

**“FABRICACION DE PORCELANAS ELECTRICAS CON
MATERIA PRIMA ENCONTRADA EN MINAS DE ARCILLAS
UBICADAS EN ZONA RURAL DEL MUNICIPIO DE POPAYAN”**



HEVERT ORLANDO DORADO ESPINOSA

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
INGENIERO FISICO**

**DIRECTOR: DR. JORGE RODRIGUEZ PAEZ
Grupo CYTEMAC-Departamento de física
Universidad del Cauca
CO –DIRECTOR: Dr. Evelio Diosa
Grupo Transiciones De Fase-Departamento de física
Universidad del Valle**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2011**

**“FABRICACION DE PORCELANAS ELECTRICAS CON
MATERIA PRIMA ENCONTRADA EN MINAS DE ARCILLAS
UBICADAS EN ZONA RURAL DEL MUNICIPIO DE POPAYAN”**



HEVERT ORLANDO DORADO ESPINOSA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2011**

NOTA DE ACEPTACIÓN

DIRECTOR _____

Dr. JORGE ENRIQUE RODRIGUEZ PAEZ

Jurado _____

Dra. CLAUDIA FERNANADA VILLAQUIRAN

Jurado _____

Ing. CAROL JULIETH AGUILAR PAZ

Fecha de sustentación: Popayán, 20 de Junio de 2011

A mis padres que fueron la luz que iluminó este camino, a mi hermano y hermana que me brindaron su apoyo incondicional, a mi novia Daniela Girón que siempre ha sido mi fuente de inspiración en momentos difíciles, a mis amigos que me apoyaron cuando me vieron flaquear, a la persona que supo guiarme con sabiduría y prudencia Dr. Jorge Enrique Rodríguez. Y la mayor gratitud al gran ESPIRITU que por diferentes caminos siempre ha reconfortado mi corazón.

AGRADECIMIENTOS

Dr. Jorge Rodríguez Páez a quien le agradezco su dedicación, apoyo y la confianza que deposito en mí.

A la Universidad del Cauca por permitirme hacer uso de sus recursos humanos, tecnológicos y administrativos que permitieron la culminación de este trabajo de grado.

Al grupo de investigación CYTEMAC, por permitir el espacio y los equipos de laboratorio necesarios para la ejecución de este trabajo.

Laboratorio de suelos de la facultad de Ingeniería Civil y a todos sus integrantes quienes asesoraron y permitieron la realización de los ensayos de caracterización física de las materias primas.

Integrantes del laboratorio de transiciones de fase de la Universidad del Valle Dr. Evelio Diosa, Profesor Rubén Vargas y David Barbosa, gracias a ellos las medidas de espectroscopia de impedancia compleja fueron satisfactorias.

A los ingenieros Paola Cajas y Rodrigo Muños, gracias a su colaboración se pudo utilizar los equipos de difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEB) de la universidad UNB de Brasilia.

Ing. Carol Aguilar Paz quien me entrego el conocimiento base para desarrollar este trabajo de investigación.

A la doctora Claudia Villaquiran, quien tuvo la disponibilidad de tiempo para revisar mi documento.

A mis amigos Paola Cajas, Oswaldo Vázquez, Yesid Hoyos, Andres Mamian, Jonnathan Valencia, por su apoyo y su amistad sincera en los momentos difíciles.

TABLA DE CONTENIDO

CAPITULO 1: ASPECTOS GENERALES DEL PROYECTO

1.1.	INTRODUCCIÓN	17
1.2.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	18
1.3.	JUSTIFICACIÓN	20
1.4.	OBJETIVOS	22
1.4.1	Objetivo general	22
1.4.2	Objetivos específicos	22

CAPITULO 2: MATERIAS PRIMAS: MINERALES ARCILLOSOS Y CAOLIN

2.1.	INTRODUCCIÓN	23
2.2.	ALUMINOSILICATOS	24
2.3.	MINERALES ARCILLOS	26
2.4.	DENOMINACION DE LAS ARCILLAS Y SUS USOS	28
2.5.	COMPORTAMIENTO DE LA ARCILLA EN EL AGUA	29
2.6.	CAOLINES Y ARCILLAS CAOLINITICAS	31
2.7.	FELDESPATOS	33
2.8.	CUARZO	34
2.9.	RECOLECCION DE MATERIAS PRIMAS	35
	BIBLIOGRAFIA	40

CAPITULO 3: CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

3.1.	INTRODUCCIÓN	41
3.2.	CARACTERIZACION FISICA	42
3.2.1	Plasticidad	43
3.2.2	Limites de Atterberg	44
3.2.3	Granulometría	51

3.2.4	Peso específico	53
3.2.5	Contracción	56
3.3.	CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DE LAS ARCILLAS	58
3.3.1	Espectroscopia infrarroja	60
3.3.2	Difracción de rayos X (DRX)	65
3.3.3	Fluorescencia de rayos X (FRX)	67
3.3.4	Análisis mineralógicos de la muestra utilizando la información de los FRX y los DRX	69
3.4.	CONCLUSIONES PARCIALES	71
	BIBLIOGRAFÍA	72

CAPITULO 4: CONFORMADO DE LAS PIEZAS CERAMICAS

4.1.	INTRODUCCIÓN	73
4.2.	SELECCIÓN DE LAS MEZCLAS	75
4.2.1	Consideraciones físicas	75
4.2.2	Consideraciones químicas	76
4.3.	METODO DE PRENSADO	80
4.4.	METODO DE COLADO	82
4.4.1	Secado de las piezas	89
4.5	SINTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS	90
4.5.1	Información de interés sobre el proceso de sinterización de las piezas cerámicas.	94
4.6.	CONCLUSIONES PARCIALES	100
	BIBLIOGRAFÍA	102

CAPITULO 5: PORCELANA ELECTRICA

5.1.	INTRODUCCIÓN	103
5.2.	NATURALEZA DE LA PORCELANA ELECTRICA	104
5.3.	CERAMICA AISLANTE	107

5.3.1	Constante dieléctrica y pérdida de energía de un dieléctrico	111
5.4.	CARACTERIZACION ELECTRICA DE LAS PORCELANAS CONFORMADAS	114
5.4.1	Espectroscopia de Impedancia compleja	114
5.4.2	Caracterización eléctrica de las muestras obtenidas en este trabajo utilizando impedancia compleja	121
5.5.	CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL	128
5.5.1	Microscopia electrónica de barrido (MEB)	128
5.5.2	Caracterización microestructural de las piezas cerámicas obtenidas durante este trabajo utilizando microscopia electrónica de barrido (MEB).	130
5.5	CONCLUSIONES	141
	BIBLIOGRAFIA	143

INDICE DE TABLAS

Tabla		Página
Tabla 2.1.	Clasificación de los minerales arcillosos más comunes	27
Tabla 2.2	Rótulos de los minerales arcillosos a analizar	38
Tabla 2.3	Rótulos de los minerales seleccionados para conformado de piezas	39
Tabla 3.1.	Limites de Atterberg obtenidos para las muestras analizadas en este trabajo (se utiliza la norma ASTM D423)	50
Tabla 3.2.	Análisis granulométrico para Arcillas de Ermicali (Pueblillo)	52
Tabla 3.3.	Análisis granulométrico para el caolín (Bolívar) y la arcilla gris (Mercaderes)	52
Tabla 3.4.	Peso específico de las muestras de interés de este trabajo	54
Tabla 3.5.	Clasificación de suelos por análisis de Peso específico	55
Tabla 3.6.	Cambio volumétrico de las muestras	56
Tabla 3.7.	Composición química de algunas arcillas industriales	59
Tabla 3.8.	Asignación de Bandas en Espectros de Infrarrojo	64
Tabla 3.9.	Principales fases cristalinas presentes en las muestras analizadas	66
Tabla 3.10.	Análisis Químico de los minerales estudiados	68
Tabla 3.11.	Relación de silicio y alúmina de acuerdo con el porcentaje de composición química	69

Tabla 3.12.	Componentes mineralógicos de las muestras Osc_2, Osc_4 y Cao	70
Tabla 4.1.	Limites de Atterberg correspondientes a las muestras seleccionadas para conformar las piezas cerámicas	75
Tabla 4.2.	Bandas representativas de la caolinita en las muestras seleccionadas para conformar las porcelanas eléctricas	77
Tabla 4.3.	Porcentajes de mezclas utilizadas para la conformación de piezas a utilizar en la obtención de las porcelanas eléctricas	79
Tabla 4.4.	Información general del método de prensado	80
Tabla 4.5.	Aspectos generales del método de colado considerando la etapa del moldeo de la pieza	83
Tabla 4.6.	Peso específico de las muestras para este trabajo	84
Tabla 4.7.	Procesos fisicoquímicos que pueden ocurrir a las diferentes temperaturas de tratamiento	92
Tabla 5.1.	Algunas características relevantes de porcelanas eléctricas conformadas utilizando dos métodos para ello	105
Tabla 5.2.	Propiedades dieléctricas de algunos cerámicos aislantes	108
Tabla 5.3.	Propiedades termomecánicas de algunos aislantes cerámicos	110

INDICE DE FIGURAS

FIGURA		Página
FIGURA 2.1.	Representación esquemática de la estructura bidimensional de los silicatos laminares.	26
FIGURA 2.2.	Disposición de las moléculas de agua sobre la superficie de un paquete elemental de caolinita.	30
FIGURA 2.3.	Estructura ideal de una lámina de caolinita.	32
FIGURA 2.4.	Arreglos cristalinos del cuarzo.	35
FIGURA 2.5.	Depósitos de arcillas, caolines y feldespatos ubicados en la vereda Pueblillo.	36
FIGURA 2.6.	Deposito de caolín ubicado en Bolívar-Cauca.	37
FIGURA 2.7.	Deposito de arcilla “gris” en Mercaderes-Cauca.	37
FIGURA 3.1.	Moldeo de la arcilla para determinar el límite plástico :(a) formación de los cilindros y (b) cilindro que indica que ha alcanzado el punto crítico.	45
FIGURA 3.2.	Equipo para determinar el límite líquido: (a) cuchara Casagrande, (b) posición del acanalador para abrir el surco y (c) rotación de la manivela para ejercer un esfuerzo de cizalla sobre la muestra.	47
FIGURA 3.3.	Especies Mineralógicas Según los Límites de Atterberg.	49
FIGURA 3.4.	Ubicación de las muestras de interés (tabla 2.2) dentro de la carta de plasticidad. Las muestras de color rojo fueron las que se tomaron en las minas de la ladrillera Ermicali, la muestra azul se recolecto en las minas de Mercaderes-Cauca y la de color verde corresponde al caolín de Bolívar-Cauca.	51
FIGURA 3.5.	Contracción (Cambio volumétrico) de las arcillas y el caolín.	57

FIGURA 3.6.	Imágenes de las muestras después de ser sometidas a 120°C durante 24 horas, (a) muestra Osc_4, (b) muestra caolín.	58
FIGURA 3.7.	Diferentes tipos de vibraciones Moleculares.	61
FIGURA 3.8.	Espectros IR correspondientes a las muestras (a) Osc_1, Osc_2, Osc_3, Osc_4 y Osc_5 y (b) Cao y Lad.	63
FIGURA 3.9.	Difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras denominadas: (a) Cao, (b) Lad, (c) Osc_2 y (d) Osc_4.	66
FIGURA 3.10.	Ubicación de las muestras seleccionadas en el diagrama triaxial.	70
FIGURA 4.1.	Contracción (Cambio volumétrico) de las muestras seleccionadas para conformar las porcelanas eléctricas.	76
FIGURA 4.2.	Espectros IR características de las tres muestras seleccionadas para obtener las mezclas a utilizar en la fabricación de las porcelanas eléctricas.	77
FIGURA 4.3.	Ubicación de las muestras seleccionadas en el diagrama triaxial y ubicación de la región para aplicación eléctrica.	78
FIGURA 4.4.	Ubicación de las muestras M_1 y M_2 dosificadas considerando que su composición mineralógica se encuentra dentro de la región de la aplicación eléctrica en el diagrama triaxial de fases.	79
FIGURA 4.5.	(a) Prensa utilizada para la conformación de las pastillas de arcilla, y (b) dimensiones de las pastillas de arcilla obtenidas.	81
FIGURA 4.6.	Curva de viscosidad obtenida para 300 ml de barbotina, conformada con una mezcla de 80% material arcilloso de Bolívar (Cao), 10% de la muestra Osc_2 y 10% de Osc_4, arcillas de Pueblillo.	85
FIGURA 4.7	Curva de viscosidad obtenida para 200ml de una barbotina, conformada con una mezcla de 80% material arcilloso de Bolívar (Cao) y 20 % de una arcilla caolinítica de Pueblillo (Osc_2).	86

FIGURA 4.8.	(a) Forma del molde de yeso utilizado para conformar piezas en verde rectangulares después de desmoldar la barbotina, (b), piezas que son tajadas para obtener paralelepípedos con las dimensiones indicadas (c).	87
FIGURA 4.9.	Mecanismo de solidificación y desmolde de la pieza cerámica: (a) formación de pared en la barbotina vaciada en el molde, (b) solidificación total, y (c) desmolde de la pieza.	88
FIGURA 4.10.	Variación del peso de las piezas conformadas con el tiempo de secado para cuatro piezas obtenidas por el método de colado.	89
FIGURA 4.11.	Programa de calentamiento utilizado para sinterizar las piezas cerámicas conformadas por colado o prensado, utilizando las mezclas de interés, T representa la temperatura de sinterización y se varió entre 900 1450°C.	91
FIGURA 4.12.	Variación de altura normalizada en función de la Temperatura para las diferentes muestras de interés.	95
FIGURA 4.13.	(a)Densidad normalizada y (b) densidad de la muestra al finalizar el proceso de sinterización, en función de la temperatura de sinterización para las muestras obtenidas de las mezclas, M_1 y M_2, utilizando dos métodos de conformación, prensado y colado.	95
FIGURA 4.14.	Curvas de (a) Absorción de agua y (b) peso normalizado en función de la temperatura, para las muestras conformadas por los métodos, prensado y colado, utilizando las mezclas de interés, M_1 y M_2.	96
FIGURA 4.15.	Deformaciones de las piezas sinterizadas a 1450 °C.	97
FIGURA 4.16.	Curvas que permitieron determinar la temperatura de gresificación para las piezas conformadas por prensado (a) y por colado (b), utilizando la mezcla M_1.	98
FIGURA 4.17.	Curvas que se utilizaron para determinar el punto de gresificación de piezas fabricadas con la mezcla M_2 utilizando como métodos de conformado, prensado (a) y colado (b).	99

FIGURA 5.1.	Esquema de la porcelana eléctrica vs la porcelana porosa.	106
FIGURA 5.2.	Diagramas equivalentes del circuito: (a) Celda capacitiva; (b) pérdida de carga y corriente y (c) componentes “vectoriales” de la corriente.	112
FIGURA 5.3.	Esquema de una celda capacitiva simple y su circuito equivalente.	115
FIGURA 5.4.	Representación en un plano complejo de la impedancia considerando el circuito de la figura 5.3, con $R = 100 \text{ k}\Omega$ y $C = 10 \text{ pf}$.	116
FIGURA 5.5.	Esquema de la doble capa eléctrica que se forma, cuando hay bloqueo en los electrodos, y el circuito equivalente que representa este fenómeno.	117
FIGURA 5.6.	Esquema en el plano complejo que representaría la información requerida en el circuito equivalente de la figura 5.6, con $R = 100 \text{ k}\Omega$, $C = 10 \text{ pf}$ y $C_e = 400 \text{ nf}$. La línea vertical ubicada a bajas frecuencias representa el bloqueo de los electrodos, $\omega_{1Z''}$ y $\omega_{2Z''}$ son los valores de frecuencia donde se alcanza un máximo y un mínimo valor de impedancia.	118
FIGURA 5.7.	Circuito equivalente que incluye la resistencia en la interfase, R_e , entre el electrodo y el electrolito. El esquema Z total es mostrada al lado derecho del circuito, tal que $R = 100 \text{ k}\Omega$, $C = 10 \text{ pf}$, $C_e = 400 \text{ nf}$ y $R_e = 500 \text{ k}\Omega$.	119
FIGURA 5.8.	Esquema del equipo de impedancia compleja, de la Universidad del Valle, utilizado para caracterizar eléctricamente las muestras sinterizadas en este trabajo.	122
FIGURA 5.9.	Esquema del horno utilizado como portamuestra para realizar la caracterización eléctrica de las muestras sinterizadas de las mezclas M_1 y M_2 .	123
FIGURA 5.10.	Resultados de la caracterización eléctrica, utilizando espectroscopia de impedancia compleja, de muestras obtenidas por el método de colado tanto de la mezcla M_1 (a) como de la mezcla M_2 (b).	124

FIGURA 5.11.	Resultados de espectroscopia de impedancia compleja correspondiente a muestras sinterizadas conformadas por el método de prensado uniaxial de las mezclas M_1 (a) y M_2 (b).	125
FIGURA 5.12.	Comparación del comportamiento eléctrico de las muestras sinterizadas de las mezclas M_1 y M_2 utilizando los dos métodos de conformado, tomando datos obtenidos de los ensayos realizados a 170°C.	126
FIGURA 5.13.	Datos del factor de disipación, $\tan \delta$, correspondientes a las piezas cerámicas sinterizadas de las mezclas M_1 y M_2 conformadas por colado, (a) y (b), y prensado uniaxial, (c) y (d), respectivamente.	127
FIGURA 5.14.	Fotografías de la microestructura que representa la superficie de fractura de la pieza conformada por colado de la mezcla M_1, sinterizada a 1250°C durante 2 horas, a diferentes magnificaciones: (a) x1800; (b) x400; (c) x8000 y (d) x23000.	131
FIGURA 5.15.	Fotografías que muestran el mapeo de los principales elementos que constituyen una zona de la superficie fracturada, de la pieza conformada por colado de la mezcla M_1 y sinterizada a 1250°C (a). Los elementos más representativos que se consideraron de la pieza son: (b) oxígeno, (c) aluminio, (d) potasio, (e) sodio y (f) hierro. Información sobre el contenido de los elementos en la sección mapeada se indican en (g).	132
FIGURA 5.16.	Fotografía de la microestructura que presenta la superficie de fractura de la pieza conformada por prensado de la mezcla M_1, sinterizada a 1250°C, a diferentes magnificaciones: (a) x1000; (b) x3300; (c) x 9000 y (d) x45000.	133
FIGURA 5.17.	Mapeo de los elementos de una sección de la superficie fracturada de la pieza conformada por prensado, de la mezcla M_1 (a), (b) oxígeno, (c) aluminio, (d) silicio, (e) potasio, (f) hierro y (g) sodio. En la figura (h) se indica la concentración de los elementos en la sección mapeada.	135
FIGURA 5.18.	Fotografías de la microestructura que presenta la superficie de fractura de la pieza conformada por colado de la mezcla M_2, sinterizada a 1250°C durante dos (2) horas a diferentes magnificaciones: (a) x1200 y (b) x7000.	135

- FIGURA 5.19.** Resultados del mapeo de los principales elementos que contiene un sector de la pieza conformada por colado de la mezcla M_2, sinterizado a 1250°C, considerando: (b) oxígeno, (c) aluminio, (d) silicio, (e) potasio, (f) sodio y (g) hierro. En el gráfico se ilustra la concentración de los elementos en la sección mapeada (a). **137**
- FIGURA 5.20.** Microestructura correspondiente a la superficie fracturada de la muestra conformada por prensado, sinterizada a 1250°C, de la mezcla M_2: (a) x1000 y (b) x1900. **137**
- FIGURA 5.21.** Resultados del mapeo de los elementos principales que constituyen un área seleccionada de la superficie fracturada de la pieza conformada por prensado, y sinterizada a 1250°C, de la mezcla M_2 considerando: (b) oxígeno, (c) aluminio, (d) silicio, (e) potasio, (f) hierro, (g) sodio y (h) Magnesio. En la figura (i) se indica información sobre la concentración de estos elementos en la sección (a). **139**

ANEXOS

Anexo	Página
ANEXO 1.	144
ANEXO 2	148
ANEXO 3	150
ANEXO 4	152

RESUMEN DEL PROYECTO

La utilización de los minerales no-metálicos, específicamente las arcillas, como material para la industria cerámica presenta un alto grado de importancia tecnológica y ha exigido un estudio más detallado de la composición y estructura molecular de las especies minerales integrantes de las rocas arcillosas. Las arcillas son materia prima importante para la fabricación de piezas utilizadas en múltiples usos que abarca desde la cerámica avanzada hasta la cerámica tradicional. La porcelana eléctrica, derivada de esta materia prima, por lo general, presenta una resistencia eléctrica muy elevada lo que hace de este material un excelente candidato para ser usado como aislante.

El presente trabajo de investigación tuvo como objetivo dosificar y fabricar porcelanas eléctricas utilizando mezclas de arcillas y caolines obtenidos en minas ubicadas en zona rural de Popayán, concretamente en la vereda Pueblillo. Se utilizó el método triaxial para obtener la mezcla con la dosificación adecuada, y con esta materia prima se conformaron piezas cerámicas que se sinterizaron para caracterizarlas eléctricamente.

Inicialmente se hizo la caracterización física de siete (7) tipos de suelo para determinar: distribución granulométrica, límites de Atterberg, índice de contracción y peso específico, posteriormente se realizó espectroscopia infrarroja a las siete (7) muestras para determinar los grupos funcionales que existen en cada sólido. Los resultados de estas caracterizaciones fueron utilizados para seleccionar la materia prima que luego se caracterizó con las técnicas de difracción de rayos X DRX y fluorescencia de rayos X FRX, estas técnicas se utilizaron para determinar las fases cristalinas presentes (DRX) y la composición química (FRX).

Después de haber realizado las caracterizaciones ya mencionadas, y utilizando el diagrama triaxial de fases (arcilla-cuarzo-feldespato) se determinó cuales de las siete (7) muestras serían adecuadas para dosificar dos tipos de mezclas para obtener cerámica con propiedades aislantes. Con las mezclas definidas se procedió a obtener las piezas utilizando dos métodos: el método de colado y el

método de prensado uniaxial. Las piezas conformadas fueron sinterizadas utilizando un programa de calentamiento, que fue diseñado para encontrar la temperatura de sinterización donde se obtuviera la mejor densificación y el menor índice de porosidad, requisitos esenciales para fabricación de porcelana eléctrica. Una vez definida la temperatura óptima de sinterización (1250°C) se seleccionaron cuatro (4) piezas de porcelana sinterizadas a esa temperatura, estas piezas fueron caracterizadas eléctricamente utilizando espectroscopia de impedancia compleja para determinar: impedancia compleja, impedancia real y factor de disipación. Para complementar el trabajo se caracterizaron con la técnica microscopia electrónica de barrido (MEB) cuatro (4) piezas de porcelana que fueron sinterizadas a 1250°C para conocer el tamaño y morfología de sus partículas.

Los resultados de la investigación realizada que se presentan en este documento, dan continuidad al trabajo que ha venido realizando en el campo de los materiales cerámicos específicamente en el tema de las arcillas, el grupo CYTEMAC. Ellos contribuyen al avance en el conocimiento de los yacimientos naturales de aluminosilicatos en nuestra región, además sirve como referente que se aprecie el potencial industrial que tienen los suelos caucanos.

CAPITULO 1

ASPECTOS GENERALES DEL PROYECTO

1.1INTRODUCCION

Este proyecto busca aportar información sobre las arcillas y caolines procedentes de minas ubicadas en la vereda Pueblillo, zona rural del municipio de Popayán. Lo que se pretende es analizar la materia prima para determinar la posibilidad de fabricar productos alternativos a los que produce actualmente el sector alfarero de la zona, haciendo especial énfasis en la cerámica eléctrica. El conocimiento que se adquirió con esta investigación debe considerarse como un pequeño aporte al procesamiento racional, desde el punto de vista científico y tecnológico de los cerámicos en el departamento del Cauca. El lugar que se escogió para extraer las muestras utilizadas para el desarrollo de este trabajo de investigación, fue elegido por la rica variedad en minerales arcillosos y por la significativa actividad minera de su gente; además la cercanía del lugar fue un factor decisivo. Se buscó que los resultados no solo tuvieran trascendencia académica, sino que de alguna manera beneficiara a la comunidad alfarera.

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El caolín se considera un material de gran importancia tecnológica debido a que tiene unas propiedades que permiten la fabricación de muchos productos de utilidad, tal que en el sector industrial, este mineral es considerado una materia prima fundamental. La caolinita forma parte del grupo de los caolines, pertenecientes al género de las arcillas, familia mineralógica que por su diversidad y por el creciente incremento de sus usos industriales ocupa actualmente, un lugar prominente en la industria extractiva y en la tecnología de los minerales no-metálicos [Cabrera, 1964].

En el departamento del Cauca existen varias minas de caolín y arcillas caoliniticas, que dada su ubicación geográfica, hace ricos sus suelos con un material que puede ser utilizado para la fabricación de distinta clase de cerámicos. Actualmente, los alfareros del sur y centro del departamento son un grupo disperso y sin ningún propósito en común más que el de sobrevivir con los ingresos que genera la actividad minera. La mayoría de ellos se dedican a la fabricación de ladrillo y teja, utilizando métodos rudimentarios, que hacen que su actividad sea poco competitiva a nivel industrial. La falta de conocimiento de la composición físico-química de esta materia prima hace que la mezcla de arcillas, para la fabricación de sus productos, sea algo netamente empírico, lo que genera un mal uso de este material ya que se podría utilizar en la fabricación de productos con un valor agregado mayor de los obtenidos actualmente. Una de las causas que ha conducido a prestar poca atención al proceso de tecnificación de la producción de cerámicos ha sido el gran esfuerzo, en algunas ocasiones desmedido, para extraer minerales que comercialmente tienen un valor más alto, como lo es el oro y las piedras preciosas; esto ha llevado a que la actividad de los alfareros tenga un peso específico nada representativo para la economía regional, ocasionando poco interés para los posibles inversionistas y las fuentes de apoyo económica. Aunque también, dada la posición del departamento del Cauca como uno de los departamentos más pobres del país, y con grandes problemas sociales, hace que todo sea más difícil para la estructuración de cualquier industria.

Un punto relevante, relacionado con la problemática de los productores de cerámicos, es también la falta de propuestas bien fundamentadas para el desarrollo del sector, propuestas que deberían contener información bien estructurada, con un buen respaldo investigativo, para de esta manera convencer a personas o entidades para que aporten recursos económicos y técnicos. Un paso decisivo e importante para ir solucionando, gradualmente la problemática antes mencionada, es el de los aportes investigativos que se pueden generar desde la academia para respaldar propuestas serias que propicien las primeras mejoras en el sector alfarero para un crecimiento a nivel industrial. Investigaciones anteriores, realizadas al interior del grupo CYTEMAC, han hecho aportes importantes con relación a los posibles usos de la caolinita extraída de algunas minas ubicadas en zona rural del Cauca; sin embargo, hace falta información sobre las posibles aplicaciones eléctricas de piezas que se conformen con esta materia prima. Es por esto que en esta investigación se enfatizó sobre el conformado de piezas cerámicas con propiedades eléctricas, información que se puede usar adecuadamente, considerando la diversificación de productos utilizando estas materias primas.

1.2 JUSTIFICACION

Los materiales cerámicos han ganado un papel importante en los campos científico, industrial y tecnológico, debido a sus diversas aplicaciones y usos; muchos países han hecho de la fabricación de diferentes clases de cerámicos una parte significativa de su economía. La caolinita actualmente es extraída de minas y utilizada en la fabricación de una gran diversidad de productos, pues su estructura físico-química permite que se le puedan dar diferentes usos. Colombia, por su ubicación en la cordillera de los Andes es rica en suelos y cuenta con una cantidad considerable de minas de aluminosilicatos, sin embargo el interés industrial por esta clase de materiales es muy escaso debido al desconocimiento de sus potenciales aplicaciones. Una situación aun más difícil vive el Departamento del Cauca que, según estudios mineros, cuenta con lugares que contienen volúmenes importantes de caolinita y arcillas caoliniticas, en su subsuelo que representan interés solo para algunas personas de la academia.

Los cerámicos, dadas sus diferentes propiedades, permiten una amplia gama de aplicaciones, lo que ha ocasionado que estos materiales sean de gran interés para la investigación a nivel mundial; entre ellos la caolinita, que presenta una estructura cristalina interesante desde el punto de vista de su aplicación, ha llevado a que muchos científicos centren su interés en conocer más sobre su comportamiento ante diferentes parámetros externos para, encontrar patrones estructurales que permitan diversificar aun mas sus potenciales usos. En general, la investigación sobre minerales, en zonas como el departamento del Cauca, es importante debido a la gran diversidad existente en las minas exploradas.

El grupo CYTEMAC de la universidad del Cauca ha iniciado desde ya hace algunos años investigaciones acerca de los posibles usos que pueden dársele a las arcillas caoliniticas procedentes de minas ubicadas en zona rural del Cauca. Los resultados han mostrado aspectos interesantes para este sector y han permitido hacer un llamado de atención a las personas relacionadas con la actividad minera. Se ha demostrado, a pequeña escala, que es posible la

diversificación de productos como la obtención crisoles, materiales refractarios, porcelana dura y porcelana eléctrica utilizando métodos, que, al aplicarlos de manera sistemática, permitan la optimización del uso de esta materia prima sin grandes dificultades para implementarlos a nivel de planta piloto. Los datos que esta investigación aporta, fortalece y da más base científica a los resultados obtenidos en los trabajos anteriores, además sirve como referente que se aprecie el potencial industrial que tienen los suelos caucanos. Este es un trabajo académico, de un grupo de investigación, que se realiza fuera del campus universitario con el fin de beneficiar el entorno, generando confianza y una mejor apreciación de lo que localmente se puede realizar utilizando adecuadamente la ciencia y la tecnología.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo General

- Determinar la dosificación adecuada, mezclando arcillas de ciertas regiones del departamento del Cauca, para obtener porcelanas con características eléctricas que permitan su utilidad como aislantes eléctricos.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Identificar las características fisicoquímicas de las arcillas a utilizar en este trabajo de grado.
- Definir la dosificación de las arcillas caracterizadas para obtener la materia prima requerida para conformar porcelanas eléctricas.
- Determinar las condiciones más adecuadas para obtener barbotinas estables utilizando para ello estudios reológicos de suspensiones de los minerales arcillosos de interés.
- Obtener piezas densas, utilizando el método coloidal de conformado, determinando para ello las condiciones de sinterización más adecuadas.
- Determinar las características micro-estructurales y eléctricas de las piezas cerámicas obtenidas.

CAPITULO 2

MATERIAS PRIMAS:

MINERALES

ARCILLOSOS Y CAOLIN

2.1 INTRODUCCION

La arcilla es un material que está formado por una gran cantidad de componentes. Debido su compleja estructura se lo puede considerar como una mezcla de aluminosilicatos, hierro, magnesio, titanio, etc..... La dificultad de encontrar modelos atómicos simples, que permitan explicar las propiedades de las arcillas, ha hecho que la ciencia profundice de manera significativa en el estudio este tipo de material.

En este capítulo se abordaran temas fundamentales de gran interés para todas aquellas personas que quieran profundizar en el estudio de los cerámicos. Lo aquí

tratado no solo es de interés para las personas de la academia sino que también es de utilidad para los profesionales que se desempeñan en el sector industrial. Se hará por lo tanto énfasis en las principales propiedades fisicoquímicas de los silicatos laminares y se mostrará cómo la estructura molecular determina las características propias de las arcillas.

Las arcillas son materiales que se utilizan para la fabricación de una gran cantidad y variedad de productos que van desde la alfarería artesanal hasta las aplicaciones tecnológicas más complejas. Para la obtención de piezas por métodos artesanales solo se necesita un conocimiento netamente empírico, pero, a medida que los requerimientos del producto son más exigentes, se hace necesario un proceso de fabricación más tecnificado que requiere del conocimiento de la estructura del material y de los cambios que esta presenta cuando la pieza es sometida a algún tipo de tratamiento. Los objetos que se fabrican con material arcilloso y sus aplicaciones, son tantos que solo se pueden mencionar si se clasifican de acuerdo a su funcionalidad.

En este trabajo se utilizaron materiales arcillosos usados como materia prima para la fabricación de piezas cerámicas, obtenidos por diferentes procesos de fabricación. Siendo la estructura cristalina de todas las arcillas utilizadas similar, solo se varían las condiciones de conformado y sinterización.

2.2 ALUMINOSILICATOS

Los **aluminosilicatos** y los silicatos son los minerales más abundantes sobre la corteza terrestre, considerando tanto su concentración, como la posibilidad de reducirlos para obtener metales. Aunque este último proceso, desde el punto de vista práctico, no resulta ser muy interesante debido a la gran cantidad de energía necesaria para poder extraer los metales de dichos minerales. Los aluminosilicatos, así como los silicatos, son la base de numerosos minerales que tienen al tetraedro de silicio-oxígeno $[\text{SiO}_4]$ (un átomo de silicio coordinado

tetraédricamente a átomos de oxígeno) , como la unidad estructural básica suele compartir desde dos a cuatro vértices para formar estructuras en forma de cadena, láminas o grupos tridimensionales, respectivamente. Generalmente, los silicatos contienen grandes aniones, y su unidad estructural hace que su carga negativa sea equilibrada por las cargas positivas de los cationes, de uno o varios metales, que se encuentran incorporados en dicha estructura.

Los aluminosilicatos se suelen considerar como derivados de los silicatos debido a la adición de capas de octaedros de Al^{3+} , $[AlO_6]$, y al reemplazo de iones Si^{4+} por Al^{3+} en los tetraedros generando carga negativa en los mismos, lo que exige cationes adicionales para neutralizar la carga eléctrica. Entre los aluminosilicatos más abundantes en la corteza terrestre se encuentran los feldespatos. En ellos, el aluminio reemplaza a uno de cada cuatro átomos de silicio en los tetraedros, e incluso a uno de cada dos como ocurre, por ejemplo, en la anortita ($CaAl_2Si_2O_8$). Como resultado de la erosión, los feldespatos se suelen transformar en silicatos de tipo laminar, que son los que conforman la arcilla que se encuentra presente en los suelos.

La estructura laminar de los silicatos es bidimensional, en forma de capas o láminas, que se forman cuando cada octaedro comparte tres iones de oxígeno tal como se muestra en la figura 2.1. En esta estructura la unidad que se repite se puede representar por $(Si_2O_5)^{2-}$, donde la carga negativa neta estaría asociada a los átomos de oxígeno no enlazados, los cuales están en dirección perpendicular al plano de la página. La neutralidad de la carga eléctrica se alcanza, usualmente, considerando la estructura de una segunda lámina que tiene un número de cationes en exceso, los cuales se enlazan a estos átomos de oxígeno no saturados de la capa de $(Si_2O_5)^{2-}$. Los materiales resultantes se denominan silicatos laminares y su estructura básica es característica de las arcillas y otros minerales.

Otros tipos de aluminosilicatos presentan una estructura más compleja, con presencia de cavidades que recuerdan a una jaula, donde se pueden acomodar

moléculas de pequeño tamaño, así como diferentes cationes. Dichos materiales se conocen con el nombre de zeolitas, las cuales tienen diferentes aplicaciones; algunos de estos materiales se producen industrialmente.

Como familias representativas de los aluminosilicatos se encuentran las arcillas, los feldespatos (que ya se mencionaron), los caolines, las cloritas, entre otros [1].

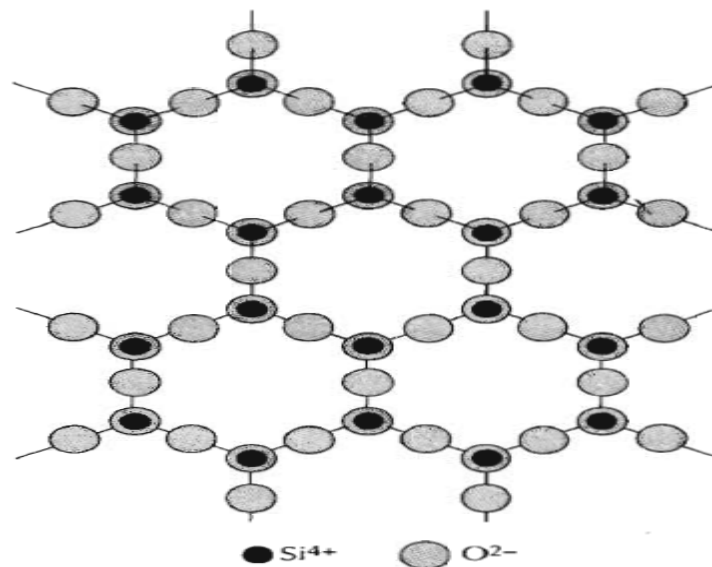


Figura 2.1. Representación esquemática de la estructura bidimensional de los silicatos laminares [2].

2.3 MINERALES ARCILLOSOS

Desde el punto de vista mineralógico, los alumino-silicatos consideran a un gran grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, el cual es muy fino (inferior a $2 \mu\text{m}$) [4].

La estructura de los minerales arcillosos está constituida por láminas de tetraedros [SiO₄] y octaedros [AlO₆], en los cuales algunos Al³⁺ o Mg²⁺ pueden estar sustituidos por Fe²⁺ o Fe³⁺ y, de manera más extraña, por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn que al combinarse dan origen a diferentes familias. Tales combinaciones pueden ocurrir así: (1) una lámina de tetraedros y otra de octaedros (biformes o filosilicatos bilaminares) denominados 1:1), (2) dos láminas tetraédricas y en medio de ellas una octaédrica (triforme o filosilicatos trilaminares y se designan 2:1) y (3) dos láminas tetraédricas y en medio de ellas dos octaédricas (tetraforme o cloritas; denominadas 2:2 ó 2:2:1) [1], tal como se indica en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Clasificación de los minerales arcillosos más comunes [4].

	DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS		CARGA
BILAMINARES T : O 1:1		Caolinita		Antigorita	
	CANDITAS	Nacrita	SERPENTINA	Crisotilo	
		Dickita		Lizardita	
		Halloisita		Bertierina	X = 0
TRILAMINARES T : O : T 2 : 1		Pirofilita		Talco	X = 0
		Montmorillonita		Saponita	X = 0,2-0,6
	ESMECTITAS	Beidellita	ESMECTITAS	Hectorita	
		Nontronita			
		Vermiculitas		Vermiculitas	X = 0,6-0,9
		Illitas			X = 0,9
		Moscovita		Biotita	X = 1
	MICAS	Paragonita	MICAS	Flogopita	
			Lepidolita		
T : O . T : O 2 : 1 : 1	CLORITAS				
FIBROSOS	Paligorskita		Sepiolita		

Es necesario considerar que el término arcilla no sólo tiene connotaciones mineralógicas sino también de tamaño de partícula. En este sentido, se consideran arcillas todas las fracciones de sólidos naturales con un tamaño de grano inferior a 2 µm. Según esto, todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaño de partícula, incluso aquellos minerales que no pertenecen al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldespatos, etc.) pero que pueden ser consideradas como partículas arcillosas

cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan las 2 μm [3].

En general, las arcillas que se utilizan en la construcción se les denomina **arcillas cerámicas, arcillas para la construcción o arcillas comunes**, y están compuestas por dos o más minerales arcillosos, generalmente illita $(\text{K,H}_3\text{O})(\text{Al, Mg, Fe})_2(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$ y esméctica $(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, con importantes cantidades de otros minerales que no son filosilicatos (carbonatos, cuarzo...etc.). Existe un segundo tipo de arcillas, denominadas **arcillas especiales**, constituidas fundamentalmente por un sólo tipo de mineral, y cuyas propiedades dependen esencialmente de las características de ese mineral. Estas, a pesar de ser mucho menos importantes en volumen, suponen más del 70 % del valor de las arcillas comerciales y son objeto de comercio internacional [2].

