarios son un buen ejemplo. La mayoría de éstos tienen tanto grandes partículas como una alta porosidad para obtener una baja conductividad térmica y una resistencia al choque térmico. Generalmente los polvos que se reciben en la industria por los proveedores, no tienen las especificaciones de forma de la partícula por lo cual deben ser procesados.

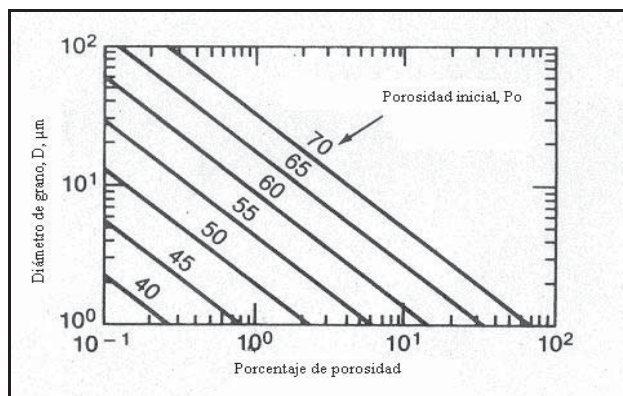


Figura 1.3 Efecto de la porosidad en el tamaño de grano de la Al_2O_3

El procesamiento para el colado de barbotinas generalmente se enfoca en el tamaño de partícula para alcanzar la distribución de tamaño de partícula con el cual se alcanzará un máximo empaquetamiento y uniformidad durante el colado. Es común que cuando se trabaja con el tamaño de partícula se trabaja al mismo tiempo con la adición de aditivos y con la preparación de la barbotina. Esto se hace mediante la molienda con bolas o con molinos vibratorios. Después de la molienda, la barbotina es pasada por un separador magnético para eliminar impurezas de Fe.⁽¹⁵⁾

1.3.2 Moldes de yeso

El yeso calcinado $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ es preparado por medio del calentamiento el yeso natural $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Si se mezcla con agua, el semihidratado se rehidrata y la reacción está acompañada por calor, hay una expansión y endurecimiento de la masa hasta la rigidez. El yeso se utiliza para hacer modelos y moldes ya que es barato y puede ser convertido fácilmente de un polvo a una masa rígida de la forma deseada.

La razón en la cual se mezcla el yeso con agua es muy importante no sólo en el tiempo de endurecimiento, sino también en la dureza y la porosidad del molde de yeso. En general, mientras sea menor el contenido de humedad, más rápido es el endurecimiento, mayor la resistencia y menor la porosidad.

En la producción de moldes, se requiere alta resistencia pero también se requiere alta porosidad. Por lo tanto se debe encontrar una solución con una mezcla que de una alta resistencia y una alta porosidad. El agua: la razón de yeso utilizado para hacer moldes es generalmente la cual da la mínima porosidad permitida.

Para la obtención de moldes consistentes, es necesario que: la razón de yeso y agua sea constante y el tiempo de mezclado (el tiempo entre la mezcla del polvo de yeso con agua y el vaciado de la mezcla con una consistencia cremosa) también debe mantenerse constante. El mezclado puede ser hecho a mano o automáticamente con una máquina. Para evitar burbujas de agua debido a aire atrapado en el yeso, generalmente la mezcla es deaireada. Después de vaciar la mezcla en la caja de trabajo (la cual tiene la forma del artículo terminado) se permite que el yeso se endurezca antes que la caja de trabajo lubricada sea removida. El secado debe ser hecho cuidadosamente a una temperatura

menor de 60° C para que solo el agua en exceso sea removida y no se elimine el agua de cristalización.

Durante el uso de los moldes en el colado de barbotinas, hay absorción de agua. Esta agua debe ser removida o el molde se saturará y ya no podrá realizar su función. El secado se hace generalmente durante la noche bajo un calor no muy alto y debe ser controlado para evitar la eliminación de agua de cristalización lo cual llevaría a la ruptura del molde.⁽⁹⁾

1.3.3 Colado de barbotinas

La barbotina (la mezcla de materias primas y agua), se vacía en un molde de yeso con la forma requerida. Una cierta cantidad de agua de la barbotina, es absorbida por el molde poroso y conforme continua el proceso, se crea una capa del material colado en de las paredes internas del molde permitiendo así que la barbotina tome la forma de éste. Cuando se tiene el espesor de la pieza requerido, se vacía el exceso de mezcla del molde y éste se deja invertido por unos minutos para drenarlo, después se regresa a su posición inicial y la pieza se deja secar parcialmente en el molde. Mientras la pieza se seca se encoge, y se despegas del molde, lo cual permite que la pieza se retire para después dejarla secar completamente y pasar al quemado. La Figura 1.4 muestra gráficamente el colado de barbotinas.⁽¹⁰⁾

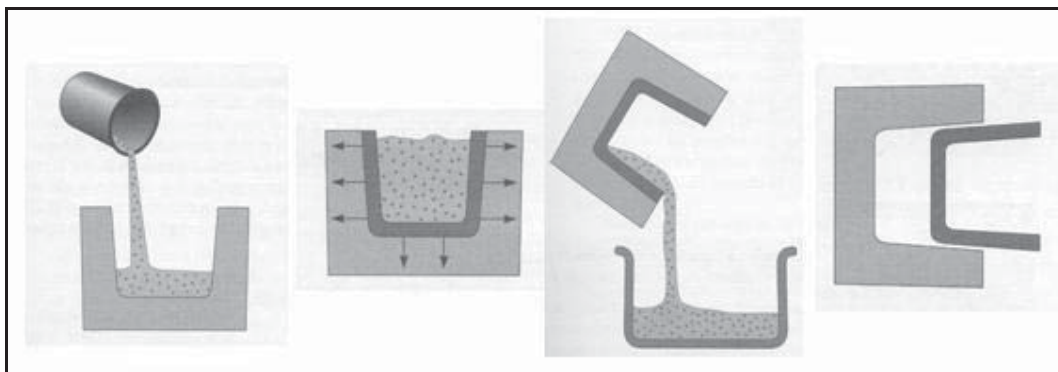


Figura 1.4 Esquema de los cuatro pasos principales del colado de barbotinas

- Propiedades de la barbotina

- Durante el moldeo

Idealmente una pieza debe ser capaz de ser moldeada sin que se fisure o rompa, y debe mantener su forma después del moldeo. La pieza se debe secar igualmente, sin romperse o figurarse ni perder su forma y ya que esta seca, debe ser lo suficientemente resistente para poder manejarla sin riesgos. En las piezas que contienen arcillas, éstas son las responsables de estas propiedades.

- Reología

La reología es el estudio de las características de fluido de la materia, por ejemplo, la suspensión de partículas sólidas en un líquido, lo cual se describe cuantitativamente en términos de viscosidad η . Para bajas concentraciones de partículas esféricas en donde no ocurre ninguna interacción entre las partículas, se aplica la relación de Einstein:

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2.5V$$

en donde

η = viscosidad de la suspensión

η_0 = viscosidad del fluido

V = fracción volumen de las partículas sólidas

Esta relación ideal implica que la viscosidad resultante esta controlada por la fracción volumen de sólidos.

En sistemas reales, la fracción volumen si tiene un efecto importante, pero también lo tiene el tamaño de partícula, la forma de la partícula, la carga de la superficie de la partícula y el grado de aglomeración contra dispersión. Todos estos aspectos están interrelacionados. La viscosidad esta esencialmente determinada por cuan cerca estén las partículas unas de otras y por el grado de atracción y repulsión de las mismas.

Las partículas de un material tienen enlaces incompletos en la superficie. Estas partículas tienden a absorber H_2O y otras partículas. Ha sido sugerido que estas especies absorbidas resultan en una “esfera de influencia” de alrededor de $20 \text{ \AA}$ alrededor de cada partícula. Cuando se acercan partículas adyacentes alrededor de $20 \text{ \AA}$, tienden a interactuar. Cuando todas las partículas de la suspensión se acercan a $20 \text{ \AA}$, la fuerza para mover las partículas se incrementará y también se incrementará significativamente la viscosidad.

Efectos del tamaño y forma de partícula

El tamaño y la forma de la partícula, determinan la fracción volumen a la cual las partículas se aproximan los $20 \text{ \AA}$. Aumentar la fracción volumen de las partículas, causa que el tamaño crítico sea mayor.

El efecto de la forma de partícula se estimó por medio de un cálculo, asumiendo partículas en forma de “plato” con una longitud 10 veces mayor que su ancho. Esta relación fue seleccionada debido a que es representativa de las partículas de arcilla caolinítica, las cuales son el principal constituyente de las cerámicas tradicionales obtenidas por colado de barbotinas. Aquí se comprobó que, mientras mayor es la desviación de una forma esférica, menor es la fracción volumen de sólidos para $20 \text{ \AA}$ de separación.

Efecto de la superficie de la partícula

Para suspensiones de alto contenido de sólidos, la atracción partícula-partícula resulta en la formación de aglomerados. En algunos casos, estos aglomerados pueden actuar como partículas esféricas, dando como resultado la disminución de la viscosidad, en otros casos, especialmente en las suspensiones de un muy alto contenido de sólidos, los aglomerados pueden interactuar unos con otros y aumentar la viscosidad.

La dispersión y la aglomeración para partículas cerámicas en un fluido son fuertemente afectadas por el potencial eléctrico en la superficie de las partículas, iones adsorbidos, y la distribución de los iones en el fluido adyacente a las partículas.

La repulsión electrostática se refiere a la construcción de cargas de la misma polaridad en todas las partículas. Como las cargas se repelen, las partículas se mantienen apartadas en la

suspensión por fuerzas electrostáticas. Mientras mayor sea la carga eléctrica en la superficie de las partículas, mejor es el grado de dispersión y menor la aglomeración.

Las arcillas también pueden ser dispersas por repulsión electrostática. La caolinita ha sido extensamente estudiada y es un buen ejemplo. Con un pH de 6 o mayor, en donde hay bajas concentraciones de cationes de litio o sodio, la colinita se dispersa bien en agua. Bajo estas condiciones, cada partícula tiene una pequeña carga negativa y las partículas se repelen entre si. Sin embargo, si hay sales de aluminio y hierro en bajas concentraciones ($\approx 10^{-5}$ molar), la carga neta en cada partícula disminuye y es cuando ocurre la defloculación.⁽¹⁵⁾

Bajas concentraciones (0.005-0.3%) de ciertos compuestos orgánicos e inorgánicos tienen un fuerte efecto dispersante en suspensiones de caolinita. Algunos de estos son el silicato de sodio, hexametáfosfato de sodio, oxalato de sodio y carbonato de sodio. Éstos tienden a intercambiar iones con el calcio y el aluminio, lo cual previene la formación de cargas en la superficie de las partículas y deja libre al sodio, lo que permite que haya una carga libre y por lo tanto haya repulsión entre partículas. Una adición de aproximadamente 1% de silicato de sodio, reduce la viscosidad en un factor de aproximadamente 1000.⁽¹⁶⁾

- Defloculación de la barbotina

Una fuente muy basta de defloculantes ha mostrado que éstos deben tener dos características: 1) una reacción básica y 2) un catión monovalente. Por lo tanto todos los defloculantes son sales derivados de los metales alcalinos o amonio como el carbonato de sodio, silicato de sodio, e hidróxido de sodio, que se hidrolizan para dar una reacción básica.

Se ha demostrado que el hidróxido de sodio es un excelente defloculante para una arcilla pura. Sin embargo, en la práctica se utiliza el carbonato de sodio y el silicato de sodio en el colado de barbotinas. Esto puede ser explicado por el hecho de que las arcillas comerciales absorben iones de calcio los cuales forman el hidróxido de calcio soluble con hidróxido de sodio. Por otro lado, ambos carbonato y silicato de sodio forman el relativamente insoluble carbonato o silicato de calcio y en consecuencia se elimina el Ca^{++} de la solución.⁽¹⁷⁾

- Teoría de la defloculación

Si se deja una suspensión de partículas de arcilla hidrogenadas monodispersa durante un largo tiempo, las partículas se asentarán en una capa en el fondo del contenedor. Cuando esta condición de equilibrio es alcanzada, habrá un balance entre las fuerzas de repulsión, de atracción y de gravedad.

Si se decanta el agua de la suspensión y es secada muy lentamente, es posible medir el volumen y calcular el ancho de la película de agua. Esta película es mayor que la que se forma en las arcillas plásticas, ya que las fuerzas son menores. Sin embargo, la densidad en bulto de la pieza seca será menor que la de una pieza de una masa plástica ya que no hubo oportunidad para que las partículas se empacaran de forma compacta.

Cuando se examina bajo el microscopio la suspensión anteriormente discutida, se ve que está compuesta por pequeños aglomerados de muchas partículas. Por esta razón la suspensión se asienta rápidamente y deja un sedimento de baja densidad.

Se compara esto, con partículas caoliníticas que han sido defloculadas con NaOH. Aquí las partículas son individuales que se mueven por movimiento Browniano; por lo tanto el asentamiento es muy lento. Sin embargo, si se da el tiempo suficiente, el sedimento es más denso que el caso anterior, ya que cada cristal se acomoda en un arreglo compacto. Con el tiempo adecuado se puede llegar a formar sedimentos con la estructura de la roca de sal.⁽¹⁷⁾

De esta simple evidencia se puede deducir que en el sistema floculado, existen fuerzas de atracción entre las partículas que las junta en aglomerados; sin embargo, a ciertas distancia las fuerzas de repulsión aumentan para equilibrarse y mantener una condición estable. Por otro lado, en las suspensiones defloculadas no hay evidencia de algún tipo de fuerzas de atracción. Esto se confirma con el hecho de que los sistemas floculados tienen puntos de cedencia definidos y los sistemas defloculados no.

Estos sistemas de fuerzas son representados con un grado de certeza razonable en la Figura 1.5. En esta figura se ilustra las fuerzas de repulsión entre partículas, las cuales son conocidas y precisas, y las fuerzas de atracción y las totales a , las cuales son sólo estimadas. Aquí se nota que la fuerza entre partículas es cero en un espacio (película de agua) de 0.04 micras. Este es un punto de equilibrio ya que el punto donde se traslapa la

línea de la fuerza total que pasa por el eje es negativo. Esto quiere decir que si las partículas están ligeramente separadas después de esta distancia, las fuerzas que se generan, son fuerzas de atracción y tienden a juntarse de nuevo. Por otra parte, si las partículas están forzadas a estar juntas, se crean fuerzas de repulsión para separarlas.

En el caso de suspensiones defloculadas, la curva de fuerza total está representada por b. ya que no hay fuerzas de atracción, no puede haber punto de cedencia.⁽¹⁷⁾

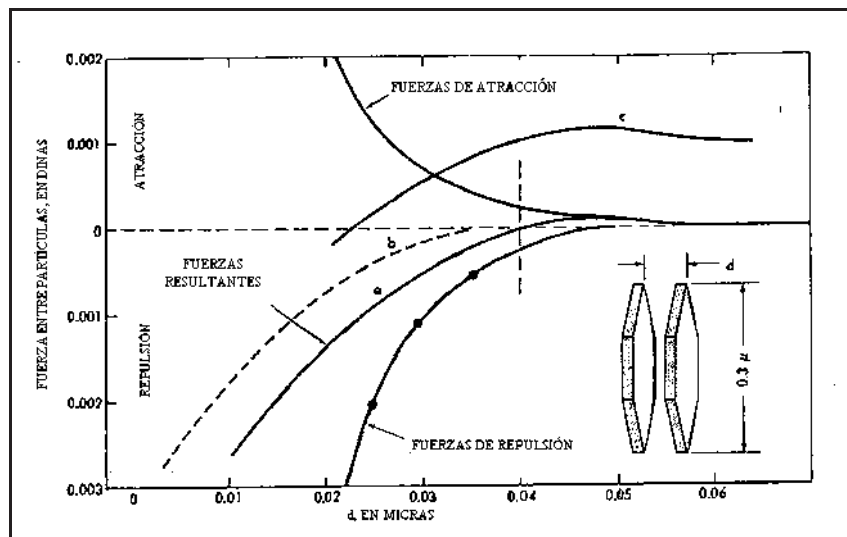


Figura 1.5 Fuerzas de atracción y repulsión entre un par de “platos” de kaolinita en suspensión.

1.3.4 Secado

- Resistencia en verde

La resistencia en verde se refiere a la resistencia del material después del moldeo y del secado pero antes del quemado. Es importante que esta resistencia sea lo suficientemente alta para permitir la manipulación y la terminación de la pieza. La resistencia en verde mínima permitida en una pieza, dependerá de la forma y el grosor de la pieza y de cuanto sea necesario manipular esta pieza. Como la plasticidad y la alta resistencia en verde están normalmente asociadas una con la otra, se puede decir que a mayor contenido de arcilla y a menor tamaño de partícula de la misma, mayor será la resistencia en verde de una pieza.

Debido a que en la industria de la loza sanitaria no se requiere una pureza grande de materias primas, ni un color blanco, se permite la introducción de un porcentaje mayor de arcillas plásticas a la pieza.

Una alta resistencia en verde se debe, como la plasticidad, a la finura y forma de plato de las partículas de arcilla. Durante el secado, existe una gran área superficial de contacto entre partículas, y mientras la partícula sea más pequeña y en forma de plato, mayor es el área de contacto y por lo tanto también la resistencia.

En el estado plástico, las partículas de arcilla tendrán un arreglo al azar, pero cuando se aplica una fuerza, las partículas tienden a alinearse con sus ejes mayores paralelos a la dirección a la fuerza. Esto conduce, durante el secado de la masa plástica, a obtener caras más planas de las partículas que están en contacto, y por lo tanto una mayor área superficial y una mayor resistencia en verde. Mientras mayor sea la fuerza, mayor será la alineación de las partículas y mayor la resistencia. Cuando la pieza es hecha por colado de barbotinas, el alineamiento de las partículas se mejora ya que las partículas de arcilla en la barbotina defloculada tienden a existir como partículas individuales y no como grupos o aglomerados. Durante el colado, hay una buena alineación de partículas y la pieza en verde es, en general, más densa y con una mayor resistencia en verde que una misma pieza hecha plásticamente.⁽⁹⁾

- Plasticidad

La plasticidad define como la propiedad que permite a un material ser deformado (o formado) sin que se agriete o se rompa, bajo la influencia de una fuerza aplicada, y que permite retener la nueva forma cuando la fuerza de deformación se detiene o se reduce por debajo de un cierto valor.

Esta definición es enteramente cualitativa. Simplemente describe la propiedad sin definir ninguna unidad en la cual puede ser medida. Los problemas de entender y medir la plasticidad ha ocupado mucho tiempo a los investigadores, pero esta propiedad tan importante sin la cual muchos de los métodos de moldeo serían imposibles, aún no está completamente comprendida.

De hecho, no es posible medir la plasticidad y no existen unidades. Sin embargo, existen numerosos métodos de comparación y éstos, regularmente dependen de las mediciones de algunas propiedades más tangibles del material, las cuales pueden ser asociadas con la plasticidad. Se ha encontrado que los materiales que son altamente plásticos generalmente también muestran una alta resistencia en el secado y un alto contenido de humedad en su consistencia óptima de trabajo.⁽⁹⁾

- Contracción

El secado es uno de los procesos cerámicos más delicados debido a que durante éste, la pieza se encoge debido a la evaporación de una gran cantidad de agua. Las partículas finas en forma de plato de arcilla, las cuales proveen alta plasticidad y dureza en el secado a una pieza, también son las responsables de la contracción durante el secado.

