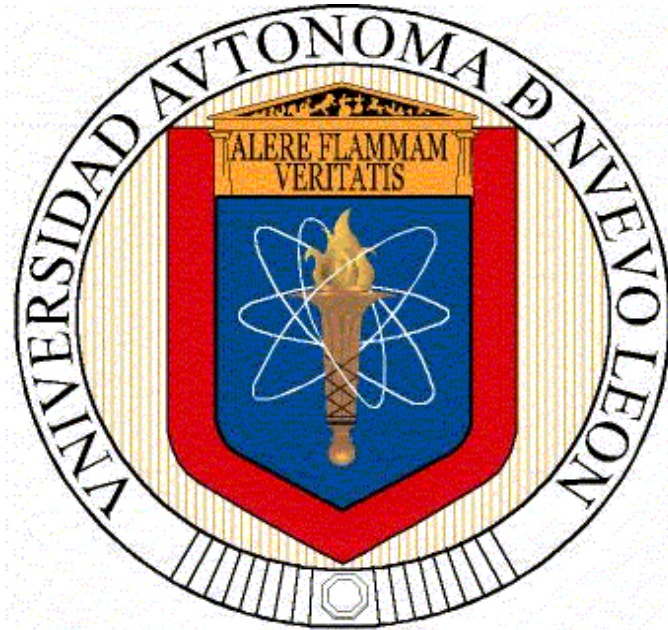


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**“INFLUENCIA DE LA INSERCIÓN DE NANO-ÓXIDOS
CERÁMICOS SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y
PROPIEDADES DE UNA PORCELANA TRIAXIAL”**

**PRESENTA:
JOSÉ EULALIO CONTRERAS DE LEÓN**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA DE MATERIALES**

ABRIL DE 2014

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



TESIS

**“INFLUENCIA DE LA INSERCIÓN DE NANO-ÓXIDOS
CERÁMICOS SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y
PROPIEDADES DE UNA PORCELANA TRIAXIAL”**

PRESENTA

JOSÉ EULALIO CONTRERAS DE LEÓN

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA DE MATERIALES**

ABRIL DE 2014

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POST-GRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Influencia de la inserción de nano-óxidos cerámicos sobre la microestructura y propiedades de una porcelana triaxial”** realizada por el M.C. José Eulalio Contreras de León sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería de Materiales.

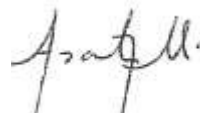
El Comité de Tesis



Asesor
Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos



Co-asesor
Dr. Josué Amílcar Aguilar Martínez



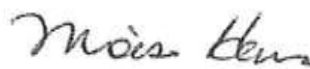
Revisor
Dra. Ana María Arato Tovar



Revisor
Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdez



Revisor
Dr. Eduardo Cárdenas Alemán



Vo. Bo.
Dr. Moisés Hinojosa Rivera
Subdirector de Estudios de Post-grado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, abril de 2014

A quien corresponda.-

Por medio de la presente solicito que la tesis doctoral cuyo título es: **Influencia de la Inserción de Nano-óxidos Cerámicos sobre la Microestructura y Propiedades de una Porcelana Triaxial**, y que será defendida por el Candidato para el Grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería de Materiales, el **M.C. José Eulalio Contreras de León**, sea resguardada, es decir, que la tesis NO sea publicada en versión digital y NO esté disponible su versión impresa por un período mínimo de 1 año posterior a la fecha de realización del examen de grado.

Esto es necesario debido a que este trabajo corresponde a un proyecto de investigación de la empresa Prolec, el cual está en proceso de protección de la propiedad intelectual de los resultados expuestos en la tesis, mediante una patente nacional e internacional.

Agradeciendo de antemano su atención a la presente.

Atentamente.-

Gabriela Pardo Izarrarás

Líder de Vinculación y Propiedad Intelectual
Centro de Investigación Aplicada de Prolec GE

Dedicatoria

A **Dios nuestro Señor**, quien ha estado conmigo en todo momento y me ha permitido completar esta etapa en mi vida...sin **Él** no hubiese terminado este trabajo.

A mi amada esposa **Marisol Treviño Ramirez**...por tu amor, apoyo y motivación para terminar mi tesis.

A mis amados Padres, el **Ing. Eulalio Contreras Ramírez** y la **Sra. Ignacia María de León Mendoza**, quienes me formaron y me dieron la vida...quienes han sido mi principal guía, inspiración y motivación para completar este trabajo.

A mis queridos hermanos **Jorge Alberto, José de Jesús y Dulce Selene**, gracias por que siempre han estado a mi lado, apoyándome y alentándome a seguir adelante. En especial a mi sobrino **Mateo Contreras**.

Agradecimientos

A la **Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL)**, y a la **Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME)**, **Doctorado en Ingeniería de Materiales**, por haberme formado académicamente y por la oportunidad de realizar mis estudios profesionales y de posgrado.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por el soporte económico brindado durante esta etapa.

A la empresa **Prolec y Celeco** por la oportunidad de realizar este trabajo de tesis y por todo el soporte técnico y de infraestructura para desarrollar la etapa experimental. Agradezco especialmente al **Ing. Alfonso Delgado Cruz** por haberme brindado la oportunidad de desarrollarme profesionalmente en el sector industrial... gracias por tu apoyo para realizar esta investigación, por tu guía y consejos. Al **M.C. Melecio Gallaga** y al **M.C. Omar Méndez Zamora** por su contribución y ayuda en la culminación del presente trabajo. A todos mis compañeros del **Centro de Investigación Aplicada de Prolec GE (CIAP)**, por su apoyo, consejos y palabras de aliento...muchas gracias!

Al **Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos** por todo el apoyo brindado para realizar esta tesis...muchas gracias por tu valiosa asesoría, consejos, enseñanzas y supervisión, especialmente por tu amistad, muchas gracias.

A la **Dra. Ana María Arato Tovar**, al **Dr. Josué Amílcar Aguilar Martínez** y al **Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdez** por su valiosa colaboración en la revisión de este trabajo de tesis. Al **Dr. Eduardo Cárdenas Alemán** por tu amable disposición para revisar este documento, por tus comentarios, consejos, pero más por tu amistad.

Al **Dr. Moises Hinojosa Rivera** por su apoyo y contribución para concluir este trabajo.

De manera general a todos los profesores investigadores del Programa Doctoral por sus enseñanzas y guía durante esta etapa de posgrado. Así mismo, a mis compañeros **Omar**

Alejandro Hernandez Cruz y **Evangelina González Rivera** por su incondicional apoyo durante este tiempo, pero sobre todo por su sincera amistad.

Prologo

Hoy en tiempos modernos, sin duda alguna vivimos en una sociedad que crece de manera exponencial y que demanda continuos cambios. Actualmente, hablar de países de primer mundo es sinónimo de sociedades basadas en el conocimiento y la innovación tecnológica que los privilegia con una mejor calidad de vida, logrado gracias al constante desarrollo de nuevos materiales con propiedades sobresalientes, que implementados a sus procesos industriales dan fortaleza a su infraestructura científica-tecnológica traducido a un mayor potencial económico.

Una de las necesidades básicas para la sociedad actual, es el contar con infraestructura eléctrica capaz de soportar los requerimientos de equipos para servicios médicos, alimenticios y confort; tanto en niveles industriales como domésticos. La adquisición de estas tecnologías, se hace cada vez más accesible para la comunidad en general, traduciéndose en una mayor demanda eléctrica y por consiguiente una lucha constante en la obtención de mejores productos que logren satisfacer las necesidades requeridas.

En la actualidad, los estudios en materiales se han enfocado básicamente en el desarrollo y mejoramiento de materiales avanzados dejando un poco olvidados otras aplicaciones básicas y tradicionales. Un claro ejemplo de este rezago tecnológico, es el desarrollo y estudio del mejoramiento en propiedades de los aisladores cerámicos.

Una aplicación muy visible de los aisladores de cerámica es como aislantes de líneas de alta tensión. Para esta aplicación la resistencia mecánica de la cerámica es muy importante, debido a que el aislador soporta un peso considerable. El aislante debe ser resistente al daño atmosférico y a la absorción de agua, que puede conducir a la formación de arcos. Uno de los cerámicos utilizados para esta aplicación es la porcelana.

El procesamiento de la porcelana eléctrica con alta resistencia mecánica, tanto a nivel laboratorio como a nivel industrial, es uno de los grandes desafíos con los que la

ingeniería en materiales se enfrenta en la actualidad y por consiguiente, es de suma importancia seguir invirtiendo en esta área debido a la gran cantidad de aplicaciones útiles que tiene.

Gracias a la naturaleza descubridora e inventora del ser humano lo ha llevado a través de décadas a realizar hallazgos orientados en el desarrollo y mejoramiento de la porcelana técnica. Es este sentido descubridor lo que estimula el desarrollo de este trabajo, basado en el estudio de las modificaciones químicas y microestructurales de una matriz porcelánica triaxial, a través de la inserción de nano-óxidos cerámicos (alúmina y circonia); con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas como son la resistencia a la compresión y el módulo de ruptura en frío (resistencia a la flexión).

La relevancia de este trabajo se sustenta en que al mejorar los productos de porcelana eléctrica, se asegura el abastecimiento y satisfacción global de las necesidades de generación de energía y su transmisión contribuyendo esto a lograr una mejor calidad de vida de la sociedad y del planeta.

Me llena de satisfacción ver que las nuevas generaciones de investigadores se interesen en el desarrollo tecnológico mediante la investigación científica, cuyos resultados con seguridad contribuyen en la generación de conocimiento y en el desarrollo de la industria moderna en beneficio de la sociedad y del país.

Personalmente, me siento muy alagado por la oportunidad de dirigir la tesis de doctorado de José Eulalio Contreras de León, quien a lo largo de sus estudios de posgrado y a través de la experiencia adquirida en el campo industrial ha evolucionado y demostrado su gran capacidad profesional para hacer investigaciones de alto nivel y contribuir al desarrollo industrial, lo cual está plasmado en este trabajo.

Edén Amaral Rodríguez C.
Ciudad Universitaria
Diciembre 2013

Índice

Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Objetivo de la tesis e hipótesis	4
1.2. Organización de la tesis	4
Capítulo 2. Revisión de la literatura	6
2.1. Generalidades de la porcelana	6
2.2. La porcelana triaxial de grado eléctrico	9
2.3. Microestructura de una porcelana triaxial	15
2.4. Propiedades de la porcelana triaxial	22
2.4.1. Propiedades mecánicas	22
2.4.2. Propiedades dieléctricas	25
2.5. Influencia de aditivos en las propiedades de la porcelana	26
2.6. Proceso de elaboración de una porcelana triaxial	29
2.7. La nanotecnología en cerámicos	33
2.8. Aspectos generales de la nanotecnología	33
2.9. Efecto de nanopartículas en sistemas cerámicos	36
2.10. Estado actual de la nanotecnología aplicada en sistemas porcelánicos	40
Capítulo 3. Metodología Experimental	45
3.1. Materias Primas	45
3.2. Análisis de las materias primas	46
3.2.1. Composición química	47
3.2.2. Análisis de difracción de rayos X	48
3.3. Formulaciones experimentales	51
3.3.1. Formulaciones a nivel laboratorio	52
3.3.2. Formulaciones a nivel prototipo	53
3.4. Obtención de las probetas experimentales	54
3.4.1. Probetas a escala laboratorio	54
3.4.2. Probetas a escala prototipo	57
3.5. Evaluación de las pastas porcelánicas	60
3.5.1. Densidad de la pasta porcelánica	61
3.5.2. Viscosidad de la pasta porcelánica	62
3.5.3. Humedad de la pasta porcelánica	62
3.6. Evaluación de las probetas experimentales	63
3.6.1. Densidad, porosidad y absorción de humedad	65

3.6.2. Contracción lineal	67
3.6.3. Evaluación mecánica	68
3.6.3.1. Resistencia a la compresión	68
3.6.3.1. Resistencia a la flexión	69
3.6.4. Evaluación dieléctrica	70
3.6.5. Análisis de fases	71
3.6.6. Análisis microestructural	73
3.6.7. Análisis térmico	73
Capítulo 4. Resultados experimentales	75
4.1. Evaluación de propiedades físicas de las pastas porcelánicas	75
4.1.1. Densidad, viscosidad y humedad de las pastas	75
4.2. Evaluación de propiedades físicas de las probetas experimentales	76
4.2.1. Propiedades físicas de las probetas a escala laboratorio	76
4.2.1.1. Densidad en bulto	76
4.2.1.2. Porosidad aparente y absorción de humedad	78
4.2.2. Propiedades físicas de las probetas a escala prototipo	80
4.2.2.1. Densidad en bulto	80
4.2.2.2. Porosidad aparente y absorción de humedad	81
4.2.2.3. Contracción lineal	82
4.3. Evaluación de propiedades mecánicas de las probetas experimentales	83
4.3.1. Evaluación mecánica de las probetas a escala laboratorio	83
4.3.1.1. Resistencia a la compresión	83
4.3.1.2. Resistencia a la flexión	85
4.3.2. Evaluación mecánica de las probetas a escala prototipo	88
4.3.2.1. Resistencia a la flexión	88
4.4. Evaluación dieléctrica de las probetas prototipo	93
4.5. Análisis de fases	95
4.6. Análisis microestructural	99
4.6.1. Microestructura de probetas porcelánicas a nivel laboratorio	99
4.6.1.1. Porcelana triaxial base	99
4.6.1.2. Porcelana triaxial con nanopartículas de Al_2O_3	101
4.6.1.3. Porcelana triaxial con nanopartículas de ZrO_2	107
4.6.2. Microestructura de probetas porcelánicas a nivel prototipo	111
4.6.2.1. Porcelana triaxial base	111
4.6.2.2. Porcelana triaxial con nanopartículas de Al_2O_3	112
4.6.2.3. Porcelana triaxial con nanopartículas de ZrO_2	114
4.7. Análisis térmico	115
Capítulo 5. Conclusiones	118

Capítulo 6. Recomendaciones	120
Referencias.....	121
Índice de tablas	128
Índice de figuras.....	129
Resumen Autobiográfico	134

Resumen

La nanociencia y nanotecnología han revolucionado las investigaciones en ciencia de los materiales, permitiendo el desarrollo de nuevos productos con desempeño superior a los convencionales. Conceptos nanotecnológicos como la adición de partículas en tamaños nanométricos para incrementar las propiedades finales han sido demostrados en cerámicos, sin embargo esta alternativa prácticamente no ha sido investigada en sistemas porcelánicos, específicamente en porcelanas triaxiales con aplicaciones eléctricas.

Este trabajo de investigación presenta el desarrollo de una formulación de porcelana triaxial silicosa, de grado eléctrico, con características mecánicas y dieléctricas mejoradas mediante la incorporación de nanopartículas cerámicas. Se estudió la influencia de la adición de dos tipos de óxidos cerámicos en tamaño nanométrico, α -alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y circonia (ZrO_2), en las propiedades y microestructura de la porcelana triaxial, al variar la concentración de las nanopartículas en la composición inicial. En la primera parte de la experimentación, se elaboraron probetas experimentales siguiendo un proceso a nivel laboratorio haciendo uso de un conformado por presión uniaxial. Posteriormente, se elaboraron pastas porcelánicas a nivel planta-prototipo mediante un proceso de conformado por extrusión plástica. Las probetas sinterizadas fueron caracterizadas mediante evaluaciones físicas tales como densidad, porosidad, absorción de humedad y contracción lineal; así mismo se llevaron a cabo análisis microestructurales y de fases a través de las técnicas de DR-X, MEB y DSC-TGA. Por último, se realizaron evaluaciones mecánicas por medio de ensayos de resistencia a la compresión y módulo de ruptura (por tres puntos), así como la evaluación de la capacidad aislante con pruebas de resistencia dieléctrica.

Los resultados obtenidos demuestran que la inserción de nanopartículas de alúmina y circonia, ayudan en el reforzamiento mecánico del sistema porcelánico triaxial estudiado, además de mejorar sus características dieléctricas, lo que representa una

alternativa tecnológicamente factible para mejorar el desempeño de productos de porcelana, como es el caso de aisladores eléctricos.

Los materiales cerámicos han estado presentes en la historia del hombre para fines muy diversos, desde aplicaciones puramente decorativas, hasta aplicaciones más avanzadas como componentes estructurales. En un principio, la cerámica era considerada como el arte de las tierras cocidas, debido a que los componentes básicos utilizados para formar alfarería eran arcillas de la tierra que eran calentados; sin embargo hoy en día involucra tópicos con profunda complejidad en el ramo de la ciencia de los materiales superando por mucho los límites de la cerámica tradicional.

A mediados del siglo XIX, el desarrollo de los materiales refractarios, así como de abrasivos, permitieron el surgimiento de las industrias modernas de la metalurgia y del vidrio, además de las primeras aplicaciones industriales de los cerámicos. A pesar de esto, aún en estos tiempos, muchos piensan que los materiales cerámicos son utilizados solamente para elaborar objetos artísticos y vajillas; sin embargo los productos cerámicos tienen un rango muy amplio de aplicación técnica, avanzada e industrial en diversos campos como la electrónica, eléctrica, nuclear, medicina, aplicaciones magnéticas, entre otras.

La evolución de los materiales cerámicos se ha llevado a cabo mediante investigaciones y estudios enfocados en mejorar sus características intrínsecas que permitan elaborar productos de alto valor agregado, que satisfagan las necesidades de confiabilidad en campo demandadas por mercados actuales.

Un caso específico son los cerámicos usados en la fabricación de componentes eléctricos con aplicación en alta, mediana y baja tensión, como aisladores para las líneas de

distribución y transmisión, fusibles o corta-circuitos, así como boquillas de transformadores eléctricos. Histórica y tradicionalmente, la porcelana ha sido el material cerámico base utilizado para la manufactura de este tipo de productos, debido a las propiedades inherentes que presentan, además de otras cuestiones relacionadas con el procesamiento e incluso económicas.

Algunas de las características que han dado a la porcelana un alto valor en la industria eléctrica son las siguientes: un excelente desempeño dieléctrico y de resistencia mecánica, a excepción del impacto; una estructura vitrificada que resiste la absorción de agua o humedad; cualidades refractarias; resistencia a aceites, vapores, etc.; apariencia atractiva; facilidad de conformar en diferentes formas; además de ser relativamente barata. Aunado a esto, las porcelanas presentan ventajas sobre otros materiales aislantes del tipo orgánico en cuanto a la estabilidad química y durabilidad cuando se exponen a altas temperaturas, ambientes húmedos o medios contaminados.

Las porcelanas de grado eléctrico pertenecen al sistema triaxial arcilla-cuarzo-feldespato y desarrollan sus propiedades características hasta lograr un alto grado de vitrificación en su microestructura, lo que ocurre posterior al proceso térmico de sinterización. Típicamente, su microestructura final consiste en cristales de cuarzo y de mulita embebidos en una matriz vítrea.

La porcelana para aisladores eléctricos ha evolucionado a través de la historia, desde los componentes utilizados como materias primas y sus procesos de manufactura, hasta la optimización de aspectos microestructurales para obtener características específicas en el producto final.

En la actualidad, factores como requerimientos de mercado cada vez más demandantes, así como condiciones en el medio ambiente más severas, han derivado en el desarrollo de aisladores de porcelana que exhiban un mayor desempeño y una elevada confiabilidad en campo. La porcelana triaxial de grado eléctrico utilizada en este tipo de

aisladores además de cumplir con un adecuado comportamiento dieléctrico, también es indispensable que presente un buen desempeño mecánico cuando está en operación.

Existen diversos estudios en la literatura que se han enfocado en la obtención de porcelanas eléctricas de alta resistencia mecánica, siendo las líneas más exploradas, el reforzamiento de la matriz porcelánica mediante la modificación microestructural, la adición de diferentes tipos de macro-partículas cerámicas, así como el desarrollo y aplicación de nuevas formulaciones de esmaltes.

Recientemente, con la aparición de la nanociencia y la nanotecnología, se presentan nuevas alternativas de solución para mejorar las características y desempeño de los materiales en general. En el caso de los materiales cerámicos, se han comprobado nuevos conceptos basados en el uso de pequeñas adiciones de partículas a nivel nanométrico para la mejora de diversas propiedades, tales como la resistencia mecánica, resistencia al desgaste, resistencia al ataque químico, entre otras. Dichos estudios han demostrado que las nanopartículas contribuyen de manera significativa en las características finales de los cerámicos, por lo que resulta relevante el continuar investigando alternativas innovadoras basadas en la nanotecnología, que permitan el desarrollo de nuevos productos, así como nuevas aplicaciones.

Hasta ahora, la incorporación de nanopartículas prácticamente no ha sido explorada, ni considerada como línea de investigación en el reforzamiento de un sistema porcelánico silicoso de grado eléctrico con aplicación en aisladores, lo que representa un área de oportunidad importante en la búsqueda de mejorar las características específicas de las porcelanas electrotécnicas, de tal manera que se obtengan productos de alto valor agregado, alta confiabilidad y mejor desempeño al estar en operación.

De esta manera y en base a lo anteriormente descrito, esta tesis se enfoca en el estudio de un novedoso concepto relacionado con el desarrollo de una nueva formulación de pasta porcelánica silicosa nanoestructurada, mediante el uso de nanopartículas cerámicas, que presente características mecánicas y dieléctricas superiores a las de una

porcelana eléctrica convencional base sílice, con aplicación en componentes eléctricos, como lo son los aisladores eléctricos.

1.1 Objetivo de la tesis e hipótesis

El objetivo principal de esta tesis es desarrollar una nueva composición de porcelana nanoestructurada, de grado eléctrico, que presente un mejor desempeño que una porcelana triaxial silicosa convencional.

De esta manera, esta investigación se enfocará en determinar la influencia de incorporar nano-óxidos cerámicos de alúmina (Al_2O_3) y circonia (ZrO_2) en las propiedades finales de un sistema porcelánico triaxial, principalmente en el desempeño físico, mecánico y dieléctrico.

La hipótesis propuesta radica en que la inserción de nanopartículas cerámicas, tanto de alúmina, como de circonia, modificarán la microestructura porcelánica, favoreciendo la mejora de las propiedades mecánicas de la porcelana eléctrica triaxial como son la resistencia a la compresión y el módulo de ruptura en frío (resistencia a la flexión), así como la capacidad dieléctrica.

1.2 Organización de la tesis

Esta tesis consiste en seis capítulos, descritos a continuación. En este primer capítulo, se hace un acercamiento general al tema estudiado y se plantea el objetivo principal de la presente investigación, así como la hipótesis propuesta.

El segundo capítulo presenta una introducción sobre el sistema porcelánico triaxial estudiado, antecedentes, sus características, propiedades y aplicaciones. Se presenta una revisión de la literatura sobre investigaciones previas relacionadas con el concepto propuesto, es decir el efecto que representa la incorporación de nanopartículas en el desempeño de materiales cerámicos y en particular en sistemas porcelánicos.

En el tercer capítulo se presentan las características de las materias primas usadas para la elaboración de las formulaciones del presente estudio, así como la descripción de los nanomateriales utilizados en el reforzamiento de la porcelana triaxial silicosa. Se describen las formulaciones propuestas, así como la metodología seguida para la preparación y obtención de las probetas experimentales. Se incluye el detalle de las técnicas de caracterización utilizadas para llevar a cabo la evaluación de las probetas porcelánicas y determinar sus características finales.

El capítulo cuatro nos proporciona el análisis de los resultados obtenidos de cada una de las formulaciones porcelánicas bajo estudio. Se describe el efecto de incorporar nanopartículas de alúmina y circonia en la microestructura del sistema porcelánico triaxial, así como su influencia en las propiedades finales.

Finalmente, en el capítulo cinco se muestran las conclusiones derivadas del análisis de resultados y en el sexto capítulo se plasman las sugerencias para investigaciones futuras que complementen este trabajo.

En este capítulo, se presenta un resumen general sobre el sistema porcelánico triaxial, específicamente sobre las características, propiedades, microestructura y procesamiento de las porcelanas de grado eléctrico. Se hace una revisión del estado del arte sobre investigaciones relacionadas con conceptos nanotecnológicos para la mejora de propiedades mecánicas y eléctricas en materiales cerámicos y principalmente aquellas enfocadas en porcelanas. Al final se presenta la justificación de las alternativas de nano-óxidos cerámicos utilizados en este trabajo.

2.1 Generalidades de la porcelana

La porcelana es un cerámico tradicional obtenido a partir del quemado de materiales basados en arcillas [1]. De manera general, una porcelana se describe como un cerámico poli-cristalino producido a partir de materias primas de origen natural, normalmente arcilla, feldespato y sílice. Presenta excelentes propiedades y es considerada como uno de los sistemas cerámicos más complejos e interesantes para aplicaciones ingenieriles avanzadas [2, 3]. Dicha complejidad radica desde el tipo de materiales multifásicos que son utilizados como materias primas y los procesos involucrados para el formado de productos, hasta la evolución microestructural y el desarrollo de fases mineralógicas durante el tratamiento de quemado [4].

En diversos registros históricos se menciona que sus orígenes se remontan a los siglos VII y VIII durante las dinastías T'ang y Sung en China [5], cuando se elaboraban diversas piezas como utensilios de uso doméstico y ornamental, principalmente figuras de hombres y animales. Algunas de estas reliquias aún continúan en análisis, buscando los inicios que dieron lugar a la invención de la porcelana.

A partir de su descubrimiento, la porcelana únicamente era conocida en Asia y transcurrieron muchos años hasta que llegó a Europa a principios del siglo XVIII. Era considerada como un objeto de gran valor, símbolo de riqueza y prestigio, y se referían a la porcelana como el secreto mejor guardado de China y Japón, ya que no comprendían su composición y la técnica de fabricación [6]. Una vez que se logró un mejor entendimiento en Europa, la porcelana se mejoró e incluso se reinventó su proceso de manufactura, obteniendo cada vez productos de mejor calidad.

En la actualidad se continúa investigando y explorando diferentes alternativas que permitan incrementar el desempeño de la porcelana a partir de la interrelación que existe entre la composición química, microestructura, propiedades y los procesos de manufactura.

Existen diversas clasificaciones para las pastas cerámicas de porcelana las cuales dependen principalmente del tipo de materias primas, su composición química, así como la cantidad de fase vítrea presente en la microestructura del cerámico. Comúnmente, una porcelana se clasifica como porcelana triaxial o porcelana no feldespática, aunque también se pueden clasificar de acuerdo a los siguientes grupos [7]:

Porcelana dura. Es una pasta blanca pura, totalmente vitrificada, translúcida, muy resistente y dura. Para su elaboración se requiere de materias primas muy puras, siendo estas el cuarzo, caolín y feldespato. Estas porcelanas requieren de temperaturas de quemado entre 1300 y 1450°C. Presenta cualidades técnicas de resistencia, refractariedad relativa, aislamiento eléctrico, entre otros. Normalmente se utiliza como material para hornos, equipo de laboratorio y aislamiento eléctrico.

Porcelana blanda. Este tipo de porcelana presenta bajo contenido de arcilla, es una pasta blanca pura, totalmente vitrificada, translúcida. El término de porcelana blanda engloba cierto número de pastas, dentro de cuales se encuentran la porcelana china y la porcelana dental. Las temperaturas de cocción de este tipo de porcelanas es de 1270-1350°C.

Porcelana china. Esta porcelana también es conocida como porcelana de hueso, se caracteriza por su translucidez, ofrece oportunidad para una gama de colores bajo el vidriado y son muy apreciadas por su estética. Su nombre se debe a la ceniza de hueso que se añade a la mezcla de materias primas. El rango de temperaturas de cocción de estas porcelanas está entre 1200 y 1250°C.

Porcelana dental. Este tipo de porcelana se caracteriza por ser blanca y translúcida. Contienen poco o nulo contenido de arcilla, por lo que pueden ser descritas como vidrios dentales. Se utiliza en restauraciones dentales debido a ciertas características como una adecuada estética, elevada resistencia a la fractura y gran estabilidad química.

Porcelana vítrea. Consiste de una pasta blanca, opaca, vitrificada, con una absorción de agua de entre 0 y 1.0%. Es resistente, con características impermeables, la cual puede utilizarse en material sanitario y loza. Las composiciones de estas pastas se basan en mezclas de cuarzo, caolín, arcillas y feldespato, en ocasiones se utiliza carbonato calcio y talco. Las temperaturas de cocción están en los rangos de 1230 y 1370°C.

Porcelana eléctrica. Esta porcelana se caracteriza por su blancura, translucidez, refractariedad y propiedades eléctricas. Son pastas completamente vitrificadas, y son diferentes a las porcelanas para vajillas, ya que deben de cumplir exigencias eléctricas, así como mecánicas. Es precisamente el sistema porcelánico triaxial del tipo eléctrico, sobre el cual se centrará la presente investigación.

Cada tipo de porcelana presenta características diferentes, las cuales son regidas principalmente por las proporciones de las materias primas; la sílice, arcilla y feldespato. En la figura 2.1 se muestra la ubicación de las porcelanas en el diagrama de fases trifásico (sistema triaxial, arcilla-feldespato-sílice), en base a la composición química de las materias primas.

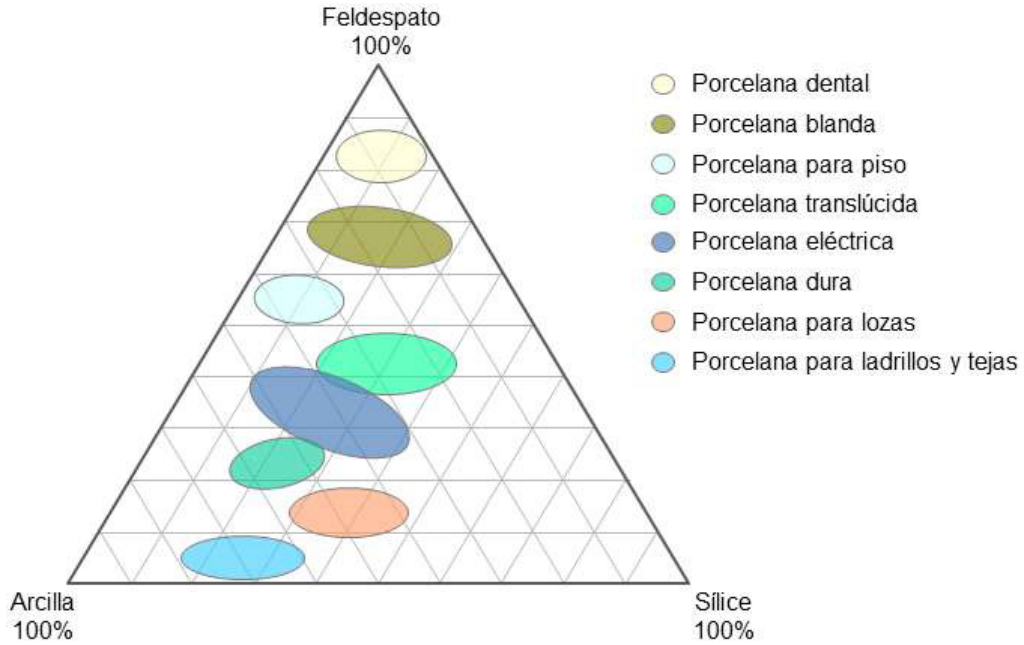


Figura 2.1 Ubicación de las porcelanas en el diagrama ternario Arcilla-Feldespato-Sílice [8].

2.2 La porcelana triaxial de grado eléctrico

La porcelana eléctrica es uno de los materiales más utilizados en los sistemas de distribución y generación de energía eléctrica. Es considerado como el cerámico que posee la más larga tradición en términos de uso como material aislante en la ingeniería eléctrica [9].

La historia de las primeras porcelanas utilizadas como materiales eléctricos se remonta al año 1830, cuando eran usadas en las antiguas líneas de telégrafo [10]. Al igual que las porcelanas de grado eléctrico, también se usaron otro tipo de materiales para fabricar aisladores, como por ejemplo la madera, el vidrio, la mica y la ebonita, como se puede apreciar en la figura 2.2. Estos materiales presentaban diferentes características de resistencia eléctrica, mecánica y resistencia a la intemperie, siendo entre ellos el de mejores resultados el vidrio. En este tiempo la porcelana era considerada como un material con un desempeño inferior al vidrio, sin embargo comenzó a tener un gran auge ya que era más barata y más fácil de producir en formas deseadas.

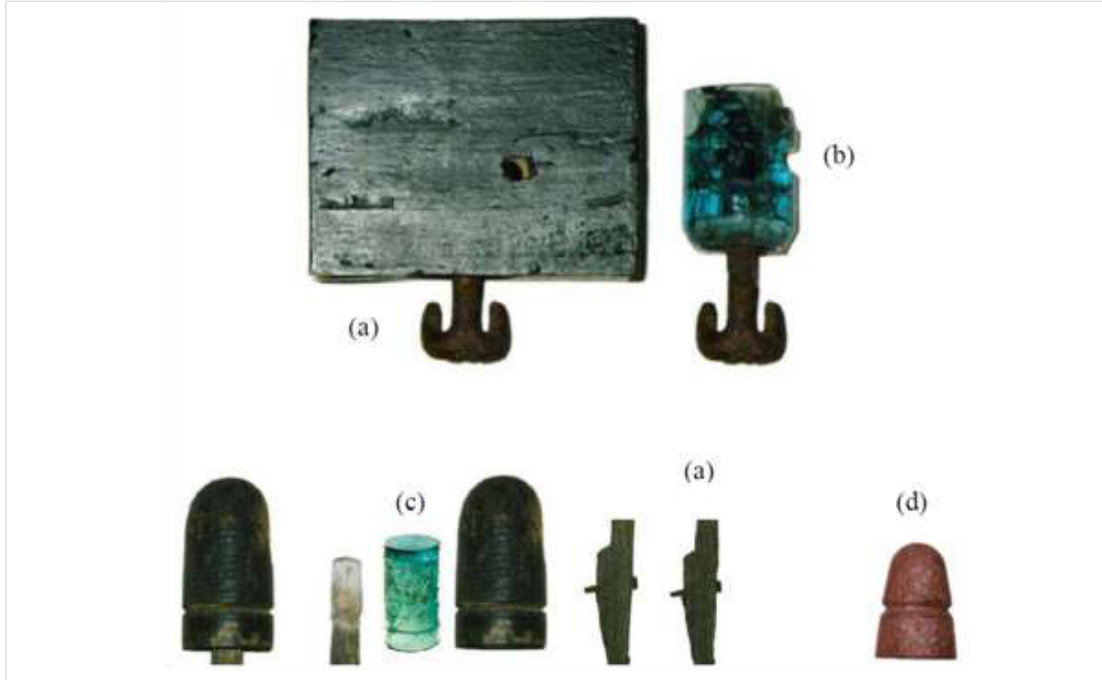


Figura 2.2 Antiguos aisladores telegráficos construidos de diferentes materiales. (a) madera; (b) vidrio; (c) mica; (d) ebonita [11].

En 1849, el inventor alemán Werner von Siemens adoptó la misma porcelana usada en la elaboración de vajillas domésticas para producir en ese entonces unos de los primeros aisladores eléctricos base porcelana, los cuales se utilizaron en una línea telegráfica entre Frankfurt y Berlín [10].

Con la construcción de las primeras líneas de transmisión de energía eléctrica en la década de 1880, surgió la necesidad de aisladores eléctricos que pudieran soportar voltajes más altos, ya que la aplicación inicial en líneas de telégrafo requería voltajes pequeños de hasta 1kV. La elaboración de los aisladores eléctricos de alta tensión se mejoró con el paso del tiempo reemplazando a los materiales iniciales como el vidrio, por porcelanas debido a las ventajas en cuanto a propiedades y procesamiento [12].

Fred M. Locke, quien es considerado en la actualidad como el “Padre de los Aisladores de Porcelana”, estaba convencido que la porcelana era un material aislante con mejor desempeño que el vidrio, por lo que comenzó a experimentar y desarrollar los primeros aisladores eléctricos de porcelana. En el año de 1894, Locke desarrolló el primer

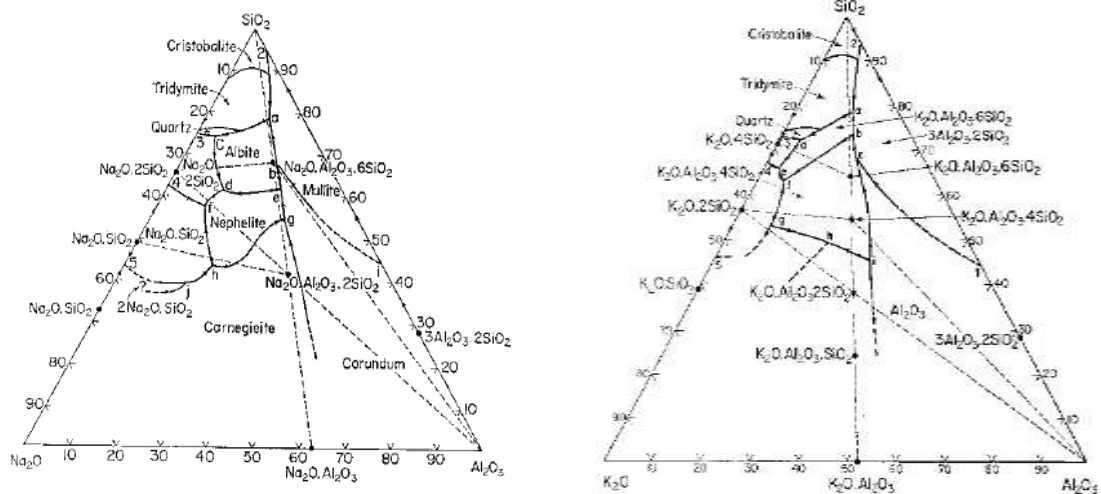


Figura 2.4 Diagramas de fases entre óxidos de Sodio–Aluminio–Silicio y Potasio–Aluminio–Silicio [15].

Los principales óxidos presentes en las materias primas de una pasta de porcelana triaxial son la sílice (SiO_2) y la alúmina (Al_2O_3), aunque también existen otros óxidos que se encuentran en menor proporción, como el K_2O , Na_2O , CaO , MgO , ZrO_2 , entre otros.

Cada una de las materias primas que forman una porcelana triaxial, tienen una función específica durante el procesamiento del producto, así como en las propiedades finales de la matriz cerámica. En cuanto a las características de las materias primas que constituyen a las porcelanas silicosas de grado eléctrico, podemos mencionar lo siguiente:

Las *arcillas* son constituyentes que se encuentran prácticamente en todas partes de la corteza terrestre. Desde un punto de vista mineralógico, las arcillas son aluminosilicatos hidratados en forma de capas con enlaces fuertes dentro de estas, pero con enlaces débiles entre una capa y otra, lo que hace que este mineral sea fracturado fácilmente en partículas micrométricas. Existen diferentes tipos de arcillas siendo la más común la caolinita, que es un silicato de aluminio dihidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La caolinita es la arcilla más utilizada como materia prima en los aisladores eléctricos de porcelana. Una de las funciones principales de la arcilla dentro de una porcelana es proporcionar plasticidad a la pasta permitiendo una formación fácil del cuerpo cerámico, además de

que confiere resistencia mecánica en verde al producto durante el proceso de conformado.

Los *feldespato*s son minerales aluminosilicatos constituyentes principales de las rocas ígneas. Existen tres tipos principales que son el feldespato potásico ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), el feldespato sódico ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) y el feldespato cálcico ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Estos minerales son compuestos de bajo punto de fusión, por lo que disminuyen la temperatura a la cual se forma el líquido viscoso. La fase líquida reacciona con otros constituyentes del cuerpo cerámico y gradualmente permea la microestructura, ocasionando su densificación. El feldespato potásico cristaliza en una forma monoclinica denominada ortoclasa, así como en una forma triclinica llamada microclina. El feldespato sódico y el cálcico cristalizan como albita triclinica y anortita, respectivamente. La función primordial del feldespato al usarse como materia prima en una porcelana de grado eléctrico es actuar como un material fundente facilitando el proceso de sinterización vía fase líquida [16, 17].

La *sílice* (SiO_2) es uno de los minerales más abundantes en la corteza terrestre. Presenta polimorfismo al aumentar la temperatura, siendo el cuarzo su forma cristalina más estable a temperatura ambiente. El cuarzo en una porcelana triaxial eléctrica actúa como material de relleno (“filler”), proporciona la resistencia en verde que evita el agrietamiento durante el secado y tiene como función principal el mantener la forma o estabilidad del producto durante la etapa de quemado. Durante gran parte del proceso térmico de sinterizado, el cuarzo permanece prácticamente sin reaccionar, de tal manera que ayuda a prevenir la deformación del producto cerámico. A mayores temperaturas este se disuelve en la fase vítrea, aumentando la cantidad de silicio en el vidrio y manteniendo una viscosidad elevada, ayudando con esto a evitar la deformación pirolástica. En determinadas condiciones, otra fracción del cuarzo puede transformarse en cristobalita.

Las arcillas constituyen el material plástico de las porcelanas, mientras que el feldespato y el material de relleno son denominados como materiales no-plásticos o “aplasticos”.

Estos últimos cuentan con tamaño de partícula superior que las arcillas, de manera que promueven la formación de la estructura final de la porcelana.

En la tabla 2.1 se describen las materias primas utilizadas para elaborar una pasta porcelánica triaxial, así como su rol principal o función dentro del proceso de manufactura de un aislador eléctrico y el rango típico de concentración en una formulación porcelánica.

Tabla 2.1 Componentes iniciales de una formulación de porcelana triaxial [14].

Materia prima	Compuestos utilizados	Función principal	Composición típica (% en peso)
Minerales de arcilla	Caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Piropilita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) Mica ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Proveer de una buena plasticidad para conformar el producto	30 – 60
Feldespatos	Ortoclasa ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) Albita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) Anorita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)	Actúa como un fundente, formando un líquido viscoso a la temperatura de quemado y ayuda en la vitrificación	15 – 35
Mineral de relleno	Sílice (SiO_2) Alúmina (Al_2O_3)	Mantener la forma del producto durante el proceso de sinterizado	20 – 40

La clasificación más utilizada para las formulaciones de porcelana triaxial con aplicación en aisladores eléctricos es establecida a partir de los estándares internacionales de la IEC (International Electrotechnical Commission).

El estándar IEC 60672-1 denominado “Ceramic and glass insulating materials – Part 1: Definitions and classification”, establece una clasificación general para los diversos tipos de materiales cerámicos aislantes, entre los cuales se encuentran el grupo C (para materiales cerámicos). En este grupo se clasifican las pastas porcelánicas de grado eléctrico, siendo el grupo C1X0 el que tiene una mayor aplicación en la fabricación de aisladores eléctricos. Los subgrupos C110, relacionado con composiciones de porcelana

triaxial del tipo silicosa (SiO_2), elaborada mediante procesos de conformado por extrusión, así como el subgrupo C120 referido para composiciones de porcelanas triaxiales del tipo aluminosa (Al_2O_3), son los que más se utilizan para esta aplicación específica [9]. En la siguiente tabla se describe la clasificación y las composiciones químicas típicas del grupo C1X0 para aisladores eléctricos de porcelana.

Tabla 2.2 Clasificación y composición típica de las porcelanas de grado eléctrico [18, 19].

Sub-grupo	Nombre	Composición química típica (% en peso)					
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	$\text{CaO}+\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$
C110	Porcelana silicosa, procesada plásticamente	68 – 72	20 – 24	< 1.0	< 0.5	< 1.2	4.0 – 5.5
C111	Porcelana silicosa prensada	68 – 72	20 – 24	< 1.0	< 0.5	< 1.2	4.0 – 5.5
C112	Porcelana base cristobalita, procesada plásticamente	65 – 70	24 – 28	< 1.0	< 1.0	< 1.2	3.5 – 4.5
C120	Porcelana aluminosa	48 – 55	40 – 47	< 1.0	< 1.2	< 1.2	3.0 – 4.0
C130	Porcelana aluminosa de alta resistencia mecánica	37 – 42	50 – 58	< 1.0	< 1.5	< 1.2	3.0 – 4.0

2.3 Microestructura de una porcelana triaxial

Las principales propiedades de un cerámico están estrechamente relacionadas con su microestructura. En el caso de una porcelana triaxial, son muchos los factores que intervienen en el desarrollo de la microestructura. Los parámetros referentes al proceso

de sinterización, como la temperatura y el tiempo de residencia en el horno, además del procesamiento y composición química, tienen una influencia directa en las reacciones químicas y en el desarrollo de la microestructura final de las porcelanas.

En las porcelanas triaxiales, el sinterizado se lleva a cabo mediante un proceso denominado sinterización en fase líquida, el cual es el principal mecanismo de densificación de la mayoría de los sistemas de silicatos [20]. Este proceso involucra la presencia de un líquido viscoso a la temperatura de sinterización y ocurre cuando este líquido humecta o moja completamente las partículas sólidas a dicha temperatura. Existen 3 factores determinantes en el proceso de sinterización, los cuales son el tamaño de partícula, la viscosidad y la tensión superficial del líquido. En la figura 2.4 se muestra de manera esquemática las etapas durante el proceso de sinterización vía fase líquida en un material cerámico.

