



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Influencia de la Adición o Aumento en la Cantidad de Mullita en la Resistencia a la Flexión de una Pasta de Porcelana Eléctrica Comercial**

**Paula Alejandra Ospina Gómez**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas (Departamento de Materiales)  
Medellín, Colombia

2015



# **Influencia de la Adición o Aumento en la Cantidad de Mullita en la Resistencia a la Flexión de una Pasta de Porcelana Eléctrica Comercial**

**Paula Alejandra Ospina Gómez**

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ingeniería - Materiales y Procesos**

Director (a):

Ph.D. Claudia Patricia García García

Línea de Investigación:

Cerámica Tradicional

Grupo de Investigación:

Cerámicos y Vítreos

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas (Departamento de Materiales)  
Medellín, Colombia

2015



## Agradecimientos

Principalmente quiero darle gracias a Dios por todas las enseñanzas y lecciones aprendidas en este proceso, a mis padres y mi hermana por su comprensión durante la maestría y a mi esposo por su acompañamiento y palabras de aliento siempre.

A mi Tutora Dra. Claudia Patricia García García de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, por su conocimiento, por estar siempre presente en todas las etapas de ejecución de esta tesis, y por enseñarme con dedicación y esfuerzo puedo alcanzar las metas que me propongo.

A Leonel Arrieta Líder del Centro de Excelencia de Pastas y Preparaciones (GTC-Sumicol Corona) y a todo el equipo técnico, a Jorge López Ingeniero Asesor Corporativo y a Alexis Bonnett Gerente de Gestión Tecnológica por compartirme sus conocimientos, tiempo y por sus consejos para llevar a cabo este proyecto. Especialmente quiero dar las gracias a Aurelio Barrera Auxiliar Técnico de Departamento Técnico, por su asesoría, tiempo y apoyo en la realización de todas las pruebas experimentales.

A Sumicol S.A.S por el apoyo económico y logístico para la realización de esta investigación. Al personal de los laboratorios: Laboratorio de Caracterización de Materiales (PPC), laboratorio químico y laboratorio de Mineralogía, sede central de laboratorios - SUMICOL, al laboratorio del área técnica de Aisladores Corona y al Universidad de Antioquia por la realización de los SEM. A cada uno de ellos gracias por compartir su gran conocimiento y experiencia en la ejecución y análisis de resultados obtenidos durante la ejecución experimental de este trabajo.

## Resumen

Los aisladores eléctricos son componentes ampliamente utilizados en la distribución de energía, esto se debe a que proporcionan aislamiento eléctrico y resistencia mecánica que responden a los esfuerzos asociados a las redes de transmisión de energía. Los aisladores cerámicos están fabricados de diferentes minerales como arcillas, caolines, cuarzo y feldespato, que luego del proceso de sinterización se transforman principalmente en cuarzo, mullita y fase vítrea encargados de conferirles las propiedades mecánicas. Las propiedades mecánicas de las porcelanas eléctricas se asocian a la formación y entrecruzamiento de los cristales de mullita, y a la presencia de cuarzo en la porcelana. En este trabajo se estudió la influencia del uso de algunos aditivos sobre la cantidad y forma de los cristales de mullita formada en las pastas de porcelana eléctrica y su consecuente respuesta en cuanto a la viscosidad de la suspensión, resistencia a la flexión, porosidad, densidad aparente, absorción de agua y rigidez dieléctrica. Los aditivos utilizados fueron dos mullitas comerciales, alúmina, óxido de cerio, hidroboracita y cianita. Luego del proceso de cocción, las probetas se caracterizaron en cuanto a su morfología, por medio de Microscopía Electrónica de Barrido, y se determinaron las fases cristalinas presentes en las muestras por medio de Difracción de Rayos X con refinamiento por Rietveld. De acuerdo a los resultados, fue posible evidenciar que existe una fuerte dependencia de la resistencia a la flexión con la forma, formación de redes y cantidad de cristales de mullita presentes en la microestructura con las adiciones de mullita 2, alúmina y cianita F, mientras que con las adiciones de los fundentes no se observaron aumentos de la resistencia a la flexión. Además, al momento de proponer una curva de cocción modificada para favorecer tanto la nucleación como el crecimiento de los cristales de mullita, fue posible observar grandes diferencias en la morfología de los cristales de mullita obteniéndose cristales de menor relación de aspecto respecto a la curva de cocción experimental.

**Palabras Clave:** Aislador, Mullita, Cuarzo, Porcelana Eléctrica, Resistencia a la Flexión, Rigidez Dieléctrica.

## Abstract

The electric insulators are components widely used in energy distribution because they provide electrical insulation and have enough mechanical strength. The ceramic insulators are manufactured from different minerals like clay, kaolin, quartz and feldspar, which after the sintering process are transformed mainly in quartz, mullite and glassy phase, which confer them the mechanical properties. The mechanical properties of the electric porcelains are associated to the formation and crosslinking of the mullite crystals, and to the presence of quartz in the porcelains. In this work it was studied the influence of the use of some additives over the quantity and form of mullite formed in the pastes of electrical porcelain and its answer over the viscosity of the suspension, bending strength, porosity, bulk density, water absorption and dielectric strength. The additives used were two commercial mullite, alumina, cerium oxide, hydroboracite and kyanite. The samples were characterized according to their morphology using scanning electron microscopy. Phases and their quantification was done by X-ray diffraction and Rietveld refinement method. According to the results, it was possible to show that there is a strong dependence of the bending strength with form; networking and amount of mullite crystals present in the microstructure with the additions of mullite 2 alumina and kyanite F, while with additions of fluxes, no increase of the flexural strength were observed. In addition, when proposing a modified firing curve to promote both the nucleation and growth of crystals of mullite was possible to observe large differences in the morphology of the mullite crystals obtaining crystals of lower aspect ratio compared to the curve experimental firing

**Keywords:** Insulator, Mullite, Quartz, Electrical Porcelain, Bending Strength, Dielectric Strength.

## Contenido

	Pág.
Resumen.....	VI
Lista de Figuras .....	X
Lista de Tablas.....	XIV
Lista de Símbolos y abreviaturas.....	XVII
Introducción.....	1
1. Generalidades.....	3
1.1 Porcelana Eléctrica.....	3
1.1.1 Arcillas y Caolines.....	5
1.1.2 Cuarzo.....	6
1.1.3 Feldespato.....	7
1.2 Mullita.....	7
1.2.1 Equilibrio de Fases y Estabilidad de la Mullita .....	9
1.2.2 Mecanismo de Formación de la Mullita .....	10
1.3 Aluminosilicatos de la Familia de la Silimanita.....	12
1.4 Propiedades Mecánicas .....	14
1.5 Propiedades Eléctricas.....	14
1.6 Antecedentes .....	16
2. Materiales y Métodos .....	23
2.1 Adición de Mullita .....	23
2.2 Formación de Mullita .....	25
2.2.1 Adición de óxidos.....	25
2.2.2 Adición de alúmina.....	26
2.2.3 Adición de Precursores de Mullita .....	27
2.3 Caracterización de las Muestras Obtenidas .....	27
2.3.1 Resistencia a la flexión.....	27
2.3.2 Porosidad Aparente, Absorción de Agua y Densidad .....	28
2.3.3 Rigidez Dieléctrica.....	29
2.4 Análisis estadístico .....	29

---

3.	Resultados y Discusión .....	33
3.1	Análisis de Resultados para la Adición de Mullita .....	33
3.1.1	Caracterización de Materias Primas.....	33
3.1.2	Resistencia a la Flexión para las Muestras Adicionadas con Mullitas Comerciales .....	38
3.1.3	Porosidad Aparente, Absorción de Agua y Densidad Aparente de las Adiciones de Mullitas Comerciales.....	49
3.1.4	Rigidez Dieléctrica para las Adiciones de Mullitas Comerciales .....	51
3.2	Análisis de Resultados para la Formación de Mullita .....	53
3.2.1	Adición de Óxido de Cerio .....	54
3.2.2	Adición de Hidroboracita .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
3.2.3	Curvas de Cocción Modificadas.....	66
3.2.4	Adición de Alúmina .....	87
3.2.5	Adición de Cianita.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
3.3	Estudio de Factibilidad Económica.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
4.	Conclusiones y recomendaciones .....	123
4.1	Conclusiones.....	123
4.2	Recomendaciones.....	125
A.	Anexo: Prueba de Normalidad .....	127
B.	Anexo: Resultados para Alúmina .....	131
	Bibliografía .....	133

## Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1-1. Diagrama Triaxial de la Porcelana [9]. .....	4
Figura 1-2. Diagrama de fases del sistema $Al_2O_3 - SiO_2$ según Aksay y Pask [17]. .....	9
Figura 1-3. Esquema de 3 puntos de carga para ensayo a la flexión. [21]. <b>¡Error! Marcador no definido.</b>	
Figura 1-4. Perfil de voltaje de la prueba de tiempo corto [23]......	16
Figura 2 - 1. Procedimiento de elaboración de Probetas Cilíndricas. Fuente: Elaboración Propia 24	
Figura 2 - 2. Región de Rechazo para la Prueba de Hipótesis de dos colas (bilateral) y de una cola (unilateral) [45]. .....	30
Figura 3 - 1. Difractograma de Rayos X para Mullita 1.....	34
Figura 3 - 2. Difractograma de Rayos X para Mullita 2.....	36
Figura 3 - 3. Viscosidad de la suspensiones con las adiciones de Mullita 1 y Mullita 2. ....	37
Figura 3 - 4. Resistencia a la flexión para las muestras con adiciones de Mullita 1.....	39
Figura 3 - 5. Resistencia a la flexión para la adiciones de Mullita 2.....	41
Figura 3 - 6. Difractograma de Rayos X para Comparativo, y adiciones de Mullita 1 y Mullita 2.	43
Figura 3 - 7. Fotomicrografías de microscopia electrónica de barrido del Comparativo, y las muestras con adiciones de Mullita 2 y Mullita 1, atacadas con HF. ....	44
Figura 3 - 8. Comparación la resistencia a la flexión vs las fases formadas con los dos materiales con el 5% de adición de Mullita. ....	46
Figura 3 - 9. Fotomicrografías SEM a 300X de las muestras con adición del 5% de Mullita 1 (a) y de Mullita 2 (b) sin ataque previo con HF. ....	48
Figura 3 - 10. Diagrama de cajas y bigotes de la rigidez dieléctrica para las adiciones de Mullita comercial .....	51
Figura 3 - 11. Fotomicrografía de Microscopia Electrónica de Barrido del Óxido de Cerio.....	54
Figura 3 - 12. Comportamiento de la Viscosidad de la Suspensión como resultado de las adiciones de Ceria. ....	55

---

Figura 3 - 13. DTA de las adiciones de Ceria.....	56
Figura 3 - 14. Resistencia a la flexión de las adiciones de Ceria.....	57
Figura 3 - 15. Fotomicrografías SEM para las muestras atacadas con HF de las diferentes adiciones de Ceria 5000X.....	59
Figura 3 - 16. Difractograma de Rayos X para Comparativo y adiciones de Ceria.....	61
Figura 3 - 17. Fotomicrografías SEM a 1000X para las adiciones de Ceria. ....	62
Figura 3 - 18. Resistencia a la flexión vs fases cristalinas y amorfas de cada una de las adiciones de Ceria.....	63
Figura 3 - 19. Diagrama de cajas y bigotes de la rigidez dieléctrica para las adiciones de Ceria.	65
Figura 3 - 20. Microscopia Electrónica de Barrido de la Hidroboracita. ....	67
Figura 3 - 21. Comportamiento de la Viscosidad de la suspensión para diferentes adiciones de Hidroboracita .....	68
Figura 3 - 22. DTA de la pasta con las diferentes adiciones de Hidroboracita.....	69
Figura 3 - 23. Resistencia a la flexión de la pasta con diferentes adiciones de Hidroboracita. ...	71
Figura 3 - 24. Fotomicrografías SEM de las muestras atacadas con HF de las adiciones de Hidroboracita a 5000X.....	72
Figura 3 - 25. Difractograma de Rayos X para el Comparativo y las muestras con adiciones de Hidroboracita. ....	74
Figura 3 - 26. Fotomicrografías SEM de las muestras atacadas con HF para el comparativo y las adiciones de Hidroboracita a 1000X.....	75
Figura 3 - 27. Diagrama de cajas y bigotes de la rigidez dieléctrica para las adiciones de Hidroboracita. ....	77
Figura 3 - 28. Curva de cocción experimental.....	79
Figura 3 - 29. Curva de cocción modificada.....	80
Figura 3 - 30. Resistencia a la flexión de pasta con adiciones de Ceria e Hidroboracita, utilizando una curva de cocción modificada.....	81
Figura 3 - 31. Fotomicrografía SEM de las muestras atacadas con HF de la adición de 0.1% de Ceria tratadas térmicamente con las curvas de cocción experimental (a la izquierda) y modificada (a la derecha) a 8000 aumentos (8000X). ....	84
Figura 3 - 32. Fotomicrografías SEM de las muestras atacadas con HF de la adición de 0.25% de Hidroboracita tratadas térmicamente según las curvas de cocción experimental y modificada a 8000X.....	86

Figura 3 - 33. Fotomicrografía SEM de la alúmina a 6000X.....	88
Figura 3 - 34. Resistencia a la flexión para adición de alúmina. ....	89
Figura 3 - 35. DRX para el comparativo y la pasta con adición de la alúmina.....	92
Figura 3 - 36. Fotomicrografías SEM de las muestras con adición de alúmina a (a) 1000X, (b) 3000X, (c) 8000X, (d) 18000X y comparativo atacadas con HF. ....	93
Figura 3 - 37. Resistencia a la flexión vs fases cristalinas y amorfas desarrolladas por la adición de Alúmina.....	94
Figura 3 - 38. Diagrama de cajas y bigotes de la rigidez dieléctrica para las adiciones de Alúmina .....	96
Figura 3 - 39. Fotomicrografías de microscopia electrónica de barrido de Cianita. ....	98
Figura 3 - 40. DTP para las muestras de Cianita F y G.....	99
Figura 3 - 41. Comportamiento de la viscosidad para suspensiones con adiciones de Cianita G y Cianita F. ....	100
Figura 3 - 42. Resistencia a la flexión para pasta con adición de Cianita G. ....	101
Figura 3 - 43. DRX para el comparativo y la adición de Cianita G.....	104
Figura 3 - 44. Fotomicrografía SEM de las muestras atacadas con HF del comparativo y las adiciones de Cianita G a 1000 aumentos (1000X).....	105
Figura 3 - 45. SEM de la morfología para las muestras atacadas con HF del comparativo y las adiciones de Cianita G a 5000X. ....	106
Figura 3 - 46. Resistencia a la flexión vs fases cristalinas y amorfas de pasta con las diferentes adiciones de Cianita G.....	107
Figura 3 - 47. Diagrama de cajas y bigotes de la rigidez dieléctrica para pasta con diferentes adiciones de Cianita G.....	109
Figura 3 - 48. Resistencia a la flexión para pasta con diferentes adiciones de Cianita F.....	111
Figura 3 - 49. DRX para el comparativo y la adición de Cianita F. ....	113
Figura 3 - 50. SEM de la morfología de las muestras atacadas con HF para el comparativo y las adiciones de Cianita F a 5000 aumentos (5000X). ....	114
Figura 3 - 51. SEM de la morfología de las muestras atacadas con HF a 2500X para las adiciones de 5% de Cianita F. ....	115
Figura 3 - 52. Resistencia a la flexión vs fases cristalinas y amorfas para pasta con diferentes adiciones de Cianita F. ....	116

---

Figura 3 - 53. Diagrama de cajas y bigotes de la rigidez dieléctrica para las adiciones de Cianita  
F..... 118

## Lista de Tablas

	<b>Pág.</b>
Tabla 1 - 1. Propiedades físicas y químicas de la Cianita, Andalucita y Silimanita.....	13
Tabla 3 - 1. Porcentajes de Fases Cristalinas y Amorfas para Mullita 1. ....	34
Tabla 3 - 2. Fluorescencia de Rayos X para Mullita 1.....	35
Tabla 3 - 3. Porcentajes de Fases Cristalinas y Amorfas para Mullita 2.....	35
Tabla 3 - 4. Fluorescencia de Rayos X para Mullita 2. ....	36
Tabla 3 - 5. Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de Mullita 1 con desviación estándar con intervalo de confianza del 95%. ....	39
Tabla 3 - 6. Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Mullita 1 ...	40
Tabla 3 - 7. Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de Mullita 2 con desviación estándar con intervalo de confianza del 95%. ....	41
Tabla 3 - 8. Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Mullita 2 ..	42
Tabla 3 - 9. Porcentajes de Fases Cristalinas y Amorfas del comparativo y adiciones del 5% de Mullita 1 y Mullita 2.....	43
Tabla 3 - 10. Absorción de agua y densidad aparente del comparativo, y adiciones de Mullita 1 . .....	49
Tabla 3 - 11. Absorción de agua y densidad aparente del comparativo, y adiciones de Mullita 2. .....	50
Tabla 3 - 12. Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones Mullitas comerciales con desviación estándar con intervalo de confianza del 95%. ....	52
Tabla 3 - 13. Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Mullitas comerciales .....	52
Tabla 3 - 14. Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de Ceria con desviación estándar con intervalo de confianza del 95%. ....	57
Tabla 3 - 15. Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Ceria. ....	58

---

Tabla 3 - 16. Porcentajes de Fases Cristalinas y Amorfas del comparativo y adiciones del 0.1, 0.25 y 0.5% de Ceria. ....	60
Tabla 3 - 17. Porosidad aparente (%P), absorción de agua (%A) y densidad aparente (B) del comparativo, y las muestras con adiciones de Ceria.....	64
Tabla 3 - 18. Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de Ceria con desviación estándar con intervalo de confianza del 95%.....	66
Tabla 3 - 19. Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Ceria. ....	66
Tabla 3 - 20. Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de Hidroboracita con desviación estándar con intervalo de confianza del 95%. ....	71
Tabla 3 - 21. Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Hidroboracita. ....	71
Tabla 3 - 22. Porcentajes de Fases Cristalinas y Amorfas del comparativo y adiciones del 0.1, 0.25 y 0.5% de Hidroboracita (HB). ....	73
Tabla 3 - 23. Porosidad aparente (%P), absorción de agua (%A) y densidad aparente (B) del comparativo, y las muestras con adiciones de Hidroboracita. ....	76
Tabla 3 - 24. Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de Hidroboracita con desviación estándar con intervalo de confianza del 95%. ....	77
Tabla 3 - 25. Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Hidroboracita. ....	78
Tabla 3 - 26. Resultados de Valor P para las Prueba F. ....	83
Tabla 3 - 27. Resultados de Valor P para las Prueba t. ....	83
Tabla 3 - 28. Cuantificación de las fases cristalinas y amorfas para la adición de 0.1% de Ceria para las muestras tratadas térmicamente según la curva experimental y la curva modificada. ....	85
Tabla 3 - 29. Cuantificación de las fases cristalinas y amorfas en las muestras con adición de 0.25% de Hidroboracita tratadas térmicamente según la curva experimental y la curva modificada.....	87
Tabla 3 - 30. Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de alúmina con desviación estándar para un intervalo de confianza del 95%. ....	89
Tabla 3 - 31. Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Alúmina. ....	89
Tabla 3 - 32. Porcentajes de Fases Cristalinas y Amorfas del Comparativo y adición de Alúmina. ....	91

Tabla 3 - 33. Porosidad aparente (%P), absorción de agua (%A) y densidad aparente (B) del comparativo y de la pasta con adición de Alúmina.....	95
Tabla 3 - 34. Resultados de resistencia a la flexión para pasta sin y con adición de Alúmina. Se indica la desviación estándar, para un intervalo de confianza del 95%.....	97
Tabla 3 - 35. Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Alúmina..	97
Tabla 3 - 36. Porcentajes de Fases Cristalinas y Amorfos presentes en la Cianita .....	99
Tabla 3 - 37. Fluorescencia de Rayos X para Cianita. ....	100
Tabla 3 - 38. Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de Cianita G con desviación estándar con intervalo de confianza del 95%. ....	102
Tabla 3 - 39. Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Cianita G	102
Tabla 3 - 40. Porcentajes de Fases Cristalinas y Amorfos del Comparativo y adiciones de Cianita G. ....	103
Tabla 3 - 41. Porosidad aparente (%P), absorción de agua (%A) y densidad aparente (B) del comparativo, y las muestras con adiciones de Cianita G .....	108
Tabla 3 - 42. Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de Cianita G, junto con la desviación estándar para un intervalo de confianza del 95%.....	109
Tabla 3 - 43. Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Cianita G. ....	110
Tabla 3 - 44. Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de Cianita F con desviación estándar con intervalo de confianza del 95%. ....	111
Tabla 3 - 45. Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Cianita F	112
Tabla 3 - 46. Porcentajes de Fases Cristalinas y Amorfos del Comparativo y adiciones de Cianita F. ....	112
Tabla 3 - 47. Porosidad aparente (%P), absorción de agua (%A) y densidad aparente (B) del comparativo, y las muestras con adiciones de Cianita F.....	117
Tabla 3 - 48. Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de Cianita F, junto con la desviación estándar para un intervalo de confianza del 95%. ....	118
Tabla 3 - 49. Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Cianita F. ....	119
Tabla 3 - 50. Aumento en la resistencia a la flexión y relación del costo asociado a los materiales adicionados.....	120

## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
D	Coefficiente de Difusión	cm <sup>2</sup> /s	Ecuación 1
M	Módulo de Ruptura	MPa	Ecuación 2
P	Carga de Ruptura	N	Ecuación 2
l	Distancia entre soportes	mm	Ecuación 2
d	Diámetro probeta	mm	
D	Peso Seco Probeta	g	Ecuación 3
W	Peso Probeta + Agua Absorbida	g	Ecuación 3
S	Peso Suspendido	g	Ecuación 3

### Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$\alpha$	Fase cristalina de la alúmina	1	$\alpha$ - Alúmina
$\alpha$	Fase cristalina de cuarzo	1	Cuarzo $\alpha$
$\beta$	Fase cristalina de cuarzo	1	Cuarzo $\beta$
$\theta$	Ángulo de barrido en DRX		
$\sigma$	Varianza		

## Abreviaturas

Símbolo	Término
ASTM	American Society for Testing Materials
B	Densidad Aparente
Ceria	Óxido de Cerio
DRX	Difracción de Rayos X
DTP	Distribución de tamaño de partícula
FRX	Fluorescencia de rayos X
HB	Hidroboracita
M	Cristales de Mullita en fotomicrografías
NTC	Norma Técnica Colombiana
kV	Kilovoltios
Q	Cristales de Cuarzo en fotomicrografías
V	Fase Vítreo en fotomicrografías
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy)
%P	Porosidad Aparente
%A	Absorción de Agua

# Introducción

Los aisladores eléctricos son componentes ampliamente utilizados en la red de transmisión y distribución de energía, y están fabricados a partir de diferentes minerales como arcillas, caolines, cuarzo y feldespato. Estos componentes de la cerámica tradicional al ser sometidos a un proceso de cocción, adquieren propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas especiales con características aislantes, incluso en situación de humedad o corrosión. La porcelana eléctrica tiene gran utilidad hoy en día en los sistemas de distribución de la energía, debido a que proporciona aislamiento eléctrico y resistencia mecánica que responde a los esfuerzos asociados a las redes de transmisión de energía [1].

Por lo general, las fases formadas en una porcelana eléctrica, luego del proceso de sinterización son principalmente cuarzo, mullita y fase vítrea. Las propiedades finales de los aisladores dependen de diferentes aspectos como las fases resultantes del proceso de sinterización, el grado de densificación, la composición química y la microestructura. Todas estas propiedades influyen en la resistencia mecánica de los productos finales.

La resistencia mecánica de la porcelana ha sido estudiada como un fenómeno empírico que la relaciona con la cantidad de fase cristalina formada denominada mullita y la fase amorfa denominada fase vítrea. La mayoría de los trabajos que consideran la formación de mullita dentro de una pasta cerámica utilizan métodos químicos como sol-gel y co-precipitación [2] [3] [4]. Hay pocos estudios realizados sobre porcelana eléctrica de la cerámica tradicional aplicados a un proceso industrial. Particularmente, en el país se encuentran muy pocos trabajos relacionados con el mejoramiento de las propiedades mecánicas de porcelanas de aisladores eléctricos a partir de la adición y/o formación de mullita. Por lo tanto, estudiar la capacidad de la mullita de aumentar la resistencia mecánica en la porcelana eléctrica de

composición comercial es un asunto de interés. Así mismo, es necesario precisar el mecanismo por medio del cual la mullita actúa como material reforzante en la cerámica.

Desde los grupos de investigación de las universidades, institutos e industrias, existe una preocupación permanente por el mejoramiento de las propiedades de los materiales cerámicos utilizados en aislamiento eléctrico. Una alternativa es la adición y/o formación de mullita para el incremento de las propiedades mecánicas de las porcelanas eléctricas. Se han identificado diferentes formas de obtener estos cristales de mullita en la pasta cerámica, teniendo diferencias en la microestructura y por tanto, modificaciones en las propiedades finales. Por otra parte, conocer el mecanismo por medio del cual los cristales presentes en la pasta afectan la resistencia a la flexión de la porcelana eléctrica y su influencia sobre las propiedades reológicas y eléctricas, pueden contribuir a la obtención de materiales con mayor valor agregado en el mercado.

El objetivo general de este trabajo es evaluar la influencia en la resistencia a la flexión de una pasta de porcelana eléctrica comercial, asociado a la introducción de la mullita como uno de los componentes de la pasta cerámica y al desarrollo de la mullita durante el proceso de cocción promovida por las adiciones de fundentes, alúmina y cianita. Como objetivos específicos se definen los siguientes:

- Proponer un mecanismo por medio del cual se explique la influencia de la forma y la cantidad de la mullita en el aumento de la resistencia a la flexión de una pasta de porcelana eléctrica.
- Comparar el efecto sobre la resistencia mecánica de una pasta de aisladores cerámicos al adicionar mullita y promover la formación de la misma a partir de precursores presentes o adicionados en la pasta.
- Evaluar las características reológicas y eléctricas de la pasta de aisladores eléctricos con la adición o formación de mullita.

# 1. Generalidades

## 1.1 Porcelana Eléctrica

Los aisladores eléctricos son componentes esenciales ampliamente utilizados en las redes de transmisión y distribución de la energía por poseer dos características principales: resistencia mecánica y resistencia eléctrica. Existen tres tipos de aisladores: aisladores de porcelana, aisladores de vidrio y aisladores compuestos. Los aisladores de porcelana eléctrica, se fabrican a partir de materiales como arcillas, cuarzo y feldespato que al ser sinterizados bajo condiciones específicas de temperatura le confieren al aislador propiedades como ausencia de porosidad, densificación y fase vítrea que los hacen útiles para ser empleados en este tipo de operación [5]. Los aisladores se caracterizan por tener propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas especiales, que los distinguen de otros materiales por su alta capacidad dieléctrica y buena resistencia a la fractura [5][6][7].

La porcelana es un material vitrocerámico empleado para la fabricación de: vajillas, sanitarios, aislantes eléctricos y prótesis dentales. La vitrificación es el proceso por el cual un material se convierte en un sólido amorfo, dando propiedades como baja porosidad y alto contenido de fase vítrea típicas de este tipo de materiales [8]. Específicamente, la porcelana eléctrica es un material cerámico que luego de ser sometido a un proceso de cocción a altas temperaturas durante un tiempo determinado, alcanza características de estabilidad y cumple con condiciones estructurales y funcionales que permiten su utilización en las redes de distribución de la energía [6]. Debido a su composición triaxial compuesta por feldespato, cuarzo y arcillas, y el proceso de cocción, se obtiene un material vitrificado con “Cero Porosidad”, un material completamente impermeable [9].

Los atributos que las hacen aptas para ser usadas porcelanas eléctricas son principalmente [6]:

- Alta resistencia dieléctrica
- Alta resistencia mecánica.

- Alta resistencia a la intemperie.
- Resistencia a los ácidos.
- Resistencia a los álcalis.
- Resistencia a la acción de los rayos ultravioleta.
- Estabilidad electroquímica.
- Químicamente inertes.

En el diagrama de la Figura 1 – 1, se puede observar la composición de las porcelanas y las características que le confiere cada una de las materias primas a la porcelana luego del proceso de cocción [6].

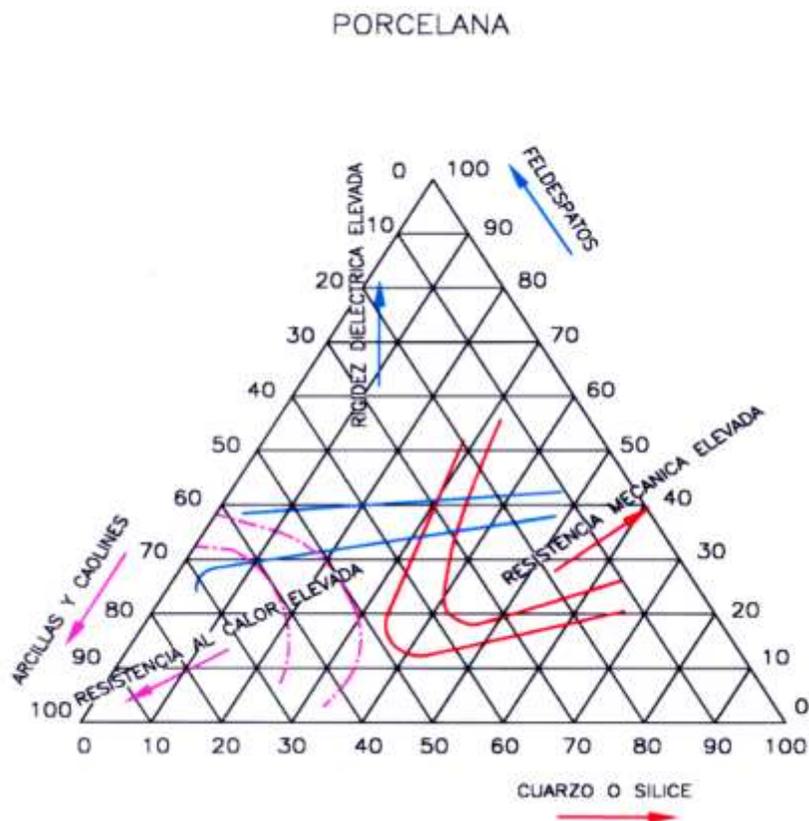


Figura 1-1. Diagrama Triaxial de la Porcelana [9].

De la Figura 1 - 1, se puede observar que dependiendo de la combinación de materia primas utilizadas y el proceso de cocción, se pueden obtener porcelanas con características específicas. Cada una de estas materias primas confiere una característica particular; las arcillas y caolines influyen sobre la resistencia a altas temperatura, el cuarzo le confiere alta resistencia mecánica y el feldespato se relaciona con la alta rigidez dieléctrica. Cada uno de los componentes mostrados en el diagrama de la Figura 1 - 1, tiene una función específica tanto en verde (es decir, antes del proceso de cocción) como luego del proceso de cocción como se describe a continuación:

### 1.1.1 Arcillas y Caolines

Las arcillas y caolines son aluminosilicatos encargados de darle plasticidad a la pasta cerámica. Al mezclarse con agua, dentro de las arcillas ocurre el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo, lo que permite la conformación de las piezas en estado húmedo.

La plasticidad es una propiedad por medio de la cual una pasta cerámica puede deformarse respondiendo a un esfuerzo mecánico sin que recupere su forma inicial, y está relacionada con la mineralogía, forma y tamaño de las partículas, características superficiales y el grado de agregación de las láminas que la componen [10]. Particularmente, el caolín proporciona estabilidad al proceso de cocción, disminuyendo la tendencia a la deformación piropástica debido a la formación de nuevas fases a altas temperaturas que refuerzan la microestructura [9]. Una característica asociada a la plasticidad es la contracción; mientras más plástica es una arcilla, la contracción de secado será mayor. La contracción puede variar de acuerdo a la cantidad de agua requerida para formar las piezas, esto quiere decir que entre más plástica sea un arcilla mayor cantidad de agua necesita para la formación de las piezas cerámicas [10].

Al someter las arcillas al proceso térmico se dan diferentes transformaciones. A temperaturas de 500-600°C la arcilla pierde los iones hidroxilo para formar metacaolín. A temperaturas por encima de 900°C, comienza la nucleación de la fase cristalina denominada espinela. A 1000°C, se presenta la descomposición de los remanentes de arcilla y conversión de la espinela en mullita primaria fina (<0,5nm) [10].

### 1.1.2 Cuarzo

El cuarzo es un mineral cuya composición es  $\text{SiO}_2$ , y es generalmente utilizado en las formulaciones cerámicas como desgrasante. Es un material que reduce la plasticidad de las arcillas; le proporciona a la pasta resistencia a la deformación tanto en el proceso de formación como en el de cocción, y reduce la tendencia del cuerpo a deformarse o encogerse a las temperaturas de formación de fase vítrea.

En condiciones de presión atmosférica y en un proceso isobárico, a una temperatura de  $573^\circ\text{C}$  ocurre una inversión del cuarzo pasando de cuarzo  $\alpha$  a  $\beta$  evidenciándose un cambio estructural con un aumento de aproximadamente el 2% en el volumen. Alrededor de los  $1250^\circ\text{C}$ , el cuarzo todavía se considera relativamente insoluble, pero a partir de este punto, comienza su disolución formando una solución rica en sílice amorfa alrededor de granos de cuarzo. La disolución del cuarzo depende, además de la temperatura, del tamaño de los granos. Al tener cristales más finos, mayor será la probabilidad de disolución. Es así como por ejemplo los granos menores de  $20\ \mu\text{m}$  se disuelven completamente a  $1350^\circ\text{C}$  [10][11]. Es importante tener en cuenta que la temperatura de cocción máxima de la porcelana eléctrica, no superan  $1250^\circ\text{C}$ , por lo tanto, luego del proceso de cocción hay presencia de granos de cuarzo. El punto más crítico durante el proceso de cocción de la porcelana eléctrica, y en general de todos los procesos de la cerámica tradicional es la inversión del cuarzo a  $573^\circ\text{C}$ , porque además de presentarse en el calentamiento también se da durante el enfriamiento del cuerpo cerámico pasando de cuarzo  $\beta$  a cuarzo  $\alpha$ , provocando una contracción y posiblemente aparición de grietas. Debido a esto las curvas de cocción de las porcelanas eléctricas deben tener un control riguroso principalmente en este punto [12].

Durante el proceso de formación de las fases luego de la cocción se puede evidenciar la presencia de grietas. Estas son comúnmente observadas en los granos de cuarzo debido a la diferencia de la expansión térmica entre el cuarzo cristalino ( $\alpha \approx 23 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ ) y la fase vítrea ( $\alpha \approx 3 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ ) [10]. Lundin [11], encontró que si el cuarzo está en la pasta en cantidad suficiente para saturar la solución, la disolución se detiene y se transforma parcialmente en cristobalita. La formación de la cristobalita se da en la interface de cuarzo y fase vítrea, y su crecimiento depende de la cantidad de fase vítrea presente [11].

### 1.1.3 Feldespato

El feldespato es utilizado en la formulación de los productos cerámicos como fundente. Es el encargado de formar vidrio a altas temperaturas en el cual se disuelven los otros componentes para dar paso a la vitrificación. Durante el tratamiento térmico, inicialmente se presenta una reacción en estado sólido, luego reacciones de disolución y finalmente procesos de cristalización dando origen a nuevas fases como la mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ).

Los feldespatos son minerales aluminosilicatos que contienen álcalis cuya presencia disminuyen la temperatura de formación de la fase vítrea. Ésta reacciona con los demás constituyentes y los productos de reacción gradualmente permean la microestructura, alcanzando su densificación. Los feldespatos de mayor interés comercial son el feldespato potásico, sódico y cálcico. La temperatura de vitrificación de la pasta decrece con el contenido de feldespato. Dependiendo de los álcalis dominantes en su estructura, el feldespato funde a alrededor de  $1100^\circ\text{C}$  en las zonas donde tiene contacto con los remanentes de arcilla y cuarzo. Arcillas y feldespatos contienen pequeñas cantidades de óxidos como  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que también influyen en el comportamiento de la cristalización y temperatura de vitrificación del líquido viscoso [10].

## 1.2 Mullita

La mullita es un mineral perteneciente al grupo de los aluminosilicatos y su composición puede ser variable de acuerdo a la cantidad de alúmina dada por la fórmula  $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$  con  $0.2 < x < 0.9$ , variando de 55-90% mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Además, según el procedimiento de síntesis se puede clasificar como mullita sinterizada, fundida o química [14].

Cuando la mullita se forma durante un tratamiento térmico por reacciones en estado sólido de las materias primas se conoce como mullita sinterizada y tiene composición  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  con una cantidad de 72% en peso de alúmina. Cuando se forma por cristalización del aluminosilicato fundido, la mullita tiende a tener mayor cantidad de alúmina con un 78% en peso, de fórmula  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  y se conoce como mullita fundida. Finalmente, la producida a partir del tratamiento

térmico de precursores orgánicos o inorgánicos y con cantidades >90% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se identifican como mullita química [14].

Para comprender la formación, el desempeño y la función de la mullita en las propiedades finales de los aisladores eléctricos, es necesario conocer acerca de su morfología y composición.

Varios investigadores han encontrado que existen diferentes formas de mullita en la porcelana que dependen de la composición de las micro-regiones donde se generan. Esto es controlado antes de la cocción por el tamaño de las partículas, el nivel de aglomeración y el grado de mezcla de las materias primas. Al someterse al proceso de cocción, las micro-regiones reaccionan para formar mullita de diferentes tipos de acuerdo a la homogenización de las materias primas [8]. Se ha encontrado entonces que los tipos de mullita luego del proceso de sinterización son [15]:

*Mullita Primaria:* es una fase rica en sílice por el paso de arcilla a metacaolín que forma mullita a partir de la descomposición de los remanentes de la arcilla pura. Son cristales de baja relación de aspecto (relación entre el ancho y largo de los cristales) generalmente de 1-3:1 con fórmula química 2:1 de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ . Su morfología ha sido estudiada por diferentes autores [5][9][16] a temperaturas por debajo de  $1000^\circ\text{C}$  [15] o a temperaturas entre  $1100-1200^\circ\text{C}$  encontrándose que los cristales son generalmente en forma de cubos [8].

La cinética de la formación de este tipo de mullita depende en gran parte de los porcentajes de las diferentes materias primas utilizadas, ya que las velocidades de interdifusión del  $\text{Si}^{4+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  son muy lentas [8].

*Mullita secundaria:* Se forma a partir del feldespato que se incorpora en la arcilla remanente y de las mezclas de arcilla fina, cuarzo y feldespato. La mezcla del feldespato con el metacaolín forma más alúmina para continuar con el proceso de formación de mullita, por lo general de fórmula química 3:2 de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ . La fase líquida presente en estas regiones es menos viscosa debido a la presencia de álcalis, lo cual favorece la nucleación y crecimiento de los cristales de mullita de morfología diferente a la mullita primaria con un crecimiento anisotrópico que favorece el eje c [8].

### 1.2.1 Equilibrio de Fases y Estabilidad de la Mullita

La mullita secundaria con una composición  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  es una fase cristalina estable del sistema binario  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Este diagrama de fases ha sido bastante estudiado por muchos investigadores comenzando por Shephard et al, en 1909 con el diagrama de la silimanita, pero en 1924 Bowen y Greig fueron los primeros en publicar un diagrama con la mullita como un compuesto estable a temperatura ambiente que funde a  $1828^\circ\text{C}$  [3] [17]. Bauer y Grodon en 1951 obtuvieron mullita con un contenido de alúmina del 83% en peso con una relación molar 3:1 de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ . En este mismo año, Toropov y Galakhov mezclaron gel de óxido de aluminio y cuarzo obteniendo un fundido a  $1900^\circ\text{C}$ . Tres años más tarde (1954) Shears y Archibald encuentran mullita con un rango de composición de  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  con 72% en peso de alúmina a  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  con 78% en peso de alúmina que funde congruentemente, es decir, el compuesto funde aproximadamente a  $1810^\circ\text{C}$  para obtener un líquido de la misma composición [3].

El diagrama mostrado en la Figura 1 - 2, es descrito por Aksay y Pask en 1975 al reportar un comportamiento de  $\alpha$ -alúmina líquida similar a la mostrada en 1924 por Bowen y Greig, [3].

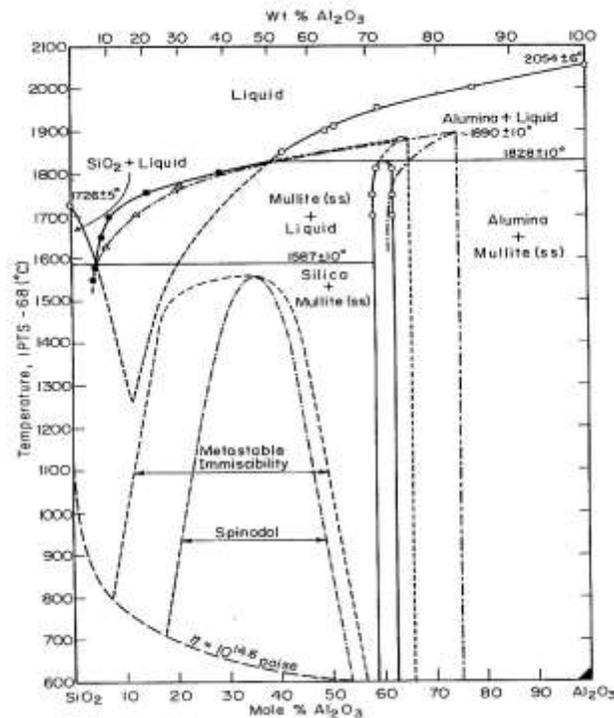


Figura 1-2. Diagrama de fases del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  según Aksay y Pask [17].

Algunos sistemas de tres componentes, conocidos como sistemas ternarios, se usan también para predecir la estabilidad térmica de los materiales compuestos de alúmina y sílice. Por lo general, las composiciones cerámicas pueden contener cantidades grandes o pequeñas de otros materiales como óxidos alcalinos o alcalinotérreos [18].

### 1.2.2 Mecanismo de Formación de la Mullita

La microestructura de la porcelana está compuesta de granos generalmente de cuarzo (partículas grandes) unidas por una matriz más fina de cristales de mullita y fase vítrea. Se considera uno de los sistemas cerámicos más complejos debido a la interacción entre las materias primas y la cinética del proceso térmico. Los largos tiempos de cocción y la temperatura son los encargados de promover la formación de mullita [19].

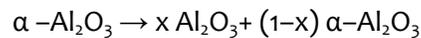
La pieza sin cocer se conoce como cuerpo crudo. Está compuesto por granos de cuarzo y feldespato, rodeados de partículas laminares de arcilla de menor tamaño. La pérdida de agua químicamente ligada, o deshidroxilación del caolín, tiene lugar entre 500 y 600°C. Es la primera reacción importante durante el proceso de cocción dando lugar a la formación de metacaolín con fórmula química  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Al llegar a temperaturas de 925-950°C, el metacaolín se convierte en espinela ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ) más sílice amorfa [11]. Entre 1000 y 1050°C comienza a formarse mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) proveniente de la descomposición de las arcillas a espinela por medio de un proceso que se llama mullitización o formación de cristales de mullita. La mullita formada en este punto tiene forma de cubos. Al seguir aumentando la temperatura hacia rangos de 1000-1200°C se da formación de mullita a partir de los granos de feldespato dando lugar a cristales aciculares creciendo desde los límites de grano, por medio de un fenómeno conocido como difusión iónica [11].