La contracción se detiene cuando la red de partículas sólidas está lo suficientemente rígida para resistir la presión capilar ejercida por la fase líquida. En general, la contracción se puede conocer si se conoce el porcentaje de porosidad en verde y para controlarlo, los parámetros más importantes son el tamaño de los poros y la rigidez del sólido, y la tensión superficial del líquido.⁽¹⁸⁾

1.3.5 Quemado

Durante el procesamiento de los cerámicos, después del formado, la pieza se lleva a una temperatura suficiente para que ésta desarrolle propiedades útiles. En el proceso de quemado, pueden ocurrir algunos cambios inicialmente por la descomposición o transformación de fase en algunas de las fases presentes. Los tres principales cambios que ocurren son: crecimiento en el tamaño de grano, cambio en la forma de los poros y por último un cambio en la forma y números de los poros, generalmente para disminuir la porosidad. A este proceso de eliminación de poros y densificación de una pieza se le llama sinterización. La sinterización es un tratamiento térmico de unión coherente de partículas en una estructura sólida por efecto de transporte de masa que sucede a nivel atómico.

- Estados de la sinterización

Los estados de la sinterización representan categorías geométricas que sirven para analizar los procesos de transporte de masa.⁽¹⁹⁾

1. Adhesión. En esta etapa las partículas individuales forman contactos con orientación aleatoria. La adherencia es por fuerzas débiles que incluyen fuerzas de Van der Waals y formación de aglomerados. Mientras más próximas se encuentren entre sí las partículas, mayor es su fuerza de unión.
2. Estado inicial. En esta etapa, los cuellos formados entre las partículas son tan pequeños que cuellos vecinos crecen independientemente unos de otros. El estado inicial finaliza cuando la relación de tamaño X/D de los cuellos formados es igual a 0.3. En la Figura 1.6 se muestra la relación X/D de las partículas.
3. Estado intermedio. Éste es activado por el crecimiento de cuellos, sin embargo el nivel de densificación es menor. Este estado se caracteriza por el simultáneo redondeo de poros, densificación y crecimiento de grano.

Estado final. Esta etapa es lenta. El ensanchamiento de grano impide parcialmente la densificación. Los poros interconectados llegan eliminarse y concentrarse como pequeñas porosidades en los ángulos de los granos.

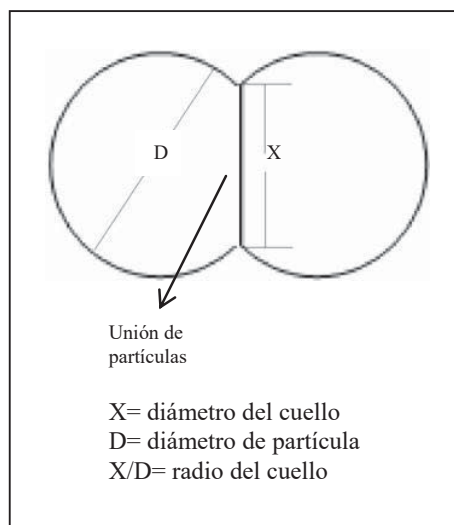


Figura 1.6 Definición de la relación de tamaño de cuello X/D

1.3.6 Sinterización en presencia de fase líquida

Durante el quemado de una pieza cerámica blanca, debido a la presencia del feldespato, se forma un líquido viscoso, el cual penetra entre las partículas de sílice y arcilla uniéndolas y al mismo tiempo llenando los poros.⁽¹⁹⁾

Aquí se pueden distinguir dos casos básicos: (a) sinterización en presencia de cantidades pequeñas de fase líquida, la cual no moja, o moja sólo levemente, los granos sólidos y no los disuelve; (b) sinterización en presencia de una fase líquida que moja fácilmente los granos sólidos y que es capaz de disolver grandes cantidades de fase sólida. En el caso (a) la fase líquida es una fase discontinua y se muestra como gotas aisladas en la matriz sólida continua. Después, la sinterización es controlada por el proceso que se lleva a cabo en los lugares de contacto de los granos cristalinos, durando por lo menos los estados inicial e intermedio de la sinterización, similar a la sinterización en fase sólida.

Muchos cambios muy significativos son causados por la presencia de fracciones volumétricas mínimas de fase líquida, por ejemplo el mojado de los granos, especialmente cuando es capaz de disolver grandes cantidades de la fase sólida. De hecho, este caso es el que más se encuentra en la práctica cerámica.⁽¹⁹⁾

La principal ventaja de este proceso es el gran incremento en la velocidad de sinterización, logrando una alta densificación. Esta velocidad depende de la cantidad de líquido formado, la cual es de 30% en volumen, o aún más dependiendo del sistema.

En un sistema típico de sinterización en presencia de fase líquida, los compactos densifican durante el calentamiento por difusión en estado sólido. Una vez formado el líquido, se presenta un proceso de densificación en tres etapas como se muestra en la Figura 1.7:

1. Rearreglo de partículas por penetración del líquido en el esqueleto sólido debido a fuerzas capilares (reacomodo primario). Dependiendo de la cantidad de líquido formado, se presenta deslizamiento entre partículas originando una rápida densificación. Este proceso depende esencialmente del movimiento mecánico en el sistema complejo de capilares.

2. En esta etapa se efectúan procesos de solución-precipitación, controlados por procesos difusivos en la fase líquida, acompañados por rearrreglo de partículas (secundario), crecimiento de grano, incremento en la densificación y formación de cuellos entre partículas sólidas.

Finalmente domina la sinterización en estado sólido, lo que origina una coalescencia de poros y partículas con un menor incremento en la densificación. Es posible que se presente un hinchamiento por el llenado de poros con gases atrapados

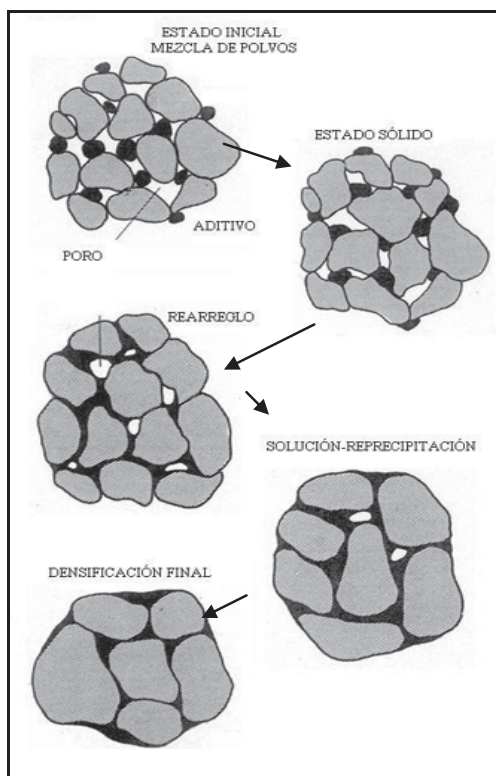


Figura 1.7 Diagrama esquemático de los estados de la sinterización en presencia de fase líquida

- Factores de la sinterización en presencia de fase líquida

La sinterización en presencia de fase líquida comienza en condiciones de no-equilibrio a partir de mezclas de polvos de diferente composición. Al igual que la sinterización en estado sólido, la energía superficial provee la fuerza motriz para la densificación. Los fenómenos de reacomodo de grano, solución-precipitación y crecimiento de grano, varían con la energía superficial.

1. Mojabilidad y difusión del líquido.

Un problema de la sinterización en presencia de fase líquida es la mojabilidad, la cual depende de una baja energía superficial sólido-líquido en comparación con la energía superficial sólido-vapor y líquido-vapor. El mojado es beneficiado por una reacción química en la interfase sólido-líquido. La pobreza de interacción química es un buen indicador de un mojado pobre. Debido a estas reacciones, los metales reactivos mojan mejor a los óxidos contrariamente a los no metales. Por lo tanto, la mojabilidad de metales líquidos en óxidos aumenta con la afinidad del oxígeno por el metal líquido. La difusión del líquido es el proceso cinético asociado al mojado. El líquido difunde penetra los límites de grano a una velocidad hasta de 2 $\mu\text{m}/\text{seg}$. La solubilidad entre las fases sólida y líquida ayuda a la difusión del líquido. Un líquido que difunde en un sólido es asociado con una energía baja de la combinación de las interfases sólido-líquido y líquido-vapor comparada con la interfase sólido-vapor. Por otro lado, las impurezas afectan el esparcimiento del líquido y pueden acelerar el proceso.

Después que el líquido penetra entre los granos, la capa líquida a menudo se descompone en regiones de pequeñas gotas formando una estructura interconectada, como se presenta en la Figura 1.8.

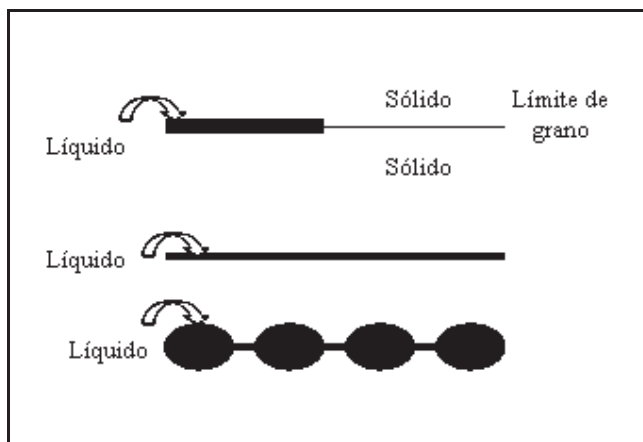


Figura 1.8 Formación de una estructura interconectada por penetración de fase líquida

2. Ángulo de contacto

Cuando se forma un líquido, la microestructura consiste de fases sólida, líquida y vapor. El ángulo de contacto representa un balance meta estable entre las diferentes energías interfaciales. Para que un líquido moje a un sólido, la energía libre total debe disminuir. La diferencia entre un buen mojado y un mojado pobre se muestra en la figura 1.9. El grado de mojado se caracteriza por el ángulo de contacto θ . Su magnitud depende del balance entre las tres energías superficiales.⁽¹⁹⁾

Las impurezas superficiales alteran drásticamente la mojabilidad, al igual que la temperatura; cuando se aumenta la temperatura, se reduce el ángulo de contacto debido al incremento de la solubilidad.

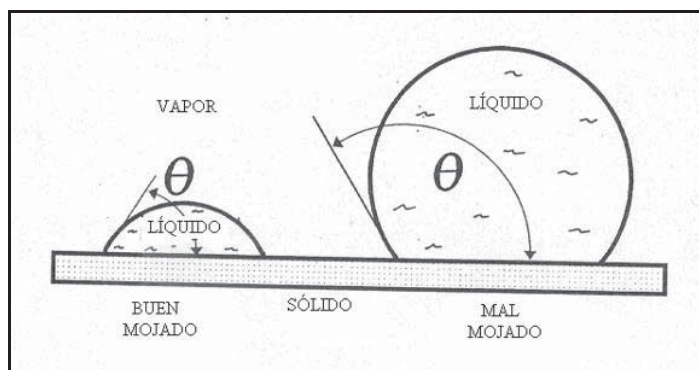


Figura 1.9 Representación geométrica de las condiciones de equilibrio sólido-líquido-vapor y su efecto en el fenómeno de mojado.

3. Capilaridad

La capilaridad resulta en una fuerza de densificación interfacial fuerte en el sólido cuando se forma la fase líquida, causando reacomodo, densificación y el suavizamiento en el contacto entre partículas. A continuación se mencionan algunas características del ángulo de mojado.⁽¹⁹⁾

- Para un líquido que moja, la fuerza atractiva tiene una separación cero entre partículas.

- Para un líquido en condiciones de no mojado, el líquido causa separación entre partículas.
- Por tanto, un ángulo de contacto bajo origina fuerzas atractivas, mientras que un ángulo alto origina repulsión.
- Las fuerzas atractivas son sensibles a la cantidad de líquido formado.

En la Figura 1.10 se muestra una representación del ángulo de mojado y su efecto en las partículas.

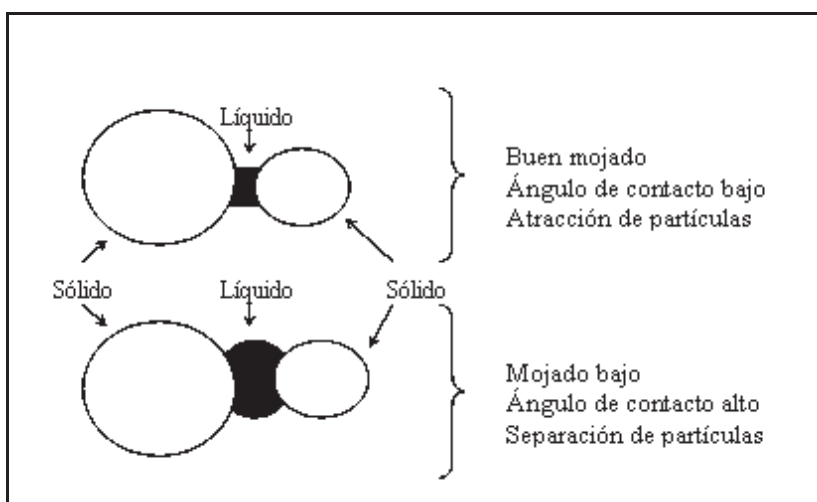


Figura 1.10 Efecto del ángulo de contacto en el mojado del líquido

4. Control de porosidad

En muchos sistemas de sinterización en presencia de fase líquida la cantidad de líquido formado es insuficiente para llenar todos los espacios porosos. El fenómeno de solución-reprecipitación permite a los granos sólidos crecientes desviarse de una forma esférica (mínima energía) para llenar mejor los huecos. La densificación ocurre por la eliminación de los granos pequeños y su precipitación preferencial en los granos grandes lo que permite liberación del líquido a los poros restantes.

Los poros grandes poseen una baja presión capilar y permanecen estables durante un tiempo considerable del ciclo de sinterizado. Una fuente de poros grandes es una partícula

que funde y fluye por los espacios interparticulares vecinos. A mayor tamaño de partícula, mayor es el tiempo requerido para eliminar el poro residual. Por lo tanto, el llenado de poros grandes requiere de crecimiento de grano y reacomodo de forma de grano. Usualmente comienza en el centro del componente y se extiende a la periferia cuando la densificación alcanza un 80%.⁽¹⁹⁾

5. Fuerzas de contacto

Debido a las fuerzas de capilares, los contactos entre partículas humectadas se encuentran bajo compresión. La magnitud de la presión de contacto varía con el tamaño de grano, energía superficial y tamaño del contacto.

Durante el estado inicial de la sinterización en presencia de fase líquida con partículas pequeñas, estas fuerzas atractivas causan un reacomodo de partículas. Acompañando el reacomodo existe un cambio de tamaño de poro: los poros grandes crecen mientras que los poros pequeños sufren encogimiento. Por lo tanto, las regiones con alta densidad de empaquetamiento densifican preferentemente.

6. Ángulo diedro

El ángulo diedro, Φ , se forma en la intersección del líquido con los límites de grano. Para sólidos amorfos, no existe el ángulo diedro ya que no hay límites de grano. Por otro lado, el ángulo diedro caracteriza las energías interfaciales relativas sólido-líquido y sólido-sólido para ángulos grandes de los límites de grano.

La Figura 1.11 ilustra ejemplos de tres sistemas de granos con un líquido en el punto triple. El ángulo diedro afecta tanto al líquido como a la forma del grano. Mientras más crece la razón de energías, el ángulo diedro se acerca a 0° y el líquido penetra los límites de grano. Esencialmente, hay una menor energía con dos interfases sólido-líquido que con un límite de grano. Por lo tanto, no existe el equilibrio cuando se trata de límites de grano en presencia de un líquido y todos los límites se mojan.

El otro extremo es cuando la razón de energías es pequeña. La penetración del líquido en los límites de grano es desfavorable. En este caso, puede haber una inhibición de la densificación.⁽¹⁹⁾

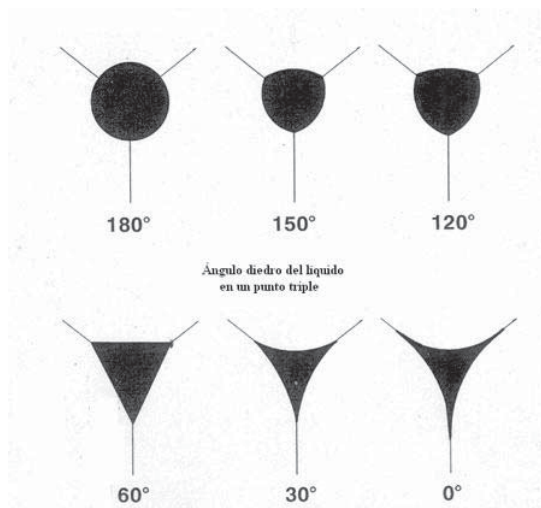


Figura 1.11 Efecto del ángulo diedro en la forma del grano

7. Forma de grano

La forma de un grano sólido depende de varios factores pero es afectada en mayor parte por el ángulo diedro, el contenido de líquido y la energía anisotrópica superficial. Los contactos casi planos se forman entre granos vecinos y estos contactos permiten a los granos, cambiar de forma para obtener un empaquetamiento mayor. Para un ángulo diedro mayor a 60° y fracciones volumen de líquido pequeño, la estructura del líquido es dispersa a lo largo de los bordes de los granos y no es continua. Cuando los ángulos diedros, generalmente por encima de los 90°, la microestructura es inestable para cualquier cantidad de líquido. Consecuentemente, el líquido exudes del compacto.⁽¹⁹⁾

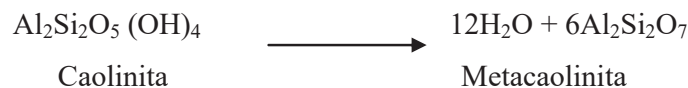
Conforme se avanza en la sinterización en presencia de fase líquida, los granos grandes crecen a expensas de los más pequeños. Los granos pequeños se hacen más esféricos debido a la disolución. Sin embargo, el crecimiento de los granos está dictaminado, ya sea por el acomodamiento o por energías anisotrópicas superficiales. Orientaciones

cristalográficas de baja energía, son favorecidas, permitiendo así el facetamiento de los granos.

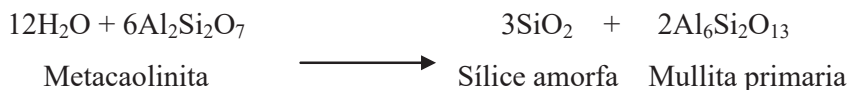
1.3.7 Reacciones durante el quemado

Un gran número de investigaciones muestran que a pesar de ser un mineral que muy raramente se da en forma natural, la mullita es un producto de reacción muy común de casi todos los alumino-silicatos a altas temperaturas. De hecho, los sistemas alumino-silicosos como las arcillas puras han sido muy utilizadas para producir cerámicos que contengan mullita.⁽²⁰⁾

En general, la cerámica blanca es heterogénea con fases cristalinas (principalmente cuarzo y mullita) y poros dispersos en una matriz vítrea. Se ha establecido que la deshidratación de la caolinita a aproximadamente 550° C da una nueva fase llamada metacaolinita la cual se transforma a una estructura tipo espinela y sílice amorfa libre a 1000° C.⁽²¹⁾



La espinela se transforma en mullita primaria y sílice a temperatura por encima de los 1100° C:



Por encima de los 1250° C, se forma una solución amorfa rica en sílice, por disolución alrededor de los granos de cuarzo. Los grano de cuarzo empiezan a disolverse a los 1350° C y los granos más finos (<20 μm) se han disuelto casi completamente a 1400° C. Durante el quemado ocurren algunas otras reacciones que se nombran en la Tabla 1.2.

