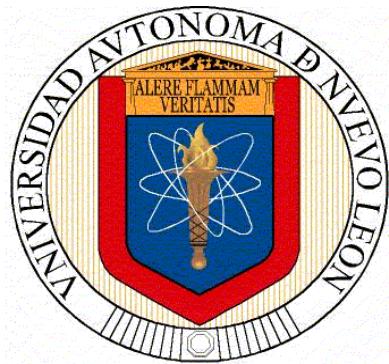


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



TESIS

**“ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DE NANO-ÓXIDOS
CERÁMICOS PARA EL REFORZAMIENTO DE
CUERPOS PORCELÁNICOS HÍBRIDOS”**

**PRESENTADA POR
ING. KARLA LIZETH GALLARDO RODRÍGUEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO,
NOVIEMBRE 2025**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



Tesis
**“Estudio de la incorporación de nano-óxidos cerámicos para el
reforzamiento de cuerpos porcelánicos híbridos”**

Por
Ing. Karla Lizeth Gallardo Rodríguez

Como requisito parcial para obtener el grado de
**Maestría en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en
Materiales**

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, noviembre 2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “Estudio de la incorporación de nano-óxidos cerámicos para el reforzamiento de cuerpos porcelánicos híbridos”, realizada por la estudiante Karla Lizeth Gallardo Rodríguez, con número de matrícula 1839353, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos
Director

Dra. Yadira González Carranza
Co-director

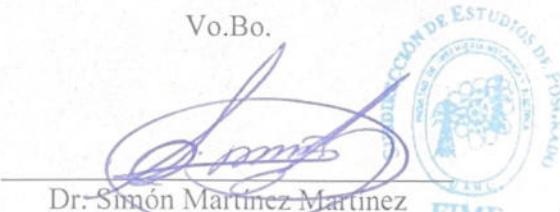
Dra. Lauren Yolanda Gómez Zamorano
Revisor

Dra. Ana María Guzmán Hernández
Revisor

Dr. José Eulalio Contreras de León
Revisor

Vo.Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



Institución 190001

Programa 557546

Acta Núm. 4583

Ciudad Universitaria, a 26 de noviembre de 2025.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a las personas que han sido fundamentales en mi formación personal y académica, cuya presencia ha sido determinante para alcanzar este importante logro.

A mis papás, quienes han sido guía constante, fortaleza y ejemplo en mi vida. A mi mamá, por ser el pilar de mi educación, por enseñarme, con su amor y dedicación, a ser una mujer fuerte, resiliente, generosa y empática, como ella misma lo es. A mi papá, por impulsarme siempre a seguir adelante, por su apoyo incondicional y por enseñarme a enfrentar los desafíos con valentía.

A mis amigos, por su leal compañía y por brindarme palabras de aliento en los momentos en que más las necesité. En especial, a mis compañeros de maestría Juan Vázquez, Miguel Avilés y Santiago Bermúdez, cuya presencia fue un refugio en la incertidumbre y una celebración compartida en cada logro alcanzado.

Este trabajo no solo es mío; es el reflejo del afecto, la paciencia y el respaldo de quienes han creído en mí. A todos ustedes, gracias desde lo más profundo de mi corazón.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por ser mi guía constante, por fortalecerme en los momentos de incertidumbre y por permitirme alcanzar uno de los sueños más significativos de mi vida.

A mis padres y amigos, quienes me han apoyado en este camino, por brindarme su apoyo emocional y moral durante este proceso académico y personal.

A mi director de tesis, el Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos, por su generosa disposición para compartir sus conocimientos, por su orientación profesional y por confiar en mí desde el inicio de esta investigación.

A la Dra. Yadira González Carranza, codirectora de este trabajo, por su respaldo continuo, por motivarme a avanzar en mi formación académica y por enriquecer este proyecto con su experiencia. Al equipo de investigación de cerámicos.

Al Dr. Jesús Fernando López Perales y al Dr. Leonel Díaz Tato. Por su valiosa colaboración y guiarme con su amplia experiencia durante el desarrollo experimental.

A mis revisores la Dra. Lauren Yolanda Gómez Zamorano, la Dra. Ana María Guzmán Hernández y al Dr. José Eulalio Contreras de León, por su tiempo y por las aportaciones que enriquecieron este trabajo.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León por brindarme una formación de posgrado de excelencia y por abrirme las puertas a nuevas oportunidades de crecimiento profesional.

A las facultades de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Ciencias químicas e Ingeniería Civil, por brindarme el acceso a sus instalaciones, fundamentales para el desarrollo experimental y análisis del proyecto de investigación.

A PROLEC S.A. DE C.V. y al Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIIA) por permitir la realización de parte del trabajo experimental en sus instalaciones y por su disposición para colaborar en este proyecto.

Finalmente, al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por el financiamiento otorgado, sin el cual este trabajo no habría sido posible.

PRÓLOGO

Una de las actividades tradicionales más viejas y revolucionarias que ha impactado profundamente en el crecimiento científico-tecnológico de la humanidad ha sido, la cerámica para porcelana, la cual actualmente necesita adaptar nuevas técnicas sustentables y de última generación, tal como la nanotecnología, dentro de sus procesos para mantenerse vigentes y con mira fija hacia la alta competitividad.

Por otra parte, uno de los aspectos preocupantes que hace eco en la sociedad actual, son los aspectos medioambientales. La sociedad cada día se encuentra alerta y a la espera de nuevas estrategias científicas-tecnológicas que coadyuven a frenar y solucionar problemas medio ambientales. Una problemática medioambiental que asfixia metafóricamente a la sociedad es la generación descontrolada de desechos industriales. Por lo que, hoy en día, el reúso de éstos en el desarrollo de nuevos productos se ha convertido parte indispensable en la industria moderna., lo que conduce a prácticas amigables con el medio ambiente. El campo de la porcelana alerta y sensible con la situación ha encendido motores implementando acciones de reutilización y reúso de subproductos, tales como la ceniza volante y los productos de rechazo por las normas de calidad en la producción de porcelana (“chamota”), los cuales originan en gran parte los problemas medioambientales.

Por otro lado, estas implementaciones que ya son una realidad y cada día más habituales en prácticas industriales, sobre todo del área cerámica, tienen la oportunidad de apuntalar o mejorar sus características o propiedades mediante conceptos nanotecnológicos, tal como el uso de la adición de óxidos a escala nanométrica.

Es en este contexto que la industria cerámica porcelánica tiene el momento preciso para desarrollar y ejecutar alternativas científicas-tecnológicas que involucren el reúso y reutilización de desechos industriales y su factible mejoramiento mediante la inserción de nano-óxidos para la obtención de una nueva generación de materiales amigables con el medio ambiente y con propiedades símiles a los productos disponibles en el mercado industrial.

En este momento tengo la oportunidad de agradecer a Dios y a la estudiante Karla Lizeth Gallardo Rodríguez, por haberse comprometido con el desarrollo de temas de prioridad nacional, que involucran el cuidado del medio ambiente. He constatado el progreso de Karla, no solo en investigación, el cual ha sido firme y continuo sino como ser humano. Hoy me llena de orgullo y satisfacción ver culminar esta etapa de vida tan importante para ella. Karla, sinceramente te agradezco tu compromiso, disciplina, dedicación, y sobre todo tu virtud como un ser humano de bien.

Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos
Octubre 2025

INDICE DE CONTENIDO

	Página
DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
PRÓLOGO	iii
ÍNDICE DE CONTENIDO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE ILUSTRACIONES	11
LISTA DE TABLAS	12
RESUMEN	13

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción	14
1.2 Hipótesis	16
1.3 Objetivo General	16
1.4 Objetivos Específicos	17
1.5 Justificación	17

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

2. Introducción	21
2.1 La Porcelana y sus clasificaciones	22
2.2 Definición y Características Fundamentales	24
2.3 Clasificación Según la Composición y Temperatura de Cocción	26
2.3.1 Porcelana Dura (Pasta Dura)	26
2.3.2 Porcelana Blanda (Pasta Blanda)	27
2.3.3 Porcelana de Ceniza de Hueso (Bone China)	28
2.4 Clasificación por Aplicación Técnica	28
2.4.1 Porcelana Doméstica y Decorativa	28
2.4.2 Porcelana Técnica e Industrial	29
2.4.3 Porcelana Biomédica	30
2.5 Clasificación por Proceso de Manufactura	31
2.5.1 Porcelana Tradicional	31
2.5.2 Porcelana Industrial Avanzada	31
2.6 Control de Calidad y Clasificación Industrial	32
2.6.1 Sistemas de Clasificación por Calidad	32
2.7 Porcelana para Aisladores Eléctricos: características, propiedades y composición	32
2.7.1 Componentes principales y su Influencia en la Microestructura	36
2.7.2 Influencia de las Fases en las Propiedades de la Porcelana Eléctrica	40
2.8 Porcelana Híbrida para Aisladores Eléctricos: Innovaciones en Materiales Cerámicos para Aplicaciones de Alta Tensión	42
2.8.1 Composición y Microestructura de la Porcelana Híbrida	43

2.8.2 Propiedades Eléctricas Mejoradas	44
2.8.3 Resistencia Mecánica y Durabilidad	44
2.8.4 Comportamiento en Ambientes Contaminados	45
2.8.5 Proceso de Fabricación y Control de Calidad	45
2.8.6 Aplicaciones y Perspectivas Futuras	46
2.9 Tendencias Recientes de Conceptos de Nanotecnología para Aisladores Eléctricos	47
2.10 Reúso de Deshechos o Subproductos Industriales en Matriz Porcelánica	48
2.11 Adición de Nanopartículas en la Porcelana Eléctrica	53

CAPÍTULO III. EXPERIMENTACIÓN

3. Caracterización de las materias primas	56
3.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)	56
3.2 Difracción de rayos-X (DRX)	57
3.3 Caracterización de nanopartículas por MEB	61
3.4 Diseño de formulaciones experimentales	63
3.5 Fabricación de probetas experimentales	64
3.6 Caracterización de las probetas porcelánicas	66
3.6.1 Propiedades físicas	66
3.6.2 Propiedades mecánicas	68
3.6.3 Resistencia a la compresión en frío (CCS)	68
3.6.4 Micro dureza Vickers	70
3.6.5 Evaluación de la tenacidad a la fractura (K_{IC})	70
3.7 Análisis microestructural y fases	71
3.7.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	71
3.7.2 Difracción de rayos-X	73

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. Caracterización de materias primas	74
4.1 Caracterización por Fluorescencia de rayos X (FRX)	74
4.2 Caracterización por Difracción de rayos X (DRX)	75
4.3 Caracterización de nanopartículas por MEB	79
4.4 Caracterización de formulaciones híbridas	80
4.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)	80
4.5 Análisis microestructural y de fases por MEB	85
4.6 Propiedades físicas y mecánicas	104
4.6.1 Porosidad y densidad	104
4.6.2 Mecanismos de reducción de porosidad	106
4.6.3 Análisis del Aumento de Porosidad a Altas Concentraciones	107
4.6.4 Resistencia a la compresión en frío	107
4.6.5 Microdureza Vickers	109
4.6.6 Evaluación de la tenacidad a la fractura (K_{IC})	111
4.7 Mecanismo de deflexión de grietas y refuerzo mecánico	113
4.7.1 Análisis multi-escala del refuerzo	113

4.7.2 Cuantificación del refuerzo	115
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	116
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Diagrama de equilibrio triaxial	24
Figura 2. Plato de porcelana de la dinastía Qing (1644-1911) realizado con pasta dura decorada en azul cobalto bajo vidriado, Museo de Victoria y Alberto, Londres	26
Figura 3. Grupo de porcelana blanda de biscuit blanco de Alcora, en el Palacete Albeniz en Barcelona	27
Figura 4. Vajilla de porcelana tipo Bone China	28
Figura 5. Jarrón de porcelana con tapa del siglo XIX pintado con esmaltes y dorados (Provincia de Cantón)	29
Figura 6. Aisladores de la porcelana montados en una subestación eléctrica	29
Figura 7. Artículos de porcelana refractaria	30
Figura 8. Artículos de porcelana química	30
Figura 9. Implantes para pacientes	30
Figura 10. Coronas dentales de porcelana	31
Figura 11. Tipos de aisladores eléctricos	43
Figura 12. Difractograma del caolín	75
Figura 13. Difractograma de la arcilla (k-blend)	76
Figura 14. Difractograma del feldespato	77
Figura 15. Difractograma del cuarzo	77
Figura 16. Difractograma de la chamota	78
Figura 17. Difractograma de la ceniza volante	78
Figura 18. Análisis morfológico y tamaño de partícula de las nanopartículas de titania por MEB	79
Figura 19. Análisis morfológico y tamaño de partícula de las nanopartículas de alúmina por MEB	79
Figura 20. Difractogramas de las formulaciones híbridas con adiciones de nano-titania sinterizadas. Q-cuarzo, M-mullita, T-titania	81
Figura 21. Difractogramas de las formulaciones híbridas con adiciones de nano-alúmina sinterizadas. Q-cuarzo, M-mullita, A-alúmina	82
Figura 22. Microestructura de la formulación Híbrida Base (100X) Q= cuarzo, P= poros, I= impurezas, M= matriz	86
Figura 23. Microestructura de la formulación Híbrida Base (250X) y EDS Q= cuarzo, P= poros, I= impurezas, M= matriz	86

Figura 24. Microestructura de la formulación Híbrida Base (500X y 2000X) Q= cuarzo, C= grietas, P= poros, M= matriz	87
Figura 25. Evolución microestructural de la formulación híbrida con adición de nano-TiO ₂ (200X) A) Base, B) 1%, C) 3%, D) 5% E) 8%	87
Figura 26. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 3% en peso de nano-TiO ₂ (100X y 250X)	88
Figura 27 Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 3% en peso de nano-TiO ₂ (500X)	89
Figura 28. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 3% en peso de nano-TiO ₂ (2000X y 1000X)	89
Figura 29. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 8% en peso de nano-TiO ₂ (100X, 250X)	90
Figura 30. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 8% en peso de nano-TiO ₂ (500X, 100X y 2500X)	91
Figura 31. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 8% en peso de nano-TiO ₂ (2500X)	92
Figura 32. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 8% en peso de nano-TiO ₂ (5000X)	92
Figura 33. Evolución microestructural de la formulación híbrida con adición de nano-Al ₂ O ₃ (200X) A) Base, B) 1%, C) 3%, D) 5% E) 8%	96
Figura 34. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 3% en peso de nano-Al ₂ O ₃ (100X y 250X)	97
Figura 35. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 3% en peso de nano-Al ₂ O ₃ (1000X)	98
Figura 36. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 3% en peso de nano-Al ₂ O ₃ (2000X)	99
Figura 37. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 8% en peso de nano-Al ₂ O ₃ (100X y 250X)	100
Figura 38. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 8% en peso de nano-Al ₂ O ₃ (500X y 1000X)	101
Figura 39. Comportamiento de la porosidad y densidad con la incorporación de nano-TiO ₂	105
Figura 40. Comportamiento de la porosidad y densidad con la incorporación de nano-Al ₂ O ₃	106
Figura 41. Desempeño de la resistencia a la compresión en frío, adiciones de nano-TiO ₂	108
Figura 42. Desempeño de la resistencia a la compresión en frío, adiciones de nano-Al ₂ O ₃	109
Figura 43. Comportamiento de la microdureza en las muestras con adiciones de nano-TiO ₂	110
Figura 44. Comportamiento de la microdureza en las muestras con adiciones de nano-Al ₂ O ₃	111
Figura 45. Comportamiento de la tenacidad a la fractura en las muestras con adiciones de nano-TiO ₂	112
Figura 46. Comportamiento de la tenacidad a la fractura en las muestras con adiciones de nano- Al ₂ O ₃	112

LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración	Página
Ilustración 1. Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X-Philips PW 2400	58
Ilustración 2. Equipo para difracción de rayos X “PANalytical Pert'3 Powder”	60
Ilustración 3. Equipo para microscopía electrónica de barrido “HITACHI SU8020”	62
Ilustración 4. A) Pesaje de la materia prima en balanza electrónica marca "Explorer". B) Conformado de probetas en prensa hidráulica marca "DOGO TULS"	64
Ilustración 5. a) Secado de probetas dentro del horno convencional a 120°C b) Probetas en "verde"	65
Ilustración 6. Probetas sinterizadas	65
Ilustración 7. Pesado de probetas experimentales en seco (D)	66
Ilustración 8. Colocación de muestras a saturar	67
Ilustración 9. Pesaje de probeta suspendida (peso suspendido)	68
Ilustración 10. Equipo "INSTRON 600DX", B) Colocación de la muestra al centro del cabezal	69
Ilustración 11. A) Microdurómetro "SHIMADZU Microhardness tester HMV", B) Probeta preparada	70
Ilustración 12. Huella característica de indentación Vickers	71
Ilustración 13. A) Muestras pulidas modo "espejo", B) Preparación de las muestras para la ionización del oro	72
Ilustración 14. Equipo "Quorum Q150R ES"	72
Ilustración 15. Equipo de triturado "Rock lab"	73

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1 - Resumen de los enfoques nanotecnológicos para aisladores exteriores de Porcelana	48
Tabla 2 - Materias primas para la elaboración de matrices porcelánicas híbridas nanoestructuradas y sus principales características	57
Tabla 3 - Porcentajes de composiciones en peso de las formulaciones experimentales	63
Tabla 4 - Composición química por FRX de las materias primas para la elaboración de matrices porcelánicas híbridas nanoestructuradas	74
Tabla 5 - Funciones principales de la materia prima	80
Tabla 6 - Análisis comparativo de DRX en función de la concentración de nanopartículas	84
Tabla 7 - Función principal en la microestructura de cada materia prima	85
Tabla 8 - Función principal en la microestructura de cada materia prima	95
Tabla 9 - Comparativo general de los principales rasgos microestructurales que componen a los cuerpos porcelánicos	103

RESUMEN

La ciencia y la tecnología fundamentada en la escala nanométrica han transformado profundamente el ramo de los materiales, posibilitando el diseño y fabricación de productos con propiedades superiores a las de los materiales convencionales. Entre las estrategias nanotecnológicas más relevantes destaca la incorporación de partículas con dimensiones nanométricas, cuyo efecto en la mejora de sus características físicas, químicas y mecánicas ha sido ampliamente demostrado en sistemas cerámicos. No obstante, la aplicación de esta metodología en sistemas porcelánicos híbridos, particularmente en porcelanas triaxiales de uso eléctrico, continúa siendo un área poco explorada.

En el presente trabajo de investigación se plantea desarrollar una formulación híbrida de porcelana eléctrica con propiedades físico-mecánicas y microestructurales optimizadas mediante la adición controlada de nanopartículas cerámicas. Se evaluó el efecto de incorporar óxidos nanométricos de alúmina alfa (α -Al₂O₃) y titania (TiO₂) en distintas concentraciones dentro de la mezcla base, con el objetivo de establecer su efecto en la microestructura y el comportamiento final del material.

Las probetas experimentales fueron obtenidas mediante un procedimiento a escala laboratorio empleando la presión uniaxial como método de conformado, seguidas de un tratamiento térmico de sinterización a 1250°C usando un horno industrial. Posteriormente, se realizaron caracterizaciones físicas (densidad aparente y porosidad), así como análisis de fases cristalinas y examinaciones microestructurales mediante las técnicas de difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Finalmente, se llevaron a cabo ensayos mecánicos de resistencia a la compresión (CCS por sus siglas en inglés), dureza Vickers y tenacidad a la fractura.

Los hallazgos obtenidos evidenciaron que la incorporación de nanopartículas de alúmina y titania promueve un reforzamiento significativo en la matriz porcelánica híbrida, mejorando notablemente su resistencia mecánica. Estos hallazgos sugieren que la utilización de partículas a escala nanométrica simboliza una opción tecnológica viable para optimizar el rendimiento de materiales porcelánicos empleados en aplicaciones eléctricas, como los aisladores de alta tensión.

Capítulo I. INTRODUCCIÓN

La industria cerámica contemporánea enfrenta desafíos significativos para satisfacer las demandas crecientes de aplicaciones tecnológicas avanzadas, donde las características mecánicas, eléctricas y térmicas de los cerámicos tradicionales resultan insuficientes. En este contexto, la cerámica de porcelana, reconocida históricamente por su excelente combinación de propiedades estéticas y funcionales, ha evolucionado hacia formulaciones híbridas que incorporan tecnologías de nanomateriales para superar las limitaciones inherentes de los sistemas cerámicos convencionales [1].

Los cuerpos porcelánicos híbridos representan una nueva generación de materiales cerámicos que combinan la matriz triaxial tradicional compuesta por arcilla, cuarzo y feldespato, con aditivos nanoestructurados estratégicamente seleccionados. Esta aproximación permite mantener las características beneficiosas de la porcelana clásica mientras se introducen mejoras sustanciales en propiedades críticas como resistencia mecánica, tenacidad a la fractura y estabilidad térmica [2]. La incorporación de nano-óxidos cerámicos emerge como una estrategia particularmente prometedora debido a su capacidad para actuar como agentes de refuerzo a nivel microestructural sin comprometer significativamente la procesabilidad del material.

La nanotecnología aplicada a materiales cerámicos ha demostrado efectos transformadores en las propiedades finales de productos tradicionales. Los nano-óxidos, con dimensiones típicas menores a 100 nanómetros, exhiben propiedades superficiales y volumétricas únicas que difieren sustancialmente de sus contrapartes micrométricas. Estas características incluyen alta área superficial específica, reactividad química aumentada y efectos cuánticos de confinamiento que se traducen en mecanismos de refuerzo novedosos cuando se incorporan en matrices cerámicas [3].

La investigación en materiales cerámicos reforzados con nanopartículas ha vivido un crecimiento significativo en las últimas dos décadas, promovida tanto por avances en técnicas de síntesis y caracterización nanoscópica como por la demanda industrial de materiales de alto desempeño. Los primeros estudios sistemáticos sobre la incorporación de nano-óxidos en matrices cerámicas fueron desarrollados por Niihara [4], quien estableció los fundamentos teóricos para comprender los mecanismos de refuerzo operativos a escala nanométrica.

Investigaciones posteriores han demostrado que la incorporación controlada de nano-óxidos cerámicos como Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 y SiO_2 puede resultar en mejoras significativas de las propiedades mecánicas de diversos sistemas cerámicos. Wang et al. [5] reportaron incrementos del 40% en la resistencia a la flexión de porcelanas técnicas mediante la inserción de 3% en peso

de nano-alúmina, mientras que González y López ^[6] observaron incrementos del 35% en la tenacidad a la fractura con la incorporación de nano-circonia parcialmente estabilizada.

Los mecanismos de refuerzo asociados con nano-óxidos incluyen el refinamiento del tamaño de grano, la deflexión de grietas, el enlace o puente de fisuras. Estos mecanismos operan de manera sinérgica para incrementar la resistencia a la iniciación y propagación de defectos, resultando en materiales con propiedades mecánicas superiores ^[7]. Sin embargo, la efectividad de estos mecanismos depende críticamente de factores como la distribución homogénea de las nanopartículas, la compatibilidad química con la matriz y las condiciones de procesamiento empleadas.

Dentro de este marco nanotecnológico, los nano-óxidos cerámicos han emergido como materiales de refuerzo prometedores para el desarrollo de cuerpos porcelánicos híbridos con propiedades mecánicas mejoradas. Estos nanomateriales, que incluyen óxidos de aluminio (Al_2O_3), dióxido de titanio (TiO_2), óxido de zirconio (ZrO_2) y óxido de silicio (SiO_2), presentan características únicas debido a su elevada relación superficie/volumen y su capacidad para actuar como agentes nucleantes durante los procesos de sinterización. A nivel microestructural, la incorporación controlada de estos nano-óxidos en matrices porcelánicas genera interfaces híbridas que modifican significativamente los mecanismos de densificación, promoviendo la formación de fases cristalinas de alta resistencia y mejorando la cohesión intercristalina del material compuesto resultante.

En la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) de la Universidad Autónoma de Nuevo León se han llevado a cabo estudios sobre diferentes enfoques nanotecnológicos para reforzar mecánicamente la matriz porcelánica triaxial de grado eléctrico. La adición de partículas a escala nanométricas de alúmina (Al_2O_3), circonia (ZrO_2) y titania (TiO_2) ha mostrado respuestas sobresalientes en la mejora de las propiedades mecánicas tanto en flexión como en compresión, así como en el comportamiento dieléctrico del material ^[8-10].

Aun considerando los avances significativos en el área de cerámicas nanocompuestas, persisten desafíos técnicos importantes que limitan la implementación exitosa de nano-óxidos en cuerpos porcelánicos híbridos. La tendencia natural de las nanopartículas a producir aglomerados atribuidos a fuerzas de van der Waals y atracción electrostática representa uno de los obstáculos principales, ya que la aglomeración compromete la dispersión homogénea y reduce la efectividad del refuerzo ^[11].

La compatibilidad química entre los nano-óxidos y la matriz porcelánica constituye otro aspecto crítico que requiere investigación detallada. Las reacciones químicas que pueden ocurrir durante el tratamiento térmico, incluyendo la formación de fases secundarias indeseadas o la alteración

de la cinética de sinterización, pueden afectar negativamente las propiedades finales del material [12]. Adicionalmente, la determinación de concentraciones óptimas de nano-óxidos representa un equilibrio complejo entre la maximización del efecto de refuerzo y la preservación de otras propiedades importantes como translucidez, estabilidad dimensional y resistencia térmica.

Con base en lo anterior, el proyecto presente tiene como objetivo reemplazar las materias primas tradicionales por ceniza volante y chamota, para desarrollar matrices porcelánicas híbridas sostenibles, de bajo impacto ambiental y con características similares a las de las matrices convencionales. Este enfoque está respaldado por la compatibilidad química entre la ceniza volante, la chamota y la porcelana. El proyecto también contempla la evaluación de las características físicas y mecánicas de las matrices híbridas, así como el análisis de sus características microestructurales. Para ello, se realizarán pruebas de densidad y porosidad, así como ensayos mecánicos de compresión, y se llevará a cabo el análisis de fases y microestructural.