Lundin and Schuller [11][10], reportaron la formación de dos tipos de cristales de mullita en la porcelana de acuerdo a su tamaño: mullita primaria (tipo I) y mullita secundaria (tipo II y III). Agregados de pequeños cristales de mullita  $<0,5 \mu\text{m}$ , provenientes de los remanentes de arcilla se denominan mullita primaria (tipo I) con una relación de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  de 2:1. Agujas de mullita más largas ( $>1 \mu\text{m}$ ) provenientes de los remanentes de feldespato fundido que penetra las arcillas se denominan mullita secundaria (tipo II - granular) con una relación de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  de 3:2. La variación en la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depende de la cantidad de arcilla y feldespatos

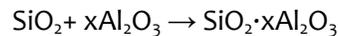
presente. También se evidencia la presencia de mullita secundaria de mayor tamaño (tipo III - alongadas) proveniente de una matriz compuesta de remanentes de arcilla fina, feldespato y cuarzo. El incremento de los tamaños de los cristales tipo II y III, se debe a la viscosidad de la matriz vítrea que varía de acuerdo a la cantidad de álcalis ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ , entre otros) que contenga. También se ha demostrado que la mullita primaria se puede convertir en mullita secundaria a  $1400^\circ C$  por la completa disolución del cuarzo formando vidrio y agujas de mullita [10].

Las diferentes reacciones se llevan a cabo en la interface de la difusión de la sílice y la  $\alpha$ -alúmina, generándose una reducción de la sílice fundida e incorporando la alúmina en la fase líquida mediante las siguientes etapas de reacción [3]:

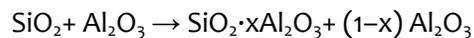
Etapas 1: Disociación de  $\alpha$ -alúmina



Etapas 2: incorporación de  $Al_2O_3$  en líquido



Reacción Neta:



En un rango de temperaturas entre  $700$  y  $1000^\circ C$  se da la reacción entre las especies sódicas y potásicas del feldespato para formar sanidina ( $KAlSi_3O_8$ ). Esta a su vez reacciona por un mecanismo de difusión del potasio en la arcilla remanente dando comienzo a la fase vítrea. La sinterización se da al mismo tiempo que el mecanismo de difusión, aunque es un proceso muy lento al comenzar la formación de la fase vítrea, aumenta su velocidad al disminuir la viscosidad de la fase vítrea y aumentar su cantidad [11].

Más detalladamente, el proceso de difusión entre el feldespato y la arcilla remanente se puede determinar por los gradientes y velocidad de difusión de los componentes. A temperaturas por debajo de los  $1000^\circ C$ , los álcalis se difunden sobre los remanentes de la fase arcillosa

dando lugar a la formación de mullita. Esta se forma en la arcilla remanente por consumo de la sílice de la espinela cúbica [11].

Al tener la fase vítrea rica en álcalis debido a la reducción de estos provenientes del feldespatos remanente, se da la formación de más núcleos de mullita más los presentes por la reacción entre el límite del feldespatos y la caolinita. El crecimiento de estos cristales es determinado por el tipo y la dirección de las superficies de los cristales, siendo más rápido para el eje cristalográfico  $c$  dirigido desde el límite de grano original hacia el centro de los remanentes de feldespatos, y la mullita adquiere el aspecto característico de un gran número de cristales aciculares formando redes [11].

Cuando en el proceso de cocción se aumenta la temperatura de 1100 a 1200°C, la velocidad de reacción de la formación de mullita incrementa rápidamente. Por encima de 1200°C, se considera la formación completa de toda la mullita tanto de las arcillas como del feldespatos e incluso se puede presentar recristalización dando lugar al crecimiento de los cristales. La composición de la porcelana en este punto es sólo mullita y fase líquida en equilibrio [11].

### **1.3 Aluminosilicatos de la Familia de la Silimanita**

La cianita, andalucita y silimanita son minerales aluminosilicatos anhidros que tienen la misma fórmula química ( $Al_2SiO_5$ ) pero con diferentes estructuras cristalinas. Cada una de ellas tienen propiedades físicas y químicas únicas que permiten su desempeño en diferentes sectores de la industria [15].

Las propiedades físicas y químicas de estos tres materiales se muestran en la Tabla 1 – 1.

**Tabla 1 - 1.** Propiedades físicas y químicas de la Cianita, Andalucita y Silimanita [15].

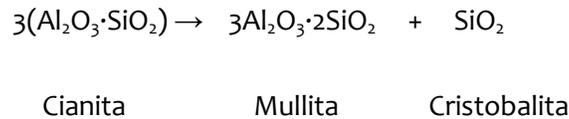
	<b>Cianita</b>	<b>Andalucita</b>	<b>Silimanita</b>
Fórmula Química		Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	
Composición		63.2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 36.8% SiO <sub>2</sub>	
Tipo		Aluminosilicato	
Sistema Cristalino	Triclínico	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Gravedad Específica	3.56-3.66	3.16-3.20	3.23
Dureza (Escala de Mohs)	5-7	7.5	6-7
Temperatura para formar mullita (°C)	1100-1480	1450-1500	1550-1650
Densidad (g/cm <sup>3</sup> ) después de Calcinación a 1445°C	3.05	3.04	3.10

En la Tabla 1 – 1, se puede observar que las propiedades son muy similares para los tres compuestos. Sin embargo, la andalucita y la silimanita cristalizan en el sistema ortorrómbico, mientras que la cianita cristaliza en el sistema triclínico. De los tres, la andalucita es el de mayor dureza y menor gravedad específica. La cianita es el único material que tiene una expansión irreversible al someterse a calentamiento; además, luego de ser calcinado produce mullita [15].

La mullita se considera un miembro intermedio entre la silimanita y la andalucita (de red cristalina perfecta) por su “desorden” estructural al tener una red cristalina imperfecta, siendo el principal defecto la vacante de oxígeno en su estructura, haciendo que tenga propiedades especiales [15]. La mullita se puede obtener artificialmente por el calentamiento de aluminosilicatos como los de la familia de la silimanita a la temperatura indicada para que se dé su transformación [15]. Esto es posible gracias a la similitud de la estructura de la mullita con el grupo de la silimanita [17].

La silimanita y la mullita tienen difractogramas similares, teniéndose que para la Silimanita los parámetros de red son a(Å)=7,486 b (Å)=7,675 c (Å)= 5,775 y para la mullita a(Å)=7,553 b (Å)=7,686 c (Å)= 2.886. Se puede considerar a la mullita una silimanita desordenada [14].

Las temperaturas mínimas de transformación térmica de la cianita, andalucita y silimanita a mullita son 1100 °C para la cianita, 1450 °C para la andalucita y 1550 °C para la silimanita [18]. En el caso específico, la reacción de transformación de cianita a mullita es [15]

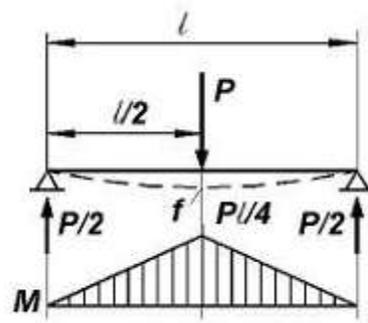


## 1.4 Propiedades Mecánicas

Los materiales pueden ser sometidos a cargas de tensión, compresión, corte o flexión con el fin de evaluar su resistencia mecánica o su capacidad para oponerse a la rotura. [20]. Los cerámicos tienen comportamiento elástico por excelencia ya que al someterse a una carga, presentan una deformación proporcional a la tensión durante todo el intervalo, prácticamente hasta llegar a la rotura. Dados sus tipos de enlaces, los materiales cerámicos tienen un comportamiento frágil, lo que indica que llegan al punto de ruptura con poca absorción de energía. Una gráfica de esfuerzo – deformación típica de un material cerámico es una línea recta inclinada con una pendiente correspondiente al módulo de Young del material y que prácticamente no exhibe comportamiento plástico. La resistencia máxima del material corresponderá al máximo esfuerzo alcanzado por el material antes de su rotura.

El comportamiento de tensión – deformación de los materiales frágiles, no es posible describirlo con el ensayo de tracción debido a la diferencia significativa entre los resultados obtenidos a partir de ensayos conducidos bajo cargas de tracción y compresión. Es por esto, que diferentes autores han reportado que la prueba más comúnmente empleada para evaluar la resistencia mecánica de las porcelanas es la prueba de resistencia a la flexión, además de la importancia que representan los resultados en la industria cerámica [30] [33].

El ensayo de resistencia a la flexión en 3 puntos consiste en colocar las probetas sobre dos puntos de apoyo y otra barra superior aplica una carga en la mitad de la probeta hasta fracturarla; el equipo registra la carga necesaria para fracturar la probeta como se presenta en la figura 1 – 3 [22].



**Figura 1-3.** Esquema de 3 puntos de carga para ensayo a la flexión. [21].

En este tipo de ensayos se crean esfuerzos heterogéneos en los cuales la parte inferior de las probetas es sometida a tracción y la superior a compresión. La tensión máxima o tensión a la fractura se denomina módulo de rotura [20]. Para llevar a cabo los cálculos del ensayo a flexión en tres puntos para las probetas cilíndricas cuyo esquema se muestra en la Figura 1 – 3, se procede de acuerdo con la norma ASTM C674–13 [22](Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials) aplicando la siguiente fórmula

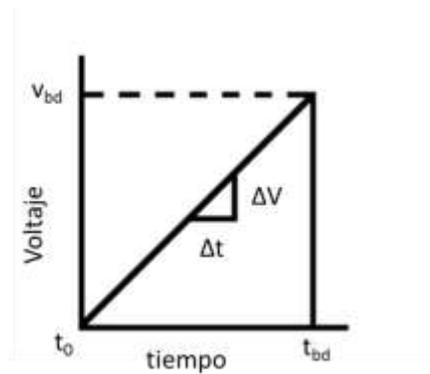
$$M = \frac{8Pl}{\pi d^3} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde  $M$  es el módulo de ruptura en MPa,  $P$  es la carga de ruptura en N,  $l$  la distancia entre los soportes inferiores del equipo en mm y  $d$  es el diámetro de la probeta cilíndrica en mm [21].

## 1.5 Propiedades Eléctricas

La rigidez dieléctrica es una de las propiedades eléctricas de los aisladores cerámicos y se define como el gradiente de tensión al que se produce la falla dieléctrica del material aislante bajo condiciones específicas de prueba.

Según la norma ASTM D149, para evaluar la rigidez dieléctrica de una pieza cerámica se tienen varios procedimientos [23]. El Método A (Prueba de Tiempo Corto), consiste en aplicar un voltaje de forma uniforme a las probetas sumergidas en un aceite aislador comenzando desde cero voltios y aumentando el voltaje a una velocidad constante hasta la ruptura (Figura 1 - 4).  $V_{bd}$  y  $t_{bd}$  corresponden al voltaje y el tiempo máximo de ruptura respectivamente



**Figura 1-4.** Perfil de voltaje de la prueba de tiempo corto [23]

El método B, denominado prueba paso a paso, consiste en aplicar el voltaje por periodos de tiempo hasta que se produzca la ruptura dieléctrica comenzando desde un voltaje inicial  $V_s$  correspondiente al 50% del voltaje total de ruptura determinado con la prueba de tiempo corto, hasta llegar al voltaje de ruptura  $V_{bd}$ . El método C se denomina prueba de aumento lento, la cual consiste en comenzar nuevamente en un punto  $V_s$  y se sigue aumentando hasta llegar a  $V_{bd}$ .

Para calcular la resistencia eléctrica de las porcelanas se debe conocer el espesor de la muestra y el voltaje registrado por el equipo al momento de la ruptura de la probeta. La rigidez dieléctrica se calcula con la relación del voltaje y el espesor de la probeta probeta por medio de la siguiente expresión  $E_d = kV \cdot mm^{-1}$

## 1.6 Antecedentes

La porcelana eléctrica ha sido utilizada desde 1850 cuando Werner Von la empleó por primera vez en la construcción de redes de distribución de potencia [24]. Está compuesta por cuarzo y mullita como fases cristalinas, y una fase amorfa o matriz vítrea. Estas fases finalmente definen la calidad, la densificación, el grado de sinterización y las propiedades propias de un aislador.

La mullita es un mineral proveniente de un proceso complejo que está en función de las materiales primas y de la ruta de procesamiento térmico; que debido a sus propiedades de estabilidad, refractariedad y morfología ha sido un material muy estudiado desde hace varios años, ya que es la principal responsable de las propiedades mecánicas de las porcelanas eléctricas [25][26][27][15], y es por esto que sigue siendo de alto interés de investigación para la industria y universidades. La mullita se forma en los materiales cerámicos por la interacción de las arcillas con otros componentes por medio de la descomposición de la arcilla y la secuencia de cristalización a altas temperaturas mencionada anteriormente en el numeral 1.2.2. También existen otras rutas de formación como lo son la ruta sol-gel, por medio de la cual se puede obtener mullita directamente de una sola fase o también por las mezclas difásicas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ , cuya homogeneidad y distribución de Al y Si de los precursores determinan la estequiometría y morfología final de la mullita [14]. La mullita es un mineral que cristaliza en el sistema ortorrómbico y puede llegar a tener hábito cristalino acicular o tabular. El crecimiento de los cristales de mullita puede darse en diferentes direcciones cristalográficas. La dirección más predominante es la (001) lo que hace que los cristales sean en forma de agujas [1]. La presencia de mullita en la porcelana eléctrica influye en el mejoramiento de la resistencia mecánica debido a que por la presencia de fase vítrea, en las microrregiones donde existía feldespato y arcilla pura remanentes, comienza la nucleación y crecimiento de cristales de mullita hacia el centro de este sistema creando redes encargadas de unir y reforzar la microestructura impactando positivamente las propiedades mecánicas [13].

La estequiometría final de la mullita es difícil de determinar debido a que está rodeada de una fase vítrea. Sin embargo, diferentes autores argumentan que la mullita primaria es la derivada de las arcillas y tiene una relación de alúmina/sílice de 2:1, mientras que la mullita secundaria se desarrolla a partir de la interacción de la arcilla con los fundentes con una relación alúmina/sílice de 3:2 [26][27].

Existen diferentes hipótesis que explican el mejoramiento de las propiedades mecánicas en una porcelana que involucran aspectos como la distribución de tamaños de cuarzo, la forma de los cristales de la mullita y granos presentes, los límites entre las fases cristalinas y amorfas, entre otras [16].

*Hipótesis 1.* Propuesta por Zoellner en 1908, quien argumenta que la resistencia de la porcelana se debe al entrecruzamiento de las agujas de mullita. Esta es una de las teorías más antiguas sobre la resistencia de la porcelana, y está ligada a otras investigaciones posteriores que proponen que el mejoramiento de la resistencia mecánica, es debido también a la presencia de mayores cantidades de mullita. El tamaño de las agujas también influencia esta propiedad, debido a que agujas muy largas no tienen el mismo efecto que cristales con menor tamaño. Una gran cantidad de agujas pequeñas se entrelazan y por lo tanto refuerzan mejor que las agujas más largas [28]. A mayores temperaturas de tratamiento térmico, la relación de aspecto de los cristales de mullita aumenta debido a un engrosamiento de los cristales. Estos cristales de mayor tamaño no tienden a interconectarse tan eficientemente como las agujas más finas haciendo que haya una disminución en las propiedades mecánicas de las porcelanas. Por lo tanto, la cantidad y forma de los cristales de mullita y la temperatura de sinterización son de gran importancia para mejorar las propiedades mecánicas. La presencia de mullita secundaria refuerza más que la mullita primaria debido a la forma completamente acicular formada a las altas temperaturas [29].

*Hipótesis 2. Reforzamiento de Matriz:* esta hipótesis plantea un aumento en la resistencia mecánica de la porcelana asociada a los esfuerzos de compresión sobre la matriz (fase vítrea), debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre la fase vítrea y las partículas dispersas, ya sean cuarzo y alúmina, o fases cristalinas formadas después del proceso de cocción como la mullita. Esta idea de reforzamiento matricial se discute a menudo en función de las partículas de cuarzo embebidas en la matriz vítrea [16]. Las diferencias en los coeficientes de expansión térmica producen esfuerzos radiales y tangenciales llevando a la aparición de fisuras en su microestructura. Si la partícula se contrae más que la matriz, el esfuerzo total se considera negativo obteniéndose una fisura circunferencial alrededor de las partículas. Por lo general, esto ocurre con los granos de cuarzo presentes en la matriz debido al estrés generado por la transformación del cuarzo durante el proceso de enfriamiento. Cuando la matriz contrae más que las partículas, el esfuerzo total es positivo resultando en fisuras radiales desde la partícula, las cuales se propagan de manera rápida deteriorando las propiedades mecánicas de las porcelanas. Sin embargo, no se tiene evidencia de partículas con menor coeficiente de expansión que el de la matriz por lo que este efecto se puede descartar.

El tamaño de las partículas de cuarzo es crucial para el desarrollo de las fisuras en las porcelanas; si los granos son  $> 50 \mu\text{m}$  se presentan fracturas periféricas continuas alrededor de los granos y fracturas interconectadas en la matriz. Si los granos están entre  $25 - 50 \mu\text{m}$  las fisuras periféricas son menores y rara vez se presentan en la matriz. Tamaños menores a  $10 \mu\text{m}$  ocasionalmente exhiben fisuras periféricas con ausencia total de las fracturas en la matriz, y partículas más pequeñas afectan negativamente la resistencia mecánica debido a la disolución de estas en la matriz vítrea. La resistencia máxima se alcanza con tamaños de grano de  $25 \mu\text{m}$  [29].

*Hipótesis 3. Dispersión- fortalecimiento:* se refiere al aumento de la resistencia mecánica por el reforzamiento asociado con la dispersión de materiales externos adicionados diferentes a arcillas, cuarzo y feldespato, como es el caso de los minerales pertenecientes al grupo de la silimanita, cordierita o alúmina en la matriz que limitan el tamaño de falla tipo Griffith consiguiendo un aumento en las propiedades mecánicas. Además, debido a que los coeficientes de expansión térmica de la matriz y de las fases dispersas no coinciden, siempre habrá algún grado de reforzamiento, siempre y cuando la matriz los materiales adicionados tengan un coeficiente de expansión térmica mayor que el de la fase vítrea [29].

A pesar que hay bastante bibliografía que soporta la relación directa entre la presencia de mullita y la resistencia mecánica, algunos autores no han encontrado una relación entre el contenido de mullita y la resistencia a la flexión [30]. Algunos investigadores reportan que un alto contenido de cuarzo tiene un efecto beneficioso debido a que la sílice disuelta aumenta la viscosidad de la masa fundida feldespática y por lo tanto, retarda el crecimiento de grandes cristales de mullita [31]. Otros establecen que la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica,  $\alpha$ , de las partículas de cuarzo cristalino ( $\alpha \approx 23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) y la fase vítrea ( $\alpha \approx 3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) genera un esfuerzo de compresión sobre la matriz lo que lleva al refuerzo en la resistencia, sin embargo, otros investigadores han reportado que no existe una relación clara y que por el contrario puede ser la causante de las microgrietas presentes en los cuerpos cerámicos [10].

Mattysovszky-Zsolnay concluyen que la resistencia a la flexión de la porcelana tiene una fuerte dependencia con el tamaño de las partículas de cuarzo en un rango de  $10-30 \mu\text{m}$ . Si los granos de cuarzo son muy finos, se pueden disolver en la matriz vítrea y si son muy gruesos, pueden generar grietas [30][32][33]. Otros autores han encontrado una estrecha relación

entre la cantidad de fase vítrea y la resistencia a la flexión[30], demostrando que la resistencia depende de la homogeneidad de matriz vítrea, mientras que, por el contrario, otros especifican que con mayor contenido de fase vítrea menor es la resistencia mecánica de la porcelana [34].

Se ha encontrado también que la porosidad afecta las propiedades mecánicas, encontrándose que el módulo de Young disminuye con el aumento de la porosidad. Las muestras con menor tamaño de poro tienen mayor módulo de Young que las que tienen mayor tamaño de poro [32].

Algunos autores afirman que el mejoramiento de las propiedades mecánicas está influenciado principalmente por el refuerzo de la matriz vítrea debido a los granos de cuarzo más que a la cantidad de mullita [35]. Otros investigadores mantienen su hipótesis que la mullita juega papel importante en la resistencia debido a su dureza y a las diferencias de expansión térmica y módulo elástico entre la fase vítrea y la mullita generando compresión en los límites de grano [36].

La velocidad de inter-difusión del  $\text{Si}^{4+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  dentro de la red de mullita es muy baja y se ha encontrado que la temperatura de formación de mullita por reacción en estado sólido es de aproximadamente  $1600^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, con la adición óxidos de boro, lantano, itria, estroncio, entre otros, las temperaturas de formación de cristales de mullita disminuyen, por la presencia de fase vítrea, a menores temperaturas y viscosidades [25].

Por lo general, la presencia de óxidos no sólo influye en la disminución de la temperatura de formación de cristales de mullita, sino que también modifican la morfología y cantidad de cristales formados durante el proceso de mullitización.

Muchos autores han estudiado adiciones de diferentes tipos de óxidos. Por ejemplo, en 1995 S.H Hong estudió el crecimiento de la mullita en muestras dopadas con  $\text{B}_2\text{O}_3$  con y sin sembrado de bigotes de mullita con el fin de mejorar su nucleación. El óxido de boro disminuyó la temperatura de cristalización de la mullita  $150^{\circ}\text{C}$  y promovió el crecimiento anisotrópico de los cristales de mullita [37].

En 1999, Peter Mechnich estudió la adición de Óxido de Cerio por RBM (“Reaction Bonding Mullite”) logrando también una disminución de  $150^{\circ}\text{C}$  respecto a la temperatura inicial al

obtener una fase líquida con menor viscosidad a temperaturas más bajas favoreciendo además la formación de cristales de mullita [38]. Tres años después, otros investigadores evaluaron la adición de  $Y_2O_3$  también por RBM alcanzando simultáneamente mayor mullitización y densificación debido a una menor viscosidad de la fase vítrea formada entre el silicio y la Itria [26].

En 2003, se estudió nuevamente el efecto de la adición de  $Y_2O_3$  y  $CeO_2$ , además del  $La_2O_3$  en la formación de mullita y la evolución de la microestructura en una mezcla de  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$ , mostrando una disminución de  $100^\circ C$  en la temperatura de mullitización y mejorando el comportamiento de la formación de cristales debido a la baja viscosidad de la fase líquida por la adición de los óxidos, encontrando diferencias en las propiedades finales, siendo mejor la adición de  $La_2O_3$  en cuanto a densificación [39]. En este mismo año, se estudió el efecto de la adición de  $WO_3$  en la formación y morfología de bigotes de mullita, encontrando que al aumentar el porcentaje de adición del  $WO_3$  se obtienen temperaturas de mullitización mucho menores [27].

En 2004 se evaluó el efecto de adiciones de  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$  y  $BaO$  en la formación y morfología de la mullita. En este trabajo los mejores resultados se obtuvieron para el  $MgO$  por la formación de cristales de mullita con un tamaño mucho menor [25]. En el 2009, se estudió el efecto de la adición de  $TiO_2$  en una porcelana con alto contenido de alúmina favoreciendo la cantidad de mullita formada y una mayor densificación de los cristales de mullita secundaria donde hay presencia de feldespato y  $TiO_2$  [5].

En 2013, otros investigadores estudian la adición de  $CeO_2$  para formar mullita  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  mediante el proceso sol-gel, encontrando que este óxido no solo disminuye la energía de activación para la formación de la fase vítrea, sino que también da lugar a la cristalización de granos de mullita dependiendo de la temperatura de calcinación y de la cantidad de óxido adicionado [40].

También se estudia, además de los óxidos, la formación de mullita con la adición de precursores que por medio de transformaciones a diferentes temperaturas dan lugar a la formación de nuevas fases. Los precursores de la mullita, aparte de la caolinita, son el grupo de la Silimanita. Este grupo está conformado por la silimanita, andalucita y cianita que son

materiales isomorfos con la misma fórmula química pero con diferentes estructuras cristalinas que dan lugar a la mullita a mayores temperaturas [26].

La evolución de la microestructura de la conversión de cianita a mullita, ha sido estudiada por varios autores como Sainz en 1996, quien propuso que la transformación total de cianita a mullita se presenta a temperaturas de 1350-1400°C, pero a temperaturas menores de 1350°C se tiene formación de mullita en forma de agujas [41]. En 2011, otros autores reportaron temperaturas de conversión total de la cianita a mullita de 1550°C con formación de mullita en forma de agujas a temperaturas menores de 1200°C. La diferencia de las temperaturas de conversión total de cianita a mullita puede deberse a la velocidad de calentamiento, el tiempo de cocción o el tamaño de partícula de la cianita utilizada como materia prima [42]. Sin embargo, es importante resaltar que en los dos artículos referenciados se da la formación de cristales de mullita en forma de agujas a temperaturas desde 1100°C [15] que contribuyen con el aumento de la resistencia mecánica.

La andalucita y la silimanita también se pueden transformar a mullita pero a temperaturas muy altas, alrededor de 1500 y 1650°C respectivamente [15], siendo temperaturas no permitidas para la fabricación de la porcelana eléctrica.

## 2. Materiales y Métodos

La materia base con la que se realizó el trabajo experimental fue una suspensión, es decir, una mezcla de componentes minerales en un medio acuoso, de porcelana eléctrica comercial, cuya composición mineral incluye los componentes ya mencionados en el Capítulo 1 y representados en forma de diagrama triaxial composicional en la Figura 1 - 1. Estos componentes son: arcillas y caolines, arena silícea y feldespato.

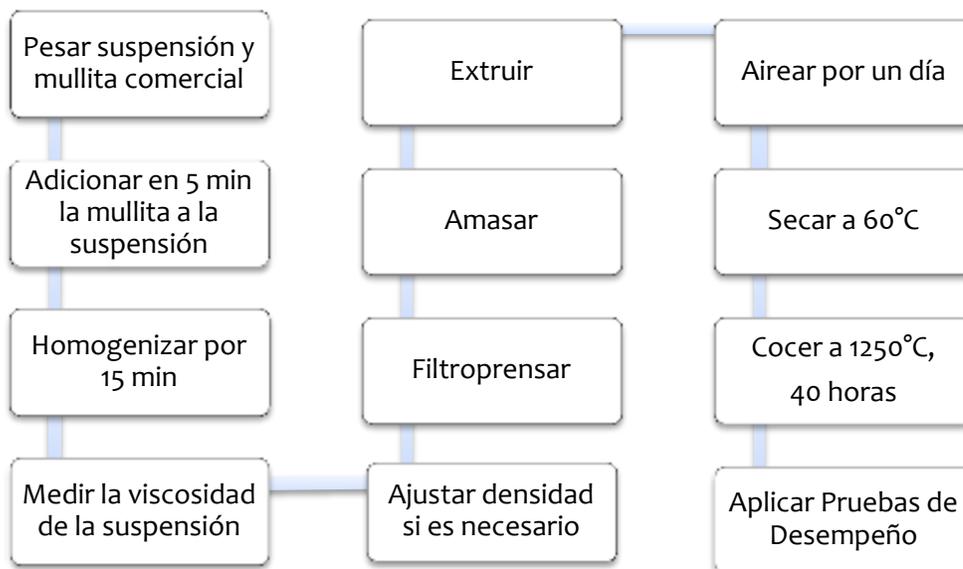
En este trabajo se pretende aumentar el contenido de mullita en las piezas de porcelana eléctrica, llevando a cabo dos rutas experimentales: En la primera se adiciona mullita comercial en la pasta de porcelana eléctrica y en la segunda, se adicionan materiales que incentivan la formación de mullita durante el tratamiento térmico. Una vez las piezas sean tratadas térmicamente, se evalúa su resistencia a la flexión con el fin de observar la influencia del contenido de mullita en las piezas de porcelana eléctrica sobre las propiedades mecánicas de las mismas.

### 2.1 Adición de Mullita

Para las adiciones de mullita a la suspensión se seleccionaron dos tipos de muestras comerciales de los proveedores estadounidenses CE – Minerals y Kyanite Mining Corporation. Las muestras fueron caracterizadas estructuralmente por medio de un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci mediante análisis cuantitativo y cualitativo. El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se hace comparando el difractograma obtenido con los patrones de difracción reportados en la base del International Centre for Diffraction Data (ICDD). El análisis cuantitativo de las fases encontradas se realizó mediante el refinamiento por el Método de Rietveld de los difractogramas observados agregando a la muestra una cantidad conocida (20%) de un

estándar interno. El estándar usado del Standard NIST (National Institute of Standards and Technology) es Corindón 674A, *Aluminum oxide, Corundum,  $\alpha$ -phase*. Las muestras de mullita también se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un equipo JEOL JSM-6490 LV, con distancia de trabajo de 9mm, voltaje 20kV, vacío 50Pa, modo de operación en Retro-dispersos en un rango de magnificación de 300-12.000X. Las muestras fueron pulidas y atacadas con ácido fluorhídrico al 10% durante 2 minutos para disolver la fase vítrea presente y observar la morfología de los cristales. Además, se sometieron a análisis de espectrometría de Fluorescencia de Rayos X de dispersión por longitud de onda, en un equipo de referencia PANalytical Axios Minerals por método de perla fundida, para conocer la composición química por óxidos.

Las muestras de mullita se molieron en un molino Rossetti hasta llegar a un residuo del 1% aproximadamente en malla 325. La mullita se adicionó a la suspensión cerámica en cantidades correspondientes al 5, 15, 25 y 40%, siguiendo el procedimiento que se esquematiza en la Figura 2 - 1, con el objetivo de analizar la influencia de las adiciones de mullitas comerciales en la resistencia a la flexión y la forma de la mullita presente en las probetas luego del proceso de cocción. Una vez conformadas las probetas de forma cilíndrica se someten a pruebas de desempeño mecánico y eléctrico.



**Figura 2 - 1.** Procedimiento de elaboración de Probetas Cilíndricas. Fuente: Elaboración Propia

En todos los casos de estudio de este trabajo, se utilizó una referencia que consiste en la elaboración de probetas sin aditivos. Este patrón de referencia se denomina de aquí en adelante, comparativo.

Una vez se tiene la suspensión homogenizada, se mide la viscosidad con un viscosímetro Brookfield Modelo LVDV-II+ a 30rpm, durante 15 segundos. Estos viscosímetros captan el par de torsión necesario para hacer girar una aguja inmersa en un fluido a velocidad constante. Se midió la densidad relativa de la suspensión utilizando un densímetro de acero inoxidable de 50 ml de capacidad. En este trabajo no se utilizó ningún dispersante para mantener estable la suspensión debido a que se quería evaluar los resultados con las condiciones de operación actuales del proceso de fabricación de aisladores eléctricos, por lo tanto, fue necesario adicionar agua cuando la suspensión tenía una densidad por encima de la suspensión del comparativo. Al no utilizar dispersante, las condiciones reológicas de la suspensión cambian con el tiempo, por lo cual fue necesario tomar un comparativo “fresco” en cada una de las rutas experimentales realizadas.

## **2.2 Formación de Mullita**

En esta ruta se pretende incrementar la formación de mullita durante el tratamiento térmico de las piezas, con la adición de fundentes o precursores.

### **2.2.1 Adición de óxidos**

Los óxidos muestran un efecto positivo en el comportamiento de la mullitización, logrando disminuir la temperatura a la cual comienza a formarse la fase vítrea necesaria para la formación de mullita. De acuerdo a la literatura, los óxidos utilizados son los formados con los elementos alcalinotérreos (Litio, Magnesio, Manganeso, Boro, entre otros) [5][47], tierras raras (Cerio, Lantano) [39] y mezclas de óxidos de boro (hidroboracita, ulexita) [48][49]

En este trabajo se utilizó el Óxido de Cerio o Ceria ( $\text{CeO}_2$ ) obtenido de la calcinación del oxalato de cerio, que además de mejorar la mullitización también es el encargado de la formación de

fase vítrea de menor viscosidad [39] y también con la Hidroboracita ( $B_6O_{11}CaMg \cdot 6H_2O$ ) que es un mineral que luego de ser extraído del yacimiento, se somete a diferentes etapas de beneficio para disminuir las impurezas presentes y finalmente ser utilizado como fundente. La Hidroboracita aumenta la resistencia física al rayado y la resistencia química de cuerpos cerámicos tales como revestimientos de paredes y pisos, vajillas porcelanas y accesorios esmaltados [50]. Ambos materiales fueron caracterizados por medio de SEM para conocer su morfología. La Hidroboracita comercial utilizada, según la ficha técnica, es un compuesto con fórmula química  $B_6O_{11}CaMg \cdot 6H_2O$ , y con punto de fusión de  $900^\circ C$ , que contiene naturalmente calcio y magnesio en equilibrio. La presencia de estos iones influye positivamente en propiedades como reducción en la viscosidad y tensión superficial, y menor expansión térmica que las arcillas. Las probetas con adiciones de óxidos se conformaron siguiendo el mismo procedimiento de la Figura 2 – 1. Las adiciones realizadas fueron de 0.1, 0.25 y 0.5% peso de Óxido de Cerio e Hidroboracita [40][49][51]. Las probetas con ambas adiciones en los diferentes porcentajes de adición fueron caracterizadas por medio de un análisis térmico diferencial (DTA) para determinar la temperatura de transformación, relacionadas a reacciones de tipo endotérmico y exotérmico. Una vez se obtienen las probetas del proceso de cocción con las adiciones de los óxidos, se someten a la prueba de resistencia a la flexión, y medición de porosidad, absorción de agua y densidad aparente.

### 2.2.2 Adición de alúmina

La alúmina es una de las materias primas necesarias para la formación de la mullita y debido a sus características de dureza, densidad, aislamiento eléctrico y composición química, al adicionarla en la cerámica y someterlo a un proceso de cocción a temperaturas mayores de  $1200^\circ C$ , le confiere a la porcelana mejor resistencia mecánica [52], reduce la cantidad de  $SiO_2$  presente en la composición [53] y reacciona con la caolinita presente para la producción de mullita [54][55]. En este trabajo se utiliza una alúmina Nabalox 613-10 con tamaño de partícula muy fino. Esta alúmina es reactiva con el fin de facilitar su reacción con el cuarzo presente en la pasta. De esta manera proporcionar las condiciones para el aumento de mullita durante el tratamiento térmico. Se observó la morfología de la alúmina utilizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Para calcular la cantidad de alúmina a adicionar se calculó una relación

estequiométrica considerando la sílice presente en la porcelana dispuesta para reaccionar con la alúmina para formar mullita.

### 2.2.3 Adición de Precursores de Mullita

De acuerdo con el diagrama de fases del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  los aluminosilicatos andalucita, cianita y silimanita se pueden transformar en mullita por medio de tratamiento térmico [15]. Las transformaciones se dan a condiciones fisicoquímicas diferentes, dependiendo del precursor. La cianita específicamente comienza a formar mullita a partir de  $1200^\circ\text{C}$  [42] y por ello fue escogido como material precursor de mullita en este trabajo. Se utilizó cianita del proveedor Kyanite Mining Corporation con dos tamaños de partícula, con una mediana de la distribución de tamaño de partícula,  $d_{50} = 7.5 \mu\text{m}$  y otra con un  $d_{50} = 19 \mu\text{m}$ . Las adiciones se realizaron en porcentajes de 2, 5 y 10% con el objetivo de analizar su influencia luego del proceso de cocción en la formación de mullita y la resistencia mecánica.

## 2.3 Caracterización de las Muestras Obtenidas

### 2.3.1 Resistencia a la flexión

Las probetas se conforman por medio del proceso de extrusión, quedando con unas dimensiones aproximadas de 20cm de longitud y 0,8mm de diámetro. El tratamiento térmico se lleva a cabo en un horno referencia SACMI a  $1250^\circ\text{C}$  durante 40 horas. Luego de someter las probetas al proceso de cocción, se les aplica la prueba de resistencia a la flexión en tres puntos con un crómetro Gabbrielli CR5.

Se escoge resistencia a la flexión debido a que es la prueba mayormente utilizada para determinar la resistencia mecánica de las probetas a escala laboratorio. Esta prueba además, da indicios de cómo se puede comportar el material en las otras pruebas de resistencia mecánica como lo son las pruebas de resistencia a la compresión y a la tensión.

### 2.3.2 Porosidad Aparente, Absorción de Agua y Densidad

Se mide el porcentaje de absorción de agua de las probetas por medio de la diferencia en el peso de las mismas, luego de someterlas a ebullición durante dos horas y dejarlas sumergidas en reposo en el mismo baño durante 12 horas según la norma NTC 674 [46]. La absorción de agua se calcula mediante la ecuación 3:

$$\%H_2O_{abs} = \frac{W-D}{D} * 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde D es el peso seco de la probeta y W es el peso de la probeta más el agua absorbida, es decir, el peso saturado.

La porosidad aparente y la absorción de agua están relacionadas entre sí, debido a que la porosidad aparente es la relación que existe entre los poros abiertos y el volumen exterior de las piezas y la absorción de agua es la relación de los poros abiertos respecto al peso seco. Por lo tanto, la porosidad aparente viene dada por la ecuación 4 de la norma NTC 674 [46]:

$$\%P = \frac{W-D}{W-S} * 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde D es el peso seco de la probeta, W es el peso saturado y S el peso suspendido.

Para calcular la densidad aparente (B) de las probetas, las barras se pesan en seco y se dividen por la diferencia entre su peso saturado y el peso suspendido (suspender la pieza en agua y tomar el peso). La densidad aparente se calcula mediante la ecuación 5 según la norma NTC 674 [46].

$$B(g/cm^3) = \frac{D}{W-S} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde D es el peso seco de la probeta, W es el peso saturado y S el peso suspendido.

### 2.3.3 Rigidez Dieléctrica

Con el fin de determinar si la adición o formación de mullita afecta la rigidez dieléctrica, debido a que es una característica crucial para el uso de la pastas, se seleccionan los porcentajes correspondientes a los mejores resultados de la resistencia a la flexión. Las suspensiones se preparan adicionando en agitación el material en el porcentaje seleccionado durante 5 minutos y agitando durante 20 minutos más para garantizar la homogenización. La suspensión se filtoprensa y amasa para formar probetas de 5cm de diámetro y aproximadamente 8mm de espesor.

La prueba de rigidez dieléctrica se realiza en un recipiente conectado a una fuente de energía, y las probetas se colocan en un soporte de hierro que contiene dos electrodos de hierro referencia 1045. El espesor real de las probetas se mide en el centro con un micrómetro de resolución 0,01 mm y se marca como punto de referencia sobre el cual se colocan los electrodos. El soporte se sumerge en un aceite dieléctrico de referencia Nytro Orion II (High grade) y luego se conectan a una fuente de energía. El voltaje se aplica manualmente desde cero hasta que la probeta presente ruptura y se registra el dato de la pantalla, correspondiente al valor máximo que resiste cada probeta. Este método corresponde al método A citado en norma ASTM D149

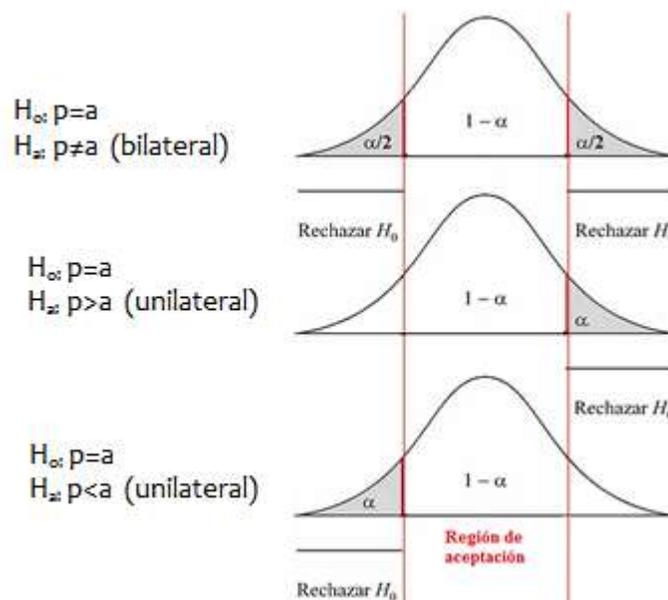
Los datos de rigidez dieléctrica se reportan como la relación entre los kV aplicados en un espesor determinado de la probeta en mm y por medio de análisis de varianzas se evidencia si existen diferencias significativas entre ellas y el comparativo.

## 2.4 Análisis estadístico

El análisis de los resultados de resistencia a la flexión para las adiciones se hace por medio de análisis de varianzas y comparación de medias por medio del método de Tukey debido a la sensibilidad requerida para el análisis de datos entre muestras, este método es utilizado para determinar si existen diferencias significativas entre las medias de los datos de las adiciones realizadas.

La comparación de medias hace parte de la estadística inferencial, la cual tiene como objetivo conocer el comportamiento de una población a partir de una muestra por medio de la estimación de parámetros y la prueba de hipótesis. La hipótesis estadística es una afirmación de los valores que puedan tomar los parámetros de la población y se realizan por medio del planteamiento de dos hipótesis: hipótesis nula ( $H_0$ ) sobre la cual se debe tomar una decisión partiendo del supuesto que es verdadera, contrastando con la hipótesis alterna ( $H_a$ ). Al aceptar la hipótesis nula implica rechazar la hipótesis alterna[45].

La prueba de hipótesis es el resultado del estadístico de prueba utilizado para aceptar o rechazar la hipótesis nula y depende de las características de muestra, la cantidad de muestras que deben comparar, si se va a realizar una comparación de medias o de varianzas. Al aceptar o rechazar la hipótesis nula, siempre se corre el riesgo de cometer error tipo I asociado a rechazar  $H_0$  cuando esta es verdadera y error tipo II cuando se acepta  $H_0$  siendo falsa. Cada uno de estos errores tiene una probabilidad de ocurrir, siendo  $\alpha$  para el error tipo I conocido también como el intervalo de rechazo o región donde se rechaza la hipótesis nula, y  $\beta$  la probabilidad de cometer error tipo II. Las regiones de rechazo y aceptación se pueden observar en la Figura 2 – 2.



**Figura 2 - 2.** Región de Rechazo para la Prueba de Hipótesis de dos colas (bilateral) y de una cola (unilateral) [45].

El valor de probabilidad (valor P) expresa la probabilidad de conseguir un valor tan extremo como el que se ha observado en el estadístico de prueba, y el valor de  $\alpha$  lo define el investigador de acuerdo a la rigurosidad que se establezca para su análisis denominado también significancia predefinida. En este trabajo, el valor de  $\alpha$  escogido es de 5%. La  $H_0$  se rechaza cuando el valor P es menor que la significancia predefinida, es decir, si el valor  $P < \alpha$  [45].

Las probetas se caracterizan estructuralmente por medio de Difracción de Rayos X (DRX) para conocer su composición mineralógica final y por medio de fotomicrografías con Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) se puede observar la morfología y microestructura formada en cada una de las muestras seleccionadas. Por medio de Adobe Illustrator, un editor de gráficos vectoriales, se realizó una medición cuantitativa para 30 imágenes de cada una de las adiciones, obteniendo una distribución de los tamaños de los granos de cuarzo. En la medición de los cristales se tiene en cuenta el tamaño del referente especificado en cada una de las fotomicrografías, luego se realiza la medición de los cristales por el lado más largo y por medio de una relación se calcula cuánto miden los cristales seleccionados en  $\mu\text{m}$ .



