



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS  
COMPUESTOS POR CAOLÍN Y ALÚMINA.**

**ANDRÉS FERNANDO GUZMÁN ESCOBAR**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Física  
Bogotá, Colombia  
2014



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS  
COMPUESTOS POR CAOLÍN Y ALÚMINA.**

**ANDRÉS FERNANDO GUZMÁN ESCOBAR**

trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:

**Magíster en Ciencias Física**

Modalidad profundización

Director:

Prof. Fabio Enrique Fajardo Tolosa.

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Física

Bogotá, Colombia

2014



*Dedicatoria*

*Dedico con amor y gratitud el presente trabajo a mi madre y a mi hermano por su apoyo incondicional durante todo el proceso de mi carrera, por su paciencia, ejemplo y esfuerzo constante que han marcado mi vida.*

*Gracias de todo corazón.*

*Andrés Fernando Guzmán Escobar.*



# Agradecimientos

Agradezco a mi director Fabio Enrique Fajardo por el acompañamiento continuo que tuvo para la elaboración de este trabajo, por todas las enseñanzas y todos los consejos que me sirvieron para mejorar a nivel académico, profesional y personal. A los profesores David Landinez y Jairo Roa por el seguimiento y los aportes realizados para este trabajo. Por ultimo todos los profesores, compañeros de maestría y a todas las personas de la Universidad Nacional que hacen posible que estudiantes como yo, nunca dejen de aprender.

## Resumen

En este trabajo reportamos la preparación, la caracterización eléctrica y estructural, el análisis morfológico y las medidas de dureza de materiales compuestos de caolinita  $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$  y alúmina  $Al_2O_3$ . Las muestras cerámicas fueron preparadas a partir de mezclas de óxidos precursores iniciando con 100 % de alúmina, la concentración de caolinita se fue incrementando en pasos de 10 % hasta completar el 100 %. Las muestras fueron sinterizadas por el método de reacción de estado sólido a las temperaturas de 1150, 1250 y 1350 °C. Para determinar la estructura cristalina de las muestras se realizó el análisis cristalográfico mediante la difracción de rayos-X y el análisis de fases semicuantitativo. Se encontró que las muestras de alúmina son estables a las diferentes temperaturas de síntesis. Las muestras de caolinita al 100 % sufren un cambio de fase dependiendo de la temperatura de sinterizado, encontrando que a 1350 °C se produce 87 % de mullita y 13 % de cristobalita. La presencia de cuarzo fue solamente detectada en muestras con 100 % de caolinita para temperaturas de sinterizado de 1150 y 1250 °C. Todas las muestras con una mezcla de alúmina y caolinita muestran la presencia de mullita, la cual se incrementa cuando el contenido de caolinita es alto o cuando se incrementa la temperatura de sinterizado. Esto nos permite inferir que la introducción de alúmina optimiza el proceso de formación de mullita debido a la reacción del  $SiO_2$  que sobra de la caolinita. La muestra con 100 % de alúmina tiene una dureza Mohs de aproximadamente 5, y esta se incrementa con el contenido de caolinita, hasta alcanzar una dureza de cerca de 6 para la muestra con 100 % de caolinita. La constante dieléctrica de estos materiales es de aproximadamente 27.82. También se realizaron estudios de la influencia en las propiedades estructurales y mecánicas debida a la incorporación de óxido de cobalto  $Co_3O_4$  y óxido de magnesio  $MgO$  en las muestras cerámicas preparadas a 1350 °C. En las muestras cerámicas fabricadas con 70 % de caolín y 30 % de alúmina, la incorporación del  $Co_3O_4$  y  $MgO$  se realizó en incrementos del 4 % hasta llegar al 20 %. En todas las muestras cerámicas con  $Co_3O_4$  se encontró la presencia de mullita. Se determinó que la alúmina y cristobalita disminuyen cuando la concentración de  $Co_3O_4$  se aumenta debido a la formación de la espinela de cobalto. Para las muestras cerámicas con  $MgO$  en concentraciones superiores al 12 % se observa la aparición de la corderita y la desaparición de la mullita. En estas muestras se encontró que la alúmina reacciona con el magnesio para formar el espinel de magnesio. Finalmente, con algunos de los materiales estudiados se fabricaron crisoles, encontrándose que sirven para la preparación de muestras de  $YBaCuO$  por el método de reacción de estado sólido, ya que de acuerdo al análisis de rayos-X se encontró que no presentan ninguna reactividad química.

**Palabras clave:** Cerámicos, caolinita, mullita, alúmina, óxido de cobalto, óxido de magnesio, crisoles.



# Abstract

In this work, we report the preparation, structural and electrical characterization, morphological analysis and hardness measurements of ceramic materials composed of kaolinite  $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$  and alumina  $Al_2O_3$ . Ceramic samples were prepared from mixtures of precursor oxides starting with 100 % alumina and increased the kaolinite concentration on steps of 10 % up to complete 100 % of kaolinite. The samples were sintered by the method of solid state reaction at temperatures of 1150, 1250 and 1350 °C. In order to determine the crystal structure of the samples, crystallographic analysis from X-ray diffraction experiments were performed and the lattice parameters were found for each phase by using the Rietveld refinement. We found that the alumina samples are stable at the different temperatures of synthesis. The samples of kaolinite at 100 % suffer a change phase depending on the sinterization temperature, noting that at 1350 °C yields 87 % mullite and 13 % cristobalite. The presence of quartz was only detected in samples with 100 % kaolinite for sinterization temperatures of 1150 and 1250 °C. All samples with a mixture of alumina and kaolinite showed the presence of mullite, which is increased when the content of kaolinite is high or when the sinterization temperature is increased. This allows us to infer that the introduction of alumina optimizes the process of mullite formation by their reaction with the  $SiO_2$  that remainder from the kaolinite. The sample with 100 % alumina has a Mohs hardness of about 5, and this is increased with the content of kaolinite, until a Mohs hardness of about 6 to the sample with 100 % kaolinite. The dielectric constant of these materials is around 27.82. The influence on the structural and mechanical properties of the ceramic samples prepared at 1350 °C due to the addition of cobalt oxide  $Co_3O_4$  and the magnesium oxide  $MgO$  were also examined. In ceramic samples produced with 70 % kaolin and 30 % of alumina, the addition of  $Co_3O_4$  and  $MgO$  was performed in increments of 4 % to reach 20%. In all samples with cobalt was found the presence of mullite. It was determined that alumina and cristobalite decreased when the cobalt concentration was increased, due to the formation of the cobalt spinel. For ceramics samples at  $MgO$  concentrations above 12 % was observed the appearance of cordierite and the disappearance of mullite. In these samples, it was found that the alumina reacts with the magnesium to form the magnesium spinel. Finally, with some of the materials studied in this work were fabricated crucibles that can be used for the preparation of YBaCuO samples by the method of solid state reaction, since according to X-ray analysis it was found no chemical reactivity between the samples and the crucibles.

**Keywords:** Ceramics, kaolinite, mullite, alumina, cobalt oxide, magnesium oxide, crucibles.

# Contenido

<b>Agradecimientos</b>	<b>VII</b>
<b>Resumen</b>	<b>VIII</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivo general . . . . .	4
1.2. Objetivos específicos . . . . .	4
<b>2. Características generales de los materiales cerámicos</b>	<b>5</b>
2.1. Propiedades mecánicas y estructurales . . . . .	6
2.2. Propiedades térmicas . . . . .	6
2.3. Propiedades eléctricas . . . . .	7
2.4. Estructura de los aluminosilicatos . . . . .	7
2.5. Estructura del óxido de magnesio ( $MgO$ ) y óxido de cobalto ( $Co_3O_4$ ) . . . . .	10
<b>3. Síntesis y Caracterización de materiales cerámicos</b>	<b>12</b>
3.1. Síntesis mediante la técnica de reacción de estado sólido . . . . .	12
3.1.1. Equipos utilizados para la síntesis de los materiales cerámicos . . . . .	13
3.2. Procedimiento experimental . . . . .	13
3.2.1. Síntesis de materiales cerámicos utilizando caolín y alúmina . . . . .	13
3.2.2. Síntesis de materiales cerámicos mezclados con óxido de magnesio y óxido de cobalto . . . . .	15
3.3. Técnicas de caracterización utilizadas . . . . .	16
3.3.1. Caracterización estructural: difracción de rayos X (DRX) . . . . .	16
3.3.2. Refinamiento Rietveld . . . . .	19
3.3.3. Caracterización microestructural: microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	21
3.3.4. Caracterización eléctrica: medida de polarización eléctrica . . . . .	22
3.3.5. Caracterización mecánica: medida de desgaste a la fricción . . . . .	24
3.3.6. Caracterización mecánica: medida de flexión y compresión . . . . .	25

---

<b>4. Resultados y discusiones</b>	<b>27</b>
4.1. Caracterización estructural: difracción de rayos X . . . . .	27
4.1.1. Compuestos cerámicos de alúmina y caolín . . . . .	27
4.1.2. Compuestos cerámicos con óxido de cobalto . . . . .	37
4.1.3. Compuestos cerámicos con óxido de magnesio . . . . .	38
4.2. Refinamiento Rietveld de los diferentes compuestos . . . . .	40
4.3. Caracterización morfológica: microscopía electrónica de barrido . . . . .	44
4.4. Caracterización eléctrica: medida de polarización . . . . .	47
4.5. Caracterización mecánica: desgaste por fricción . . . . .	51
4.6. Caracterización mecánica: medida de compresión y flexión . . . . .	55
4.7. Análisis de reactividad química . . . . .	59
4.7.1. Fabricación de crisoles . . . . .	62
<b>5. Conclusiones</b>	<b>63</b>
<b>6. Bibliografía</b>	<b>65</b>
<b>A. Anexo: Morphological and structural analysis of ceramic materials composite by Kaolinite and Alumina</b>	<b>70</b>
<b>B. Anexo: Characterization of ceramics materials mixed with <math>Co_3O_4</math></b>	<b>77</b>



# 1. Introducción

El estudio de materiales cerámicos ha tenido en los últimos años una trascendencia fundamental en la investigación científica y en aplicaciones tecnológicas, debido a la estabilidad de sus propiedades mecánicas y físicas a altas temperaturas [1], lo que produce que el desarrollo de investigaciones sobre materiales cerámicos sea significativo. Además, un factor importante para la investigación en materiales cerámicos se debe a que la producción metalúrgica a nivel mundial posee una proyección al descenso, esto posibilita que los cerámicos sean un sustituto adecuado para las aplicaciones en donde se utilizan metales. Un inconveniente que se debe superar para la fabricación de estos materiales se debe el extenso tiempo que toma el proceso de secado-sinterizado y a los altos costos de fabricación que impiden el procesamiento a nivel industrial.

Una de las dificultades en la síntesis de materiales por el método de reacción de estado sólido es la utilización de crisoles que se mantengan químicamente estables con relación al material a producir. Debido a esto es necesario realizar investigaciones en donde se analicen métodos que permitan obtener materiales cerámicos de manera eficiente y controlada para disminuir los tiempos y costos de procesamiento [2].

En los últimos años se han incrementado las investigaciones acerca de los materiales cerámicos aluminosilicatos en especial sobre la mullita [3]; existen estudios sobre las materias primas, su procesamiento, tratamiento térmico y comportamiento mecánico, entre otros. Algunos de estos trabajos se han centrado en la producción de Metacaolín con el fin de evaluar el desempeño dependiendo de la composición mineralógica (48-97%) de caolinita [4]. Por otro lado, se ha buscado calcinar distintas concentraciones de caolinita a temperaturas que oscilan entre 700 °C hasta los 1.600 °C a distintos tiempos de calentamiento examinando el fenómeno de nucleación de mullita, se han tratado mezclas de caolinita con aditivos entre los cuales están el ácido silícico y el hidróxido de aluminio puros con el fin de conseguir la transformación completa a mullita [5].

Se ha estudiado la fabricación de piezas refractarias de mullita, utilizando algunos aglomerantes con fosfato de aluminio y cromo, con el fin de comparar los resultados con los

obtenidos en refractarios comerciales de mullita, aglomerados con arcilla refractaria y con alúmina [6]. Además se han desarrollado investigaciones que buscan crear moldes cerámicos para ser usados en diferentes tipos de ensayos, entre los cuales está la solidificación direccional de aleaciones de aluminio, para lograrlo se manejaron distintas concentraciones de sílice, bentonita, caolín, feldespato y diferentes etapas térmicas para el secado y sinterización [7]. Después de estudiar la microestructura, densidad, composición de las fases presentes y microdureza mediante diferentes procesos térmicos dependiendo de la concentración y el grado de pureza de los precursores se encontraron resultados que permiten aplicaciones en diferentes áreas como la fabricación de morteros, concretos, crisoles y materiales refractarios entre otros [3].

Los estudios mencionados anteriormente han permitido caracterizar las propiedades físicas y mecánicas de la mullita. La mullita es un grano de óxido de aluminio-sílice con forma de aguja que tiene baja conductividad, alta resistencia al choque térmico y excelente resistencia a la deformación con carga. La mullita se usa en una gran variedad de aplicaciones las cuales dependen del tipo de estructura y arquitectura, entre estas aplicaciones están la fabricación de herramientas de corte, polvos ultra finos, en aplicaciones ópticas, fibras de alta resistencia como productos refractarios, células fotovoltaicas, recubrimientos de los altos hornos para la producción del acero, en la industrial automovilística y en la aeronáutica [8].

Por otra parte, para la síntesis de nuevos materiales tipo perovskita desarrollados por algunos grupos del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia, se requieren materiales cerámicos que resistan temperaturas del orden de 1100 °C o superiores, que sean asequibles y permitan sinterizar materiales a altas temperaturas.

Debido a la importancia del conocimiento de las características físicas y mecánicas que poseen los materiales cerámicos se pretende estudiar la producción y las características a nivel estructural de compuestos de tipo aluminosilicatos, con miras a futuras aplicaciones como la fabricación de crisoles.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente el siguiente trabajo tiene como propósito realizar la preparación, la caracterización estructural, morfológica y mecánica de materiales cerámicos compuestos por caolín  $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$  y alúmina ( $Al_2O_3$ ), junto con algunas concentraciones específicas de este compuesto que fueron mezcladas con óxido de cobalto ( $Co_3O_4$ ) y óxido de magnesio ( $MgO$ ). En el segundo capítulo de este documento se realiza una breve descripción de las características generales de los aluminosilicatos y de los óxidos precursores utilizados para la fabricación de las muestras cerámicas. En el tercer capítulo se muestra la explicación del método de reacción sólida para la fabricación de los cerámicos, la forma como se realizó la preparación de las muestras cerámicas dependiendo de la

concentración y los tratamientos térmicos utilizados. También se describen las técnicas de caracterización utilizadas como la difracción de rayos X, la microscopía electrónica de barrido, el desgaste por fricción, la polarización eléctrica y los ensayos de flexión y compresión. El cuarto capítulo contiene los resultados y el análisis obtenidos de la caracterización realizada a las muestras cerámicas fabricadas con caolín-alúmina y los compuestos cerámicos con  $MgO$  y  $Co_3O_4$ . Por último, en el quinto capítulo se presentan las conclusiones del trabajo.

## Objetivos

### 1.1. Objetivo general

El objetivo general del trabajo es sintetizar y caracterizar compuestos cerámicos aluminosilicatos formados por caolín y alúmina en diferentes concentraciones y mediante diferentes procesos térmicos. Se pretende estudiar las propiedades físicas y mecánicas de cada compuesto mediante diferentes técnicas de caracterización. Estos materiales son fabricados a partir de óxidos precursores tradicionales y/o avanzados de bajo costo.

### 1.2. Objetivos específicos

- Revisión del estado del arte sobre las investigaciones realizadas en productos cerámicos compuestos de caolín y alúmina.
- Síntesis de las muestras a distintas concentraciones y en diferentes etapas térmicas mediante el método de reacción de estado sólido.
- Caracterización estructural y morfológica mediante distintas técnicas como difracción de rayos X y microscopía, entre otros.
- Caracterización de las propiedades mecánicas del material mediante el análisis de dureza y pruebas de esfuerzo-deformación.
- Evaluación, discusión y resultados de las propiedades mecánicas y físicas del material obtenido a distintas concentraciones y diferentes procesos térmicos.



## 2. Características generales de los materiales cerámicos

Etimológicamente hablando la palabra cerámica (“keramikos”) significa “cosa quemada”, lo que nos da una idea de como se obtienen las características físicas y químicas deseadas del material. A partir de un proceso térmico inferior al punto de fusión del material se logra la nucleación de los polvos precursores, esto permite crear un nuevo material cuyas propiedades mecánicas y físicas son mejoradas de forma significativa. Los materiales de tipo cerámico son compuestos químicos inorgánicos como los polímeros cuya composición esta conformada por una aglomeración de elementos metálicos y no metálicos que están vinculados entre sí mediante enlaces de carácter iónico o covalente principalmente. Debido a las diferencias entre los enlaces las propiedades de estos materiales varían significativamente, poseen estructuras amorfas, vítreas, monocristalinas, policristalinas o mezclas de algunas de estas. Aunque en términos generales los cerámicos son buenos aislantes eléctricos y térmicos poseen altas temperaturas de fusión y son resistentes al ataque químico [9].

Los cerámicos se pueden clasificar en cerámicos tradicionales compuestos principalmente por arcilla, sílice y feldespato, o cerámicos avanzados fabricados con materias primas que han sufrido un procesamiento químico para conseguir una pureza alta y una mejora de sus características físicas. Los materiales cerámicos avanzados son utilizados para fabricar materiales compuestos, la base de estos materiales son los compuestos de óxidos entre los que se destaca la alúmina obtenida de la bauxita con buenas propiedades mecánicas, los compuestos de carburos entre los que se destacan el nitruro de silicio y el carburo de silicio con menos densidad que la alúmina [10].

La mayoría de materiales de tipo cerámico poseen estructuras de silicatos que constan de átomos de silicio y oxígeno enlazados entre sí por diversas distribuciones. Gran cantidad de los cerámicos tradicionales y sus compuestos poseen esta estructura, esto es debido a que el oxígeno y el silicio son dos de los materiales más abundantes en la tierra, estos silicatos son muy utilizados debido a sus propiedades físicas, a su bajo costo y su disponibilidad. Además tienen una alta capacidad estructural a temperaturas elevadas [11].

A continuación se realiza una breve descripción de algunas propiedades generales de los cerámicos fabricados a partir de la alúmina y el caolín junto con una descripción de los óxidos precursores.

## 2.1. Propiedades mecánicas y estructurales

En términos generales la mayoría de cerámicos son materiales frágiles con una desventaja en las propiedades mecánicas en comparación a las de los metales debido a que poseen una tendencia a la fractura frágil al aplicar una carga de tracción. Esta desventaja se produce por que a diferencia de los metales la mayoría de los enlaces de las cerámicas son de tipo covalente, interviniendo el intercambio de cargas electrónicas entre pares de electrones. Al realizar una medida de resistencia a la fractura en materiales de tipo cerámico se deben tener en cuenta los defectos del material (micro fisuras, poros, grietas), debido a esto los resultados experimentales de estas medidas son significativamente más bajos que los valores obtenidos de manera teórica, porque los defectos del material actúan como concentradores de tensión.

Los cerámicos monocristalinos que tienen enlaces de tipo iónico presentan una deformación plástica cuando se les aplica un esfuerzo de compresión, pero los policristales son frágiles debido a microfisuras formadas entre los granos. La resistencia a la tensión en estos materiales dependiendo de su composición varía desde los 0,69 MPa hasta los 172 MPa [12]. La resistencia a la compresión en los materiales es 5 a 10 veces mayor que la resistencia a la tensión. Un material cerámico avanzado como el óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) posee una resistencia a la compresión de 2585 MPa, una resistencia a la tensión de 207 MPa, una resistencia a la flexión de 345 kPa y una tenacidad a la fractura de  $4 \text{ MPa}\sqrt{m}$  [9].

En aplicaciones donde se necesite un proceso abrasivo o de desgaste la dureza de los materiales cerámicos es una propiedad mecánica significativa. En general los materiales con mayor grado de dureza son los materiales de tipo cerámicos [10]. La dureza de algunos materiales cerámicos medidas según su dureza de Knoop es por ejemplo de  $7 \times 10^3$  para el diamante (carbono),  $2,8 \times 10^3$  para el carburo de silicio (SiC),  $2,1 \times 10^3$  para el óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) [10].

## 2.2. Propiedades térmicas

Debido al tipo de enlaces presentes en los materiales cerámicos (iónicos-covalentes) la mayoría de materiales de este tipo poseen una baja conductividad térmica. Además, dependiendo del

grado de porosidad en estos materiales se reduce la conductividad térmica considerablemente como resultado de que la transferencia de calor alrededor de estos poros es ineficaz.

Adicional a esto, otra propiedad característica de estos materiales es su capacidad para ser buenos aislantes térmicos. Los cerámicos dependiendo de su forma, de su grosor y su densidad son resistentes ante el choque térmico. Debido a estas propiedades los materiales cerámicos son utilizados como refractarios en aplicaciones industriales [9].

## 2.3. Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas de los materiales cerámicos por lo general son las características de un material de tipo dieléctrico el cual no posee cargas libres, aunque en la actualidad se fabrican materiales cerámicos con propiedades de semiconductores y superconductores [13].

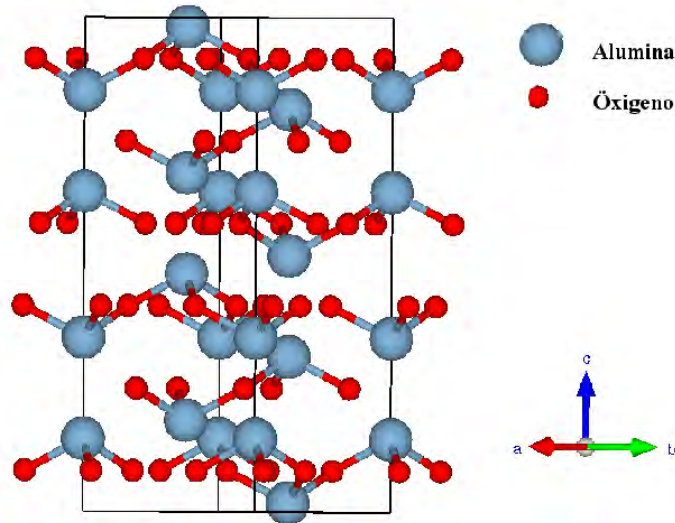
Una característica de los materiales dieléctricos es que al estar en presencia de un campo eléctrico externo tienden a conformar dipolos eléctricos. Esto se debe a que el campo eléctrico externo produce una reorientación de la carga positiva y negativa de los átomos y las moléculas del material dependiendo de la dirección del campo, cuando el campo externo produce este efecto se dice que el material está polarizado. Al retirar el campo externo el material tiende a volver a su estado inicial debido a las fuerzas moleculares presentes producto del cambio en la configuración electrónica. Cuando el material está polarizado produce un campo eléctrico superficial debido a los dipolos generados, aunque la carga neta del material sea nula. Por lo cual el campo eléctrico total asociado al material polarizado es igual a la adición de el campo eléctrico externo más el campo eléctrico producto de la polarización [14].

Todo material dieléctrico posee propiedades básicas como lo son la constante dieléctrica, la resistencia a la ruptura dieléctrica y el factor de pérdida que permiten su clasificación como materiales aisladores, cerámicos para capacitores, semiconductores, cerámicos ferroeléctricos o piezoeléctricos [9].

## 2.4. Estructura de los aluminosilicatos

La alúmina ( $Al_2O_3$ ) es uno de los compuestos más utilizados para la fabricación de materiales cerámicos. Se presenta en la naturaleza bajo la forma de corindón y en forma de óxidos

hidratados. Cristaliza en el sistema trigonal, formando cristales hexagonales prismáticos, tabulares, bipiramidales o toneliformes (con forma de tonel). Es de tenacidad frágil y apenas tiene exfoliación; su fractura es concoidea y es el segundo con respecto a su dureza después del diamante. Este compuesto posee un sistema cristalino romboédrico correspondiente al grupo espacial R3-c cuyos parámetros de red son:  $a = 4,7589 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,7589 \text{ \AA}$  y  $c = 12,9910 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 120^\circ$ . Como se observa en la figura 2-1 la alumina posee una estructura en donde los iones de oxígeno están ubicados en los puntos de red de una celda unitaria hexagonal compacta [9]. Presenta un punto de fusión de  $2050 \text{ }^\circ\text{C}$  pero por sí solo es un material que no posee una alta resistencia al soportar un cambio súbito de la temperatura.

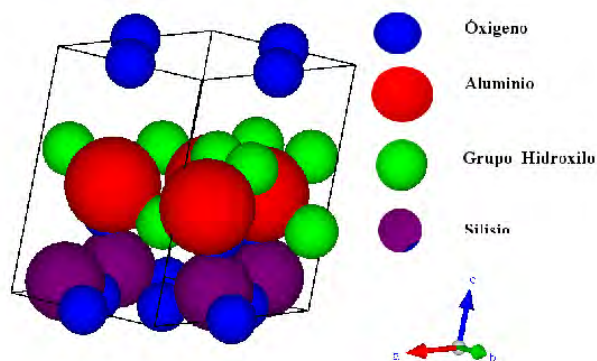


**Figura 2-1.** Estructura cristalina de la alumina. Oxígeno en rojo y aluminio en gris.

La formación de caolinita es producto de la transformación del feldespato cuando se encuentra bajo condiciones de humedad apropiada en climas templados, en donde el agua posee un pH relativamente ácido que produce la eliminación de los iones alcalinos y alcalinotérreos del material original [11].

La caolinita  $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$  o silicato de aluminio hidratado es un material que puede estar presente en la alumina como segunda fase cristalina, el cual permite aumentar significativamente la eficiencia ante el choque térmico y la resistencia a la deformación por cambios en la temperatura. Este compuesto posee un sistema cristalino anórtico correspondiente al grupo espacial P1 cuyos parámetros de red son:  $a = 5,1577 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,9417 \text{ \AA}$  y  $c = 7,3967 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 91,6720^\circ$ ,  $\beta = 104,8600^\circ$  y  $\gamma = 89,8980^\circ$ . Pertenece estructuralmente a un mineral de la arcilla formado por una capa de tetraedros de silicio combinada con otra capa de octaedros de alumina a través de grupos hidroxilo que están compartidos entre las dos láminas como se observa en la figura 2-2. Esta estructura en ocasiones es altamente compleja como resultado

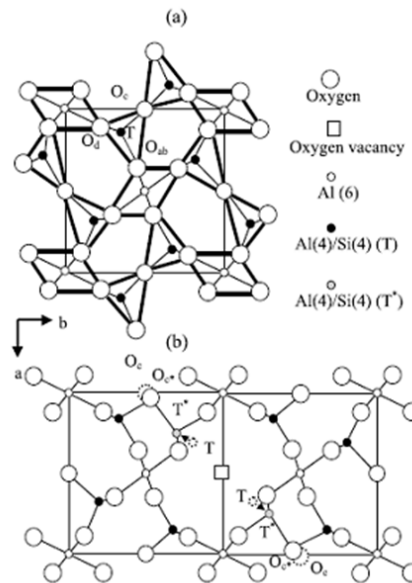
de un gran número de defectos de empaquetamiento que pueden ocurrir durante su período de formación y crecimiento [15].



**Figura 2-2.** Estructura cristalina de la caolinita. Oxígeno en azul, aluminio en rojo, silicio en morado, grupo hidróxido en verde.