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales, provienen de sus propiedades físico-químicas y se derivan principalmente, de:

- a) su pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 μm)
- b) su morfología laminar (filosilicatos)
- c) las sustituciones isomórficas que dan lugar a la aparición de carga, sobre las láminas y a la presencia de cationes, débilmente ligados, en el espacio interlaminar.

2.4. DENOMINACION DE LAS ARCILLAS Y SUS USOS [5].

La denominación de las arcillas está determinada por su composición y se utilizan, en particular, para aumentar la moldeabilidad de la masa y la resistencia mecánica en estado seco de la pieza cerámica conformada.

Considerando el uso de la pasta para conformar cerámica fina se requiere la presencia, en la materia prima, de no menos del 35% de alúmina y de un total de sustancias para conformar colorantes, Fe_2O_3 y TiO_2 principalmente, que no

exceda el 25%; la refractariedad no debe ser inferior a 1710°C y el retenido en el tamiz 0056 (0,056 mm de diámetro de abertura) no más de 0.5% [6].

En la producción de sanitarios de porcelana y semiporcelana se utilizan arcillas caoliníticas y caolínito-hidromicáceas con las siguientes características: contenido de alúmina no menor al 16%, total de colorantes no mayor al 2.5% y residuo en el tamiz 0056 (0,056 mm de diámetro en la abertura) no más de 0.5%.

En la elaboración de losetas para revestimientos se utilizan tanto las arcillas refractarias blancas como las de alto y bajo punto de fusión de colores vivos, sin es posible que no contengan yeso, carbonatos ni pirita.

La elaboración de baldosas requiere la utilización de arcillas refractarias de alto punto de fusión, con un contenido de alúmina no menor al 16% y de oxido de hierro no mayor al 12%, siendo las arcillas caolinítico-hidromicáceas y las hidromicáceo-caoliníticas las más adecuadas.

Para la elaboración de tubos de canalización de aguas se emplean arcillas refractarias del tipo caolinítico-hidromicáceas, exentas de montmorillonita, con buena aglomeración y una temperatura de sinterización no menor a 1500°C para garantizar la estanquidad, estabilidad química y resistencia mecánica.

2.5 COMPORTAMIENTO DE LA ARCILLA EN EL AGUA

La arcilla, por ser un material higroscópico, absorbe la humedad del ambiente, se empapa en el agua y, copiosamente irrigada tiene la propiedad de hincharse, más o menos dependiendo de su composición química. Analizando la energía de interacción en la estructura se ha determinado que a cada celda unitaria de caolinita le corresponde por el lado de la capa de oxígeno 6 moléculas de agua, en tanto por el lado de la capa de hidroxilo, 3 moléculas de agua [6]. El esquema que indica cómo se distribuyen las moléculas de agua en la caolinita se presenta en la figura 2.2.

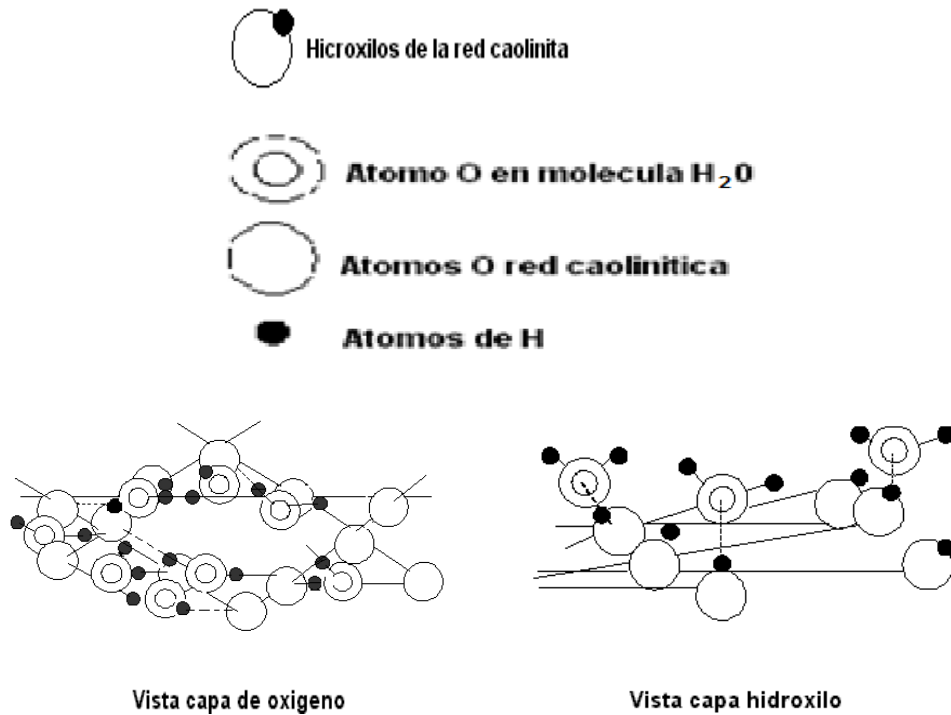


Figura 2.2. Disposición de las moléculas de agua sobre la superficie de un paquete elemental de caolinita [6].

La humedad adsorbida por la arcilla se denomina “agua afianzada”, en diferencia del “agua relajada” que se distribuye por los intersticios de las partículas en la arcilla con mayor holgura y movilidad, y que es expulsada durante la compresión de la masa arcillosa. El agua afianzada, que constituye el 0.8 - 1.0% de la humedad en el caolín, tiene 1.4 g/cm³ de densidad y 0.7-0.8 Kcal. g °C de capacidad calorífica. Esta agua se convierte de modo natural en agua relajada y el contenido de esta última aumenta según que el estado de la arcilla se aproxime a su condición de “acuosidad de servicio”, en otras palabras a la relación arcilla-agua en la que la masa arcillosa alcanza el máximo de plasticidad y capacidad de moldeo.

La acuosidad en servicio es diferente para los distintos caolines y arcillas, y su magnitud depende de la composición mineralógica del material, el grado de

dispersión y la naturaleza de los cationes de intercambio y aniones del complejo adsorbente de Hedroidz. Por último, si se sigue aumentando el contenido de agua, la arcilla pierde la facultad de conservar la forma que se le ha dado y empieza a fluir como un líquido viscoso [4].

2.6 CAOLINES Y ARCILLAS CAOLINITICAS

El caolín que es la arcilla de mayor pureza y debe su nombre a la conjunción de las voces chinas “kau” que significa alto y “ling” colina, o sea “Alta Colina” que es el nombre de una prominencia del terreno situada cerca de la localidad de Jauchau Fu, lugar donde se extrajo dicho material por primera vez, hace muchos siglos. Por su color y aplicaciones el caolín ha sido también denominado “tierra blanca”, “arcilla blanca” o “tierra de porcelana” [4]. De la clase de los estratiformes, tabla 2.1, los caolines presentan una combinación de láminas 1:1, familia mineralógica muy diversa que por el creciente incremento de sus aplicaciones industriales ocupa, actualmente, un lugar prominente en la industria extractiva y en la tecnología de los minerales no-metálicos. La caolinita es el principal integrante del grupo de los caolines y está formado por varios tipos de minerales de la misma composición química, $Al_2O_3 \cdot 2H_2O_2 \cdot SiO_2$ (silicato de alúmina hidratado), pero con diferente estructura cristalina [1].

En forma esquemática, la estructura de la caolinita está constituida por una lámina de tetraedros de silicio, principalmente, y otra lámina de octaedros de aluminio combinadas de tal forma que las puntas de los tetraedros estarían orientadas en una sola dirección, hacia el centro de la nueva unidad común compuesta por láminas de tetraedros y octaedros. En las capas comunes a los grupos octaédricos y tetraédricos, dos tercios de los átomos están compartidos por el silicio y el aluminio (Ver figura 2.3) [1]. Numerosas apreciaciones, referentes a las propiedades de las diversas arcillas del grupo de los caolines, se han obtenido como resultado del estudio detallado de sus respectivas estructuras moleculares [1].

La presencia de hidroxilos en la superficie basal del paquete de caolinita crea condiciones para una buena humectación de dicha superficie. Las dimensiones reales de las placas de caolinita son, generalmente, entre 0,1 y 3,0 micras, con espesor de 0,5 a 2 micras. Los paquetes elementales están desplazados entre sí de tal modo que cada lámina subsiguiente en la caolinita, y sus análogos se encuentran en el plano de la lámina a $1/3$ de la traslación inicial. Adicionalmente según Beyle, las láminas de caolinita pueden estar giradas, una sí y otra no, 180° [2].

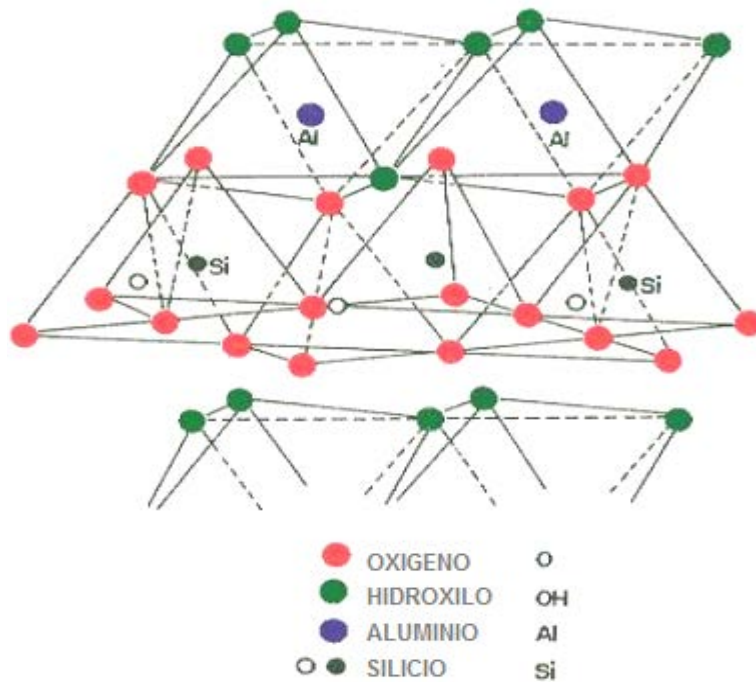


Figura 2.3. Estructura ideal de una lámina de caolinita [4].

Entre las arcillas que se emplean para la preparación de pastas requeridas para la fabricación de productos cerámicos, la de mayor pureza, es el caolín. Esta materia prima se utiliza en la elaboración de la porcelana que se distingue de los otros productos cerámicos por ser dura, translúcida, difícilmente fundible y porque la cocción la hace impermeable y compacta. El caolín es por lo tanto una materia prima importante para la cerámica industrial producida, principalmente, por países como Estados Unidos, China, Rusia, México y Brasil, constituyéndose en base económica para las regiones que poseen yacimientos de este mineral no metálico [4].

2.7 FELDESPATOS

Los feldespatos son aluminosilicatos constituidos por redes tridimensionales de tetraedros de silicio en los cuales parte del silicio se encuentra sustituido por aluminio, lo que origina una deficiencia de carga que se ve compensada con iones: potasio, sodio y calcio, y ocasionalmente con bario o estroncio. Los feldespatos son utilizados en el proceso tecnológico de la cerámica fina y en la elaboración de esmaltes y barnices en la calidad de fundente universal. La corteza terrestre está formada por más del 50% de rocas feldespáticas, pero no obstante, los depósitos de feldespato de explotación industrial, son muy escasos y en su mayoría se encuentran agotados [8].

En los feldespatos uno o dos de cada cuatro iones Si^{4+} son reemplazados por iones de Al^{3+} , produciéndose un desbalance de una carga que se soluciona con la presencia de cationes adicionales del tipo K^+ , Na^+ y Ca^{2+} . Hay dos tipos de feldespatos si se considera la naturaleza de los cationes que se incorporan en la estructura: feldespatos que contienen el catión K^+ , denominados feldespatos K o feldespatos álcali, y aquellos que contienen Na^+ y Ca^{2+} , denominados plagioclase. Esta diferenciación se debe a que siendo el K^+ un catión más grande que el Ca^{2+} y que el Na^+ , su presencia produce una estructura ligeramente expandida: mientras la ortoclasa K (AlSi_3O_8) pertenece al sistema monoclinico, la albita Na (AlSi_3O_8) y la anortita Ca ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_3$) pertenecen al sistema triclinico, Debido a que estos minerales no son muy frecuentes en la naturaleza, ellos presentan un buen valor mineralógico.

Los materiales feldespáticos usados en la producción de cerámicos incluyen a los minerales de feldespato mencionados, la sienita nefelina, las pegmatitas feldespáticas, "cornish stone", la eurita y los materiales feldespáticos manufacturados de las escorias del horno con calidades apropiadas. Tanto el feldespato sódico como el potásico son usados, en el procesamiento de piezas cerámicas, sin embargo los feldespatos potásicos son los preferidos [2]. Los feldespatos grado cerámico contienen, típicamente, 5-14% de K_2O mientras que el contenido de hierro es generalmente bajo; si bien, materiales feldespáticos con

alto contenido de hierro pueden ser usados donde el quemado blanco no es lo importante. El uso de feldespatos potásicos incrementa la traslucidez en los cuerpos cerámicos mientras que si se utiliza el sódico aumenta la expansión térmica produciendo cuerpos más gruesos [4].

2.8 CUARZO

Es un mineral constituido de anhídrido silícico, de gran abundancia en la corteza terrestre, y que forma parte de un gran número de rocas ígneas: metamórficas y sedimentarias, donde las más abundantes de las primeras son los granitos, las riolitas, pegmatitas, principalmente. El cuarzo común se denomina forma “ α ” y es estable hasta 573°C. Por encima de esta temperatura es estable la forma “ β ” hexagonal, que es conservada paramórficamente sólo en rocas volcánicas [9]. El Cuarzo es duro, ligero, carece de exfoliación pero posee una fractura neta concoidea y una discreta divisibilidad de acuerdo a las caras del romboedro. Se conocen también otros polimorfos del SiO_2 , como son, por ejemplo: la cristobalita α y β (tetragonal y cúbica respectivamente), la tridimita (hexagonal) y una forma cúbica extraordinariamente rara denominada melanoflogita, propia de los yacimientos de azufre sicilianos y de las fisuras de las rocas de la Toscana. El cristal de sílice natural, derivado del cuarzo obtenido por fusión de las tectitas o en los cráteres generados por el impacto de meteoritos, se denomina Lechatelierita [9].

La estructura del cuarzo está constituida por silicio tetraédrico y enlaces sencillos Si-O que requieren la mitad de los electrones del ión O^{2-} disponibles para el enlace, lo que ocasiona que cada O^{2-} pueda unirse a un segundo ión, que puede ser otro ión de Si^{4+} . Un resultado de este potencial enlace es que el silicio tetraédrico propicia la formación de polímeros que favorecen la formación de compuestos parecidos a cadenas al compartir un átomo de oxígeno con un silicio tetraédrico vecino; una subdivisión de los silicatos se realiza con base en la forma y en el patrón del enlace de estos polímeros, disposición que influye sobre la

estructura externa del cristal, su dureza, clivaje del mineral, temperatura de fundición y resistencia al desgaste. Dado que estas diferentes estructuras atómicas presentan propiedades físicas reconocibles y consistentes, es importante entender y comprender las estructuras a nivel atómico para poder identificar y clasificar estos minerales de silicatos. La sílice, figura 2.4, actúa en las estructuras de las masas síliceas fundidas como componente osteógeno y como material ácido en las reacciones pirotécnicas que se desarrollan en los compuestos cerámicos y barnices durante la cocción [6].

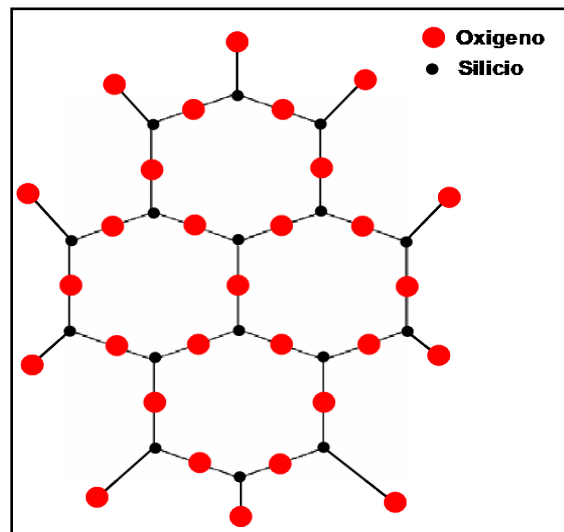
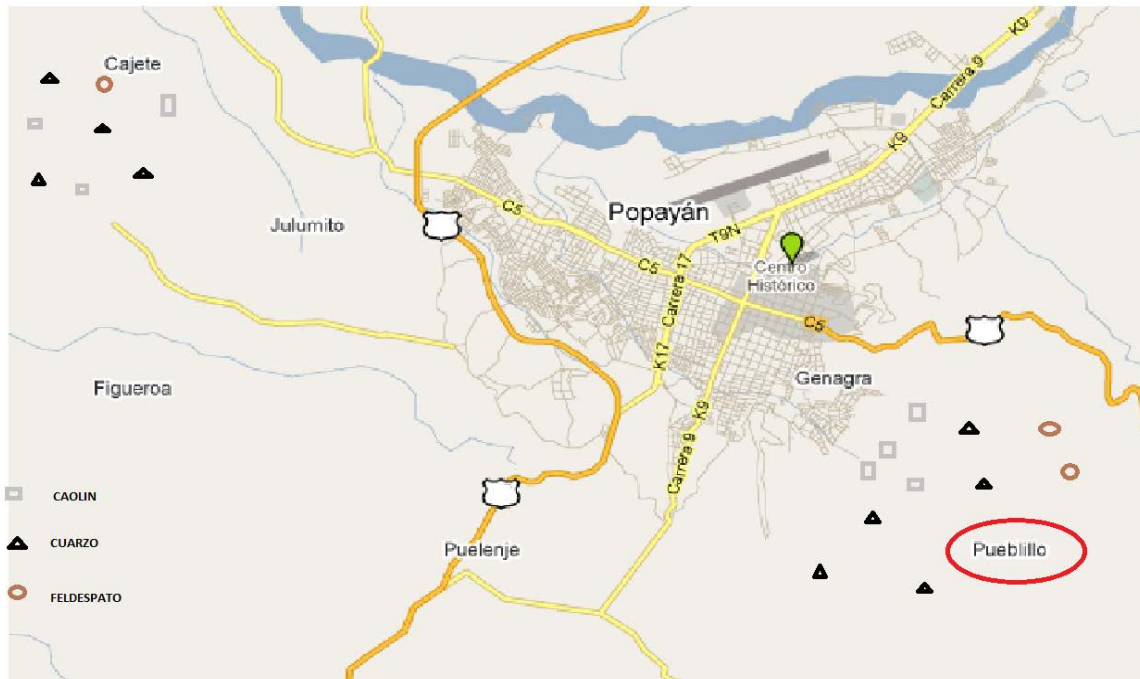


Figura 2.4. Arreglos cristalinos del cuarzo [2].

2.9 RECOLECCION DE MATERIAS PRIMAS

Las arcillas caoliniticas utilizadas en el desarrollo de este proyecto fueron extraídas de depósitos ubicados en la vereda Pueblillo a pocos kilómetros de la ciudad de Popayán (ver figura 2.5). Inicialmente se recolectaron cinco tipos de arcilla que fueron seleccionadas por el propietario de ladrillera Ermicali, José Oscar López, que está ubicada en la zona de interés. Cada muestra presento unas características físicas visibles, en color y textura, que son utilizadas por los trabajadores de la ladrillera para dosificar de manera empírica la pasta utilizada para fabricar las tejas y los ladrillos que producen. Sin embargo, la organización

por colores es una forma muy subjetiva para realizar esta clasificación por lo que, en este trabajo, se realizó de manera más rigurosa utilizando espectroscopia infrarroja (FTIR).



[1: Modificado del Inventario Minero Nacional por municipios. Departamento del Cauca información primaria]

Figura 2.5. Depósitos de arcillas, caolines y feldespatos ubicados en la vereda Pueblillo.

Otra zona de recolección, concretamente de caolín, fue el municipio de Bolívar-Cauca donde el caolín presentó pigmentaciones rosadas (ver figura 2.6), para coleccionar la muestra se consideró un área de aproximadamente 10m² y se hizo un muestreo, en zigzag, tomando muestras cada metro en perforaciones de 0.6 m de profundidad.



Figura 2.6. Deposito de caolín ubicado en Bolívar-Cauca.

La tercera recolección se realizó a un kilómetro del municipio de Mercaderes-Cauca, en un depósito donde el color característico de la arcilla es gris (ver figura 2.7). Se tomo una sola muestra representativa de lugar, obtenida como resultado de la mezcla de las muestras extraídas utilizando la metodología en zigzag de la misma forma que se hizo con el caolín; el terreno del depósito era de 20m².



Figura 2.7 Deposito de arcilla “gris” en Mercaderes-Cauca.

El número total de muestras recolectadas, de las diferentes zonas de interés, fue de siete muestras, cada una de aproximadamente de 14kg considerando los diferentes ensayos a realizar. La rotulación se llevó a cabo tal como se indica en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Rótulos de los minerales arcillosos a analizar

ARCILLAS Y CAOLIN	LUGAR	COLOR	ROTULO
	MERCADERES-CAUCA	Gris	Lad
	BOLIVAR-CAUCA	Blanco	Cao
	LADRILLERA ERMICALI	Café claro	Osc_1
	LADRILLERA ERMICALI	Rojizo	Osc_2
	LADRILLERA ERMICALI	Beige	Osc_3
	LADRILLERA ERMICALI	Café Oscuro	Osc_4
	LADRILLERA ERMICALI	Marrón	Osc_5

Posteriormente se realizó una clasificación de las muestras utilizando resultados de ensayos realizados en el laboratorio de suelos de la facultad de ingeniería civil de la universidad del Cauca FIC. En este laboratorio se determinaron algunas características básicas de esta materia prima, considerando su potencial para el conformado de piezas cerámicas. Como el objetivo principal del proyecto es la conformación de porcelana eléctrica, se utilizaron los espectros infrarrojos de estas materias primas para determinar la presencia de aluminio y sílice, en mayor o menor grado, y se utilizó esta información como uno de los criterios de clasificación. Después de realizado este proceso de preclasificación, observando o no la presencia de bandas a 3624 y 3693 cm^{-1} , 910 cm^{-1} , y en el rango de $760-709\text{ cm}^{-1}$, así como también la caracterización de estos “suelos” (ver capítulo 3), se decidió finalmente que solo se trabajaría con cuatro muestras (ver Tabla 2.3), que posteriormente fueron analizadas utilizando difracción de rayos x (DRX) y fluorescencia de rayos X (FRX), resultados que permitieron determinar la composición mineralógica de las mismas (porcentajes de alúmina, cuarzo y feldespato).

Tabla 2.3 Rótulos de los minerales seleccionados para conformado de piezas

ARCILLAS Y CAOLIN	LUGAR	COLOR	ROTULO
	Mercaderes (Cauca)	Gris	Lad
	Bolívar (Cauca)	Blanco	Cao
	LADRILLERA ERMICALI	Rojizo	Osc_2
	LADRILLERA ERMICALI	Café oscuro	Osc_4

Las muestras que se indican en la tabla 2.3 se eligieron de acuerdo a unos parámetros obtenidos de análisis físicos y químicos que se trataran a fondo en el siguiente capítulo; las cuatro arcillas después de ser elegidas, fueron sometidas a una serie de procesos de molienda y tamizado para homogenizar su tamaño de grano.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. Avgustinik, A. I., Cerámica. Editorial Reverté, S.A. Argentina: Buenos Aires. 1983. pp 5-137.
- [2]. Willan D. Callister Jr. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Departamento de ciencia de materiales e ingeniería de la universidad de Utah.
- [3]. García Romero, E y Suárez Barrios, M. Las arcillas: Propiedades y usos. Disponible en <http://www.uclm.es/users/higuera/yymm/Arcillas.htm>.
- [4]. HATCH. F. Enciclopedia Británica. Vol. 5. 1942. Pág. 545-550
- [5]. Cornelius K. Cornelius S. Hurbert Jr. Manual de mineralogía. Editorial reverté; 4ª ed. pp.495 - 616.
- [6]. Cambio potencial de Volumen. Disponible en:
[http://cuadros.soft.es/NTE/g/geotecnicos%20\(ceg\)/geotecnicos%20\(ceg\).html](http://cuadros.soft.es/NTE/g/geotecnicos%20(ceg)/geotecnicos%20(ceg).html)
- [7]. Egger, A. "Minerales III: Los Silicatos". Disponible en:
http://www.visionlearning.com/library/module_viewer.php?mid=140&l=s
- [8]. Egger, A. "Minerales III: Los Silicatos". Disponible en:
http://www.visionlearning.com/library/module_viewer.php?mid=140&l=s
- [9]. Museo geológico virtual de Venezuela. Disponible en:
<http://www.pdvsa.com/lexico/museo/minerales/cuarzo.htm>

CAPÍTULO 3

CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

3.1 INTRODUCCIÓN

Cuando se trabaja con materia prima natural, extraída de la corteza terrestre para la fabricación de piezas cerámicas, una adecuada caracterización de la misma es importante para obtener de forma reproducible los productos que se desean, con las características que de él se requieren. Es importante conocer las características de la materia prima para determinar sus propiedades físico-químicas y poder definir cuál será el procesamiento más adecuado para conformar los objetos con las características deseadas; en el presente trabajo se pretende obtener una pieza cuya propiedad principal sea la de aislante eléctrico. La caracterización física de la materia prima se llevo realizó en el laboratorio de suelos de la Universidad del Cauca donde se realizaron ensayos de granulometría, plasticidad, Límites Atempreg y peso específico. Posteriormente se realizaron ensayos de caracterizaciones mas específicas, para determinar la conformación interna de la materia prima, entre ellos: espectroscopia infrarroja

(FTIR), difracción de rayos X (DRX) y fluorescencia de rayos X (FRX). Inicialmente se tenían diez (10) muestras que se tomaron de las diferentes zonas de interés (capítulo 2) y con base en los resultados de la caracterización física y de la espectroscopia IR se seleccionaron las de mayor interés para este trabajo; finalmente, para la conformación de la porcelana eléctrica, se utilizaron tres (3) arcillas caoliniticas de las diez (10) muestras que inicialmente se tenían.

3.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICA

Para preparar la muestra para su caracterización, inicialmente se procedió a eliminar objetos y materiales que no son parte de los minerales arcillosos, como material orgánico y rocas. Posteriormente, se colocaron las muestras en un horno, a ciento veinte grados centígrados durante veinticuatro horas, para determinar el porcentaje de humedad y preparar el material para los otros ensayos. La caracterización física de la materia prima seleccionada se llevó a cabo en el laboratorio de suelos de la universidad de Cauca (FIC) para conocer las propiedades geotécnicas más generales como son: limites de atterberg granulometría, peso específico, contracción e índice de plasticidad, utilizando para ello las normas establecidas para tal fin, estas normas se describen a lo largo de este capítulo. Estos resultados son importantes para diseñar estrategias que mejoran la calidad de la pasta cerámica con una dosificación adecuada. Considerando la información obtenida; posteriormente, con esta pasta, se conformaron piezas solidas cuya funcionalidad como aislante eléctrico será la más importante. Es fundamental tener en cuenta los resultados de la evaluación de los parámetros físicos básicos de las arcillas porque, con base en ellos, se puede definir el proceso de formación de piezas solidas más adecuadas y poder evitar así defectos que en ellas se pueden presentar. Así, por ejemplo, el índice de plasticidad y la contracción son datos importantes a la hora del secado porque, con el conocimiento de ellas, se puede estructurar un proceso que permitirá evitar la presencia de fisuras en el producto final.

3.2.1 Plasticidad

La plasticidad es la propiedad mecánica de un material, biológico o de otro tipo, que indica cuanto esto se deforma cuando se encuentra sometido a tensiones por encima de su rango elástico. Existen dos tipos de plasticidad, la intrínseca y la extrínseca. La primera hace referencia a la capacidad que tiene un material, pasta cerámica, de aumentar su plasticidad al mezclarlo con agua [1], y es una propiedad intrínseca de la materia.

La plasticidad extrínseca está relacionada con el comportamiento de las mezclas y, generalmente, no es un parámetro que se acostumbre a medir, pero que es útil para determinar la plasticidad intrínseca. En la industria se determina la plasticidad del material mezclando la materia prima con agua hasta obtener la proporción adecuada que permita conformar la pieza que se quiera obtener; la cantidad de agua requerida también depende del tipo de método de conformado que se utilice: prensado, extrusión, etc. Relacionado con el concepto de plasticidad está el de trabajabilidad, que se refiere a la capacidad de una pasta a mostrar un adecuado comportamiento plástico que permita el moldeo de piezas con la misma. Cuando se realizan los diferentes ensayos, tomando los distintos porcentajes de agua y sólido, se busca que la pasta presente una resistencia a la comprensión inferior a 0.03 KP/cm^2 , en este punto la mezcla presenta propiedades de líquido viscoso.

Se puede considerar la pasta cerámica como un compuesto formado por partículas separadas por delgadas capas de agua que facilitan la lubricación y por lo tanto el desplazamiento entre ellas; el espesor de estas capas determina si la mezcla con agua se puede considerar como una suspensión coloidal (barbotina) o una pasta. A veces se llama pasta a la suspensión coloidal, debido a que se diferencian sólo en el espesor de las capas de agua.

Para formar pastas plásticas, no es condición suficiente que el material este constituido por arcilla, hay algunas que contienen muy poca arcilla y presentan un buen comportamiento plástico; muy frecuentemente, este efecto es generado por la presencia de coloides orgánicos o inorgánicos, como los de sílice. Con la

conocida operación de “envejecer” las arcillas, acción que aumenta su plasticidad, se busca aumentar el contenido de materia orgánica coloidal y es por eso que se almacenan en lugares con condiciones adecuadas para la fermentación. En general, no se puede decir que una pasta obtenga sus propiedades de uno u otro efecto, sino a la suma de todos ellos, dando como resultado un conjunto moldeable.

Las características físico-químicas más relevantes del material, que determinan la plasticidad del mismo, son las siguientes:

- El tamaño original de las partículas.
- La capacidad de intercambio iónico de la arcilla.
- La naturaleza de los iones originalmente absorbidos.
- La naturaleza de los iones contenidos en el agua de amasado.
- El contenido en materia orgánica activa.

En principio, el aumento de la plasticidad de una pasta puede generar:

- Una mayor ductilidad de los moldeados.
- Una retención de agua mayor que se traduce en una mayor contracción de secado y un aumento de la posibilidad de formación de grietas.

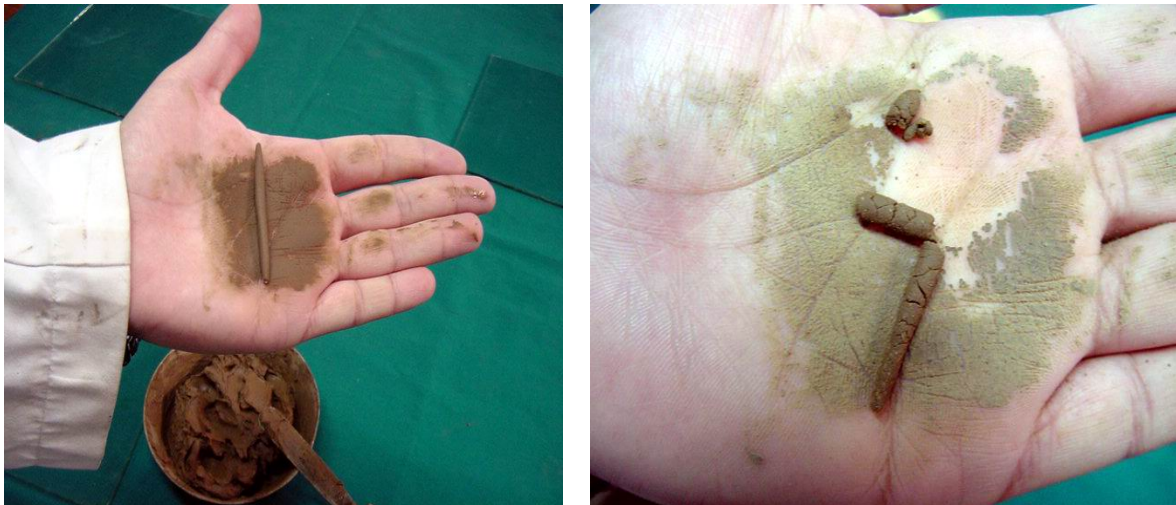
3.2.2 Límites de Atterberg

Los **límites de Atterberg** o **límites de consistencia** se utilizan para caracterizar el comportamiento de los suelos finos y su nombre es debido al científico sueco Albert Mauritz Atterberg (1846-1916).

Los límites se basan en la idea de la existencia de 4 estados de consistencia según su humedad: **estado sólido** cuando está seco y cuando se agrega agua, lentamente, ira pasando sucesivamente por los estados **semisólido**, **plástico**, y

finalmente **líquido**: los contenidos de humedad en los puntos de transición, de un estado al otro son los denominados límites de Atterberg [5].

Los ensayos se realizan en laboratorios especializados y allí se mide la cohesión del terreno, así como su contenido de humedad. Inicialmente se forman pequeños cilindros, utilizando el suelo debidamente humedecido, los cuales son sometidos a la presión de la palma de la mano del técnico que esté realizando el ensayo tal como se indica en la figura 3.1 (a). Para la conformación del cilindro se realiza una especie de amasado hasta que este alcance un espesor inferior a los 3mm. Cuando se observa que la masa de arcilla presenta fisuras, entonces se dice que se ha alcanzado el límite óptimo, tal como se ilustra en la figura 3.1 (b). Luego se pesa el cilindro y se coloca en una estufa a 120°C durante 24 horas. A continuación se realizan los respectivos cálculos y se procede a determinar el límite plástico según la norma ASTM D423.



(a)

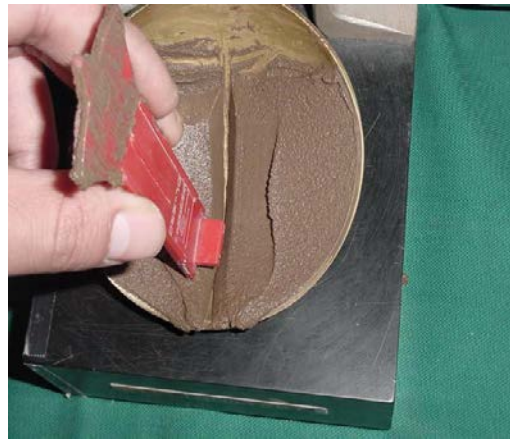
(b)

Figura 3.1. Moldeo de la arcilla para determinar el límite plástico :(a) formación de los cilindros y (b) cilindro que indica que ha alcanzado el punto crítico.

Para determinar el límite líquido se utilizó un instrumento denominado cuchara de Casagrande marca USA (figura 3.2(a)) que posee unas dimensiones normalizadas [2]. Consiste de una copa de bronce y un sistema de rotación que hace que ella caiga libremente desde 10 mm sobre una base normalizada. Inicialmente se llena la copa con una mezcla homogénea de suelo y agua, que enraza hasta que se obtenga una superficie totalmente horizontal. Posteriormente se forma una zanja en la masa de suelo, manteniendo perpendicular el acanalador a la superficie de la copa de bronce tal como se muestra en la figura 3.2 (b). A continuación se hace rotar la manivela a una velocidad constante de 2 vueltas por segundo; la manera en que se toma la manivela se ilustra en la figura 3.2 (c). Se cuenta el número de golpes necesarios para cerrar la zanja, hasta una longitud de 13 mm y desde la zona donde se cierra la zanja, se extrae el suelo para determinar su humedad [8]. Todo el procedimiento anterior se realiza de acuerdo con la norma ASTM D423. Por lo tanto se estableció un número dado de golpes, concretamente 25 entre el receptáculo y su base, utilizando la manivela (accionada manualmente tal como se indica en la figura 3.2 (c)). Con estas condiciones se procedió a obtener la muestra a la que se le determinó el contenido de humedad, la muestra era una porción de pasta del torno del surco cerrado. Al aumentar la humedad de la pasta disminuyo el número de golpes requeridos para ocasionar el cierre del surco. El límite líquido corresponde al contenido en humedad que presenta la masa que requiere de 25 golpes para el cierre de la hendidura; según la norma, el límite líquido se obtiene promediando los valores obtenidos con porciones de pasta cerradas utilizando entre 15 y 25 golpes, por una parte y entre 25 y 35, por otra.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.2. Equipo para determinar el límite líquido: (a) cuchara Casagrande, (b) posición del acanalador para abrir el surco y (c) rotación de la manivela para ejercer un esfuerzo de cizalla sobre la muestra.

Siguiendo los procedimientos, anteriormente descritos, se definen tres límites:

1. **Límite líquido:** Cuando el suelo pasa de un estado semilíquido a un estado plástico y puede moldearse el material. Para la determinación de este límite se utiliza la cuchara de Casagrande.
2. **Límite plástico:** Cuando el suelo pasa de un estado plástico a un estado semisólido y se rompe.

3. **Límite de retracción o contracción:** Cuando el suelo pasa de un estado semisólido a un estado sólido y deja de contraerse al perder humedad.

El método indirecto o método de Atterberg, permite determinar el intervalo de humedades en el que es moldeable la masa arcillosa; el proceso se describe en la norma ASTM D 4318. Está basado en trabajos realizados por Atterberg entre 1911 y 1922 y completados posteriormente por Arthur Casagrande. El conocido método de Atterberg permite determinar la plasticidad intrínseca de una arcilla, es decir la capacidad que tiene la arcilla de convertirse en una pasta plástica al adicionársele agua. La determinación de estos límites puede utilizarse para estudiar el comportamiento de mezclas de cualquier material de granulometría fina con agua [8].

Según Atterberg [6], una arcilla es más plástica cuanto más separados están su límite plástico (tanto por ciento de agua requerida para moldear una pasta) y su límite líquido (tanto por ciento de agua en el que ya la masa no tiene la suficiente resistencia mecánica como para poderse considerar moldeable). Según estos valores estas pueden clasificarse como indica a continuación.

ML: Limo De Baja Plasticidad

CL: Arcilla De Baja Plasticidad

OL: Suelo Orgánico De Baja Plasticidad

MH: Limo De Alta Plasticidad

CH: Arcillas De Alta Plasticidad

OH: Suelo Orgánico De Alta Plasticidad

Determinaciones sistemáticas de los límites de Atterberg permitieron a Casagrande delimitar zonas correspondientes a varios tipos de muestras mineralógicas que están representados en la figura 3.3.