## 3. Resultados y Discusión

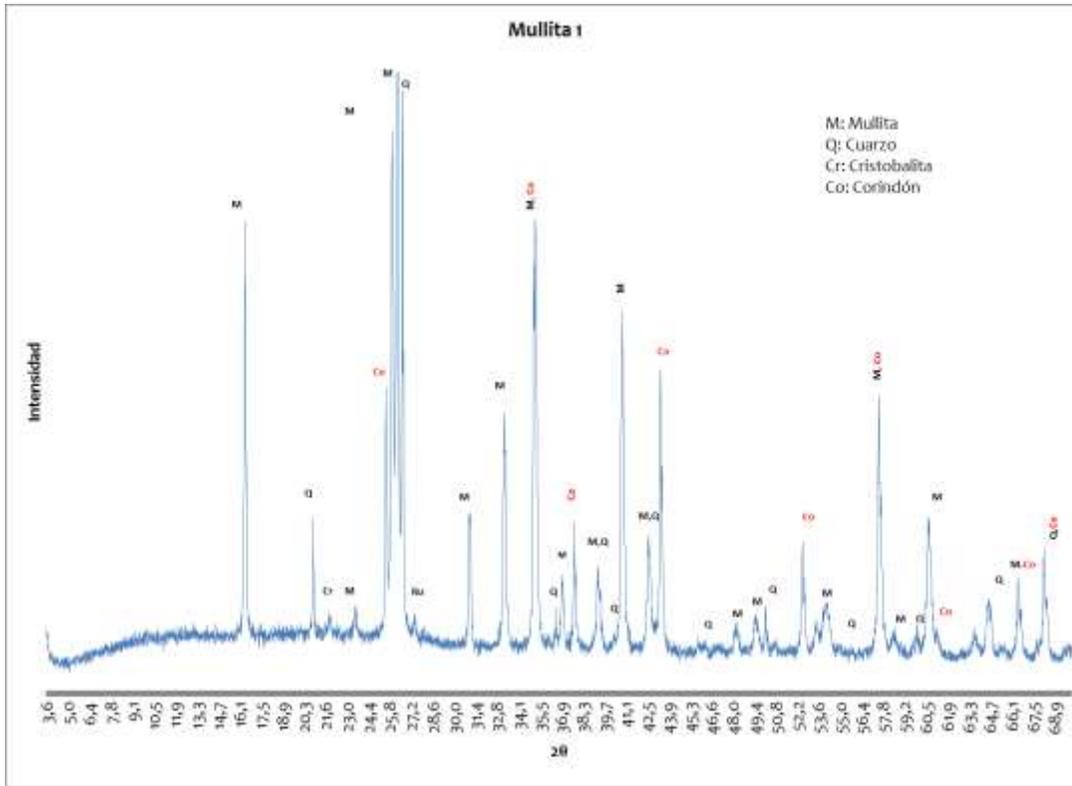
### 3.1 Análisis de Resultados para la Adición de Mullita

#### 3.1.1 Caracterización de Materias Primas

Las muestras seleccionadas para la primera ruta experimental, consistente en la adición de mullita comercial, son:

- **Mullita 1.** Es un material denominado Mullite Kyanite de Kyanite Mining Corporation. Este material es generalmente utilizado en refractarios, cerámica, fundición y aislantes eléctricos. Contiene aproximadamente 80% de mullita.
- **Mullita 2.** contiene un 77% de Mullita y es utilizada como un agregado refractario para satisfacer la demanda exigente de la industria refractaria moderna. Este material se conoce industrialmente como Mulcoa 60 del proveedor CE Minerals.

Para verificar exactamente cuáles y cuánto existe de las fases cristalinas y amorfas presentes en estas muestras, se realiza una caracterización mediante difracción de rayos X. Para la muestra de Mullita 1, el difractograma de rayos X se muestra en la Figura 3 - 1.



**Figura 3 - 1.** Difractograma de Rayos X para Mullita 1.

El difractograma se caracteriza por tener picos bien definidos correspondientes a las fases cristalinas de mullita y cuarzo principalmente y algunas trazas de cristobalita. El corindón reportado en el difractograma es el patrón de referencia utilizado para la cuantificación de las fases por medio del refinamiento por el Método de Rietveld. Los resultados de esta cuantificación se reportan con su respectiva desviación estándar entre paréntesis en la Tabla 3-1.

**Tabla 3 - 1.** Porcentajes de Fases Cristalinas y Amorfas para Mullita 1.

	FASE	Nombre	Cuantitativo (D.E)
<b>Cristalinos</b>	SiO <sub>2</sub>	Cuarzo	5,4% (0,2)
	Al <sub>4,59</sub> Si <sub>1,41</sub> O <sub>9,7</sub>	Mullita	52,0% (0,5)
	SiO <sub>2</sub>	Cristobalita	<1%
<b>Total Cristalinos</b>			<b>57,8%</b>
<b>Total Amorfos</b>			<b>42,2%</b>

Las fases cristalinas que se pueden observar en la muestra de Mullita 1 son principalmente mullita (52,0 %  $\pm$ 0,5), cuarzo (5,4%  $\pm$ 0,2) y fases amorfas (42,2%). Según los resultados de la fluorescencia de Rayos X esta muestra tiene un porcentaje de alúmina del 56,3% y de sílice de 41,5% con unas pérdidas por ignición bajas como se muestra en la Tabla 3 - 2.

**Tabla 3 - 2.** Fluorescencia de Rayos X para Mullita 1.

Composición Química ( % peso )										
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	PPI 110 °C -1000°C
41,5	56,3	0,47	1,36	0,03	0,02	0,03	0,04	0,09	0,07	0,18

La muestra de Mullita 2 es caracterizada por medio de DRX obteniéndose el difractograma presentado en la Figura 3 – 2. En esta figura, se detectan mullita, cuarzo y cristobalita como las fases cristalinas presentes. De la misma manera, se hizo el análisis cuantitativo mediante el refinamiento por el Método de Rietveld (Tabla 3 – 3).

**Tabla 3 - 3.** Porcentajes de Fases Cristalinas y Amorfas para Mullita 2.

	FASE	Nombre	Cuantitativo (D.E)
<b>Cristalinos</b>	SiO <sub>2</sub>	Cuarzo	1,7% (0,2)
	Al <sub>4.59</sub> Si <sub>1.41</sub> O <sub>9.7</sub>	Mullita	45,6% (0,5)
	SiO <sub>2</sub>	Cristobalita	15,8% (0,2)
<b>Total Cristalinos</b>			63,1%
<b>Total Amorfos</b>			36,9%

Según los resultados de cuantificación, las fases cristalinas corresponden a mullita, cuarzo y cristobalita para un total de cristalinos de 63,1% siendo predominante la presencia de mullita con un 45,6%  $\pm$ 0,5, y un 36,9% correspondiente a la fase amorfa. En esta muestra se observan variaciones con las fases SiO<sub>2</sub> formadas respecto a la muestra de Mullita 1, notándose un aumento significativo en la cantidad de cristobalita y una disminución en el contenido de cuarzo.

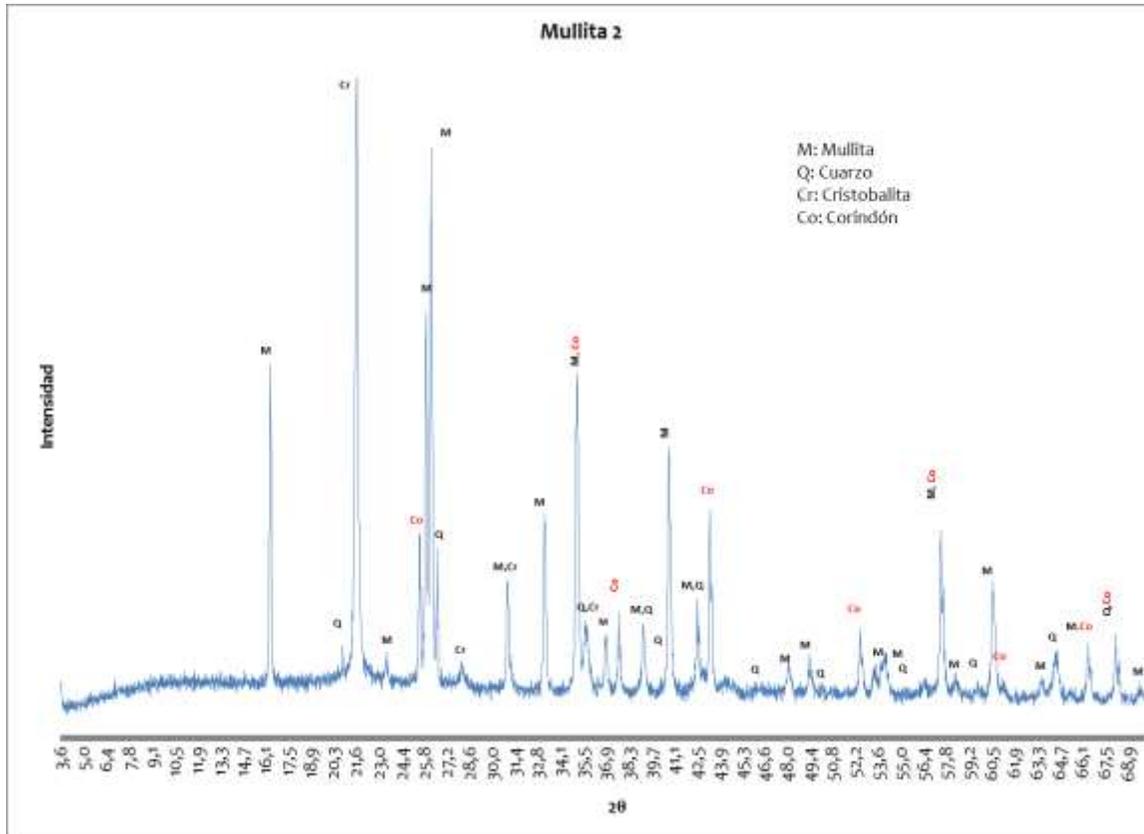


Figura 3 - 2. Difractograma de Rayos X para Mullita 2.

Se puede observar la similitud de las fases cristalinas detectadas en esta muestra respecto a la muestra de Mullita 1. Según la composición química (FRX) la Mullita 2 tiene un 55,7% de alúmina y 40,5 % de sílice. Estos resultados se resumen en la Tabla 3 – 4.

Tabla 3 - 4. Fluorescencia de Rayos X para Mullita 2.

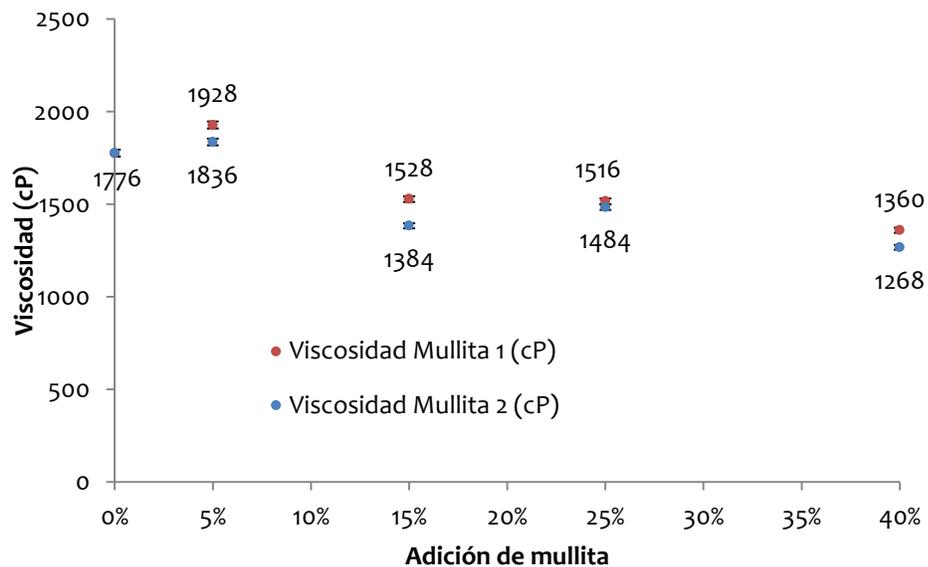
Composición Química ( % peso )										
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	PPI 110 °C -1000°C
40,5	55,7	0,89	2,55	0,10	N.D	N.D	0,10	0,09	ND	N.D

Comparando las dos materias primas, se pueden observar diferencias notables entre las dos muestras en el contenido de mullita. La muestra de Mullita 1 contiene un 52,0% ±0,5 de mullita mientras que la Mullita 2 tiene un menor contenido, del orden de 45,6%. Por su parte, con

relación a la composición química, los contenidos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son similares, pero siendo menores para la Mullita 2 con respecto a la Mullita 1.

Luego de hacer las caracterizaciones de las materias primas utilizadas, se procede a realizar las preparaciones de las suspensiones por medio de la metodología mencionada en la Figura 2 - 1. Para las diferentes adiciones de estos materiales se dejó constante la densidad de la suspensión. Por lo tanto, al ir aumentando la cantidad de material adicionado, fue necesario adicionar agua para mantener la densidad igual a la del comparativo. No fue posible estabilizar la viscosidad de las suspensiones debido a la gran variación de este factor en la suspensión sin las adiciones. Esto hizo necesario dejar constante la densidad e igualarla a la del comparativo utilizado en todas las muestras, independientemente del valor de la viscosidad.

En la figura 3-3 se puede apreciar el comportamiento de la viscosidad a medida que aumenta el porcentaje de adición de las mullitas comerciales.



**Figura 3 - 3.** Viscosidad de la suspensiones con las adiciones de Mullita 1 y Mullita 2.

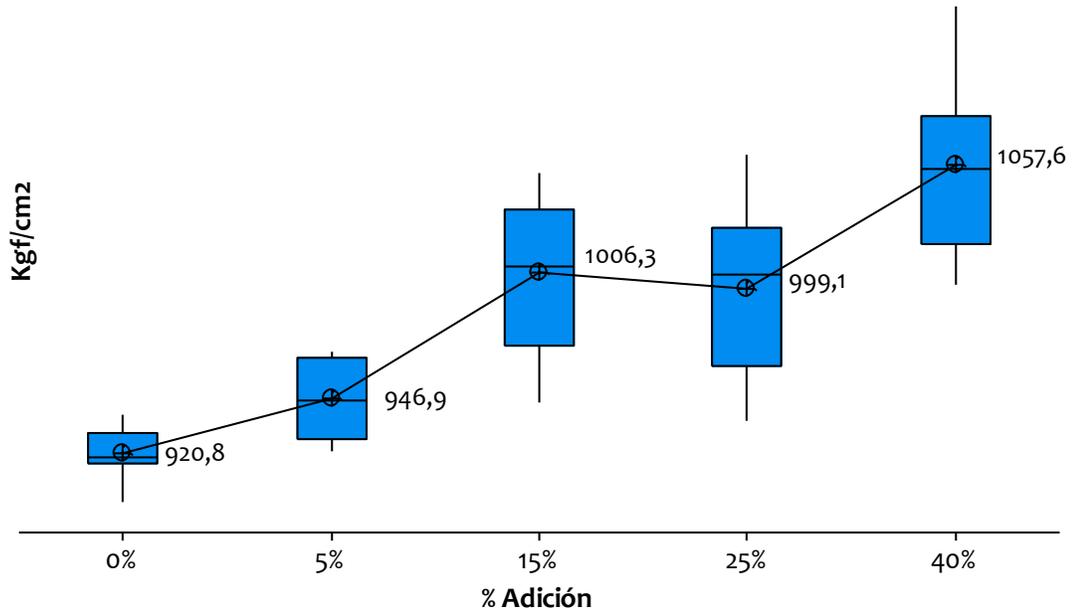
En ambos casos se observa un aumento de la viscosidad con la adición del 5%, mientras que para las otras adiciones se evidencia una disminución en la viscosidad, esto se debe a que con

adiciones del 5% las partículas adicionadas se suspenden en el medio acuoso de la misma manera que lo hacen las materias primas observándose un pequeño aumento en la viscosidad respecto al comparativo. Al seguir aumentando la cantidad de material adicionado, la cantidad de material presente en la suspensión no se suspende tan fácilmente haciendo que haya sedimentación a mayor velocidad y una disminución en la viscosidad. A pesar de los cambios en la viscosidad, la pasta tiene buena trabajabilidad y no presenta inconvenientes en los procesos posteriores para la formación de probetas. Para estas adiciones la densidad de las suspensiones fue de  $1390 \pm 2$  g/L.

Luego del tratamiento térmico con las adiciones, se procede al análisis de la resistencia a la flexión para determinar el efecto de estas adiciones en la porcelana eléctrica.

### **3.1.2 Resistencia a la Flexión para las Muestras Adicionadas con Mullitas Comerciales**

Los resultados de la resistencia a la flexión de las probetas adicionadas con mullitas comerciales luego de hacer el tratamiento de los datos por medio de un análisis de varianzas, se presentan en la Figura 3 – 4. Las gráficas y el análisis de datos de la resistencia a la flexión de los materiales adicionados con cada uno de los porcentajes de evaluación, se realizaron con el software Minitab® 16.



**Figura 3 - 4.** Resistencia a la flexión para las muestras con adiciones de Mullita 1.

Los datos con su respectiva desviación estándar y con un intervalo de confianza del 95 % se comportan, como se muestra en la Tabla 3 - 5 para cada una de las adiciones:

**Tabla 3 - 5.** Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de Mullita 1 con desviación estándar con intervalo de confianza del 95%.

Mullita 1	N	Media	Desviación Estándar	Resistencia a la flexión con desviación estándar
0%	10	920,8	11,8	(---*---)
5%	10	946,9	18,9	(---*---)
15%	10	1006,3	35,5	(---*---)
25%	10	999,1	41,2	(---*---)
40%	10	1057,6	44,8	(---*---)

+-----+-----+-----+-----+-----

900                      950                      1000                      1050

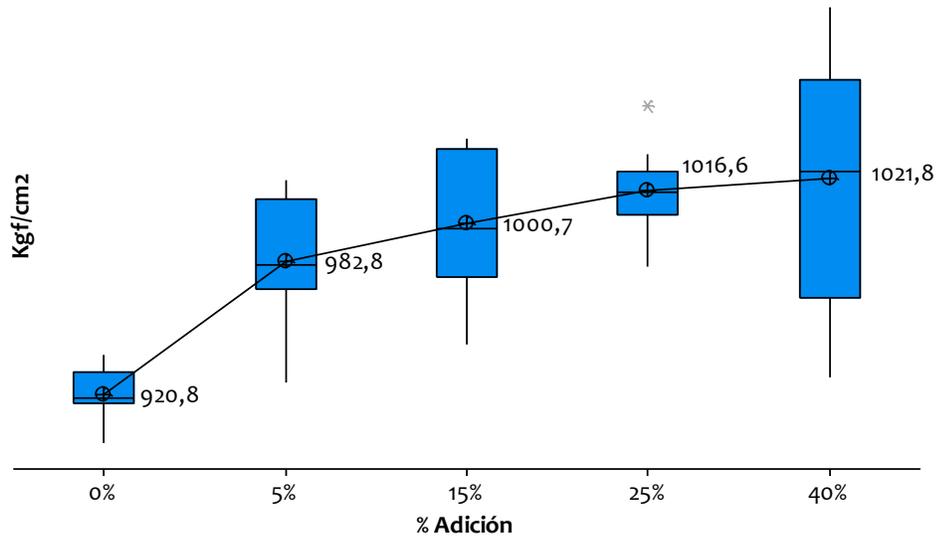
Debido a la sensibilidad requerida para el análisis de datos entre muestras, se realizan las pruebas de comparación de medias por medio del método de agrupamiento de Tukey[45], cuyo resultado se muestra en la Tabla 3 – 6.

**Tabla 3 - 6.** Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Mullita 1

<b>Mullita 1</b>	<b>N</b>	<b>Media</b>	<b>Agrupamiento</b>
<b>40%</b>	10	1057,6	A
<b>25%</b>	10	999,1	B
<b>15%</b>	10	1006,3	B
<b>5%</b>	10	946,9	C
<b>0%</b>	10	920,8	C

De la Figura 3 – 4, y el análisis cuantitativo de comparación de medias de la Tabla 3 - 5 y Tabla 3 - 6, se observa que existen 3 grupos diferentes de muestras de acuerdo con su resistencia a la flexión. Para la adición de Mullita 1 se puede concluir que entre el comparativo y una adición del 5% no existen diferencias significativas. Con la adición del 15% de Mullita 1 se logran apreciar diferencias significativas, obteniéndose aumentos de la resistencia a la flexión de un 9,3% respecto al comparativo. Las adiciones de 25% y 40% también muestran aumento significativo respecto al comparativo aunque se requiere gran cantidad de material para lograr estos porcentajes de aumento. Según el diagrama de cajas y bigotes de la Figura 3 – 4, se logra observar que la dispersión de los datos aumenta al aumentar la cantidad de Mullita 1 adicionada, lo que evidencia que así se presente una mejor resistencia a mayores porcentajes de adición, el proceso comienza a tener mayor variabilidad en los resultados asociados a la gran cantidad de material adicionado.

Los resultados obtenidos para las adiciones de Mullita 2 se presentan en la Figura 3 - 5, los cuales fueron analizados mediante el software Minitab® 16 y la comparación por el método de Tukey de cada una de estas adiciones.



**Figura 3 - 5.** Resistencia a la flexión para la adiciones de Mullita 2.

Al igual que para las adiciones de Mullita 1, los resultados con su respectiva desviación estándar con un intervalo de confianza del 95% para las adiciones de Mullita 2, se resumen en la Tabla 3 - 7

**Tabla 3 - 7.** Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de Mullita 2 con desviación estándar con intervalo de confianza del 95%.

Mullita 2	N	Media	Desviación Estándar	Resistencia a la flexión con desviación estándar
0%	10	920,8	11,8	(-----*-----)
5%	10	982,8	28,2	(-----*-----)
15%	10	1000,7	31,5	(-----*-----)
25%	10	1016,5	20,0	(-----*-----)
40%	10	1021,8	56,9	(-----*-----)
				-----+-----+-----+-----+
				920                    960                    1000                    1040

Al hacer la comparación de medias por medio del método de Tukey[45], se obtienen los grupos que se identifican en la Tabla 3 - 8.

**Tabla 3 - 8.** Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Mullita 2

<b>Mullita 2</b>	<b>N</b>	<b>Media</b>	<b>Agrupamiento</b>
<b>40%</b>	10	1021,8	A
<b>25%</b>	10	101655	A
<b>15%</b>	10	1000,7	A
<b>5%</b>	10	982,8	A
<b>0%</b>	10	920,8	B

Según estos resultados, se puede concluir que todas las adiciones son significativamente mayores respecto al comparativo y no presentan diferencias entre ellas. Se obtienen aumentos desde un 6,7% con un 5% de adición, hasta un 11% con un 40% de adición de Mullita 2. Según el diagrama de cajas y bigotes se puede observar un aumento en la dispersión de los datos al aumentar la cantidad de muestra adicionada, excepto para la adición del 25% de Mullita 2, en la cual se logra observar que aunque los datos tienen menor dispersión presentan un dato atípico por encima de la media, esto se debe a que la suspensión cerámica no utiliza dispersantes para mantener los sólidos en suspensión, por lo tanto, la homogeneidad de las suspensiones se ven afectadas por las grandes cantidades de material adicionado. De acuerdo a estos resultados es posible concluir que el aumento en la resistencia a la flexión respecto al comparativo se logra obtener con la menor cantidad de material adicionado. Esto significa un potencial ahorro en los costos de producción al utilizar este material en el proceso industrial de las porcelanas eléctricas.

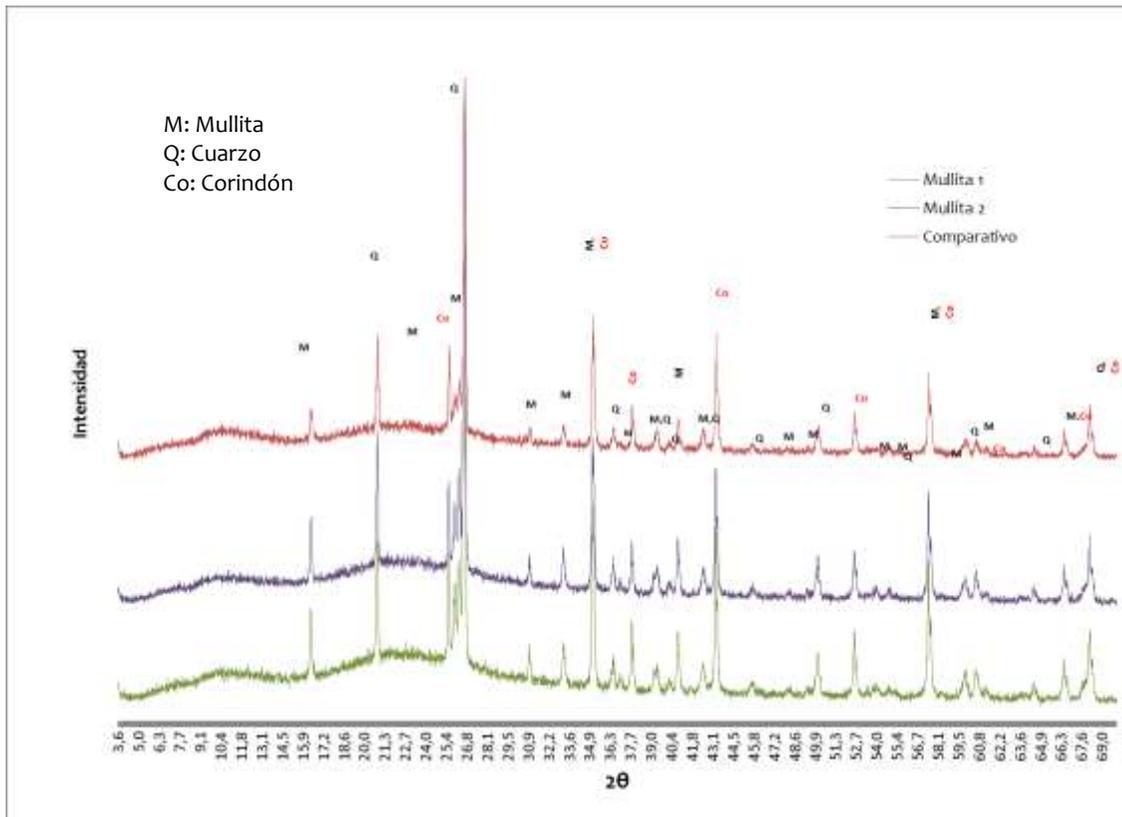
De acuerdo con los resultados obtenidos con las adiciones en cuanto a la resistencia a la flexión, se seleccionó la muestra de la adición del 5% tanto para la muestra de Mullita 1 como para la de Mullita 2 para ser caracterizada por medio de DRX y SEM.

Los resultados obtenidos en el DRX con cuantificación mediante el refinamiento por el método de Rietveld para el comparativo y la adición del 5% de Mullita 1 y Mullita 2, se presenta en la Figura 3 – 6 y Tabla 3 - 9.

**Tabla 3 - 9.** Porcentajes de Fases Cristalinas y Amorfas del comparativo y adiciones del 5% de Mullita 1 y Mullita 2.

	FASE	Nombre	Comparativo (D.E)	Mullita 1 (D.E)	Mullita 2 (D.E)
<b>Cristalinos</b>	SiO <sub>2</sub>	Cuarzo	16,9 (0,4)	16,7 (0,3)	19,1 (0,3)
	Al <sub>4,59</sub> Si <sub>1,41</sub> O <sub>9,7</sub>	Mullita	21,3 (0,3)	21,7 (0,7)	23 (0,7)
	Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )O	Sillimanita	2 (0,7)	1,5 (0,3)	<1
<b>Total Cristalinos</b>			<b>40,2</b>	<b>39,9</b>	<b>42,1</b>
<b>Total Amorfos</b>			<b>59,8</b>	<b>60,1</b>	<b>57,9</b>

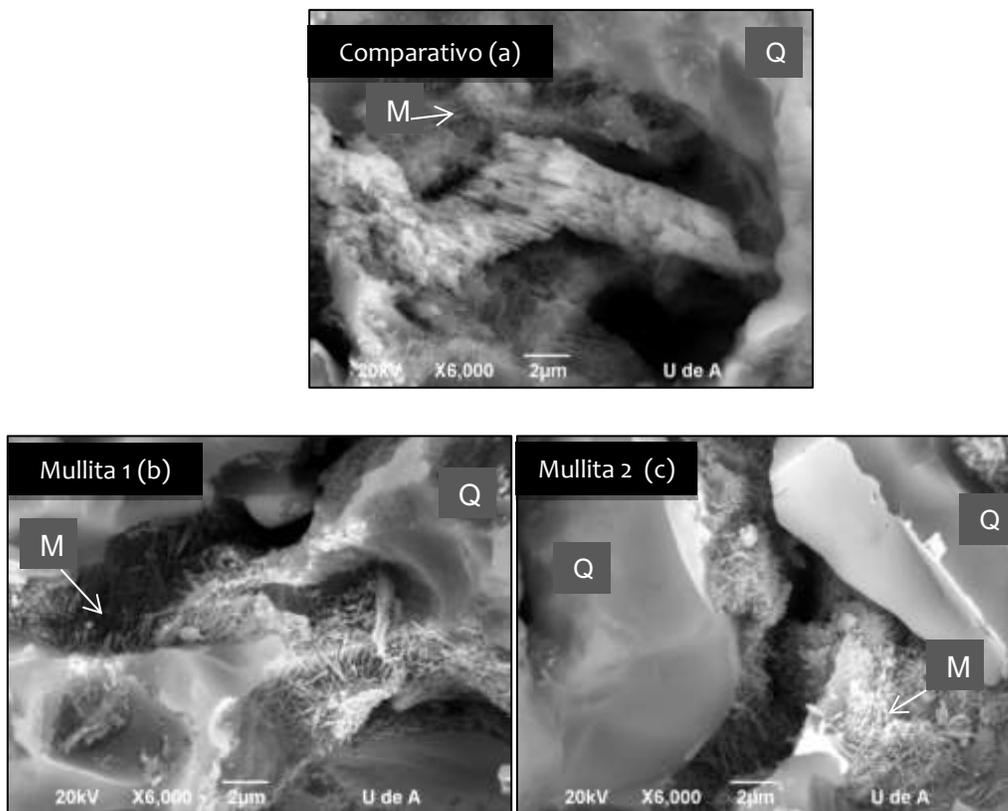
De acuerdo a la desviación estándar de los resultados presentados en la Tabla 3 - 9, no se observan diferencias significativas en la cantidad de mullita y cuarzo en las adiciones de Mullita 1, mientras que para las adiciones de Mullita 2 las cantidades son ligeramente mayores respecto al comparativo. El aumento en la cantidad de mullita presente en estas muestras se debe a la cantidad de mullita adicionada.



**Figura 3 - 6.** Difractograma de Rayos X para Comparativo, y adiciones de Mullita 1 y Mullita 2.

Los difractogramas para el comparativo, adiciones de Mullita 1 y Mullita 2 son similares, pudiéndose identificar en todos ellos la presencia de mullita, cuarzo y fase vítrea. Es posible observar diferencias en las alturas relativas y en la agudeza de los picos de la mullita de la muestra sin adición y las adiciones de mullita 1 y 2 debido al grado relativo de cristalinidad de la mullita adicionada y/o la cantidad total de mullita presente. Se puede concluir según los difractogramas que estos materiales podrían tener interés industrial debido a que sus adiciones no modifican la mineralogía de la porcelana pero sí evidencian un aumento en la resistencia a la flexión.

Las fotomicrográficas de microscopía electrónica de barrido (SEM) del comparativo y las muestras con el 5% de adición tanto de Mullita 1 como de Mullita 2, tomadas a un aumento de 6000X, se pueden apreciar en la Figura 3 - 7.



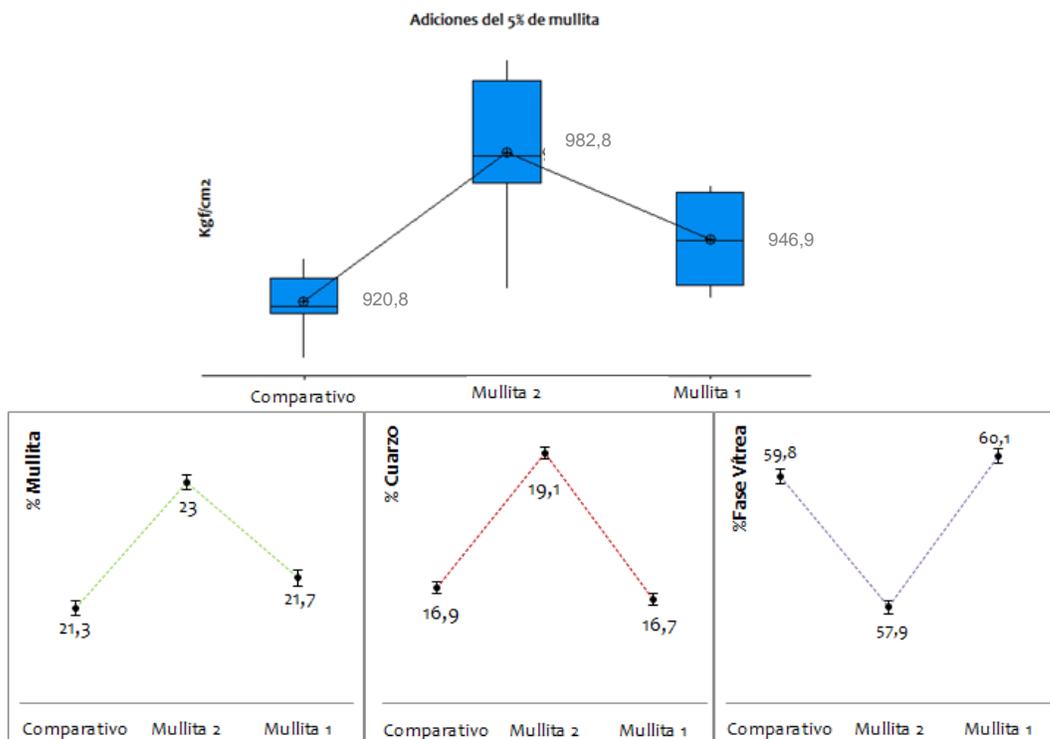
**Figura 3 - 7.** Fotomicrográficas de microscopía electrónica de barrido del Comparativo, y las muestras con adiciones de Mullita 2 y Mullita 1, atacadas con HF.

Las muestras se atacaron con Ácido Fluorhídrico (HF), el cual debido a la afinidad que tienen con el  $\text{SiO}_2$ , tiende a disolver la fase vítrea formando un compuesto volátil de Tetrafluoruro de Silicio ( $\text{SF}_4$ ), para poder observar en el microscopio las fases cristalinas presentes en la microestructura. En las fotomicrográficas, los granos marcados con Q corresponde al cuarzo y los cristales marcados con M corresponden a la mullita. La microestructura se caracteriza por granos de cuarzo unidos por una matriz de fase vítrea y cristales de mullita. Se considera que la porcelana es uno de los sistemas cerámicos más complejos debido a la interacción entre las materias primas y la cinética del proceso térmico, puesto que los largos tiempos de cocción y la temperatura son los encargados de promover la formación de mullita [19][56].

De la Figura 3 – 7, las muestras correspondientes a las dos adiciones de mullita comercial y el comparativo se aprecian diferencias en la formación de los cristales de mullita. En el caso de la fotomicrografía (a) de la Figura 3 – 7, perteneciente al comparativo se aprecian cristales más delgados, mientras que para la adición de Mullita 1 y Mullita 2 (en la Figura 3 – 7 b y c respectivamente), los cristales se ven más definidos, y tienden a formar una capa alrededor de los cristales de cuarzo donde antes había presencia de arcilla, feldespato y fase vítrea. Este efecto, también se puede apreciar en la resistencia a la flexión de las muestras a las que les fue adicionado Mullita 2, obteniéndose mayores resultados que el del comparativo y la adición de Mullita 1. El mecanismo por medio del cual se da la formación de la mullita en los cuerpos cerámicos se denomina mecanismo de disolución – precipitación el cual consiste en: Al tener una curva típica de temperatura versus tiempo, a medida que se va aumentando la temperatura se comienzan a dar diferentes reacciones, a temperaturas de  $573^\circ\text{C}$  se da la transformación de cuarzo  $\alpha \rightarrow \beta$  teniendo un aumento de aproximadamente el 2% de su volumen inicial y a temperaturas de  $600^\circ\text{C}$  aproximadamente se da la formación de metacaolín por descomposición de la caolinita. Al seguir aumentando temperatura se da transformación de metacaolín a espinela. La espinela y la presencia de fase vítrea de alta viscosidad comienzan a precipitar cristales de mullita proveniente de las arcillas en forma de cubos denominada mullita primaria. El feldespato debido a su bajo punto de fusión disminuye la temperatura de la formación del líquido, el cual reacciona con otros componentes y permea la microestructura formando una solución que cuando pasa su límite de solubilidad da paso a la precipitación de los cristales, aumentando la densificación y como consecuencia mejorando la resistencia a la flexión. La fase vítrea formada a altas temperaturas es la encargada de

controlar las reacciones que llevan a cabo la evolución de la microestructura, al interactuar con las fases sólidas presentes. La composición química del líquido puede variar dependiendo del ambiente local donde se forme. Al seguir aumentando la temperatura aproximadamente a 1250°C, aumenta la cantidad de fase vítrea con menor viscosidad dando paso a la precipitación de cristales de mullita provenientes de las microrregiones de feldespato y remanentes de arcillas [4][57].

En la Figura 3 – 8, se puede apreciar la cantidad de las fases presentes en las muestras de acuerdo a la adición realizada, así como el comportamiento mecánico de las mismas. Se puede observar que la formación de mullita y la presencia de cuarzo son mayores para la adición del 5% de Mullita 2 que para las muestras con adición de Mullita 1 y el comparativo, apreciando una estrecha relación con los resultados obtenidos para la resistencia a la flexión.



**Figura 3 - 8.** Comparación la resistencia a la flexión vs las fases formadas con los dos materiales con el 5% de adición de Mullita.

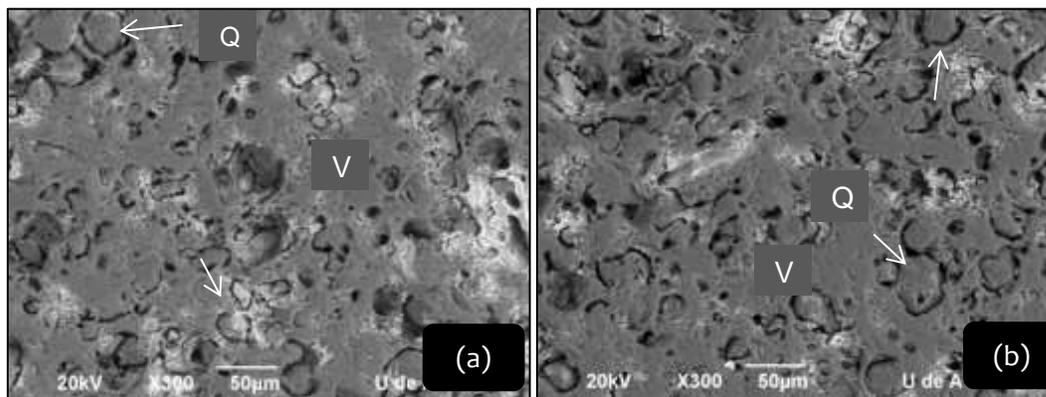
En la Figura 3 - 8, se encuentra esquematizado gráficamente el comportamiento de la resistencia a la flexión para las adiciones de 5% de Mullita 1 y Mullita 2, en la parte superior y en la parte inferior corresponde a la cuantificación de las fases del DRX.

Las propiedades mecánicas de los productos cerámicos son fuertemente controladas por su microestructura, en especial para las porcelanas triaxiales, la resistencia del producto final es el resultado de interacciones muy complejas que dependen de las características y composición de las materias primas, las condiciones de mezcla y formado, del proceso de sinterización, de la atmósfera del horno, de la temperatura y duración del ciclo de quema [58].

La resistencia a la flexión de los cuerpos de porcelana puede aumentar por la presencia de agujas finas de mullita y la cantidad de cristales formados. Diversos autores argumentan que la mullita es la fase clave en cerámicas, debido a que mejora las propiedades mecánicas de los cuerpos que la contienen a través de su entrelazamiento, morfología acicular y tensión generada en la matriz vítrea debido a su naturaleza de formación [4]. Esto se puede corroborar con la gráfica de la presencia de mullita para las diferentes adiciones y su relación con la resistencia a la flexión (Figura 3 - 8).

De acuerdo a los resultados, también se puede observar una influencia del cuarzo sobre la resistencia a la flexión en las muestras a las cuales se adicionó Mullita 2. Esto va en concordancia con diferentes autores que han demostrado que la resistencia a la flexión se ve fuertemente influenciada por los tamaños del grano del cuarzo de acuerdo a dos hipótesis: una de ellas es debido a los esfuerzos de compresión del grano sobre la fase vítrea y la otra se denomina dispersión - fortalecimiento. La primera hipótesis tiene que ver con el desarrollo de una microestructura favorable debido a un tamaño óptimo de los granos de cuarzo de 5-20  $\mu\text{m}$ . Este tamaño es óptimo ya que si los granos de cuarzo son muy finos, se pueden disolver en la matriz vítrea y si son muy gruesos, pueden generar grietas [30][33]. La segunda hipótesis plantea la dispersión - fortalecimiento la cual indica que los cristales de mullita y cuarzo dispersos en la fase vítrea limitan el tamaño de las microgrietas [31]. Según la teoría de Griffith, en los materiales frágiles hay presencia de pequeñas fisuras con diferentes geometrías, orientaciones y tamaños; y está basada en que si la energía elástica liberada es inferior a la energía de superficie necesaria para que la grieta se prolongue, la propagación de la grieta será estable [36][58].

El aumento de la resistencia a la flexión en las porcelanas también puede deberse a la diferencia en los coeficientes de expansión entre las partículas de cuarzo y la fase vítrea, la cual se refleja en un alto esfuerzo de compresión inducido por la fase vítrea evidenciando un aumento en la resistencia mecánica [2][3][19]. Esta teoría coincide con la teoría de reforzamiento de la matriz [4], en la cual se argumenta que la compresión debida a las tensiones en la fase vítrea causada por la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de las partículas cristalinas dispersas alrededor de la fase vítrea tienen influencia positiva en la resistencia de la porcelana [29][31].



**Figura 3 - 9.** Fotomicrografías SEM a 300X de las muestras con adición del 5% de Mullita 1 (a) y de Mullita 2 (b) sin ataque previo con HF.

En la Figura 3 - 9, se logran apreciar claramente dos fases correspondientes a cuarzo marcado con una Q y la fase vítrea marcada con una V, correspondiente a la matriz. Las fotomicrografías de la Figura 3 - 9, corresponden a las muestras sin atacar con HF, por esta razón no es posible visualizar la mullita. La fotomicrografía (a) corresponde a la adición de Mullita 1 y la (b) a la adición de Mullita 2. De acuerdo a las mediciones realizadas por medio de análisis cualitativo con el software Illustrator de los granos de cuarzo, se obtiene una distribución de tamaño de grano para la muestra con adición de mullita 1 de 70% < 34  $\mu\text{m}$ , 20% < 15  $\mu\text{m}$  y 10% < 7  $\mu\text{m}$  y para la muestra con adición de mullita 2 de 40% < 50  $\mu\text{m}$ , 35% < 18  $\mu\text{m}$  y 15% < 9  $\mu\text{m}$ . Según la literatura, con tamaños de grano entre 5 y 20  $\mu\text{m}$  se mejora la sinterización, la porosidad decrece y la resistencia a la flexión aumenta debido a la transición de poros interconectados e irregulares a poros aislados y esféricos de acuerdo con la hipótesis 2 (reforzamiento de la matriz). Conforme a los resultados, se obtiene mayor cantidad de los granos de cuarzo con menor tamaño con las adiciones de mullita 2, así como un aumento en la

cantidad de mullita formada, observándose el efecto en el aumento de la resistencia a la flexión de las porcelanas para estas adiciones.

En general, según los resultados obtenidos en esta ruta experimental en la cual se adicionaron diferentes porcentajes de dos mullitas comerciales, se puede concluir que el aumento en la resistencia a la flexión con las adiciones de Mullita 1 y Mullita 2 se debe principalmente a la cantidad de mullita presente en las muestras con adiciones, así como al tamaño de los cristales formados luego del proceso de cocción como se evidencia en la Figura 3 - 7. Los mejores resultados se obtuvieron para la menor adición de Mullita 2, en la cual según la cuantificación de las fases, es la que mayor contenido de mullita y de cuarzo tiene respecto al comparativo y a las adiciones de Mullita 1. En las muestras con adición de Mullita 1 también se logran observar aumentos en la resistencia a la flexión con porcentajes de adición mayores a 15%.