1.1 Hipótesis

La incorporación de nano-óxidos cerámicos de dióxido de titanio (TiO_2) y alúmina (Al_2O_3) en concentraciones controladas menores a un 10% mejorarán significativamente las características físicas, mecánicas y microestructurales de los cuerpos porcelánicos híbridos de grado eléctrico, sin comprometer su procesabilidad y manteniendo sus características estéticas.

1.2 Objetivo General

Evaluar la influencia de la incorporación de nano-óxidos cerámicos de dióxido de titanio (TiO_2) y alúmina (Al_2O_3) sobre las características físico-mecánicas, térmicas y microestructurales de cuerpos porcelánicos híbridos de grado eléctrico, con el fin de optimizar su composición para aplicaciones cerámicas de alto desempeño.

1.3 Objetivos Específicos

- ❖ Caracterizar fisicoquímicamente las materias primas iniciales (arcilla, caolín, sílice, feldespato, chamota y ceniza volante) mediante análisis químico, mineralógico y granulométrico.
- ❖ Determinar las propiedades y características de los nano-óxidos cerámicos (TiO_2 y Al_2O_3) incluyendo tamaño de partícula y pureza.
- ❖ Desarrollar formulaciones de cuerpos porcelánicos híbridos con diferentes concentraciones de nanopartículas (1%, 3%, 5% y 8% en peso).
- ❖ Determinar las características físicas (densidad y porosidad) de los cuerpos cerámicos sinterizados.
- ❖ Evaluar las características mecánicas (resistencia a la compresión, dureza, tenacidad a la fractura).
- ❖ Caracterizar la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis de fases por difracción de rayos X (DRX).

1.4 Justificación

El desarrollo de materiales cerámicos avanzados ha vivido un crecimiento incesante en las últimas décadas, catapultado por la demanda de materiales con propiedades superiores para aplicaciones en la industria de la construcción, aeroespacial, automotriz y de recubrimientos protectores. Los materiales cerámicos tradicionales, aunque poseen características valiosas como resistencia química y estabilidad térmica, presentan limitaciones significativas en términos de tenacidad a la fractura y resistencia mecánica, lo que restringe su aplicación en componentes estructurales críticos.

La incorporación de nanopartículas cerámicas en matrices cerámicas convencionales ha emergido como una estrategia prometedora para superar estas limitaciones. Los nanocomuestos cerámicos han demostrado propiedades excepcionales debido a las vías de reforzamiento únicos que operan a nivel nanométrico ^[13]. La incorporación de nanofases como fases secundarias puede inducir incrementos significativos en las propiedades mecánicas de los materiales, en términos de dureza, resistencia mecánica a la compresión, tenacidad a la fractura y resistencia a la fluencia.

El dióxido de titanio (TiO_2) y la alúmina (Al_2O_3) nanométrica han sido identificados como refuerzos particularmente efectivos para materiales cerámicos. Las nanopartículas de alúmina dispersas refuerzan la matriz vítreo proporcionando una barrera fuerte que causa la deflexión de

grietas cuando se somete a carga. Las formulaciones cerámicas nanoestructuradas exhiben mayor resistencia a la flexión y superior voltaje de ruptura que las porcelanas convencionales. Por su parte, el TiO₂ nanométrico ha demostrado ser un agente de reforzamiento efectivo, alcanzando una mejora del 15% en la microdureza mediante la adición de nano-TiO₂.

La tendencia actual en la industria cerámica se orienta hacia el desarrollo de composiciones híbridas que incorporen materiales de desecho industrial, como la ceniza volante y la chamota, no solo por consideraciones ambientales sino también por las ventajas técnicas que pueden ofrecer.

La ceniza volante es un subproducto de la combustión del carbón proveniente de las instalaciones termoeléctricas. Es un residuo particulado fino que representa importantes desafíos ambientales debido a su volumen y composición química. Las características de la ceniza volante —como su morfología, distribución de tamaño y densidad— dependen de factores como el tipo de carbón utilizado, la temperatura de combustión y las condiciones de enfriamiento ^[14,15] (Krasnyi et al., 2021; Chao et al., 2023).

Típicamente compuesta por microesferas huecas o sólidas con tamaños que varían entre 1 y 200 μm y densidades comprendidas entre 1.1 y 1.78 g/cm³, la ceniza volante contiene altos niveles de sílice (SiO₂) y alúmina (Al₂O₃), lo que la convierte en una materia prima potencial para aplicaciones en construcción y cerámica ^[16,17] (Guzmán-Carrillo et al., 2018; Mathapati et al., 2022). Según la norma ASTM C618 (2003), la ceniza volante se clasifica como Clase C o Clase F. La Clase C, derivada del carbón sub-bituminoso o lignito, contiene entre 50–70 % de SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃, junto con altos contenidos de CaO y MgO. La Clase F, producida a partir de carbón bituminoso o antracita, contiene más del 70 % de los mismos óxidos, pero con un contenido de CaO inferior al 10 %, y solo trazas de óxidos alcalinos ^[14,16] (Guzmán-Carrillo et al., 2018; Krasnyi et al., 2021).

Aunque las tasas de reciclaje de ceniza volante han mejorado en los últimos años —alcanzando entre 30–50 % en algunas regiones—, este valor sigue siendo bajo comparado con los más de 500 millones de toneladas generadas anualmente a nivel mundial. La mayor parte de la ceniza no reciclada termina en vertederos, donde representa riesgos para la calidad del suelo, del aire y del agua ^[15,17] (Mathapati et al., 2022; Chao et al., 2023).

Algunos países desarrollados han implementado políticas progresivas para mitigar este problema. Por ejemplo: China ha desarrollado estrategias industriales verdes centradas en bajas emisiones y alta eficiencia ^[18] (Tang et al., 2019); Rusia se ha propuesto reciclar al menos el 50 % de su ceniza volante para 2035; Alemania aplica prohibiciones estrictas de vertido, lo que ha permitido alcanzar tasas de reciclaje de hasta el 100 %, especialmente en la industria de la construcción ^[16,19] (Krasnyi et al., 2021; Valeev et al., 2022).

Históricamente, la ceniza volante se utilizaba principalmente como un microrelleno inerte, debido a su tamaño de partícula y morfología, contribuyendo a la gestión de residuos y generando beneficios ambientales mediante la sustitución de materiales ^[20] (Gupta & Chaudhary, 2020). Sin embargo, a partir de la década de 1980, su actividad puzolánica y composición mineralógica llevaron a su adopción como materia prima secundaria, especialmente en el sector de la construcción. Desde entonces, sus aplicaciones se han ampliado para incluir: sustitución parcial del cemento Portland, síntesis de geopolímeros, baldosas cerámicas vidriadas, fibras cerámicas, y refractarios aislantes ^[21-23] (Akhtar et al., 2022; Shukla et al., 2023; Grabias-Blicharz & Franus, 2023). No obstante, algunos usos —como catalizadores y zeolitas— requieren un pretratamiento costoso, lo que limita su viabilidad económica ^[24,25] (Nguyen et al., 2023; Das & Rout, 2023).

Por otro lado, desde mediados del siglo XIX, la porcelana ha sido el material dominante para los aisladores eléctricos, valorada por su resistencia mecánica, desempeño dieléctrico y resistencia a la intemperie ^[26-32]. Siendo el aislador eléctrico más utilizado, los aisladores de porcelana silícea están típicamente compuestos por 40–50 % en peso de arcilla, 10–15 % en peso de cuarzo y 35–45 % en peso de feldespato ^[33-39]. China es actualmente el mayor productor, fabricando más de 1.8 millones de unidades anualmente desde 2017, con un crecimiento proyectado del 16 % para 2022 ^[40]. Sin embargo, la rápida expansión de esta industria también ha generado una acumulación significativa de residuos de porcelana, generados tanto durante la fabricación (por rechazos en el control de calidad) como al final de su vida útil.

A pesar de representar solo alrededor del 5 % del costo de capital de una línea de transmisión, los aisladores pueden llegar a representar hasta el 70 % de los gastos asociados a interrupciones y aproximadamente el 50 % de los costos de mantenimiento. Su vida útil promedio es de aproximadamente una década ^[41], después de la cual requieren ser reemplazados. Solo en Brasil, se estima que anualmente se desechan unas 25,000 toneladas de aisladores de porcelana obsoletos, que en su mayoría terminan en vertederos o basureros ilegales, generando desafíos ambientales y logísticos ^[42-43].

Desde una perspectiva de materiales, estos aisladores desechados constituyen una fuente potencialmente valiosa de materia prima secundaria. Sus cuerpos cerámicos cocidos—comúnmente denominados chamota—son ricos en fases de mullita y cuarzo, formadas mediante sinterización a alta temperatura ($\approx 1200^{\circ}\text{C}$), lo que disminuye la absorción de agua e incrementa la resistencia mecánica ^[44]. Investigaciones previas han explorado la valorización de aisladores de porcelana desechados provenientes de la industria eléctrica como materiales cementantes suplementarios (SCMs, por sus siglas en inglés) o como agregados en compuestos basados en cemento Portland. Estos estudios han demostrado que el residuo de porcelana finamente molido exhibe reactividad puzolánica, permitiendo la formación de fases adicionales de silicato cálcico hidratado (C–S–H) durante la hidratación del cemento. Esta reacción contribuye a una mayor resistencia mecánica, menor porosidad y una mejor durabilidad a largo plazo de los materiales.

resultantes [45–48]. Dichos hallazgos destacan el potencial del residuo de aisladores de porcelana como una alternativa viable y sostenible a las materias primas convencionales, apoyando estrategias de economía circular y reduciendo la huella ambiental de los sectores cementero y de la construcción. Aunque la reutilización de residuos de porcelana en aplicaciones refractarias sigue siendo poco explorada, estudios aislados han reportado resultados prometedores. Por ejemplo, Xu et al. (2015) demostraron que los residuos triturados de aisladores eléctricos podrían emplearse como agregados en fundibles porosos livianos, mejorando el desempeño de aislamiento térmico [49].

La adición de ceniza volante y chamota en formulaciones cerámicas aborda preocupaciones ambientales importantes.

La industria cerámica es uno de los principales consumidores de materias primas naturales, pero también tiene la capacidad y el potencial para hacer contribuciones significativas en la solución de problemas ambientales mediante el consumo de rechazos sólidos de varias industrias. Este enfoque de economía circular es cada vez más valorado tanto por consideraciones regulatorias como de responsabilidad corporativa.

Si bien existen estudios sobre reforzamiento cerámico con nanopartículas individuales y sobre el uso de ceniza volante y chamota en cerámicas, la combinación específica propuesta en esta investigación - incorporación simultánea de nano-TiO₂ y nano-Al₂O₃ en cuerpos porcelánicos híbridos que incluyen ceniza volante - representa una contribución original al conocimiento científico.

Los hallazgos de esta investigación podrían facilitar el desarrollo de nuevos materiales cerámicos para aplicaciones estructurales avanzadas, contribuir a la disminución del impacto ambiental de la industria cerámica mediante la valorización de residuos industriales, y proporcionar bases científicas para posteriores investigaciones en el área de los nanocompuestos cerámicos híbridos.

Capítulo II. ANTECEDENTES

2. Introducción

El desarrollo de materiales cerámicos avanzados representa uno de los desafíos más significativos en la ciencia e ingeniería de materiales contemporánea, particularmente en la búsqueda de sistemas que combinen propiedades mecánicas superiores con sostenibilidad ambiental. Este capítulo examina los fundamentos teóricos y experimentales que sustentan la investigación sobre la incorporación de nano-óxidos cerámicos en cuerpos porcelánicos híbridos, estableciendo el marco conceptual necesario para comprender las innovaciones propuestas en este campo.

La porcelana, material cerámico que ha acompañado el desarrollo de la civilización durante más de dos milenios, constituye el punto de partida de esta revisión. Su evolución desde las antiguas formulaciones chinas hasta los sistemas contemporáneos de alta tecnología ilustra una trayectoria continua de refinamiento técnico y adaptación a nuevos requerimientos funcionales. La composición triaxial tradicional basada en caolín, feldespato y cuarzo, aunque efectiva para muchas aplicaciones, presenta limitaciones intrínsecas que han motivado la búsqueda de estrategias de modificación y reforzamiento. En este contexto, la nanotecnología emerge como una herramienta transformadora, ofreciendo posibilidades sin precedentes para la manipulación de propiedades a escala nanométrica.

La incorporación de nano-óxidos como alúmina, circonia, titania y sílice ha demostrado capacidad para modificar sustancialmente las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de las matrices porcelánicas. Los mecanismos de reforzamiento operan a través de fenómenos complejos que incluyen el refinamiento microestructural, la deflexión de grietas y las transformaciones de fase inducidas por tensión. Estos procesos, documentados extensivamente en la literatura especializada, establecen las bases científicas para el diseño de materiales cerámicos con propiedades optimizadas. Paralelamente, la creciente preocupación por la sostenibilidad ambiental ha impulsado investigaciones sobre la incorporación de materiales reciclados y subproductos industriales en formulaciones cerámicas, representando una convergencia entre innovación tecnológica y responsabilidad ecológica.

El presente capítulo sintetiza estos desarrollos, proporcionando una revisión comprehensiva que abarca desde los aspectos fundamentales de la porcelana hasta las aplicaciones más sofisticadas de nanotecnología cerámica, estableciendo así el contexto necesario para evaluar el potencial de los sistemas híbridos reforzados con nano-óxidos en aplicaciones industriales avanzadas.

2.1 La Porcelana y sus clasificaciones

La porcelana es un material cerámico de naturaleza inorgánica que ha ejercido un rol crucial en el desarrollo de la humanidad, destacando por su belleza, blancura, translucidez, impermeabilidad, resistencia al choque térmico-químico y versatilidad. De hecho, es considerado como el salto tecnológico más importante dentro de la cerámica tradicional al desplazar a la arcilla cocida. Su desarrollo abarca siglos y culturas, desde su nacimiento en la antigua China hasta su expansión y adaptación en Europa y otras regiones del mundo.

La invención de la porcelana se atribuye a China, donde su desarrollo fue un proceso gradual que comenzó hace aproximadamente 2,000 años. Su invención marcó un hito en la historia de los materiales cerámicos, estableciendo estándares de calidad y belleza que perduran hasta la actualidad [50].

Durante la dinastía Tang (618-907 d.C.), se lograron avances significativos en la producción de cerámica, alcanzando niveles de blancura y translucidez que caracterizan a la porcelana moderna. Estos logros se consolidaron durante la dinastía Song (960-1279 d.C.), cuando la porcelana alcanzó una perfección técnica y estética notable. La ciudad de Jingdezhen, rica en depósitos de caolín, se transformó en el principal centro de manufactura de porcelana, manteniendo su prestigio hasta la actualidad.

La composición básica de la porcelana china incluye caolín y feldespato, materiales que, al ser cocidos a temperaturas entre 1,200 y 1,400 °C, producen un material duro, translúcido y vitrificado. Esta combinación de materiales y técnicas de cocción permitió a los artesanos chinos crear piezas de una calidad y belleza excepcionales, que pronto se convirtieron en objetos de lujo y deseo en diversas culturas.

La porcelana china no tardó en convertirse en un bien altamente valorado fuera de sus fronteras. A través de la Ruta de la Seda, estas piezas llegaron a regiones como Persia y el Imperio Otomano, donde eran apreciadas por su calidad y estética. En Europa, la porcelana hizo su aparición en el siglo XVI, introducida por comerciantes portugueses. Su rareza y belleza la convirtieron en un símbolo de estatus entre la élite europea, lo que incentivó a los europeos a intentar descifrar los secretos de su fabricación.

La fascinación europea por la porcelana llevó a numerosos intentos de replicar su producción. Sin embargo, fue hasta 1709 cuando el alquimista alemán Johann Friedrich Böttger, bajo el patrocinio de Augusto el Fuerte de Sajonia, logró desarrollar una fórmula para producir porcelana de alta calidad en Meissen. Este logro marcó el inicio de la producción europea de porcelana, que posteriormente se expandió a otras regiones, incluyendo Inglaterra y Francia.

En Inglaterra, la búsqueda de una porcelana de alta calidad llevó al desarrollo de la "bone china" o porcelana de hueso. Esta variante se caracteriza por la inclusión de ceniza de hueso en su composición, lo que le confiere una mayor blancura y resistencia. Aunque originalmente desarrollada en Inglaterra en 1748 para competir con la porcelana importada, la porcelana de hueso se produce actualmente en todo el mundo, incluyendo China.

La porcelana no solo transformó las artes decorativas, sino que también impuso un impacto fehaciente en el comercio y la economía global. Su producción y comercio fomentaron el intercambio cultural entre Oriente y Occidente, influyendo en las tendencias artísticas y en la creación de rutas comerciales. Además, la demanda de porcelana llevó al desarrollo de nuevas técnicas y estilos en diferentes regiones, adaptándose a los gustos y preferencias locales.

En la actualidad, la porcelana sigue siendo valorada por su estética y funcionalidad. Además de su uso en vajillas y objetos decorativos, sus propiedades la hacen ideal para aplicaciones tecnológicas e industriales, como en la fabricación de aislantes eléctricos y equipos de laboratorio, incluyendo la industria aeroespacial, electrónica y biomédica. La evolución de la porcelana refleja una combinación de tradición y adaptación a las necesidades contemporáneas, manteniendo su relevancia en diversas áreas.

La complejidad de la porcelana aún radica en su composición química específica y en los procesos de fabricación que requieren un control preciso de las variables de temperatura, tiempo y atmósfera de cocción. Esta complejidad ha dado lugar a múltiples sistemas de clasificación que permiten categorizar los diferentes tipos de porcelana según criterios técnicos, composicionales y de aplicación específica.

2.2 Definición y Características Fundamentales

La porcelana se precisa como un material cerámico elaborado a partir de una mezcla específica de materias primas que incluye fundamentalmente caolín, feldespato y cuarzo, cocido a temperaturas superiores a 1200°C [51].

Los diagramas de equilibrio para cerámicas triaxiales son diagramas ternarios que representan las composiciones de tres componentes principales, arcilla, cuarzo y feldespato.

Componentes del Sistema Triaxial y sus funciones:

1. Arcilla:

- Proporciona plasticidad para el conformado.
- Aporta alúmina (Al_2O_3) al sistema.
- Se transforma en mullita durante la cocción.

2. Cuarzo (Sílice):

- Actúa como esqueleto o relleno.
- Reduce la contracción de secado.
- Facilita el escape de gases durante la cocción.
- La adición de arena sílica disminuye su resistencia no cocida y plasticidad, pero ayuda a facilitar el escape de gases durante el secado y cocción.

3. Feldespato: Feldespato es un material fundente importante y común para cuerpos cerámicos, así como esmaltes y uno de los tres materiales primos esenciales para el cuerpo triaxial. El feldespato proporciona la fase vítreo para los cuerpos cerámicos y se añaden para disminuir la temperatura de cocción y así reducir costos.

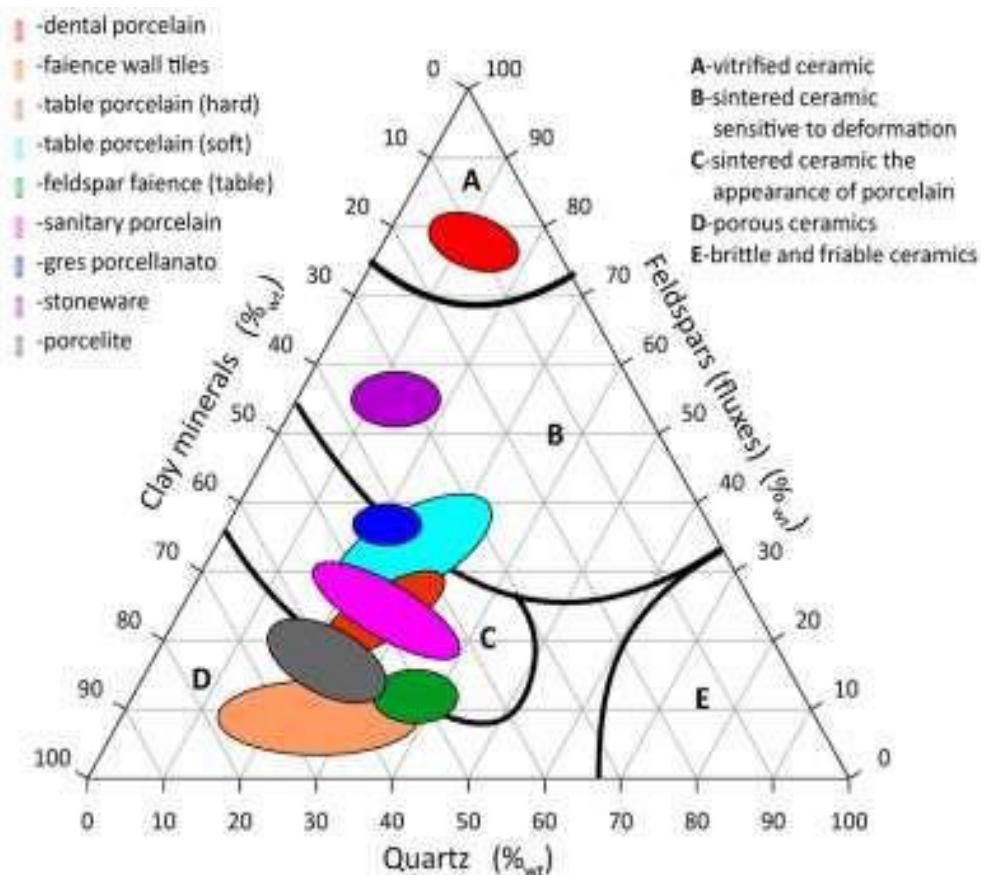


Figura 1. Diagrama de equilibrio triaxial

Este material se caracteriza por presentar las siguientes propiedades distintivas:

Propiedades físicas: La porcelana presenta una densidad elevada (2.3-2.5 g/cm³), baja porosidad (<0.5%), y alta resistencia mecánica con valores de resistencia a la flexión que pueden alcanzar los 160 MPa en porcelanas de alto rendimiento [52].

Propiedades térmicas: Exhibe excelente resistencia al choque térmico, con coeficientes de expansión térmica controlados entre 2.0-6.6 µm/m-K, y capacidad de operación a temperaturas de hasta 1800°C en aplicaciones industriales especializadas [53].

Propiedades químicas: Presenta alta estabilidad química, siendo resistente a la mayoría de ácidos y bases, así como a la corrosión atmosférica, lo cual, la convierte en un producto idóneo para ser utilizado en entornos agresivos [54].

2.3 Clasificación Según la Composición y Temperatura de Cocción

2.3.1 Porcelana Dura (Pasta Dura)

La porcelana dura, también conocida como porcelana verdadera o porcelana de pasta dura, representa el estándar técnico más elevado en la familia de las porcelanas. Se caracteriza por contener un mínimo del 50% de caolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) en su composición, mezclado con feldespato como fundente y cuarzo como desengrasante [55].



Figura 2. Plato de porcelana de la dinastía Qing (1644-1911) elaborado con pasta dura decorada en azul cobalto bajo vidriado.

Composición típica:

- Caolín: 50-60%.
- Feldespato: 20-30%.
- Cuarzo: 15-25%.

Características técnicas: La porcelana dura se cuece a temperaturas entre 1300-1500°C, alcanzando en algunos casos industriales hasta 1800°C. Este proceso de cocción a alta temperatura produce una completa vitrificación del material, resultando en un producto impermeable sin necesidad de esmalte adicional [14]. Su resistencia mecánica superior, con valores de dureza Vickers de hasta 600 HV, la hace adecuada para aplicaciones estructurales y de alta demanda.

Aplicaciones: Se utiliza en vajillas de alta gama, aplicaciones industriales como aisladores eléctricos, componentes aeroespaciales, y material de laboratorio que requiere alta resistencia química y térmica [55].

2.3.2 Porcelana Blanda (Pasta Blanda)

La porcelana blanda constituye una categoría técnicamente distinta que, según algunos autores, debería clasificarse más apropiadamente dentro del grupo del gres debido a sus características de cocción y microestructura ^[56].

Subcategorías:

Porcelana artificial de pasta blanda: Desarrollada en Europa durante los intentos de imitar la porcelana china, utiliza una composición basada en frita vítreo como sustituto de los materiales feldespáticos tradicionales. La frita se produce mezclando arena de Fontainebleau, salitre, sal marina, sosa de Alicante, alumbre de Roma y astilla de alabastro, calentada gradualmente durante 50 horas hasta vitrificación ^[57].



Figura 3. Porcelana blanda de biscuit blanco de Alcora,

Porcelana natural de pasta blanda: Incorpora fosfato de calcio obtenido por calcinación de huesos de ganado como fundente principal, presentando un color característico similar al marfil. Este tipo incluye la famosa "Bone China" británica, que contiene típicamente 25-40% de ceniza de hueso en su composición ^[58].

Parámetros de cocción:

- Temperatura de cocción: 1100-1250°C.
- Absorción de agua: 0.1-0.5%.
- Menor resistencia mecánica comparada con la porcelana dura.
- Mayor translucidez debido a la menor temperatura de vitrificación ^[21].

2.3.3 Porcelana de Ceniza de Hueso (Bone China)

La Bone China representa una innovación técnica desarrollada principalmente en Inglaterra, caracterizada por la incorporación de ceniza de hueso calcinada ($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$) como componente fundamental [58].



Figura 4. Vajilla de porcelana tipo Bone China.

Composición característica:

- Ceniza de hueso: 25-45%.
- Caolín: 20-25%.
- Feldespato: 25-30%.
- Cuarzo: 15-20%.

Propiedades distintivas: La ceniza de hueso, procesada a aproximadamente 1000°C antes de su incorporación, aporta propiedades únicas que incluyen mayor translucidez, resistencia superior al impacto, y un característico color blanco cálido. Los valores tradicionales de resistencia mecánica a la flexión oscilan entre 80-120 MPa, con una notable resistencia al desconchado [58].

2.4 Clasificación por Aplicación Técnica

2.4.1 Porcelana Doméstica y Decorativa

Esta categoría abarca la porcelana destinada a vajillas, objetos decorativos y usos domésticos generales. Se caracteriza por priorizar las propiedades estéticas como la blancura, translucidez y facilidad de decoración, manteniendo propiedades mecánicas adecuadas para el uso cotidiano [59].