1.4 Reciclado de residuos cerámicos

Hoy en día existen muchos artículos en los cuales se estudia el efecto de todo tipo de materiales de desecho en diferentes procesos y productos. Algunos de estos estudios se basan en obtener un material con adiciones de desechos de otros procesos o del mismo

proceso. También se trabaja con sustituciones de diferentes materias primas o con diferentes porcentajes de adiciones.

Tabla 1.2 Transformaciones comunes de los cerámicos blancos

Transformación	Temperatura(°C)
Pérdida de agua estructural	150-400
Oxidación de compuestos orgánicos	250-650
Inversión del cuarzo α - β	575
Descompocisión de calcita	750-900
Fusión de los feldespatos	1050-1200
Formación de fases vítreas	450-650
Oxidación de sulfuros	400-700
Formación de nuevas fases cristalinas	900-1250
Sinterización (densificación)	1100-1350

En la Tabla 1.3 se nombran diferentes materiales, porcentajes y tipos de desechos de los cuales se han hecho diferentes estudios.

De lo anterior, se establece la posibilidad de utilizar loza sanitaria de desecho propio de la industria Procemex para su rehúso, manteniendo las propiedades mecánicas de la barbotina que permita su manejabilidad y que garantice la calidad de los productos cerámicos.

Tabla 1.3 Reciclado de productos cerámicos

TIPO DE DESECHO	REUTILIZACIÓN EN:	SUSTITUCIÓN POR:	PORCENTAJE DE ADICIÓN
Cenizas volátiles	Pisos y baldosas < 80% artículos	Materiales no plásticos, cuarzo (variación en la composición)	Desde un 5 hasta un 70%
Subproductos de plantas de beneficio	Ladrillos refractarios		-
Arena de fundiciones	Otros	Lote de una misma composición (sin variación en la composición)	-
Recipientes de vidrio	-		-
Residuos sólidos industriales	-	-	-
Desechos del mismo proceso	-	-	-

Capítulo 2. Desarrollo experimental

En este capítulo se describe el procedimiento general que se llevó a cabo para estudiar el efecto de la incorporación de residuos sólidos (chamota) en una pasta normal de loza sanitaria, sobre sus propiedades. También se describen las técnicas utilizadas dentro del procesamiento, el equipo utilizado así como la secuencia de desarrollo experimental.

Para una mejor comprensión, el desarrollo experimental se dividió en dos etapas generales. En la primera etapa se llevó a cabo la caracterización tanto de las materias primas, como de la chamota cuya secuencia se muestra en la Figura 2.1. En la segunda etapa se detalla la preparación de probetas con la adición de chamota y su correspondiente evaluación con diferentes técnicas.

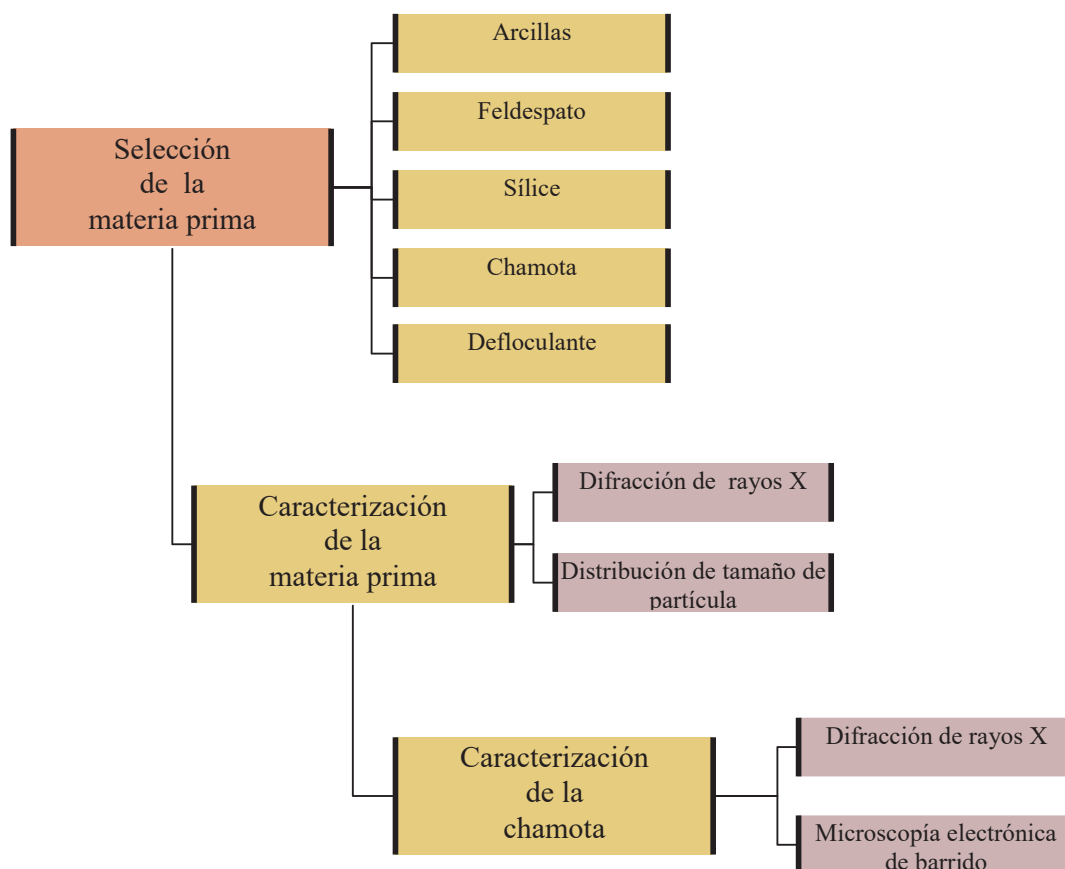


Figura 2.1 Representación esquemática de la primera etapa del desarrollo experimental
2.1 Selección de la materia prima

Las materias primas que se utilizaron fueron las mismas que utiliza la Industria Procemex, industria cerámica fabricante de artículos de loza sanitaria, la cual proporcionó sus materias primas, que incluyen desde las arcillas, feldespato y sílice hasta el defloculante y el material de desecho (chamota) que se utilizó para la preparación de las nuevas formulaciones.

Específicamente los materiales proporcionados fueron materiales comerciales: arcilla LB, arcilla LS-2, caolín Master, feldespato lechugal, sílice 202, silicato de sodio (defloculante) y la chamota, piezas desechadas después del quemado, durante el control de calidad, por presentar algún tipo de defecto.

2.2 Caracterización de la materia prima

La materia prima se caracterizó por medio de dos técnicas: la difracción de rayos X para determinar los compuestos o fases presentes y la determinación de la distribución de tamaño de partícula, características básicas y muy importantes si se desean tener propiedades reproducibles en los productos finales.

2.2.1 Difracción de rayos X

El análisis por difracción de rayos X, por el método de polvos, es quizá la técnica más empleada universalmente para el análisis cualitativo de mezclas cristalinas, puesto que cada componente de la mezcla produce un patrón de difracción característico independiente de los otros, lo que hace posible identificar los distintos componentes separando sus patrones de difracción superpuestos.⁽²²⁾

La aplicación fundamental de esta técnica es la identificación cualitativa de la composición y estructura de muestras cristalinas. Los polvos de las dos arcillas, el caolín, el feldespato y la sílice se analizaron con una radiación monocromática de cobre Cu-K α con 35 kV, 15 mA y una velocidad de barrido para 2 θ de 2 grados/minuto en un difractómetro de la marca SIEMENS modelo D-5000.

2.2.2 Distribución de tamaño de partícula

A lo largo del estudio del procesamiento cerámico, tanto el tamaño de partícula de los polvos iniciales, así como su distribución, han sido identificados como importantes características que influyen de gran manera en las propiedades del producto final.⁽²³⁾

Se ha observado que para obtener elevadas propiedades mecánicas en los materiales sinterizados, es deseable utilizar polvos iniciales con un pequeño tamaño de partícula y con una adecuada distribución de tamaños (varios tamaños). El tamaño de partícula fino favorece a la velocidad de sinterización debido a su alta energía superficial y a su relativamente menor distancia de transporte de material, durante la sinterización. Una adecuada distribución de tamaño de partícula facilita la compactación de los polvos obteniéndose un mejor acomodo de las partículas que permite alcanzar mayores densidades en verde.

Para determinar el tamaño de partícula se utilizó un Coulter modelo LS100Q. Todos los instrumentos de la serie LS utilizan la difracción de luz láser de partículas como su principal fuente de información sobre el tamaño de partícula.

La luz láser tiene una longitud de onda de 750 nm para medir partículas de diámetros de 0.4 μm – 2000 μm por medio de difracción de luz. La radiación del láser pasa por un filtro espacial y por lentes de proyección para formar un haz de luz. El haz pasa por la celda de la muestra en donde las partículas suspendidas en líquido o aire dispersan la luz incidente en patrones característicos los cuales dependen de sus tamaños.

El equipo mide distribuciones de tamaño de partícula midiendo los patrones de luz dispersada por las partículas de la muestra. Este patrón de luz dispersada se llama **patrón de difracción**. Específicamente, un patrón de difracción es la intensidad de la luz dispersada como función del ángulo de dispersión. Cada patrón de difracción de las partículas es característico de su tamaño. El patrón medido por el equipo es la suma de los patrones de dispersión por cada partícula de la muestra.

Se obtuvieron tablas de % acumulado de polvo contra tamaño de partícula, las cuales nos permiten calcular el d_{80} (diámetro promedio del 80% de las partículas).

2.3 Caracterización de la chamota

La chamota también se analizó por medio de difracción de rayos X para conocer sus fases cristalinas y con microscopía electrónica de barrido para observar la distribución de las fases en la microestructura y poder hacer comparaciones con las muestras de loza sanitaria con la adición de esta chamota.

2.3.1 Difracción de rayos X

La chamota se trituró y posteriormente se molió en el pulverizador para obtener polvos que pasaron la malla 200. Posteriormente se analizaron en el difractómetro SIEMENS modelo D-5000 con las mismas condiciones con que se analizaron las materias primas.

2.3.2 Microscopía electrónica de barrido

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido está basado en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y generar una imagen punto a punto de ella. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que son captadas con detectores adecuados, los cuales proporcionan información de la naturaleza de la muestra.⁽²⁴⁾

El microscopio electrónico de barrido es muy útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de la muestra. Con esta técnica se obtuvieron las imágenes de la microestructura de la loza que se produce en Procemex y que se utilizó para la creación de las nuevas formulaciones. Esta prueba se realizó en un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL modelo JSM-6400, operando a 20 kV, en modo de imagen de electrones secundarios.

Las muestras de chamota se desbastaron y pulieron de manera sucesiva con lijas de números 100, 280, 400, 600, 1000 y 1500 para hacer la superficie lo más plana posible. Posteriormente se atacaron con ácido fluorhídrico al 5% durante 90 segundos, para revelar la microestructura, ya que éste ácido ataca los compuestos de silicio, pero preferentemente ataca al vidrio. Posteriormente las muestras se metalizaron con cobre en una metalizadora de la marca EDWARDS modelo 5150A durante quince minutos con la

finalidad de hacerlas conductoras. Finalmente se tomaron fotomicrografías en diferentes zonas de la muestra a diferentes aumentos.

2.3.3 Formulación de la pasta de loza sanitaria

De todos los pasos de la producción de un cerámico, el quemado es uno de los de mayor importancia. Por lo tanto, se deben revisar las reacciones que ocurren a altas temperaturas. Las condiciones de equilibrio son de interés especial aún cuando esa condición no es alcanzada.

El diagrama de equilibrio es una representación gráfica de la regla de la palanca aplicada a un sistema en particular. Estos diagramas dan una imagen completa del sistema bajo condiciones específicas.

Para determinar el número y la naturaleza de las fases presentes en la formulación utilizada, se realizaron diferentes ejercicios en el diagrama triaxial $K_2O-SiO_2-Al_2O_3$, el cual fue seleccionado de acuerdo a los componentes principales de las materias primas utilizadas para la fabricación de la loza sanitaria. Con la formulación específica, la cual se muestra en la Tabla 2.1 y después de varios cálculos se determinó que la pasta contiene 70.4% de SiO_2 , 6.8% de K_2O y 22.72% de Al_2O_3 , esto de manera simplificada. Después se localizó el punto en el diagrama ternario que se muestra en la Figura 2.2.

Tabla 2.1 Composición química de la pasta de loza sanitaria

MATERIAL	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2
ARCILLA LB	60,4	25,6	0,9	0,2	0,2	0,3	1,0	1,9
ARCILLA LS-2	61,6	25,2	0,9	0,2	0,3	0,3	1,5	1,7
CAOLIN MASTER	45,18	38,44	0,38	0,03	0,02	0,01	0,12	1,78
FELD. LECHUGAL	69,8	17,37	0,37	0,4	0,01	6,21	5,39	0,01
SILICE 202	98,1	0,6	0,19	0,01	0,027	0,17	0,67	0,09

Una vez localizada la composición en el diagrama triaxial, se observó que el punto cae dentro del campo de fases primario de la mullita, por lo que las fases presentes en el cerámico en condiciones de equilibrio son: una matriz vítrea y mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) cristalina.

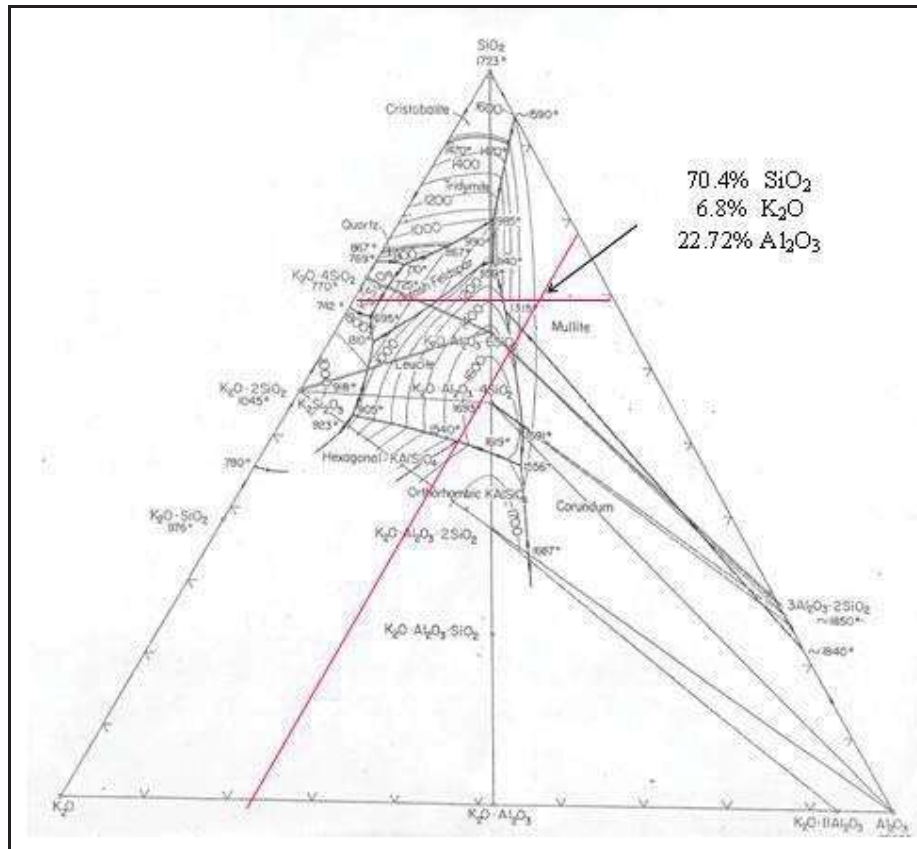


Figura 2.2 Diagrama triaxial del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ en donde se muestra la composición de la loza sanitaria de la Industria Procemex

Para saber que cantidad, en teoría, que debería existir de cada fase se hace un corte isotérmico a la temperatura de sinterización (1200°C) y se aplica la regla de la palanca binaria (ya que a 1200°C sólo tenemos la fase mullita y la fase vítrea). En la Figura 2.3 se muestra el corte isotérmico y el porcentaje de cada una de las fases.

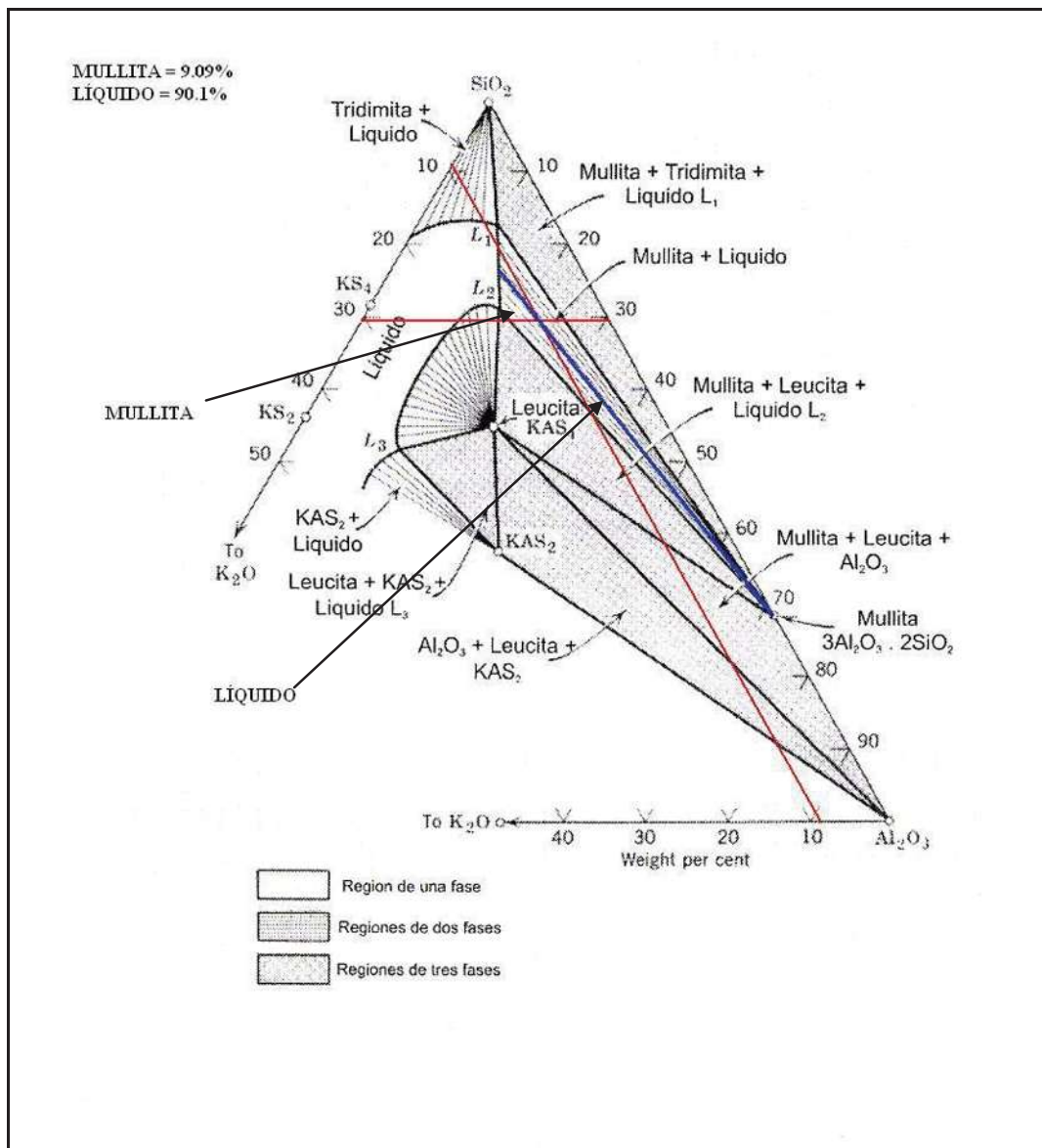


Figura 2.3 Corte isotérmico a 1200° C del sistema SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O en donde se muestra el porcentaje de la fase vítrea y la fase mullita.