### 3.1.3 Porosidad Aparente, Absorción de Agua y Densidad Aparente de las Adiciones de Mullitas Comerciales

Los resultados obtenidos para la porosidad aparente (%P), absorción de agua (%A) y densidad aparente (B) del comparativo y las adiciones de Mullita 1 y Mullita 2 a los diferentes porcentajes de adición, se presentan en la Tabla 3 - 10 y Tabla 3 - 11 respectivamente.

**Tabla 3 - 10.** Absorción de agua y densidad aparente del comparativo, y adiciones de Mullita 1 .

	Comparativo		Mullita 1							
	0%		5%		15%		25%		40%	
	Peso	Desv.Est.	Peso	Desv.Est.	Peso	Desv.Est.	Peso	Desv.Est.	Peso	Desv.Est.
<b>Seco</b>	8,49	0,43	8,51	0,29	8,17	1,50	8,56	0,42	8,43	0,39
<b>Saturado</b>	8,50	0,43	8,51	0,29	8,17	1,50	8,56	0,42	4,83	0,22
<b>Suspendido</b>	4,87	0,25	4,88	0,17	4,69	0,86	4,91	0,24	3,59	0,17
<b>%P</b>	0,10%		0,11%		0,08%		0,08%		0,06%	
<b>%A</b>	0,10%		0,05%		0,04%		0,03%		0,03%	
<b>B(g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,34		2,34		2,34		2,34		2,34	

La absorción de agua (expresada en la Tabla 3 - 10 como %A) refleja el grado de densificación de las probetas que es controlado por el tipo y cantidad de fase vítrea presente luego del

proceso de cocción. No se presentan cambios significativos en la densidad aparente de las probetas. Sin embargo, es posible evidenciar que el porcentaje de absorción de agua presenta una disminución, al igual que la porosidad aparente. Esto se debe a la presencia de pequeños poros presentes en la microestructura, y de acuerdo a las microfotografías, es posible evidenciar que la mayoría de ellos se encuentran aislados. La presencia de pequeños poros aislados, influye en la resistencia a la flexión de las porcelanas.

Los resultados de porosidad aparente, absorción de agua y la densidad aparente para las adiciones de Mullita 2 se observan en la tabla 3-11

**Tabla 3 - 11.** Absorción de agua y densidad aparente del comparativo, y adiciones de Mullita 2.

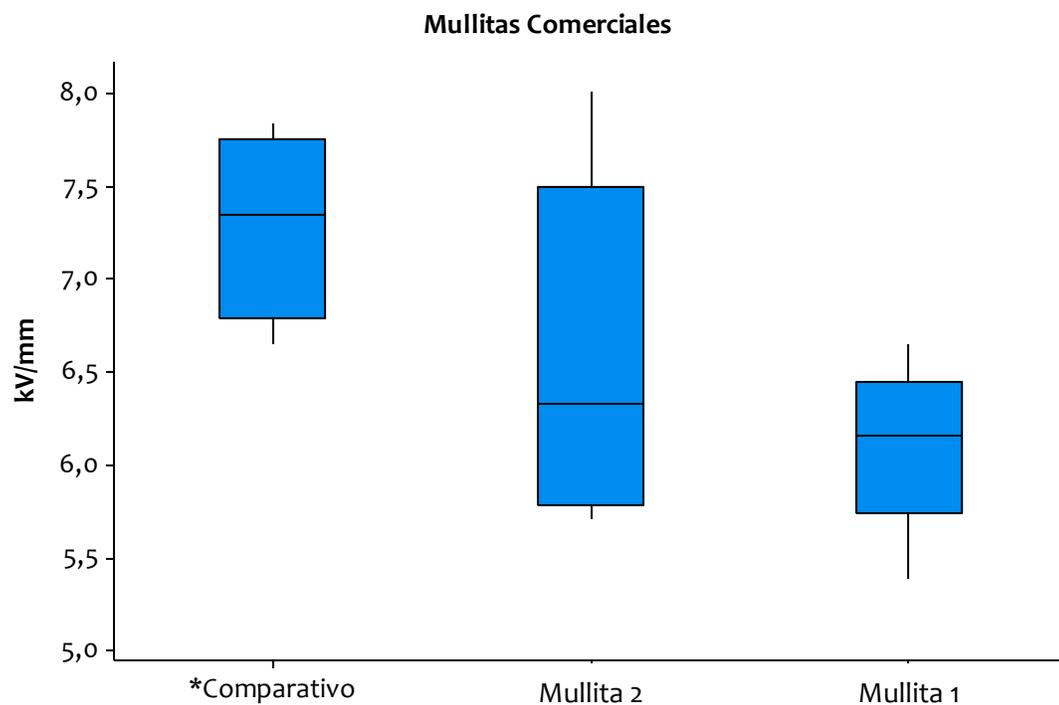
	Comparativo		Mullita 2							
	0%		5%		15%		25%		40%	
	Peso	Desv.Est	Peso	Desv.Est	Peso	Desv.Est	Peso	Desv.Est	Peso	Desv.Est
<b>Seco</b>	8,49	0,43	8,54	0,40	8,12	1,07	7,82	1,77	8,52	0,59
<b>Saturado</b>	8,50	0,43	8,55	0,40	8,12	1,07	7,82	1,77	8,53	0,59
<b>Suspendido</b>	4,87	0,25	4,90	0,23	4,66	0,62	4,48	1,02	4,89	0,34
<b>%P</b>	0,10%		0,19%		0,09%		0,09%		0,22%	
<b>%A</b>	0,10%		0,08%		0,04%		0,04%		0,09%	
<b>B(g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,34		2,34		2,34		2,34		2,34	

No se aprecia ninguna diferencia en la densidad con las diferentes adiciones realizadas, además la absorción y porosidad aparente no presentan cambios significativos respecto al comparativo. De acuerdo con la literatura, la formación de poros pequeños y aislados contribuye con el aumento de la resistencia a la flexión, a diferencia de los poros grandes e interconectados que afectan este tipo de propiedades [33]. Según los resultados obtenidos tanto para las adiciones de Mullita 1 como para las adiciones de Mullita 2, el incremento en la resistencia a la flexión se debe a la adición de mullita y presencia de cuarzo, y no a una mayor densificación de las porcelanas con las adiciones realizadas. Las porcelanas se caracterizan por su baja absorción de agua de 0.5% y según los resultados ninguna de las adiciones para las mullitas adicionadas supera este valor [9][13][13][43][59].

### 3.1.4 Rigidez Dieléctrica para las Adiciones de Mullitas Comerciales

Los resultados obtenidos para la rigidez dieléctrica de las adiciones de 5% de cada una de las mullitas comerciales, se presentan en una gráfica de cajas y bigotes en la cual se puede apreciar la dispersión de los datos con su respectiva desviación estándar, luego los resultados se analizan por medio de ANOVA (análisis de varianzas) y el método de Tukey que permite determinar si existen diferencias significativas entre las muestras adiciones y respecto al comparativo.

Los resultados asociados a las adiciones de mullitas comerciales se presentan en la Figura 3-10.



**Figura 3 - 10.** Diagrama de cajas y bigotes de la rigidez dieléctrica para las adiciones de Mullita comercial

Los datos con su respectiva desviación estándar y con un intervalo de confianza del 95 %, se presentan en la Tabla 3 - 12 para cada una de las adiciones

**Tabla 3 - 12.** Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones Mullitas comerciales con desviación estándar con intervalo de confianza del 95%.

	N	Media	Desviación Estándar	Rigidez Dieléctrica con desviación estándar
<b>Comparativo</b>	5	7,3	0,50	(-----*-----)
<b>Mullita 2</b>	5	6,6	0,94	(-----*-----)
<b>Mullita 1</b>	5	6,1	0,46	(-----*-----)
				-----+-----+-----+-----
				5,60      6,30      7,00      7,70

Se realizan las pruebas de comparación de medias por medio del método de agrupamiento de Tukey[45], cuyo resultado se muestra en la Tabla 3 – 13.

**Tabla 3 - 13.** Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Mullitas comerciales

	N	Media	Agrupamiento
<b>Comparativo</b>	5	7,3	A
<b>Mullita 2</b>	5	6,6	A B
<b>Mullita 1</b>	5	6,1	B

De acuerdo a los resultados, es posible observar del agrupamiento por el método de Tukey que existen una disminución significativa en la rigidez dieléctrica con las adiciones de Mullita 1 respecto a Mullita 2 y el comparativo. Para las adiciones de Mullita 2 se obtienen datos similares a los del comparativo. Los cambios en la rigidez dieléctrica están asociados tanto a la porosidad como a la presencia de defectos cristalinos puntuales. Las adiciones de mullita y el posterior tratamiento térmico al que se somete la pasta, potencian la difusión de iones de silicio y aluminio de la mullita a la fase vítrea [67]. La mullita 1 posee mayor cantidad de cuarzo y mullita que la mullita 2 y el comparativo, por lo cual puede difundir mayor cantidad de estos iones a la fase vítrea modificando en mayor medida las fuerzas electrostáticas que mantienen los granos de mullita unidos a la fase vítrea generando debilidad en la parte cristalina que se manifiesta en una menor rigidez dieléctrica.

## 3.2 Análisis de Resultados para la Formación de Mullita

En esta ruta experimental, en la que se adicionan materias primas que pueden favorecer la formación de mullita, se utilizan cuatro materias primas diferentes, a saber:

- **Óxido de Cerio** denominada en este trabajo Ceria
- **Hidroboracita** denominada HB
- **Alúmina**
- **Cianita**

Los dos primeros son materiales fundentes. La función de un fundente es disminuir la temperatura de formación de la fase vítrea, aumentar la estabilidad de la fase, acelerar la velocidad de reacción en estado sólido y disminuir la viscosidad y tensión superficial de los líquidos que afectan el crecimiento y morfología de los cristales [47]. La composición del líquido depende del tipo de fundente y de la temperatura, dándose el mecanismo de disolución, precipitación y crecimiento de los cristales [4].

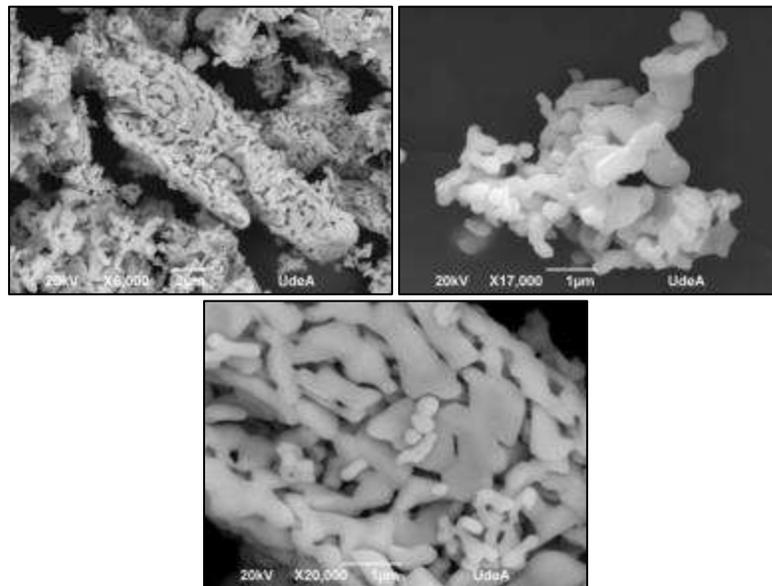
La alúmina utilizada en este trabajo se caracteriza por tener temperaturas de sinterización reducidas, contracción definida, aumento de la resistencia mecánica en materiales cerámicos y resistencia a la corrosión [60].

La cianita utilizada en este trabajo es un precursor de mullita industrial con una pureza del 92-96% de cianita. Este material tiene la propiedad de expandir irreversiblemente casi el doble de su tamaño cuando se calcina a temperaturas superiores a 1450°C. Estas expansiones controladas ayudan a compensar la contracción de otras materias primas en las mezclas para la preparación de materiales refractarios [61].

Como se mencionó anteriormente, debido a la ausencia de dispersante fue necesario tomar nuevamente suspensión de la pasta sin adición (comparativo) para realizar las adiciones de esta ruta experimental.

### 3.2.1 Adición de Óxido de Cerio

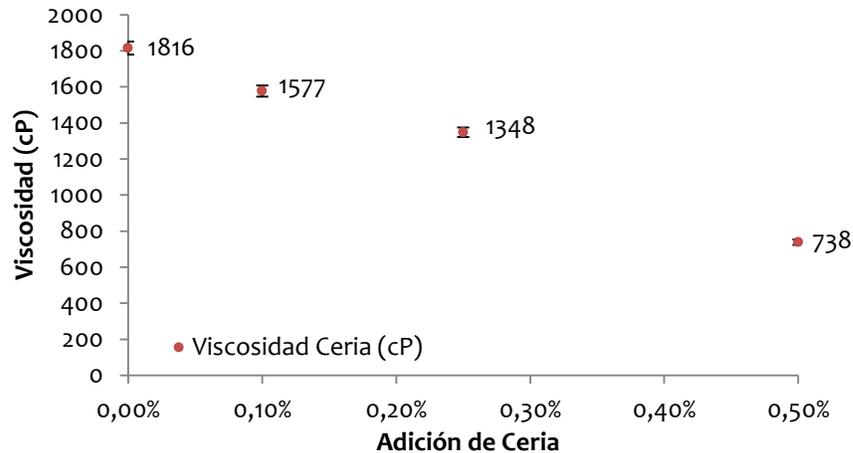
El óxido de Cerio se produce por la calcinación del oxalato de cerio y responde a la fórmula química  $CeO_2$ . El material que se utilizó en este trabajo es del proveedor Koprino México, es un material compuesto por partículas irregulares como se muestra en la Figura 3 – 11, en la cual se puede apreciar la presencia de material aglomerado de partículas pequeñas. Las fotomicrografías corresponden a aumentos de 6000X, 17000X y 20000X respectivamente.



**Figura 3 - 11.** Fotomicrografía de Microscopía Electrónica de Barrido del Óxido de Cerio.

Al incorporar este material a la mezcla de la porcelana, se presentaron aglomeraciones en la suspensión de las partículas de Ceria. Para evitar estas aglomeraciones, se realizó una pre-dispersión de la Ceria con un rotor de alta cizalla para adicinarla en la suspensión, y así evitar aglomeraciones.

La viscosidad de las suspensiones se ve afectada con las diferentes adiciones de Ceria como se observa en la Figura 3 – 12.



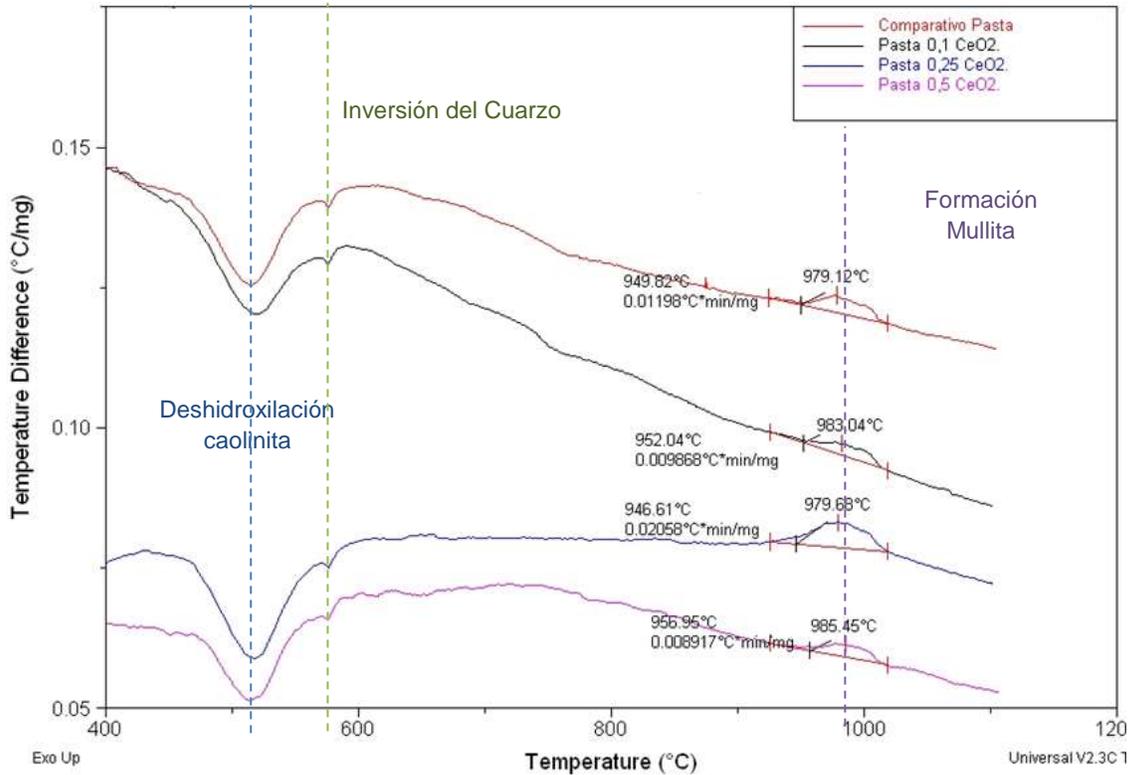
**Figura 3 - 12.** Comportamiento de la Viscosidad de la Suspensión como resultado de las adiciones de Ceria.

Se puede observar una disminución de la viscosidad a medida que va aumentando la cantidad de material adicionado, hasta acercarse a valores de aproximadamente el 50% de la viscosidad inicial con la adición del 0.5% de Ceria. Este material afecta considerablemente la reología de la suspensión y también la trabajabilidad de las probetas, puesto que se hizo más difícil el proceso de extrusión observándose en algunos casos la presencia de pequeñas grietas.

Al medir el pH de las suspensiones, este comenzó a disminuir a medida que se incrementaba la cantidad de material adicionado, esto significa que hay una modificación del punto isoeléctrico causando modificaciones en las cargas dentro del sistema y provocando la defloculación de la suspensión, es decir, una disminución de la viscosidad.

#### ▪ 3.2.1.1 Resistencia a la Flexión para las Adiciones de Ceria

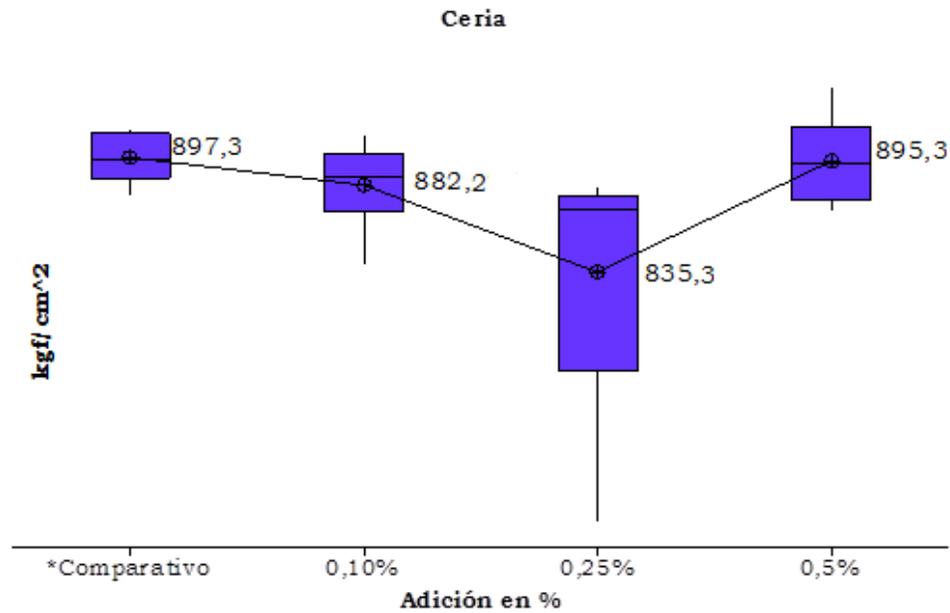
Con el fin de determinar las transformaciones en la pasta de porcelana por la adición de la Ceria, y la temperatura a la cual se presenta la formación de mullita, las muestras se sometieron a un análisis térmico diferencial (DTA) cuyos resultados se presentan en la Figura 3 - 13. Las adiciones de Ceria se realizaron en porcentajes de 0.1, 0.25 y 0.5% en peso.



**Figura 3 - 13.** DTA de las adiciones de Ceria.

En la Figura 3 - 13, se reconocen las transformaciones típicas de la porcelana eléctrica. En la región de 500-600°C se aprecian dos picos endotérmicos pertenecientes a la deshidroxilación de la caolinita a temperaturas de aproximadamente 520°C perteneciente a la primera línea punteada en la gráfica [62] y la inversión de cuarzo  $\alpha - \beta$  a 573°C con la siguiente línea punteada. Como se puede observar, estos dos picos se encuentran a las mismas temperaturas, tanto para el comparativo como para las adiciones de Ceria. A temperaturas superiores de 900 °C se observa la formación de un punto exotérmico, en la gráfica corresponde a la tercera línea, correspondiente a la formación de mullita. La formación de este pico comienza para el comparativo a 950°C y para las adiciones de 0.1%, 0.25% y 0.5% de 952, 947 y 957°C respectivamente. Para la adición de Ceria de 0.25%, se puede apreciar posiblemente una leve disminución de la temperatura correspondiente a la menor temperatura de formación de mullita con una diferencia de aproximadamente 3°C respecto al comparativo. Para observar el

efecto de las adiciones de Ceria en las propiedades mecánicas de la porcelana eléctrica, y en la formación de la mullita y fase vítrea, se grafican los datos correspondientes a la resistencia a la flexión de las adiciones de Ceria en la Figura 3 – 14.



**Figura 3 - 14.** Resistencia a la flexión de las adiciones de Ceria.

Los datos con su respectiva desviación estándar y con un intervalo de confianza del 95 % se comportan como se muestra en la Tabla 3 - 14 para cada una de las adiciones:

**Tabla 3 - 14.** Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de Ceria con desviación estándar con intervalo de confianza del 95%.

Ceria	N	Media	Desviación Estándar	Resistencia a la flexión con desviación estándar
<b>Comparativo</b>	10	897,3	12,77	(-----*-----)
<b>0.1%</b>	10	882,2	22,11	(-----*-----)
<b>0.25%</b>	10	835,3	61,89	(-----*-----)
<b>0.5%</b>	10	895,3	24,15	(-----*-----)
-----+-----+-----+-----+				

	840	870	900	930
--	-----	-----	-----	-----

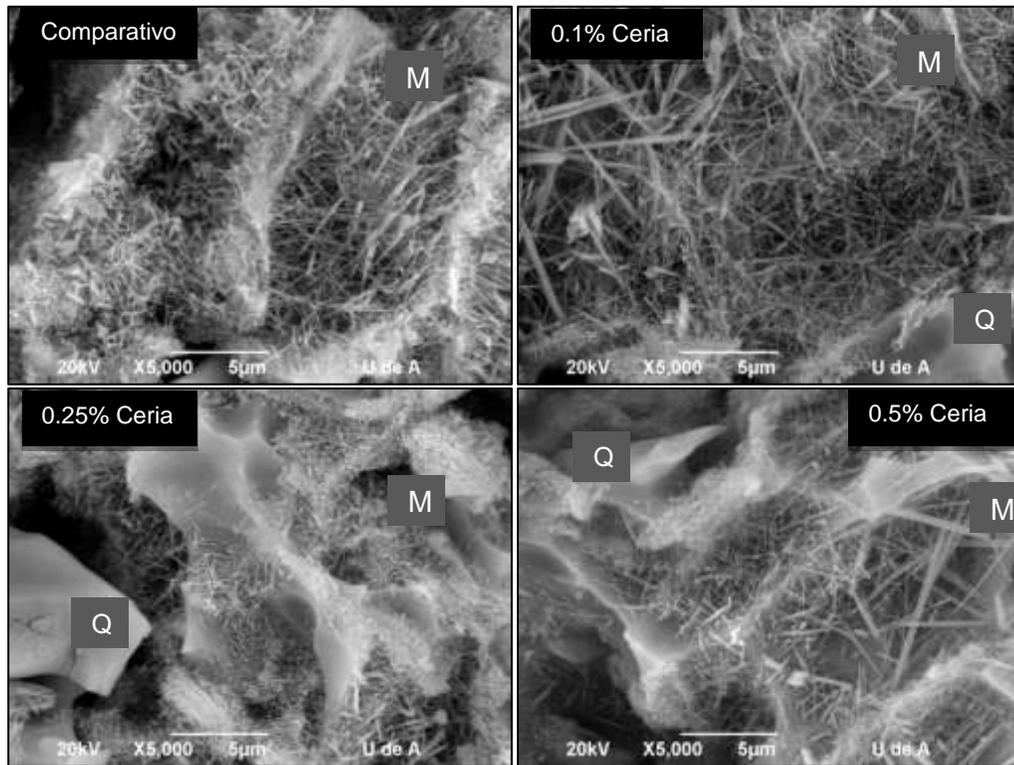
Se realiza la comparación de medias por medio del método de Tukey, tal y como se muestra en la Tabla 3 – 15.

**Tabla 3 - 15.** Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Ceria.

<b>Ceria</b>	<b>N</b>	<b>Media</b>	<b>Agrupamiento</b>
<b>Comparativo</b>	10	897,3	A
<b>0.1%</b>	10	882,2	A
<b>0.25%</b>	10	835,3	B
<b>0.5%</b>	10	895,3	A

Según los resultados obtenidos para las adiciones de Ceria, en ninguno de los casos se logran observar aumentos significativos en la resistencia a la flexión respecto al comparativo. La mayor dispersión de los datos y menor resistencia a la flexión corresponde a la adición de 0.25% de Ceria que según el método de Tukey presenta diferencias significativas respecto al comparativo, presentándose una disminución en la resistencia a la flexión de esta adición del 6.9%. De acuerdo a la literatura, al hacer las adiciones de Óxido de Cerio es importante tener en cuenta que si la adición de  $CeO_2$  es la adecuada, acelera la reacción bajando la viscosidad de la fase líquida compuesta por Ce-Al-Si-O, promoviendo la nucleación y crecimiento de la Mullita, pero si se presenta un exceso da paso a una excesiva densificación debido a la cantidad de fase vítrea Ce-Al-Si-O formada[38].

Por medio de Microscopia Electrónica de Barrido con un aumento de 5000X, se analizó el comportamiento de la morfología interna de las partículas de la porcelana eléctrica con las adiciones de Ceria como se observa en la Figura 3 – 15.



**Figura 3 - 15.** Fotomicrografías SEM para las muestras atacadas con HF de las diferentes adiciones de Ceria 5000X.

En estas fotomicrografías se logra apreciar la diferencia en la formación de mullita con cada una de los porcentajes de adición de Ceria. A medida que se aumenta la cantidad de Ceria, se observan cristales de mayor longitud para las adiciones de 0.1% y 0.5%, mientras que para la adición de 0,25% se observa la formación de cristales de menor longitud. Este comportamiento en la microestructura para esta adición, puede estar relacionado con el cambio en la viscosidad de la fase vítrea al tener la formación de la mullita a menor temperatura que las otras adiciones y el comparativo. . Como la curva de cocción utilizada en estas muestras fue la misma que para las muestras a las cuales se les adicionó mullita, en las probetas con adiciones de Ceria se favoreció la etapa de crecimiento de los cristales, más que la nucleación de los mismos [8][13]. La presencia de cristales más largos no favorece el refuerzo de las propiedades mecánicas de la porcelana, ya que cristales en forma de agujas de mayor longitud tienen mayor posibilidad de quebrarse más fácilmente que las agujas más cortas [31].

Al hacer el dopaje con Cerio se acelera la oxidación del Si y la formación de mullita debido a la formación de la fase transitoria de baja viscosidad de Ce-Al-Si-O por la reducción de  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$ .

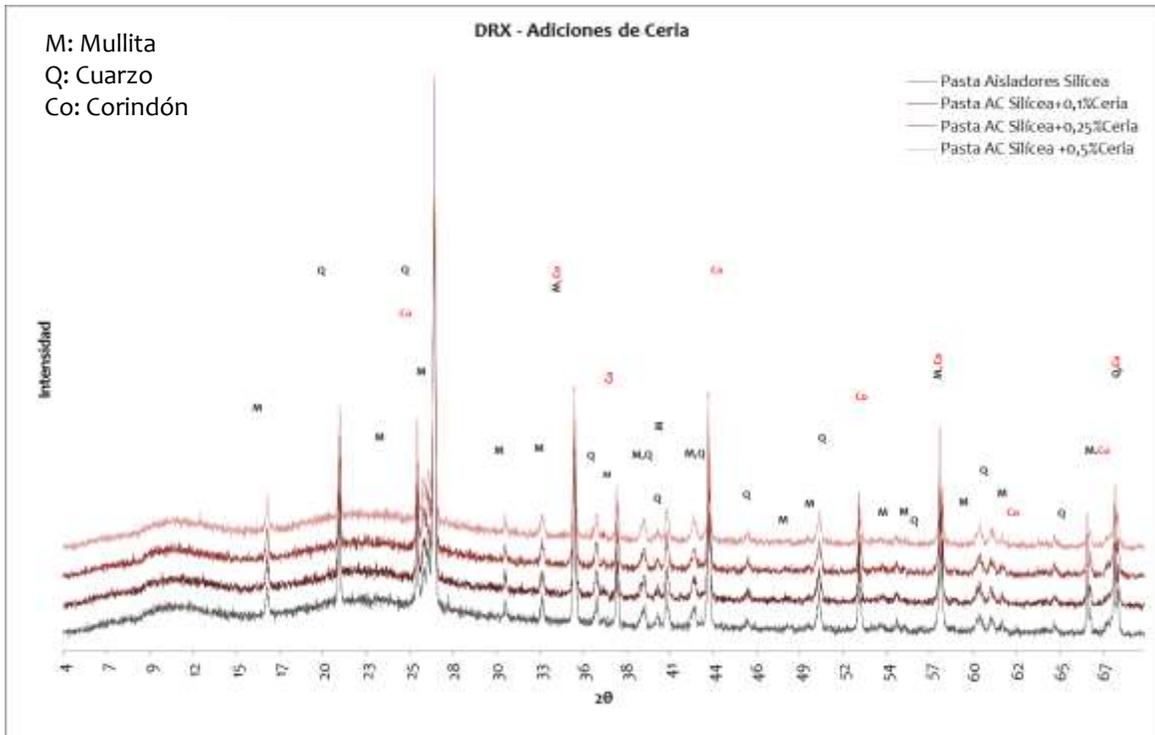
La cantidad de CeO<sub>2</sub> adicionada es importante debido a que el alto contenido Ce produce gran cantidad de líquido de baja viscosidad compuesto por Ce-Al-Si-O y puede no sellar los poros correspondientes a la porosidad abierta [38]. Es posible que por esta razón, no se esté evidenciando un efecto en la resistencia a la flexión en las probetas con adición de CeO<sub>2</sub>.

La cantidad de mullita formada con cada una de adiciones, se obtiene mediante caracterización por DRX con análisis cuantitativo mediante el refinamiento por el Método de Rietveld. Los resultados se presentan en la Figura 3 - 16 con su respectiva desviación estándar entre paréntesis.

**Tabla 3 - 16.** Porcentajes de Fases Cristalinas y Amorfas del comparativo y adiciones del 0.1, 0.25 y 0.5% de Ceria.

FASE		Comparativo (D.E)	0.1% Ceria (D.E)	0.25% Ceria (D.E)	0.5% Ceria (D.E)
<b>Cristalinos</b>	SiO <sub>2</sub> Cuarzo	17,8 (0,3)	22,8 (0,4)	17,2 (0,4)	19,7 (0,4)
	Al <sub>4,59</sub> Si <sub>1,41</sub> O <sub>9,7</sub> Mullita	18,0 (0,8)	21,3 (0,8)	21,1 (0,3)	17,5 (0,7)
<b>Total Cristalinos</b>		<b>35,8</b>	<b>44,1</b>	<b>38,3</b>	<b>37,2</b>
<b>Total Amorfos</b>		<b>64,2</b>	<b>55,9</b>	<b>61,7</b>	<b>62,8</b>

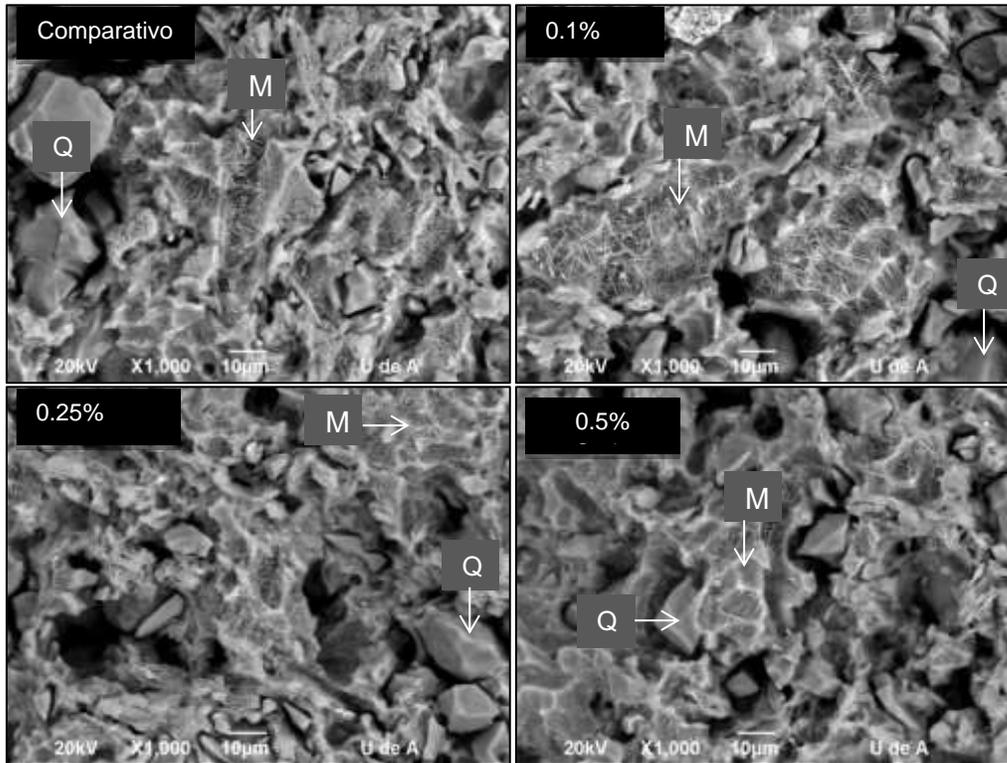
La cantidad de mullita aumenta de 18,0 a 21,0% aproximadamente con las adiciones de 0,1 y 0,25% de Ceria, sin embargo, decrece a 17,5% con las adiciones de 0.5% de Ceria. La cantidad de cuarzo permanece constante para la adición de 0,25%, mientras que con las adiciones de 0.1 y 0.5% aumenta de 17,8% del comparativo a 22,8 y 19,7%, respectivamente. Al comparar estos resultados con la microestructura de la figura 3 – 15, se evidencia una similitud entre las micrográficas del comparativo y las adiciones de 0,1 y 0,5% de Ceria, mientras que para la adición de 0,25% de Ceria así la cantidad de mullita haya aumentado, se observa una diferencia en la relación de aspecto de los cristales formados, siendo estos de menor longitud y menor espesor, lo que posiblemente puede tener un efecto directo en la resistencia a la flexión como se observa en la figura 3 – 14. El efecto de la relación de aspecto sobre las propiedades mecánicas en las pastas de aisladores amerita un estudio más profundo utilizando herramientas estadísticas poderosas.



**Figura 3 - 16.** Difractograma de Rayos X para Comparativo y adiciones de Ceria.

En los difractogramas se logran observar que las fases formadas en todos los casos corresponden a las típicas de la porcelana eléctrica y son similares a los resultados del comparativo. Las fases formadas no se ven alteradas por las adiciones de Ceria en ninguno de los casos. Se reconocen los picos característicos correspondientes a la mullita, cuarzo y el corindón que es el patrón de referencia para la cuantificación de las fases.

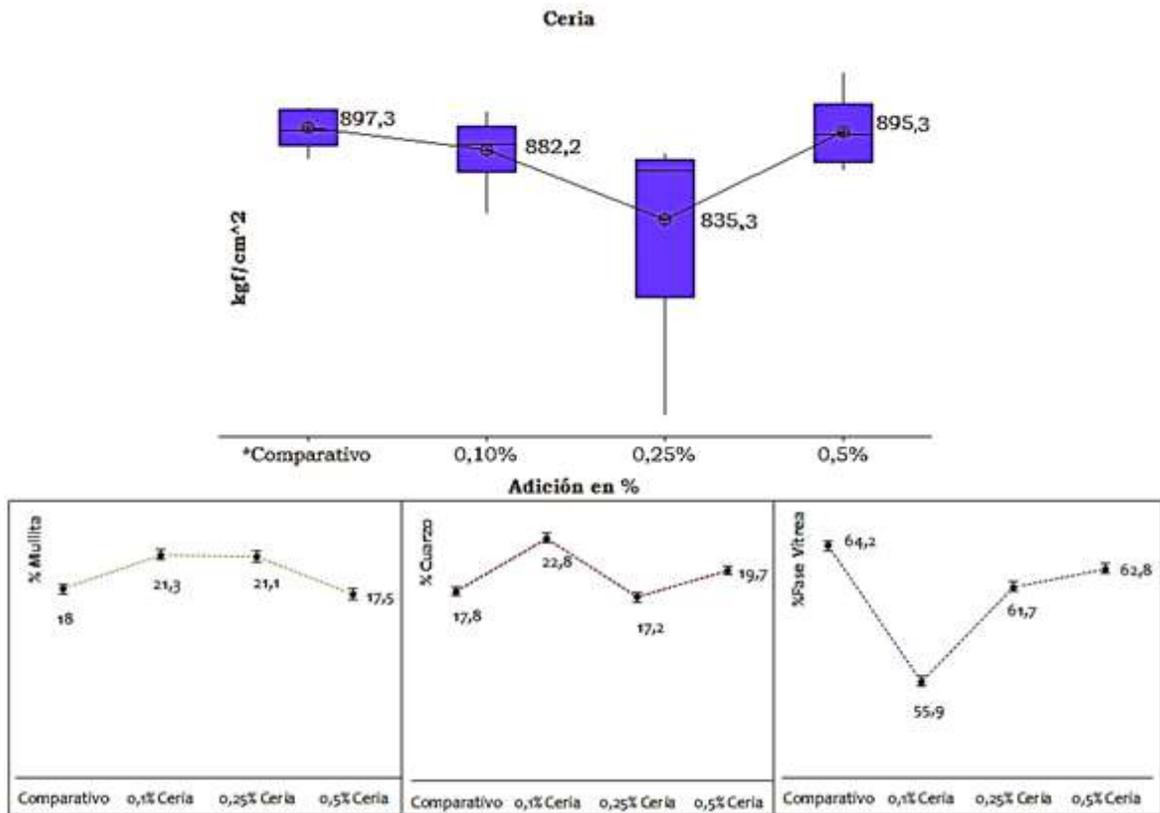
La Figura 3 - 17 presenta las fotomicrográficas correspondientes a las probetas con las diferentes adiciones de Ceria.



**Figura 3 - 17.** Fotomicrografías SEM a 1000X para las adiciones de Ceria.

En las fotomicrografías a 1000X de la Figura 3 - 17, se pueden observar claramente para el comparativo y la adición de 0.1% de Ceria, mayor cantidad de regiones con formación de mullita. Con las adiciones de Ceria de 0.25 y 0.5% no es posible apreciar tan claramente estas regiones al aumentar la cantidad de las adiciones de Ceria en la porcelana, debido a que la presencia de Ce disminuye la viscosidad de la fase vítrea y no permite sellar la porosidad abierta [38]. De acuerdo, al análisis cualitativo de imágenes, los granos de cuarzo no superan tamaños de  $26\mu\text{m}$  para las adiciones de Ceria, siendo el rango de mayor participación para tamaños de  $12 - 26\mu\text{m}$ .

En la Figura 3 - 18, se puede apreciar el comportamiento de la resistencia a la flexión en relación con la cantidad de las fases cristalinas y amorfas presentes con cada una de las adiciones de Ceria.



**Figura 3 - 18.** Resistencia a la flexión vs fases cristalinas y amorfas de cada una de las adiciones de Ceria.

Al observar el comportamiento del desarrollo de las fases presentes con las adiciones de Ceria, se puede concluir que la resistencia a la flexión está más relacionada con la formación de la mullita, que con el contenido de cuarzo y de fase vítrea. Así el contenido de mullita sea mayor que el comparativo para las adiciones de 0.1 y 0.25% de Ceria, el efecto en la disminución de la resistencia a la flexión se debe al tamaño y la forma de los cristales de mullita formados. Se evidencia una disminución notoria en la formación de fase vítrea asociada a la adición de 0.1% de Ceria y después de este punto comienza a aumentar nuevamente.

Al tener un líquido muy fluido de baja viscosidad, la permeabilidad es mayor dando lugar a la formación temprana de mayor cantidad de núcleos. Al seguir aumentando la temperatura, se comienza con el proceso de crecimiento de los cristales influenciado por el tiempo y la temperatura de reacción. Con las adiciones de Ceria, se puede concluir que el efecto de los cristales formados no es suficiente para aumentar la resistencia a la flexión debido a la

presencia de cristales de mullita mayor longitud y menor espesor. Se considera la posibilidad de plantear una curva de cocción diferente en la cual se favorezca además del crecimiento, la nucleación de los cristales de mullita aprovechando la formación de fase vítrea a menor temperatura, teniéndose en cuenta que la composición y la viscosidad del líquido formado son variables realmente importantes en el proceso de nucleación y crecimiento de los cristales de mullita [4].

▪ **3.2.1.2 Porosidad Aparente, Absorción de Agua y Densidad Aparente de las Probetas con Adiciones de Ceria**

Los resultados para la porosidad aparente, la absorción de agua y la densidad aparente de las muestras con diferentes adiciones de Ceria se muestran en la Tabla 3 - 17.

**Tabla 3 - 17.** Porosidad aparente (%P), absorción de agua (%A) y densidad aparente (B) del comparativo, y las muestras con adiciones de Ceria.

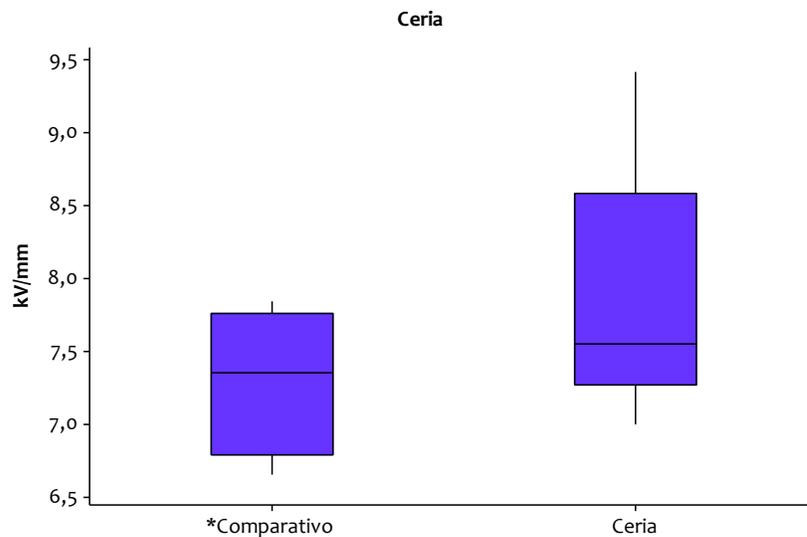
	Comparativo		Ceria					
	0%		0,1%		0,25%		0,50%	
	Peso	Desv.Est.	Peso	Desv.Est.	Peso	Desv.Est.	Peso	Desv.Est.
<b>Seco</b>	12,28	1,11	12,35	0,08	11,90	0,33	9,97	3,58
<b>Saturado</b>	12,29	1,10	12,36	0,09	11,91	0,33	9,98	3,58
<b>Suspendido</b>	7,05	0,64	7,06	0,03	6,78	0,20	5,68	2,05
<b>%P</b>	0,14%		0,19%		0,20%		0,26%	
<b>%A</b>	0,06%		0,08%		0,08%		0,11%	
<b>B(g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,35		2,34		2,32		2,32	

De la tabla 3 - 17, es posible observar la similitud que tienen las curvas de absorción de agua y porosidad aparente entre sí, siendo menores los valores para absorción de agua sin superar el 0.11%. El comportamiento de esta curva es ascendente al incrementar la cantidad de material adicionado. La densidad aparente disminuye desde 2.34 hasta 2.32 g/cm<sup>3</sup>, siendo el menor valor obtenido en todas las adiciones realizadas en este trabajo experimental. Los resultados obtenidos en la resistencia a la flexión, están influenciados por una menor densificación de la porcelana al realizar las adiciones de Ceria.