Figura 5. Jarrón de porcelana con tapa del siglo XIX pintado con esmaltes y dorados (Provincia de Cantón).

Especificaciones técnicas:

- Absorción de agua: <0.5%.
- Resistencia a la flexión: 40-80 MPa.
- Temperatura de uso: hasta 150°C.
- Resistencia al lavavajillas: excelente.
- Compatibilidad con microondas: variable según composición.

2.4.2 Porcelana Técnica e Industrial

La porcelana técnica representa la evolución hacia aplicaciones de alto rendimiento, donde las propiedades mecánicas, térmicas y químicas son prioritarias sobre las consideraciones estéticas [60].

Subcategorías principales:

Porcelana eléctrica: Optimizada para aplicaciones como aisladores de alta tensión, portalámparas, y componentes electrónicos. Presenta valores de rigidez dieléctrica superiores a 15 kV/mm y resistividad volumétrica $>10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ [17].



Figura 6. Aisladores de la porcelana montados en una subestación eléctrica.

Porcelana refractaria: Diseñada para aplicaciones a alta temperatura, incluyendo toberas de reactores, crisoles de laboratorio, y componentes de hornos industriales. Resiste temperaturas operativas de hasta 1800°C con mínima deformación viscosa [61].



Figura 7. Artículos de porcelana refractaria.

Porcelana química: Formulada para máxima resistencia química, utilizada en equipos de proceso, válvulas, y componentes que requieren contacto con medios corrosivos. Cumple con normas ISO 4791 para material de laboratorio [62].



Figura 8. Artículos de porcelana química.

2.4.3 Porcelana Biomédica

Las aplicaciones biomédicas representan uno de los sectores más exigentes para la porcelana, requiriendo biocompatibilidad, resistencia al desgaste, y propiedades mecánicas específicas para cada aplicación [63].



Figura 9. Implantes para pacientes.

Porcelana dental: Constituye una aplicación especializada que utiliza el sistema triaxial tradicional (feldespato 75-85%, cuarzo 12-22%, caolín >4%) optimizado para propiedades estéticas y mecánicas específicas del entorno oral ^[64].



Figura 10. Coronas dentales de porcelana.

Clasificación según composición química:

- *Feldespáticas:* Base tradicional con excelentes propiedades ópticas.
- *Aluminosas:* Reforzadas con óxido de aluminio para mayor resistencia.
- *Circoniosas:* Incorporan circonia para máxima tenacidad.

Las porcelanas dentales modernas incorporan modificaciones como la sustitución parcial de feldespato por hueso bovino tratado térmicamente, demostrando mejoras en blancura y brillo sin comprometer las propiedades mecánicas ^[64].

2.5 Clasificación por Proceso de Manufactura

2.5.1 Porcelana Tradicional

El proceso tradicional implica conformado manual o semi-automatizado, secado controlado, y cocción en hornos convencionales con ciclos térmicos de larga duración (típicamente 12-24 horas para completar el ciclo de cocción) ^[65].

2.5.2 Porcelana Industrial Avanzada

Los procesos industriales modernos incorporan tecnologías de conformado como prensado isostático, colada en barbotina de alta densidad, y técnicas de sinterización avanzada que incluyen sinterización asistida por microondas y procesos de atmósfera controlada ^[65].

Porcelana técnica vs. esmaltada:

- *Porcelana técnica:* Color homogéneo en masa, alta densidad, absorción $\leq 0.1\%$
- *Porcelana esmaltada:* Recubrimiento superficial vítreo, mayor variedad decorativa, absorción $\leq 0.5\%$ [66].

2.6 Control de Calidad y Clasificación Industrial

2.6.1 Sistemas de Clasificación por Calidad

La industria porcelanera ha desarrollado sistemas estandarizados de clasificación de calidad basados en criterios objetivos de evaluación visual y funcional [52].

Primera calidad: Cuerpo plano y recto sin deformaciones, esmalte uniforme, ausencia de defectos superficiales, dimensiones dentro de tolerancias especificadas.

Segunda calidad: Ligeras deformaciones admisibles, variaciones menores en el esmalte, pequeñas imperfecciones que no afectan la funcionalidad.

Tercera calidad: Defectos visibles, pero funcionalidad conservada, utilizada frecuentemente para aplicaciones industriales donde la estética es secundaria.

2.7 Porcelana para Aisladores Eléctricos: características, propiedades, composición

La porcelana ha cumplido un papel fundamental en el desarrollo de los aisladores eléctricos, como componentes indispensables en la transmisión y distribución de energía eléctrica. Este material cerámico ha sido valorado por sus excepcionales propiedades aislantes, durabilidad y resistencia a condiciones ambientales adversas. A lo largo de la historia, la porcelana ha sido el material preferido para la fabricación de aisladores eléctricos, contribuyendo significativamente al desarrollo y expansión de las redes eléctricas a nivel mundial.

Orígenes de los Aisladores Eléctricos de Porcelana

La necesidad de aisladores eléctricos surgió con la implementación de las primeras líneas telegráficas en el siglo XIX. Inicialmente, se utilizaron materiales como vidrio y madera impregnada de resina para aislar los conductores eléctricos de los postes de soporte. Sin embargo, estos materiales presentaban limitaciones en términos de durabilidad y rendimiento en condiciones climáticas adversas. La porcelana emergió como una solución superior debido a sus características aislantes y de resistencia mecánica.

La adopción de la porcelana en la manufactura de aisladores eléctricos se afianzó a finales del

siglo XIX y principios del XX, coincidiendo con la expansión de las redes de transmisión de energía eléctrica. Empresas pioneras en la producción de aisladores de porcelana comenzaron a establecerse en Europa y América, sentando las bases para una industria especializada en este campo.

A lo largo del siglo XX, el desarrollo de los aisladores de porcelana experimentó avances significativos. La investigación en materiales y procesos de fabricación permitió mejorar las características dieléctricas y mecánicas de la porcelana utilizada en aisladores. Se desarrollaron diferentes tipos de aisladores de porcelana para adaptarse a diversas aplicaciones, incluyendo:

- Aisladores de poste: utilizados para soportar conductores en líneas de transmisión y distribución. Empleados en líneas de distribución de media y baja tensión, los aisladores de poste están diseñados para soportar conductores de forma rígida. Se montan directamente sobre estructuras de soporte y están diseñados para resistir esfuerzos mecánicos significativos, incluyendo el peso de los conductores y las fuerzas ambientales. Su construcción robusta y su capacidad para soportar cargas mecánicas los hacen ideales para aplicaciones donde la estabilidad y la resistencia son cruciales.
- Aisladores de suspensión: empleados en líneas de alta tensión para sostener los conductores desde estructuras de soporte. Estos aisladores se utilizan principalmente en líneas de transmisión de alta tensión. Consisten en una serie de discos de porcelana conectados en cadena, donde cada disco soporta una parte del voltaje total. Este diseño modular permite ajustar el número de discos según el nivel de tensión requerido. Además, su configuración suspendida proporciona flexibilidad ante cargas dinámicas, como las causadas por el viento o el hielo, reduciendo el riesgo de fallos mecánicos. Los aisladores de suspensión son especialmente útiles en líneas de alta tensión, donde se requiere una distancia de aislamiento considerable.
- Aisladores de pasamuros: diseñados para permitir el paso de conductores a través de paredes o estructuras, manteniendo el aislamiento eléctrico. Estos aisladores permiten el paso seguro de conductores eléctricos a través de paredes o estructuras, manteniendo el aislamiento adecuado. Son comunes en subestaciones y equipos eléctricos donde es necesario separar físicamente diferentes secciones mientras se mantiene la continuidad eléctrica. Su diseño asegura que no haya fugas de corriente y que las diferentes partes del sistema estén adecuadamente aisladas entre sí.
- Aisladores de espiga: utilizados en líneas de distribución de baja tensión, los aisladores de espiga se montan sobre una espiga o perno y sostienen el conductor en su ranura superior. Son adecuados para aplicaciones donde las cargas mecánicas no son excesivas y se requiere una instalación sencilla y económica. Su diseño compacto y facilidad de instalación los hacen populares en áreas rurales y en sistemas de distribución menos complejos.

La estandarización de diseños y especificaciones técnicas contribuyó a la producción en masa y a la intercambiabilidad de componentes, facilitando el mantenimiento y expansión de las redes eléctricas.

La elección de la porcelana como material para aisladores eléctricos se debe a una combinación de propiedades físicas, químicas y eléctricas que la hacen ideal para este propósito:

- Alta resistencia dieléctrica: la porcelana puede soportar altos voltajes sin permitir el paso de corriente eléctrica.
- Durabilidad y resistencia mecánica: es capaz de soportar cargas mecánicas significativas, incluyendo el peso de los conductores y las fuerzas generadas por el viento
- Estabilidad Térmica: La porcelana mantiene sus características mecánicas y eléctricas en un extenso rango de temperaturas, lo que es esencial para su desempeño en diferentes condiciones climáticas y operativas.
- Resistencia a la intemperie y a la corrosión: la porcelana mantiene sus propiedades en diversas condiciones ambientales, incluyendo humedad, contaminación y variaciones de temperatura.
- Baja absorción de agua: su estructura densa y vitrificada minimiza la absorción de humedad, reduciendo el riesgo de fallos eléctricos.

Estas características aseguran un desempeño confiable y una larga vida útil de los aisladores de porcelana en instalaciones eléctricas.

Además del diseño y la aplicación, los aisladores de porcelana se clasifican según sus propiedades técnicas y materiales específicos utilizados en su fabricación.

Composición de la Porcelana:

La porcelana utilizada en aisladores eléctricos suele estar compuesta por una mezcla de caolín, feldespato y cuarzo. Esta combinación proporciona una alta resistencia mecánica y excelentes propiedades dieléctricas. La proporción exacta de estos componentes puede variar según las especificaciones requeridas, permitiendo ajustar características como la resistencia mecánica a la flexión, la porosidad y la resistencia al impacto.

Dependiendo de las exigencias específicas de cada aplicación, la composición de la porcelana puede ajustarse para optimizar ciertas propiedades. Estas variaciones permiten que los aisladores se adapten a diferentes niveles de tensión, condiciones ambientales y requisitos mecánicos.

- Aisladores para Alta Tensión: En aplicaciones de alta tensión, es crucial que la porcelana tenga una alta resistencia dieléctrica y mecánica. Para lograr esto, se puede

aumentar la concentración de alúmina en la mezcla, lo que mejora la resistencia eléctrica y la durabilidad del aislador.

- Aisladores para Ambientes Contaminados: En zonas con alta contaminación industrial o salina, los aisladores están expuestos a condiciones que pueden comprometer su rendimiento. Para estos entornos, se desarrollan porcelanas con superficies altamente vitrificadas y lisas, que reducen la acumulación de contaminantes y facilitan la limpieza, minimizando el riesgo de descargas superficiales.
- Aisladores de Línea de Transmisión: Estos aisladores requieren una combinación de resistencia mecánica y eléctrica, así como una alta resistencia a la flexión para resistir el peso de los conductores y las fuerzas ambientales. La composición de la porcelana en este caso se ajusta para proporcionar una estructura robusta y una superficie que minimice las pérdidas eléctricas.

Resistencia Mecánica:

La resistencia a la compresión es una de las principales ventajas de la porcelana. Por ello, los diseños de aisladores suelen estar orientados a maximizar la capacidad de la porcelana para soportar cargas compresivas. Esta propiedad es especialmente relevante en aisladores de poste y de pasamuros, donde las fuerzas mecánicas son predominantes.

Resistencia a la Contaminación:

En entornos con altos niveles de contaminación, como áreas industriales o costeras, los aisladores de porcelana pueden estar diseñados con perfiles especiales que minimizan la acumulación de contaminantes. Estos diseños incluyen superficies lisas y formas que facilitan el escurrimiento del agua, reduciendo el riesgo de formación de caminos conductores en la superficie del aislador. Además, se pueden aplicar recubrimientos hidrofóbicos para mejorar aún más su rendimiento en condiciones adversas.

Resistencia Térmica:

La porcelana posee una alta estabilidad térmica, lo que le posibilita desempeñarse en un extenso rango de temperaturas sin degradarse. Esta propiedad es crucial en aplicaciones donde los aisladores están expuestos a variaciones térmicas significativas, sosteniendo un rendimiento constante y una larga vida útil. La capacidad de la porcelana para mantener sus propiedades mecánicas y eléctricas bajo condiciones de calor extremo, la convierte perfecta para su aplicación en diferentes condiciones ambientales.

Ventajas de los Aisladores de Porcelana

La elección de la porcelana como material para aisladores eléctricos se debe a una serie de ventajas inherentes:

- Durabilidad: la porcelana es resistente al envejecimiento y mantiene sus propiedades a lo largo del tiempo, incluso bajo condiciones ambientales adversas.

- Resistencia a la Corrosión: a diferencia de otros materiales, la porcelana no se corroea, lo que la hace ideal para entornos húmedos o contaminados.
- Mantenimiento Reducido: gracias a su durabilidad y resistencia, los aisladores de porcelana requieren menos mantenimiento, lo que se traduce en costos operativos más bajos.
- Estabilidad Eléctrica: la porcelana ofrece un rendimiento eléctrico consistente, esencial para la fiabilidad de los sistemas de transmisión y distribución de energía.

Los aisladores de porcelana se emplean en una extensa diversidad de aplicaciones dentro de la industria eléctrica:

- Líneas de transmisión y distribución: soportan y aíslan los conductores eléctricos en sistemas de alta y media tensión.
- Subestaciones eléctricas: utilizados en equipos como interruptores, seccionadores y transformadores para garantizar el aislamiento adecuado entre componentes energizados y estructuras de soporte.
- Sistemas ferroviarios: empleados en líneas de electrificación para trenes, proporcionando aislamiento y soporte a los cables de alimentación.
- Equipos de medición y protección: como transformadores de medida y aparatos de protección que requieren aislamiento confiable para su correcto funcionamiento.

La versatilidad de la porcelana permite su adaptación a diversas necesidades y condiciones operativas en el sector eléctrico.

2.7.1 Componentes principales y su influencia en la microestructura

La microestructura de la porcelana es un factor determinante en el rendimiento y la durabilidad de estos aisladores. Esta síntesis aborda en detalle la microestructura de la porcelana utilizada en aisladores eléctricos, incluyendo sus componentes principales, la influencia de los procesos de fabricación y las propiedades resultantes que hacen de la porcelana un material ideal para este propósito.

La porcelana para aisladores eléctricos se compone principalmente de tres materiales básicos: caolín, feldespato y cuarzo. La proporción y pureza de estos componentes son fundamentales para obtener las propiedades eléctricas y mecánicas deseadas.

- Caolín: Es una arcilla rica en caolinita que aporta plasticidad a la mezcla y facilita el modelado durante el proceso de fabricación. Durante la cocción, el caolín se transforma en una matriz de mullita y vidrio, proporcionando una estructura homogénea y mejorando las propiedades mecánicas y dieléctricas del aislador.
- Feldespato: Actúa como fundente, reduciendo la temperatura de vitrificación durante la cocción. Esto contribuye a la formación de una fase vítreo que incrementa la densidad

y la resistencia mecánica del aislador, además de incrementar su impermeabilidad. La cantidad y distribución de la fase vítreo son cruciales para la microestructura final, ya que afectan directamente la resistencia mecánica y la durabilidad del aislador.

- Cuarzo (Sílice): Proporciona rigidez y estabilidad dimensional al aislador. La sílice permanece en gran parte inalterada durante la cocción, actuando como un refuerzo dentro de la matriz cerámica. La distribución y el tamaño de las partículas de cuarzo influyen en la resistencia a la fractura y en la capacidad del aislador para soportar tensiones térmicas.

El proceso de fabricación de aisladores de porcelana implica varias etapas clave que afectan directamente la microestructura y, por ende, las características del producto resultante.

- Preparación de la Mezcla: Los materiales base se muelen y se mezclan en proporciones específicas para obtener una pasta homogénea. La finura de molienda y la uniformidad de la mezcla son esenciales para asegurar una distribución homogénea de las fases en la microestructura final.
- Moldeo: La pasta se conforma en moldes que le dan al aislador su forma final. Durante esta etapa, es esencial controlar la humedad y la plasticidad de la mezcla para evitar defectos estructurales que puedan comprometer la integridad microestructural del aislador.
- Secado: Una vez moldeado, el aislador se somete a un proceso de secado controlado para eliminar la humedad residual. Un secado inadecuado puede provocar tensiones internas y la formación de grietas, afectando negativamente la microestructura y las propiedades mecánicas del producto.
- Cocción: El aislador seco se cuece en hornos a temperaturas que oscilan entre 1200°C y 1400°C. Durante la cocción, se producen reacciones químicas y transformaciones de fase que determinan la microestructura final. La formación de mullita y la cantidad de fase vítreo son aspectos críticos que dependen de la temperatura y la duración de la cocción. Deshidroxilación del Caolín (450- 600°C): El caolín pierde agua estructural, transformándose en metacaolín. Esta reacción endotérmica es fundamental para las posteriores formaciones de fases cristalinas. Formación de mullita y fase vítreo (950- 1250°C): El metacaolín reacciona para formar mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), una fase cristalina que aporta resistencia mecánica y estabilidad térmica. Simultáneamente, el feldespato se funde parcialmente, generando una fase vítreo que actúa como matriz, mejorando la cohesión y reduciendo la porosidad del material. Sinterización y Vitrificación (1250-1400°C): La fase vítreo se expande, envolviendo las partículas de cuarzo y mullita, lo que densifica la estructura y minimiza la porosidad. Este proceso de sinterización es esencial para obtener las propiedades mecánicas y eléctricas óptimas de la porcelana eléctrica.

La curva de cocción, que define la velocidad de calentamiento y los tiempos de permanencia en cada etapa, es crucial para controlar las transformaciones de fase y

evitar defectos en la microestructura. Un control preciso de estos parámetros garantiza una distribución óptima de las fases vítreas, mullita y cuarzo, resultando en un material con propiedades mecánicas y eléctricas superiores.

La microestructura de la porcelana eléctrica basada en cuarzo está compuesta por una matriz vítreas en la que se dispersan cristales de mullita y partículas de cuarzo residual. El control preciso de la composición y los parámetros de cocción es esencial para obtener una microestructura óptima:

- Fase Vítreas: Una cantidad adecuada de fase vítreas es crucial para garantizar la cohesión de las partículas y eliminar la porosidad. Se recomienda que la porcelana contenga al menos un 10% en volumen de fase vítreas para asegurar estas propiedades. Dentro de su microestructura, la fase vítreas lleva a cabo un rol importantísimo en la optimización de estas propiedades. La cantidad, distribución y composición de la fase vítreas pueden afectar significativamente la resistencia mecánica, la porosidad, la conductividad eléctrica y la resistencia al envejecimiento de estos materiales. La fase vítreas en las porcelanas eléctricas base cuarzo se forma a partir de fundentes como feldespato y caolín, que reaccionan durante la sinterización. Su influencia en la microestructura incluye:
 - ❖ Relleno de poros: La fase vítreas disminuye la porosidad total, mejorando la densidad del material.
 - ❖ Distribución homogénea del cuarzo: Favorece una interfaz estable entre la matriz cerámica y los cristales de cuarzo, reduciendo tensiones internas.
 - ❖ Desarrollo de una red vítreas resistente: Mejora la cohesión de los componentes cerámicos y reduce la susceptibilidad a fracturas.

La presencia de fase vítreas puede mejorar o deteriorar las propiedades mecánicas de la porcelana dependiendo de su cantidad y distribución:

- ❖ Mayor tenacidad y resistencia a la flexión: Una fase vítreas optimizada permite absorber esfuerzos mecánicos sin fracturarse.
- ❖ Control de microfisuras: Reduce la propagación de grietas al actuar como una barrera cohesiva.

En concentraciones elevadas, la fase vítreas puede disminuir la rigidez del material y reducir la resistencia a impactos mecánicos.

La fase vítreas tiene una fuerte influencia en las propiedades dieléctricas de la porcelana eléctrica:

- ❖ Mejora la resistencia dieléctrica: Reduce defectos internos y minimiza la

- presencia de impurezas conductoras.
- ❖ Disminuye la absorción de humedad: La continuidad de la fase vítreo impide la penetración de agua, lo que mejora la estabilidad eléctrica.
- ❖ Efecto de una fase vítreo inadecuada: Si contiene inclusiones conductoras o es excesivamente porosa, puede generar fugas de corriente y disminuir la eficiencia como aislante.

Para lograr un equilibrio adecuado de la fase vítreo en porcelanas eléctricas base cuarzo, se utilizan diversas estrategias:

- ❖ Elección de las adecuadas materias primas: La proporción de fundentes como feldespato y caolín debe ajustarse para generar una fase vítreo estable.
- ❖ Control del proceso de sinterización: La temperatura y el tiempo de sinterización determinan la cantidad y distribución de la fase vítreo.
- ❖ Diseño de la composición cerámica: Se puede incorporar alúmina u otros estabilizadores para mejorar la resistencia mecánica sin comprometer la conductividad eléctrica.
- Mullita: La formación de mullita en forma de agujas interconectadas refuerza la matriz cerámica, mejorando la resistencia mecánica y la estabilidad térmica. Reduce la expansión térmica y mejora la resistencia al choque térmico.
- Cristobalita: Se forma a partir del cuarzo y puede influir en la expansión térmica, afectando la resistencia al choque térmico. Su transformación de fase puede inducir cambios volumétricos que afectan la estabilidad del material.
- Cuarzo Residual: Es fundamental controlar la cantidad de cuarzo residual después de la cocción, ya que un exceso puede generar tensiones internas y afectar negativamente las propiedades mecánicas y dieléctricas. El tamaño de partícula del cuarzo afecta la distribución de fases y la densidad del material final. Sus principales efectos incluyen:

- ❖ Tamaño de partícula grueso ($> 45 \mu\text{m}$): Favorece la formación de microfisuras y defectos internos durante la sinterización, lo que reduce la resistencia mecánica y la uniformidad estructural.
- ❖ Tamaño de partícula fino ($< 10 \mu\text{m}$): Favorece la densificación de la porcelana, reduciendo la porosidad y mejorando la resistencia mecánica.
- ❖ Distribución bimodal de partículas: Una mezcla de partículas finas y gruesas mejora el empaquetamiento de la estructura, aumentando la compactación y reduciendo defectos internos.

El tamaño del cuarzo influye significativamente en la resistencia mecánica de la porcelana eléctrica:

- ❖ Un cuarzo de tamaño fino mejora la resistencia mecánica a la flexión y a la compresión, ya que reduce la presencia de defectos críticos.
- ❖ El cuarzo grueso aumenta la fragilidad, ya que actúa como sitios de concentración de esfuerzos, facilitando la iniciación y propagación de grietas.
- ❖ Una distribución controlada del tamaño de partícula permite optimizar la relación entre resistencia mecánica y estabilidad térmica.

La capacidad de aislamiento eléctrico de la porcelana se ve afectada por la distribución del cuarzo en la matriz cerámica:

- ❖ Un cuarzo fino mejora la continuidad de la fase vítreo, reduciendo la presencia de defectos y aumentando la resistencia dieléctrica.
- ❖ Partículas de cuarzo más grandes pueden generar discontinuidades en la estructura, facilitando descargas parciales y disminuyendo la eficiencia del material como aislante eléctrico.
- ❖ La distribución uniforme de partículas de cuarzo ayuda a mejorar la estabilidad de la constante dieléctrica y minimizar la absorción de humedad.

Para optimizar las características de la porcelana eléctrica base cuarzo, se emplean diferentes estrategias de control del tamaño de partícula:

- ❖ Molienda y clasificación de cuarzo: Permite ajustar el tamaño de partícula antes de la mezcla con otros componentes cerámicos.
- ❖ Optimización de la composición de la mezcla: La combinación de partículas de diferentes tamaños puede mejorar la compactación y reducir defectos.
- ❖ Control del proceso de sinterización: Un adecuado ajuste de la temperatura y el tiempo de sinterización influye en la redistribución del cuarzo en la matriz y en la densificación del material.

2.7.2 Influencia de las fases en las propiedades de la porcelana eléctrica

La proporción y distribución de las fases resultantes tras la cocción determinan las características funcionales de la porcelana eléctrica:

- Resistencia Mecánica: La mullita, con su estructura acicular, refuerza la matriz cerámica, incrementando la resistencia a la flexión y la dureza del material.
- Propiedades Dieléctricas: Una fase vítreo homogénea y una baja porosidad reducen las pérdidas dieléctricas, mejorando la capacidad de aislamiento eléctrico de la porcelana.

- Estabilidad Térmica: La presencia equilibrada de mullita y cuarzo confiere al material una baja expansión térmica, permitiendo que los componentes soporten fluctuaciones de temperatura sin deformaciones significativas.
- Durabilidad y Resistencia a la Intemperie: Una microestructura densa y una superficie vitrificada protegen al material de agentes ambientales agresivos, prolongando su vida útil y manteniendo sus propiedades a lo largo del tiempo.

La microestructura de la porcelana, definida por la distribución y la interacción de sus fases constituyentes, determina una serie de propiedades que la hacen ideal para su uso en sistemas eléctricos:

- Alta Resistencia Dieléctrica: Una microestructura densa y homogénea minimiza la presencia de poros y defectos, reduciendo las posibilidades de descargas disruptivas y mejorando la capacidad del aislador para soportar altos voltajes.
- Resistencia Mecánica: La presencia de mullita y una fase vítreo bien distribuida en la microestructura proporcionan al aislador una alta resistencia mecánica a la compresión y a la flexión, permitiéndole soportar cargas mecánicas significativas sin fracturarse.
- Estabilidad Térmica: Una microestructura equilibrada con una adecuada proporción de fases cristalinas y vítreas asegura que el aislador mantenga sus propiedades mecánicas y eléctricas en un amplio rango de temperaturas, resistiendo eficazmente las tensiones térmicas.
- Resistencia a la Intemperie y a la Corrosión: Una superficie vitrificada y una microestructura densa impiden la penetración de agentes agresivos, protegiendo al aislador de la degradación en ambientes adversos y prolongando su vida útil.