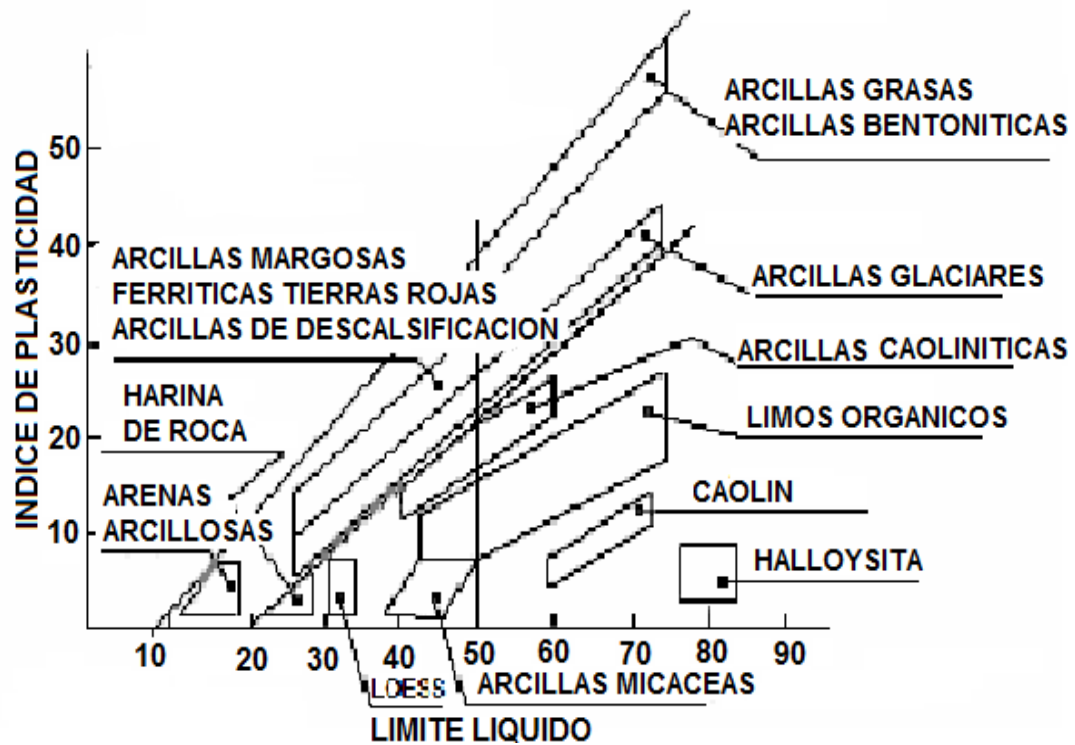


Figura 3.3. Especies Mineralógicas Según los Límites de Atterberg [4].

Los límites de Atterberg, límite plástico (PL), y límite líquido (LL) se determinaron para las muestras de interés para este trabajo (tabla 2.2), siguiendo el procedimiento correspondiente a la norma ASTM D423. Los resultados obtenidos, para la clasificación de los suelos estudiados, se indican en la tabla 3.1

Tabla 3.1. Límites de Atterberg obtenidos para las muestras analizadas en este trabajo (se utiliza la norma ASTM D423).

LÍMITES DE ATTERBERG	Osc_1	Osc_2	Osc_3	Osc_4	Osc_5	Cao	Lad
L. liquido	34.6	46.7	56.6	74.2	60.5	34.1	51.8
L. plástico	22.6	33.8	32.9	32.1	26.9	27.4	15.7
Índice de plasticidad	12.0	12.9	23.7	42.1	33.6	6.8	36.04
Humedad	36.5	45,5	56,7	73,2	56.7	34.2	40.25
Clasificación	CL	OL	CH	CH	CL	ML	CH

Por ejemplo, si se considera la fabricación de crisoles utilizando los materiales cuyos índices se indican en la tabla 3.1, es importante tener en cuenta los índices de plasticidad: los suelos CL de baja plasticidad pueden ser combinados con otros de alta plasticidad CH para obtener mezclas con las propiedades requeridas según la funcionalidad de los crisoles, por lo que las muestras Osc_1, Osc_2, Osc_3, Osc_4 y Osc_5, utilizadas para fabricar ladrillos y cuya clasificación se indica en la tabla 3.2, al mezclarlas se obtendrían tres tipos distintos de plasticidad. Si lo que se quiere es obtener piezas por el método de colado, lo más adecuado es combinar suelos CH, OL y ML para que al momento del desmolde se garantice la conservación de la forma de la pieza y su homogeneidad [4]. Algunas veces resulta tediosa la elección de las arcillas, y el porcentaje que debe contener la mezcla de cada una de ellas, ya que no sólo se debe tener en cuenta la clasificación física, también hay que considerar sus propiedades fisicoquímicas. En la figura 3.4 se indica la distribución de las muestras de interés analizadas en la carta de plasticidad: el eje “x” contiene el límite plástico, y el eje “y” el índice de plasticidad.

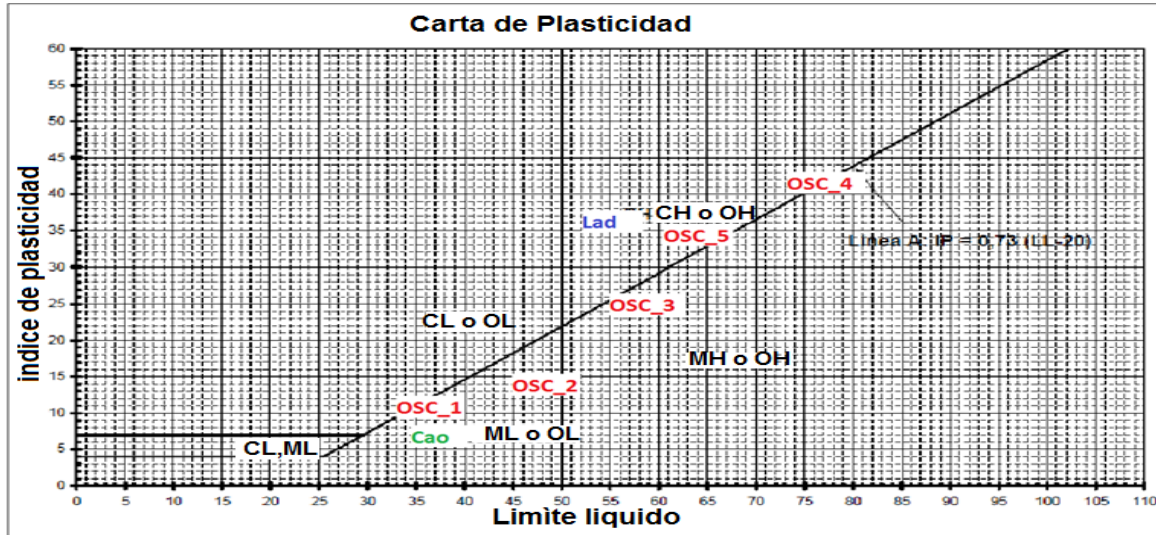


Figura 3.4. Ubicación de las muestras de interés (tabla 2.2) dentro de la carta de plasticidad. Las muestras de color rojo fueron las que se tomaron en las minas de la ladrillera Ermicali, la muestra azul se recolecto en las minas de Mercaderes-Cauca y la de color verde corresponde al caolín de Bolívar-Cauca.

3.2.3 Granulometría

Se denomina **clasificación granulométrica** o **granulometría**, a la medición y gradación que se lleva a cabo de las partículas y de los granos de una formación sedimentaria, materiales sedimentarios así como de los suelos. Con fines de clasificación y análisis se considera tanto su origen como sus propiedades mecánicas, y es importante determinar la abundancia de cada uno de los tamaños previstos con base en una escala granulométrica.

El método de clasificación granulométrico más sencillo es hacer pasar las partículas por una serie de mallas de distintos anchos de entramado, a modo de coladores, denominados tamices, que actúan como filtros de las partículas y granos; comúnmente se emplea una columna de tamices. Esta norma considera la determinación de la distribución de los tamaños de las partículas que componen los agregados finos y gruesos a través de un proceso de tamizado, y siguiendo la norma ASTM C132-92. El análisis de los datos obtenidos de este ensayo se usa para determinar la correlación entre la distribución de los tamaños de las partículas y los requisitos específicos de aplicación de las piezas cerámicas,

información necesaria para el controlar la producción de los materiales [6].

El tamizado de las muestras de interés (tabla 2.2) se realizó luego de haber sometido la muestra a un proceso de secado a 115°C durante 24 horas. Primero se realizó la disolución de la arcilla, y posteriormente se hace pasar la arcilla por los tamices alineados de forma descendente. Los tamices utilizados para la realización de este ensayo fueron los número: 200, 100, 40, 10, 4 y 3/8" con aberturas de 74 μm 149 μm , 420 μm , 2.00 mm, 4.76 mm y 9.52 mm, respectivamente. En la tabla 3.2 se muestran los resultados de los porcentajes de materia pasante y retenido para las muestras de la ladrillera Ermicali (Pueblillo) y en la tabla 3.3 los de caolín de Bolívar y la arcilla gris de Mercaderes.

Tabla 3.2. Análisis granulométrico para Arcillas de Ermicali (Pueblillo).

MUESTRA	Osc 1		Osc 2		Osc 3		Osc 4		Osc 5	
	% Retenido	% Pasa	% Retenido	% Pasa	% Retenido	% Pasa	% Retenido	% Pasa	% Retenido	% Pasa
4	0.8	99.2	0.6	99.4	3.2	96.8	0	100	7.2	92.8
8	0.7	98.5	2.0	97.4	9.8	87.0	0	100	2.5	90.3
10	0.2	98.3	0.7	96.7	3.2	83.8	1.4	98.6	0.9	89.4
40	8.6	89.7	10.3	86.4	26.0	57.8	11.9	88.1	19.8	69.6
100	51.1	38.6	16.9	69.5	18.6	39.2	21.1	78.9	15.7	53.9
200	16.9	21.7	8.0	61.5	7.0	32.2	24.6	75.4	4.4	49.5
-200	21.7	----	61.5	----	32.2	----	----	----	49.5	----

Tabla 3.3. Análisis granulométrico para el caolín (Bolívar) y la arcilla gris (Mercaderes).

MUESTRAS	Lad		Cao	
	% Retenido	% Pasante	% Retenido	% Pasante
4	0	100	0	100
8	0	100	0	100
10	0.18	99.82	0	100
40	3.66	96.16	1.1	98.9
100	18.73	77.43	3.2	95.7
200	8.54	68.89	5.3	90.4
-200	69.89	----	90.4	----

Se puede apreciar en las tablas 3.2 y 3.3 que las muestras Cao, Lad y Osc_2 tienen un porcentaje retenido alto en el tamiz menor a doscientos, lo que indica que el tamaño de grano es inferior a $4\mu\text{m}$, resultado que lleva a considerar que estas tres muestras se puedan clasificar como arcillas y que el tamaño de partícula promedio sea óptimo para obtener porcelana fina.

3.2.4 Peso específico

El conocimiento de la densidad real, así como la densidad aparente del suelo, es importante ya que permite calcular la porosidad del mismo; además permite evaluar la concentración de los sólidos en suspensión y determinar la velocidad de sedimentación de las partículas en un líquido o un gas. Esta información es valiosa para predecir la pérdida de suelo bajo la realización de procesos mecánicos, fenómenos de erosión y conservación de suelos. Igualmente es útil en la formulación de barbotinas, suspensión que es usada actualmente para conformar piezas cerámicas [7].

La densidad específica también denominada gravedad específica, depende de la constitución química y mineralógica del suelo y del grado de hidratación de las partículas. Se define en términos de la masa y el volumen total de las partículas sólidas del suelo, sin incluir el espacio poroso. La unidad comúnmente empleada de esta cantidad es gramo por centímetro cúbico (gr/cm^3).

Para realizar el primer ensayo se pesó un matraz previamente calibrado, a una temperatura aproximada de 25°C y se procedió a pasar la muestra por el tamiz número 100. Luego se adicionó agua al suelo y se mezcló utilizando un agitador mecánico. La mezcla se depositó en el matraz y se puso a calentar al baño María hasta que salió todo el aire en forma de burbujas. Cuando se retiró el matraz de la estufa, se procedió a nivelar la altura de la columna de agua hasta cierta referencia determinada por calibración. Se pesó el total de la mezcla y el recipiente y se sometió a la acción de una bomba de vacío, durante dos (2) horas para extraer todo el aire. Finalmente, se pesó nuevamente el sistema matraz-

mezcla y se procedió a realizar los cálculos respectivos para determinar el peso específico utilizando la siguiente relación [4]:

$$S_s = \frac{(Mps - Mpv)Dw}{(Mpw - Mpv) - (Mpssw - Mpss)}$$

donde:

Ss: Densidad de las partículas o peso específico gr/cm³.

Mpss: Masa del matraz más suelo a 105°C en gramos.

Mpv: Masa del matraz vacío y seco en gramos.

Mpw: Masa del matraz más agua en gramos.

Mpssw: Masa del matraz más agua, más suelo seco en gramos

Dw: Densidad del agua.

Tabla 3.4 Peso específico de las muestras de interés de este trabajo.

MUESTRA	S1	S2	ST
Osc_1	2.73	2.74	2.73
Osc_2	2.64	2.63	2.63
Osc_3	2.59	2.58	2.58
Osc_4	2.64	2.25	2.44
Osc_5	2.84	2.83	2.83
Lad	2.56	2.50	2.53
Cao	2.63	2.62	2.62

La tabla 3.4 indica los valores de peso específico para las muestras de interés de este trabajo. Como se puede ver, los valores obtenidos no presentan diferencias

apreciables debido a que la diferencia corresponde a valores que no superaron la unidad. Por esto, al realizar estos ensayos, fue necesario tener mucho cuidado en no perder muestra porque cualquier alteración del volumen de la muestra cambiaría drásticamente los resultados. La densidad aparente, o peso específico, además de servir para clasificar el suelo se utiliza para realizar los cálculos para conformar la barbotina determinando la cantidad de sólidos y agua que debería tener la mezcla. En otras palabras, esta información permite determinar cuál es la dosificación de suspensión coloidal para que se presente un comportamiento viscoelástico óptimo.

La clasificación de los suelos de interés utilizando los valores de peso específico, se puede ver en la tabla 3.5. Como se puede apreciar en esta tabla, el rango de clasificación de la arena es de 0.002 gr/cm^3 (entre 2.65 y 2.67 gr/cm^3), el de la arena limosa de 0.03 gr/cm^3 (entre 2.67 y 2.70 gr/cm^3), siendo rangos muy pequeños, de ahí que todas las medidas se deban realizar con el mayor cuidado posible. Para esta clasificación se utilizó como referencia el peso específico del cuarzo, que es de 2.54 gr/cm^3 .

Tabla 3.5. Clasificación de suelos por análisis de Peso específico.

TIPO DE SUELO	GS, γ_s, SS (gr/cm^3)
Arena	2.65 – 2.67
Arena Limosa	2.67 – 2.70
Arcilla Inorgánica	2.70 – 2.80
Suelos con Micas o Hierros	2.75 – 3.00
Suelos Orgánicos	Puede ser inferior a 2.00

3.2.5 Contracción.

Todos los objetos fabricados con aluminosilicatos hidratados tienden a contraerse al secarse. Con la evaporación del agua, se cierran los poros de la masa esponjosa de la arcilla y la masa se encoge. La contracción es evidente en las arcillas “grasas” y húmedas y mínima en arcillas límosas y caolines. Esta contracción suele ir acompañada por un combado (generación de una curvatura en la pieza) y deformaciones en las partes de diferente espesor. El cambio volumétrico de las probetas elaboradas con un material homogéneo es una medida útil para la formulación de pastas cerámicas, ya que esta cantidad depende de la composición y la estructura de la arcilla; algunas arcillas presentan buena correlación entre la plasticidad y la disminución volumétrica y de peso de la muestra durante el secado.

Para realizar esta prueba, se utilizó la cazuela Casa Grande bajo la norma ASTM D 427. Primero, se procedió a pasar el material por el tamiz 100 y luego se humedeció para formar una mezcla que se llevó a la cazuela para determinar el punto óptimo de humedad. Finalmente, se introdujo el material dentro de una cápsula y se dejó secar por dos horas para luego introducirlo en un horno a una temperatura de 120°C durante, 24 horas. Los resultados de la prueba de contracción se realizaron en el laboratorio de suelos de la Universidad del Cauca y los resultados obtenidos se indican en la tabla 3.6.

Tabla 3.6 Cambio volumétrico de las muestras.

MUESTRAS	CAMBIO VOLUMETRICO		
	PRUEBAS		PROMEDIO
	1	2	CV
Osc_1	19.01	19.01	19.01
Osc_2	23.19	28.69	25.94
Osc_3	46.03	49.34	47.68
Osc_4	72.75	68.82	70.78
Osc_5	62.76	59.94	61.35
Cao	9.47	10.13	9.80
Lad	15.13	12.56	13.84

En la figura 3.5 se puede ver el cambio volumétrico que experimenta cada muestra. En esta figura se evidencia que las muestras referenciadas como Cao y Lad, presentaron un cambio volumétrico menor, es decir no sufren una contracción apreciable. Las muestras Osc_4 y Osc_5 presentaron un cambio volumétrico mayor, esto indica que estos suelos presentan un cambio volumétrico significativo cuando se someten a cambios bruscos de temperatura. En la figura 3.6 se puede observar como quedaron algunas muestras después de ser sometidas al cambio de temperatura, inicialmente las cápsulas que contenían cada arcilla estaban visiblemente llenas, la figura 3.6 a) es la imagen de la muestra Osc_4 que evidencia una expansión mucho mayor a la que se ve en la figura 3.6 b) que corresponde al caolín.

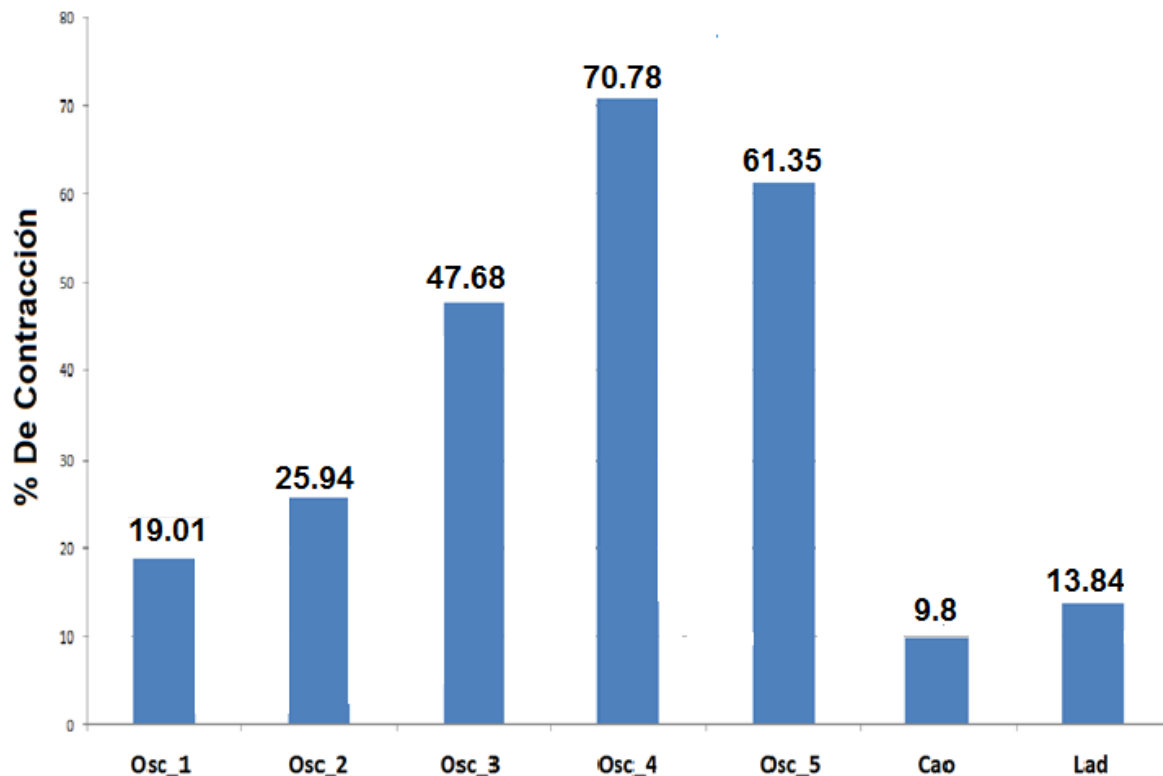


Figura 3.5. Contracción (Cambio volumétrico) de las arcillas y el caolín.



(a)



(b)

Figura 3.6. Imágenes de las muestras después de ser sometidas a 120°C durante 24 horas, (a) muestra Osc_4, (b) muestra caolín.

3.3 CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DE LAS ARCILLAS

El análisis químico permite determinar la composición química y, con cierta precisión, la estructura mineralógica de la materia prima. Con base en los

resultados de esta caracterización se puede hacer una estimación previa de algunas de las propiedades tecnológicas de las arcillas y realizar cálculos técnicos para la elaboración de pastas, esmaltes o barnices.

Los cerámicos tradicionales se conforman utilizando tres componentes básicos: arcillas, sílice y feldespato. La arcilla constituida, principalmente por silicatos de aluminio hidratados ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), con pequeñas cantidades de otros óxidos tales como TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O y K_2O . En la tabla 3.7 se indica la composición química de algunas arcillas industriales.

Tabla 3.7. Composición química de algunas arcillas industriales [1].

Tipo de arcilla (% en peso)	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O
Caolín	37.4	45.5	1.68	1.30	0.004	0.03	0.011	0.005	13.9
Arcilla plástica (Ky)	30.9	54.0	0.74	1.50	0.14	0.20	0.45	0.72	...
Arcilla plástica (Ten)	32.0	51.7	0.90	1.52	0.21	0.19	0.38	0.89	...
Tierra Arcillosa (Moscú)	14-15	70-71	5 – 6	--	1.57	0.9	0.44	0.65	--
Para objetos tipo gres (Francés)	12.7-33.6	54.5-81.3	1.1-8.0	vestigios	1.53	1.12	--	--	--

Los elevados contenidos de sílice en las arcillas, indican que éstas se hallan enarenadas o que su principal material arcilloso es la caolinita. Por otro lado, el alto porcentaje de alúmina, próxima a la composición teórica de la caolinitica, hace prever la refractariedad del material [2].

El contenido de óxidos colorantes, como Fe_2O_3 y TiO_2 , puede permitir el uso de estas arcillas en la elaboración de artículos de tonalidad blanca, como porcelanas y loza.

Las arcillas que contienen poca alúmina, y muchos óxidos alcalinos y alcalino-térreos, son de fácil fusión y se emplean en la elaboración de cerámicos para la construcción. Si el contenido de alúmina es alto, se destaca la capacidad de la arcilla para sinterizarse sin perder su refractariedad, pudiéndose elaborar artículos refractarios y antiácidos altamente densos.

El grupo de arcillas con baja temperatura de fusión son utilizadas para la elaboración de tejas, cerámicas decorativas, revestimiento, bloques y ladrillos para muros. Ya que su composición química es muy variada; el contenido de sílice en estas arcillas puede ser mayor al 80% lo que indica alto enarenamiento. Las arcillas con menor contenido de partículas arcillosas (10-15%) o mayor (20-30%), denominadas tierras arcillosas magras o grasas respectivamente, son adecuadas para la fabricación de ladrillos.

La utilización de arcillas refractarias, para la producción de cerámica fina, se limita, esencialmente, a aquellas variedades que comunican a la masa plasticidad y facilitan su sinterización, y pertenecen a la categoría de arcillas que después de la cocción se vuelven blancas.

3.3.1 Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas de los materiales. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional en la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera, gracias a la energía suministrada por la radiación infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: las de tensión y las de flexión. Mientras las vibraciones de tensión ocasionan cambios en la distancia interatómica, a lo largo del eje del enlace entre dos átomos, las vibraciones de

flexión son originadas por los cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la figura 3.7 se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares [3].

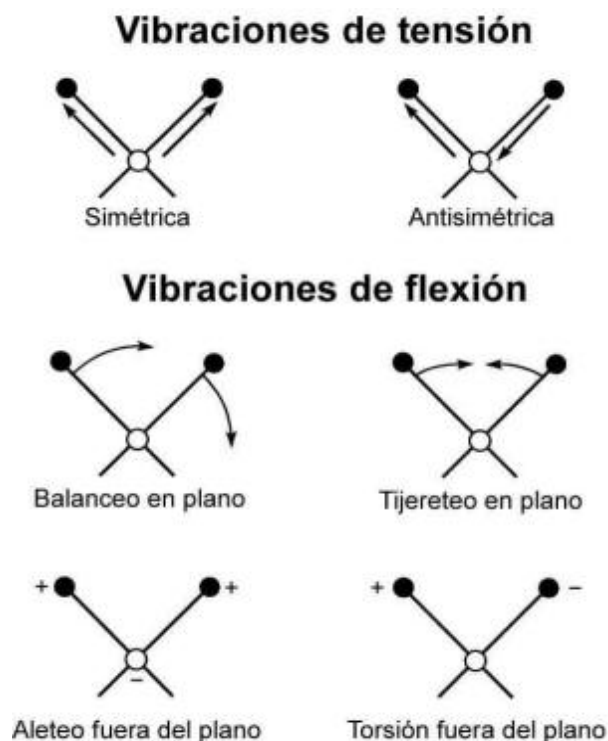


Figura 3.7. Diferentes tipos de vibraciones Moleculares [3].

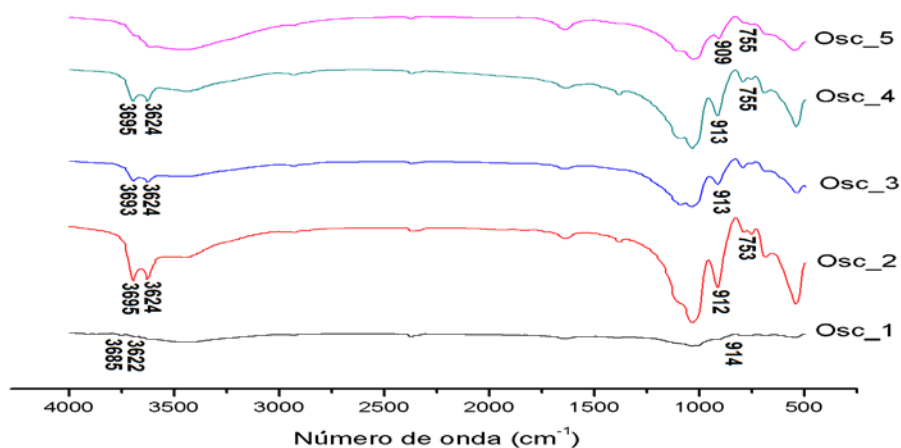
En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar) debido a que todas las moléculas, excepto las especies diatómicas homonucleares como O_2 y Br_2 , presentan algunas vibraciones que al activarse provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético, correspondiente al infrarrojo.

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda de la radiación IR que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, se puede obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia. La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo para determinar la presencia de ciertos grupos funcionales en el material.

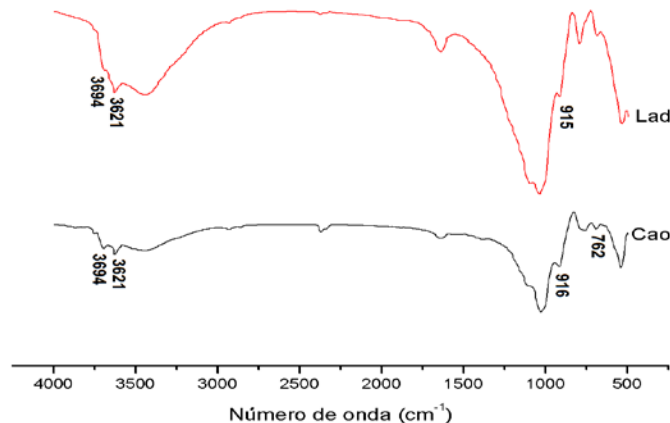
En la zona del espectro electromagnético IR, concretamente en el infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm^{-1}), se observa una serie de bandas de absorción generadas por las vibraciones que se producen entre dos átomos, únicamente, de la molécula. Estas vibraciones se asocian a grupos que contienen hidrógeno o a grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR correspondiente al infrarrojo lejano, entre 1300 y 400 cm^{-1} , es más difícil de realizar la asignación de las bandas de absorción a ciertas vibraciones moleculares debido a que cada una de ellas es generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Esta zona se denominada zona de la “huella dactilar” (flexión de los enlaces CH, CO, CN, CC, etc., principalmente). En esta zona del espectro IR, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas ocasionan variaciones importantes en los máximos de absorción.

En este trabajo, está técnica fue utilizada para identificar y asignar las bandas presentes en los espectros a los diferentes modos vibracionales de los enlaces que conforman los grupos funcionales que existen en cada una de las muestras analizadas. Las muestras Osc_1, Osc_2, Osc_3, Osc_4, Osc_5, Cao y Lad fueron caracterizadas utilizando espectroscopia IR, usando para ello un espectrómetro Termo Nicolet IR 200.



(a)



(b)

Figura 3.8. Espectros IR correspondientes a las muestras (a) Osc_1, Osc_2, Osc_3, Osc_4 y Osc_5 y (b) Cao y Lad.

En la figura 3.8 se muestra el espectro IR correspondiente a cada uno de los sólidos de interés. Se puede observar que los espectros Osc_2, Osc_3, Osc_4 y Cao, presentan una similitud en sus bandas, algo que se puede apreciar mejor observando los datos de la tabla 3.8. Las bandas a 3693 y 3623 cm^{-1} , características de la caolinita son más evidentes en las muestras mencionadas. Estas bandas no están muy bien definidas, aun en la muestra Cao, por lo que no se pueden considerar caolines puros y se deben clasificar estos materiales como arcillas caoliniticas.

La banda a 753 cm^{-1} , correspondiente a la flexión de Si-O, sólo aparece en las muestras Osc_2, Osc_4, Osc_5 y Cao. Las bandas ubicadas a 3452, 1630, 1047, 914, 548 y 474 cm^{-1} son comunes a todas las muestras y se pueden asociar a modos de vibración de los grupos O-O, H-O-H, Si-O-Si, Al-OH, Al-O-Si y Si-O-Si, respectivamente. Aunque aparecen en los espectros con diferente intensidad, estas bandas son características de los suelos que contienen sílice, alúmina y feldespatos. Normalmente se les clasifica como arcillas pero existen suelos que poseen este tipo de mezclas y se clasifican como arenas o limos orgánicos [3].

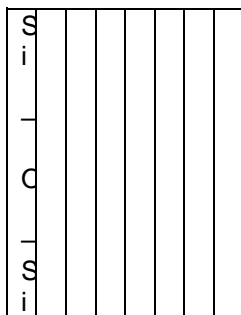
La presencia de las bandas características de la caolinita (3693 y 3623 cm^{-1}), en los espectros IR de las muestras, son útiles para seleccionar la materia prima que

es potencialmente útil para fabricar porcelana eléctrica. Su presencia en el espectro, así como la banda a $\sim 915 \text{ cm}^{-1}$, garantiza la presencia de alúmina en la muestra, compuesto que es utilizado como aislante eléctrico; cuando estas bandas están bien definidas en el espectro IR, su presencia es un criterio adecuado para considerar este material como potencial materia prima para aislantes. Utilizando este criterio, en este trabajo se seleccionaron las muestras Osc_2, Osc_3, Osc_4, Cao y Lad como posibles materias primas para la conformación de los aislantes. Sin embargo para una mejor selección de materia prima, pensando en el proceso de conformación, se consideraron los resultados obtenidos en el laboratorio de geotecnia. Finalmente se decidió que a las muestras a las que se les debía hacer la caracterización con fluorescencia de rayos x FRX y difracción de rayos x DRX, ensayos que se requieren para ubicar las muestras en el triangulo triaxial (Cuarzo-Arcillas-Feldespatos) y realizar la dosificación adecuada para obtener el producto deseado (porcelanas eléctricas), serian Osc_2, Osc_4, Cao y Lad. Estas cuatro muestras fueron seleccionadas para continuar el trabajo de caracterización. Los resultados de las otras técnicas de caracterización, que se indican a continuación, efectividad del criterio adoptado y complementan, coherentemente, los resultados de espectroscopia IR.

Tabla 3.8. Asignación de Bandas en Espectros de Infrarrojo [4].

CAPITULO 3: CARATERIZACION DE LAS MATERIAS RIMAS

n i t a							
C l i p a r a							
l a c a o l i n i t a	3 4 5 2	3 4 5 3	3 4 4 9	3 4 4 2	3 4 5 8	3 4 4 4	3 4 4 9
E l o n g a c i ó n s i	1 0 4 7	1 0 3 4	1 0 2 8	1 0 2 8	1 0 2 8	1 0 3 2	1 0 2 3
C l i s i							
D e f o r m a	9 1 4	9 1 3	9 1 2	9 1 3	9 0 9	9 1 6	9 1 5



3.3.2 Difracción de rayos x (DRX)

La difracción de los rayos X es un fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia, manteniendo constante la longitud de onda de la radiación, y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. Es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable. Sus mayores limitaciones se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, porque no está tan extendida su aplicación a disoluciones, sistemas biológicos, a sistemas amorfos o a gases [9].

Esta técnica fue utilizada para determinar las fases cristalinas presentes en las muestras de interés, haciendo uso del equipo Siemens D-5000 utilizando la radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54\text{\AA}$), en el rango entre 10° y 80° . El análisis de los difractogramas obtenidos se realizó utilizando el software Crystallographica Search-Match. Los difractogramas obtenidos se muestran en la figura 3.9, tal que la figura 3.9 (a) corresponde a la muestra Cao, la figura 3.9 (b) a la muestra Lad, la figura 3.9 (c) a la muestra Osc_2 y la figura 3.9 (d) corresponde a la muestra Osc_4.

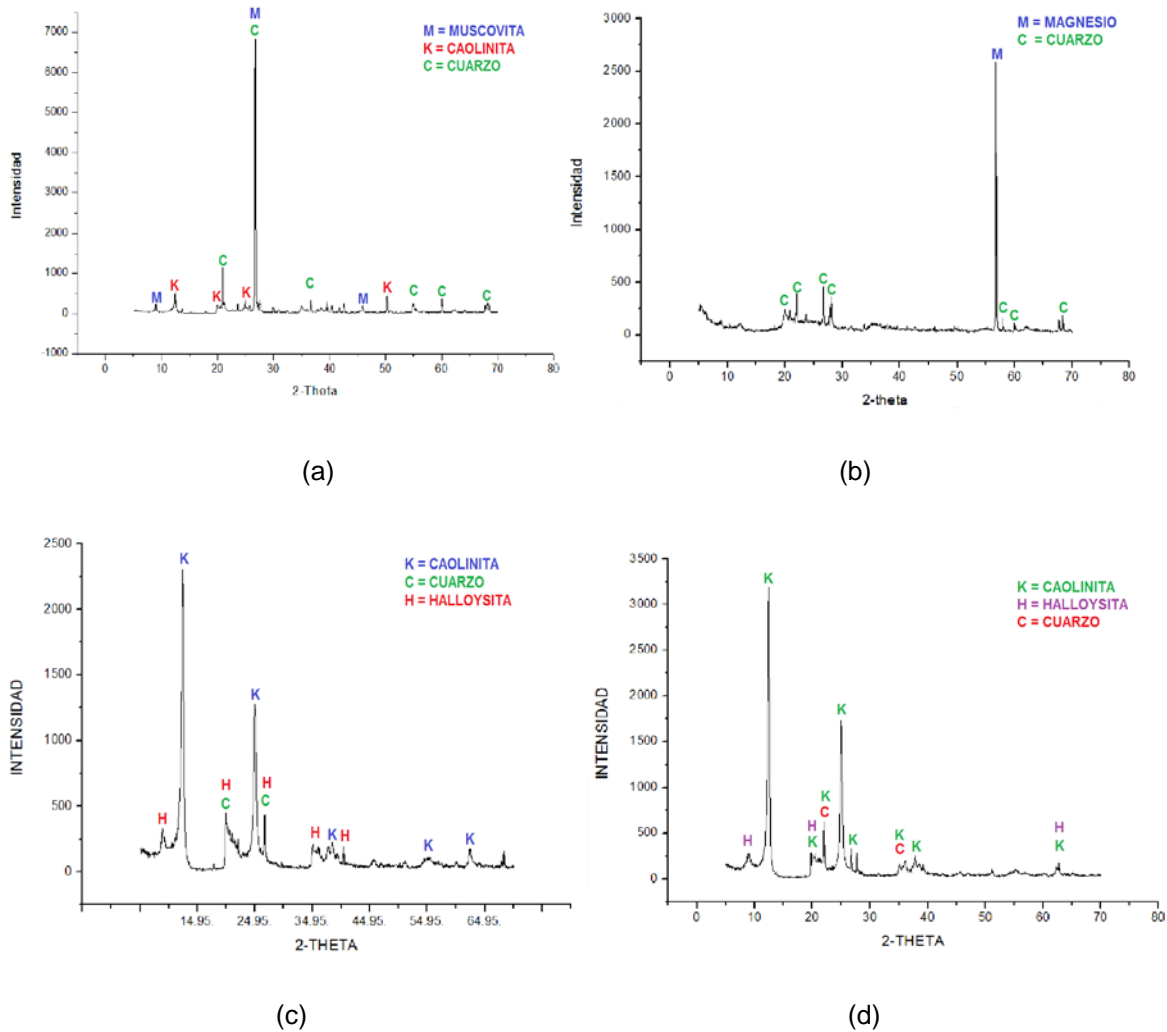


Figura 3.9. Difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras denominadas: (a) Cao, (b) Lad, (c) Osc_2 y (d) Osc_4.

Los difractogramas de la figura 3.9 indican que todas las muestras contienen cuarzo. La caolinita no está presente en la muestra Lad, figura 3.9 (b), pero en cambio si aparece el magnesio como fase principal, algo exclusivo de este material. La muestra denominada Cao (figura 3.9(a)) presenta una fase característica denominada moscovita y cuarzo. Además como se verá más adelante (tabla 3.10), en esta muestra se presenta un alto porcentaje de potasio lo que permite utilizarla como fuente de feldespato para la conformación de las piezas. La tabla 3.9 indica que las principales fases cristalinas presentes en cada muestra estudiada fueron el cuarzo y la caolinita.

Tabla 3.9. Principales fases cristalinas presentes en las muestras analizadas.

NOMBRE QUÍMICO	FORMULA QUÍMICA	Cao	Lad	Osc_2	Osc_4
Cuarzo	SiO ₂				
Caolinita	Al ₂ O ₃ .SiO ₂ .H ₂ O				
Halloysita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄				
Magnesio	Mg				
Moscovita	K ₂ O.3Al ₂ O ₃ .6SiO ₂ 2H ₂ O				



Está Presente



No hay

3.3.3 Fluorescencia de rayos X

El fenómeno de fluorescencia de rayos X se puede describir considerando dos etapas, que son [10]:

a) Excitación

Si se considera un sistema en su estado fundamental, es decir de menor energía, al aplicarle una energía de una magnitud determinada ésta puede ser absorbida por el sistema, ocasionando una transición a un estado de mayor energía, o estado excitado, debido a la salida de electrones del átomo. A la excitación producida por los rayos X proveniente de una fuente, tubo de rayos X, se le llama radiación primaria o fotones de rayos X primarios.

b) Emisión

Los estados excitados son inestables, y el átomo tiende a volver a su estado fundamental, lo que ocurre a través de saltos que experimentan los electrones desde los niveles más externos hacia los niveles más internos, ocupando los huecos allí existentes. Este proceso ocasiona la liberación de energía en forma de radiación de rayos X secundaria, determinando así, la fluorescencia de rayos X.

La técnica de fluorescencia es una técnica espectrométrica que permite conocer la composición química de una muestra analizando la emisión de rayos X de los diferentes elementos presentes en ella. Las intensidades de los rayos X

fluorescentes resultantes son casi 1000 veces más bajas que la de un haz de rayos X obtenido por excitación directa con electrones. El método de fluorescencia requiere de tubos de rayos X de alta intensidad, de unos detectores muy sensibles de sistemas ópticos de rayos X adecuados. Como complemento a las determinaciones cualitativas, se dispone de un programa informático para realizar análisis semicuantitativos en todo tipo de muestras. Este tipo de software corrige las interferencias espectrales más habituales, también corrige el efecto matriz que consiste en el aumento o disminución de respuesta del analito debido a la presencia de otros componentes [10].