Segunda etapa del proceso

En esta segunda etapa se describirá de manera detallada el procedimiento seguido para la preparación de la chamota y su incorporación a las materias primas para la obtención de pastas con diferentes adiciones de chamota, utilizando como proceso de formado la colada de barbotinas. En la Figura 2.4 se muestran los procesos involucrados además de las técnicas de evaluación de los cerámicos producidos por este procedimiento.

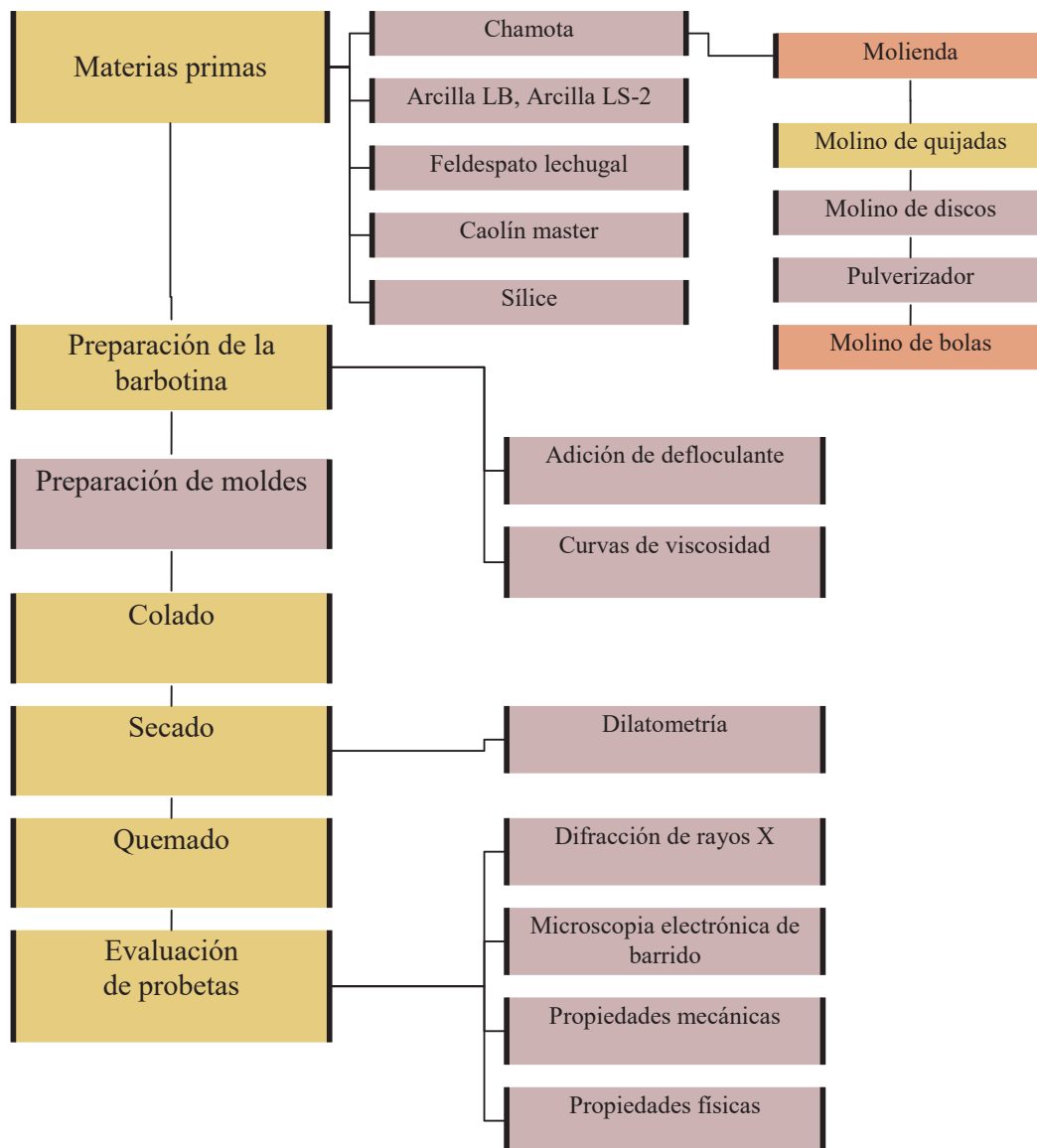


Figura 2.4 Representación esquemática de la segunda etapa del desarrollo experimental

2.4 Molienda de la chamota

La presentación de la chamota es en grandes trozos de material cerámico, por lo que fue necesario someterla primero a un proceso de trituración, seguido por la molienda.

La distribución del tamaño de partícula es importante independientemente de cual técnica de consolidación o formado se utilice. En la mayoría de los casos el objetivo de la consolidación es obtener un empaquetamiento máximo y una gran uniformidad para que durante la densificación haya un encogimiento y porosidad mínimos. Con un solo tamaño de partícula no se obtiene un buen empaquetamiento. El empaquetamiento óptimo obtenido para un mismo tamaño de partícula resulta en casi 30% de espacios vacíos. Cuando se agregan partículas con un tamaño equivalente al de los espacios vacíos más grandes, reduce los espacios vacíos hasta un 26%. Añadiendo un tercer tamaño de partícula aún más pequeño se puede reducir el volumen de los poros hasta un 23%. Por lo tanto, para lograr un máximo empaquetamiento, se requiere un rango amplio de tamaños de partícula.

La materia prima tiene un rango amplio de tamaño de partícula y para poder adicionar la chamota y que no afecte las propiedades de la pasta, se molió hasta llegar a una distribución de tamaño de partícula equivalente al de las materias primas. Se redujo al tamaño de las piezas de chamota mediante un molino de quijadas, obteniéndose polvos muy gruesos que pasaron la malla 4. Después se utilizó un molino de discos para reducir el tamaño de partícula hasta la malla 16. Posteriormente se pasaron los polvos por un pulverizador, lo cual nos permitió obtener polvos hasta de la malla 80. Finalmente para poder obtener polvos finos se hicieron moliendas de 2, 4, 6 y 8 horas en un molino de bolas y se midió la distribución de tamaño de los polvos. Las bolas utilizadas son de alúmina para evitar la contaminación de los polvos.

2.5 Preparación de la barbotina

Las propiedades de una barbotina son muy importantes ya que de estas dependen muchas propiedades finales como la densificación final, la porosidad, etc. Por lo tanto una buena barbotina debe ser densa, de elevado contenido de sólidos y además fluida y estable, conservando su homogeneidad a lo largo del tiempo de trabajo.⁽¹²⁾

2.5.1 Adición del defloculante

Debido a que la proporción de agua-sólidos es baja, la viscosidad de la pasta es muy alta y esto imposibilita el vaciado al molde, además de que si el molde tiene una configuración muy compleja y la pasta es muy viscosa, los huecos no se llenarían correctamente.

Para lograr una viscosidad adecuada (de 480 a 560 cp a 10 rpm, rango utilizado en la industria) se agrega un defloculante. En Procemex se utiliza 2 litros de silicato de sodio por cada 1370 kg. de sólidos por lo cual se midió la cantidad de agua y se adiciona el defloculante en la misma proporción que en la planta. Se agitó durante unos minutos para dispersarlo y posteriormente se vierten los polvos dentro del recipiente. Manualmente se mezcló la suspensión. Finalmente, la suspensión se homogeneizó utilizando un mezclador eléctrico durante 20 minutos.

2.5.2 Curvas de viscosidad

Para poder conocer el comportamiento de una barbotina no basta con conocer el porcentaje de sólidos con el que se alcanza un determinado valor de la viscosidad, es necesario además saber, como varía la viscosidad de la barbotina al modificar el gradiente de velocidad, lo que indicará las características pseudoplásticas (la viscosidad disminuye con un gradiente de velocidad creciente) o dilatantes (aumento de la viscosidad con el gradiente de velocidad).⁽¹³⁾

Debido a que se hicieron adiciones de chamota en diferentes porcentajes, y a que la viscosidad es una propiedad muy importante de la pasta, se hicieron curvas de viscosidad contra velocidad de corte para determinar como afectan estas adiciones a esta propiedad.

En la planta de Procemex se utiliza una relación de 70% de sólidos y 30% de agua, por lo tanto, todas las mezclas que se hicieron para este experimento se hicieron con la misma proporción. Se pesó el porcentaje de agua al cual después se le agregó el defloculante. Se prepararon mezclas de polvos con los diferentes porcentajes de chamota y se prepararon mezclas de la pasta inicial con las diferentes adiciones de chamota, a las cuales se le midió

la viscosidad en un viscosímetro marca Brookfield modelo DV-I +RV versión 5.0. Se midió la viscosidad variando la velocidad de corte. Posteriormente los datos obtenidos de la viscosidad se vaciaron en una hoja de cálculo para obtener una curva de viscosidad contra velocidad de corte. Se hizo una curva para la formulación sin chamota, con 5, 10, 15 y 20% de chamota.

2.5.3 Preparación de los moldes

Se utilizó yeso cerámico, el cual se mezcló con agua en una proporción de 60-40. Se sometió a una agitación mecánica durante 10 minutos aproximadamente, posteriormente fue vaciado a un molde de plástico. La cavidad se formó, poniendo una pieza de madera de 12.6 centímetros de largo x 2.5 centímetros de alto, dentro del molde de plástico para posteriormente cubrirla con el yeso.

El molde de yeso se dejó secar dentro del recipiente de plástico durante 24 horas y se retiró, obteniendo un molde con la forma del recipiente de plástico y con una cavidad con las medidas de la pieza de madera.

2.6 Colado

Una vez que se midió la viscosidad y ya que se obtuvieron los moldes, se llevó a cabo el vaciado o colado. Fue necesario secar los moldes durante 12 horas en el desecador a 100° C para eliminar la humedad que se absorbe del ambiente para que se absorba el agua de la barbotina lo más eficientemente posible. Una vez secos los moldes, se cuele la barbotina hasta llenarlos completamente, se dejan un tiempo hasta que la pieza se contraiga de manera que pueda ser retirada del molde.

2.7 Secado

Después de colar la barbotina en los moldes, se debe esperar a que se absorba toda el agua para obtener la probeta en verde y poder retirarla del molde. La probeta en verde aún contiene un porcentaje considerable de agua la cual se debe eliminar antes del quemado. Esto se logra introduciendo la probeta al desecador que se encuentra a 100° C durante 24 horas.

2.7.1 Dilatometría

Con los análisis de dilatometría se mide el cambio en las dimensiones de un material (cerámico, vidrio, metal, compuesto, polímero, etc.) en función de la temperatura. Esta prueba determina los cambios en la longitud (expansión y contracción) reversibles e irreversibles durante el calentamiento y enfriamiento, así como los puntos donde ocurren reacciones que causan expansión o contracción, por lo que se puede determinar el coeficiente de expansión térmica (α), el punto de ablandamiento, la temperatura de transición vítrea, transformaciones cristalinas, contracción, hinchamiento, velocidad de sinterización, etc.

El análisis dilatométrico resulta de gran ayuda en los materiales cerámicos blancos (whitewares) para poder determinar temperaturas de transformación y la determinación de la temperatura de sinterización.⁽²⁵⁾

Las mediciones de dilatometría se hicieron en un dilatómetro marca Theta modelo LVDT Signal Conditioner II. Se cortaron probetas en verde y se lijaron hasta dejarlas de 0.7cm. de alto x 1cm. de ancho x 0.5cm. de espesor. Después se introdujeron en el equipo, el cual fue programado para elevar la temperatura 10° C/ minuto para llegar a una temperatura de 1200° C y permanecer en ésta durante 15 minutos. Posteriormente los datos fueron vaciados a una hoja de cálculo para obtener una gráfica de temperatura contra % de expansión. Se hicieron gráficas para todas las formulaciones.

2.8 Quemado

Las probetas se desbastan con una lija del número 80 para obtener lados de iguales dimensiones y sin bordes. Después se les da un tratamiento térmico el cual consiste en lo siguiente: se introducen en un horno Bulten-Kanthal modelo Super Kantal. Se elevó la temperatura 10° C por minuto hasta llegar a los 1200° C (esta temperatura es la utilizada por la industria) para después dejarlo a ésta temperatura durante 90 minutos. Posteriormente se baja la temperatura hasta la temperatura ambiente y las probetas se dejan enfriar en el horno.

Posteriormente se realizó un segundo tratamiento térmico bajo las mismas condiciones pero con un tiempo de permanencia de 150 minutos para obtener un mayor grado de

sinterización. En la Figura 2.5 se muestra una representación gráfica de este proceso.

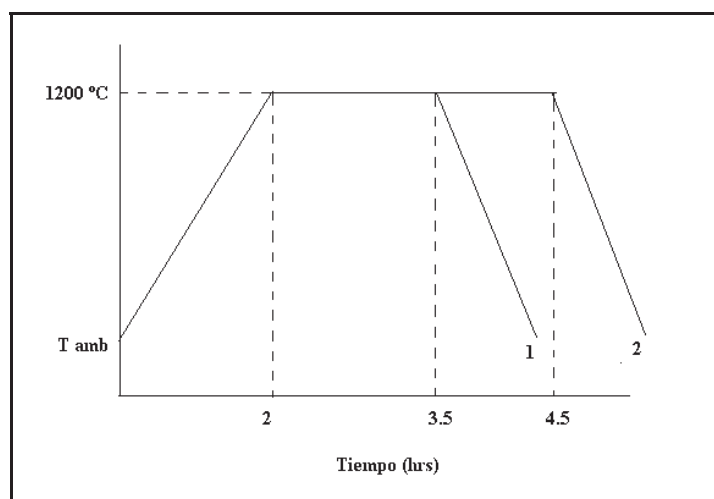


Figura 2.5 Representación gráfica del tratamiento térmico. La línea 1 representa el tratamiento con 90 minutos de permanencia y la línea 2, el tratamiento con 150 minutos de permanencia.

2.9 Evaluación de las probetas

2.9.1 Difracción de rayos X

Una vez sinterizadas las diferentes probetas, se molieron siguiendo el mismo procedimiento de la molienda de la chamota bajo las mismas condiciones experimentales de las materias primas para poder analizarlas en el difractómetro SIEMENS. Se obtuvieron difractogramas de las diferentes formulaciones.

2.9.2 Microscopia electrónica de barrido

La preparación de las probetas que se analizaron en el microscopio electrónico de barrido, fueron sometidas a un proceso de desbaste y pulido con lijas de números 100, 280, 400, 600, 1000 y 1500 para obtener una superficie plana. Posteriormente se atacaron con ácido fluorhídrico al 5% durante 90 segundos, se metalizaron con cobre en una metalizadora de la marca EDWARDS modelo 5150A durante quince minutos.

2.9.3 Propiedades mecánicas

- Módulo de Young

El módulo de elasticidad o módulo de Young es una constante de proporcionalidad entre el esfuerzo elástico y la deformación elástica y se puede expresar simplemente como la cantidad de esfuerzo σ requerido para producir una unidad de deformación elástica ϵ . La magnitud del módulo elástico es determinada por la resistencia del enlace atómico en el material. Mientras más fuerte sea el enlace, mayor es el esfuerzo requerido para elevar el espaciado interatómico y por lo tanto mayor es el valor del módulo de elasticidad.⁽¹⁹⁾

El módulo de Young de la muestra fue medido por la técnica de excitación de impulsos, que es un método no destructivo, utilizando un sistema denominado Grindo-Sonic (J.W., Lemmens Inc., St. Louis, Mo.). Esta técnica está basada en el análisis de la excitación producida por una muestra mediante un impulso mecánico, la vibración resultante, que depende de la naturaleza, geometría y masa del material es recogida y analizada por el instrumento para seleccionar y medir el modo fundamental de oscilación. Para esta medición se utilizó el método estándar de prueba especificado en el código ASTM bajo la designación C 1259-98.⁽²⁶⁾ El equipo Grindo-Sonic cuenta con un programa llamado EMOP, que permite determinar el módulo de Young de un material con formas geométricas definidas, tales como barras, cilindros, discos, etc.

- Dureza

Para la medición de la dureza se utilizó un durómetro marca Wilson modelo 4JR. Se lijaron dos probetas de cada formulación ya quemadas con una lija del número 1500 para obtener una superficie plana. Posteriormente se hicieron 5 indentaciones en diferentes zonas a cada probeta para tomar la medición. Se midió la dureza Rockwell HRT15 con una esfera de acero de 1/16" de diámetro.⁽²⁷⁾

Finalmente se hizo un promedio de todos los datos y se vaciaron en una tabla de dureza.

2.9.4 Propiedades físicas

Para el cálculo de la absorción de agua, la densidad y la porosidad aparente se utilizó el método estándar de prueba especificado en el código ASTM bajo la designación C373-88⁽²⁸⁾, el cual está basado en la técnica de inmersión de Arquímedes.

Las probetas deben ser secadas para que tengan una masa constante, esto debe hacerse calentando las muestras en un horno a 150° C, seguido de un enfriamiento en un desecador. Se deben pesar las muestras para determinar la masa en seco “D”, con una exactitud de aproximadamente 0.01 gr.

Una vez determinada la masa en seco, las muestras se colocan en un recipiente con agua destilada y se hierven por 5 horas. Debe tenerse cuidado de que las muestras estén cubiertas por agua todo el tiempo. Después de las 5 horas es necesario dejar reposando las muestras en agua durante 24 horas más. Después se debe determinar la masa “S” de la muestra suspendida en el agua. Posteriormente, cada muestra se seca y se determina su masa saturada “M”.

Una vez terminado el experimento se hacen los cálculos necesarios para obtener los datos verdaderos. Para hacer los cálculos se utilizan las siguientes fórmulas:

- Volumen exterior = $V = M - S$
- Porosidad aparente = $P = (M - D / V) * 100$
- Absorción de agua = $A = (M - D / D) * 100$
- Densidad volumétrica = $\rho = D / V$

Capítulo 3. Resultados

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de las materias primas, la chamota y de la evaluación de las pastas de loza sanitaria con la adición de chamota por las diferentes técnicas utilizadas en este estudio.