Influencia de la Microestructura en el Desempeño de los Aisladores

La microestructura de la porcelana no solo afecta las propiedades intrínsecas del material, sino que también influye en su desempeño operativo en diversas condiciones:

- Comportamiento Bajo Cargas Mecánicas: Una microestructura con una distribución uniforme de fases y sin defectos críticos permite al aislador resistir esfuerzos mecánicos, como los causados por el peso de los conductores y las fuerzas ambientales, sin sufrir daños.
- Rendimiento en Condiciones Ambientales Adversas: La densidad y la vitrificación de la microestructura reducen la absorción de humedad y la acumulación de contaminantes en la superficie del aislador, disminuyendo el riesgo de descargas superficiales y mejorando el rendimiento en ambientes contaminados o húmedos.
- Durabilidad y Vida Útil: Una microestructura optimizada minimiza la propagación de grietas y otros mecanismos de degradación, asegurando que el aislador mantenga sus propiedades a lo largo del tiempo y reduciendo la necesidad de reemplazos o mantenimiento frecuente.

La microestructura de la porcelana eléctrica basada en cuarzo está compuesta por una matriz vítreo en la que se dispersan cristales de mullita y partículas de cuarzo residual. El control preciso de la composición y los parámetros de cocción es esencial para obtener una microestructura óptima:

- Fase Vítreo: Una cantidad adecuada de fase vítreo es crucial para garantizar la cohesión de las partículas y eliminar la porosidad. Se recomienda que la porcelana contenga al menos un 10% en volumen de fase vítreo para asegurar estas propiedades.
- Mullita: La formación de mullita en forma de agujas interconectadas refuerza la matriz cerámica, mejorando la resistencia mecánica y la estabilidad térmica.
- Cuarzo Residual: Es fundamental controlar la cantidad de cuarzo residual después de la cocción, ya que un exceso puede generar tensiones internas y afectar negativamente las propiedades mecánicas y dieléctricas.

En las últimas décadas, la industria de los aisladores eléctricos ha experimentado la introducción de nuevos materiales, como los polímeros compuestos, que ofrecen ventajas en términos de peso y resistencia a vandalismo. Sin embargo, la porcelana continúa siendo ampliamente utilizada debido a su historial comprobado de rendimiento y durabilidad.

Empresas especializadas en la fabricación de aisladores de porcelana han invertido en investigación y desarrollo para mejorar aún más las propiedades del material y optimizar los procesos de producción. Por ejemplo, se han implementado técnicas avanzadas de extrusión y vitrificado para producir aisladores de mayor tamaño y complejidad, adaptándose a las demandas de sistemas eléctricos modernos de ultra alta tensión.

A medida que las redes eléctricas evolucionan para integrar fuentes de energía renovable y adaptarse a nuevas demandas, los aisladores de porcelana seguirán desempeñando un papel crucial. La combinación de su fiabilidad, durabilidad y capacidad para operar en condiciones extremas asegura su relevancia continua en el sector eléctrico.

Además, la sostenibilidad y el reciclaje de materiales se han convertido en consideraciones importantes en la industria. La porcelana, siendo un material inerte y no tóxico, ofrece ventajas en términos de impacto ambiental al final de su vida útil, lo que refuerza su posición como material preferido para aisladores eléctricos.

2.8 Porcelana Híbrida para Aisladores Eléctricos: Innovaciones en Materiales Cerámicos para Aplicaciones de Alta Tensión

Los aisladores eléctricos constituyen elementos fundamentales en los sistemas de transmisión y distribución de energía eléctrica, siendo responsables de mantener la separación eléctrica entre conductores energizados y estructuras de soporte puestas a tierra. Durante décadas, la porcelana tradicional ha sido el material predominante en la fabricación de estos componentes críticos, debido a sus excelentes propiedades dieléctricas, resistencia mecánica y durabilidad en condiciones ambientales adversas ^[67]. Sin embargo, los desafíos crecientes en la industria eléctrica, incluyendo el aumento de los niveles de voltaje, la exposición a ambientes más contaminados y la necesidad de reducir los costos de mantenimiento, han impulsado el desarrollo de materiales cerámicos avanzados.

La porcelana híbrida emerge como una respuesta tecnológica a estas demandas, representando una evolución significativa en la ciencia de materiales aplicada a aisladores eléctricos. Este material innovador combina la matriz tradicional de porcelana con aditivos modernos, incluyendo óxidos metálicos especializados, materiales nanoestructurados y refuerzos cerámicos, resultando en propiedades superiores que superan las limitaciones de los materiales convencionales ^[68].



Figura 11. Tipos de aisladores eléctricos.

2.8.1 Composición y Microestructura de la Porcelana Híbrida

La porcelana híbrida para aisladores eléctricos se caracteriza por una composición química cuidadosamente diseñada que mantiene la base triaxial tradicional mientras incorpora elementos modificadores estratégicos. La formulación típica comprende arcilla caolinítica en proporciones del 25 al 35%, que proporciona plasticidad durante el conformado y contribuye a la formación de la fase vítreo durante la sinterización. El cuarzo, presente en concentraciones del 35 al 45%, actúa como material de relleno inerte y contribuye a la reducción del coeficiente de expansión térmica del producto final ^[69].

El feldespato, incorporado en proporciones del 15 al 25%, funciona como fundente, facilitando la formación de fase líquida durante el proceso de cocción y promoviendo la densificación del material. La innovación en la porcelana híbrida radica en la adición controlada de óxidos modificadores, como óxido de titanio (TiO_2), óxido de circonio (ZrO_2) y óxido de aluminio (Al_2O_3), que pueden representar hasta un 15% adicional de la composición total.

La microestructura resultante presenta una matriz vítreo continua reforzada con cristales de mullita y cuarzo residual, complementada por fases cristalinas secundarias derivadas de los aditivos híbridos. Esta arquitectura microestructural compleja confiere al material propiedades mecánicas y eléctricas superiores, mientras mantiene la estabilidad química y térmica característica de la porcelana tradicional [70].

2.8.2 Propiedades Eléctricas Mejoradas

Las propiedades eléctricas de la porcelana híbrida representan una mejora sustancial respecto a los materiales convencionales. La rigidez dieléctrica, parámetro crítico que determina la capacidad del material para resistir la ruptura eléctrica, alcanza valores superiores a 15 kV/mm en la porcelana híbrida, comparado con los 12-13 kV/mm típicos de la porcelana estándar [71]. Esta mejora se atribuye a la reducción significativa de la porosidad residual y a la formación de una microestructura más homogénea.

El factor de pérdidas dieléctricas, que cuantifica la energía disipada como calor cuando el material se somete a un campo eléctrico alterno, muestra valores reducidos en la porcelana híbrida. Los aditivos nanoestructurados contribuyen a minimizar las pérdidas por conducción y polarización, resultando en un comportamiento dieléctrico más eficiente [72]. La resistencia volumétrica, medida de la capacidad del material para resistir el flujo de corriente continua, supera consistentemente los $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ a temperatura ambiente, manteniéndose estable incluso a temperaturas elevadas.

La resistencia a descargas parciales constituye otra ventaja significativa de la porcelana híbrida. Estas descargas, que pueden ocurrir en cavidades o interfaces dentro del material dieléctrico, representan un mecanismo de degradación importante en aisladores convencionales. La microestructura optimizada de la porcelana híbrida reduce la incidencia y severidad de estos fenómenos, contribuyendo a una mayor confiabilidad operacional [73].

2.8.3 Resistencia Mecánica y Durabilidad

Las propiedades mecánicas de la porcelana híbrida muestran mejoras notables en comparación con la porcelana tradicional. La resistencia a la flexión, parámetro fundamental para aisladores sometidos a cargas mecánicas durante su instalación y operación, alcanza valores entre 100 y 150 MPa, representando un incremento del 20 al 30% respecto a los materiales convencionales [74]. Esta mejora se debe tanto a la reducción de defectos microestructurales como a los efectos de refuerzo proporcionados por los aditivos cerámicos.

La tenacidad a la fractura, que mide la resistencia del material a la propagación de grietas, muestra incrementos significativos debido a mecanismos de endurecimiento como la deflexión de grietas y el puente por parte de las fases cristalinas secundarias. Estos mecanismos contribuyen a una mayor tolerancia al daño y a una propagación más lenta de defectos preexistentes [75].

La resistencia al impacto térmico representa una característica crucial para aisladores expuestos a variaciones térmicas bruscas. La porcelana híbrida demuestra un comportamiento superior debido a su coeficiente de expansión térmica optimizado y a su mayor resistencia mecánica. Los ensayos de choque térmico muestran que el material puede resistir diferencias de temperatura de hasta 200°C sin experimentar agrietamiento significativo [76].

2.8.4 Comportamiento en Ambientes Contaminados

La resistencia a la contaminación ambiental constituye uno de los aspectos más críticos en el desempeño de aisladores eléctricos, particularmente en aplicaciones costeras, industriales o urbanas donde la acumulación de contaminantes puede comprometer las propiedades dieléctricas. La porcelana híbrida exhibe características superficiales mejoradas que reducen la adherencia de contaminantes y facilitan los procesos de autolimpieza natural.

La incorporación de aditivos específicos modifica la energía superficial del material, promoviendo un comportamiento hidrofóbico que dificulta la formación de películas conductivas de humedad sobre la superficie del aislador. Estudios comparativos han demostrado que la porcelana híbrida mantiene una resistencia superficial superior en condiciones de alta humedad y contaminación salina, factores críticos en ambientes marinos [77].

La resistencia a la erosión por factores ambientales, incluyendo lluvia, viento y radiación ultravioleta, muestra mejoras sustanciales. La microestructura densificada y la presencia de fases cristalinas resistentes contribuyen a una menor tasa de degradación superficial, traducida en una vida útil extendida y menores requerimientos de mantenimiento preventivo [78].

2.8.5 Proceso de Fabricación y Control de Calidad

La fabricación de porcelana híbrida requiere adaptaciones específicas en los procesos tradicionales de manufactura cerámica. La preparación de las materias primas incluye etapas de molienda y mezcla optimizadas para garantizar la dispersión homogénea de los aditivos híbridos. El control granulométrico resulta crítico, ya que la distribución de tamaños de partícula influye directamente en las propiedades del producto final [79].

El proceso de conformado, típicamente realizado mediante prensado isostático o colado en moldes de yeso, debe considerar las características reológicas modificadas de la suspensión híbrida. Los parámetros de secado requieren ajustes para acomodar las diferentes cinéticas de eliminación de humedad asociadas con la presencia de aditivos nanoestructurados.

La etapa de cocción representa el aspecto más crítico del proceso, requiriendo perfiles térmicos cuidadosamente diseñados para promover las reacciones químicas deseadas sin comprometer la integridad dimensional del producto. Las temperaturas máximas típicamente oscilan entre 1250 y 1300°C, con tiempos de permanencia optimizados para cada formulación específica [80].

2.8.6 Aplicaciones y Perspectivas Futuras

La porcelana híbrida encuentra aplicaciones preferenciales en sistemas de transmisión de extra alta tensión, donde las demandas de desempeño son más exigentes. Los aisladores de suspensión y tensor fabricados con este material han demostrado un desempeño superior en líneas de 500 kV y superiores, particularmente en regiones con alta contaminación ambiental.

Las aplicaciones en subestaciones eléctricas representan otro campo prometedor, donde la confiabilidad operacional y la reducción de mantenimiento justifican la inversión en materiales avanzados. Los aisladores de soporte y paso utilizados en estas instalaciones críticas se benefician significativamente de las propiedades mejoradas de la porcelana híbrida [81].

Las perspectivas futuras incluyen el desarrollo de formulaciones especializadas para aplicaciones específicas, como ambientes con alta radiación, temperaturas extremas o exposición a productos químicos agresivos. La incorporación de materiales nanoestructurados avanzados y el desarrollo de recubrimientos funcionales complementarios prometen expandir aún más las capacidades de este material innovador.

La porcelana híbrida representa un avance significativo en la tecnología de materiales para aisladores eléctricos, ofreciendo mejoras sustanciales en propiedades eléctricas, mecánicas y de resistencia ambiental. Su desarrollo exitoso demuestra el potencial de la ingeniería de materiales para abordar los desafíos crecientes de la industria eléctrica moderna.

La implementación de la porcelana híbrida en aplicaciones críticas de alta tensión contribuye no solo a la mejora del desempeño operacional, sino también a la sostenibilidad económica y ambiental de los sistemas eléctricos mediante la extensión de la vida útil de componentes críticos y la reducción de requerimientos de mantenimiento. Los resultados obtenidos hasta la fecha validan el enfoque de desarrollo de materiales híbridos como una estrategia efectiva para la evolución continua de la tecnología de aisladores eléctricos.

2.9 Tendencias recientes de conceptos de nanotecnología para aisladores cerámicos

El advenimiento de la nanotecnología en las últimas dos décadas ha creado nuevas oportunidades para mejorar las cerámicas más allá de los límites convencionales. Las nanopartículas, nanorecubrimientos y otras nano estrategias diseñadas han sido investigadas para mejorar la resistencia mecánica, propiedades dieléctricas, hidrofobicidad y resistencia a la degradación ambiental en diversos sistemas, incluyendo refractarios, vidrios, biocerámicas, cementos y materiales basados en porcelana ^[30]. En la Tabla 1 se resumen los enfoques nanotecnológicos para aisladores exteriores de porcelana.

Tabla 1. Resumen de los enfoques nanotecnológicos para aisladores exteriores de porcelana.

Nanoparticulas / Nano-concepto	Mejoras Reportadas	Limitaciones / Desafios	Observaciones Críticas
Nanoparticulas de aluminia (de gel de boehmita) [82,83]	↑ Resistencia a flexion (10-15%); mejora mullitización; refuerzo del cuerpo verde	Limitado a escala de laboratorio; mejoras modestas comparadas con el costo de procesamiento	Buena primera evidencia de refuerzo a nanoscala; pero carece de evaluación dieléctrica y estudio de escalabilidad.
Nanoparticulas de Al ₂ O ₃ y ZrO ₃ (0-8 wt%) [84-86]	↑ Resistencia flexural (hasta 38%); ↑ ruptura dieléctrica (30%); prototipo industrial producido	de procesamiento crítico (dispersión/aglomeración); costo del nano-ZrO ₃	Representa una de las pocas demostraciones exitosas a escala piloto, aunque la confiabilidad a largo plazo en condiciones de campo no está completamente abordada.
Nano-arcilla (<80 nm) [87]	Reducción de porosidad; muestras cumplieron requisitos mecánicos/eléctricos para porcelana de bajo voltaje	Aplicabilidad limitada a sistemas de bajo voltaje, sin evidencia para operación HV	Alternativa interesante de bajo costo, pero insuficiente para tensiones de alto voltaje.
Nanorecubrimiento de TiO ₂ [88,89]	Autolimpieza; ↑ hidrofobicidad; voltaje de ruptura AC húmedo ↑ 6%; corriente de fuga reducida (3.4%)	Durabilidad bajo contaminación real/meteorización no reportada	Los recubrimientos de TiO ₂ son ampliamente estudiados, pero la mayoría de resultados permanecen en pruebas de laboratorio a corto plazo.
Recubrimientos poliméricos nano con CaCO ₃ /SiO ₂ [90]	Superhidrofobicidad (ángulo de contacto 166°); ↓ formación de hielo en 80%	Estabilidad bajo UV, erosión o ciclado térmico no evaluada	Alto potencial para climas fríos; pero matrices poliméricas pueden envejecer más rápido que alternativas cerámicas.
Nanoparticulas de BN en recubrimiento de fluororesina [91]	↑ Conductividad térmica (75%); ↑ anti-congelamiento (ángulo de contacto 158°); mejor resistencia a la intemperie	Altas cargas de BN (10-40%) pueden afectar costo y procesabilidad	Proporciona beneficio multifuncional (térmico + hidrofóbico), pero carece de validación a gran escala.
Recubrimientos híbridos SiO ₂ /carbono [92,93]	Hidrofobicidad (155°); flashover mejorado durante congelamiento; mayor retención de aislamiento	Complejidad de fabricación; resistencia exterior a largo plazo no demostrada	Los recubrimientos híbridos son prometedores, pero requieren optimización para transferencia industrial.
Nanorecubrimiento polimérico comercial (Voltshield®) [94]	Hidrofobicidad mantenida; corrientes de fuga suprimidas bajo contaminación	Formulación propietaria; transparencia limitada sobre nano-contenido	Muestra transferencia de tecnología en progreso, pero falta de datos de durabilidad revisados por pares.
Recubrimiento hidrofóbico basado en SiO ₂ [95,96]	Superhidrofóbico (>150°); acumulación de polvo reducida; rendimiento anti-congelamiento	Solo pruebas in-situ a corto plazo; resistencia a erosión/intemperie desconocida	Concepto valioso para ambientes con mucho polvo, pero se necesitan más ensayos de campo.
Recubrimiento nanoestructurado de HfO ₂ (pulverizado) [97]	Superficie hidrofóbica fuerte; técnica de deposición novedosa	Pulverización al vacío costosa; adhesión/durabilidad bajo estrés poco clara	Innovador, pero la factibilidad industrial es cuestionable debido al costo de procesamiento

2.10 Reúso de desechos o subproductos industriales en matriz porcelánica

La incorporación de desechos y subproductos industriales en matrices porcelánicas representa una estrategia fundamental para la sostenibilidad ambiental y la optimización de recursos en la industria cerámica contemporánea. Esta práctica, que combina principios de economía circular con innovación tecnológica, ha demostrado ser efectiva tanto para la reducción de residuos como para la mejora de propiedades específicas en productos cerámicos.

Diversos residuos industriales han sido evaluados para su incorporación en la fabricación de porcelanas eléctricas:

- Residuos de la Industria Cerámica: Incluyen fragmentos de porcelana defectuosa, lodos resultantes del pulido y polvos de esmalte. Estos desechos, al ser reincorporados, reducen la necesidad de materias primas vírgenes y disminuyen la generación de residuos.
- Cenizas Volantes: Subproducto de la combustión del carbón en plantas termoeléctricas. Su alto contenido en sílice y alúmina las hace adecuadas para reemplazar parcialmente el caolín en la mezcla cerámica.
- Escorias Metalúrgicas: Residuos de procesos de fundición y refinación de metales. Pueden aportar óxidos que actúan como fundentes, mejorando la sinterización y las propiedades mecánicas de la porcelana.
- Vidrio Reciclado: Fragmentos de vidrio desechado que, al ser molidos, pueden sustituir al feldespato debido a su capacidad para formar fases vítreas a temperaturas más bajas.

La utilización de residuos industriales en la fabricación de porcelanas eléctricas ofrece múltiples ventajas:

- Ambientales: Se reduce la cantidad de desechos que requieren disposición final, minimizando el impacto ambiental. Además, disminuye la explotación de recursos naturales.
- Económicos: La sustitución de materias primas tradicionales por residuos puede reducir los costos de producción.
- Técnicos: Algunos residuos mejoran las propiedades de la porcelana, como la densidad, resistencia mecánica y conductividad térmica.

A pesar de los beneficios, la incorporación de residuos industriales presenta desafíos:

- Variabilidad en la Composición: Los residuos pueden tener composiciones químicas inconsistentes, afectando la calidad del producto final.
- Procesamiento Adicional: Algunos desechos requieren tratamientos previos, como

molienda o purificación, antes de su uso.

- Regulaciones Ambientales: Es esencial garantizar que los materiales reciclados no introduzcan contaminantes que puedan liberarse durante la producción o uso de la porcelana.

La chamota, tradicionalmente definida como material cerámico cocido y molido que se reincorpora a nuevas formulaciones, constituye uno de los ejemplos más consolidados de reutilización en la industria cerámica. Según Dondi et al.^[98], la adición de chamota en porcentajes del 10 al 30% en peso puede mejorar significativamente la resistencia al choque térmico y reducir la contracción durante el secado, mientras que simultáneamente disminuye el consumo de materias primas vírgenes. Esta práctica no solo optimiza las propiedades técnicas del producto final, sino que también contribuye a la gestión eficiente de los residuos generados durante el proceso productivo.

La chamota porcelánica es un material refractario obtenido a partir de porcelana cocida y triturada, que puede mejorar la resistencia térmica y mecánica de nuevas formulaciones cerámicas. La chamota porcelánica está compuesta principalmente por:

- Sílice (SiO_2)
- Alúmina (Al_2O_3)
- Óxidos de hierro (Fe_2O_3)
- Calcio (CaO)
- Magnesio (MgO)

Dependiendo del tipo de porcelana reciclada, la chamota puede presentar diferentes grados de refractariedad y tamaños de partícula, lo que influye en la calidad final del producto cerámico.

Las ventajas de la incorporación de chamota porcelánica en porcelanas eléctricas son:

- Sostenibilidad ambiental: Reduce la acumulación de residuos industriales.
- Mejora de propiedades mecánicas: Incrementa la resistencia a la flexión y la dureza del material.
- Reducción de costos: Disminuye la dependencia de materias primas vírgenes.
- Modificación en la microestructura: Favorece la formación de fases vítreas que mejoran la resistencia a impactos térmicos y mecánicos.

El proceso de incorporación de chamota porcelánica en la fabricación de porcelanas eléctricas comprende varias etapas:

Preparación de materias primas: Mezcla homogénea de caolín, feldespato, cuarzo y chamota porcelánica en proporciones controladas.

- Molienda y tamizado: Reducción del tamaño de partícula para mejorar la reactividad.
- Formado de piezas: Utilización de técnicas como prensado o extrusión.
- Secado y cocción: Cocción a temperaturas superiores a 1200°C para favorecer la sinterización y formación de fases cristalinas y vítreas.

Estudios han demostrado que la incorporación de hasta un 30% de chamota porcelánica mejora las propiedades dieléctricas sin afectar negativamente la resistencia mecánica. A concentraciones mayores, se pueden generar defectos en la estructura cristalina que afectan la resistencia eléctrica.

Los desafíos y consideraciones de la incorporación de chamota en porcelana eléctrica:

- Variabilidad en la composición química: Las diferencias entre lotes de chamota pueden afectar la calidad del producto final.
- Reactividad de la chamota: Algunos compuestos pueden afectar la formación de la fase vítreas.
- Necesidad de optimización de temperaturas de sinterización: Para garantizar una estructura homogénea y libre de defectos.

Por otro lado, la incorporación de ceniza volante procedente de centrales térmicas ha emergido como una alternativa prometedora para la formulación de matrices porcelánicas. Heikal et al. ¹⁹⁹¹ documentaron que la ceniza volante, rica en sílice y alúmina, puede sustituir parcialmente el feldespato en formulaciones cerámicas, reduciendo la temperatura de sinterización entre 50-100°C y mejorando la resistencia mecánica del producto final. Esta sustitución no solo representa una solución para la disposición de millones de toneladas de ceniza volante generadas anualmente, sino que también puede reducir los costos energéticos del proceso de cocción.

La ceniza volante es un subproducto de la combustión del carbón en plantas termoeléctricas. Su alto contenido en sílice y alúmina la hace un material potencialmente viable para la fabricación de porcelanas eléctricas.

La ceniza volante está compuesta principalmente por:

- Sílice (SiO_2)
- Alúmina (Al_2O_3)

- Óxidos de hierro (Fe_2O_3)
- Calcio (CaO)
- Magnesio (MgO)

Dependiendo del tipo de carbón utilizado, se pueden clasificar en dos tipos principales:

- Ceniza volante de tipo F: Alto contenido de sílice y alúmina, con menor cantidad de cal.
- Ceniza volante de tipo C: Contiene mayor proporción de cal, lo que le confiere propiedades cementantes.

Las ventajas de la incorporación de ceniza volante en porcelanas eléctricas son:

- Sostenibilidad ambiental: Reduce la acumulación de residuos industriales.
- Mejora de propiedades mecánicas: Incrementa la resistencia a la flexión y la dureza del material.
- Reducción de costos: Disminuye la dependencia de materias primas vírgenes.
- Modificación en la microestructura: Favorece la formación de fases vítreas que mejoran la resistencia a impactos térmicos y mecánicos.

El proceso de incorporación de ceniza volante en la fabricación de porcelanas eléctricas comprende varias etapas:

- Preparación de materias primas: Mezcla homogénea de caolín, feldespato, cuarzo y ceniza volante en proporciones controladas.
- Molienda y tamizado: Reducción del tamaño de partícula para mejorar la reactividad.
- Formado de piezas: Utilización de técnicas como prensado o extrusión.
- Secado y cocción: Cocción a temperaturas superiores a $1200^{\circ}C$ para favorecer la sinterización y formación de fases cristalinas y vítreas.

Estudios han demostrado que la incorporación de hasta un 30% de ceniza volante mejora las propiedades dieléctricas sin afectar negativamente la resistencia mecánica. A concentraciones mayores, se pueden generar defectos en la estructura cristalina que afectan la resistencia eléctrica.

Los desafíos y consideraciones de la incorporación de ceniza volante en porcelana eléctrica:

- Variabilidad en la composición química: Las diferencias entre lotes de ceniza volante pueden afectar la calidad del producto final.

- Reactividad de la ceniza volante: Algunos compuestos pueden afectar la formación de la fase vítrea.
- Necesidad de optimización de temperaturas de sinterización: Para garantizar una estructura homogénea y libre de defectos.

La viabilidad técnica de estos materiales secundarios depende fundamentalmente de su composición química y mineralógica. Cultrone y Sebastián ^[100] establecieron que la efectividad de los subproductos en matrices porcelánicas está directamente relacionada con su contenido de fase vítrea y la presencia de óxidos fundentes, que facilitan la formación de fase líquida durante la cocción y promueven la densificación del cuerpo cerámico. Los autores enfatizan que la caracterización exhaustiva mediante técnicas como difracción de rayos X y análisis térmico diferencial es esencial para predecir el comportamiento de estos materiales durante el procesamiento.

Desde una perspectiva microestructural, la incorporación de desechos en matrices porcelánicas genera modificaciones significativas en la porosidad y distribución de fases del material resultante. Karamanov et al. ^[101] observaron mediante microscopía electrónica de barrido que la adición controlada de residuos vítreos puede generar microestructuras más homogéneas, con reducción en el tamaño promedio de poros y mejor interconexión entre las fases cristalinas y vítreas presentes en el sistema.