Para la realización de este ensayo se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, MagixPro PW-2440 Philips equipado con un tubo de Rodio y potencia máxima de 4 KW. El equipo tiene una sensibilidad de 200 ppm (0.02%) en la detección de elementos pesados metálicos, en análisis semicuantitativos; las muestras fueron homogenizadas por agitación y se prepararon en forma de perlas fundidas con relación Muestra: Fundente, de 1:10. Como fundente se utilizó una mezcla de tetraborato de litio y metaborato de litio; como anti-adherente se añadió yoduro de litio. De este modo se obtuvieron discos de vidrio de 37 mm de diámetro que luego fueron medidos bajo la aplicación cuantitativa SEDI-AL2007. En la tabla 3.10 se puede ver la composición de los elementos químicos.

Tabla 3.10. Análisis Químico de los minerales estudiados.

Compuesto	Cao (%)	Lad (%)	Osc_2 (%)	Osc_4 (%)
SiO₂	74,75	65,11	51,64	53,82
Al₂O₃	19,58	16,03	35,77	30,76
K₂O	2,54	0,73	0,23	0,29
Fe₂O₃	0,78	4,55	4,31	5,30
Na₂O	0,20	0,64	0,07	0,29
MgO	0,18	0,73	0,23	0,32
TiO₂	0,11	0,83	0,52	0,71
CaO	0,10	1,05	0,09	0,16
P₂O₅	0,02	0,04	0,02	0,03
MnO	----	0,04	0,06	0,16

Como se puede observar en la tabla 3.10 el contenido de sílice es alto en todas las muestras, en especial en “Cao” y “lad”. El contenido de alúmina en las

muestras Osc_2 y Osc_4 es significativamente alto lo que evidencia la presencia de caolinita en ellas, reiterando los resultados de DRX (figura 3.9). Sin embargo, la muestra “Cao” es la única que tiene un porcentaje representativo de óxido de potasio lo que la convierte una fuente de feldespato. La muestra “Lad” no tiene porcentajes significativos de los compuestos de interés como para ser tomada en cuenta para la fabricación de piezas cerámicas con cierta funcionalidad. El alto contenido de hierro en las muestras Osc_2 y Osc_4 puede afectar el color final de la pieza.

Tabla 3.11. Relación de silicio y alúmina de acuerdo con el porcentaje de composición química.

MUESTRA	Cao	Lad	Osc_2	Osc_4
Relación $\text{SiO}_2 \backslash \text{Al}_2\text{O}_3$	3.81	4.06	1.44	1.74

En la tabla 3.11 se indica la relación que hay entre el porcentaje de silicio y el de alúmina considerando los datos de la tabla 3.10. El mayor factor lo tiene la muestra Lad con un valor de 4.06, lo que quiere decir que por cada “unidad” de alúmina hay aproximadamente cuatro de silicio; las muestras Osc_2 y Osc_4 presentan la menor razón $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, resultado que es coherente con el alto contenido de caolín que ellas presentaron, observando los difractogramas correspondientes en la figura 3.9.

3.3.4 Análisis mineralógicos de las muestras utilizando la información de los FRX y los DRX

Cuando se analizaron inicialmente las muestras, considerando los datos obtenidos en el laboratorio de geotécnica, el interés se centro en las propiedades plásticas de cada arcilla considerando por su importancia de esta característica a la hora de desmoldar la pieza final. Por otro lado, un análisis usando los datos de de FRX

y DRX de las muestras de interés, es decisivo a la hora de obtener piezas con las características microscópicas requeridas. Lo primero que se hizo fue examinar los difractogramas de cada una de las muestras (figura 3.9), con la ayuda del programa *Crystallographica Search-Match (CSM)*. Este software permitió, por medio de la comparación con el difractograma teórico, encontrar las fases cristalinas más representativas en cada difractograma. Una vez terminado este proceso se procedió a descartar la muestra “Lad” ya que en ella la única fase de importancia presente era el cuarzo algo que los otras muestras tenían en porcentajes altos. Se utilizaron los resultados de FRX mostrados en la tabla 3.10, para determinar la cantidad que había de arcilla, feldespato y cuarzo en las muestras; para esto se realizaron una serie de cálculos (ver anexo 1) que condujeron a los resultados mostrados en la tabla 3.12. Estos cálculos solo se realizaron a las muestras Cao, Osc_2 y Osc_4, muestras seleccionadas para continuar el trabajo de dosificación, conformado y sinterización.

Tabla 3.12. Componentes mineralógicos de las muestras Osc_2, Osc_4 y Cao.

MUESTRA	ARCILLA	CUARZO	FELDESPATO
Cao	28.69	51.67	21.37
Osc_2	90.56	9.47	0
Osc_4	77.87	17.56	0

En la figura 3.10 se ubican las muestras en el diagrama triaxial, considerando su composición mineralógica (tabla 3.12). Se puede observar que las muestras Osc_2 y Osc_4 se ubican en el perímetro del triángulo debido a que ellas no contenían feldespato. De acuerdo a esta ubicación se procedió a determinar las mezclas a realizar, considerándose porcentajes de las materias primas de interés, que se localicen en la zona de aplicación eléctrica dentro del diagrama, funcionalidad de interés de este trabajo.

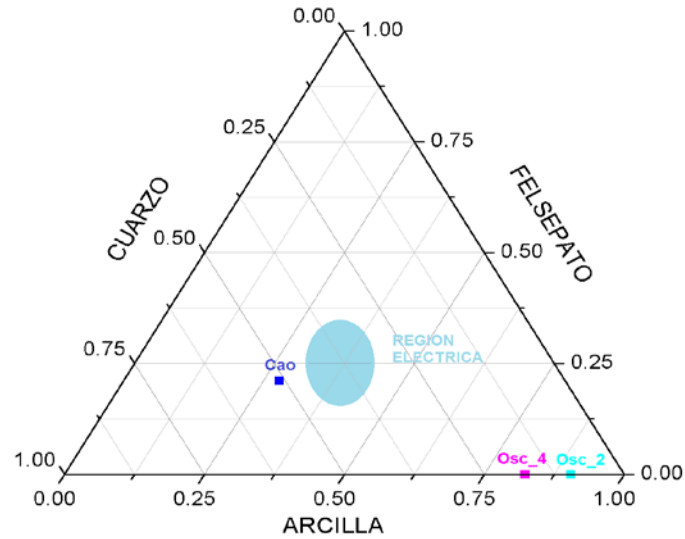


Figura 3.10. Ubicación de las muestras seleccionadas en el diagrama triaxial.

3.4 CONCLUSIONES PARCIALES

Considerando los enunciados y los resultados indicados en este trabajo, se puede concluir lo siguiente:

- Ninguna de las muestras analizadas, provenientes de diferentes minas, puede ser clasificada como caolín puro. Tanto la caracterización física como la química indican que las muestras referenciadas como Osc_2, Osc_4, Lad y Cao son arcillas caoliniticas. Las otras muestras eran limos orgánicos de baja plasticidad.
- Los resultados de espectroscopia infrarroja (FTIR) mostraron bandas asociadas a la caolinita que aparecen con una mayor intensidad en las muestras Osc_2, Osc_4, Cao y Lad, lo que garantiza la presencia de alúmina.

- Por otro lado los resultados de difracción de rayos X (DRX) y Fluorescencia de rayos X (FRX) indicaron que la muestra “Lad” no era materia prima adecuada para la obtención de porcelana eléctrica. Adicionalmente, de esta misma información, se puede concluir que la única fuente de feldespato es la muestra “Cao”.
- Considerando la clasificación mineralógica, la ubicación de la muestra “Cao” dentro del triángulo de fases arcillas-cuarzo-feldespato indica que esta debería ser la principal componente en la mezcla a utilizar en la obtención de las porcelanas eléctricas. Además, dada la ubicación de las muestras Osc_2 y Osc_4, estas materias primas se podrían utilizar en diferentes porcentajes, a determinar, para dosificar una mezcla que se ubique en la región de uso eléctrico dentro del triangulo.

BIBLIOGRAFIA

[1]. Avgustinik, A. I., Cerámica. Editorial Reverté, S.A. Argentina: Buenos Aires 1983.

[2]. Cambio potencial de Volumen. Disponible en:

[http://cuadros.soft.es/NTE/g/geotecnicos%20\(ceg\)/geotecnicos%20\(ceg\).html](http://cuadros.soft.es/NTE/g/geotecnicos%20(ceg)/geotecnicos%20(ceg).html)

[3].Espectroscopia infrarroja IR. Disponible en:

<http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/IR.htm>

[4]. Aguilar C. “CARACTERIZACION Y PROCESAMIENTO DE ARCILLAS CAOLINITICAS DEL DEPARTAMENTO DEL CAUCA PARA LA OBTENCION DE MATERIALES CERAMICOS”. Trabajo de grado programa Ingeniería Física. Universidad del Cauca, 2008.

[5]. Bernal, I., H. Cabezas, C. Espitia, J. Mojica & J. Quintero. Catálogo de propiedades físicas, químicas y mineralógicas de las arcillas para cerámica roja en los centros urbanos de Medellín, Ibagué y sabana de Bogotá. Ministerio de minas y energía Instituto Colombiano de geología y minería. 2003, pp 11-27.

[6]. GIPPINI, E. Pastas Cerámicas. Instituto Eduardo Torroja. Madrid. 1979. Pág 5-65.

[7]. Caracterización física-fisicoquímica de arcillas en general de uso industrial. Modulo II. Informe final de cerámica. Universidad Mayor de San Simón. Compañía Editorial Continental, S.A. México, España, Argentina, Chile. Decimosegunda impresión en Español. 1973.

[8]. *Límites de Atterberg.* Disponible en:

<http://www2.ing.puc.cl/~ingeot/ice1603/lab4/lab4.htm>

[9]. Técnicas - Difracción de rayos x - Caracterización de materiales cristalinos. Disponible en:

<http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/DRXP.htm>

[10]. Fundamento teórico de la fluorescencia de rayos x (WDFRX). Disponible en:

<http://claudiaveganaizaque.wordpress.com/2010/04/12/fundamento-teorico-de-la-fluorescencia-de-rayos-wdfrx/>

CAPÍTULO 4

CONFORMADO DE

LAS PIEZAS

CERÁMICAS

4.1 INTRODUCCIÓN

Cuando se extraen materias primas de las minas de arcilla, se someten a una serie de tratamientos para adecuarlas según el propósito de extracción. Para cada etapa de estudio se requiere de una metodología adecuada que dependerá del tipo de caracterización que se quiera hacer. Después de realizado los estudios de caracterización, se determinaron las muestras que presentaban condiciones más adecuadas para la conformación de las piezas con propiedades de aislante

eléctrico. Por otro, lado el comportamiento reológico de una arcilla, al mezclarse con agua durante el proceso conformación de la pieza, presenta un comportamiento viscoelástico que dependerá de la cantidad de humedad y el tipo de suelo [1]; la caracterización física de la arcilla es clave para determinar este comportamiento. El conocimiento de los grupos funcionales, resultados de los espectros IR y el análisis químico, DRX y FRX, permitió obtener, utilizando el triángulo triaxial, información preliminar del posible uso de una pieza fabricada con estas materias primas. En este capítulo se expondrá la manera como se conformaron las piezas con base en los resultados del capítulo 3, resaltando la importancia de cada etapa, desde la elección de la mezcla hasta la sinterización del material. Se utilizaron dos métodos de conformación para obtener las piezas: uno es el método de colado y el otro el de prensado uniaxial. Aunque son diferentes las consideraciones tener en cuenta en cada método. Debido a la naturaleza del proceso y de la mezcla, se establecieron unos parámetros, por ejemplo el tiempo y temperatura de sinterización, que sirvieron para comparar y determinar cuál de los dos métodos presentaba más ventajas con el fin de obtener piezas con la menor cantidad posible de porosidad, condición importante ya que la porcelana eléctrica requiere de “cero porosidad”.

La conformación de piezas es un proceso que se ejecuta después de caracterizar la materia prima, y de dosificar la mezcla que se requiere para la funcionalidad requerida, y con ella se busca optimizar unos parámetros del proceso para obtener el producto cerámico. Toda la información relacionada con la caracterización física de la materia prima, tiene una gran importancia a la hora de conformar la mezcla moldeable llamada “pasta”, con la que se fabrican las piezas. Para obtener la pasta, se pueden utilizar dos métodos diferentes, en uno de ellos no se modifica el volumen de agua, mientras en el otro se utiliza un volumen de agua controlado, para formar una suspensión con la arcilla, sistema denominado barbotina (slip casting) [2].

4.2 SELECCION DE LAS MEZCLAS

Para seleccionar las arcillas caoliniticas a utilizar, para conformar las piezas cerámicas con propiedades aislantes, se tuvieron en cuenta las siguientes consideraciones físicas y químicas.

4.2.1 Consideraciones físicas

Para decidir las materias primas a utilizar para conformar la porcelana eléctrica, hay que considerar de manera adecuada la información sobre las características físico-químicas que ellas presentan. Para obtener las piezas cerámicas se seleccionaron las arcillas caoliniticas Osc_2, Osc4 y Cao con base a sus características físico-químicas indicadas en el capítulo 3. En la tabla 4.1 se pueden observar los límites de Atterberg para las muestras seleccionadas: Osc_2 y Cao presentan una plasticidad baja mientras que Osc_4 una plasticidad alta, por lo que, cuando se mezclan, se obtendrá una “mezcla de plasticidades” lo que puede facilitar el desmolde de las piezas en verde obtenidas por el método de colado. Por ejemplo, si se hubiera considerado solo la muestra “Cao” para conformar las piezas, en el momento de desmoldar la pieza, la pasta estaría muy rígida lo que favorecería la fractura de esta en el momento de aplicarle la fuerza requerida en el desmolde.

Tabla 4.1. Límites de Atterberg correspondientes a las muestras seleccionadas para conformar las piezas cerámicas.

LÍMITES DE ATTERBERG	Osc_2	Osc_4	Cao
L. líquido	46.7	74.2	34.1
L. plástico	33.8	32.1	27.4
Índice de plasticidad	12.9	42.1	6.8
Humedad	45,5	73,2	34.2
Clasificación	OL	CH	ML

La figura 4.1 muestra la contracción de las arcillas seleccionadas; la muestra Osc_4 presenta un cambio volumétrico significativo, lo que generaría

inconvenientes a la hora del secado. Después de humedecer la arcilla, obtener la pasta y con ella formar la pieza, se pasa a la etapa de secado. En esta etapa se debe presentar una tasa de cambio de volumen bajo; si el cambio de volumen es muy representativo, existe el riesgo que la pieza se fracture y que su forma original presente alteraciones. Al mezclar Osc_4 con Cao y Osc_2, que presentaron porcentajes de contracción bajo y medio respectivamente, obteniéndose una mezcla que presentó un cambio de “volumen promedio”, dependiendo del porcentaje utilizado de cada arcilla. En el presente trabajo se buscaba que, teniendo la pieza y sometiéndola a secado, esta alcance una alta densificación sin fracturarse. Las consideraciones anteriormente mencionadas, se hicieron pensando, principalmente, en las piezas que se obtuvieron por el método de colado debido a que el comportamiento de la barbotina depende fuertemente de la plasticidad y la contracción de los sólidos arcillosos suspendidos en el solvente, en este caso agua.

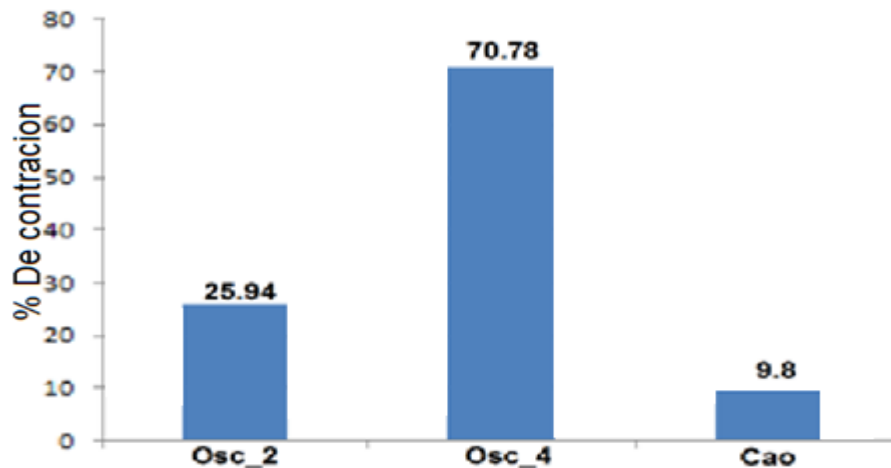


Figura 4.1. Contracción (Cambio volumétrico) de las muestras seleccionadas para conformar las porcelanas eléctricas.

4.2.2 Consideraciones Químicas

La funcionalidad de interés, dado el potencial uso de la pieza cerámica, es un criterio importante para la selección de las muestras; como en el presente trabajo, se quería obtener una porcelana con características de aislante eléctrico, la presencia de alúmina en nuestro material arcilloso era fundamental. En la tabla 4.2

se indican las bandas más representativas de la caolinita en los espectros IR de las materias primas seleccionadas.

Tabla 4.2. Bandas representativas de la caolinita en las muestras seleccionadas para conformar las porcelanas eléctricas.

G. FUNCIONAL	Osc_2	Osc_4	Cao
Al ₂ SiO ₅ ·2H ₂ O CAOLINITA	3695 (cm ⁻¹)	3695 (cm ⁻¹)	3691 (cm ⁻¹)
H - O - H Para la caolinita	3624 (cm ⁻¹)	3624 (cm ⁻¹)	3623 (cm ⁻¹)
O-O para la caolinita	3453 (cm ⁻¹)	3442 (cm ⁻¹)	3449 (cm ⁻¹)
Deformación Al-OH	913 (cm ⁻¹)	913 (cm ⁻¹)	916 (cm ⁻¹)

En la figura 4.2 se indican las bandas asociadas a la caolinita en los tres espectros IR correspondientes a las muestras de interés. Estas bandas están bien definidas lo que indica que la alúmina es un constituyente importante en las muestras ya que la fórmula estructural de la caolinita es Al₂O₃·SiO₂·2H₂O, indicando la presencia de alúmina (Al₂O₃) en el material. Adicionalmente, hay que observar los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras (figura 3.9) donde los picos asociados a la caolinita son muy evidentes.

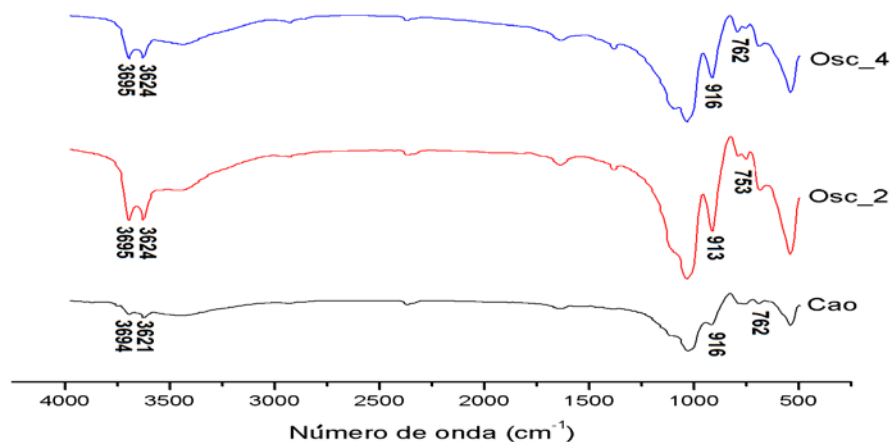


Figura 4.2. Espectros IR característicos de las tres muestras seleccionadas para obtener las mezclas a utilizar en la fabricación de las porcelanas eléctricas.

En el capítulo 3 los resultados de la difracción de rayos X (figura 3.9) indicaron que en las tres muestras elegidas existen las fases caolinita, cuarzo y moscovita; a excepción de la última fase, las dos primeras eran comunes. Por otro lado, en la caracterización de fluorescencia de rayos X (FRX) de estas muestras (tabla 3.10) se indicó los diferentes minerales que componían cada arcilla, y su porcentaje, siendo el SiO_2 y Al_2O_3 los más representativos, con un porcentaje alto. En el anexo 1 se indica cómo se calcularon los porcentajes de arcilla, feldespato y cuarzo que presentaba cada suelo. Con base en estos resultados, la figura 4.3 muestra la ubicación de las muestras seleccionadas: Osc_2, Osc_4 y Cao en el triángulo triaxial de fases. Para hacer más evidente la ubicación de las materias primas, considerando la aplicación eléctrica, se indica la ubicación de la región eléctrica en el triángulo triaxial. Es de destacar de la figura 4.3 que la muestra Cao es la que más cerca de tal región, las otras dos muestras están ubicadas sobre el perímetro de la base del triángulo debido a que ellas no contenían feldespato; es por esto que la muestra Cao se tomó en mayor porcentaje en la mezcla y las otras dos sirvieron para obtener una mezcla que se aproxime lo más posible a la región eléctrica.

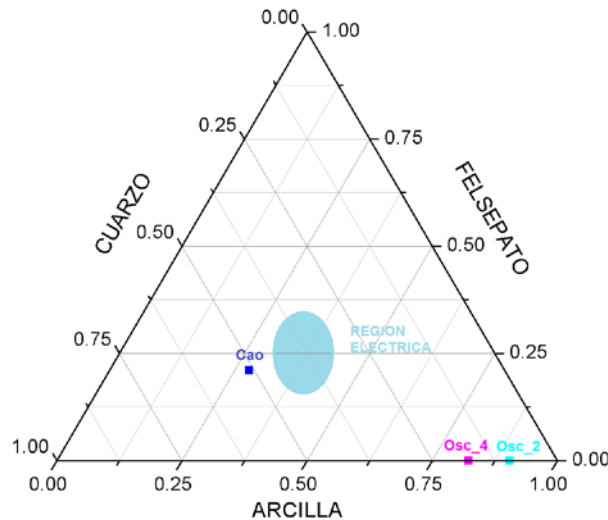


Figura 4.3. Ubicación de las muestras seleccionadas en el diagrama triaxial y ubicación de la región para aplicación eléctrica.

Para poder obtener una dosificación de la mezcla que se acercara a la región eléctrica, se tomó como referente la composición de las mezclas en esta región (figura 4.3) pero, dada la dificultad que se presentó considerando la “pureza” de las materias primas utilizadas, muchos ensayo de prueba y error fueron necesarios para obtener una mezcla que mejor se ubicara en el diagrama triaxial, para conformar piezas cerámicas con características aislantes. Teniendo en cuenta las consideraciones, mencionas, se estableció la primera mezcla M_1 con los porcentajes de dosificación que se indican en la tabla 4.3

Tabla 4.3. Porcentajes de mezclas utilizadas para la conformación de piezas a utilizar en la obtención de las porcelanas eléctricas.

	Osc_2	Osc_4	Cao
M_1	10%	10%	80%
M_2	20%	0%	80%

La segunda mezcla M_2 se obtuvo utilizando las materias primas Cao y Osc_2, en los porcentajes que se indican en la tabla 4.3; M_2 fue dosificada en la forma que se indica, porque Osc_2 presentó un mayor contenido de Al₂O₃ (tabla 3.10), lo que, en teoría garantizaría propiedades aislantes de los dispositivos o piezas cerámicas obtenidos con ellos.

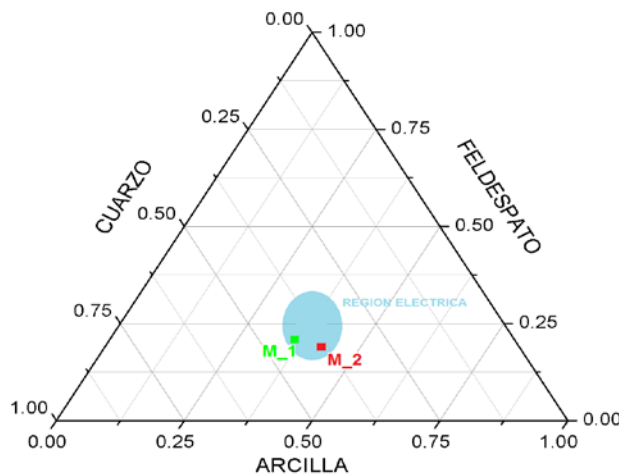


Figura 4.4. Ubicación de las muestras M_1 y M_2 dosificadas considerando que su composición mineralógica se encuentra dentro de la región de la aplicación eléctrica en el diagrama triaxial de fases.

En la figura 4.4 se puede ver que la ubicación de M_1 y M_2, según su composición mineralógica, se ubican en la periferia de la región eléctrica; para que ellas se pudieran ubicar en el centro de la región eléctrica se requería otra arcilla que suministrara un contenido de feldespato mayor. Sin embargo, con estas limitaciones, se utilizaron las muestras M_1 y M_2, dosificadas como se indica en la tabla 4.3, para obtener porcelana aislante con la materia prima estudiada en este trabajo. Adicional a las consideraciones químicas y mineralógicas, para obtener las mezclas más adecuadas considerando su aplicación eléctrica, se deben tomar en cuenta otros parámetros físicos, como la plasticidad y la contracción de la pasta, para obtener las piezas cerámicas con esta funcionalidad.

4.3 MÉTODO DE PRENSADO

El método de prensado consiste en aplicar una presión uniforme a una mezcla de arcillas que previamente se ha tamizado para disminuir su tamaño de partícula. La materia prima se prensa durante un tiempo previamente establecido y a una presión determinada; la fuerza que se ejerce sobre el material en polvo altera ciertas características del sistema porque la mayoría de las veces se rompen algunas partículas y se genera un transporte de masa en contra de las fuerzas de rozamiento interno y de las fuerzas de rozamiento con las paredes del molde. A través de este proceso, se pueden generar nuevos aglomerados que se mantienen al cesar el esfuerzo, reteniendo la forma adquirida [3]. En tabla 4.4 se indican algunas particularidades del proceso y los productos típicos que se obtienen por el método de prensado.

Tabla 4.4 Información general del método de prensado [3].

Moldeo	Tipo de moldeo	Particularidades	Productos típicos
Antes de la cocción	Prensado	Normal	Gres Azulejos Refratarios
		Isostático	Piezas especiales

Para fabricar las piezas, se utilizaron las mezclas M_1 y M_2 que previamente se habían conformado considerando las proporciones de la tabla 4.3. El volumen de agua en cada muestra no fue alterada, y se conformaron pastillas utilizando el troquel **CARVER MODEL B&C** (figura 4.5 a)), ejerciéndose una presión máxima de 7500 psi. Las pastillas que se obtuvieron tenían una forma cilíndrica, con un diámetro de 13.15 mm y una altura que depende de la cantidad y de la densidad del material que se utilice; para el presente caso se utilizaron 0.5 gramos de material con lo que la pastilla alcanzó un espesor máximo de 1.65mm, a la presión mencionada, presentando una forma que se indica en la figura 4.5 (b).

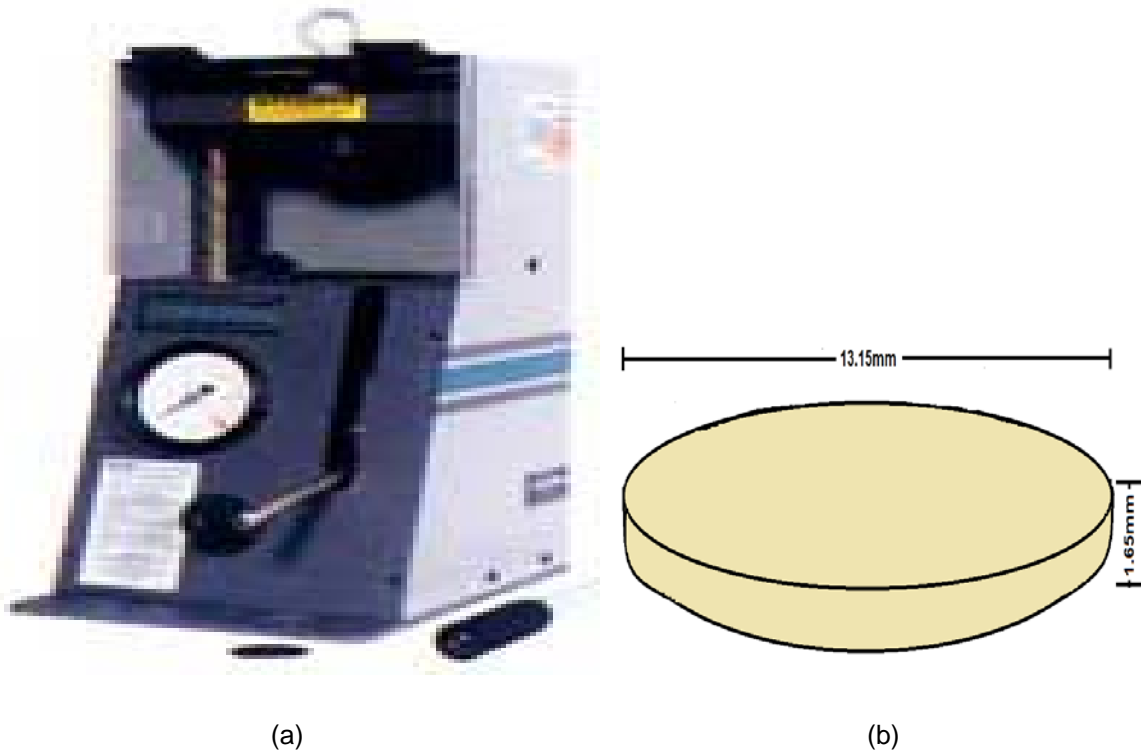


Figura 4.5. (a) Prensa utilizada para la conformación de las pastillas de arcilla, y (b) dimensiones de las pastillas de arcilla obtenidas.

Con las mezclas M1 y M_2, previamente definidas, se conformaron 60 pastillas utilizando para ello un troquel, 30 por cada muestra. Durante el prensado, cada muestra se mantuvo dos (2) minutos en el troquel a una presión de 7500 psi; esta fue la máxima presión que se alcanzó con el equipo empleado y se utilizó este

valor de presión porque, para el caso de dispositivos con propiedades eléctricas, se requiere máxima compactación entre las partículas, garantizando así una menor porosidad, y por lo tanto una mejor respuesta eléctrica de la pieza.

4.4 MÉTODO DE COLADO

En el método de colado, o “Slip Casting”, se utilizan suspensiones coloidales arcillosas con tamaño de partícula entre 2 y 20 micras, partículas que tienden a sedimentarse y a formar precipitados en el fondo de la solución; para obtener una suspensión homogénea se utilizan defloculantes. Las buenas propiedades del colado exigen, como aspecto contradictorio, una serie de condiciones que consideran cierta inestabilidad en la suspensión. Es por esto que se requiere encontrar ciertas condiciones que permitan, al mismo tiempo, obtener una barbotina lo suficientemente estable que tenga buenas propiedades de colado [3]. La estabilidad de una suspensión de partículas está relacionada con la energía neta de interacción entre los sólidos, la cual presenta dos términos contrapuestos. Por una parte, existe la energía potencial de atracción entre las partículas debida a las fuerzas atractivas del tipo de van Der Waals. Por otro lado, y en contra a la anterior, existe un término de repulsión que puede obedecer a dos mecanismos: repulsión electrostática entre las dobles capas eléctricas que rodean a las partículas en suspensión, e impedimento estérico cuando se utilizan polímeros (surfactantes) que se adsorben sobre la superficie. La estabilidad de la suspensión se alcanza cuando predomina, ligeramente la componente repulsiva sobre la atractiva, lo cual exige, generalmente, el uso de defloculante [4].

Si se quiere obtener una barbotina optima, se debe llevar a cabo un buen proceso de disminución de tamaño de partícula, molienda principalmente, así que, al conformar las piezas, se garantice un tamaño uniforme y se eviten los granos demasiado grandes que afecten la densidad final o favorezcan la aparición de porosidad.

Tabla 4.5. Aspectos generales del método de colado considerando la etapa del moldeo de la pieza [2].

Moldeo	Tipo de moldeo	Particularidades	Productos típicos
Antes de La cocción	Colado	Características de la barbotina	Gres Vajilla Lozas en general Cerámicos

La calidad de una barbotina no sólo depende de la uniformidad reológica de la misma, también del grado de tixotropía, o viscosidad aparente, es importante a la hora de obtener una “pasta” óptima. La viscosidad es un parámetro que en las arcillas depende de la cantidad de defloculante que se aplica y de su concentración: con una mayor cantidad de defloculante se disminuye el rozamiento entre las partículas, pero se alcanza un punto donde la solución se satura y el grado de fluidez permanece constante. Existe un punto óptimo donde la barbotina alcanza su mínima resistencia interna, que corresponde al grado de fluidez con menor fricción entre las partículas. Para encontrar tal punto para las mezclas a trabajar, fue necesario hacer un estudio reológico ya que las piezas conformadas por el método de colado se ven afectadas tanto por el tiempo como por la viscosidad al formarse la barbotina.

La materia prima se acondicionó haciéndola pasar por un tamiz número 30, abertura de malla 0,6 mm, y luego moliéndola empleando un molino de bolas, durante 24 horas. Posteriormente, se tamizó utilizando para ello el tamiz número 100 con el fin de garantizar que el tamaño de partícula fuera menor a 147 µm. Terminado el proceso de tamizado se procedió a realizar las mezclas, M_1 y M_2, considerando una humedad relativa del 0.5%. Primero, se realizaron los cálculos para cada mezcla con el fin de determinar la cantidad de sólidos y líquidos que se requieren para formar la barbotina (Anexo 2); para esto se utilizaron los valores de

peso específico obtenidos de la caracterización física de la materia prima de interés (tabla 4.6) [2].

Tabla 4.6 Peso específico de las muestras para este trabajo.

MUESTRA	S1	S2	ST
Osc_2	2.64	2.63	2.63
Osc_4	2.64	2.25	2.44
Cao	2.63	2.62	2.62

Para determinar el peso específico de la mezclas M₁ y M₂, se tomó en cuenta el porcentaje que cada arcilla caolinitica aporta a cada mezcla (tabla 4.2). Cada muestra tiene un peso específico (tabla 4.6), el porcentaje de peso específico que aporta cada muestra a la mezcla, será el mismo porcentaje en peso que la muestra presente en la mezcla, por ejemplo para la mezcla M₂ (tabla 4.3) el caolín aportara 80% de su peso específico, mientras que Osc_2 aportara el 20% de su peso específico.

Con base en los cálculos se pesaron aproximadamente 210 gr de cada mezcla y se colocaron en recipientes separados que contenían el volumen de agua requerido para el proceso. Para ello se tomó uno de los recipientes al que se le agregó la mezcla M₁ de manera gradual, agitando continuamente el sistema. Cuando este empezó a saturar, se agregó el defloculante por goteo, cada gota tenía un volumen de 0.75 ml y pesaba alrededor de 0.055 gr. El defloculante que se utilizó fue el silicato de sodio (Na₂SiO₃), empleado en anteriores trabajos [2] con buenos resultados, además su adquisición es fácil y económica.

Se agregó una determinada cantidad de gotas de defloculante, cantidad que se determinó de estudios de variación de viscosidad del sistema, y se dejó de agitar por tres minutos, aproximadamente. Luego a la barbotina se le midió su viscosidad, utilizando un viscosímetro Brookfield LVF, observándose un cambio gradual en la viscosidad de la suspensión a medida que el silicato de sodio se dispersaba en el sistema. Para la mezcla M₂ se utilizó el mismo procedimiento durante el proceso de adición del defloculante.

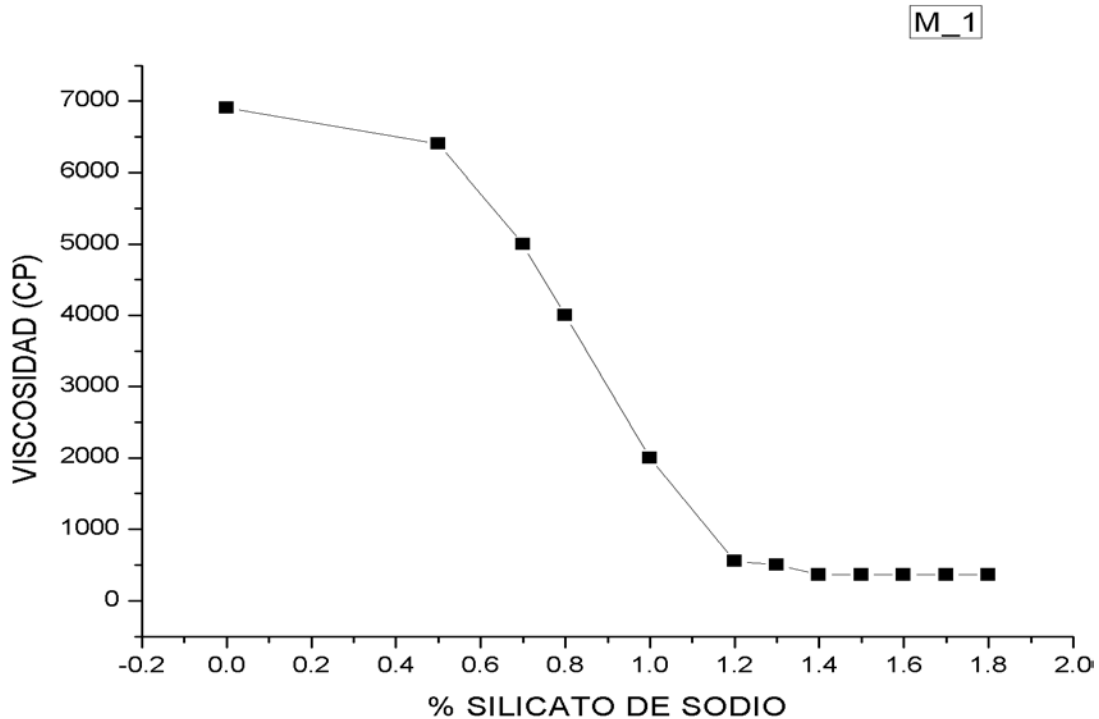


Figura 4.6. Curva de viscosidad obtenida para 300 ml de barbotina, conformada con una mezcla de 80% material arcilloso de Bolívar (Cao), 10% de la muestra Osc_2 y 10% de Osc_4, arcillas de Pueblillo.

Para determinar la cantidad de gotas de defloculante a adicionar al sistema M_1, se obtuvo la curva de viscosidad de M_1 (figura 4.6). Para ello se prepararon 300 ml de barbotina, lográndose su estabilización con una cantidad de silicato que es el equivalente al 1.1% en peso de la barbotina. Si se tomaba un valor más alto de silicato de sodio, la barbotina se mantenía estable, pero esta mayor cantidad de defloculante puede generar reacciones entre la mezcla humedecida y el yeso del molde, ocasionando problemas durante el proceso de desmolde. Además, reportes anteriores indicaban que una vez alcanzada la estabilidad tixotrópica del sistema, si se adicionaba más silicato se llega a un punto donde volvía a aumentar la viscosidad [2].

La curva reológica correspondiente a la muestra M_2 presenta un comportamiento similar al obtenido para M_1, algo que era de esperar por la similitud de las dos

mezclas, tal que para la barbotina de la mezcla M_2, figura 4.7, se alcanzo su estabilidad tixotrópica adicionándole una cantidad de silicato que es el 1.2 % del peso de la barbotina. Es válido afirmar, por lo tanto, que se puede preparar una “pasta” humedecida estable, utilizando la misma cantidad de silicato para las dos mezclas debido a que su comportamiento viscoelástico es muy similar.