Resultados de la primera etapa

3.1 Caracterización de la materia prima

3.1.1 Difracción de rayos X

Como ya se mencionó anteriormente, las materias primas de partida fueron las suministradas por la Industria Procemex, la cual prepara sus pastas para loza sanitaria a partir de materias primas convencionales: arcilla, cuarzo y feldespato. Estas tres materias primas han dado lugar a la denominación de Sistema Triaxial, principalmente por la gran cantidad y diversidad de productos cerámicos que se pueden producir⁽⁶⁾. En este caso, se destaca que en esta industria se utilizan diferentes tipos de arcilla con lo que se obtiene un mejor control de la uniformidad de las propiedades físicas de la barbotina.⁽²⁹⁾

En la Figura 3.1 se muestra el difractograma correspondiente a la muestra de la *arcilla LB* en donde se puede observar que hay dos minerales presentes, los cuales son característicos de las arcilla: el mineral arcilloso caolinita (K), con fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, cuyos picos principales se encuentran a los 12, 20 y 25 grados, y la fase SiO_2 o cuarzo (Q), cuyos picos principales se encuentran a 21 y 27 grados. En la Figura 3.2 se muestra el difractograma de la segunda arcilla utilizada, la arcilla *LS-2*, en donde se puede observar los mismos componentes presentes en la arcilla LB, solo que en este caso se presenta en mayor proporción el cuarzo. Las Figuras 3.3 y 3.4 muestran los difractogramas del *caolín* y del *feldespato lechugal* respectivamente; el del caolín muestra como fase única la caolinita, ya que todos los picos de difracción corresponden a esta fase, y en lo que respecta al del feldespato los picos coinciden con tres diferentes fases, la sílice en su forma polimórfica de cuarzo a los 26° (el pico más grande), la sílice en forma de tridimita (T) a los 21, 23.5 y 30° y la anortoclasa (A) o $(\text{Na,K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_3$ a los 14, 24 y 28°.

Este último mineral corresponde al mineral feldespático, mineral no plástico y con características fundentes por sus altos contenidos de Na y K. La Figura 3.5 muestra el difractograma de la sílice, el cual sólo presenta una fase: el cuarzo, mineral muy cristalino y no plástico y en este caso de alta pureza, al menos en el rango de detección del difractómetro de rayos X.

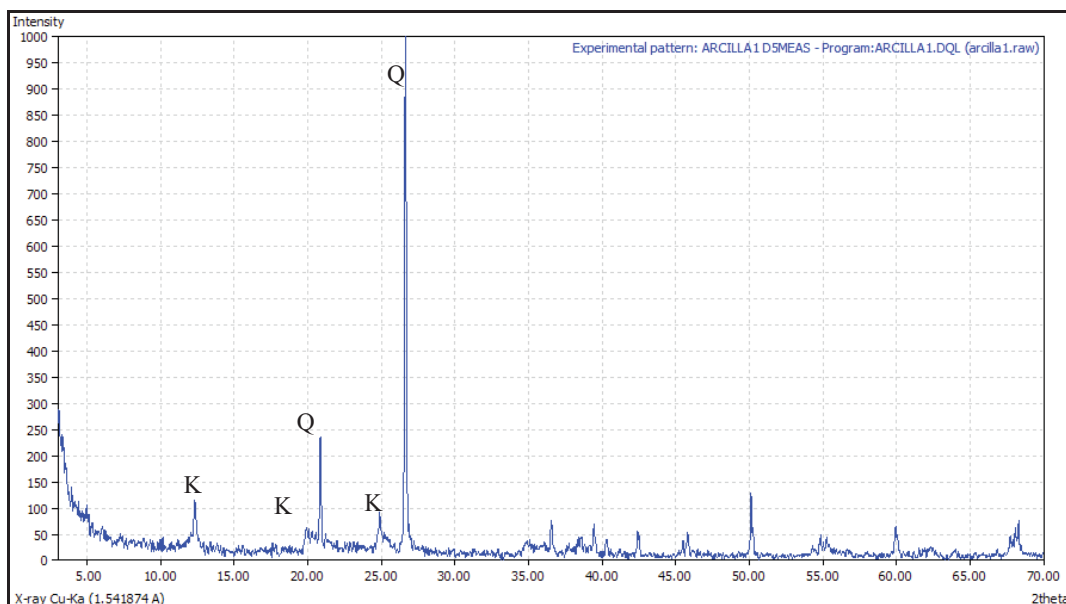


Figura 3.1 Difractograma de rayos X de la arcilla LB. Se observan dos fases: la caolinita (K) y el cuarzo (Q).

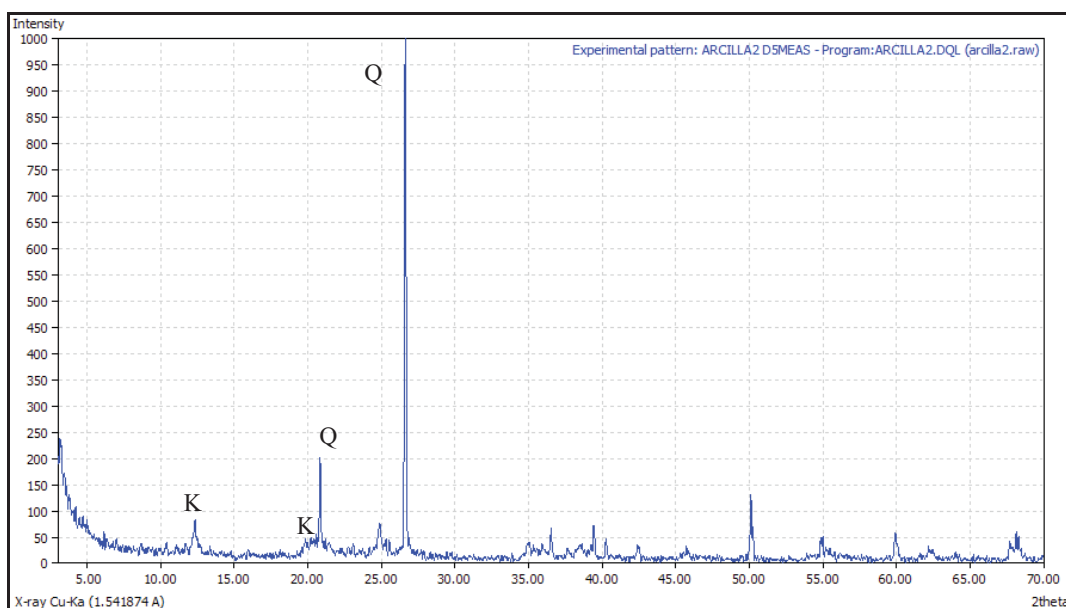


Figura 3.2 Difractograma de rayos X de la arcilla LS-2

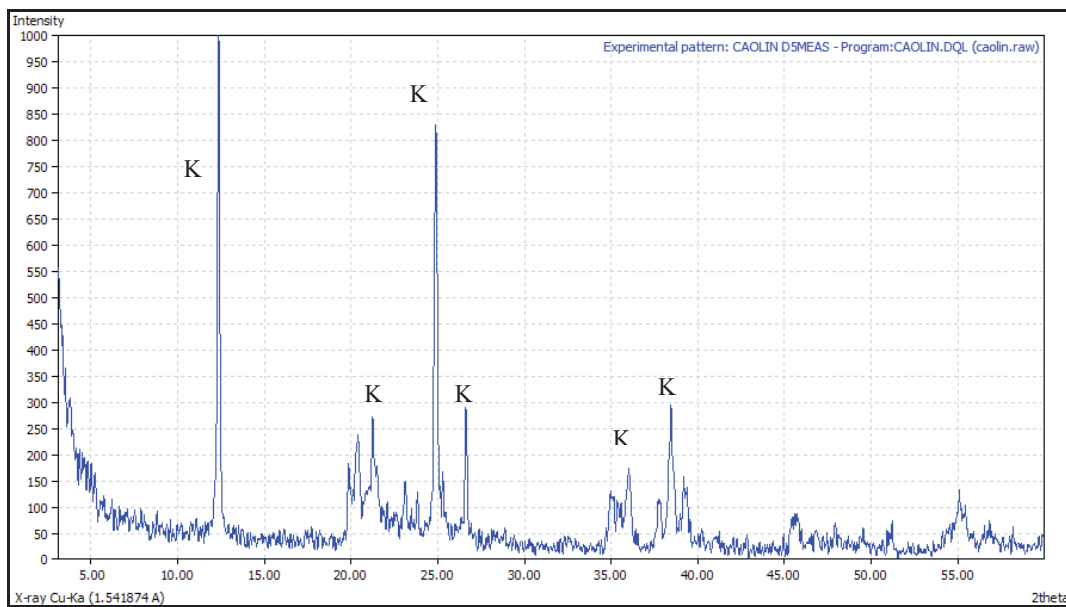


Figura 3.3 Difractograma de rayos X del caolín Master

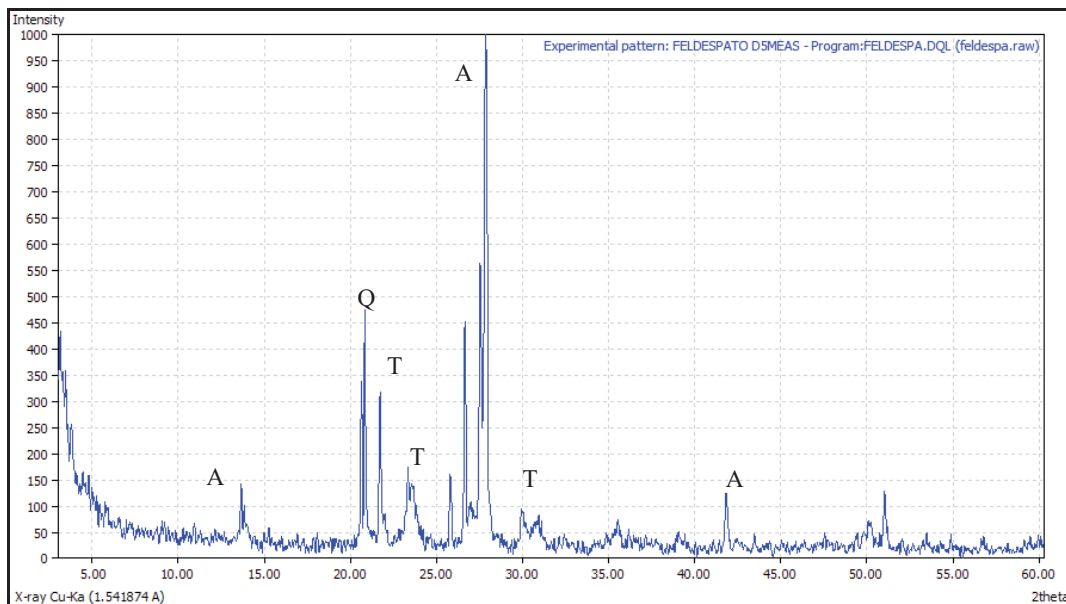


Figura 3.4 Difractograma de rayos X del feldespato Lechugal

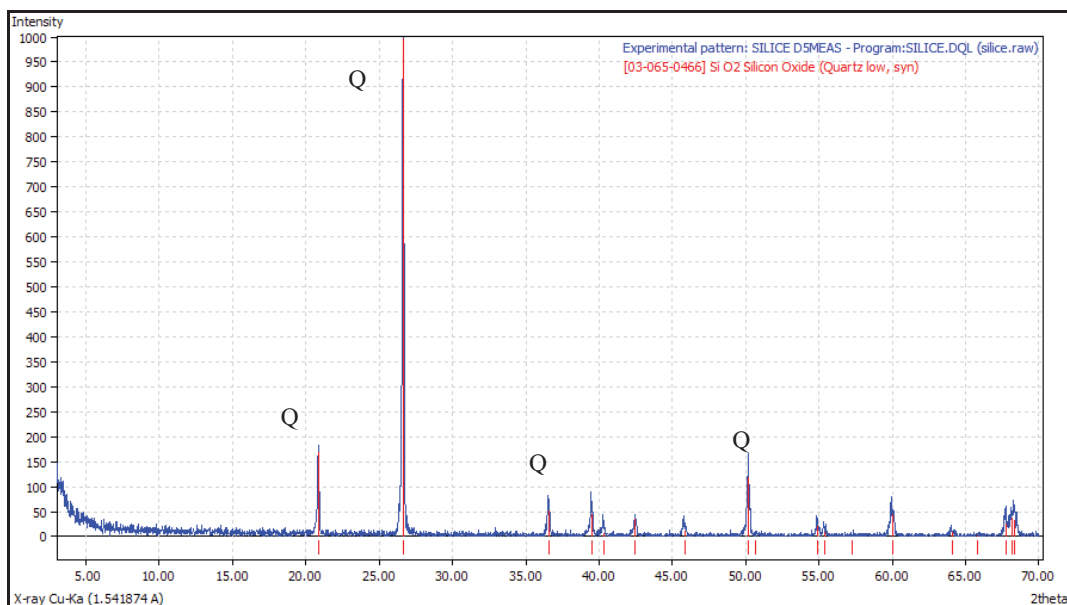


Figura 3.5 Difractograma de rayos X del cuarzo

Finalmente en el difractograma de la Figura 3.6, se muestran las fases presentes en nuestro material de desecho, esto es de la *chamota* que se va a reciclar al incorporarla en la pasta como una materia prima. Estos resultados nos muestran que esta *chamota* esta formada por cristales de cuarzo (Q), -que son los cristales que no reaccionaron durante el quemado-, cristales de mullita (M) que es la nueva fase producto de la reacción y la elevación de la temperatura de los aluminosilicatos, y finalmente la fase vitrea (V). Esta última al presentar una estructura amorfa no presenta picos en el difractograma, pero si una curva suave a ángulos entre 15 y 40 grados.

3.1.2 Distribución de tamaño de partícula

En la Figura 3.7 se muestran los resultados de la medición de la distribución de tamaño de partícula contra el % de volumen acumulado de las 5 materias primas utilizadas, en la que se señala el tamaño de partícula para el 80% en volumen acumulado de las muestras. Como ya se mencionó en la bibliografía, las arcillas y el caolín representan los polvos más finos de los utilizados en el diagrama triaxial. Lo anterior se comprueba ya que las arcillas y el caolín, para un 80% de las partículas presentan un tamaño de partícula de aproximadamente 28 y 19 μm , respectivamente, mientras que el feldespato y la sílice son los más gruesos con un tamaño de partícula para un 80% de volumen

acumulado, de 47 μm . En la Tabla 3.1 se muestran los valores exactos para cada materia prima para el d_{80} .

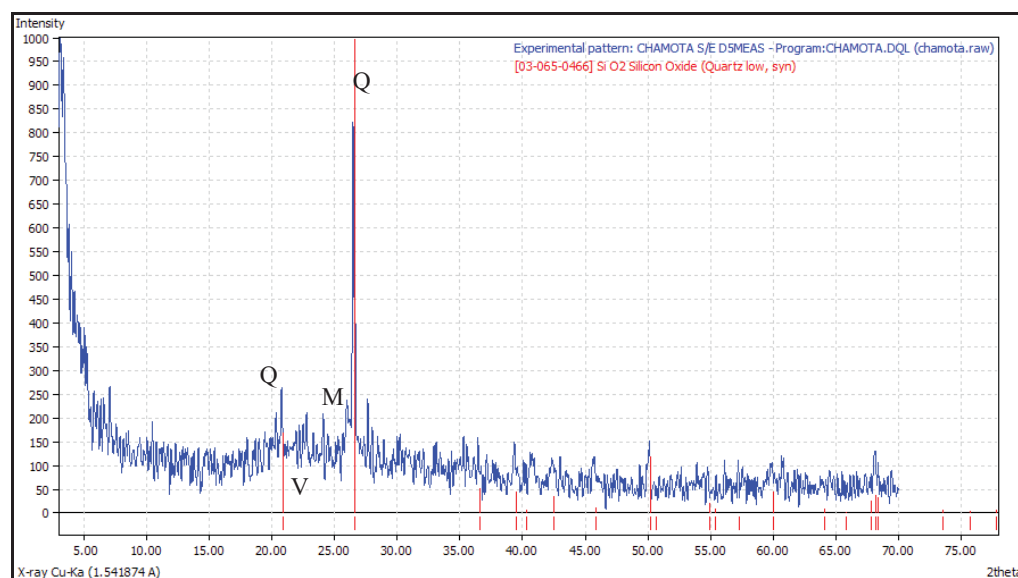


Figura 3.6 Difractograma de rayos X de la chamota.

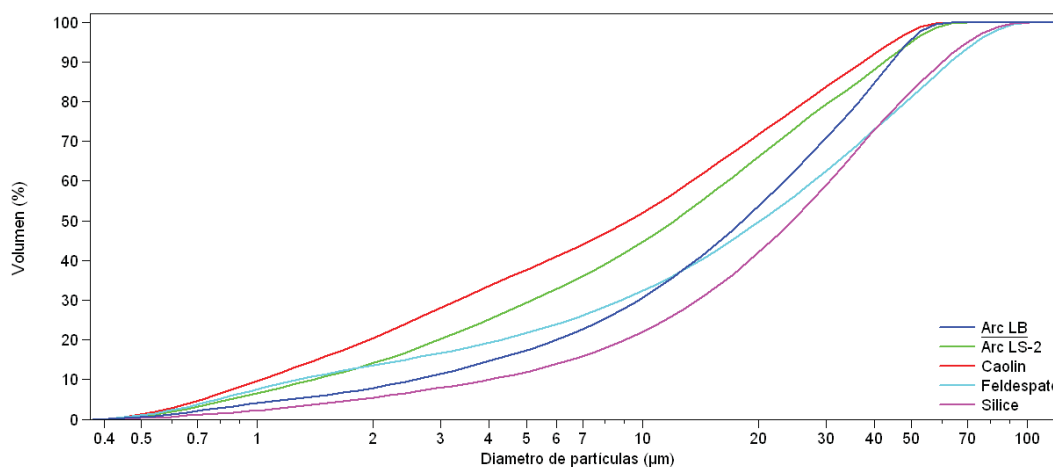


Figura 3.7 Gráfica del tamaño de partícula de las materias primas.

Tabla 3.1 Tamaños de partículas de todas las materias primas

Materia prima	Arcilla LB	Arcilla LS-2	Caolin master	Feldespato lechugal	Sílice
d_{80} (μm)	36	30	19	45	47

3.1.3 Microscopia electrónica de barrido

Para hacer un estudio de la microestructura y poder visualizar la forma, la cantidad y distribución de las fases identificadas con los rayos X en la chamota, se hizo un estudio en una muestra de chamota pulida y atacada en el microscopio electrónico de barrido.