La optimización de formulaciones que incorporan subproductos requiere consideraciones específicas respecto a los parámetros de procesamiento. Andreola et al. ^[102] demostraron que la temperatura y tiempo de cocción deben ajustarse cuidadosamente cuando se utilizan materiales reciclados, ya que estos pueden presentar comportamientos de sinterización diferentes a los materiales convencionales. Los autores reportaron que formulaciones con 15-20% de residuos cerámicos requieren incrementos de temperatura de 20-40°C para alcanzar niveles de densificación equivalentes a las composiciones estándar.

El impacto ambiental positivo de estas prácticas ha sido cuantificado mediante análisis de ciclo de vida. Marzouk et al. ^[103] calcularon reducciones de hasta 35% en las emisiones de CO₂ asociadas a la producción de baldosas cerámicas cuando se incorpora 25% de ceniza volante en la formulación, considerando tanto la reducción en el consumo de materias primas como la menor temperatura de procesamiento requerida.

Las propiedades funcionales de los productos resultantes han sido ampliamente estudiadas, evidenciando que la incorporación de desechos puede mantener o incluso mejorar el desempeño técnico. Phonphuak y Chindaprasirt ^[104] reportaron que formulaciones porcelánicas con 20% de ceniza de cáscara de arroz exhibieron resistencias a la flexión superiores en 15% comparadas

con formulaciones convencionales, atribuyendo este comportamiento a la alta reactividad puzolánica de la ceniza y su contribución a la formación de fases densas durante la cocción.

La implementación industrial de estas tecnologías enfrenta desafíos relacionados con la variabilidad composicional de los residuos y la necesidad de sistemas de control de calidad adaptados.

Pontikes y Angelopoulos ^[105] enfatizaron la importancia de establecer protocolos de caracterización estandarizados para subproductos destinados a aplicaciones cerámicas, incluyendo análisis químico, mineralógico y evaluación de comportamiento térmico, como prerequisitos para su incorporación exitosa en procesos industriales.

En síntesis, la reutilización de desechos y subproductos en matrices porcelánicas representa una estrategia técnicamente viable y ambientalmente beneficiosa que requiere enfoques integrados de caracterización, optimización de formulaciones y control de procesos para maximizar tanto el desempeño técnico como el impacto ambiental positivo de estas innovaciones.

2.11 Adición de nanopartículas en la porcelana eléctrica

En 2004, Goeuriot y su equipo de investigación ^[128] examinaron cómo la incorporación de nano-alúmina afectaba la reactividad y características mecánicas de una porcelana eléctrica con alto contenido de alúmina. Los hallazgos revelaron que la incorporación de nano-alúmina derivada de gel de bohemita incrementó la resistencia flexural del material porcelánico sin procesar gracias al desarrollo de puentes de hidrógeno en las combinaciones cerámicas. Adicionalmente, se observó una mejora en la resistencia flexural del 10% en las piezas crudas y del 15% en las sinterizadas comparadas con aquellas sin nanopartículas. Este reforzamiento se atribuyó al incremento en la generación de mullita y la reducción del diámetro de los poros en el material cerámico.

Zhuang y su grupo^[129], en 2010, exploraron el uso de un revestimiento nanométrico de dióxido de titanio para optimizar el funcionamiento de aisladores cerámicos en ambientes contaminados. Los experimentos demostraron que las capas de n-TiO₂ aplicadas en los aisladores potenciaron su capacidad de autolimpieza y mejoraron en un 6% el voltaje de descarga en condiciones húmedas de corriente alterna, comparado con aisladores no tratados.

Contreras^[8], en 2014, incorporó nanopartículas de óxido de aluminio y óxido de circonio en una formulación cerámica triaxial rica en sílice, analizando su impacto en las características eléctricas y mecánicas mediante pruebas de laboratorio y prototipos. En laboratorio, las incorporaciones (0-8% por peso) incrementaron la resistencia flexural hasta en 38% respecto a la muestra control. Los prototipos exhibieron aproximadamente 20% de mejora mecánica con adiciones del 0-1% por peso comparado con la formulación original. Las características

dieléctricas mejoraron hasta 30% gracias a estas nanopartículas. El fortalecimiento mecánico y microestructural resultó de una mayor compactación del material y el incremento de mullita.

Alonso de la Garza^[9], en 2020, analizó como la incorporación de nano-dióxido de titanio (en proporciones de 1, 3, 5 y 8% en peso) afectaba el proceso de sinterización en muestras compactadas uniaxialmente de porcelana triaxial para usos eléctricos. Las formulaciones nanoestructuradas presentaron una resistencia mecánica superior en aproximadamente 65% respecto a la porcelana silícea convencional. Las nanopartículas de TiO_2 generaron esfuerzos compresivos (actuando como pretensores) en la matriz vítreo, producto de las diferencias en sus coeficientes de dilatación térmica. Asimismo, estas partículas distribuidas funcionaron como obstáculos efectivos, provocando el desvío de fisuras bajo carga.

En mayo de 2020^[130], Desouky y su equipo analizaron las propiedades aislantes y físicas de materiales cerámicos dieléctricos de alto voltaje modificados con nanosílice. Se elaboraron muestras con adiciones del 5, 10 y 15% por peso, evaluándose sus características físicas y dieléctricas bajo diferentes temperaturas de sinterización (1100-1400°C). Los datos obtenidos indicaron que mayores cantidades de nanosílice resultaron en mejores propiedades físicas y dieléctricas, ya que las temperaturas de sinterización más elevadas incrementaron la proporción de fase vítreo en la estructura del material.

La presente investigación busca verificar los efectos positivos que produce la incorporación de nanopartículas de óxido de aluminio y óxido de titanio en una formulación cerámica híbrida elaborada a partir de chamota y ceniza volante de origen industrial. Este trabajo se fundamenta en los resultados favorables documentados en estudios previos, donde se ha demostrado que la adición de estos nanomateriales genera mejoras significativas en las propiedades mecánicas y eléctricas de las porcelanas. Tal como evidenciaron investigadores como Goeuriot con nano-alúmina, Alonso de la Garza con nano-titania, y otros autores que reportaron incrementos en la resistencia mecánica de hasta 65%, mejoras en propiedades dieléctricas del 30%, y optimización del rendimiento bajo condiciones adversas, este estudio pretende confirmar que dichos beneficios también se manifiestan cuando se emplean materiales reciclados industriales como base de la matriz cerámica, contribuyendo así al desarrollo de materiales sostenibles con propiedades mejoradas.

Capítulo III. EXPERIMENTACIÓN

A través de este capítulo, se reporta la caracterización de las materias primas que serán usadas para la fabricación de las probetas experimentales porcelánicas híbridas. Posteriormente, se establecerá la dosificación de cada materia prima para elaborar las formulaciones de matrices porcelánicas experimentales con el objetivo de evaluar el impacto en las propiedades mecano-físicas finales al incorporar las nanopartículas cerámicas en la matriz porcelánica híbrida. Seguido a esto, se describe el proceso de fabricación de las probetas experimentales porcelánicas híbridas. Finalmente, se describirán las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de propiedades de las matrices híbridas con adición de nanopartículas.

3. Caracterización de las materias primas

Basados en la literatura científica y principalmente al estudio realizado por Bastida Bernal en el 2021, se seleccionaron las materias primas utilizadas en la presente investigación para la elaboración de una matriz porcelánica híbrida de grado eléctrico, la cual opera como muestra de control o referencia, cuyos constituyentes son: arcilla, caolín, sílice, feldespato, chamota y ceniza volante ^[106].

Por otro lado, numerosos estudios han constatado la efectividad del uso de los conceptos nanotecnológicos, tales como la incorporación de nanopartículas para mejorar las propiedades finales de cuerpos cerámicos. En algunos de estos estudios, abordan el mejoramiento específico de cuerpos porcelánicos de grado eléctrico a través de la adición de nanopartículas.

En base al análisis de información^[8,9,128,129], se eligió el uso y los porcentajes de partículas a escala manométrica de dióxido de titanio (TiO₂-titania) y alúmina (Al₂O₃) para evaluar la influencia de su incorporación en las propiedades de la matriz porcelánica híbrida de control.

En la Tabla 2 se describe de forma general la funcionalidad de cada materia prima en la matriz porcelánica híbrida.

Como es bien sabido en las matrices porcelánicas, la arcilla, que en este caso se hizo de una arcilla conocida como K-blend aportó la plasticidad en el conformado. Así mismo, se destaca la adición de la arcilla Caolín, la cual provee alta concentración de Al₂O₃. El cuarzo realiza un papel clave en el desarrollo de cuerpos porcelánicos, ya que reduce la contracción y fungue como esqueleto, soportando los cambios piroplásticos. Por último, el material de reuso, la chamota posee una química similar a los cuerpos porcelánicos sinterizados, mediante su uso se pretende aprovechar los beneficios de las fases cristalinas presentes en ella, principalmente, la mullita. Y la ceniza volante, la cual contiene mullita.

Es importante señalar que el tamaño de partícula medio que se presenta en las tablas fue determinado con la ayuda del método granulométrico de difracción por láser (HORIBA laser modelo LA-950). El análisis fue llevado a cabo en medio acuoso usando una proporción de 250 ml de agua destilada por cada 5 g de material, hexametafosfato de sodio como agente dispersante y una agitación mecánica a alta velocidad (17,000 rpm) fue usada durante 10 min.

Tabla 2. Materias primas para la elaboración de matrices porcelánicas híbridas nanoestructuradas y sus principales características.

Materias Primas	Función	Tamaño de partícula (d ₅₀)	Pureza
Arcilla (K-blend)	Plasticidad de conformado Resistencia en verde	1.60µm	Uso industrial
Caolín	Plasticidad de conformado Resistencia en verde	11.43µm	Uso industrial
Feldespato	Fundente Reductor de porosidad	21.24µm	Uso industrial
Cuarzo	Relleno Reduce la contracción	21.74µm	Uso industrial
Chamota	Origen de mullita	13.66µm	Desecho industrial
Ceniza volante	Origen de mullita	<75µm	Desecho industrial
Nano-alúmina	Mejorar desempeño mecánico	40nm	Analítico
Nano-titania	Mejorar desempeño mecánico	10-30nm	Analítico

3.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)

La técnica de Fluorescencia de Rayos X se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. La radiación incide sobre la muestra excitando los átomos presentes en la misma, que emiten a su vez radiación característica denominada Fluorescencia de Rayos X.

Esta radiación, convenientemente colimada, incide sobre un cristal analizador (con espaciado interatómico d) que la difracta en un ángulo (θ) dependiente de su longitud de onda (λ) por la ley de Bragg ($\sin \theta = n\lambda/2d$). Un detector que puede moverse sobre un determinado rango de dicho ángulo mide el valor de la intensidad de radiación en un ángulo determinado y por tanto para una longitud de onda específica, que es función lineal de la concentración del elemento en la muestra que produce tal radiación de fluorescencia.

El espectro de emisión de rayos X característicos es relativamente sencillo y la emisión de rayos X es gobernada por las reglas de selección definidas por la teoría de la mecánica cuántica. Así, la energía de los rayos X emitida es convertida a longitud de onda específica, la cual es única para cada elemento y esto nos permite hacer una clara e inequívoca identificación de los elementos presentes en el material a analizar. Además de utilizar la energía o longitud de onda de los rayos X emitidos para la identificación de elementos, la intensidad de los rayos X permite el análisis cuantitativo. Las intensidades de los rayos X son directamente proporcionales a la concentración del elemento. En cuanto más intensa es la emisión o fluorescencia en mayor cantidad se encuentra el elemento a cuantificar. Para la cuantificación elemental en una muestra se requieren de estándares; eso es, un determinado elemento en algún material en concentraciones conocidas. Los estándares se utilizan para hacer una comparación directa con la muestra a analizar. Esto se realiza mediante la comparación con una curva de calibración.

Previo a la fabricación de probetas experimentales, se realizó el análisis químico por medio de la técnica de fluorescencia de rayos-X a las materias primas utilizadas, las cuales son constituyentes de la matriz porcelánica híbrida. El equipo de fluorescencia de rayos-X utilizado para el análisis de composición química es un espectrómetro de la marca Philips con número de modelo PW 2400 como el mostrado en la ilustración 1.



Ilustración 1. Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X-Philips PW 2400

La procedencia de la materia prima es la siguiente: la chamota fue proveída por la empresa Prolec GE-Celeco, la cual es referida como porcelana de grado eléctrico sinterizada de rechazo por los sistemas de calidad. La ceniza volante fue adquirida a través de la empresa Comisión Federal de Electricidad (CFE) “Carbón II” Nava, Coahuila. El caolín, cuarzo y feldespato fueron proveídos por Covia, Nuevo León, México. Mientras que la arcilla denominada K-blend fue proveída por Imerys Ceramics México (KT clay), Nuevo León, México. Las nanopartículas de Titania ($n\text{-TiO}_2$) fueron adquiridas en Sky Spring Nanoparticles grado reactivo con una pureza del 99.9%. Mientras que las nanopartículas de alúmina fueron también adquiridas en Sky Spring Nanoparticles grado reactivo con una pureza del 99.9%.

3.2 Difracción de rayos-X (DRX)

La radiación procedente de un tubo de rayos X de longitud de onda λ incide sobre la muestra con un espaciado interplanar, si tiene estructura cristalina, este haz sale reflejado con un ángulo θ de acuerdo con la ley de Bragg ($\text{sen } \theta = n\lambda/2d$). Un detector se mueve, variando el ángulo que forma con la muestra y va registrando dicho haz reflejado. El resultado de intensidad en función del ángulo proporciona información sobre la estructura cristalina de la muestra.

La difracción en una dirección dada se debe esencialmente a la relación entre las fases de todas las ondas reflejadas por cada celda unidad del cristal en esa dirección. Los rayos que han atravesado distintos puntos del cristal siguen caminos ópticos de diferente longitud y esta diferencia da lugar a un cambio en la amplitud de la onda resultante; cuando la diferencia de fase es de 180 grados, las ondas se anulan entre sí. Por el contrario, cuando las ondas están en fase, la amplitud de la onda final es la suma de las amplitudes para cada onda. Puesto que un cristal está compuesto de un gran número celdas unidad, la interferencia constructiva entre todas ellas resulta en un haz lo suficientemente intenso para poder ser medido con un detector de rayos X.

La condición para que las ondas estén en fase es que la diferencia de sus caminos ópticos sea cero o un múltiplo entero de la longitud de onda. En un cristal, la diferencia en el camino óptico entre átomos situados en posiciones equivalentes en distintas celdas unidad es donde es la distancia entre los planos imaginarios que unen los puntos equivalentes de la red cristalina. Es decir, para que se observe interferencia constructiva de rayos X a un ángulo de observación, se debe cumplir la expresión conocida como Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \text{ Sen } \Theta$$

Como en el caso de la dispersión elástica por un átomo, la difracción cristalina se puede interpretar como la reflexión especular de los rayos X por todos los planos del cristal a un ángulo del haz incidente y separados entre sí por la distancia que cumple la ley de Bragg. Por

este motivo, los puntos del patrón de difracción se denominan «reflexiones». Para el presente trabajo, la identificación de las materias primas fue realizada mediante la técnica con muestras pulverizadas; cada una de ésta fue molida en un pulverizador con la finalidad de obtener un tamaño de partícula fino, y después colocada en un porta-muestras de acero para proceder a su análisis.

El estudio por difracción de rayos-X se llevó a cabo para establecer las fases cristalinas presentes en cada materia prima. Así mismo, a través de ella, se pueden realizar cuantificaciones de fases para determinar la concentración de cada fase presente ya sea cristalina o en casos especiales fase amorfa. Además, brinda datos de la estructura de cada una de las fases, tales como el tamaño de cristal, planos preferenciales entre otras características. Para el caso particular de los cerámicos, se deben realizar la molienda de cada material para evaluar en la forma de polvo fino; esta técnica es llamada difracción de rayos-X, método de polvos.

El análisis por difracción de rayos-X se efectuó utilizando un difractómetro Empyrean PANalytical, equipado con una fuente de radiación de cobre ($\text{Cu K}\alpha = 1.789 \text{ \AA}$), como el mostrado en la ilustración 2. Las mediciones se realizaron bajo condiciones operativas de 40 kV y 40 mA, empleando un detector PIXcel 1D. El registro de los patrones de difracción se llevó a cabo en un rango angular de 5° a 90° , con un incremento de paso de 0.013° y un tiempo de permanencia de 20 s por punto en modo continuo.



Ilustración 2. Equipo para difracción de rayos X "PANalytical X'Pert 3 Powder"

3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica de análisis superficial, que consiste en enfocar sobre una muestra electrodensa (opaca a los electrones) un fino haz de electrones acelerado con energías de excitación desde 0.1kV hasta 30kV.

El haz de electrones se desplaza sobre la superficie de la muestra realizando un barrido que obedece a una trayectoria de líneas paralelas. La variación morfológica de la muestra entrega diversas señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, emisión de rayos X, etc.) que son recogidas por distintos detectores; los cuales permiten la observación, caracterización y microanálisis superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos.

Un microscopio electrónico de barrido funciona con un haz de electrones producido por una fuente de electrones que puede ser un cañón termoiónico (filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano) o un cañón de emisión de campo FEG, de las siglas en inglés Field Emission Gun. Al cañón se le aplica un potencial eléctrico que acelera el haz de electrones hacia la columna, éste es focalizado por medio de lentes electromagnéticas sobre la muestra (toda la trayectoria de los electrones debe estar en vacío, de lo contrario, los electrones colisionarían con las moléculas de aire y serán absorbidos). Los electrones chocan e interactúan con la muestra produciendo varias señales que podrán ser recogidas de acuerdo a los detectores presentes. La amplificación de la imagen se produce por un conjunto de lentes electromagnéticas que mediante un tratamiento adecuado de las señales electrónicas son proyectadas en un tubo de rayos catódicos (CRT).

Cuando los electrones colisionan con la muestra se producen varios fenómenos:

1. Electrones secundarios: La propia muestra emite electrones secundarios debido a la colisión con el haz incidente para generar imágenes tridimensionales de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), la energía de estos electrones es muy baja, inferior a 50 eV, por lo que los electrones secundarios provienen de los primeros nanómetros de la superficie.
2. Electrones retrodispersados: Algunos electrones primarios son reflejados o retrodispersados tras interactuar con los átomos de la muestra. La intensidad de emisión de estos electrones está directamente relacionada con el número atómico medio de los átomos de la muestra (Z promedio), así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados, permitiendo la obtención de imágenes planas de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image).

3. Absorción de electrones: La muestra absorbe electrones en función del espesor y la composición; esto produce la diferencia de contraste en la imagen.
4. Emisión de rayos X: Cuando los electrones de niveles internos son expulsados por la interacción de los electrones primarios, habrá transiciones entre los niveles de energía con emisión de rayos X, esta energía y longitud de onda están relacionadas con la composición elemental del espécimen, permitiendo realizar análisis químicos mediante espectroscopía por dispersión de energía y de longitud de onda (EDS y WDS).
5. Emisión de electrones Auger: Cuando un electrón es expulsado de un átomo, otro electrón más externo puede saltar hacia el interior para llenar esta vacancia resultando en un exceso de energía. Esta energía extra puede ser liberada emitiendo un nuevo electrón de la capa más externa (electrón Auger). Son utilizados para obtener información sobre la composición de pequeñas partes de la superficie de la muestra.

El equipo de microscopía electrónica de barrido utilizado es un HITACHI SU8020, mostrado en la ilustración 3. Los parámetros utilizados para realizar el análisis de las imágenes fueron los siguientes: voltaje de 10.0 kV, corriente de 0.7 μ A, con los detectores secundarios (SEI- secondary electron image) y retrodispersados (BSE- back scattering electron) y el detector de energía dispersiva EDS (Energy dispersive spectrometer)

Según la ficha de datos técnicos facilitada por los proveedores, la nano-titania tiene una pureza >99%, con un d_{50} entre 10-30 nm. A través de la microscopía electrónica de barrido (MEB) se pudo verificar estos datos. Las nanopartículas fueron adquiridas en Sky Spring Nanoparticles grado reactivo con una pureza del 99.9%.



Ilustración 3. Equipo para microscopía electrónica de barrido "HITACHI SU8020"

3.4 Diseño de formulaciones experimentales

Basado en la investigación realizado por Bastida Bernal en el 2021, se definió la formulación porcelánica híbrida de control de grado eléctrico, la cual está constituida en porcentaje en peso por: arcilla tipo K-blend (27%), caolín (20.22%), cuarzo (20.4%), feldespato (20.38%), chamota (6%), ceniza volante (6%) [106].

Según la literatura científica, las concentraciones de nanopartículas utilizadas usualmente en sistemas cerámicos se presentan en porcentaje en peso de 0.5% al 10 %. A partir de estos datos, en la presente investigación se optó por la adición máxima de 8% en peso de nano-titania y nano-alúmina con el fin de analizar su influencia en la microestructura y desempeño en las características finales del cuerpo porcelánico híbrido.

En resumen, se añadieron las nanopartículas en cantidades de 1, 3, 5, y 8% en peso. Por consiguiente, se establecieron un total de 9 formulaciones: un sistema de control o base (porcelana híbrida) más 8 formulaciones con adiciones de nanopartículas de nano-óxidos de alúmina y titania. El diseño de formulaciones se plasma en la Tabla 4.

Tabla 3. Porcentajes de composiciones en peso de las formulaciones experimentales

Matriz porcelánica		% en peso					
		Cuarzo	Feldespato	Arcilla	Caolín	Ceniza volante + Chamota	Nanopartículas
Formulación base Híbrida		20.4	20.38	27	20.22	12	-
Sistema nano-TiO₂	FP-T1	20.4	20.38	27	20.22	12	1
	FP-T2	20.4	20.38	27	20.22	12	3
	FP-T3	20.4	20.38	27	20.22	12	5
	FP-T4	20.4	20.38	27	20.22	12	8
Sistema nano-Al₂O₃	FP-T1	20.4	20.38	27	20.22	12	1
	FP-T2	20.4	20.38	27	20.22	12	3
	FP-T3	20.4	20.38	27	20.22	12	5
	FP-T4	20.4	20.38	27	20.22	12	8

3.5 Fabricación de probetas experimentales

Para la fabricación de las probetas experimentales se realizaron pesajes en porcentaje en peso de cada materia prima basándose en el diseño de formulaciones, el cual es mostrado en la Tabla 4. Las materias primas fueron pesadas en una balanza de precisión marca Explorer OHAUS, considerando un peso total de 20 gramos por cada probeta experimental. Posteriormente al pesaje de cada uno de los polvos correspondientes a cada materia prima, se formularon mezclas, las cuales fueron vertidas en un vaso de precipitado y a través de agitación mecánica manual durante un periodo de 10 minutos, se logró homogenizar las materias primas que constituían las mezclas porcelánicas sin aún haber añadido las nanopartículas. Una vez finalizado el tiempo de mezclado, se adicionaron las nanopartículas según los porcentajes fijados para cada formulación, homogenizando de forma mecánica (mediante un proceso manual) todo el conjunto final (mezcla final) por un tiempo total de 5 minutos.

La mezcla homogénea resultante será conformada a través del método por prensado uniaxial. Para llevar a cabo este proceso, se usó un dado de acero tipo D2, el cual se encuentra libre de impurezas gracias a una etapa inicial de limpieza. Al dado se le untó vaselina con la finalidad de proveerle un efecto lubricante para conseguir un mejor acabado de la probeta experimental al momento de ser extraída. Después del acondicionamiento del dado, se vertió la mezcla porcelánica en el interior del dado y se trasladó a una prensa hidráulica marca Dogo Tuls con capacidad de 14 ton. Ahí, la mezcla se sometió a una presión uniaxial de 25 MPa por un tiempo de 2 minutos (ver ilustración 4). Transcurrido este tiempo, la probeta experimental se expulsó cuidadosamente con la intención de evitar cualquier defecto de conformado, tal como delaminación, corona u otro defecto común de prensado uniaxial. Ese mismo proceso descrito fue llevado a cabo hasta elaborar 8 probetas experimentales por cada formulación propuesta con la finalidad de brindar repetibilidad y confiabilidad en los resultados. Las probetas cilíndricas experimentales tienen tamaños aproximados de 25 mm de diámetro x 30 mm de altura.

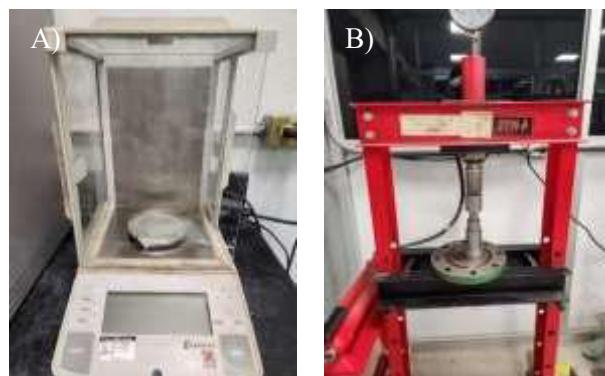


Ilustración 4. A) Pesaje de la materia prima en balanza electrónica marca “Explorer”.

B) Conformado de probetas en prensa hidráulica marca “DOGO TULS”.

El total de probetas experimentales fue de 72. Al finalizar la etapa de conformado de las mezclas se obtiene como resultado las probetas porcelánicas híbridas-nanoestructuradas para cada formulación propuesta.

Una vez conformadas los especímenes experimentales en verde, se sometieron a un tratamiento térmico de secado para eliminar el agua saturada. Esto se realizó haciendo uso de un horno eléctrico en donde en su interior se colocaron las probetas experimentales bajo un parámetro de temperatura correspondiente a 120°C por un lapso de 24 horas (ver ilustración 5), teniendo como finalidad, la prevención de grietas por la rápida expulsión de vapor de agua durante la etapa de sinterización.