La fase estable a altas temperaturas del sistema binario ( $Al_2O_3 - SiO_2$ ) que se funde incongruentemente a  $1850\text{ }^\circ\text{C}$  es la mullita  $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ , (con  $x$  comprendido entre 0,2 y 0,9). Es un compuesto característico de los productos cerámicos aluminosilicatos presente raramente de forma natural debido a las altas temperaturas y bajas presiones requeridas para su formación [8]. Este material ha alcanzado una gran importancia tanto para los cerámicos avanzados como para los tradicionales debido a que presenta las mejores propiedades mecánicas a alta temperatura, elevado punto de fusión, bajo coeficiente de dilatación, baja conductividad térmica y gran resistencia al ataque por ácidos. Su dureza se encuentra en el rango de 7 a 8 en la escala de Mohs. La mullita cristaliza en el sistema ortorrómbico y su estructura está relacionada estructuralmente con la de la silimanita como se muestra en la figura 2-3, cuya fórmula es  $Al_2SiO_5$ .

La silimanita está compuesta por octaedros de  $AlO_8$  enlazados a través de los bordes en dirección paralela al eje  $z$  formando cadenas. Las cadenas de Al están entrelazadas con cadenas dobles formadas por tetraedros de  $SiO_4$  y  $AlO_4$  alternativamente. La mullita deriva de la silimanita por una sustitución de los cationes de Si en los huecos tetraédricos  $2Si_{4+} + O_{2-} \rightarrow 2Al_{3+} + \square$ , donde  $\square$  son las vacantes de oxígeno. Se crean vacantes de oxígeno en la estructura y por tanto, existe un reajuste y desorden de los cationes tetraédricos.



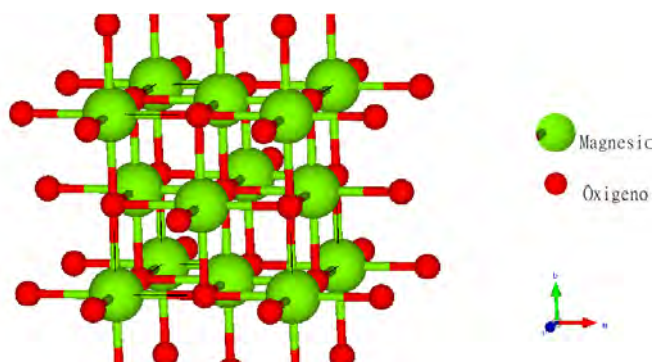
**Figura 2-3.** a) Proyección de la celda unitaria de la silimanita. b) Estructura de la mullita, mostrada como una derivación de la estructura de la silimanita [4].

Los oxígenos que desaparecen de la estructura de la silimanita para dar lugar a la mullita corresponden a los oxígenos puente entre los tetraedros de las dobles cadenas [4]. Básicamente existen tres tipos cerámicos de mullita policristalinas: mullita monolítica, recubrimientos de mullita para evitar la corrosión u oxidación y compuestos con matriz de mullita para mejorar la resistencia de los materiales cerámicos [5].

## 2.5. Estructura del óxido de magnesio ( $MgO$ ) y óxido de cobalto ( $Co_3O_4$ )

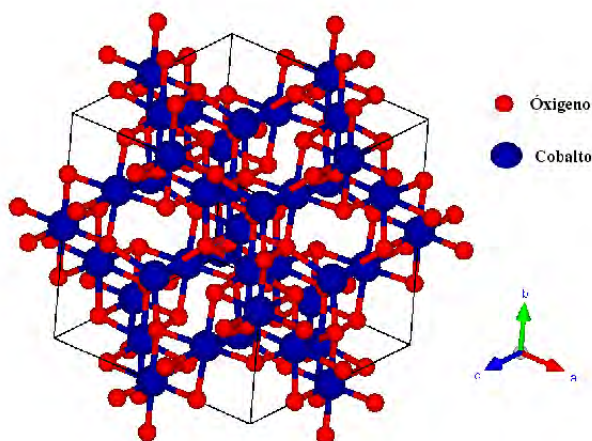
El óxido de magnesio ( $MgO$ ) o comúnmente llamado magnesia es un elemento que en la naturaleza es muy difícil de encontrar, por lo general se produce por la calcinación de hidróxido de magnesio o carbonato de magnesio. Este material fue descubierto por A. Scacchi en 1840 como un mineral contaminado con óxido ferroso [13]. Hay una gran cantidad de información referente a las propiedades físicas y químicas del óxido de magnesio debido a su importancia como un óxido refractario [16]. Como se indica en la figura 2-4 este material posee un sistema cristalino cúbico centrado en las caras correspondiente al grupo espacial Fm-3m, cuyos parámetros de red son:  $a = 4,2160 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,2160 \text{ \AA}$  y  $c = 4,2160 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 90^\circ$ . Su dureza es aproximadamente igual a 5,5 en la escala de Mohs y su resistencia eléctrica es

muy alta, lo que genera que sea un material muy utilizado como aislante eléctrico de alta temperatura. La medida exacta de la resistencia eléctrica en los cristales de ( $MgO$ ) puros es de  $2,3 \times 10^9 \Omega.cm$  a una temperatura de  $700 \text{ }^\circ C$ . Su punto de fusión es de  $2800 \text{ }^\circ C$  y su punto de ebullición en de  $3600 \text{ }^\circ C$  [17].



**Figura 2-4.**Estructura cristalina del  $MgO$ . En rojo los átomos de oxígeno y en verde los átomos de magnesio.

El óxido de cobalto  $Co_3O_4$  es un material con propiedades antiferromagnéticas, es empleado en la industria de la cerámica como un aditivo para crear esmaltes de color azul, así como en la industria química para la producción de sales de cobalto (II). Este compuesto posee un sistema cristalino cúbico correspondiente al grupo espacial  $Fm-3m$  como se muestra en la figura 2-5, los parámetros de red son:  $a = 8,0560 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,0560 \text{ \AA}$  y  $c = 8,0560 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 90^\circ$ . Su punto de fusión es de  $895 \text{ }^\circ C$  y su punto de ebullición es de  $1935 \text{ }^\circ C$  [18].



**Figura 2-5.**Estructura cristalina del  $Co_3O_4$ . En rojo los átomos de oxígeno y en azul los átomos de cobalto.

## **3. Síntesis y Caracterización de materiales cerámicos**

El proceso general utilizado para la fabricación de materiales cerámicos se inicia con la mezcla y compactación de polvos, algunos aglomerantes u otros aditivos de ser necesario, luego esta mezcla se calienta hasta alcanzar un rango de temperatura en el cual se produzca la unión entre las partículas con el objetivo de crear un nuevo material con las propiedades físicas deseadas.

### **3.1. Síntesis mediante la técnica de reacción de estado sólido**

La técnica de síntesis de materiales cerámicos permite la formación de nuevos compuestos sin la presencia de fases líquidas transitorias durante el tratamiento. Esto quiere decir que el proceso de conformación del material ocurre por debajo de la temperatura de fusión de los óxidos precursores. Esta técnica consiste en mezclar polvos precursores, compactarlos y luego aplicarles energía térmica para lograr que los iones de los óxidos precursores mediante el proceso de difusión generen densificación y crecimiento de los granos del nuevo material. El proceso general de la síntesis de materiales utilizando el método de reacción de estado sólido se puede observar en la figura 3-1.

Algunos factores a tener en cuenta en el proceso de sinterizado del material utilizando la técnica de reacción de estado sólido son el tamaño de grano de los polvos precursores, la temperatura y el tiempo utilizados para el proceso de nucleación con el fin de fabricar materiales con la concentración y estructura cristalina deseada.





Figura 3-1. Esquema general proceso de síntesis mediante el método de reacción de estado sólido

### 3.1.1. Equipos utilizados para la síntesis de los materiales cerámicos

Los equipos utilizados para la síntesis de los materiales cerámicos son un horno marca EQUI-FAR modelo HMD03, que alcanza una temperatura máxima de 1150°C y un horno marca LINDERBERG BLUE que alcanza una temperatura máxima de 1400°C, ambos equipos con un controlador programable. Para la medición en los porcentajes de los polvos precursores se utilizó una balanza electrónica marca Ohaus-Adventurer modelo AR0640 con una exactitud de cuatro cifras significativas.

## 3.2. Procedimiento experimental

Se realizó la preparación de todas las muestras cerámicas a partir de los polvos precursores alúmina ( $Al_2O_3$ ), caolinita  $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ , óxido de magnesio ( $MgO$ ) y óxido de cobalto ( $Co_3O_4$ ) utilizando el método de reacción de estado sólido. Con el objetivo de estudiar las propiedades físicas y mecánicas de cada compuesto como lo son la microestructura, la morfología, la granularidad, las propiedades eléctricas, el desgaste, la flexión y compresión. Para este fin se utilizan la técnica de difracción de rayos X, la microscopía electrónica de barrido, la medida de polarización eléctrica, el análisis de dureza mediante la escala de Mohs, la prueba de desgaste a la fricción y la medida de flexión y compresión, respectivamente.

### 3.2.1. Síntesis de materiales cerámicos utilizando caolín y alúmina

Las muestras fabricadas fueron preparadas a partir de las mezclas de los óxidos precursores, iniciando con 100% de alúmina e incrementando la concentración de caolinita en porcentajes

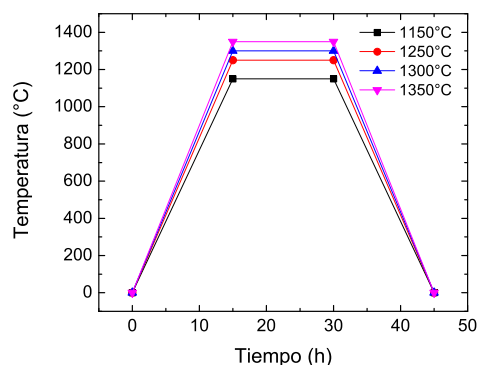
del 10 %, hasta finalizar con 100 % de caolinita. Como aglutinante se utilizó agua ( $H_2O$ ) para el proceso de mezclado.

Luego de finalizar la etapa de mezclado de los materiales a las distintas concentraciones se procedió a realizar la etapa de compactación del material, para ello se utilizó una matriz artesanal fabricada con un tubo de pvc de una pulgada de diámetro. En todas las concentraciones el total de masa resultante luego del proceso de mezclado era de 5 gramos, de donde se obtenían tres muestras luego de la compactación. La figura 3-2 muestra las piezas cerámicas obtenidas luego del proceso de compactación, en la esquina superior izquierda se encuentra la muerta con 100 % alumina, cada pastilla tiene un incremento en la concentración de caolín de 10 % hasta llegar a la muestra de la esquina inferior derecha con 100 % caolín.



**Figura 3-2.** Mezclas compactadas variando las concentraciones de caolín y alúmina.

Después de obtener las muestras compactadas se dejaron secar al aire por un tiempo de 1 día para luego realizar el tratamiento térmico de las distintas concentraciones a las temperaturas de 1150, 1250, 1300 y 1350 °C. Las rampas de temperatura utilizadas en cada uno de los procesos de sinterización se muestran en la Figura 3-3. El tiempo de subida en todos los casos a la temperatura deseada fue de 15 horas, se mantuvo el sistema a esta temperatura durante otras 15 horas, para luego volver a temperatura ambiente en un tiempo de 15 horas. El tiempo total en el proceso de sinterización fue de 45 horas.



**Figura 3-3.** Tratamiento térmico utilizado para la sinterización de las mezclas compactadas.

### 3.2.2. Síntesis de materiales cerámicos mezclados con óxido de magnesio y óxido de cobalto

Para la fabricación de las muestras mezcladas con  $Co_3O_4$  y  $MgO$  se escogió un porcentaje de 70 % caolín y 30 % alúmina debido a las propiedades mostradas durante el proceso de mezclado y compactación para la conformación de la muestras. En ambos casos el proceso de mezclado se inicio con una mezcla de 4 % y se fue variando la concentración de los óxidos en 4 % hasta llegar al 20 %. La cantidad de masa utilizada para cada uno de los procesos de mezclado fue de 4 gramos.

Después de finalizar el proceso de mezclado de los materiales a las distintas concentraciones se realizó la etapa de compactación del material, como en la sección anterior para la compactación se utilizó una matriz artesanal fabricada con un tubo de pvc de una pulgada de diámetro. En el proceso de compactación se utilizó agua como aglutinante con el fin de facilitar el proceso, al final se obtenían dos muestras para cada concentración.

El tiempo de secado utilizado para cada una de las muestras preparadas fue de un día, luego se procedió a sinterizar cada una de las muestras a una temperatura de 1350 °C. El tiempo de subida para alcanzar la temperatura de sinterización fue de 14 horas y se mantuvo esa temperatura por un lapso de 4 horas, luego se alcanzó de nuevo la temperatura ambiente en un tiempo de 14 horas. Esta temperatura se mantuvo durante 4 horas debido a que se realizó la síntesis de una muestra por 15 horas y se obtuvieron los mismos resultados. El tratamiento térmico completo se esquematiza en la figura 3-4.

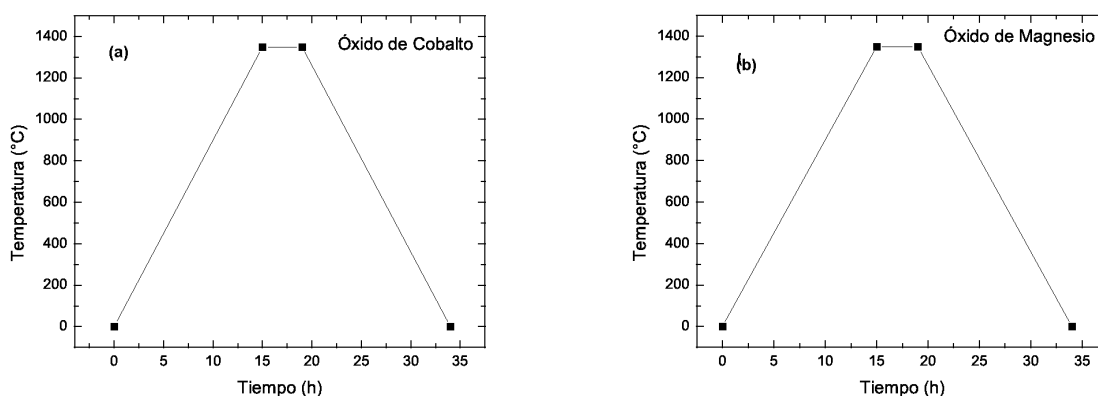


Figura 3-4. Tratamiento térmico utilizado para la sinterización de las mezclas dopadas con: a)  $Co_3O_4$  y b)  $MgO$ .

### 3.3. Técnicas de caracterización utilizadas

En esta sección se realiza una breve descripción de las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis morfológico, estructural y mecánico de las muestras obtenidas a través de la técnica de reacción de estado sólido.

#### 3.3.1. Caracterización estructural: difracción de rayos X (DRX)

Una de las técnicas de caracterización de materiales más utilizada es la técnica de difracción de rayos X, ya que nos permite obtener información sobre las fases cristalinas, tamaño de cristal y cambios de fase entre otros. Una de las ventajas más importantes de esta técnica es que permite realizar mediciones estructurales del material sin causar efectos destructivos.

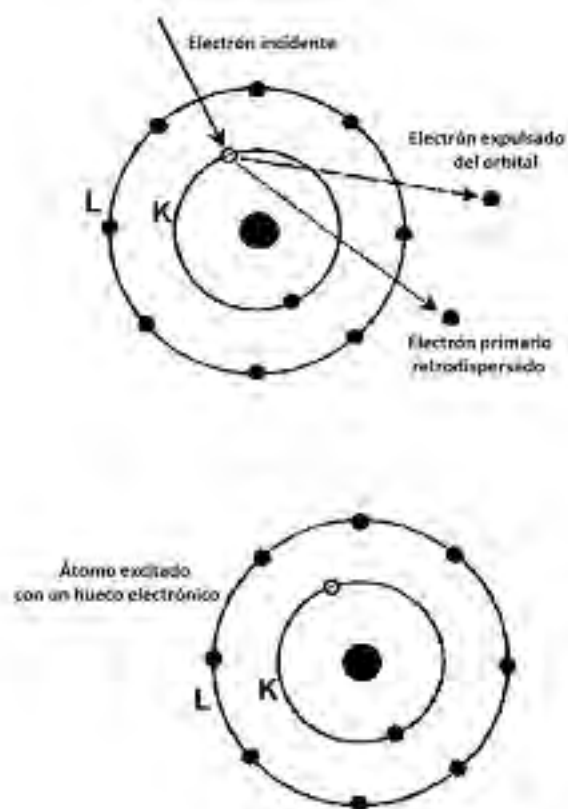
##### Emisión de rayos X

Existen varias formas para lograr la emisión de rayos X, realizando el bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de alta energía, utilizando la descomposición de un elemento radioactivo, generando la radiación de sincrotrón y mediante la interacción de una sustancia con un haz primario de rayos X que genera la emisión de un haz secundario de fluorescencia de rayos X.

El método más utilizado para la emisión de rayos X es el primero en donde se emplea un cátodo para generar electrones, los cuales son acelerados hasta un ánodo metálico mediante un potencial elevado (35kV - 100kV) en donde se produce una colisión y parte de la energía de los electrones se transforma en rayos X. Esto se debe a que los electrones incidentes se desaceleran al chocar con los átomos de la placa metálica utilizada como ánodo, lo que produce un fotón con la energía correspondiente a la diferencia entre la energía inicial y final del electron. Este proceso se denomina **Bremsstrahlung** que significa radiación continua de frenado [19].

Otro proceso involucrado en este choque que genera un espectro de líneas de rayos X es debido a las transiciones electrónicas de los orbitales internos de los átomos del material utilizado como blanco. Esto es producto de la interacción entre el haz de electrones con los átomos del material que genera un desprendimiento en los electrones de los estados base (Serie K) , lo que forma un ión excitado que genera un fotón cuando alguno de los electrones

de los orbitales exteriores (Serie L-M-N) sufre una transición para ocupar el orbital interior vacío [20]. La figura 3-5 muestra el proceso descrito anteriormente.



**Figura 3-5.**Esquema de la expulsión de un electrón de un nivel electrónico K y la producción de un hueco electrónico [20].

Dependiendo del tipo de material utilizado como blanco se genera un espectro de rayos X característico. En la tabla 3-1 se muestra la radiación característica de algunos materiales empleados para la fabricación de la placa blanco (ánodo).

**Tabla 3-1.**Radiación de materiales comunes utilizados como ánodos.

Radiación	Longitud de Onda ( $\text{Å}$ )	Energía (keV)
Ag $K_{\alpha}$	0.5608	22.103
Pd $K_{\alpha}$	0.5869	21.125
Mo $K_{\alpha}$	0.7107	17.444
Cu $K_{\alpha}$	1.5418	8.041

### Difracción de rayos X e intensidad de las líneas

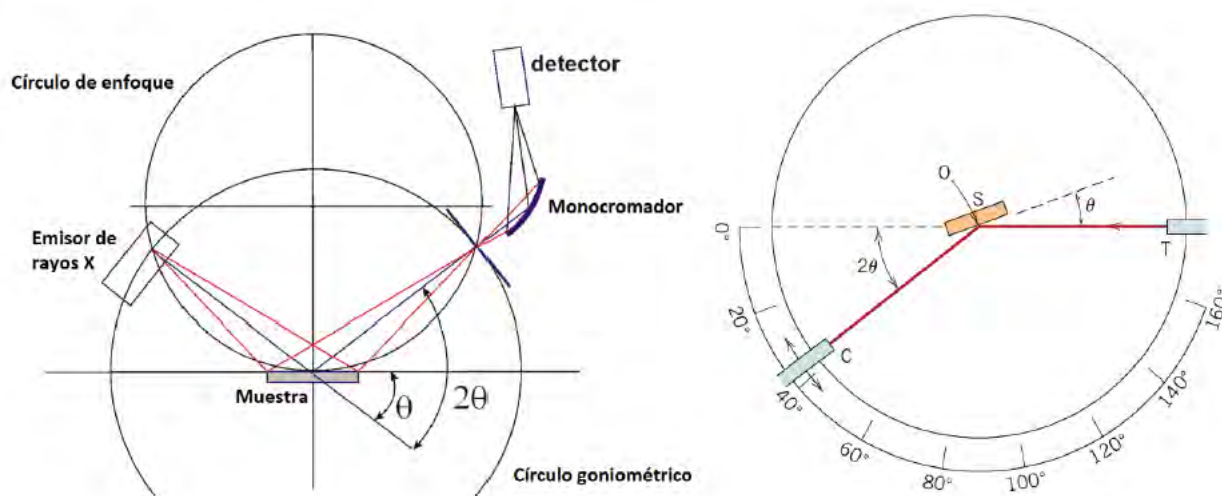
Cuando un haz de rayos X incide sobre una estructura cristalina se utiliza la interferencia de la radiación sobre los átomos del material para conocer el orden periódico que posee. Se puede producir interferencia de tipo constructivo o destructivo generando diferentes reflexiones en ángulos específicos, estas reflexiones son denominadas reflexiones de Bragg [21]. Los materiales amorfos como el vidrio no poseen un arreglo atómico periódico por lo cual no producen un patrón de difracción. La información sobre el ordenamiento atómico y sobre la posición de los electrones dentro del ordenamiento la podemos encontrar a través de los ángulos de dispersión específicos del material y la intensidad de los picos utilizando la ley de Bragg (ecuación 3-1), la cual está determinada por la siguiente relación:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) \quad (3-1)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d_{hkl}$  son los espacios entre los planos cristalograficos y  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz en donde se presenta interferencia de tipo constructivo. La intensidad de los parámetros de difracción da información sobre la concentración del material analizado y permite calcular el tamaño de grano de la muestra a través de algunos métodos como el de Debye-Scherrer [20].

La geometría de Bragg- Brentano es la configuración geométrica más utilizada para analizar las muestras en polvo, en donde se coloca el material en un disco ubicado en centro de la cámara de medición, en una posición tangencial a los círculos de enfoque del instrumento detector. Se hace incidir el haz de rayos X por el lado izquierdo formando un ángulo de Bragg con la el plano de la muestra y al otro lado se encuentra ubicado el detector que registra la intensidad de la radiación difractada desde la muestra. Esta información es registrada como un difractograma con los parámetros de difracción en función de la intensidad y del ángulo  $2\theta$ . Esta configuración se puede observar en la figura 3-6.

Para la identificación de las fases presentes en un material se utiliza la información suministrada sobre la intensidad de los picos y la ubicación de los mismos. Estas medidas son introducidas en una base de datos llamada Powder Diffraction File (PDF) en donde se encuentra la información reportada de materiales analizados [22]. Las bases de datos son elaboradas por la International Centre for Diffraction Data (ICDD) en donde se utilizan además filtros para la búsqueda con base en el número de difracciones de Bragg y el número de reflexiones con mayor intensidad con el fin de reducir al máximo el número de patrones de difracción semejantes [23].



**Figura 3-6.** Geometría Bragg-Brentano utilizada para la medición de los parámetros de difracción de las muestras en polvo [12].

La medición de los parámetros de difracción de las muestras cerámicas se realizaron con un equipo de difracción de rayos X marca X-Pert PRO MPD fabricado por Panalytical. La longitud de onda de el haz monocromático de radiación Cu-K $\alpha$  es de 1.5405 Å, con un tiempo por paso de 8 segundos y un tamaño de paso de 0.020° ( $2\theta$ ) en modo continuo desde 10° hasta 90° ( $2\theta$ ). Se utilizó la configuración geométrica de Bragg-Brentano para realizar la medición de la radiación incidente. Mediante el software X'Pert Highscore versión 2.1.2 se realizó el análisis de los patrones de difracción y para la identificación de las fases presentes en el material se utilizó la base de datos PDF del año 2011 incorporada en el programa.

Luego de identificar los materiales presentes en las muestras fabricadas se procedió a encontrar los parámetros cristalográficos utilizando el refinamiento Rietveld, el cual se describe brevemente a continuación.

### 3.3.2. Refinamiento Rietveld

El método de refinamiento de Rietveld es un análisis que utiliza la aproximación de mínimos cuadrados para realizar el ajuste de un difractograma experimental a partir de un difractograma calculado adaptando las intensidades de las diferentes reflexiones del parámetro de difracción teórico. Utilizando esta técnica se encuentran los parámetros cristalográficos del material sinterizado. La ecuación 3-2 muestra la función utilizada denominada residuo ( $S_y$ ) [24]:

$$S_y = \sum_i w_i |y_i(obs) - y_i(cal)|^2 \quad (3-2)$$

En donde  $y_i(obs)$  es la intensidad observada,  $y_i(cal)$  es la intensidad calculada en el  $i$ -ésimo paso y  $w_i = 1/y_i$  es el peso asignado a cada una de las intensidades.

Para encontrar el valor de  $y_i(cal)$  se deben tener en cuenta las reflexiones  $k$  de cada punto específico más el fondo (Background) del parámetro de difracción utilizando la ecuación 3-3

$$y_i(cal) = s \sum_i L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{ib} \quad (3-3)$$

En este caso  $s$  es el factor de escala de la fase estudiada utilizado para ajustar la contribución relativa de las fases individuales para el patrón general de difracción,  $\kappa$  indica los índices de Miller ( $h, k, l$ ),  $L_k$  representa los factores de Lorentz, la multiplicidad y la polarización,  $\phi$  es la función de perfil de reflexión y  $P_k$  es la función de orientación preferente que modifica la intensidad,  $A$  permite la corrección del factor de absorción,  $F_k$  es el factor de estructura para la  $k$ -ésima reflexión de Bragg,  $(2\theta_i - 2\theta_k)$  es el ángulo de Bragg para la  $k$ -ésima reflexión y  $y_{ib}$  es la intensidad del fondo en el paso  $i$ -ésimo [24].

La amplitud de la luz dispersada por un cristal está determinado por la disposición de los átomos en los planos de difracción. El factor de escala nos da información sobre la dispersion de todos los átomos en la celda unitaria para formar un pico de difracción a partir de los planos ( $hkl$ ) de los átomos, para realizar el cálculo del factor de estructura se debe utilizar la ecuación:

$$F_k = \sum_j N_j f_j e^{[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)]} e^{[-\frac{B_j \sin^2 \theta}{\lambda^2}]} \quad (3-4)$$

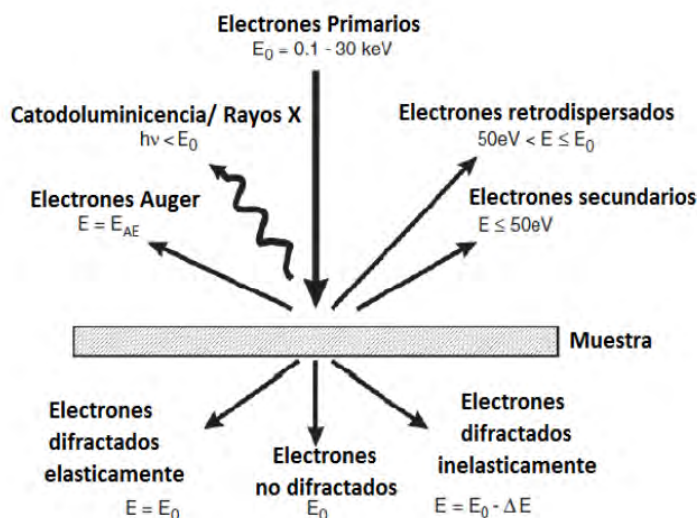
En la relación 3-4  $N_j$  indica la multiplicidad de la ocupación de los átomos, es decir la fracción de cada posición equivalente que está ocupada por el  $j$ -ésimo átomo,  $f_j$  es el factor de forma atómico del  $j$ -ésimo átomo que cuantifica la eficiencia relativa de la dispersión en cualquier ángulo por el grupo de electrones en cada átomo, ( $h, k, l$ ) son los índices de Miller para la  $k$ -ésima reflexión, ( $x_i, y_i, z_i$ ) indica las coordenadas fraccionarias del  $j$ -ésimo átomo,  $B_j$  es una aproximación isotrópica,  $\theta$  muestra el ángulo de incidencia y  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X [24].