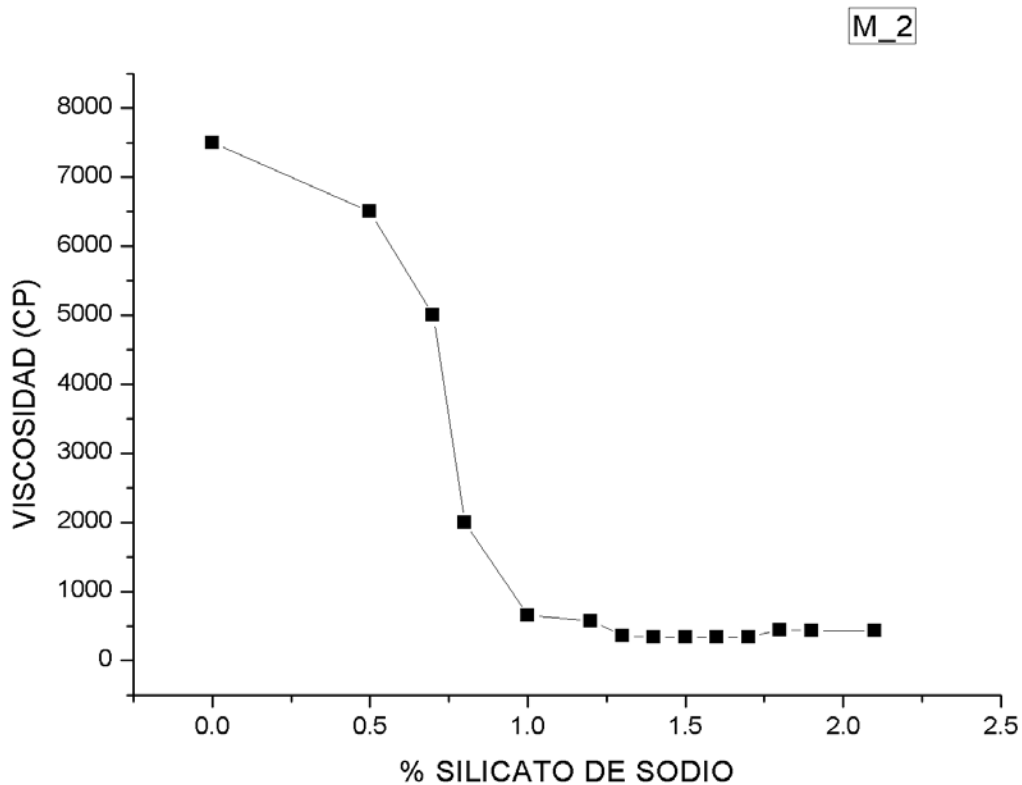


Figura 4.7. Curva de viscosidad obtenida para 200ml de una barbotina, conformada con una mezcla de 80% material arcilloso de Bolívar (Cao) y 20 % de una arcilla caolinitica de Pueblillo (Osc_2).

Con base en las curvas anteriores, y a la información del anexo 2, se puede concluir que es posible conformar suspensión arcillosa estable utilizando entre 60 y 65 % en sólidos, y el resto en agua, adicionando 1.2 % de su peso en silicato de sodio (defloculante).

Con cada mezcla se prepararon 300ml de barbotina para la conformación de las piezas cerámicas, sistema que se agitó continuamente agregándole de manera gradual la cantidad defloculante establecida. Luego de haber mezclado la

suspensión, durante 20 minutos, se vació en un frasco de plástico que contenía un 25 % de volumen de bolas de circonio, material que no reacciona con las suspensiones arcillosas. Posteriormente este recipiente fue colocado sobre unos rodillos para que girara durante 24 horas. Este proceso favoreció la acción del defloculante, disminuye el tamaño de partícula del sólido y elimina las burbujas en el sistema.

Para vaciar la barbotina se fabricó un molde de yeso con la forma que se muestra en la figura 4.8 (a), utilizando 75 % en sólido (escayola) y 25 % en agua; estos porcentajes se habían definido en trabajos anteriores, después de una serie de estudios [2]. Después de vaciar la barbotina en el molde, y dejar pasar un tiempo (aproximadamente 15 minutos), se conformó una pasta con forma rectangular (figura 4.8 (b)). Como se requerían 30 piezas pequeñas por cada mezcla para la realización de los diferentes ensayos, se corto la pieza en verde en fragmentos obteniéndose pequeñas piezas rectangulares, con forma de ladrillos, cuyas dimensiones se indican en la figura 4.8 (c).

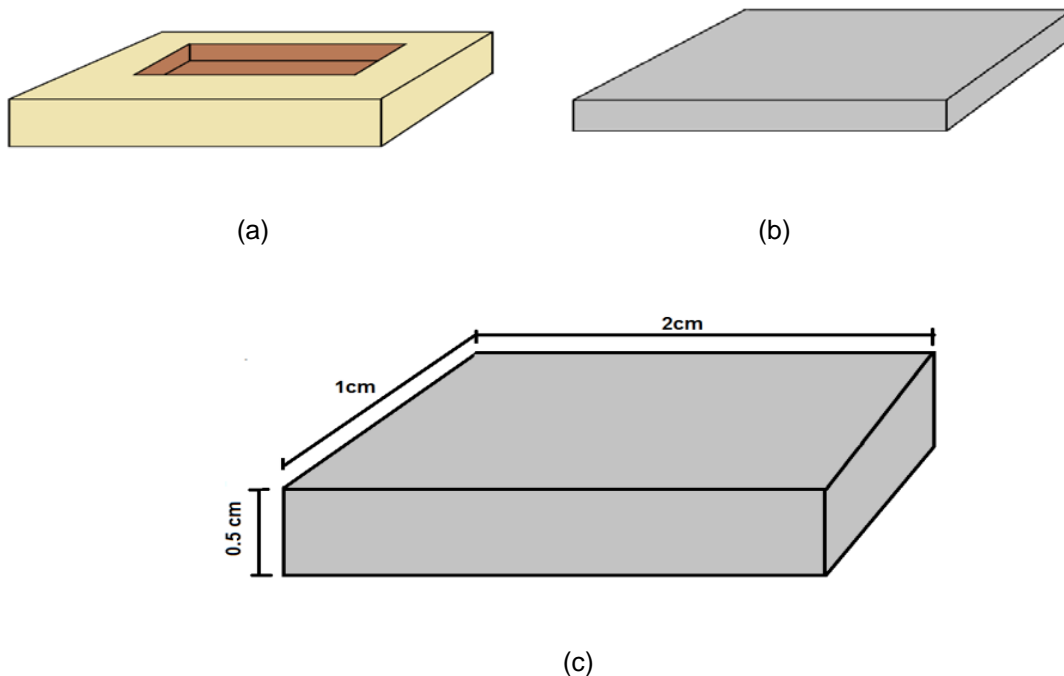
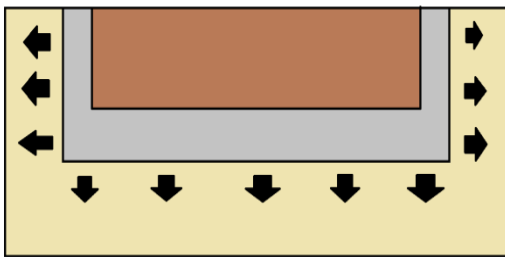


Figura 4.8. (a) Forma del molde de yeso utilizado para conformar piezas en verde rectangulares después de desmoldar la barbotina, (b), piezas que son tajadas para obtener paralelepípedos con las dimensiones indicadas (c).

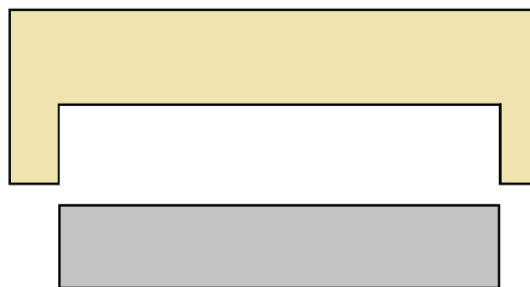
El mecanismo que favorece la densificación de la barbotina estable, conformada utilizando la metodología previamente indicada, se debe a que el yeso absorbe agua de la suspensión ocasionando que las partículas en suspensión se vayan compactando de manera uniforme, dando origen a una “pared sólida” (figura 4.9 (a)). A medida que pasaba el tiempo, el espesor de esta pared se incrementó hasta que se formó una pieza compacta (figura 4.9 (b)). Finalmente se desmoldó la pieza en verde (figura 4.9 (c)). La efectividad de este proceso depende, en gran parte, de la humedad que tenga el molde a la hora de vaciar la arcilla húmeda, y de su porosidad.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.9. Mecanismo de solidificación y desmolde de la pieza cerámica: (a) formación de pared en la barbotina vaciada en el molde, (b) solidificación total, y (c) desmolde de la pieza.

4.4.1. Secado de las piezas

Cuando se obtuvieron las piezas cerámicas en verde utilizando el método indicado anteriormente, se tomaron cuatro al azar, dos por cada mezcla, y se etiquetaron de la siguiente manera: utilizando 1A y 1B para las piezas obtenidas con la mezcla M_1, y 2A y 2B para las piezas obtenidas con la mezcla M_2. Se pesaron las piezas 1A y 2A y se introdujeron en un desecador que tenía en su interior silica gel. Simultáneamente se pesaron las piezas 1B y 2B dejándolas secar al ambiente. Tanto las muestras 1A y 2A como las 1B y 2B se pesaron cada 24 horas, durante siete días, obteniéndose que la gráfica 4.10 que indica cómo se redujo peso de las muestras en función de los días de secado: las piezas que estaban dentro del desecador perdieron más humedad durante los primeros tres días y después mantuvieron su peso constante, mientras que las piezas que se secaron a medio ambiente estabilizaron su peso al cuarto día. Un secado adecuado evita que en la pieza se generen fisuras, durante la sinterización, y favorece un mejor conformado de la misma ya que si la pérdida de humedad ocurre de manera controlada se mejora la compactación de la pieza [5].

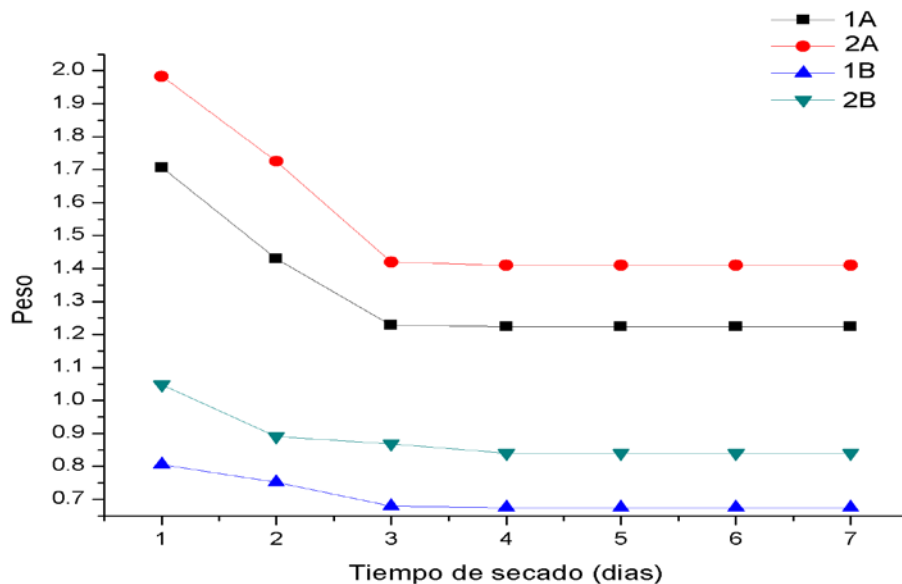


Figura 4.10. Variación del peso de las piezas conformadas con el tiempo de secado para cuatro piezas obtenidas por el método de colado.

4.5 SINTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS

Posteriormente al proceso de secado, las piezas en verde se trataron térmicamente en un horno, a una temperatura determinada y por un cierto periodo de tiempo, para consolidar la microestructura de las piezas, densificarlas, y de esta manera tratar de controlar sus propiedades finales. Este proceso denominado comúnmente “quema”, y técnicamente sinterización, contempla tres períodos: (a) reacciones previas a la sinterización que incluyen eliminación de ligantes o productos volátiles de la descomposición de las materias primas; (b) la sinterización propiamente dicha, etapa donde ocurre, principalmente, la densificación o consolidación del material a través de procesos de difusión de masa, principalmente, y (c) el enfriamiento, etapa que favorece la estabilización de fases [6].

La sinterización ocasiona modificaciones significativas en los productos cerámicos, tales como: reducción de superficie específica del material, reducción en el volumen aparente de poros (reducción de poros) y aumento en la resistencia mecánica, lo que permite la conformación de un cuerpo denso. Además, es necesario considerar algunos factores que influyen en la sinterización de piezas con adecuada densificación, estos son: la formulación de la masa cerámica teniendo en cuenta la composición mineralógica, preparación de la masa, considerando la granulometría y la superficie específica y por último el modelado de la pieza; el proceso de sinterización puede ser analizado y controlado a través de los valores de densidad, retracción y resistencia mecánica de los materiales en función del tiempo, para una temperatura determinada [7].

La sinterización es la última etapa del conformado cerámico donde se evidencia si los procedimientos anteriores a esta tuvieron falencias o fueron exitosos. Sin embargo, así se hayan realizado adecuadamente los procesos previos a la sinterización un tratamiento térmico inapropiado puede alterar las propiedades buscadas en el producto, por ejemplo las eléctricas, ya que se pudieron favorecer la formación de fases, que permiten optimizar las propiedades requeridas, en nuestro caso las de aislante eléctrico.

La figura 4.11 muestra el programa de calentamiento utilizado para realizar los tratamientos térmicos a las muestras de interés, siendo T la temperatura final de tratamiento cuyos valores fueron: de 900, 950, 1000, 1050, 1150, 1250, 1350 y 1450°C. Los procesos que pueden ocurrir a las diferentes temperaturas se indican en la tabla 4.7.

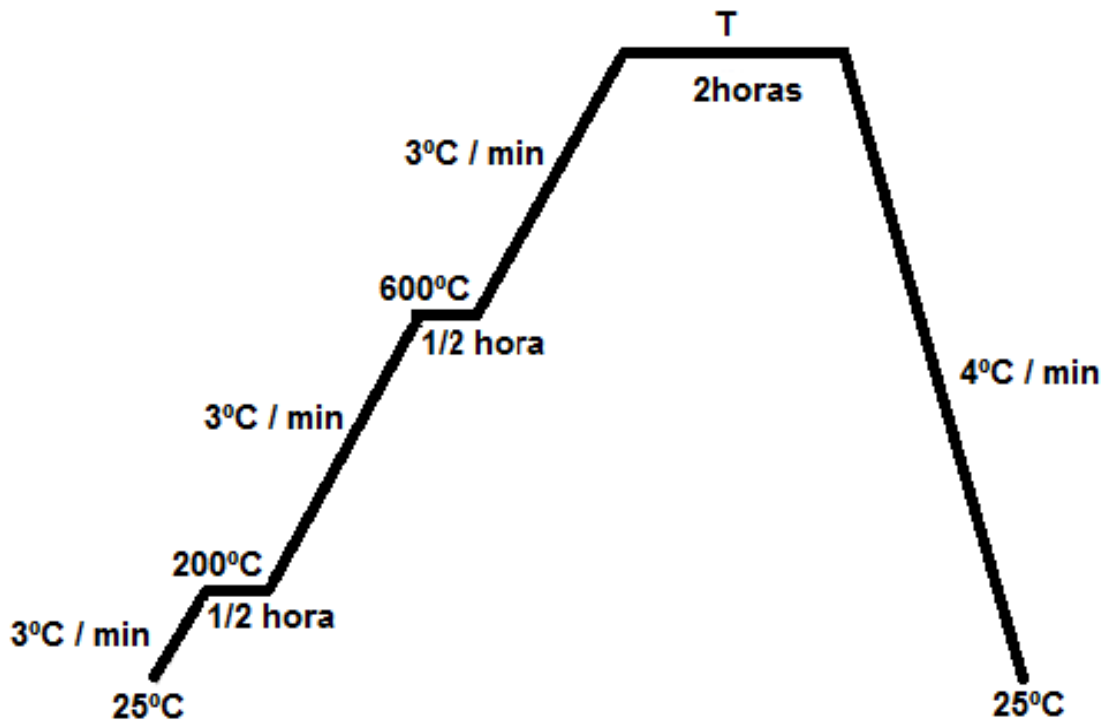


Figura. 4.11. Programa de calentamiento utilizado para sinterizar las piezas cerámicas conformadas por colado o prensado, utilizando las mezclas de interés, T representa la temperatura de sinterización y se varió entre 900 1450°C.

Tabla 4.7. Procesos fisicoquímicos que pueden ocurrir a las diferentes temperaturas de tratamiento [3,8].

RANGO DE TEMPERATURA	CAMBIOS FISICOQUÍMICOS DE LAS PIEZAS CERÁMICAS
25°C a 200°C	<ul style="list-style-type: none"> • Pérdida de humedad • Contracción de volumen • Pérdida de peso
200°C a 600°C	<ul style="list-style-type: none"> • Eliminación de los OH internos • Quema de materia orgánica por combustión interna • Cambio de α-cuarzo a β-cuarzo • Contracción de volumen • Eliminación del carbono absorbido por las piezas
700°C a 1000°C	<ul style="list-style-type: none"> • Existen pocas reacciones químicas • Descomposición de sulfatos de hierro • Estabilización de peso y cambios dimensionales
1000°C a 1300°C	<ul style="list-style-type: none"> • Los reactivos son altamente estables y químicamente complejos • Formación de compuestos aluminosilicatos incoloros de óxido de hierro ferroso que ocasionan el blanqueamiento de la porcelana. • Los iones de aluminio abandonan el metacaolín para dar lugar a la formación de la mullita • El componente feldespático en la masa de la porcelana asegura el desarrollo de la fase vítrea durante la sinterización. • Unificación de la masa como un “todo”
1350°C a 1450°C	<ul style="list-style-type: none"> • Empieza la fundición de la fase vítrea • Deformación de la pieza

La primera etapa (figura 4.11) va desde 25°C hasta 200°C, a una velocidad de 3°C/min, permaneciendo media hora en 200°C para eliminar el agua contenida en las muestras (reducción de la humedad); una mayor velocidad de calentamiento puede ocasionar una contracción rápida del objeto y por lo tanto fisuras e irregularidades en la pieza original.

La segunda etapa del programa de calentamiento (figura 4.11) va desde 200°C a 600°C a una velocidad de 3°C/min. Cuando se alcanza una temperatura mayor se mantiene media hora para eliminar los OH presentes (proceso de deshidroxilación), también ocurre una reacción importante que ocasiona el cambio de α -cuarzo a β -cuarzo, a ~570°C, produciendo una contracción apreciable del volumen en un 0.8% [9]. La pérdida del agua de constitución, de los cristales presentes en minerales arcillosos, ocasiona una pérdida de peso y además una disminución de la resistencia mecánica.

La tercera etapa del programa de calentamiento (figura 4.11) va desde 600°C hasta una temperatura T que varió entre 900 y 1450°C como se indicó anteriormente, la cual se mantuvo durante dos horas, una vez alcanzada; el objetivo era determinar cuál era el valor de temperatura más adecuada para mejorar las condiciones de densificación de las piezas.

La última etapa es la de enfriamiento que va desde la temperatura T de sinterización hasta 25°C, ocurre a una velocidad de 4°C/min. La velocidad de enfriamiento debe tener un valor que permita la estabilización de las fases y que permita evitar los cambios bruscos de temperatura que puedan ocasionar fisuras e imperfecciones de las piezas; un ordenamiento adecuado de las partículas favorece la densificación y este ordenamiento sólo se alcanza cuando la velocidad de enfriamiento puede favorecer un acomodamiento molecular compacto.

Para llevar a cabo los procesos de sinterización de las piezas se utilizó un horno **CARBOLITE RHF 1600** que alcanza una temperatura máxima de 1600°C. Cada tratamiento térmico duro alrededor de 24 horas, y durante la realización de cada uno de ellos se introdujeron 4 muestras en el horno, con las dimensiones indicadas en la figuras 4.8(c) y 4.5 (b), se pesaron y midieron sus dimensiones tanto antes del tratamiento como después.

A las piezas tratadas térmicamente, tal como se indicó anteriormente, se les registraron sus datos dimensionales así como su peso y volumen, antes y después del tratamiento. La sinterización de las piezas a 1450°C ocasionó deformaciones

en ellas, dificultando la obtención de sus medidas dimensionales, deformaciones ocasionadas por la fundición de una fase vítrea en el interior de las piezas (fundición del cuarzo por ejemplo). Los datos obtenidos se utilizaron para obtener las curvas de variación de peso, contracción longitudinal y densificación, en función de la temperatura, para estudiar el proceso de sinterización de las mismas. Este procedimiento fue utilizado tanto para piezas obtenidas por colado como por prensado, para analizar y determinar, el efecto del método de conformado sobre la sinterización de las piezas y definir las condiciones más adecuadas para obtener mejor densificación de las mismas.

4.5.1. Información de interés sobre el proceso de sinterización de las piezas cerámicas.

Antes de someter las piezas al tratamiento térmico indicado en la figura 4.11 se les midió la altura, el ancho y el largo, a las muestras obtenidas por colado y la altura y el diámetro a las obtenidas por prensado; el peso de las muestras se registro de manera individual y se utilizó para determinar el valor de la densidad de cada pieza.

La figura 4.12 indica como varió la altura normalizada $(h_f - h_i) / h_i$: donde h_f es la altura de la muestra después del tratamiento térmico y h_i antes del mismo en función de la temperatura para las diferentes muestras estudiadas. M_1 y M_2, muestras obtenidas por colado, presentaron la mayor contracción; para las muestras obtenidas por colado el mayor cambio de altura se presentó entre 1150°C y 1250°C, aunque ya desde los 900°C ellas presentaban una marcada diferencia con el comportamiento de las muestras conformadas por prensado, indicando la gran influencia del método de conformación sobre cambios dimensionales.

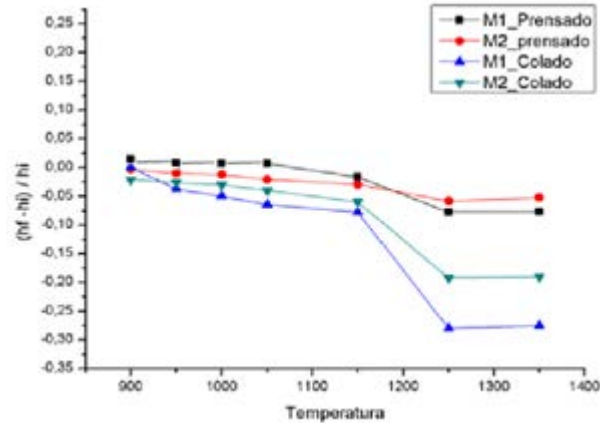


Figura 4.12. Variación de altura normalizada en función de la Temperatura para las diferentes muestras de interés.

La figura 4.13 (a) muestra la variación de la densidad normalizada de las piezas $((\delta f - \delta i)/\delta i)$ siendo δi la densidad de la pieza antes de la sinterización y δf la que adquiere después del proceso) conformadas por los dos métodos, donde se observa que los mayores cambios de densidad ocurren en las piezas obtenidas por colado. Sin embargo la densidad de las muestras sinterizadas, indica (figura 4.13 (b)), que entre 1250 °C y 1350°C la densidad de las cuatro muestras tiende a estabilizarse de manera similar, independiente del método de conformado.

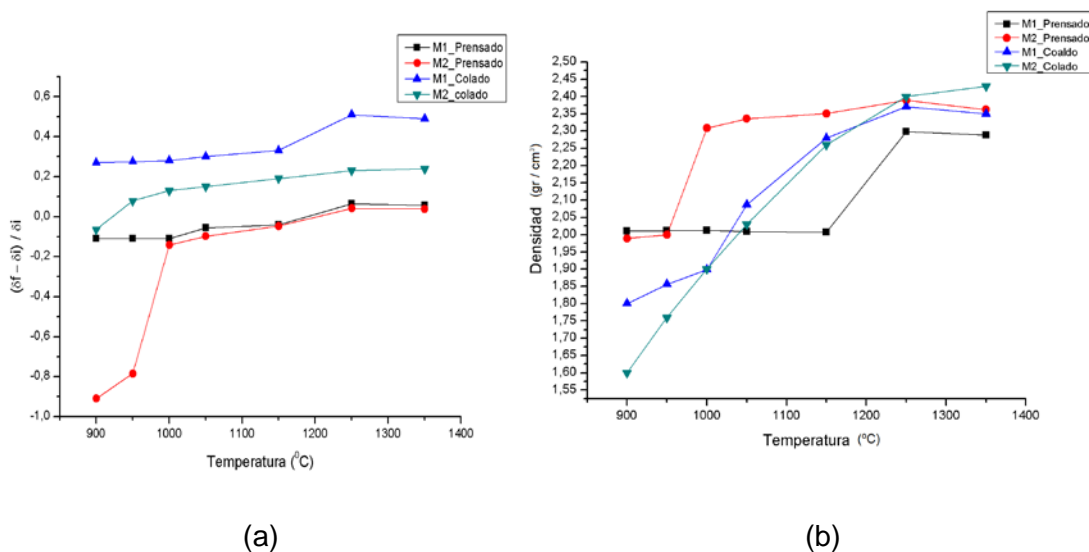


Figura 4.13. (a) Densidad normalizada y (b) densidad de la muestra al finalizar el proceso de sinterización, en función de la temperatura de sinterización para las muestras obtenidas de las mezclas, M_1 y M_2, utilizando dos métodos de conformación, prensado y colado.

La figura 4.14 (a) indica como a medida que se aumentó la temperatura de sinterización la pieza cerámica tiende a tener menos porosidad, menor absorción de agua, lo que se hace más evidente entre 1250°C y 1350 °C, donde la absorción es casi cero. El peso normalizado en función de la temperatura, figura 4.1 (b), muestra que las piezas que redujeron mas su peso durante la sinterización, fueron las obtenidas por colado y nuevamente la temperatura donde se estabilizaron los cambios fue a 1250 °C.

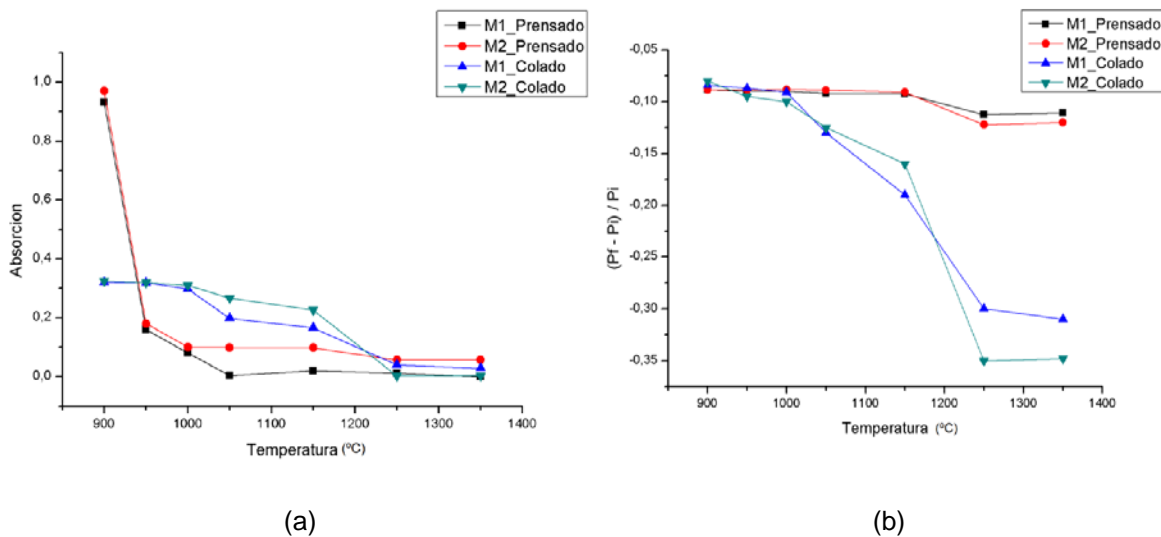


Figura 4.14. Curvas de (a) Absorción de agua y (b) peso normalizado en función de la temperatura, para las muestras conformadas por los métodos, prensado y colado, utilizando las mezclas de interés, M_1 y M_2.

Las figuras 4.12 y 4.14 muestran que los cambios dimensionales y de peso tienden a ser mínimos para temperaturas de sinterización mayores a 1250°C. Es de esperar que dada la composición de las muestras (tabla 3.10), antes de llegar a esta temperatura se forma una fase líquida que llene los poros; considerando las figuras esto debido de ocurrir entre 1150°C y 1250°C, para la mayoría de los casos. Después de 1250°C se observa una estabilización de la densidad (figura 4.13), densificación máxima, y el incremento de la temperatura genera la fundición gradual de sus componentes mayoritarios ocasionando la fluidez de los mismos, ocasionando deformaciones en las piezas. Esto se comprobó sinterizando las muestras a 1450°C, las piezas sinterizadas a esta temperatura, y luego enfriadas, presentaron grietas y protuberancias como se ve en la figura 4.15.

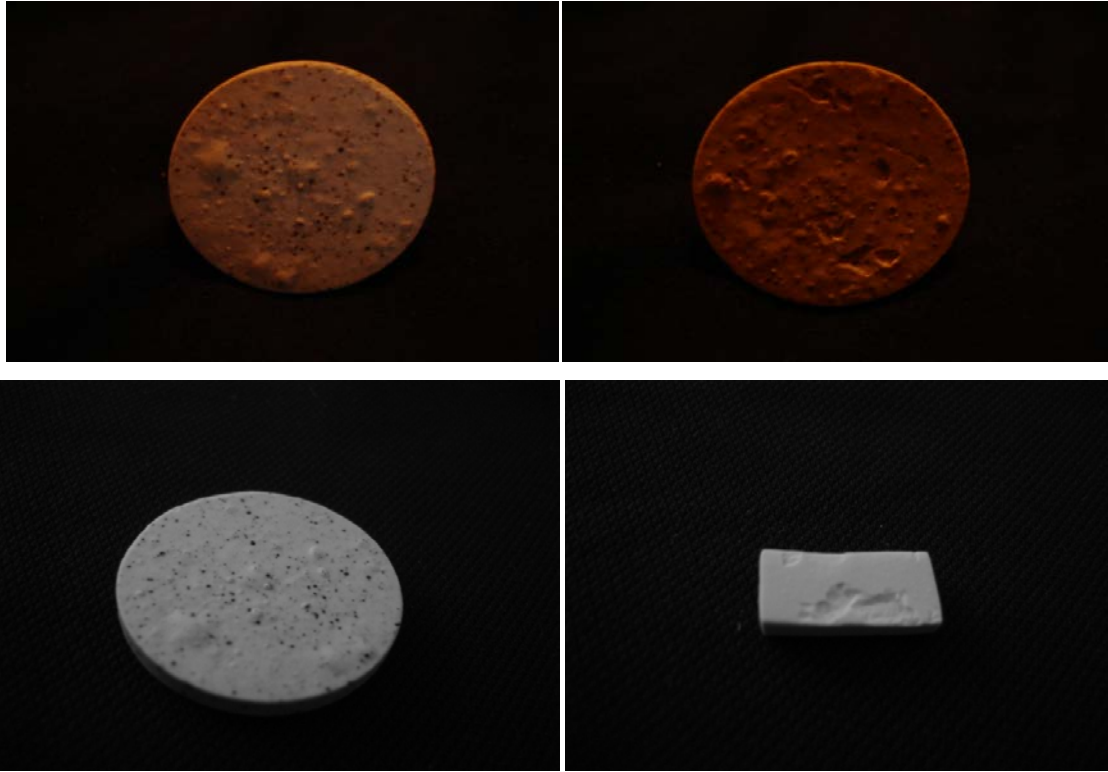


Figura 4.15. Deformaciones de las piezas sinterizadas a 1450 °C.

Utilizando los resultados de los ensayos de contracción de la altura en función de la temperatura (figura 4.12) y los de la absorción de agua en función de la temperatura figura 4.14 (a) se determinó el punto de gresificación, parámetro que da información sobre la temperatura a la cual se ha cerrado parte de la estructura de poros del material, principalmente la interna; este proceso se ve favorecido por la formación de la fase líquida debido a que los compuestos de sílice comienzan a fundirse y el líquido comienza a llenar los poros y a sellarlos.

De la figura 4.16 (a) se determinó el punto de gresificación de la mezcla M_1, el cual corresponde al punto de corte de las dos curvas; para esta muestra conformada por prensado su punto de gresificación se presenta a los 1210°C. Para el caso de la muestra conformada por colado (figura 4.16 (b)), su temperatura de gresificación fue de 1150°C.

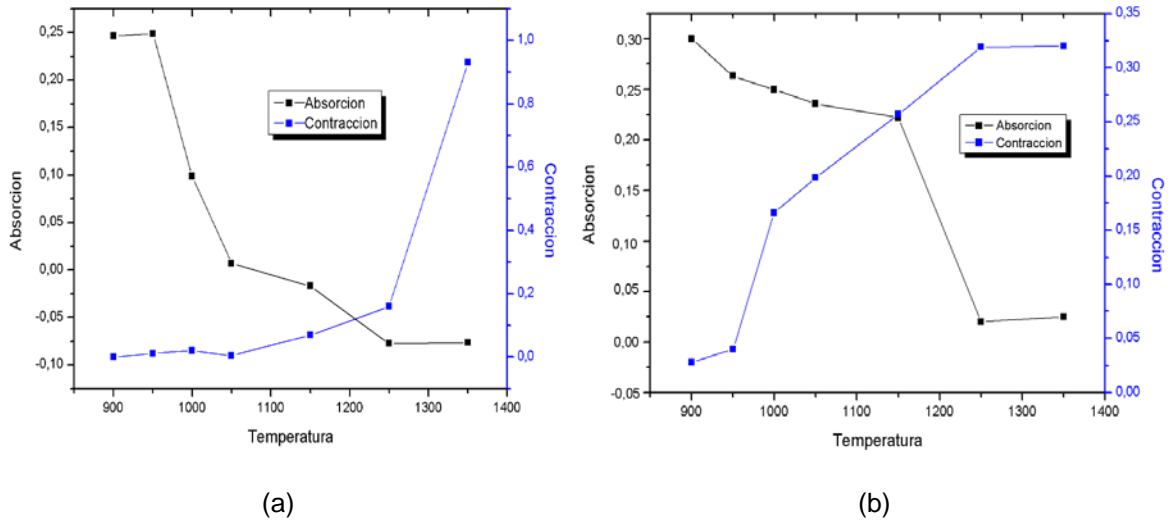


Figura 4.16. Curvas que permitieron determinar la temperatura de gresificación para las piezas conformadas por prensado (a) y por colado (b), utilizando la mezcla M_1.

En la figura 4.17 (a) se observa que el punto de intercepción entre la curva de contracción y la absorción de agua correspondiente a las piezas obtenidas por prensado, a partir de la mezcla M_2, 1220°C (temperatura de gresificación). Para las piezas obtenidas utilizando la misma mezcla, pero con el método de colado, se encontró que la temperatura de gresificación era de 1120 °C (4.17 (b)).

Considerando los datos de las figuras 4.16 y 4.17 se puede concluir que, para las dos mezclas, el método de colado permitió obtener la temperatura más baja lo cual corrobora los resultados obtenidos en trabajos anteriores [2]. Por lo tanto, el método de colado permite una mejor organización de las partículas, favoreciendo una adecuada densificación (figura 4.13) y una temperatura de gresificación menor que es una condición industrial que se requiere para la fabricación de porcelana eléctrica: una mayor densificación con cero porosidad.

CAPITULO 4: CONFORMADO DE LAS PIEZAS CERAMICAS

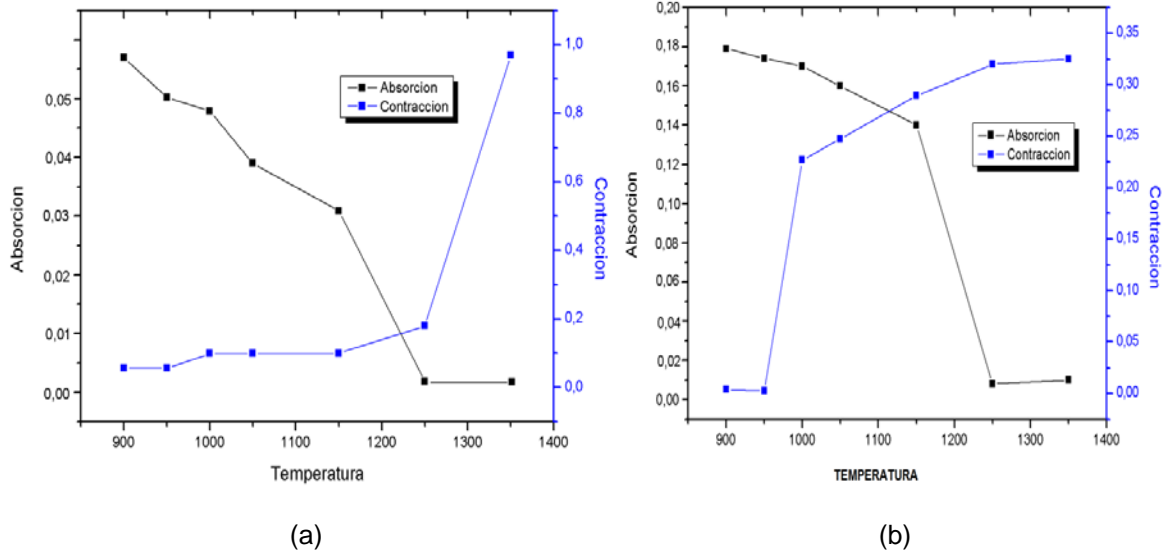


Figura 4.17. Curvas que se utilizaron para determinar el punto de gresificación de piezas fabricadas con la mezcla M_2 utilizando como métodos de conformado, prensado (a) y colado (b).

4.6 CONCLUSIONES PARCIALES

- Los cambios dimensionales observados en las piezas conformadas tanto por el método de colado como el de prensado, fueron más evidentes a partir de los 1050°C, o sea que, a partir de esta temperatura la densificación de las piezas fue mayor. Después de los 1250°C las piezas conformadas por los dos métodos no presentaron cambios significativos en sus dimensiones, condición que permite definir a la temperatura de 1250°C como la adecuada para alcanzar una buena densificación de las piezas.
- Tanto en las piezas conformadas por colado como en las obtenidas por prensado uniaxial, la absorción de agua por parte de las muestras sinterizadas a una temperatura igual o mayor a 1250°C tendió a cero. Esto indicaba que la estructura de poros conectados en las piezas, colapso para estas temperaturas de tratamiento térmico. Sin embargo, el cambio de peso fue más notorio en las piezas coladas, lo que llevó a concluir que la densificación de las piezas se daba de manera más eficiente en las cerámicas conformadas por colado.
- Con base en los datos obtenidos en el proyecto, figuras 4.16 y 4.17, la temperatura de sinterización óptima de las piezas es menor para aquellas que se obtuvieron por colado. Además, la temperatura de gresificación fue menor para la muestra obtenida por colado (1150°C y 1120°C para las piezas obtenidas con las mezclas M_1 y M_2 respectivamente) que por prensado (1210°C y 1220°C para las piezas obtenidas con las mezclas M_1 y M_2 respectivamente).