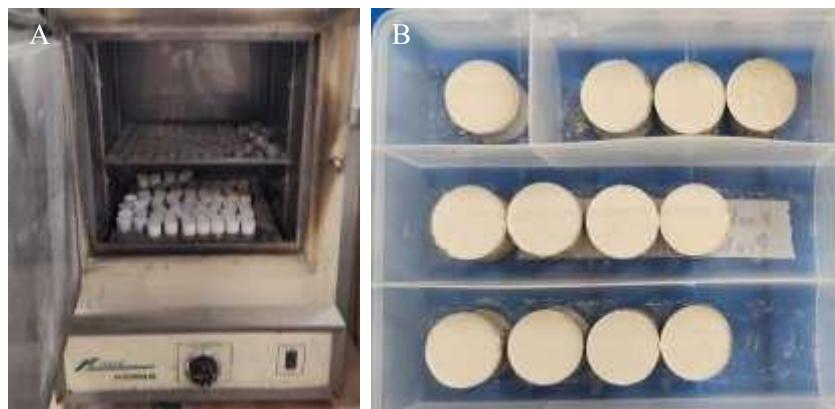


Ilustración 5. A) Secado de probetas dentro del horno convencional a 120 °C.
B) Probetas en “verde”.

Para completar las etapas de fabricación de los especímenes experimentales, éstos fueron colocados en un horno industrial para su tratamiento térmico de sinterización o quemado. Las probetas experimentales fueron expuestas a una temperatura máxima de sinterizado de 1250°C con una rampa de calentamiento industrial a un tiempo de permanencia en el horno de aproximadamente 36 horas. En la ilustración 6 se observa un lote sinterizado de probetas experimentales porcelánicas híbridas-nanoestructuradas.



Ilustración 6. Probetas sinterizadas.

3.6 Caracterización de las probetas porcelánicas

Ya procesadas los especímenes experimentales de las 9 formulaciones propuestas, se realizó la caracterización de los mismos con la finalidad de establecer el efecto de la adición de nanopartículas de titania y alúmina en las propiedades finales de una porcelana híbrida de grado eléctrico.

En la primera etapa de la caracterización de las probetas porcelánicas híbridas nanoestructuradas, se evaluaron las propiedades físicas: densidad en bulto, y porosidad aparente. En lo que respecta a las propiedades mecánicas, se llevaron a cabo pruebas de resistencia mecánica a la compresión, dureza Vickers y tenacidad a la fractura (K_{IC}). Finalmente, se llevó a cabo la determinación de las características cristalográficas y microestructurales mediante las técnicas de caracterización por DRX y MEB.

3.6.1 Propiedades físicas

Para determinar la densidad en bulto y porosidad aparente de las probetas porcelánicas híbridas nanoestructuradas se llevaron a cabo evaluaciones por el método de Arquímedes, variante agua hirviente según la norma ASTM C20.

El procedimiento que seguí consiste en obtener el peso de las muestras en seco (D) después de realizar el sinterizado de las probetas (ver ilustración 7).



Ilustración 7. Pesado de probetas experimentales en seco (D).

Una vez registrado el peso en seco de cada probeta experimental se realiza la saturación de las probetas. Para esto, se requiere colocar las probetas en el interior de un recipiente con agua, la suficiente cantidad de agua para alcanzar a cubrirlas en su totalidad. Una vez que las probetas están cubiertas con agua, éstas se someterán a un calentamiento hasta que alcanzar el hervor. Aquí es importante asegurar que las muestras estén separadas entre sí y no tengan contacto con la base del recipiente que esté expuesta directamente a la llama directa. Una vez que el agua está hirviendo, las probetas experimentales permanecieron un tiempo de 120 minutos bajo esta condición, monitoreando cuidadosamente que las probetas siempre permanecieran sumergidas en el agua y no tuviesen contacto entre sí. Dicho proceso se muestra en la ilustración 8. Al finalizar el periodo de hervor se deben enfriar las muestras manteniéndolas dentro del recipiente con agua durante un periodo mínimo de 12 horas.



Ilustración 8. Colocación de muestras a saturar.

Posteriormente se deben determinar los pesos suspendidos (S) y saturados (W) de cada probeta experimental. Para el caso del peso suspendido se utiliza el aditamento con el que se logra mantener suspendidas y sumergidas en agua (agua a temperatura ambiente) las probetas sin tocar el fondo del recipiente como es mostrado en la ilustración 9. Se prosigue a registrar el peso suspendido (S) de cada probeta experimental.

Finalmente, se extraen las probetas del recipiente y enseguida se debe remover el exceso de agua superficial con un paño limpio para poder ser pesadas nuevamente y obtener el peso húmedo (W).

Para el cálculo de las propiedades físicas se utilizan las siguientes ecuaciones de acuerdo con la especificación de la norma ASTM C20 [107].



Ilustración 9. Pesaje de probeta suspendida (peso suspendido).

Volumen exterior

$$V, \text{cm}^3 = W - S \quad \text{Ecuación 1}$$

Porosidad aparente

$$P, \% = [(W - D) \div V] \times 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

Densidad de bulto

$$B, \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = D \div V \quad \text{Ecuación 3}$$

Dónde:

W = Peso saturado (Peso húmedo)

D = Peso en seco

V = Volumen exterior

S = Peso suspendido

3.6.2 Propiedades mecánicas

Para poder evaluar la respuesta mecánica de las probetas experimentales sinterizada, se realizarán las siguientes evaluaciones: resistencia a la compresión en frío (CCS por sus siglas en inglés), evaluación de microdureza Vickers y tenacidad a la fractura.

3.6.3 Resistencia a la compresión en frío (CCS)

La evaluación mecánica se realizó bajo el estándar ASTM C773 “Método de ensayo estándar para la resistencia a la compresión (aplastamiento) de materiales de gres cocido”. Esta propiedad mecánica es la medida de mayor resistencia de un material cerámico al ser sometido a una carga aplicada por unidad de área hasta alcanzar la fractura.

Previo al ensayo de compresión, las probetas experimentaron un proceso de desbaste para lograr obtener superficies planas antes de realizar la resistencia a la compresión. Una vez lograda el acabado necesario de la superficie se llevaron a secar las muestras durante 12 horas dentro de un horno convencional a 120°C.

Para evaluar la resistencia mecánica a la compresión en frío se hizo uso de una máquina de ensayos mecánicos “INSTRON 600DX”, con una capacidad de 600 kN. La aplicación de carga se llevó a cabo a una velocidad de 0.3601 mm/min. El ensayo se realizó a 5 probetas por formulación con la finalidad de lograr una repetibilidad y confiabilidad en los resultados. Se colocaron las probetas experimentales cuidando su alineación con el centro del cabezal de presión, tal y como es mostrado en la ilustración 10. El valor reportado es la carga máxima que puede ser soportada hasta que se presente la ruptura.

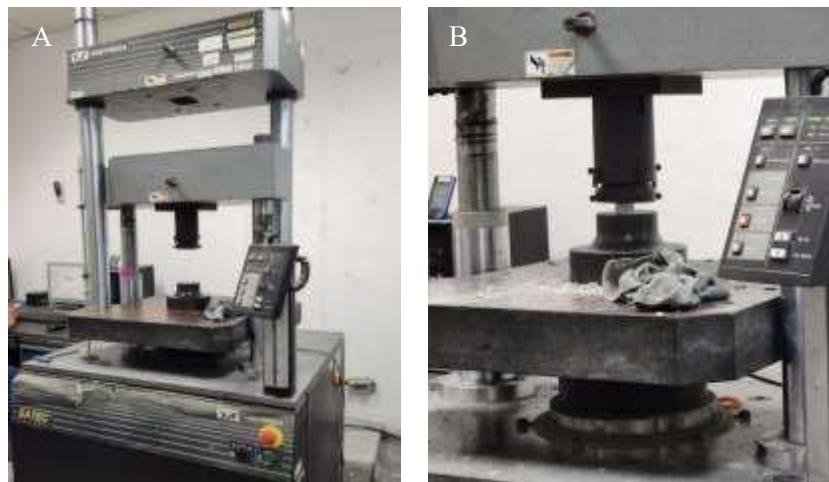


Ilustración 10. A). Equipo “INSTRON 600DX”.
B) Colocación de la muestra al centro del cabezal.

Una vez alcanzado la fractura de las muestras se realizó el cálculo de resistencia obtenida usando la siguiente ecuación:

$$\text{Resistencia a la compresión (MPa)} = F \div A \quad \text{Ecuación 4}$$

Dónde:

F= Carga total aplicada (N)

A= Área de contacto (mm²)

3.6.4 Microdureza Vickers

El ensayo de microdureza en materiales nos brinda información sobre propiedades que influyen en el diseño y aplicación de éstos. A través de aplicar cargas pequeñas y controladas se produce una huella de la cual se realizan mediciones a las diagonales usando un microscopio óptico o electrónico, resultando en un número de dureza.

La determinación de las propiedades de microdureza se realizaron conforme al método estándar para dureza Vickers, se realizó el ensayo usando el microdurómetro “SHIMADZU Microhardness tester HMV” con indentador de diamante piramidal (ver ilustración 11). Las probetas experimentales fueron adecuadas superficialmente mediante pulido de la superficie para facilitar la visualización y medición de la huella característica. Durante el ensayo se requirió pintar la superficie de cada probeta con un marcador para poder distinguir de manera más clara la huella dejada por el indentador. Una vez preparadas las probetas se llevaron a cabo 15 indentaciones por probeta con tiempo de carga de 15 segundos y una carga total de 9.807 N. Se registro el valor promedio de dureza de estas 15 indentaciones.

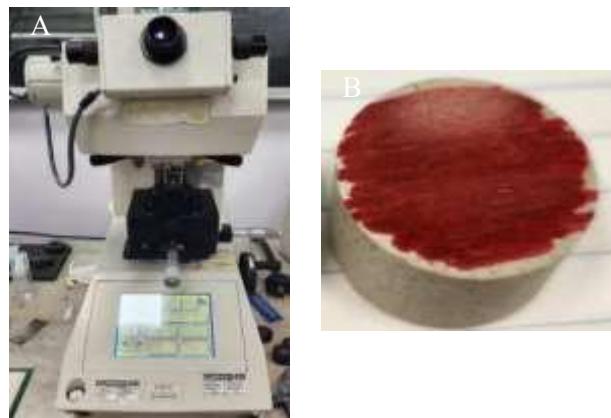


Ilustración 11. A) Microdurometro “SHIMADZU Microhardness tester HMV”.
B) Probeta preparada.

3.6.5 Evaluación de la tenacidad a la fractura (K_{IC})

La tenacidad a la fractura nos brinda información sobre la facilidad en la que se puede alcanzar a propagar una grieta en un material cerámico. Para realizar la evaluación de esta propiedad, se aprovechan las imágenes de las huellas de indentación obtenidas del equipo de microdureza. Para esta evaluación se relacionan las longitudes de las grietas cómo se muestra en el esquema de la ilustración 12.

Se utiliza el método IF para calcular la estimación semi-empírica del K_{IC} , con la siguiente ecuación:

$$K_{IC} = 0.0752P \div C^{3/2} \quad \text{Ecuación 5}$$

Dónde:

K_{IC} = Tenacidad a la fractura (MPam^{1/2})

P = Carga aplicada (Kgf)

C = Longitud de la grieta (μm)

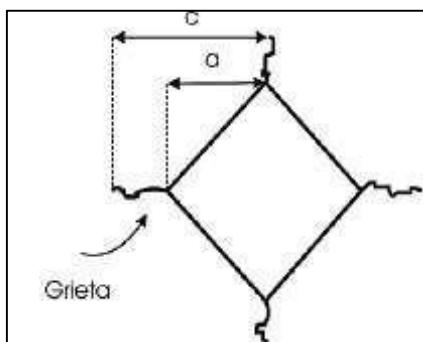


Ilustración 12. Huella característica de indentación Vickers.

Es importante mencionar que el uso del método IF, se ha utilizado debido a su facilidad de aplicación, aunque no esté normalizado, la medida de esta propiedad en los materiales está regulada por el estándar ASTM C1327-99 [4].

3.7 Análisis microestructural y fases

3.7.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se llevó a cabo un análisis microestructural a través del uso de la técnica MEB, teniendo como finalidad definir los rasgos microestructurales, tales como: morfología, distribución de fases, porosidad; además de analizar semi-cuantitativamente la composición química de las fases presentes en los especímenes porcelánicos híbridos nanoestructurados.

Para realizar el análisis microestructural fue necesario adecuar los especímenes experimentales. La preparación de las probetas consistió en realizar un pulido tipo acabado espejo en la cara de las probetas a examinar utilizando una pulidora y lijas abrasivas. La pulidora utilizada es un equipo “Struers” y las lijas son de carburo de silicio número 120, 220, 400, 600, 800, 1000, 1200, 2400 y 4000. Posterior al pulido, las probetas se recubrieron con papel aluminio, dejando expuesta la cara pulida; además se recubrió el área a analizar con una capa de oro, ya que la técnica por MEB demanda superficies conductoras: por lo cual, la porcelana al ser un material poco conductor es necesario la capa de oro para un mejor análisis (ver ilustración 13).

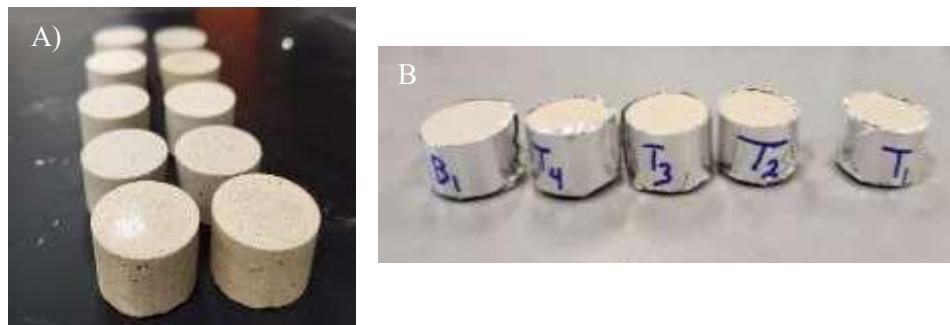


Ilustración 13. A) Muestras pulidas modo “espejo”.
B) Preparación de las muestras para la ionización del oro.

El procedimiento para el recubrimiento con depositación de oro se realizó, utilizando el equipo “Quorum Q150R ES” durante de un tiempo de ionización de 5 minutos como se muestra en la ilustración 14.



Ilustración 14. Equipo “Quorum Q150R ES”.

Una vez que fueron adecuadas las probetas experimentales, se procedió a analizarlas microestructuralmente en el equipo de microscopía electrónica de barrido HITACHI SU8020. Los parámetros utilizados para realizar el análisis de las imágenes fueron los siguientes: voltaje de 10.0 kV, corriente de 0.7 μ A, con los detectores secundarios (SEI- secondary electron image) y retrodisersados (BSE- back scattering electron) y el detector de energía dispersiva EDS (Energy dispersive spectrometer) que al posicionarse cerca de la muestra recoge los rayos X emitidos y genera un espectro de energía que muestra picos correspondientes a diferentes elementos permitiendo cuantificar la concentración de los elementos basádonos en la intensidad de los picos característicos de cada uno.

3.7.2 Difracción de rayos-X

Se identificaron las fases cristalinas por medio del método DRX en los polvos de cada muestra representativa de las formulaciones porcelánicas híbridas propuestas. El equipo usado es un difractómetro “PANalytical X’Pert 3 Powder”.

Para el análisis de las muestras se realizó la molienda de los restos de las probetas que fueron utilizadas para la prueba de resistencia a la compresión en frío, usando el equipo de molienda Rock lab modelo Benchmill serie 50 mostrado en la ilustración 14. Se colocaron los fragmentos dentro del molino con un medio de porcelana durante un tiempo de molienda de 3 minutos alcanzando un tamaño de partícula menos a las $44\mu\text{m}$.

El polvo resultante se colocó dentro del portamuestra que se introduce en el difractómetro de rayos X. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: voltaje de 45 kV con un amperaje de 40 mA, con rango de ángulo de difracción de 10° a 90° con paso de 0.01313, y radiación de cobre ($\text{Cu K}\alpha$).



Ilustración 14. Equipo de triturado "Rock lab".

Capítulo IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El presente capítulo aborda el análisis y discusión de hallazgos obtenidos de la caracterización de las materias primas y de las diferentes evaluaciones de los especímenes experimentales de porcelana eléctrica híbrida nanoestructurada sinterizada a 1250°C, teniendo como objetivo establecer sus propiedades físicas, mecánicas, cristalográficas y microestructurales.

Se evaluaron todas las formulaciones previamente propuestas (1, 3, 5 y 8% en peso) para las adiciones de las nanopartículas de titania y alúmina.

4. Caracterización de las materias primas

4.1 Caracterización por Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La composición química de las materias primas de acuerdo con los resultados arrojados por la técnica de fluorescencia de rayos-X es mostrada en la Tabla 3. Se observa que las materias primas tradicionales y alternas son de grado industrial y son aquellas típicamente utilizadas para la manufactura de aisladores eléctricos porcelánicos. Mientras que las partículas a escala nanométrica son de grado reactivo; es decir de alta pureza (99.9%).

Tabla 4. Composición química por FRX de las materias primas para la confección de matrices porcelánicas híbridas nanoestructuradas

Óxidos (% en peso)	Materias Primas					
	K-blend	Caolín	Feldespato	Cuarzo	Chamota	Ceniza volante
SiO₂	53.95	44.92	62.69	95.41	64.79	57.68
Al₂O₃	27.22	37.15	18.86	1.50	20.79	21.61
TiO₂	-	1.48	-	-	0.72	1.82
Fe₂O₃	1.49	0.57	0.27	0.08	0.75	10.54
CaO	0.24	0.57	0.79	0.22	0.38	5.26
MgO	0.52	0.27	-	-	0.53	0.35
K₂O	0.64	0.16	4.29	0.26	1.82	-
Na₂O	0.31	-	12.56	0.13	8.54	-
P₂O₅	-	0.05	-	-	0.10	-
ZrO₂	-	0.02	0.01	0.02	0.16	-
Ga₂O₃	-	0.01	-	-	-	-
SrO	-	0.01	-	0.38	-	-
WO₃	-	-	0.05	-	0.38	-
Rb₂O	-	-	0.004	-	-	-
Co₃O₄	-	-	-	0.05	0.092	-
ZnO₂	-	-	-	-	0.05	-
Cr₂O₃	-	-	-	-	0.029	-

4.2 Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)

A continuación, se presentan los difractogramas del análisis de los polvos de la materia prima utilizada, obtenidas por medio de esta la técnica de DRX, logrando identificar las fases características de cada una de las materias primas.

En la figura 12 se observa el difractograma que corresponde al caolín, donde sus fases mineralógicas principales son la caolinita (número de tarjeta COD 00-900-9234) y el cuarzo (número de tarjeta COD 00-900-9666). Esta materia prima es de gran interés, debido a que le aportan plasticidad a la mezcla, lo cual permite una conformación sencilla, además de actuar como proveedor de resistencia mecánica en verde. La concentración de alúmina en esta materia prima es una característica muy importante para la formación de mullita tras ser tratado térmicamente el cuerpo porcelánico.

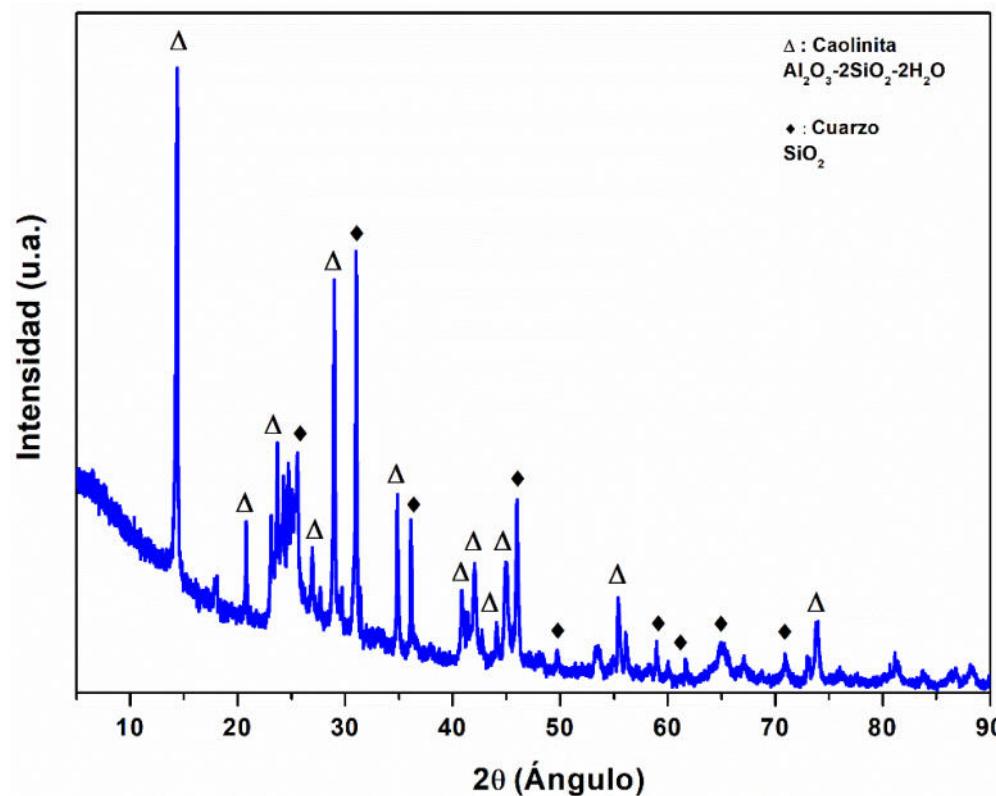


Figura 12. Difractograma del caolín.

En la figura 13 se muestra el difractograma correspondiente a la arcilla tipo K-blend, donde sus fases mineralógicas principales son la caolinita (número de tarjeta COD 00-900-9234) y el cuarzo (número de tarjeta COD 00-900-9666).

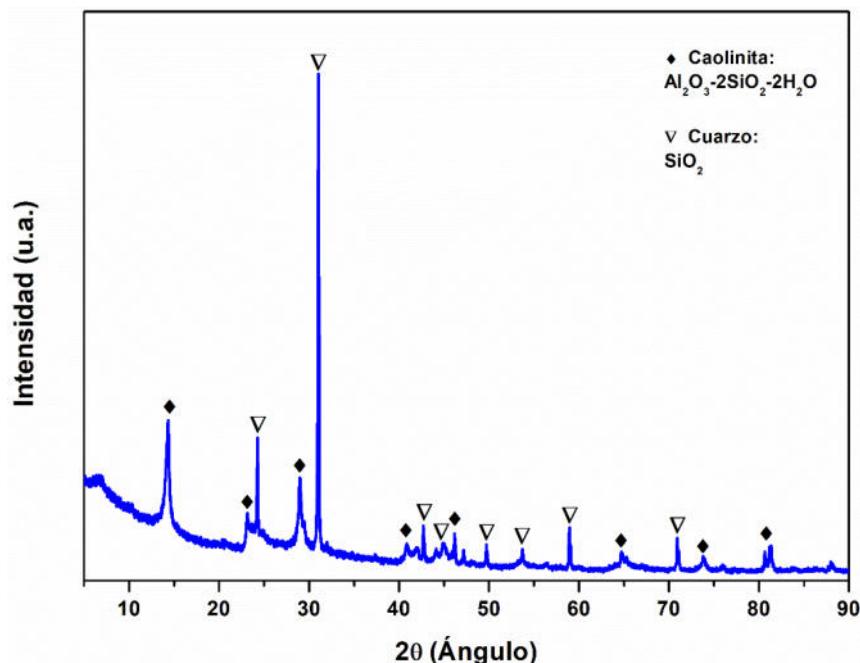


Figura 13. Difractograma de la arcilla (k-blend).

Mientras que en la figura 14 se presenta el difractograma que corresponde al feldespato, donde sus fases mineralógicas principales son la albita (número de tarjeta COD 00-900-0681) y un aluminosilicato de sodio (número de tarjeta COD 00-900-0860). La fase de albita presenta una intensidad mayor entre el ángulo 2 theta rango de 30° y 35°. Mientras que la fase de aluminosilicato de sodio con 2 pequeños picos entre 20° y 25°, y 35° y 40°. El feldespato funciona como agente fundente que facilita el proceso de sinterización.

La figura 15 presenta el difractograma de la sílice (SiO_2), donde la fase cristalina dominante es el cuarzo (número de tarjeta COD 00-900-9666). La intensidad mayor del cuarzo se presenta en el rango entre 30° y 35°.

Las materias primas no convencionales o alternas provenientes de desechos de la industria fueron también evaluadas a través de la técnica de difracción de rayos-X.

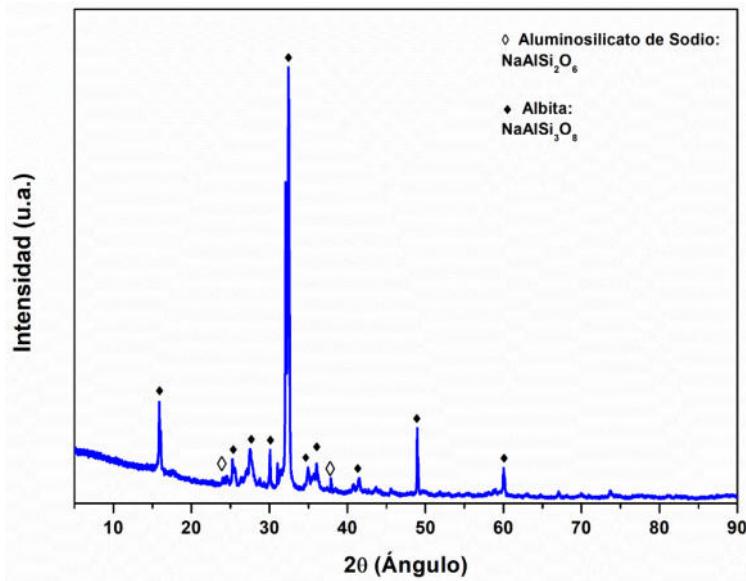


Figura 14. Diffractograma del feldespato.