Utilizando el programa Panalytical HighScore Plus v.3.0c se realizó el desarrollo del refinamiento con el fin de encontrar los parámetros cristalográficos de las muestras cerámicas fabricadas.

### 3.3.3. Caracterización microestructural: microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante esta técnica se obtienen imágenes aumentadas que permiten caracterizar un material al conocer su microestructura y su morfología. El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido parte del principio de dualidad onda-partícula establecido por Louis De Broglie en donde partículas como los electrones al ser acelerados presentan una longitud de onda de varios ordenes de magnitud menores la longitud de onda del espectro visible [25]. Debido a que los electrones son partículas cargadas se pueden producir distintos tipos de radiación al incidir sobre un material que son aprovechadas en la microscopía electrónica.



**Figura 3-7.** Formas de radiación creadas en la interacción de un haz de electrones y un material [26].

En la figura 3-7 se muestran los posibles tipos de radiación creados por la interacción entre electrones y el material analizado. Generalmente en la microscopía electrónica de barrido son utilizadas la emisión de electrones secundarios producto de la interacción del haz de electrones con la banda de conducción del material y los electrones retrodispersados producto del choque del haz luminoso con los átomos del material. El esquema general del microscopio electrónico de barrido se muestra en la figura 3-8. Este microscopio se encuentra constituido por [26]:

- Sistema de emisión: Esta conformado por un cañón de electrones, lentes condensadoras, sistema de deflexion.
- Portamuestras: Permite el movimiento de la muestra en las tres direcciones X, Y, Z y la rotación de la muestra en un ángulo de 360°.
- Sistema de visualización de imagen: Compuesta por un tubo de rayos catódicos del cual se toma la micrografía.
- Sistema de detección: Dependiendo de la cantidad de detectores utilizados en el microscopio se puede analizar las diferentes interacciones entre el material y el haz de electrones.

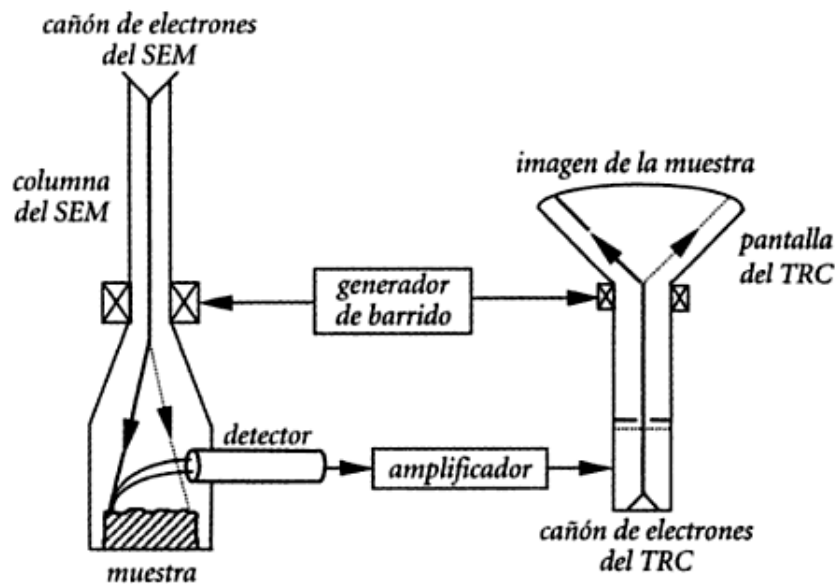


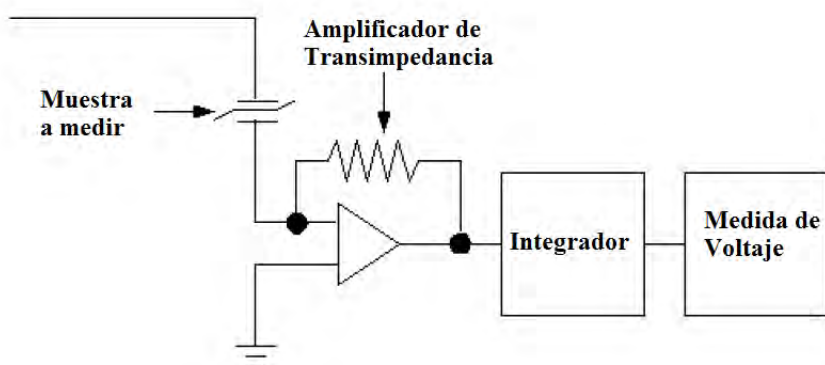
Figura 3-8. Diagrama de la formación de imágenes en el microscopio electrónico de barrido [27].

Se realizó la caracterización mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido utilizando un equipo FEI QUANTA 200 que consta de un cañón de electrones con su óptica, cámara de muestras, circuito de vacío, electrónica de detección y registro de imagen.

### 3.3.4. Caracterización eléctrica: medida de polarización eléctrica

Para la medición de la polarización eléctrica se utilizó el sistema de medida de tierra virtual. Esta configuración básicamente permite realizar la medición de la corriente y no del voltaje

que se aplica a la muestra. En el montaje experimental la muestra a medir se encuentra conectada en serie a un circuito de medida conformado por un amplificador de transimpedancia que permite la conversión de corriente a voltaje y un circuito integrador como se muestra en la figura 3-9. Esta distribución permite que la carga que pasa a través de la muestra debido al voltaje aplicado sea acumulada mediante el circuito integrador. El voltaje de salida del integrador es el utilizado para obtener los datos que permiten analizar la polarización del material. Se puede entender esta configuración como un capacitor ferroeléctrico y un capacitor lineal conectados en serie, conectados en paralelo con dos resistores en serie, por lo cual la tensión eléctrica aplicada al sistema por efecto del voltaje aplicado es igual sobre el capacitor ferroeléctrico y sobre la resistencia que está conectada al integrador que mide la señal [28].



**Figura 3-9.** Esquema del sistema de tierra virtual utilizado por el equipo de Medicion [28].

La medida de la magnitud del vector de polarización eléctrica en función del voltaje aplicado posee unidades de  $\frac{\mu C}{cm^2}$  y se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$|\vec{P}| = \frac{Q}{A} = \frac{C \times V}{A} \quad (3-5)$$

En la ecuación 3-5  $Q$  es la carga,  $V$  representa el voltaje aplicado,  $C$  es la capacitancia de prueba y  $A$  indica el área de la muestra a medir.

Las medidas de polarización eléctrica se realizaron utilizando un polarímetro Radiant Technologies modelo PHVA10- OP110, el software de recolección de datos es el Vision versión 3.1. Se utilizó rango de voltaje desde 100 V hasta 1800 V con incrementos de 100 V, el período de la onda triangular bipolar fue de 5 ms en todos los casos.

### 3.3.5. Caracterización mecánica: medida de desgaste a la fricción

Se puede definir el desgaste como un proceso en el cual se retira material de una superficie debido a la interacción de esta con una segunda superficie en un movimiento relativo. La medida de este proceso permite conocer algunas características mecánicas de los materiales como la dureza, la resistencia mecánica y el desgaste debido a la fricción. El desgaste abrasivo se genera cuando partículas o asperezas de una superficie se mueven a lo largo de una segunda superficie y producen un daño en el material debido a la deformación plástica o a la fractura [29].

Para realizar el ensayo tribológico de desgaste por fricción se fabricó un montaje experimental compuesto por un motor con un disco giratorio de 7 cm de diámetro y una lija de óxido de aluminio de 180 gránulos por centímetro cuadrado. Se adhirió la lija al disco giratorio y el motor se aseguró a un soporte universal mediante una pinza con nuez. Sobre el disco a 2 mm de separación se ubicó un tubo de aluminio de 2,5 cm de diámetro y 3 cm de altura en donde se ubicó la muestra cerámica fabricada. Se colocó sobre la muestra cerámica una pesa de 100 g con el fin de aplicar una fuerza perpendicular uniforme en todas las mediciones, este montaje se puede observar en la figura 3-10.



**Figura 3-10.** Montaje experimental utilizado para realizar la prueba de desgaste por fricción.

El valor de la medida de la intensidad de desgaste en masa  $I_G$  se obtuvo a partir de la expresión [30]:

$$I_G = \frac{G_f - G_i}{L_f} \quad (3-6)$$

En donde  $G_i$  es el valor de la masa de la muestra antes de someterla al proceso de desgaste por fricción y  $G_f$  es el valor de la masa luego de someterla a la prueba,  $L_f$  representa la

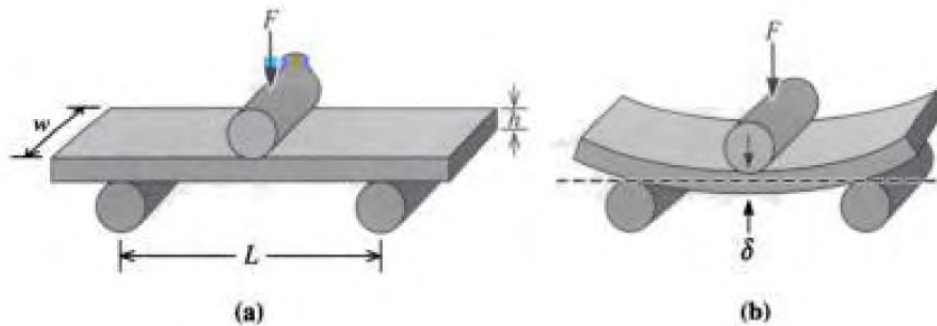
trayectoria recorrida por la muestra durante la prueba de desgaste. La ecuación 3-6 se puede reescribir de la siguiente forma:

$$I_G = \frac{1}{v_f} \frac{G_f - G_i}{t_f} \quad (3-7)$$

La ecuación 3-7 permite encontrar la intensidad del desgaste en masa como función del tiempo en el cual la muestra se mantuvo sobre la superficie de la lija, donde  $v_f$  representa la rapidez lineal del disco giratorio y  $t_f$  es el tiempo en el cual se realizó el desgaste.

### 3.3.6. Caracterización mecánica: medida de flexión y compresión

El ensayo de flexión permite hallar el esfuerzo máximo soportado por materiales dúctiles como lo son los cerámicos, para esto se utiliza el método de tres puntas como se muestra en la figura 3-11. Este método consiste en aplicar carga en tres puntos provocando tensión en un punto opuesto al lugar de aplicación de la fuerza hasta llegar a la fractura [31].



**Figura 3-11.**(a) Método de las tres puntas para medir la tensión máxima de materiales frágiles (b) deflexión  $\delta$  obtenida al realizar la prueba de flexión [31].

El valor de la resistencia a la flexión del material se puede obtener por medio de la siguiente ecuación:

$$\sigma_{flexion} = \frac{3FL}{2wh^2} \quad (3-8)$$

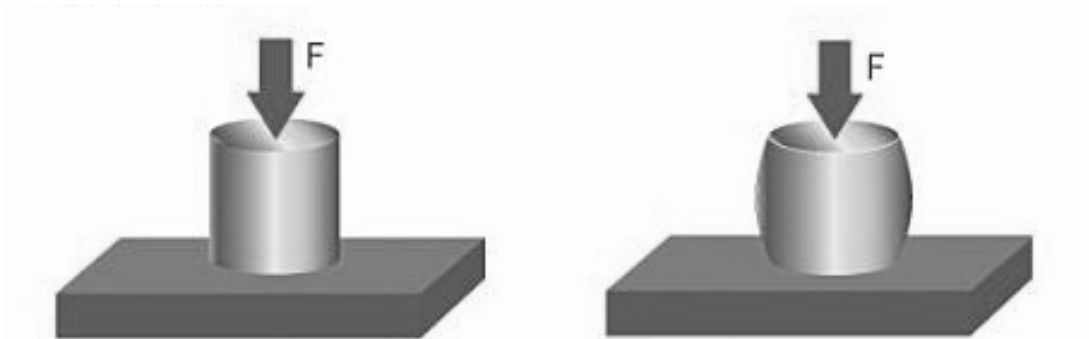
En donde  $F$  es la carga de fractura,  $L$  representa la distancia entre los dos puntos de apoyo,  $w$  y  $h$  indican respectivamente el ancho y la altura de la muestra analizada. El módulo de elasticidad del material se calcula en la región elástica a partir de la ecuación:

$$E_{flexion} = \frac{FL^3}{4\delta wh^3} \quad (3-9)$$

Donde  $\delta$  indica la deflexión o flecha de la muestra cuando se le aplica una fuerza  $F$  [31] como se observa en la figura 3-11(b).

Para los materiales analizados la distancia entre soportes fue de 40 mm, el soporte inferior posee un diámetro de 5mm y el soporte superior posee un diámetro de 4 mm. Se utilizó una precarga de 0,6 N con el fin de calibrar el equipo.

El ensayo de compresión como su nombre lo indica permite conocer la resistencia máxima a la compresión de un material. Este método consiste en aplicar a la muestra un esfuerzo constante y creciente con el fin de producir la rotura o el aplastamiento dependiendo si es un material dúctil o un material frágil [32]. El esquema en donde se explica este proceso se muestra en la figura 3-12.



**Figura 3-12.** Método de compresión utilizado para hallar la resistencia máxima a la compresión de un material [32].

El valor de la resistencia máxima a la compresión se determina utilizando la relación:

$$\sigma_{compresion} = \frac{F}{A} \quad (3-10)$$

En donde  $F$  es la fuerza aplicada al material y  $A$  representa sección transversal de la pieza.

Las piezas utilizadas para la medición de  $\sigma$  son de forma cilíndrica. Para nuestra medición se utilizaron dos celdas de compresión, la primera de 5000 N y la segunda de 1000 N. La velocidad de compresión fue de  $1 \frac{mm}{min}$  y se utilizó una precarga de 2 N para calibrar el equipo.

## 4. Resultados y discusiones

A continuación se presentan los resultados obtenidos luego de realizar la síntesis de las muestras fabricadas con distintas concentraciones de caolín,  $MgO$ ,  $Co_3O_4$  y en diferentes etapas térmicas mediante el método de reacción de estado sólido. Se realizó la caracterización estructural y morfológica de las muestras mediante el uso de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y mediante la prueba de polarización eléctrica. La caracterización de las propiedades mecánicas del material se desarrolló utilizando el ensayo de desgaste por fricción y las pruebas de esfuerzo-deformación.

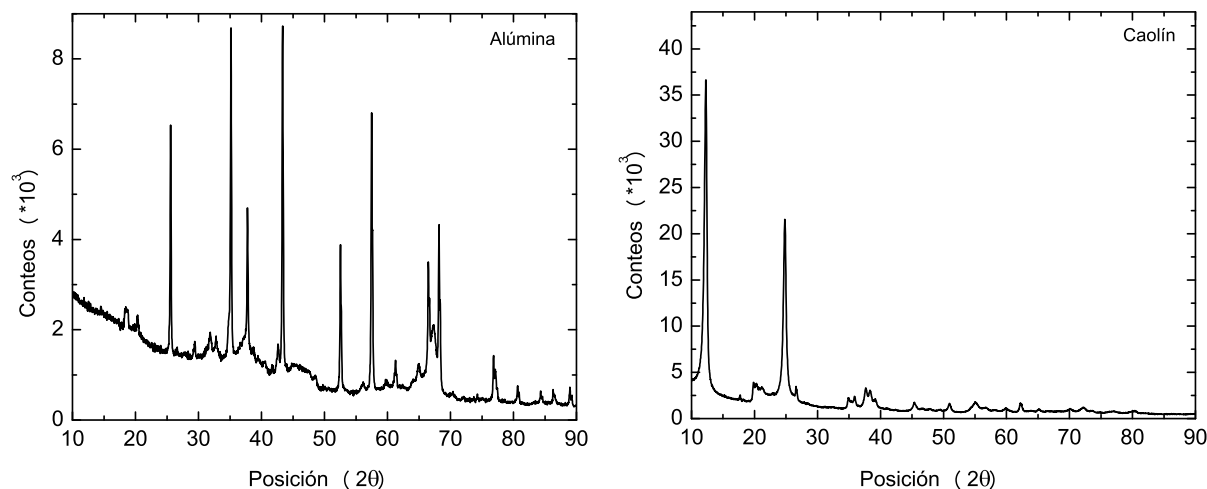
### 4.1. Caracterización estructural: difracción de rayos X

En esta sección se realiza el análisis estructural de las muestras obtenidas mediante la técnica de difracción de rayos X. Primero se realizó la identificación de las fases cristalinas en los óxidos precursores y en las muestras fabricadas, luego a partir de los difractogramas obtenidos se realizó un análisis del comportamiento de las fases presentes en las muestras debido a la variación del porcentaje de caolín utilizado y de la temperatura de sinterización.

#### 4.1.1. Compuestos cerámicos de alúmina y caolín

Antes de comenzar con el proceso de sinterización de las muestras cerámicas utilizando distintas concentraciones de caolín se procedió a identificar las fases presentes en los precursores. Utilizando la base de datos PDF 2004 se encontró de manera cuantitativa que el polvo de alúmina utilizado presenta un porcentaje en peso de 4% de bayerita (hidróxido de aluminio) y un 96% de corindón (óxido de aluminio). En el caso del caolín se identificó una sola fase compuesta por caolinita (aluminum silicate hydroxide). Las reflexiones características del corindón se encuentran ubicadas en las posiciones  $2\theta$  de  $35,13^\circ$ ;  $43,36^\circ$  y  $57,51^\circ$ . Para la bayerita estas reflexiones se ubican en los ángulos  $2\theta$  de  $18,66^\circ$ ;  $20,30^\circ$  y  $40,60^\circ$ . En el caso

de la caolinita se observan los picos característicos con mayor intensidad en las posiciones  $2\theta$  de  $12,39^\circ$  y  $24,94^\circ$ . Estos patrones de difracción obtenidos se presentan a continuación en la figura 4-1.

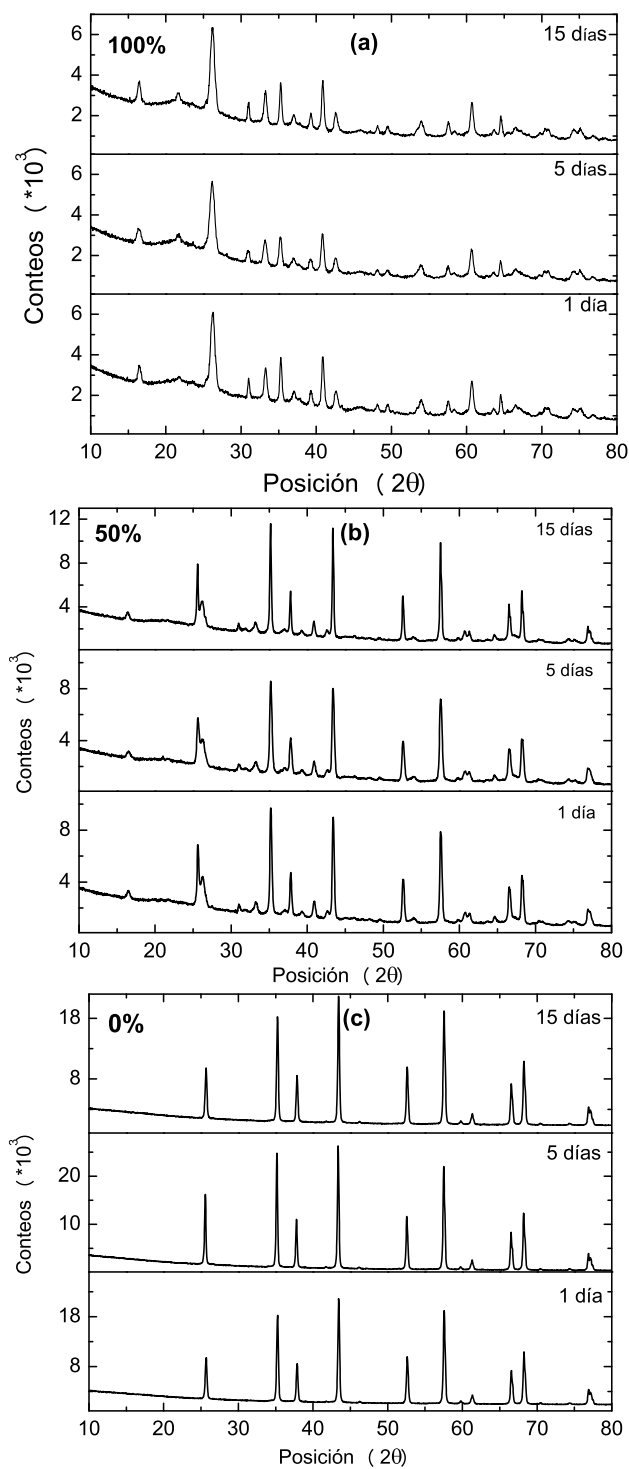


**Figura 4-1.** Patrones de difracción obtenidos de los polvos precursores utilizados en la fabricación de las muestras cerámicas. a) alúmina, b) caolín.

Luego de identificar las fases presentes en los polvos precursores se procedió a realizar el mezclado utilizando variaciones de 10 % en la concentración de caolín. En este proceso se quería conocer la influencia que podía tener el tiempo de secado luego del conformado y antes de la cocción en la formación microestructural del material. Esto es debido a que se utilizó como aglutinante agua para el conformado y durante el proceso de secado podrían aparecer defectos como distorsiones o grietas si la contracción del material se presentaba de forma no uniforme. Se dejaron secar muestras con 10, 50 y 100 % de caolín por un tiempo de 1, 5 y 15 días para luego realizar un tratamiento térmico al material a una temperatura de  $1150^\circ\text{C}$ .

Se obtuvieron los parámetros de difracción de estas muestras y se realizó una comparación en función del tiempo de secado con el fin de analizar la existencia de cambios en las posiciones o en el ancho de los picos característicos de cada material. Como se muestra en la figura 4-2 para ninguna de las concentraciones de caolín se observa algún cambio en función del tiempo de secado, lo que permite inferir que un día es suficiente para que la rapidez de secado en el interior del material mediante difusión sea mayor a la rapidez de evaporación del agua en la superficie evitando la aparición de algún defecto microestructural. La muestra fabricada con 100 % de caolín luego de la sinterización presenta las reflexiones características de la mullita que se ubican en las posiciones angulares  $2\theta$  de  $12,39^\circ$ ;  $20,36^\circ$  y  $24,94^\circ$  y este resultado se presentó para todos los tiempos de secado. De acuerdo a lo anterior se estableció 1 día como tiempo de secado para luego proceder al tratamiento térmico.

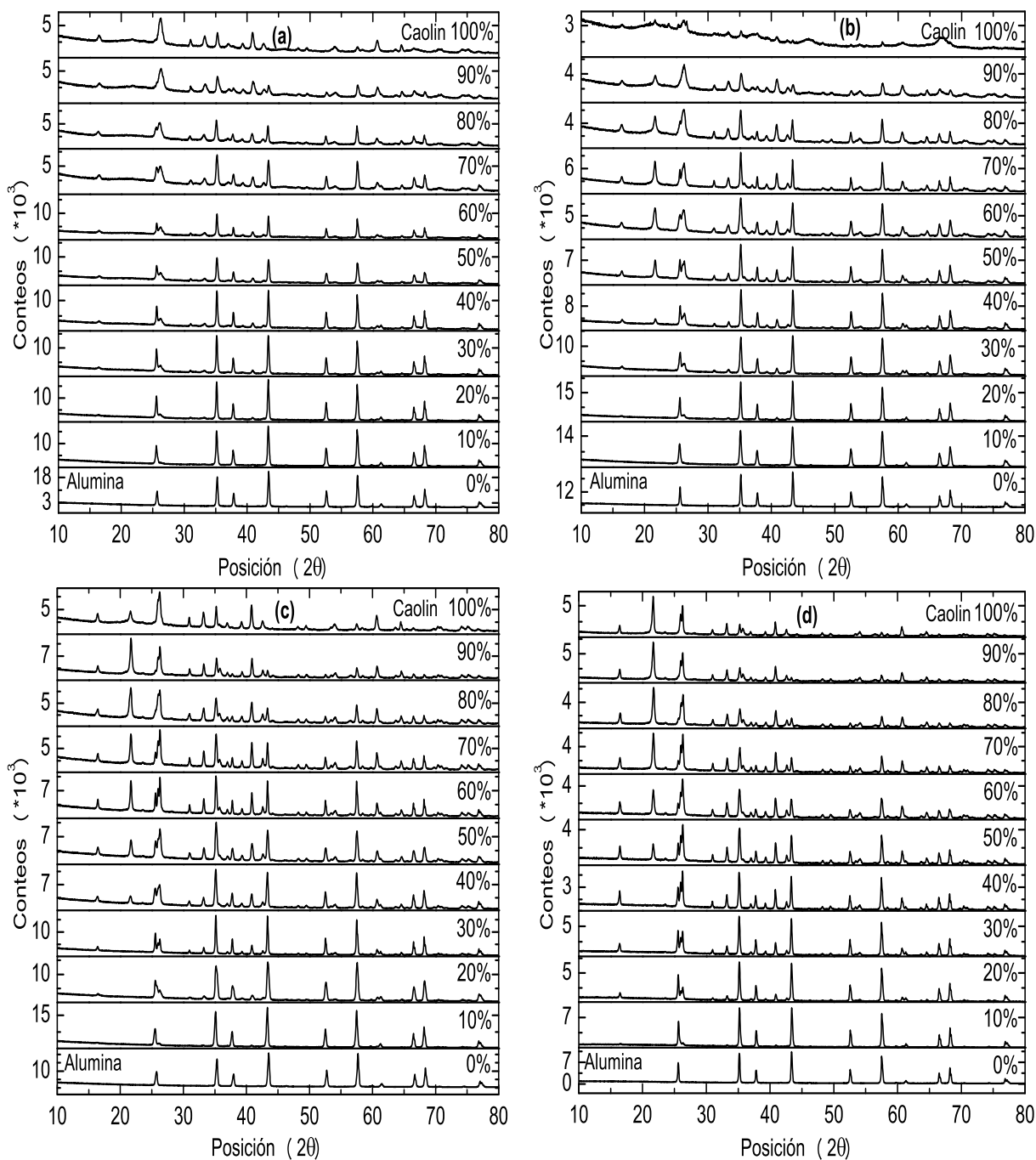




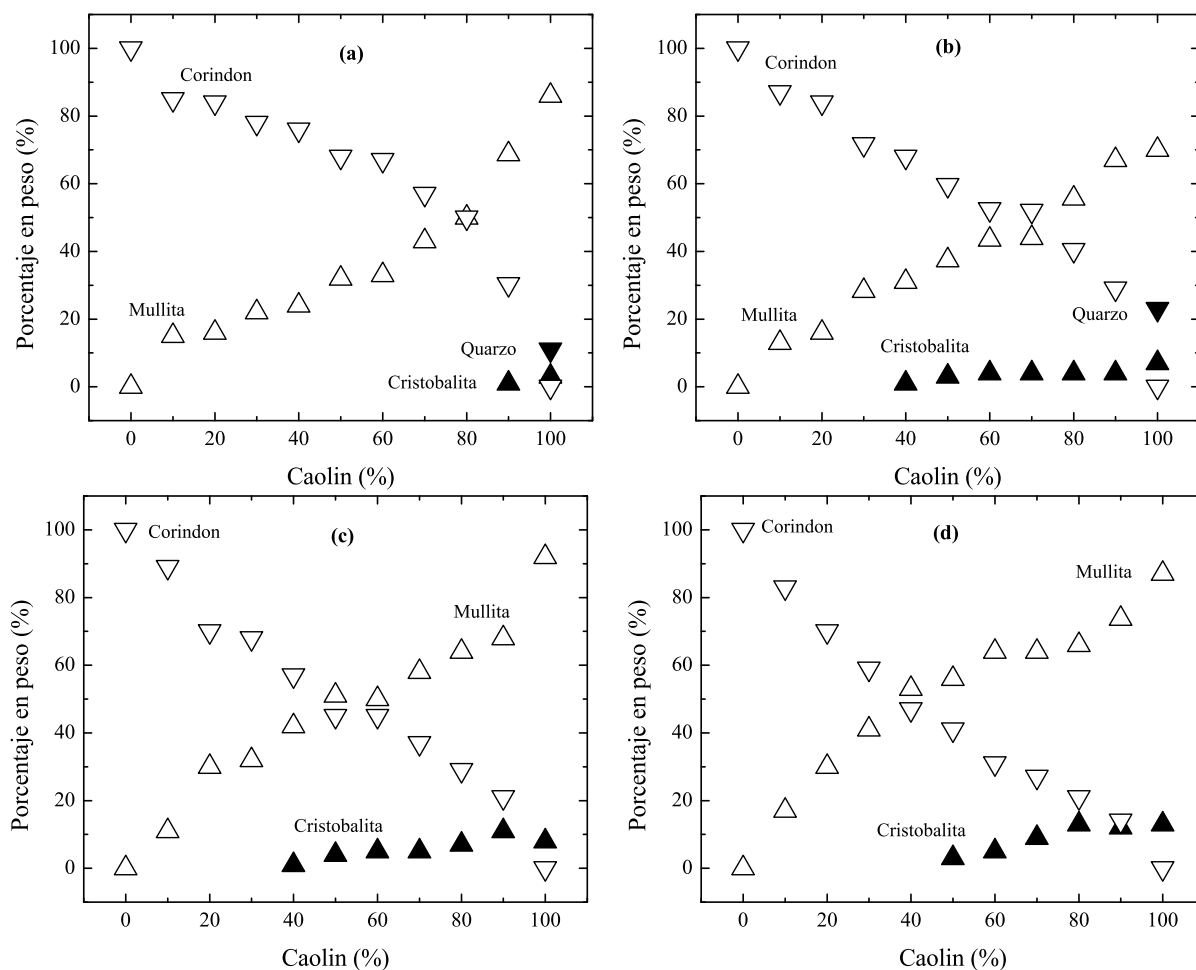
**Figura 4-2.** Comparación entre los patrones de difracción obtenidos para las muestras sinterizada a una temperatura de 1150°C en función del tiempo de secado. a) 100 % caolín, b) 50 % caolín, c) 0 % caolín (100 % alumina).