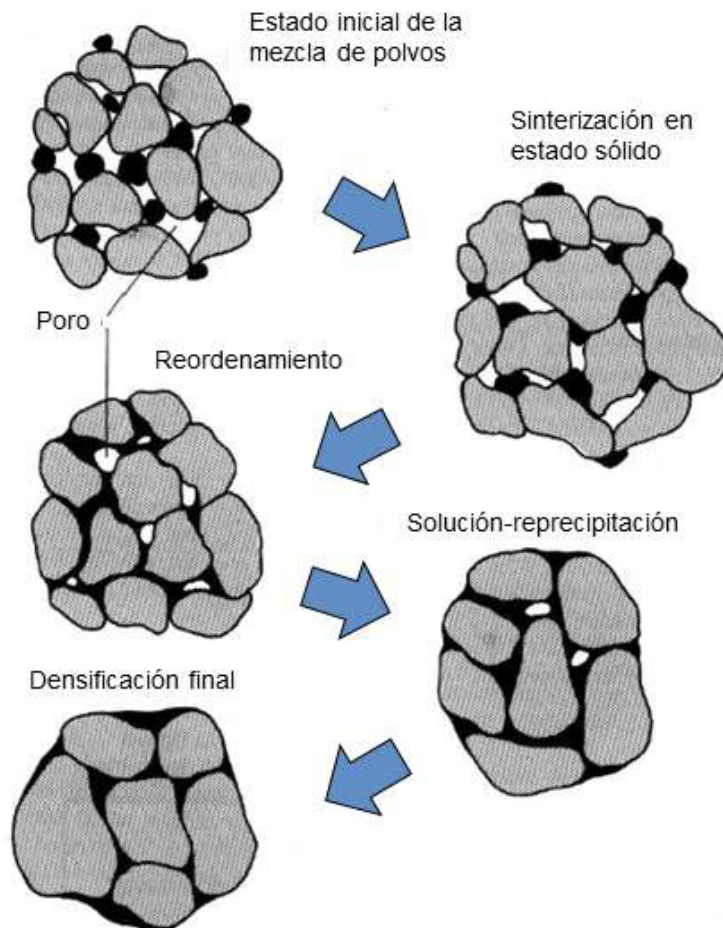


Figura 2.5 Representación esquemática del proceso de sinterización vía fase líquida [21].

Por otro lado, las fases que contribuyen en mayor proporción al desarrollo de una microestructura de porcelana triaxial sinterizada basada en el sistema arcilla-feldespato-sílice, son cristales de un silicato de alúmina denominado mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), así como granos de cuarzo- α (SiO_2) embebidos en una matriz vítrea, la cual es originada principalmente por el feldespato y otras impurezas de bajo punto de fusión encontradas en la materia prima. En ocasiones se indica la formación de la fase cristobalita cuando la relación de transición del cuarzo a cristobalita excede la relación de disolución del cuarzo.

Es claro que la proporción de las fases microestructurales de una porcelana triaxial dependerá de gran medida de la composición inicial de la materia prima agregada a la formulación, así como del tratamiento térmico de sinterizado. De acuerdo con Iqbal y Lee [22], la composición química de las fases microestructurales de una porcelana triaxial base sílice comprende entre 10–25% de mulita, 5–25% de granos de cuarzo y de un 65–80 % de fase amorfa o vítrea. Por otro lado, Xu [19] indica que la microestructura de una porcelana silicosa está comprendida de un 13–17% de mulita, 12–15% de cuarzo y de un 68–75% de fase vítrea. Reyes y colaboradores [23], mencionan que la microestructura típica de una porcelana triaxial sinterizada consiste de 10–25% de mulita, 5–25% de cuarzo y 0–8% de poros dispersos en 65–80% de fase vítrea.

Cada una de las fases mineralógicas presentes en la microestructura de la porcelana tiene una influencia específica en las propiedades finales del cuerpo, dependiendo de su concentración y atributos microestructurales [22]. Al variar la proporción de estas, es factible mejorar las propiedades del sistema porcelánico.

Durante el proceso de sinterización se llevan a cabo diversas reacciones químicas que dan lugar a la microestructura típica de la porcelana triaxial. La secuencia de dichas reacciones durante el proceso térmico de sinterizado dependen en gran medida del tipo de materias primas iniciales. Antes de detallar las transformaciones durante el proceso de sinterizado, es importante describir la microestructura inicial de la porcelana.

En general, la microestructura de una porcelana triaxial previo al quemado, es decir en verde, está compuesta básicamente por granos relativamente grandes de cuarzo y de feldespato, rodeados por un gran número de partículas laminares del material arcilloso de un tamaño más pequeño. En este sistema, predominan los contactos entre el cuarzo y la arcilla, así como el feldespato y la arcilla. A medida de que va incrementando la temperatura en el sistema porcelánico, comienzan las reacciones entre los componentes iniciales en la microestructura en verde, las cuales son descritas en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Descripción de las principales reacciones durante el proceso de sinterización de una porcelana triaxial [4, 24].

Reacciones	Descripción
Transformación de caolinita en metacaolinita	Entre los 500 y 600°C, se lleva a cabo un proceso de deshidroxilación de la arcilla para formar metacaolín: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$ <p>El proceso de deshidroxilación es una reacción endotérmica que ocasiona la pérdida de agua químicamente enlazada, así como la reorganización de la alúmina en el metacaolín.</p>
Transformación del cuarzo	La transformación de contracción de cuarzo- α a cuarzo- β ocurre en 573°C, presenta una estructura cristalina similar, pero con menos distorsión.
Transformación de la metacaolinita	Entre 950 y 1000°C se lleva a cabo la transformación de la metacaolinita a una estructura tipo espinela y una fase amorfa de sílice libre.
Formación de fase líquida	Se inicia la formación del líquido hasta alcanzar la temperatura eutéctica, en el caso del feldespato potásico, alrededor de 990°C, mientras que alrededor de 1050°C para el feldespato sódico. La composición dicho eutéctico es de 9.5% de K ₂ O, 10.9% de Al ₂ O ₃ y 79.9% de SiO ₂
Formación de fase mulita	Alrededor de los 1075°C se inicia la formación de la fase mulita a partir de la fase espinela.
Disolución del cuarzo	Entre 900 y 1200°C, comienza la reacción de disolución del cuarzo, cuando la fase líquida se satura con silicio y comienza la transformación del cuarzo a cristobalita.
Transformación del cuarzo	Durante el proceso de enfriamiento, a temperaturas cercanas a los 573°C, el cuarzo sufre una transformación de cuarzo- β a cuarzo- α . Esto da como resultado tensiones internas que agrietan la matriz porcelánica.

En la figura 2.5 se ilustran las principales reacciones que ocurren entre las materias primas durante el proceso de sinterización hasta alcanzar la microestructura típica de una porcelana triaxial silicosa.

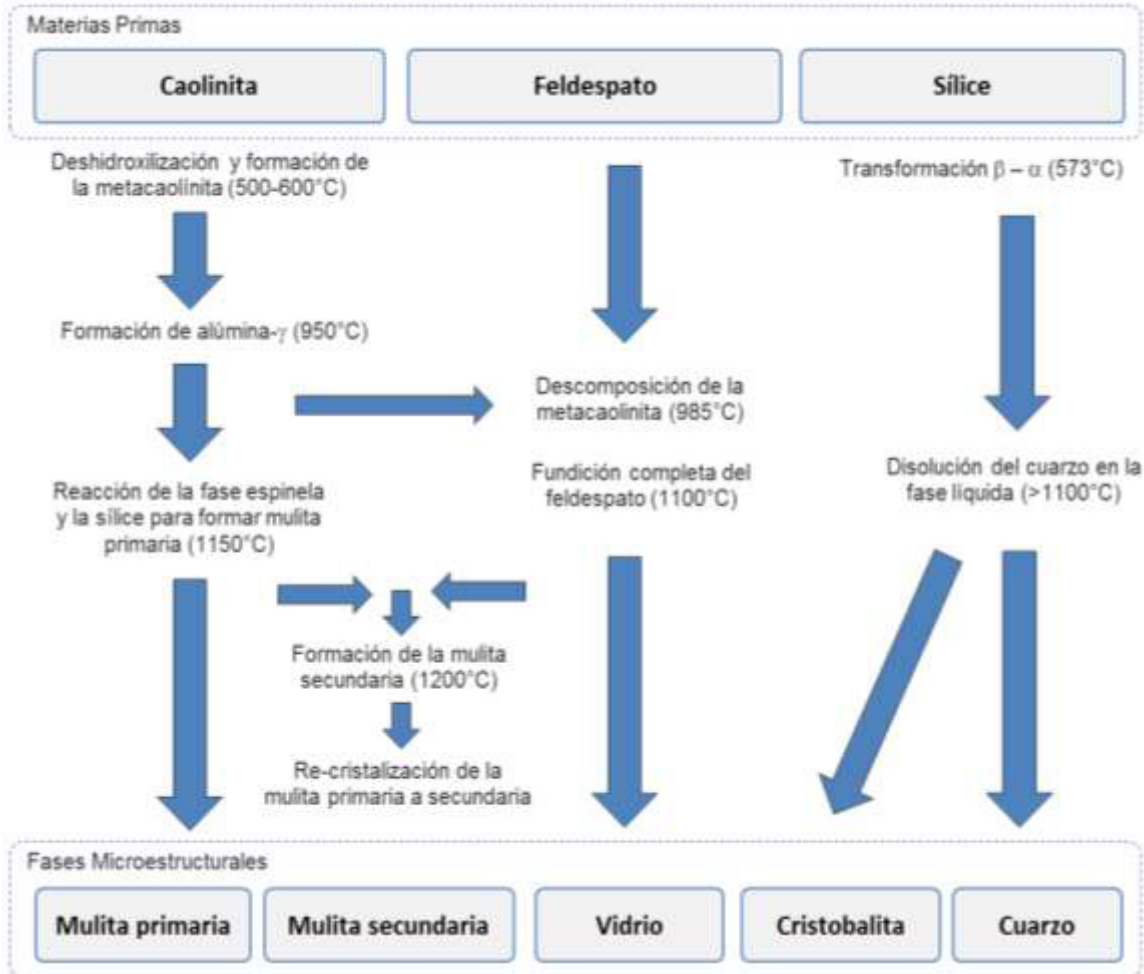


Figura 2.6 Esquema de las reacciones simplificadas de la formación de la microestructura de porcelana triaxial [24].

En la investigación de Iqbal y colaboradores [24], se realizó un estudio sobre el comportamiento de la microestructura de una porcelana triaxial del tipo silicosa con respecto al incremento de la temperatura de sinterización. En base a esto, logró determinar la evolución de la microestructura de la porcelana, así como las fases presentes y su morfología a diferentes temperaturas. En la figura 2.6 se muestra de manera ilustrativa un resumen de los resultados obtenidos por Iqbal en relación a la evolución microestructural de una porcelana triaxial.

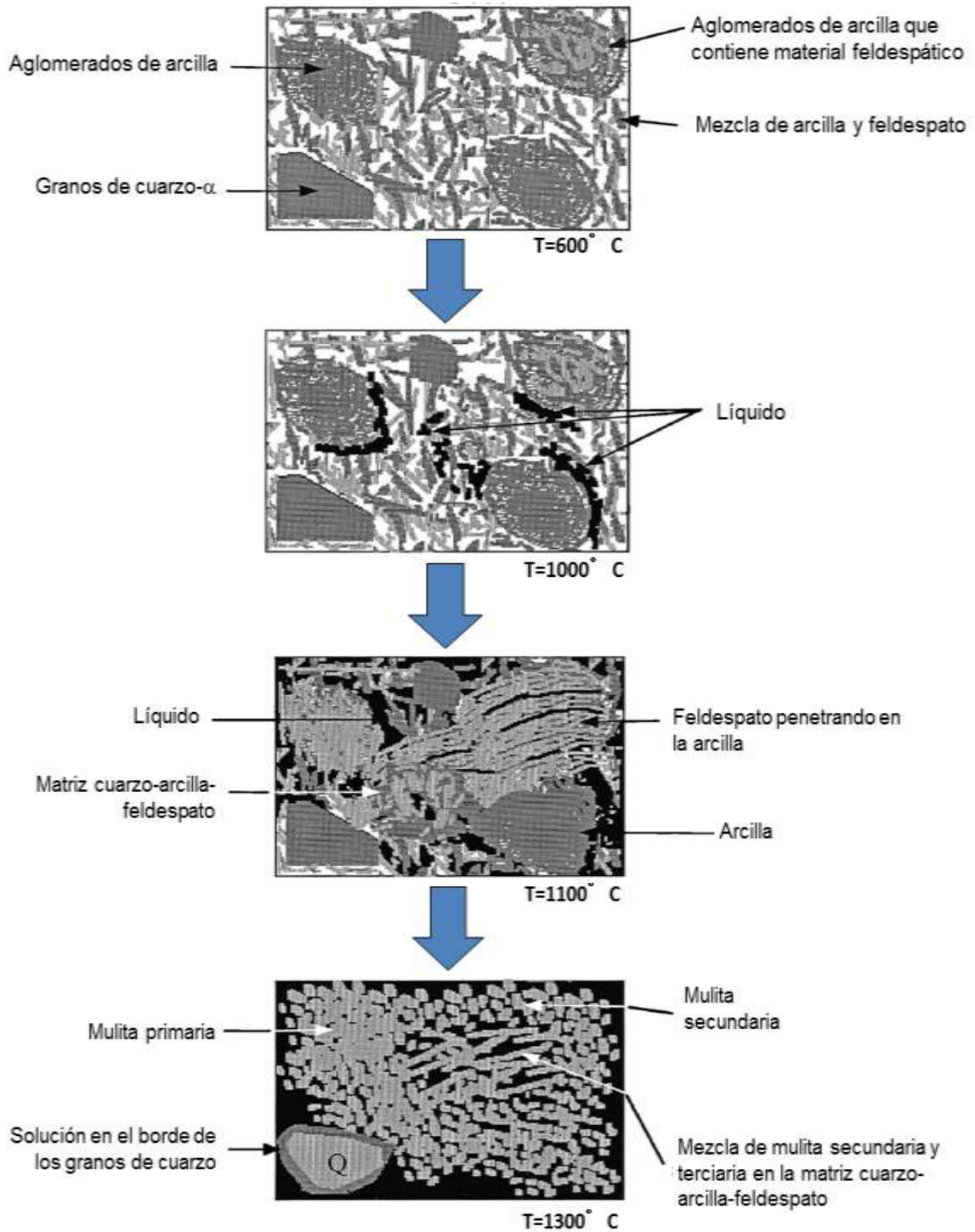


Figura 2.7 Representación esquemática de la evolución microestructural de una porcelana triaxial, de 600 a 1300°C [24].

Como se hizo mención anteriormente, la microestructura de la porcelana triaxial después del proceso de sinterizado consiste en granos de cuarzo mezclados con cristales finos de mulita embebidos en una fase vítrea.

Estudios morfológicos indican que la fase mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) es formada a partir de la interacción entre las arcillas y el resto de las materias primas. Posee diversos orígenes y su forma y tamaño de cristales en la microestructura sinterizada de la porcelana, dependen básicamente de la micro-región donde estos son desarrollados. Se identifican principalmente dos tipos de cristales en la microestructura, la mulita primaria y secundaria. En el caso de la mulita primaria, denominada así ya que es la primera que aparece, se forma a bajas temperaturas debido a la secuencia de reacciones caolinita-mulita y se caracteriza por mostrar aglomerados de pequeños cristales con tamaño menor a $0.5\mu\text{m}$. La mulita secundaria, denominada así debido a que aparece después en el proceso de quemado, es formada a partir de la nucleación y crecimiento de cristales en el líquido feldespático y se presenta en forma de cristales más grandes que los de la mulita primaria, mayores a $1\mu\text{m}$. Iqbal y Lee [24] identificaron la presencia de cristales de mulita secundaria más alargada, por lo que propusieron denominarlas de la siguiente forma: la mulita primaria fue llamada tipo-I, la mulita secundaria se denominó tipo-II (la menor) y tipo III (la más alargada).

Por otro lado, Carty [4] también hace referencia a la mulita del tipo III, denominada terciaria, la cual aparece alrededor de los granos de alúmina debido a la disolución de estos granos en el líquido feldespático. Carty menciona que este tipo de mulita aparece principalmente en porcelanas triaxiales del tipo aluminosas.

Los cristales de mulita secundaria son mayores que los de la mulita primaria debido a que el líquido proveniente del feldespato es más fluido que el proveniente de la arcilla, porque posee una alta cantidad de iones alcalinos (Na^{1+} , K^{1+}) y alcalinotérreos (Mg^{2+} , Ca^{2+}). La composición de la mulita cambia de acuerdo con su origen, la primaria formada en la región rica en arcilla contiene más alúmina que la secundaria cristalizada en la región del feldespato.

2.4 Propiedades de la porcelana triaxial

2.4.1 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las porcelanas triaxiales son resultado de una interacción compleja de una serie de parámetros de proceso, tales como las características y composición de las materias primas, las condiciones del proceso de conformado y los parámetros del sinterizado. Estos factores determinan la evolución de la microestructura, así como la formación y desarrollo de las fases durante la sinterización.

Uno de los principales factores que tienen mayor influencia en la resistencia mecánica de las porcelanas triaxiales es el tamaño de las partículas de cuarzo, lo cual ha sido demostrado por diferentes investigadores [25].

Existen tres teorías principales que han sido desarrolladas para explicar la resistencia mecánicas de las porcelanas triaxiales, las cuales tratan de relacionar la microestructura sinterizada de una porcelana con el desempeño mecánico. Dichas teorías son descritas a continuación [4, 14]:

- Hipótesis de la mulita. Es conocida como la teoría más antigua y postula que el comportamiento mecánico depende únicamente del entrecruzamiento de los cristales de mulita en forma de agujas. Versiones posteriores han confirmado que la resistencia mecánica se incrementa con el aumento de la cantidad de mulita en la microestructura [26-28]. La mulita secundaria podría ser capaz de incrementar la resistencia mecánica más que la mulita primaria, ya que presenta cristales con morfología acicular (en forma de agujas).
- Hipótesis de reforzamiento de la matriz. Esta teoría establece que la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre la matriz amorfa o vítrea y las fases formadas durante el proceso de quemado, produce esfuerzos de compresión sobre la fase vítrea, induciendo un aumento en la resistencia mecánica [29, 30]. Los esfuerzos y el agrietamiento generados debido a la presencia del cuarzo, suelen ser más críticos debido a la transformación rápida del cuarzo β - α durante

el proceso de enfriamiento. El tamaño de partícula del cuarzo es muy importante en la generación de grietas, ya que las partículas más pequeñas no son suficientes para colocar la matriz bajo esfuerzo, y las partículas más grandes pueden generar fracturas interconectadas ocasionando que el desempeño mecánico disminuya.

- Hipótesis de refuerzo por dispersión de partículas. Propone que las partículas dispersas en la matriz vítrea, interfieren en la propagación de las grietas, ocasionando un incremento en la resistencia mecánica y de la energía de fractura. Como en las porcelanas los coeficientes de expansión térmica de la matriz raramente son idénticos al de las partículas dispersas, existe siempre un efecto de refuerzo de la matriz.

Existen diversas investigaciones relacionadas con alternativas tecnológicas para incrementar el desempeño mecánico de las porcelanas triaxiales, así como estudios sobre los mecanismos involucrados en el reforzamiento de la matriz porcelánica, entre los cuales podemos destacar las siguientes:

En el trabajo de Maslennikova y colaboradores [31] demostraron que la resistencia mecánica de una porcelana, sin la adición de cuarzo o de alúmina, aumenta con la disminución de la cantidad de material feldespático, lo cual es debido al aumento de las ligas Si-O-Si, así como a la disminución de cantidad de óxidos de metales alcalinos.

Por su parte, Sugiyama e investigadores [32] observaron un aumento en el módulo de ruptura cuando la alúmina fue incorporada en una porcelana silicosa, así como cuando el cuarzo fue sustituido por alúmina. Esta mejoría no solamente lo atribuyen al aumento del módulo de elasticidad por la presencia de alúmina, sino también a la disminución en el tamaño de los defectos causados por la presencia de pequeñas partículas de α -alúmina dispersas en la fase vítrea.

Orlova y colaboradores [33] mostraron que el tamaño y la forma de los cristales de alúmina tienen un efecto significativo en las propiedades de las porcelanas triaxiales y

sugieren que para obtener porcelanas con buen desempeño mecánico, el tamaño de los granos de la alúmina no debe exceder de $3\mu\text{m}$, y que deben estar completamente dispersos en la matriz porcelánica.

En su investigación, Kreimer y Chistyakova [34] mostraron que la resistencia mecánica de una porcelana incrementa con el aumento de las fases cristalinas y con la disminución de la fase vítrea, donde la mejora más evidente ocurre cuando la cantidad de mulita es incrementada y la cantidad de cuarzo residual y de la fase vítrea son disminuidas. Estos resultados fueron confirmados por Maiti y Kumar [35] quienes sustituyeron el cuarzo y el feldespato por silimanita y vidrios cristalizados y observaron un aumento del 70% en la resistencia mecánica, lo cual es atribuido a la disminución de la cantidad de fase vítrea y al consecuente incremento de la fase cristalina.

Los valores típicos de resistencia mecánica a la flexión para las porcelanas triaxiales con aplicación en aisladores eléctricos, son mostrados en la tabla 2.4.

Tabla 2.4 Valores de resistencia mecánica para los diferentes tipos de porcelana eléctrica [18].

Sub-grupo	Nombre	Resistencia mecánica a la flexión (MPa)	
		Sin esmalte	Con esmalte
C110	Porcelana silicosa, procesada plásticamente	50	60
C111	Porcelana silicosa prensada	40	NR
C112	Porcelana base cristobalita, procesada plásticamente	80	100
C120	Porcelana aluminosa	90	110
C130	Porcelana aluminosa de alta resistencia mecánica	140	160

NR. Valor no reportado en el estándar IEC.

En general, las porcelanas triaxiales de grado eléctrico además de presentar un buen desempeño mecánico, cuentan con una excelente resistencia dieléctrica y baja resistencia al choque térmico. Otras de las características de estas porcelanas incluyen: porosidad nula, alta resistencia mecánica, excelentes propiedades aislantes, químicamente inerte, elevado punto de fusión y alta estabilidad.

2.4.2 Propiedades dieléctricas

En general los aisladores eléctricos de porcelana triaxial están caracterizados por poseer excelentes propiedades dieléctricas, como una alta resistividad eléctrica y rigidez dieléctrica, valores bajos de factor de disipación y permitividad relativa.

En aplicaciones relacionadas con aisladores eléctricos es deseable considerar materiales, los cuales presenten valores altos de resistividad eléctrica, de manera que se tenga la capacidad de limitar el paso de corriente eléctrica a través del aislador. Se sabe que la capacidad o rigidez dieléctrica se define como la máxima diferencia del potencial que el material soporta sin que ocurra una descarga eléctrica, por lo que es ideal que este valor sea alto para evitar fallas críticas en el aislador. En el caso del factor de disipación o potencia debe ser bajo para que el cerámico no se sobrecaliente al estar en operación. La constante dieléctrica o permitividad relativa también debe ser baja para evitar fenómenos de polarización de manera que no se presente un almacenamiento localizado de cargas en el cuerpo de la porcelana.

La capacidad dieléctrica de los aisladores de porcelana es dependiente de las características de cada una de las fases mineralógicas presentes en la microestructura. Se sabe que las fases cristalinas en la porcelana, así como la porosidad presentan una alta resistividad, por lo que la conducción se efectúa fundamentalmente en la fase vítrea [36, 37]. Otras investigaciones han demostrado que el valor del factor de potencia de una porcelana triaxial disminuye con el incremento de la mulita y a su vez con la disminución de la fase vítrea [31, 38, 39]. Por su parte Chaudhuri e investigadores [40] mostraron que la resistividad eléctrica de una porcelana disminuye al aumentar la cantidad o el tamaño de los cristales de mulita y que al aumentar la cantidad de cuarzo,

cristobalita o fase vítrea, esta propiedad aumenta. En cuanto a la permitividad de una porcelana, Bishai y colaboradores [39] demostraron que esta aumenta de valor mientras mayor sea el contenido de fase vítrea.

En la siguiente tabla se presentan los valores dieléctricos característicos para las diferentes tipos de pastas de porcelana de grado eléctrico.

Tabla 2.5 Valores dieléctricos para los diferentes tipos de porcelana eléctrica [41].

Sub-grupo	Nombre	Resistividad (Ωm)	Rigidez dieléctrica ¹ (kV/mm)	Factor de potencia	Permitividad relativa
C110	Porcelana silicosa, procesada plásticamente	10^{11}	20	0.025	6 -7
C111	Porcelana silicosa prensada	10^{10}	NR	NR	NR
C112	Porcelana base cristobalita, procesada plásticamente	10^{11}	20	0.025	5-6
C120	Porcelana aluminosa	10^{11}	20	0.025	6-7
C130	Porcelana aluminosa de alta resistencia mecánica	10^{11}	20	0.030	6-7.5

NR. Valor no reportado en el estándar IEC

¹Valores de referencia en especímenes con geometría basada en el método B de la IEC 60672-2

2.5 Influencia de aditivos en las propiedades de la porcelana

En la literatura encontramos diversos estudios que describen el comportamiento de ciertos aditivos, los cuales son normalmente incorporados en forma de óxidos (a nivel macrométrico), en el desarrollo de la microestructura de porcelanas triaxiales, así como su efecto en las propiedades finales de estos cerámicos. Entre dichos estudios, podemos resaltar los siguientes:

Tkalsec y colaboradores [42] estudiaron la incorporación de carbonato de bario (BaCO_3) en una porcelana triaxial base alúmina (20% Al_2O_3). De acuerdo con los resultados obtenidos, se indica que la presencia del 4% de iones de Ba^{+2} incrementa la resistencia mecánica (módulo de ruptura) del cuerpo porcelánico en aproximadamente un 12%. Mencionan que este incremento es atribuido a la modificación en la microestructura y composición de la fase vítrea. Tkalsec indica que el agregar hasta un 2% de BaCO_3 en la composición inicial, no repercute significativamente en el comportamiento de la rigidez dieléctrica, aunque para adiciones de 4% de BaCO_3 , se presentó una ligera reducción en su capacidad aislante. Mostraron también que con la presencia de iones de Ba^{2+} , se reduce el tamaño y la cantidad de cristales de mulita, además de favorecer la disolución de la alúmina.

La influencia de incorporar Cr_2O_3 , MnO_2 y ZnO en una porcelana triaxial aluminosa (45% de alúmina, 9% de caolín, 25% de arcilla y 19.5-21% de feldespato), fue investigada por Tasic y colaboradores [43]. En base a los resultados, se encontró que la microestructura de la porcelana fue mejorada al incorporar estos aditivos, además de que la temperatura de quemado fue reducida 60°C. También se observó un incremento en la cantidad de mulita primaria (2-3%), además se modificaron su forma y tamaño formando una red interna con las otras fases cristalinas dentro de la matriz vítrea. El Cr_2O_3 fue el aditivo de mayor impacto en el incremento en las propiedades mecánicas de la porcelana aluminosa.

En la investigación de Pradonovic y Zirvanovic [44] se estudió la influencia de iones de Cr^{3+} en sistemas porcelánicos eléctricos base alúmina. Los investigadores establecieron composiciones de porcelana con 45% en peso de Al_2O_3 y se determinó que los iones de Cr^{3+} promueven la formación de fase líquida de manera prematura durante el proceso de sinterización, además de aumentar la disolución de la alúmina en el líquido, formando una fase vítrea rica en aluminio, la cual presenta un comportamiento mecánico superior a la fase vítrea rica en sílice (SiO_2).

Chahudhuri y Sarkar [45] estudiaron una porcelana triaxial del tipo silicosa con una composición química de 63% de arcilla, 12% de cuarzo y 25% de feldespato con y sin la incorporación de aditivos (Fe_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 y Nb_2O_5). Encontraron que la presencia de estos aditivos, hacen que la fase vítrea sea propensa a la nucleación y cristalización de la fase cristobalita después del tratamiento térmico, además de incrementar la cantidad de mulita y reducir el contenido de fase vítrea.

Los investigadores Johnson y Pask [46] evaluaron el efecto de la adición de óxidos de titanio, hierro, sodio y potasio (TiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O y K_2O) presentes en la caolinita en mezclas de Al_2O_3 - SiO_2 . Además, estudiaron el efecto de agregar Fe_2O_3 y CaO en la caolinita y en la mezcla de Al_2O_3 - SiO_2 . En base a los resultados obtenidos, encontraron que mediante la incorporación de TiO_2 , Fe_2O_3 y CaO , se disminuye la viscosidad de la fase líquida de la mezcla de Al_2O_3 - SiO_2 , la cual es formada durante el proceso de sinterización, con lo que se incrementa la razón de crecimiento de los cristales de mulita. Encontraron que este efecto de crecimiento de los cristales de mulita es más pronunciado con la adición del Fe_2O_3 y CaO .

Demirkiran y colaboradores [47] estudiaron la influencia de la adición de zeolita natural en las propiedades eléctricas finales de una porcelana triaxial silicosa. Encontraron que la adición de zeolita en la composición inicial, de 5 a 25% en peso, incrementa la resistividad eléctrica de la porcelana hasta en un 60%.

Por otra parte, Roula e investigadores [48] evaluaron la influencia de agregar BaO y ZrO_2 en la composición de una porcelana eléctrica. De acuerdo con los resultados, la adición de 2-4% de circonia incrementa la resistencia mecánica de la porcelana, comportamiento que atribuye a la disminución de la porosidad

Morena y colaboradores [49] estudiaron el efecto de incorporar ZrO_2 en una porcelana triaxial del tipo dental, en concentraciones de 15 y 30% en peso. Encontraron que al incorporar 15% de ZrO_2 en la composición inicial, la resistencia mecánica a la flexión incrementa en un 4.4%, mientras que para adiciones de 30% de ZrO_2 , el incremento fue

de 33.7% y la tenacidad a la fractura aumento en 34%. Una de las posibles causas de estos comportamientos, es el fenómeno relacionado con la microgrietas formadas alrededor de los granos de circonia, así como a sus transformaciones polimórficas.

En la investigación de Das y colaboradores [50] se determinó el efecto de agregar TiO_2 en una porcelana triaxial silicosa. Encontraron que la adición de titanía favorece la resistencia a la flexión, ya que al agregar 9% en peso de TiO_2 , se incrementa la resistencia aproximadamente un 15%. En un trabajo similar, Alarcón e investigadores [51] encontraron que al adicionar 8% de TiO_2 en una porcelana aluminosa, se incrementa la resistencia a la flexión un 17%. Este comportamiento lo atribuyen al aumento tanto de la fase mulita tipo II, como de la densidad del sistema porcelánico.

2.6 Proceso de elaboración de una porcelana triaxial

Desde el descubrimiento de la porcelana, se ha ido refinando y perfeccionando su proceso de manufactura con el objetivo de elaborar productos con mejores características finales. Es sabido que dicho proceso puede variar dependiendo del tipo de porcelana, así como de la forma y tamaño de las piezas finales que se desean elaborar, además de su aplicación. En el caso de una porcelana de grado eléctrico, el proceso puede ser mediante técnicas convencionales de conformado, como la extrusión o el vaciado, o bien técnicas un poco más sofisticadas como el prensado isostático [52].

Considerando el punto de vista de proceso de manufactura, existen dos tipos de porcelana eléctrica triaxial, la porcelana obtenida mediante un proceso en seco y la elaborada con un proceso húmedo. La principal diferencia entre ambos procesos es que en el seco, la mezcla de materias primas es realizada hasta obtener un polvo húmedo, el cual se conforma mediante presión en moldes de acero; mientras que en la porcelana eléctrica por proceso húmedo, las materias primas son mezcladas hasta obtener un lodo, masa o pasta, la cual es conformada mediante presión o extruido para obtener la forma deseada. El proceso húmedo es el que normalmente se utiliza en la elaboración de aisladores eléctricos de porcelana, ya que proporciona mayor homogeneidad en la mezcla, la cual es necesaria para mantener la fuerza e integridad en el producto final.

En la figura 2.7 se presenta de manera general el proceso convencional seguido en la fabricación de aisladores eléctricos de porcelana triaxial, el cual incluye como etapas principales: mezclado de las materias primas, proceso de filtrado, proceso de conformado y torneado, proceso de secado, proceso de esmaltado, proceso de sinterizado o quemado.

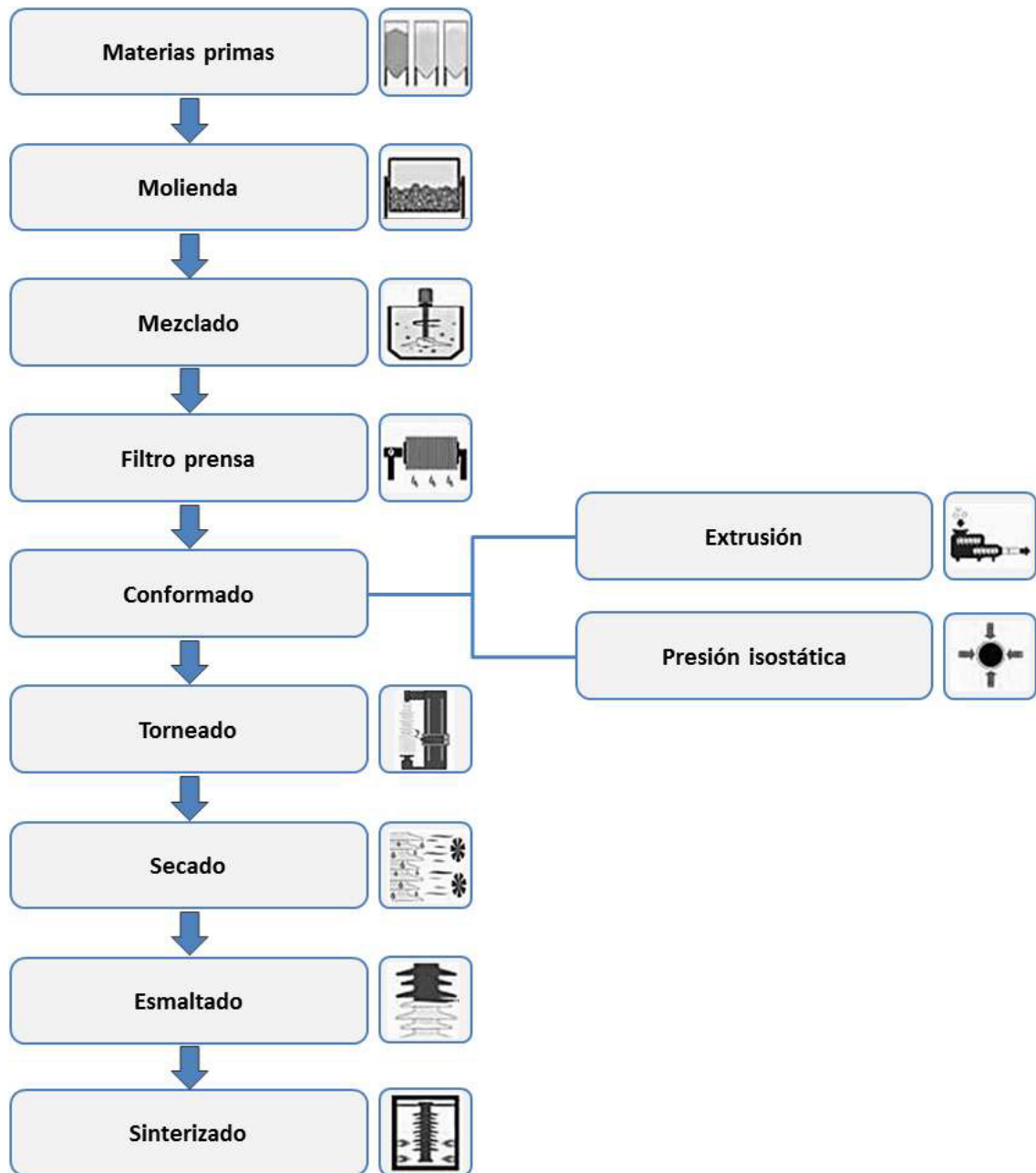


Figura 2.8 Esquema convencional del proceso de manufactura típico de aisladores eléctricos de porcelana [9].

- **Preparación de la formulación y mezclado de las materias primas.** En esta etapa, los materiales iniciales provenientes de los silos o contenedores, son pesados en base a la formulación específica del aislador eléctrico a fabricar. Posteriormente, los polvos de las materias primas son vertidos en mezcladoras para preparar la pasta porcelánica mediante un proceso de mezclado por vía húmeda utilizando agua y aditivos sintéticos. Esta etapa del proceso concluye hasta lograr una mezcla homogénea, de consistencia parecida a una pasta o lodo, denominada comúnmente como “barbotina”. Algunos de los parámetros más importantes a tener en cuenta en esta etapa son el tiempo y la velocidad de mezclado.
- **Filtrado con presión.** Una vez que se obtiene la mezcla de materias primas o “barbotina”, se continúa el proceso haciéndola pasar a través de tamices y separadores con el objetivo de remover aglomerados u otras partículas extrañas a la pasta. El producto resultante se bombea hacia unos equipos denominados filtros-prensa, en los cuales mediante la aplicación de presión se reduce el contenido de agua, para finalmente conformar una masa plástica más sólida normalmente conocida como “galleta” o “tortas”.
- **Proceso de conformado y torneado.** La masa plástica de porcelana es conformada normalmente mediante técnicas convencionales de extrusión para obtener una pieza cilíndrica, la cual es colocada en un equipo para torneado con el objetivo de formar la geometría final del aislador eléctrico. Como se mencionó anteriormente, este proceso de conformado puede realizarse también mediante técnicas más avanzadas como el prensado isostático, en el cual se utilizan altas presiones de compactación.
- **Proceso de secado.** Una vez obtenido el producto de porcelana en verde, se lleva a cabo un tratamiento térmico de secado buscando eliminar el agua que se encuentra rodeando las partículas cerámicas dentro de la matriz porcelánica. Al momento de secar la pieza, las moléculas de agua de la superficie comienzan a

evaporarse, al mismo tiempo, el agua en el interior comienzan a difundir hacia la superficie, en el punto en que la pieza este seca, ésta habrá cambiado de dimensiones, reduciendo un poco de tamaño. Además, durante este proceso se genera cierta robustez mecánica debido a los enlaces químicos que se forman entre los materiales, principalmente con las arcillas.

- **Proceso de esmaltado.** Desde el punto de vista tecnológico y estético, el proceso de esmaltado es uno de los más importantes en la producción de aisladores eléctricos de porcelana [53]. Existen diversos métodos para lograr el esmaltado de las piezas de porcelana, siendo las más comunes las técnicas de inmersión y atomizado con aire (“spray”). Tradicionalmente, este proceso es realizado mediante la técnica de inmersión, en la cual, el producto es sumergido en un líquido espeso que contiene básicamente los mismos materiales de una composición de la pasta de porcelana, con la adición de carbonatos o talco, con la finalidad de disminuir su punto de fusión y fomentar la formación del vidrio. En general el esmalte cerámico consiste en una capa delgada de vidrio adherida a la superficie, que le confiere al producto sinterizado una serie de propiedades técnicas y estéticas, tales como, resistencia mecánica, impermeabilidad, facilidad de limpieza, brillo, color, y textura superficial.
- **Proceso de sinterizado.** Una vez que las piezas de porcelana son secadas y esmaltadas, se someten a un proceso térmico de quemado o sinterizado en hornos industriales, ya sea de tipo túnel o discontinuo. El sinterizado, es el término usado para describir la consolidación del producto durante la etapa de quemado. Mediante el calentamiento se da lugar a las reacciones termo-químicas para formar las fases cristalinas y la fase amorfa o vítrea que caracterizan la microestructura de una porcelana triaxial de grado eléctrico. El tiempo de quemado dependerá del tamaño del horno, calidad del combustible, así como de las condiciones ambientales. De esta manera, el proceso de sinterizado densifica el cuerpo porcelánico y funde el esmalte para obtener un recubrimiento suave adherido en la superficie del producto.

Es importante entender las características finales del producto de porcelana que se requiere conformar, ya que el efecto del proceso de conformado en las propiedades pueden ser explicadas mediante las fases y la microestructura resultante del proceso térmico de sinterizado [52]. Olupot y colaboradores [54] revelaron en su investigación que la proporción de las fases mineralógicas y las propiedades resultantes de la porcelana son dependientes de la temperatura de sinterizado. Por otro lado Iqbal y colaboradores [24, 55] concluyen que los atributos microestructurales y la concentración de fases de una porcelana triaxial están ampliamente influenciadas por la temperatura de quemado, así como por la composición inicial.

2.7 La nanotecnología en cerámicos

Como se mencionó anteriormente, esta investigación está relacionada con conceptos de nanotecnología aplicada en sistemas porcelánicos, buscando incrementar sus propiedades finales. Por esta razón, en esta sección se describen algunos aspectos generales relacionados con la nanotecnología, también algunas referencias sobre investigaciones nanotecnológicas a partir de una búsqueda del estado actual de la técnica sobre el concepto de incorporación de nanopartículas para la mejora del desempeño final de materiales cerámicos, específicamente buscando referencias de trabajos en sistemas porcelánicos con aplicación en aisladores eléctricos.

2.8 Aspectos generales de la nanotecnología

Desde que se conceptualizó la nanotecnología por primera vez por el investigador Richard P. Feynman en su famoso y visionario discurso en 1959 [56], se han desarrollado diversas investigaciones revolucionarias en el área de la física, química, biología, entre otras, por medio de las cuales se ha demostrado una de las ideas principales de Feynman relacionadas con la manipulación de la materia a nivel de moléculas y átomos, lo que se conoce ahora como la nanoescala.

La nanotecnología es definida como el entendimiento, control y manipulación de la materia a escalas muy pequeñas, las cuales son menores a los 100 nanómetros (un

nanómetro es una billonésima parte de un metro, 10^{-9}). Literalmente, la nanotecnología significa cualquier tecnología que se desarrolla en la nano-escala y que tiene una aplicación definida [57].

Esta palabra es relativamente nueva, sin embargo no podemos decir que es un campo nuevo, ya que en la naturaleza existen diversos objetos y procesos que funcionan a escalas nanométricas, como por ejemplo la flor de loto que tiene una cutícula compuesta por una mezcla de moléculas de hidrocarburos que forman una superficie con característica superhidrofóbicas, que le permite mantener sus hojas limpias [58, 59]. Otro ejemplo es el que presenta el geco o salamanquesa (pequeño lagarto), el cual puede desplazarse por superficies verticales sin problema de caerse. Este efecto es debido a que sus patas están cubiertas de millones de diminutas estructuras parecidas a pelos, los cuales ramifican en miles de pelos más pequeños similares a brochas con dimensiones nanométricas [60]. El entendimiento de estos y otros ejemplos naturales han servido como guía para tratar de replicarlos en aplicaciones específicas mediante la producción de nuevos nanomateriales que tengan dichas características, como por ejemplo pinturas y recubrimientos auto-limpiables en base al efecto loto, pegamentos más resistentes y auto-adheribles, etc.

Aunque las investigaciones en nanotecnología se han incrementado en las últimas décadas, se tienen referencias de piezas antiguas en las cuales de manera fortuita, se incorporaban nanopartículas, tal es el caso de piezas cerámicas chinas con más de mil años de antigüedad, que contenían nanopartículas de oro en el colorante [61,62]. Otro ejemplo son las espadas de Damasco, las cuales eran muy atractivas y valoradas debido a que presentaban una excelente resistencia y filo extraordinario. Una investigación reciente a una espada del siglo XVII reveló que su microestructura contenía nanoalambres de cementita y nanotubos de carbono [63], lo cual puede explicar sus extraordinarias características mecánicas.

En la actualidad se ha logrado un progreso relevante en los campos de la micro- y nanociencia en gran medida debido a aspectos sociales, económicos y políticos, y

derivado también a la colaboración conjunta de diversas disciplinas como ciencia de materiales, física, química, tecnología de la información, entre otras [64].

La nanotecnología comprende dos enfoques principales, el enfoque “top-down” y el enfoque “bottom-up”. El primero está relacionado con la reducción del tamaño de los materiales convencionales a niveles nanométricos, mientras que en el segundo, denominado también “nanotecnología molecular”, los materiales son construidos a partir de componentes atómicos o moleculares a través de procesos de ensamble o auto-ensamble. Estos enfoques se describen en la figura 2.8.