En la Figura 3.8 se muestra una micrografía de la chamota tomada a 2 500 aumentos. En ella, se pueden observar las mismas tres fases encontradas con los rayos X. En la microestructura, destaca la mullita (M) en forma de agujas de una longitud aproximada de 1 μm , reforzando a la matriz vítrea (V), la cual es responsable del desarrollo de las propiedades físico-mecánicas de las cerámicas tipo triaxial⁽³⁰⁻³³⁾. También se observan pequeños cristales de cuarzo redondeados (Q), ya que han sido parcialmente disueltos por la matriz vítrea y que también se caracterizan por presentar una grieta circunferencial alrededor. Los cristales en forma de agujas y los granos de cuarzo, se encuentran distribuidos irregularmente en la matriz vítrea. Adicionalmente también se pueden observar poros de diferentes formas y tamaños, los cuales siempre están presentes en este tipo de cerámicos tipo triaxial.⁽³⁴⁻³⁷⁾

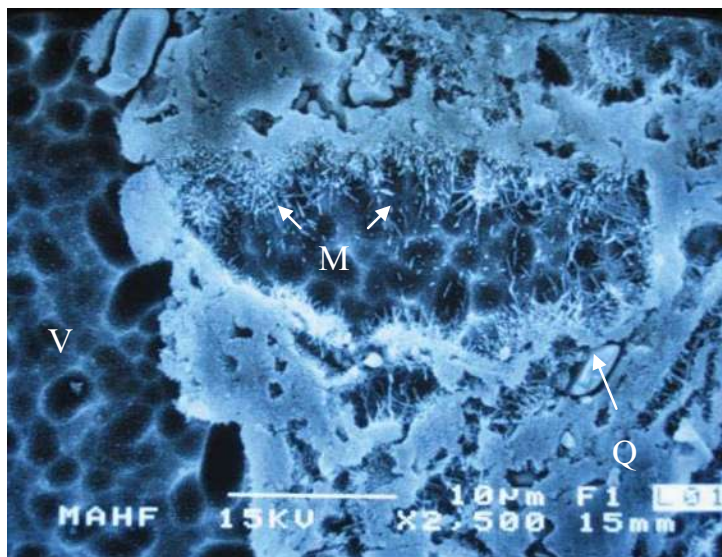


Figura 3.8. Micrografía de la chamota pulida y atacada con ácido fluorhídrico al 5% a 2500X mostrando las fases mullita, cuarzo y la matriz vítrea.

Resultados de la segunda etapa

3.2 Molienda de la Chamota

La reducción de tamaño de la chamota hasta convertirla en un polvo fino para poder incorporarla a la barbotina de la loza sanitaria se llevó a cabo en varias etapas, ya mencionadas. En la última etapa, correspondiente a la molienda en el molino de bolas, que es donde se lleva a cabo el mayor proceso de pulverización, se hizo un análisis del efecto del tiempo de molienda y la distribución del tamaño de partícula. La Figura 3.9 muestra la gráfica de distribución de tamaño de partícula contra volumen acumulado de polvos de una molienda de 2, 4, 6 y 8 horas. La gráfica muestra claramente que a medida que aumenta el tiempo de molienda, disminuye el tamaño de partícula. De éstos resultados se determinó que había que moler la chamota por al menos 8 horas para poder utilizarla como materia prima, ya que si se moliera por menos tiempo se tendría una mayor proporción de polvos gruesos con lo cual no se favorecería el proceso de compactación y de sinterización. En la Tabla 3.2 se muestran los valores d_{80} para los diferentes tiempos de molienda.

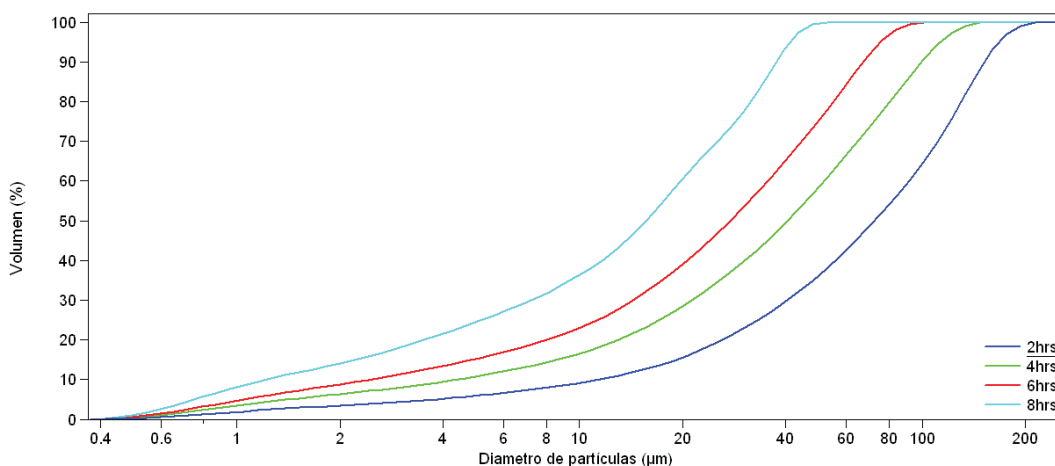


Figura 3.9 Gráfica de la distribución de tamaño de partícula mostrando la molienda a 2, 4, 6 Y 8 horas.

Tabla 3.2 Tamaños de partícula para los diferentes tiempos de molienda

Tiempo (horas)	2	4	6	8
D ₈₀ (µm)	133	83	57	33

3.3 Preparación de la barbotina

Se preparó una barbotina base, bajo las mismas condiciones que las utilizadas en la Industria Procemex, esto es la misma formulación, materias primas, defloculante y % de sólidos. En el presente estudio se adicionó a esta barbotina base, la chamota, que al ser un producto ya sinterizado, no va a presentar propiedades plásticas, lo que podría afectar el comportamiento de ésta al momento del colado; por lo que fue necesario ver como ésta adición afectó la viscosidad de la barbotina.

3.3.1 Curvas de viscosidad

La Figura 3.10 muestra las curvas de viscosidad contra velocidad de corte de las barbotina base con las diferentes adiciones de chamota. Para la realización de estas curvas se adicionaron 0.65 ml. de defloculante.

El primer resultado de estas curvas es que todas las formulaciones presentaron características pseudoplásticas (la viscosidad disminuye con un gradiente de velocidad creciente); en el caso de la barbotina base, el comportamiento se considera del tipo casi newtoniano (la viscosidad es independiente del gradiente de velocidad) el cual favorece el llenado correcto de los moldes, disminuyendo así el número de defectos de las piezas. La barbotina con 5% de chamota presentó un comportamiento casi similar que la base. Por lo tanto las formulaciones sin chamota y con 5% de chamota caen dentro del rango manejado en la industria (la viscosidad que se maneja en la planta PROCEMEX, es de 480-560 cp con una velocidad de corte de 10rpm) y no haría falta agregar más defloculante si se adiciona 5% de chamota.

El segundo resultado de estas curvas es el cambio de viscosidad con respecto al porcentaje de chamota agregado. En la misma Figura 3.10 se observa que, cuando el porcentaje de chamota aumenta a 10 y 20%, la viscosidad se eleva radicalmente. Esto se le atribuye a que el porcentaje de arcillas, las cuales son las responsables de las propiedades reológicas de la barbotina, disminuye cuando se eleva el porcentaje de chamota.⁽⁶⁾

En las Figuras 3.11 y 3.12 se muestra el comportamiento de la viscosidad de las barbotinas con adición de 10, 15 y 20 % de chamota, a las cuales se les aumentó 0.05ml de defloculante. En estas curvas se puede observar que la viscosidad bajó hasta el rango que se utiliza en la industria, presentando también un comportamiento newtoniano.

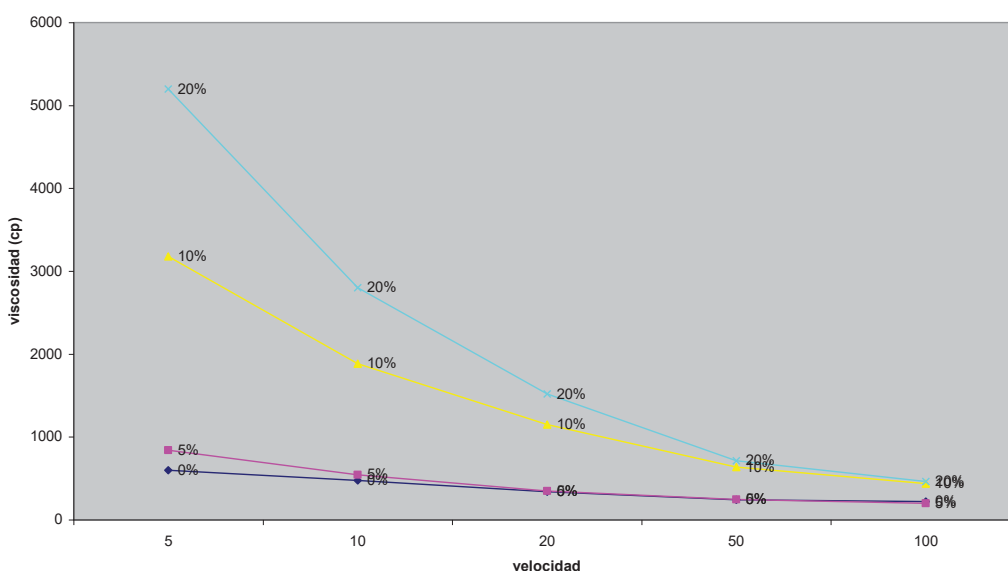


Figura 3.10 Gráfica de viscosidad de las formulaciones de 0, 5, 10 y 20% de chamota y con 0.65 ml de defloculante.

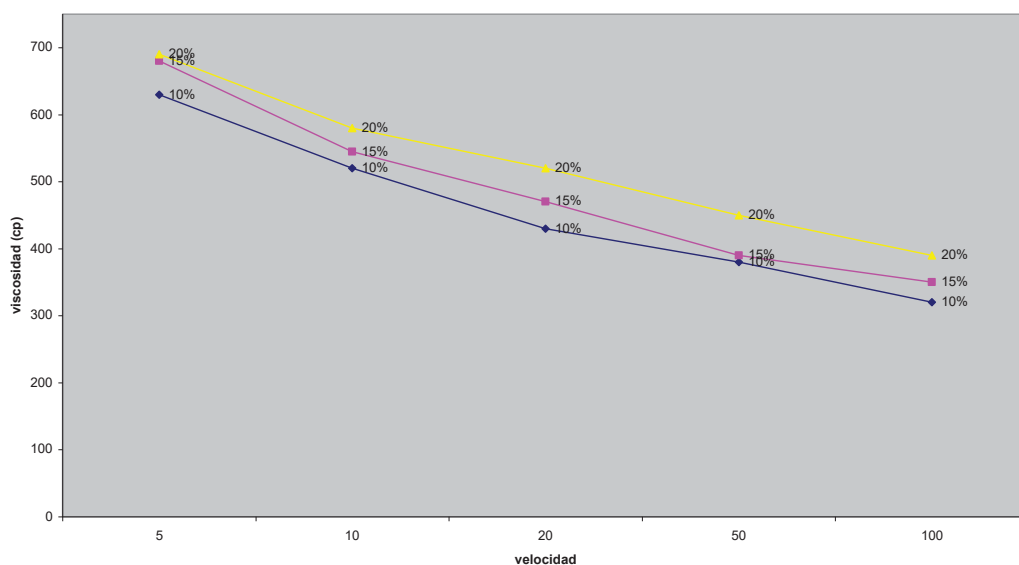


Figura 3.11 Gráfica de viscosidad de las formulaciones con 10, 15 y 20% de chamota y con 0.7 ml de defloculante. Se muestra la gráfica en un rango de 700-0 cp para hacer notar la disminución de la viscosidad con respecto al porcentaje de defloculante.

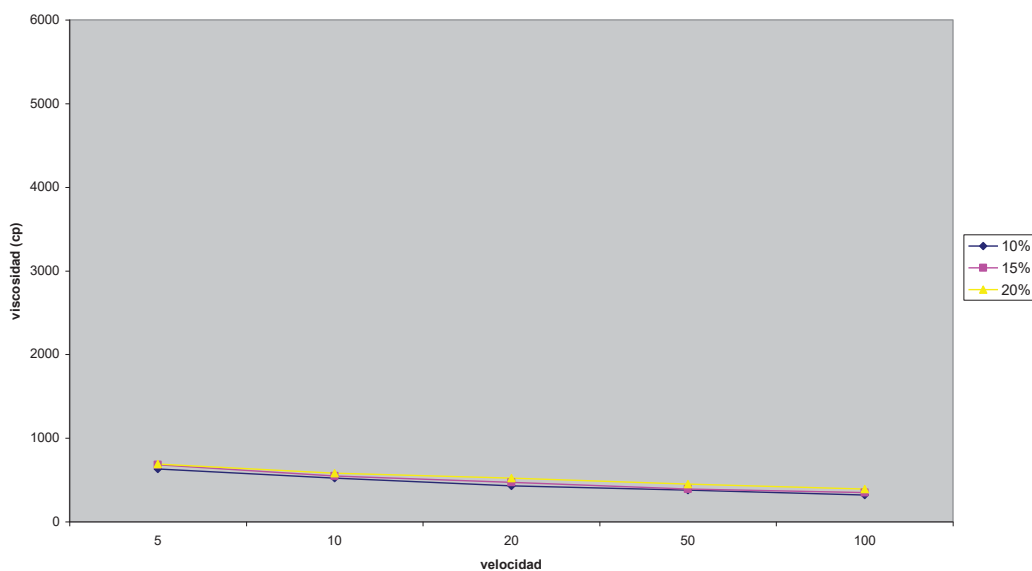


Figura 3.12 Curvas de viscosidad de las las formulaciones con 10, 15 y 20% de chamota. se muestran las mismas formulaciones de la figura anterior pero en un rango de 6000-0 cp para distinguir el comportamiento casi newtoniano de la barbotina.

3.4 Dilatometría

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, los estudios de dilatometría permiten conocer a que temperaturas se dan las transformaciones de fase y la temperatura de inicio y en que rango de temperatura se produce la sinterización para las pastas cerámicas. De estos estudios se obtuvieron gráficas de % de contracción contra temperatura para cada una de las formulaciones. La Figura 3.13 muestra todas las curvas para las 5 diferentes formulaciones bajo estudio. En todas las curvas se muestran una ligera expansión desde temperatura ambiente hasta $\sim 550^{\circ}\text{C}$, en donde aparece un pequeño pico invertido, correspondiente a la transformación α - β del cuarzo. Posteriormente se presenta un ligero encogimiento debido a pérdida de agua estructural y /o al reacomodo de las partículas. Casi al final de las curvas se observa un cambio bastante pronunciado en la pendiente de las curvas alrededor de los 950°C , mismo que indica la temperatura del inicio de la sinterización. Este cambio de pendiente se produjo a los 940, 936, 932, 920, 912, correspondiendo a la formulación básica (sin chamota) y para 5, 10, 15 y 20 % de adición de chamota respectivamente. De estos resultados se desprende que conforme se fue adicionando chamota se dio una ligera disminución de la temperatura de inicio de la sinterización, y se fue acelerando el proceso de densificación, lo cual se puede explicar a que la chamota en su microestructura, contenía ya una fase vítrea, de lo que se puede inferir que hay mayor cantidad de líquido en las formulaciones con chamota. Estos mismos resultados se obtuvieron en otros trabajos, solo que en esos casos se sustituyó el cuarzo y el feldespato por chamota⁽⁶⁾

3.5 Evaluación de las muestras de loza sanitaria

3.5.1 Difracción de rayos X

A las probetas con 0, 5, 10 y 20% de chamota, se les hicieron estudios de difracción de rayos X para determinar las fases presentes en las muestras. En la Figura 3.14 (a-d) se muestran los difractogramas de las diferentes formulaciones, en los que se puede observar que todas las muestras presentaron las tres fases presentes en la loza original: cuarzo, el pico más grande a los 27° , mullita, el pico pequeño junto al pico del cuarzo a los 26° y una fase vítrea que se aprecia al inicio del difractograma como una curva suave.

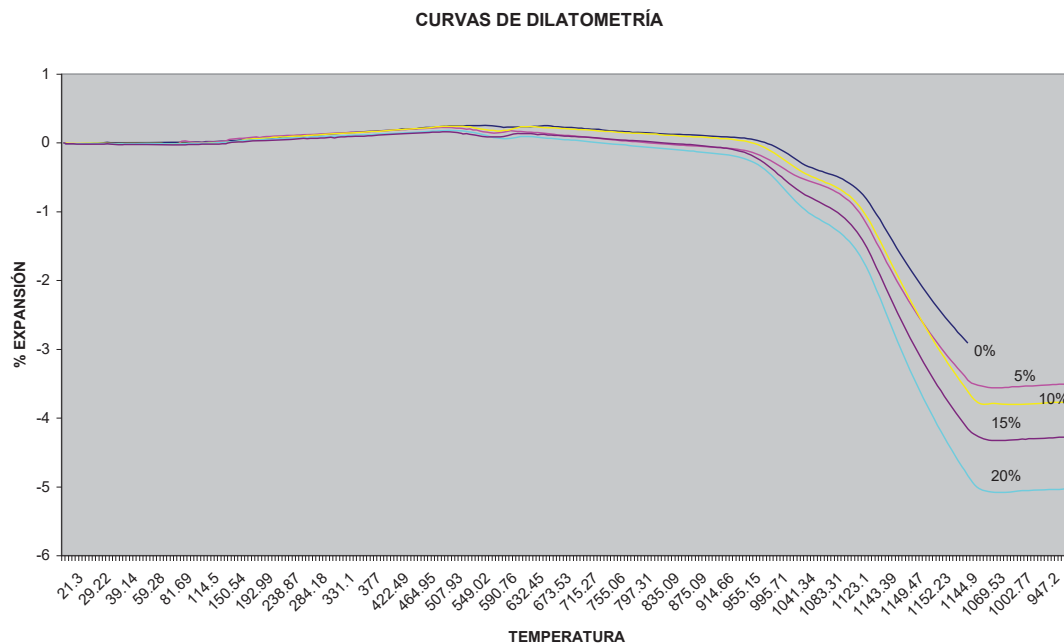
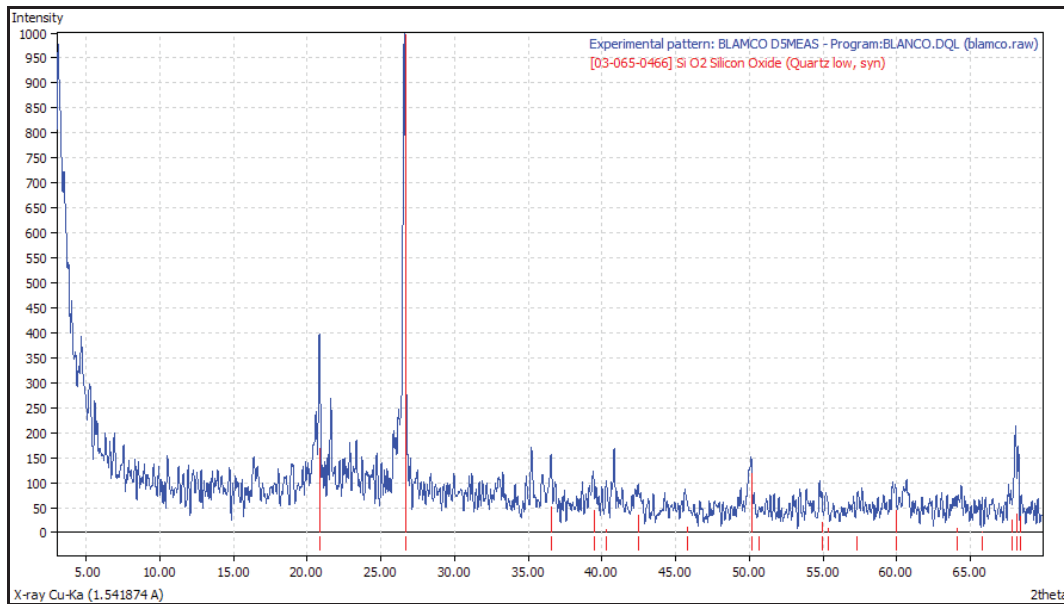
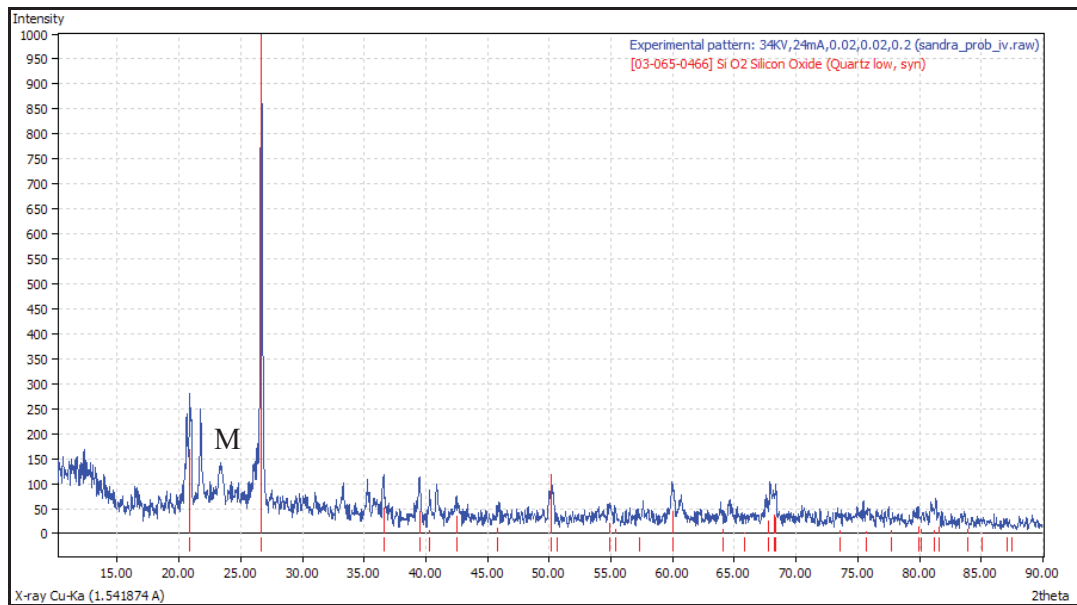