Después de aplicar el tratamiento térmico a las muestras con las diferentes concentraciones de caolín a las temperaturas de 1150 °C, 1250 °C, 1300 °C y 1350 °C se realizó la identificación de las fases presentes utilizando la base de datos PDF 2004. Luego se compararon los patrones de difracción en función de su concentración para los picos característicos en el rango de 10° a 50°  $2\theta$  como se muestra en la figura 4-3. En las muestras fabricadas con 0% de caolín, para todas las temperaturas de sinterización se observan los picos característicos del corindón en las posiciones 25,69°; 35,16° y 43,43°. Se puede observar además como la intensidad de los picos características del corindón disminuyen a medida que se incrementa la concentración de caolín, de la misma forma que ha sido identificado por otras investigaciones [33]. A partir de la concentración de 10% de caolín en los patrones de difracción de todos los tratamientos térmicos se observa la aparición de los picos características de la mullita en las posiciones 16,47°; 26,21° y 30,99°. La intensidad en estos picos se incrementa mostrando el aumento del porcentaje en peso de la mullita al aumentar la concentración de caolín. En la figura 4-3(a) para la muestra fabricada con 90% de caolín se observa la aparición de trazas de cristobalita ( $Si_4O_8$ ) con un sistema cristalino tetragonal y grupo espacial P 41 21 2 cuyos picos característicos están ubicadas en las posiciones  $2\theta$  de 21,89° y 38,98°. Para la muestra con 100% de caolín además de de la cristobalita se encuentran los picos característicos del cuarzo en las posiciones angulares 26,66° y 50,18° al igual que en investigaciones reportadas para temperaturas de sinterización de 1100 °C [33] [34]. Para los tratamientos térmicos realizados a 1250 °C, 1300 °C y 1350 °C se presentan los picos característicos de la cristobalita alta  $Si_8O_{16}$  con un sistema cristalino cúbico y grupo espacial Fd-3m en las posiciones angulares de 21,69°; 35,77° y 56,27° comenzando en las muestras fabricadas con una concentración de 40% de caolín. Resultados análogos son reportados en las referencias [33] [34] donde se hizo el análisis de los patrones de difracción para un rango de temperaturas similar.

Utilizando el software Xpert Highscore Plus v3.0c se realizó un análisis semicuantitativo del porcentaje en peso para las fases presentes en función de la concentración a partir de los parámetros de difracción obtenidos. El porcentaje en peso de la cristobalita y la mullita para todos los procesos térmicos realizados posee un comportamiento de tipo creciente, el corindón por su parte muestra un comportamiento de tipo decreciente, esto se debe al incremento de la concentración de caolín para la fabricación de las muestras como se aprecia en la figura 4-4. La figura 4-4(a) muestra que para una concentración de 100% caolín hay un porcentaje en peso aproximado de 10% de cuarzo cuando se realiza el proceso térmico a 1150 °C. Para una temperatura de sinterización de 1250 °C se presenta un porcentaje en peso aproximado de 20% de cuarzo para la concentración de 100% de caolín como se aprecia en la figura 4-4(b). La aparición del cuarzo ocurre cuando no se utiliza alúmina para el proceso de mezclado del material. Para los cuatro procesos térmicos utilizados se observa que el porcentaje en peso de la cristobalita aumenta al pasar de 90% de caolín a 100% de caolín, lo que indica que un porcentaje de la alúmina reacciona con la cristobalita producida luego del proceso de nucleación de la mullita [35].



**Figura 4-3.** Comparación entre los patrones de difracción de las muestras cerámicas sinterizadas a) 1150°C, b) 1250°C, c) 1300°C, d) 1350°C. Los incrementos en la concentración de caolín para las muestras fabricadas fueron del 10% en todos los casos.



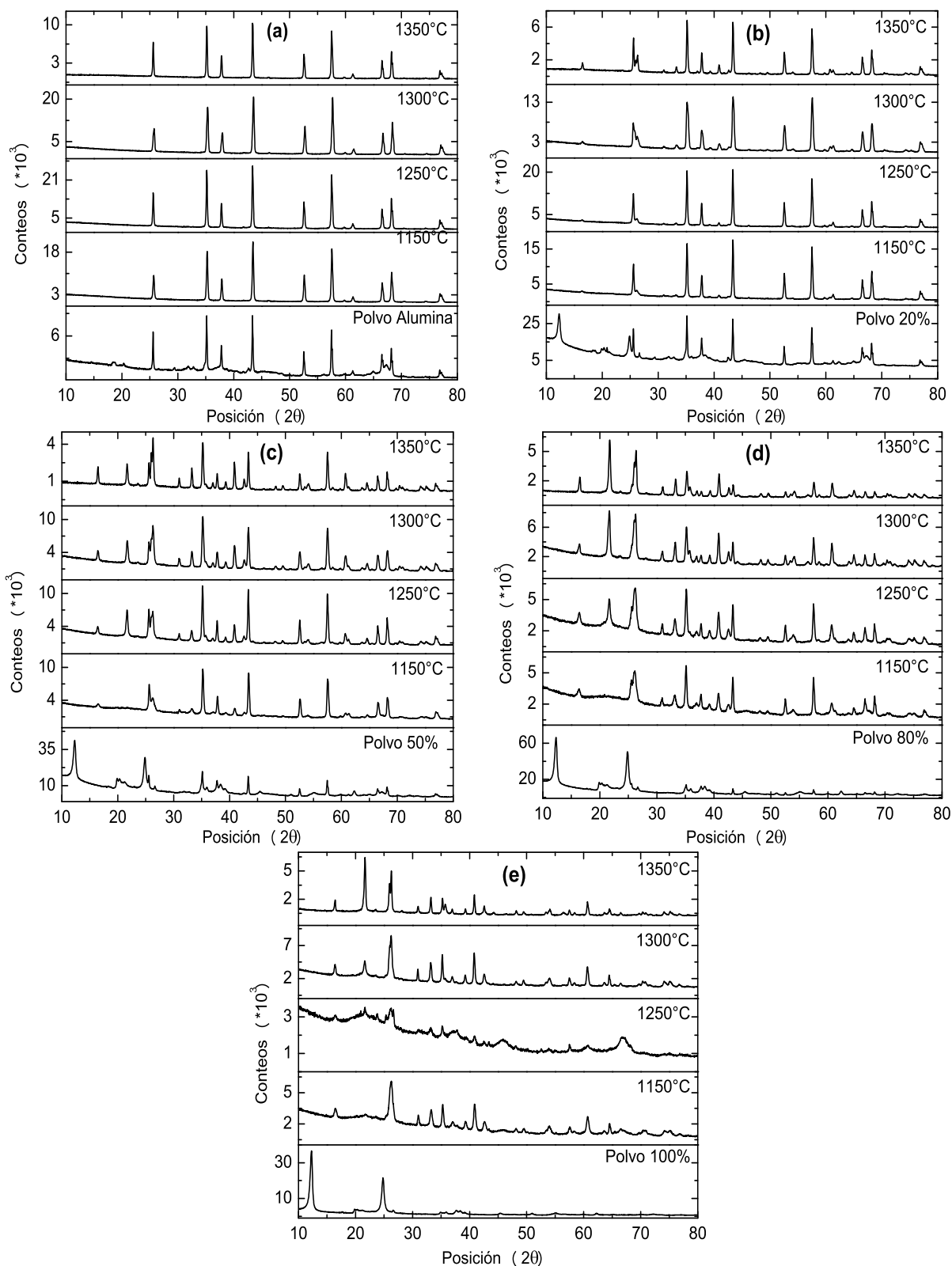
**Figura 4-4.** Porcentaje en peso de las fases presentes en función del porcentaje de caolinita utilizado luego del proceso de sinterización para una temperatura de: a) 1150°C, b) 1250°C, c) 1300°C, d) 1350°C.

Luego se realizó la comparación de los parámetros de difracción obtenidos para cada una de las concentraciones en función de la temperatura de sinterización con el objetivo de observar la evolución de la cristalinidad de los materiales como se aprecia en la figura 4-5.

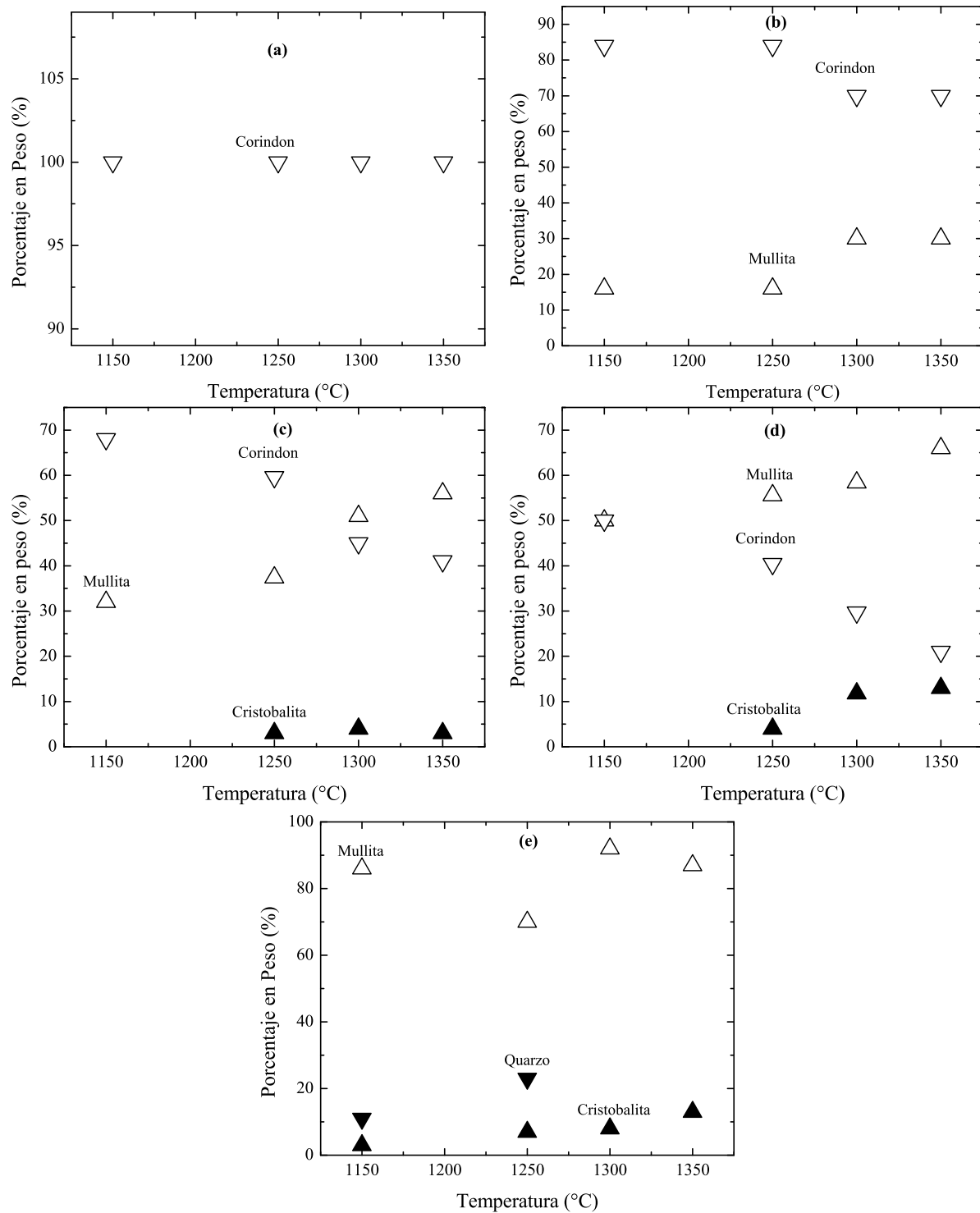
Como referencia se midieron los parámetros de difracción de las mezclas en polvo antes de comenzar el proceso de compactación del material para todas las concentraciones de caolín como se observa en la figura 4-5. El pico característico de la caolinita ubicado en la posición  $2\theta$  de  $12,31^\circ$  desaparece luego del tratamiento térmico debido a los cambios de fase que se presentan. Se observa como al incrementar la temperatura de sinterización los picos característicos en cada concentración de caolín se definen y el ancho de estos picos se reduce, lo que indica el aumento del tamaño de los cristales para las fases presentes. Para la concentración de 0 % caolín (100 % alúmina) no hay ningún cambio en la posición de las reflexiones características al aumentar la temperatura de sinterización como se muestra en la figura 4-5(a), esto se debe a que el corindón presenta una fase estable hasta una temperatura aproximada de  $1600^\circ\text{C}$  en donde se convierte en alúmina tabular [31]. Se puede apreciar la aparición de los picos característicos de la mullita en la figura 4-5(b) para las posiciones angulares descritas en la sección anterior, aunque la intensidad de los picos es pequeña en comparación a los picos característicos de la alúmina debido a que la concentración de caolín utilizado solo es del 20 %. Para las muestras fabricadas con 50 % y 80 % de caolín se presentan los picos característicos de la mullita en todos los tratamientos térmicos, las reflexiones características de la cristobalita aparecen a partir de una temperatura de sinterización de  $1250^\circ\text{C}$ , la intensidad de estas reflexiones aumenta en función de la temperatura de sinterización. En la figura 4-5(d) se puede observar claramente como a medida que aumenta la intensidad de las reflexiones de la mullita y la cristobalita disminuye la intensidad de las reflexiones del corindón, esto indicaría que un porcentaje del corindón reacciona con la cristobalita producida por la nucleación de la mullita para formar mullita secundaria. Los parámetros de difracción de la muestra fabricada con 100 % de caolín que se observan en la figura 4-5(e) presentan el proceso de nucleación de la mullita a partir del metacaolín, que es la nucleación del caolín al aplicarle un tratamiento térmico alrededor de los  $700^\circ\text{C}$  y la aparición de la cristobalita debido a este proceso. Además se aprecia la desaparición de los picos ubicados en las posiciones  $12,41^\circ$  y  $24,97^\circ$  característicos de la caolinita, como se analiza en el artículo [36].

Mediante el análisis semicuantitativo se puede apreciar el porcentaje en peso de las fases presentes para cada concentración de caolín en función de los tratamientos térmicos realizados como se ilustra en la figura 4-6. Para la concentración de 0 % caolín mostrada en la figura 4-6(a) no existe ningún cambio en la cantidad de mineral presente lo que corrobora el análisis desarrollado con los patrones de difracción. En la concentración de 20 % de caolín se encuentran dos fases presentes que son el corindón y la mullita como se observa en la figura 4-6(b), a medida que aumenta la temperatura de sinterización el porcentaje en peso

del corindón disminuye y el de la mullita aumenta. En las concentraciones de 50 % y 80 % de caolín además de lo descrito anteriormente se aprecia la aparición de la cristobalita a partir del proceso térmico realizado a 1250 °C. El porcentaje en peso de la cristobalita para la concentración de 50 % de caolín es aproximadamente igual a 3 % como se aprecia en la figura 4-6(c). Para la concentración de 80 % de caolín el porcentaje en peso de la mullita aumenta de 4 % hasta 13 % a medida que aumenta la temperatura de sinterización como se muestra en la figura 4-6(d). Para la concentración de 100 % caolín se observa que en la temperatura de 1250 °C se encuentra el mayor porcentaje de cuarzo lo que explica la región amorfa de este parámetro de difracción, luego esta fase desaparece. El porcentaje en peso del  $SiO_2$  y de la mullita permanecen relativamente constante debido a que no hay alúmina presente que produzca la formación de mullita secundaria como se indica en la figura 4-6(e).



**Figura 4-5.** Comparación entre los patrones de difracción de las muestras fabricadas en función de la temperatura de sinterización a) 0% caolín, b) 20% caolín, c) 50% caolín, d) 80% caolín, e) 100% caolín. Todas las figuras muestran los parámetros de difracción de las mezclas en polvo antes del proceso de sinterización.

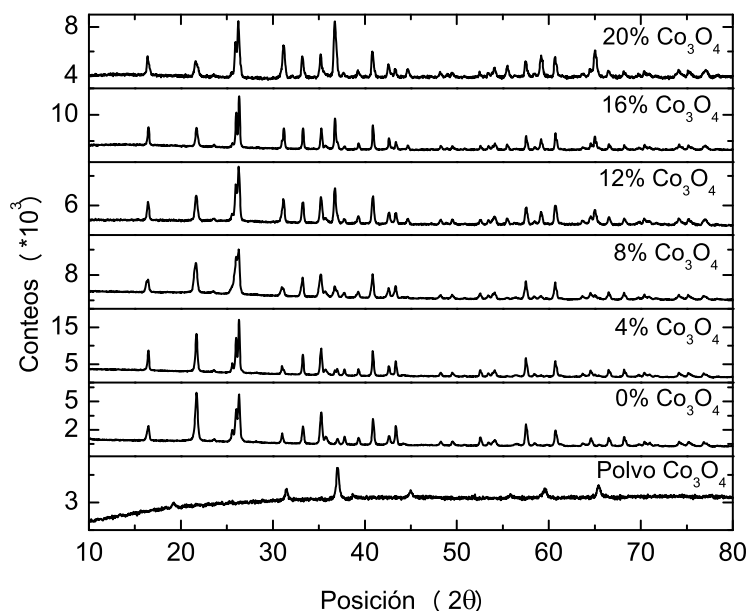


**Figura 4-6.** Porcentaje en peso de las fases presentes en el material en función de la temperatura de sinterización para las distintas concentraciones de caolín y alúmina utilizadas. a) 0% caolín, b) 20% caolín, c) 50% caolín, d) 80% caolín, e) 100% caolín.



### 4.1.2. Compuestos cerámicos con óxido de cobalto

Después de analizar los resultados obtenidos para las muestras fabricadas con caolín se buscó conocer la dependencia de algunas de las propiedades mecánicas y estructurales al incorporar óxidos metálicos. Se utilizó la mezcla compuesta con 70 % de caolín y 30 % alumina para realizar el compuesto debido a que el porcentaje en peso presente del corindón permitiría la reacción completa de la cristobalita luego del proceso térmico realizado a 1350 °C, además esta concentración de caolín y alumina facilita el moldeado para la fabricación de piezas cerámicas como lo son los crisoles. Los patrones de difracción obtenidos para el polvo de óxido de cobalto, la muestra fabricada con 70 % de caolín (0 %  $Co_3O_4$ ) y las muestras con diferentes concentraciones de cobalto se observan en la figura 4-7. El análisis semicuantitativo del porcentaje en peso de las fases presentes para la muestra preparada con 70 % de caolín es de un 64 % de mullita cuyo sistema cristalino es ortorrómbico, un 27 % de alúmina cuyo sistema cristalino es romboédrico y un 9 % de cristobalita cuyo sistema cristalino es tetragonal. Las reflexiones características de la mullita se encuentran en las posiciones  $2\theta$  de 16,44°; 26,33° y 35,27° [37]. La alúmina posee las reflexiones características en las posiciones  $2\theta$  de 25,58°; 35,27° y 43,34° [38]. En la cristobalita estas reflexiones se ubican en las posiciones  $2\theta$  de 21,70°; 31,00° y 42,60° [39]. El polvo de  $Co_3O_4$  presenta sus picos característicos en las posiciones angulares de 36.84°, 59.35° y 65.23°.

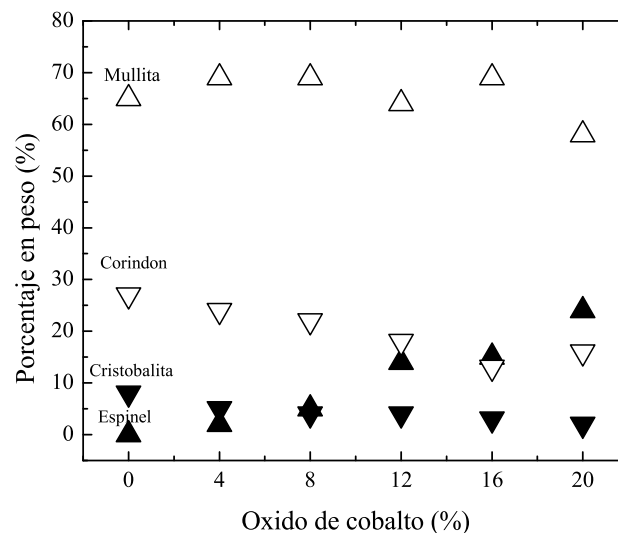


**Figura 4-7.** Comparación entre los patrones de difracción de las muestras fabricadas con 70 % caolín y 30 % de alúmina con diferentes concentraciones de  $Co_3O_4$ . Las muestras fueron sinterizadas a una temperatura de 1350°C.

Al realizar la comparación de los patrones de difracción con las mezclas de 4 % hasta 20 % se observa la disminución del pico ubicado en la posición 21,70°, característico de la cristobalita,

el pico característico de la mullita ubicado en la posición  $26,33^\circ$  permanece prácticamente invariante. A partir de la concentración de 8 % de  $Co_3O_4$  se puede observar la aparición de 3 picos en las posiciones  $36,76^\circ$ ;  $59,16^\circ$  y  $65,01^\circ$  correspondientes a las reflexiones características del espinel de cobalto, cuyo sistema cristalino es cúbico y grupo espacial es Fd-3m. Estas posiciones se derivan de la incorporación del polvo de  $Co_3O_4$ .

El análisis semicuantitativo realizado a los parámetros de difracción se aprecia en la figura 4-8. Se observó un porcentaje en peso aproximadamente constante para la mullita en todas las concentraciones de  $Co_3O_4$  luego del proceso de nucleación. El porcentaje en peso del corindón se ve reducido a medida que se aumenta la concentración de  $Co_3O_4$  producto de la formación de espinel de cobalto. El porcentaje en peso de la cristobalita se reduce aunque en concentraciones mayores al 8 % de  $Co_3O_4$  es muy pequeña la variación. El óxido de cobalto utilizado en el compuesto es altamente reactivo ante la presencia de corindón formando el espinel de cobalto.

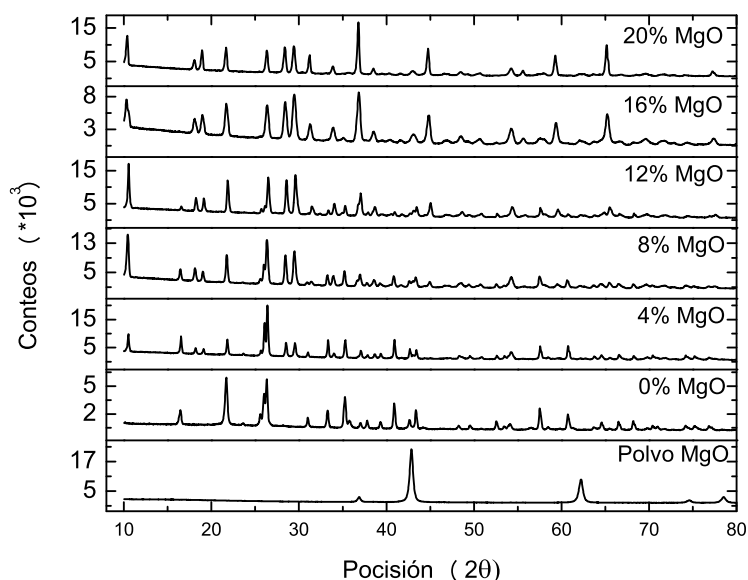


**Figura 4-8.** Concentración en peso de las fases presentes en función del porcentaje de  $Co_3O_4$  utilizado luego del proceso de sinterización para una temperatura de  $1350^\circ C$ .

### 4.1.3. Compuestos cerámicos con óxido de magnesio

De forma análoga a la sección anterior se hizo la incorporación del óxido de magnesio en el compuesto cerámico para observar el cambio en su estructura y las propiedades mecánicas. Se obtuvieron los patrones de difracción para el polvo de  $MgO$ , la muestra fabricada con 70 % de caolín y 30 % alumina (0 %  $MgO$ ) y las muestras con las distintas concentraciones de  $MgO$  como se presenta en la figura 4-9. Las reflexiones características en los ángulos  $2\theta$

de  $42,89^\circ$ ;  $62,43^\circ$  y  $78,56^\circ$  para el polvo utilizado corresponden a la periclasa, cuyo sistema cristalino es cúbico y su grupo espacial es Fm-3m. La muestra fabricada con 70% de caolín, como se describió anteriormente, posee un porcentaje en peso de 64% de mullita, un 27% de corindón y un 9% de óxido de silicio.