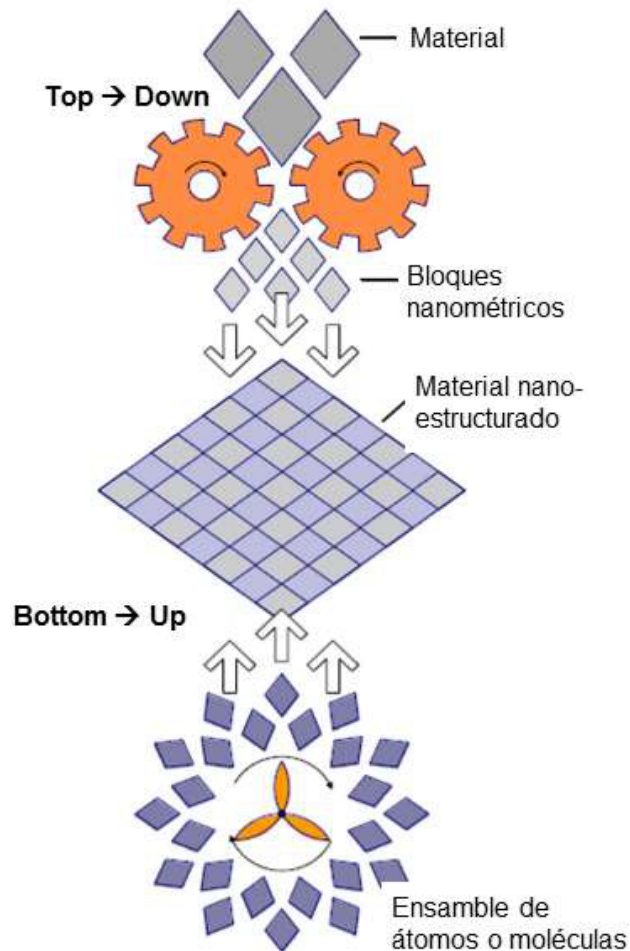


Figura 2.9 Esquema de los enfoques en nanotecnología, “top-down” y “bottom-up” [65].

Los materiales nanoestructurados han sido estudiados extensamente durante los últimos años, debido al tremendo potencial de aplicación en áreas como la electrónica, ciencia de

materiales, biotecnología, entre otros. Recientemente se ha probado que el comportamiento en bulto de los materiales puede ser dramáticamente alterado cuando se incorporan nanopartículas, por lo que existe un marcado interés por las cualidades y propiedades de estos materiales nanocristalinos, entre las cuales se encuentran, elevados valores de resistencia mecánica, dureza, ductilidad, tenacidad, resistencia dieléctrica, calor específico, coeficiente de expansión térmico, baja conductividad térmica y excelentes propiedades magnéticas superiores [66].

Por otro lado, uno de los principales problemas que se enfrenta al trabajar con nanopartículas en el reforzamiento de materiales convencionales, es la tendencia a formar aglomeraciones. Diversas investigaciones se han llevado a cabo al respecto, las cuales mencionan que un proceso de mezclado uniforme de las materias primas y nanopartículas, así como un buen proceso de dispersión, son los críticos para el desarrollo de nanomateriales [67-69]. Existen varias técnicas para mejorar la dispersión de las nanopartículas, entre las cuales se incluyen la modificación de la superficie de las nanopartículas mediante métodos físicos y químicos, procesos de calcinación, entre otros.

2.9 Efecto de nanopartículas en sistemas cerámicos

Los cerámicos es uno de los campos en el cual la nanociencia y nanotecnología han mostrado un progreso remarcable, produciendo una gran variedad de materiales cerámicos avanzados con excelentes propiedades y desempeño. Los nanocerámicos son un término utilizado para referirse a los cerámicos fabricados con partículas muy pequeñas, menores a 100nm en diámetro.

En los últimos años, se han reportado diversas investigaciones nanotecnológicas las cuales se basan en el concepto de incorporación de pequeños porcentajes de aditivos o dopantes en escala nanométrica en sistemas cerámicos convencionales o tradicionales, que favorezcan el desempeño microestructural y por ende algunas de las características finales del cerámico, como las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, químicas y

físicas. Algunas de las investigaciones más sobresalientes relacionadas con este concepto nanotecnológico son descritas a continuación.

A finales de los 90's, Khoroshavin e investigadores [70] presentaron nuevas alternativas nanotecnológicas aplicables a materiales cerámicos del tipo refractario, a los cuales denomino como nano-refractarios. En su trabajo se menciona que al incorporar polvos cerámicos nanométricos en formulaciones de refractarios base magnesia (MgO) y de alta-alúmina (Al_2O_3), se intensifica el proceso de sinterización del cuerpo cerámico y se disminuye la temperatura de quemado entre 300 y 400°C. Además, Khoroshavin indica que se acelera la síntesis de compuestos refractarios tales como la mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), forsterita (Mg_2SiO_4), espineles, entre otros. Se menciona también que el efecto resultante de agregar nanopartículas en las propiedades finales del refractario es una densificación mayor y una reducción en el tamaño de los poros, con lo que se incrementa la resistencia al ataque químico por escorias.

En la investigación de Rajendran y colaboradores en el 2010 [71], se estudió el efecto de la inserción de partículas de óxido de titanio (TiO_2) de tamaño micro y nanométrico en la composición de un ladrillo refractario base sílice (SiO_2). El tamaño de nanopartícula utilizado en el trabajo de Rajendran fue de 40nm y se incorporaron concentraciones de 0.25 a 1.0% en peso en la formulación refractaria original. Los resultados obtenidos demostraron que las propiedades físicas, mecánicas y térmicas del refractario se mejoran significativamente al adicionar nano-titania. El modulo a la ruptura en frío o resistencia a la flexión de las formulaciones con nano-titania se incrementó hasta en un 50% en comparación a la formulación sin la adición de nanopartículas, lo cual se atribuye principalmente a que las nanopartículas de TiO_2 le confieren una mejor compactación del ladrillo refractario.

La influencia de la incorporación de nanopartículas de óxido de circonia (ZrO_2) en el desempeño final de cerámicos refractarios base MgO-CaO, fue investigado por Chen y colaboradores en el 2007 [72]. Los resultados de la experimentación demostraron que la adición de nanopartículas de circonia, en concentraciones de 0 a 8% en peso, favorece

en el proceso de densificación del cerámico refractario, además de incrementar el desempeño de resistencia al choque térmico y a la corrosión por escoria.

En el trabajo de Dudczig y colaboradores en el 2011 [73], se estudió el efecto de agregar nanopartículas de óxido de circonio (ZrO_2) y óxido de titanio (TiO_2) en cerámicos refractarios base alúmina (Al_2O_3). De acuerdo con la experimentación, el incorporar concentraciones de 2.5% en peso tanto de nano-circonia, como de nano-titania en una formulación refractaria AZT (alúmina-circonia-titania), promueve una red de microgrietas en la microestructura sinterizada del cerámico, lo cual incrementa su desempeño mecánico y de resistencia al choque térmico. La incorporación de nanopartículas de ZrO_2 y TiO_2 incrementó el desempeño mecánico, es decir la resistencia a la flexión del refractario AZT en un 11%, con respecto a una formulación base sin la adición de nanopartículas.

En el 2009, Sobolev y colaboradores [74] determinaron el efecto de incorporar nanopartículas de óxido de silicio (SiO_2) en las propiedades mecánicas de un cemento tipo Portland. Los resultados demostraron que la incorporación de nanopartículas de SiO_2 mejora el desempeño mecánico a la compresión y a la flexión de morteros de cemento, hasta en un 18% en comparación al material sin contenidos de nanopartículas.

En otra investigación, Li e investigadores [75] realizaron un estudio en el 2009 para determinar el efecto de la adición de nanopartículas de alúmina (Al_2O_3) en el desempeño mecánico de composites de cemento. Li encontró que la adición de un 7% en peso de nano-alúmina mejora significativamente el desempeño mecánico del mortero de cemento. La porosidad del mortero con nanopartículas disminuyó, por lo que la resistencia a la compresión del cuerpo cerámico incrementó 30% a 7 días.

En el trabajo de Liu y colaboradores en el 2009 [76], se investigó el efecto del tamaño de partícula en las propiedades físico-mecánicas de cerámicos avanzados base alúmina (Al_2O_3). Liu elaboró formulaciones de cerámicos con alúmina en tamaño micrométrico y nanométrico. Los resultados que obtuvo revelan que las formulaciones elaboradas con

nanopartículas de alúmina presentaron una mayor densificación, lo cual favoreció las propiedades mecánicas del cerámico, incrementando su resistencia a la flexión hasta en un 65%, y su tenacidad a la fractura en un 17% en comparación con las formulaciones con alúmina en tamaño micrométrico.

Hui Li e investigadores [77] realizaron un trabajo en el 2004 buscando determinar la influencia de nanopartículas de SiO_2 y Fe_2O_3 en morteros de cemento. De acuerdo con los resultados, se demostró que la incorporación de este tipo de nanopartículas incrementa las propiedades mecánicas del cemento. La resistencia a la compresión y la resistencia a la flexión de los morteros de cemento mejoraron hasta en un 30% al adicionar nanopartículas, ya que estas no solo actúan como material de relleno (“filler”), sino que también actúan como activadores que promueven y aceleran las reacciones de hidratación debido a su alta reactividad.

En el 2006, Nikolay y colaboradores [78] estudiaron el efecto de agregar nanopartículas de circonia (ZrO_2) en las propiedades mecánicas de cerámicos avanzados base alúmina. Dentro de los resultados obtenidos de la investigación, se demuestra que la adición de nanopartículas de circonia (concentración de 5% en volumen y tamaño de 12nm) contribuye con el incremento del desempeño mecánico del cerámico base. La resistencia a la flexión del cerámico de alúmina se incrementó hasta en un 69% con respecto a la formulación sin adición de nanopartículas de ZrO_2 . Además, se demostró que la nano-circonia favoreció la tenacidad a la fractura del cerámico, ya que incrementó en un 15%.

Studenikin e investigadores [79] estudiaron la influencia de adicionar nanopartículas de circonia (ZrO_2) en la sinterización de cerámicos avanzados base circonia. En este trabajo se demostró que al agregar 20% en peso de nano- ZrO_2 en una formulación cerámica de circonia estabilizada con itria (YSZ), se reduce la temperatura de sinterización aproximadamente 200°C. El desempeño mecánico se vio favorecido por la incorporación de las nanopartículas, ya que se demostró que la resistencia a la flexión del cerámico se incrementó hasta en un 14%.

En el 2013, Al-Mishhadani y colaboradores [80] estudiaron el efecto de introducir metacaolinita en tamaño nano-métrico en las propiedades mecánicas de un concreto. Los resultados indicaron que al incorporar 3, 5 y 10% de nano-metacaolinita (200 x 100 x 20nm) en la formulación de concreto, se incrementa la resistencia a la compresión del cuerpo cerámico en 42, 56 y 63% respectivamente, después de 28 días. Al-Mishhadani atribuye este beneficio a diversos mecanismos como un mejor refinamiento de los poros en la microestructura y una reacción puzolánica de mayor intensidad.

Yang y colaboradores [81] investigaron la influencia de agregar nanopartículas de circonia (ZrO_2), en concentraciones de 5, 10, 20 y 30% en peso, en las propiedades mecánicas de composiciones cerámicas con aplicación dental. Los resultados obtenidos indican que tanto la resistencia a la flexión, como la tenacidad a la fractura se mejoran significativamente al incorporar nano-circonia en la formulación original. Este incremento fue directamente proporcional al incremento de la cantidad de nanopartículas, teniendo un máximo de 2.2 veces en el MOR y 1.8 veces para la tenacidad a la fractura. Yang atribuye este comportamiento a que los enlaces entre la mica y la circonia son relativamente fuertes, así como la presencia de microgrietas en la microestructura.

2.10 Estado actual de la nanotecnología aplicada en sistemas porcelánicos

Los resultados de la búsqueda del arte nos revelan que las investigaciones relacionadas con conceptos nanotecnológicos para mejorar el desempeño mecánico y eléctrico de sistemas porcelánicos son muy escasas, a diferencia de lo que se ha estudiado en otros tipos de materiales cerámicos.

Cabe mencionar que actualmente una de las principales líneas de investigación de la nanotecnología en porcelanas, es aquella relacionada con el desarrollo y aplicación de nano-recubrimientos buscando incrementar las características superficiales de hidrofobicidad y auto-limpieza en el producto porcelánico final [82-86]. Sin embargo, esta información no se presenta en detalle en la presente investigación, ya que no representa una alternativa de solución para el presente estudio.

Algunos de los trabajos más representativos sobre el beneficio de incorporar nanopartículas en sistemas porcelánicos son descritos a continuación:

En el 2005, Wu e investigadores [87] estudiaron la influencia de adicionar nanopartículas de leucita ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) en una formulación de porcelana del tipo dental. En este trabajo se incorporaron nanopartículas de leucita tetragonal en concentraciones de 0 a 25% en peso. De acuerdo con los resultados de esta investigación, la incorporación de nano-leucita incrementa la resistencia mecánica a la flexión de la porcelana dental hasta en un 85% en relación a una formulación porcelánica sin leucita. Wu atribuye este comportamiento a que las nanopartículas de leucita son embebidas en la fase vítrea actuando como una segunda fase dispersa, reforzando de esta manera la matriz porcelánica.

En la investigación de Goeriot e investigadores [88] en el 2006, se determinó el efecto de agregar gel bohemia en una porcelana electrotécnica del tipo aluminosa. Su estudio se centró en evaluar la influencia de agregar gel bohemia en la resistencia mecánica a la flexión de una porcelana aluminosa, mediante probetas en verde a nivel laboratorio. Encontró que al agregar 10% de gel bohemia, se incrementa al doble MOR de la porcelana en verde, lo anterior como resultado de una mejor cohesión entre la alúmina hidratada ($AlOOH$) y las partículas de arcilla y feldespato para formar una red de enlaces de hidrogeno. También menciona que posterior al sinterizado, la resistencia a la flexión de la porcelana aluminosa incrementa en un 15% en comparación con la formulación sin adición de gel bohemia.

Por su parte, Aguilar y colaboradores en el 2009 [89] investigaron el efecto de la adición de pseudoboehmita en las propiedades físicas y mecánicas de una porcelana tipo “stoneware”. Las partículas utilizadas en este trabajo fueron a nivel micrométrico (0.5 μm). De acuerdo con los resultados obtenidos, las adiciones de polvos de alúmina favorece el desempeño mecánico de la porcelana silicosa, ya que se promueve el reforzamiento del sistema porcelánico debido al efecto de la mulita.

En el 2009, Chen y Lin [90] estudiaron el efecto de agregar nanopartículas de SiO_2 como aditivo en para mejorar el desempeño mecánico de productos de porcelana para pisos. Se elaboraron mezclas de diversos tipos de arcillas, residuos de cenizas de lodos incineradas y como aditivo, nanopartículas de SiO_2 , en concentraciones de 1, 2.5 y 3% en peso. Entre los resultados más relevantes, encontraron que la adición de las nanopartículas de SiO_2 tiene un efecto positivo en la resistencia a la flexión (MOR), así como también en la resistencia a la abrasión del cuerpo porcelánico. El autor menciona que los comportamientos obtenidos no solamente están influenciados por la adición de las nanopartículas, sino también por el tipo y cantidad de las arcilla y cenizas, así como de la temperatura de sinterizado.

En el proyecto de tesis licenciatura de Arun Y Khwaja [91], en el 2012, estudiaron el efecto de agregar nano-arcillas (1 y 2% en peso) en las propiedades de resistencia a compresión de una porcelana, así como la influencia en la viscosidad de la pasta. Los resultados que obtuvieron en esta investigación indican que la incorporación de este tipo de nanomaterial, tiene un efecto negativo en la viscosidad de la pasta porcelánica, ya que esta se incrementa significativamente debido a mecanismos de hidratación causados por la nano-arcilla. Por otro lado, encontraron que resistencia mecánica en frío (CCS) incrementa cerca del 9% con respecto al valor de la porcelana inicial. Es importante recalcar que en este trabajo no se indica la aplicación específica de la formulación porcelánica, además de que resulta evidente la falta de información relacionada con los experimentos realizados.

En la siguiente figura se muestra de manera ilustrativa, un resumen general de la revisión del estado del arte, que describe las diversas alternativas de nanopartículas que han sido exploradas e investigadas buscando incrementar las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos, incluyendo también aquellas con aplicaciones específicas en porcelanas eléctricas.

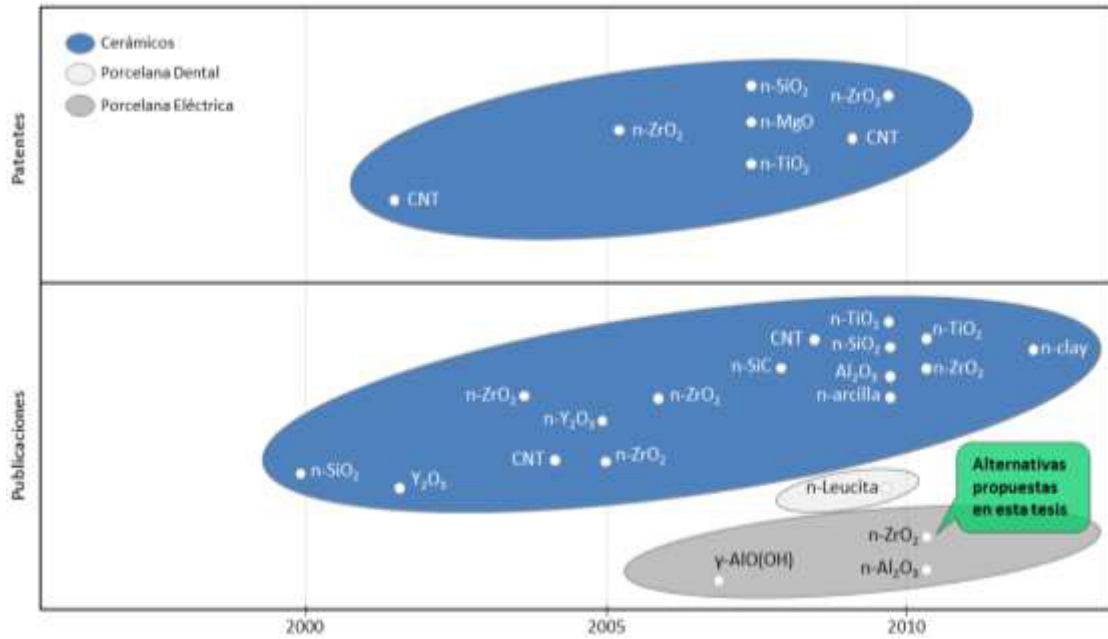


Figura 2.10 Alternativas nanotecnológicas utilizados para mejorar el desempeño mecánico en cerámicos.

En la figura se puede apreciar que existe una marcada diferencia en cuanto al número de investigaciones relacionadas con la aplicación de conceptos nanotecnológicos en materiales cerámicos, en comparación aquellas aplicables en sistemas porcelánicos triaxiales. En el caso de las patentes, no se encontraron documentos relacionados con este concepto aplicado en porcelanas triaxiales, y tampoco en aquellas con aplicación específica en componentes eléctricos como los aisladores de porcelana. En cuanto a las investigaciones publicadas en artículos científicos, se presentó la misma tendencia, es decir, existe un mayor número de referencias en cerámicos que en sistemas porcelánicos, aunque en este caso si se identificaron algunas referencias aplicadas en porcelanas triaxiales con aplicación dental y de construcción.

Considerando que la alternativa de mejoramiento de propiedades mediante la incorporación de nanopartículas ha sido demostrada en diversos materiales cerámicos y aunque son pocas las investigaciones en sistemas porcelánicos triaxiales, es evidente que este concepto representa una alternativa tecnológica de solución factible a considerar en una porcelana silicosa de grado eléctrico.

De acuerdo con la revisión de la literatura, se encontró que las nanopartículas de alúmina (Al_2O_3) y circonia (ZrO_2) fueron las que presentaron los mejores resultados en cuanto al mejoramiento del desempeño mecánico de los materiales cerámicos, incluyendo aquellas investigaciones sobre sistemas porcelánicos [71, 72, 74, 75, 77, 78, 81]. Lo anterior corrobora y justifica las alternativas de nanomateriales propuestos en esta tesis, para incorporarlas en la formulación porcelánica silicosa, buscando incrementar su desempeño final, tanto mecánico, como dieléctrico.

En este capítulo se presenta la información referente a las materias primas utilizadas para elaborar las probetas experimentales, además se realiza una descripción de las formulaciones experimentales propuestas para la evaluación del concepto de reforzamiento mecánico de un sistema porcelánico base sílice mediante la incorporación de nanopartículas cerámicas. Por otro parte, se detalla el procedimiento seguido para la preparación de las materias primas y el proceso de obtención de los especímenes de prueba. Por último, se incluyen las diversas técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de dichas probetas.

3.1 Materias Primas

Los materiales iniciales utilizados en esta investigación fueron en base a una formulación típica de una porcelana triaxial silicosa de grado eléctrico. La composición del sistema porcelánico estudiado comprende básicamente, arcillas y caolines $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, material feldespático $[(\text{Na})_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2]$ y sílice $[\text{SiO}_2]$.

Basados en la revisión bibliográfica y considerando los resultados obtenidos de referencias previas sobre investigaciones en materiales cerámicos relacionadas con el concepto de reforzamiento mecánico mediante nanopartículas, se seleccionaron dos tipos de nano-óxidos para investigar su efecto como aditivo en las características finales de nuestro sistema porcelánico base sílice, y específicamente en el desempeño mecánico y dieléctrico. Como se mencionó en el capítulo anterior, las alternativas de nanomateriales bajo estudio fueron el óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3) y el óxido de circonio (ZrO_2).

Las nanopartículas utilizadas son de alta pureza, grado laboratorio, cuyos proveedores fueron Sky Spring Nanoparticles para la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, y Nanostructured and Amorphous Materials Inc., para la ZrO_2 .

En la siguiente tabla se describen las características principales de las materias primas y las nanopartículas cerámicas utilizadas en la elaboración de las probetas experimentales, así como el tamaño promedio de partícula y grado de pureza.

Tabla 3.1 Características generales de las materias primas utilizadas en la experimentación.

Materia prima	Descripción	Tamaño de partícula	Pureza
Arcilla y caolín	Confiere plasticidad para conformar la pasta de porcelana	<75 μm	Grado industrial
Feldespato	Actúa como fundente, formando un líquido viscoso a la temperatura de quemado y ayuda en la vitrificación	<75 μm	Grado industrial
Sílice o cuarzo	Actúa como relleno para reducir la contracción durante el sinterizado y también sirve para reducir el coeficiente de expansión térmica de la porcelana	<75 μm	Grado industrial
Nano-alúmina	Confiere resistencia mecánica al cuerpo cerámico, mediante un mecanismo de fase de refuerzo, interrumpiendo la propagación de grieta	40nm	Grado laboratorio (98%)
Nano-circonia	Confiere resistencia mecánica al cuerpo cerámico, mediante un mecanismo de agrietamiento en la microestructura	20nm	Grado laboratorio (99%)

3.2 Análisis de las materias primas

La composición química de las materias primas utilizadas en la etapa experimental fue obtenida en un espectrómetro marca Philips modelo PW 2400, mediante la técnica fluorescencia de rayos-X (FRX). Además, se realizaron análisis de difracción de rayos-X

para la identificación de las fases cristalinas, usando un difractómetro marca Siemens modelo D5000, utilizando un voltaje de 50 kV y amperaje de 25 mA, con una radiación de cobre (Cu $K\alpha$) y una longitud de onda de 1.5418 Å, y con límites de ángulos de reflexión de 5° a 90° y el paso de 1.2° a 0.05° por segundo, realizando conteos cada segundo durante 30 minutos.

3.2.1 Composición química de las materias primas

Las materias primas principales son de grado industrial, usadas típicamente en la fabricación de aisladores eléctricos de porcelana, mientras que las nanopartículas son de grado laboratorio. En la tabla 3.2 se presenta la composición química de las materias primas usadas en la elaboración de probetas, basados en los resultados de fluorescencia de rayos X.

Tabla 3.2 Composición química de las materias primas.

	Cuarzo	Arcilla	Caolín	Feldespatos	Nano-alúmina	Nano-circonia
SiO ₂	95.41	53.95	44.925	62.696	1.010	0.00
Al ₂ O ₃	1.506	27.22	37.151	18.865	97.90	0.511
ZrO ₂	0.029	0.00	0.025	0.014	0.00	98.40
Fe ₂ O ₃	0.083	1.49	0.578	0.273	0.864	0.255
K ₂ O	0.267	0.64	0.166	4.294	0.00	0.00
Na ₂ O	0.315	0.31	0.00	12.156	0.00	0.00
CaO	0.221	0.24	0.574	0.793	0.127	0.00
MgO	0.00	0.52	0.277	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	0.00	0.00	1.482	0.00	0.00	0.769

3.2.2 Análisis de difracción de rayos X de las materias primas

Los resultados de la caracterización de los polvos de las materias primas mediante la técnica de difracción de rayos X son presentados mediante difractogramas en donde se aprecian las fases mineralógicas presentes en cada una de las materias primas.

En la figura 3.1 se muestra que los polvos de sílice utilizados presentan como fase mineralógica principal el cuarzo (SiO_2).

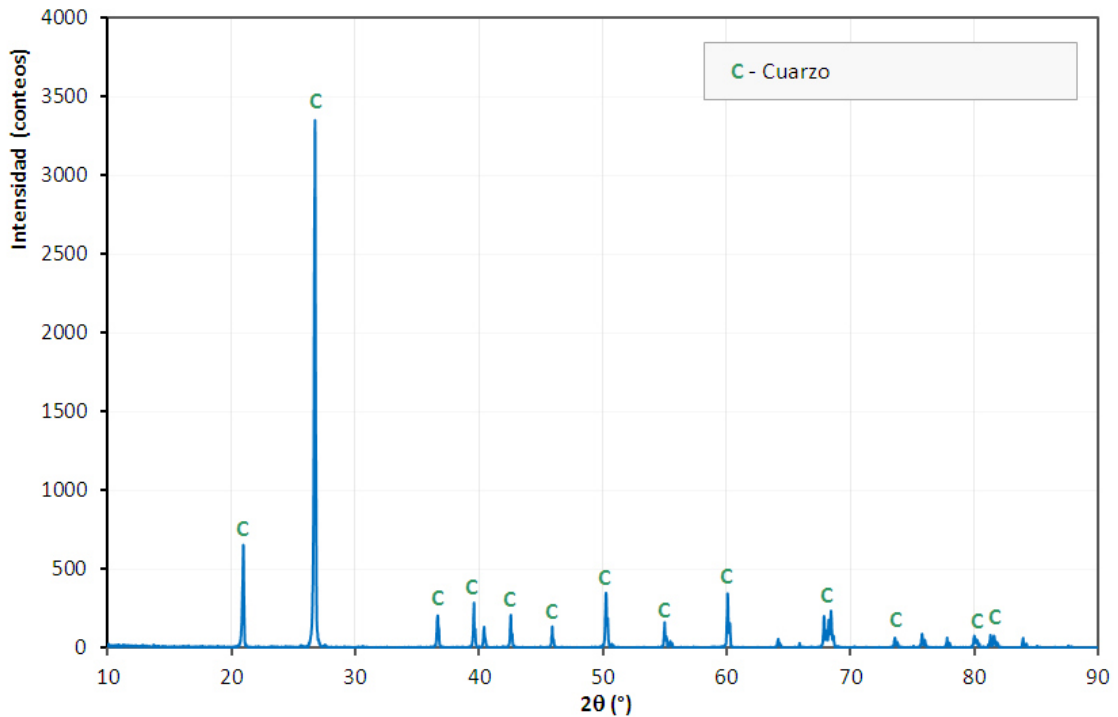


Figura 3.1 Análisis de difracción de rayos-X de la sílice.

En las figuras 3.2, 3.3 y 3.4 se presentan los patrones de difracción obtenidos para el material arcilloso, el caolín y el material feldespático, respectivamente. En la arcilla fueron identificadas tres fases cristalinas, un aluminosilicato hidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), conocido comúnmente como caolinita, cuarzo (SiO_2), así como hidróxido de silicato potásico. En el caolín utilizado, solamente se identificó como fase principal la caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mientras que en el material feldespático se identificó como fase principal un aluminosilicato de calcio ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), también conocido como anortita, además de un aluminosilicato de sodio ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$).

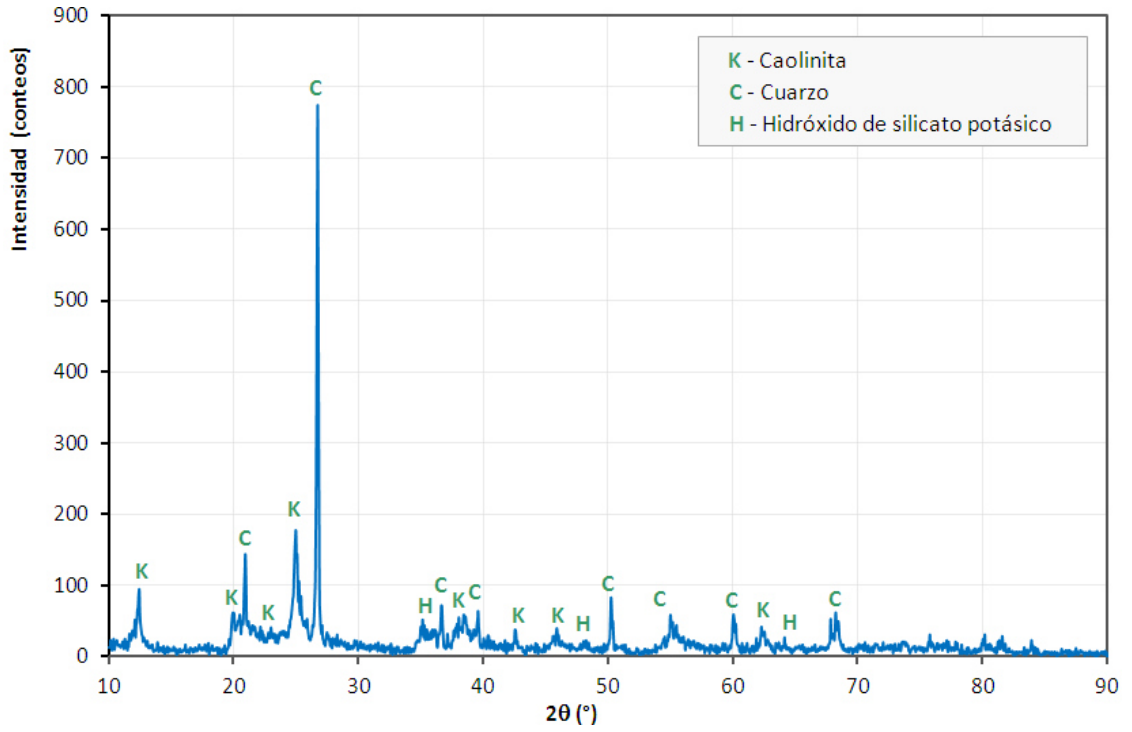


Figura 3.2 Análisis de difracción de rayos-X de la arcilla.

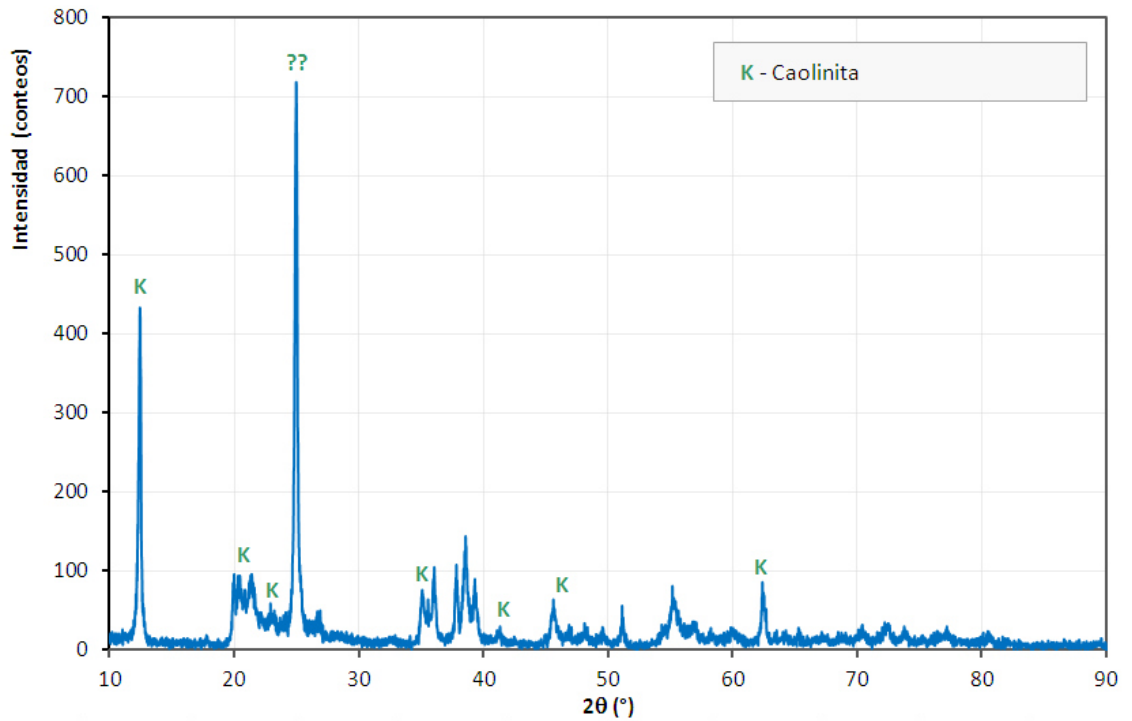


Figura 3.3 Análisis de difracción de rayos-X de la caolinita.

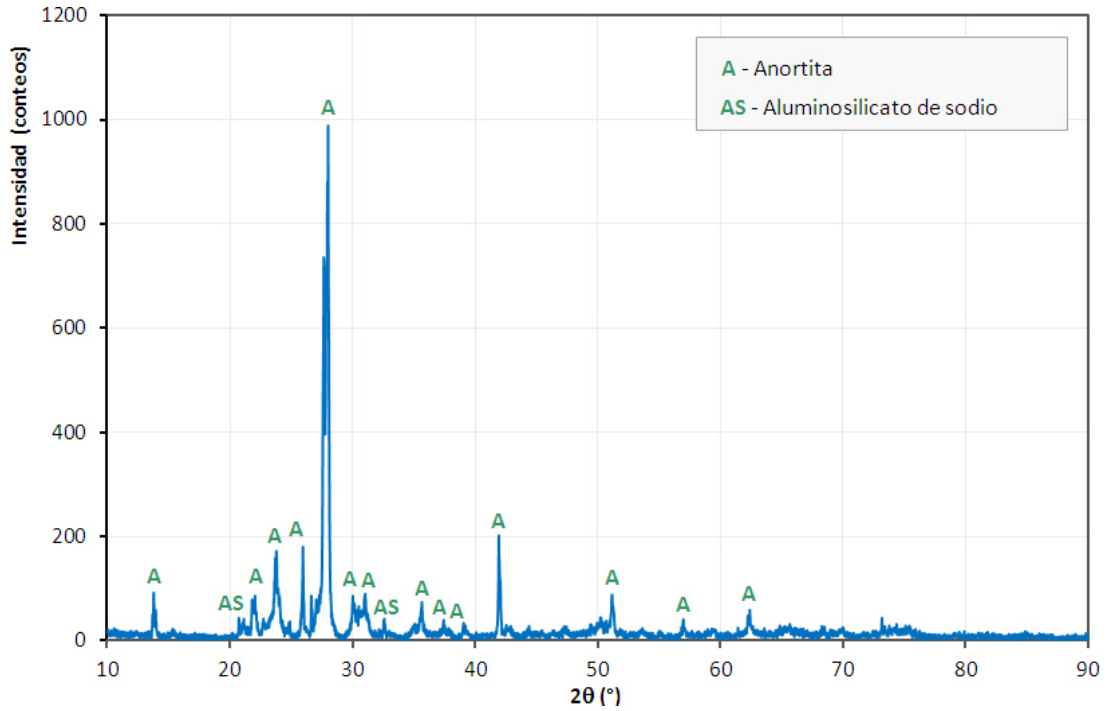


Figura 3.4 Análisis de difracción de rayos-X del material feldespático.

En el caso de las nanopartículas, los análisis de difracción de rayos-x realizados revelaron la presencia solamente de la fase principal, es decir alúmina y circonia, respectivamente. Estos difractogramas se muestran en las figuras 3.5 y 3.6.

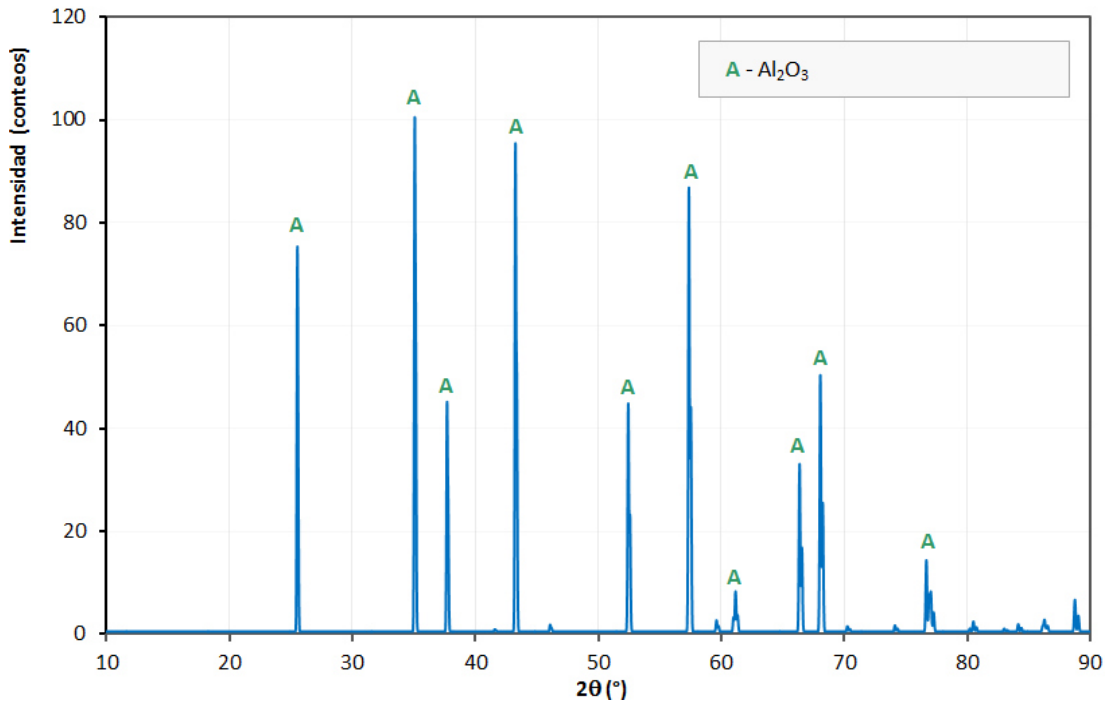


Figura 3.5 Análisis de difracción de rayos-X de las nanopartículas de alúmina.

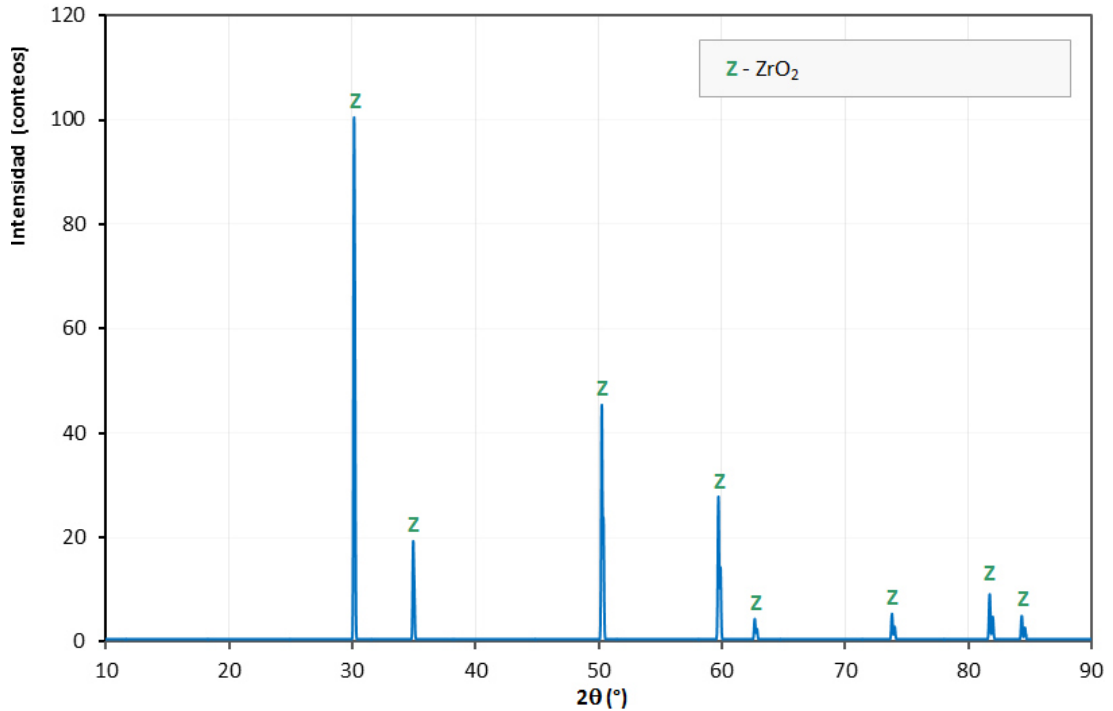


Figura 3.6 Análisis de difracción de rayos-X de las nanopartículas de zirconia.

3.3 Formulaciones experimentales

Como se mencionó anteriormente, esta investigación se centró principalmente en estudiar la influencia de adicionar nano-óxidos cerámicos de alúmina (Al_2O_3) y zirconia (ZrO_2) en una formulación de porcelana triaxial del tipo silicosa y con aplicación en aisladores eléctricos.

La etapa experimental se dividió en dos fases; en la primera se establecieron diversas formulaciones para estudiar el concepto nanotecnológico en probetas porcelánicas a nivel laboratorio. Posteriormente, se definieron nuevas formulaciones de porcelana triaxial buscando demostrar el concepto a escala piloto-industrial, esto mediante probetas experimentales a nivel prototipo.

A continuación se describen las formulaciones establecidas tanto para el estudio a nivel laboratorio, como para nivel prototipo

3.3.1 Formulaciones a nivel laboratorio

Como parte inicial de la investigación, se definieron formulaciones experimentales para llevar a cabo el estudio a nivel laboratorio del concepto de reforzamiento mecánico de una porcelana mediante la adición de nanopartículas. En base a las referencias del estado del arte, se decidió incorporar los nano-óxidos de alúmina y circonia en concentraciones menores al 10% en peso.

Se establecieron siete formulaciones (tabla 3.3), las cuales fueron preparadas mediante un proceso de mezclado en húmedo de las materias primas, cuarzo, arcillas, feldespato y como agentes dopantes, las nanopartículas de alúmina y circonia.

Tabla 3.3 Formulaciones experimentales para el estudio a nivel laboratorio (% en peso).

Formulación	Cuarzo + Feldespato	Arcilla + caolín	Nano-Alúmina	Nano-circonia
FB	52.8%	47.2%	0%	0%
F-A1	52.2%	46.8%	1.0%	0%
F-A5	50.0%	45.0%	5.0%	0%
F-A8	48.6%	43.4%	8.0%	0%
F-Z1	52.2%	46.8%	0%	1.0%
F-Z5	50.0%	45.0%	0%	5.0%
F-Z8	48.6%	43.4%	0%	8.0%

La formulación base, denominada F-B, consiste en una composición típica de porcelana triaxial silicosa sin la adición de nanopartículas. Las formulaciones denominadas F-A1, F-A5, y F-A8 corresponden a la composición base con adición de nanopartículas de alúmina en 1, 5 y 8% en peso, respectivamente. Mientras que las formulaciones F-Z1, F-

Z5 y F-Z8 comprenden composiciones con incorporación de nanopartículas de circonia en 1, 5 y 8% e peso, respectivamente.

3.3.2 Formulaciones a nivel prototipo

Posteriormente, considerando los resultados obtenidos en la experimentación inicial, es decir a nivel laboratorio, se definieron siete formulaciones a escala industrial, las cuales fueron preparadas mediante un proceso prototipo para elaboración de una porcelana triaxial de grado eléctrico. Se establecieron formulaciones con bajas concentraciones de adición de nanopartículas, hasta un 1.0% en peso.

En la tabla 3.4 se describen las composiciones de las formulaciones prototipo consideradas en esta investigación.

Tabla 3.4 Formulaciones experimentales para el estudio a nivel prototipo (% en peso).

Formulación	Cuarzo + Feldespato	Arcilla + caolín	Nano-Alúmina	Nano-circonia
FB	52.8%	47.2%	0%	0%
P-A0.1	52.72%	47.17%	0.1%	0%
P-A0.5	52.50%	46.98%	0.5%	0%
P-A1.0	52.24%	46.74%	1.0%	0%
P-Z0.1	52.72%	47.17%	0%	0.1%
P-Z0.5	52.50%	46.98%	0%	0.5%
P-Z1.0	52.24%	46.74%	0%	1.0%

La formulación base denominada como P-B, consiste en una composición típica de una porcelana triaxial silicosa de grado eléctrico, la cual no incluye la incorporación de

nanopartículas. Las formulaciones P-A0.1, P-A0.5, y P-A1.0 corresponden a la composición porcelánica base con la adición de nano-alúmina en 0.1, 0.5 y 1.0% en peso, respectivamente. Por otro lado, las formulaciones P-Z0.1, P-Z0.5 y P-Z1.0 comprenden composiciones con incorporación de nanopartículas de circonia en 0.1, 0.5 y 1.0% en peso, respectivamente.