- Considerando los resultados obtenidos del estudio de sinterización de las piezas, a diferentes temperaturas, y las deformaciones que estas presentaron al ser sometidas a la temperatura de 1450°C, se decidió que la temperatura de sinterización mas adecuada para obtener las piezas a caracterizar eléctricamente era 1250°C, por que se garantizaba una buena densificación de las mismas.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. Rodrigo moreno. Reologia de las suspensiones cerámicas. Sociedad española de cerámica y vidrio, Madrid ,2005.
- [2]. Aguilar C. “CARACTERIZACION Y PROCESAMIENTO DE ARCILLAS CAOLINITICAS DEL DEPARTAMENTO DEL CAUCA PARA LA OBTENCION DE MATERIALES CERAMICOS”. Trabajo de grado programa Ingeniería Física. Universidad del Cauca, 2008.
- [3]. GIPPINI, Enrique. Pastas Cerámicas. Sociedad Española de Cerámica. Madrid. 1979.
- [4]. Moreno, R. Requena, J. “Introducción al colage de cinta”. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. Nº 31, pp. 99-108. Madrid, 1992.
- [5]. Morelli, M. “Secado”. Memorias Centro de ciencias exactas y de tecnología. Departamento de Ingeniería de Materiales. Universidad de Sao Carlos, pp 1-11. Brasil, 2005.
- [6]. E. Xavier. Ponencia “*Introducción al comportamiento de las pastas cerámicas*”. Disponible en <http://www.cnpml.org/html/memorias.asp>. Consultado el 3 de octubre de 2006.
- [7]. Morelli, M. “Quema”. Memorias Centro de ciencias exactas y de tecnología. Departamento de Ingeniería de Materiales. Universidad de Sao Carlos, pp 1-11. Brasil, 2005.
- [8]. Avgustinik, A.I. Cerámica. Versión en español, 2da edición. Editorial.
- [9]. Cano Hencker, A. Materiales Dieléctricos Y Aislantes. Primera Parte. Boletín Técnico Gamma. No 40, 2005.

CAPITULO 5

PORCELANA ELECTRICA

5.1 INTRODUCCION

La arcilla, como mineral natural complejo, está formada principalmente por una mezcla de aluminosilicatos, minerales de hierro, calcio, magnesio, titanio, etc., acompañada, generalmente, por compuestos orgánicos y se constituye en una materia prima fundamental en la industria cerámica; el análisis de estos minerales ha sido objeto de estudio durante muchas investigaciones.

Empíricamente, la caracterización eléctrica de las piezas cerámicas se utiliza para saber cuál es su comportamiento ante la exposición a un campo eléctrico; la respuesta depende de la intensidad y frecuencia de la radiación incidente. Indudablemente el proceso de fabricación de una pieza determina, en gran

medida, el resultado que se obtiene ante la caracterización de un estímulo externo, así como la selección de la materia prima, la molienda, el conformado, el secado y la quema son procesos que en conjunto definen la funcionalidad de un cerámico. La realización de este proyecto, donde la finalidad era el conformado de un material con propiedades aislantes utilizando arcillas de la región, orientó hacia la optimización de los procesos con el fin de obtener la mayor densificación buscando que presentaran la mínima porosidad, utilizando para ello materias primas con el menor tamaño de partículas posible.

La porcelana eléctrica, material objeto de este trabajo, es un producto cerámico fabricado con materias primas con cierta composición química y mineralógica que al someterse a la acción del calor, a relativamente altas temperaturas, permite obtener un material VITRIFICADO, “NO POROSO”, sin necesidad de aplicar recubrimientos o esmaltes para lograr su total impermeabilidad.

En este capítulo se indicarán algunos conceptos fisicoquímicos básicos que se deben conocer y manejar para abordar el estudio estructural y químico de las materias primas con las que se desean conformar productos cerámicos que presenten cierta funcionalidad, concretamente la cerámica con propiedades eléctricas (aislante eléctrico); los resultados que se presentan en este trabajo sirven para estructurar y evaluar una metodología de trabajo, que permite obtener las piezas cerámicas de interés utilizando materia prima de nuestra región.

5.2 NATURALEZA DE LA PORCELANA ELÉCTRICA

La porcelana eléctrica es el más importante de los materiales cerámicos empleados en Electrotecnia. Los compuestos químicos básicos, que la constituyen, son los siguientes:

- El caolín o “tierra de porcelana” con composición química $Al_2O_3 - 2SiO_2 - 2H_2O$
- El cuarzo u óxido de silicio (SiO_2).

- El feldespato, nombre genérico dado a un grupo de minerales formadores de rocas. Todos los feldespatos son silicatos anhidros de aluminio, que contienen potasio, sodio y calcio, y cuya fórmula química es $K_2O-Al_2O_3-6SiO_2$ (feldespato potásico).

En la tabla 5.1 se indican las características más interesantes, reportadas en la literatura, relacionadas con la de porcelana eléctrica obtenida por los métodos de colado y prensado [1].

Tabla 5.1. Algunas características relevantes de porcelanas eléctricas conformadas utilizando dos métodos para ello [1].

CARACTERISTICAS	PRENSADO	POR COLADO
Estructura	Compacta	Compacta
Porosidad	-	0
Absorción de agua en 24h (%).	0 ... 0,5	0
Peso específico (gr/cm ³)	2,3 ... 2,5	2,3 ... 2,5
Resistencia a la tracción con esmaltado (Kg/cm ²)	100 ... 140	-
Resistencia a la tracción si esmaltado (Kg/cm ²)	70 ... 140	-
Resistencia a la Comprensión con esmaltado (Kg/cm ²)	3000 ... 4000	4000 ... 5500
Resistencia a la Comprensión con esmaltado (Kg/cm ²)	3000 ... 3500	4000 ... 4500
Resistencia a la flexión con esmaltado (Kg/cm ²)	600 ... 700	900 ... 1000
Resistencia a la flexión sin esmaltado (Kg/cm ²)	300 ... 600	400 ... 800

La porcelana eléctrica es un producto cerámico, fabricado con materias primas que permiten, después del tratamiento térmico a una cierta temperatura, obtener un material VITRIFICADO, "NO POROSO". La porcelana eléctrica, obtenida por el método de colado, es una de las cerámicas blancas más importantes, que presentaba "CERO POROSIDAD", propiedad que poseen muy pocos productos cerámicos [2]. La porcelana eléctrica se emplea en la fabricación de aisladores de media y alta tensión. Dentro de las principales características que ellos deben

presentar se incluyen las siguientes: Porosidad nula, alta resistencia eléctrica (aislante), químicamente inerte, elevado punto de fusión y, en consecuencia, alta estabilidad.

Las empresas producen estas piezas en tamaños físicos tales que, soporten tanto las especificaciones de tipo eléctrico como las mecánicas. Estas deben soportar las inclemencias del tiempo y de la naturaleza, los cambios bruscos de temperatura, las cargas mecánicas dinámicas y estáticas, la acción de los rayos ultravioleta, la lluvia ácida, los gases corrosivos y fenómenos eléctricos impredecibles, entre otros.

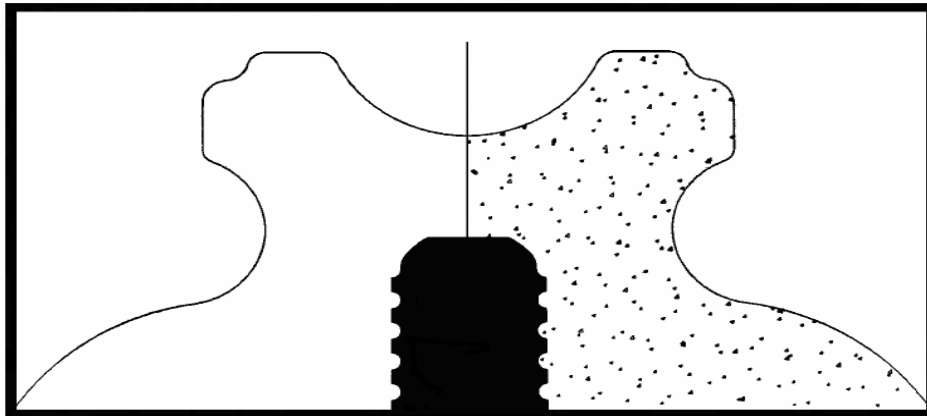


Figura 5.1. Esquema de la porcelana eléctrica vs la porcelana porosa [2].

La reducción y eliminación de la porosidad es el mayor requerimiento de este tipo de porcelana. Si la porcelana no es densa y homogénea, no es confiable eléctrica ni mecánicamente. En la figura 5.1 muestran las secciones transversales de dos aisladores similares: la de la izquierda es una porcelana eléctrica fabricada utilizando un proceso en húmedo y la de la derecha es una porcelana común grado corriente.

La dosificación, o composición de la porcelana eléctrica contiene, típicamente: 20% de caolín, 30% de arcillas plásticas, 20% de sílice y 30% de fundentes [1]. Las cerámicas eléctricas de cordierita son fabricadas mezclando arcillas, alúmina y talco. El criterio principal que determina la selección de los minerales a utilizar, y

su formulación exacta son la resistencia eléctrica, o conductividad, y las propiedades dieléctricas que presentan las piezas cerámicas fabricadas con ellas.

La porcelana eléctrica se utiliza en partes de tubos electrónicos utilizados en vacío, selladora de cerámica-metal, aislante de bujías, aislantes de alta frecuencia, para líneas de transmisión, entre otros usos y aplicaciones. Las cerámicas de porcelana eléctrica no deben deformarse durante el quemado y deben resistir altas temperaturas, hasta 1.180°C [4].

5.3. CERAMICA AISLANTE

Las piezas cerámicas con propiedades eléctricas y electrónicas tienen una gran variedad de aplicaciones. La porcelana, por su naturaleza, a temperatura ambiente ofrece una alta resistencia al paso de corriente y tiene, por lo general, una constante dieléctrica baja, propiedades que puede mantener aún cuando se les someta a temperaturas relativamente altas. Los aislantes cerámicos, también conocidos como dieléctricos lineales, presentan un desplazamiento eléctrico (D) dado por [3]:

$$D = \varepsilon_0 E_a = \varepsilon_0 \varepsilon_r E \quad (5.1)$$

donde ε_r es la constante dieléctrica, característica del material, y ε_0 la permitividad en el vacío (8.885×10^{-12} F/m).

Por otro lado, la rigidez dieléctrica es una medida de la máxima tensión a la que puede ser sometido el dieléctrico sin que presente degradación física de sus propiedades aislantes. Si se considera el punto crítico de la utilización de un aislante dieléctrico, este no es completamente dependiente del material, ya que es también influenciado por las condiciones de medición, el tamaño de los defectos presentes en la muestra. En un cierto rango de trabajo, la conductividad eléctrica y la resistencia del material pueden estar relacionadas con la constante dieléctrica y

el factor de disipación; este último parámetro mide la pérdida de energía por ciclo, por lo general en forma de calor. Por lo tanto, la conductividad eléctrica estaría dada por [3]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \omega \epsilon_r \tan \delta \quad (5.2)$$

donde σ es la conductividad $(\Omega\text{-m})^{-1}$, ρ es la resistividad $(\Omega\text{-m})$, ω es la frecuencia $(2\pi f)$, $\tan(\delta)$ es el factor de disipación y ϵ_r es la constante dieléctrica; la ecuación 5.2 indica la relación que existe entre la conductividad, la frecuencia ω y la constante dieléctrica del material. En la tabla 5.2 se indica el valor de estos parámetros para algunos cerámicos aislantes.

Tabla 5.2. Propiedades dieléctricas de algunos cerámicos aislantes [3].

Material	$\tan(\delta)$	Constante dieléctrica (ϵ_r)	Factor de pérdida ($\epsilon_r \tan \delta$)	Rigidez dieléctrica (kV/mm)	Resistividad a 25°C ($\Omega\text{-cm}$)
Porcelana ($R_2O\cdot Al_2O_3\cdot SiO_2$)	0.008 a 0.020	5.0 a 6.5	0.04 a 0.13	20	10^{12}
Zircón ($ZrO_2\cdot SiO_2$)	0.001	8.0 a 9.6	0.008 a 0.0096	6.3 a 11.5	$>(10)^{14}$
Alúmina (Al_2O_3 90-99.9%)	0.0003 a 0.002	8.8 a 10.1	0.003 a 0.02	17	$(10)^{16}$
Vidrio ($Na_2O\cdot CaO\cdot SiO_2$)	0.0005 a 0.01	4.0 a 8.0	0.002 a 0.08	7.8 a 13.2	$(10)^{12}$
Espinela ($MgO\cdot Al_2O_3$)	0.0004	7.5	0.003	11.9	$(10)^{14}$
Nitruro de boro(NB)	0.001	4.2	0.004	35.6 a 55.4	$(10)^{14}$
Magnesia (MgO)	0.0001	8.9	0.0089	8.5 a 11.0	$> (10)^{14}$
Fosforita ($2MgO\cdot SiO_2$)	0.0005 a 0.001	5.8 a 6.7	0.003 a 0.007	7.9 a 11.9	$(10)^{17}$
Ceria (CeO_2)	0.0007	15	0.011	-	$(10)^9$

En la tabla 5.2 se puede ver que estos cerámicos presentan una resistividad mayor a $10^9(\Omega\text{-cm})$, específicamente la porcelana, objeto principal de esta investigación, tiene una resistividad de 10^{12} ($\Omega\text{-cm}$). Este parámetro puede presentar variaciones si se considera su composición, la mezcla o la dosificación de las arcillas que se use.

Otro parámetro importante que se considera, al describir un material aislante, es el campo eléctrico máximo que soporta un dieléctrico antes de conducir, denominado rigidez o resistencia dieléctrica. Esta cantidad se puede definir como el gradiente de potencial máximo al cual un material se puede someter sin pérdida de su propiedad aisladora; la ecuación de la rigidez eléctrica puede ser escrita como:

$$DS = \left(\frac{dV}{dx}\right)_{max} = \frac{V_B}{d} \quad (5.3)$$

Donde “DS” es la rigidez dieléctrica en KV/mm, “ V_B ”, el voltaje de ruptura y “d” el espesor de la muestra.

Los aisladores son por lo tanto materiales que presentan una resistencia al flujo de corriente, en presencia de un campo eléctrico, debido a la baja concentración de cargas móviles. Se podrían clasificar como buenos aisladores aquellos con [3]:

- Constante dieléctrica $\epsilon_r \leq 30$
- Resistividad eléctrica $\rho \geq 10^{12}$ Ohm. metro
- Factor de disipación $\tan(\delta) \leq 0.001$
- Resistencia dieléctrica (DS) ≥ 5 kV/mm
- Factor de pérdidas dieléctricas (ϵ''_r) ≤ 0.03

Normalmente, las propiedades eléctricas de los aisladores cerámicos están relacionadas con la temperatura y las propiedades mecánicas; en la tabla 5.3 se indican las propiedades termomecánicas de algunos aislantes. Por otro lado se busca obtener piezas cerámicas, porcelanas, que tengan una conductividad térmica baja para que el valor de su resistencia permanezca prácticamente constante.

Tabla 5.3. Propiedades termomecánicas de algunos aislantes cerámicos [5].

Material	Gravedad específica	Conductividad térmica a 25°C (cal/s-°C-cm)	Coefficiente térmico de expansión 25-300°C (10 ⁻⁶ /°C)	Resistencia a la tracción (Mpa)	Resistencia a la compresión (MPa)	Resistencia al choque térmico
Porcelana (R ₂ O.Al ₂ O ₃ .SiO ₂)	2.4	0.006	6.0	48	352	Aceptable
Circon (Zr ₂ .SiO ₂)	3.7	0.012	4.3-4.8	96	524	Buena
Esteatita (Mg.SiO ₂)	2.8	0.0006	6.9-7.8	100	650	Moderada
Fosforita (2Mg.SiO ₂)	2.8	0.006-0.01	10	76	550	Mala
Cordierita (2Mg.2Al ₂ O ₃ .5SiO ₂)	2.2-2.9	0.005-0.007	2.2-2.4	65	400	Excelente
Alúmina (Al ₂ O ₃ 90-99%)	3.85-3.9	0.06-0.07	8.0	260	3400	Buena
Espinela (Mg.Al ₂ O ₃)	2.8	0.018	6.6	95	1710	Aceptable
Mullita (3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂)	2.6-3.2	0.01	4.3-5.0	90	1200	Aceptable
Cuarzo (SiO ₂)	2.2	0.003	0.3-0.4	55	1130	Excelente

5.3.1 Constante dieléctrica y pérdida de energía de un dieléctrico

Según la ecuación 5.1 y el circuito capacitivo ilustrado en la figura 5.2, expresiones para la constante dieléctrica ϵ_r , la carga total Q (coulomb), y la capacitancia C (faradios) del material para este circuito, se pueden dar de la siguiente manera [3]:

$$\epsilon_r = \frac{D}{\epsilon_0 E} = \frac{Q/A}{\epsilon_0 V/d} \quad (5.4)$$

por lo que:

$$Q = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} V = CV \quad (5.5)$$

tal que

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (5.6)$$

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (5.7)$$

Y

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} \quad (5.8)$$

En las ecuaciones anteriores, "A" representa el área de la celda capacitiva "d", el espesor, "C₀" es la capacitancia sin dielectrico, C la capacitancia del material, V el voltaje aplicado a la celda, y ϵ' la permitividad del material (F/m). Por lo tanto ϵ_r representa la relación entre las permitividades o el cociente entre la capacitancia del material y la del sistema sin dieléctrico.

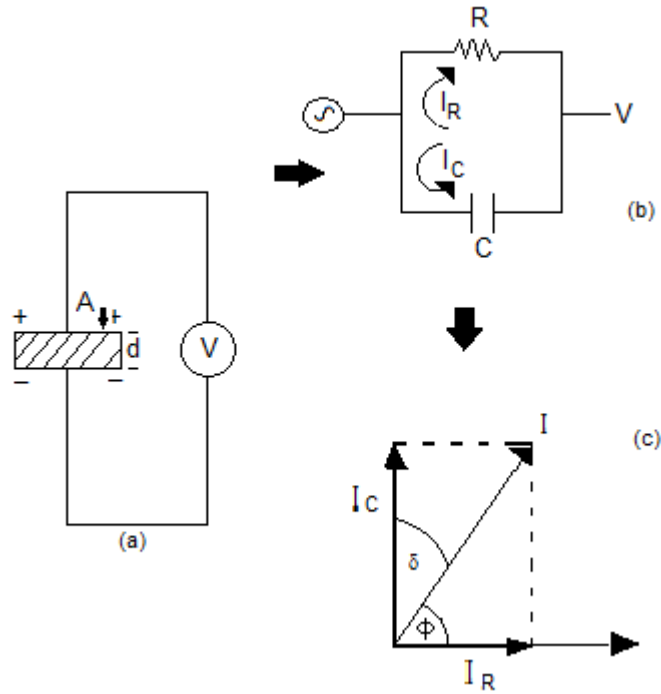


Figura 5.2. Diagramas equivalentes del circuito: (a) Celda capacitiva; (b) pérdida de carga y corriente y (c) componentes “vectoriales” de la corriente [3].

En el caso de que el voltaje aplicado V sea un voltaje sinusoidal, la ecuación (5.5) se transforma en [3]:

$$Q = CV_0 e^{i\omega t} \quad (5.9)$$

por lo que la corriente estaría dada por:

$$I = \frac{dQ}{dt} = i\omega CV = i\omega C_0 \epsilon_r V \quad (5.10)$$

donde I representa la corriente que fluye en la celda capacitiva en un tiempo t . Sin embargo, esa corriente I tiene componentes “vectoriales”: I_R y I_C , como se ve en la figura 5.2 (c). En la figura 5.2 (b) se ilustra la pérdida dieléctrica en el diagrama

de un circuito analógico donde el capacitor está en paralelo con la resistencia; la corriente I_C representa una corriente capacitiva que es proporcional a la carga del capacitor dependiente de la frecuencia y desfasada 90° del voltaje, y la corriente I_R es una corriente de conducción alterna, en fase con el voltaje V , y que representa la pérdida de energía o potencia disipada en el dieléctrico. Esta condición del dispositivo se puede representar utilizando una permitividad o constante dieléctrica compleja, esto lleva a que la corriente I se pueda descomponer en:

$$I = i\omega C_0(\epsilon_r - \epsilon''r)V \quad (5.11)$$

$$I = iwC_0\epsilon_r - wC_0\epsilon''rV \quad (5.11a)$$

$$I = I_C + I_R \quad (5.11b)$$

Utilizando la magnitud de estas corrientes, se puede definir un factor de disipación $\tan \delta$ como:

$$\tan \delta = \left| \frac{I_R}{I_C} \right| = \frac{\omega C_0 \epsilon_0 \epsilon'' r V}{\omega \epsilon_0 \epsilon r V} = \frac{\epsilon''}{\epsilon_r} \quad (5.12)$$

Esta relación vectorial se muestra en la figura 5.2 (c), siendo el ángulo de fase Φ igual a $(90 - \delta)$, δ representa la desviación ideal o la pérdida en el dieléctrico.

De las ecuaciones (5.2) y (5.12), el factor de pérdida dieléctrico ϵ''_r se puede expresar como un producto entre ϵ_r y $\tan\delta$. Por otro lado, se puede definir un factor de calidad Q como:

$$Q = \frac{1}{\tan \delta} = \frac{\text{promedio de energía almacenado por ciclo}}{\text{energía disipada por ciclo}} \quad (5.13)$$

parámetro que es usado normalmente para describir los dieléctricos a altas frecuencias.

5.4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LAS PORCELANAS CONFORMADAS

5.4.1. Espectroscopia de Impedancia compleja [5]

Para conocer las características eléctricas de las piezas cerámicas conformadas en este trabajo, por prensado y por el método coloidal utilizando materias primas previamente definidas, se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia compleja.

Un método adecuado para determinar las características eléctricas de un material es la espectroscopia de impedancia compleja. El parámetro denominado impedancia compleja, $Z(\omega_i)$ se define como la relación entre el voltaje y la corriente expresados en forma compleja [5]:

$$Z(\omega_i) = \frac{V(\omega_i)}{I(\omega_i)} \quad (5.14)$$

donde ω_i es la frecuencia angular de la señal aplicada. Por otro lado, $Z(\omega_i)$ se puede expresar en términos de su parte real y su parte imaginaria, Z' y Z'' :

$$Z = Z' + jZ'' \quad (5.15)$$

La parte real se denomina resistencia y la parte imaginaria reactancia; la resistencia R del material contribuye a la parte real, y la capacitancia C y la inductancia L contribuyen a la parte imaginaria como $1/(j\omega C)$ y $j\omega L$, respectivamente. La muestra a analizar se coloca entre dos electrodos, en una celda simple, y este se puede modelar como un circuito en paralelo tal como se indica en la figura 5.3, donde R representa la resistencia del material y C la capacitancia del capacitor que se forma entre las placas paralelas, que son los electrodos, y que están separados por el material a caracterizar.

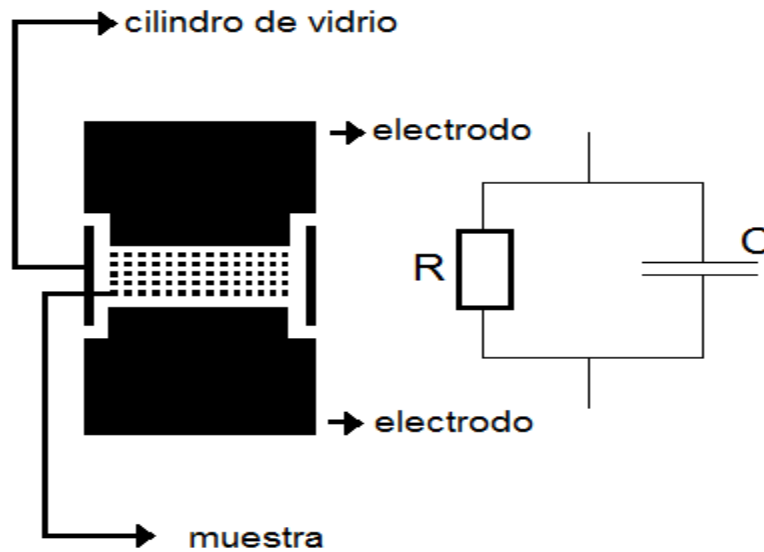


Figura 5.3. Esquema de una celda capacitiva simple y su circuito equivalente [5].

En el modelo que se ilustra en la figura 5.3 se asume que los iones pueden penetrar los electrodos, es decir que los electrodos no están bloqueados. La respuesta en frecuencia, del circuito equivalente, se puede expresar como una parte real y una parte imaginaria tal que:

$$Z' = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (5.16)$$

$$Z'' = \frac{-\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (5.17)$$

En un plano complejo, se puede representar por un vector cuyo extremo barre un semicírculo o una circunferencia tal como se puede ver en la figura 5.4, el diámetro del semicírculo da información sobre R; para altas frecuencias el vector es igual a cero, y para bajas frecuencias adquiere los valores $Z' = R$ y $Z''=0$.

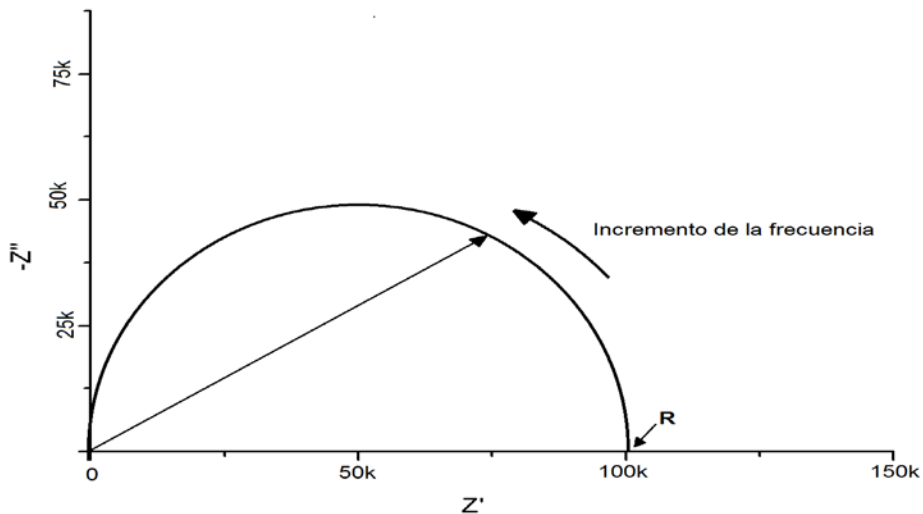


Figure 5.4. Representación en un plano complejo de la impedancia considerando el circuito de la figura 5.3, con $R = 100 \text{ k}\Omega$ y $C = 10 \text{ pf}$ [5].

Asumiendo que la frecuencia angular de la señal aplicada, a la celda capacitiva es baja, los iones móviles no pueden penetrar el material (bloqueo de los electrodos) y habrá un exceso de iones de carga opuesta en la superficie de cada electrodo. Una descripción simplificada de este comportamiento sugiere que los iones forman capas laminares, muy delgadas, en la superficie de ambos electrodos tal como se indica la figura 5.5. Esta monocapa junto a otra capa con carga opuesta, ubicada

en la superficie del electrodo, da origen a la doble capa eléctrica siendo la situación real más compleja, pero aun así se sigue utilizando este nombre.

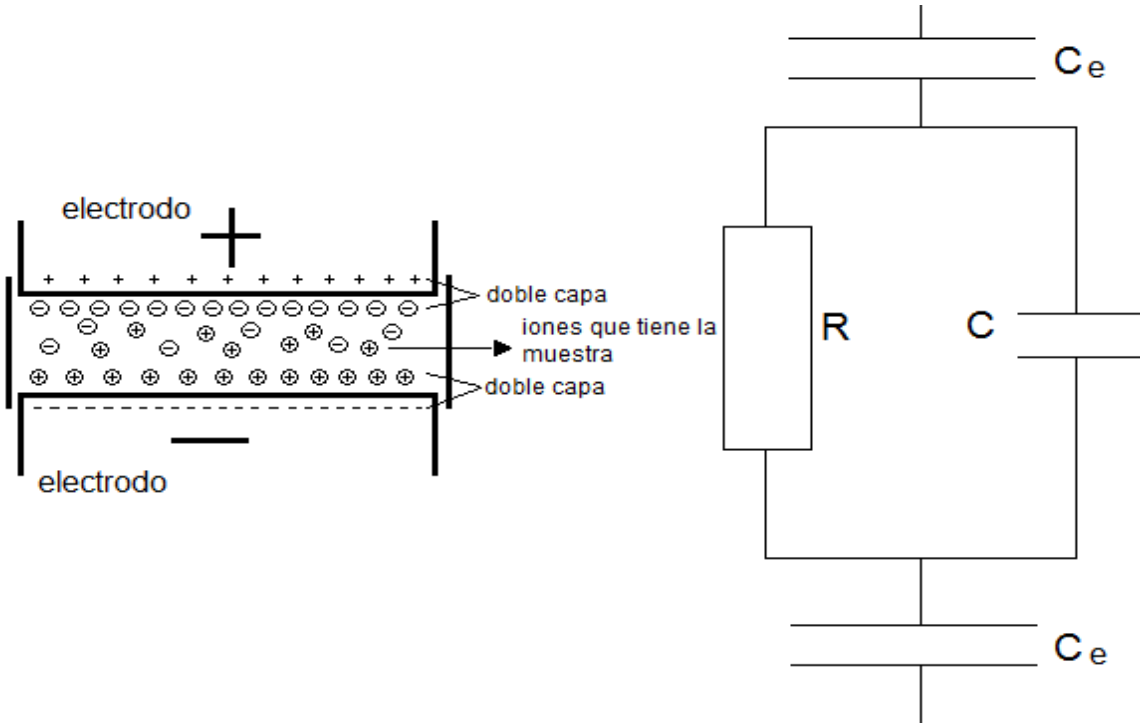


Figura 5.5. Esquema de la doble capa eléctrica que se forma, cuando hay bloqueo en los electrodos, y el circuito equivalente que representa este fenómeno [5].

La doble capa eléctrica ocasiona un efecto de capacitancia C_e que normalmente es mucho más grande que la capacitancia C del material. Un circuito equivalente que incluye el efecto de electrodos bloqueantes se ilustra en la figura 5.5; esta representación es válida siempre y cuando se considere las superficies completamente lisas. La parte real e imaginaria de Z , para el circuito equivalente de la figura 5.5 puede representarse como [5]:

$$Z' = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (5.18)$$

$$Z'' = -\frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} - \frac{2}{\omega C_e} \quad (5.19)$$

Estas ecuaciones indican que el mismo efecto de capacitancia es experimentado en la doble capa. En la figura 5.6 se muestra una línea vertical, en el plano de la impedancia, que aparece en el rango de las bajas frecuencias y correspondería al bloqueo de los electrodos [5].

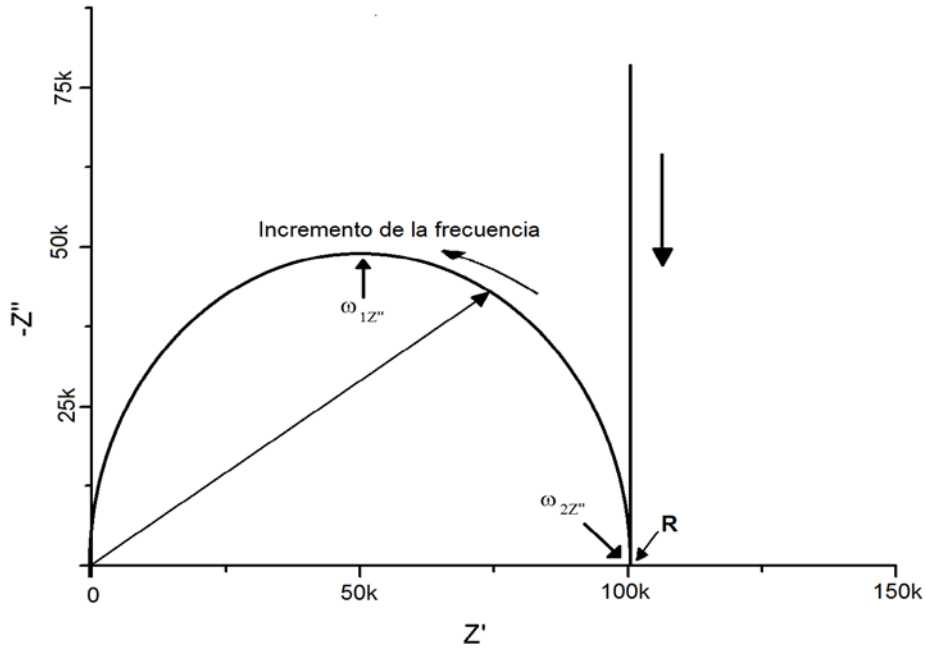


Figura 5.6. Esquema en el plano complejo que representaría la información requerida en el circuito equivalente de la figura 5.5, con $R=100\text{ k}\Omega$, $C = 10\text{ pf}$ y $C_e=400\text{ nf}$. La línea vertical ubicada a bajas frecuencias representa el bloqueo de los electrodos, $\omega_{1Z''}$ y $\omega_{2Z''}$ son los valores de frecuencia donde se alcanza un máximo y un mínimo valor de impedancia [5].

Sin embargo, si se considera que las superficies de los electrodos y de las muestras no son perfectamente lisas sino que presentan irregularidades, se deben tener en cuenta otros tipos de consideraciones. Para obtener un modelo más realista se deben adicionar otras componentes al circuito equivalente. Un ejemplo se muestra en la figura 5.7 donde R_e representa la resistencia interfacial entre el electrodo y el electrolito. En la representación en el plano complejo, figura 5.7, el primer semicírculo tiene un diámetro R y el segundo semicírculo tiene un diámetro R_e ya que representa a la resistencia de la interfase, cuando el bloqueo es grande $R_e \rightarrow \infty$ y si es pequeño $R_e \rightarrow 0$. Sin embargo con el fin de describir el comportamiento eléctrico del "bulk" del electrolítico sólido y el de la interfase

electrodo-electrolito, el circuito de la figura 5.7 muestra una primera aproximación que resulta útil: el semicírculo en el rango de las bajas frecuencias es el resultado de procesos que ocurren en la superficie del electrolito y el semicírculo que aparece a altas frecuencia está relacionado con procesos que ocurren en el "bulk" del material. La resistencia de "bulk" R , para una muestra dada, es determinada por el menor valor de Z tal como se muestra en la figura 5.6.

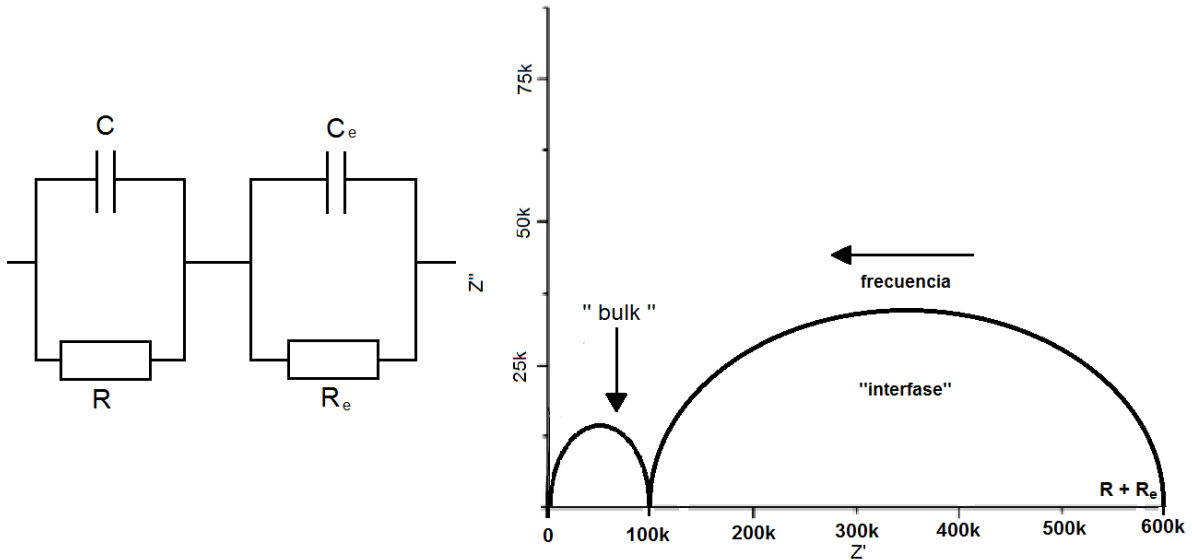


Figura 5.7. Circuito equivalente que incluye la resistencia en la interfase, R_e , entre el electrodo y el electrolito. El esquema Z total es mostrada al lado derecho del circuito, tal que $R=100k\Omega$, $C=10pf$, $C_e = 400nf$ y $R_e = 500k\Omega$ [5].

Las frecuencias angulares $\omega_{1Z''}$ y $\omega_{2Z''}$ corresponden al máximo y mínimo de Z'' en la figura 5.6 tal como se muestra en la gráfica de la impedancia compleja; las expresiones para estas frecuencias se calculan en el anexo 3 y estarían dadas por:

$$\omega_{1Z''} \approx \frac{1}{RC} \quad (5.20)$$

$$\omega_{2Z''} \approx \frac{1}{RC} \sqrt{\frac{2C}{C_e}} \quad (5.21)$$

donde se asume $C_e \gg C$, suposición relevante siempre y cuando se presente una pronunciada Z'' mínima en la gráfica de impedancia compleja. Cuando se elimina C entra las ecuaciones (5.20) y (5.21) se obtiene la capacitancia asociada a la doble capa eléctrica, tal que:

$$C_e = \frac{2 \omega_{1Z''}}{R \omega_{2Z''}^2} = \frac{1}{\pi R} \frac{f_{1Z''}}{f_{2Z''}^2} \quad (5.22)$$

Donde $f_{1Z''}$ y $f_{2Z''}$ son las frecuencias del máximo y el mínimo de Z'' en la gráfica de impedancia compleja. Para una muestra cilíndrica con área de sección transversal A , largo l y una distancia media de la doble capa eléctrica d , se tendría que [5]:

$$R = \frac{1}{\sigma_0} \frac{l}{A} \quad (5.23)$$

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{l} \quad (5.24)$$

$$C_e = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (5.25)$$

Siendo σ_0 la conductividad dc del electrolito. Utilizando las ecuaciones (5.23) a (5.25) en las ecuaciones (5.20) y (5.21) se obtienen las siguientes expresiones:

$$\omega_{1Z''} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (46)$$

$$\omega_{2Z''} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sqrt{\frac{2d}{l}} \quad (47)$$

Estas ecuaciones indica que $\omega_{1z''}$ y $\omega_{2z''}$ son directamente proporcionales a la conductividad σ_0 del electrolito.

5.4.2 Caracterización eléctrica de las muestras obtenidas en este trabajo utilizando impedancia compleja

Con base en los resultados obtenidos del estudio de sinterización (capítulo 4 sección 4.5) se definió que la temperatura de 1250°C es la que permite obtener mejor densificación de las muestras conformadas con la materia prima de interés; esta condición permitió garantizar el mínimo porcentaje de porosidad, para que los datos obtenidos de la caracterización eléctrica sean confiables y representativos del sólido.

Para realizar el estudio de espectroscopia de impedancia compleja se utilizó un impedancímetro **WYMEKKERR 6420** junto a otros dispositivos como se indica en la figura 5.8, donde se muestra el impedancímetro que cumple la función de medir la susceptibilidad eléctrica, el horno donde va la muestra. El horno y el impedancímetro están conectados a un computador que recibe y ordena los datos con la ayuda del software **labview**. Estas medidas se realizaron en los laboratorios de la Universidad del Valle con instrumentación implementada por personal perteneciente al laboratorio de transiciones de fase.