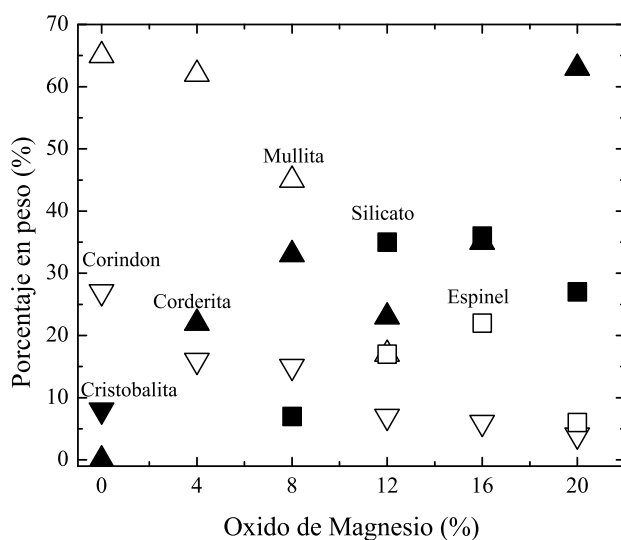


**Figura 4-9.** Comparación entre los patrones de difracción de las muestras fabricadas con 70% caolín y 30% de alúmina con diferentes concentraciones de  $MgO$ . Las muestras fueron sinterizadas a una temperatura de  $1350^\circ\text{C}$ .

Comparando los patrones de difracción con las concentraciones de 4% hasta 20% de  $MgO$  se observa la aparición del pico ubicado en el ángulo  $2\theta$  de  $10,52^\circ$  característico de la corderita (aluminosilicato magnésico) que posee un sistema cristalino ortorrómbico y un grupo espacial Cccm [40]. Las reflexiones características de la cristobalita decrecen al aumentar la mezcla de las muestras y el pico característico de la mullita ubicado en la posición  $2\theta$  de  $26,33^\circ$  disminuye hasta desaparecer para el dopaje correspondiente a 16% de  $MgO$ . A partir del dopaje de 8% de  $MgO$  se puede observar la aparición de dos picos en las posiciones angulares  $31,40^\circ$  y  $44,91^\circ$  correspondientes a las reflexiones característicos del silicato de magnesio, cuyo sistema cristalino es ortorrómbico y grupo espacial es Pnma [41]. Para una mezcla de 12% aparecen dos picos en las posiciones angulares  $37,07^\circ$  y  $65,54^\circ$ , esta fase presente en el material corresponde a la espinela de magnesio con un sistema cristalino cúbico y grupo espacial Fd-3m [42].

Al desarrollar el análisis semicuantitativo como se muestra en la figura 4-10 se observó que el porcentaje en peso del corindón, la cristobalita y la mullita disminuyen al aumentar la concentración de  $MgO$ . El porcentaje en peso del silicato de magnesio aumenta hasta permanecer constante en las concentraciones de 12% y 16% para volver a reducirse en el 20% de la mezcla, esto se debe a que en esta concentración no se presenta  $SiO_2$  producto de

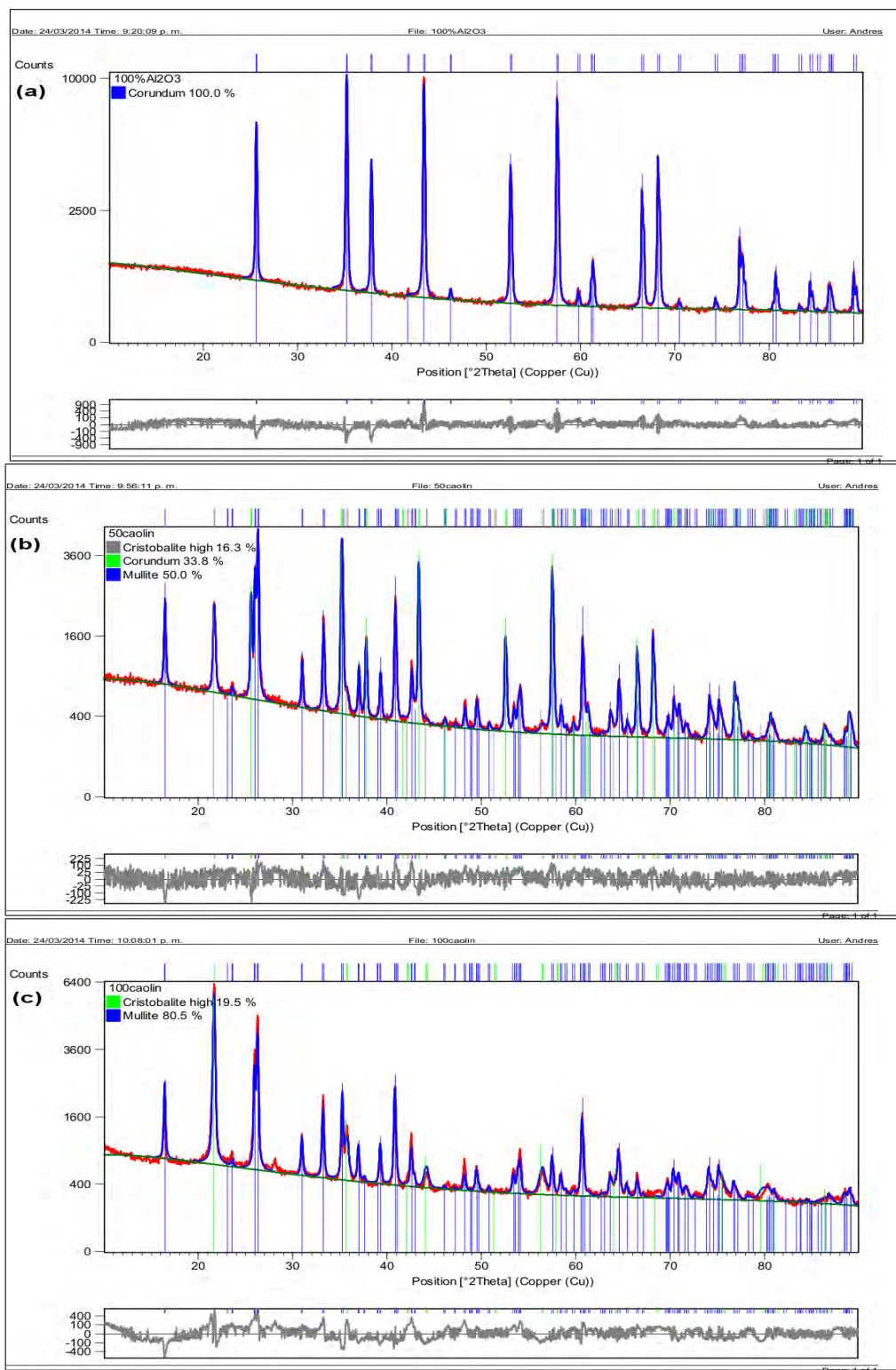
la nucleación de la mullita. El porcentaje en peso de la corderita presenta un comportamiento de tipo creciente a excepción de las concentraciones de 12% y 16% de magnesio en donde ocurre una transición debido a la desaparición de la mullita y la aparición del espinel de magnesio. Se puede deducir que la cristobalita producto de la descomposición del metacaolín se sinteriza con el óxido de magnesio y con la alúmina para formar el silicato y la espinela de magnesio, el óxido de magnesio utilizado es altamente reactivo generando la corderita e impidiendo la formación de mullita.



**Figura 4-10.** Concentración de las fases presentes en función del porcentaje de óxido de magnesio utilizado luego del proceso de sinterización para una temperatura de 1350°C.

## 4.2. Refinamiento Rietveld de los diferentes compuestos

A partir de los patrones de difracción obtenidos para las muestras fabricadas a 1350 °C con distintas concentraciones de caolín se procedió a hallar los parámetros cristalográficos de las fases presentes en las piezas cerámicas. Se utilizó el programa X'pert Highscore Plus 3.0c para hallar los parámetros estructurales, de red y atómicos para las todas las concentraciones de caolín, aunque solo se muestran los resultados obtenidos para 0, 50 y 100% de caolín. El programa indica algunos valores para conocer que tan bueno a sido el ajuste a través del refinamiento Rietveld. El valor  $R_p$  nos indica el residuo del refinamiento por mínimos cuadrados,  $R_{wp}$  nos muestra el peso del residuo,  $GOF$  nos indica la bondad del ajuste, en general un buen refinamiento requiere que  $R_p$  y  $R_{wp}$  tengan un valor inferior al 10%. además que  $GOF$  sea un valor inferior a 4. La figura 4-11 muestra la comparación entre el patrón experimental y el patrón teórico obtenido para estas concentraciones.



**Figura 4-11.** Patrones de difracción obtenidos a través del refinamiento Rietveld, la línea roja indica el patrón experimental, la línea azul representa el patrón obtenido luego del refinamiento, la línea gris muestra la diferencia entre el patrón teórico y el experimental. a) 0 % caolín, b) 50 % caolín, c) 100 % caolín.

La medida de los parámetros de red es una medida indirecta, pero a pesar de esto la precisión de la medida y los parámetros de red obtenidos usando la técnica del difractómetro puede ser y en este caso es de hasta 0.0001 (4 decimales) [43]. El sistema cristalino para la muestra con 0 % caolín (100 % alumina) es trigonal (ejes hexagonales) cuyo grupo espacial es  $R-3c$ . Los parámetros de red obtenidos son  $a = b = 4,7595$ ;  $c = 12,9935$ ; el volumen de la celda unitaria es de  $254,91 \text{ \AA}^3$  y la densidad es  $3,98 \frac{g}{cm^3}$ . Para este refinamiento  $R_p=5,52$ ;  $R_{wp}=7,09$  y  $GOF=2,77$ . Las posiciones atómicas de esta muestra se indican en la tabla 4-1.

**Tabla 4-1.** Posiciones atómicas calculadas para la muestra con 0 % caolín.

Átomo	X	Y	Z
Al	0.0000(0)	0.0000(0)	0.1477(7)
O	0.3080(2)	0.0000(0)	0.2500(2)

Al realizar el análisis para la muestra con 50 % caolín se encontraron tres fases presentes. Un porcentaje en peso de 38,28 % correspondiente al corindón con sistema cristalino trigonal cuyo grupo espacial es  $R-3c$  y parámetros de red  $a = b = 4,7610$ ;  $c = 12,994$ , el volumen de la celda unitaria es de  $255,08 \text{ \AA}^3$  y la densidad es  $3,98 \frac{g}{cm^3}$ . La cristobalita alta con un porcentaje en peso igual a 4.2 % que posee sistema cristalino cúbico cuyo grupo espacial es  $Fd-3m$  y parámetros de red  $a = b = c = 7,1008(7)$ , el volumen de la celda unitaria es de  $358,04 \text{ \AA}^3$  y la densidad es  $2,23 \frac{g}{cm^3}$ . La mullita con un porcentaje en peso de 57,53 %, este mineral posee un sistema cristalino ortorrómbico y grupo espacial  $Pbam$ , los parámetros de red son  $a = 7,5435(9)$ ,  $b = 7,6945(6)$ ,  $c = 2,8851(3)$ , el volumen de la celda unitaria es de  $167,47 \text{ \AA}^3$  y la densidad es  $3,17 \frac{gm}{cm^3}$ . Para este refinamiento  $R_p=4,17$ ,  $R_{wp}=5,50$  y  $GOF=1,73$ . Las posiciones atómicas para cada fase presente se indican en la tabla 4-2.

**Tabla 4-2.** Posiciones atómicas calculadas para la muestra con 50 % caolín.

Átomo	X	Y	Z
<b>Alumina</b>			
Al	0.0000(0)	0.0000(0)	0.1478(3)
O	0.3063(5)	0.0000(0)	0.2500(0)
<b>Cristobalita Alta</b>			
Si	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)
O	0.1250(0)	0.1250(0)	0.1250(0)
<b>Mullita</b>			
Al	0.0000(0)	0.5000(0)	0.5000(0)
Al	0.3515(0)	0.3407(0)	0.0000(0)
Si	0.3515(0)	0.3407(0)	0.0000(0)
Al	0.2390(0)	0.2073(0)	0.0000(0)
Si	0.2390(0)	0.2073(0)	0.0000(0)
O	0.1423(0)	0.4235(0)	0.0000(0)
O	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)
O	0.0365(0)	0.0465(0)	0.0000(0)
O	0.3735(0)	0.2197(0)	0.5000(0)

La muestra con 100 % de caolín posee dos fases presentes, la primera es la cristobalita alta con un porcentaje en peso de 19.51 %, posee un sistema cristalino cúbico con un grupo espacial  $Fd-3m$  y parámetros de red  $a = b = c = 7,1017(9)$ ; el volumen de la celda unitaria es

de  $358,18 \text{ \AA}^3$  y la densidad es  $2,23 \frac{g}{cm^3}$ . La segunda es la mullita con un porcentaje en peso igual a  $80,49\%$ , se conforma por un sistema cristalino ortorrómbico y grupo espacial  $Pbam$ , cuyos parámetros de red son  $a = 7,5482(4)$ ;  $b = 7,7038(1)$ ;  $c = 2,8864(4)$ , el volumen de la celda unitaria es de  $167,85 \text{ \AA}^3$  y la densidad es de  $3,16 \frac{g}{cm^3}$ . Para este refinamiento  $R_p=5,97$ ,  $R_{wp}=8,24$  y  $GOF=3,88$ . Las posiciones atómicas para cada fase presente se indican en la tabla 4-3.

**Tabla 4-3.** Posiciones atómicas calculadas para la muestra con 100 % caolín.

Átomo	X	Y	Z
<b>Cristobalita</b>			
Si	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)
O	0.1250(0)	0.1250(0)	0.1250(0)
<b>Mullita</b>			
Al	0.0000(0)	0.5000(0)	0.5000(0)
Al	0.3563(9)	0.3362(5)	0.0000(0)
Si	0.3515(0)	0.3407(0)	0.0000(0)
Al	0.2390(0)	0.2073(0)	0.0000(0)
Si	0.2390(0)	0.2073(0)	0.0000(0)
O	0.1423(0)	0.4235(0)	0.0000(0)
O	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)
O	0.0365(0)	0.0465(0)	0.0000(0)
O	0.3700(7)	0.2328(2)	0.5000(0)

El porcentaje en peso obtenido para los tres casos analizados mediante el análisis semicuantitativo concuerda con el porcentaje en peso obtenido a través del refinamiento Rietveld por lo cual este método es una buena opción para encontrar el porcentaje en peso de las fases presentes en las muestras.

### Tamaño de cristal

Para conocer el tamaño promedio de los cristales presentes en el material sinterizado se empleo la formula de Scherrer 4-1 [44]:

$$\beta = \frac{\kappa \times \lambda}{FWHM(S) \times \cos(\theta)} \quad (4-1)$$

En donde  $\beta$  es el tamaño promedio del cristal de la fase presente en el material,  $\kappa$  representa el factor de forma del cristal y su valor por lo general es de  $0,9$ ,  $\lambda$  es el valor de la longitud de onda de la radiación utilizada para realizar el análisis de DRX,  $\theta$  es la posición del pico de difracción y  $FWHM(S)$  es el ancho de la altura media del pico de difracción en la muestra.

El valor promedio calculado para el tamaño de los cristales presentes en las piezas cerámicas en función de la temperatura de sinterización y de la concentración de caolín utilizado se

presenta en la tabla 4-4. Se puede observar como el valor promedio del tamaño de cristal para todas las concentraciones de caolín presenta una tendencia a aumentar en función de la temperatura de sinterización, lo cual es de esperar ya que al aumentar la temperatura se produce el proceso de conformación de cuellos entre los cristales aledaños. Respecto al tamaño de grano en función de la concentración de caolín no se observó una tendencia clara.

**Tabla 4-4.** Valor del tamaño de cristal en función de la temperatura de sinterización y de la concentración de caolín. (-) indica las medidas que no se pudieron realizar.

Concentración (%)	Tamaño de Cristal $\times 10^{-8}m$		
Temperatura	1150°C	1250°C	1350°C
<b>Alumina</b>			
0	4.327	5.515	5.763
20	4.898	5.051	4.422
50	4.143	5.578	5.152
80	3.964	4.324	4.409
<b>Mullita</b>			
20	2.298	2.905	3.744
50	1.879	2.803	3.738
80	1.894	2.109	2.992
100	2.029	-	3.752
<b>Cristobalita</b>			
50		2.368	3.093
80		1.420	1.440
100	0.301	-	2.71

### 4.3. Caracterización morfológica: microscopía electrónica de barrido

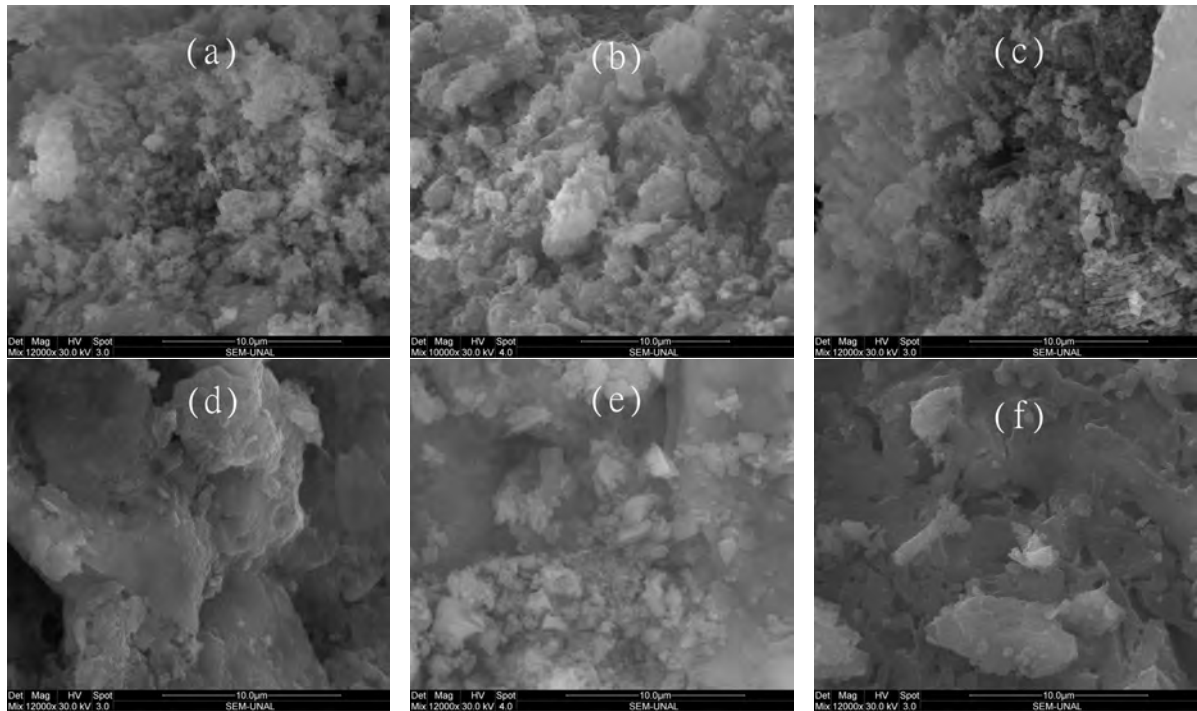
Se realizó la toma de las micrografías para todas las piezas cerámicas sinterizadas a una temperatura de 1350 °C con el fin de observar la morfología del material. Además se buscaba ver como al incrementar la concentración de caolín variaba la estructura del material de acuerdo a las fases presentes y así comprobar de manera cualitativa los resultados obtenidos a través de la técnica de difracción de rayos X y el tamaño de cristal calculado a partir de la Ec. de Scherrer 4-1.

#### Compuestos cerámicos de alúmina y caolín

Las micrografías tomadas para las muestras fabricadas con las distintas concentraciones de caolín y alumina se realizaron en un rango de 2000X hasta 50000X. En la figura 4-12 se muestran las imágenes obtenidas para las muestras de 0, 20, 40, 60, 70 y 100 % de caolín. Se puede observar en la figura 4-12(a) la microestructura de la alúmina con un tamaño de grano aproximado de 0,1  $\mu m$  [45]. Al incrementar la concentración de caolín se puede observar el cambio en la morfología de las piezas fabricadas, lo cual como se mostró anteriormente es

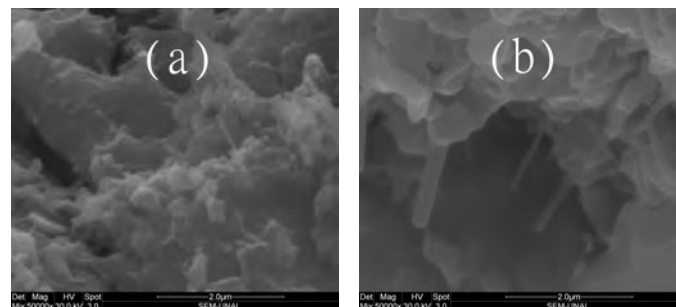


producto de la aparición de la mullita desde la muestra con 20 % y de la cristobalita desde la muestra con 50 % de caolín, el tamaño de grano de la cristobalita en estas concentraciones es aproximadamente igual a  $2,4 \mu\text{m}$ . La figura 4-12(f) presenta la micrografía para la muestra fabricada con 100 % caolín en donde se puede calcular un tamaño de grano para la cristobalita aproximadamente igual a  $4,5 \mu\text{m}$ , inmerso en una matriz de mullita [46].



**Figura 4-12.** Imagen de SEM realizada a la muestra con: a) 0 % caolín, b) 20 % caolín, c) 40 % caolín, d) 60 % caolín, e) 70 % caolin, f) 100 % caolín. Todas las micrografías se realizaron a 12000 X.

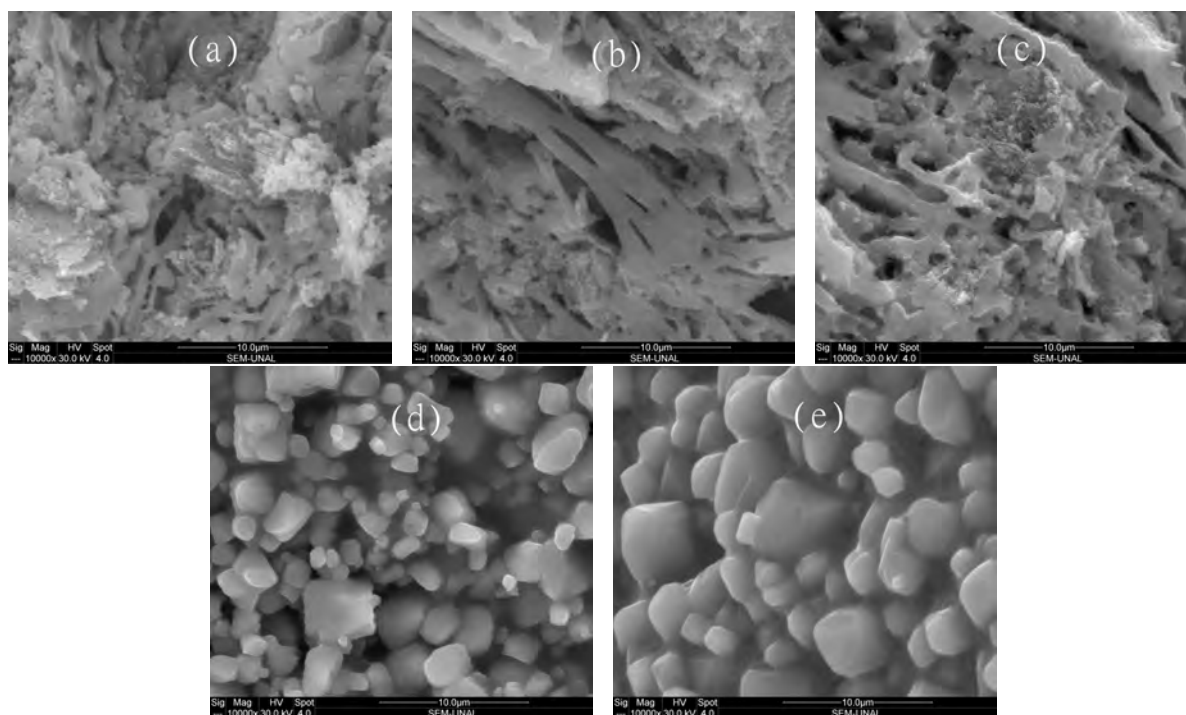
Se realizó la toma de micrografías para las muestras a 50000X con el fin de poder apreciar la formación de mullita secundaria producto de la reacción del corindón con la cristobalita. Se observa la aparición de cristales con forma de aguja que indican esta reacción para las concentraciones de 40 y 90 % de caolín en la figura 4-13 [47].



**Figura 4-13.** Micrografías de SEM realizada a la muestra con: a) 40 % caolín, b) 90 % caolín. Tomadas a 50000 X.

### Compuestos cerámicos con $Co_3O_4$

La toma de las micrografías para las muestras mezcladas con cobalto se realizaron a 10000X. La figura 4-14 muestra la variación de la estructura del material a medida que se aumenta la concentración de cobalto. Se puede observar para una concentración de 4% de  $Co_3O_4$  la superficie corresponde a la muestra fabricada con 70% de caolín en donde se identifica la presencia del corindón inmerso en una matriz de mullita. En las concentraciones de 8 y 12% se muestra un tamaño de partícula no uniforme con pequeños trazos de cristal de alumina. Para las concentraciones de 16 y 20% se pueden apreciar cristales definidos con una morfología cúbica en la superficie correspondientes al espinel de cobalto [48]. La figura 4-14(d) presenta cristales cúbicos con un tamaño aproximado de  $4,45 \mu m$ ;  $3,27 \mu m$  y  $2,88 \mu m$ . La figura 4-14(e) presenta cristales cúbicos con un tamaño aproximado de  $4,11 \mu m$ ;  $3,1 \mu m$ ;  $2,24 \mu m$  y  $1,68 \mu m$  muy similares a la muestra mezclada con 16% de  $Co_3O_4$ , aunque se evidencia una mayor cantidad de cristales con un tamaño de grano promedio de  $4,4 \mu m$ .

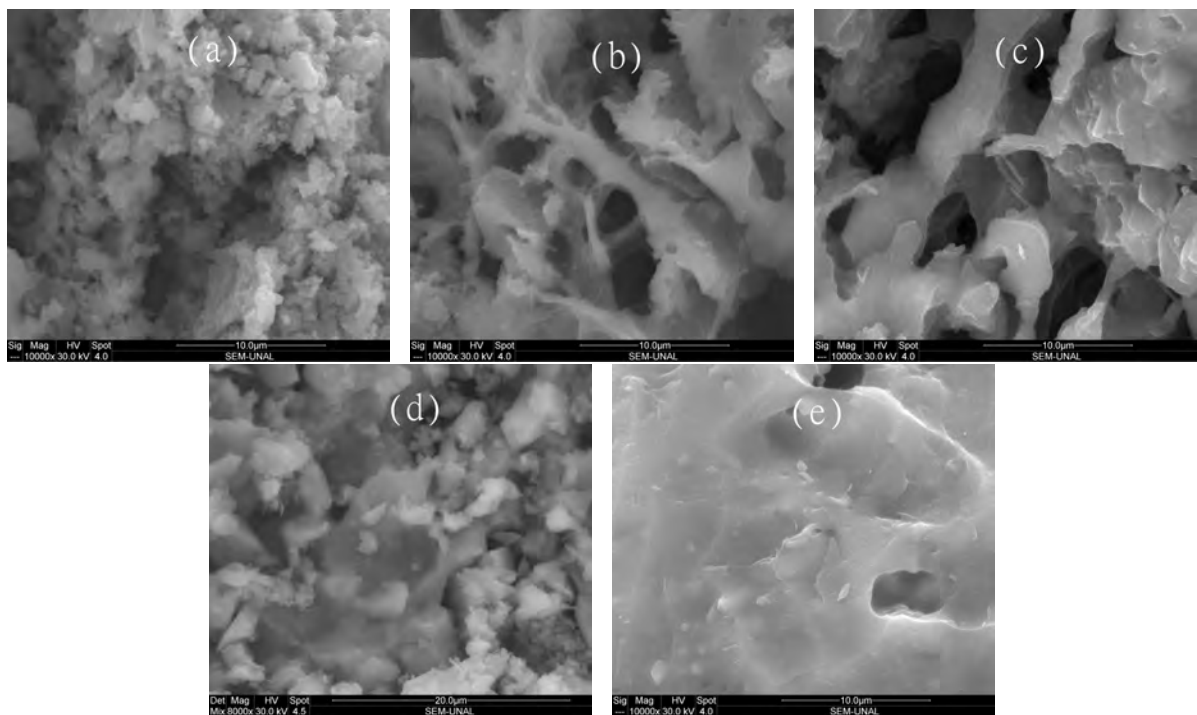


**Figura 4-14.** Micrografías de SEM realizadas a la muestras mezcladas con: a) 4% cobalto, b) 8% cobalto, c) 12% cobalto, d) 16% cobalto, e) 20% cobalto. Todas las micrografías se realizaron a 10000 X.