3.4 Obtención de las probetas experimentales

La elaboración de las probetas porcelánicas del presente estudio consistió en dos procesos, el primero relacionado con la obtención de probetas experimentales a escala laboratorio y el segundo mediante el desarrollo de probetas a nivel prototipo, descritas a continuación.

3.4.1 Probetas a escala laboratorio

La preparación de las materias primas para la elaboración de las probetas a nivel laboratorio varió dependiendo del tipo de formulación experimental. En el caso de la formulación base, la preparación de las muestras consistió primeramente en el pesaje de los polvos de la materia prima de acuerdo a la relación indicada en la tabla 3.4. Posteriormente, los polvos de arcillas, feldespato y sílice, fueron mezclados homogéneamente mediante agitación manual, para después adicionar agua en un 15% en peso del total de la mezcla. Enseguida se continúa el proceso de agitación hasta que la mezcla porcelánica esté completamente homogénea y libre de aglomerados. La mezcla resultante se coloca en el interior de un molde metálico para llevar a cabo el conformado de las probetas en verde.



Por otro lado, el procedimiento seguido para las formulaciones con adiciones de nanopartículas fue similar. Se llevó a cabo el pesaje de los polvos cerámicos, nanopartículas y dispersante de acuerdo con la tabla 3.4. Se realiza primeramente el mezclado de los polvos de las materias primas base para elaborar la pasta porcelánica y enseguida se adicionan el agua y las nanopartículas funcionalizadas, ya sean de alúmina,

o circonia. Posteriormente, se procede con el proceso de agitación de la mezcla y su incorporación al molde para realizar el conformado y obtener las probetas.

Las probetas en verde, tanto la formulación base, como aquellas con adiciones de nanopartículas, fueron conformadas mediante la técnica de prensado uniaxial. Se obtuvieron dos tipos de probetas experimentales con el objetivo de evaluar el comportamiento de resistencia a la compresión, así como la resistencia a la flexión (módulo de ruptura en frío). En el caso de las probetas para flexión, la pasta porcelánica fue sometida a una presión de 20 MPa por un lapso de tiempo de 2 minutos, obteniendo probetas rectangulares con dimensiones de 200x30x30mm. Las probetas para compresión fueron elaboradas aplicando una presión de 100MPa por un tiempo de 1 minuto, resultando en muestras cilíndricas de 25mm de diámetro por 20mm de altura.

En la tabla 3.5 se describe la geometría y dimensiones de las probetas obtenidas a nivel laboratorio, así como la prueba correspondiente.

Tabla 3.5 Geometría y dimensiones de las diferentes probetas a nivel laboratorio.

Geometría de la probeta	Dimensiones en verde	Prueba
	30 x 30 x 200 mm	Resistencia a la flexión
	25.4 x 30 mm	Resistencia a la compresión

Las probetas en verde fueron sometidas a un proceso de secado para eliminar el excedente de agua, el cual consistió en un tratamiento térmico con duración total de 24 horas a una temperatura máxima de 120°C. Posteriormente y como última parte del proceso, se realizó el tratamiento de quemado o sinterizado de las probetas porcelánicas mediante el uso de un horno industrial tipo túnel. Este proceso consistió en someter las

probetas a un tratamiento térmico, que consistió de alrededor de 29 horas de residencia dentro del horno a una temperatura máxima de 1250°C.

En la figura 3.7 se describe el procedimiento experimental seguido para la elaboración de las probetas a nivel laboratorio.

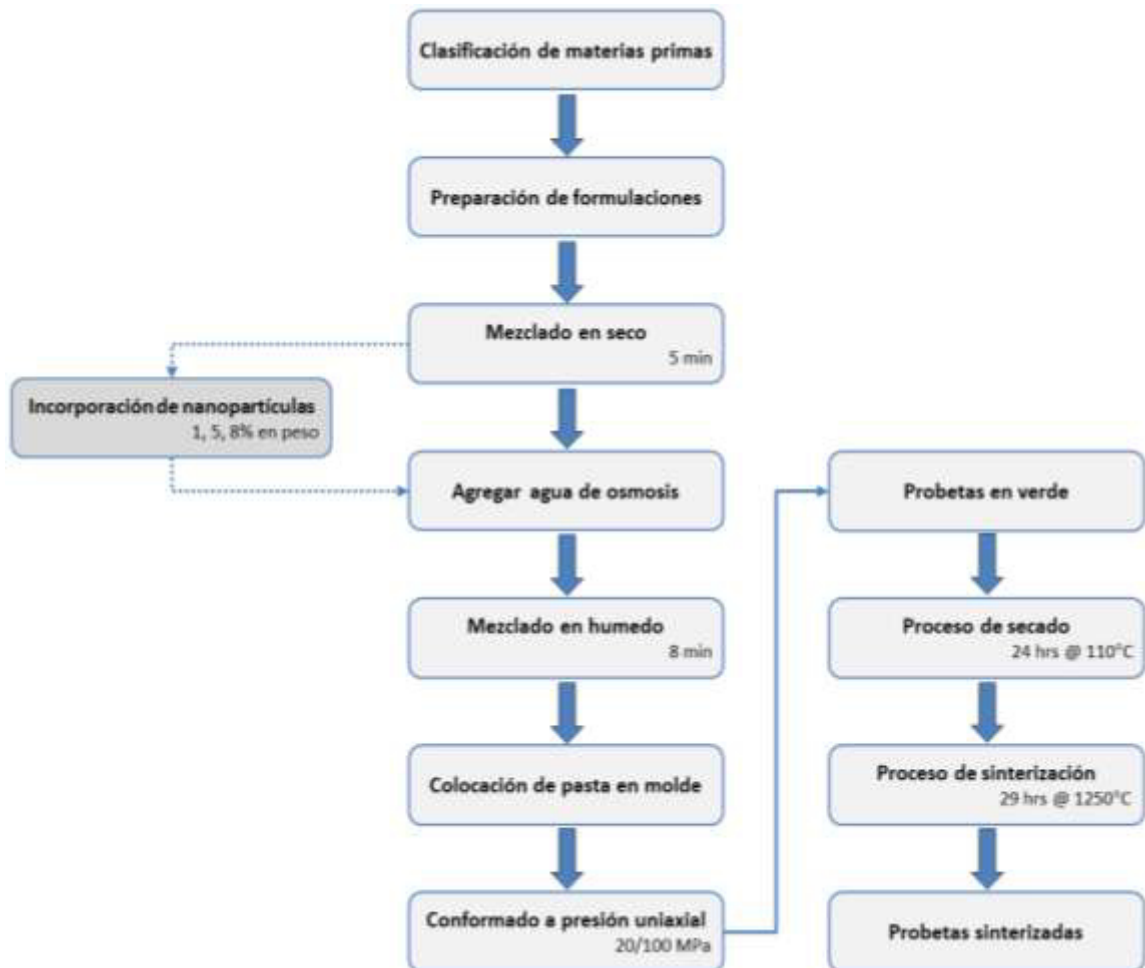


Figura 3.7 Procedimiento general para la obtención de las probetas porcelánicas experimentales a nivel laboratorio.

Cabe mencionar que los tratamientos térmicos de secado y sinterizado derivaron en una contracción dimensional, por lo que las dimensiones finales de las probetas a escala laboratorio utilizadas en los ensayos de flexión fueron de 180x26x26mm, mientras que para las probetas para compresión fueron de 23x18mm, aproximadamente.

3.4.2 Probetas a escala prototipo

Para la elaboración de las probetas a nivel prototipo se utilizó pasta porcelánica triaxial silicosa comúnmente conocida como “barbotina” obtenida a partir de la mezcla de las materias primas en el proceso de mezclado industrial para la fabricación de aisladores eléctricos. En esta parte del proceso, los polvos de las materias primas se incorporan en tanques agitadores de capacidad industrial de acuerdo a composición original de arcillas, feldespato y sílice. Esta mezcla se completa con la adición de agua de osmosis (PH=6.5), así como de algunos aditivos sintéticos base calcio. La incorporación de los componentes se llevó a cabo siguiendo la secuencia descrita a continuación:



El proceso de mezclado de las materias primas se realizó a una velocidad dentro del rango de 600 y 750 rpm y se completó en un tiempo aproximado de 150 minutos, de forma que al finalizar se obtenga una mezcla de consistencia homogénea con una densidad de 1.5 a 1.65 gr/cm³. Posteriormente, se realiza una limpieza magnética de la “barbotina” con el objetivo de eliminar residuos de óxidos, además de un cribado (150 y 120 mesh) para retirar impurezas o posibles aglomeraciones resultantes.

Se obtuvieron muestras de la “barbotina” resultante y se procedió con la elaboración de las probetas prototipo en la línea piloto. Para cada una de las formulaciones, se utilizaron 20 litros de pasta porcelánica. En el caso de la formulación base (PB), la “barbotina” fue incorporada en el tanque de la mezcladora prototipo para realizar un mezclado adicional de 10 minutos a 1200 rpm, con el objetivo de preparar la mezcla previo al proceso de remoción de agua mediante presión. Por otro lado, las formulaciones con adición de nanopartículas de alúmina y circonia, respectivamente, siguieron un procesamiento diferente, ya que el mezclado de estas pasta fue siguiendo una secuencia metodológica, la cual se presenta a continuación: se incorporó la “barbotina” en el tanque mezclador prototipo y se homogenizó la mezcla durante 10 minutos a una velocidad de 1200 rpm, posteriormente, se agregaron las nanopartículas de Al₂O₃ y ZrO₂, respectivamente, en 2





cargas equivalentes, dependiendo de la concentración indicada para cada formulación. Después de cada carga de nanopartículas se dio un tiempo adicional de mezclado de 10 minutos a la misma velocidad. Una vez concluido el proceso de mezclado de cada una de las pastas porcelánicas experimentales, se determinaron los parámetros de proceso relacionados con las propiedades físicas de viscosidad y densidad de la pasta.

La siguiente etapa del proceso consistió en incorporar la pasta porcelánica resultante en el equipo de filtro-prensado, esto con la finalidad de conformar una pasta de consistencia sólida que pueda ser trabajada en el proceso posterior de extrusión. Se agregaron aproximadamente 16 litros de “barbotina” dentro del tanque del filtro-prensa, ya en el interior, el líquido se hace pasar por unas tuberías hasta unos filtros o mallas donde la pasta es retenida. Posteriormente, la pasta es prensada axialmente, se aplica una fuerza de 6 Kg/cm^2 mediante un pistón y en el otro extremo del equipo se le da una contra presión de 422 Kg/cm^2 , resultando en la eliminación del agua en exceso, mientras que los sólidos son retenidos en las mallas. El tiempo total de prensado es de aproximadamente 210 minutos. Transcurrido este tiempo, se libera la presión aplicada y se prosigue a sustraer el producto prensado resultante retirando las mallas donde se encuentra, obteniendo una masa plástica comúnmente llamada “torta” o “galleta”. Posteriormente, estas “tortas” de pasta porcelánica se dejaron reposar a temperatura ambiente por un tiempo de 24 horas. Al final de esta etapa, se evaluó la consistencia y el contenido de humedad de las tortas previo al proceso de conformado por extrusión.

La elaboración de las probetas prototipo se llevó a cabo mediante el conformado de las pastas experimentales vía un proceso de extrusión plástica. Se utilizó una máquina extrusora de laboratorio marca Reeves, en la cual se incorporaron las tortas porcelánicas. Dentro de la extrusora, conforme el husillo avanza, transporta el material porcelánico y es forzado a pasar a través de un dado ubicado en la salida del equipo, de manera que se le da la forma y geometría final de las probetas. El avance del husillo dentro del extrusor fue de 40 mm/min y el diámetro final de las probetas en verde fue de 28.5 mm . Se elaboraron diferentes tipos de probetas en relación a su longitud considerando las propiedades a evaluar en cada una de las formulaciones experimentales.

En la tabla 3.6 se describe la geometría y dimensiones de las probetas obtenidas a nivel prototipo previo al proceso de secado y sinterizado, así como el tipo de prueba correspondiente para cada una de éstas.

Tabla 3.6 Geometría y dimensiones en verde de las diferentes probetas a nivel prototipo.

Geometría de la probeta	Dimensiones en verde	Prueba
	28.5 x 200 mm	Resistencia a la flexión
	28.5 x 100 mm	Contracción
	28.5 x 57 mm	Resistencia a la compresión
	28.5 x 2.5 mm	Rigidez dieléctrica

Las probetas porcelánicas obtenidas fueron sometidas a un proceso de secado en un horno de secado tipo industrial. Primeramente, se identificaron las probetas y se colocaron en una base metálica, donde se dejaron reposar por 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se introdujeron dentro del horno para someterlas a un tratamiento de secado con duración de 24 horas a una temperatura máxima de 110°C, de acuerdo con los procesos convencionales para el secado de aisladores de porcelana.

La última etapa del proceso para la obtención de las probetas de porcelana triaxial a escala prototipo propuestas en esta investigación, consistió en el tratamiento térmico de sinterizado o quemado, el cual se llevó a cabo en un horno industrial de tipo túnel. El ciclo térmico completo tuvo una duración de 29 horas, siendo la temperatura máxima de sinterizado de 1250°C.

En la siguiente figura se muestra de manera representativa el proceso seguido para la obtención de las probetas de porcelana eléctrica a escala piloto.

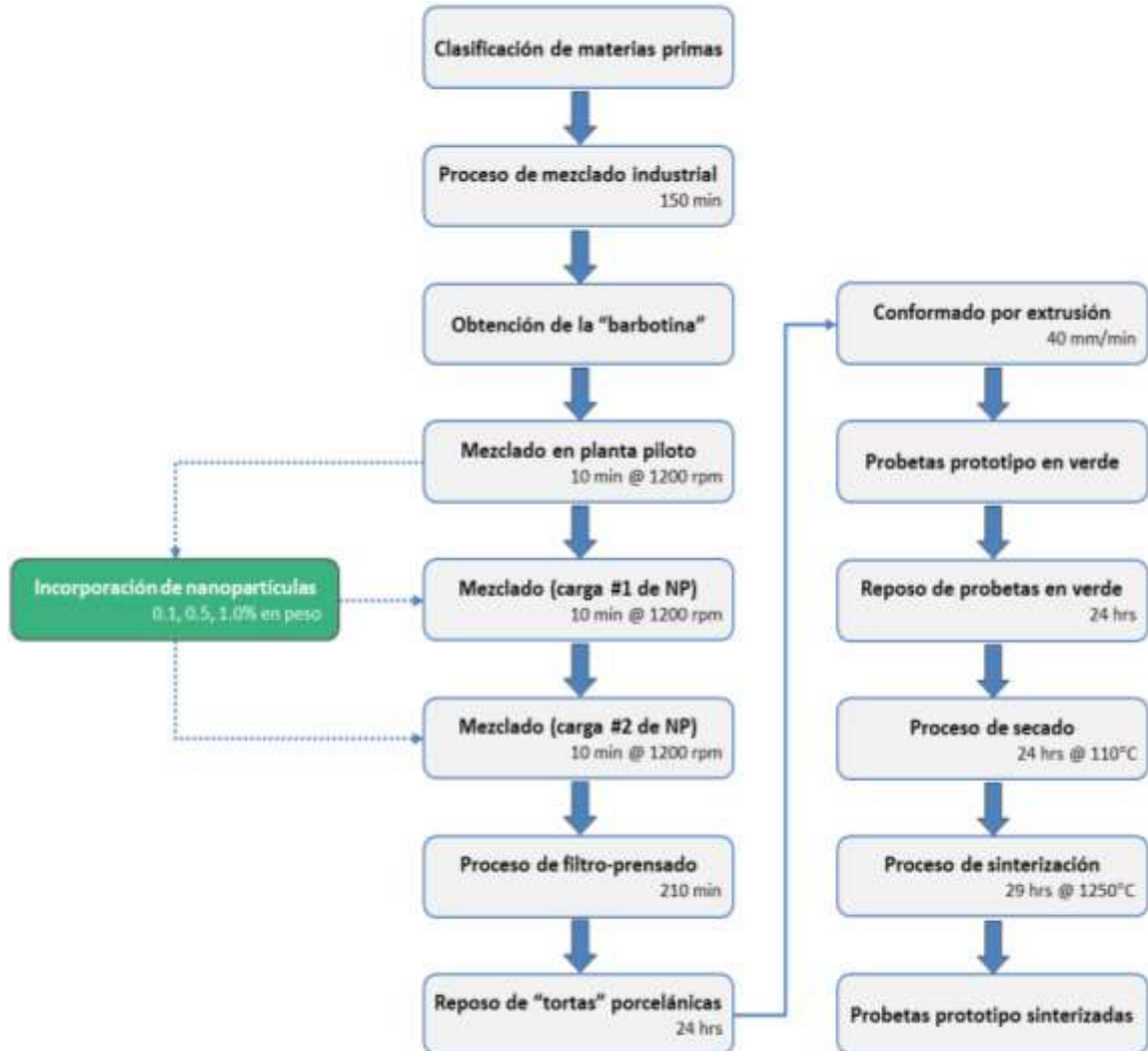


Figura 3.8 Procedimiento general para la obtención de las probetas porcelánicas experimentales a nivel prototipo.

3.5 Evaluación de las pastas porcelánicas

Como parte inicial de la etapa experimental, se evaluaron las propiedades físicas de las pastas porcelánicas utilizadas para la elaboración de las probetas a nivel prototipo. Lo anterior se llevó a cabo con el objetivo de determinar la influencia de adicionar nanopartículas en la pasta porcelánica base en algunos de los parámetros de proceso involucrados en elaboración de una pasta porcelánica triaxial mediante un método de

extrusión plástica. En la figura 3.9, se describe la experimentación realizada a las pastas porcelánicas obtenidas mediante el proceso prototipo.

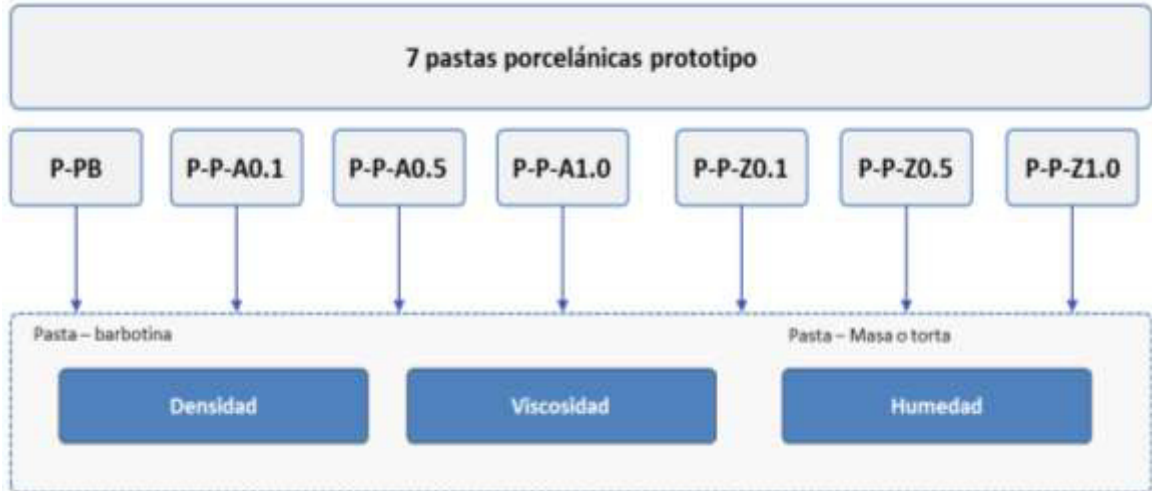


Figura 3.9 Esquema conceptual de la caracterización de las pastas porcelánicas prototipo.

3.5.1 Densidad de la pasta porcelánica

Una vez que la pasta porcelánica o “barbotina” está lista para incorporarse al equipo de filtro-prensado, se toma una muestra y se coloca en un recipiente metálico con un volumen de 10 cm^3 , posteriormente se documenta la masa de la muestra y con estos valores de masa y volumen, se calcula la densidad de la pasta.

En la figura 3.10, se muestra la balanza de precisión marca A&D HF-2000 utilizada para determinar los valores de densidad de las pastas porcelánicas experimentales prototipo.



Figura 3.10 Equipo para determinar la densidad de las pastas experimentales.

3.5.2 Viscosidad de la pasta porcelánica

La viscosidad dinámica o absoluta de la pasta o “barbotina” fue determinada mediante un viscosímetro rotacional analógico. Este equipo funciona básicamente por el principio de rotación de un disco sumergido en un fluido, en donde la viscosidad es medida a partir de la fuerza de torsión necesaria para romper la resistencia viscosa de la muestra, así como la velocidad.

El procedimiento para evaluar la viscosidad de las pastas experimentales consistió en agregar aproximadamente 1 litro de “barbotina” en un recipiente, el cual se coloca en el viscosímetro analógico marca Brookfield (figura 3.11), cuidando que el disco quede completamente sumergido en la pasta. Por último, se enciende el viscosímetro y se comienza con la prueba hasta que se registra la lectura de viscosidad después de aproximadamente 30 segundos.



Figura 3.11 Equipo para determinar la viscosidad absoluta de las pastas experimentales.

3.5.3 Humedad de la pasta porcelánica

La humedad de las tortas porcelánicas durante la etapa de procesamiento de probetas experimentales a escala prototipo fue determinada mediante la técnica de pérdida en peso por calentamiento, utilizando un analizador de humedad con una unidad de halógeno marca Ohaus MB45, el cual se muestra en la figura 3.12.

La prueba consistió en colocar una muestra de las tortas de aproximadamente 2.5 gramos en la cámara del analizador, posteriormente se enciende el equipo y se incrementa la temperatura rápidamente por medio de la unidad halógena desecadora, de manera que la humedad de la muestra se evapora. Durante la operación de calentamiento, el equipo determina continuamente la pérdida en peso de la muestra, con respecto al peso inicial y reporta el resultado final en porcentaje de humedad cuando existe una variación menor al 0.1%. Para estos análisis, la temperatura máxima de operación fue de 180°C y el tiempo aproximado en que se reportó el porcentaje de humedad fue de 240 segundos.



Figura 3.12 Equipo para determinar la humedad de las pastas experimentales

3.6 Evaluación de las probetas experimentales

Se llevaron a cabo una serie de análisis en las probetas porcelánicas posterior al proceso de sinterizado, con el objetivo de evaluar y determinar el efecto agregar nanopartículas en las propiedades finales de la porcelana triaxial base sílice.

En el caso de las probetas correspondientes a las formulaciones a nivel laboratorio, la experimentación consistió básicamente en la evaluación de las propiedades físicas de densidad específica o en bulto, porosidad aparente y absorción de humedad, así como las propiedades mecánicas de resistencia a la flexión y resistencia a la compresión, además se llevaron a cabo análisis microestructurales, químicos y térmicos.

En la figura 3.13, se muestra un esquema de la experimentación correspondiente a las formulaciones a nivel laboratorio.

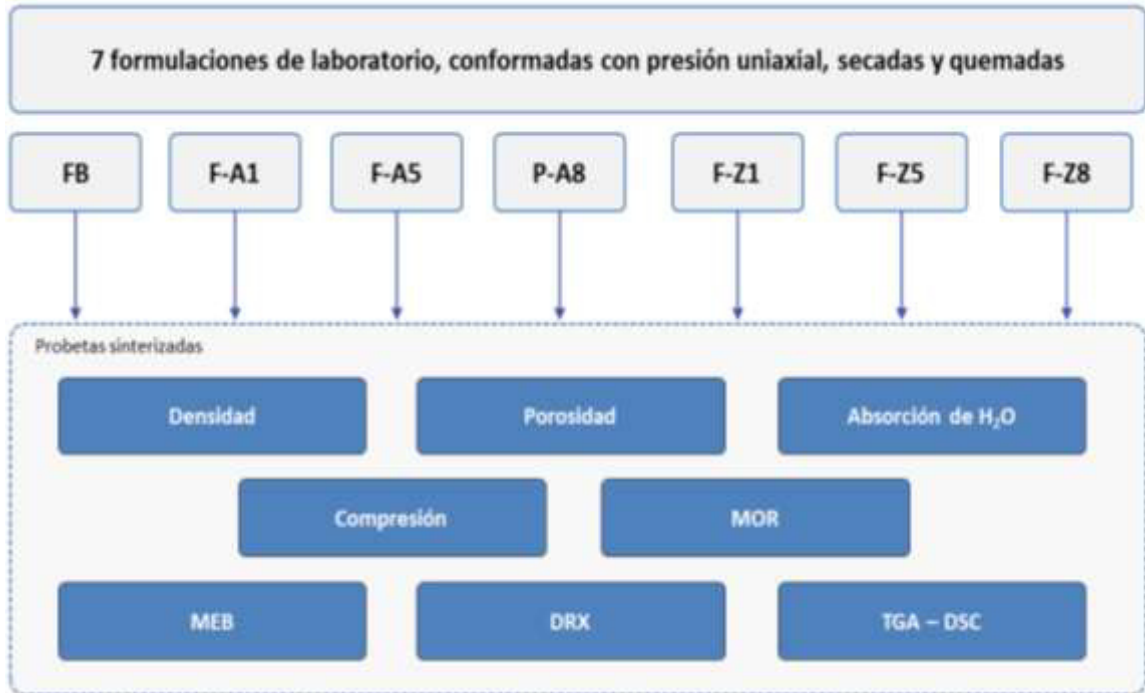


Figura 3.13 Esquema conceptual de la experimentación para las probetas de laboratorio.

Por otro lado, las probetas porcelánicas a escala prototipo fueron evaluadas primeramente en estado verde y posteriormente después del proceso de sinterización. La evaluación previa al proceso de quemado consistió en la determinación de la resistencia mecánica a la flexión o resistencia en verde. Una vez que las probetas fueron sinterizadas, se evaluó la contracción lineal de las muestras y se realizaron pruebas de densidad específica, porosidad abierta y absorción de humedad. Además, se determinó el desempeño mecánico mediante pruebas de resistencia a la flexión, a la compresión, dureza y tenacidad. También se realizó un estudio del desempeño eléctrico mediante pruebas de rigidez dieléctrica, además del estudio microestructural, químico y térmico.

En la figura 3.14, se presenta un esquema de los ensayos realizados a las formulaciones a escala prototipo.

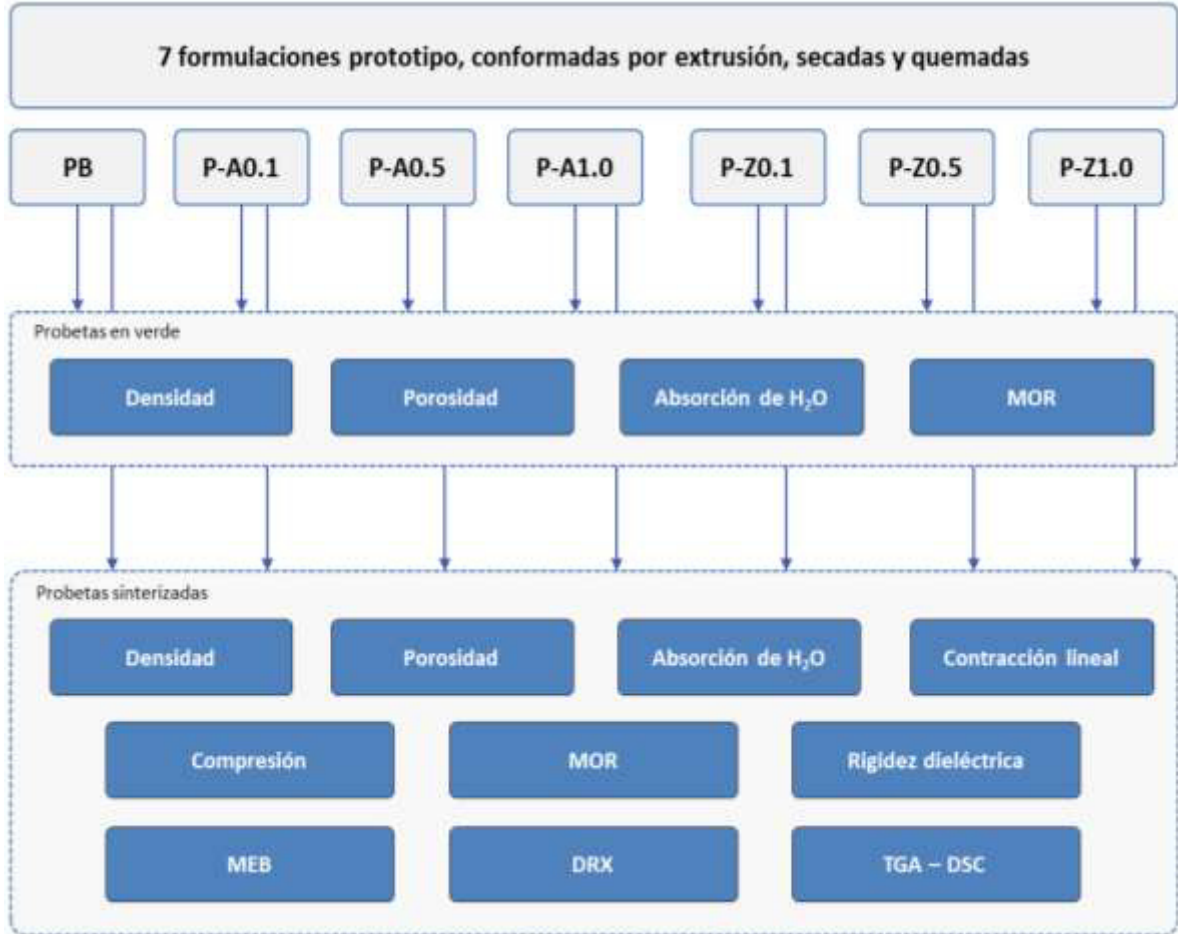


Figura 3.14 Esquema conceptual de la experimentación para las probetas a escala piloto.

3.6.1 Densidad, porosidad y absorción de humedad

Las propiedades físicas de densidad aparente, porosidad aparente y porcentaje de absorción de humedad de las probetas porcelánicas sinterizadas, fueron determinadas por medio del método de Arquímedes descrito en la norma ASTM C373 (Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products).

Los equipos utilizados en el procedimiento para obtener la densidad y porosidad de las probetas porcelánicas fueron una balanza de precisión marca A&D, así como un horno de secado marca FELISA mostrados en la figura 3.15.



Figura 3.15 Equipos utilizados para determinar las propiedades físicas de las probetas porcelánicas. Balanza de precisión (izquierda), horno de secado (derecha).

A continuación se describe brevemente el procedimiento para evaluación de estas propiedades físicas. Primeramente, las probetas porcelánicas fueron sometidas a una temperatura de 120°C por un lapso de tiempo de 120 minutos, de esta manera se obtuvo el peso en seco (D). Después, estas probetas se colocaron en un recipiente con agua, calentándola hasta hervir y manteniéndola en esta condición por 120 minutos. Posteriormente, las probetas se dejaron reposar hasta enfriarse alcanzando la temperatura ambiente dentro del recipiente con agua y permaneciendo en ese estado durante 24 horas. Las muestras inmersas en agua fueron pesadas, obteniendo el peso suspendido (S). Por último, se retiraron las muestras del recipiente con agua y se obtuvo el peso saturado (M). Las propiedades físicas de las probetas sinterizadas se obtuvieron mediante las siguientes ecuaciones:

$$\text{Densidad (gr.cm}^{-3}\text{)} = \frac{D}{(M - S)} \quad (1)$$

$$\text{Porosidad aparente (\%)} = \frac{(M - D)}{(M - S)} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Absorción de humedad (\%)} = \frac{(M - D)}{D} \times 100 \quad (3)$$

donde;

D es el peso de la muestra en seco (gr)

M es el peso saturado (gr)

S es el peso suspendido (gr)

Este mismo proceso fue seguido para obtener las propiedades físicas tanto de las probetas porcelánicas a nivel laboratorio, como para las probetas obtenidas en el proceso prototipo en planta.

Adicionalmente, se prepararon muestras para determinar la porosidad mediante una prueba de penetración de tinta de acuerdo al método B de la norma ASTM D116 (Standard Test Methods for Vitrified Ceramic Materials for Electrical Applications). Esta prueba sirve para determinar si existe porosidad o microgrietas en el cuerpo cerámico posterior al sinterizado. Básicamente, la prueba consiste en seccionar muestras de 5 a 20mm, las cuales se colocan en una cámara de presión que contiene una solución colorante formada por 1 gramo de un agente color fucsia (denominado fucsina) en 1 litro de alcohol etílico y se aplica una presión de 48 MPa por un tiempo de 2.5 horas. Posteriormente, se retiran las muestras de la cámara, se secan y se seccionan por la mitad para su examinación visual, es decir si la tinta penetra en el cuerpo cerámico.

3.6.2 Contracción lineal

La contracción lineal debido al proceso de quemado, puede ser definida como el porcentaje de decremento en la longitud de una muestra cerámica. En esta investigación se llevaron a cabo ensayos para determinar el efecto de las nanopartículas en los cambios dimensionales en longitud de la formulación porcelánica base mediante análisis de la contracción lineal a las probetas prototipo posterior al proceso de sinterización. Se utilizaron muestras en verde con una longitud de 100mm, a las cuales se le hicieron incisiones a 50mm de separación. Posterior al proceso térmico de secado y sinterizado, se volvió a medir la distancia entre las incisiones de las muestras y utilizando la ecuación 4, se determinó el porcentaje de contracción.

$$\text{Contracción total (\%)} = \frac{(L_s - L_f)}{L_s} \times 100 \quad (4)$$

donde;

L_s es la longitud de la muestra en seco (mm)

L_f es la longitud de la muestra sinterizada (mm)

3.6.3 Evaluación mecánica

El desempeño mecánico de las probetas experimentales después del proceso de sinterizado, se llevó a cabo mediante pruebas de resistencia a la compresión y resistencia a la flexión en 3 puntos con el objetivo de determinar cómo influyen las nanopartículas en dichas características.

3.6.3.1 Resistencia a la compresión

Se realizaron pruebas de resistencia a la compresión en frío a las probetas experimentales de porcelana tomando como referencia la norma ASTM C773, Standard Test Method for Compressive (Crushing) Strength of Fired Whiteware Materials. La resistencia a la compresión de un material es la relación del valor de la carga a la cual se presenta una falla sobre el área de contacto.

Las probetas porcelánicas tanto aquellas obtenidas a nivel laboratorio, como a escala prototipo, fueron ensayadas mediante el uso de una prensa hidráulica Ele International modelo ADR-AUTO, mostrada en la figura 3.16. El procedimiento consistió básicamente en colocar la probeta alineada con el centro del cabezal para después aplicar la carga a una velocidad específica hasta ocasionar la falla en la probeta.



Figura 3.16 Equipo utilizado para los ensayos de compresión de las probetas porcelánicas.

El valor de la resistencia a la compresión de las probetas experimentales fue determinado de acuerdo con la siguiente relación:

$$\text{Resistencia a la compresión (MPa)} = \frac{C}{A} \quad (5)$$

donde,

C carga total aplicada hasta ocasionar la falla (N)

A área de contacto de la probeta (mm^2)

3.6.3.2 Resistencia a la flexión

Las probetas porcelánicas también fueron evaluadas para determinar el módulo de ruptura en frío o resistencia a la flexión en tres puntos a temperatura ambiente, de acuerdo al estándar ASTM C674 (Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials). El módulo de ruptura es el máximo esfuerzo que una probeta de dimensiones específicas puede soportar cuando esta se coloca sobre dos soportes y se le aplica una carga vertical hasta fracturar la muestra.

Para las probetas a nivel laboratorio, se evaluaron muestras rectangulares con dimensiones finales de 180mm x 26mm x 26mm, utilizando una máquina universal marca Shimadzu AGX. En el caso de las probetas obtenidas por el proceso a escala prototipo, se evaluaron muestras cilíndricas con dimensiones de 25.4 mm de diámetro x 180 mm, utilizando una dinamómetro marca Dillon modelo H35. La resistencia mecánica a la flexión en 3 puntos, fue calculada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Resistencia a la flexión (MPa)} = \frac{3 \times P \times L}{2 \times b \times d^2} \quad (6)$$

donde,

P es la fuerza total aplicada a la muestra hasta la fractura (N)

L es la distancia entre los apoyos (mm)

b es el ancho de la muestra (mm)

d es la altura de la muestra (mm)

3.6.4 Evaluación dieléctrica

El aguante dieléctrico o rigidez dieléctrica de un material aislante, tal como la porcelana, es una de las propiedades que determinan si dicho material es adecuado para una aplicación en alto voltaje y puede ser definido como el gradiente de voltaje al cual la ruptura dieléctrica ocurre en el material.

El desempeño dieléctrico de las formulaciones porcelánicas del presente estudio, fue determinado mediante pruebas de rigidez dieléctrica de acuerdo a la norma ASTM D149 (Standard Test Method for Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Solid Electrical Insulating Materials at Commercial Power Frequencies).

Los análisis se llevaron a cabo en base al método de prueba descrito en la norma ASTM D116 (Standard Test Methods for Vitrified Ceramic Materials for Electrical Applications). Se utilizó un equipo para medir la rigidez dieléctrica en materiales sólidos marca Hipotronics 750-2-D149 (AC Dielectric Breakdown Tester) con una capacidad máxima de 50kV y una celda de prueba con electrodos verticales, de superficie plana y con un diámetro de 6.35mm. En la siguiente figura se muestra el equipo para determinar la rigidez dieléctrica y las celdas de prueba utilizadas en estos análisis.



Figura 3.17 Equipo (izquierda) y celdas de prueba (derecha) utilizados para determinar la rigidez dieléctrica de las probetas porcelánicas.

Se prepararon probetas con superficies planas de espesor menor a 3 mm y se colocaron entre dos electrodos planos dentro de la celda de prueba, la cual se colocó dentro de otra celda que contiene aceite dieléctrico del tipo mineral con una rigidez superior a 40 kV, esto con el objetivo de prevenir fallas por descargas por fuga (flashover). Posteriormente, se aplica un voltaje a una velocidad de 1kV/s hasta ocasionar la ruptura dieléctrica en la probeta porcelánica. Al final, se documenta el voltaje de ruptura y se calcula la rigidez dieléctrica utilizando la siguiente relación:

$$E = \frac{U}{d} \quad (8)$$

donde,

E es la rigidez dieléctrica ($\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$)

U es el valor de voltaje de ruptura (kV)

D es el espesor de la probeta (mm)

En la figura 3.18 se esquematiza el arreglo experimental considerado para las pruebas de rigidez dieléctrica en las probetas porcelánicas experimentales.

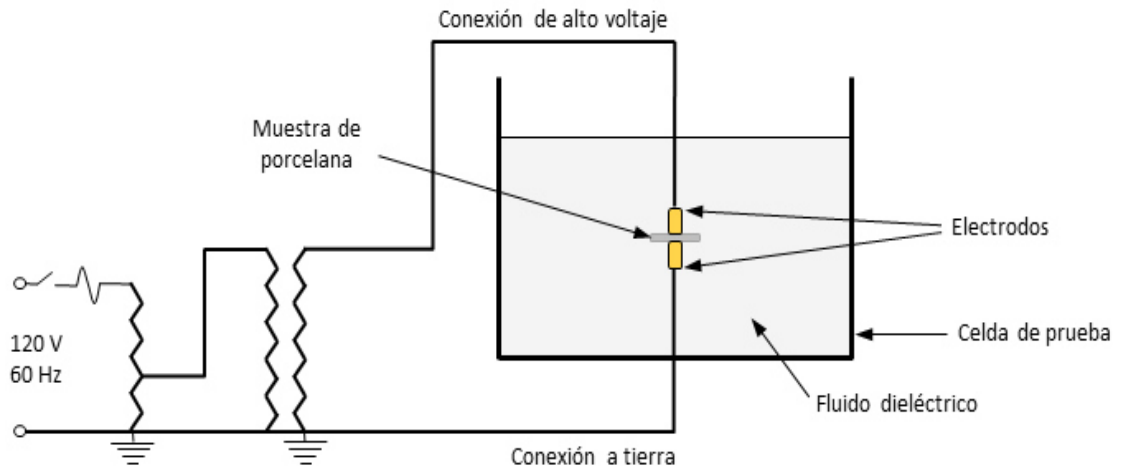


Figura 3.18 Esquema del arreglo experimental para los ensayos de rigidez dieléctrica.

3.6.5 Análisis de fases

La difracción de rayos X es una técnica analítica para identificar compuestos cristalinos presentes en un material, esto mediante la obtención de difractogramas, ya que cada

material cristalino cuenta un patrón característico. De manera general, dicha técnica está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando los rayos X inciden en la estructura de un material en específico.

Las muestras fueron analizadas mediante la técnica de caracterización de Difracción de Rayos X para identificar las fases cristalinas presentes después del proceso de sinterizado. Se utilizó un analizador de Difracción de Rayos-X marca Bruker D8 Advance, mostrado en la figura 3.19.

Primeramente, las probetas sinterizadas fueron preparadas mediante una molienda en un molino de bolas (marca Rocklab) hasta generar polvos finos. Se prepararon muestras pequeñas de polvos, las cuales se colocaron en el difractómetro de rayos-X para realizar el análisis de fases. Se utilizó un voltaje de 50 Kv, un amperaje de 25 mA, con una radiación de cobre ($\text{Cu K}\alpha$) y una longitud de onda de 1.5418 \AA , con límites de ángulos de reflexión de 5° a 90° y el paso de 1.2° a 0.05° por segundo, realizando conteos cada segundo durante 30 minutos.



Figura 3.19 Equipo utilizado para los análisis de difracción de rayos-X.

3.6.6 Análisis microestructural

Se llevaron a cabo análisis de la microestructura de las formulaciones porcelánicas posterior al proceso de sinterizado, mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Se utilizó un microscopio electrónico (STEM – nano-SEM, por sus siglas en inglés) marca FEI modelo NOVA NANOSEM 200, el cual es mostrado en la siguiente figura.



Figura 3.20 Equipo utilizado para en análisis microestructural de las probetas porcelánicas.

Se seleccionaron las muestras y se prepararon petrografías mediante el uso de resina en frío, por último, las muestras fueron recubiertas en su superficie por una capa fina de oro, de manera tal que pudieran tener las características conductoras que se requieren para el análisis con esta técnica de microscopía. Se tomaron imágenes de la microestructura a diferentes magnificaciones, además se identificaron las fases presentes haciendo uso de la técnica de espectrometría de dispersión de energía (EDS) incorporada al microscopio.

3.6.7 Análisis térmico

El análisis térmico puede definirse como la medida de los cambios físicos o químicos que ocurren en un material en función de la temperatura. El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que se basa en la medida de la variación de la masa (pérdida o ganancia) de una muestra cuando se somete a un cambio de temperatura en una

atmosfera controlada. Dichas variaciones en la masa son referencia si la muestra se descompone o reacciona con otros compuestos. Los análisis de TGA pueden ser utilizados en conjunto con otras técnicas, como por ejemplo el análisis térmico diferencial de barrido (DSC).

Las probetas porcelánicas fueron evaluadas térmicamente mediante la técnica simultánea de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis térmico gravimétrico (TGA), esto con el objetivo de determinar los eventos térmicos presentes durante el proceso de sinterización. El equipo utilizado para los análisis térmicos fue un SDT Q 600 marca TA Instruments, New Castle, DE, mostrado en la figura 3.21.

Los análisis térmicos se llevaron a cabo utilizando muestras con una masa de entre 7 y 15 miligramos, se evaluaron las probetas desde temperatura ambiente hasta los 1250°C, manteniéndose por 5 minutos a dicha temperatura a una razón de calentamiento de 30°C/min.



Figura 3.21 Equipo utilizado para los análisis térmicos de las probetas porcelánicas.

Resultados experimentales

Capítulo

4

Este capítulo representa la parte central de la tesis, ya que se muestran los resultados de la evaluación experimental de las probetas porcelánicas. Se presentan los análisis de la caracterización física, mecánica, dieléctrica, microestructural y química realizada a las formulaciones de porcelana triaxial silicosa con adiciones de nanopartículas propuestas en la presente investigación.

4.1 Evaluación de propiedades físicas de las pastas porcelánicas

Como se mencionó en el capítulo anterior, antes de elaborar las probetas porcelánicas mediante el proceso a escala prototipo, se evaluaron las características físicas de las pastas con el objetivo de determinar la influencia de las nanopartículas en los parámetros más importantes en el proceso de elaboración de dicha pasta.

4.1.1 Densidad, viscosidad y humedad de la pasta porcelánica

Los resultados de la caracterización de las pastas porcelánicas, obtenidas siguiendo el proceso prototipo, son mostrados en la tabla 4.1. Se encontró que las propiedades físicas de densidad, viscosidad y porcentaje de humedad de las pastas de las formulaciones con adición de nanopartículas, tanto Al_2O_3 , como ZrO_2 , permanecen prácticamente sin cambios en comparación a los valores mostrados por la pasta de la formulación original. Lo anterior se debe en parte a que las concentraciones de nano-óxidos agregados en la composición inicial son bajas, por lo tanto no afectan significativamente las características reológicas de las pastas. Lo anterior resulta relevante, ya que se pudiera asegurar que dichos parámetros de proceso no sufrirán modificaciones importantes al incorporar este tipo de nano-óxidos en la composición inicial de porcelana silicosa.