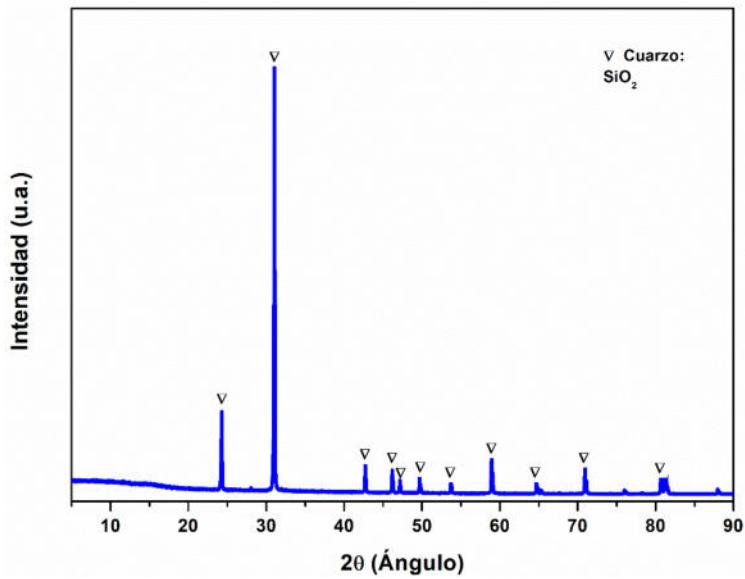


Figura 15. Diffractograma del cuarzo.

En la figura 16 se observa el diffractograma de la chamota. Las fases mineralógicas principales son la mullita (número de tarjeta COD 00-900-5502) y el cuarzo (número de tarjeta COD 00-900-9666). Esta materia prima alterna tiene características interesantes, ya que en su composición mineralógica contiene como constituyente principal la fase mullita, la cual es altamente deseable en los sistemas aluminosilicatos por sus altas propiedades mecánicas.

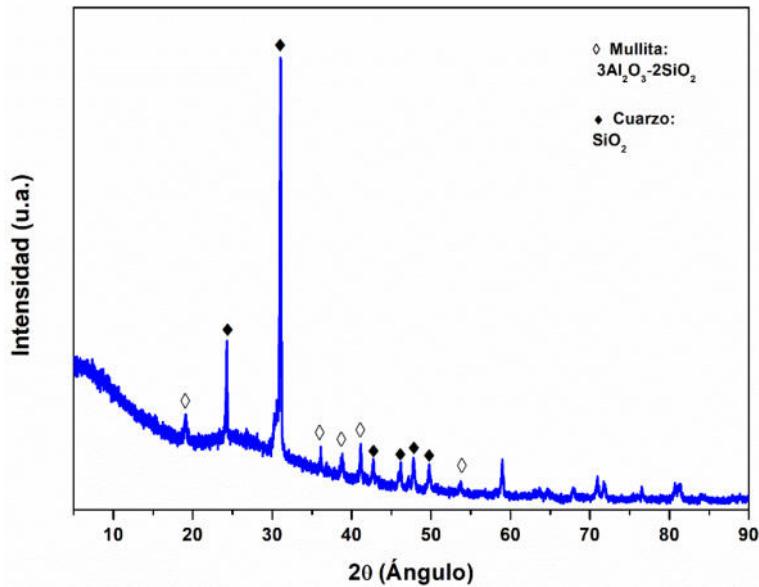


Figura 16. Diffractograma de la chamota.

En la figura 17 se muestra el diffractograma de la ceniza volante. Las fases mineralógicas principales para esta materia prima alterna son la mullita (número de tarjeta COD 00-900-5502) y el cuarzo (número de tarjeta COD 00-900-9666). Dicha materia prima también tiene en su composición mineralógica la fase mullita; por lo cual las expectativas es que coadyuve a desarrollar buenas propiedades mecánicas.

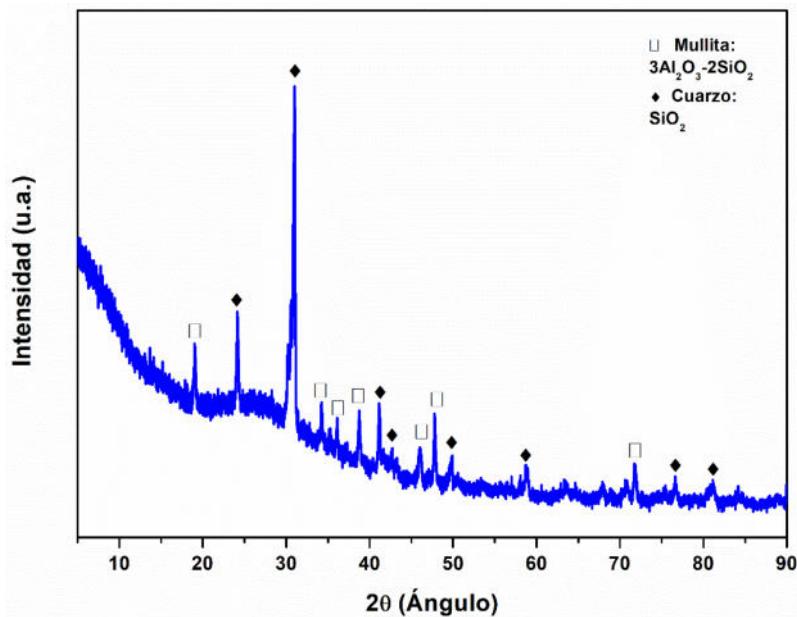


Figura 17. Diffractograma de la ceniza volante.

4.3 Caracterización de nanopartículas por MEB

Según la ficha de datos técnicos facilitada por los proveedores, la nano-titania tiene una pureza >99%, con un d_{50} entre 10-30 nm. A través de la microscopía electrónica de barrido (MEB) se pudo verificar estos datos, cuyos resultados se encuentran plasmados en las imágenes de la figura 18. Las imágenes fueron tomadas en el modo electrones secundarios, donde se aprecia la forma y tamaño de partículas (10-30 nm) de las nanopartículas de TiO_2 . Así mismo, se muestra el análisis semicuantitativo y cualitativo por EDS. Como se expresó anteriormente las nanopartículas fueron adquiridas en Sky Spring Nanoparticles grado reactivo con una pureza del 99.9%.

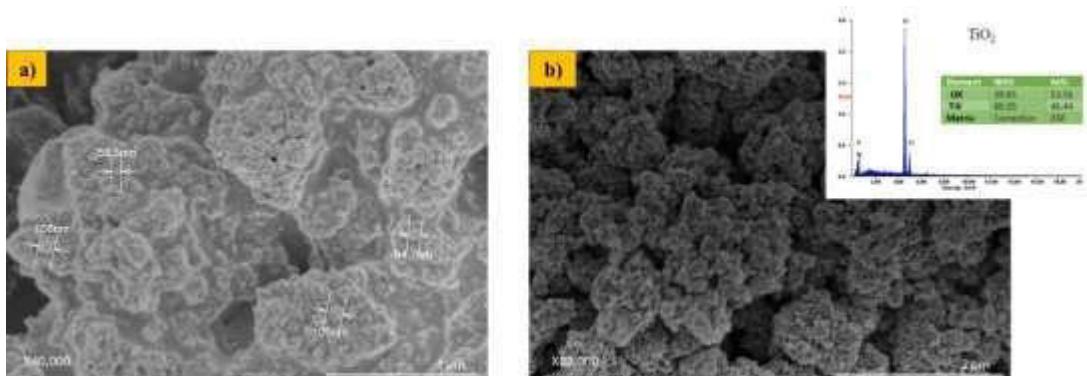


Figura 18. Análisis morfológico y tamaño de partícula de las nanopartículas de titania por MEB

En base a la ficha de datos técnicos otorgada por los proveedores, la nano-alúmina tiene una pureza >99%, con un d_{50} entre 40 nm. A través de la técnica de MEB se pudo constatar estos datos, cuyos resultados se presentan en las imágenes de la figura 19. Las imágenes fueron tomadas en el modo electrones secundarios, donde se aprecia la morfología y tamaño de partículas ($d_{50}= 40$ nm) de las nanopartículas de Al_2O_3 . Así mismo, se muestra el análisis semicuantitativo y cualitativo por EDS. Como se mencionó con anterioridad, las nanopartículas fueron adquiridas en Sky Spring Nanoparticles grado reactivo con una pureza del 99.9%.

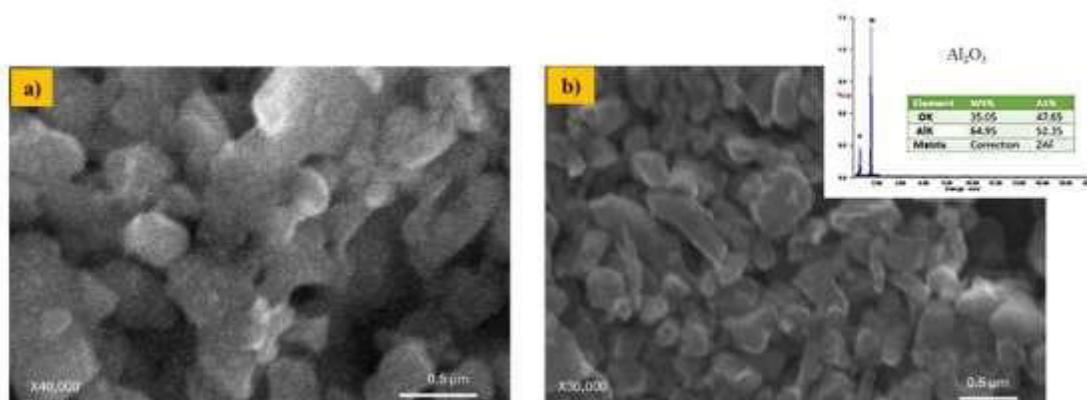


Figura 19. Análisis morfológico y tamaño de partícula de las nanopartículas de alúmina por MEB

4.4 Caracterización de formulaciones híbridas

4.4.1 Difracción de rayos-X (DRX)

La identificación de las fases cristalinas presentes de cada formulación porcelánica híbrida sinterizada propuesta en el presente trabajo se realizó mediante la técnica de caracterización de difracción de rayos-X.

En la Tabla 5 se propone las funciones principales esperadas de las materias primas para la consolidación del cuerpo porcelánico eléctrico.

Tabla 5. Funciones principales de la materia prima

Componente	Función principal
Cuarzo (SiO_2)	Fase refractaria → estabilidad térmica y dieléctrica
Feldespato	Fundente alcalino → promueve fase vítreo
Caolín	Fuente de Al_2O_3 → formación de mullita
K-blend	Mezcla técnica (posiblemente feldespato+arcilla)
Chamota	Agregado calcinado → reduce retracción
Ceniza volante	Aporte de SiO_2 - Al_2O_3 + fundentes (Fe_2O_3 , CaO , Na_2O)
Nano- TiO_2	Modificador cristalino y promotor de nucleación
Nano- Al_2O_3	Refuerzo térmico y dieléctrico, formación de corindón

Las fases principales esperadas tras el proceso de sinterización a 1250°C se enlistan a continuación:

- Mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).
- Cristobalita / Cuarzo residual (SiO_2).
- Feldespatos remanentes o fundidos parcialmente.
- Fase vítreo (no detectable por XRD).
- Anatasa o rutilo (polimorfos de TiO_2).
- Corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) → según contenido de nanopartículas de alúmina.
- Nephelina / leucita / anortita → posibles en interacción con fundentes de ceniza.

En la figura 20 se presenta el análisis comparativo de fases cristalinas mediante los difractogramas de las formulaciones porcelánicas híbridas sinterizadas con adiciones de nanopartículas de titania con respecto a la formulación de control, también llamada formulación base. Durante el análisis de fases, se puede apreciar que el difractograma de la formulación base está constituido por dos fases mineralógicas dominantes, el cuarzo (SiO_2) con número de tarjeta JCPDS [00-901-3321] y la mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) con número de tarjeta JCPDS [00-900-1037]. Estas dos fases cristalinas son las más recurrentes en una porcelana eléctrica base cuarzo.

Por otra parte, se observó en los difractogramas que corresponden a las formulaciones con contenido de nano-titania, que a medida que la adición de nanopartículas aumentaba en las

formulaciones, las intensidades de los picos de mullita experimentaron un aumento con respecto a la intensidad de picos observada en la porcelana base. Mientras que los picos de cuarzo mostraron una disminución con respecto a aquellos observados en la formulación base. Además, como era de esperarse debido a la adición de partículas de nano-titania, se identifica la fase titania (TiO_2) con número de tarjeta JCPDS [00-153-0150] en dichas formulaciones. Esto nos indica que las nanopartículas de titania no interactuaron químicamente con el resto de los constituyentes de la matriz porcelánica para formar nuevas fases. Así mismo, se aprecia como la intensidad de los picos en los ángulos 2θ 26 y 54 (correspondientes a la titania) van en aumento a medida que se incrementa la concentración de nanopartículas de titania.

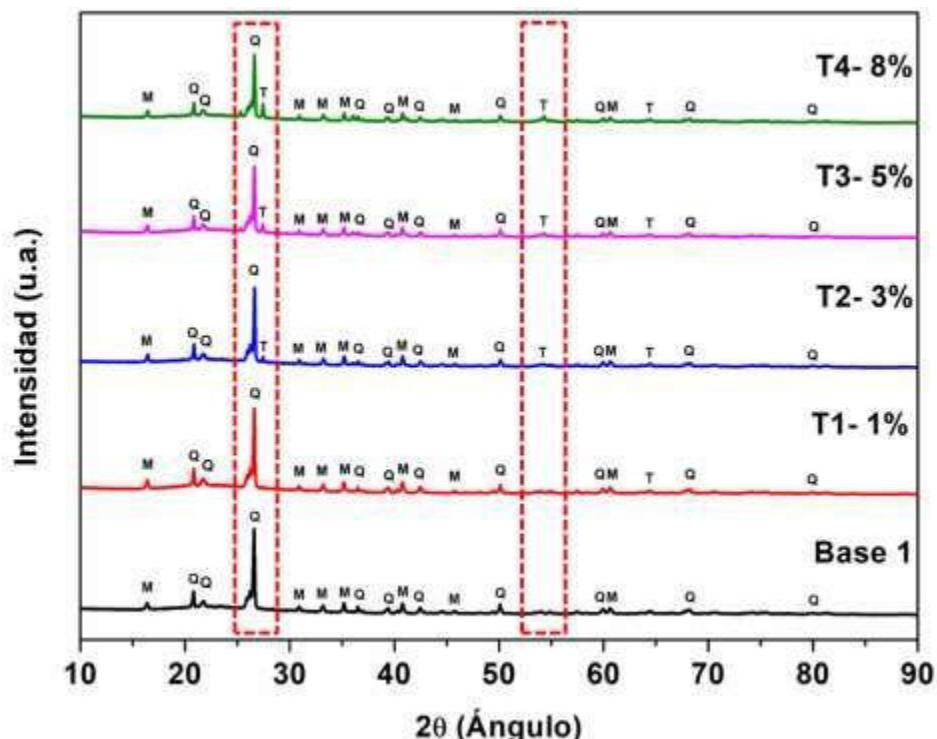


Figura 20. Diffractogramas de las formulaciones híbridas con adiciones de nano-titania sinterizadas.
Q-cuarzo, M-mullita, T-titania

En resumen, el análisis de fases de las formulaciones con contenido de nano-titania indica que, debido a la ausencia de otra fase cristalina diferente a la mullita, cuarzo y titania, no hay formación de nuevas fases a partir de la adición de nano-titania. Sin embargo, si pudiera ser que exista la posibilidad de que la nano-titania opere como agente nucleante para la formación de mullita. Esta última hipótesis soportada a través del aumento en la intensidad de los picos que corresponden a la fase mullita.

En la Figura 21 se presenta el estudio comparativo de fases cristalinas mediante los diffractogramas de las formulaciones porcelánicas híbridas sinterizadas con adiciones de nanopartículas de alúminas con respecto a la formulación de control o base. Durante el análisis

de fases cristalinas, se puede apreciar que las formulaciones con adición de nano-alúmina son: cuarzo (SiO_2) con número de tarjeta JCPDS [00-901-3321], mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) con número de tarjeta JCPDS [00-900-1037] y alúmina (Al_2O_3) con número de tarjeta JCPDS [00-004-0880].

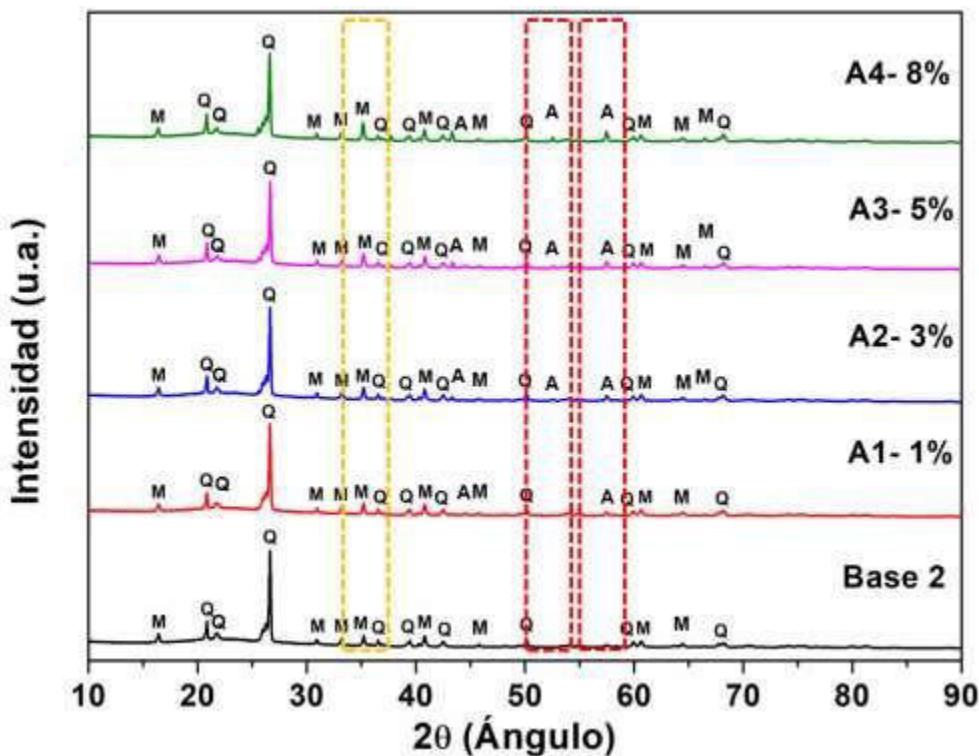


Figura 21. Difractogramas de las formulaciones híbridas con adiciones de nano-alúmina sinterizadas. Q-cuarzo, M-mullita, A-alúmina.

En base al análisis de fases, se puede observar que la fase alúmina se hace presente en los ángulos 2 theta de 36° y 53° . De hecho, se puede apreciar que la intensidad de picos de la fase alúmina en dichos difractogramas en los ángulos 2 theta antes mencionados, va acorde con la concentración en adición de las nanopartículas de alúmina en las formulaciones porcelánicas híbridas.

Por otra parte, se aprecia en el ángulo 2 theta de 36° , como hay una tendencia a incrementar la concentración de mullita. Estos nos indica que en estas formulaciones si hubo una reacción en donde las nanopartículas de alúmina favorecieron al incremento de la fase mullita.

Las fases principales esperadas tras sinterización a 1250°C se enlistan a continuación:

- Mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)
- Cristobalita / Cuarzo residual (SiO_2)
- Feldespatos remanentes o fundidos parcialmente

- Fase vítrea (no detectable por XRD)
- Anatasa o rutilo (polimorfos de TiO_2)
- Corindón (α - Al_2O_3) → según contenido de nanopartículas de alúmina
- Nephelina / leucita / anortita → posibles en interacción con fundentes de ceniza

Formulación con 1 % de nano- TiO_2 / Al_2O_3 :

Las fases dominantes: mullita, cuarzo, restos de feldespato.

- TiO_2 detectado como anatasa (menor proporción).
- Corindón no claramente identificado en la formulación con adición de nano-alúmina → posible amorfización parcial.
- Matriz con fase vítrea importante → bajo porcentaje de refuerzo permite buena fusión.

La estructura predominantemente vítreo con distribución adecuada de mullita; nanopartículas dispersas sin formar fase secundaria significativa.

Formulación con 3 % de nano- TiO_2 / Al_2O_3 :

- Incremento en intensidad de picos de mullita.
- Transición parcial de anatasa a rutilo (fase estable de TiO_2 a altas temperaturas).
- Corindón identificado en trazas por presencia de alúmina.
- Reducción ligera en la señal de cuarzo → indica su participación en reacciones.

A este porcentaje de adición de nanopartículas, hay mejor desarrollo de mullita y estabilidad térmica, TiO_2 favorece nucleación.

Formulación con 5 % de nano- TiO_2 / Al_2O_3 :

- Fase de mullita más desarrollada y bien definida.
- Rutilo dominante como fase de TiO_2 .
- Aumento en fase de corindón detectado por DRX en el caso de adición de nano-alúmina.
- Reducción de picos de feldespato → mayor fusión del fundente

En estas formulaciones porcelánicas hay una excelente conversión de fases; contenido balanceado de nano-aditivos potencia la sinterización y la formación de fases refractarias.

Formulación con 8 % de nano-TiO₂ / Al₂O₃:

- Aumento significativo de rutilo y corindón.
- Ligeramente menor intensidad de mullita (saturación de fases).
- Posible aparición de fases secundarias complejas no detectadas por DRX (ej. titanatos de aluminio o silicatos cárnicos).
- Mayor contenido de fase cristalina reduce fase vítreo.

El exceso de nanopartículas induce recristalización excesiva, disminuyendo la homogeneidad y posiblemente generando tensiones internas; menor vitrificación.

En la Tabla 6 se propone el análisis comparativo por DRX en función del porcentaje en peso de adición de nanopartículas. Según el análisis por DRX se concluye que la fase mullita es la estructura cristalina dominante y deseada en todos los casos, particularmente bien desarrollada en la formulación con 5 % de nanopartículas. Las nanopartículas de TiO₂ favorecen la formación de rutilo a temperaturas elevadas, actuando como agente de nucleación de fases. La adición de nano-Al₂O₃ permite la cristalización de corindón, mejorando la resistencia térmica. El exceso de nanopartículas (8 %) provoca formación de fases indeseadas y disminución de la fase vítreo, lo que puede comprometer la integridad dieléctrica o mecánica del cuerpo cerámico.

El análisis por DRX confirma que un contenido óptimo está en el rango de 3–5 %, donde se alcanza un equilibrio entre vitrificación, cristalización de mullita y estabilidad de fase.

Tabla 6. Análisis comparativo por DRX en función de la concentración de nanopartículas

Formulación	Mullita	Rutilo (TiO ₂)	Corindón (Al ₂ O ₃)	Fase vítreo (indirecta)	Observaciones
1 %	++	+ (anatasa)	±	Alta	Buena dispersión
3 %	+++	++		Moderada	Fase mullita optimizada
5 %	++++	+++	+	Moderada-baja	Excelente balance
8 %	++	++++	++	Baja	Recristalización excesiva

4.5 Análisis microestructural y de fases por MEB

El análisis microestructural de los cuerpos porcelánicos híbridos sinterizados con adiciones de nanopartículas de titanio y alúmina se llevó a cabo a través de la técnica de MEB. Mediante este estudio se definieron las características microestructurales (fases presentes, porosidad, distribución de fases y tamaño de grano) de los cuerpos porcelánicos híbridos con el objetivo de correlacionar estas características con las propiedades físicas y mecánicas.

En la Tabla 7 se propone la función principal en la microestructura de cada materia prima que compone al cuerpo porcelánico híbrido nanoparticulado con adición de TiO_2 .

Tabla 7. Función principal en la microestructura de cada materia prima del cuerpo porcelánico híbrido con adición de nano- TiO_2

Materia prima	Función principal
Cuarzo (SiO_2)	Fuente de fase silícea resistente.
Feldespato	Fundente → formación de fase vítreo
Caolín	Fuente de Al_2O_3 y silicato → formación de mullita
K-blend	Mezcla técnica (arcillas/feldespatos)
Chamota	Agregado inerte (material reciclado previamente calcinado) → mejora dimensional y térmica
Ceniza volante	Subproducto puzolánico rico en SiO_2 y Al_2O_3 . Fuente de SiO_2 - Al_2O_3 + fundentes (Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , etc.)
Nano- TiO_2	Promotor de nucleación, refuerzo térmico, formación de mullita

En las Figuras 22-24 se presenta la microestructura que corresponde a la formulación base (formulación híbrida) en donde se observan características comparables típicas de una porcelana de grado eléctrico base cuarzo; es decir, una fase vítreo (fase clara) asignada como la matriz, en donde granos de cuarzo (fase oscura) se encuentran embebidos en dicha fase vítreo.

Además, se puede apreciar las típicas grietas circunferenciales alrededor de los granos de cuarzo producto del desajuste volumétrico al cambio de fase del cuarzo β al cuarzo α durante el enfriamiento. Así mismo, se observa porosidad de morfología cuasi-esférica. La porosidad cerrada o aislada está acorde a los valores reportados habitualmente para matrices porcelánicas que van desde 0.1% a un 8%. Impurezas correspondientes a óxidos de hierro y circonia (corroboradas por EDS) son observadas en la microestructura.

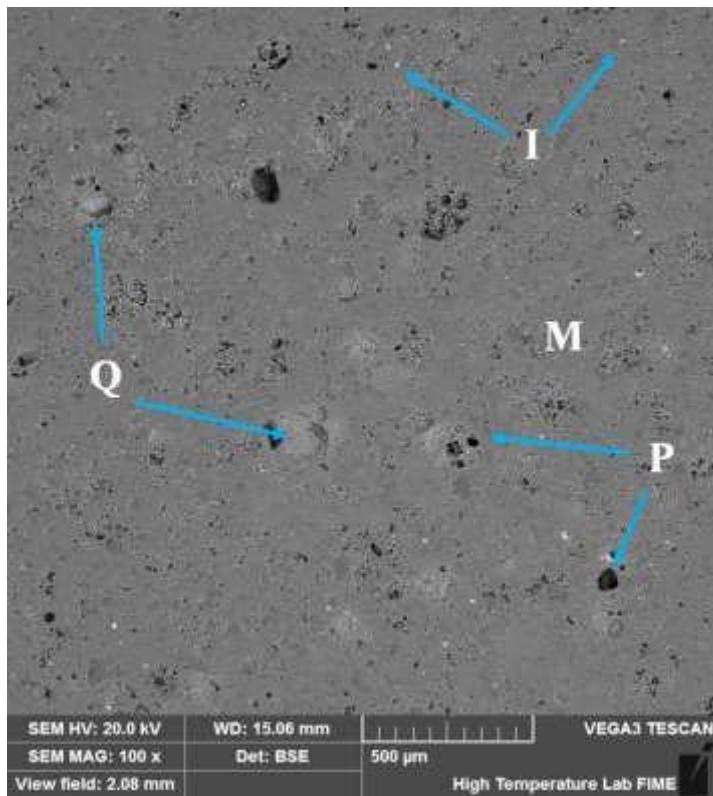


Figura 22. Microestructura de la formulación Híbrida Base (100 X). Q= cuarzo, P= poros, I= impurezas, M= matriz.