### Compuestos cerámicos con $MgO$

Para realizar el análisis morfológico de las piezas mezcladas con  $MgO$  se tomaron micrografías también a 10000X.

La figura 4-15 muestra la transición de una matriz de mullita a una matriz vítrea de corderita al realizar los incrementos en la concentración de la mezcla. Se muestra en la figura 4-15 b) la aparición de una matriz irregular de corderita junto con algunos cristales de alumina de  $1\ \mu\text{m}$  de diámetro. Para las mezclas de 12% hasta 20% de  $MgO$  continua la transición de la fase de mullita a corderita apareciendo el espinel y el silicato de magnesio debido al exceso de alumina en las muestras. En la figura 4-15 e) se observa una fase cristalina vítrea compuesta de corderita, silicato y espinel de magnesio [49].



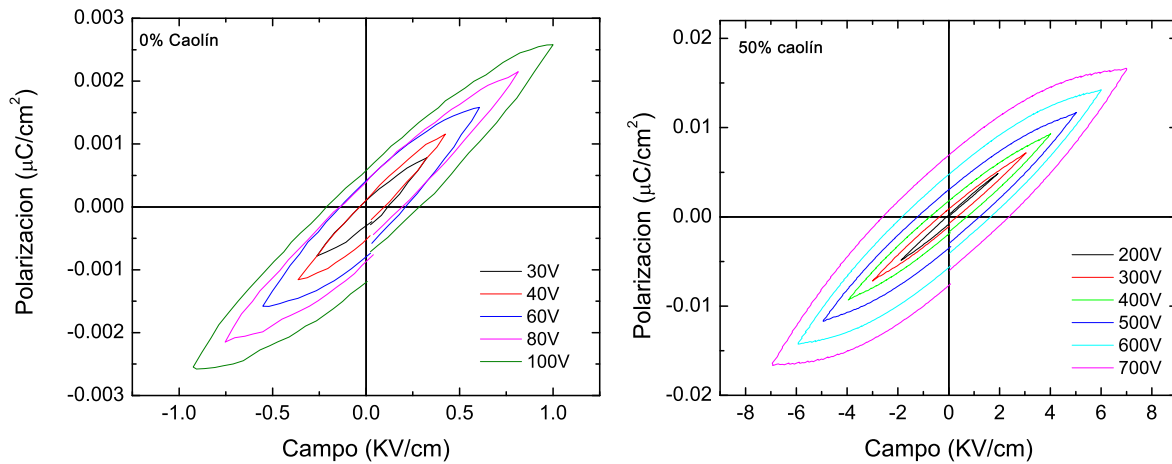
**Figura 4-15.** Imagen de SEM realizadas a las muestras mezcladas con: a) 4% magnesio, b) 8% magnesio, c) 12% magnesio, d) 16% magnesio, e) 20% magnesio. Todas las micrografías se realizaron a 10000 X.

#### 4.4. Caracterización eléctrica: medida de polarización

Las medidas de polarización eléctrica fueron realizadas con un equipo Precision Tester a temperatura ambiente, se procuró tener las mismas condiciones térmicas y ambientales para la medición de todas las muestras debido a que las variaciones de la humedad o temperatura del ambiente producen cambios que afectan el resultado de esta medición.

## Compuestos cerámicos de alúmina y caolín

Se realizó este análisis para todas las concentraciones de caolín sinterizadas a una temperatura de 1350°C. La figura 4-16 muestra las gráficas de polarización en función del campo para las muestras con una concentración de 0 (100 % alúmina) y 50 % de caolín. En esta gráfica se observan las curvas de histéresis al aplicar una señal triangular bipolar mostrando un comportamiento de tipo dieléctrico con pérdidas.



**Figura 4-16.** Polarización eléctrica en función del campo para las muestras mezcladas con: a) 0 % caolín, b) 50 % caolín.

Para calcular el valor de la constante dieléctrica  $\epsilon_r$  podemos utilizar la ecuación 4-2 que nos relaciona la permeabilidad del vacío  $\epsilon_0$  y la permitividad del medio dieléctrico  $\epsilon$  en un condensador de placas paralelas.

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (4-2)$$

Luego podemos utilizar la ecuación 4-3 que nos da información sobre la relación que hay entre la densidad de carga superficial o desplazamiento eléctrico  $D$  y el campo eléctrico  $E$  aplicado a un dieléctrico en un condensador. Se puede reescribir esta definición utilizando la ecuación 4-2 para que la densidad de carga superficial quede en función de la constante dieléctrica del material y obtenemos la ecuación 4-4.

$$D = \epsilon E \quad (4-3)$$

$$D = \epsilon_r \epsilon_0 E \quad (4-4)$$

Ahora sabemos que en presencia de un dieléctrico el desplazamiento eléctrico puede representarse en función de la polarización  $P$  como se indica en la ecuación 4-5. Si utilizamos la ecuación 4-4 podemos hallar el valor de la constante dieléctrica del material en función del campo eléctrico aplicado y la polarización como se muestra en la ecuación 4-6.

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (4-5)$$

$$\epsilon_r = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} \quad (4-6)$$

Se tomaron los valores de la polarización de saturación y el campo eléctrico aplicado para los diferentes voltajes utilizados en cada muestra cerámica con el fin de hallar el valor de la constante dieléctrica en cada punto. La tabla 4-5 muestra el valor de la constante dieléctrica para la muestra fabricada con una concentración de 0 % de caolín para cada voltaje utilizado, luego se obtuvo el valor promedio de la constante dieléctrica para esta concentración.

**Tabla 4-5.** Valor de la constante dieléctrica para cada uno de los voltajes utilizados en función de la polarización de saturación y del campo eléctrico medido a la muestra con 0 % caolín.

Voltaje (V)	Campo Eléctrico (E) (V/m) $\times 10^5$	Polarización de saturación (Ps) ( $\frac{C}{m^2}$ ) $\times 10^{-2}$	Constante dieléctrica ( $\epsilon_r$ )
30	0.33	0.0007	28.09
35	0.38	0.0010	31.23
40	0.42	0.0012	31.79
45	0.46	0.0012	29.91
60	0.61	0.0016	30.40
70	0.72	0.0018	29.65
80	0.81	0.0022	30.83
90	0.90	0.0026	33.97
100	1.00	0.0026	30.10
<b>Valor Promedio</b>			30.66

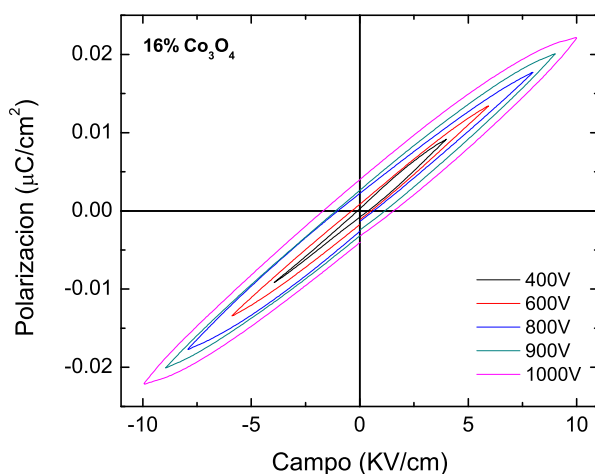
Los valores promedio hallados para algunas de las concentraciones de caolín en función del campo eléctrico y de la polarización de saturación del material se presentan en la tabla 4-6. El valor de la constante dieléctrica en todos los casos se encuentra en el rango admisible para materiales cerámicos no conductores.

**Tabla 4-6.** Valor promedio de la constante dieléctrica para las distintas concentraciones de caolín y alúmina.

Porcentaje de Caolinita	Constante Dieléctrica
0 %	30,66
50 %	27,82
80 %	34,67

## Compuestos cerámicos con $Co_3O_4$

Luego de realizar las mediciones para las muestras mezcladas con óxido de cobalto se obtuvieron las curvas de histéresis para cada concentración al aplicar una señal triangular bipolar en un rango de 200 hasta 1000 voltios. La figura 4-17 muestra la curva de histéresis obtenida para la muestra mezclada con 16 % de óxido de cobalto en donde se observa el comportamiento característico de un material dieléctrico.



**Figura 4-17.** Polarización eléctrica en función del campo eléctrico para la muestra mezclada con 16 % de óxido de cobalto.

La Tabla 4-7 presenta información sobre los valores promedio de las constantes dieléctricas de acuerdo a las distintas concentraciones de óxido de cobalto utilizado como mezcla en función del campo eléctrico y de la polarización de saturación.

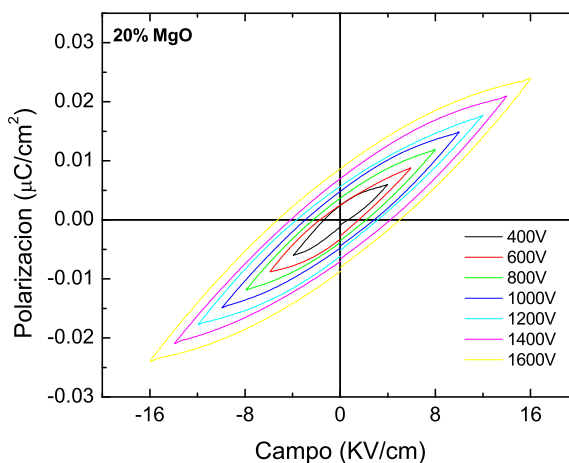
**Tabla 4-7.** Valor promedio de la constante dieléctrica para las muestras con 70 % de caolinita y 30 % alúmina dopadas con distintas concentraciones de cobalto.

Porcentaje de Cobalto	Constante Dieléctrica
8 %	25,53
12 %	26,50
16 %	26,37

## Compuestos cerámicos con $MgO$

Al realizar el análisis para las muestras mezcladas con óxido de magnesio se encontraron las curvas de histéresis para cada una de las mezclas aplicando una señal triangular bipolar en un

rango de 200 hasta 2000 voltios. Estas curvas de histéresis también indican el comportamiento característico de materiales dieléctricos como se muestra en la figura 4-18.



**Figura 4-18.** Polarización eléctrica en función del campo eléctrico para la muestra con 20 % de óxido de magnesio.

Los valores promedio de la constante dieléctrica para las muestras mezcladas con óxido de magnesio se muestran en la tabla 4-8. Estos valores fueron calculados en función del campo eléctrico y de la polarización de saturación obtenidos para cada una de las muestras.

**Tabla 4-8.** Valor promedio de la constante dieléctrica para las muestras con 70 % de caolinita y 30 % alúmina mezcladas con distintas concentraciones de magnesio.

Porcentaje de Magnesio	Constante Dieléctrica
8 %	26,24
16 %	24,05
20 %	17,74

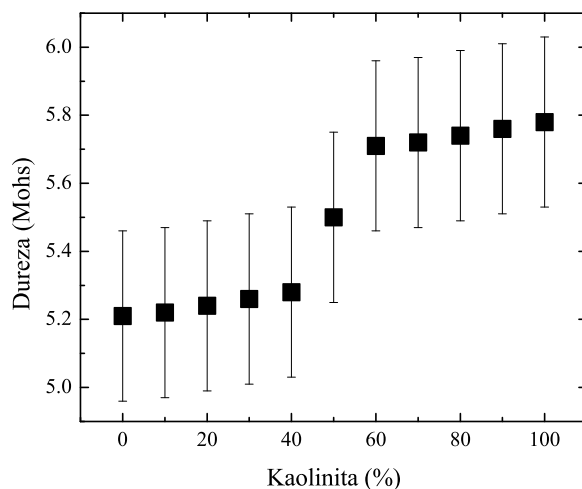
## 4.5. Caracterización mecánica: desgaste por fricción

Se realizó la medición de dureza a las muestras cerámicas sinterizadas a una temperatura de 1350 °C. Como primera aproximación se utilizó la escala de dureza Mohs. Esta escala permite conocer la dureza relativa de un material a partir de la comparación con 10 minerales ordenados por su dureza relativa, la tabla 4-9 muestra los materiales utilizados para realizar la medición y su dureza relativa. Esta técnica se basa en observar cual mineral de la escala puede rayar el material analizado y cual no. Existen algunos materiales adicionales que pueden ayudar a clasificar las muestras estudiadas dentro de esta escala, por ejemplo la

dureza de la uña es aproximadamente igual a 2,5; la del vidrio de una ventana es igual a 5,5 y la del acero de la lima de uñas es igual a 6,5. Una desventaja de esta técnica se debe a que no existe una misma magnitud entre las unidades de medida, por ejemplo el corindón es dos veces más duro que el topacio y cuatro veces más duro que el cuarzo [50]. La figura 4-19 indica de forma cuantitativa el valor de la dureza para todas las concentraciones de caolín. La muestra con 0% de caolín posee una dureza aproximada de 5 correspondiente a la apatita. La muestra con 50% de caolín posee una dureza aproximada de 5,5 debido a que pudo rayar el vidrio de una ventana y las muestras con menor concentración de caolín no. La dureza del material aumenta al incrementar el porcentaje de caolín hasta llegar a un valor aproximado de 6 correspondiente a la ortoclasa con la muestra de 100% de caolín. Se puede observar el incremento en la dureza del material al aumentar la concentración de caolín durante el proceso de rayado debido a que la raya que aparece en el material es cada vez menos visible al utilizar el mineral con dureza superior, por lo cual se determino una incertidumbre en la medida de 0,25 debido a que es un análisis cualitativo.

**Tabla 4-9.**Escala de dureza Mohs.

Dureza	Mineral
1	Talco
2	Yeso
3	Calcita
4	Fluorita
5	Apatita
6	Ortoclasa
7	Cuarzo
8	Topacio
9	Corindón
10	Diamante

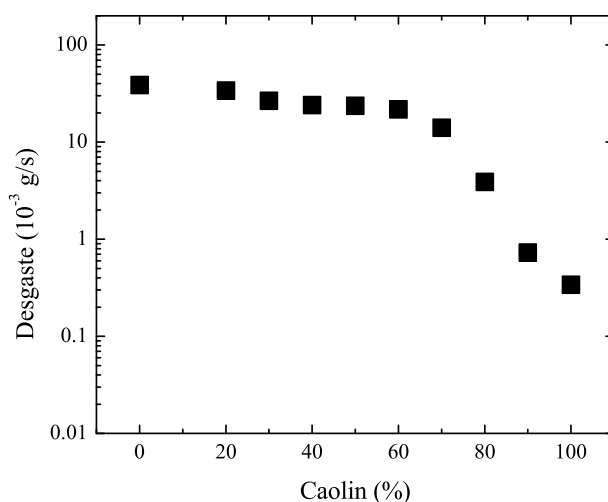


**Figura 4-19.**Dureza en escala Mohs en función de la concentración de caolín en incrementos del 10%. Las muestras fueron sinterizadas a una temperatura de 1350°C.



## Compuestos cerámicos de alúmina y caolín

Para realizar una medida cuantitativa del desgaste a la fricción se utilizó el montaje experimental descrito en el capítulo tres. Se obtuvo un resultado de dureza en donde se garantizaba la misma magnitud entre los intervalos de la escala. En la figura 4-20 se muestra la medición en escala semilogarítmica del desgaste de las muestras en función del porcentaje de caolín utilizado, la incertidumbre es pequeña por lo que las barra de error están ocultas detrás de los puntos. Las muestras cerámicas utilizadas fueron las sinterizadas a una temperatura de 1350°C. Se observa como aumenta la resistencia al desgaste del material debido al incremento de la concentración de caolín, lo cual es producto de la presencia de mullita luego del proceso de nucleación como se mostró a partir del análisis del porcentaje en peso.



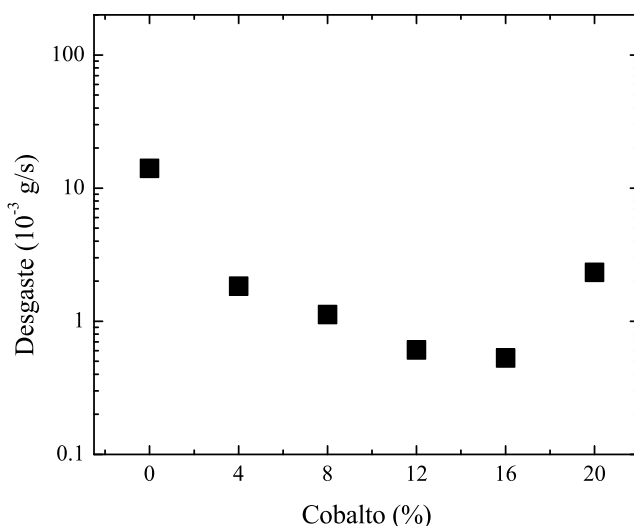
**Figura 4-20.** Desgaste por fricción en función de la concentración de caolín utilizado para la fabricación de las muestras. La temperatura de sinterización del material fue de 1350°C.

A partir de una concentración de 70% de caolín hay un aumento en el incremento de la dureza del material, esto se puede explicar debido a la disminución del porcentaje en peso del corindón que permite la formación de una matriz uniforme de mullita como se mostró en los resultados obtenidos mediante el análisis de DRX. Esta fue una de las razones por lo cual se escogió la muestra con 70% de caolín para mezclarla con  $Co_3O_4$  y  $MgO$ .

## Compuestos cerámicos con $Co_3O_4$

Se realizó una prueba de desgaste por fricción para cada una de las muestras mezcladas con cobalto y se comparó con el valor obtenido para la muestra base compuesta por 70% de

caolín. En la figura 4-21 se muestra la medición en escala semilogarítmica del desgaste de las muestras cerámicas en función del porcentaje de óxido de cobalto utilizado. Se observa un aumento de la dureza del material al incluir el óxido de cobalto en comparación a la muestra con 70 % de caolín (0 %  $Co_3O_4$ ). Se puede decir a partir del análisis semicuantitativo que el aumento de la resistencia al desgaste del material se debe a la disminución del porcentaje en peso de la alúmina producto de la formación de la espinela de cobalto y la formación de mullita secundaria en el proceso de sinterización. Para la muestra mezclada con 20 % de cobalto se presenta una disminución de la resistencia al desgaste del material, esto se puede explicar debido a lo encontrado en el análisis semicuantitativo en donde se observa el aumento del porcentaje en peso del corindón luego de aplicarla el tratamiento térmico a la muestra.



**Figura 4-21.** Desgaste por fricción en función de la concentración de cobalto. Para las muestras fabricadas a una temperatura de sinterización de  $1350^{\circ}C$ .

### Compuestos cerámicos con $MgO$

A partir de la muestra compuesta por 70 % de caolín se realizó la comparación del desgaste por fricción para los diferentes porcentajes de óxido de magnesio mezclados. Se observa la disminución del desgaste debido a la fricción de las muestras al incorporar las distintas concentraciones de óxido de magnesio.

En las mezclas de 4 y 8 % de  $MgO$  se presentan los valores más bajos de desgaste debido a que el porcentaje en peso del corindón y de la cristobalita disminuyen debido a la formación

de corderita. Para la mezcla de 12% de  $MgO$  se puede inferir a partir de los resultados de DRX que la disminución en la resistencia del material se debe a que se está produciendo la transición entre la desaparición de la matriz de mullita y la aparición de la matriz de corderita, además se presentan dos nuevas fases en el material que son el silicato y el espinel de magnesio. En las mezclas con 16 y 20% de  $MgO$  según el análisis semicuantitativo la matriz de corderita se encuentra formada y presenta un incremento de su porcentaje en peso al aumentar la concentración de la mezcla, esto permite de nuevo el incremento de la resistencia al desgaste del material. Para estas concentraciones además desaparece la fase de mullita y el porcentaje en peso del corindón disminuye. El comportamiento del desgaste del material en función del porcentaje de la mezcla utilizada se presenta en la figura 4-22.

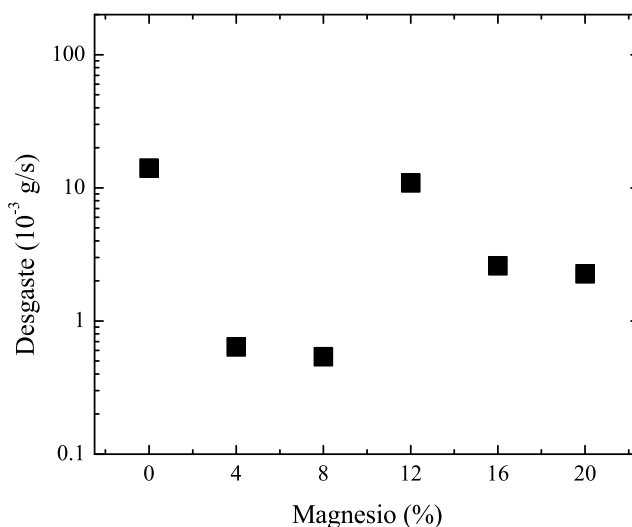
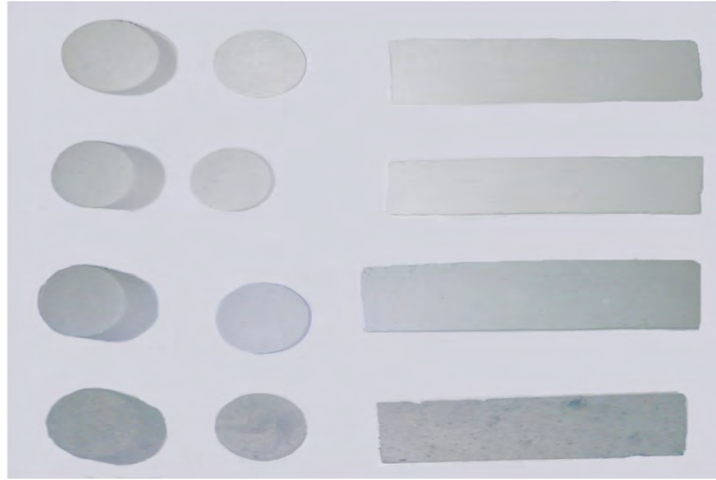


Figura 4-22. Desgaste por fricción en función de la concentración de magnesio. Para las muestras sinterizadas a una temperatura de 1350°C.

## 4.6. Caracterización mecánica: medida de compresión y flexión

Para realizar las medidas de compresión se compactaron las piezas cerámicas utilizando una matriz cilíndrica fabricada con un tubo de pvc de una pulgada de diámetro y 2 cm de altura. Para la medida de flexión se utilizó como molde una matriz de forma rectangular con un tamaño de 2 cm de largo, 8 cm de ancho y 3 milímetros de altura. De este proceso se obtuvieron 3 muestras para realizar el proceso de sinterización por cada porcentaje. Para

la sinterización las mezclas se utilizó un tratamiento térmico a 1350°C en un intervalo de tiempo de 4 horas. Las muestras fabricadas se observan en la figura 4-23.

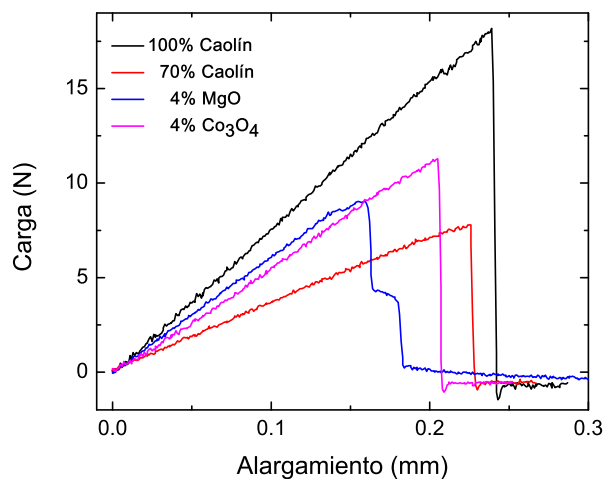


**Figura 4-23.** Muestras fabricadas para las pruebas de compresión, reactividad química y esfuerzo. En orden descendente 100 % Caolín, 70 % Caolín, 4 % Óxido de Magnesio y 4 % de Óxido de Cobalto.

La medida de flexión se realizó para las muestras sinterizadas con 100 % de caolín, 70 % de caolín, 70 % de caolín mezclada con 4 % de  $Co_3O_4$  y mezclada con 4 % de  $MgO$ . La carga aplicada en función de la flexión de las piezas cerámicas utilizadas se muestra en la figura 4-24. Se observa la carga máxima soportada por cada pieza y el punto de fractura en cada material. Para el caso de la muestra sinterizada con 100 % caolín la carga máxima soportada es de 18,18 N, para la muestra con 70 % de caolín la carga máxima soportada es de 7,78 N, para la muestra mezclada con 4 % de óxido de cobalto la carga máxima soportada es de 11,28 N y para la muestra mezclada con 4 % de óxido de magnesio la carga máxima soportada es de 9,06 N.

El desplazamiento máximo para la muestra con 70 % de caolinita es inferior a las otras, al utilizar la mezcla de  $MgO$  y de  $Co_3O_4$  en las muestras se aumenta este valor pero es inferior a la muestra con 100 % de caolín. Se tiene un aumento en la resistencia a la flexión con la mezcla de  $Co_3O_4$  respecto a la muestra con 70 % de caolín. Este comportamiento puede justificarse debido a la disminución del porcentaje en peso del corindón en las muestras mezcladas. La tabla 4-10 muestra la carga máxima aplicada, el desplazamiento máximo y el valor del módulo de elasticidad en cada caso. Se encuentra que el módulo de elasticidad de las muestras mezcladas es superior a la muestra con 70 % de caolín lo que corrobora los resultados encontrados mediante la prueba de desgaste por fricción.

Para la medida de compresión se realizó el análisis de las muestras con las mismas concentraciones utilizadas para el ensayo de flexión. La carga aplicada en función de la compresión

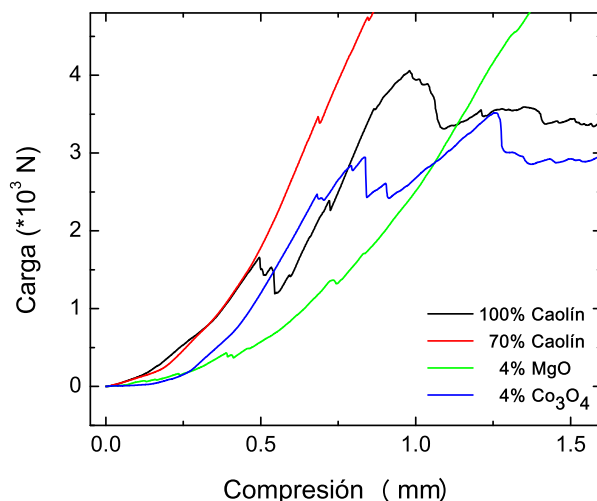


**Figura 4-24.** Representación de la prueba de flexión realizadas a las muestras fabricadas con 70 % de caolín, 100 % de caolín, 4 % de óxido de magnesio y 4 % de óxido de cobalto.