Tabla 4.1 Propiedades de las pastas porcelánicas obtenidas mediante el proceso prototipo.

Formulación	Concentración de nanopartículas	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad (cP)	Humedad (%)
PB	0%	1.59	18,600	17.45
P-A0.1	0.1% Al ₂ O ₃	1.63	18,800	17.16
P-A0.5	0.5% Al ₂ O ₃	1.63	18,600	17.35
P-A1.0	1.0% Al ₂ O ₃	1.64	18,800	17.20
P-Z0.1	0.1% ZrO ₂	1.62	18,200	16.72
P-Z0.5	0.5% ZrO ₂	1.62	18,200	16.58
P-Z1.0	1.0% ZrO ₂	1.63	18,400	16.42

4.2 Evaluación de propiedades físicas de las probetas experimentales

4.2.1 Propiedades físicas de las probetas a escala laboratorio

4.2.1.1 Densidad en bulto

En las figuras 4.1 y 4.2 se muestra el comportamiento de la densidad en bulto de las probetas porcelánicas sinterizadas obtenidas a nivel laboratorio con respecto a la variación en la concentración de nanopartículas de alúmina y circonia, respectivamente, posterior al proceso térmico de sinterización.

El comportamiento observado en las gráficas indica que existe una tendencia de incremento en la densidad del cuerpo porcelánico base al aumentar la concentración de las nanopartículas, tanto de alúmina, como de circonia. En el caso de las formulaciones de porcelana con nano-alúmina, la densidad incremento en valores de 0.5, 2.7 y 3.4% con respecto al valor de densidad de la composición porcelánica base, esto al incorporar las nanopartículas en 1, 5 y 8% respectivamente. Por otro lado, las nanopartículas de

circonia tuvieron una influencia ligeramente menor en la densificación de la porcelana triaxial bajo estudio, ya que la densidad se incrementó un 0.5, 1.6 y 2.6% en relación al valor de la formulación base, al adicionar nano-circonia en 1, 5 y 8% respectivamente.

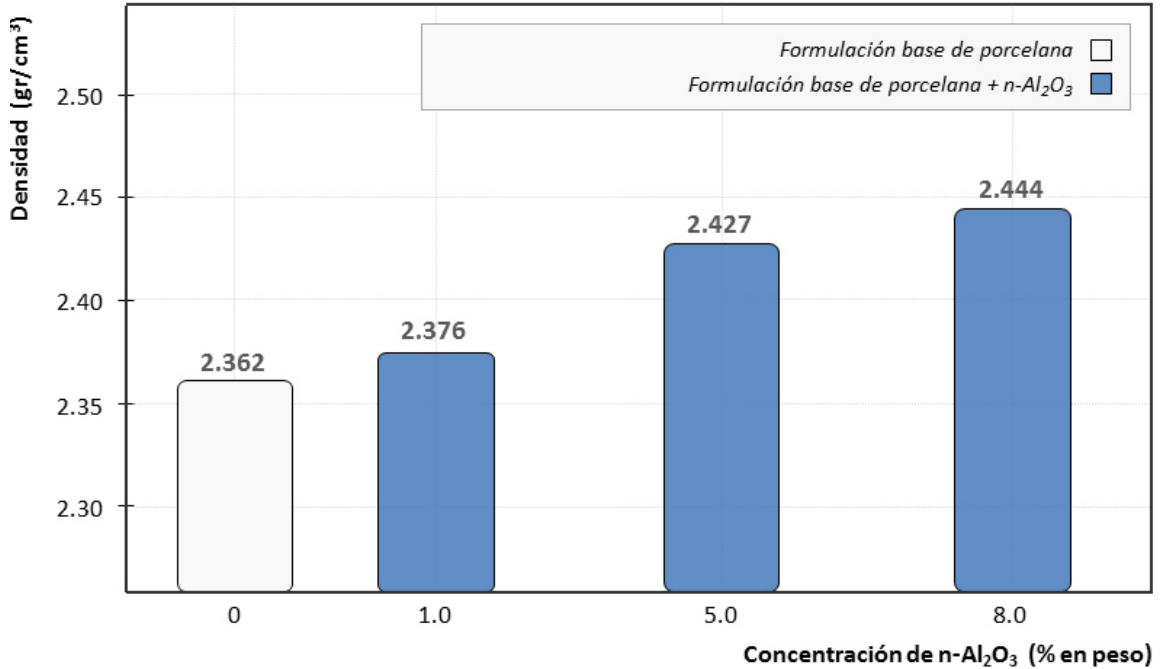


Figura 4.1 Efecto de la incorporación de nanopartículas de alúmina en la densidad en bulbo de la formulación base de porcelana triaxial silicosa (probetas a nivel laboratorio).

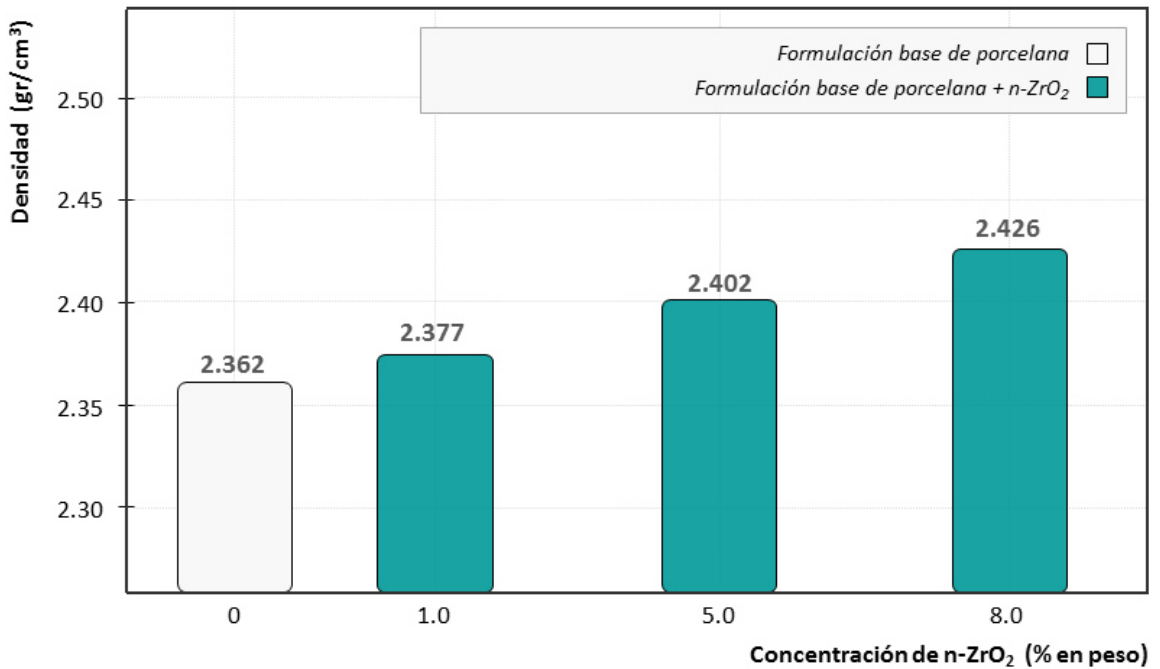


Figura 4.2 Efecto de la incorporación de nanopartículas de circonia en la densidad en bulbo de la formulación base de porcelana triaxial silicosa (probetas a nivel laboratorio).

El efecto de densificación observado en estos resultados, derivado de la adición de partículas a nivel nanométrico, se ha observado en diversas investigaciones relacionadas con materiales cerámicos [70, 77, 79, 92].

4.2.1.2 Porosidad aparente y absorción de humedad

La influencia de adicionar nanopartículas en la porosidad aparente y absorción de humedad de la porcelana triaxial silicosa es descrita a continuación. De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 4.2, se puede observar que las formulaciones con adición de nano-óxidos presentan valores de porosidad y absorción de humedad, similares a los mostrados por la formulación base. Se observa también que cada una de las formulaciones bajo estudio presentaron valores muy bajos de porosidad y absorción de humedad, prácticamente cero posterior al proceso de quemado. El comportamiento de la porosidad también fue evaluado mediante el método conocido como Fuscina. Los resultados corroboraron que las probetas evaluadas no mostraron evidencia de penetración de la tinta fuscina dentro de la matriz porcelánica, lo cual es un indicativo de que las muestras presentan valores muy bajos de porosidad abierta o microgrietas.

Tabla 4.2 Valores de porosidad y absorción de humedad de las probetas a nivel laboratorio.

Formulación	Concentración de nanopartículas	Porosidad aparente (%)		Absorción de humedad (%)
		ASTM D373	Método Fuscina	ASTM D373
FB	0%	0.50	Sin penetración	0.21
F-A1	1% Al ₂ O ₃	0.62	Sin penetración	0.30
F-A5	5% Al ₂ O ₃	0.35	Sin penetración	0.14
F-A8	8% Al ₂ O ₃	0.31	Sin penetración	0.12
F-Z1	1% ZrO ₂	0.22	Sin penetración	0.13
F-Z5	5% ZrO ₂	0.33	Sin penetración	0.14
F-Z8	8% ZrO ₂	0.43	Sin penetración	0.25

Es importante mencionar que valores de porosidad “cero” son requerimientos indispensables para las formulaciones porcelánicas triaxial que son utilizadas para elaborar aisladores eléctricos [41].

4.2.2 Propiedades físicas de las probetas a escala prototipo

4.2.2.1 Densidad en bulto

Las figuras 4.3 y 4.4 muestran la influencia de incorporar nanopartículas de alúmina y circonia, respectivamente, en la densidad específica de las probetas porcelánicas obtenidas mediante el proceso a nivel prototipo posterior al proceso térmico de sinterización.

En base a los resultados obtenidos, se pudo observar que las probetas prototipo con adiciones de nanopartículas presentaron un ligero incremento en los valores de densidad específica con respecto a la porcelana triaxial base. Este incremento en la densidad de la porcelana fue menor al 1%, tanto para las formulaciones con adiciones de nano- Al_2O_3 , como de nano- ZrO_2 .

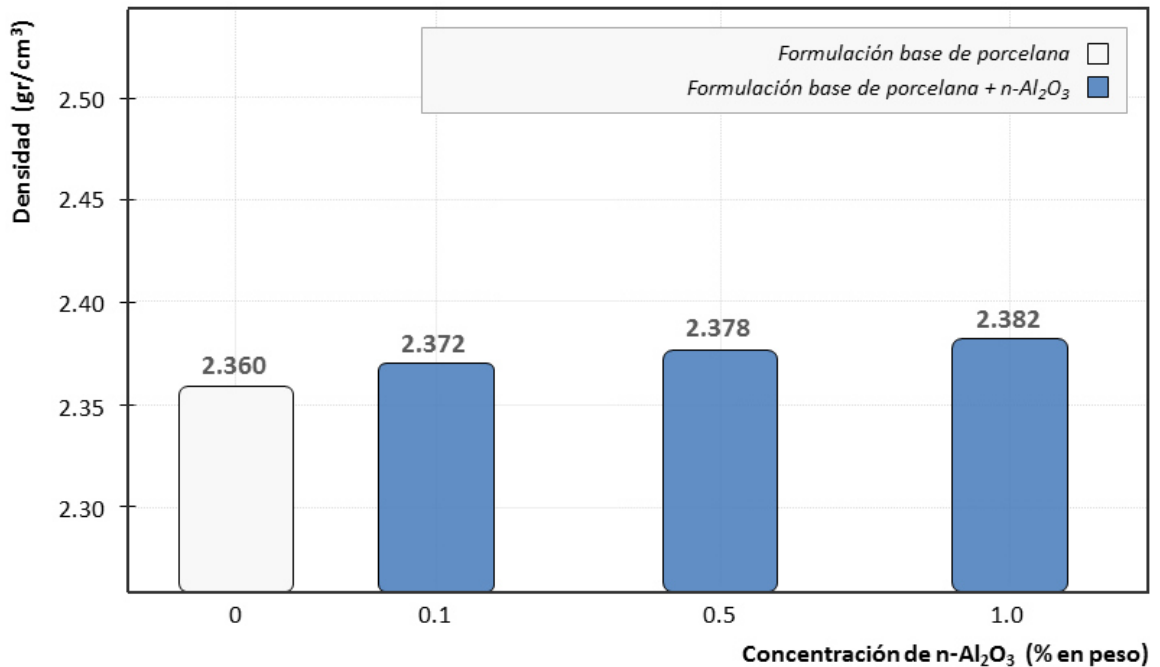


Figura 4.3 Efecto de la incorporación de nanopartículas de alúmina en la densidad en bulto de la formulación base de porcelana triaxial silicosa (probetas prototipo).

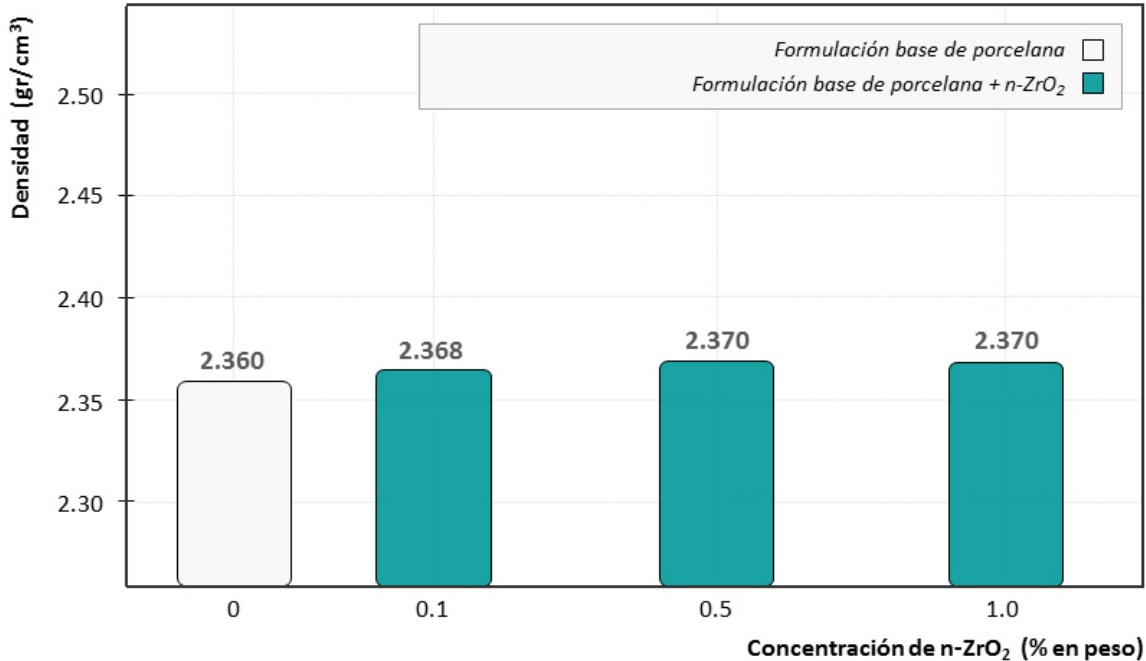


Figura 4.4 Efecto de la incorporación de nanopartículas de circonia en la densidad en bulto de la formulación base de porcelana triaxial silicosa (probetas prototipo).

Como se puede apreciar, el efecto de densificación del cuerpo cerámico observado en la evaluación de las probetas a nivel laboratorio, no se presenta de manera significativa en las formulaciones a escala prototipo. Lo anterior se puede atribuir a que la concentración de nanopartículas fue mucho menor en las probetas prototipo en comparación a las de escala laboratorio. Otro aspecto que tiene relevancia es que las probetas prototipo fueron elaboradas siguiendo un proceso de extrusión a diferencia del proceso de prensado uniaxial utilizado en las probetas a escala laboratorio, mediante el cual se obtienen valores de densidad superior.

Por otro lado, es importante mencionar que los valores de densidad específica obtenidos tanto para la formulación porcelánica base, como para las formulaciones con adiciones de nanopartículas (Al₂O₃ y ZrO₂), se encuentran dentro de los requerimientos aceptables para una porcelana triaxial silicosa de grado eléctrico, es decir del grupo C100 (de acuerdo con el estándar internacional IEC 60672-1), los cuales deben de ser superiores a 2.2 gr/cm³ [41].

4.2.2.2 Porosidad aparente y absorción de humedad

En la tabla 4.3 se presentan los resultados tanto de porosidad aparente, como de absorción de humedad para las probetas porcelánicas a nivel prototipo. Como se puede observar en la tabla, las formulaciones experimentales presentaron valores muy bajos de porosidad y absorción de humedad posterior al proceso de sinterización, de hecho, estos valores son mucho más bajos que los obtenidos para las probetas a escala laboratorio. Dicho comportamiento puede ser explicado desde el punto de vista de proceso. Como se describió anteriormente, las probetas de laboratorio fueron obtenidas mediante prensado uniaxial, mientras que estas probetas prototipo se elaboraron por medio de la técnica de extrusión plástica, la cual reduce eficazmente tanto la porosidad abierta como la cerrada, debido a que durante el procesamiento se genera un efecto de vacío en el extrusor que reduce considerablemente las burbujas de aire de la pasta porcelánica [52].

Tabla 4.3 Valores de porosidad y absorción de humedad de las probetas a nivel prototipo.

Formulación	Concentración de nanopartículas	Porosidad aparente (%)		Absorción de humedad (%)
		ASTM D373	Método Fuscina	ASTM D373
PB	0%	< 0.05	Sin penetración	< 0.05
P-A0.1	0.1% Al ₂ O ₃	< 0.05	Sin penetración	< 0.05
P-A0.5	0.5% Al ₂ O ₃	< 0.05	Sin penetración	< 0.05
P-A1.0	1.0% Al ₂ O ₃	< 0.05	Sin penetración	< 0.05
P-Z0.1	0.1% ZrO ₂	< 0.05	Sin penetración	< 0.05
P-Z0.5	0.5% ZrO ₂	< 0.05	Sin penetración	< 0.05
P-Z1.0	1.0% ZrO ₂	< 0.05	Sin penetración	< 0.05

De manera complementaria, se realizaron análisis de porosidad mediante la técnica denominada Fuscina, con los cuales se corroboraron los valores bajos de porosidad abierta, ya que las probetas no mostraron evidencia de penetración de la tinta en el cuerpo porcelánico. Esta característica es un requerimiento indispensable para las composiciones de porcelana triaxial que deseen ser utilizadas como aisladores eléctricos.

4.2.2.3 Contracción lineal

En las figuras 4.5 y 4.6 se muestran los resultados de contracción lineal de las probetas porcelánicas prototipo con adiciones de alúmina y circonia, respectivamente, posterior al tratamiento de sinterizado.

Los resultados revelan que las formulaciones con agregados de nano- Al_2O_3 presentaron prácticamente los mismos porcentajes de contracción lineal en comparación a la formulación base. Por otro lado, las probetas con adiciones de nanopartículas de circonia mostraron un comportamiento diferente, ya que los valores obtenidos fueron más bajos que la formulación base.

En general, la contracción lineal en una porcelana triaxial es debida principalmente al proceso de sinterización entre los componentes presentes y los que se generan en el sistema porcelánico [93].

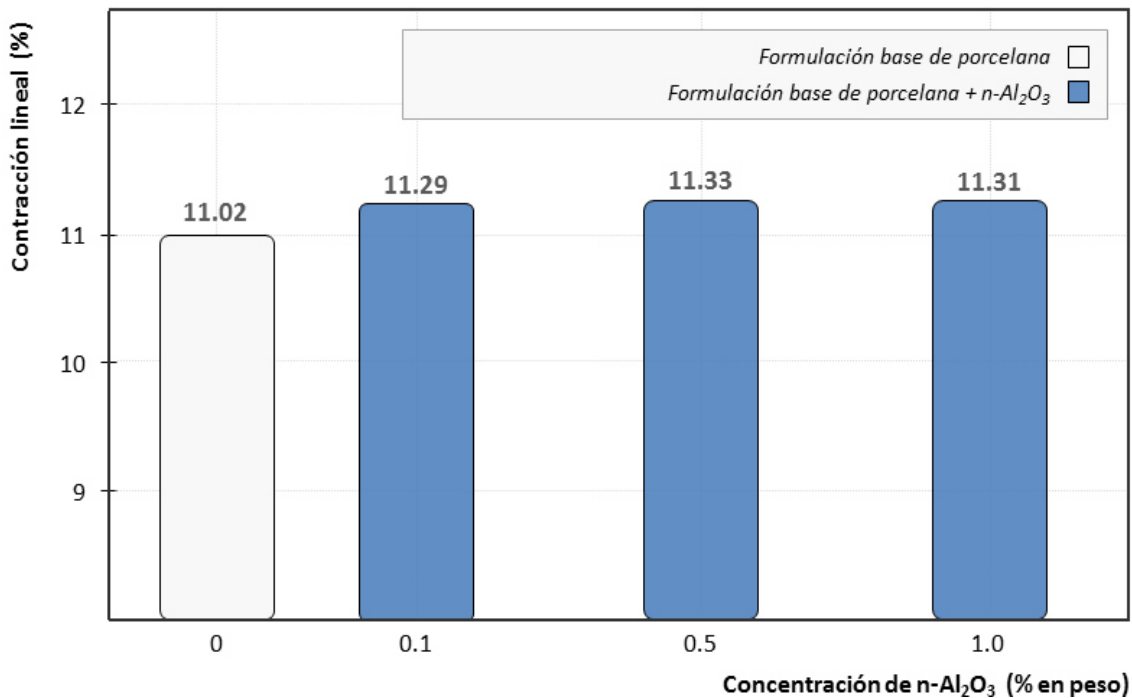


Figura 4.5 Comportamiento de la contracción lineal de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanopartículas de alúmina. Se muestra el valor promedio (probetas a nivel prototipo).

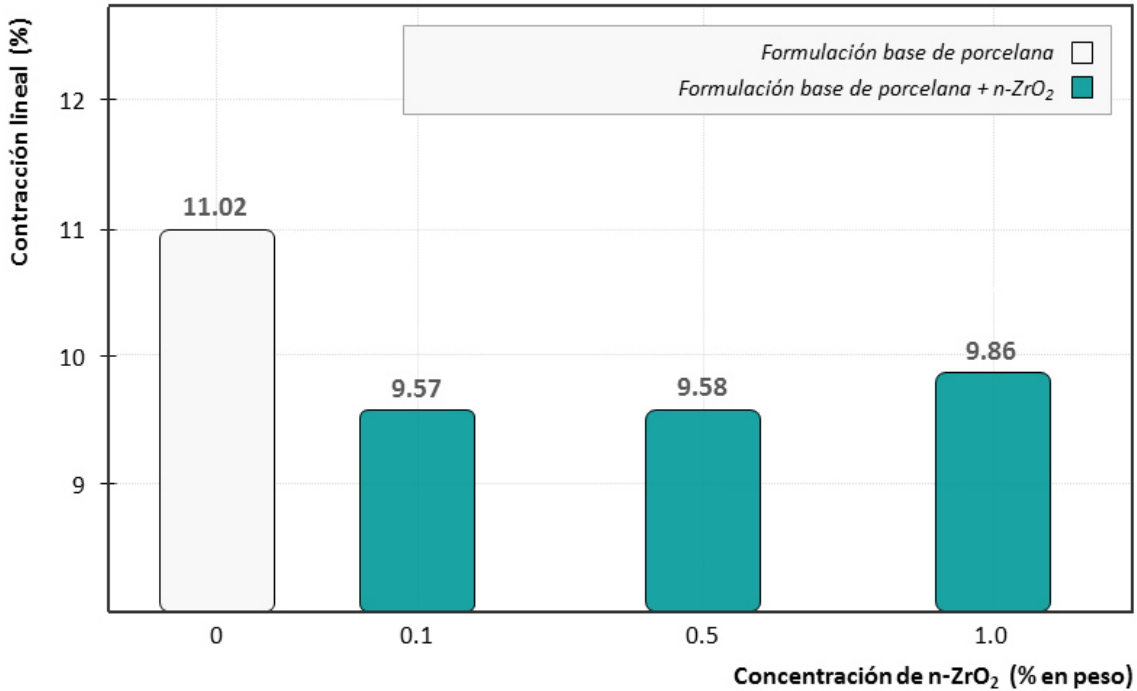


Figura 4.6 Comportamiento de la contracción lineal de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanopartículas de circonia. Se muestra el valor promedio (probetas a nivel prototipo).

4.3 Evaluación de propiedades mecánicas de las probetas experimentales

4.3.1 Evaluación mecánica de las probetas a escala laboratorio

Se llevaron a cabo análisis para determinar la influencia de incorporar nanopartículas cerámicas en el comportamiento mecánico de una porcelana triaxial base sílice, posterior al proceso de sinterizado. Los análisis consistieron en realizar pruebas de resistencia a la compresión y a la flexión, a cada una de las formulaciones estudiadas.

4.3.1.1 Resistencia a la compresión

En las figuras 4.7 y 4.8 se presentan los resultados de los ensayos de resistencia a la compresión de las probetas porcelánicas obtenidas a nivel laboratorio. Se muestra el comportamiento mecánico de la porcelana triaxial silicosa en relación al porcentaje de adición de nanopartículas tanto de alúmina como de circonia, respectivamente.

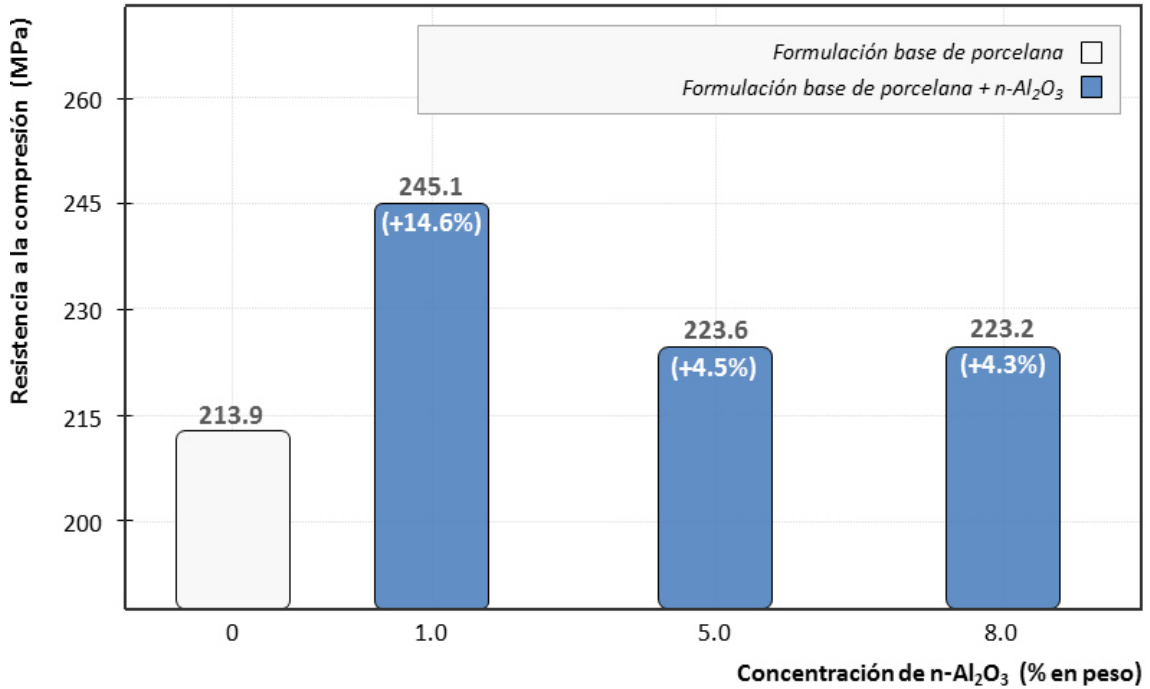


Figura 4.7 Comportamiento del desempeño mecánico a la compresión de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanoparticulas de alúmina. Se muestra el valor promedio, así como el porcentaje de mejora en comparación a la muestra base (probetas a nivel laboratorio).

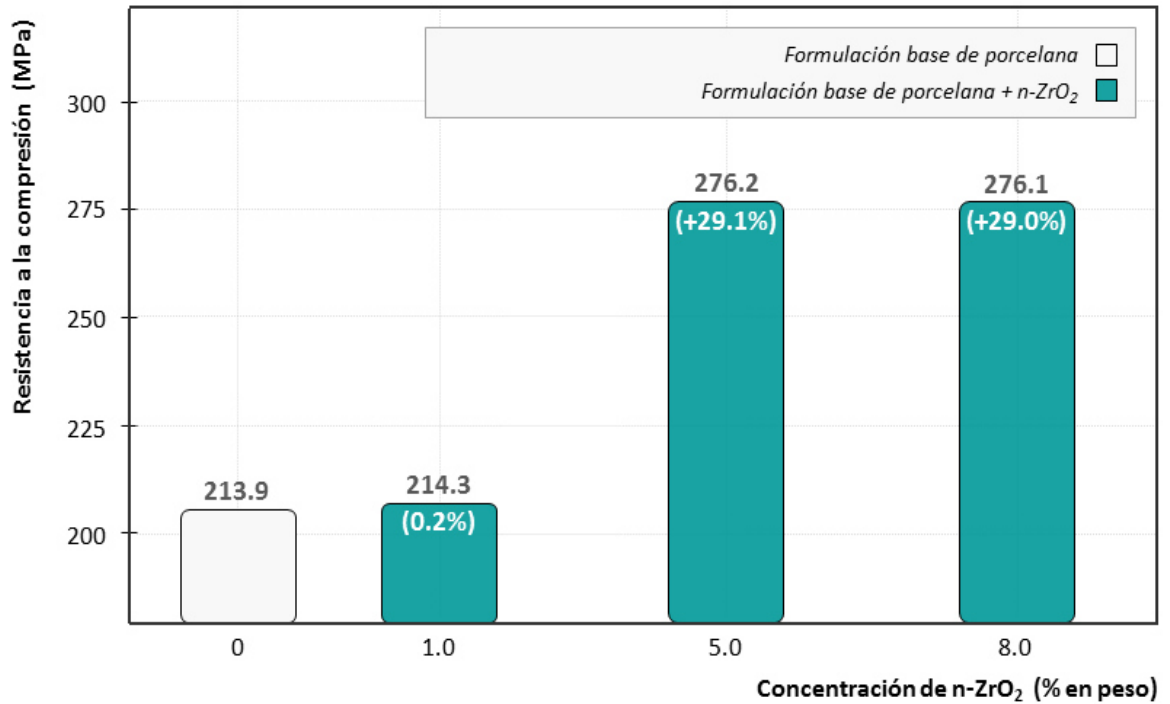


Figura 4.8 Comportamiento del desempeño mecánico a la compresión de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanoparticulas de circonia. Se muestra el valor promedio, así como el porcentaje de mejora en comparación a la muestra base (probetas a nivel laboratorio).

De acuerdo con los resultados obtenidos, se pudo demostrar el concepto de mejora del desempeño mecánico a la compresión de una porcelana triaxial silicosa cuando se agregan nanopartículas en la formulación inicial.

En el caso de las probetas porcelánicas con adiciones de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, la resistencia a la compresión en frío se incrementó en cada una de las tres formulaciones evaluadas, siendo la formulación F-A1 (adición de 1% en peso de nanopartículas de alúmina) la que presentó el mayor beneficio, es decir un incremento del 14.6% con respecto a la formulación base. Las formulaciones con adiciones de 5 y 8% en peso de nano-alúmina (F-A5 y F-A8) también presentaron valores de resistencia superiores a la porcelana base, los cuales representaron incremento del 4.5 y 4.3%, respectivamente.

Por otro lado, las formulaciones con adiciones de nanopartículas de circonia presentaron un comportamiento mecánico a la compresión diferente al mostrado por las formulaciones con nano-alúmina. En este caso, la formulación con menor concentración de $n\text{-ZrO}_2$ (F-Z1), presentó prácticamente el mismo valor que la formulación base, mientras que las formulaciones con mayor concentración de nanopartículas de circonia (F-Z5 y F-Z8), el valor de resistencia mecánica incremento en un 29% con respecto a la formulación de base sin adición de nanopartículas. Este fenómeno puede ser atribuido al concepto de refuerzo mecánico de la ZrO_2 “tecnología de la circonia”, a través de la formación de microgrietas, las cuales permiten una propagación de grieta estable; es decir son interrupciones que se presentan en la matriz cerámica, las cuales son capaces de evitar el avance de la propagación de la grieta [94].

4.3.1.2 Resistencia a la flexión

Los resultados de los ensayos de resistencia a la flexión realizados a las probetas porcelánicas a nivel laboratorio posterior al proceso de sinterización, son mostrados en las figuras 4.9 y 4.10. Estos resultados se presentan en forma de gráficas comparativas del desempeño a la flexión o módulo de ruptura de la porcelana triaxial en relación al porcentaje de adición de nanopartículas tanto de alúmina como de circonia.

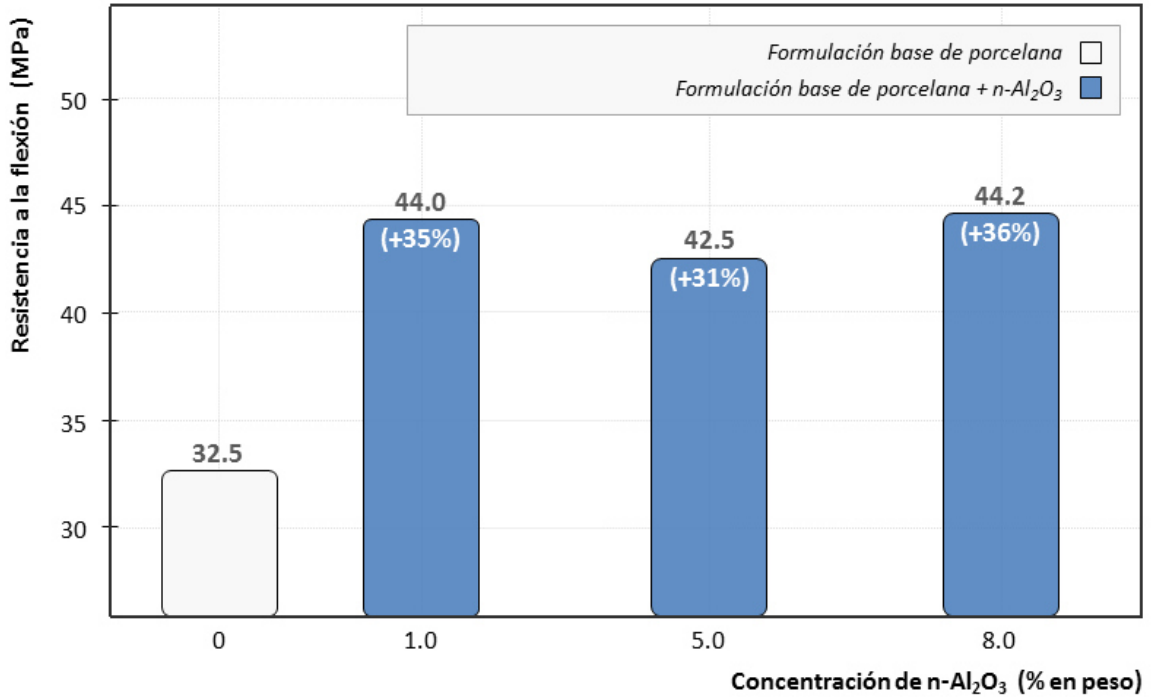


Figura 4.9 Comportamiento del desempeño mecánico a la flexión de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanopartículas de alúmina. Se muestra el valor promedio, así como el porcentaje de mejora en comparación a la muestra base (probetas a nivel laboratorio).

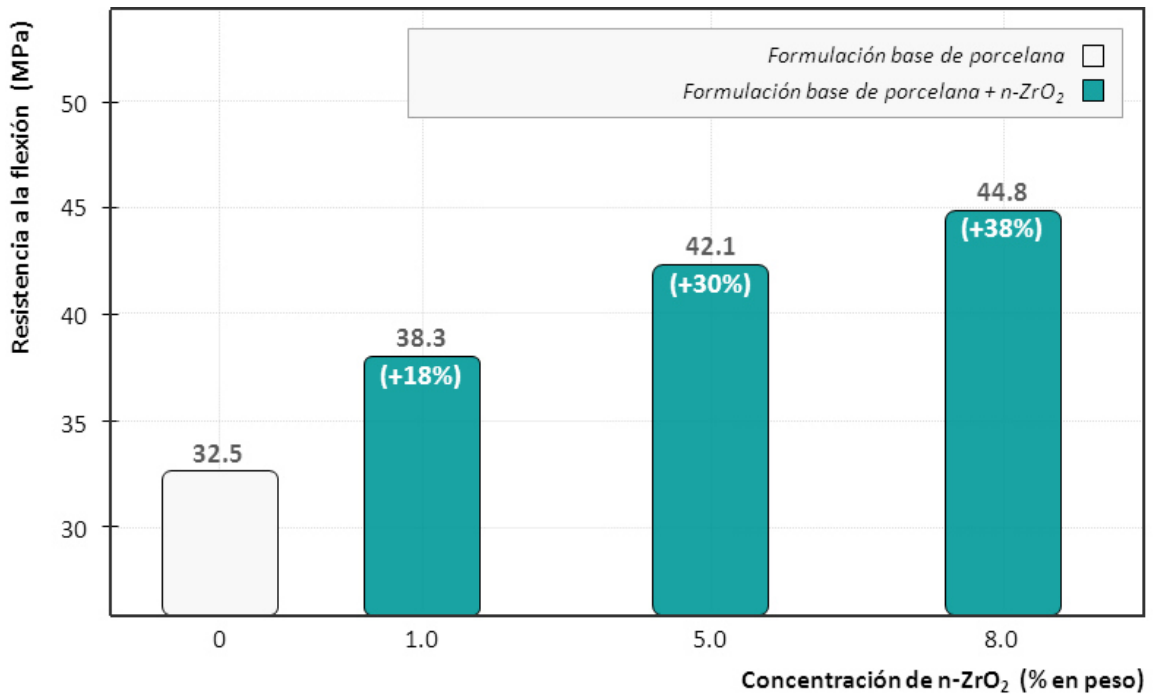


Figura 4.10 Comportamiento del desempeño mecánico a la flexión de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanopartículas de circonia. Se muestra el valor promedio, así como el porcentaje de mejora en comparación a la muestra base (probetas a nivel laboratorio).

En base a estos resultados obtenidos, se pudo demostrar que el módulo de ruptura en frío de la porcelana triaxial de grado eléctrico se ve favorecido cuando se incorporan nanopartículas de alúmina en la composición inicial. La formulación F-A1 (1% n- Al_2O_3) presentó un incremento del 35% con respecto a la porcelana base; para la formulación con adición del 5% de n-alúmina, el incremento fue del 31%, mientras que en el caso de la formulación con mayor concentración de nanopartículas de alúmina (8%), el beneficio fue del 36% de incremento de resistencia a la flexión en comparación a la porcelana sin adición de nano-alúmina.

Los resultados de las formulaciones con adiciones de nanopartículas de circonia revelaron un comportamiento mecánico favorable en el incremento del módulo de ruptura en frío o resistencia a la flexión. En este caso, se observó que el desempeño mecánico a la flexión se incrementa de manera proporcional con el aumento en la concentración de nanopartículas de circonia. La formulación con menor cantidad de nanopartículas (F-Z1) presentó un incremento del 18% con respecto a la porcelana triaxial base. La formulación F-Z5 (5% n- ZrO_2) mostró un beneficio del 30%, mientras que en la formulación F-Z8 (8% n- ZrO_2), el incremento fue del 38%.

De esta manera, al igual que en los análisis de resistencia a la compresión, se pudo demostrar el concepto de mejora del desempeño mecánico a la flexión de una porcelana triaxial silicosa cuando se incorporan nanopartículas cerámicas tanto de alúmina, como de circonia en su composición inicial.

En la tabla 4.4 se muestra un resumen de los resultados de la caracterización mecánica a la flexión para cada una de las formulaciones a nivel laboratorio, indicando el porcentaje de mejora con respecto a la composición porcelánica original.

Tabla 4.4 Valores de resistencia a la flexión de las probetas porcelánicas a nivel laboratorio.

Formulación	Concentración de nanopartículas	Resistencia a la flexión – sinterizada (MPa)	Mejora con respecto a formulación base
FB	0%	32.5	--
F-A1	1% Al ₂ O ₃	44	35%
F-A5	5% Al ₂ O ₃	42.5	31%
F-A8	8% Al ₂ O ₃	44.2	36%
F-Z1	1% ZrO ₂	38.3	18%
F-Z5	5% ZrO ₂	42.1	30%
F-Z8	8% ZrO ₂	44.8	38%

4.3.2 Evaluación mecánica de las probetas a escala prototipo

Se llevaron a cabo pruebas para evaluar el desempeño mecánico de las probetas porcelánicas prototipo con el objetivo de determinar la influencia de las nanopartículas cerámicas en el comportamiento mecánico de la porcelana triaxial silicosa bajo estudio, tanto en estado verde, como después del proceso de quemado. Se realizaron ensayos de resistencia a la compresión y a la flexión, a cada una de las formulaciones propuestas.

4.3.2.1 Resistencia a la flexión

Como parte inicial de la evaluación de la resistencia a la flexión de las formulaciones prototipo, se realizaron análisis para determinar el comportamiento de la resistencia mecánica previo al proceso de sinterizado, es decir en su estado en verde.

En las figuras 4.11 y 4.12, se presentan los resultados mediante gráficas que revelan la influencia de las nanopartículas de alúmina y circonia en el módulo de ruptura en verde de la formulación porcelánica base.

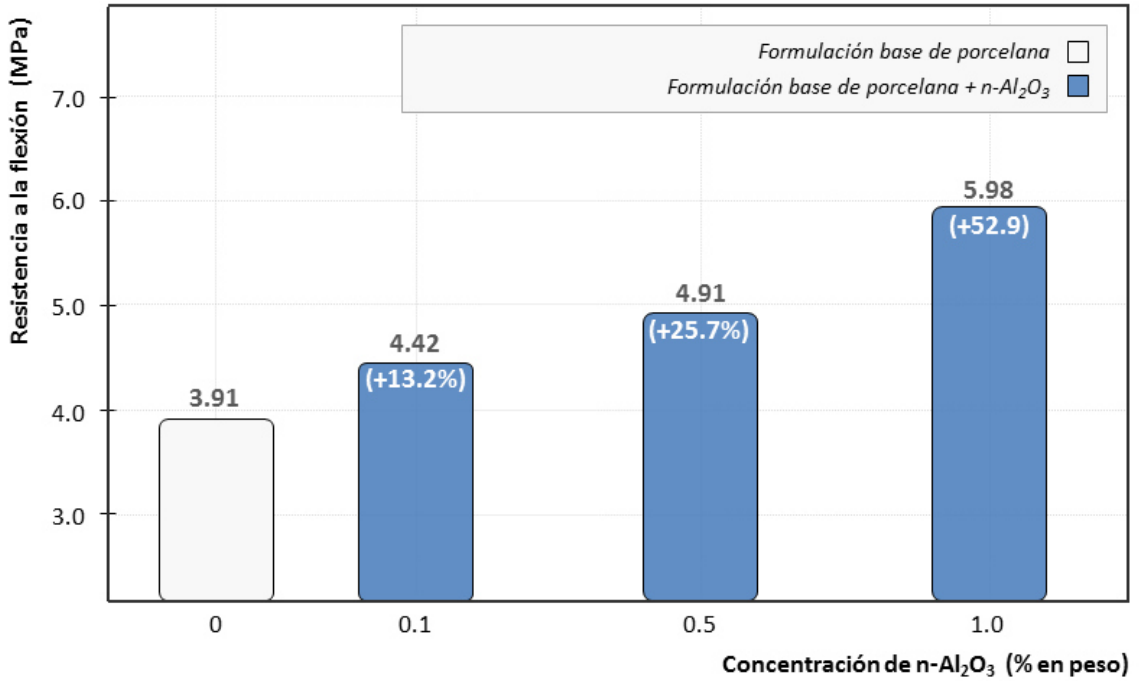


Figura 4.11 Comportamiento del desempeño mecánico a la flexión en verde de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanopartículas de alúmina. Se muestra el valor promedio, así como el porcentaje de mejora en comparación a la muestra base (probetas a nivel prototipo).