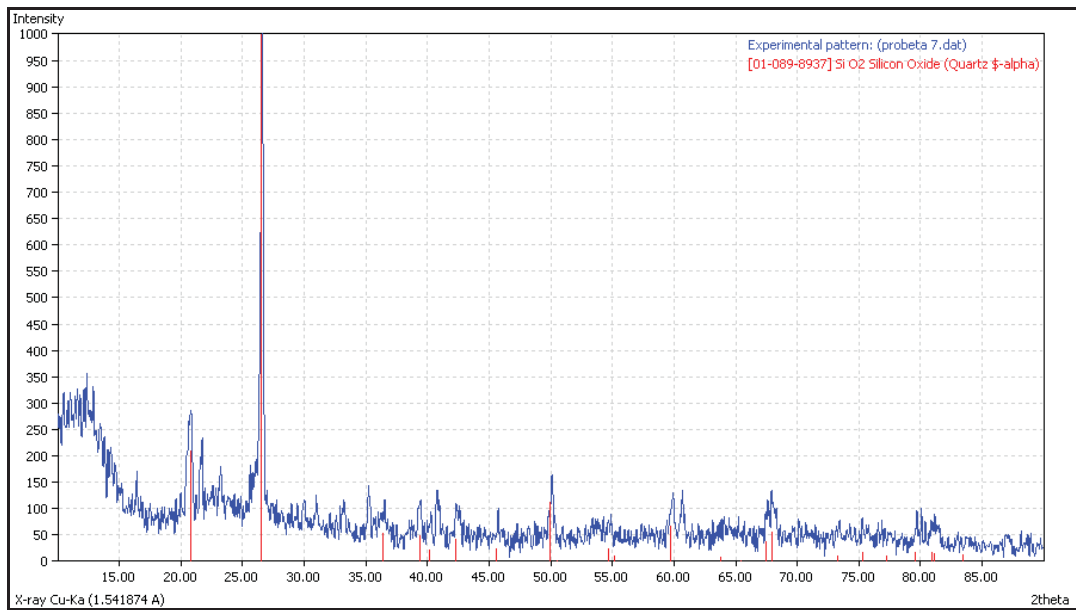
Figura 3.13 Curvas de dilatometría de las diferentes formulaciones mostrando la disminución en la temperatura de inicio de la sinterización al aumentar el porcentaje de adición de chamota.



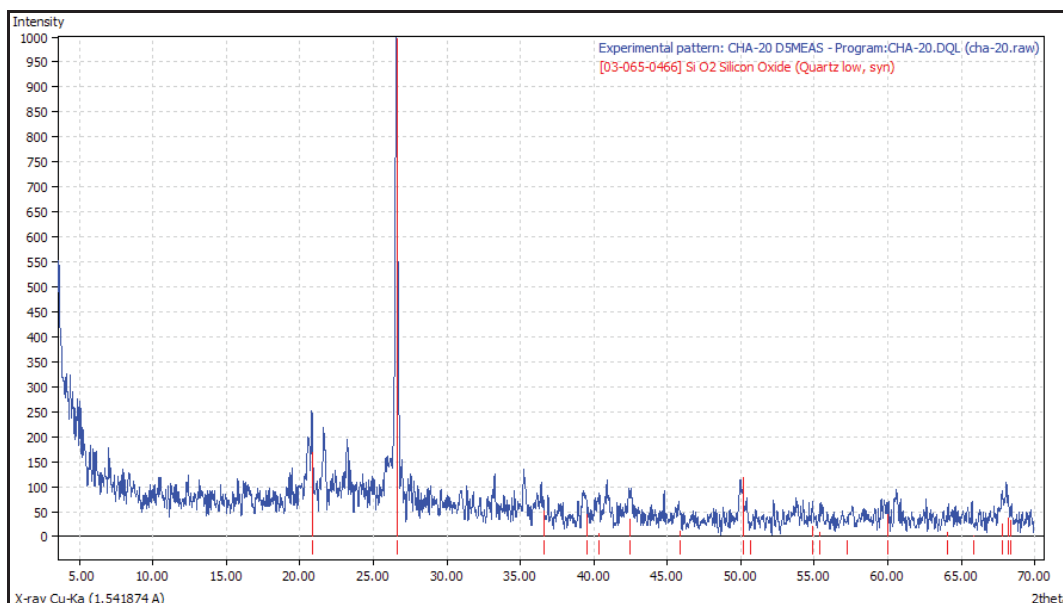
a)



b)



c)

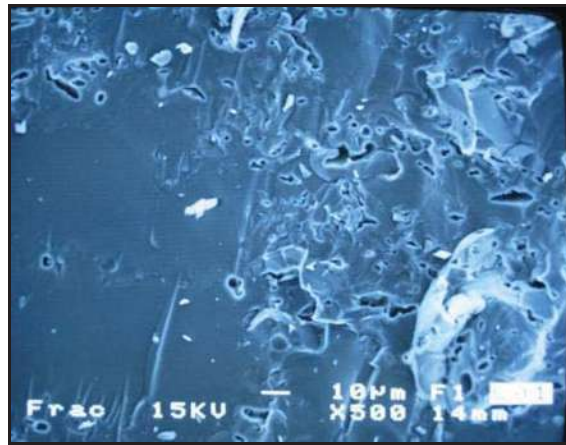


d)

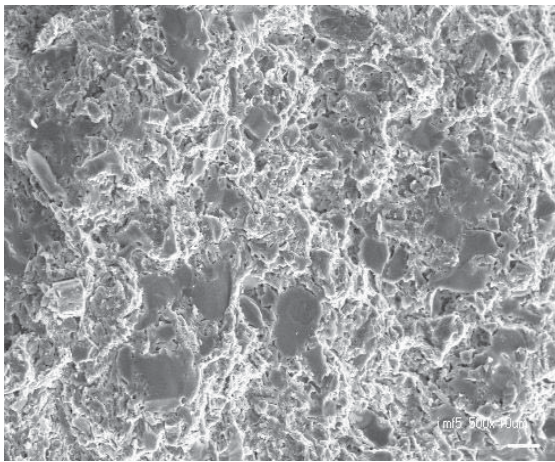
Figura 3.14 Difractogramas de las diferentes formulaciones con chamota. a) sin chamota, b) con 5% de chamota, c) con 10% de chamota y d) con 20% de chamota.

3.5.2 Microscopía electrónica de barrido

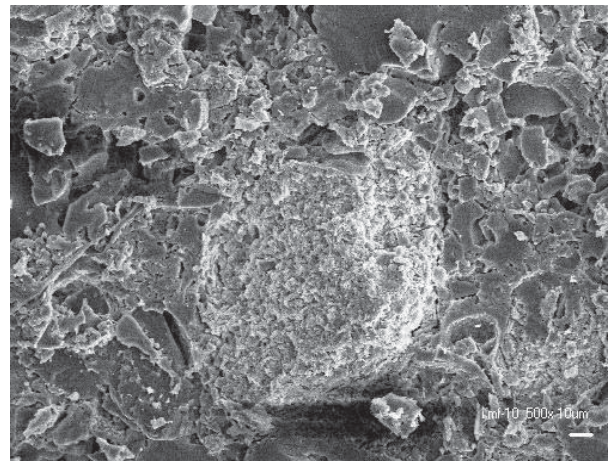
Para poder observar el efecto en la microestructura de las probetas con diferentes porcentajes de chamota, se tomaron varias microfotografías con el microscopio electrónico de barrido a 500 aumentos. En la Figura 3.15 (a-d) se muestran 5 microfotografías, las cuales fueron tomadas de superficies de muestras fracturadas correspondiendo a la adición de chamota desde 0, 5, 10, 15 y 20 %, respectivamente. En todas ellas se observa una fractura mixta, en primer lugar destaca la fractura concoidal, típica de la presencia de vidrio y tanto fractura intergranular como transgranular correspondiente a cristales. En la fractura transgranular los bordes de grano difícilmente son visualizados y se presenta cuando una fase líquida ayuda a la densificación, como es el caso. Cuando se presenta la combinación de ambas, se debe generalmente a que el líquido es muy viscoso y no se eliminan todos los defectos.⁽³⁸⁾ También se pueden observar algunos pocos poros aislados y desprendimiento de partículas o granos. Es de destacar que las superficies de fractura de las muestras con chamota son más heterogéneas que aquella sin chamota, presentando incluso mayor porosidad tanto aislada como interconectada, a excepción de la superficie con solo 5 % de adición de chamota.



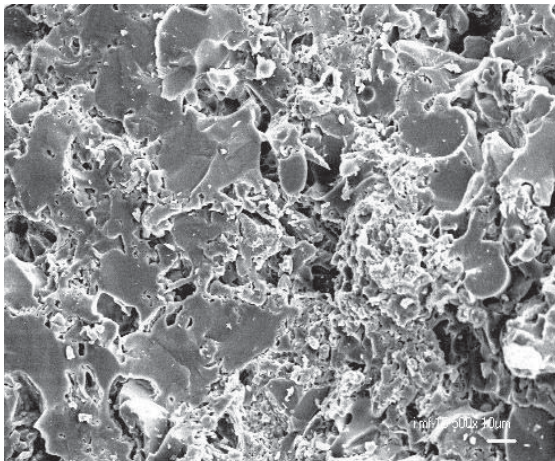
a)



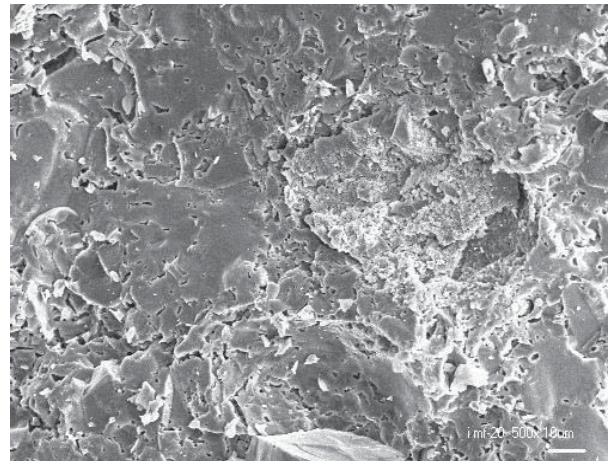
b)



c)



d)



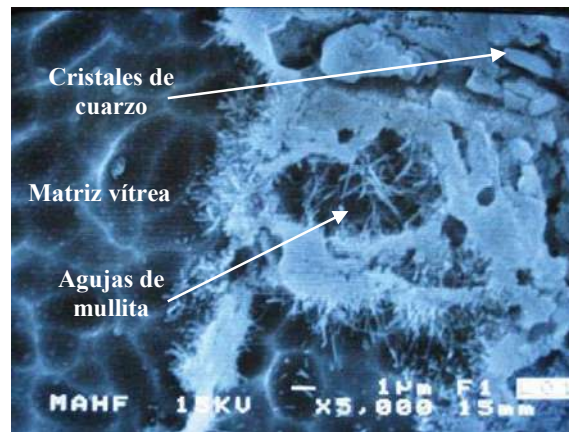
e)

Figura 3.15 Micrografías de la fractura de muestras: a) sin chamota, b) 5%, c) 10%, d) 15%, e) 20% de chamota mostrando fractura concoidal, típica de la presencia de vidrio y fractura intergranular y transgranular correspondiente a cristales.

En la Figura 3.16 (a-c) se muestran micrografías a 5000X de *a)* la chamota, y *b-c)* muestras con 5 y 20 % de chamota respectivamente. Se puede observar casi la misma microestructura en todas las micrografías: una matriz vítrea con agujas de mullita de ~ 2 μm de largo, pequeños cristales de cuarzo que no reaccionaron durante la sinterización, mullita primaria (en forma de escamas) y paquetes o aglomerados de agujas de mullita, dispersos de manera heterogénea en toda la microestructura. Las agujas de la chamota son más finas que las formadas en la muestras con chamota y en éstas últimas además es notoria la presencia de remanentes(R) de metacaolín, fundentes o chamota.

En la Figura 3.17 a) se muestra un mapeo general, para visualizar la distribución de los elementos químicos presentes en mayor proporción (Si, Al, y K) en una muestra con 15% de chamota. En ella se comprueba la distribución heterogénea de los elementos y los componentes de la pasta, así **RF** puede ser feldespato que no ha sido disuelto, las partículas de cuarzo y mullita (M) y posiblemente metacaolín (MC). La distribución de los elementos mostrados en la Figura 3.17 c-e nos indican en que fases se presenta cada elemento en mayor proporción. Cabe mencionar que también se incluyó el fluor ya que al ser las muestras atacadas con HF, éste elemento podría influir en la microestructura ⁽³⁹⁾ lo cual se quiso corroborar. Esta micrografía se seleccionó especialmente por presentar además de las fases normales, micropartículas bien facetadas.

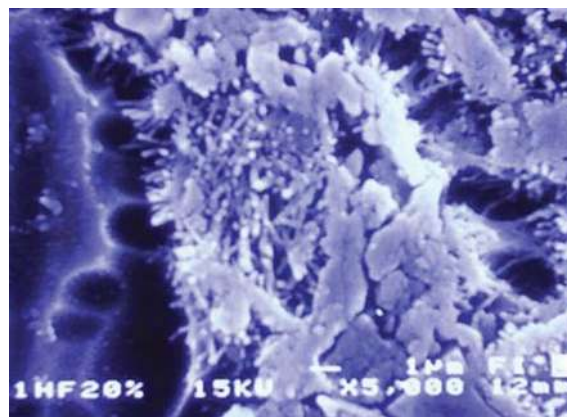
Adicionalmente al mapeo general y de cada elemento mayoritario, de éstas partículas se obtuvo su espectro (Fig 3.17-b) identificándose los elementos silicio, aluminio, potasio y fluor, de los que se infiere que podrían ser cristales de un feldespatoide denominado leucita ($(\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6])$), cuyo campo de fases primaria se encuentra en la vecindad del lado izquierdo del campo de fases primario de la mullita. No es común que minerales formados por metales alcalinos se encuentren en cuerpos cerámicos sinterizados ya que los óxidos de sodio y potasio forman líquidos a temperaturas por debajo de las cuales ocurren recombinaciones entre éstos óxidos. Al obtenerse los espectros de otras partículas se encontró que todas contenían potasio y fluor en concentraciones variables.



a)



b)



c)

Figura 3.16 Micrografías a 5000X de a)porcelana de Irapuato, b)muestra con 5% de chamota, c)muestra con 20% de chamota mostrando las fases: mullita primaria y en forma de agujas, cristales de cuarzo y de chamota y remanentes de metacaolín dispersos en una matriz vítrea.

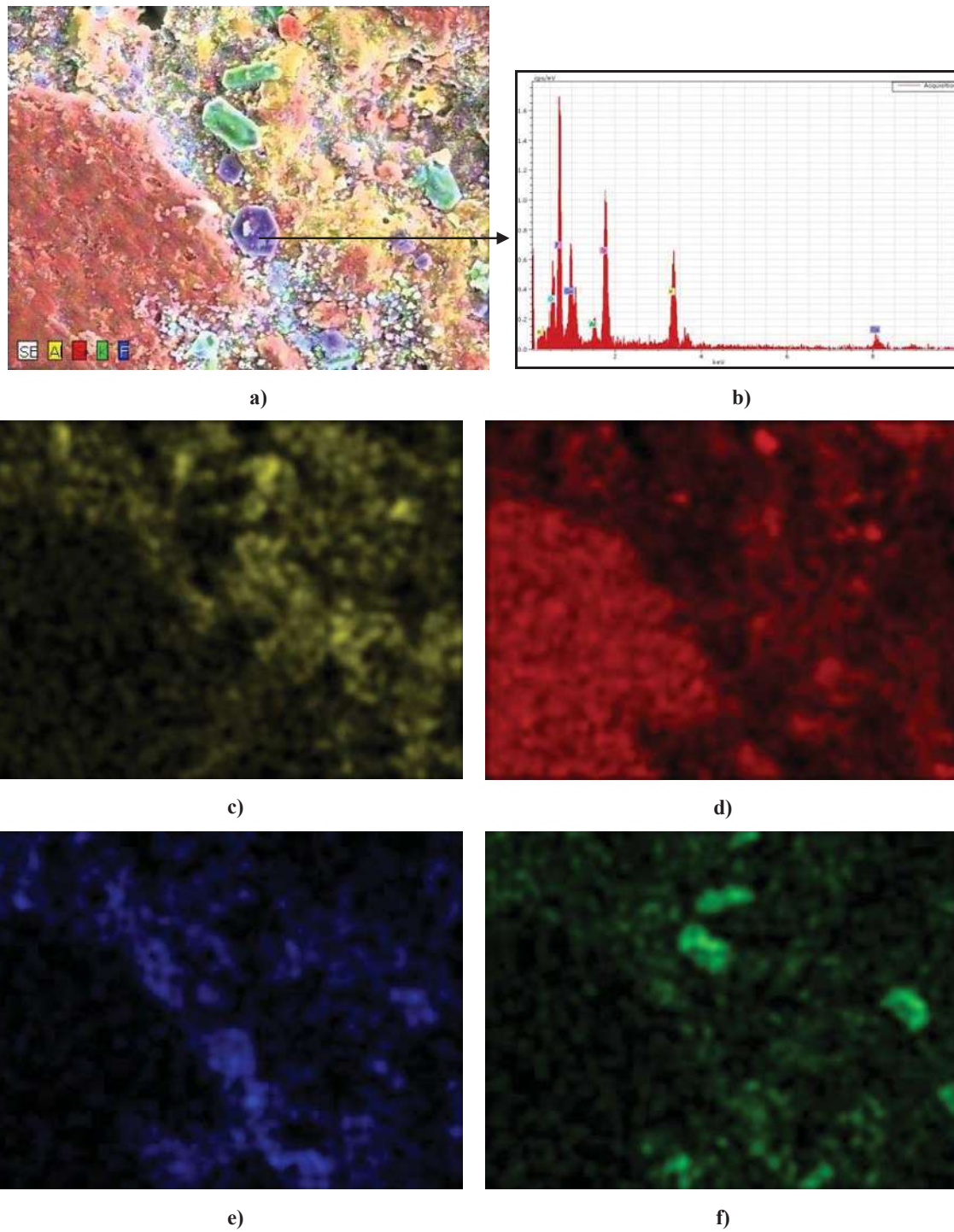


Figura 3.17 Mapeo y patrones de mapeo de una muestra con 15% de chamota, pulida y atacada con ácido fluorhídrico al 5%, a) Mapeo, b) microanálisis de un cristal, c) patrón del aluminio, d) patrón del silicio, e) patrón del fluor y f) patrón del potasio.