### ▪ 3.2.1.3 Rigidez Dieléctrica para las Muestras con Adiciones de Ceria

Los resultados obtenidos para la rigidez dieléctrica de las adiciones de 0.1% de Ceria se presentan en un diagrama de cajas y bigotes, en el cual se puede apreciar la dispersión de los datos con su respectiva desviación estándar, luego los resultados se analizan por medio de ANOVA (análisis de varianzas) y el método de Tukey que permite determinar si existen diferencias significativas entre las muestras adiciones y respecto al comparativo.

Los resultados asociados a las adiciones de Ceria se presentan a continuación en la Figura 3 – 19.



**Figura 3 - 19.** Diagrama de cajas y bigotes de la rigidez dieléctrica para las adiciones de Ceria.

Los datos con su respectiva desviación estándar y con un intervalo de confianza del 95 % se comportan, se presentan en la Tabla 3 – 18 para cada una de las adiciones

**Tabla 3 - 18.** Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de Ceria con desviación estándar con intervalo de confianza del 95%.

	N	Media	Desviación Estándar	Rigidez Dieléctrica con desviación estándar
<b>Comparativo</b>	5	7,29	0,50	(-----*-----)
<b>Ceria</b>	5	7,85	0,92	(-----*-----)
				-----+-----+-----+-----
				6,30      7,00      7,70      8,40

Las pruebas de comparación de medias se analizan por medio del método de agrupamiento de Tukey[45], cuyo resultado se muestra en la Tabla 3 – 19.

**Tabla 3 - 19.** Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Ceria.

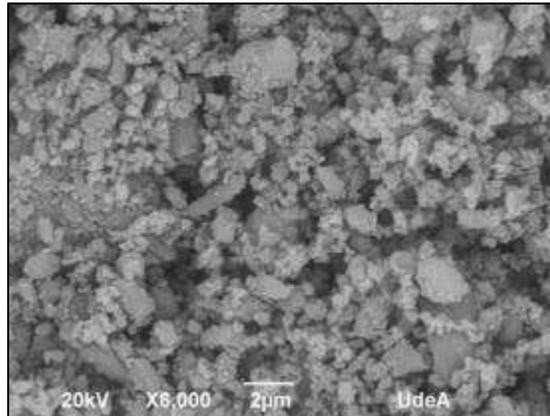
	N	Media	Agrupamiento
<b>Comparativo</b>	5	7,29	A
<b>Ceria</b>	5	7,28	A

De acuerdo a los resultados, no se aprecian diferencias significativas de las adiciones correspondientes a 0.1% de Ceria respecto al comparativo, es decir, las adiciones de Ceria en estos porcentajes no alteran la rigidez dieléctrica de la porcelana eléctrica utilizada como comparativo. Las porcelanas eléctrica no conducen corriente eléctrica y las cantidades de Ceria adicionadas son tan bajas que no alcanzan a alterar esta propiedad, a pesar que, como se aprecia en la figura 3 – 19 se evidencia un aumento en la desviación de los resultados, debido probablemente a cambios sutiles en las características de la fase vítrea asociadas a diferencias entre las fuerzas electrostáticas de los iones presentes.

### 3.2.2 Adición de Hidroboracita

La Hidroboracita del proveedor BORAX Argentina, es un borato natural de calcio y magnesio que como se mencionó anteriormente tiene muy buena capacidad de fusión. En la Figura 3 -

20, se incluye una fotomicrografía de microscopía electrónica de barrido en la cual se puede observar que la mayoría de las partículas tienen tamaños menores a 2  $\mu\text{m}$ .

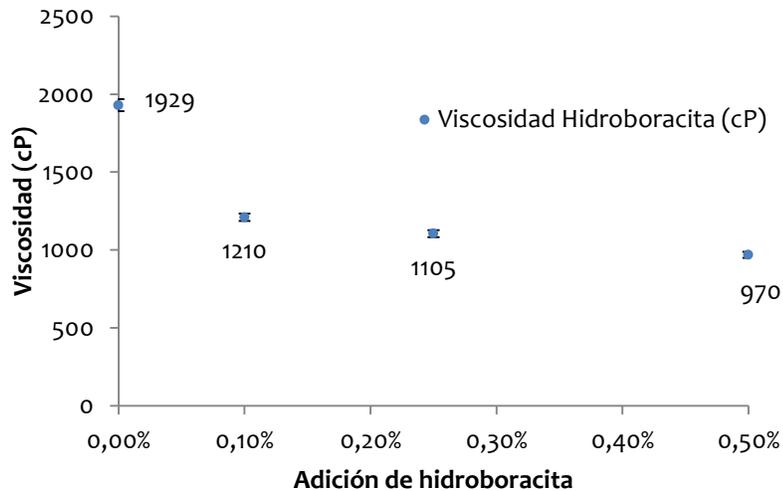


**Figura 3 - 20.** Microscopia Electrónica de Barrido de la Hidroboracita.

Los fundentes como la Hidroboracita cambian la energía de activación, disminuyendo la temperatura a la cual comienza la formación de fase vítrea para la producción de cristales de mullita [40][48][63].

Las adiciones de Hidroboracita a la suspensión presentan problemas similares que las adiciones de Ceria. El factor viscosidad se vuelve incontrolable, y se hace necesario bloquearlo y ejecutar la experimentación a densidad constante, garantizando la cantidad de sólidos en la suspensión.

Se adiciona el material con un rotor de alta cizalla que evita la formación de aglomerados. En la Figura 3 – 21, se puede observar gráficamente el comportamiento de la viscosidad para las adiciones de Hidroboracita.



**Figura 3 - 21.** Comportamiento de la Viscosidad de la suspensión para diferentes adiciones de Hidroboracita

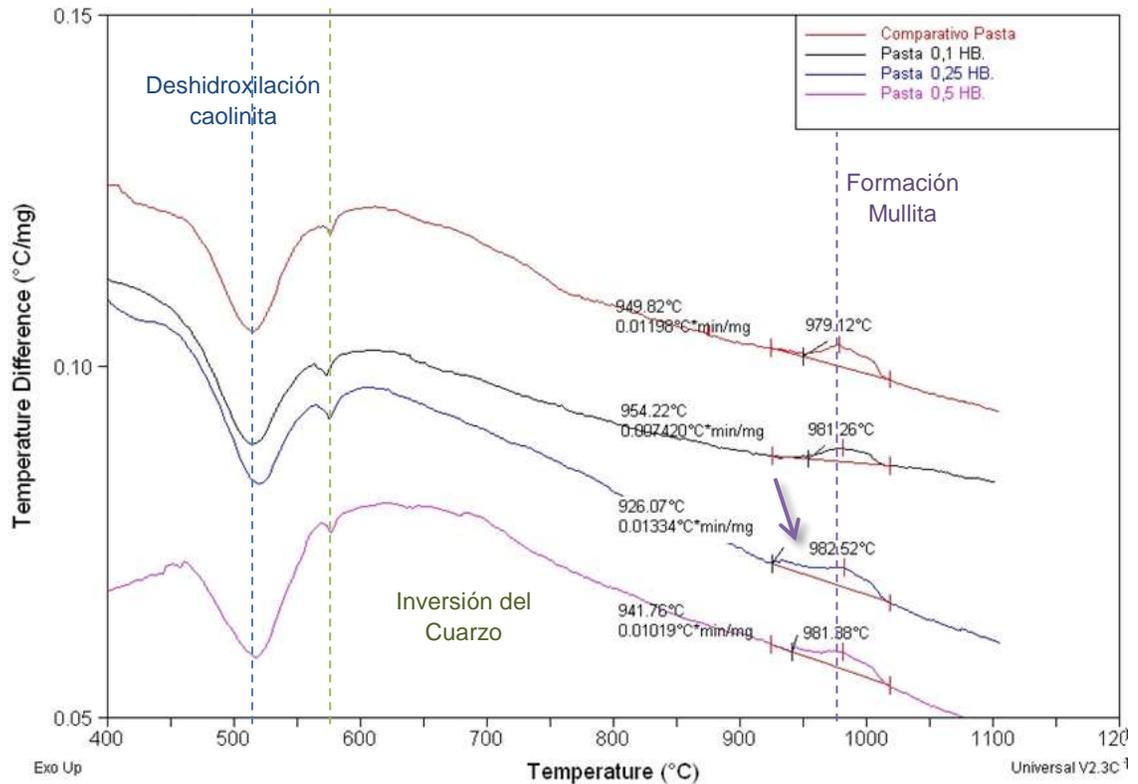
Se evidencia una disminución de la viscosidad al aumentar el porcentaje de material adicionado. Al momento de filtro prensar las suspensiones<sup>1</sup>, se pudo observar que esta pasta retiene mayor contenido de agua lo que dificulta la trabajabilidad de la misma en los procesos posteriores, además, al medir el pH de las suspensiones se observó un aumento de este a medida que se incrementaba la cantidad de material adicionado, al igual que para las adiciones de Ceria, significa que hay una modificación del punto isoeléctrico causando disminución de la viscosidad de las suspensiones.

#### ▪ 3.2.2.1 Resistencia a la Flexión para las Muestras con Adiciones de Hidroboracita

Las adiciones de Hidroboracita se realizaron en porcentajes de 0.1, 0.25 y 0.5% en peso. Con el fin de detectar las fases formadas y las temperaturas a las cuales se forman, se realizó un análisis térmico diferencial (DTA) el cual se presenta en la Figura 3 – 22.

---

<sup>1</sup> El proceso de formación de los aisladores cerámicos incluye una etapa de filtroprensado que sigue a la etapa de preparación de la suspensión.



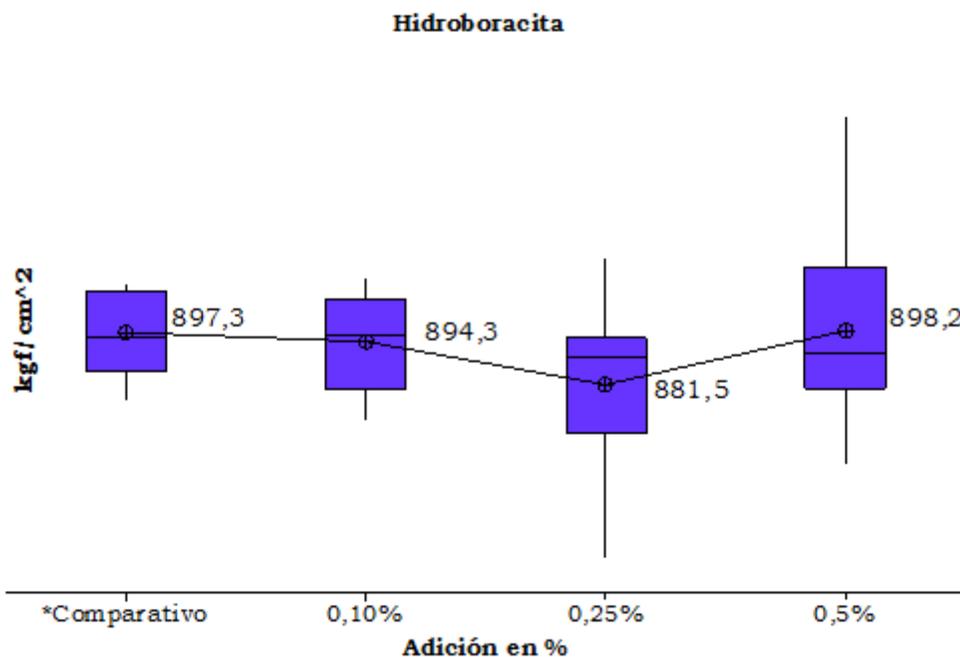
**Figura 3 - 22.** DTA de la pasta con las diferentes adiciones de Hidroboracita.

Al observar la influencia de las adiciones de Hidroboracita en la porcelana eléctrica en las temperaturas de transformación de las fases, se obtienen los resultados presentados en la Figura 3 - 22. Se pueden apreciar la formación de dos picos endotérmicos correspondientes a la deshidroxilación de la caolinita aproximadamente en 520°C [62] y la inversión del cuarzo a 573°C para la curva sin adición y cada una de las adiciones de Hidroboracita. En estos picos endotérmicos no se aprecian diferencias con las adiciones de Hidroboracita. Se observa un pico exotérmico entre 900 y 1000°C perteneciente a la formación de mullita en la porcelana, este pico comienza a 950°C para la porcelana eléctrica sin adición y a 954, 926 y 942°C para las adiciones de 0.1, 0.25 y 0.5% respectivamente. Respecto a la adición de 0.1% de Hidroboracita, no se observa una disminución de la temperatura de formación de mullita respecto a la pasta sin adición, incluso aumenta 4°C debido a que la cantidad de material adicionado es baja, mientras que para las adiciones de 0.25 y 0.5% se puede formar mullita a 24 y 8°C por debajo de la temperatura de formación del comparativo respectivamente. Al tener presencia de Boro, se presenta disminución en la viscosidad de la fase vítrea y formación de mullita a menores

temperaturas[51]. Esta viscosidad depende de la cantidad de material adicionado, sin embargo, si hay mayor presencia de la cantidad requerida, no necesariamente se obtienen menores temperaturas para la formación de mullita, sino que por el contrario comienza a aumentar nuevamente como es el caso de la adición de 0,25% de Hidroboracita. Por lo tanto, es posible deducir que existe un punto óptimo para disminuir la viscosidad de la fase vítrea y formar mullita a menor temperatura que para el caso de la adición de hidroboracita es con la adición de 0.25%.

Tanto para la adición de 0,25% de Ceria como para la adición de la Hidroboracita (Figura 3 - 13 y Figura 3 - 22), las temperaturas de formación de mullita son menores en ambos casos respecto al comparativo, presentándose mayor diferencia con la adición de la Hidroboracita (24°C) que con la adición de Ceria (3°C). Estas disminuciones permiten ver el efecto de la adición de los fundentes, observándose la formación de los cristales de mullita a temperaturas menores de la porcelana sin adición.

La Figura 3 - 23, representa los datos de la resistencia a la flexión del comparativo y las probetas con las diferentes adiciones de Hidroboracita, realizada mediante el software Minitab® 16.



**Figura 3 - 23.** Resistencia a la flexión de la pasta con diferentes adiciones de Hidroboracita.

Los datos con su respectiva desviación estándar y con un intervalo de confianza del 95 % se comportan de la siguiente manera representada en la Tabla 3 - 20 para cada una de las adiciones:

**Tabla 3 - 20.** Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de Hidroboracita con desviación estándar con intervalo de confianza del 95%.

Hidro-Boracita	N	Media	Desviación Estándar	Resistencia a la flexión con desviación estándar
<b>Comparativo</b>	10	897,3	12,77	(-----*-----)
<b>0.1%</b>	10	894,3	15,37	(-----*-----)
<b>0.25%</b>	10	881,5	29,02	(-----*-----)
<b>0.5%</b>	10	898,3	29,76	(-----*-----)
				-----+-----+-----+-----+
				876                      888                      900                      912

Al hacer la comparación por medio del método de Tukey, se obtienen los resultados presentados en la Tabla 3 – 21.

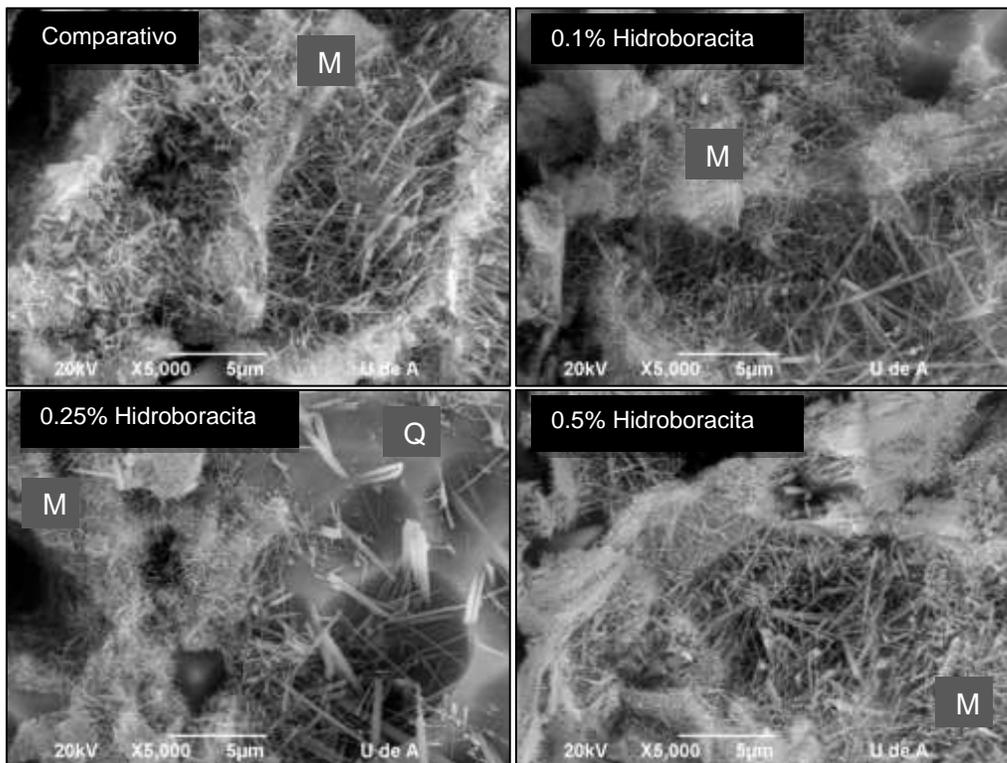
**Tabla 3 - 21.** Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Hidroboracita.

Hidroboracita	N	Media	Agrupamiento
<b>Comparativo</b>	10	897,3	A
<b>0.1%</b>	10	894,3	A
<b>0.25%</b>	10	881,5	A
<b>0.5%</b>	10	898,3	A

Según los resultados presentados en la Figura 3 - 23 y el agrupamiento de comparación de medias por el método de Tukey, no se logran diferencias significativas en la resistencia a la

flexión con el comparativo ni entre las adiciones. Las adiciones de 0.25 y 0.5% son los que presentan mayor dispersión de los datos.

Según los resultados de DTA y resistencia a la flexión para las adiciones de Ceria (Figura 3 - 13 y Figura 3 - 14) e Hidroboracita (Figura 3 - 22 y Figura 3 - 23) se puede observar que en ambos casos las adiciones de 0.25% de estos fundentes corresponden a las menores temperaturas de formación de la mullita. Sin embargo, la resistencia a la flexión no aumenta respecto al comparativo, sino que por el contrario, disminuye para el caso de adición de Ceria. Dado que no se hicieron variaciones en las curvas de cocción con respecto a las utilizadas para las adiciones de mullita, a pesar que aquí se están utilizando materiales fundentes, se propone una modificación en las curvas de cocción. Este efecto se analiza en el numeral 3.2.3.



**Figura 3 - 24.** Fotomicrografías SEM de las muestras atacadas con HF de las adiciones de Hidroboracita a 5000X.

Al analizar las fotomicrografías de la Figura 3 - 24, se logran observar diferencias en la formación de mullita con las adiciones de Hidroboracita. Se puede apreciar en algunas microrregiones la presencia de cristales de mullita de mayor longitud que contrarrestan el

efecto de la mullita de menor tamaño en la resistencia a la flexión. La característica del líquido formado de baja viscosidad, es capaz de permear la matriz de cuarzo, feldespatos y caolín remanente formando más cantidad de núcleos [4]. Estos núcleos, al seguir evolucionando en la microestructura, se convierten en cristales de forma acicular de mayor longitud, haciendo que no sea posible evidenciar su influencia directa sobre la resistencia a la flexión. Al hacer una comparación con los cristales obtenidos con las adiciones de Ceria, se observa que en ambos casos se tienen situaciones similares, la mayoría de los cristales formados son predominantemente largos sin efecto positivo sobre la resistencia a la flexión.

Para cuantificar la cantidad de mullita, cuarzo y fase vítrea formados, se resumen los resultados del DRX con cuantificación por refinamiento del Método de Rietveld en la Tabla 3 – 22.

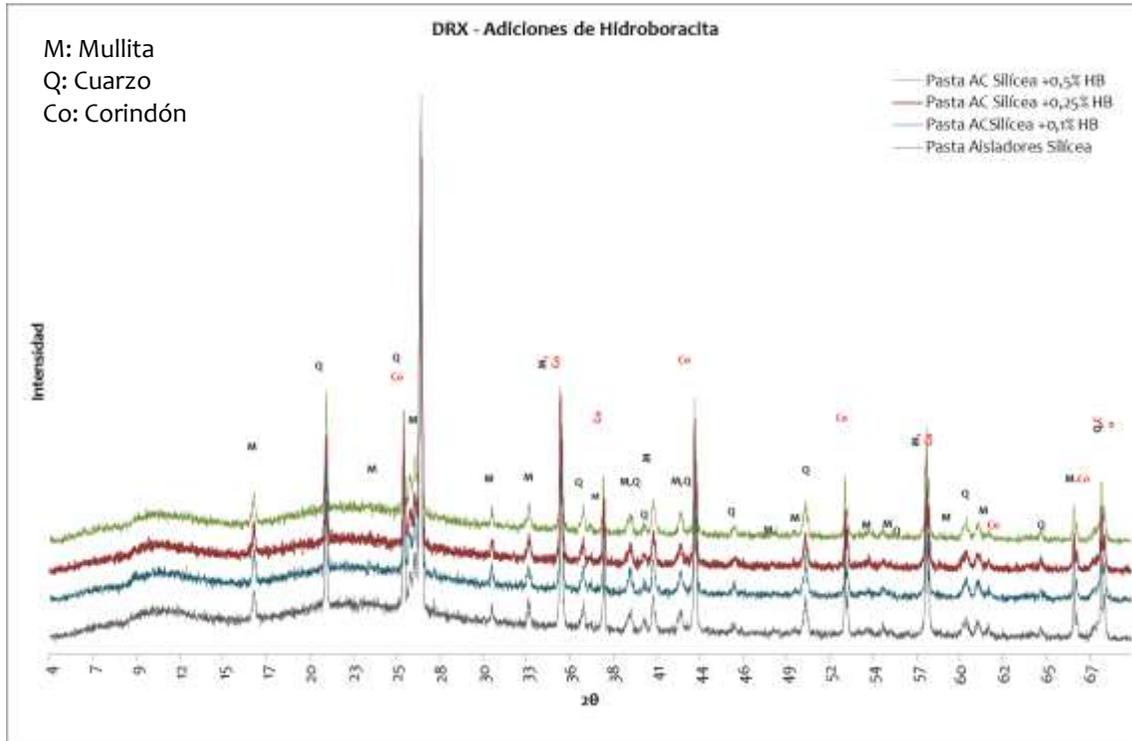
**Tabla 3 - 22.** Porcentajes de Fases Cristalinas y Amorfas del comparativo y adiciones del 0.1, 0.25 y 0.5% de Hidroboracita (HB).

FASE		Comparativo (D.E)	0.1% HB (D.E)	0.25% HB (D.E)	0.5% HB (D.E)
<b>Cristalinos</b>	SiO <sub>2</sub> Cuarzo	17,8 (0,3)	18,9 (0,4)	17,6 (0,4)	18,6 (0,4)
	Al <sub>4,59</sub> Si <sub>1,41</sub> O <sub>9,7</sub> Mullita	18 (0,8)	18 (0,7)	20,4 (1,0)	21,8 (0,8)
<b>Total Cristalinos</b>		<b>35,8</b>	<b>36,9</b>	<b>38</b>	<b>40,4</b>
<b>Total Amorfos</b>		<b>64,2</b>	<b>63,1</b>	<b>62</b>	<b>59,6</b>

De acuerdo a los porcentajes obtenidos con su respectiva desviación estándar, existen diferencias significativas en la cantidad de mullita formada en las muestras con adiciones de 0.25 y 0.5% de Hidroboracita respecto al comparativo y la adición de 0.1% de HB. La cantidad de cuarzo es similar tanto en el comparativo como en las muestras formuladas con las adiciones de Hidroboracita y la fase vítrea disminuye con las adiciones de Hidroboracita.

Con la adición de Hidroboracita y Ceria se pretendía aumentar la cantidad de mullita y por ende la resistencia a la flexión de las porcelanas sin alterar la microestructura. Sin embargo, el efecto logrado es la obtención de cristales de mullita de mayor longitud y en algunos casos mayor cantidad de mullita formada, los cuales no mejoran la resistencia mecánica de la

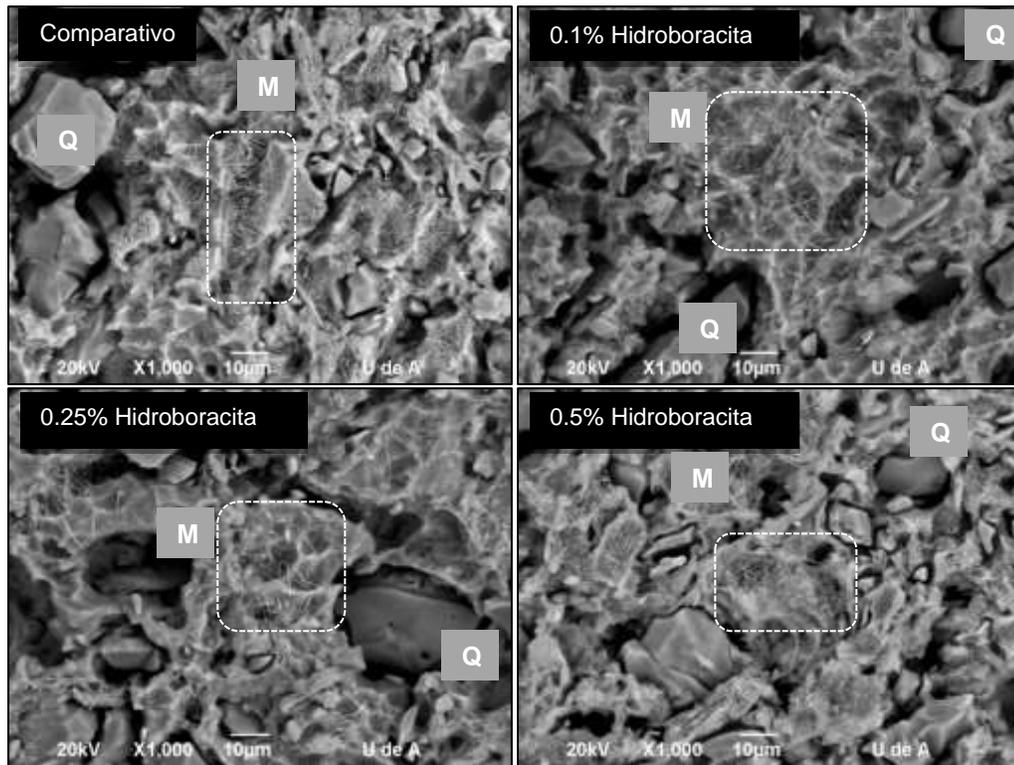
porcelana, debido a que el desarrollo de la microestructura es similar a la del comparativo además en algunos casos se aprecian cristales de mayor longitud y menor grosos haciendo que el efecto en la resistencia a la flexión no sea mayor que el comparativo...



**Figura 3 - 25.** Difractograma de Rayos X para el Comparativo y las muestras con adiciones de Hidroboracita.

Los difractogramas correspondientes a las muestras con adiciones de Hidroboracita se pueden observar en la Figura 3 – 25. De acuerdo con los resultados, no se presentan variaciones en las fases cristalinas formadas con cada una de las adiciones de Hidroboracita. Es posible apreciar en los difractogramas los picos típicos de la mullita y el cuarzo característicos de las porcelanas eléctricas sometidas a temperaturas de cocción de 1250°C. La presencia de corindón corresponde al patrón de referencia para la cuantificación de las fases.

La Figura 3 - 26 contiene las fotomicrograffas obtenidas a través del microscopio electrónico de barrido de la morfología de las muestras con adiciones de 0.1, 0.25 y 0.5 % de Hidroboracita.



**Figura 3 - 26.** Fotomicrografías SEM de las muestras atacadas con HF para el comparativo y las adiciones de Hidroboracita a 1000X.

En las fotomicrografías observadas a escala de 1000X de la Figura 3 - 26, es posible diferenciar microrregiones con formación de mullita (recuadro blanco), estableciéndose diferencias en las fotomicrografías correspondientes a las muestras con adiciones y las del comparativo. En las fotomicrografías de las probetas con adiciones hay presencia de cristales de mullita de mayor longitud, principalmente para las adiciones de 0.1 y 0.25%. La distribución de los granos de cuarzo en la adición de 0.1% de Hidroboracita es 20% < 7 µm, 40% < 10 µm y 40% < 15 µm, para las adiciones de 0.25% de Hidroboracita la distribución es 36% < 6 µm, 55% < 15 µm y 9% < 40 µm y para las adiciones de 0.5% de Hidroboracita, la distribución de los granos de cuarzo es de 54% < 7 µm, 33% < 16 µm y 13% < 22 µm. La presencia de granos de cuarzo de mayor tamaño influye negativamente en la resistencia a la flexión, además en algunos granos de cuarzo se logra evidenciar la presencia de microgrietas.

▪ **3.2.2.2 Porosidad Aparente, Absorción de Agua y Densidad Aparente de las Muestras con Adiciones de Hidroboracita**

Al realizar las pruebas de absorción de agua, porosidad aparente y densidad aparente se obtienen los datos registrados en la Tabla 3 - 23 correspondientes a las muestras con diferentes adiciones de Hidroboracita.

**Tabla 3 - 23.** Porosidad aparente (%P), absorción de agua (%A) y densidad aparente (B) del comparativo, y las muestras con adiciones de Hidroboracita.

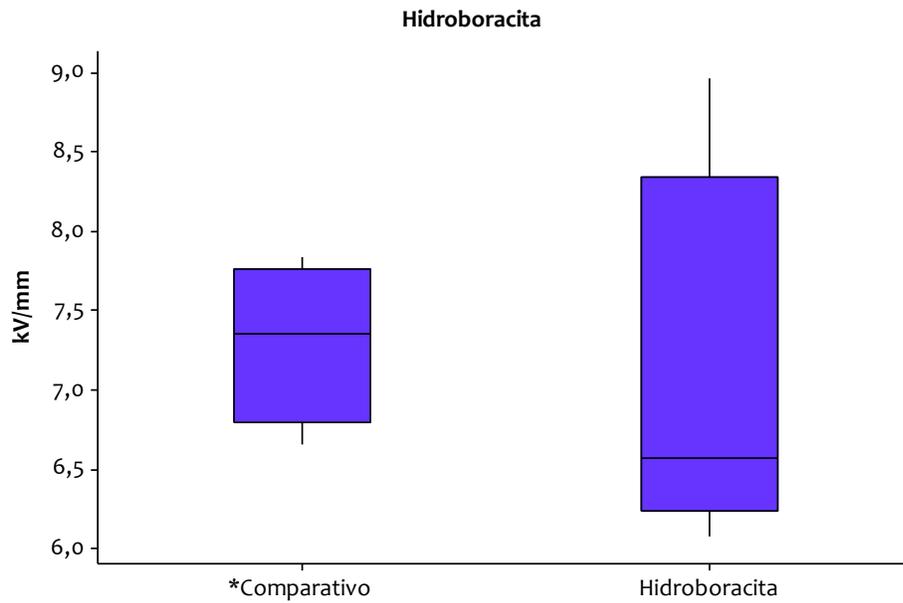
	Comparativo		Hidroboracita					
	0%		0,1%		0,25%		0,50%	
	Peso	Desv.Est.	Peso	Desv.Est.	Peso	Desv.Est.	Peso	Desv.Est.
<b>Seco</b>	12,28	1,11	12,32	0,47	11,92	0,56	11,74	0,37
<b>Saturado</b>	12,29	1,10	12,33	0,49	11,93	0,56	11,75	0,37
<b>Suspendido</b>	7,05	0,64	7,08	0,27	6,85	0,33	6,73	0,21
<b>%P</b>	0,14%		0,18%		0,13%		0,20%	
<b>%A</b>	0,06%		0,08%		0,05%		0,09%	
<b>B(g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,35		2,35		2,35		2,34	

De acuerdo a los resultados obtenidos, es posible evidenciar que la densidad aparente y la absorción de agua son similares para todas adiciones realizadas, y la porosidad aparente presenta aumentos con algunas de las adiciones realizadas, esto se debe a las diferencias en la viscosidad de la fase vítrea de acuerdo a las adiciones realizadas, pues esta modifica la microestructura especialmente la presencia de poros.

**3.2.2.3 Rigidez Dieléctrica para las Muestras con Adiciones de Hidroboracita**

Los resultados obtenidos para la rigidez dieléctrica de las adiciones de 0.1% Hidroboracita se presentan en un diagrama de cajas y bigotes, en el cual se puede apreciar la dispersión de los datos con su respectiva desviación estándar, luego los resultados se analizan por medio de ANOVA (análisis de varianzas) y el método de Tukey que permite determinar si existen diferencias significativas entre las muestras adiciones y respecto al comparativo.

Los resultados asociados a las adiciones de Hidroboracita se presentan en la Figura 3 – 27.



**Figura 3 - 27.** Diagrama de cajas y bigotes de la rigidez dieléctrica para las adiciones de Hidroboracita.

Los datos con su respectiva desviación estándar y con un intervalo de confianza del 95 %, se presentan en la Tabla 3 - 24 para cada una de las adiciones:

**Tabla 3 - 24.** Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de Hidroboracita con desviación estándar con intervalo de confianza del 95%.

	N	Media	Desviación Estándar	Rigidez Dieléctrica con desviación estándar
<b>Comparativo</b>	5	7,29	0,50	(-----*-----)
<b>Hidroboracita</b>	5	7,14	1,19	(-----*-----)
				-----+-----+-----+-----
				6,30      7,00      7,70      8,40

Debido a la sensibilidad requerida para el análisis de datos entre muestras, se realizan las pruebas de comparación de medias por medio del método de agrupamiento de Tukey[45], cuyo resultado se muestra en la Tabla 3 – 25.

**Tabla 3 - 25.** Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Hidroboracita.

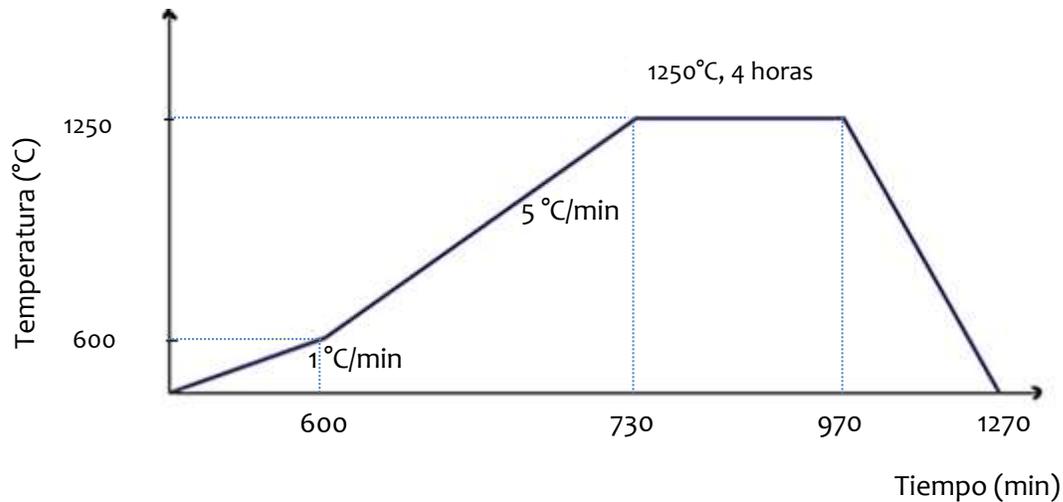
	N	Media	Agrupamiento
<b>Comparativo</b>	5	7,29	A
<b>Hidroboracita</b>	5	7,14	A

De acuerdo con los resultados, no se aprecian diferencias significativas entre las muestras con la adición correspondientes a 0.25% de Hidroboracita respecto al comparativo, es decir, las adiciones de Hidroboracita en estos porcentajes no alteran la rigidez dieléctrica de la porcelana eléctrica. Sin embargo, si es posible evidenciar una mayor desviación estándar influenciada por el cambio en la reología de las suspensiones y en la trabajabilidad de las pastas con este material.

Tanto para las adiciones de Ceria como de Hidroboracita, es posible concluir que con estos tipos de fundentes no se obtuvieron los resultados esperados para la resistencia a la flexión, debido a que la curva de cocción está diseñada para la mezcla de materias específicas, por lo tanto, si se quiere hacer un ensayo con estos fundentes, es necesario modificar las curvas de cocción o hacer un diseño de mezclas modificando los porcentajes de participación de las materias primas.

### 3.2.3 Curvas de Cocción Modificadas

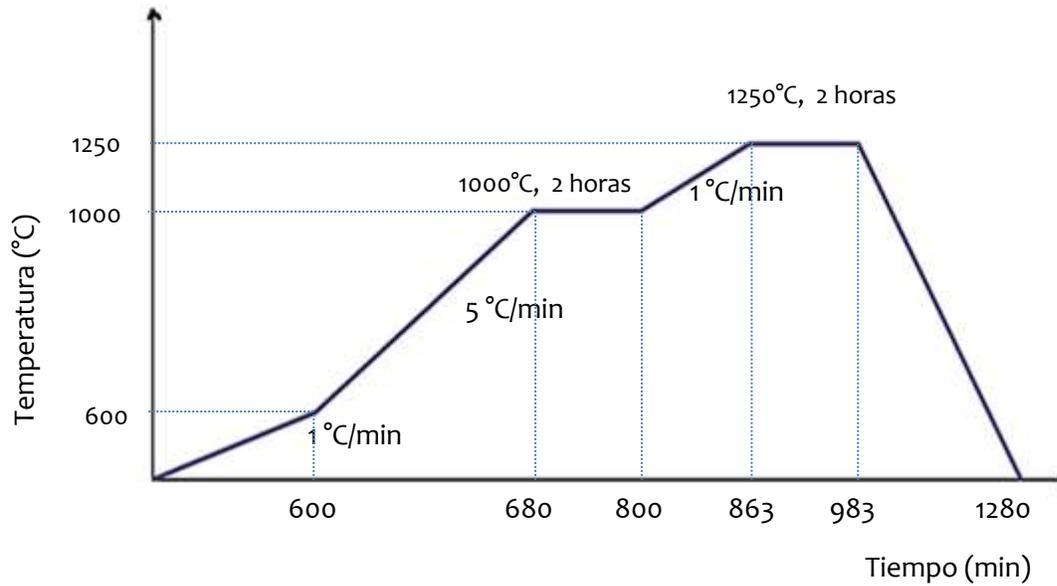
Los materiales anteriormente mencionados (mullitas y fundentes), se sometieron al proceso de cocción en un horno SACMI. Este capítulo fue desarrollado en un horno Nabertherm, para el cual fue necesario desarrollar la curva experimental con conos 9, 10 y 11 cayendo en 11-1 similar al horno SACMI. El comparativo y las adiciones de Ceria e Hidroboracita seleccionadas se sometieron nuevamente tanto a la curva de cocción experimental como a la curva modificada, obteniéndose resultados de mineralogía y de resistencia a la flexión diferente a los mencionados con anterioridad, asociados probablemente a la diferencia que puede existir entre las curvas de cocción. La curva experimental es la presentada gráficamente en la Figura 3 – 28.



**Figura 3 - 28.** Curva de cocción experimental.

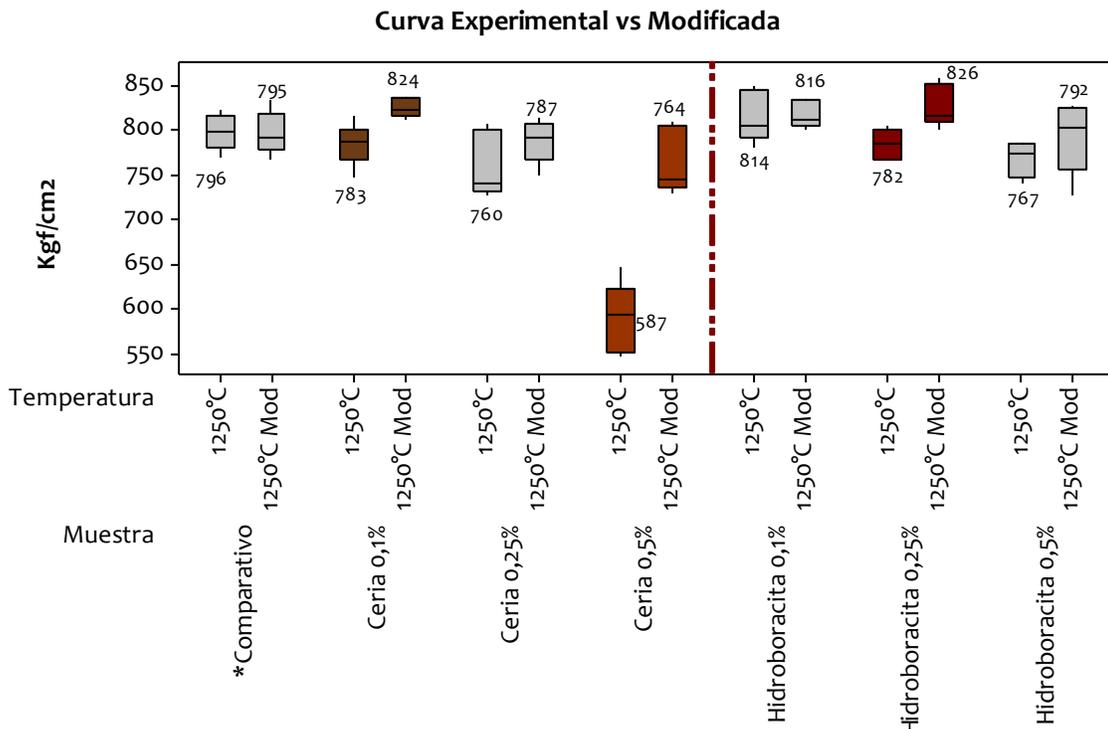
De acuerdo con la literatura[10][17][31], a temperaturas menores de 1000°C la nucleación de la mullita es el proceso dominante, a temperaturas entre 1000-1200°C la nucleación y el crecimiento de la mullita son los que controlan el mecanismo, y finalmente a temperaturas mayores a 1200°C, el mecanismo principal es el crecimiento[14][16]. Este efecto se logra apreciar claramente en los resultados obtenidos en las muestras con la adición de los fundentes tratados térmicamente de acuerdo con la curva presentada en la figura 3 -28, en la que las muestras se someten durante 4 horas a una temperatura de 1250°C. En estas muestras se evidencia la formación de cristales grandes de mullita, que no favorecen la resistencia a la tensión.