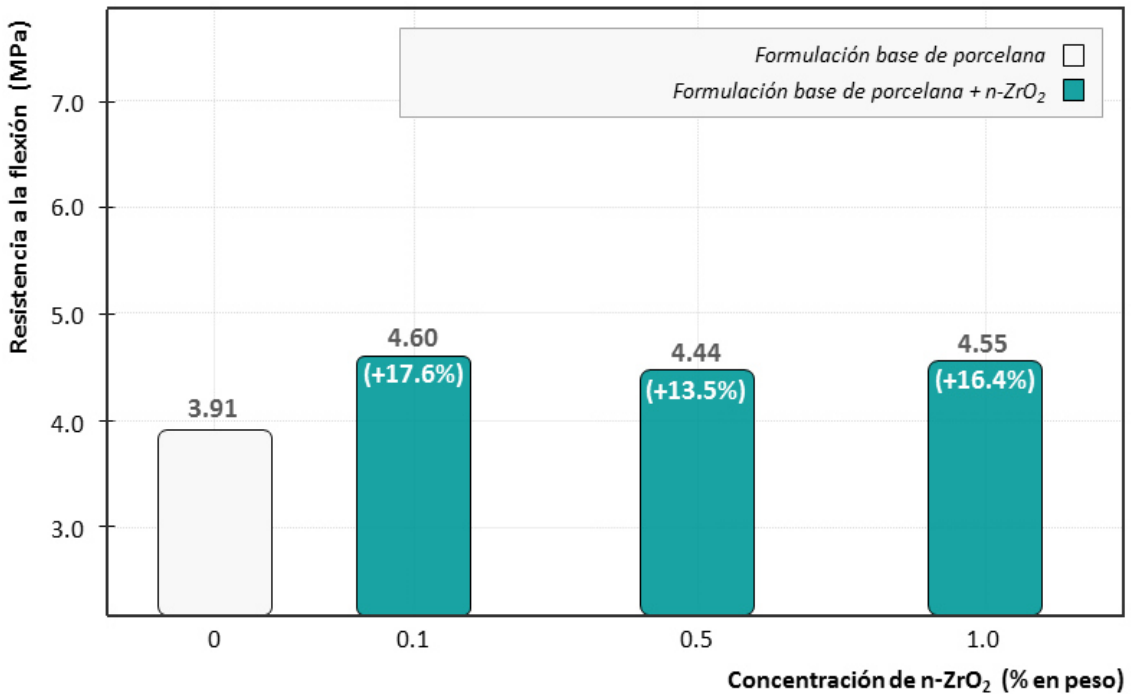


Figura 4.12 Comportamiento del desempeño mecánico a la flexión en verde de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanopartículas de circonia. Se muestra el valor promedio, así como el porcentaje de mejora en comparación a la muestra base (probetas a nivel prototipo).

Las probetas con adiciones de nano-alúmina presentaron una tendencia favorable al incremento de la resistencia en verde de la porcelana base al incrementar la concentración de este tipo de nanopartícula. La formulación con mayor contenido de nanopartículas; es decir la formulación P-A1.0 (1% en peso de n- Al_2O_3) presentó el mayor incremento en el módulo de ruptura en verde, el cual fue superior al 50% con respecto a la porcelana triaxial base. En el caso de las formulaciones P-A0.1 y P-A0.5, presentaron incrementos del 13.2 y 25.7%, respectivamente.

Por otro lado, las probetas con adiciones de nano-circonia mostraron un comportamiento mecánico diferente, si bien se observa un incremento de la resistencia a la flexión con respecto a la formulación base, este incremento no es proporcional a la concentración de nanopartículas incorporadas en la composición. De acuerdo con los resultados, se puede apreciar que el máximo incremento es de 17.6% y se da a bajas concentraciones de nanopartículas, es decir para la formulación denominada P-Z0.1 (0.1% en peso de n- ZrO_2). Para las formulaciones P-Z0.5 y P-Z1.0 dicho incremento se mantiene prácticamente en valores similares, a diferencia del comportamiento observado en las formulaciones con n- Al_2O_3 .

La resistencia en verde es un parámetro muy importante en el proceso de elaboración de productos cerámicos. De esta manera resultan relevantes los resultados encontrados en esta investigación, ya que pudieran representar mejoras durante el proceso de manufactura, específicamente en el proceso de conformado de productos de porcelana.

Los análisis del comportamiento mecánico a la flexión continuaron mediante ensayos a las probetas prototipo sinterizadas. Los resultados de dichos análisis son mostrados en las figuras 4.13 y 4.14, donde se presentan gráficas comparativas de la resistencia a la flexión de la porcelana triaxial base en relación al porcentaje de adición tanto de nanopartículas de alúmina como de circonia.

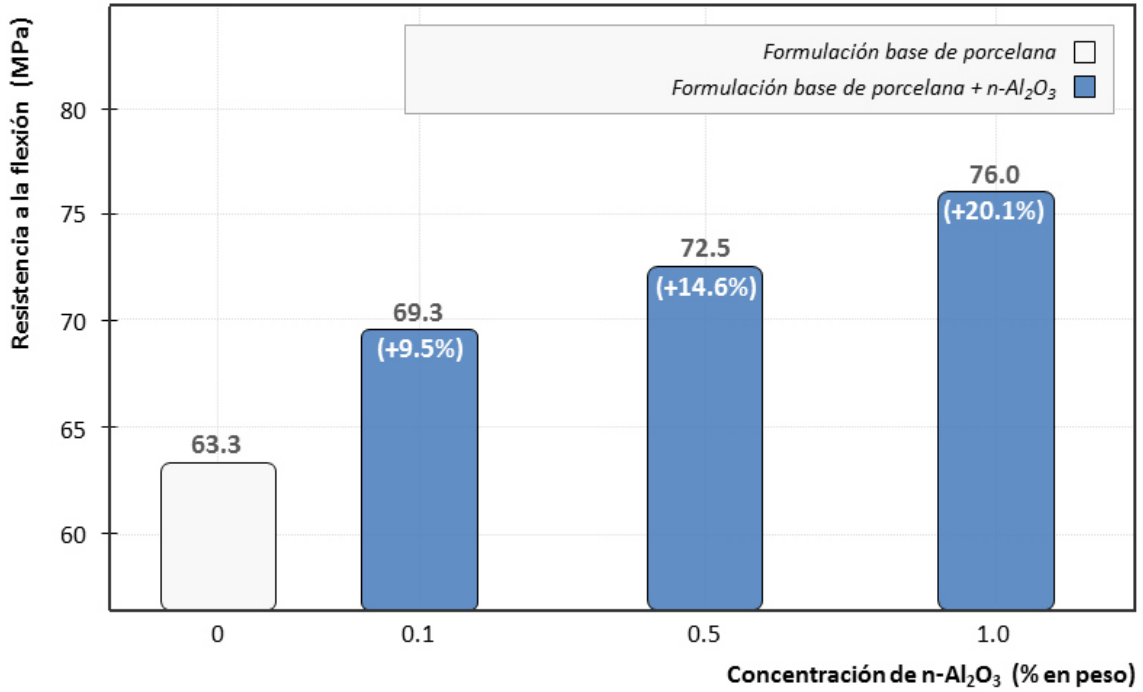


Figura 4.13 Comportamiento del desempeño mecánico a la flexión de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanoparticulas de alúmina. Se muestra el valor promedio, así como el porcentaje de mejora en comparación a la muestra base (probetas a nivel prototipo).

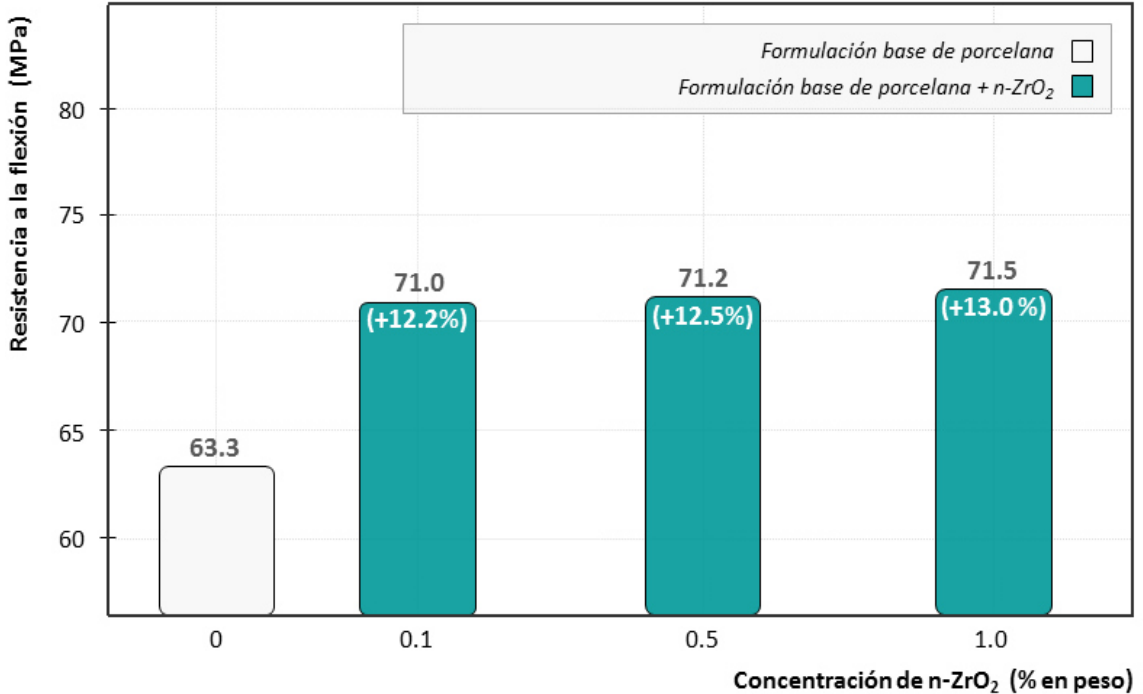


Figura 4.14 Comportamiento del desempeño mecánico a la flexión de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanoparticulas de circonia. Se muestra el valor promedio, así como el porcentaje de mejora en comparación a la muestra base (probetas a nivel prototipo)

Los resultados de las probetas prototipo con nanopartículas de alúmina (Al_2O_3) reflejan lo demostrado en el estudio a nivel laboratorio, al agregar nano-alúmina se favorece el desempeño mecánico a la flexión de la porcelana triaxial. La formulación denominada P-A0.1 (0.1% n- Al_2O_3) presentó un incremento de alrededor de 9.5% con respecto a la porcelana triaxial base; para la formulación con 0.5% de n-alúmina, el incremento fue aproximado al 14.6%, mientras que en el caso de la formulación con mayor concentración de nanopartículas de alúmina (1.0%), el beneficio fue del 20% de incremento de resistencia a la flexión en comparación a la porcelana sin adición de nanopartículas. Este comportamiento corresponde al observado en la evaluación de la resistencia a la flexión en verde de las probetas prototipo con nano-alúmina; es decir una tendencia positiva al incrementar la concentración de nanopartículas en la composición inicial.

Las composiciones experimentales correspondientes a las formulaciones con adiciones de nanopartículas de circonia (ZrO_2), también revelaron un comportamiento mecánico favorable en el módulo de ruptura en frío o resistencia a la flexión. La formulación con menor cantidad de nanopartículas (P-Z0.1) presentó un incremento aproximado al 12% con respecto a la porcelana triaxial base. La formulación P-Z0.5 mostró un beneficio del 12.5%, mientras que en la formulación P-Z1.0 (1.0% n- ZrO_2), el incremento fue aproximado al 13%. Se puede apreciar que este comportamiento mecánico es similar al observado en las probetas prototipo evaluadas previo al sinterizado.

Al igual que lo demostrado en los estudios a nivel laboratorio, los resultados en probetas a escala prototipo demuestran la factibilidad del concepto nanotecnológico de mejora del comportamiento mecánico a la flexión de una porcelana del tipo silicosa cuando se agregan nanopartículas tanto de alúmina como de circonia.

Es importante mencionar que cada una de las formulaciones porcelánicas a nivel prototipo evaluadas en esta investigación, presentan valores de resistencia mecánica a la flexión superiores a los requerimientos establecidos para porcelanas silicosas de grado

eléctrico sin esmaltado superficial, grupo C110 (de acuerdo con el estándar internacional IEC 60672-1), los cuales indican que deben ser superiores a 50 MPa [41].

La siguiente tabla muestra un resumen sobre los resultados obtenidos de la caracterización mecánica a la flexión para cada una de las formulaciones experimentales a nivel prototipo, tanto en verde, como después del proceso sinterizado.

Tabla 4.5 Valores de resistencia a la flexión de las probetas porcelánicas a nivel prototipo.

Formulación	Resistencia a la flexión - verde (MPa)	Incremento	Resistencia a la flexión - quemada (MPa)	Incremento
PB	3.91	--	63.3	--
P-A0.1	4.42	13.2%	69.32	9.5%
P-A0.5	4.91	25.7%	72.53	14.6%
P-A1.0	5.98	52.98%	76.04	20.1%
P-Z0.1	4.60	17.6%	71.01	12.2%
P-Z0.5	4.44	13.5%	71.24	12.5%
P-Z1.0	4.55	16.4%	71.52	13.0%

4.4 Evaluación dieléctrica de las probetas prototipo

La caracterización dieléctrica consistió básicamente en la determinación de la rigidez dieléctrica de las probetas sinterizadas a escala prototipo. En las figuras 4.15 y 4.16, se presenta el desempeño dieléctrico de la porcelana triaxial silicosa en función de la concentración de adición de nanopartículas de alúmina y circonia.

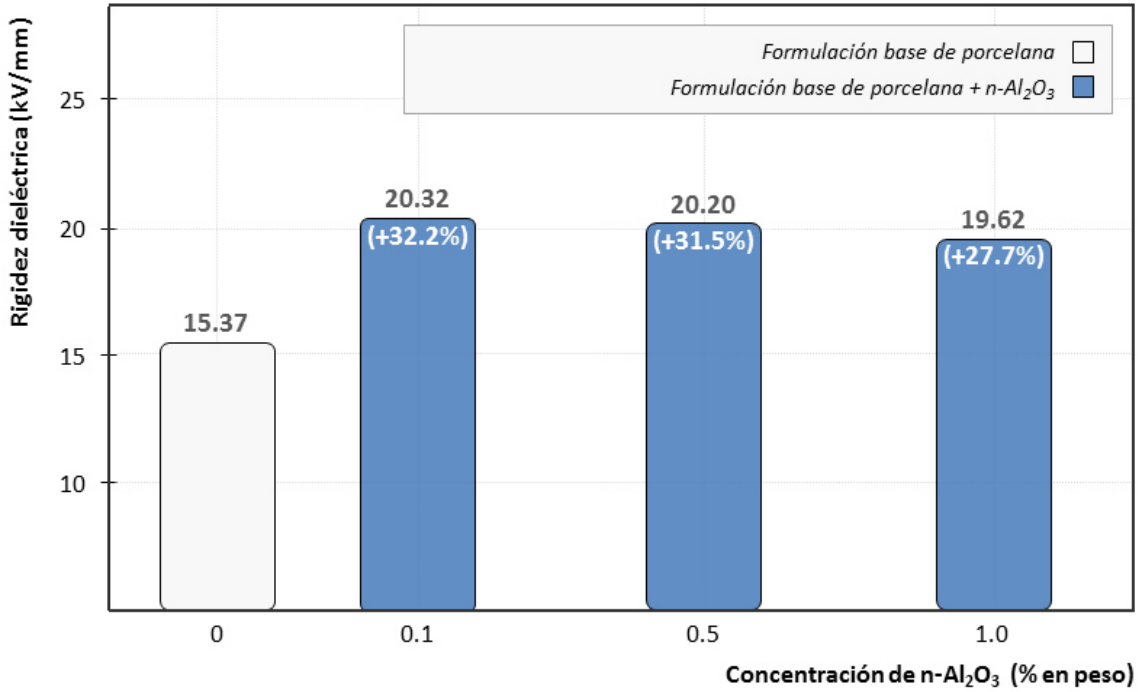


Figura 4.15 Comportamiento dieléctrico de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanopartículas de alúmina. Se muestra el valor promedio, así como el porcentaje de mejora en comparación a la muestra base (probetas a nivel prototipo).

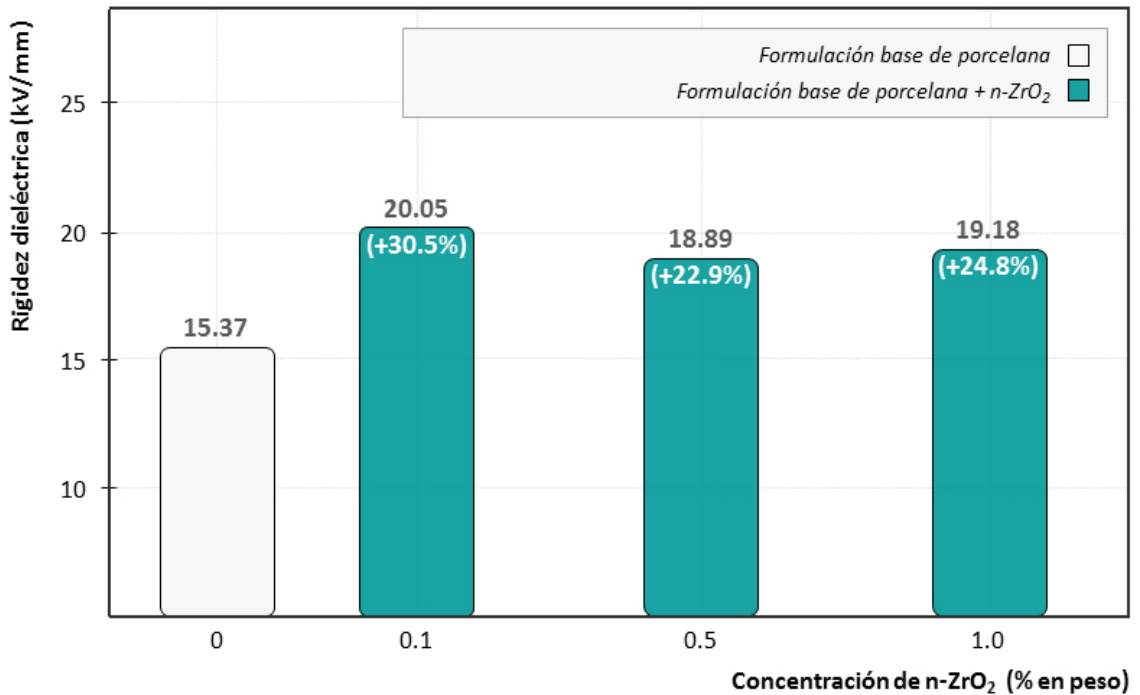


Figura 4.16 Comportamiento dieléctrico de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanopartículas de circonia. Se muestra el valor promedio, así como el porcentaje de mejora en comparación a la muestra base (probetas a nivel prototipo).

De acuerdo con los resultados obtenidos, tanto las probetas con adiciones de nanopartículas de alúmina, como de circonia, presentan valores superiores a la formulación base. En el caso de las probetas con incorporación de nano- Al_2O_3 , se encontró que a bajas concentraciones, es decir de 0.1 y 0.5% en peso, P-A0.1 y P-A0.5 respectivamente, el incremento fue prácticamente el mismo, 32% con respecto al valor de la formulación base, mientras que para la formulación con 1% en peso de n- Al_2O_3 , el incremento fue ligeramente menor, aproximadamente 28%.

Por otro lado, las probetas con nanopartículas de circonia presentaron un comportamiento similar, ya que también el mayor incremento se tiene cuando la concentración de nanopartículas es menor (P-Z0.1), el cual fue de 30.5% en relación a la formulación sin adición de nanopartículas. Para las formulaciones P-Z0.5 y P-Z1.0, el incremento fue menor, es decir 22.9 y 24.8%, respectivamente.

4.5 Análisis de fases

Mediante los análisis de difracción de rayos-X se obtuvieron difractogramas de las probetas porcelánicas sinterizadas, con los cuales se identificaron las fases cristalinas principales en cada formulación.

En la figura 4.17 se presenta el análisis de difracción de rayos-X realizado a la formulación porcelánica silicosa base a nivel laboratorio y posterior al proceso de sinterizado. El difractograma muestra la presencia de dos fases cristalinas en la formulación base, el cuarzo (SiO_2) y la mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

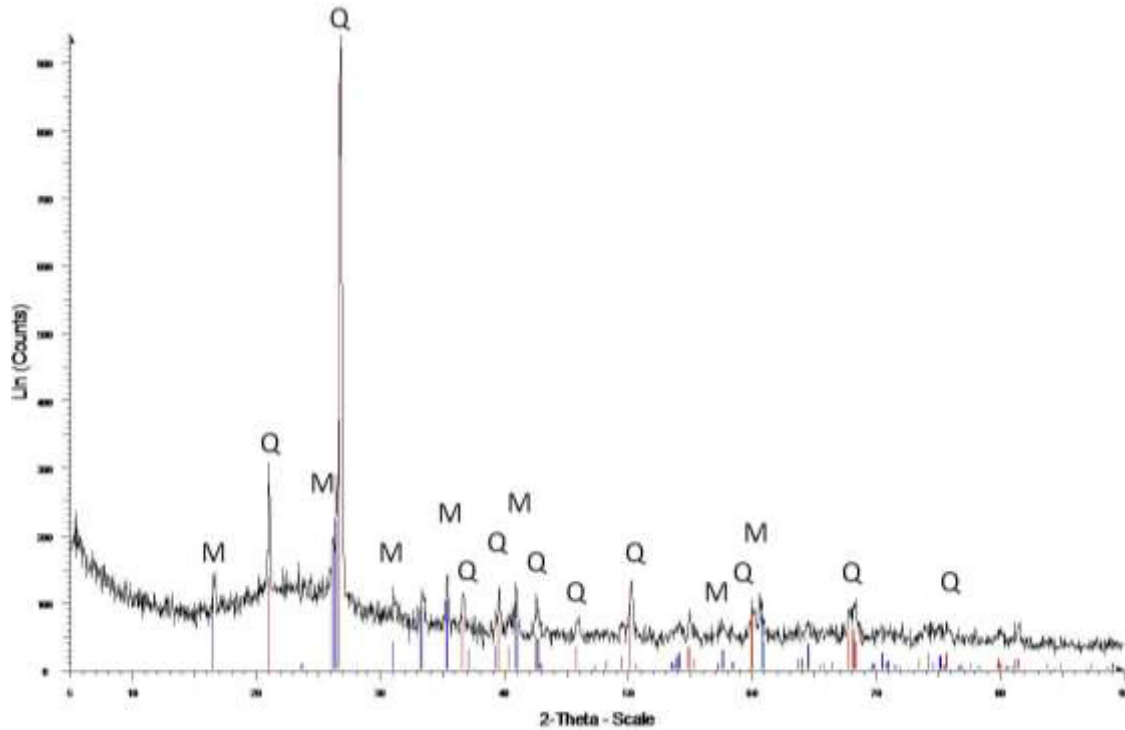


Figura 4.17 Patrón de difracción de rayos-X de la formulación porcelánica base, después del sinterizado. M: mulita, C: cuarzo (probetas a nivel laboratorio).

En las figuras 4.18 y 4.19 se muestran los difractogramas correspondientes a las formulaciones porcelánicas con adiciones de nanopartículas de alúmina y circonia, respectivamente. En el caso de las formulaciones con nano-alúmina (F-A1, F-A5 y F-A8), se identificaron las mismas fases que la formulación base, es decir el cuarzo (SiO_2) y la mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), además de la fase alúmina (Al_2O_3), la cual se identificó en las formulaciones con adiciones de 5 y 8% respectivamente. Considerando lo anterior, se podría decir que las nanopartículas de alúmina permanecen en la microestructura de la porcelana prácticamente sin reaccionar con algún otro compuesto, como la sílice.

Por otro lado, los difractogramas de las formulaciones con agregados de nanopartículas de circonia (F-Z1, F-Z5 y F-Z8) revelan la presencia de 3 fases, cuarzo (SiO_2), mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) y circonia libre (ZrO_2). Lo anterior nos indica que las nanopartículas de circonia no reaccionaron durante el proceso de sinterización para formar otra fase, como por ejemplo circón (ZrSiO_4).

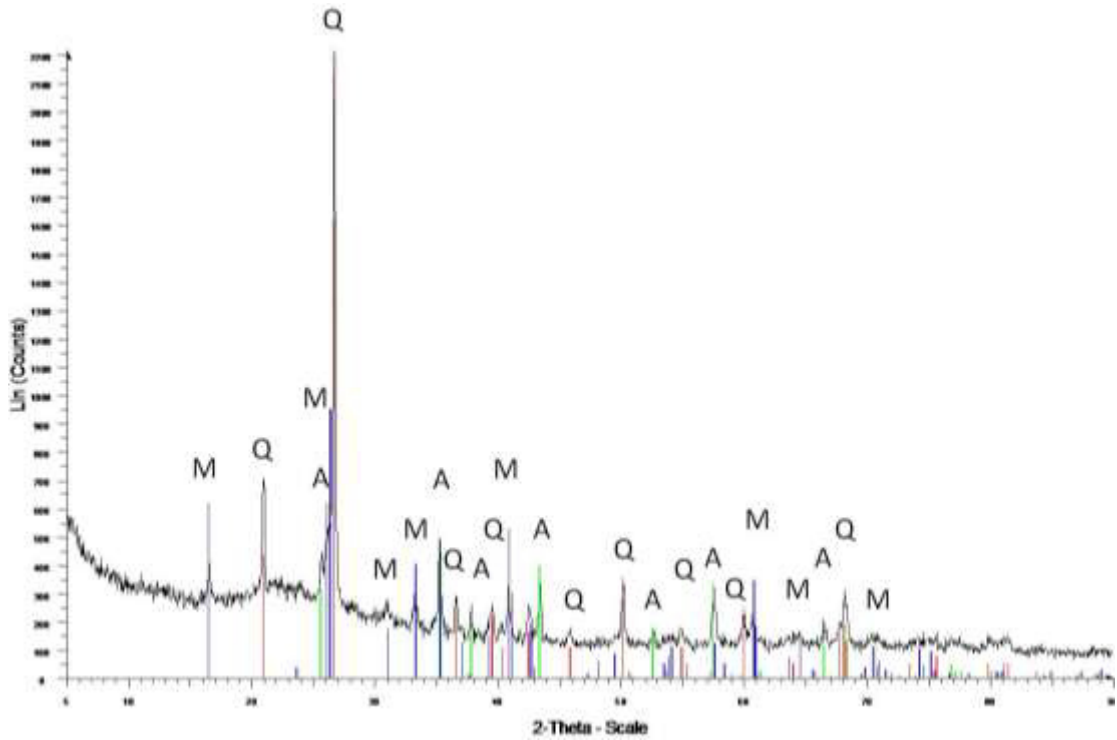


Figura 4.18 Patrón de difracción de rayos-X de la formulación porcelánica F-A8 (8% de nanopartículas de alúmina) después del sinterizado. M: mulita, C: cuarzo, A: alúmina (probetas a nivel laboratorio).

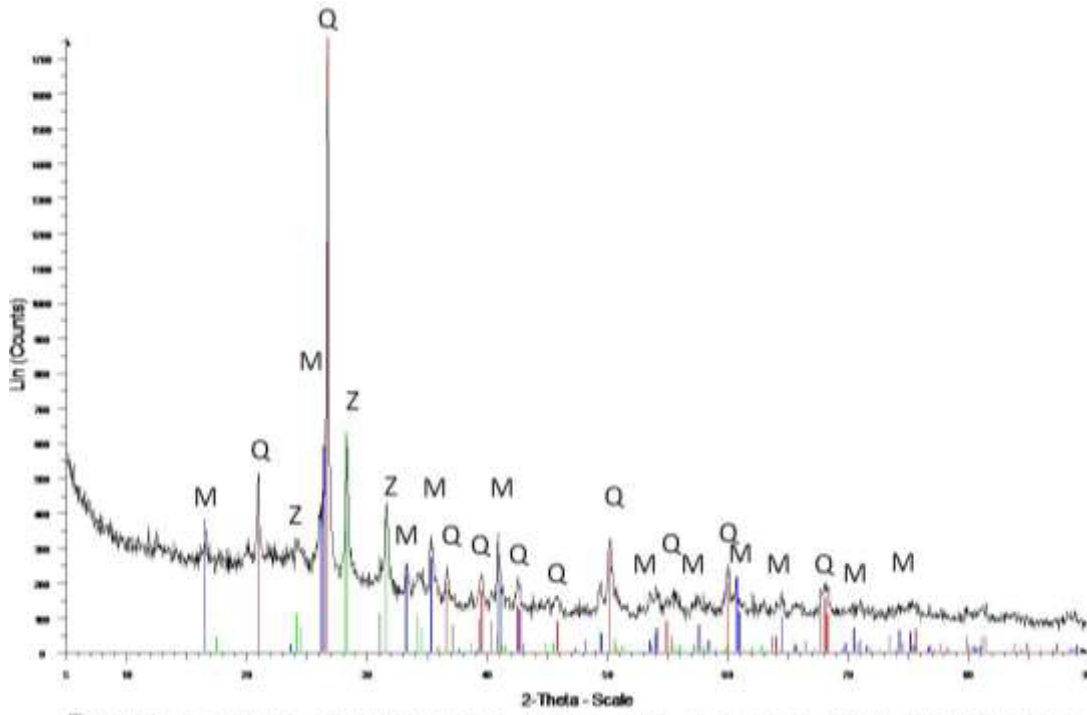


Figura 4.19 Patrón de difracción de rayos-X de la formulación porcelánica F-Z8 (8% de nanopartículas de circonia) después del sinterizado. M: mulita, C: cuarzo, Z: circonia (probetas a nivel laboratorio).

En las figuras 4.20 y 4.21, se presentan los difractogramas obtenidos en los análisis de las formulaciones prototipo posterior al proceso de sinterización. Las figuras muestran de manera comparativa los patrones de difracción de la formulación base y de las formulaciones con adición de nanopartículas, tanto alúmina, como de circonia.

Se puede apreciar que el difractograma de la formulación base (PB) revela solamente la presencia de la fase cuarzo y mulita. Por otro lado, los difractogramas correspondientes a las formulaciones con adiciones de nano-alúmina (P-A0.1, P-A0.5, P-A1.0), además de de cuarzo y mulita, muestran también la presencia de la fase alúmina, específicamente en la formulación con mayor concentración de nanopartículas de Al_2O_3 (P-A1.0).

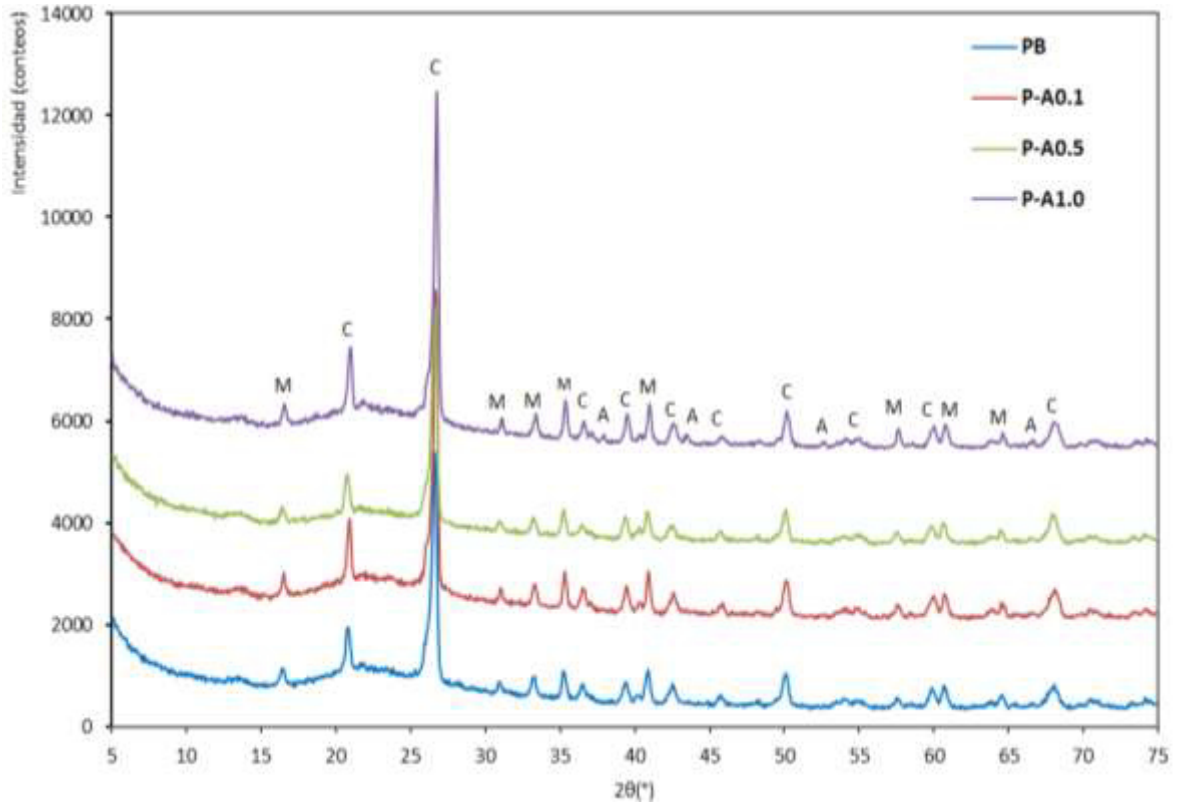


Figura 4.20 Patrón de difracción de rayos-X de las formulaciones porcelánicas con adiciones de nanopartículas de alúmina, después del sinterizado. M: mulita, C: cuarzo, A: alúmina (probetas a nivel prototipo).

Por otra parte, las formulaciones con agregados de nanopartículas de circonia, revelan la presencia de las fases principales, es decir, cuarzo y mulita, además de trazas de circonia, las cuales son más evidentes en el difractograma de la formulación P-Z1.0.

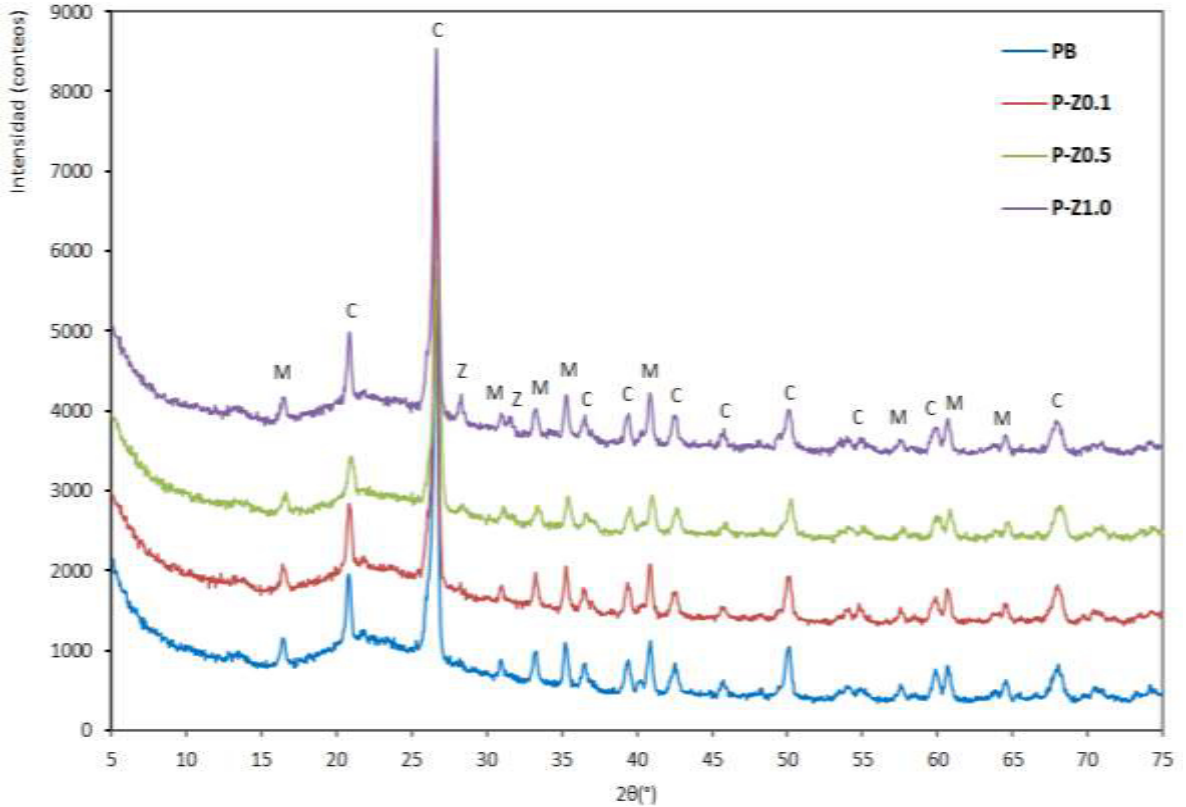


Figura 4.21 Patrón de difracción de rayos-X de las formulaciones porcelánicas con adiciones de nanopartículas de circonia, después del sinterizado. M: mulita, C: cuarzo, Z: circonia (probetas a nivel prototipo).

4.6 Análisis microestructural

Se realizó una caracterización de la microestructura de la porcelana triaxial base, así como de las porcelanas nano-estructuradas con alúmina y circonia, respectivamente, posterior al proceso de sinterización. Con estos análisis se busca observar la microestructura de las formulaciones porcelánicas bajo estudio, así como identificar las fases presentes que la constituyen, que nos permita determinar su influencia en las propiedades finales de la porcelana silicosa.

4.6.1 Microestructura de probetas porcelánicas a nivel laboratorio

4.6.1.1 Porcelana triaxial base

En la figura 4.22 se muestra una micrografía a una magnificación de 500X correspondiente a una probeta a escala laboratorio de la formulación porcelánica sin

adición de nanopartículas (denominada FB). En la imagen se aprecia básicamente la microestructura característica de una porcelana silicosa, la cual está formada por granos de cuarzo embebidos en una fase amorfa. Se pueden observar también la presencia de porosidad, así como las características grietas periféricas alrededor de los granos de SiO_2 . Estas microgrietas circunferenciales alrededor de los granos del cuarzo, son el resultado de la relajación de los esfuerzos mecánicos causados por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre los granos de cuarzo y la matriz vítrea [95-98]. Cabe resaltar que no fue posible visualizar la mulita en estos análisis, ya que esta se encuentra inmersa en la fase vítrea, por lo que es necesario realizar un ataque químico.

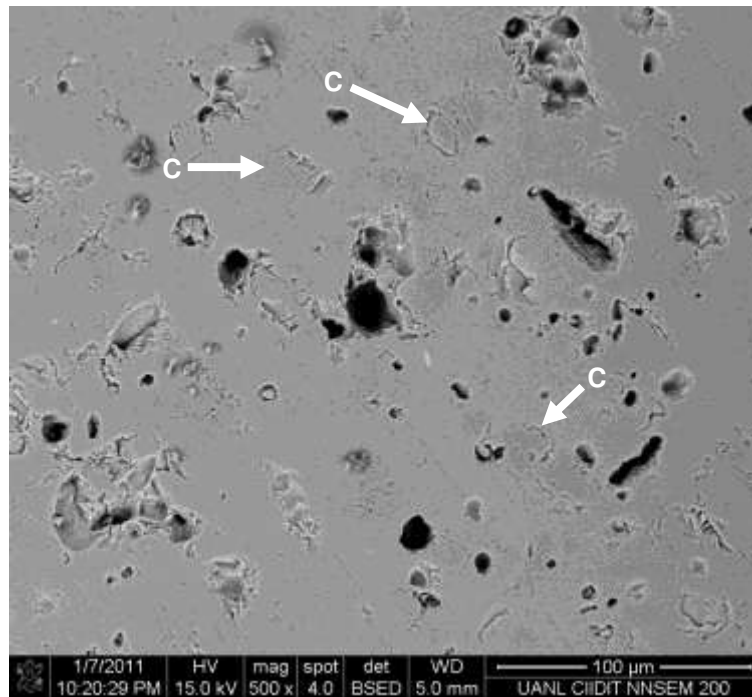


Figura 4.22 Microestructura de la matriz porcelánica eléctrica de la formulación base a 500X (probetas a nivel laboratorio). C=granos de cuarzo

Mediante la técnica de espectrometría de dispersión de energía (EDS) se corroboraron las fases mineralógicas encontradas en la microestructura de la porcelana base. En la figura 4.23 se muestra el espectro correspondiente a la fase vítrea, en el cual se identifica además del silicio y el aluminio, al sodio y potasio, elementos característicos de la composición de la fase amorfa. Además, en esta misma figura se muestra el espectro correspondiente a la fase cuarzo, identificándose solamente como elementos al silicio y aluminio.

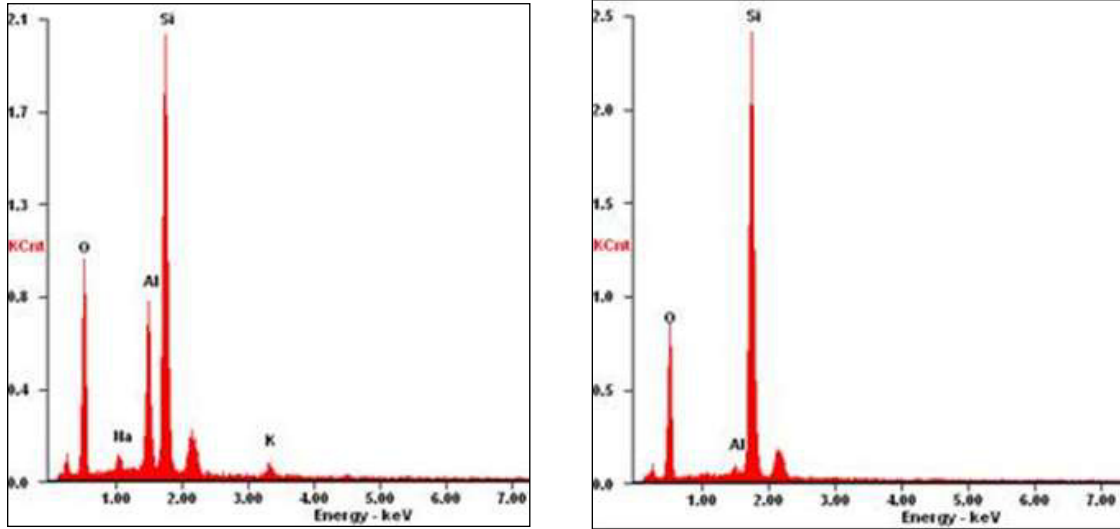


Figura 4.23 Análisis de EDS de la microestructura de la formulación porcelánica base. Fase vítrea (izquierda); cuarzo (derecha).

4.6.1.2 Porcelana triaxial con nanopartículas de Al_2O_3

A continuación se presentan las imágenes obtenidas de los análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) de las formulaciones de porcelana con adiciones de nanopartículas de alúmina a escala laboratorio.

La micrografía presentada en la figura 4.24 corresponde a la microestructura sinterizada de una probeta de la formulación porcelánica con adición de 1% en peso de α -alúmina (F-A1), a una magnificación de 500X. Al igual que en la formulación base, se puede apreciar de manera general una microestructura formada por dos fases (una más oscura que la otra), además de la presencia de porosidad. Se observa una buena distribución de los granos de cuarzo (fase más oscura) dentro de la fase vítrea (fase más clara), así como también la aparición de grietas periféricas alrededor de los granos de cuarzo.

En la figura 4.25, se muestra la microestructura a mayores magnificaciones, en la cual se pueden apreciar “clusters” de nanopartículas de alúmina distribuidas en la matriz vítrea, con tamaños menores a 100 nanómetros, esto corroborado por el análisis semicuantitativo del espectrómetro de dispersión de energía (figura 4.26).