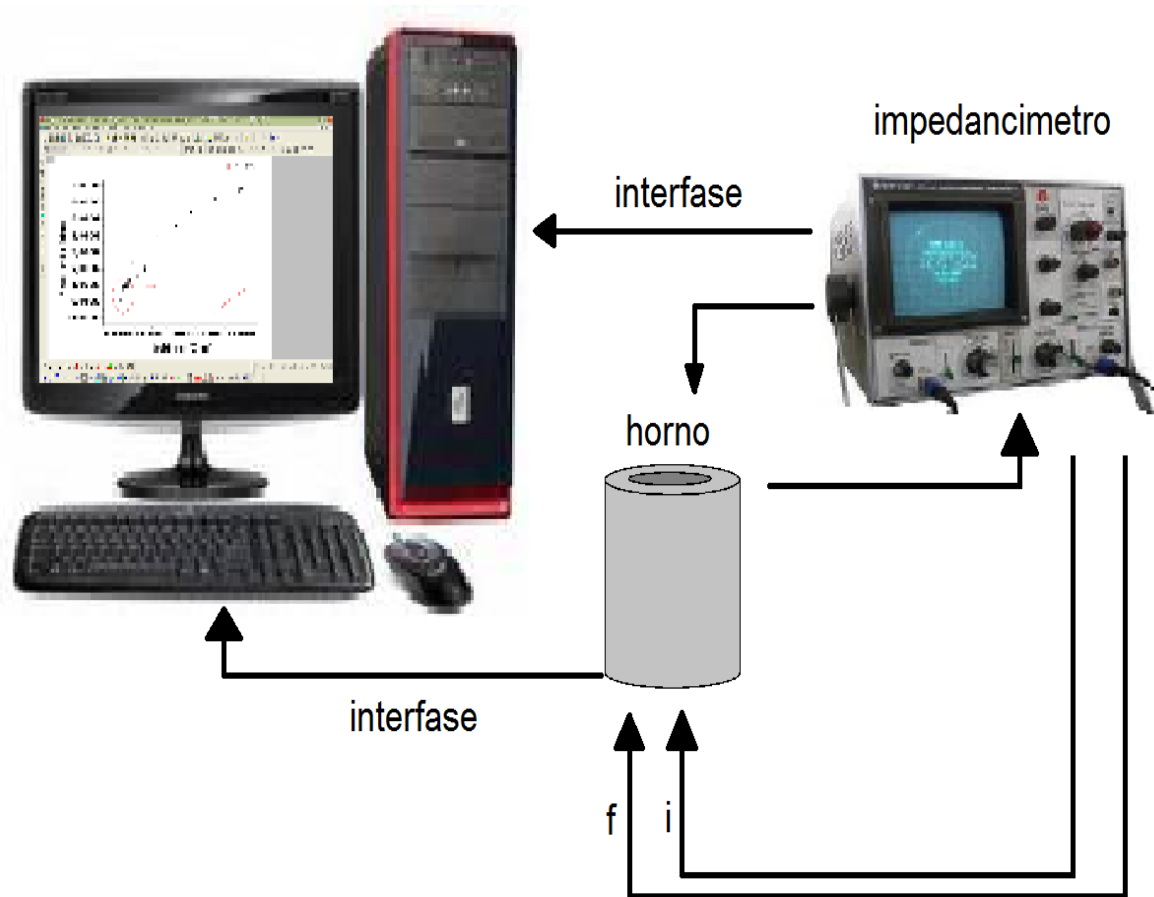
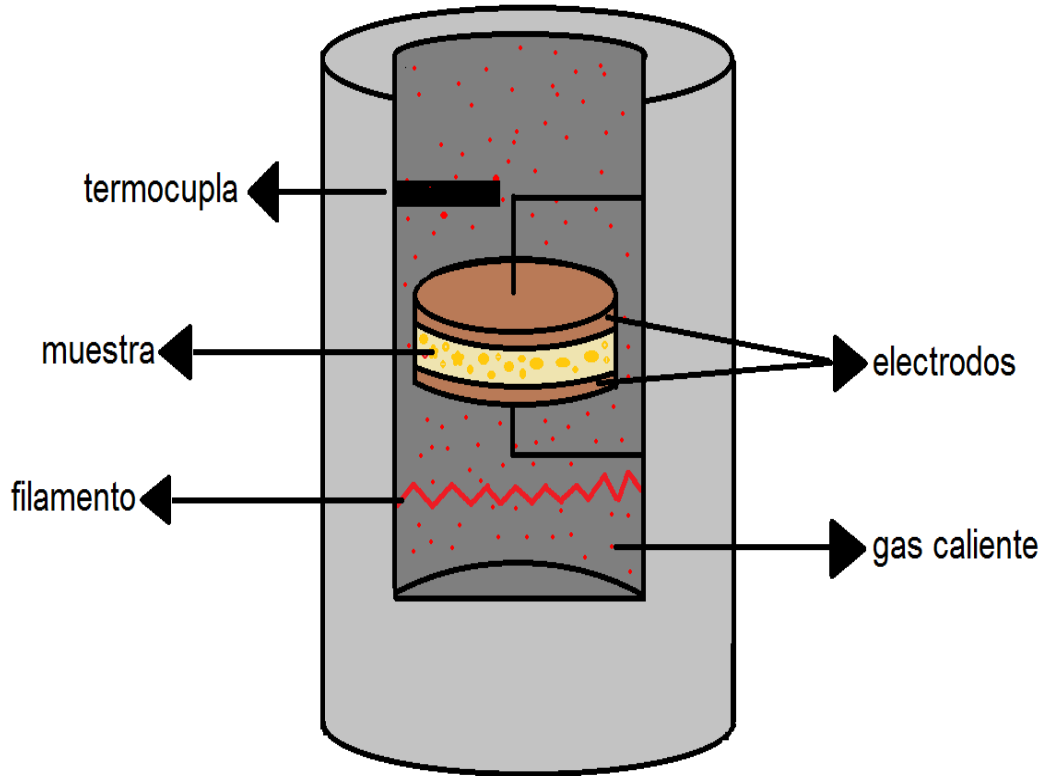


Figura 5.8. Esquema del equipo de impedancia compleja, de la Universidad del Valle, utilizado para caracterizar eléctricamente las muestras sinterizadas en este trabajo.

Fueron seleccionadas cuatro muestras sinterizadas seleccionadas para caracterizarlas eléctricamente fueron cuatro piezas cerámicas: dos obtenidas por el método de colado y dos por el método de prensado uniaxial, utilizando las mezclas de arcillas, M_1 y M_2, cuya composición se mencionó en el capítulo 4. Las muestras sinterizadas se adecuaron dimensionalmente al portamuestras del horno de tal forma que el área transversal, considerando el diámetro del círculo, estuvo comprendida entre 5 y 7mm, con un espesor (altura) que no superaba los 2 mm.

Inicialmente se pintó el área transversal de las muestras utilizando una pintura a base de plata, donde fueron colocados los dos electrodos en las caras opuestas de la pieza; posteriormente se introdujo la muestra en un horno. Un esquema del

horno y su disposición se indica en la figura 5.9. Costa de un filamento calefactor que puede calentar el aire y la muestra, y la temperatura se puede medir y controlar con la ayuda de una termocupla.



5.9. Esquema del horno utilizado como portamuestra para realizar la caracterización eléctrica de las muestras sinterizadas de las mezclas M_1 y M_2.

Para cada muestra se realizó una serie de medidas a diferentes temperaturas, entre 30°C y 170°C , registrando medidas cada 10°C , obteniendo así 15 medidas, El segundo barrido se realizó entre 160°C y 30°C , de manera descendente registrando medidas cada 10°C y realizando así 14 medidas, para realizar todas las medidas se varió la frecuencia entre 20Hz a 5MHz debido a que se presentaba mucho ruido a bajas frecuencias. El equipo en cada medida registro el valor de temperatura, de la conductividad, permitividad real, permitividad Imaginaria, frecuencia, impedancia real e impedancia imaginaria. Sin embargo, en este trabajo se tomaron únicamente los datos de temperatura, impedancia real, impedancia

imaginaria y frecuencia ya que el interés de la investigación se centró en conocer el comportamiento resistivo de las muestras sinterizadas de las mezclas M_1 y M_2, conformados por prensado y colado. Los datos tomados en forma descendiente, es decir cuando se disminuye la temperatura, no fueron considerados porque presentaron ruido.

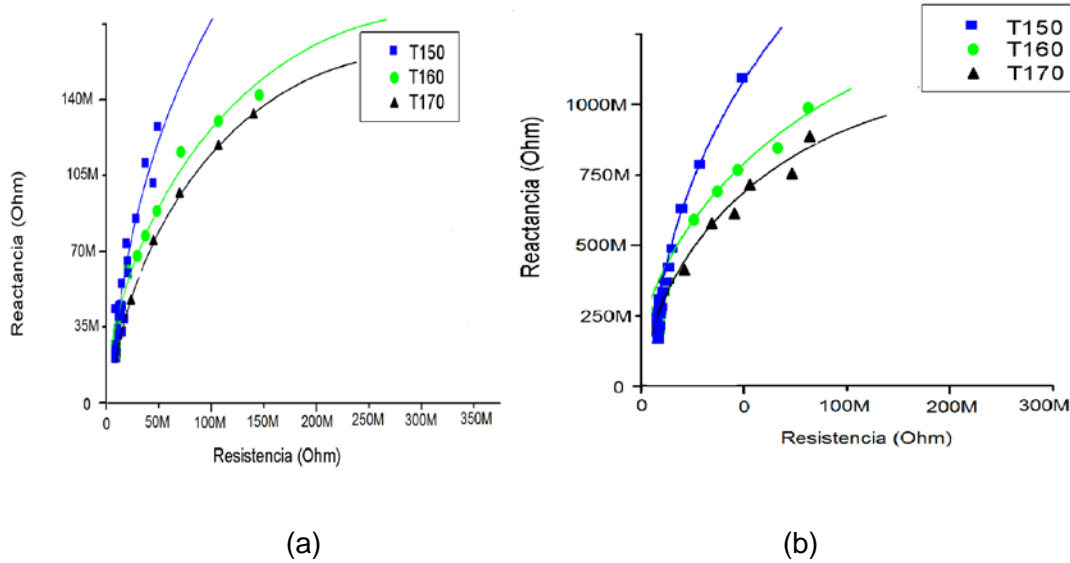


Figura 5.10. Resultados de la caracterización eléctrica, utilizando espectroscopia de impedancia compleja, de muestras obtenidas por el método de colado tanto de la mezcla M_1 (a) como de la mezcla M_2 (b).

Debido a los altos valores de resistencia que presentaron las muestras, solo se consideraron los datos obtenidos a 150°C, 160°C y 170°C y que son los que se muestran en las figuras 5.10 y 5.11.

En la figura 5.10 se indica el comportamiento eléctrico de las muestras sinterizadas de las mezclas M_1 y M_2 obtenidas por colado. Los datos allí indicados se pueden ajustar a semicírculos, realmente a tramos de semicírculos, tal que al aumentar la temperatura el diámetro de los mismos se reduce por lo que, de acuerdo con la figura 5.4, el valor de la resistencia eléctrica de la pieza disminuiría, el valor de la resistencia eléctrica es mayor a 250MΩ para todos los casos.

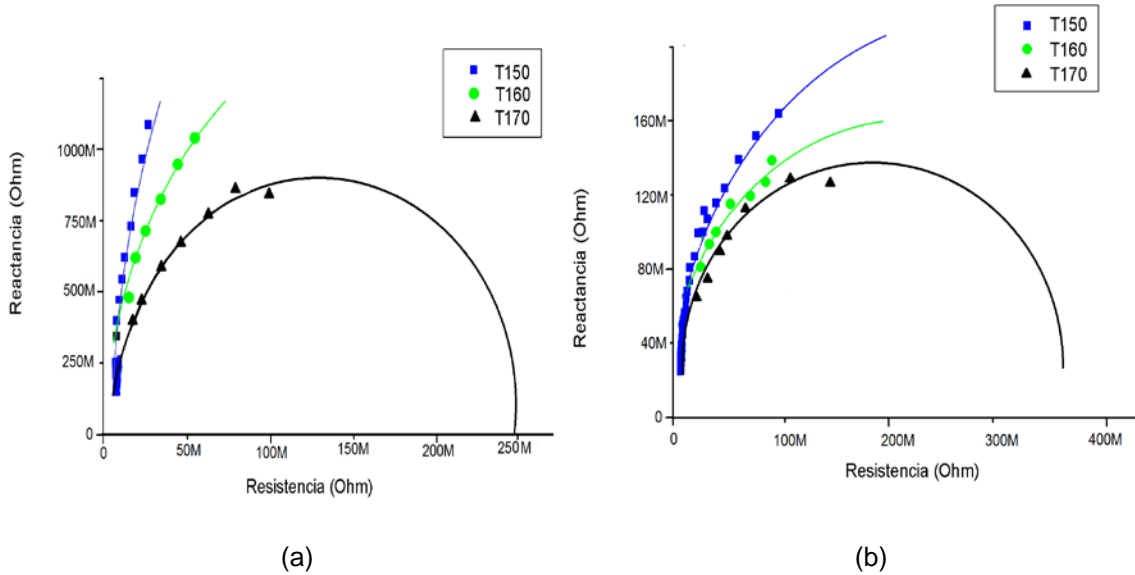


Figura 5.11. Resultados de espectroscopia de impedancia compleja correspondiente a muestras sinterizadas conformadas por el método de prensado uniaxial de las mezclas M₁ (a) y M₂ (b).

La figura 5.11 indica el comportamiento eléctrico de las muestras sinterizadas conformadas por prensado uniaxial, datos obtenidos a diferentes temperaturas. Para los datos de las muestras caracterizadas a 170°C se puede obtener el semicírculo completo que representaría la tendencia de los mismos, tal como se ilustra en la figura 5.1; según la figura 5.11 (a) el valor de la resistencia para la muestra M₁, a 170°C es aproximadamente 250 MΩ, y para la muestra M₂, a la misma temperatura (figura 5.11 (b)), el valor es aproximadamente 350 MΩ. Comparando las curvas de espectroscopia de impedancia compleja obtenidas para las muestras sinterizadas de las mezclas M₁ y M₂, conformadas por colado (figura 5.10), y por prensado uniaxial (figura 5.11), se puede concluir que los semicírculos de las muestras obtenidas por colado presentan una tendencia de arco más grande que las obtenidas por prensado uniaxial, o sea mayor resistencia eléctrica.

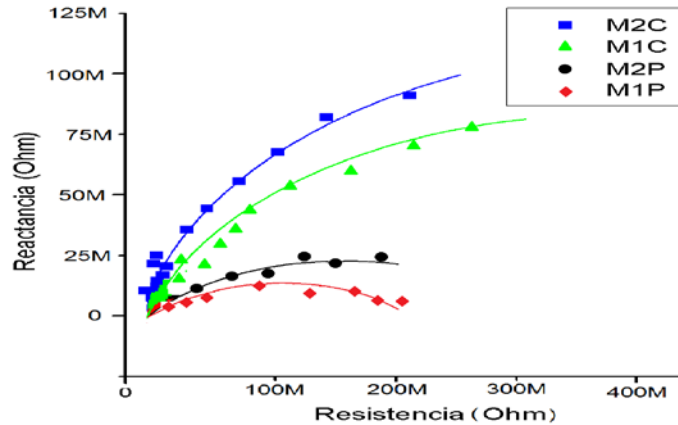


Figura 5.12. Comparación del comportamiento eléctrico de las muestras sinterizadas de las mezclas M_1 y M_2 utilizando los dos métodos de conformado, tomando datos obtenidos de los ensayos realizados a 170°C.

En la figura 5.12 se indica la respuesta eléctrica de cuatro de las muestras analizadas, a 170°C. Esta gráfica reitera lo anteriormente mencionado, mayor resistencia eléctrica para las muestras conformadas por colado, y que es coherente con los resultados del capítulo 4 en los que se observó un menor porcentaje de porosidad en las muestras obtenidas por colado, que es uno de los principales requisitos para tener un buen aislante. También, en la figura 5.12, se observa que la pieza conformada por colado, mezcla M_2, presenta el mejor comportamiento aislante, mayor resistencia eléctrica, resultando que se puede justificar si se considera que es la mezcla que presenta mayor porcentaje de alúmina (ver tablas 3.9, 3.10, 4.2 y 4.3).

Aunque no se pudieron obtener los valores precisos de resistencia eléctrica de las muestras analizadas, utilizando las mezclas M_1 y M_2, los valores de resistencia registrados, del orden de $10^8 \Omega$ para las diferentes temperaturas, son coherentes con los que se indica en la referencia, resistividad a 25°C para la porcelana eléctrica $10^{14} \Omega\text{-cm}$ (referencia [6] tabla 1 del capítulo 1).

Otro parámetro importante para caracterizar el comportamiento como aislante eléctrico de un material es el denominado factor de disipación ($\tan \delta$), ecuación 5.12, que da una idea de la energía disipada por ciclo con relación a la energía eléctrica almacenada en el material.

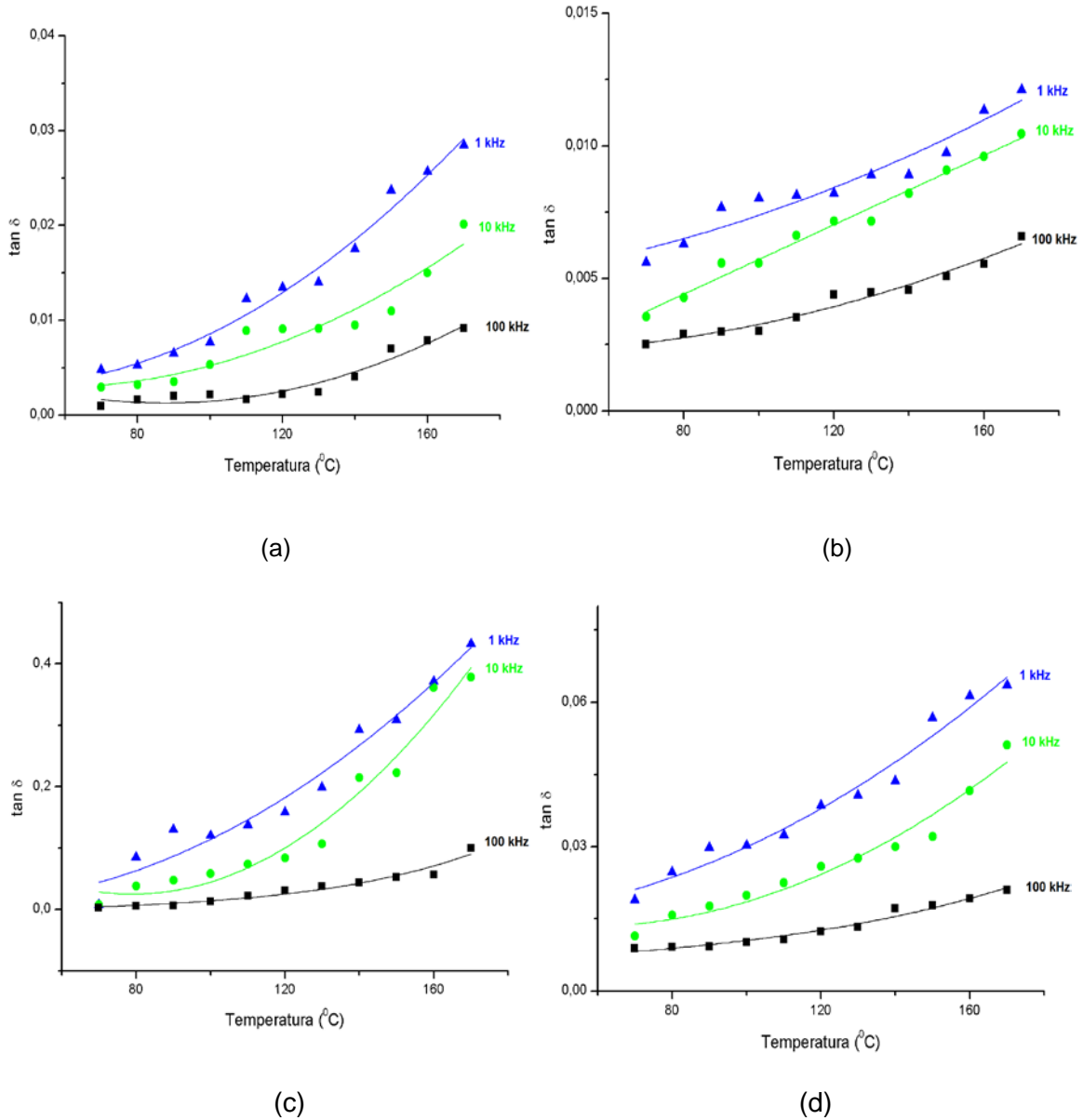


Figura 5.13. Datos del factor de disipación, $\tan \delta$, correspondientes a las piezas cerámicas sinterizadas de las mezclas M_1 y M_2 conformadas por colado, (a) y (b), y prensado uniaxial, (c) y (d), respectivamente.

En la figura 5.13 se indican las gráficas del factor de disipación, en función de la temperatura, para diferentes frecuencias (1kHz, 10kHz y 100kHz).

Los valores del factor de disipación son menores para las piezas obtenidas por colado, figuras 5.13 (a) y 5.13 (b), y según la ecuación (5.2) el factor de disipación es proporcional a la conductividad por lo tanto se esperaría que estas piezas presentaran las mejores características aislantes, pero hay que considerar otros

parámetros, como el valor de constante dieléctrica, y los resultados de la espectroscopia de impedancia compleja (figuras 5.10 y 5.11) para poder sacar una conclusión definitiva para ser utilizada como aislante eléctrico.

Considerando los resultados de espectroscopia de impedancia compleja, figuras 5.10 y 5.11, y las conclusiones enunciadas sobre ellos, se debe encontrar nuestro interés en las muestras conformadas utilizando colado. Por lo tanto, observando las figuras 5.13 (a) y 5.13 (b), la que presenta valores de $\tan \delta$, factor de disipación, más bajas correspondientes a las muestras obtenidas de la mezcla M_2 (figura 5.13 (b)), coincidiendo con los resultados obtenidos de impedancia compleja. En general, comparando los resultados obtenidos del factor de disipación ($\tan \delta$) para las muestras estudiadas, figura 5.13, y las indicadas en la literatura especializada (referencia [6], figuras 4 (b) y 5 (b) del capítulo 1) se observa coherencia entre los mismos.

Por otro lado, como el factor de disipación es proporcional a la conductividad y la conductividad es proporcional a la temperatura, entonces el factor de disipación debería aumentar con la temperatura, tal como se observa en la figura 5.13. Por limitaciones de instrumentación, en el equipo de impedancia compleja utilizado solo se pudieron realizar mediciones técnicamente correctas hasta los 170°C, no fue posible tomar valores hasta los 400°C que sigue la literatura [3]. Las tres curvas de cada gráfica, de la figura 5.13 muestran un decrecimiento a medida que aumenta la frecuencia, comportamiento que se puede justificar si se considera que la frecuencia es inversamente proporcional a factor de disipación por lo que si la frecuencia tiende a infinito el factor de disipación tendería a cero.

5.5 CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL

5.5.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB) [7].

La MEB constituye un método sumamente útil para el estudio de la morfoestructura superficial de las muestras biológicas y, en consecuencia, es un medio complementario de análisis que suministra importante información sobre la

estructura de células y tejidos. Esta técnica también se utiliza para estudiar la superficie en materiales no orgánicos, ya que puede proporcionar valiosa información sobre la estructura y composición del objeto debido a la gran cantidad de interacciones que ocurren entre los electrones del haz utilizado y el objeto de estudio [6]. Mediante esta técnica se puede estudiar la morfología superficial de minerales, los cambios morfológicos de los materiales sometidos a tratamientos químicos, formas de cristalización de los minerales, etc.

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 KeV) provenientes de un filamento de tungsteno y acelerados por campos eléctricos y magnéticos ubicados en la columna del microscopio, sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas, barrido que es proyectado sincrónica y simultáneamente sobre la pantalla de observación; de esta manera cuando el haz de electrones choca contra la muestra, se generan interacciones entre dichos electrones y los átomos que componen la muestra. De estas interacciones surgen diferentes señales tales como: electrones secundarios, electrones retro-dispersos, rayos x característicos, electrones Auger, cátodo luminiscencia, etc. Todas estas señales se producen simultáneamente pero cada una de ellas es captada por un detector diferente. En este trabajo se empleó MEB para determinar el tamaño grano de algunas muestras, y la presencia de porosidad.

Dependiendo de la señal detectada, la información que proporciona el instrumento puede hacer referencia a [7]:

- el poder de emisión de electrones secundarios arrancados de la muestra por el haz primario;
- la capacidad de incluir cambios eléctricos sobre un objeto que actúa como semiconductor (efecto inducido);
- la emisión de luminiscencia debido a la liberación de fotones por parte del objeto sometido a la irradiación electrónica y

- la detección de los electrones residuales que atraviesan la superficie.

Cuando la información hace referencia a los electrones absorbidos, y al efecto de fotoluminiscencia se obtiene una imagen 3D del objeto de estudio. Los componentes básicos del MEB son [7]:

- el cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen creando una imagen aumentada.
- las lentes magnéticas que crean los campos que dirigen y enfocan el haz de electrones.
- el sistema de vacío que es muy importante en el MEB debido a que los electrones pueden ser desviados por el aire por lo que se requiere un vacío total (10^{-5} Pa).
- la placa fotográfica, o pantalla fluorescente, que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada y
- el sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones y suele ser un computador.

Adicionalmente, un MEB contiene [7]:

- Un portamuestra con distintos grados de movimiento.
- Una unidad de detección de las señales que se originan en la muestra, seguida de un sistema de amplificación adecuado.
- Un sistema de registro fotográfico, magnético o de video.
- Un sistema de procesamiento de la imagen con ayuda computacional.

5.5.2. Caracterización microestructural de las piezas cerámicas obtenidas durante este trabajo utilizando microscopia electrónica de barrido (MEB).

Para la caracterización microestructural se seleccionaron cuatro (4) piezas cerámicas sinterizadas a 1250°C: dos (2) obtenidas por colado y dos (2) obtenidas

por prensado, de las mezclas M_1 y M_2. Para realizar esta caracterización se utilizó un equipo Jeol JSM-7001F-Field Emission Scanning Electron Microscope perteneciente al Instituto de Biología de la Universidad UNB de Brasilia. Para el procedimiento experimental se fracturo en “fresco” cada pieza para observar la micro-estructura de la zona de fractura. En la figura 5.14 se indica las imágenes, con diferentes aumentos (5.14 (a), 5.14 (b), 5.14(c) y 5.14 (d)), de una pieza de la mezcla M_1, obtenida por colado. Adicionalmente indica el mapeo de una sección de la superficie fracturada, 5.15 (a), donde se muestra la distribución de los elementos más representativos en ella.

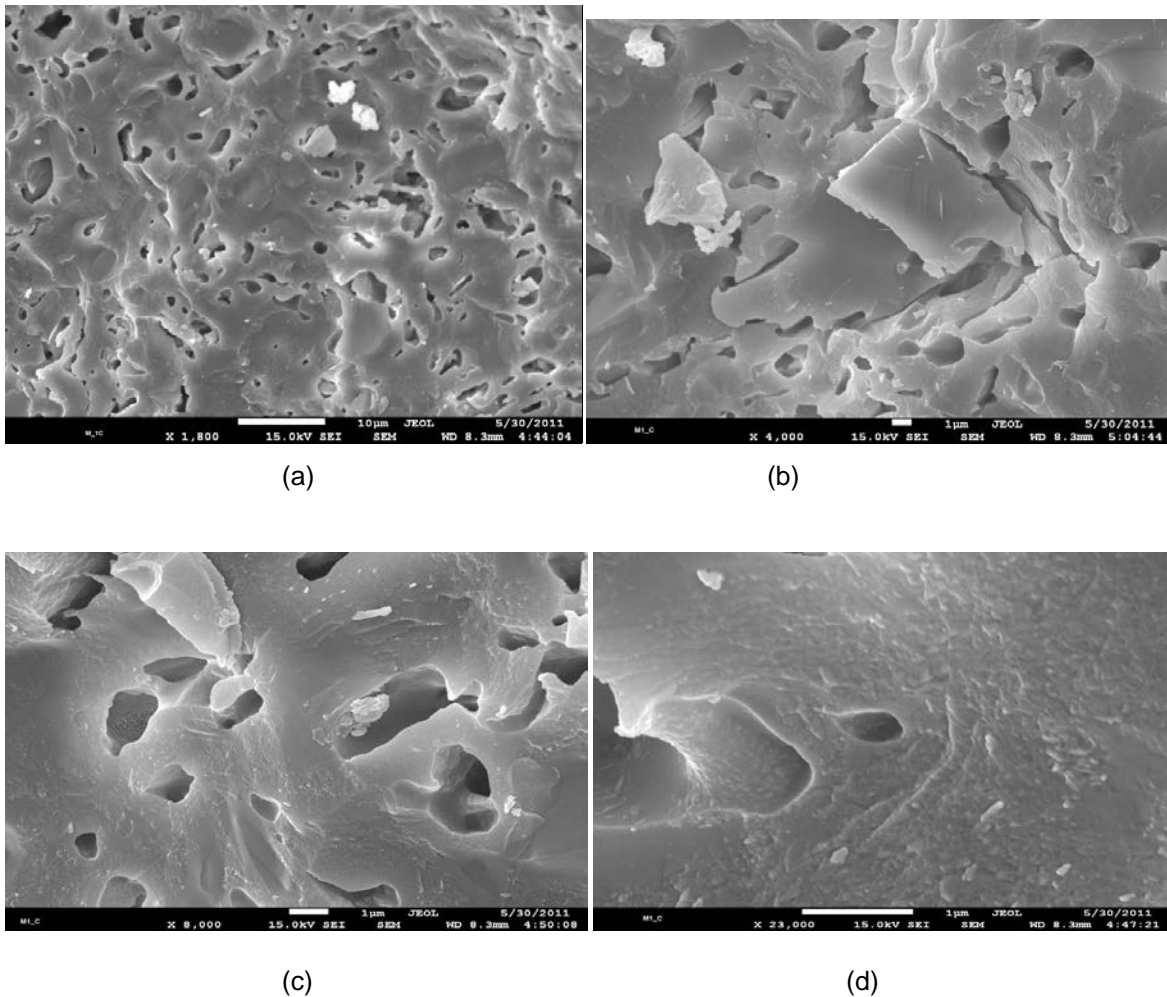


Figura 5.14. Fotografías de la microestructura que representa la superficie de fractura de la pieza conformada por colado de la mezcla M_1, sinterizada a 1250°C durante 2 horas, a diferentes magnificaciones: (a) x1800; (b) x4000; (c) x8000 y (d) x23000.

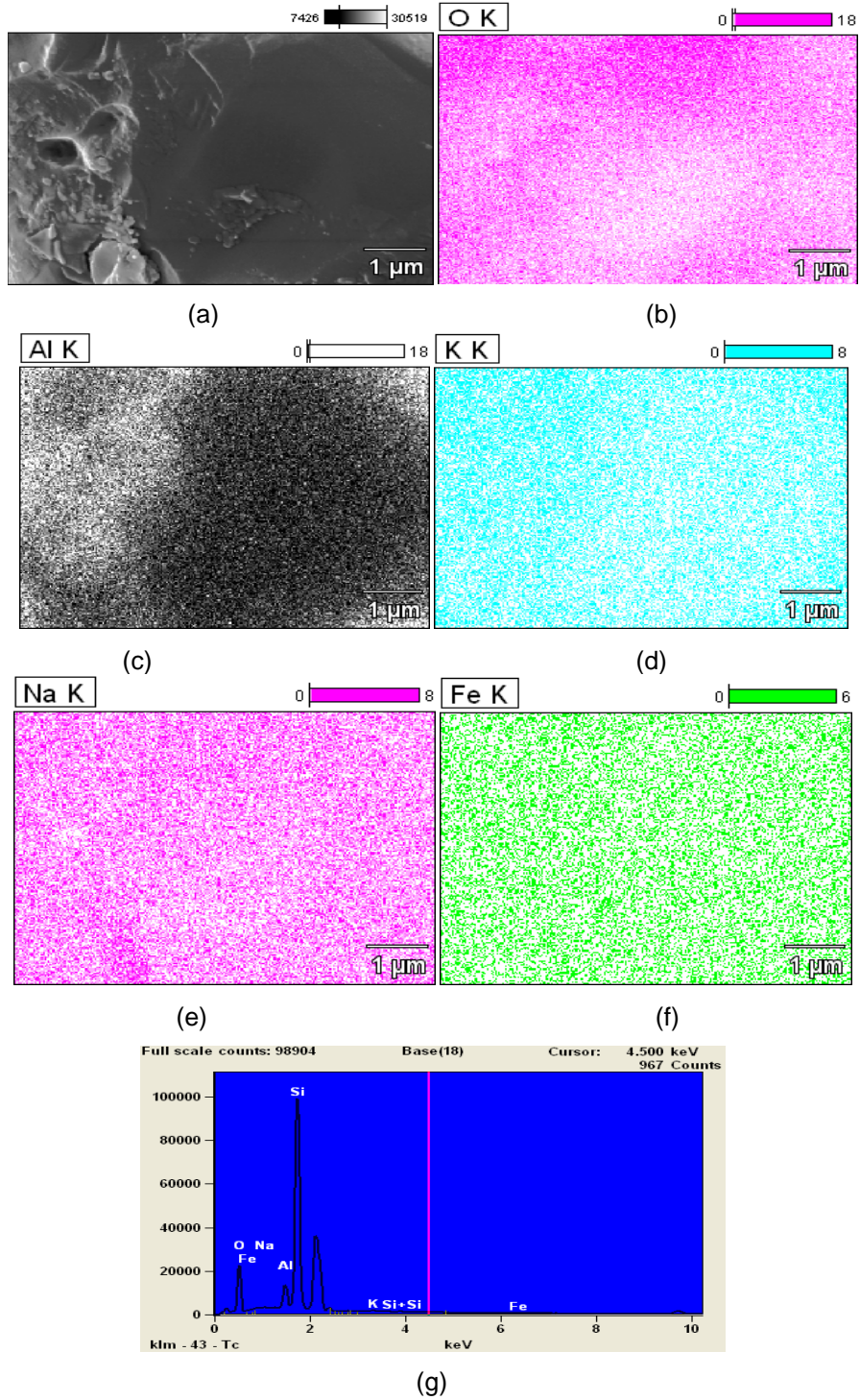
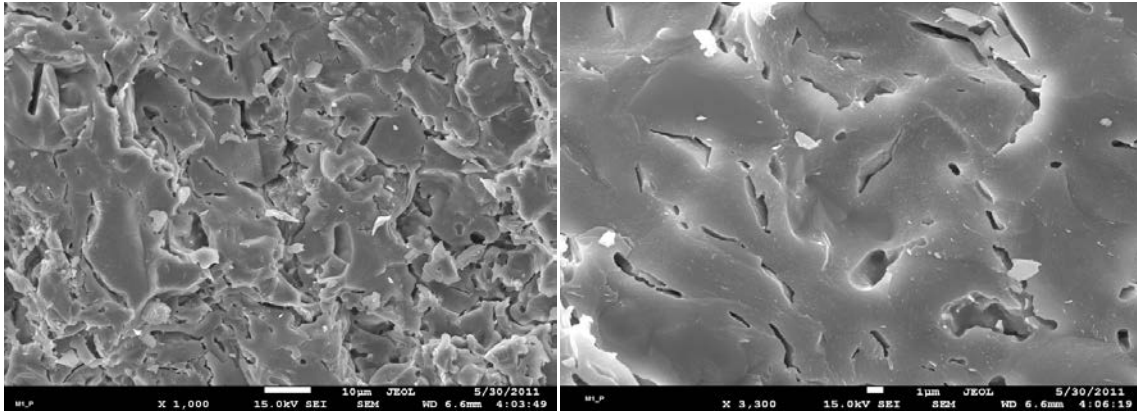


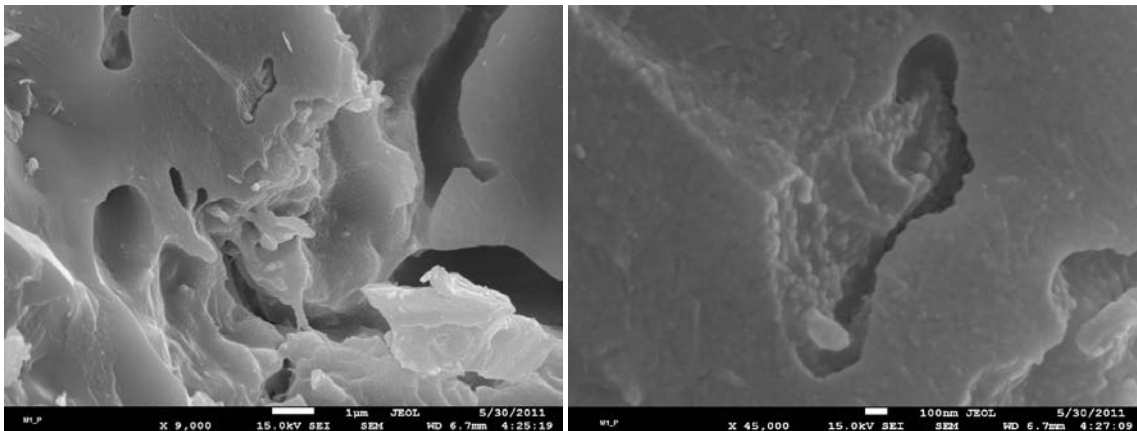
Figura 5.15. Fotografías que muestran el mapeo de los principales elementos que constituyen una zona de la superficie fracturada, de la pieza conformada por colado de la mezcla M_1 y sinterizada a 1250°C (a). Los elementos más representativos que se consideraron de la pieza son: (b) oxígeno, (c) aluminio, (d) potasio, (e) sodio y (f) hierro. Información sobre el contenido de los elementos en la sección mapeada se indican en (g).

En la figura 5.16 se muestran imágenes de la microestructura de la pieza conformada de la pieza conformada por prensado de la mezcla M_1 a diferentes aumentos.



(a)

(b)



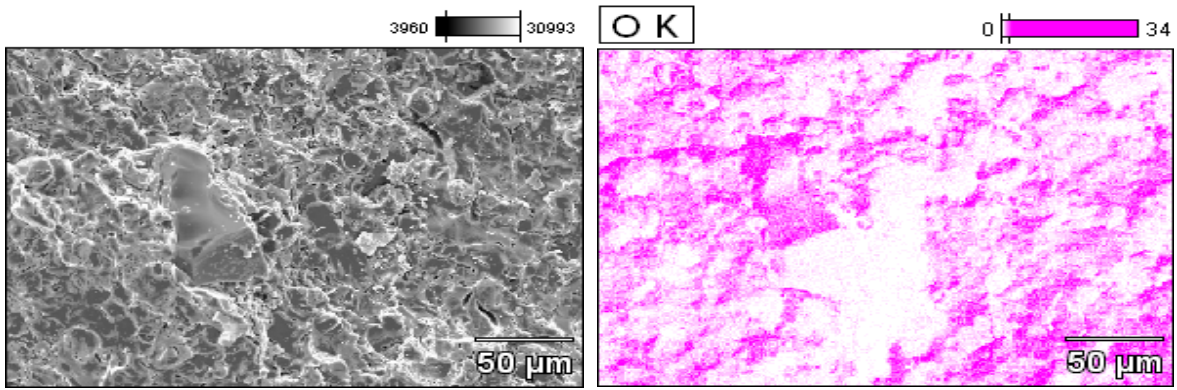
(c)

(d)

Figura 5.16. Fotografía de la microestructura que presenta la superficie de fractura de la pieza conformada por prensado de la mezcla M_1, sinterizada a 1250°C, a diferentes magnificaciones: (a) x1000; (b) x3300; (c) x 9000 y (d) x45000.