Se plantea realizar modificaciones en la curva de cocción con el fin de observar el efecto de la temperatura en la formación de los cristales de mullita, según lo que se discute en la literatura y que se mencionó anteriormente. La nueva curva con la cual se trataron térmicamente las probetas a las que se les adicionaron los fundentes se presenta en la Figura 3 – 29. Con dicha curva se busca favorecer la nucleación y el crecimiento de los cristales de mullita en la pasta de porcelana eléctrica



**Figura 3 - 29.** Curva de cocción modificada.

Luego del proceso de cocción, las probetas se sometieron a la prueba de resistencia a la flexión para observar el efecto de la modificación de la curva con los fundentes. Los resultados se grafican en la Figura 3 - 30, la cual se realizó con el software Minitab® 16.



**Figura 3 - 30.** Resistencia a la flexión de pasta con adiciones de Ceria e Hidroboracita, utilizando una curva de cocción modificada.

En la Figura 3 - 30, se hace una comparación entre los resultados de resistencia a la flexión para la curva experimental y modificada con adiciones de 0.1, 0.25 y 0.5% de Ceria e Hidroboracita. Para las adiciones de Ceria es posible apreciar que con porcentajes de 0.1 y 0.5%, se obtienen aumentos en la resistencia a la flexión de las pastas sometidas a la curva modificada, de 5 y 30% respectivamente, respecto a la curva experimental. La adición de Ceria a 0.1%, al igual que la adición de 0.25% de Hidroboracita con la curva modificada presentan mejor resistencia a la flexión respecto al comparativo de la curva modificada. Los resultados de 0.5% de Ceria para la curva experimental son muy bajos con un promedio de 587 Kg/m<sup>2</sup>, observándose un comportamiento atípico de esta adición en la curva experimental respecto a las demás curvas, está asociado a la cantidad de mullita presente en las muestras luego del proceso de cocción con la curva experimental.

Para las adiciones de Hidroboracita, se obtiene un aumento del 6% en la resistencia a la flexión con la adición de 0.25% de Hidroboracita de la curva modificada respecto a la curva

experimental. Tanto para el comparativo como para las demás adiciones tanto para la Ceria (0.25%) como para la Hidroboracita (0.1 y 0.5%), no se observan diferencias en la resistencia a la flexión entre las curvas de cocción.

El análisis de estos resultados se realiza con más detalle a continuación por medio de comparación de medias para las resistencia a flexión de 0.1 y 0.5% de Ceria y de 0.25 % de Hidroboracita para determinar si existen diferencias significativas entre las curvas de cocción.

Para escoger el estadístico de prueba de dos muestras como es el caso en la comparación entre las curvas de cocción experimental y modificada, primero se debe saber si la varianza es conocida o desconocida. Para los resultados obtenidos de resistencia a la flexión no se conocen la varianza poblacional y se tienen muestras independientes, por lo tanto primero se debe aplicar un estadístico de prueba F para conocer si las varianzas muestrales son iguales o diferentes y de acuerdo a los resultados obtenidos se selecciona el estadístico de prueba adecuado para el análisis de medias

Inicialmente se debe comprobar que los datos se distribuyan de manera normal por medio de la prueba de hipótesis plantando las siguientes hipótesis:

$H_0$ : los datos siguen una distribución normal

$H_a$ : los datos no siguen una distribución normal

Esta prueba de hipótesis se realiza por medio del estadístico de prueba de Anderson-Darling, según los resultados, los resultados de resistencia a la flexión de todas las adiciones presentan un comportamiento normal si el valor P superar el nivel de prueba  $\alpha$ . En todos los casos se tiene una distribución normal. Las gráficas de normalidad se encuentran en el Anexo A.

Para el análisis de los datos se plantea la hipótesis de si existen diferencias en la resistencia a la flexión con la modificación de la curva de cocción y la experimental para cada una de las adiciones de 0.1 y 0.5% de Ceria y la adición de 0.25% de Hidroboracita.

Inicialmente se realiza la prueba de hipótesis para la igualdad de varianzas por medio de la prueba F con la cual se verifica si las varianzas son iguales o diferentes. Se plantean  $H_0$  y  $H_a$ :

$$H_0: \sigma_{c.exp}^2 = \sigma_{c.mod}^2$$

$$H_a: \sigma_{c.exp}^2 \neq \sigma_{c.mod}^2$$

**Tabla 3 - 26.** Resultados de Valor P para las Prueba F.

<b>PRUEBA F</b>	<b>0.1% adición de Ceria</b>	<b>0.5% de adición de Ceria</b>	<b>0.25% de adición de Hidroboracita</b>
<b>VALOR P</b>	0.109	0.861	0.522

Debido a que los valores de P son mayores a 0.05 con las adiciones de Ceria e Hidroboracita, no se rechaza la hipótesis nula con un intervalo de confianza del 95%, es decir, las varianzas de los resultados de resistencia a la flexión entre las curvas experimental y modificada es igual en cada una de las adiciones. De acuerdo a estos resultados, se plantea una prueba de hipótesis para las medias de dos muestras independientes con muestras con varianza desconocida por medio del estadístico de prueba t, el cual permite evidenciar si existen diferencias entre las medias. En este caso, se debe verificar si existen diferencias entre las medias obtenidas para la resistencia a la flexión de la curva experimental respecto a la curva modificada en cada una de las adiciones. Se plantean  $H_0$  y  $H_a$  y los resultados se muestra en la Tabla 3 – 27.

$$H_0: \mu_{c.exp} = \mu_{c.mod}$$

$$H_a: \mu_{c.exp} \neq \mu_{c.mod}$$

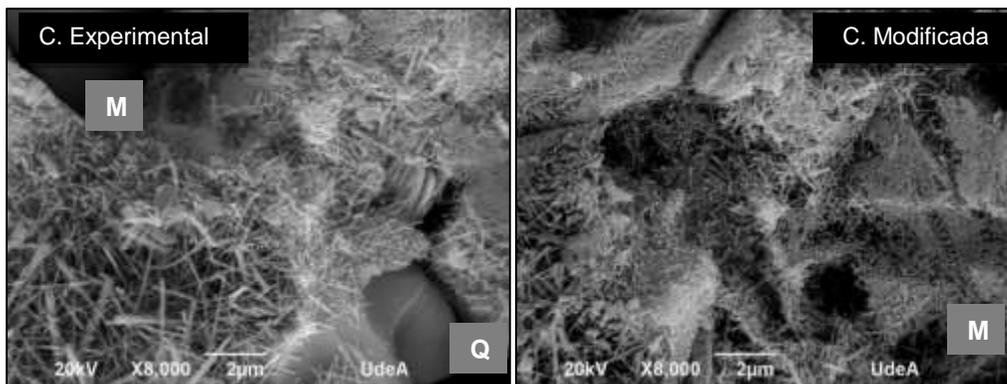
**Tabla 3 - 27.** Resultados de Valor P para las Prueba t.

<b>PRUEBA t</b>	<b>0.1% adición de Ceria</b>	<b>0.5% de adición de Ceria</b>	<b>0.25% de adición de Hidroboracita</b>
<b>VALOR P</b>	0.017	0.000	0,011

Debido a los en todos los casos el valor P es menor que 0.05, la hipótesis nula se rechaza, es decir, que los valores de la resistencia a la flexión de la curva experimental son diferentes a los resultados de la curva modificada, obteniéndose aumentos de 5.2% para la adición de 0.1% de

Ceria, 30% para la adición de 0.5% de Ceria y 5.6% para la adición de 0.25% de Hidroboracita. Esto corrobora los resultados obtenidos con el diagrama de cajas y bigotes de la Figura 3 – 30.

La morfología de las fases cristalinas presentes en las muestras que se trataron térmicamente con la curva experimental y modificada de las adiciones de 0.1 % de Ceria y de 0.25% de Hidroboracita se analizan por medio de Microscopía Electrónica de Barrido. No se tienen en cuenta las probetas con la adición de 0.5% de Ceria debido a que los resultados de resistencia a la flexión presentan valores atípicos para la curva experimental. La Figura 3 - 31, muestran las fotomicrografías correspondientes a las muestras con adición de Ceria tratadas térmicamente según la curva experimental y modificada.



**Figura 3 - 31.** Fotomicrografía SEM de las muestras atacadas con HF de la adición de 0.1% de Ceria tratadas térmicamente con las curvas de cocción experimental (a la izquierda) y modificada (a la derecha) a 8000 aumentos (8000X).

En la fotomicrografía se observan diferencias en la formación de los cristales de mullita, notándose que en la curva modificada los cristales son de menor tamaño que en la curva experimental. Por lo tanto, se infiere que el incremento del 5.2% en la resistencia a la flexión experimentado en las muestras tratadas térmicamente con la curva de cocción modificada se debe al tratamiento térmico al que fueron sometidas dichas muestras que favorece la nucleación y disminuye el tiempo en la etapa de crecimiento, lográndose obtener cristales de menor tamaño. Este efecto no se evidencia en la porcelana eléctrica sin adiciones, lo que quiere decir que el efecto del fundente es fundamental para la formación de cristales de mullita con la curva modificada.

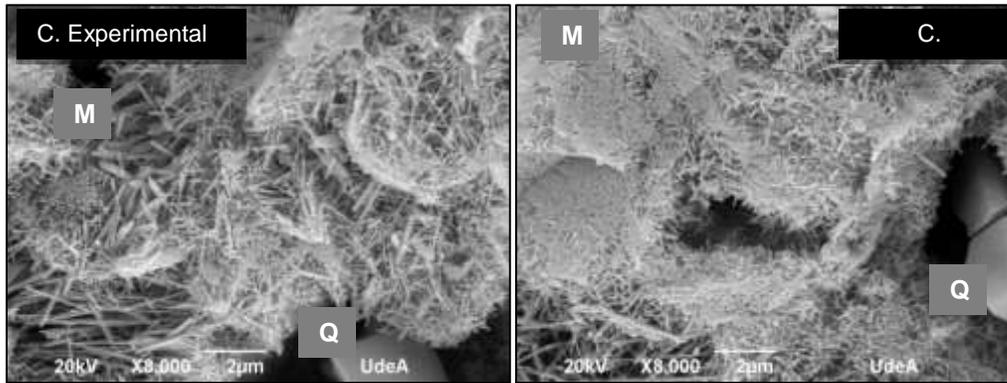
La cuantificación de las fases cristalinas y amorfas obtenidas por el método de Rietveld para las diferentes curvas de cocción se resume en la Tabla 3 - 28.

**Tabla 3 - 28.** Cuantificación de las fases cristalinas y amorfas para la adición de 0.1% de Ceria para las muestras tratadas térmicamente según la curva experimental y la curva modificada.

FASE		0.1% Ceria	
		C. Experimental (D.E)	C. Modificada (D.E)
<b>Cristalinos</b>	SiO <sub>2</sub> Cuarzo	18,5 (0,3)	20,2 (0,4)
	Al <sub>4,59</sub> Si <sub>1,41</sub> O <sub>9,7</sub> Mullita	16,1(0,8)	22,1 (0,7)
<b>Total Cristalinos</b>		<b>34,6</b>	<b>42,3</b>
<b>Total Amorfos</b>		<b>65,4</b>	<b>57,7</b>

Según estos resultados se puede evidenciar la influencia del tratamiento térmico en la adición de 0.1% de Ceria en las pastas de porcelana eléctrica. Se obtiene un aumento de la mullita del 37.5% y de cuarzo del 9% aproximadamente respecto a la curva experimental. Además, debido a la presencia de mayor cantidad de fase cristalina, se evidencia una disminución en la formación de fase vítrea.

La Figura 3 – 32 muestra las fotomicrográficas SEM para la adición de las muestras tratadas térmicamente con la curva experimental y modificada con un aumento de 8000X.



**Figura 3 - 32.** Fotomicrografías SEM de las muestras atacadas con HF de la adición de 0.25% de Hidroboracita tratadas térmicamente según las curvas de cocción experimental y modificada a 8000X.

De la fotomicrografía se puede evidenciar que los cristales de mullita presentes en la muestra con el tratamiento térmico de la curva modificada son de menor tamaño que los presentes en la fotomicrografía de la curva experimental. Con esta evidencia se puede concluir que el tamaño de los cristales de mullita influye directamente en la resistencia a la flexión.

Con la adición de Hidroboracita se tiene un comportamiento similar a la adición de 0.1% de Ceria debido a que se obtiene un aumento de la resistencia a la flexión de 5.6% con la curva modificada respecto a la experimental, sin evidenciar un aumento en la resistencia del comparativo con la modificación de la curva de cocción.

Los resultados de la cuantificación mediante el refinamiento por el método de Rietveld para las curvas experimental y modificada se presentan en la Tabla 3 – 29.

**Tabla 3 - 29.** Cuantificación de las fases cristalinas y amorfas en las muestras con adición de 0.25% de Hidroboracita tratadas térmicamente según la curva experimental y la curva modificada.

FASE		0.25% HB	
		C. Experimental (D.E)	C. Modificada (D.E)
<b>Cristalinos</b>	SiO <sub>2</sub> Cuarzo	18,5 (0,4)	20,6 (0,4)
	Al <sub>4,59</sub> Si <sub>1,41</sub> O <sub>9,7</sub> Mullita	17,9 (0,7)	17,4 (0,8)
<b>Total Cristalinos</b>		<b>36,4</b>	<b>38</b>
<b>Total Amorfos</b>		<b>63,6</b>	<b>62</b>

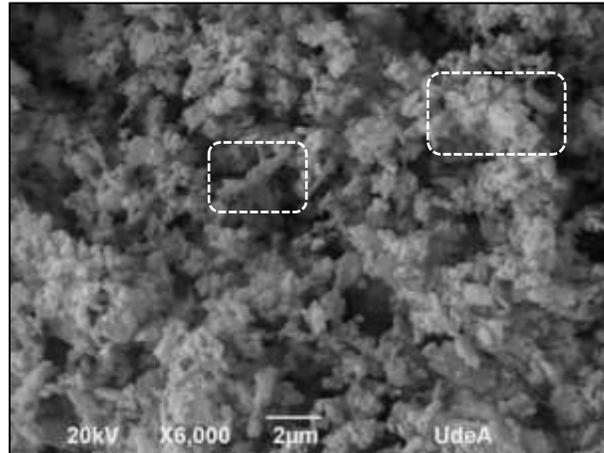
Según los resultados de la cuantificación de las fases de la curva modificada se logra apreciar un incremento en el contenido de cuarzo del 11%, mientras que el contenido de mullita y fase vítrea permanecen similares a la curva experimental. Al comparar las adiciones de Ceria, se podría asociar el incremento de la resistencia a la flexión por la presencia de cristales de mullita y cuarzo, mientras que para las de Hidroboracita, se asocia con la presencia de cristales de cuarzo, debido a que así existan diferencias en la formación de las fases formadas, los resultados de resistencia a la flexión son similares.

### 3.2.4 Adición de Alúmina

La alúmina que se utilizó para esta ruta experimental es una Nabalox 613 -10, se caracteriza por ser un material con un D50 de 1.13  $\mu\text{m}$ , alta reactividad, baja temperatura de sinterización, aislamiento eléctrico y alta resistencia mecánica, de composición química Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [65]. La cantidad de material adicionado fue un 3,5%, el cual se determinó estequiométricamente de la reacción en estado sólido de la alúmina (reactivo límite) y la sílice para formar aproximadamente un 25% de mullita.

La Figura 3 – 33, presenta la fotomicrografía de la alúmina utilizada como adición, tomada a un aumento de X6000. En la fotomicrografía se puede observar que la muestra está compuesta por diferentes tamaño granos de alúmina predominantemente menores a 2  $\mu\text{m}$  según línea de

referencia. También se logra apreciar en algunos puntos aglomeración de las partículas (recuadro en la gráfica), lo que podría dificultar la dispersión en la suspensión de pasta cerámica.



**Figura 3 - 33.** Fotomicrografía SEM de la alúmina a 6000X.

Al momento de hacer la dispersión de este material, fue necesario la implementación de un sistema de pre-dispersión con un rotor de alta cizalla que permitiera la desaglomeración de las partículas, mejorando la homogenización de la mezcla y control reológico de la pasta. La viscosidad de estas suspensiones aumentó de 2196 a 2452 cP; sin embargo, su trabajabilidad no se vio afectada.

#### ▪ **3.2.4.1 Resistencia a la Flexión de las Muestras con Adición de Alúmina**

Los resultados de la resistencia a la flexión para las probetas adicionadas con alúmina luego de someterla al tratamiento térmico, se resumen en la Figura 3 – 34. Las gráficas y el análisis de datos de la resistencia a la flexión se realizaron con el software Minitab® 16.

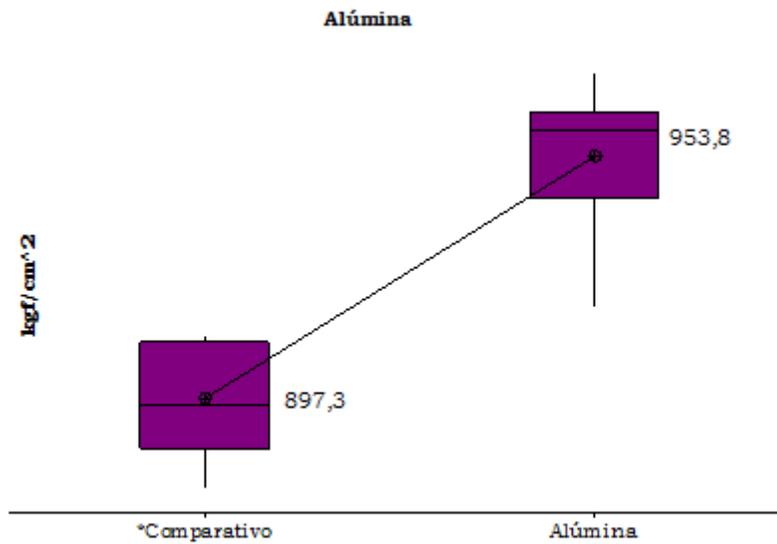


Figura 3 - 34. Resistencia a la flexión para adición de alúmina.

Los datos con su respectiva desviación estándar y con un intervalo de confianza del 95 % se comportan como se logra observar en la Tabla 3 - 30 para cada una de las adiciones.

Tabla 3 - 30. Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de alúmina con desviación estándar para un intervalo de confianza del 95%.

Alúmina	N	Media	Desviación Estándar	Resistencia a la flexión con desviación estándar
Comparativo	10	897,3	12,77	(-----*----)
Alúmina	10	953,8	16,04	(-----*-----)
				-----+-----+-----+-----+-----
				900                    920                    940                    960

Debido a la sensibilidad que se necesita para analizar la diferencia entre las muestras, se hace la comparación por medio del método de Tukey, cuyo resultado se muestra en la Tabla 3 - 31.

Tabla 3 - 31. Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Alúmina.

	N	Media	Agrupamiento
Comparativo	10	897,3	A
Alúmina	10	953,8	B

Como se puede observar en la Figura 3 -34, con el análisis estadístico y con el agrupamiento por método de Tukey, la resistencia a la flexión aumenta notablemente respecto al comparativo con una adición del 3.5% de alúmina, lográndose un aumento de 6.3% en la resistencia a la flexión respecto al comparativo.

Para escoger el estadístico de prueba de dos muestras como es el caso en la comparación entre las curvas de cocción experimental y modificada, primero se debe saber si la varianza es conocida o desconocida. Para los resultados obtenidos de resistencia a la flexión no se conocen la varianza poblacional y se tienen muestras independientes, por lo tanto primero se debe aplicar un estadístico de prueba F para conocer si las varianzas muestrales son iguales y diferentes y de acuerdo a los resultados obtenidos se selecciona el estadístico de prueba adecuado para el análisis de medias.

Se realiza un análisis de diseño de comparación simple, para determinar si existen diferencias entre las medias obtenidas para el comparativo y la adición de alúmina. Se aplica una prueba de hipótesis inicialmente para determinar las varianzas son iguales o diferentes por medio del estadístico de prueba F con el fin de comprobar alguna de las siguientes hipótesis:

$$H_0: \sigma_{comp}^2 = \sigma_{alúmina}^2$$

$$H_a: \sigma_{comp}^2 \neq \sigma_{alúmina}^2$$

Según los resultados arrojados por el software, se obtiene un valor P de 0.508, siendo mayor a  $\alpha = 0.05$ , por lo tanto, se puede concluir que no se rechaza la hipótesis nula, es decir, las varianzas de las muestras analizadas son iguales. Para el análisis de dos muestras independientes con varianzas iguales se plantea una nueva hipótesis para determinar si existe diferencia significativa entre las medias de las dos muestras, por medio de las siguientes hipótesis:

$$H_0: \mu_{comp} = \mu_{alúmina}$$

$$H_a: \mu_{comp} \neq \mu_{alúmina}$$

Con estas hipótesis se quiere comprobar si existen diferencias significativas entre las medias de la resistencia a la flexión del comparativo y la adición de alúmina. Los resultados del estadístico son los siguientes:

Como el valor P obtenido es menor a 0.05, no se puede rechazar la hipótesis alterna, es decir, que con las adiciones de alúmina la resistencia a la flexión no es igual que el comparativo, por tanto, existe una diferencia significativa con la adición.

La validación se hace por medio de la prueba de normalidad, en la cual se verifica que los datos tengan una distribución normal. Al graficar los datos, el valor P es mayor a 0.05, por lo tanto, se puede concluir que los datos tienen una distribución normal. La gráfica de normalidad se presenta en el Anexo B.

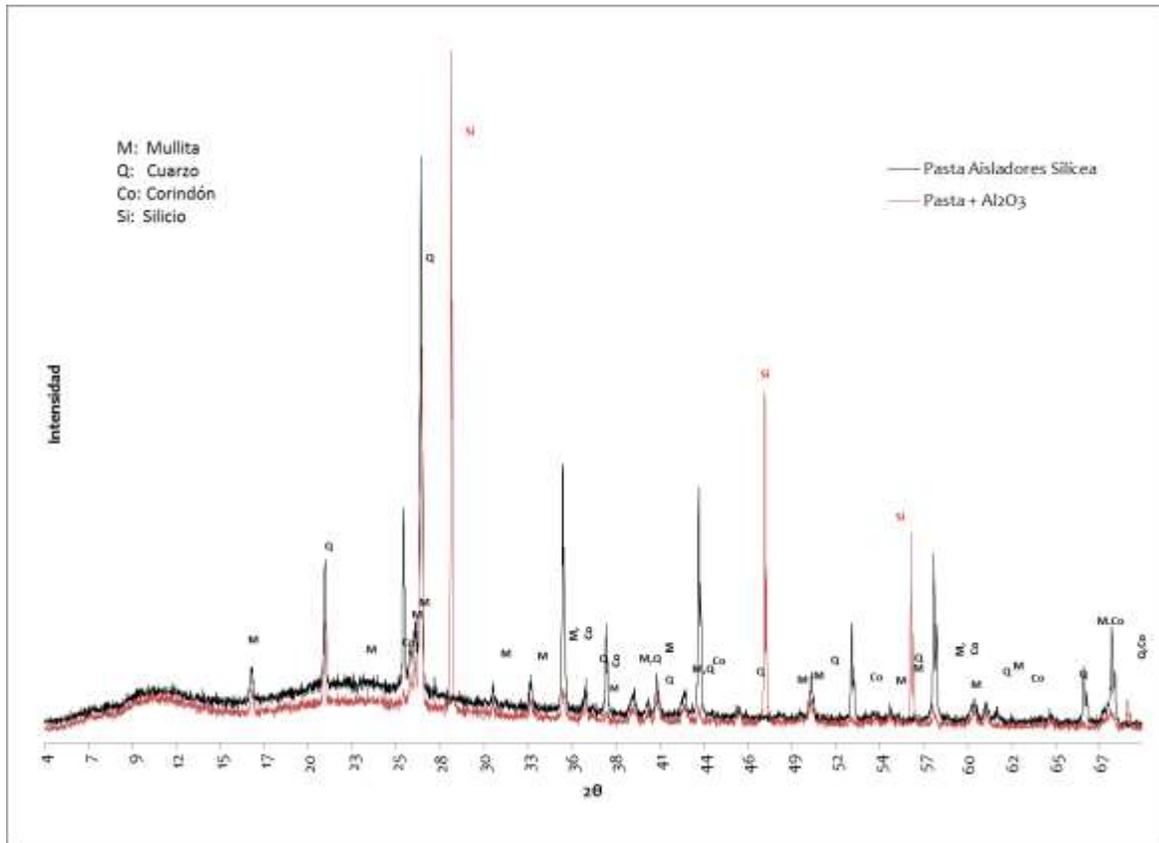
La muestra se analiza por medio de la difracción de rayos X con cuantificación de las fases por el refinamiento de Rietveld, obteniéndose los resultados consignados en la Tabla 3 – 32 para las fases cristalinas y amorfas presentes en el comparativo y en las muestras con la adición de alúmina.

**Tabla 3 - 32.** Porcentajes de Fases Cristalinas y Amorfas del Comparativo y adición de Alúmina.

FASE		Comparativo (D.E)	Adición de Alúmina (D.E)
<b>Cristalinos</b>	SiO <sub>2</sub> % Cuarzo	17,8 (0,3)	28,6 (0,5)
	Al <sub>4.59</sub> Si <sub>1.41</sub> O <sub>9.7</sub> % Mullita	18 (0,8)	24,9 (0,8)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % Corindón	N.I	5.7% (0.3)
<b>Total Cristalinos</b>		<b>35,8</b>	<b>59,2</b>
<b>Total Amorfos</b>		<b>64,2</b>	<b>40,8</b>

Los resultados de la Tabla 3 - 32, evidencian la diferencia que existen en las fases cristalinas formadas con la adición de la alúmina y sin adición, obteniéndose un aumento del cuarzo del 10,8%, de mullita del 7% y la presencia de una nueva fase denominada corindón del 5.7%. Además, una disminución en la cantidad de fase vítrea formada. En este caso el patrón utilizado para cuantificación de las fases cristalinas fue Silicio.

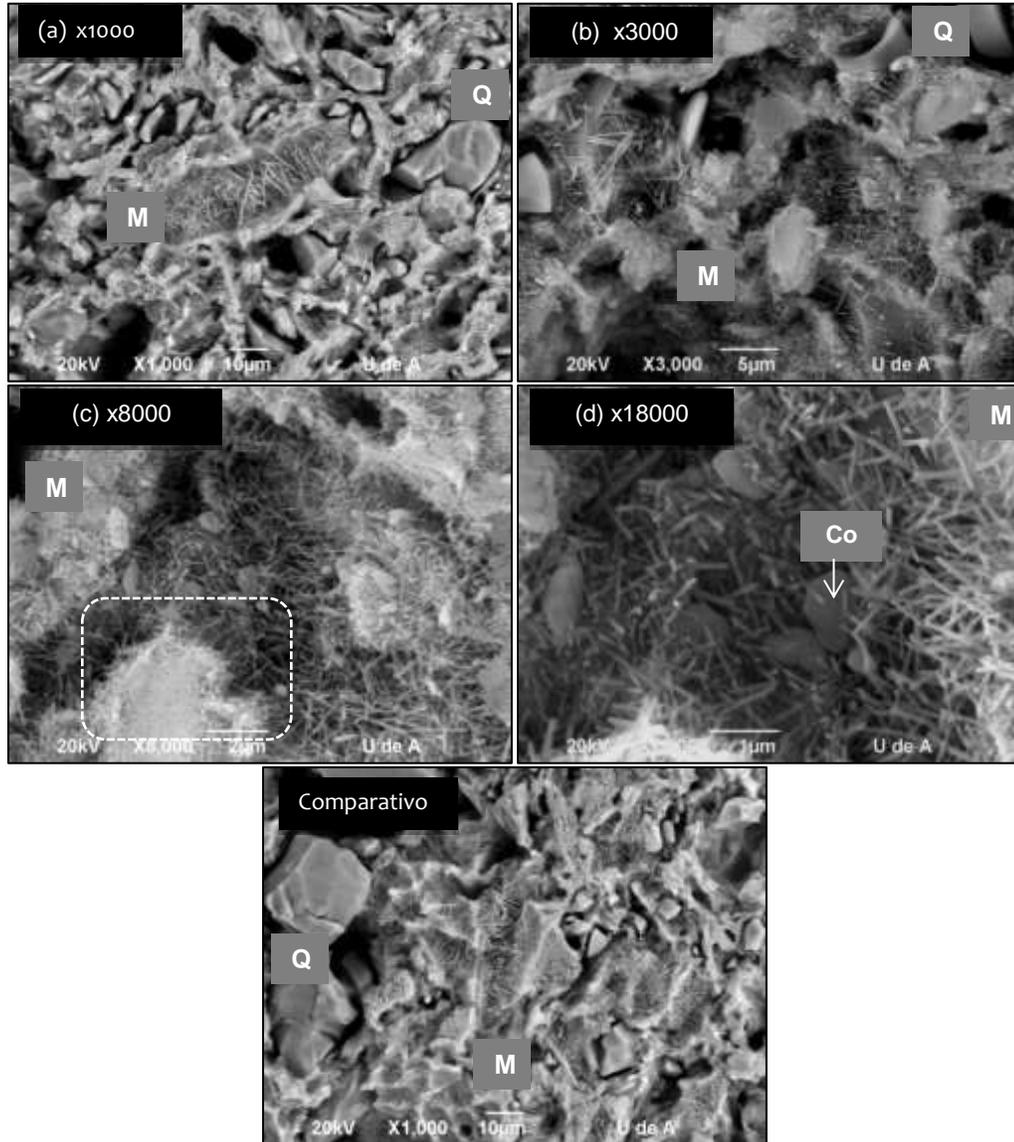
La Figura 3 – 35, presenta los difractogramas correspondientes a las muestras con adición de alúmina y el comparativo. El corindón presente en los difractogramas es debido a la alúmina adicionada, correspondiente a la cuantificación de la Tabla 3 - 32.



**Figura 3 - 35.** DRX para el comparativo y la pasta con adición de la alúmina.

Los difractogramas muestran presencia de mullita y cuarzo como fases cristalinas; sin embargo, se presentan diferencias en los picos característicos del corindón debido a la adición con picos más esbeltos respecto el difractograma del comparativo.

Por medio de Microscopía Electrónica de Barrido como se observa en la Figura 3 - 36, se analiza la morfología interna de las partículas de porcelana con aumentos de 1000X, 3000X, 8000X y 18000X con las adiciones de alúmina

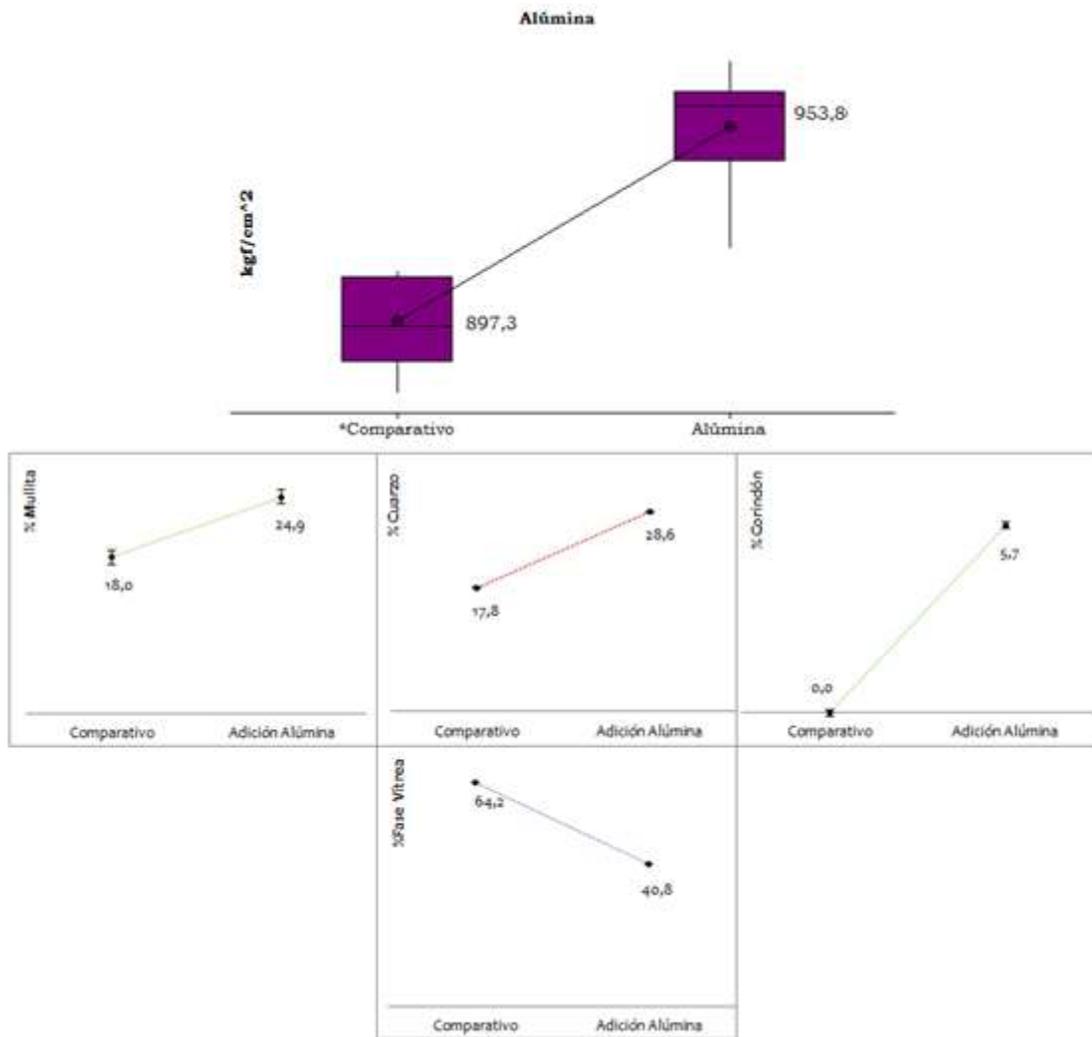


**Figura 3 - 36.** Fotomicrografías SEM de las muestras con adición de alúmina a (a) 1000X, (b) 3000X, (c) 8000X, (d) 18000X y comparativo atacadas con HF.

Las fotomicrografías obtenidas para la adición de la alúmina permiten evidenciar microrregiones con presencia de redes de mullita (M, en la gráfica) de cristales de mayor tamaño como es el caso del comparativo y la adición de alúmina con 1000X, en las cuales es posible observar la morfología general de la porcelana, con una distribución de cristales de cuarzo (Q, en la gráfica) que oscila en un rango de 4  $\mu\text{m}$  a 27  $\mu\text{m}$ , siendo más predominantes

los de menor tamaño con un porcentaje de participación del 70%. Analizando con más detalle la microestructura, bajo aumentos de 3000X y 5000X, se logra apreciar más claramente la presencia de alúmina sin reaccionar con cristales embebidos entre las agujas de mullita. Los granos de corindón señalados en la figura 3 - 36 (d) contribuyen con el aumento de la resistencia a la flexión de las porcelanas y en la densificación de la porcelana.

En la Figura 3 - 37, se puede apreciar el comportamiento de la resistencia a la flexión en relación con la cantidad de las fases cristalinas y amorfas presentes con la adición de Alúmina



**Figura 3 - 37.** Resistencia a la flexión vs fases cristalinas y amorfas desarrolladas por la adición de Alúmina.

Al observar esta gráfica se puede concluir que el aumento en la resistencia a la flexión está directamente relacionado con la presencia de las fases cristalinas. Se logra evidenciar una diferencia en la cantidad de sílice cristalina presente en la muestra, con un aumento de aproximadamente el 10% y una disminución de la formación de fase vítrea en aproximadamente 23%, evidenciando que la sílice amorfa es la principal fuente de  $\text{SiO}_2$  para la formación de mayor cantidad de mullita. Durante el proceso de cocción, la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) comienza a disolverse en la fase vítrea, dando paso a la generación de cristales aciculares de mullita, ayudando a que el cuerpo cerámico tenga mayor resistencia mecánica [10]. Sin embargo, es necesario alcanzar temperaturas superiores a  $1300^\circ\text{C}$  para lograr una completa disolución de la alúmina adicionada, por esta razón se evidencia que no toda la alúmina presente reacciona para formar mullita, aunque debido a la dureza de este material influye en el mejoramiento de la resistencia a la flexión de la porcelana [54].

▪ **3.2.4.2 Porosidad Aparente, Absorción de Agua y Densidad aparente de la adición de Alúmina**

Los resultados asociados a la porosidad aparente, la densidad aparente y la absorción de agua se resumen en la Tabla 3 – 33.

**Tabla 3 - 33.** Porosidad aparente (%P), absorción de agua (%A) y densidad aparente (B) del comparativo y de la pasta con adición de Alúmina

	Comparativo		Alúmina	
	Peso	Desv.Est.	Peso	Desv.Est.
<b>Seco</b>	12,28	1,11	12,05	0,39
<b>Saturado</b>	12,29	1,10	12,06	0,39
<b>Suspendido</b>	7,05	0,64	6,99	0,23
<b>%P</b>	0,14%		0,07%	
<b>%A</b>	0,06%		0,03%	
<b>B(g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,35		2,38	

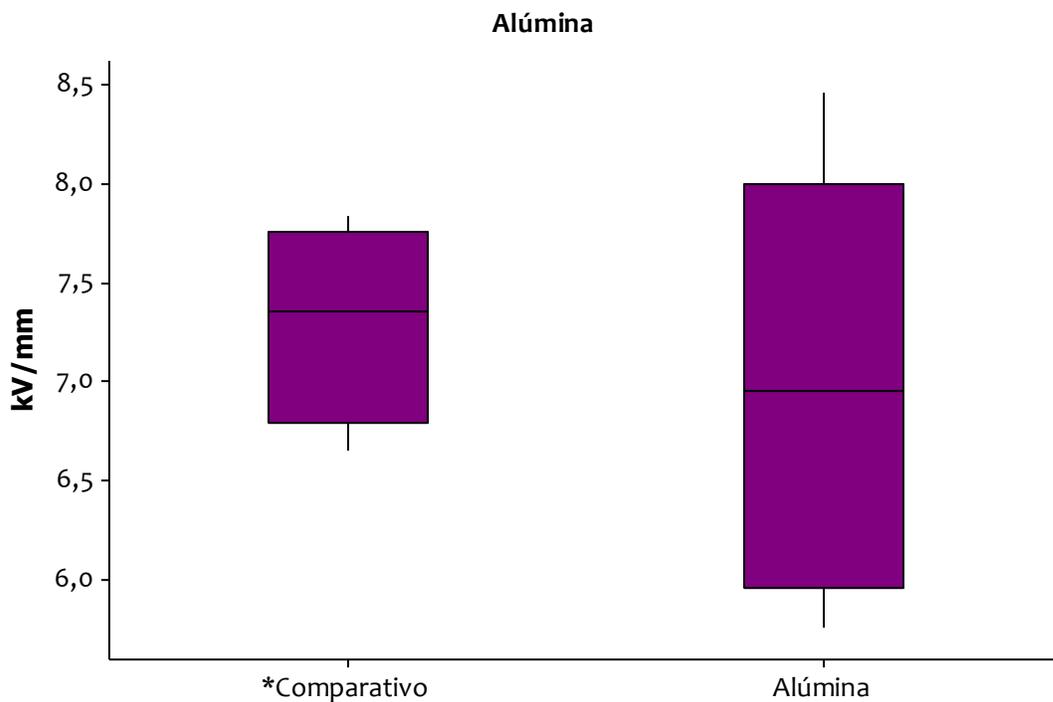
Según los resultados obtenidos, se logra observar que la porosidad y la absorción disminuyen un 50% respecto al comparativo, esto se debe a la mayor densificación de la pasta con adición

de la alúmina. Además, se logra apreciar un aumento en la densidad aparente respecto al comparativo debido a las propiedades del material adicionado.

#### ▪ 3.2.4.3 Rigidez Dieléctrica para las Muestras con Adiciones de Alúmina

Los resultados obtenidos para la rigidez dieléctrica en la pasta con adición de 3.5% de Alúmina se presentan en una gráfica de intervalos en la cual se puede apreciar la dispersión de los datos con su respectiva desviación estándar. Luego los resultados se analizan por medio de ANOVA (análisis de varianzas) y el método de Tukey que permite determinar si existen diferencias significativas entre las muestras adiciones y respecto al comparativo.

Los resultados asociados a la adición de Alúmina se presentan en la Figura 3 – 38.

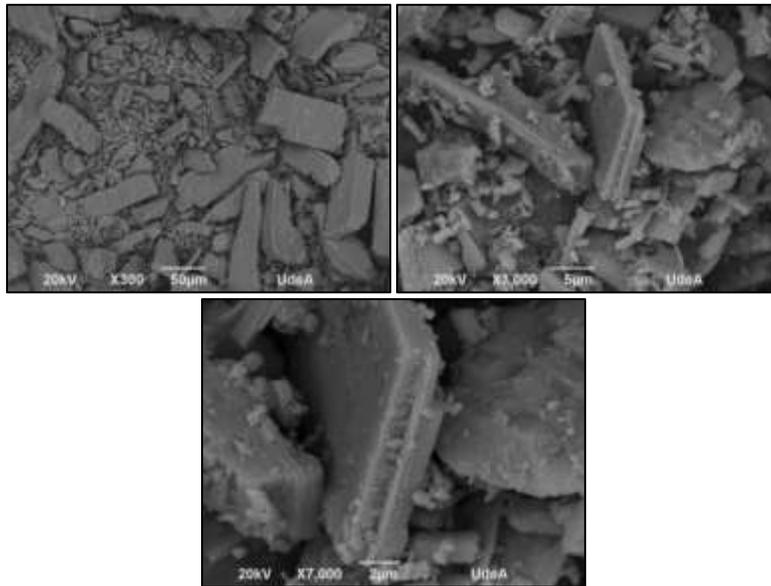


**Figura 3 - 38.** Diagrama de cajas y bigotes de la rigidez dieléctrica para las adiciones de Alúmina

Los datos con su respectiva desviación estándar y con un intervalo de confianza del 95 %, se presentan en la Tabla 3 - 34 para cada una de las adiciones:



La Figura 3 – 39, permite por medio de fotomicrografía SEM conocer la morfología de la cianita utilizada para este trabajo experimental, en la cual se pueden apreciar algunos cristales de cianita de acuerdo a su morfología cristalográfica.



**Figura 3 - 39.** Fotomicrografías de microscopía electrónica de barrido de Cianita.

Este mineral proviene de rocas metamórficas. Se caracteriza por tener una morfología aplanada o acicular y una dureza de Mohs de  $5\frac{1}{2}$  - 7, con brillo vítreo y se puede encontrar en la naturaleza en gran variedad de colores como azul, blanco, gris claro, verde, entre otros[66].

El material utilizado en el procedimiento experimental se caracteriza por ser pasante malla 325 con dos tamaños de partículas diferentes. Las muestras se denominan Cianita G para la muestra con un  $D_{50}$  de 18.7 µm (curva verde) y Cianita F para la muestra con  $D_{50}$  de 7.5 µm (curva roja). Las curvas de la distribución de tamaño de partícula se presentan en la Figura 3 – 40.