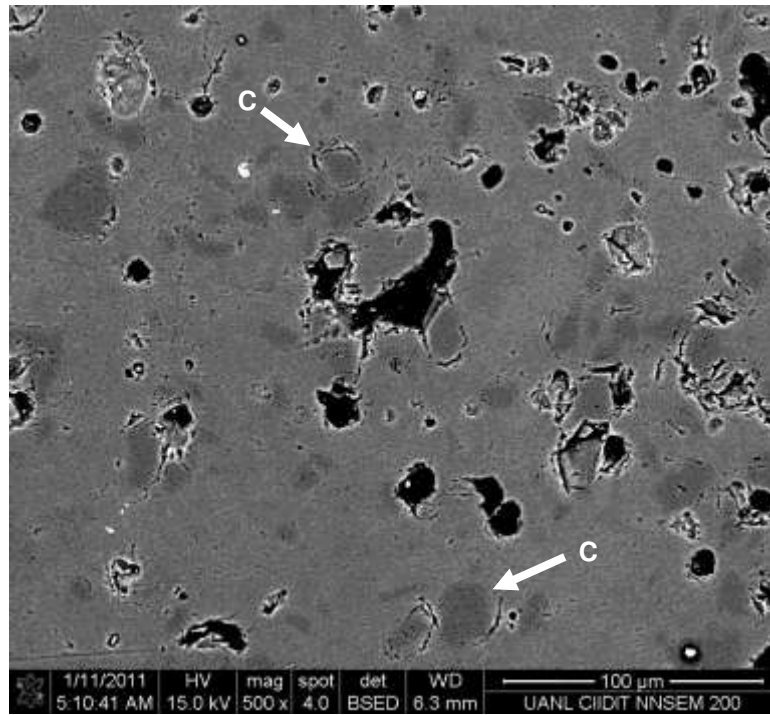


Figura 4.24 Microestructura de la formulación porcelánica con 1% de nano- Al_2O_3 a 500X (probetas a nivel laboratorio). C=granos de cuarzo

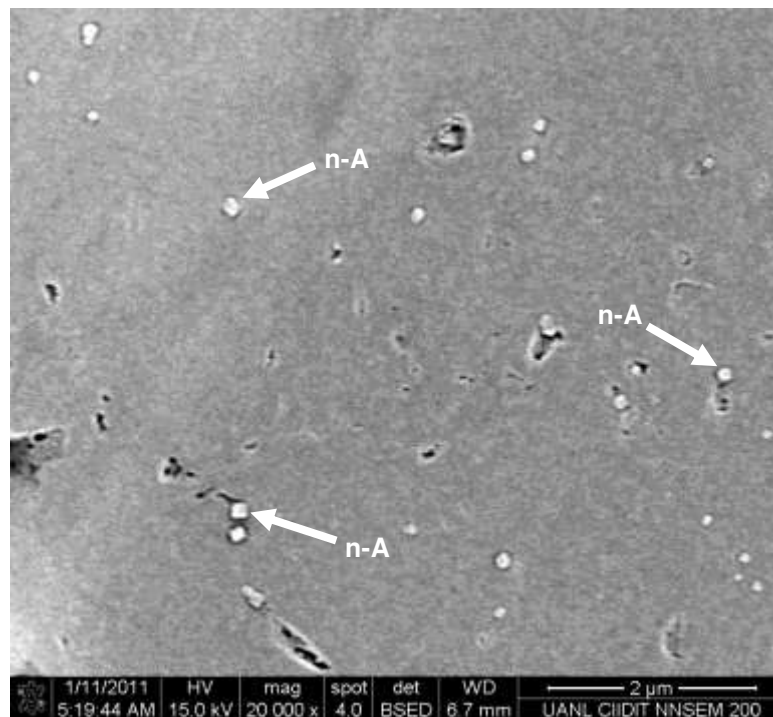


Figura 4.25 Microestructura de la formulación porcelánica con 1% de nano- Al_2O_3 a 20,000X (probetas a nivel laboratorio). n-A= nano-alúmina

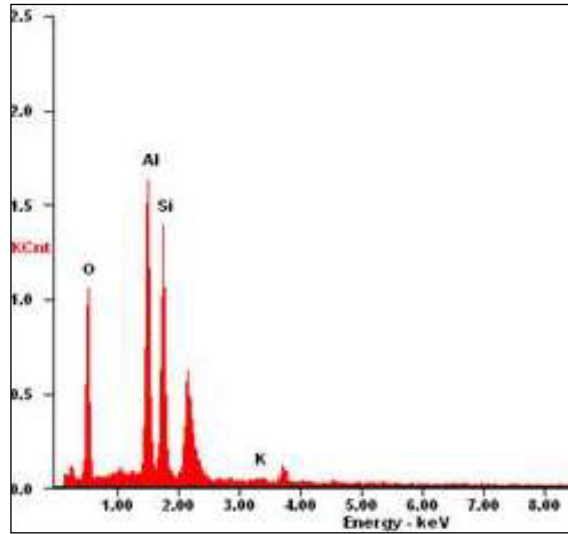


Figura 4.26 Análisis de EDS de la microestructura correspondiente a las nanopartículas de alúmina en la formulación F-A1.

En la figura 4.27 se presenta una micrografía a una magnificación de 500X, correspondiente a una muestra representativa de la formulación porcelánica con agregados de 5% de nanopartículas de alúmina (F-A5). Se observa que la muestra presenta una microestructura uniforme formada principalmente por granos de cuarzo embebidos en una matriz amorfa y porosidad. Al igual que en las formulaciones anteriores, también se distingue la aparición de las grietas periféricas alrededor de los granos de cuarzo. Por otro lado, se pueden identificar pequeños aglomerados de nanopartículas de alúmina en la fase vítrea.

En la micrografía de la figura 4.28 se muestra la microestructura a una magnificación mayor, en donde se pueden apreciar uno de dichos aglomerados, los cuales están compuestos de nanopartículas de α -alúmina de un tamaño que va desde los 50 hasta 200 nanómetros aproximadamente. Lo anterior fue corroborado por el análisis químico semicuantitativo del espectrómetro de dispersión de energía de la figura 4.29, en donde se aprecia que la concentración del aluminio es alta.

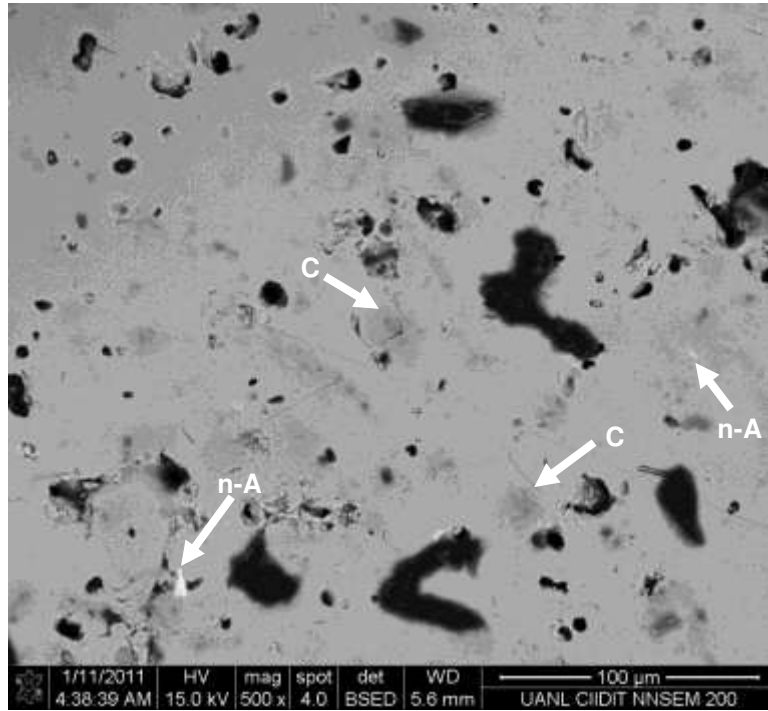


Figura 4.27 Microestructura de la formulación porcelánica con 5% de nano-Al₂O₃ a 20,000X (probetas a nivel laboratorio). C=granos de cuarzo; n-A= nano-alúmina

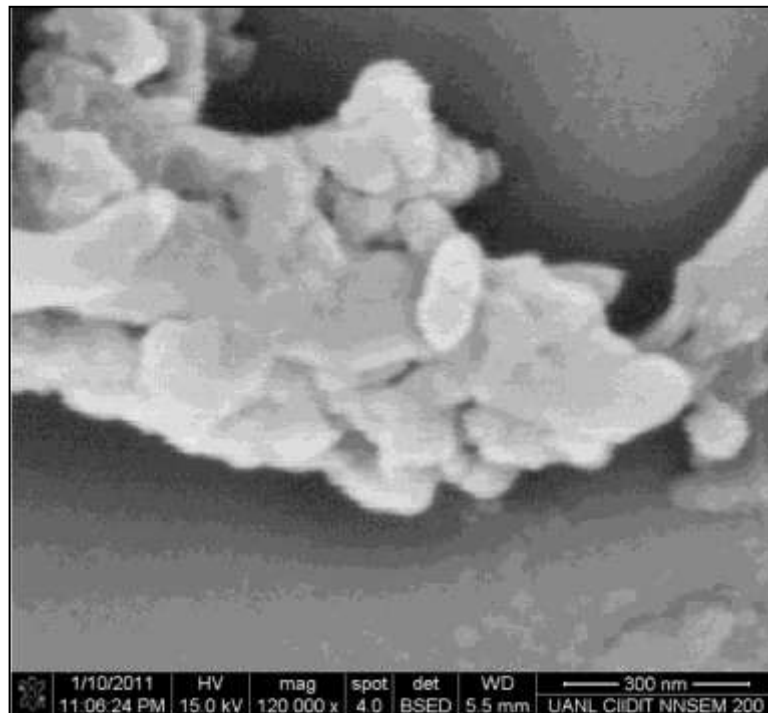


Figura 4.28 Microestructura de la formulación porcelánica con 5% de nano-Al₂O₃ a 120,000X (probetas a nivel laboratorio).

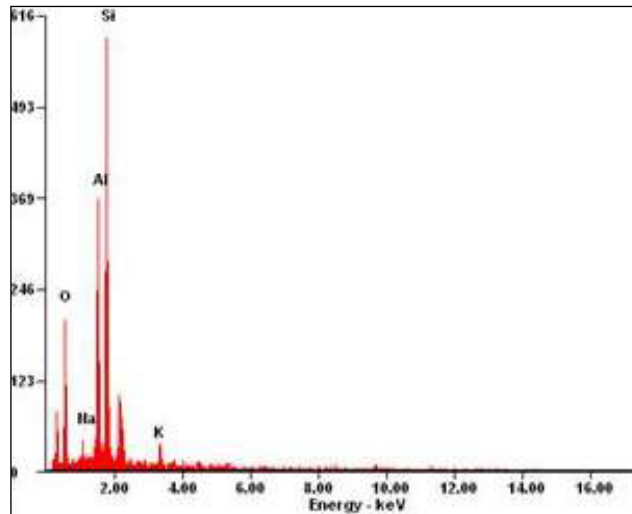


Figura 4.29 Análisis de EDS de la microestructura correspondiente a las nanopartículas de alúmina en la formulación F-A5.

En la figura 4.30 se muestra una micrografía de magnificación 500X correspondiente a la formulación porcelánica con mayor concentración de nanopartículas de α -alúmina (F-A8), es decir 8% en peso de $n\text{-Al}_2\text{O}_3$. El análisis microestructural nos revela una distribución homogénea de las fases características de la porcelana, así como la presencia de porosidad. Al igual que en las formulaciones F-A1 y F-A5, se distingue una microestructura formada por granos de cuarzo dentro de la matriz vítrea y la aparición de grietas periféricas alrededor del cuarzo.

Al igual que en la formulación con adiciones del 5% de nanopartículas de α -alúmina, se observaron algunos aglomerados en la microestructura, que en este caso consisten en una red de aglomerados formados por nanopartículas de 50-100 nanómetros de diámetro, los cuales se encuentran distribuidos en la fase amorfa. La morfología y tamaño de dichos aglomerados se observan claramente en la figura 4.31, mientras que en la figura 4.32 se muestra el análisis químico semicuantitativo del espectrómetro de dispersión de energía EDS que corroboran que se trata de la fase α -alúmina, ya que la concentración del aluminio es alta.

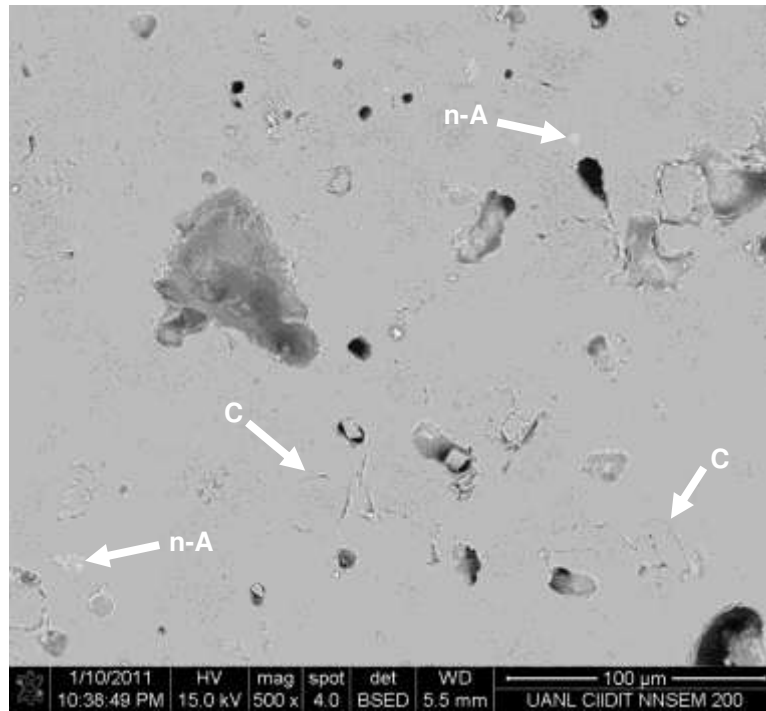


Figura 4.30 Microestructura de la formulación porcelánica con 8% de nano-Al₂O₃ a 500X (probetas a nivel laboratorio). C=granos de cuarzo; n-A= nano-alúmina

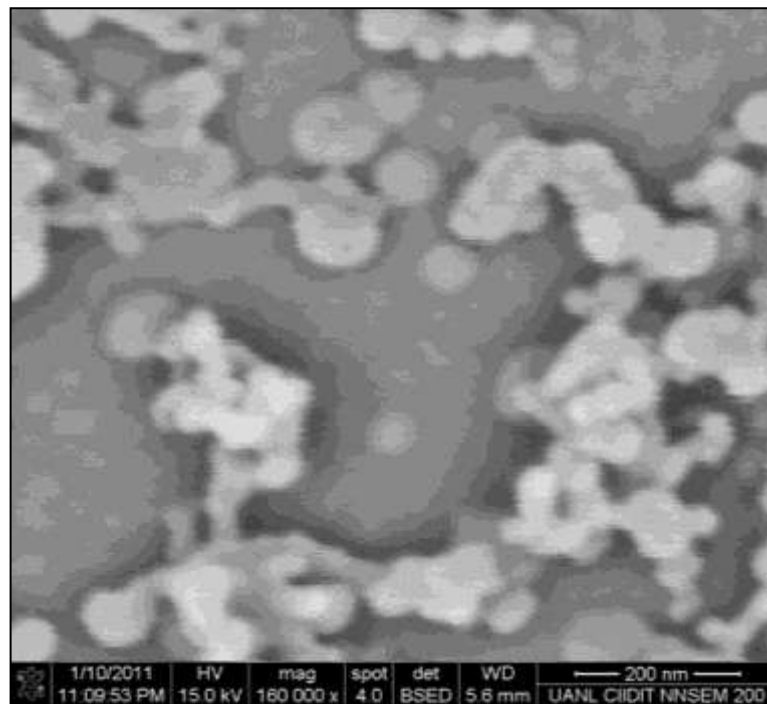


Figura 4.31 Microestructura de la formulación porcelánica con 8% de nano-Al₂O₃ a 160,000X (probetas a nivel laboratorio).

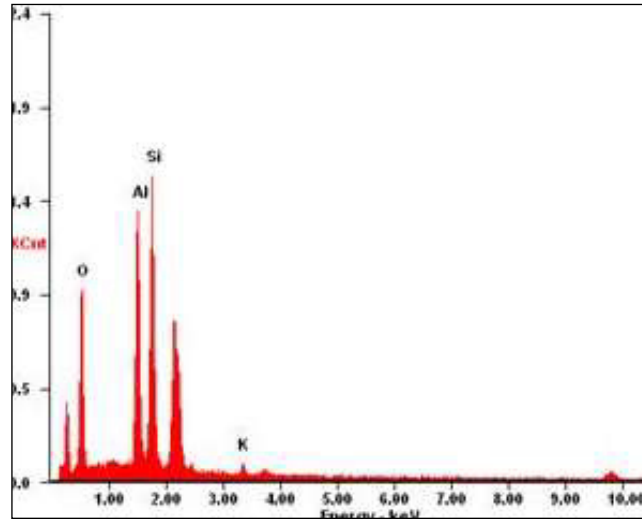


Figura 4.32 Análisis de EDS de la microestructura correspondiente a las nanopartículas de alúmina en la formulación F-A8.

4.6.1.3 Porcelana triaxial con nanopartículas de ZrO_2

La figura 4.33 corresponde a una micrografía a bajas magnificaciones de la formulación porcelánica con adiciones de 1% en peso de nano- ZrO_2 (F-Z1), en la cual se puede observar la microestructura posterior al proceso de sinterización.

De manera similar a lo observado en las formulaciones con adiciones de nano-alúmina, se puede apreciar una microestructura sinterizada constituida principalmente por granos de cuarzo, los cuales se encuentran distribuidos homogéneamente dentro de la matriz vítrea, así como la presencia de porosidad y también grietas en la periferia de los granos de cuarzo. Por otra parte, se pueden observar aglomerados de nanopartículas que corresponden a la fase circonia. A diferencia de los aglomerados de las formulaciones con adiciones de nano-alúmina, estos presentan una morfología circular y se encuentran homogéneamente distribuidos en la fase vítrea de la porcelana triaxial. Dichos aglomerados varían en tamaño desde 0.5 micras hasta alcanzar aproximadamente 10 micras.

En la figura 4.34 se muestran los resultados del análisis semicuantitativo del espectrómetro de dispersión de energía correspondiente a estos aglomerados, en donde se revela el elemento Zr en mayor concentración.

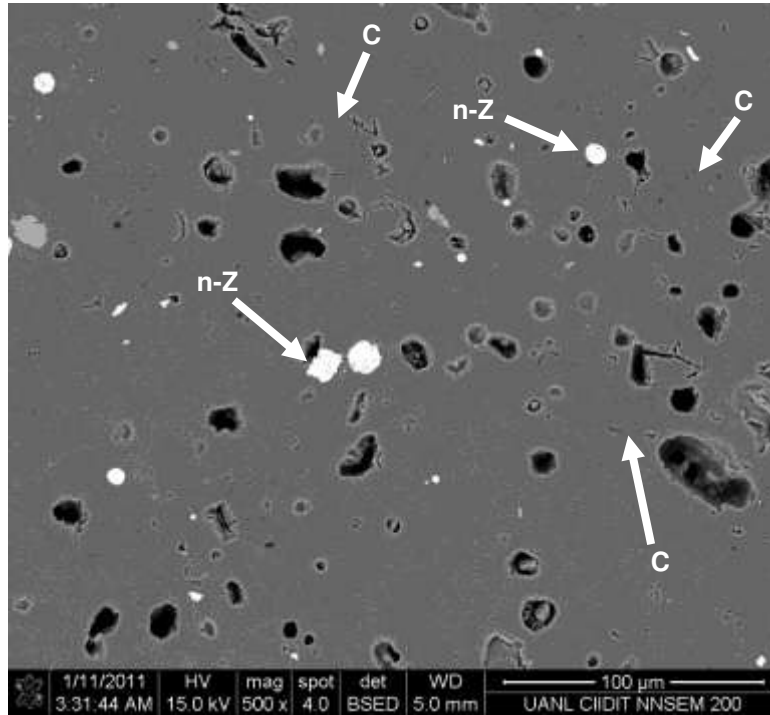


Figura 4.33 Microestructura de la formulación porcelánica con 1% de nano-ZrO₂ a 500X (probetas a nivel laboratorio). C=granos de cuarzo; n-Z= nano-circonia

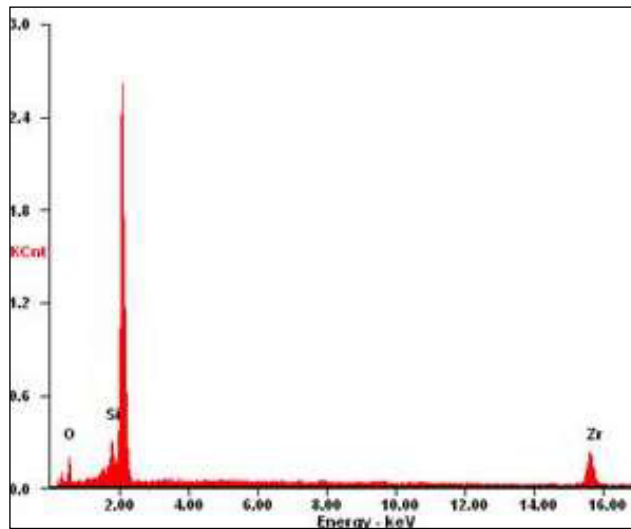


Figura 4.34 Análisis de EDS de la microestructura correspondiente a las nanopartículas de circonia en la formulación F-Z1.

La micrografía de la figura 4.35 corresponde a una muestra de la formulación porcelánica con adición del 5% en peso de nanopartículas de circonia (F-Z5) a una magnificación de 500X. Al igual que en la formulación F-Z1, se pueden apreciar los granos de cuarzo embebidos en la matriz amorfa, además de poros y grietas periféricas

alrededor de los granos de cuarzo. De igual manera que en la formulación F-Z1, se aprecian en la microestructura aglomerados de nanopartículas homogéneamente distribuidos en toda la matriz vítrea que corresponden a la fase circonia, esto corroborado por el análisis químico semicuantitativo del espectrómetro de dispersión de energía de la figura 4.36.

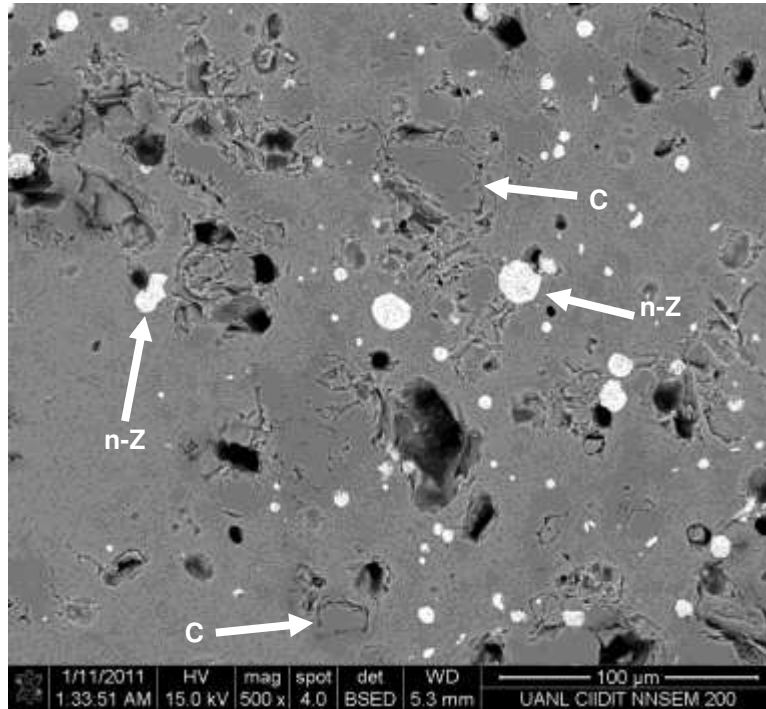


Figura 4.35 Microestructura de la formulación porcelánica con 5% de nano-ZrO₂ a 500X (probetas a nivel laboratorio). C=granos de cuarzo; n-Z= nano-circonia

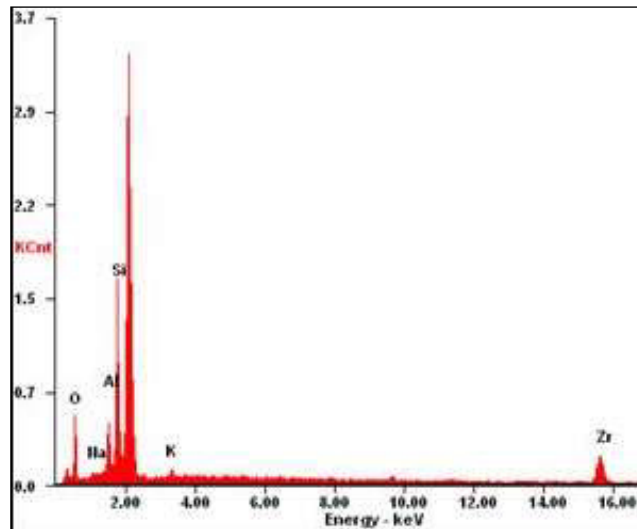


Figura 4.36 Análisis de EDS de la microestructura correspondiente a las nanopartículas de circonia en la formulación F-Z5.

En figura 4.37 se presenta una micrografía de la formulación porcelánica, a nivel laboratorio, con mayor concentración de nanopartículas de circonia F-Z8 (adición de 8% de nano-circonia). La microestructura revela una distribución de fases principales homogénea, así como la presencia de porosidad interna. Como en los análisis de las formulaciones anteriores, se distinguen granos de cuarzo dentro de una matriz vítrea y la aparición de grietas periféricas alrededor del cuarzo.

A diferencia de las microestructuras resultantes de las formulaciones con adiciones de 1 y 5% en peso de circonia, respectivamente, en este caso los aglomerados de nanopartículas de ZrO_2 son más recurrentes y presentan tamaños mayores, como se aprecia en la figura 4.38. Es importante mencionar que la distribución de dichos aglomerados es homogénea acorde al porcentaje de adición y se encuentran distribuidos en toda la matriz vítrea. Mediante el análisis químico semicuantitativo del espectrómetro de dispersión de energía de la figura 4.39 se corrobora que esta fase es circonia.

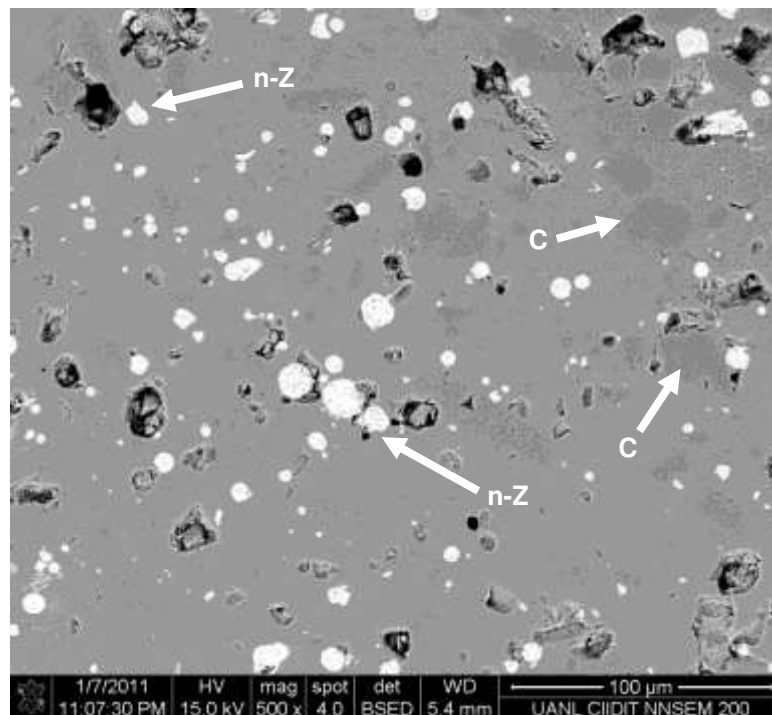


Figura 4.37 Microestructura de la formulación porcelánica con 8% de nano- ZrO_2 a 500X (probetas a nivel laboratorio). C=granos de cuarzo; n-Z= nano-circonia

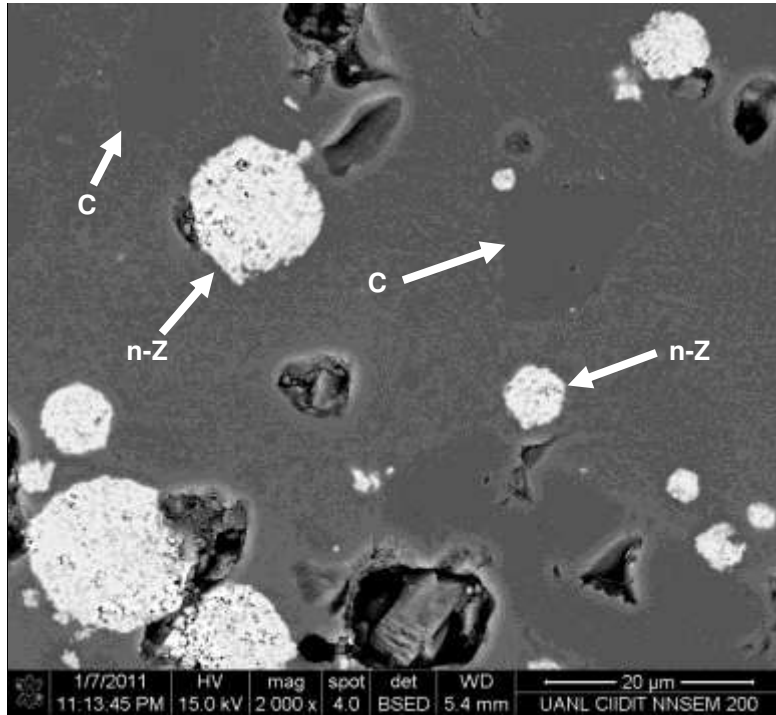


Figura 4.38 Microestructura de la formulación porcelánica con 8% de nano-ZrO₂ a 2,000X (probetas a nivel laboratorio). C=granos de cuarzo; n-Z= nano-circonia.

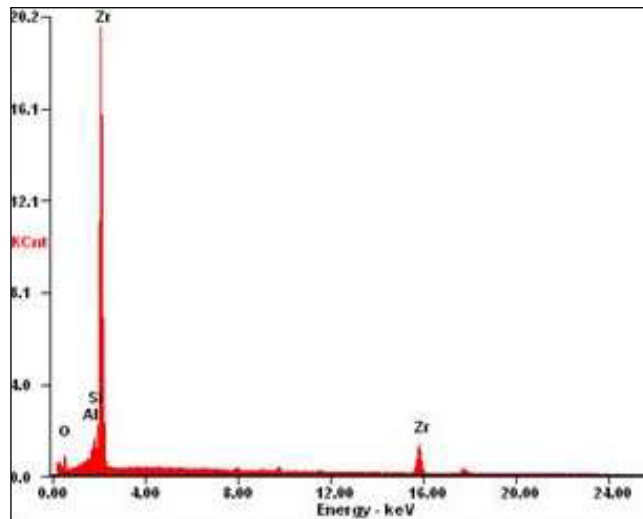


Figura 4.39 Análisis de EDS de la microestructura correspondiente a las nanopartículas de circonia en la formulación F-Z8.

4.6.2 Microestructura de probetas porcelánicas a nivel prototipo

4.6.2.1 Porcelana triaxial base

La micrografía de la figura 4.40 corresponde a la microestructura de la formulación base sinterizada obtenida mediante el proceso prototipo, en donde se puede apreciar las fases

características de una porcelana, es decir granos de cuarzo embebidos en la fase amorfa. De igual manera, se revela la presencia de porosidad y la aparición de grietas periféricas alrededor de los granos de cuarzo. Así como en los análisis de las probetas a nivel laboratorio, en estas micrografías no se revela la fase mulita.

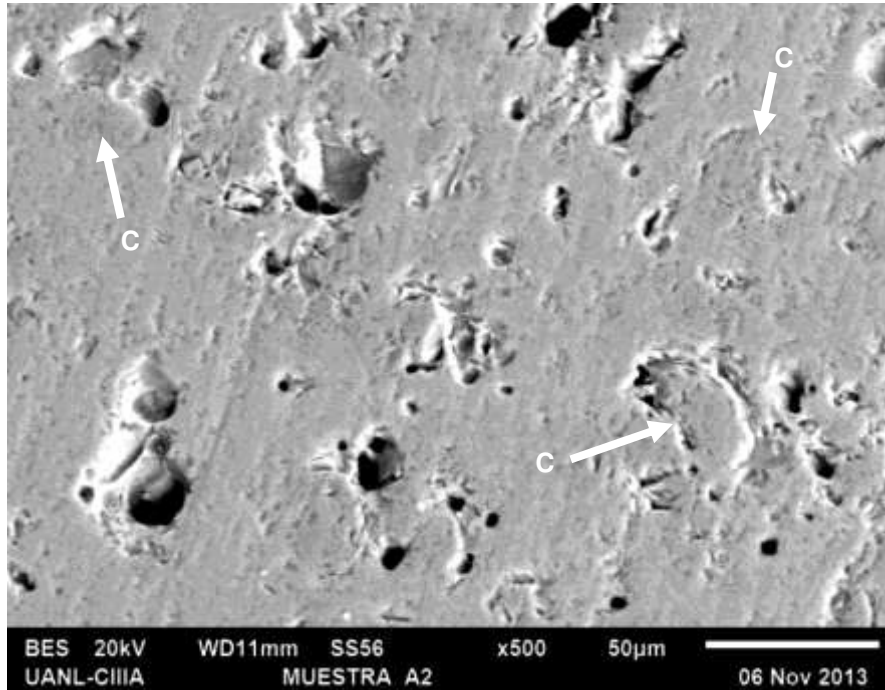


Figura 4.40. Microestructura de la matriz porcelánica eléctrica de la formulación base a 500X (probetas a nivel prototipo). C=granos de cuarzo.

4.6.2.2 Porcelana triaxial con nanopartículas de Al_2O_3

En las figuras 4.41 y 4.42 se muestran dos micrografía correspondientes a la formulación porcelánica prototipo con mayor concentración de nanopartículas de alúmina (P-A1.0), a magnificaciones de 450X y 1000X, respectivamente. En estas imágenes se puede apreciar que la microestructura está formada principalmente por dos fases, el cuarzo y la fase vítrea, además de porosidad y la presencia de grietas alrededor de algunos granos de cuarzo. Se pueden identificar también pequeños puntos de color blanco, así como algunos aglomerados más grandes, correspondientes a la fase alúmina. Como se observó en las micrografías de las probetas a nivel laboratorio, las nanopartículas de alúmina se encuentran distribuidas en la fase vítrea.

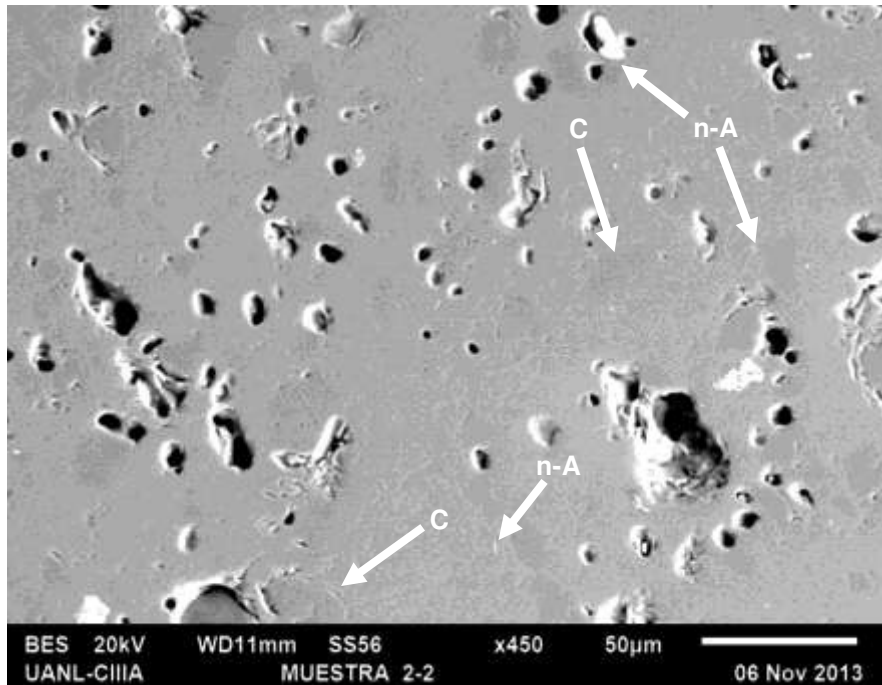


Figura 4.41. Microestructura de la formulación porcelánica con 1% de nano- Al_2O_3 a 450X (probetas a nivel prototipo). C=granos de cuarzo; n-A= nano-alúmina.

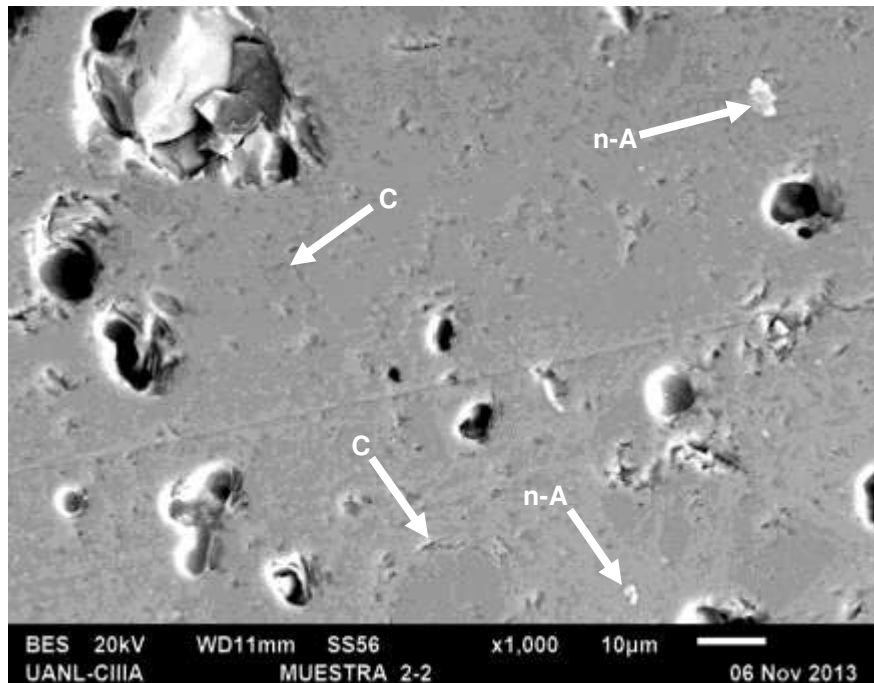


Figura 4.42. Microestructura de la formulación porcelánica con 1% de nano- Al_2O_3 a 1000X (probetas a nivel prototipo). C=granos de cuarzo; n-A= nano-alúmina

4.6.2.3 Porcelana triaxial con nanopartículas de ZrO_2

Las figuras 4.43 y 4.44 revelan la microestructura de la formulación porcelánica con adiciones de nano-circonia en concentraciones de 1% en peso (P-Z1.0). De manera similar a lo observado en las probetas a nivel laboratorio, se puede apreciar una microestructura formada por granos de cuarzo inmersos en la fase vítrea.

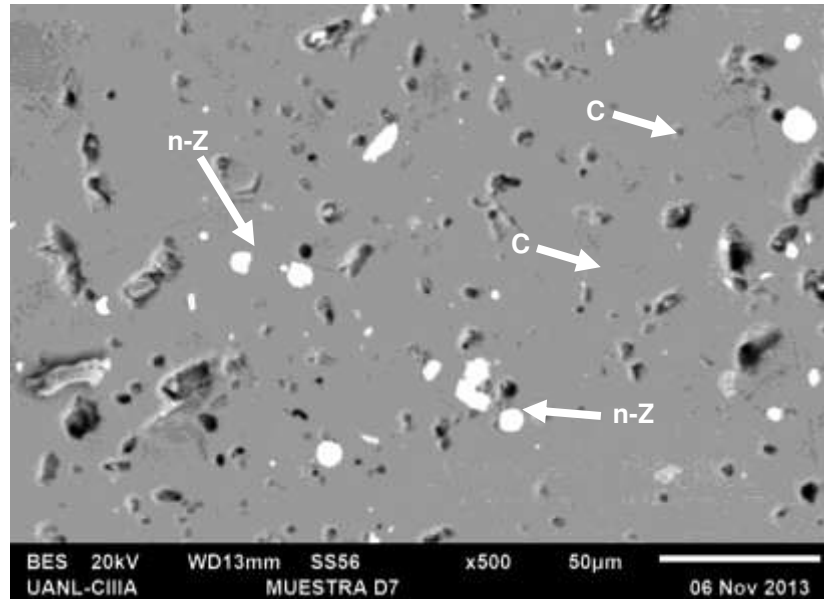


Figura 4.43. Microestructura de la formulación porcelánica con 1% de nano-ZrO₂ a 500X (probetas a nivel prototipo). C=granos de cuarzo; n-Z= nano-circonia

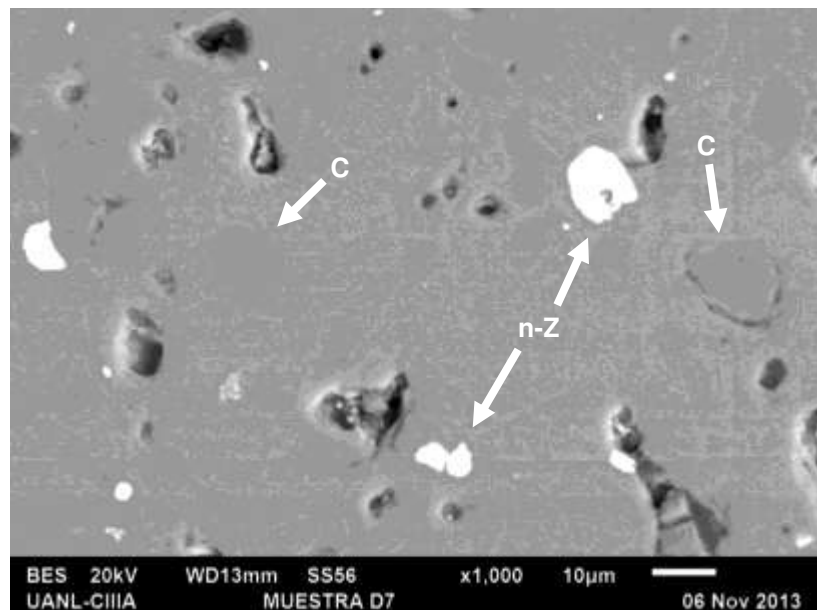


Figura 4.44. Microestructura de la formulación porcelánica con 1% de nano-ZrO₂ a 1000X (probetas a nivel prototipo). C=granos de cuarzo; n-Z= nano-circonia

4.7 Análisis térmico

Los resultados de los análisis térmicos mediante la técnica de DTA-TGA realizados a las formulaciones porcelánicas bajo estudio, revelaron que la adición de nanopartículas, tanto de alúmina, como de circonia, no afecta el comportamiento térmico de la porcelana silicosa base, ya que se suscitan prácticamente los mismos eventos térmicos durante el proceso de calentamiento de las muestras.

En las figuras 4.45, 4.46 y 4.47 se muestran curvas de los análisis térmicos correspondientes a formulación base, la formulación con adición de 8% de nano-alúmina y la formulación con 8% de nano-circonia, respectivamente.

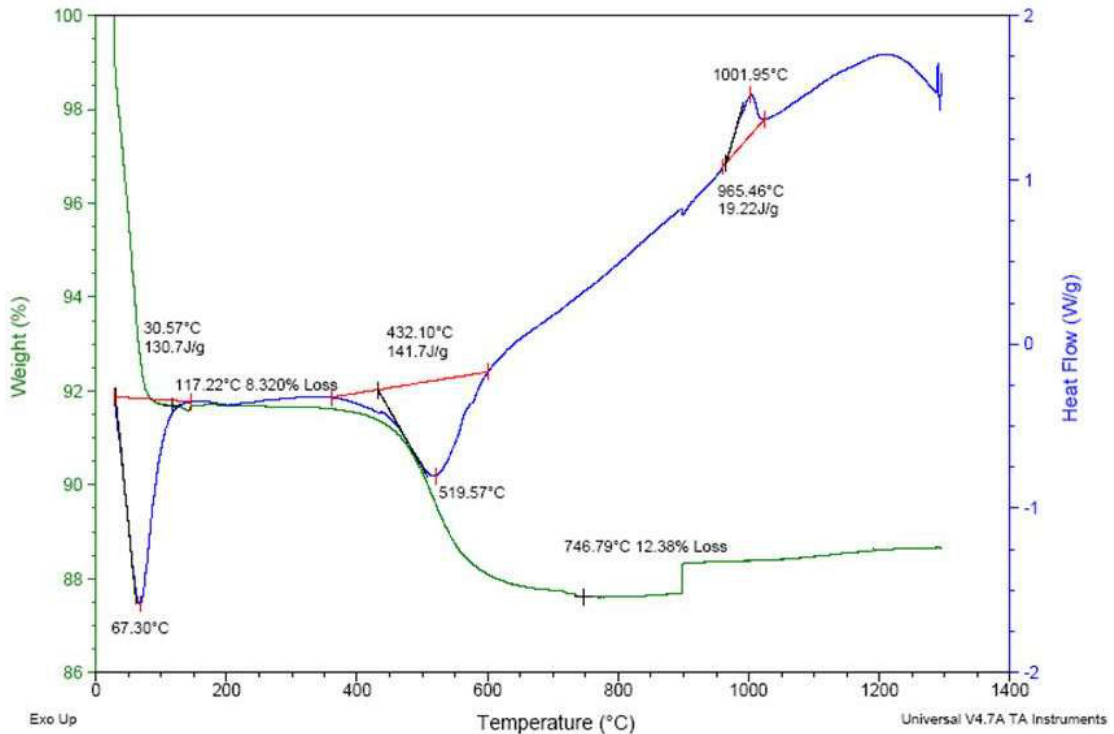


Figura 4.45 Gráfica de DSC-TGA correspondiente a la formulación porcelánica base.