**Tabla 4-10.** Valores de la fuerza máxima aplicada, el desplazamiento máximo y el módulo de elasticidad para las muestras caracterizadas.

Nombre	Fuerza Maxima	Desplazamiento Máximo	Resistencia a la Flexion	% Deflexion	Modulo de Elasticidad
<b>Unidades</b>	N	mm	$\frac{N}{mm^2}$	%	$\frac{N}{mm^2}$
100 % caolín	18.18	0.239	15.27	0.192	7870.11
70 % caolín	7.78	0.225	6.45	0.177	3774.05
4 % cobalto	11.28	0.205	9.32	0.169	5496.53
4 % magnesio	9.06	0.159	6.38	0.131	5250.96

de las muestras cerámicas utilizadas se ilustra en la figura 4-25.



**Figura 4-25.** Representación de la prueba de compresión hecha a las muestras con distintos porcentajes de caolín, alúmina, óxido de cobalto y óxido de magnesio.

Se observa para cada caso el valor de la carga máxima soportada, los puntos de fractura y el lugar en el cual se presenta el aplastamiento del material. Todas las muestras presentan fisuras aunque siguen soportando la carga aplicada por lo cual se tomó el valor final para realizar la medida de resistencia a la compresión. La muestra con 70% de caolín soporta una carga máxima de 4933,91 N y la muestra mezclada con 4% de  $MgO$  soporta una carga máxima de 4933,44 N, aunque en esta región se llegó al límite de medida del instrumento y no se pudo determinar el punto de aplastamiento de las muestras. La muestra mezclada con 4% de  $Co_3O_4$  soporta una carga máxima de 3516,25 N y la muestra sinterizada con 100% caolín soporta una carga máxima de 4058,75 N, luego se produce el aplastamiento de las muestras.

Se puede observar que las muestras con mayor resistencia a la compresión son las fabricadas con 70% de caolín y la mezclada con 4% de  $MgO$ , las muestras mezcladas con 4% de  $Co_3O_4$  y la muestra con 100% de caolín presentan una disminución en su resistencia a la compresión respecto a la muestra fabricada con 70% de caolín. La tabla 4-11 presenta los valores obtenidos de la fuerza máxima aplicada, el desplazamiento máximo y la resistencia máxima a la compresión para cada una de las muestras analizadas.

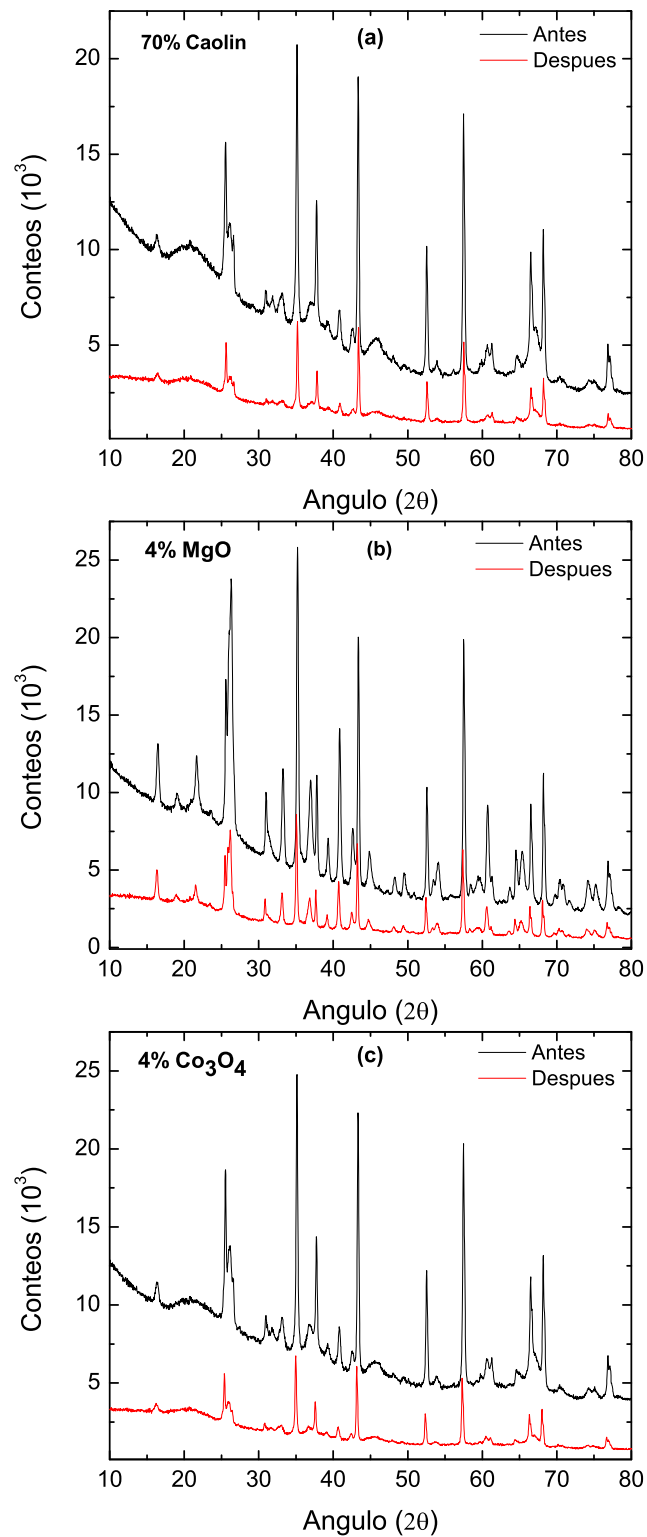
**Tabla 4-11.** Valores de la fuerza máxima aplicada, el desplazamiento máximo y la resistencia máxima a la compresión para las muestras caracterizadas.

Nombre	Fuerza Maxima	Desplazamiento Máximo	Resistencia a la compresión
Unidades	N	mm	$\frac{N}{mm^2}$
100 % caolín	4058.75	0.98	16.219
70 % caolín	4933.91	0.88	18.555
4 % magnesio	4933.44	1.391	17.772
4 % cobalto	3516.25	1.25	12.802

## 4.7. Análisis de reactividad química

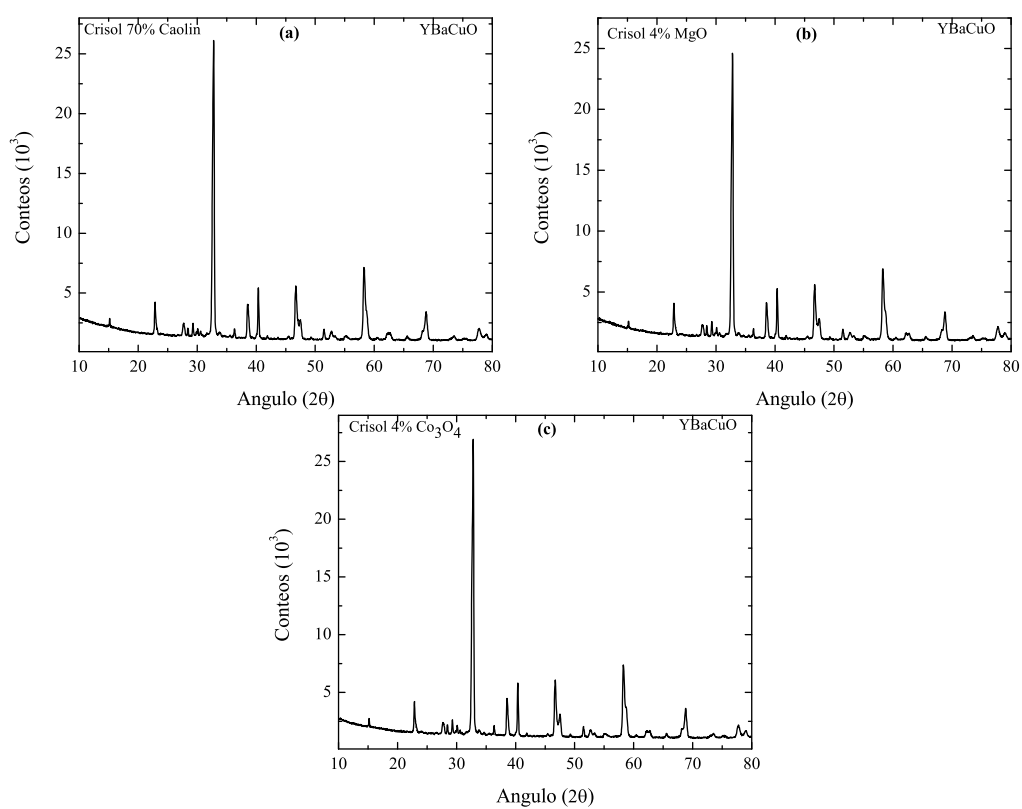
En esta sección se busca conocer la reactividad química de las muestras estudiadas con el fin de utilizarlas para la fabricación de crisoles que sirvan en el proceso de síntesis de perovskitas. Se crearon tres muestras cerámicas de forma cilíndrica con un diámetro de 2,54 cm y una altura de 3 mm. Una muestra cerámica se fabricó con 70 % de caolín y 30 % alumina, las otras piezas fueron fabricadas con una mezcla de 4 % cobalto y 4 % magnesio, todas las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico de 1150 °C. Estas muestras fueron caracterizadas mediante DRX con el fin de conocer las fases presentes, luego se utilizaron como crisoles para la sinterización de tres pastillas de  $YBa_2Cu_3O_7$  mediante el método de reacción de estado sólido a una temperatura de 850 °C. Los patrones de difracción obtenidos para las muestras cerámicas antes y después de la sinterización de las perovskitas se muestran en la figura 4-26.

Luego de realizar la comparación a partir del análisis semicuantitativo utilizando el software X'Pert Highcore Plus se puede concluir que las muestras cerámicas no sufrieron ninguna variación en las reflexiones características luego de someterlas a al proceso térmico junto con las perovskitas, esto se puede observar en la figura 4-26(a) para la muestra con 70 % caolín, en la figura 4-26(b) para la muestra mezclada con  $MgO$  y en la figura 4-26(c) para la muestra mezclada con 4 % de  $Co_3O_4$ . Además los porcentajes en peso para cada una de las fases presentes en las tres muestras permanecen invariantes antes y después de utilizarlos como crisoles. Se realizó el análisis de los patrones de difracción para las pastillas de  $YBa_2Cu_3O_7$  después de aplicarles el tratamiento térmico como se muestra en la figura 4-27. Se encontraron cuatro fases presentes en todas las perovskitas las cuales son "dibarium yttrium copper oxide" cuya fórmula química es  $Ba_2Y_1Cu_3O_{6,8}$ , "dibarium dioxocuprate" cuya fórmula química es  $Ba_{90}Cu_{90}O_{180}$ , "diyttrium barium copper oxide" cuya fórmula química es  $Ba_4Y_8Cu_4O_{20}$  y "yttrium dibarium tricopper hexaoxide" cuya fórmula química es  $Y_1Ba_2Cu_3O_6$ . Las reflexiones características de esta perovskita no presentan impurezas producto de la interacción con los crisoles. Esto demuestra que no se presentó ninguna reactividad química entre las muestras y las perovskitas, lo que permite inferir que los materiales cerámicos fabricados son apropiados para la fabricación de crisoles.



**Figura 4-26.** Comparación entre los patrones de difracción obtenidos de las muestras cerámicas antes (en negro) y después (en rojo) de realizar el tratamiento térmico a las pastillas de  $YBa_2Cu_3O_7$ . a) muestra con 70% de caolín, b) muestra mezclada con 4% de óxido de magnesio, c) muestra mezclada con 4% de óxido de cobalto.





**Figura 4-27.** Patrones de difracción obtenidos para las pastillas de  $YBa_2Cu_3O_7$  después de aplicarles el tratamiento térmico a  $850^\circ C$ . a) sustrato con 70% de caolín, b) sustrato mezcla con 4% de  $MgO$ , c) sustrato mezcla con 4% de  $Co_3O_4$ .

### 4.7.1. Fabricación de crisoles

Por último se procedió a realizar la fabricación de dos crisoles con 70 % y 100 % de caolín y dos crisoles mezclados con 4 % de cobalto y 4 % de magnesio mediante el método de reacción de estado sólido como se muestra en la figura 4-28. Para ello se fabricó una matriz artesanal compuesta por un macho de forma cónica con medidas internas de 3 cm de diámetro inferior, 4 cm de diámetro superior y 3,5 cm de altura, la hembra también posee una forma cónica con medidas externas de 2,6 cm de diámetro inferior; 3,6 cm de diámetro superior y 3,6 cm de altura. Se realizó la compactación de la mezcla utilizando agua como aglutinante para permitir que en el proceso de conformado no se presenten fisuras, el conformado de las muestras se realizó de forma manual utilizando la matriz artesanal y luego de un día de secado se procedió a sinterizar el material a 1150 °C. A partir del análisis realizado en las secciones anteriores se puede decir que estos crisoles pueden resistir altas temperaturas sin fundirse o presentar deformación, son capaces de permanecer inertes y resistentes ante ataques corrosivos al estar en contacto con otros materiales, por lo cual son buenos candidatos para utilizarse en la fabricación de perovskitas.



**Figura 4-28.** Crisoles fabricados a una temperatura de sinterización de 1150°C. De izquierda a derecha crisol con una mezcla de: 100 % caolín, 70 % caolín y 30 % alúmina, 70 % caolín y 30 % alúmina mezclado con 4 % de óxido de magnesio, 70 % caolín y 30 % alúmina mezclado con 4 % de óxido de cobalto.

## 5. Conclusiones

Se realizó la síntesis, caracterización estructural, morfológica, mecánica y eléctrica de cerámicos compuestos de mullita obtenida a partir de polvos de alúmina y caolín como precursores. Analizando el porcentaje en peso de las fases presentes se identificó la formación de mullita secundaria como resultado de la interacción de la alúmina con la cristobalita producto de la nucleación de la mullita. El refinamiento rietveld permitió encontrar los parámetros cristalográficos de las muestras cerámicas y demostró que el análisis semicuantitativo realizado es una buena aproximación para conocer el porcentaje en peso de las fases presentes en cada muestra fabricada. El tamaño de cristal en las muestras cerámicas aumenta en función de la temperatura de sinterización del material. El ensayo de dureza y de desgaste por fricción mostraron que la temperatura de sinterización y el aumento en la concentración de caolín mejoran las propiedades mecánicas de las muestras cerámicas. La polarización de saturación obtenida a partir de las curvas de histéresis eléctricas permitieron hallar el valor de la constante dieléctrica para cada una de las muestras cerámicas.

Después de realizar la adición de distintos porcentajes de óxido de cobalto a la muestra compuesta con 70 % de caolín y de aplicarles un tratamiento térmico a 1350 °C se analizaron las propiedades estructurales, mecánicas y eléctricas de las muestras cerámicas obtenidas. Mediante la técnica de difracción de rayos X se determinó la formación del espinel de  $Co_3O_4$  con un sistema cristalino cubico en las mezclas superiores a 4 % de  $Co_3O_4$ . El porcentaje en peso de la fase de mullita se mantuvo relativamente constante cuando el porcentaje de  $Co_3O_4$  varía de 4 % a 20 %. Las propiedades mecánicas del material, como la dureza y módulo de elasticidad se mejoran cuando el óxido de cobalto se incorpora en la cerámica. Las curvas de histéresis eléctrica obtenidas a partir de la polarización de saturación y del campo eléctrico aplicado muestran el comportamiento típico para un dieléctrico.

Las mezclas realizadas con óxido de magnesio a la muestra fabricada con 70 % de caolín se sinterizaron a una temperatura de 1350 °C. Utilizando DRX se observó como a medida que se aumenta la la concentración de  $MgO$  se presenta la formación de corderita, para mezclas superiores a 12 % desaparece la matriz de mullita, aparece el espinel y el silicato de magnesio. Al igual que para las muestras mezcladas con  $Co_3O_4$  las propiedades mecánicas del material

se mejoran al incorporar el  $MgO$  aunque no en la misma proporción. Se obtuvo el valor de la constante dieléctrica para cada una de las muestras y a partir de las curvas de histéresis se pudo observar un comportamiento típico para un dieléctrico.

Los materiales cerámicos analizados pueden resistir altas temperaturas sin presentar deformación, permanecen inertes y resistentes cuando están en contacto con otros materiales, presentan buenas propiedades mecánicas como la resistencia al desgaste por fricción, se fabrican a partir de materiales precursores de bajo costo, por lo cual son buenos candidatos como crisoles para utilizarse en la fabricación cerámicos tipo perovskitas.

En futuras investigaciones es conveniente analizar la aplicación que tienen los materiales compuestos de alúmina y caolín en la fabricación de crisoles dependiendo de la geometría de conformado. Además se puede analizar con mayor profundidad la formación de las espinelas mediante el método de reacción de estado sólido al utilizar las mezclas con óxido de magnesio y cobalto debido a las propiedades físicas y mecánicas características de estos materiales. También se puede analizar las aplicaciones que tienen estos materiales cerámicos en la fabricación de recubrimiento de hornos, morteros, concretos y materiales refractarios entre otros.

# Bibliografía

- [1] E. VASQUEZ. *Materiales ceramicos. Propiedades, aplicaciones y elaboracion*. UNAM, México, primera edition, 2005.
- [2] R. HEIMANN. *Classic and advanced ceramics*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, primera edition, 2010.
- [3] S. SCHNEIDER, H. KOMARNENI. *Mullite*. Wiley, Weinheim, primera edition, 2006.
- [4] O. BURGOS. *Síntesis y procesamiento coloidal de nanocompuestos de alúmina-mullita*. Tesis de doctorado, Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), España, 2008.
- [5] J. SCHNEIDER, H. SCHREUER. Structure and properties of mullite. *Journal of the European Ceramic Society*, 28:329–344, 2008.
- [6] R. TORRES, J. MEJÍA. Influencia de la composición mineralógica de los caolines sobre el desempeño de morteros adicionados con mk. *Revista Universidad Nacional*, 2007.
- [7] S. ROSSÍNI, A. ARAZI. Mullitización de mezclas de arcilla caolinítica e hidróxido de aluminio. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica*, 5:579–592, 1970.
- [8] D. RIBERO. Obtención de un material cerámico altamente refractario (mullita) a partir de hidroxihidrogeles. *Facultad de Minas-Universidad Nacional de Colombia: Medellín*, pages 112–117, 2008.
- [9] W. SMITH. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales*. McGraw-Hill, Weinheim, tercera edition, 1998.
- [10] W. CALLISTER. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Reverté, Barcelona, tercera edition, 2000.

- 
- [11] U. CARTY, W. SENAPATI. Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81:320, 1998.
- [12] W. D. CALLISTER. *Materials science and engineering: an introduction*. Wiley, University of Michigan, septima edition, 1991.
- [13] S KALPAKJIAN, S. SCHMID. *Manufactura, ingeniería y tecnología*. Pearson., México, primera edition, 2002.
- [14] A. SEPULVEDA. *Electromagnetismo*. Universidad de Antioquia, Medellín, primera edition, 2009.
- [15] R. TORRES, J. MEJÍA. Análisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la producción de metacaolín. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 31:35–43, 2011.
- [16] A. BARBEZAT, G. NICOL. Abrasion, erosion and scuffing resistance of carbide and oxide ceramic thermal sprayed coatings for different applications. *Wear of Materials*, 162-164:529–537, 1993.
- [17] M. SHAND. *The chemistry and technology of magnesia*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, primera edition, 2006.
- [18] A. EARNSHAW. *Chemistry of the elements*. Pergamon Press., Oxford, segunda edition, 1997.
- [19] D. SKOOG. *Principios de análisis instrumental*. McGraw-Hill, Madrid, quinta edition, 2001.
- [20] C. ALARCÓN. *Síntesis y caracterización estructural, eléctrica y magnética de la perovskita compleja  $Sr_2TiMoO_6$  utilizando el método de reacción de estado sólido*. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia), Colombia, 2011.
- [21] B. D. CULLITY. *Elements of x-ray diffraction*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, tercera edition, 2001.
- [22] D. GRAŽULIS, S. CHATEIGNER. Crystallography open database - an open-access collection of crystal structures. *J. Appl. Cryst.*, 42:726–729, 2009.

- [23] V. K. PECHARSKY. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer-Verlag Gmbh, New York, segunda edición, 2008.
- [24] M. L. GARCIA. *Introducción al método rietveld*. Universidad Nacional Autónoma de México, México, cie edición, 2007.
- [25] S. DINER. *The wave-particle dualism: a tribute to Louis De Broglie on his 90th birthday*. Springer, Holanda, primera edición, 1984.
- [26] P. W. HAWKES. *Science of microscopy*. Springer, New York, primera edición, 2007.
- [27] E. HERNADEZ, H. ESPEJO. *Mecánica de fractura y análisis de falla*. Universidad Nacional, Bogotá, primera edición, 2002.
- [28] RADIANT TECHNOLOGIES. *Vision program for precision testers - help guide*. <http://www.ferrodevices.com/1/297/documents.asp>, New York, primera edición, octubre 2013.
- [29] M. GÓMEZ. *Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros*. Tesis de doctorado, Universidad de Barcelona, España, 2005.
- [30] F. MARTÍNEZ. *La tribología : ciencia y técnica para el mantenimiento*. Limusa, México, segunda edición, 2002.
- [31] D ASKELAND. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Thomson, Mexico, cuarta edición, 2004.
- [32] J. DOMIENGUEZ, R. FERRER. *Técnicas de mecanizado para el mantenimiento de vehículos*. Editex, Madrid, tercera edición, 2008.
- [33] J. MENG, B. PENG. Effects of in situ synthesized mullite whiskers on flexural strength and fracture toughness of corundum-mullite refractory materials. *Ceramics International*, 39:1525–1531, 2013.
- [34] G. CHEN, C. LAN. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, 20:2519–2525, 2000.
- [35] S. ROSSÍNI, A. ARAZI. Mullitización de mezclas de arcilla caolinítica e hidróxido de aluminio. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica*, 5:579–592, 1970.

- [36] R. TORRES, J. CASTELLÓ. Análisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la producción de metacaolín. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 31:35–43, 2011.
- [37] E. NJIOMOU, C. KAMSEUB. Sintering behaviour of porous ceramic kaolin–corundum composites: Phase evolution and densification. *Materials Science and Engineering: A*, 528:8311–8318, 2011.
- [38] J. ZHANG, L. FERREIRA. Modeling the mechanical properties of optimally processed cordierite–mullite–alumina ceramic foams by x-ray computed tomography and finite element analysis. *Acta Materialia*, 60:4235–4246, 2012.
- [39] S. BOUYOUCEF, A. HAMAMDA. Cristobalite transformation in two refractory materials with 45 and 42% alumina. *Revue de Métallurgie*, 99:777–784, 2012.
- [40] H. KOEPKE, J. SCHULZ. Single crystal structure investigations under high-pressure of the mineral cordierite with an improved high-pressure cell sample:  $P = 2.3$  gpa. *Physics and Chemistry of Minerals*, 13:165–173, 1985.
- [41] P. HAIBER, M. BALLONE. Structure and dynamics of protonated  $mg_2sio_4$ : an ab-initio molecular dynamics study. *Am. Mineral*, 82:913–922, 1997.
- [42] T. NESTOLA, F. BOFFA BALLARAN. Comparative compressibility and structural behavior of spinel  $mgal_2o_4$  at high pressures: the independency on the degree of cation order. *American Mineralogist*, 92:1838–1843, 2007.
- [43] B. CULLITY. *Elements of X Ray diffraction*. Prentice Hall, Massachusetts, tercera edición, 2001.
- [44] V. ESTEVE. *El método de Rietveld*. Universitat Jaume I, España, primera edición, 2006.
- [45] X. PAN, F. LU. Triton x-100 directed synthesis of mesoporous  $\gamma$ - $al_2o_3$  from coal-series kaolin. *Applied Clay Science*, 85:31–38, 2013.
- [46] G. LIU, K. THOMAS. Time-temperature-transformation curves for kaolinite- $\alpha$ -alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 77:1545–1552, 1994.



- 
- [47] F. SAINZ, M. SERRANO. Xrd microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite–alumina mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, 20:403–412, 2000.
- [48] D. LIU, Y. HIGGINS. Cubic spinel cobalt oxide/multi-walled carbon nanotube composites as an efficient bifunctionalelectrocatalyst for oxygen reaction. *Electrochemistry Communications*, 34:125–129, 2013.
- [49] E. AL-HARBI, O. HAMZAWY. Nanosized cordierite–sapphirine–spinel glass-ceramics from natural raw materials. *Ceramics International*, -:-, 2013.
- [50] C. HURLBUT. *Manual de mineralogía v.1*. Reverte, México, cuarta edition, 2006.

# **A. Anexo: Morphological and structural analysis of ceramic materials composite by Kaolinite and Alumina**

Presentado en el 21th Latin American Symposium on Solid States Physics (SLAFES XXI), Villa de Leyva, Colombia. Aceptado para publicación en la revista de la academia colombiana de ciencias exactas, físicas y naturales ACCEFYN

## Morphological and structural analysis of ceramic materials composite by Kaolinite and Alumina

Por

A.F. Guzmán\*, D.A. Landínez Téllez\*\*, J. Roa-Rojas\*\*<sup>1</sup>, F. Fajardo\*.

### Abstract

**Guzmán A.F., Landínez Téllez D.A., Roa-Rojas J., Fajardo F.:** Morphological and structural analysis of ceramic materials composite by Kaolin and Alumina. Rev. Acad. Colomb. Cienc. XX (YYY): aaa-bbb, 2014. ISSN 0370-3908

In this work, we report the preparation, structural and electrical characterization, morphological analysis and hardness measurements of ceramic materials composed of kaolinite  $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$  and alumina  $Al_2O_3$ . Samples were prepared from mixtures of precursor oxides starting with 100% alumina and increased the kaolinite concentration on steps of 10% up to complete 100% of kaolinite. The samples were sintered by the method of solid state reaction at temperatures of 1150, 1250 and 1350 °C. We found that the alumina samples are stable at the different temperatures of synthesis. The samples of kaolinite at 100% suffer a change phase depending on the sinterization temperature, noting that at 1350 °C yields 87% mullite and 13% cristobalite. The presence of quartz was only detected in samples with 100% kaolinite for sinterization temperatures of 1150 and 1250 °C. All samples with a mixture of alumina and kaolinite showed the presence of mullite, which is increased when the content of kaolinite is high or when the sinterization temperature is increased. This allows us to infer that the introduction of alumina optimizes the process of mullite formation by their reaction with the  $SiO_2$  that remainder from the kaolinite. The sample with 100% alumina has a Mohs hardness of about 5, and this is increased with the content of kaolinite, until a Mohs hardness of about 6 to the sample with 100% kaolinite. The dielectric constant of these materials is around 27.82.

**Keywords:** Ceramics, kaolinite, mullite, alumina.

### Resumen

En este trabajo reportamos la preparación, la caracterización eléctrica y estructural, el análisis morfológico y las medidas de dureza de materiales compuestos de caolinita  $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$  y alúmina  $Al_2O_3$ . Las muestras fueron preparadas a partir de mezclas de óxidos precursores iniciando con 100% de alúmina, la concentración de caolinita se fue incrementando en pasos de 10% hasta completar el 100%. Las muestras fueron sinterizadas por el método de reacción de estado sólido a las temperaturas de 1150, 1250 y 1350 °C. Se encontró que las muestras de alúmina son estables a las diferentes temperaturas de síntesis. Las muestras de caolinita al 100% sufren un cambio de fase dependiendo de la temperatura de sinterizado, encontrando que a 1350 °C se produce 87% de mullita y 13% de cristobalita. La presencia de cuarzo fue solamente detectada en muestras con 100% de caolinita para temperaturas de sinterizado de 1150 y 1250 °C. Todas las muestras con una mezcla de alúmina y caolinita muestran la presencia de mullita, la cual se incrementa cuando el contenido de caolinita es alto o cuando se incrementa la temperatura de sinterizado. Esto nos permite inferir que la introducción de alúmina optimiza el proceso de formación de mullita debido a la reacción del  $SiO_2$  que sobra de la caolinita. La muestra con 100% de alúmina tiene una dureza Mohs de aproximadamente 5, y está se incrementa con el contenido de caolinita, hasta alcanzar una dureza de cerca de 6 para la muestra con 100% de caolinita. La constante dieléctrica de estos materiales es de aproximadamente 27.82.