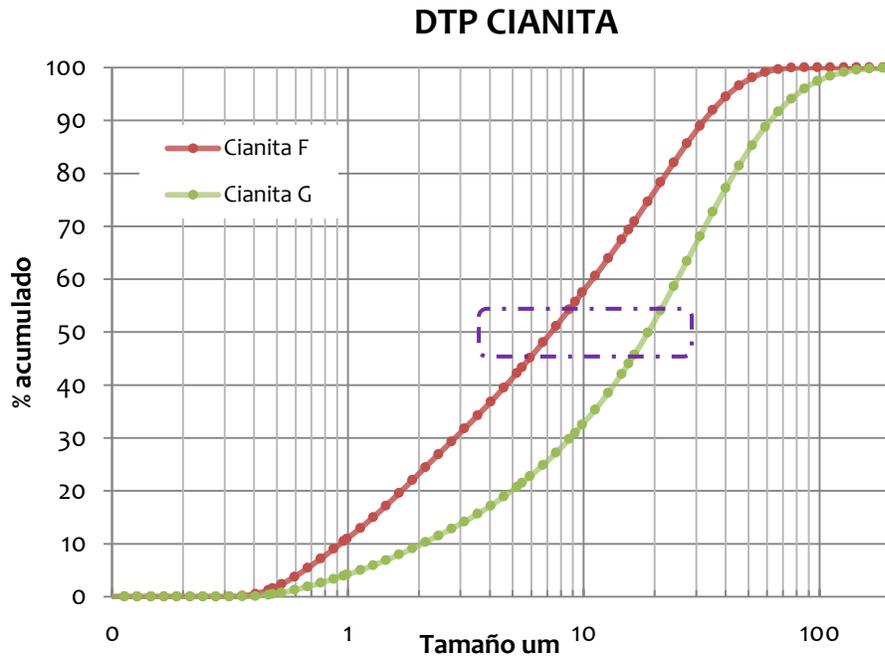


Figura 3 - 40. DTP para las muestras de Cianita F y G.

Las fases presentes en la cianita utilizada para las adiciones, se obtienen por cuantificación de fases por refinamiento de Rietveld y se resumen en la Tabla 3 – 36.

Tabla 3 - 36. Porcentajes de Fases Cristalinas y Amorfas presentes en la Cianita

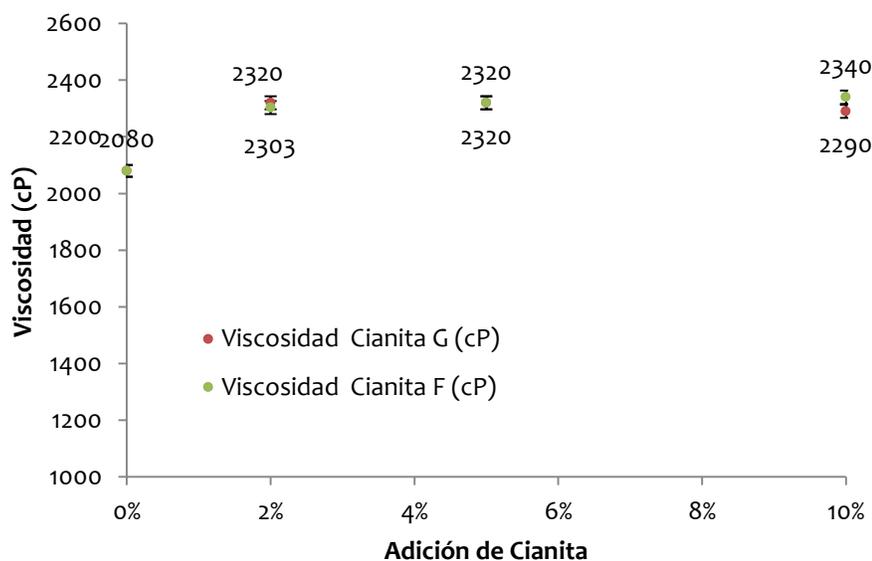
	FASE	Nombre	Cuantitativo (D.E)
<b>Cristalinos</b>	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	Cianita	76,3% (0,5)
	SiO <sub>2</sub>	Cuarzo	9,1% (0,2)
	TiO <sub>2</sub>	Rutilo	<1%
<b>Total Cristalinos</b>			<b>86,4%</b>
<b>Total Amorfos</b>			<b>13,6%</b>

Las fases cristalinas que se pueden observar en la muestra de cianita son principalmente Cianita con un 76,3 %, cuarzo con un 9,1% y bajas cantidad de rutilo. Esta muestra está compuesta principalmente de fases cristalinas con un total de 86.4%, mientras que la presencia de fases amorfas corresponden a 13,6%. Según los resultados de la fluorescencia de Rayos X esta muestra tiene un porcentaje de alúmina de 56,1% y de sílice de 41% con unas pérdidas por ignición de 0.18 como se resumen en la Tabla 3 – 37.

**Tabla 3 - 37.** Fluorescencia de Rayos X para Cianita.

Composición Química Cianita ( % peso )									
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	PPI 110 °C -1000°C
41,0	56,7	0,49	1,36	0,04	0,03	0,04	0,10	0,01	0,18

En la Figura 3 - 41, se puede observar el comportamiento de la viscosidad con los diferentes porcentajes de adición al momento de realizar las suspensiones con Cianita G y Cianita F:



**Figura 3 - 41.** Comportamiento de la viscosidad para suspensiones con adiciones de Cianita G y Cianita F.

De acuerdo a los resultados, se puede observar un aumento en los valores de viscosidad luego de realizar las adiciones del 2% para ambos casos y su estabilidad con las adiciones de 5 y 10% de la cianita con los dos diferentes tamaños de partícula. Estas adiciones permiten buena trabajabilidad tanto de la suspensión como de los procesos de filtroprensado y extrusión para la realización de las probetas. Estos resultados corresponden a los valores más estables en viscosidad de las adiciones realizadas en este trabajo.

El análisis de resultados de la resistencia a la flexión y la morfología de la microestructura de las probetas de ambas muestras (Cianita F y Cianita G) con los diferentes porcentajes de adición se presentan a continuación.

### ▪ 3.2.5.1 Resistencia a la Flexión para la Adición de Cianita G

El efecto de las adiciones en las propiedades mecánicas de la porcelana eléctrica, se grafican en la Figura 3 – 42, con los datos correspondientes a la resistencia a la flexión de pasta con las adiciones de Cianita G. Por medio del software Minitab® 16, se obtienen las gráficas y análisis de datos de la resistencia a la flexión del material adicionado con cada uno de los porcentajes de evaluación.

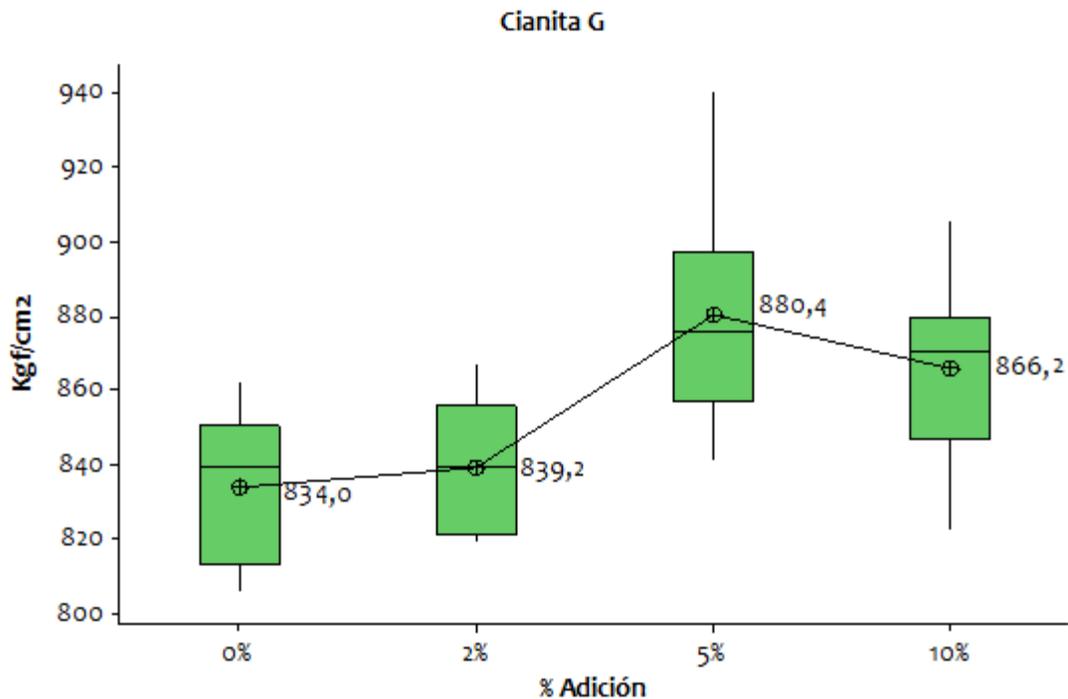


Figura 3 - 42. Resistencia a la flexión para pasta con adición de Cianita G.

Los datos con su respectiva desviación estándar y con un intervalo de confianza del 95 % se comportan como se muestra en la Tabla 3 - 38 para cada una de las adiciones:

**Tabla 3 - 38.** Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de Cianita G con desviación estándar con intervalo de confianza del 95%.

Cianita G	N	Media	Desviación Estándar	Resistencia a la flexión con desviación estándar
0%	10	834,0	20,21	(-----*-----)
2%	10	839,2	18,15	(-----*-----)
5%	10	880,4	28,54	(-----*-----)
10%	10	866,2	23,71	(-----*-----)
				+-----+-----+-----+-----
				820            840            860            880

Debido a la sensibilidad que se necesita para analizar la diferencia entre las muestras, se hace la comparación por medio del método de Tukey, cuyo resultado se muestra en la Tabla 3 – 39.

**Tabla 3 - 39.** Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Cianita G

Cianita G	N	Media	Agrupamiento	
5%	10	880,4	A	
10%	10	866,2	A	B
2%	10	839,2	B	C
0%	10	834,0	C	

Según los resultados obtenidos en el diagrama de bigotes y la comparación por el método de Tukey, se puede concluir que con las adiciones del 2% de Cianita G no se logran aumentos de la resistencia a la flexión respecto al comparativo, mientras que con adiciones de 5% y 10% de Cianita G se obtienen aumentos significativamente diferentes en la resistencia a la flexión siendo mejores para adición del 5% con un aumento de 5.6% respecto al comparativo. Con las adiciones del 10% se aprecian aumentos en la resistencia respecto al comparativo, sin embargo algunos datos son iguales a las adiciones del 2% de Cianita G requiriéndose mayor consumo de material para resultados menores o iguales.

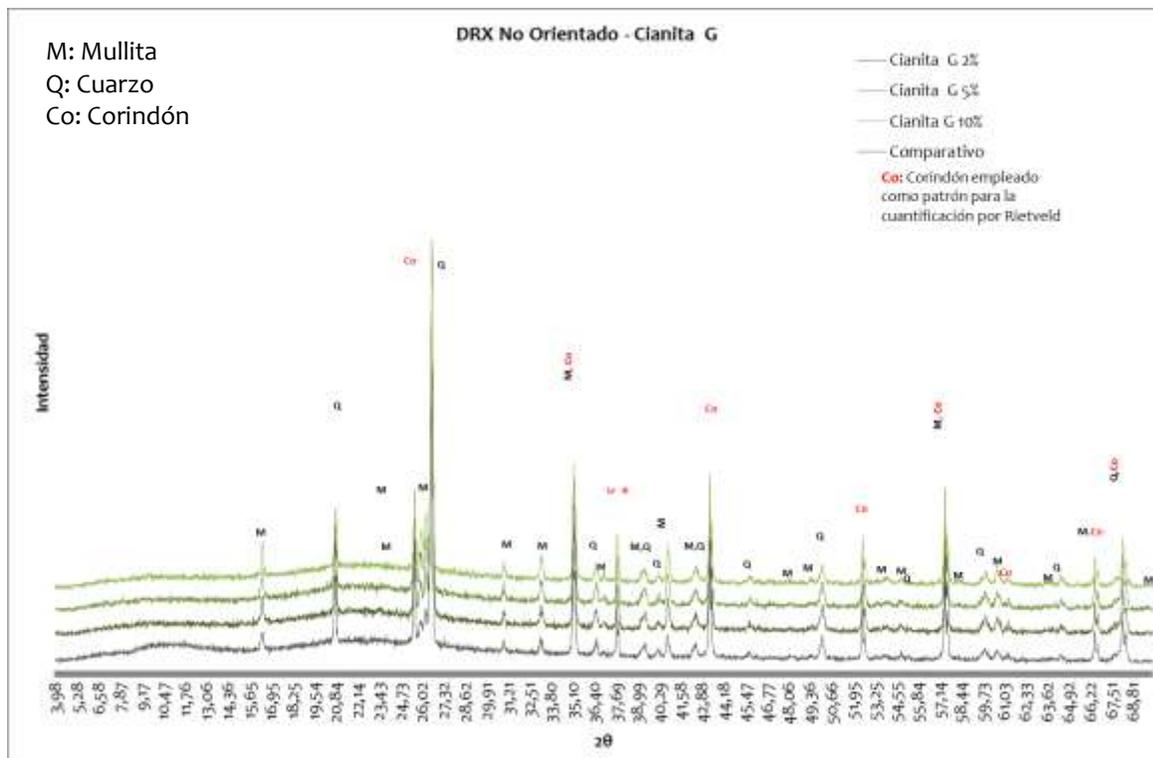
Los resultados obtenidos en el DRX con cuantificación mediante el refinamiento por el método de Rietveld para el comparativo y las adiciones de Cianita G, se presentan en la Figura 3 - 43 y Tabla 3 - 40 respectivamente.

**Tabla 3 - 40.** Porcentajes de Fases Cristalinas y Amorfas del Comparativo y adiciones de Cianita G.

FASE			Comparativo	2% Cianita G	5% Cianita G	10% Cianita G
			(D.E)	(D.E)	(D.E)	(D.E)
<b>Cristalinos</b>	SiO <sub>2</sub>	Cuarzo	17,8 (0,3)	20,8 (0,4)	19,6 (0,4)	17,5 (0,4)
	Al <sub>4,59</sub> Si <sub>1,41</sub> O <sub>9,7</sub>	Mullita	18 (0,8)	17 (0,7)	14,8 (1,0)	18,8 (0,8)
<b>Total Cristalinos</b>			<b>35,8</b>	<b>37,8</b>	<b>34,4</b>	<b>36,3</b>
<b>Total Amorfos</b>			<b>64,2</b>	<b>62,2</b>	<b>65,6</b>	<b>63,7</b>

Según los resultados obtenidos en la Tabla 3 - 40, es posible evidenciar que no se tienen aumentos en la cantidad de mullita formada con las adiciones de Cianita G, y para el caso de las adiciones de 5% de Cianita, se tiene una disminución de 4 puntos porcentuales respecto a la mullita formada en el comparativo. El cuarzo presenta aumentos con las adiciones de 2 y 5% de Cianita G siendo mayor para las adiciones de 2%. Sin embargo, es posible evidenciar que la mayor relación entre el cuarzo y la mullita formada es para las adiciones del 5% de Cianita G impactando positivamente en la resistencia a la flexión de las porcelanas con este porcentaje de adición.

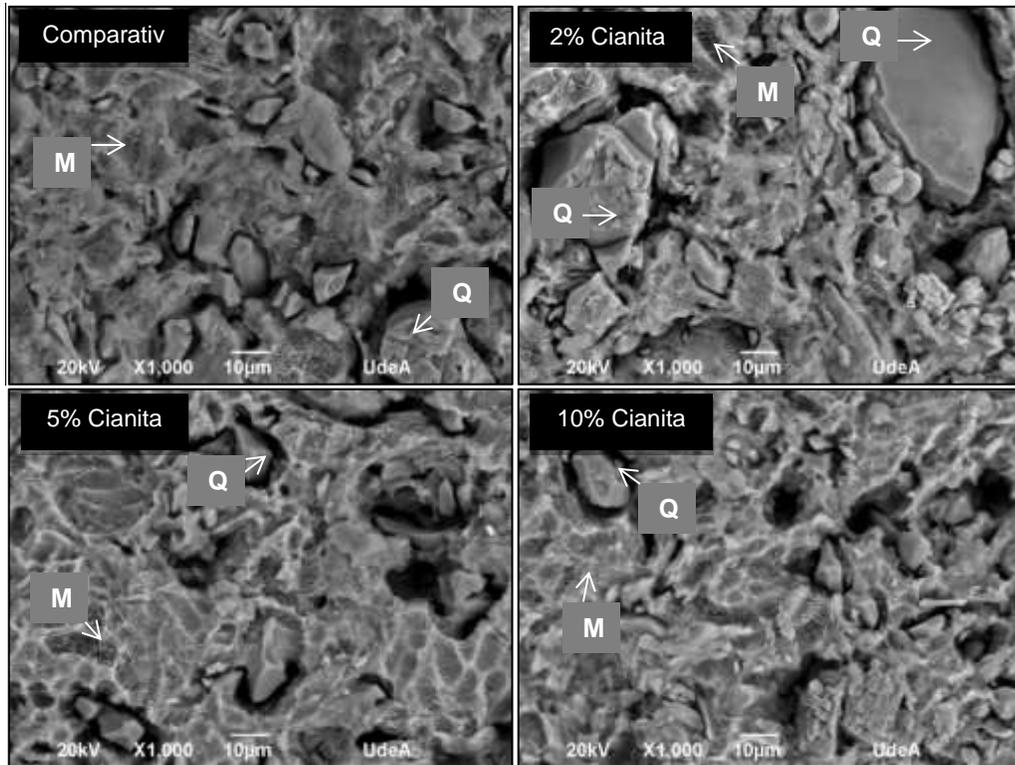
Las fases cristalinas formadas como mullita, cuarzo y fase vítrea, se observan gráficamente en los difractogramas presentes en la Figura 3 - 43.



**Figura 3 - 43.** DRX para el comparativo y la adición de Cianita G.

Los difractogramas de la Figura 3 – 43, presentan los picos característicos de cuarzo y mullita presentes en la porcelana luego del tratamiento térmico. El corindón es utilizado como el patrón de referencia para la cuantificación de las fases de la Tabla 3 – 40. No se logra evidenciar la presencia de nuevas fases en los difractogramas con las adiciones de Cianita G.

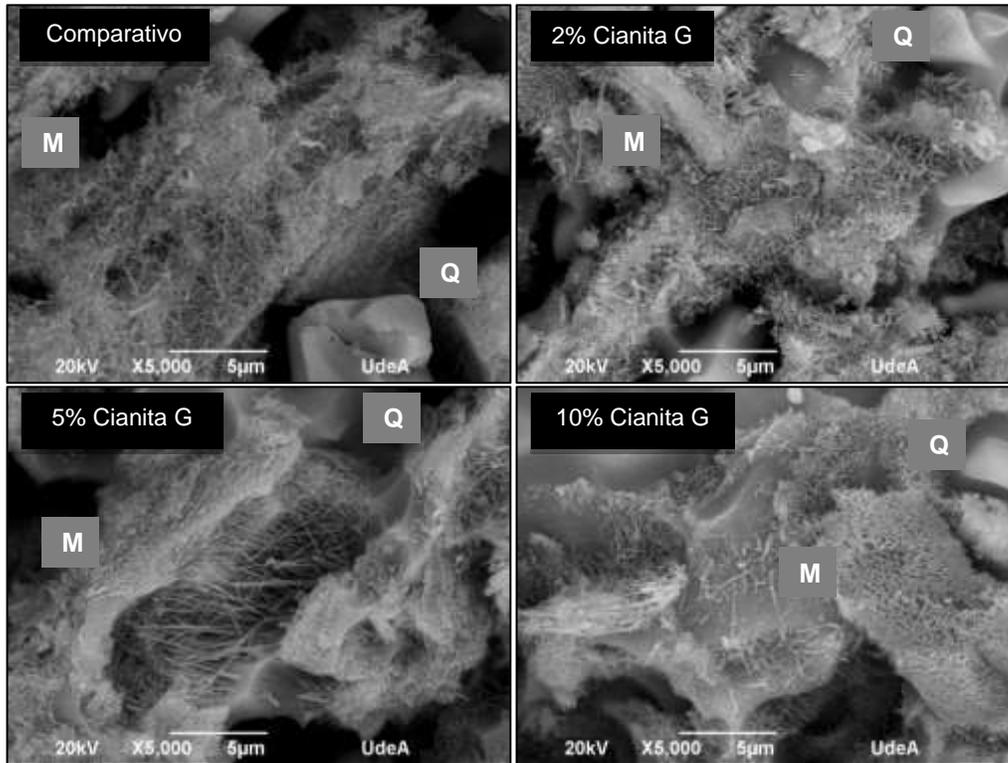
La morfología de la microestructura del comparativo y de las adiciones de 2, 5 y 10% de Cianita G realizado por SEM, se presenta en la Figura 3 - 44 con aumento de 1000X.



**Figura 3 - 44.** Fotomicrografía SEM de las muestras atacadas con HF del comparativo y las adiciones de Cianita G a 1000 aumentos (1000X).

En la Figura 3 – 44, es posible evidenciar la presencia de diferentes redes de cristales de mullita entrelazadas en el comparativo y en las adiciones. Se puede apreciar la presencia de granos de cuarzo de mayor tamaño en la muestra con la adición de 2% de Cianita G con una distribución de tamaños de 15% < 7  $\mu\text{m}$ , 59% < 17  $\mu\text{m}$  y 26% < 30  $\mu\text{m}$  restringen el aumento de la resistencia a la flexión. De acuerdo a la fotomicrografía, es posible observar que para las adiciones de 5 y 10% de Cianita G, no se aprecian granos de cuarzo que superen los 25  $\mu\text{m}$ , evidenciándose su efecto positivo en la resistencia a la flexión.

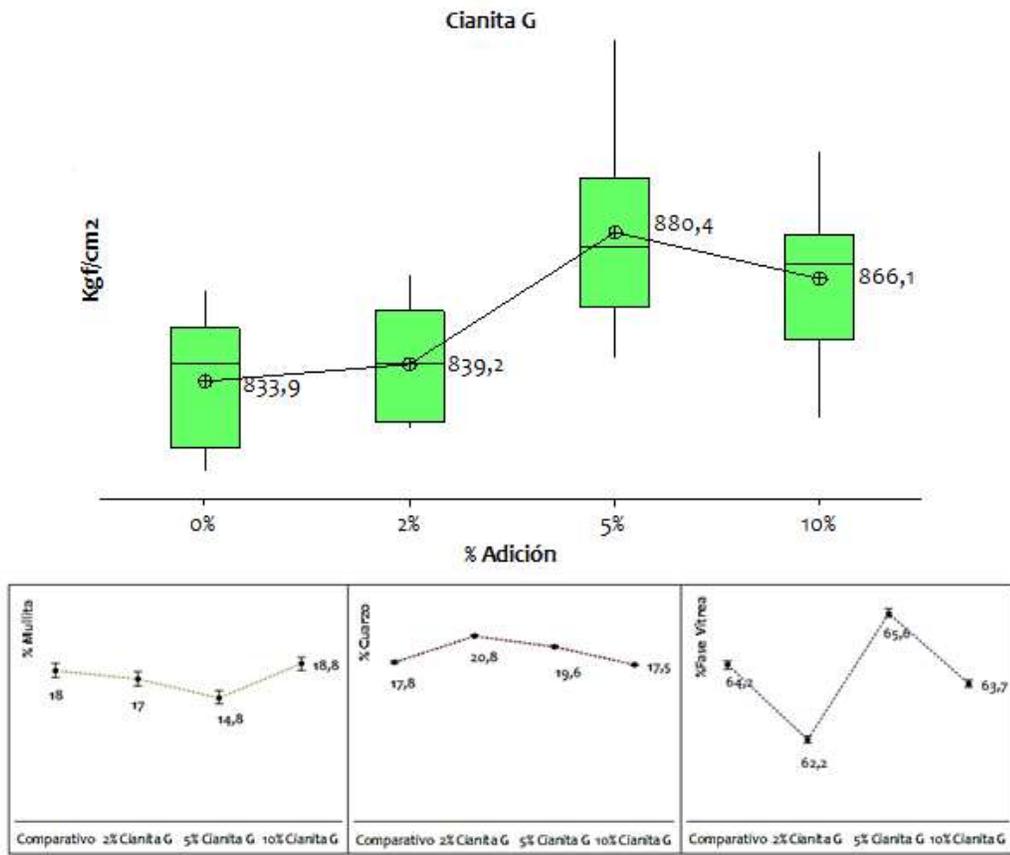
Se puede apreciar más claramente la formación de los cristales de mullita, en la Figura 3 – 45, por medio de microscopía electrónica de barrido con un aumento de 5000X.



**Figura 3 - 45.** SEM de la morfología para las muestras atacadas con HF del comparativo y las adiciones de Cianita G a 5000X.

En esta imagen se logra observar que la microestructura (cristales de mullita) del comparativo y de las muestras con adición del 2% de Cianita G es muy similar, relacionado con la similitud que existe en la resistencia a la flexión para estas dos porcelanas. Para la adición de Cianita G del 5%, se logra observar una formación de cristales de mullita de diferentes tamaños que unen dos granos de cuarzo formando una red donde había presencia de fase vítrea, además, se obtiene mayor relación de aspecto con esta adición que con la del 2% de Cianita G. Estos cristales de mullita entrelazados con presencia de fase vítrea, forman una matriz que influye positivamente en la resistencia a la flexión, además que se ven rodeados por cristales de mullita de menor tamaño. En las adiciones del 10% de Cianita G, se logran apreciar redes con mayor densidad de agujas de mullita presentes con aspecto fibroso como se detalla en la literatura según Sainz y demás investigadores [42].

En la Figura 3 - 46, se puede apreciar las fases presentes en las muestras de acuerdo a la adición realizada, así como el comportamiento en la resistencia la flexión de las mismas.



**Figura 3 - 46.** Resistencia a la flexión vs fases cristalinas y amorfas de pasta con las diferentes adiciones de Cianita G.

Al comparar los resultados de la resistencia a la flexión de las adiciones de Cianita G con la formación de las fases cristalinas y amorfas, se puede observar que el mejor resultado corresponde a las adiciones de 5% con la cual se obtuvo la menor cantidad de mullita, lo que quiere decir que el efecto logrado en la resistencia a la flexión está asociado a la forma de los cristales de mullita formados con esta adición.

### 3.2.5.2 Porosidad Aparente, Absorción de Agua y Densidad Aparente de las Probetas con Adiciones de Cianita G

Los datos registrados de las pruebas de absorción de agua, porosidad aparente y densidad aparente se resumen en la Tabla 3 - 41 correspondientes a las muestras con diferentes adiciones de Cianita G.

**Tabla 3 - 41.** Porosidad aparente (%P), absorción de agua (%A) y densidad aparente (B) del comparativo, y las muestras con adiciones de Cianita G

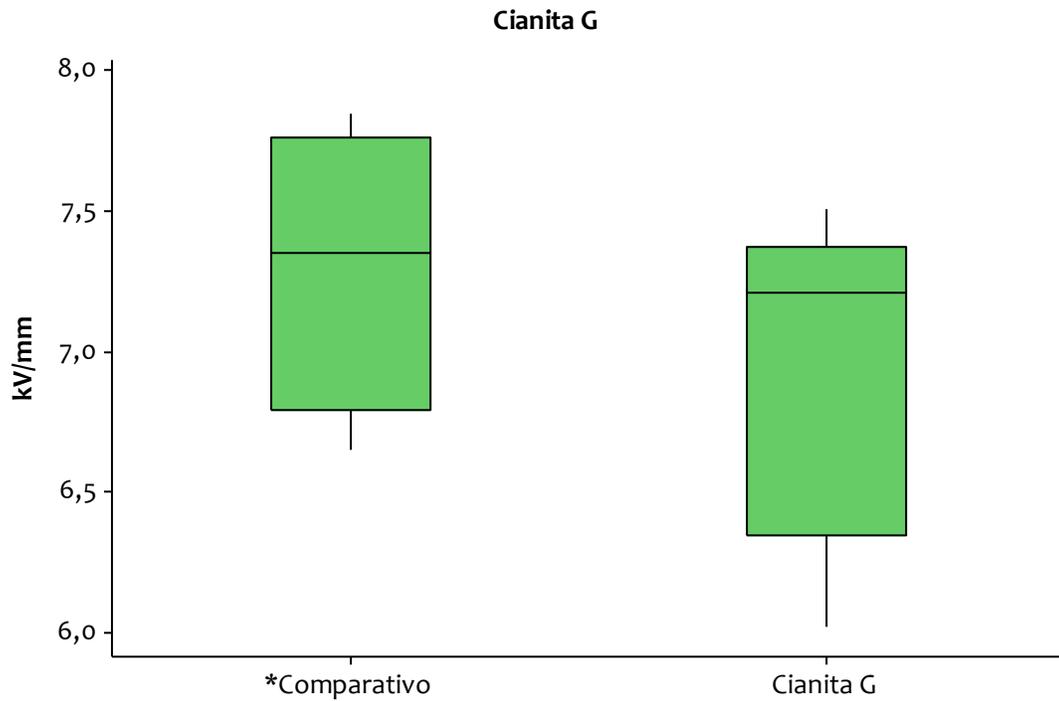
	Comparativo		Cianita G					
	0%		2%		5%		10%	
	Peso	D.E	Peso	D.E	Peso	D.E	Peso	D.E
<b>Seco</b>	8,41	0,22	8,17	0,27	8,17	0,21	8,41	0,22
<b>Saturado</b>	8,42	0,22	8,18	0,27	8,17	0,21	8,42	0,21
<b>Suspendido</b>	4,81	0,04	4,69	0,16	4,69	0,12	4,82	0,13
<b>%P</b>	0,08%		0,10%		0,12%		0,11%	
<b>%A</b>	0,10%		0,08%		0,08%		0,08%	
<b>B(g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,35		2,34		2,34		2,34	

Los resultados obtenidos no muestran ninguna variación entre las adiciones y el comparativo para la densidad aparente, la absorción de agua y la porosidad aparente. Los cambios presentados en la tabla 3 – 41 son poco significativos, por tanto, se puede concluir que las propiedades de la porcelana eléctrica no se ven afectadas con las adiciones de Cianita G. Esto se asocia a la característica que tiene la cianita de expandirse irreversiblemente, afectando positivamente estas propiedades.

### 3.2.5.3 Rigidez Dieléctrica para las Muestras con Adiciones de Cianita G

Los resultados obtenidos para la rigidez dieléctrica de pasta con las adiciones de Cianita G, se presentan en una gráfica de intervalos en la cual se puede apreciar la dispersión de los datos con su respectiva desviación estándar, luego los resultados se analizan por medio de ANOVA (análisis de varianzas) y el método de Tukey que permite determinar si existen diferencias significativas entre las muestras adiciones y respecto al comparativo.

Los resultados asociados a las adiciones Cianita G se presentan en la Figura 3 – 47.



**Figura 3 - 47.** Diagrama de cajas y bigotes de la rigidez dieléctrica para pasta con diferentes adiciones de Cianita G.

Los datos con su respectiva desviación estándar y con un intervalo de confianza del 95 %, se presentan en la Tabla 3 - para cada una de las adiciones:

**Tabla 3 - 42.** Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de Cianita G, junto con la desviación estándar para un intervalo de confianza del 95%.

	N	Media	Desviación Estándar	Rigidez Dieléctrica con desviación estándar
0%	5	7,29	0,50	(-----*-----)
Cianita G	5	6,93	0,59	(-----*-----)
				-----+-----+-----+-----+
				6,65      7,00      7,35      7,70

Debido a la sensibilidad requerida para el análisis de datos entre muestras, se realizan las pruebas de comparación de medias por medio del método de agrupamiento de Tukey[45], cuyo resultado se muestra en la Tabla 3 – 43.

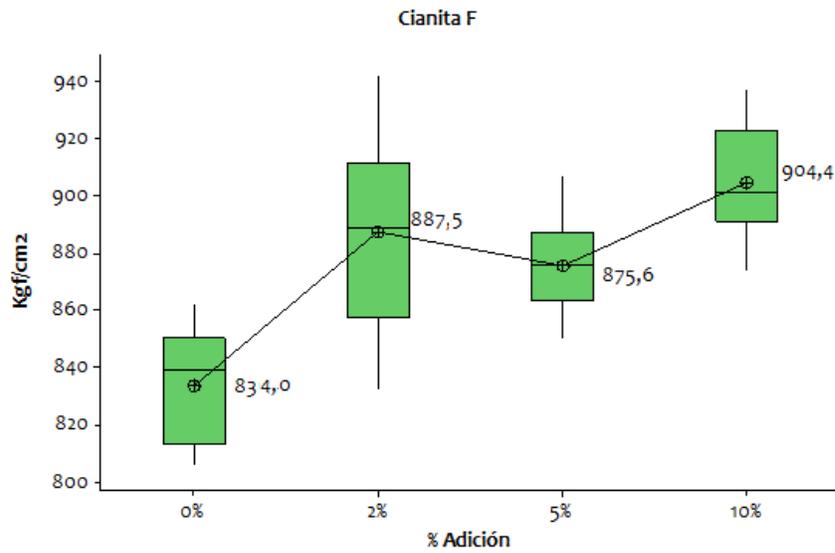
**Tabla 3 - 43.** Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Cianita G.

	<b>N</b>	<b>Media</b>	<b>Agrupamiento</b>
<b>Comparativo</b>	5	7,29	A
<b>Cianita G</b>	5	6,93	A

Según el agrupamiento de Tukey para las medias de las adiciones de 5% Cianita G, no se evidencian diferencias significativas en la rigidez dieléctrica de las adiciones correspondientes a Cianita G respecto al comparativo. Es posible evidenciar que la desviación estándar es similar a la del comparativo. La cianita, al igual que la alúmina, es un material que se utiliza para la fabricación de piezas refractarias, por esta razón no influye en la rigidez dieléctrica de las porcelanas.

#### **3.2.5.4 Resistencia a la Flexión para la Adición de Cianita F**

Los resultados obtenidos de resistencia a la flexión para las adiciones de Cianita F se presentan gráficamente en la Figura 3 - 48, utilizando el software Minitab® 16 para la elaboración de las gráficas y el análisis de resultados.



**Figura 3 - 48.** Resistencia a la flexión para pasta con diferentes adiciones de Cianita F.

Los datos con su respectiva desviación estándar y para un intervalo de confianza del 95 % se comportan como se muestra en la Tabla 3 - 44 para cada una de las adiciones, realizado con el software Minitab ® v16:

**Tabla 3 - 44.** Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de Cianita F con desviación estándar con intervalo de confianza del 95%.

Cianita F	N	Media	Desviación Estándar	Resistencia a flexión con desviación estándar
0%	10	834,0	20,21	(-----*-----)
2%	10	887,5	34,33	(-----*-----)
5%	10	875,6	16,33	(-----*-----)
10%	10	904,4	20,23	(-----*-----)

-----+-----+-----+-----+-----

840            870            900            930

Debido a la sensibilidad que se necesita para analizar la diferencia entre las muestras, se hace la comparación por medio del método de Tukey[45], cuyo resultado se muestra en la Tabla 3 - 45.

**Tabla 3 - 45.** Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Cianita F

Cianita F	N	Media	Agrupamiento	
10%	10	904,4	A	
2%	10	887,5	A	B
5%	10	875,6	B	
0%	10	834,0	C	

Según los resultados de comparación de medias, en todas las adiciones se logran aumentos significativamente diferentes con la adición de Cianita F en las porcelanas respecto al comparativo, obteniendo aumentos desde el 5% en la resistencia a la flexión con la adición del 5% hasta un 8.5% con la adición de 10% de Cianita F. Los mejores resultados se obtienen con las adiciones de 2% de Cianita F, debido a que se logra un aumento significativo de la resistencia a la flexión con la menor adición de material. Un producto de mayor resistencia a la flexión en cocido, tiene un nicho de precios más alto, además otros campos de aplicación más especializados.

Los resultados de difracción de rayos X y la cuantificación de las fases cristalinas presentes se resumen en la Figura 3 - 49 y Tabla 3 - 46 respectivamente.

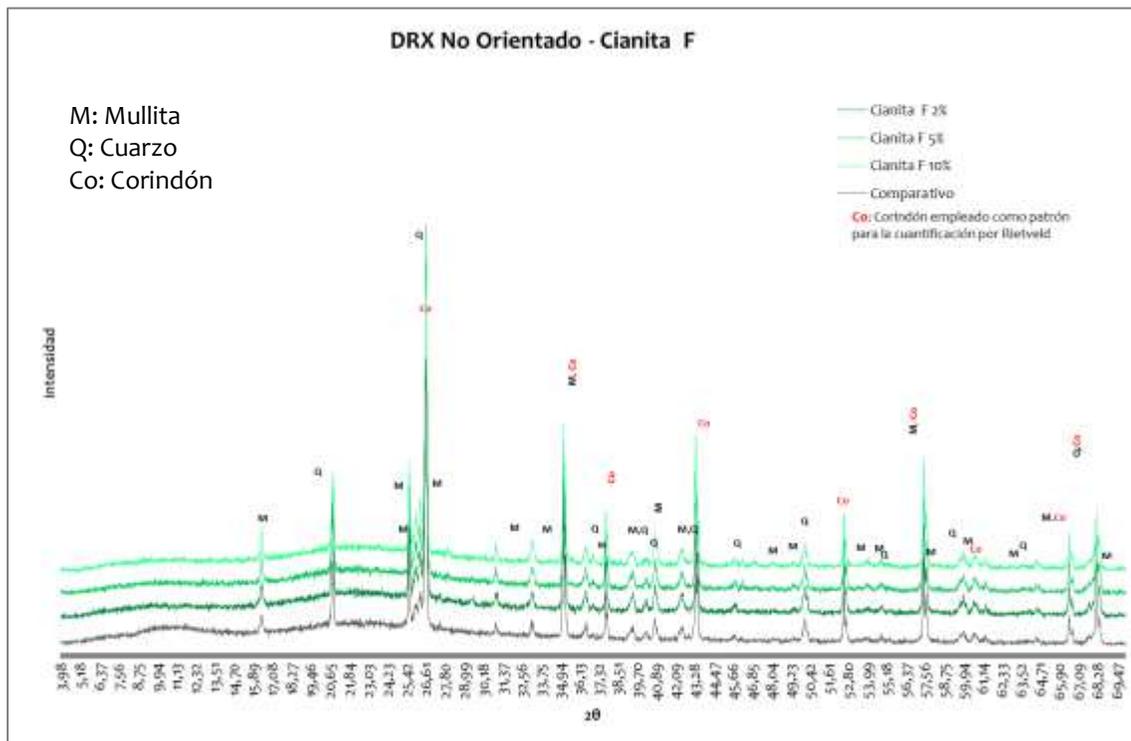
**Tabla 3 - 46.** Porcentajes de Fases Cristalinas y Amorfos del Comparativo y adiciones de Cianita F.

FASE		Comparativo (D.E)	2% Cianita F (D.E)	5% Cianita F (D.E)	10% Cianita F (D.E)
<b>Cristalinos</b>	SiO <sub>2</sub> Cuarzo	17,8 (0,3)	20,0 (0,4)	19,6 (0,4)	16,3 (0,4)
	Al <sub>4.59</sub> Si <sub>1.41</sub> O <sub>9.7</sub> Mullita	18 (0,8)	28,0 (0,8)	19,7 (0,3)	25,1 (0,7)
<b>Total Cristalinos</b>		<b>35,8</b>	<b>48,0</b>	<b>39,3</b>	<b>41,4</b>
<b>Total Amorfos</b>		<b>64,2</b>	<b>52,0</b>	<b>60,7</b>	<b>58,6</b>

De acuerdo con la cuantificación de las fases de la Tabla 3 - 46, es bastante notorio el aumento en la formación de cristales de mullita para las adiciones de 2 y 10% de Cianita F, y un aumento menor en la adición del 5% de Cianita F. Según los resultados de resistencia a la flexión de la Figura 3 - 48, se evidencia que los mejores resultados de resistencia a la flexión se obtienen para las adiciones del 2%, correspondiente a la adición con mayor contenido de mullita

formada respecto al comparativo. Se puede concluir que un material de tamaño de partícula más fino tiene mayor área superficial para reaccionar y por eso permite una mayor formación de cristales de mullita con el tratamiento térmico. Además, por su finura el empaquetamiento y distribución de las partículas es mucho mejor para la Cianita F que para la Cianita G, y por lo tanto, mayor cantidad de puntos de nucleación con la fase vítrea y posterior formación de cristales de mullita por medio del mecanismo de disolución-precipitación[42].

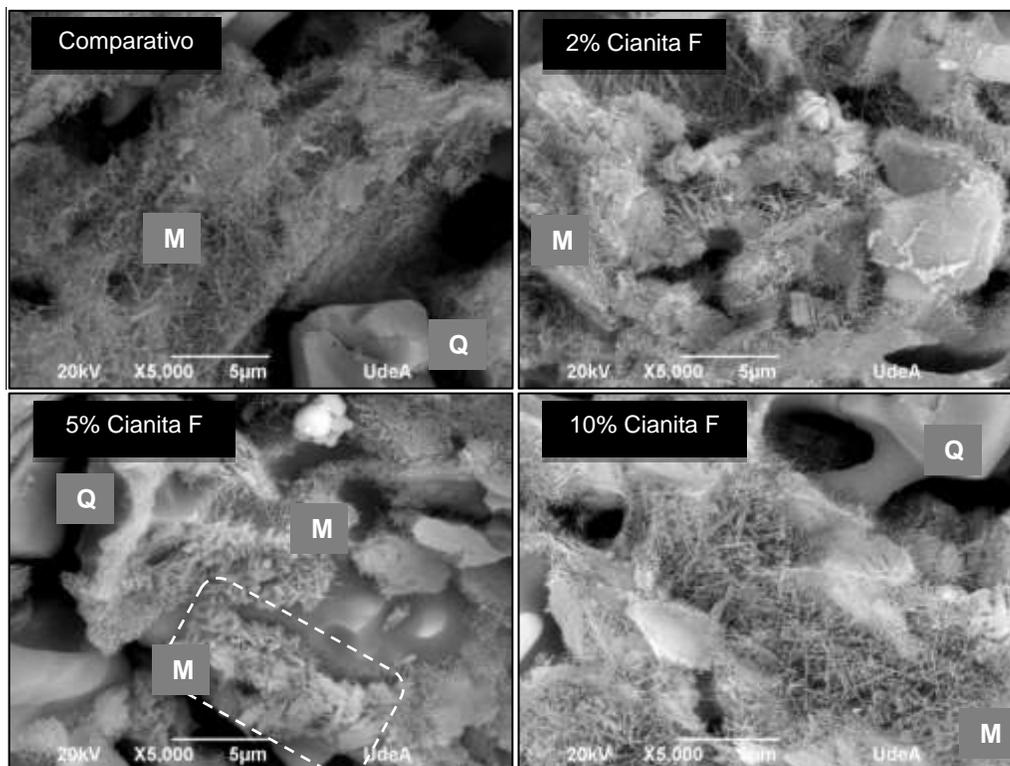
Los difractogramas del comparativo y de cada una de las adiciones de Cianita F se presentan en la Figura 3 – 49.



**Figura 3 - 49.** DRX para el comparativo y la adición de Cianita F.

Los difractogramas presentan gran similitud entre ellos en cuanto a las fases formadas (cuarzo y mullita) desarrollando picos más esbeltos de mullita conforme aumenta la cantidad de cianita adicionada, y la presencia de fase vítrea característicos de una porcelana eléctrica. El corindón presente en esta muestra corresponde al patrón de referencia para la cuantificación

de las fases por refinamiento de Rietveld. La microestructura de las fases formadas se evidencia en la Figura 3 - 50 para las adiciones de Cianita F en los diferentes porcentajes.

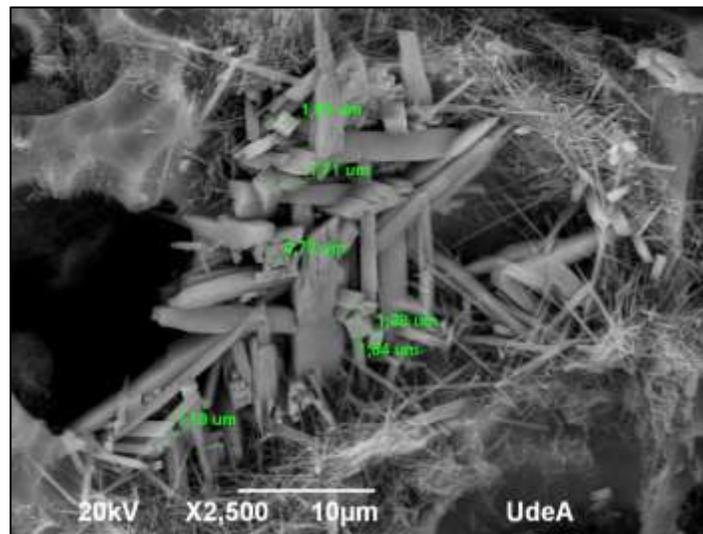


**Figura 3 - 50.** SEM de la morfología de las muestras atacadas con HF para el comparativo y las adiciones de Cianita F a 5000 aumentos (5000X).