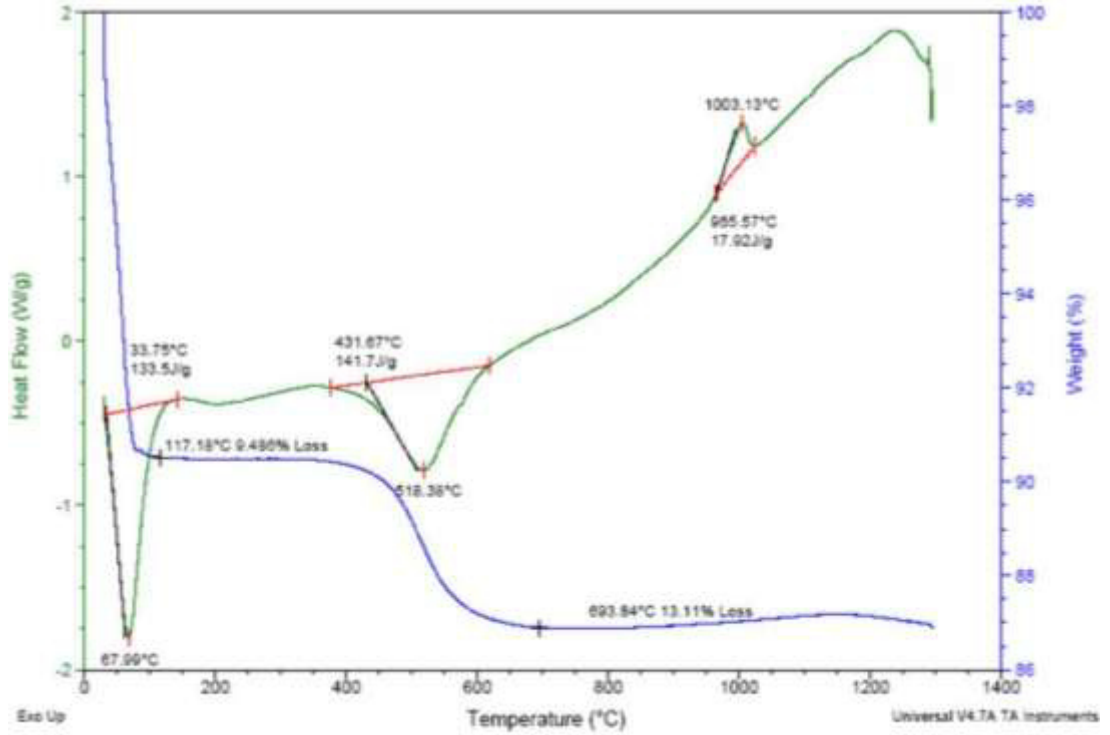


Figura 4.46 Gráfica de DSC-TGA correspondiente a la formulación porcelánica con adiciones de nanopartículas de alúmina (8% n-Al₂O₃).

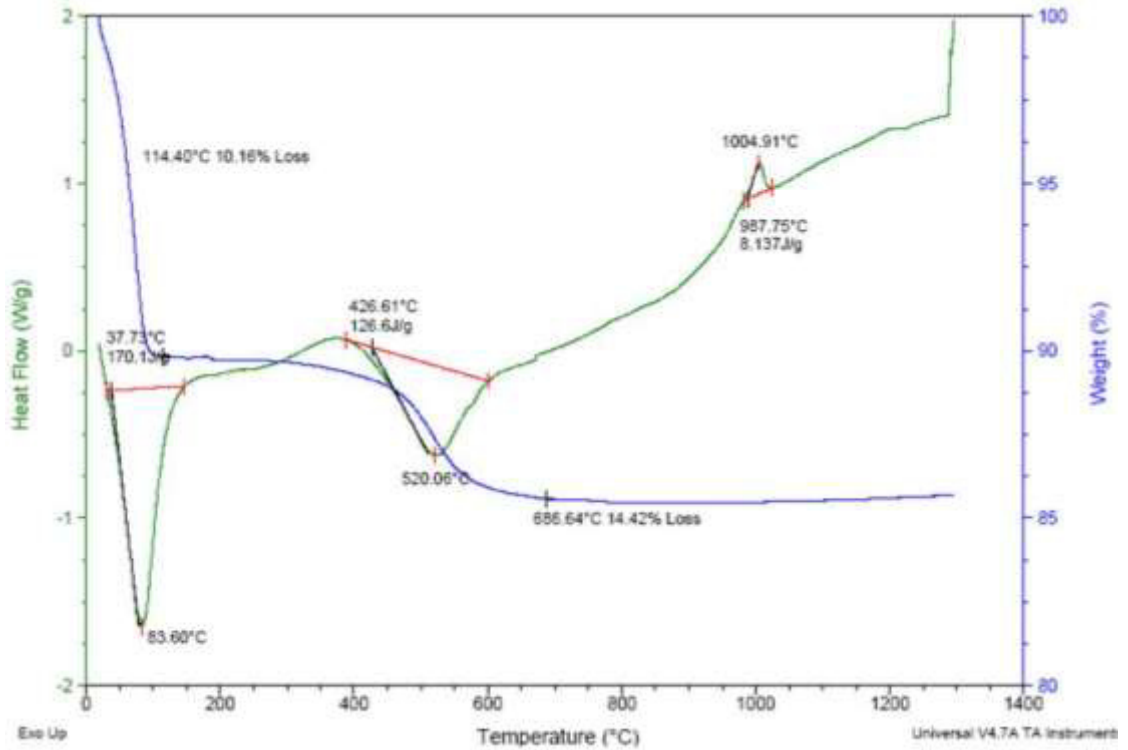


Figura 4.47 Gráfica de DSC-TGA correspondiente a la formulación porcelánica con adiciones de nanopartículas de circonia (8% n-ZrO₂).

Como se puede apreciar a través de las curvas térmicas, las tres formulaciones presentan un comportamiento térmico similar, es decir se presentan los mismos picos. En primera instancia, se aprecia un evento endotérmico que representa principalmente la remoción del agua físicamente enlazada del cuerpo porcelánico en verde, la cual está presente en la superficie de los cristales de caolinita y en los microporos [99]. Este evento causa la pérdida de masa de la muestra a temperaturas entre 67 y 117°C. Posteriormente se presenta el proceso de deshidroxilación de la caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para formar metacaolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), que ocurre aproximadamente a una temperatura de 550°C. Esta transformación, caolinita \rightarrow metacaolinita, está relacionada con la pérdida del agua químicamente enlazada en la fase caolinita. Este proceso corresponde a una reacción endotérmica y está acompañada por una reorganización del aluminio ordenado octaédricamente en la caolinita por un aluminio ordenado tetrahédricamente en la metacaolinita [100-102].

A una temperatura aproximada a los 570°C, se revela un evento endotérmico relacionado con el proceso de inversión del cuarzo $\alpha \rightarrow \beta$. Se identifica también un pico exotérmico aproximadamente a los 1000°C, el cual corresponde con la descomposición de la metacaolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) en una fase tipo espinela $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, evento que ocurre justo antes del proceso de formación de la mulita primaria ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [103, 104]. Por último, alrededor de los 1200°C, se presenta un evento endotérmico atribuido a la generación de la mulita secundaria.

Conclusiones

Capítulo

5

El objetivo principal planteado al inicio de esta investigación ha sido alcanzado, ya que se logró determinar la influencia relacionada con la incorporación de dos diferentes tipos de nanopartículas cerámicas (alúmina y circonia) en las propiedades físicas, mecánicas y dieléctricas de un sistema porcelánico triaxial base sílice y con aplicación en aisladores eléctricos mediante pruebas a nivel laboratorio y después en escala prototipo. En base a los resultados obtenidos en el presente trabajo, se presentan las siguientes conclusiones:

- La incorporación de nanopartículas de alúmina y circonia, en la formulación base de una porcelana triaxial silicosa, no afectan significativamente las propiedades de densidad, viscosidad y humedad de las pastas prototipo, los cuales son algunos de los parámetros más importantes en el proceso para la elaboración de aisladores eléctricos.
- Las nanopartículas incrementan la densidad del sistema porcelánico triaxial posterior al sinterizado, siendo este efecto más evidente a mayores concentraciones de nano-óxidos. Este incremento fue mayor en las formulaciones experimentales con adiciones de nano-alúmina, que en las de nano-circonia.
- La porosidad de la porcelana triaxial con adiciones de nanopartículas se mantuvo dentro de los requerimientos para una porcelana de grado eléctrico. Para las probetas elaboradas mediante un prensado uniaxial la porosidad fue mayor que para las probetas prototipo que fueron obtenidas mediante un proceso de extrusión.

- Se logró demostrar que al incorporar nano-óxidos cerámicos de Al_2O_3 y ZrO_2 en la composición inicial de una porcelana triaxial silicosa, se favorece su desempeño mecánico de resistencia a la flexión, tanto en especímenes de prueba obtenidos mediante dos procesos diferentes, prensado uni-axial y extrusión plástica.
- Los resultados de esta tesis indican que el reforzamiento mecánico (MOR) del cuerpo porcelánico triaxial obtenido mediante la técnica de extrusión, es superior cuando se agregan nanopartículas de alúmina (20%) que al agregar nanopartículas de circonia (13%). Mientras que para el proceso de prensado, el incremento es similar para ambas nanopartículas (36-38%) con respecto a la formulación base.
- Este estudio también demostró que la capacidad aislante de la porcelana triaxial silicosa puede ser incrementada al agregar nanopartículas en su composición inicial, siendo las nanopartículas de alúmina (+32%) las que presentaron un mejor desempeño en comparación con la nano-circonia (+30.5%).
- Los análisis de MEB indicaron que las nanopartículas cerámicas modificaron la microestructura de la porcelana silicosa. Estas se encuentran distribuidas en la fase vítrea, confiriéndole una resistencia mecánica superior, y por ende al cuerpo porcelánico.
- La incorporación de los nano-óxidos cerámicos en la porcelana triaxial, no afectan su comportamiento térmico, de acuerdo con los análisis termogravimétricos y de diferencial de barrido.
- En base a los resultados obtenidos en este trabajo, se demostró que el uso de nanopartículas cerámicas representa una alternativa técnicamente factible para mejorar el desempeño, tanto mecánico, como eléctrico, de un sistema porcelánico triaxial, específicamente los utilizados para aisladores eléctricos.

Recomendaciones

Capítulo

6

En base a los resultados y conclusiones de este trabajo, a continuación se enlistan las recomendaciones para investigaciones futuras que puedan complementar esta investigación.

- Realizar un estudio complementario sobre el comportamiento de dureza y tenacidad a la fractura de las formulaciones porcelánicas propuestas en esta investigación.
- Complementar el análisis microestructural con el objetivo de visualizar la interacción de la mulita y las nano partículas en la microestructura de las formulaciones porcelánicas, esto mediante la visualización en MEB de muestras atacadas químicamente.
- Complementar el análisis de fases para cuantificar el porcentaje de la fase vítrea de cada una de las formulaciones experimentales.
- Se recomienda también realizar un estudio que permita optimizar la dispersión de las nanopartículas cerámicas durante el proceso de elaboración de la pasta porcelánica, utilizando diferentes tipos de dispersantes y concentraciones.
- Se recomienda también hacer un estudio sobre la influencia del esmalte en la resistencia mecánica de las formulaciones porcelánicas con nanopartículas, que incluya un análisis microestructural en la interfase esmalte-porcelana.

Referencias

- [1] Oladiji A., Borode J. (2010). Development of Porcelain Insulators from Locally Sourced Materials. *Journal of Research Information in Civil Engineering*, vol.7, no.1, 47-58
- [2] Charles A. Harper (2001). *Handbook of Ceramics, Glasses, and Diamonds*. McGraw-Hill Professional, 1-11
- [3] Dana K., Das, S., Das, K. (2004). Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial Kaolin–Quartz–Feldspar system. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, 3169–3175
- [4] Carty, W., Senapati, U. (1998). Porcelain—Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, 3–20
- [5] Burton, W. (1921). *A General History of Porcelain*. Cassell and Company, Ltd.
- [6] Gleeson, J. (1999). *El Arcano: la extraordinaria y verdadera historia de la invención de la porcelana en Europa*. Debate Editorial
- [7] Singer F., Singer S. (1979). *Cerámica Industrial; Principios Generales de la Fabricación de Cerámica*. Urmo S.A, Ediciones: España; Tomo 9, 517-558
- [8] Singer F., Singer S. (1963). *Industrial Ceramics*. Chapman & Hall edition
- [9] Liebermann, J. (2012). *High-Voltage Insulators: Basics and Trends for Producers, Users and Students*. Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems IKTS
- [10] Liebermann, J. (2000). Reliability of materials for high-voltage insulators. *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 79, 55-58
- [11] Spillere, J. (2011). *Desenvolvimento de Porcelanas Triaxiais Sinterizadas em Atmosfera Redutora*. Tesis de Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales, Área Cerámica, Universidade Federal de Santa Catarina, Brazil
- [12] Fassbinder, G. (2002). A new ceramic body concept for high strength high voltage insulators. *Journal of German Ceramic Society*, vol. 79, no. 8, 55-58
- [13] Tod, J. H. (1977). *A history of the electrical porcelain industry in the united states*. J.H. Tod: Phoenix, AZ.
- [14] Olupot, P., Jonsson, W. (2010). Development and characterisation of triaxial electrical porcelains from Ugandan ceramic minerals. *Ceramics International*, Vol. 36, 1455-1461
- [15] Buchanan, R. C. (1991). *Properties of Ceramic Insulators*. *Ceramic Materials for Electronic*, 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York
- [16] Bragança, S.R., Bergmann, C.P. (2004). Traditional and glass powder porcelain: Technical and microstructure analysis. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, 2383-2388

- [17] Fernández, S., Ferrando, J. (1973). Porcelanas electrotécnicas de alta resistencia mecánica. XII Reunión Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 167-171
- [18] IEC 60672-1. Ceramic and glass insulating materials – Part 1: Definitions and classification, 1995
- [19] Xu, R. (1988). The compositions and properties of electric porcelain materials in China. IEEE – Properties and Applications of Dielectric Materials, vol. 1, 256-259
- [20] David Richerson (2006). Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design. Taylor and Francis Group, LLC. ISBN 9781574446937
- [21] Randall M. German (1996). Sintering Theory and Practice. Wiley. ISBN: 978-0-471-05786-4
- [22] Iqbal Y, Lee W. (1999). Fired porcelain microstructures revisited. Journal of the American Ceramic Society, vol. 82, 3584–3590
- [23] Reyes, L., Serrato, J. (2007). Characterization of Microstructure in Experimental Triaxial Ceramic Body. Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal, vol. 9, 173–178
- [24] Iqbal Y, Lee W. (2000). Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain. Journal of the American Ceramic Society, vol.83 3121-3127
- [25] Braganca, S.R., Bergmann, C.P., Hübner, H. (2006). Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain. Journal of the European Ceramic Society, vol. 26, 3761–3768
- [26] Scott A., D. Kimpton (1951). Interference Films on Glass. Journal of the American Ceramic Society, vol. 34, 141–145
- [27] Schroeder, J. E. (1978). Inexpensive High-Strength Electrical Porcelain. American Ceramic Society Bulletin, vol. 57, 526
- [28] Mattyasovszky-Zsolnay, L. (1957). Mechanical Strength of Porcelain. Journal of the American Ceramic Society, vol. 40, 299–306
- [29] Rado, P. (1971). The Strange Case of Hard Porcelain. Trans. & journal of the British Ceramic Society, vol. 71, 131–139
- [30] Mattyasovszky-Zsolnay, L. (1957). Mechanical Strength of Porcelain. Journal of the American Ceramic Society, vol. 40, 299–306
- [31] Maslennikova, Orlova, Beshentsev, Bogdanis (1984). Glass Ceramics vol.41, 450-452.
- [32] Sugiyama, N., Harada, R., Ishida, H. (1997). Effect of Alumina Addition on the Feldspathic Porcelain Bodies. Journal of the Ceramic Society of Japan, vol.105, 126-130
- [33] Orlova, R., Beshentsev, V., Moroz, J., Bogdanis, E. (1988). Effect of structured and degree of dispersion of alumina on properties of porcelain. Glass and Ceramics, vol. 45, 466-469
- [34] Kreimer D., Chistyakova T. (1989). Influence of phase composition of aluminous porcelain on its mechanical strength. Glass and Ceramics, vol. 46, 489-491

- [35] Maiti, K., Kumar, S. (1992). Effect of glass-ceramics and sillimanite sand additions on microstructure and properties of porcelain. *Ceramics International*, vol. 18, 403-412
- [36] Kingery, W., Bowen, H., Uhlmann, D. (1976). *Introduction to Ceramics*. 2nd edition. John Wiley & Sons, Nueva York
- [37] Iligby, O., Shelby, Y., (1984). *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 67, 447
- [38] Tadzhev, F., Ismatova, R., Abdikhodzhaev, T. (1990). Alumina-based electrical porcelain having improved dielectric properties. *Glass and Ceramics*, vol. 47, 355-357
- [39] Bishai, A., Al-khayat, B., Awni, F. (1985). Dielectric and physicomechanical properties of electrical porcelain bodies. *American Ceramic Society bulletin*, vol. 64, 598-601
- [40] Chaudhuri, S., Sarkar, P., Chakraborty, A. (1999). Electrical resistivity of porcelain in relation to constitution. *Ceramics International*, vol. 25, 91-99
- [41] IEC 60672-3. Ceramic and glass insulating materials – Part 3: Specifications for individual materials, 1997
- [42] Tkalsec, E., Pradonovic, D. (1985). *Br. Ceram. Trans. J.*, vol. 84, 94-98
- [43] Tasic, Z. (1993). Improving the micro structural and physical properties of alumina electrical porcelains with Cr₂O₃, MnO₂ and ZnO additives. *Journal of Materials Science*, vol. 28, 5693-5701
- [44] Pradonovic, D., Zivanovic, B. (1990). Influence of Cr³⁺ Ions on the Strength of Electrical Porcelain. *Interceram* vol. 39, 41-42
- [45] Chaudhuri, S., Sarkar, P. (1995). Constitution of porcelain before and after heat-treatment. I: Mineralogical composition. *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 15, 1031-1035
- [46] Johnson, S., Pask, J., (1982). Role of impurities on formation of mullite from kaolinite and Al₂O₃-SiO₂ mixtures. *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 61, 838-842
- [47] Demirkiran, A., (2010). Electrical resistivity of porcelain bodies with natural zeolite addition. *Ceramics International*, vol. 36, 917–921
- [48] Roula, A., Boudeghdegh, K., Boufafa, N. (2009). Improving usual and dielectric properties of ceramic high voltage insulators, *Cerâmica*, vol.55
- [49] Morena, R., Lockwood, P., Evans, L. (1986). Toughening of Dental Porcelain by Tetragonal ZrO₂ Additions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 [4] C-15-C-77
- [50] Das, S., Bhattacharyya, S., Mitra, N. (2005). Effect of titania on fired characteristics of triaxial porcelain. *Bulletin of Materials Science*, vol. 28
- [51] Alarcón, J., Montoya, N., Serrano, F., Reventós, M., Amigo, J. (2010). Effect of TiO₂ on the mullite formation and mechanical properties of alumina porcelain. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, 839–846
- [52] Jiemsirilers, S., Jinawath, S., Sainawong, K., Tada, M. (2008). *Forming Porcelain Insulators*
- [53] Olupot, P., Jonsson, S., Byaruhanga, J. (2010). Study of Glazes and Their Effects on Properties of Triaxial Electrical Porcelains from Ugandan Minerals. *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 19, 1133-1142

- [54] Olupot, P., Jonsson, S., Byaruhanga, J. (2008). Effects of mixing proportions and firing temperature on properties of electric porcelain from Ugandan minerals. *Industrial Ceramics*, vol. 28, 1-10
- [55] Iqbal, Y., Lee, W. (2001). Influence of mixing on mullite formation in porcelain. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 212583-2587
- [56] Feynman, R. (1960). There's plenty of room at the bottom (reprint from speech given at annual meeting of the American Physical Society). *Engineering Science*, vol. 23, 22–36
- [57] Bharat Bhushan (2004). *Hanbook of Nanotechnology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- [58] Bergeron, V., Quere, D. (2001). Water droplets make an impact, *Physics World* vol. 14, 27-31
- [59] Scherge, M., Gorb, S. (2000). *Biological Micro- and Nanotribology. Nature's Solutions*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- [60] Schulenburg, M. (2004). *La nanotecnología. Innovaciones para el mundo del mañana*. Comisión Europea, DG Investigación
- [61] Ayers, J. (1992). In *Ceramics of the World: From 4000 BC to the Present*, eds. L. Camusso and S. Bortone, Abrams, New York
- [62] Zhao, H., Ning, Y. (2000). Techniques used for the preparation and application of gold powder in ancient China. *Gold Bulletin*, vol. 33, 103-105
- [63] Kochmann W., Reibold M. (2009). Discovery of Nanotubes in Ancient Damascus Steel. *Physics and Engineering of New Materials*, vol. 127, 305-310
- [64] Ohno, K., Tanaka, M., Takeda, J., Kawazoe, Y. (2008). *Advance in Materials Research 9. Nano- and Micromaterials*, Springer Berlin Heidelberg New York
- [65] Sobolev K, Ferrada-Gutiérrez M. (2005). How nanotechnology can change the concrete world: Part 1. *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 84, 14-18
- [66] AIRI/Nanotec IT (2006). *Roadmaps at 2015 on Nanotechnology Application in the Sectors of: Materials, Health & Medical Systems, Energy*.
- [67] Rong, M., Zhang, M., Ruan, W. (2006). Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites: a review. *Materials Science and Technology*, vol. 22, 787-796
- [68] Rosen, M. J. (2004). *Surfactants and Interfacial Phenomena, Third Edition*, Wiley-Interscience
- [69] Ramirez, Isaías (2009). *A Study of Nanofilled Silicone Dielectrics for Outdoor Insulation*. Tesis de Doctorado, University of Waterloo, Canada
- [70] Khoroshavin, L., Perepelitsyn V. (1999). On the Nanotechnology of Refractories. *Refractories and Industrial Ceramics*, vol. 40, 553-557
- [71] Rajendran, V., Manivasakan, P. (2010). Effect of TiO₂ Nanoparticles on Properties of Silica Refractory. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, 2236–2243

- [72] Chen, M. Lu, C., Yu, J. (2007). Improvement in performance of MgO–CaO refractories by addition of nano-sized ZrO₂. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, 4633-4638
- [73] Dudczig, S., Veres, D. (2011). Nano- and micrometre additions of SiO₂, ZrO₂ and TiO₂ in fine grained alumina refractory ceramics for improved thermal shock performance. *Ceramics International*, vol. 38, 2011-2019
- [74] Sobolev, K., Flores, I., Torres-Martinez, L., Valdez, P., Zarazua, E., Cuellar, E. (2009). Engineering of SiO₂ nanoparticles for optimal performance in nano cement based materials. *Nanotechnology in Construction*, vol. 3, 139-148
- [75] Li, Z., Wang, H., He, S., Lu, Y., Wang, M. (2006). Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. *Materials Letters*, vol. 60, 356–359
- [76] Liu, H., Teng, X., Huang, C. (2011). The Effect of Particle Size on the Properties of Alumina-Based Ceramic Core. *Applied Mechanics and Materials*, vol. 79, 177-181
- [77] Li, H., Xiao, H., Yuan, J. Ou, J. (2004). Microstructure of cement mortar with nanoparticles. *Composites Part B: Engineering*, vol. 35, 185–189
- [78] Nikolay, D., Kollenberg, W. (2006). Manufacturing and Properties of ZTA-Ceramics with Nanoscaled ZrO₂. *CFI. Ceramic forum international*, vol. 83, E35-E37
- [79] Studenikin, G., Mokhon, T., Lukashenko, G. The effect of zirconia nano-powder addition on ceramics sintering temperature. *Russian Federal Nuclear Center*
- [80] Al-Mishhadani, S., Ibrahim, A., Diyala, Z. (2013). The Effect of Nano Metakaolin Material on some Properties of Concrete. *Journal of Engineering Sciences*, vol. 6, 50-61
- [81] Yang, H., Wu, S., Hu, J. (2011). Influence of nano-ZrO₂ additive on the bending strength and fracture toughness of fluoro-silicic mica glass–ceramics. *Materials and Design*, vol. 32, 1590–1593
- [82] Sumeder, C., Muhr, M. (2007). The Prospects of Nanotechnology in Electrical Power Engineering, 19th International Conference on Electricity Distribution, Paper 0594
- [83] Liu, P., Zhuang, J., Dai, W., Lin, H., Zeng, W., Liao, F. (2010). A Novel Application of Nano Anticontamination Technology for Outdoor High-Voltage Ceramic Insulators. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 7, E46–E53
- [84] Braini, S., Haddad, A., Harid, N. (2011). The Performance of Nano-Coating for High Voltage Insulators. *Universities' Power Engineering Conference (UPEC), Proceedings of 2011 46th International*, 1-4
- [85] Blackett, J. (2009). Voltshield – Anti-Pollutant Treatment for Glass and Glazed Porcelain Insulators. 20th International Conference on Electricity Distribution, Paper 1055
- [86] Dave, V., Dubey, P., Gupta, H. (2013). Nanotechnology for outdoor High voltage insulator: An experimental Investigation. *International Journal of ChemTech Research*, vol.5, 665–670
- [87] Wu, J. Yang, J. (2005). The Influence of Nanosized Leucite on Dental Porcelain

- Properties. *Key Engineering Materials*, vol.280–230, 1605-1608
- [88] Goeriot, D., Belnou, F. (2007). Nanosized alumina from boehmite additions in alumina porcelain. Part 2: Effect on material properties. *Ceramics International*, vol. 33, 1243–1249
- [89] Aguilar-García, O. (2009). Adiciones de pseudoboehmita a una porcelana tipo stoneware y su efecto en las propiedades físicas, mecánicas y microestructurales. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009*, S1, 343–350
- [90] Chen, L., Lin, D. (2009). Applications of sewage sludge ash and nano-SiO₂ to manufacture tile as construction material. *Construction and Building Materials*, vol. 23 3312–3320
- [91] Arun, B., Khwaja, N.(2012). Effect of Nanoclay Addition on Triaxial Porcelain Body. Universidad de Chennai, India. Tesis de Licenciatura
- [92] Pamu, D., Narayana Rao, G., Raju, K. (2011). Enhanced Microwave Dielectric Properties of (Zr_{0.8},Sn_{0.2})TiO₄ Ceramics with the Addition of Its Own Nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, 126–132
- [93] Haldar, M., Das, S. (2012). Effect of substitution of sand stone dust for quartz and clay in triaxial porcelain composition. *Bulletin of Materials Science*, vol. 35, 897–904
- [94] Baudín C, Bueno Rodríguez S.(2007). Mechanical behaviour of structural ceramics. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 46, 103–118
- [95] Liebermann, J. (2001). Avoiding quartz in alumina porcelain for high-voltage insulators. *Keramische Zeitschrift*, vol. 53, 683–686
- [96] Porte, F., Brydson, R., Rand, B., Riley, F.L. (2004). Creep viscosity of vitreous china. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, 923–928
- [97] Carty, W.M., Pinto, B.M. (2002). Effect of filler size on the strength of porcelain bodies. *Ceramics Engineering and Science Proceedings*, vol 23, 95–105
- [98] Braganca, S.R., Bergman, C.P. (2004). Porcelain microstructure and technical properties. *Cerâmica*, vol. 50, 291–299
- [99] Polakovič, J., Polakovičová, J. Sokoly, J. (1983). Interaction between kaolinite surface and hematopyline. *Proc. 5th Meeting of European Clay Groups, Prague, 1983*, 279–282
- [100] Brindley, G., Nakahira, J. (1959). The kaolinite-mullite reaction series. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 42, 311– 319
- [101] Brindley, G., Nakahira, J. (1957). The kinetics of dehydroxylation of daolinite and halloysite. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 40, 346–350
- [102] Mackenzie, K., Brown, I., Meinhold, R., Browden, M. (1985). Outstanding problems in the kaolinitemullite reaction series investigated by ²⁹Si ²⁷Al solid state nuclear magnetic resonance: I metakaolinite. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 68, 293–298

- [103] Romero, M., Martín-Márquez, J., Rincón, J. (2006). Mullite formation kinetic from a porcelain stoneware body for tiles production. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, 1647–1652
- [104] Iqbal, Y. (2008). On the Glassy Phase in Tri-axial Porcelain Bodies. *J Pak Mater Soc.*, 62-71

Índice de tablas

Tabla 2.1	Componentes iniciales de una formulación de porcelana triaxial [14]	14
Tabla 2.2	Clasificación y composición típica de las porcelanas de grado eléctrico [18, 19]	15
Tabla 2.3	Descripción de las principales reacciones durante el proceso de sinterización de una porcelana triaxial [4, 24]	18
Tabla 2.4	Valores de resistencia mecánica para los diferentes tipos de porcelana eléctrica [18]	24
Tabla 2.5	Valores dieléctricos para los diferentes tipos de porcelana eléctrica [41]	26
Tabla 3.1	Características generales de las materias primas utilizadas en la experimentación	46
Tabla 3.2	Composición química de las materias primas	47
Tabla 3.3	Formulaciones experimentales para el estudio a nivel laboratorio (% en peso)	52
Tabla 3.4	Formulaciones experimentales para el estudio a nivel prototipo (% en peso)	53
Tabla 3.5	Geometría y dimensiones de las diferentes probetas a nivel laboratorio	55
Tabla 3.6	Geometría y dimensiones en verde de las diferentes probetas a nivel prototipo	59
Tabla 4.1	Propiedades de las pastas porcelánicas obtenidas mediante el proceso prototipo	76
Tabla 4.2	Valores de porosidad y absorción de humedad de las probetas a nivel laboratorio	78
Tabla 4.3	Valores de porosidad y absorción de humedad de las probetas a nivel prototipo	81
Tabla 4.4	Valores de resistencia a la flexión de las probetas porcelánicas a nivel laboratorio	88
Tabla 4.5	Valores de resistencia a la flexión de las probetas porcelánicas a nivel prototipo	93

Índice de figuras

Figura 2.1	Ubicación de las porcelanas en el diagrama ternario Arcilla-Feldespatos-Sílice [8]	9
Figura 2.2	Antiguos aisladores telegráficos construidos de diferentes materiales. (a) madera; (b) vidrio; (c) mica; (d) ebonita [11]	10
Figura 2.3	Ejemplos de aisladores eléctricos modernos fabricados de porcelana	11
Figura 2.4	Diagramas de fases entre óxidos de Sodio-Aluminio-Silicio y Potasio-Aluminio-Silicio [15]	12
Figura 2.5	Representación esquemática del proceso de sinterización vía fase líquida [21].	16
Figura 2.6	Esquema de las reacciones simplificadas de la formación de la microestructura de porcelana triaxial [24]	19
Figura 2.7	Representación esquemática de la evolución microestructural de una porcelana triaxial, de 600 a 1300°C [24]	20
Figura 2.8	Esquema convencional del proceso de manufactura típico de aisladores eléctricos de porcelana [9]	30
Figura 2.9	Esquema de los enfoques en nanotecnología, “top-down” y “bottom-up” [65]	35
Figura 2.10	Alternativas nanotecnológicas utilizados para mejorar el desempeño mecánico en cerámicos	43
Figura 3.1	Análisis de difracción de rayos-X de la sílice	48
Figura 3.2	Análisis de difracción de rayos-X de la arcilla	49
Figura 3.3	Análisis de difracción de rayos-X de la caolinita	49
Figura 3.4	Análisis de difracción de rayos-X del material feldespático	50
Figura 3.5	Análisis de difracción de rayos-X de las nanopartículas de alúmina	50
Figura 3.6	Análisis de difracción de rayos-X de las nanopartículas de circonia	51
Figura 3.7	Procedimiento general para la obtención de las probetas porcelánicas experimentales a nivel laboratorio	56
Figura 3.8	Procedimiento general para la obtención de las probetas porcelánicas experimentales a nivel prototipo	60
Figura 3.9	Esquema conceptual de la caracterización de las pastas porcelánicas prototipo.	61
Figura 3.10	Equipo para determinar la densidad de las pastas experimentales	61
Figura 3.11	Equipo para determinar la viscosidad absoluta de las pastas	62

	experimentales	
Figura 3.12	Equipo para determinar la humedad de las pastas experimentales	63
Figura 3.13	Esquema conceptual de la experimentación para las probetas de laboratorio	64
Figura 3.14	Esquema conceptual de la experimentación para las probetas a escala piloto	65
Figura 3.15	Equipos utilizados para determinar las propiedades físicas de las probetas porcelánicas. Balanza de precisión (izquierda), horno de secado (derecha)	66
Figura 3.16	Equipo utilizado para los ensayos de compresión de las probetas porcelánicas	68
Figura 3.17	Equipo (izquierda) y celdas de prueba (derecha) utilizados para determinar la rigidez dieléctrica de las probetas porcelánicas	70
Figura 3.18	Esquema del arreglo experimental para los ensayos de rigidez dieléctrica	71
Figura 3.19	Equipo utilizado para los análisis de difracción de rayos-X	72
Figura 3.20	Equipo utilizado para en análisis microestructural de las probetas porcelánicas.	73
Figura 3.21	Equipo utilizado para los análisis térmicos de las probetas porcelánicas	74
Figura 4.1	Efecto de la incorporación de nanopartículas de alúmina en la densidad en bulto de la formulación base de porcelana triaxial silicosa (probetas a nivel laboratorio)	77
Figura 4.2	Efecto de la incorporación de nanopartículas de circonia en la densidad en bulto de la formulación base de porcelana triaxial silicosa (probetas a nivel laboratorio)	77
Figura 4.3	Efecto de la incorporación de nanopartículas de alúmina en la densidad en bulto de la formulación base de porcelana triaxial silicosa (probetas prototipo)	79
Figura 4.4	Efecto de la incorporación de nanopartículas de circonia en la densidad en bulto de la formulación base de porcelana triaxial silicosa (probetas prototipo)	80
Figura 4.5	Comportamiento de la contracción lineal de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanopartículas de alúmina. Se muestra el valor promedio (probetas a nivel prototipo)	82
Figura 4.6	Comportamiento de la contracción lineal de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanopartículas de circonia. Se muestra el valor promedio (probetas a nivel prototipo)	83
Figura 4.7	Comportamiento del desempeño mecánico a la compresión de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanopartículas de alúmina. Se muestra el valor promedio, así como el porcentaje de mejora en comparación a la muestra base (probetas a nivel laboratorio).	84

Figura 4.8	Comportamiento del desempeño mecánico a la compresión de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanoparticulas de circonia. Se muestra el valor promedio, así como el porcentaje de mejora en comparación a la muestra base (probetas a nivel laboratorio).	84
Figura 4.9	Comportamiento del desempeño mecánico a la flexión de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanoparticulas de alúmina. Se muestra el valor promedio, así como el porcentaje de mejora en comparación a la muestra base (probetas a nivel laboratorio)	86
Figura 4.10	Comportamiento del desempeño mecánico a la flexión de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanoparticulas de circonia. Se muestra el valor promedio, así como el porcentaje de mejora en comparación a la muestra base (probetas a nivel laboratorio)	86
Figura 4.11	Comportamiento del desempeño mecánico a la flexión en verde de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanopartículas de alúmina. Se muestra el valor promedio, así como el porcentaje de mejora en comparación a la muestra base (probetas a nivel prototipo)	89
Figura 4.12	Comportamiento del desempeño mecánico a la flexión en verde de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanopartículas de circonia. Se muestra el valor promedio, así como el porcentaje de mejora en comparación a la muestra base (probetas a nivel prototipo)	89
Figura 4.13	Comportamiento del desempeño mecánico a la flexión de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanoparticulas de alúmina. Se muestra el valor promedio, así como el porcentaje de mejora en comparación a la muestra base (probetas a nivel prototipo)	91
Figura 4.14	Comportamiento del desempeño mecánico a la flexión de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanoparticulas de circonia. Se muestra el valor promedio, así como el porcentaje de mejora en comparación a la muestra base (probetas a nivel prototipo)	91
Figura 4.15	Comportamiento dieléctrico de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanoparticulas de alúmina. Se muestra el valor promedio, así como el porcentaje de mejora en comparación a la muestra base (probetas a nivel prototipo)	94
Figura 4.16	Comportamiento dieléctrico de una porcelana triaxial cuando se le incorporan nanoparticulas de circonia. Se muestra el valor promedio, así como el porcentaje de mejora en comparación a la muestra base (probetas a nivel prototipo)	94
Figura 4.17	Patrón de difracción de rayos-X de la formulación porcelánica base, después del sinterizado. M: mulita, C: cuarzo (probetas a nivel laboratorio).	96
Figura 4.18	Patrón de difracción de rayos-X de la formulación porcelánica F-A8 (8% de nanopartículas de alúmina) después del sinterizado. M: mulita, C:	97

	cuarzo, A: alúmina (probetas a nivel laboratorio).	
Figura 4.19	Patrón de difracción de rayos-X de la formulación porcelánica F-Z8 (8% de nanopartículas de circonia) después del sinterizado. M: mulita, C: cuarzo, Z: circonia (probetas a nivel laboratorio).	97
Figura 4.20	Patrón de difracción de rayos-X de las formulaciones porcelánicas con adiciones de nanopartículas de alúmina, después del sinterizado. M: mulita, C: cuarzo, A: alúmina (probetas a nivel prototipo).	98
Figura 4.21	Patrón de difracción de rayos-X de las formulaciones porcelánicas con adiciones de nanopartículas de circonia, después del sinterizado. M: mulita, C: cuarzo, Z: circonia (probetas a nivel prototipo)	99
Figura 4.22	Microestructura de la matriz porcelánica eléctrica de la formulación base a 500X (probetas a nivel laboratorio). Modo de electrones retrodispersados	100
Figura 4.23	Análisis de EDS de la microestructura de la formulación porcelánica base. Fase vítrea (izquierda); cuarzo (derecha)	101
Figura 4.24	Microestructura de la formulación porcelánica con 1% de nano- Al_2O_3 a 500X (probetas a nivel laboratorio). C=granos de cuarzo	102
Figura 4.25	Microestructura de la formulación porcelánica con 1% de nano- Al_2O_3 a 20,000X (probetas a nivel laboratorio). n-A= nano-alúmina	102
Figura 4.26	Análisis de EDS de la microestructura correspondiente a las nanopartículas de alúmina en la formulación F-A1	103
Figura 4.27	Microestructura de la formulación porcelánica con 5% de nano- Al_2O_3 a 20,000X (probetas a nivel laboratorio). C=granos de cuarzo; n-A= nano-alúmina	104
Figura 4.28	Microestructura de la formulación porcelánica con 5% de nano- Al_2O_3 a 120,000X (probetas a nivel laboratorio).	104
Figura 4.29	Análisis de EDS de la microestructura correspondiente a las nanopartículas de alúmina en la formulación F-A5	105
Figura 4.30	Microestructura de la formulación porcelánica con 8% de nano- Al_2O_3 a 500X (probetas a nivel laboratorio). C=granos de cuarzo; n-A= nano-alúmina	106
Figura 4.31	Microestructura de la formulación porcelánica con 8% de nano- Al_2O_3 a 160,000X (probetas a nivel laboratorio).	106
Figura 4.32	Análisis de EDS de la microestructura correspondiente a las nanopartículas de alúmina en la formulación F-A8	107
Figura 4.33	Microestructura de la formulación porcelánica con 1% de nano- ZrO_2 a 500X (probetas a nivel laboratorio). C=granos de cuarzo; n-Z= nano-circonia	108

Figura 4.34	Análisis de EDS de la microestructura correspondiente a las nanopartículas de circonia en la formulación F-Z1	108
Figura 4.35	Microestructura de la formulación porcelánica con 5% de nano-ZrO ₂ a 500X (probetas a nivel laboratorio). C=granos de cuarzo; n-Z= nano-circonia	109
Figura 4.36	Análisis de EDS de la microestructura correspondiente a las nanopartículas de circonia en la formulación F-Z5	109
Figura 4.37	Microestructura de la formulación porcelánica con 8% de nano-ZrO ₂ a 500X (probetas a nivel laboratorio). C=granos de cuarzo; n-Z= nano-circonia	110
Figura 4.38	Microestructura de la formulación porcelánica con 8% de nano-ZrO ₂ a 2,000X (probetas a nivel laboratorio). C=granos de cuarzo; n-Z= nano-circonia	111
Figura 4.39	Análisis de EDS de la microestructura correspondiente a las nanopartículas de circonia en la formulación F-Z8.	111
Figura 4.40	Microestructura de la matriz porcelánica eléctrica de la formulación base a 500X (probetas a nivel prototipo). C=granos de cuarzo	112
Figura 4.41	Microestructura de la formulación porcelánica con 1% de nano-Al ₂ O ₃ a 450X (probetas a nivel prototipo). C=granos de cuarzo; n-A= nano-alúmina	113
Figura 4.42	Microestructura de la formulación porcelánica con 1% de nano-Al ₂ O ₃ a 1000X (probetas a nivel prototipo). C=granos de cuarzo; n-A= nano-alúmina	113
Figura 4.43	Microestructura de la formulación porcelánica con 1% de nano-ZrO ₂ a 500X (probetas a nivel prototipo). C=granos de cuarzo; n-Z= nano-circonia	114
Figura 4.44	Microestructura de la formulación porcelánica con 1% de nano-ZrO ₂ a 1000X (probetas a nivel prototipo). C=granos de cuarzo; n-Z= nano-circonia	114
Figura 4.45	Gráfica de DSC-TGA correspondiente a la formulación porcelánica base	115
Figura 4.46	Gráfica de DSC-TGA correspondiente a la formulación porcelánica con adiciones de nanopartículas de alúmina (8% n-Al ₂ O ₃)	116
Figura 4.47	Gráfica de DSC-TGA correspondiente a la formulación porcelánica con adiciones de nanopartículas de circonia (8% n-ZrO ₂)	116

Resumen Autobiográfico

José Eulalio Contreras de León

Candidato para el Grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería de Materiales

Tesis: Influencia de la Inserción de Nano-óxidos Cerámicos sobre la Microestructura y Propiedades de una Porcelana Triaxial

El M.C. José Eulalio Contreras de León nació en San Nicolás de los Garza, Nuevo León en el año de 1978. Cursó la carrera de Ingeniero Mecánico Electricista en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León (1995-2000). Ingresó al Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales FIME-UANL en Agosto de 2000 y recibió el grado de Maestro en Ciencias en el 2003.

Desde el 2006 ha sido miembro del equipo de Investigación y Desarrollo de Prolec GE, donde trabaja como Ingeniero Investigador desarrollando proyectos de I+D relacionados con la aplicación de materiales avanzados y nuevas tecnologías. Tiene a su cargo el Laboratorio de Materiales Aislantes en el Centro de Investigación Aplicada de Prolec GE (CIAP) en el Parque de Investigación PIIT. Cuenta con la experiencia de más de 30 proyectos en el área de ciencia de materiales (CVU: X_jcontreras39014).

Desde el 2013, es miembro del Registro CONACYT de Evaluadores Acreditados (RCEA-07-26891-2013), en el área de Ingeniería e Industria.

Patentes (aplicadas en más de 10 países):

- PCT/MX2008/000140 – Aceite vegetal de alta pureza dieléctrico, método para obtención y su aplicación en un aparato eléctrico
- PCT/MX2008/000178 – Composición de fluido dieléctrico a base de aceites vegetales y libre de antioxidantes

Publicaciones:

- On the influence of FeAl_2O_4 in an innovative refractory phases combination based on MgO-CaZrO_3 in presence of alkalis at high temperature / 2002
- On the influence of MgAl_2O_4 in an innovative refractory phases combination based on MgO-CaZrO_3 in presence of alkalis at high temperature / 2002

- About the influence of electrofused FeAl_2O_4 in a refractory based on MgO-CaZrO_3 by sintering on this properties / 2003
- Microstructure and properties of hercynite magnesia calcium zirconate refractory mixtures / 2005
- Microstructure and properties of spinel-magnesia-zirconia-calcium zirconate refractory mixtures / 2007
- Improvement of an electrofused MgO-CaZrO_3 refractory matrix by the addition of hercynite and magnesium-aluminium spinel for the cement industry / 2011
- Hercynite and magnesium aluminate spinels acting as a ceramic bonding in an electrofused MgO-CaZrO_3 refractory brick for the cement industry / 2012

Ponencias:

- On the influence of FeAl_2O_4 in an innovative refractory phases combination based on MgO-CaZrO_3 in presence of alkalis at high temperature. XI International Material Research Congress (Advanced Materials) 2002. Cancun-México
- About the influence of electrofused FeAl_2O_4 in a refractory based on MgO-CaZrO_3 by sintering on this properties. Unified International Technical Conference on Refractories, UNITECR 2003. Osaka-Japan
- Resistencia mecánica de devanados de capas para bobinas de transformadores de distribución. IEEE-RVP-AI/2007. Acapulco-México
- Mechanical & physical evaluation of sustainable electro-technical ceramics. XXI International Material Research Congress (Advanced Materials) 2012. Cancun-México

Tesis dirigidas (Asesor externo. Proyectos de Investigación Prolec – FIME):

- Influencia del reúso de Porcelana de Desecho sobre las Propiedades de una Porcelana Triaxial – Maestría. FIME-UANL, 2013
- Estudio de la Sustitución de Material Feldespático y Silicoso por Chamota en una Matriz Porcelánica – Maestría. FIME-UANL, 2013