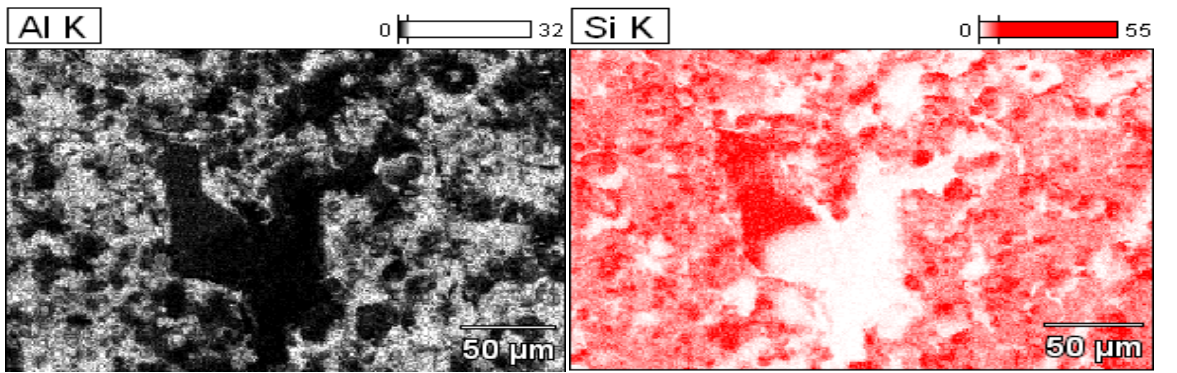
En la figura 5.17 se muestra el mapeo de una sección de la superficie fracturada indicando como se distribuyen los elementos más representativos (O, Al, Si, K, Fe) en ella.

CAPITULO 5: PORCELANA ELECTRICA



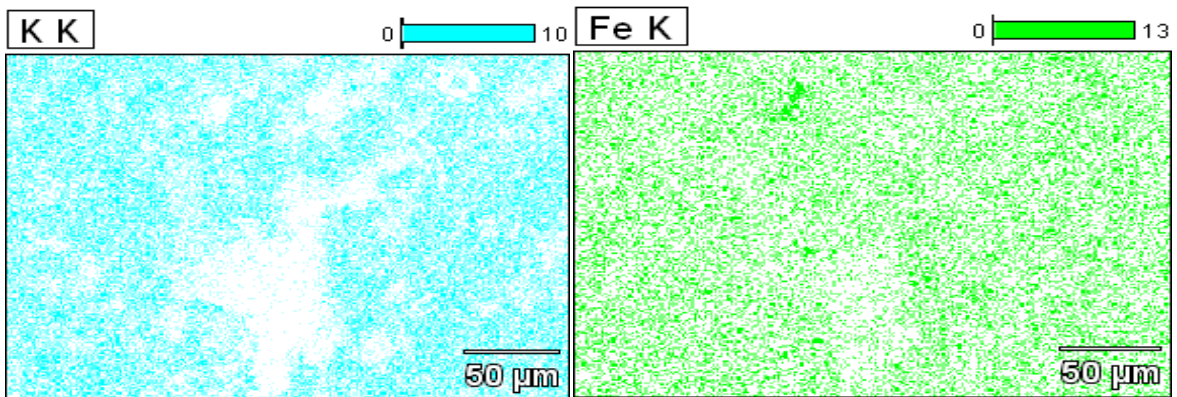
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

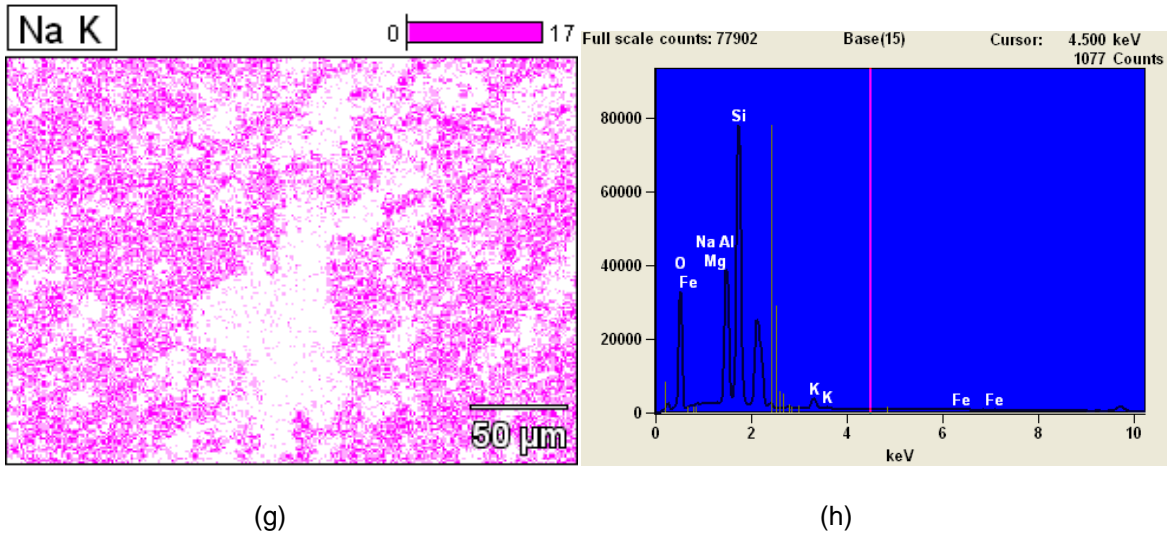


Figura 5.17. Mapeo de los elementos de una sección de la superficie fracturada de la pieza conformada por prensado, de la mezcla M_1 (a), (b) oxígeno, (c) aluminio, (d) silicio, (e) potasio, (f) hierro y (g) sodio. En la figura (h) se indica la concentración de los elementos en la sección mapeada.

Comparando las figuras 5.14 y 5.15, piezas coladas, y 5.16 y 5.17, piezas prensadas, se puede concluir que las obtenidas por colado presentan una estructura más uniforme y un menor tamaño de poro en comparación a las obtenidas por prensado; algo similar ocurre con la distribución de los elementos más representativos, mejor distribución en las muestras coladas. En la figura 5.18 se muestra la microestructura correspondiente a la superficie fracturada de la pieza obtenida por colado, y sinterizada a 1250°C, de la mezcla M_2.

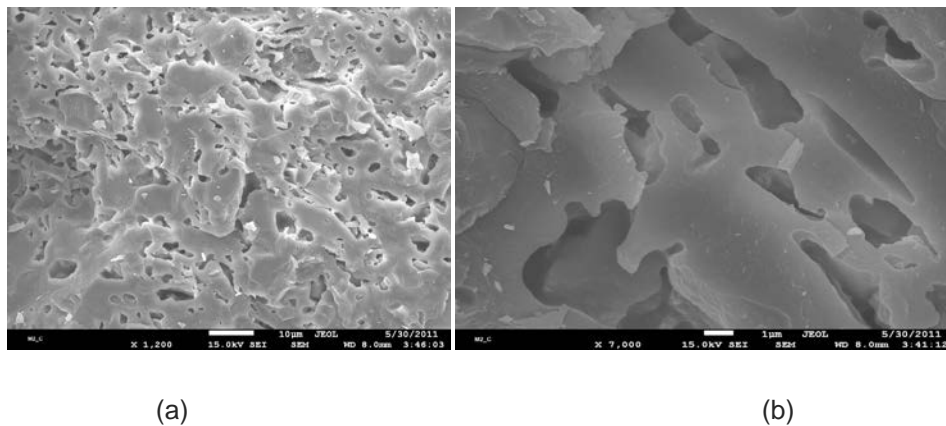
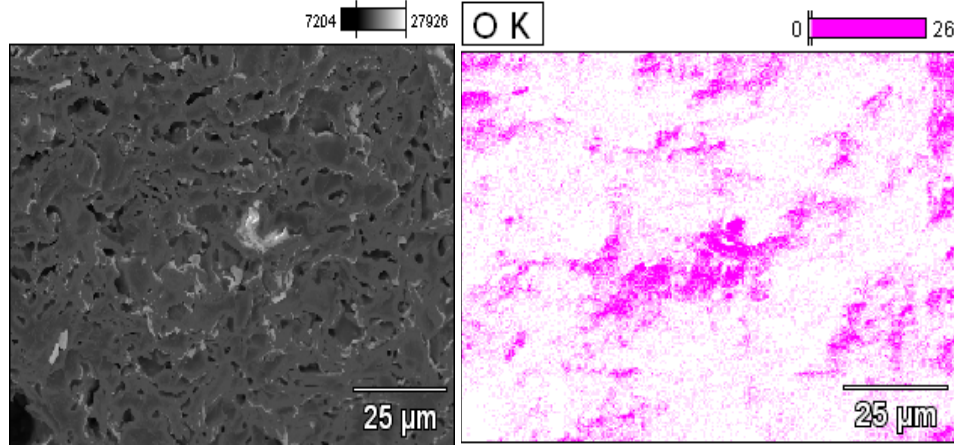


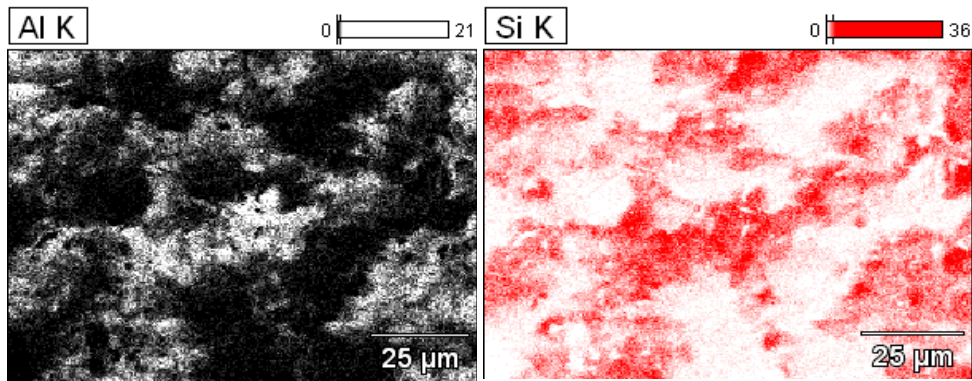
Figura 5.18. Fotografías de la microestructura que presenta la superficie de fractura de la pieza conformada por colado de la mezcla M_2, sinterizada a 1250°C durante dos (2) horas a diferentes magnificaciones: (a) x1200 y (b) x7000.

En la figura 5.19 se indica los resultados del mapeo de los principales elementos realizado sobre una superficie fracturada de la pieza colada, y sinterizada a 1250°C, de la mezcla M_2.



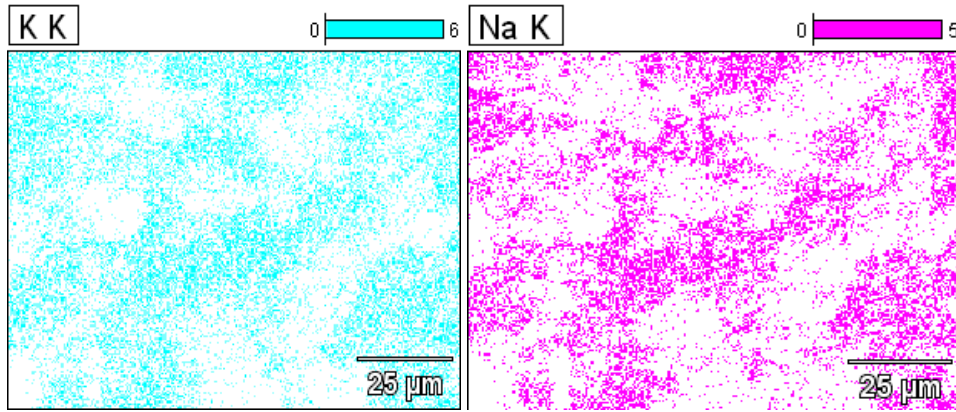
(a)

(b)



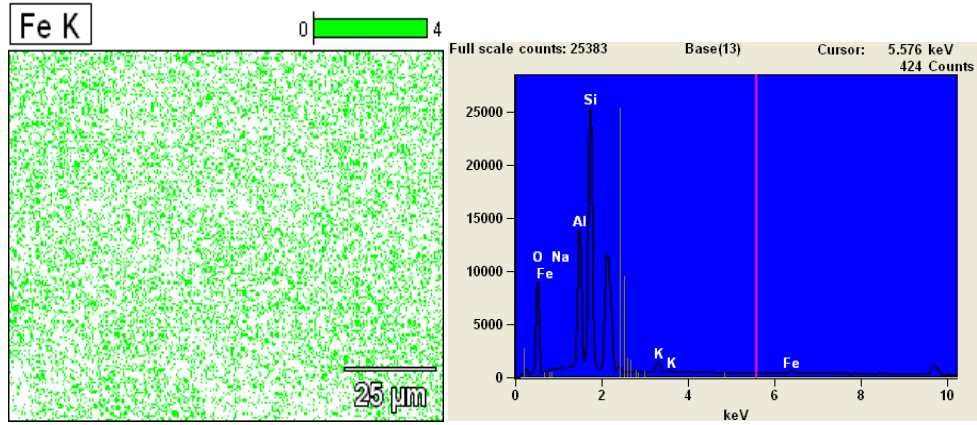
(c)

(d)



(e)

(f)

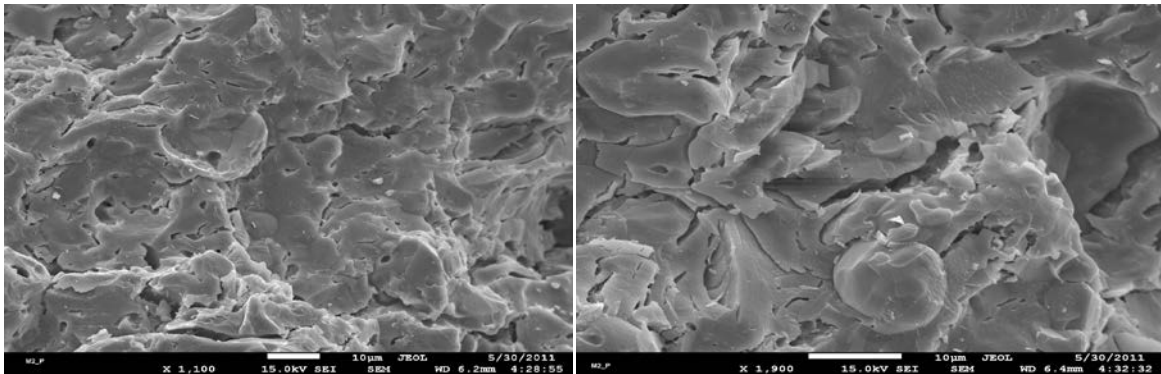


(g)

(h)

Figura 5.19. Resultados del mapeo de los principales elementos que contiene un sector de la pieza conformada por colado de la mezcla M_2, sinterizado a 1250°C, considerando: (b) oxígeno, (c) aluminio, (d) silicio, (e) potasio, (f) sodio y (g) hierro. En el gráfico se ilustra la concentración de los elementos en la sección mapeada (a).

En la figura 5.20 se observan las imágenes obtenidas de la microestructura correspondiente a la pieza conformada por prensado de la mezcla M_2 y la figura 5.21 indica los resultados del mapeo de los principales elementos de la sección analizada considerando la distribución de los elementos más representativos presentes en ella.

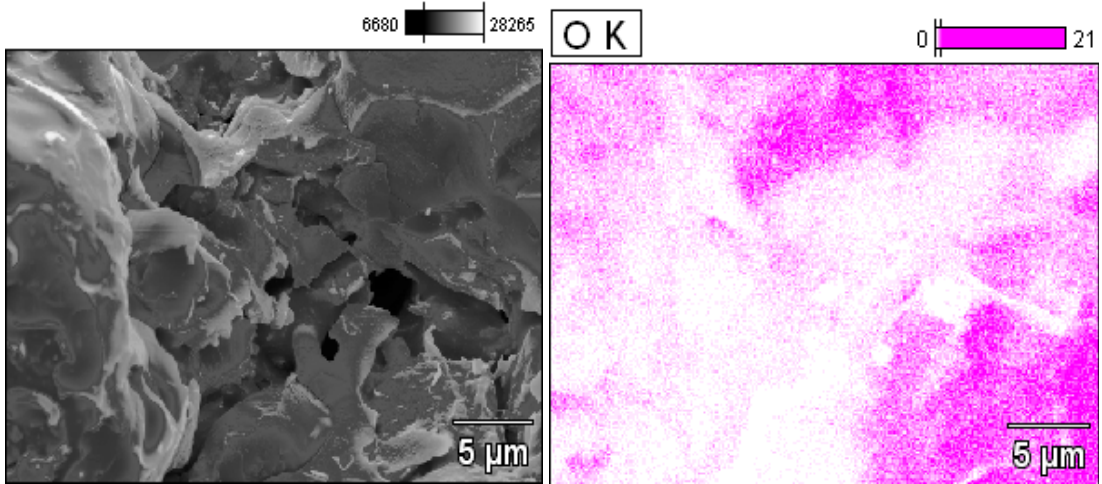


(a)

(b)

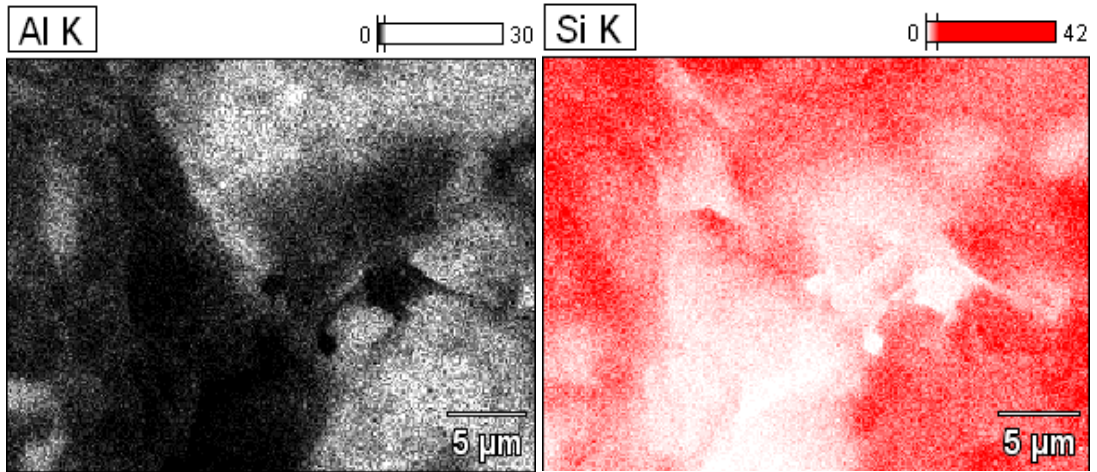
Figura 5.20. Microestructura correspondiente a la superficie fracturada de la muestra conformada por prensado, sinterizada a 1250°C, de la mezcla M_2: (a) x1000 y (b) x1900.

CAPITULO 5: PORCELANA ELECTRICA



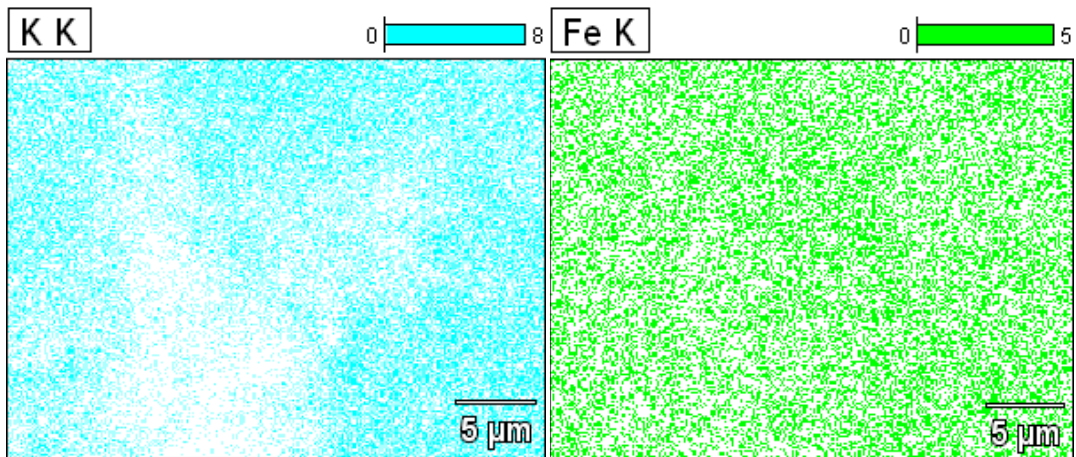
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

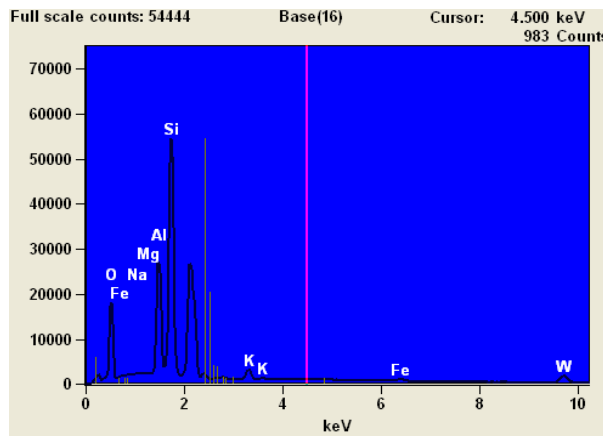
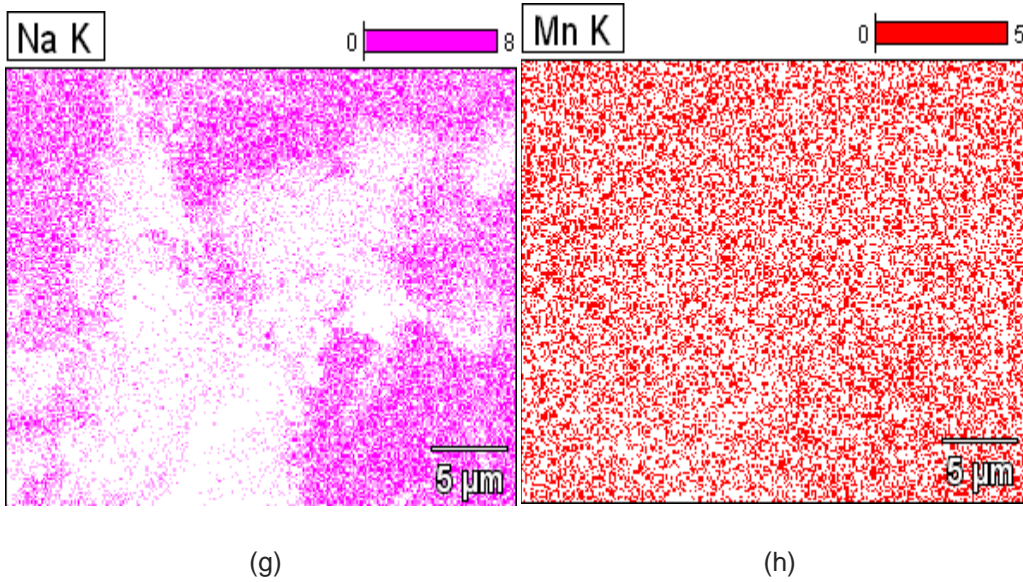


Figura 5.21. Resultados del mapeo de los elementos principales que constituyen un área seleccionada de la superficie fracturada de la pieza conformada por prensado, y sinterizada a 1250°C, de la mezcla M_2 considerando: (b) oxígeno, (c) aluminio, (d) silicio, (e) potasio, (f) hierro, (g) sodio y (h) Magnesio. En la figura (i) se indica información sobre la concentración de estos elementos en la sección (a).

Considerando los resultados del estudio microestructural obtenidos para las piezas conformadas por los dos métodos, colado y prensado para las mezclas M_1 M_2, se puede concluir que las piezas obtenidas por colado presentan una microestructura mas uniforme que el de las piezas conformadas por prensado, y su porosidad es menor (ver figuras 5.14, 5.16, 5.18 y 5.20). En general, la distribución

de los principales elementos es más uniforme en piezas coladas, que en las prensadas, y la concentración de Al^{3+} es mayor para la mezcla M_2 que para la mezcla M_1 (ver figuras 5.15 (g), 5.17 (h), 5.19 (h) y 5.21 (i))

La caracterización microestructural corrobora los resultados obtenidos en las anteriores secciones donde se concluyo que las piezas obtenidas por colado presentaban una mejor uniformidad, y un tamaño de poro menor que las piezas obtenidas por prensado. Esto respalda los resultados obtenidos de la caracterización eléctrica donde las mejores características aislantes las presentaron las piezas obtenidas por colado.

5.6 CONCLUSIONES

- De acuerdo a los resultados de espectroscopia de impedancia compleja, las muestras sinterizadas de las mezclas M_1 y M_2, conformadas por colado y prensado uniaxial, presentan alta resistencia por lo que se comenzaron a obtener resultados razonables en las muestras sometidas a temperaturas mayores a 140°C. Aunque no fue posible determinar el valor de la resistencia eléctrica de las muestras a temperatura ambiente, para temperaturas mayores a 140°C las piezas presentaron resistencias de cientos de mega-ohmios ($> 10^8\Omega$) poniendo en evidencia su naturaleza aislante.
- Observando los resultados de impedancia compleja, la muestra conformada por colado, y sinterizada a 1250°C, fueron las que presentaron un mejor comportamiento eléctrico como material aislante. Además, al incrementar la temperatura del ensayo, la resistencia de las piezas cerámicas disminuyó. Por otro lado, de los datos de impedancia compleja, se espera una mayor resistencia para la muestra sinterizada de M_2 que la de M_1, conformadas por colado.
- Los resultados del factor de disipación, $\tan \delta$, son similares a los que se reportan en la literatura especializada. Para las muestras analizadas, se obtuvieron menores valores de factor de disipación para la mezcla M_2, tanto para las piezas conformadas por colado como por prensado uniaxial.

- Con base en los resultados de caracterización eléctrica, se puede concluir que las piezas obtenidas por colado presentaron un buen comportamiento aislante, debido a la alta densificación y baja porosidad en las muestras sinterizadas a 1250°C, tal como lo indicaron los resultados del estudio de sinterización de las mismas. Además, las muestras sinterizadas utilizando la mezcla M_2 fueron las que presentaron mejor comportamiento aislante debido a su alto contenido de alúmina (Al_2O_3), material aislante por excelencia.

BIBLIOGRAFIA

[1]. Materiales Cerámicos. Disponible en:

http://html.rincondelvago.com/materiales-ceramicos_5.html

[2]. GAMMA, boletín técnico. Disponible en:

<http://www.gamma.com.co/pdf/boletines/tecnicos/boletin28.pdf>

[3]. R.C. Buchanan. Ceramic Materials for Electronics (Electrical Engineering & Electronics). Third edition, revise and expanded, Editor R. C. Buchanan, Marcel Dekker, Inc, New York, 2004 pp 1-85.

[4]. PRODUCTOS, USOS Y ESPECIFICACIONES. Disponible en:

http://www.segemar.gov.ar/P_Oferta_Regiones/Oferta/Feldespat/Usos%20y%20especificaciones/PRODUCTOS,%20USOS%20Y%20ESPECIFICACIONES.htm

[5]. Ingvar Albison. Dielectric and Conductivity Studies of polymer Electrolytes. Department of Physics Chalmers University of Technology and University of Gothenburg. S-412 96 Göteborg, Sweden. Bibliotekets Repro Service, Göteborg 1994.

[6]. Relva C. Buchanan, "Ceramic insulators", capítulo 1 del libro "Ceramic materials for electronics" Third edition, revised and expanden. Editor R. C. Buchanaa, Marcel Dekker, Inc, New York, 2004 pp 1-85.

[7]. Microscopia electrónica de barrido. Disponible en:

<http://html.rincondelvago.com/microscopia-electronica-de-barrido.html>

ANEXO 1.

ANÁLISIS MINERALÓGICO:

Cao:

MUSCOVITA	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	W=792.623
CAOLINITA	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	W=258.14
CUARZO	SiO_2	W=60.09

Ec 1

$$\% SiO_2 = \frac{2PwSiO_2}{1Pwcaolinita} \times \alpha + \frac{1PwSiO_2}{1PwCuarzo} \times \beta + \frac{6PwSiO_2}{1Pwmuscovita} \times \gamma$$

Ec 2

$$\% Al_2O_3 = \frac{1PwAl_2O_3}{1Pwcaolinita} \times \alpha + \frac{1PwAl_2O_3}{1Pwmuscovita} \times \gamma$$

Ec 3

$$\% K_2O = \frac{1PwK_2O}{1Pwmuscovita} \times \gamma$$

De la ecuación 3 y con $\%K_2O = 2.54$

$$2.54 = \frac{94,2}{792.623} \times \gamma$$

$$\gamma = 21.37$$

Reemplazo en Ec 2.

$$\% 19.58 = \frac{101.961}{258.14} \times \alpha + \frac{3 * (101.961)}{792.623} \times (16.7837)$$

$$\alpha = 28.6903$$

Reemplazo en Ec 3.

$$74.75 = \frac{2(60.09)}{258.14} \times (28.69) + \frac{60.09}{60.09} \times \beta + \frac{6(60.09)}{792.623} \times (16.7837)$$

$$\beta = 51.6713$$

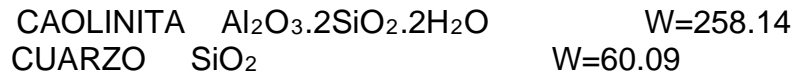
En resumen la concentración los tres minerales de interés que contiene la muestra es:

Arcilla = 21.37%

Cuarzo = 28.69%

Feldespato = 51.67%

Osc_2



Ec 1

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{2P_w \text{SiO}_2}{1P_w \text{caolinita}} \times \alpha + \frac{1P_w \text{SiO}_2}{1P_w \text{Cuarzo}} \times \beta$$

Ec 2

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{1P_w \text{Al}_2\text{O}_3}{1P_w \text{caolinita}} \times \alpha$$

De la ecuación 2 y con $\% \text{Al}_2\text{O}_3 = 35.77$

$$35.77 = \frac{101.96}{258.14} \times \alpha$$

$$\alpha = 90.56$$

Reemplazo en Ec 2.

$$\% 51.64 = \frac{2 * (60.90)}{258.14} \times (90.56) + \frac{60.09}{60.09} \times \beta$$

$$\beta = 47.15\%$$

En resumen la concentración de minerales de interés que contiene la muestra es:

Arcilla = 90.56%

Cuarzo = 47.15 %

Osc_4

CAOLINITA	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	W = 258.14
CUARZO	SiO_2	W = 60.09

Ec 1.

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{2P_w \text{SiO}_2}{1P_w \text{caolinita}} \times \alpha + \frac{1P_w \text{SiO}_2}{1P_w \text{Cuarzo}} \times \beta$$

Ec 2.

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{1P_w \text{Al}_2\text{O}_3}{1P_w \text{Caolinita}} \times \gamma$$

De la ecuación 2 y con % $\text{Al}_2\text{O}_3 = 30.76$

$$30.76 = \frac{258.14}{101.96} \times \alpha$$

$$\alpha = 77.87$$

Reemplazando en ecuación 1

$$\% 53.82 = \frac{2 * (60.90)}{258.14} \times (77.87) + \frac{60.09}{60.09} \times \beta$$

$$\beta = 17.56$$

Entonces el porcentaje de los minerales de interés en esta muestra es:

Arcilla = 77.87 %

Cuarzo = 17.56 %

ANEXO 2

Los cálculos para la realización de una barbotina estable, requieren los valores de los pesos específicos de las mezclas establecidas en el capítulo 4.

Para la M1 con un peso específico de 2.602 gr/cm^3 , para una suspensión estable, el valor teórico de la densidad de una barbotina será de 1.65 gr/cm^3

$$\frac{1}{1.65} = \frac{[H_2O]}{\text{densidad teórica del Agua}} + \frac{[\text{Mezcla de arcillas y caolín}]}{\text{densidad de la mezcla}} \quad (1)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (1), el cálculo de la concentración de la barbotina de material arcilloso del Cauca para mezcla de porcelana eléctrica será

$$0,6060 = \frac{[H_2O]}{1 \text{ gr/cm}^3} + \frac{[\text{Mezcla de arcillas y caolín}]}{1,98 \text{ gr/cm}^3}$$

$$0,6060 = 1 - [\text{Mezcla de arcillas y caolín}] + 0,5039[\text{Mezcla de arcillas y caolín}]$$

$$0,6060 = 1 - 0,4961[\text{Mezcla de arcillas y caolín}]$$

$$[\text{Mezcla de arcillas y caolín}] = \frac{1 - 0,6060}{0,4961}$$

$$[\text{Mezcla de arcillas y caolín}] = 63.31\%$$

Dado que por definición de densidad $D = \frac{m}{V}$

Para la preparación de 200 ml de barbotina con la mezcla M1, con una densidad de 1.65 gr/cm^3 , se requieren 209.26 gr de la mezcla en 120 ml de H_2O .

Para la mezcla M2 con un valor de peso específico de 2.622 gr/cm^3 se realizó el mismo procedimiento anterior y se obtuvo:

[Mezcla de arcillas y caolín] = 63.68%

Para la preparación de 200ml de barbotina con la mezcla M2, con una densidad de 1.65 gr /cm³, se requieren 210.14 gr de la mezcla en 119.85 ml de H₂O.

Anexo 3

Deducción de las formulas (40) y (41), estas ecuaciones representan la máxima y mínima frecuencia angular de Z'' , los siguientes cálculos los hacemos asumiendo que $C_e \gg C$:

de la ecuación (39) se tiene:

$$Z'' = -\frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} - \frac{2}{\omega C_e} \quad A1$$

derivando Z' y Z'' con respecto a ω se tiene:

$$\frac{\partial Z''}{\partial \omega} = \frac{-R^2 C C_e \omega^2 (1 - R^2 C^2 \omega^2) + 2(1 + R^2 C^2 \omega^2)^2}{(1 + R^2 C^2 \omega^2)^2 C_e \omega^2} \quad A2$$

Para encontrar los máximos y mínimos de la ecuación A2 se iguala a cero, se ordenan términos, entonces se tiene:

$$-R^2 C C_e \omega^2 (1 - R^2 C^2 \omega^2) + 2(1 + R^2 C^2 \omega^2)^2 = 0 \quad A3$$

esta es una ecuación cuadrática cuya solución es:

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{(C_e - 4C) \pm C_e \sqrt{1 - 16 \frac{C}{C_e}}}{2R^2 C^2 (C_e + 2C)} \approx \frac{(C_e - 4C) \pm C_e \left(1 - 8 \frac{C}{C_e}\right)}{2R^2 C^2 (C_e + 2C)} \quad A4$$

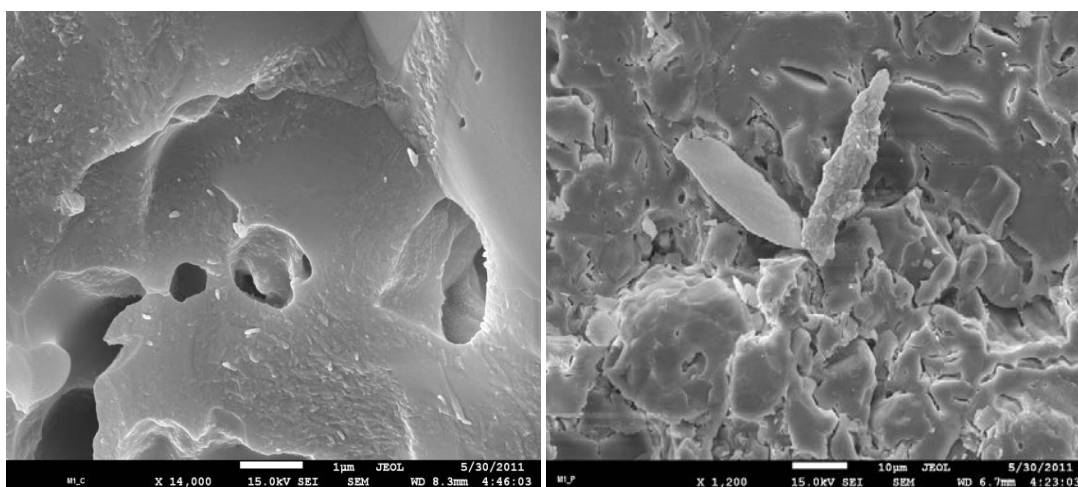
La aproximación de la ecuación A4, se hace con una expansión de Taylor de primer orden tomando en cuenta la consideración $C_e \gg C$, haciendo esta misma consideración la ecuación anterior tiene las siguientes soluciones:

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_{1Z''} = \frac{1}{RC} \sqrt{\frac{C_e - 6C}{(C_e + 2C)}} \approx \frac{1}{RC} \\ \omega_{2Z''} = \frac{1}{RC} \sqrt{\frac{2C}{(C_e + 2C)}} \approx \frac{1}{RC} \sqrt{\frac{2C}{C_e}} \end{array} \right.$$

A5

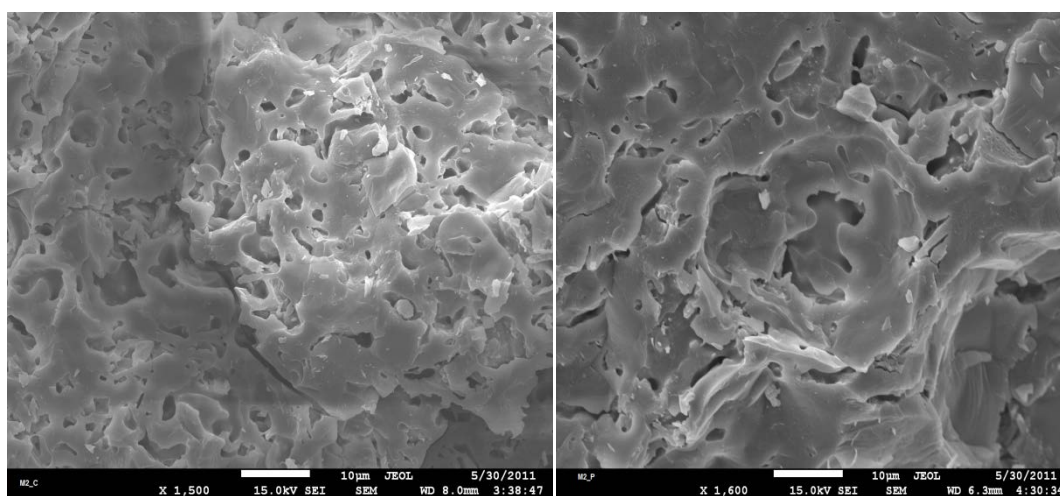
ANEXO 4

Imágenes correspondientes a la caracterización microestructural para las piezas sinterizadas a 1250°C durante dos horas para: (a) pieza obtenida por colado de la mezcla M_1 con una magnificación de x14000, (b) pieza obtenida por prensado con la mezcla M_1 obtenida por prensado con una magnificación de x1200, (c) pieza obtenida por colado con la mezcla M_2 con una magnificación de x1500 y (d) pieza obtenida por prensado con la mezcla M_2 con una magnificación de x1600.



(a)

(b)



(c)

(d)