En las fotomicrográficas, se evidencia la presencia de cristales de Mullita (M) y Cuarzo (Q). Se puede observar la diferencia de los cristales de mullita presente en la porcelana luego de las adiciones de Cianita F. A medida que va aumentando la cantidad de Cianita adicionada, también se ve una formación de cristales diferentes. Es así como con el 5% de adición, se logran observar cristales más cortos y anchos señalados en la Figura 3 - 50 en el rectángulo a líneas punteadas. Con la adición del 10% de Cianita F, se logra ver una red de cristales con buen entrelazamiento y la presencia de fase vítrea que mejora la resistencia a la flexión de la porcelana. Para este caso los mejores resultados están atribuidos a las adiciones de 2% de Cianita F debido a un aumento significativo de la resistencia a la flexión con la menor cantidad de material adicionado y mayor formación de mullita con un aumento de hasta un 55%

aproximadamente respecto al comparativo. En cada una de las adiciones es posible apreciar la formación de diferentes regiones fibrosas formadas por cristales de mullita característicos de la transformación de la cianita a estas temperaturas [42][2].

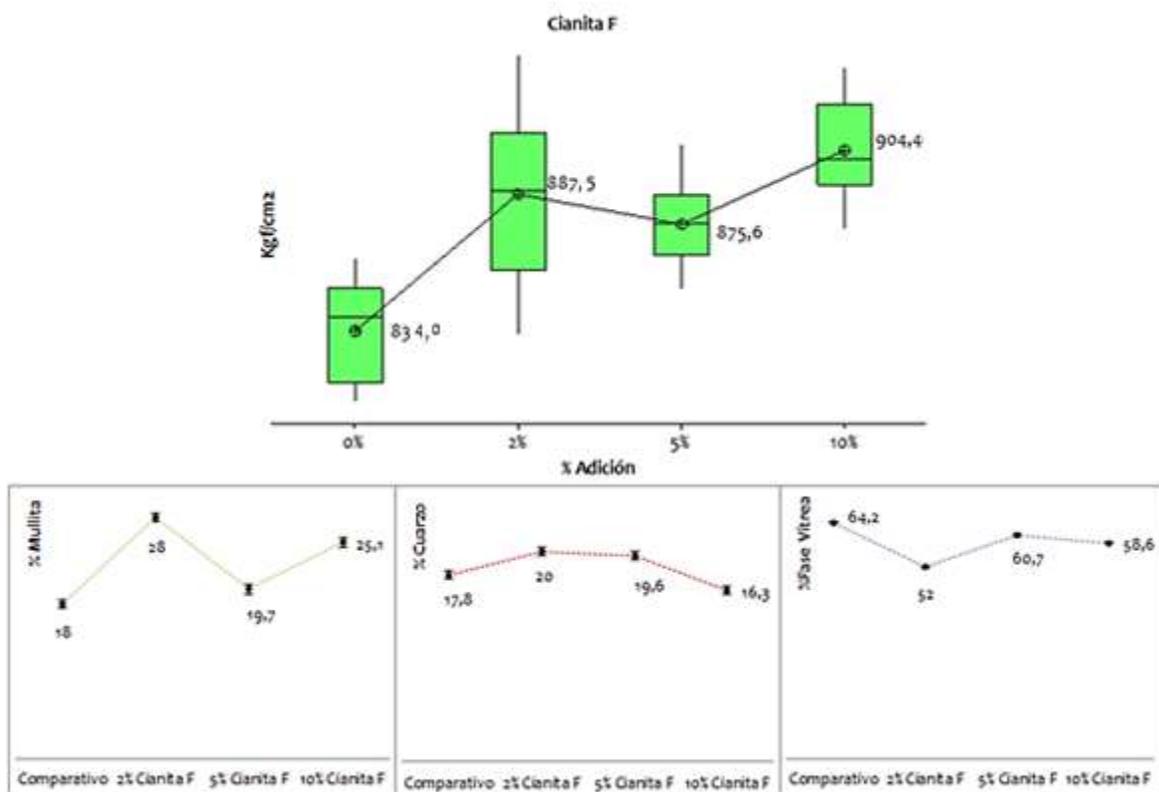
Al hacer un mapeo de la morfología de las muestras, para las adiciones de 5% de Cianita F se encontró una región con la presencia de redes de agujas de mullita de gran tamaño como se puede observar en la Figura 3 – 51.



**Figura 3 - 51.** SEM de la morfología de las muestras atacadas con HF a 2500X para las adiciones de 5% de Cianita F.

Según esta micrografía, el tamaño del espesor de los cristales van desde 0.72 a 1.84  $\mu\text{m}$  de y longitudes menores a 10  $\mu\text{m}$ . La presencia de estos cristales, podría estar contribuyendo de manera positiva en la resistencia a la flexión, sin embargo, es posible observar que los cristales de mullita adyacentes presentan gran longitud, y se les puede atribuir la disminución de la resistencia de la Figura 3 - 51, debido a que se pueden comportar como puntos débiles al momento de realizar la prueba de resistencia a la flexión.

En la Figura 3 - 52, se puede apreciar la cantidad de las fases presentes en las muestras de acuerdo a la adición realizada y su relación con los resultados obtenidos para la resistencia a la flexión.



**Figura 3 - 52.** Resistencia a la flexión vs fases cristalinas y amorfas para pasta con diferentes adiciones de Cianita F.

Se logra observar una fuerte relación entre la resistencia a la flexión para diferentes adiciones de Cianita F y la formación de mullita, siguiendo el mismo patrón de aumento y disminución. Se observa además que la presencia de cuarzo es similar con una disminución de la cantidad con adiciones de 10% de Cianita F. Se puede apreciar de manera notoria el efecto de la presencia de un material más fino en la formación de mullita y su influencia en la resistencia a la flexión en las porcelanas.

### 3.2.5.5 Porosidad Aparente, Absorción de Agua y Densidad Aparente de las Probetas con Adiciones de Cianita F

Los resultados de las pruebas de absorción de agua, porosidad aparente y densidad aparente se resumen en la Tabla 3 - 47 correspondientes a las muestras con diferentes adiciones de Cianita F.

**Tabla 3 - 47.** Porosidad aparente (%P), absorción de agua (%A) y densidad aparente (B) del comparativo, y las muestras con adiciones de Cianita F.

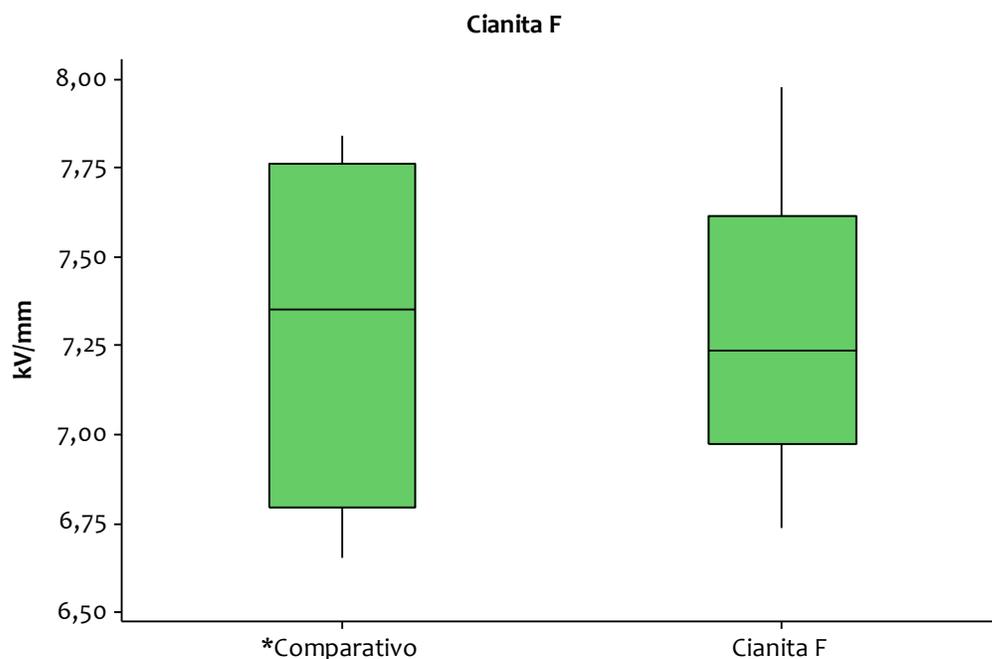
	Comparativo		Cianita F					
	0%		2%		5%		10%	
	Peso	Desv.Est.	Peso	Desv.Est.	Peso	Desv.Est.	Peso	Desv.Est.
<b>Seco</b>	8,41	0,22	8,46	0,38	8,20	0,24	8,60	1,01
<b>Saturado</b>	8,42	0,22	8,46	0,38	8,21	0,25	8,61	1,01
<b>Suspendido</b>	4,81	0,04	4,86	0,22	4,72	0,15	4,95	0,56
<b>%P</b>	0,08%		0,07%		0,10%		0,10%	
<b>%A</b>	0,10%		0,11%		0,11%		0,13%	
<b>B(g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,35		2,35		2,35		2,35	

De acuerdo a los resultados presentados en la tabla 3 – 47, no se aprecian cambios significativos de la densidad aparente, absorción de agua y porosidad aparente con las adiciones realizadas. Si se observa la microestructura en las micrografías anteriores es posible observar diferencias en la relación de aspecto de los cristales de mullita con la adición de este material más fino, y al tener estos cristales embebidos en la fase vítrea se logra mantener estables la densidad aparente, porosidad aparente y absorción de agua.

### 3.2.5.6 Rigidez Dieléctrica para las Muestras con Adiciones de Cianita F.

Los resultados obtenidos para la rigidez dieléctrica de las adiciones de Cianita F, se presentan en una gráfica de intervalos en la cual se puede apreciar la dispersión de los datos con su respectiva desviación estándar, luego los resultados se analizan por medio de ANOVA (análisis de varianzas) y el método de Tukey que permite determinar si existen diferencias significativas entre las muestras adiciones y respecto al comparativo.

Los resultados asociados a las adiciones Cianita F se presentan en la Figura 3 – 53.



**Figura 3 - 53.** Diagrama de cajas y bigotes de la rigidez dieléctrica para las adiciones de Cianita F.

Los datos con su respectiva desviación estándar y con un intervalo de confianza del 95%, se presentan en la Tabla 3 - 48 para cada una de las adiciones:

**Tabla 3 - 48.** Resultados de resistencia a la flexión de las adiciones de Cianita F, junto con la desviación estándar para un intervalo de confianza del 95%.

	N	Media	Desviación Estándar	Rigidez Dieléctrica con desviación estándar
0%	5	7,29	0,50	(-----*-----)
Cianita F	5	7,28	0,44	(-----*-----)
				-----+-----+-----+-----+
				6,65      7,00      7,35      7,70

Debido a la sensibilidad requerida para el análisis de datos entre muestras, se realizan las pruebas de comparación de medias por medio del método de agrupamiento de Tukey[45], cuyo resultado se muestra en la Tabla 3 - 49.

**Tabla 3 - 49.** Comparación de Medias por el Método de Tukey para las adiciones de Cianita F.

	<b>N</b>	<b>Media</b>	<b>Agrupamiento</b>
<b>Comparativo</b>	5	7,29	A
<b>Cianita F</b>	5	7,28	A

Según el agrupamiento de Tukey para las medias de las adiciones de 2% Cianita F, no se evidencian diferencias significativas en la rigidez dieléctrica de las adiciones correspondientes a Cianita F respecto al comparativo. Los datos obtenidos presentan gran similitud en la media y en la desviación estándar, por lo tanto, es posible concluir que la porcelana eléctrica sin adición y con un 2% de Cianita F tienen el mismo comportamiento respecto a rigidez dieléctrica. Como se mencionó anteriormente con las adiciones de Cianita G, la cianita es un material empleado para la fabricación de piezas refractarias, por esta razón, no se evidencian diferencias respecto a las probetas sin adición.

### 3.3 Estudio de Factibilidad Económica

Las adiciones de Mullita 1, Mullita 2, Alúmina, Cianita G y Cianita F, permiten evidenciar aumentos significativos en la resistencia a la flexión respecto al comparativo. Por lo tanto, se hace necesario analizar la diferencia en el costo de la pasta con cada una de las adiciones respecto al costo de la pasta actual de la porcelana eléctrica. En la siguiente tabla se ilustran los incrementos relativos en el costo cuando se adicionan los componentes evaluados en este estudio.

Los porcentajes de adición seleccionados para la evaluar la rigidez dieléctrica, se presentan en la Tabla 3 – 50, y corresponden a los mejores resultados de resistencia a la flexión de cada uno de los materiales adicionados. Se presentan además, los datos de aumento en porcentaje del costo de cada una de las adiciones seleccionada respecto a la porcelana sin adición. Estos datos se presentan organizando los datos de menor a mayor de acuerdo al aumento del costo respecto al comparativo.

**Tabla 3 - 50.** Aumento en la resistencia a la flexión y relación del costo asociado a los materiales adicionados

	<b>% de Adición</b>	<b>Aumento Resistencia a la Flexión respecto comparativo</b>	<b>Aumento en Costo respecto al comparativo</b>
<b>Comparativo</b>	0%	0%	0%
<b>Cianita F</b>	2%	6,40%	5%
<b>Mullita 2</b>	5%	6,70%	11%
<b>Cianita G</b>	5%	5,60%	11%
<b>Mullita 1</b>	5%	2,80%	14%
<b>Alúmina</b>	3,50%	6,30%	29%

De acuerdo con los resultados obtenidos en la Tabla 3 - 50, se puede evidenciar que el porcentaje de adición con el que se obtienen aumentos significativos en la resistencia a la flexión asociados al menor porcentaje adicionado y menor aumento en costo respecto a la porcelana comparativa corresponde a la adición de 2% de Cianita F. Además, según los resultados de rigidez dieléctrica, no presenta variaciones respecto al comparativo.

Según el comportamiento de la adición del 5% de Mullita 1 y su efecto en la resistencia a la flexión de 2.8% y un aumento del costo del 14%, no se justificaría un ensayo a mayor escala, debido a que corresponde al menor aumento en la resistencia a la flexión y presenta una disminución significativa en la rigidez dieléctrica de la porcelana con esta adición.

El mayor porcentaje en el costo corresponde a la adición de Alúmina por ser un material fino y de alta reactividad, llegando hasta un 29% respecto el comparativo. Sin embargo, los resultados de resistencia a la flexión muestran un aumento significativo con menor cantidad de adición respecto a las porcelanas de alúmina utilizadas en la industria.

De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 3 - 50, se propone realizar una evaluación a mayor escala de las adiciones de Cianita F y Alúmina para observar el efecto en la reología,

---

resistencia a la flexión, rigidez dieléctrica, absorción de agua, porosidad y densidad con estas adiciones.



## 4. Conclusiones y recomendaciones

### 4.1 Conclusiones

- Al realizar la medición del comportamiento de la suspensión con las adiciones, fue posible observar que el comportamiento de la viscosidad se altera, al aumentar la cantidad de material adicionado; sin embargo, para las adiciones de las mullitas comerciales, Alúmina, Cianita F y Cianita G, la trabajabilidad de la pasta para la formación de las probetas no se vio afectada, mientras que para la adición de los fundentes, se evidenciaron grietas al momento de extruir las probetas.
- Las adiciones de mullitas comerciales como un componente de la formulación de la porcelana eléctrica, evidenciaron un aumento en la resistencia a la flexión de las probetas asociada a la cantidad de los materiales adicionados.
- Al adicionar los fundentes, la alúmina y las cianitas en diferentes porcentajes a la porcelana, fue posible evidenciar mayor cantidad de cristales de mullita luego del proceso de cocción, obteniéndose un efecto positivo en la resistencia a la flexión de las probetas para las adiciones de Alúmina y Cianita, mientras que con la adición de los fundente la resistencia a la flexión sigue teniendo valores similares a la porcelana sin adición.
- La morfología acicular, la cantidad de cristales de mullita formados y la formación de redes de cristales entrelazados durante el proceso de cocción, causan un efecto significativo en la resistencia a la flexión de las probetas de porcelana eléctrica en las diferentes adiciones realizadas, siendo más favorable la presencia de cristales cortos.

- El tamaño y la distribución de los granos cuarzo presentes en las muestras luego del proceso de cocción, reflejan una gran influencia en la resistencia a la flexión de las probetas, con un tamaño óptimo de 5-20  $\mu\text{m}$ . Si los cristales de cuarzo son muy grandes se comportan como puntos de falla y si son muy pequeños se funden debido al tratamiento térmico modificando la microestructura.
- El mecanismo que da lugar a la formación de los cristales de mullita se denomina disolución-precipitación, el cual consiste en la formación de una fase vítrea que depende del tipo de fundente y del tratamiento térmico. La fase líquida formada es capaz de permear la microestructura y formar una solución compuesta de alúmina y sílice que al llegar a su límite de solubilidad da paso a la precipitación y posterior crecimiento de los cristales de mullita. Este fenómeno potencia la densificación, que le confiere a la porcelana propiedades mecánicas y eléctricas capaces de responder a los esfuerzos a los cuales debe ser sometida en las redes de distribución de la energía.
- La modificación de las curvas de cocción permitieron evidenciar una formación de cristales de menor tamaño que los presentes en la curva experimental con las adiciones de los fundentes. Por lo tanto, se puede concluir que el tamaño de los cristales de mullita influye directamente en la resistencia a la flexión de la porcelana.
- Los mejores resultados para la resistencia a la flexión de las adiciones respecto a la porcelana sin adición, se logran con las adiciones de 5% de Mullita 2, 2% de Cianita F y la adición de alúmina, obteniéndose resultados similares. Al analizar la influencia de estas adiciones en la rigidez dieléctrica, se puede concluir que estas adiciones no tienen un efecto significativo sobre la rigidez dieléctrica de la porcelana. Las adiciones de Mullita y Cianita F, no modifican la mineralogía luego del proceso de cocción, mientras que en la adición de Alúmina hay presencia de corindón que también influye en la resistencia a la flexión.

## 4.2 Recomendaciones

- En investigaciones futuras, se propone realizar diferentes formulaciones variando la cantidad de cuarzo, arcilla y feldespato por medio de un diseño de mezclas, para evidenciar el efecto de los reemplazos en la resistencia a la flexión de las porcelanas.
- Se recomienda para estudios futuros elaborar diferentes curvas de cocción para estudiar más a fondo el efecto del tratamiento térmico en la formación de los cristales de mullita.
- Se propone realizar una evaluación a mayor escala de las adiciones de 2% Cianita F y Alúmina para observar el efecto en la reología, resistencia a la flexión, rigidez dieléctrica, absorción de agua, porosidad y densidad con estas adiciones.
- Se propone evaluar el efecto de la mezcla de Cianita F y mullitas comerciales con la presencia de fundentes en la formación de los cristales de mullita.



## A. Anexo: Prueba de Normalidad

Prueba de Normalidad para las curvas experimentales y modificadas con la adición de 0.1% de Ceria y 0.25% de Hidroboracita

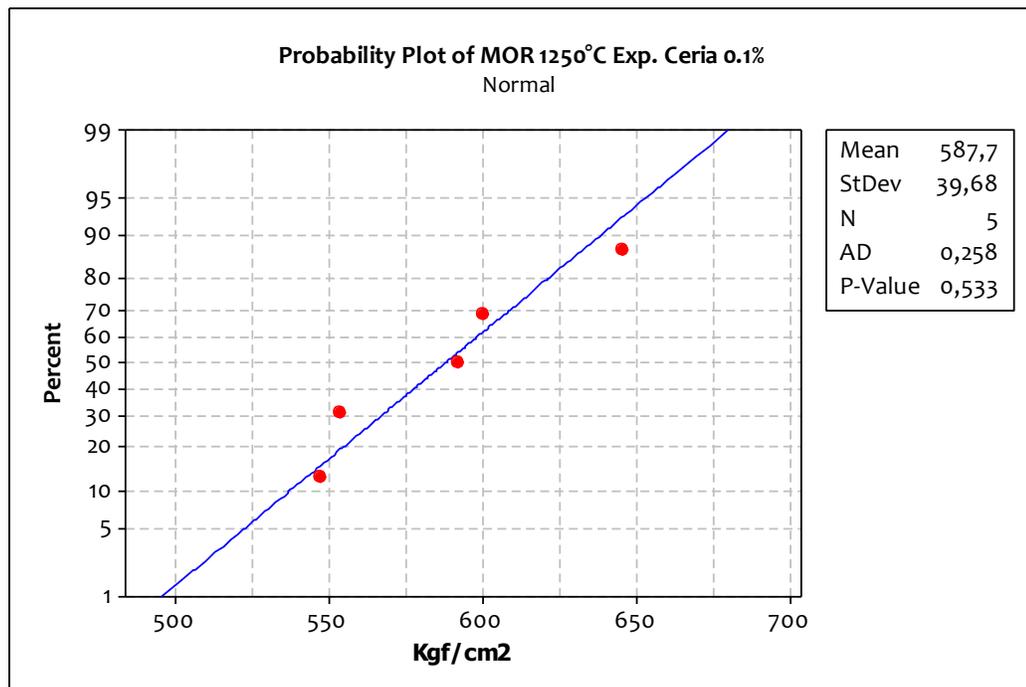


Figura A-1. Prueba de Normalidad para la adición de 0.1% de Ceria para la curva experimental.

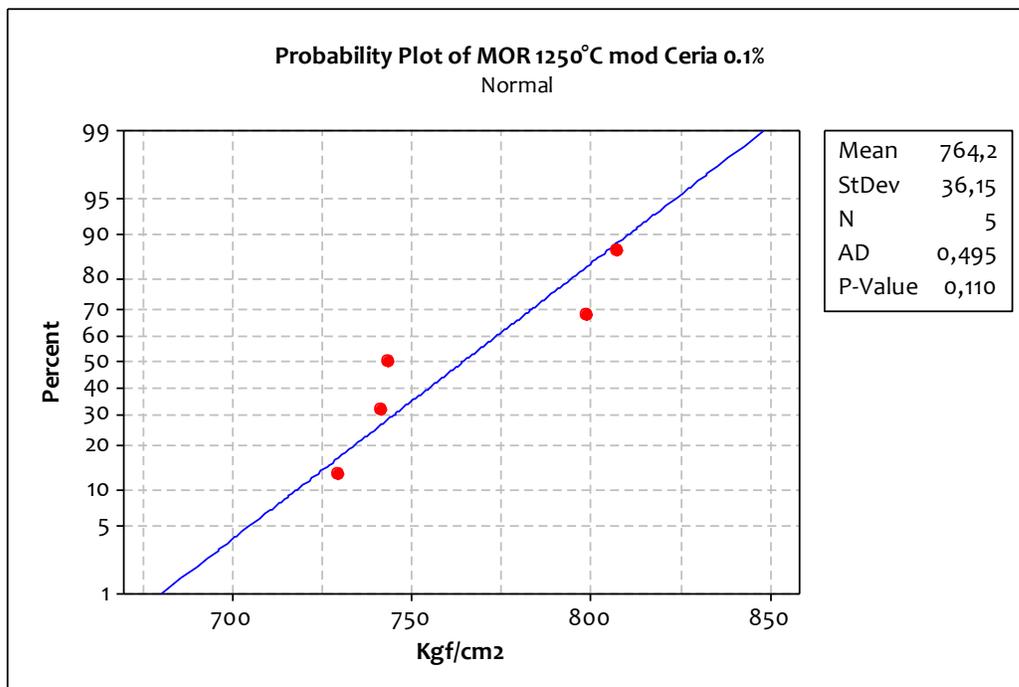


Figura A-2. Prueba de Normalidad para la adición de 0.1% de Ceria para la curva modificada.

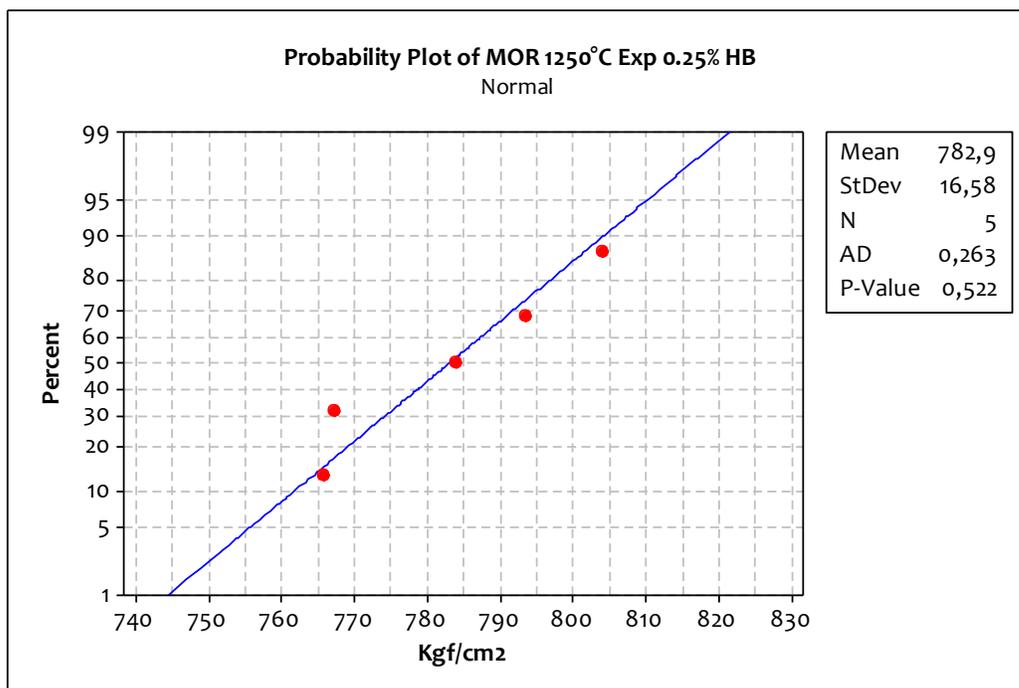
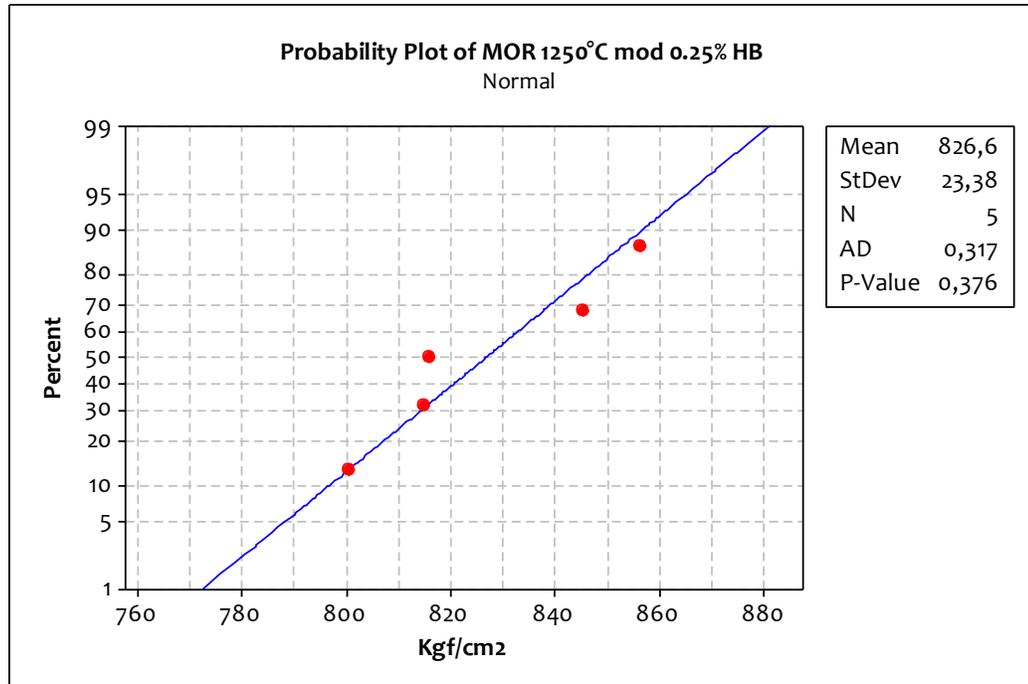


Figura A-3. Prueba de Normalidad para la adición de 0.25% de Hidroboracita para la curva experimental.



**Figura A-1.** Prueba de Normalidad para la adición de 0.25% de Hidroboracita para la curva modificada.



## B. Anexo: Resultados para Alúmina

**B-1** Resultados para el estadístico de prueba t para la comparación de dos medias de muestras independientes y de varianzas iguales

### Two-Sample T-Test and CI: MOR. C1

Two-sample T for MOR

C1	N	Mean	StDev	SE Mean
*Comparativo	10	897,3	12,8	4,0
Alúmina	10	953,8	16,0	5,1

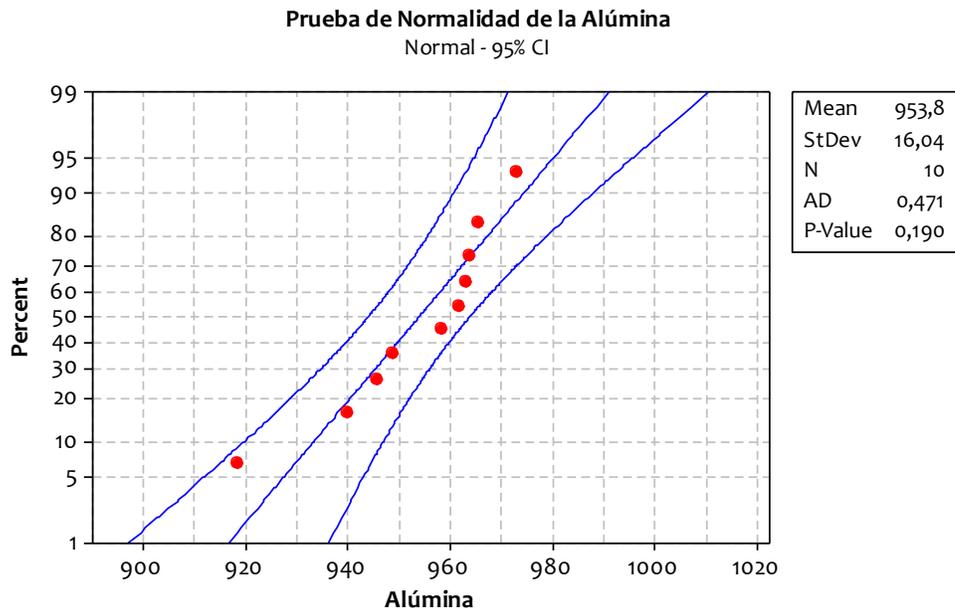
Difference = mu (\*Comparativo) - mu (Alúmina)

Estimate for difference: -56,46

95% CI for difference: (-70,08. -42,84)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -8,71 P-Value = 0,000 DF = 18

Both use Pooled StDev = 14,4965

**B-2. Prueba de Normalidad para la adición de alúmina.****Figura B-1.** Prueba de Normalidad para la adición de Alúmina.

## Bibliografía

- [1] F. J. Serrano, M. A. Kojdecki, V. Esteve, M. Revent, and F. Mart, "X-ray diffraction microstructure analysis of mullite , quartz and corundum in porcelain insulators," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, pp. 1479–1486, 2005.
- [2] M. A. Sainz, F. J. Serrano, J. Bastidab, and A. Caballero, "Microstructural Evolution and Growth of Crystallite Size of Mullite During Thermal Transformation of Kyanite," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 2219, no. 96, 1997.
- [3] H. Schneider, "Phase Equilibria and Stability of Mullite," in *Mullite*, no. 1924, 2005, pp. 227–249.
- [4] W. E. Lee, D. D. Jayaseelan, and S. Zhang, "Solid–liquid interactions: The key to microstructural evolution in ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 7, pp. 1517–1525, Jan. 2008.
- [5] N. Montoya, F. J. Serrano, M. M. Reventós, J. M. Amigo, and J. Alarcón, "Effect of TiO<sub>2</sub> on the mullite formation and mechanical properties of alumina porcelain," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 4, pp. 839–846, Mar. 2010.
- [6] GAMMA, "Características Técnicas de un Aislador," *Boletín Técnico GAMMA*, vol. 3, pp. 1–4, 2009.
- [7] A. L. Cano, "Materiales Dieléctricos Y Aislantes Primera Parte," *Boletín Técnico GAMMA*, no. 67, pp. 1–9, 2005.
- [8] L. Tcheichvili, "Un aporte al problema de la mullita," *Volumen 14*, pp. 9–22, 1975.
- [9] A. L. Cano, "Porcelana eléctrica y su característica de cero porosidad," *Boletín Técnico GAMMA*, vol. # 28, no. 67, pp. 1–4, 2005.
- [10] Y. Iqbal and W. E. Lee, "Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 189015, pp. 3121–3127, 2000.
- [11] S. T. Lundin, "Microstructure of Ceramic Materials," *Natl. Bur. Stand. Misc.*, pp. 20–120, 1964.

- [12] V. S. and K. Saxena, "A thermodynamic assessment of silica phase diagram," *J. Geophys. Res.*, vol. 99, pp. 787–794, 1994.
- [13] W. . Lee and Y. Iqbal, "Influence of mixing on mullite formation in porcelain," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 14, pp. 2583–2586, Jan. 2001.
- [14] H. Schneider, J. Schreuer, and B. Hildmann, "Structure and properties of mullite—A review," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 2, pp. 329–344, Jan. 2008.
- [15] P. C. Sweet, G. B. Dixon, and J. R. Snoddy, "Kyanite, Andalusite, Sillimanite and Mullite," *J. Min. Eng.*, vol. 58, no. 6, pp. 553–560, 2006.
- [16] Y. Meng, G. Gong, Z. Wu, Z. Yin, Y. Xie, and S. Liu, "Fabrication and microstructure investigation of ultra-high-strength porcelain insulator," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 12, pp. 3043–3049, Sep. 2012.
- [17] D. Ribero, C. Paucar "Obtención de un material cerámico altamente refractario (mullita) a partir de hidroxihidrogeles" Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín , 2008.
- [18] H. Schneider, "Basic Properties of Mullite," in *Mullite*, 2005, pp. 141–225.
- [19] M. Martín-Márquez, J; Rincón, J; Romero, "Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles," *Ceram. Int.*, vol. 34, pp. 1867–1873, 2008.
- [20] D. J. Green, *An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998, pp. 285–314.
- [21] F. BLANCO, "Propiedades Mecánicas," *Universidad de Oviedo, España*, 2000. [Online]. Available: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/TEMAII.2.8.MECANICAS.Ensayos>. [Accessed: 30-Apr-2014].
- [22] ASTM International, "ASTM 674-13 Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials," *ASTM International*, pp. 1–4, 2013.
- [23] ASTM International, "ASTM D149 - 09 Standard Test Method for Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Solid Electrical Insulating Materials at Commercial Power," *ASTM International*, vol. 09, no. Reapproved 2013, pp. 1–13, 2014.
- [24] Y. Meng, G. Gong, D. Wei, Y. Xie, and Z. Yin, "Comparative microstructure study of high strength alumina and bauxite insulator," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 7, pp. 10677–10684, Aug. 2014.
- [25] L. B. Kong, Y. Z. Chen, T. S. Zhang, J. Ma, F. Boey, and H. Huang, "Effect of alkaline-earth oxides on phase formation and morphology development of mullite ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 30, no. 7, pp. 1319–1323, Jan. 2004.

- [26] J. H. She, T. Ohji, P. Mechnich, M. Schmücker, and H. Schneider, "Mullitization and densification of  $Y_2O_3$ -doped reaction-bonded mullite ceramics with different compositions," *Mater. Chemistry Phys.*, vol. 76, pp. 88–91, 2002.
- [27] L. B. Kong, H. Huang, T. S. Zhang, J. Ma, F. Boey, R. F. Zhang, and Z. H. Wang, "Growth of mullite whiskers in mechanochemically activated oxides doped with  $WO_3$ ," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, no. 13, pp. 2257–2264, Dec. 2003.
- [28] J. Martín-márquez, J. M. Rincón, and M. Romero, "Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware," vol. 30, pp. 3063–3069, 2010.
- [29] W. M. Carty and U. Senapati, "Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior," *J. Am. Ceram. Soc.*, no. 190529, 1997.
- [30] O. I. Ece and Z. Nakagawa, "Bending strength of porcelains," *Ceram. Int.*, vol. 28, no. 2, pp. 131–140, Jan. 2002.
- [31] L. Mattyasovszky-Zsolnay, "Mechanical Strength of Porcelain," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 51, no. September, pp. 299–306, 1957.
- [32] J. Martín-Márquez, J. M. Rincón, and M. Romero, "Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 15, pp. 3063–3069, Nov. 2010.
- [33] G. Stathis, a. Ekonomakou, C. J. Stournaras, and C. Ftikos, "Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 8, pp. 2357–2366, Jul. 2004.
- [34] J. Mari, M. Reventó, L. E. Ochando, T. Debaerdemaeker, and F. Martí, "X-ray powder diffraction phase analysis and thermomechanical properties of silica and alumina porcelains," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, pp. 75–81, 2004.
- [35] A. De Noni, D. Hotza, V. C. Soler, and E. S. Vilches, "Effect of quartz particle size on the mechanical behaviour of porcelain tile subjected to different cooling rates," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 6, pp. 1039–1046, Apr. 2009.
- [36] C. Leonelli, F. Bondioli, P. Veronesi, M. Romagnoli, T. Manfredini, G. C. Pellacani, and V. Cannillo, "Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles : a microstructural approach," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, pp. 785–793, 2001.
- [37] S. Hong, W. Cermignani, and G. L. Messing, "Anisotropic Grain Growth in Seeded and  $B_2O_3$ , -doped Diphasic Mullite Gels," vol. 16, pp. 133–141, 1996.

- [38] M. S. and H. S. Peter Mechnich, "Reaction Sequence and Microstructrual Development of CeO<sub>2</sub>-doped reaction-bonded Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, pp. 2317–2322, 1999.
- [39] L. . Kong, T. . Zhang, J. Ma, F. Boey, and R. . Zhang, "Mullite phase formation in oxide mixtures in the presence of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>," *J. Alloys Compd.*, vol. 372, no. 1–2, pp. 290–299, Jun. 2004.
- [40] X. Wang, J. Li, L. Tong, and W. Feng, "Phase evolution and dynamics of cerium-doped mullite whiskers synthesized by sol–gel process," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 8, pp. 9677–9681, Dec. 2013.
- [41] C. Y. Chen, G. S. Lan, and W. H. Tuan, "Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts," *Ceram. Int.*, vol. 26, no. 7, pp. 715–720, Aug. 2000.
- [42] A. Namirianian and M. Kalantar, "Mullite synthesis and formation from kyanite concentrates in different conditions of heat treatment and particle size," *Iran. J. Mater. Sci. Eng.*, vol. 8, no. 3, pp. 29–36, 2011.
- [43] L. Carbajal, F. Rubio-Marcos, M. a. Bengochea, and J. F. Fernandez, "Properties related phase evolution in porcelain ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 13–15, pp. 4065–4069, Jan. 2007.
- [44] S. R. Bragança and C. P. Bergmann, "A view of whitewares mechanical strength and microstructure," *Ceram. Int.*, vol. 29, no. 7, pp. 801–806, Jan. 2003.
- [45] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*. 2001, pp. 22–119.
- [46] ICONTEC, "NTC 674 Métodos de Ensayo para Determinar Porosidad Aparente, Absorción de Agua, Gravedad Específica Aparente y Densidad Aparente por Agua en Ebullición de Ladrillos Refractarios y Piezas Refractarias Quemadas." p. 10, 2002.
- [47] V. Viswabaskaran, F. D. Gnanam, and M. Balasubramanian, "Effect of MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and boehmite additives on the sintering behaviour of mullite formed from kaolinite-reactive alumina," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 142, no. 1, pp. 275–281, Nov. 2003.
- [48] S. De Paula, A. P. Albers, and J. Baldo, "The Effect of Borates on the Vitrification Behavior of a Porcelain Type Tile Body," *Qualicer*, pp. 1–5, 2002.
- [49] S. Hong, W. Cermignani, and G. L. Messing, "Anisotropic Grain Growth in Seeded and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -doped Diphasic Mullite Gels," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 16, pp. 133–141, 1996.
- [50] BORAX, "Hydroboracite - Technical Information," 2013. [Online]. Available: <http://www.orocobre.com>. [Accessed: 14-Jan-2015].

- [51] A. Christogerou, T. Kavas, Y. Pontikes, C. Rathossi, and G. N. Angelopoulos, "Evolution of microstructure, mineralogy and properties during firing of clay-based ceramics with borates," *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 2, pp. 567–575, Mar. 2010.
- [52] J. Bribiescas, S; Mejía, JC; Reyes, "Alumina additions affect elastic properties of electrical porcelainS." American Ceramic Society, p. 5, 1998.
- [53] V. Viswabaskaran, F. D. Gnanam, and M. Balasubramanian, "Mullite from clay–reactive alumina for insulating substrate application," *Appl. Clay Sci.*, vol. 25, no. 1–2, pp. 29–35, Apr. 2004.
- [54] C. Y. Chen, G. S. Lan, and W. H. Tuan, "Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, no. 14–15, pp. 2519–2525, Dec. 2000.
- [55] M. a. Sainz, F. J. Serrano, J. M. Amigo, J. Bastida, and a. Caballero, "XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite–alumina mixtures," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, no. 4, pp. 403–412, Apr. 2000.
- [56] A. Bernasconi, V. Diella, a. Pagani, a. Pavese, F. Francescon, K. Young, J. Stuart, and L. Tunnicliffe, "The role of firing temperature, firing time and quartz grain size on phase-formation, thermal dilatation and water absorption in sanitary-ware vitreous bodies," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 8, pp. 1353–1360, Jul. 2011.
- [57] W. E. Lee, G. P. Souza, C. J. McConville, T. Tarvornpanich, and Y. Iqbal, "Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 2, pp. 465–471, Jan. 2008.
- [58] S. R. Bragança, C. P. Bergmann, and H. Hübner, "Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, no. 16, pp. 3761–3768, Jan. 2006.
- [59] J. Martín-Márquez, J. M. Rincón, and M. Romero, "Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 7, pp. 1599–1607, May 2010.
- [60] Nabaltec, "Alumina - Technical Information." [Online]. Available: <http://www.nabaltec.de/>. [Accessed: 24-May-2015].
- [61] "Kyanite - Technical Information," 2008. [Online]. Available: <http://www.kyanite.com/kyanite.html>. [Accessed: 24-May-2015].
- [62] E. Gasparini, S. C. Tarantino, P. Ghigna, M. P. Riccardi, E. I. Cedillo-González, C. Siligardi, and M. Zema, "Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions," *Appl. Clay Sci.*, vol. 80–81, pp. 417–425, Aug. 2013.

- [63] K. Okada, "Activation energy of mullitization from various starting materials," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 2, pp. 377–382, Jan. 2008.
- [64] S. Reyes, J. Serrato, and S. Sugita, "Microstructural characterization of sanitaryware the relationship spinel and mullite," *Ceram. Process. Res.*, vol. 14, no. 1, pp. 1–6, 2013.
- [65] Nabaltec, "Technical Properties of Nabalox" *Alemania*, 2009. [Online]. Available: <http://www.nabaltec.de> [Accessed: 30-Jun-2014].
- [66] "Mineralogy Database." [Online]. Available: <http://www.mindat.org/min-2303.html>. [Accessed: 24-May-2015].
- [67] Looms, J.S.T. "Insulators for High Voltages" Peter Peregrinus, Ltd, London, United Kingdom, 1988.