**Palabras clave:** Cerámicos, caolinita, mullita, alúmina.

### 1. Introduction

In recent years, the study of ceramic materials has been particularly important because the stability of their mechanical and physical properties at high temperatures which is especially useful for technological

\* Grupo de Estudio de Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, AA 5957 Bogotá, Colombia.

\*\* Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, AA 5997 Bogotá, Colombia.

<sup>1</sup> A quien la correspondencia debe ser enviada, correo electrónico: jroar@unal.edu.co

applications (Aksay & Dabbs, 1991). The development of research on ceramic materials is significant because, among other factors, the metallurgical production worldwide has a projection to decrease, which enables the ceramic to be an adequate substitute for applications based on metals. In some cases the production of ceramics have disadvantages such as large sintered-drying time and high manufacturing costs that prevent processing at industrial level (Heimann, 2010). One of the main difficulties on the synthesis of ceramic materials is the use of crucibles which remain chemically stable relative to the material that is produced (Weber & Thompson, 1957). For this reason, it is necessary to investigate methods to obtain ceramic materials in a controlled and efficient form, in order to reduce processing time and costs.

In recent decades, research on alumina-silicate ceramic materials has increased especially on mullite. Studies on raw materials, processing, heat treatment and mechanical behavior, among others, have been reported (Carty, 1998). Some of these studies have focused on the production of metakaolin in order to evaluate its performance as a function of the mineralogical composition (48-97%) of kaolinite (Burgos, 2008). Furthermore, various concentrations of kaolinite have been tried at calcinations temperatures ranging from 700 to 1.600 °C for various heating times to examine the nucleation phenomenon of mullite; and mixtures of kaolinite have been treated with additives like silicic acid and aluminum hydroxide in order to achieve complete conversion to mullite (Schneider *et al.*, 2008). Fabrication of mullite refractory parts has been studied using some binders with aluminum phosphate and chromium, in order to compare the results with those obtained from commercial refractory mullite, clay and alumina (Torres & Mejía, 2007). Moreover, investigations have been developed that seek to create ceramic molds for use in some tests such as directional solidification of aluminum alloys; for which different concentrations of silica, bentonite, kaolinite, feldspar and several process for drying and thermal sintering were used (Rossini & Arazi, 1970).

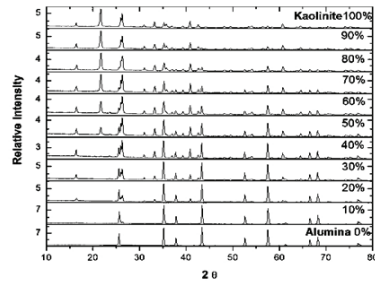
In this work we report the synthesis and characterization of structural, morphologic and hardness properties of ceramic materials composed by kaolinite  $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$  and alumina ( $Al_2O_3$ ) using the solid state reaction procedure and X-ray diffraction analysis (XRD), hardness measurements and electrical response.

## 2. Experimental

Samples were prepared from precursor powder oxides of alumina with substitutions of kaolinite from 0 to 100% (with increments of 10%), which were pressed to form pallets of 2.5 cm diameter. Samples were dried in air and sintered at 1150, 1250, 1300 and 1350 °C for 15 hs. Structural characterization was carried out by using a Panalytical X-Pert PRO MPD diffractometer with  $CuK\alpha$  (1,540598 Å). Refinements of the experimental data were performed through the GSAS and PowderCell 2.4 codes. From the X'Pert Highscore semiquantitative concentrations of samples were determined. Polarization curves were measured through a Radiant Technologies Polarimeter.

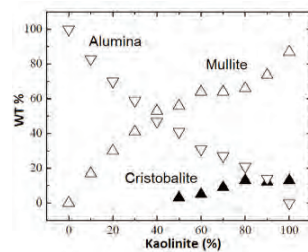
## 3. Results and Discussion

Figure 1 exemplifies the characteristic XRD results obtained for several concentrations of kaolinite in the samples sintered at 1350 °C. It can be seen that the intensity of the characteristic peaks of alumina ( $2\theta = 25.69, 35.16$  and  $43.43$ ) decreases depending on the amount of kaolinite present in the samples. From the concentration of 20% kaolinite the diffraction pattern reveal the appearance of the characteristic peaks of mullite ( $2\theta = 16.47, 26.91, 30.99$  and  $33.23$ ) (Meng & Peng, 2013). For kaolinite concentrations above 90% traces of cristobalite and quartz are identified in the same angular positions reported for sintering temperatures of 1100 °C (Chen & Lan, 2000).



**Figure 1:** XRD pattern for alumina-kaolinite samples sintered at 1350 °C for several concentrations of kaolinite.

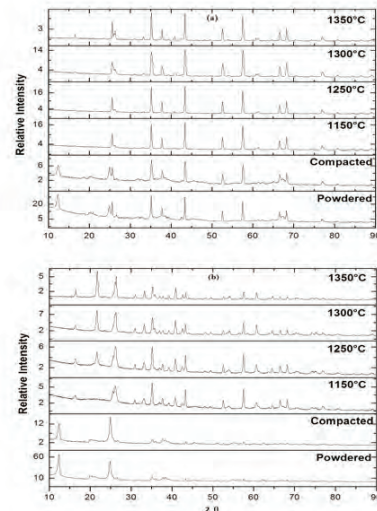
Using the semiquantitative phase analysis for the samples sintered at 1350 °C the weight percentage of the phases as a function of the kaolinite concentration were found as shown in Figure 2. It is observed that the weight percentage of cristobalite and mullite increases with the concentration of kaolinite. For all the sintering temperatures used in this work was determined that the weight percentage of cristobalite increases when we going from 90% to 100% kaolinite, which indicates that some percentage of the alumina reacts with the cristobalite that is produced after the process of mullite nucleation (Rossini & Arazi, 1970). The presence of quartz was only detected in samples with 100% kaolinite for sinterization temperatures of 1150 and 1250 °C.



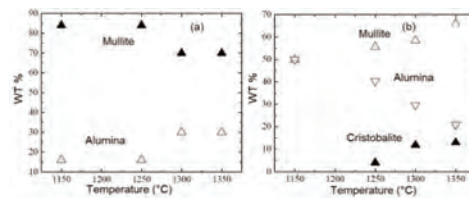
**Figure 2:** Weight percentage of the phases as a function of the kaolinite concentration for the alumina-kaolinite samples sintered at 1350 °C.

Also a systematical study of the effect of sintering temperature on the structure of the ceramics was performed as shown in figure 3. Comparing the x-ray diffraction patterns of the mixtures after the compaction and the sintering process is observed the phase transformation from kaolinite to mullite. Note the disappearance of the characteristic peaks of kaolinite ( $2\theta = 12.41$  and  $24.97$ ), result that is consistent with those reported by other authors (Torres & Castelló, 2011). Figure 4 shows the dependence of the weight percentage of the different phases as a function of the sintering temperature, for the samples prepared with 20% and 80% kaolinite. For the samples with 80% of kaolinite was observed that as the sintering temperature increases the mullite concentration increases, which may be due to the presence of cristobalite.

Hardness analysis of these materials was performed by abrasive wear test. For this test we use an experimental setup consisting of a rotating disk with oxide aluminum sandpaper on the top that have 180 granules per square centimeter.



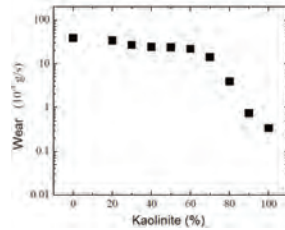
**Figure 3:** Diffraction patterns of samples prepared at several sintering temperatures for a) 20% and b) 80% of kaolinite. For comparison the patterns of the powdered and compacted samples before the sinterization process are also shown.



**Figure 4:** Quantitative analysis of the weight percentage of the phases as a function of the sintering temperature for a) 20% and b) 80% of kaolinite.

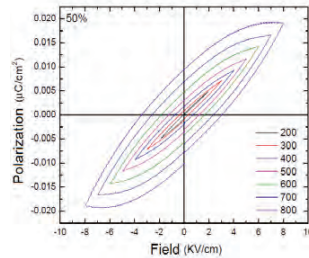
Figure 5 shows in a semi logarithmic scale the abrasive wear as a function of the percentage of kaolinite used for the material sintering at a temperature of 1350 °C. Notice how the wear resistance of the material is improved as the kaolinite concentration increases. This result can be explained as due to the growth of the weight percentage of mullite and cristobalite when the kaolinite concentration increases, as shown in figure 2.

From a comparative analysis with known hardness materials, we found that the sample with 100% alumina has a Mohs hardness of about 5 which increases with the content of kaolinite, until a Mohs hardness of about 6 for the sample with 100% kaolinite.



**Figure 5:** Abrasive wear dependence as a function of the kaolinite concentration. The sintering temperature of the material was 1350 °C.

Figure 6 shows the graph of polarization as a function of the applied field for the sample with a kaolinite concentration of 50%. In this graph are observed hysteresis curves by applying a bipolar triangular signal from 200 V to 800 V with 100V increments. This behavior is evidence of a ferroelectric-like behavior. From the saturation polarization a relative dielectric constant was obtained for each applied voltage, we found an average of 27.82 as presented in table 1. We notice that the value of the dielectric constant do not varies significantly with the concentration of kaolinite in the samples.



**Figure 6:** Polarization as a function of the electrical bias field for the sample with 50% of kaolinite, the voltage was changed from 200 to 800 V.

**Table 1:** Dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) for each of the voltages used on the measurement of polarization for the sample with 50% of kaolinite. The values of the electric field (E) and the saturation polarization (Ps) of hysteric curves are also shown.

Voltage (V)	E (V/m)* $10^5$	Ps (C/m <sup>2</sup> )* $10^{-2}$	$\epsilon_r$
200	1.94	0.005	29.29
300	3.05	0.007	27.61
400	4.02	0.009	27.18
500	5.03	0.012	27.29
600	6.01	0.014	27.78
700	7.01	0.017	27.72
800	7.99	0.019	27.90
Average $\epsilon_r$			<b>27.82</b>

#### 4. Conclusions

The synthesis and structural, morphologic, mechanical and electrical characterization of mullite obtained from alumina and kaolinite precursors were performed. Analyzing the weight percent of the phases present was identified the formation of secondary mullite as result of the transformation of

kaolinite in mullite and cristobalite. Hardness test showed that the sintering temperature and the increasing of the kaolinite concentration improve the mechanical properties of the ceramic samples. From the saturation polarization of hysteric curves of polarization as a function of applied fields, the relative dielectric constant for the samples was obtained.

#### Acknowledgements

This work was partially financed by DIB (Hermes Code 13893) and “El Patrimonio Autónomo Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación Francisco José de Caldas” Contract RC No. 0850-2012”.

#### References

- Aksay, L. Dabbs, D. 1991. *Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications*. J. Am. Ceram. Soc., **74** (10): 2343-2358.
- Burgos, O. 2008. *Síntesis y Procesamiento Coloidal de Nanocomposites de Alúmina-Mullita*. Tesis Doctoral, Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Madrid, Universidad Autónoma de Madrid.
- Carty, W. 1998. *Porcelain—Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior*, J. Am. Ceram. Soc., **81** (1): 3-20.
- Chen, C. Lan, G. 2000. *Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina*. J. Eur. Ceram. Soc., **20** (14-15): 2519-2525.
- Heimann, R. 2010. *Classic and Advanced Ceramics*, 1 ed, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Meng, B. Peng, J. 2013. *Effects of in Situ Synthesized Mullite Whiskers on Flexural Strength and Fracture Toughness of Corundum-Mullite Refractory Materials*, Ceramics International, **39** (2): 1525-1531.
- Rossini, A. Arazi, S. 1970. *Mullitización de Mezclas de Arcilla Caolínica e Hidróxido de Aluminio*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica, **5**, 579-591.
- Schneider, H. Schreuer, J. Hildman, B. 2008. *Structure and properties of mullite*. J. Eur. Ceram. Soc., **28** (2): 329-344.
- Torres, J. Mejía, R. 2007. *Influencia de la Composición Mineralógica de los Caolines Sobre el Desempeño de Morteros Adicionados con MK*. DYNA, Revista Universidad Nacional, **74** (153): 61-67.
- Torres, J. Castelló, R. 2011. *Análisis Comparativo de Caolines de Diferentes Fuentes para la Producción de Metacaolín*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, **31** (1): 35-43.
- Weber, B. Thompson, W. 1957. *Ceramic Crucible for Melting Titanium*. J. Am. Ceram. Soc., **40** (11): 363-373.



## **B. Anexo: Characterization of ceramics materials mixed with $Co_3O_4$**

Presentado en el 21th Latin American Symposium on Solid States Physics (SLAFES XXI), Villa de Leyva, Colombia. Aceptado para publicación en Journal of Physics: Conference Series.

## Characterization of ceramics materials mixed with $Co_3O_4$

A.F. Guzmán<sup>a</sup>, D. A. Landínez Téllez<sup>b</sup>, J. Roa-Rojas<sup>b,\*</sup>, F. Fajardo<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Grupo de Estudios de Materiales – GEMA, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, AA 5997, Bogotá DC, Colombia

<sup>b</sup> Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, AA 5997, Bogotá DC, Colombia

Received 4 October 2013, in final form XX November 2013

**Abstract.** We have performed the preparation and structural, electrical and mechanical characterizations of ceramic materials composed of kaolinite  $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$  and alumina ( $Al_2O_3$ ) mixed with different concentrations of cobalt oxide ( $Co_3O_4$ ). Ceramic samples were prepared from a base concentration of alumina 30% and kaolinite 70%, mixed with various concentrations of cobalt oxide in steps of 4% up to a value of 20%. The samples were sintered by the standard solid-state reaction method at a temperature of 1350 °C. In all samples with cobalt was found the presence of mullite. It was determined that alumina and cristobalite decreased when the cobalt concentration was increased due to the formation of the cobalt spinel. In order to determine the crystal structure of the samples, crystallographic analysis from X-ray diffraction experiments and also the semiquantitative phase analysis were performed. Results were compared with theoretical parameters through the PowderCell 2.4 software. By increasing the concentration of cobalt oxide was found a significant increase in the resistance of materials to friction wear and a small decrease on the mean value of the dielectric constant. Through flexion measurements is observed the increases of the elasticity modulus by about 45% for the sample with 4% of cobalt oxide when compared with the samples without cobalt.

### 1. Introduction

Mullite ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) is a ceramic material of high resistance to thermal shock, which is characterized by very good physical and mechanical properties to be used in optical and electrical applications and as refractory, among others [1]. From the 80s the study of this material has been intensified in order to find an appropriate way to make the production process and sintering at a low cost and with high purity [2]. Different sintering processes have been used to achieve this goal, as, for example, the method of solid state reaction [3], the sol-gel method [4] and the chemical vapor deposition [5]. These methods allow the sintering process but in most cases required high purity precursor oxides and the process is quite expensive, which is not viable for industrial production [6].

\* Corresponding author. Tel.: 57-1-3165000 Ext. 13032; fax: 57-1-3165135; e-mail: jroar@unal.edu.co.

When performing the sintering process of a low cost material such as kaolinite, primary mullite is obtained at specific temperatures and after the nucleation process the  $\text{SiO}_2$  is released but different phases are present [7,8]. The interaction of cobalt oxide with zinc oxide on surface of kaolin is interesting for applications as protective coloring coating [9]. Another important topic of study is to see how to modify the electrical, structural and morphological characteristics of ceramic materials when mixed with certain oxides such as  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

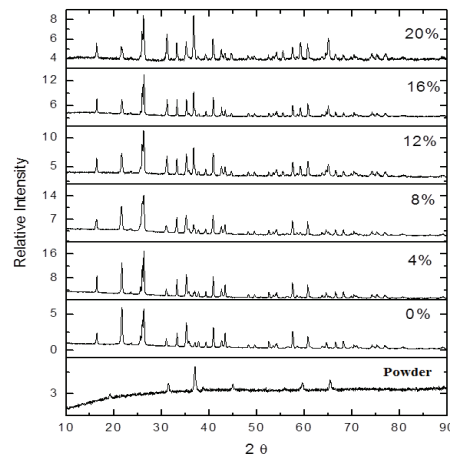
The aim of this work is to show the study of the reaction between the kaolinite and alumina at a sintering temperature of 1350 °C by the method of solid-state reaction and the effect of using cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) as an additive in the mixture. The study of the microstructure is carried out by analyzing the different concentrations of cobalt oxide through X-ray diffraction (XRD). Electrical properties are measured by testing electric polarization. Mechanical properties of the material were investigated measuring the strength to flexion and hardness using the abrasive wear test.

## 2. Experimental

A fixed concentration of 70% kaolinite and 30% alumina was taken for the production of the samples in order to determine the effect of adding cobalt oxide in the sintering process of kaolinite and alumina. Then different percentages of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  were incorporated from 4% to 20% in increments of 4%. For all concentrations a total mass of 5 g was used in the mixing process of the precursor oxides. Samples were pressed to form pallets of 2.5 cm diameter. For the flexion test some pellets with rectangular shape (0.3x2x8 cm) were prepared. Sintering of the samples was performed using at 1350 °C during 4 hours, to reach this temperature a ramp with rise and fall times of 15 hours was employed in all cases. X-ray diffraction patterns were obtained using the X-Pert PRO MPD Panalytical diffractometer, employing  $\text{CuK}\alpha$  radiation (1.540598 Å). Crystallographic parameters were determined for each phase using the Rietveld refinement and compared with theoretical parameters through PowderCell software version 2.4. The weight concentration of each of the phases present in each sample depending on the concentration of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  was also determined. For measuring the bending of the sintered specimens an equipment SHIMADZU Universal Testing Machine was used, fitted with AG-IS 5 kN load cell. For the abrasive wear test an experimental setup was used consisting of a motor with a disk on which is placed sandpaper having 180 aluminum oxide granules per square centimeter. When the disc is rotated at a determined angular velocity the sample is placed in contact with the abrasive surface for a period of 15 s. Polarization curves were measured through a Radiant Technologies Polarimeter on the application of electric fields from 10 to +10 kV/cm.

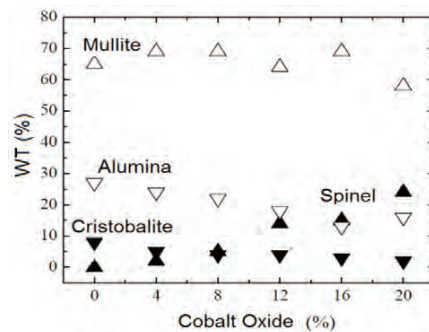
## 3. Results and discussion

Figure 1 shows the XRD pattern of the samples with different concentrations of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , the x-ray diffraction of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  powder is also displayed. For the sample with 0% of cobalt oxide (70% kaolinite and 30% alumina) semiquantitative analysis shows the presence of 64 wt% mullite which has an orthorhombic structure, 27 wt% alumina which has a rhombohedral structure and a 9 wt% of silicon oxide which correspond to a tetragonal crystal system. The characteristic peaks of mullite were found at the  $2\theta$  positions 16.44°, 26.33° and 35.27°. The characteristic peaks of alumina were found in the  $2\theta$  positions 25.58°, 35.27° and 43.34°. Peaks corresponding to cristobalite were identified at the  $2\theta$  positions 21.70°, 31.00° and 42.60°.



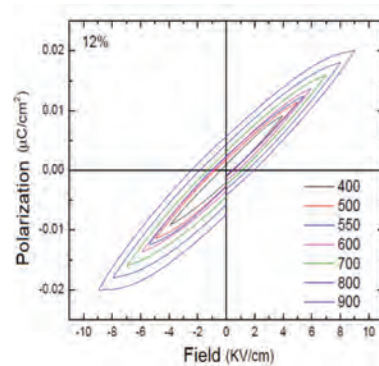
**Figure 2.** Comparison between the X-ray diffraction patterns of samples prepared at different  $Co_3O_4$  percentages. The XRD for the  $Co_3O_4$  powder is also displayed. The sample with 0% of  $Co_3O_4$  corresponds to 70% of kaolinite and 30% of alumina.

By comparing the parameters of diffraction with doping of 4%, 8%, 12%, 16% and 20% as showed in figure 1, a reduction of the cristobalite peak located at the  $21.70^\circ$  was observed while the characteristic peak of mullite sited at  $26.33^\circ$  remains invariant. From the concentration of 8% of  $Co_3O_4$  it was observed the appearance of three peaks at diffraction angles of  $36.76^\circ$ ,  $59.16^\circ$  and  $65.01^\circ$  which are characteristics of the cobalt spinel. The results presented suggest that for  $Co_3O_4$  concentrations higher than 4% the cobalt oxide in the mixture is highly reactive in the presence of alumina forming cobalt spinel which has a cubic crystal structure.



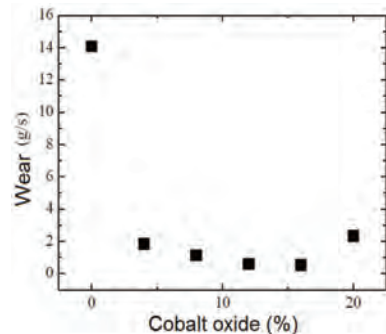
**Figure 2.** Quantitative analysis of the weight percentage of the phases present as a function of the concentration of cobalt oxide in samples sintered at  $1350^\circ C$ .

From the semiquantitative phase analysis is found that the weight percent of mullite after the nucleation process is approximately constant at all concentrations of cobalt oxide, as shown in figure 2. Note that the weight percentage of alumina and cristobalite phases decreases as cobalt oxide increases as a result of the formation of cobalt spinel.



**Figure 3.** Hysteretic behavior of polarization as a function of applied field for a sample with 12% of cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). The inset shows the applied voltage.

Figure 3 shows the hysteresis behavior of polarization curves obtained for the sample with a concentration of 12% of cobalt oxide, showing a typical ferroelectric feature. A similar behavior was observed for all the percentages of cobalt oxide used in this work. Based on the applied voltage and the saturation polarization we obtained an average value of 26.50 for the relative dielectric constant. We found that with the increase of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in the samples is observed a small change in the dielectric constant, going from 27.82 to 26.30 for the samples with 0% and 20% of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , respectively.

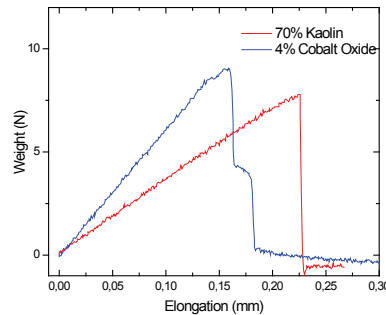


**Figure 4.** Frictional wear as a function of percentage of cobalt used to manufacture samples for a sintering temperature of 1350°C.

The analysis of the material hardness was done by means of a friction wear test for each of the samples. Figure 4 shows the wear of the ceramic pieces as a function of the percentage of cobalt oxide in the mixture. It was observed that there is a significant increase in the hardness of the material when the cobalt oxide is introduced in the mixtures as compared to the sample with 0% (70% kaolinite and 30% alumina). One can infer that the increased wear resistance occurs because the reaction of alumina and cristobalite with the  $Co_3O_4$  during the sintering process produce the formation of the cobalt spinel.

For the flexion test we used the three-point method. The distance between the supports was 40 mm, the lower supports having a diameter of 5 mm and the upper support has a diameter of 4 mm. The pre-charge used for calibration of the equipment was 0.6 N. Bending measurement was performed for sintered samples with 0% and 4% of cobalt oxide.

Figure 5 shows the applied load as a function of the elongation for two of the ceramic samples. Note that for the samples with 0% and 4% of  $Co_3O_4$  in the mixture the maximum load that resists is 7.78 N and 11.28 N, respectively. This result is consistent with the increases of the material hardness when the percentage of  $Co_3O_4$  is increased. Table 1 shows the maximum load applied, the maximum displacement and the value of the elasticity modulus for the samples shown in figure 5. We found that the sample with 4% of  $Co_3O_4$  shows an increase of 45% in the elastic modulus as compared with the sample without cobalt oxide.



**Figure 5.** Applied load as a function of elongation for samples with 0% (red) and 4% (blue) of  $Co_3O_4$ . The sample with 0% corresponds to 70% of kaolinite and 30% of alumina.

**Table 1.** Values of the maximum applied load, the maximum displacement and the elastic modulus for the characterized samples.

$Co_3O_4$ (%)	$F_{Max}$ (N)	$D_{Max}$ (mm)	Elas. Mod. ( $N/mm^2$ )
0	7.78	0.225	3774
4	11.28	0.205	5496

#### 4. Conclusions

Was made of the effect of addition of cobalt oxide on the structural, electrical and mechanical properties of samples prepared from a mullite matrix at sintering temperatures of 1350 °C. By XRD technique was determined the formation of when the  $Co_3O_4$  cobalt oxide on percentages greater than

4% is incorporated on a ceramic matrix of 70% of kaolinite and 30% of alumina. cobalt spinel with a cubic structure. The weight percent of mullite phase remained relatively constant when the percentage of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  varies from 4% to 20%. Mechanical properties of the material, such as hardness and elastic modulus, are improved considerably when the cobalt oxide is incorporated on the ceramic.

Las curvas de voltaje y polarización en función del valor del tiempo muestran el comportamiento típico para un dieléctrico convencional, en donde la polarización sigue la forma de la onda de voltaje.

### 5. Acknowledgments

This work was partially financed by DIB (Hermes code 13893) and “El Patrimonio Autónomo Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación Francisco José de Caldas” Contract RC No. 0850-2012”.

### References

- [1] L. Aksay, D. Dabbs, Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications. *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 2344 (1991).
- [2] R. Heimann, Classic and Advanced Ceramics, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany (2010).
- [3] C. Chen, G. Lan, W. Tuan, Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**, 2519 (2000).
- [4] D. Amutharani, F. Gnanam, Low temperature pressureless sintering of sol-gel derived mullite, *Mater. Sci. Eng. A* **264**, 254 (1999).
- [5] Y. Hirata, I.A. Aksay, Processing of mullite powders processed by CVD, in Ceramic Transaction: Mullite and Mullite Matrix Composites, *American Ceramic Society*, Westerville, OH, **6** 287 (1990).
- [6] H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildman. Structure and properties of mullite. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 329 (2008).
- [7] A. Rossini, S. Arazi, Mullitización de Mezclas de Arcilla Caolínica e Hidróxido de Aluminio. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica* **5**, 579 (1970).
- [8] B. Meng, J. Peng, J. Effects of in Situ Synthesized Mullite Whiskers on Flexural Strength and Fracture Toughness of Corundum-Mullite Refractory Materials, *Ceramics International* **39**, 1525 (2013).
- [9] Nivin M. Ahmed, Hesham T. Abdel-Fatah, Elham A. Youssef, Corrosion studies on tailored ZnCo aluminate/caolin core-shell pigments in alkyd based paints. *Progress in Organic Coatings* **73** 76 (2012).