3.5.3 Propiedades Físicas

En la Tabla 3.3 se muestran los resultados de las mediciones de absorción de agua, densidad, porosidad y contracción tanto en verde, como después del sinterizado a 1200 °C por 90 y 150 minutos, que se hicieron a las muestras con las diferentes adiciones de chamota. En la planta de Irapuato, estas propiedades se miden continuamente y siempre se tiene que cumplir con los siguientes valores para un control de calidad de la loza sanitaria, los cuales tomaremos como referencia.

- % absorción de agua ≤ 0.5
- Contracción = 10-11.5%
- Densidad real = 2.63 gr /cc

Tabla 3.3 Resultados de las diferentes propiedades físicas en las muestras sinterizadas a 1200 °C al tiempo t-1 de 90 min. y a t-2 de 150 min.

Probeta	% Absorción de agua		Densidad real (gr/cc)		Porosidad (%)		% Contracción en verde		% Contracción lineal	
	t-1	t-2	t-1	t-2	t-1	t-2	t-1	t-2	t-1	t-2
S/CH	1.19	0.52	2.29	2.50	2.71	1.58	4.35		6.07	9.61
5%CH	1.53	0.48	2.27	2.51	2.31	1.70	4.09		5.65	9.7
10%CH	1.20	0.54	2.19	2.51	2.86	1.60	4.01		5.37	9.65
15% CH	1.46	0.46	2.29	2.51	2.42	1.74	3.21		5.20	9.4
20%CH	1.50	0.49	2.28	2.51	2.30	1.60	2.45		5.00	9.25

CH – chamota

Analizando los valores obtenidos para el % de absorción de agua y la densidad y comparándolos con los de referencia se observa que se obtuvieron valores mayores para la absorción de agua y las densidades fueron menores cuando la sinterización se llevó a cabo a 1200 °C y una permanencia de 90 minutos. Estos resultados muestran que la sinterización no se completó, lo que a su vez se ve reflejado en el porcentaje de porosidad. Al aumentar el tiempo de permanencia por 60 minutos más disminuyó el porcentaje de absorción de agua, quedando estos valores dentro de los valores especificados. Esto se atribuye a que existe una dependencia de la densificación con el tiempo y la temperatura. Como en este caso no se quiere aumentar la temperatura (que es la que se usa en la industria) se aumentó el tiempo de permanencia lo que permitió la eliminación de los poros al haber más tiempo para la difusión y el rearreglo de las partículas, etapa que se da solo si existen altos niveles de líquido. En nuestro caso existe un alto nivel de líquido (Fig 2.3) por lo que un aumento en la densidad puede ser logrado via rearreglo de las partículas⁽¹⁹⁾

Analizando los valores de contracción en verde se puede apreciar que conforme se fué adicionando la chamota disminuyó la contracción, lo que se debe a que la chamota es un material no plástico que ya no va a contraer con el secado.

Los valores del % de contracción lineal despues del sinterizado a 1200 °C por noventa minutos, fueron disminuyendo conforme se fue adicionando la chamota, aunque sería de esperar el efecto contrario debido a que la presencia de la fase vítrea también aumentaría y sería un efecto positivo para la sinterización. Sin embargo, como el líquido es más viscoso, hizo falta tiempo para eliminar mayor cantidad de poros; en donde el aumento de la viscosidad se debe a que los componentes de la chamota son un líquido rico en sílica y la mullita que es muy refractaria. Resultados similares en porcelanas duras han sido reportados solo que la sinterización se llevó a mayores temperaturas ⁽⁶⁾.

Cuando se aumentó el tiempo de permanencia por una hora más, aumentaron los valores de la contracción si se comparan con los valores obtenidos de las muestras sinterizadas a hora y media., ya que hubo más tiempo para la eliminación de los poros, y por lo tanto también disminuyeron los valores de la porosidad y los porcentajes de absorción de agua y aumentaron los valores de la densidad. La muestra sin chamota presentó valores de % de contracción, de porosidad y de % de absorción de agua casi similares a las muestras con chamota. El resultado más importante de todos es el hecho de que al adicionar la chamota disminuyó de manera general el % de contracción. Esto es muy útil sobre todo en la

manufactura de piezas grandes y complejas, como las de la loza sanitaria que incluyen secciones de diferente grosor y que durante el quemado, éstas secciones si se contraen demasiado producen grietas.

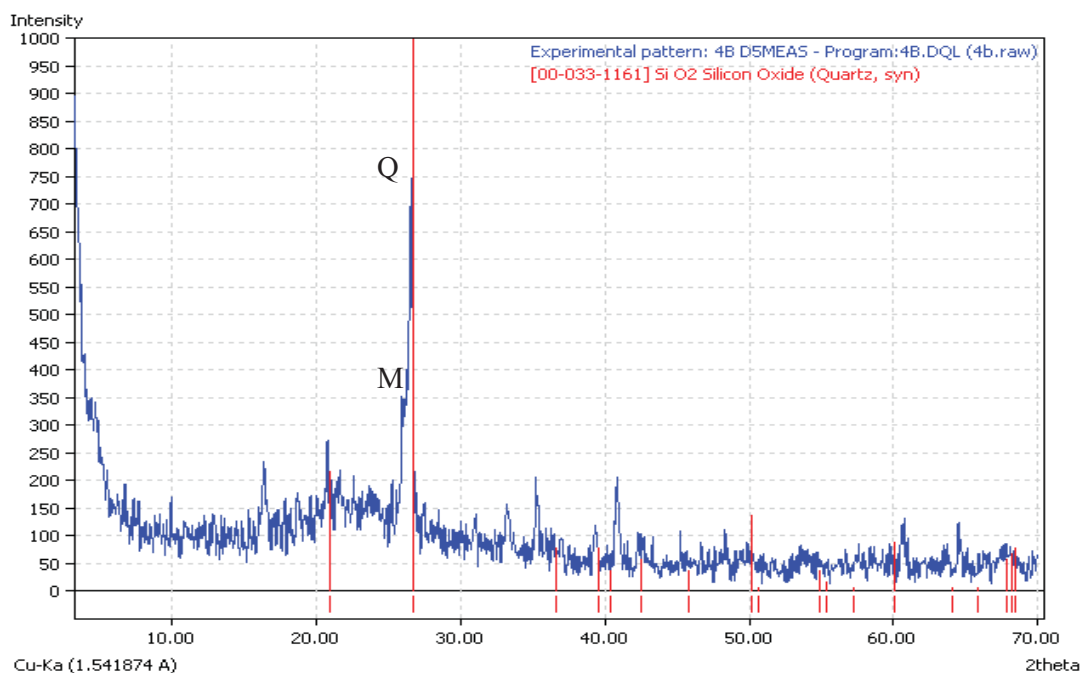


Figura 3.18. Difractograma de la formulacion con chamota de chamota sinterizada a 1200 ° C con 150 minutos de permanencia.

3.5.4 Propiedades mecánicas

Los valores obtenidos para la dureza y el módulo de Young para las diferentes muestras, se muestran en la Tabla 3.2. Se observa que los valores del módulo de Young y de dureza para la formulación sin chamota, son los más bajos. Cuando sustituimos la materia prima por 5% de chamota, estos valores son los más altos. Sin embargo para el 10, 15 y 20% de chamota, los valores disminuyen siendo siempre mayores a los de la probeta sin chamota.

Tabla 3.4 Resultados de las propiedades mecánicas las diferentes formulaciones.

PROBETA	DUREZA (HR)	MODULO DE YOUNG (GPa)
Sin chamota	81	69
5%	90	85
10%	83	77
15%	87	81
20%	87	81

Tabla 3.5 Resumen de los resultados de las propiedades tanto físicas como mecánicas de todas las formulaciones.

Probeta	Dilatometría (° C)	% Abs agua		Porosidad (%)		Contracción (%)		Dureza (HR)	Modulo de young (GPa)
		t1	t2	t1	t2	t1	t2		
Chamota	-	≤ 0.5		-		10-11.5		-	-
S/CH	940	1.19	0.52	2.71	1.58	6.07	9.61	81	69.4
5% CH	936	1.53	0.48	2.31	1.70	5.65	9.7	89.98	84.55
10% CH	932	1.2	0.54	2.86	1.60	5.37	9.65	83.3	77
15% CH	920	1.46	0.46	2.42	1.74	5.20	9.4	86.5	81
20% CH	912	1.18	0.49	2.30	1.60	5.00	9.25	87	81

CH- chamota

El principal requisito para la sinterización de la loza sanitaria es la formación de un líquido. En el caso del presente trabajo si se considera el diagrama ternario de la figura 2.3 el primer líquido se forma a aproximadamente 1000 °C en condiciones de equilibrio. Sin embargo, como no se trabaja en condiciones de equilibrio este valor solo representaría un valor aproximado. En la tabla anterior se muestran los valores de temperatura para la formación del primer líquido para las diferentes composiciones, obtenidos de los estudios de dilatometría. La muestra sin chamota presentó un valor máximo y conforme se fue adicionando la chamota fue disminuyendo la temperatura de formación de líquido, lo que nos indica que la adición de la chamota propicia la formación de líquido, lo que no es de extrañar ya que la chamota contiene vidrio que seguramente se fundió antes que los demás componentes de las pastas. Cuando el quemado de las muestras se llevó a cabo a 1200 °C

durante hora y media, se esperaría que se hubiera dado una buena sinterización ya que esta temperatura es superior a la de inicio de formación del líquido por lo que se esperaría una disminución de la viscosidad del líquido y aumento de la cantidad de líquido lo que propiciaría la sinterización, sin embargo esto no paso así, sino hasta que se incrementó el tiempo de permanencia, con lo cual se dio tiempo para la eliminación de poros. Aunque en este caso no hubo un cambio en la composición de las pastas con la adición de chamota la naturaleza de sus componentes (vidrio mullita y cuarzo) si es muy diferente. El vidrio propicia la formación del líquido y la mullita y el cuarzo aumentarían la viscosidad del mismo, lo que retarda la sinterización de ahí que las propiedades mejoren con el aumento del tiempo de permanencia.

Capítulo 4. Conclusiones

Del estudio del efecto de la adición de chamota en las propiedades físicas y mecánicas de la loza sanitaria formada mediante la colada de barbotinas, se derivan las siguientes conclusiones:

1. Es posible la fabricación de loza sanitaria adicionando hasta un 20% de chamota, cumpliendo la especificación de porciento de absorción de agua y quemadas a la misma temperatura que aplica la industria (PROCEMEX), mediante la colada de barbotinas.
2. Las piezas coladas conteniendo chamota, presentan menores porcentajes de contracción, reduciendo la posibilidad de defectos en las piezas durante el secado y quemado y por lo tanto disminuyendo los desechos cerámicos.
3. Se obtuvieron valores del módulo de Young de alrededor de 80 GPa para pastas con adición de chamota, mientras que las pastas sin chamota tienen un módulo de Young de 69GPa.
4. La dureza de las lozas sanitarias fabricadas con porcentajes de chamota, incrementaron ligeramente su dureza con respecto a las piezas que no contienen chamota.
5. La adición de chamota a las suspensiones aumentó su viscosidad, sin embargo, con la adición de una pequeña cantidad de defloculante, se pudo recuperar el comportamiento newtoniano de la pasta necesario para una buena colada.
6. La chamota tuvo que ser molida en molino de bolas por 8 horas para presentar un diámetro promedio (d_{80}) equivalente al de los materiales no plásticos utilizados para la formulación de las mezclas utilizadas por la Industria de la Loza Sanitaria.
7. La adición de chamota no afectó la microestructura de las muestra de loza sanitaria ya que se obtuvo una mezcla de una fase vitrea con fases cristalinas, agujas de mullita y cuarzo. Las muestra sinterizadas a 1200° C incluso presentaron mayor cantidad de agujas de mullita, lo que favoreció a las propiedades mecánicas de la loza.

Bibliografía

1. A. Tucci, L. Esposito, E. Rastelli, **Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix**, Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004) 83-92.
2. J.M.F. Ferreira, P.M.C. Torres, M.S. Silva, **Recycling of granite sludges in brick-type and floor tile-type ceramic formulations**, Euroceram News No. 14, 1-10.
3. V.Mikhalev, V Serov, A. Vlasov, **Effect of the physical properties of slip on the molding of commercial grade sanitary ware**, Glass and Ceramics, Vol 64 (2007) 21-22.
4. E.S. Butyleva, V.D. Shirinskikh, S.I. Romanov, **Porcelain bodies in the manufacture of building ceramics**, Institute of Building Ceramics, 1969.
5. Kausik Dana, Sukhen Das, Kumar Das, **Effect substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin-quartz-feldspar system**, Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004) 3169-3175.
6. A. Karamanov, E. Karamanova, A. Ferrari, F. Ferrante, M. Pelino, **The effect of fired scrap addition on the sintering behavior of hard porcelain**, Ceramics International, (2005) 1-5.
7. E.I. Suzdal'tsev, M. M. Tsvetkova, **An environment-friendly technology for ceramic materials**, J. Euro. Ceram. Soc., 2004
8. G. Stathis, A. Ekonomakov, C.J. Stournaras, **Effect of Firing Conditions, Filler Grain size, and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain**, J. Euro. Ceram. Soc. 24 (2004) 2357-2366.
9. W.D.Kingery, H.K.Browen, D.R.Uhlman, **Introduction to ceramics**, John Wiley and Sons, New York, 1976.
10. W. Ryan, **Properties of Ceramic Raw Materials**, Pergamon Press, 1978
11. Roman Pampuch, **Ceramic materials, an introduction to their properties**, Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.
12. Allen Dinsdale, **Proterry Science, materials processes and products**, John Wiley and Sons, 1986.
13. Sandra Bribiesca Vásquez, Ileri Bastida Bribiesca, **Reología del Caolín de los Azufres, Michoacán**, InfoCeram (15), Sociedad Mexicana de Cerámica A.C., Monterrey NL, (2004) 17-21.

14. Emilia García Romero, Mercedes Suárez Barrios, **Las arcillas propiedades y usos**, Universidad Complutense, Madrid, 8-21.
15. David W. Richerson, **Modern Ceramic Engineering**, Marcel Dekker, 1992
16. F. Moore, **Rheology of Ceramic Systems**, McLaren and Sons, London, 1965
17. F.H. Norton, **Elements of Ceramics**, Addison-Wesley, 1974.
18. **Ceramic Products Manufacturing**, Notas universitarias.
19. Randall M. German, **Sintering Theory and Practice**, John Wiley and Sons, New York, 1996.
20. I.A. Aksay, D.M. Dabs, **Mullite for structural, electronic, and optical applications**, Journal of the American Ceramic Society, 1991.
21. Kausik Dana, Kumar Das, **Partial Substitution of feldspar by B.F. slag in triaxial porcelain: phase and microstructural evolution**, Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004) 3833-3839.
22. S. Bribiesca Vazquez, **Cristalografía de Suelos**, Sociedad Mexicana de Cristalografía A.C. 2004.
23. George Y. Onoda, Larry L. Hench, **Ceramic Processing before Firing**, John Wiley and Sons, New York, 1978.
24. Maria Teresita Santoyo Arreguín, **Física del estado sólido**, Ingeniería en Materiales, Instituto Tecnológico de Morelia, 2006.
25. J. Zárate Medina, S. Bribiesca Vázquez, M.E. Contreras García, **Dilatometría en el procesamiento de los materiales cerámicos y compuestos**, VII Jornadas Nacionales de Ingeniería en Materiales, Tecnológico de Morelia, 2005.
26. **Standar Test Method for Dinamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramic by Impulse Excitation of Vibration**, The American Society for Testing Materials (1999).
27. Hyungsun Kim, Taekyu Kim, **Measurement of hardness on tradicional ceramics**, Journal of the European Ceramic Society, 2002
28. **Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whitewares Products**, The American Society for Testing Materials (1999).
29. I.E. Sproat, C. Treischel, **An all American sanitary-ware body**, American Ceramic Society, 24 (1940) 311-317.
30. William M. Carty, **Science of whitewares**, The American Ceramic Society

31. V.Mikhalev, A. Vlasov, **Properties of clays for manufacturing sanitary ware**, Glass and Ceramics, Vol 64 (2007), 78-81.
32. V.Mikhalev, V Serov, A, Vlasov, **Kaolins for production of sanitary ceramics**, Glass and Ceramics, Vol 64 (2007) 293-297.
33. S. C. Vieira, A.S Ramos, M.T. Vieira, **Mullitization kinetics from sílica and alumina-rich wastes**, Ceramics International, (2005) 2-6.
34. C. Leonelli, F. Bondioli, P. Veronesi, **Enhancing the mecanical properties of porcelain stoneware tiles : a microestructural approach**, Journal of European Ceramic Society, 21 (2001) 785-793.
35. A.P Luz, S. Ribeiro, **Use of glass waste as a raw material in porcelain stoneware tile mixture**, Ceramics International, (2006) 1-5.
36. S. Braganca, C. Bergmann, **Traditional and glass powder porcelain: technical and microstructural analisis**, Journal of the European Cermic Society, 24 (2004) 2383-2388.
37. S. Kumar, K.Singh, P. Ramachandrarao, **Effects of fly ash additions on the mechanical and other properties of porcelainised stoneware tiles**, Journal of Material Science, 36 (2001) 5917-5922.
38. R.E. Chinn, **Ceramography, Preparation and analisis of ceramic microstructures**, The American Ceramic Society, 2002.
39. S. Bribiesca Vásquez, R. Quintana Puchol, J. Reyes Gasga, **Structural and chemical analisis of micro-sized particles found in aluminous electrical porcelains**, Microscopy and Microanalysis, Microscopy Society of America, 5(1999) 247-253.