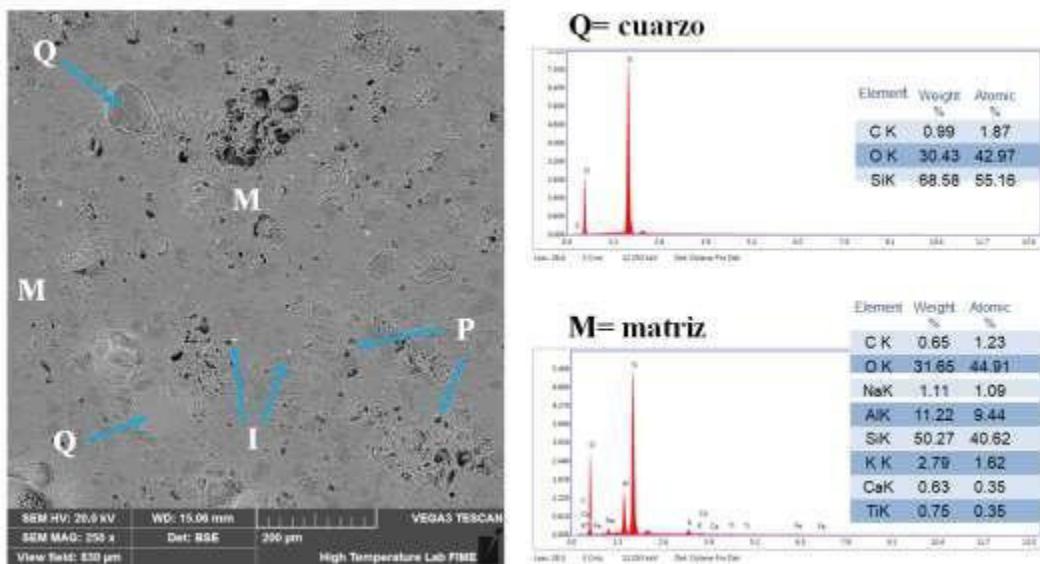


Figura 23. Microestructura de la formulación Híbrida Base (250 X) y EDS. Q= cuarzo, P= poros, I= impurezas, M= matriz.

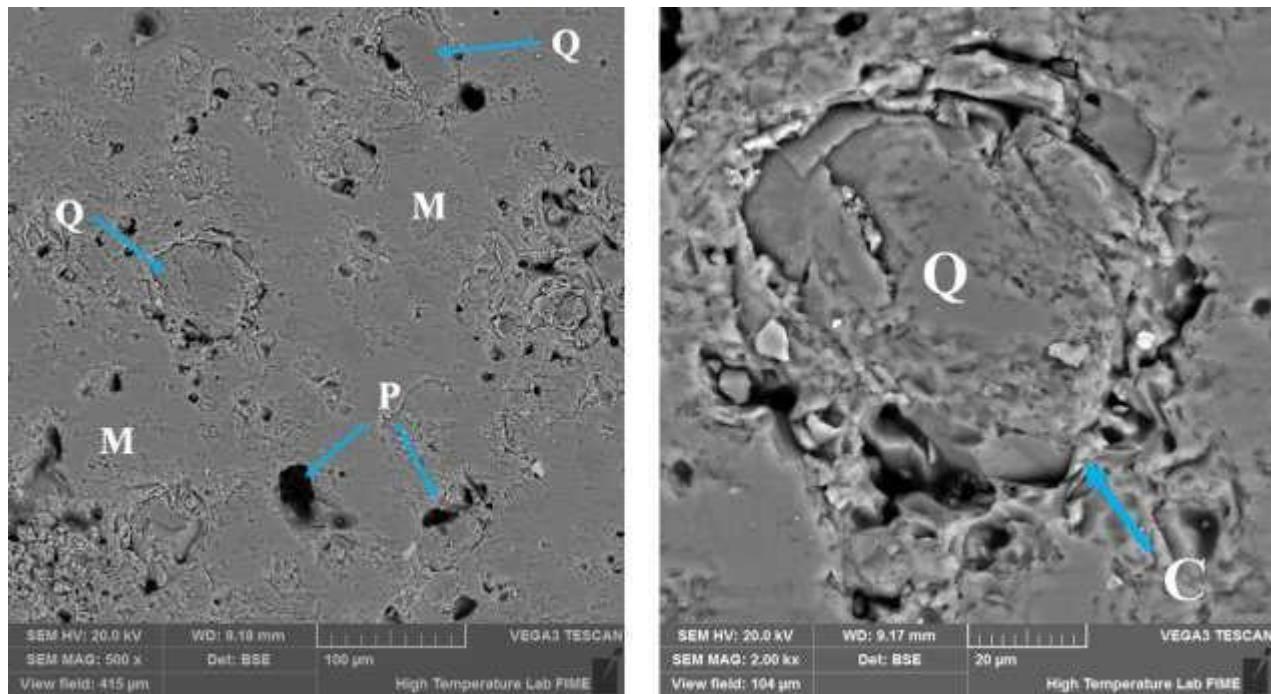


Figura 24. Microestructura de la formulación Híbrida Base (500 X y 2000 X). Q= cuarzo, C= grietas, P= poros, M= matriz.

La Figura 25 muestra de forma general y a bajas magnificaciones (200X), la evolución microestructural de las formulaciones porcelánicas híbridas sinterizadas con adiciones de nanopartículas de titanio (etiquetado en la imagen con la letra A-formulación base, hasta la letra E correspondiente a las formulaciones con adiciones de nano-titania en forma ascendente respecto al contenido de nano-titania).

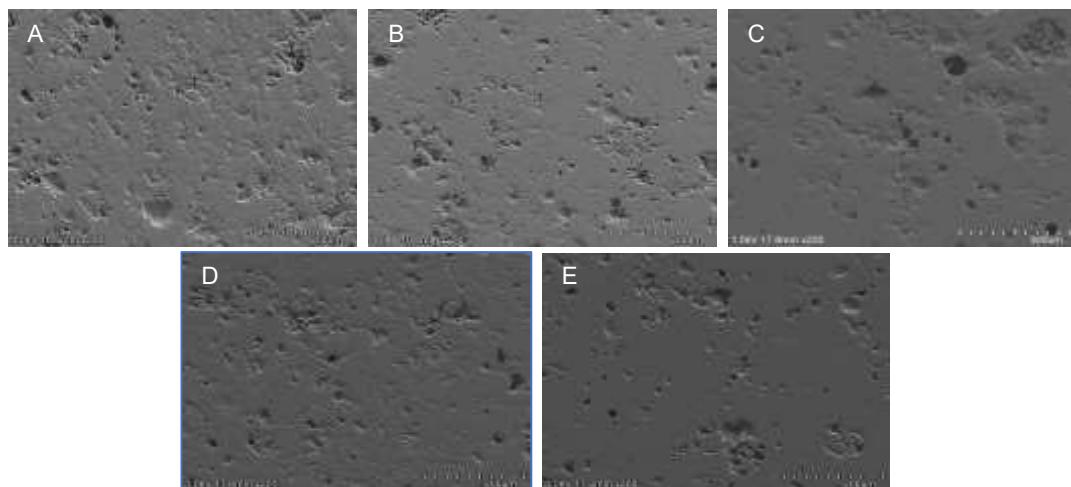


Figura 25. Evolución microestructural de la formulación híbrida con adición de nano-TiO₂ (200 X). A) Base, B) adición de nano-titania al 1%, C) adición de nano-titania al 3% D) adición de nano-titania al 5%, E) adición de nano-titania al 8%.

En las imágenes se pueden apreciar microestructuras semejantes a aquellas típicas de una porcelana de tipo eléctrica base cuarzo, las cuales están constituidas por una fase vítreo como matriz (fase clara) con granos de cuarzo (fase oscura) embebidos en dicha fase. Así mismo, se puede apreciar porosidad de morfología cuasi-esférica. La porosidad cerrada o aislada está acorde a los valores reportados habitualmente para matrices porcelánicas que van desde 0.1% a un 8%. Se aprecia la diminución de porosidad a medida que incrementa la adición de nanopartículas de nano-titania.

En las imágenes de la figura 26, se muestra la microestructura porcelánica híbrida nanoestructurada con un porcentaje de 3% en peso de nano-titania (100X y 250X). En la microestructura se observa la presencia de granos de cuarzo embebidos en la matriz vítreo, lo cual se pudo corroborar por medio de EDS (espectroscopía de energía dispersiva). Dichos granos de cuarzo son fácilmente identificados debido a las grietas circunferenciales características atribuidas al cambio de fase de cuarzo beta a alfa durante el enfriamiento a una temperatura aproximada a los 575°C.

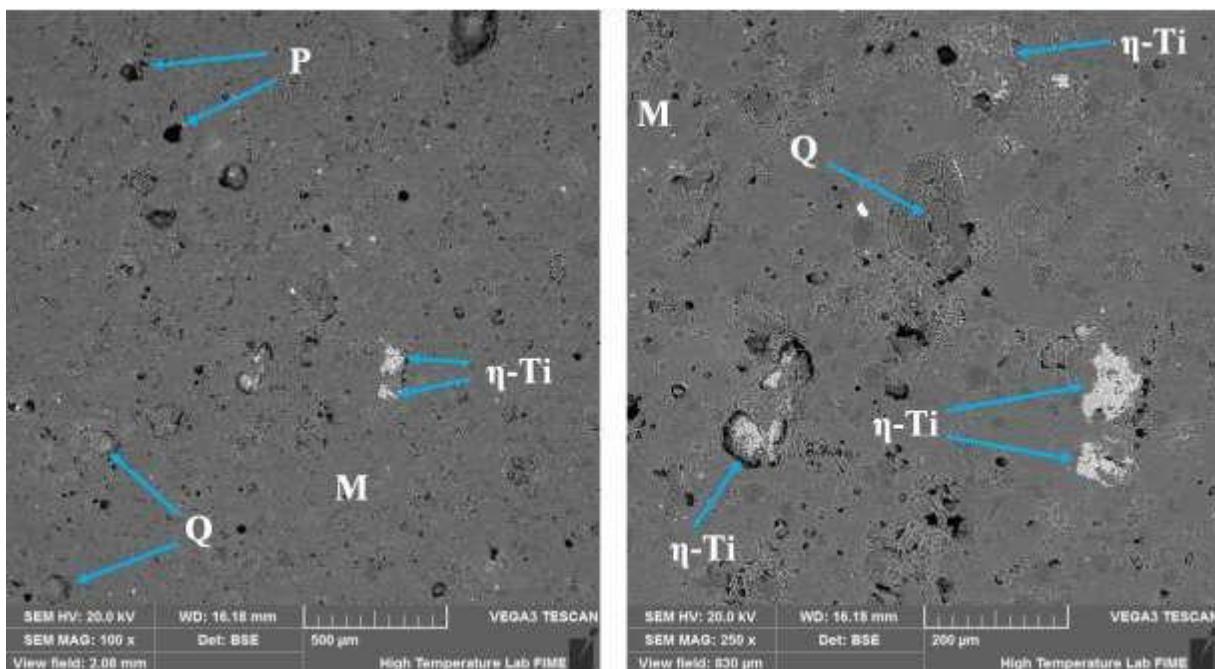
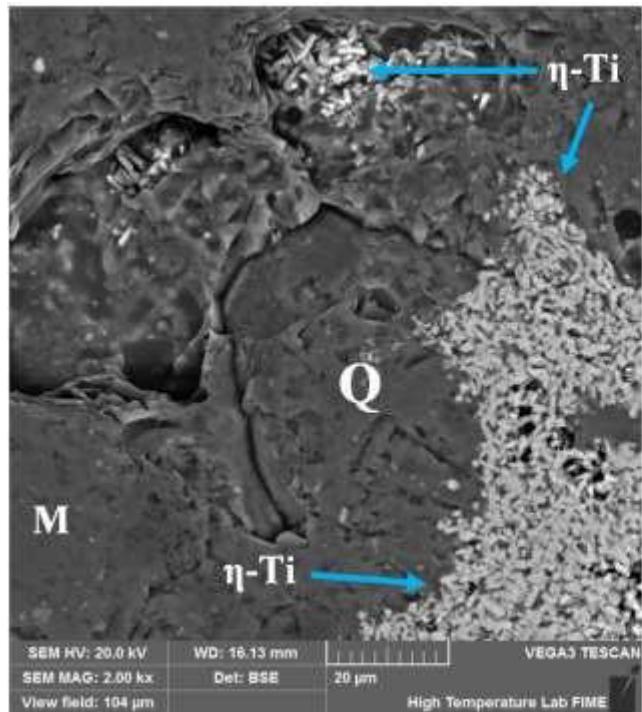


Figura 26. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 3% en peso de nano- TiO_2 (100X y 250X). Q= cuarzo, M= matriz, P= poros, η -Ti= nanopartículas de TiO_2 .

Mientras tanto, en esta microestructura se puede observar que las nano- TiO_2 están homogéneamente distribuidas en dicha matriz vítreo, así como la presencia de algunos aglomerados de nano- TiO_2 (ver figura 27). En la imagen de la figura 28 se muestra como la morfología de las nano- TiO_2 cambió de partículas cuasi-esféricas a una estructura tipo cilíndrica, correspondiente a la fase rutilo del TiO_2 [108].



η -Ti= nanopartículas TiO_2

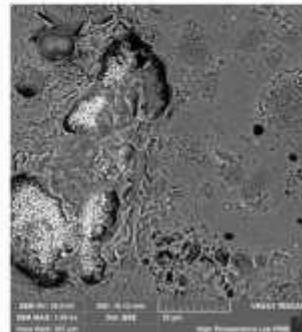
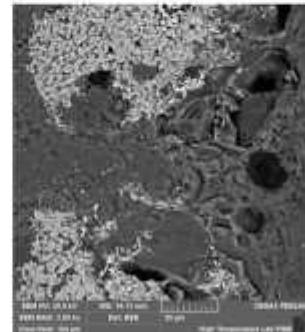
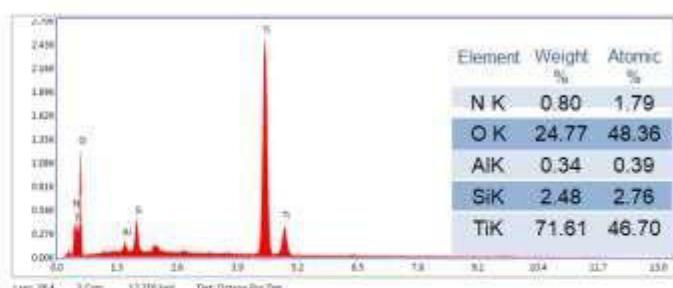
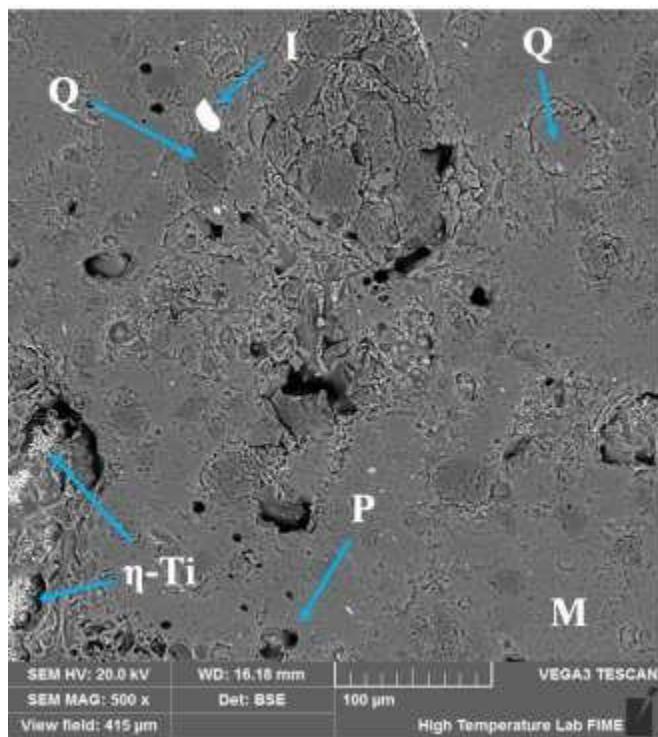


Figura 27. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 3% en peso de nano- TiO_2 (500X). Q= cuarzo, M= matriz, P= poros, I= impurezas, η -Ti= nanopartículas de TiO_2 .



Q= cuarzo



M= matriz

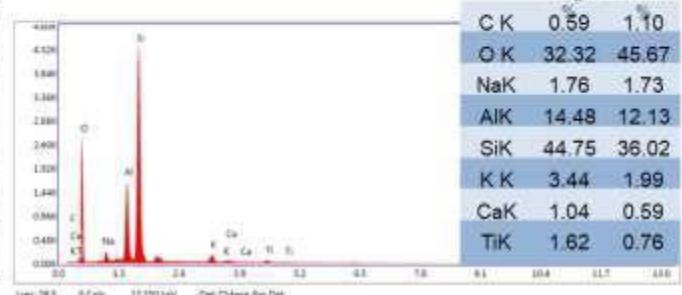


Figura 28. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 3% en peso de nano- TiO_2 (2000X y 1000X). Q= cuarzo, M= matriz, η -Ti= nanopartículas de TiO_2 .

De acuerdo con estos análisis, la mayoría de las partículas de nano-TiO₂ permanecen sin reaccionar dentro de la fase vítreo, reforzando la microestructura de la porcelana. La hipótesis del refuerzo por dispersión establece que las partículas dispersas en la fase vítreo de un cuerpo de porcelana condicionan el tamaño de los defectos de Griffith, lo que se traduce en un incremento de la resistencia mecánica [109,110]. Por lo tanto, el reforzamiento mecánico de la porcelana híbrida base a través de la adición de nano-TiO₂ puede explicarse con base en los mecanismos de refuerzo de matriz. El dióxido de titanio disperso actúa como refuerzo de la matriz vítreo; es decir, la presencia de nanopartículas de dióxido de titanio incrustadas en la matriz vítreo actúa como una barrera sólida, provocando la deflexión de las grietas durante la aplicación de carga. Como resultado, se requiere mayor energía para la propagación de la fractura [29]. Además, parte del reforzamiento mecánico de la matriz de porcelana silícea podría originarse por el desarrollo de tensiones compresivas (efecto de pre-esfuerzo) en la fase vítreo, causado por las diferencias en los coeficientes de expansión térmica entre el nano-TiO₂ y la matriz [29].

Sin embargo, en las Figuras 29 y 30 (correspondiente a la formulación con un 8% en peso de adición de nanopartículas de TiO₂), se evidencian aglomeraciones de nanopartículas (conglomerados o cúmulos de nanopartículas), con tamaños aproximados de 20 a 25 μm de diámetro. Este fenómeno de aglomeración podría causar la disminución en la resistencia mecánica a mayores concentraciones de nano-TiO₂ (5 y 8 % en peso). A magnificaciones de 2500X (figura 30) se alcanzan a distinguir agujas de mullita (identificadas como ml).

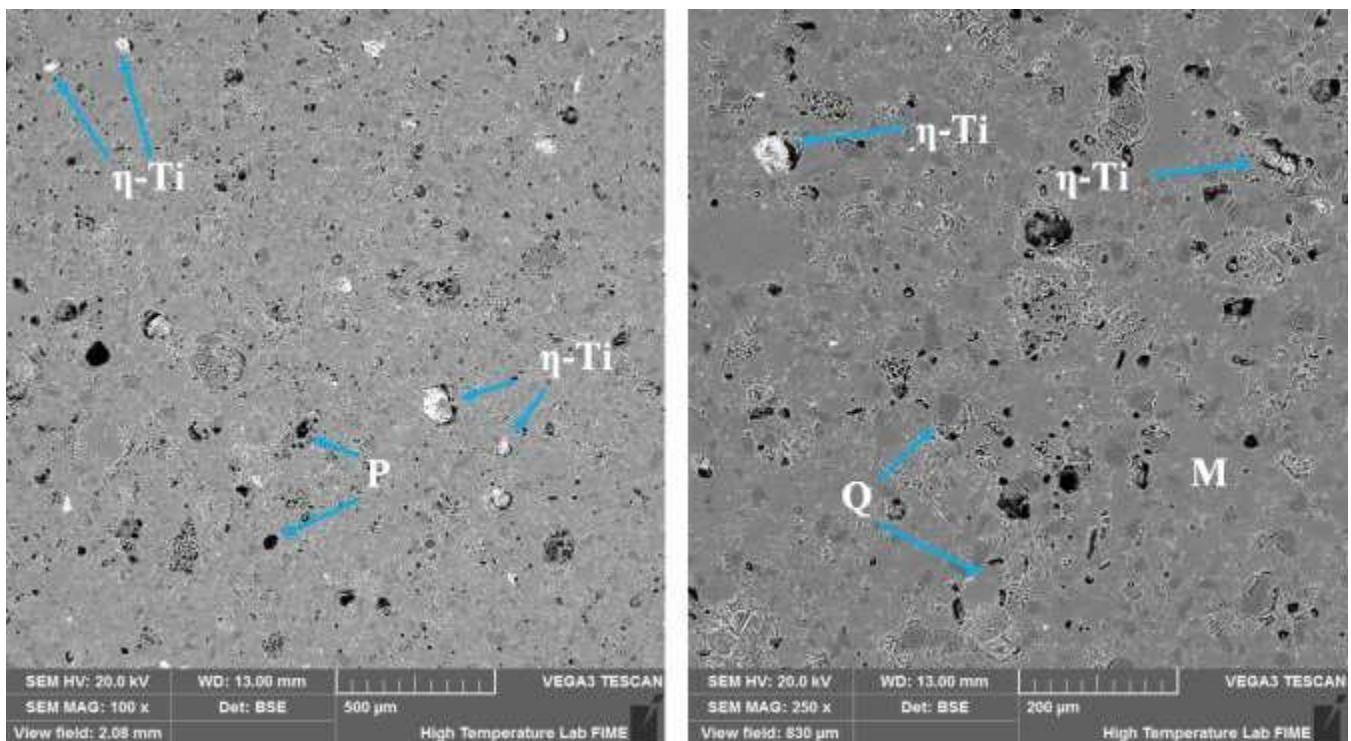


Figura 29. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 8% en peso de nano-TiO₂ (100X y 250X). Q= cuarzo, P= poros, M= matriz, η -Ti= nanopartículas de TiO₂.

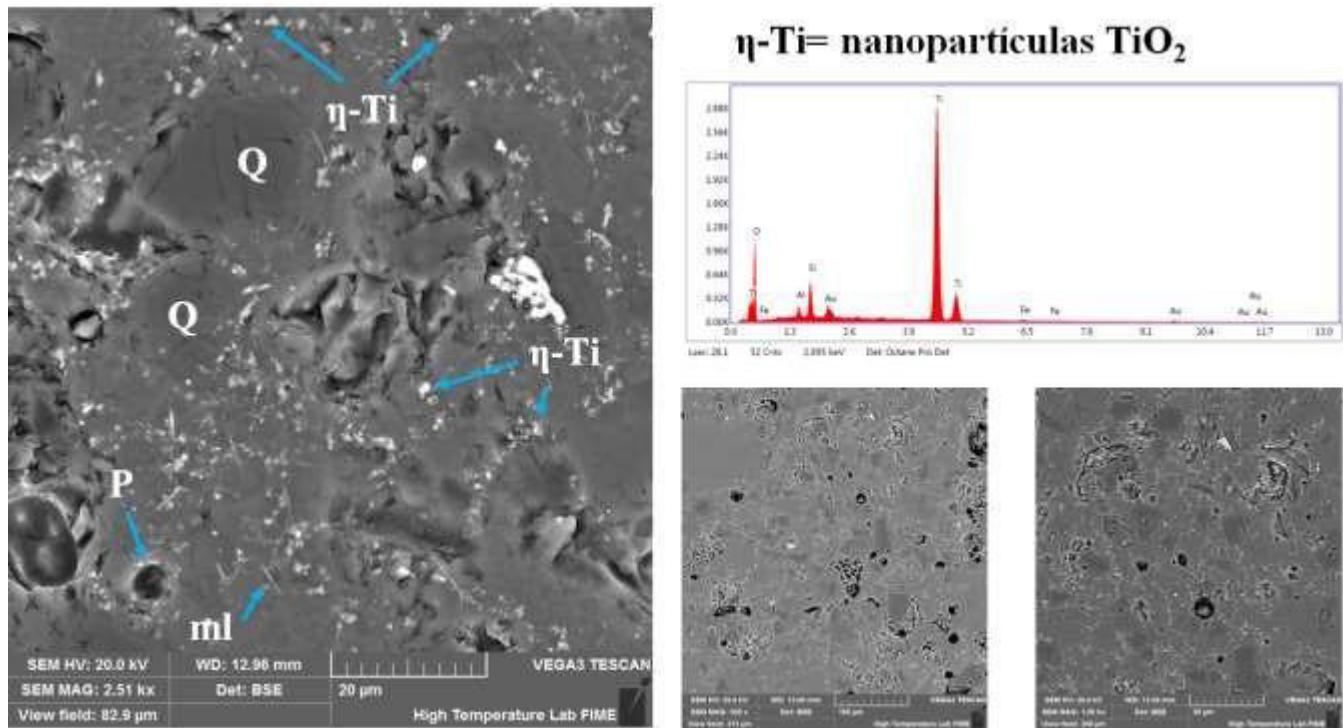


Figura 30. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 8% en peso de nano-TiO₂ (500X, 100X y 2500X). Q= cuarzo, P= poros, η -Ti= nanopartículas de TiO₂, ml= mullita.

En la figura 31 se observa claramente la aglomeración de nanopartículas de nano-TiO₂. Una característica microestructural interesante identificada en esta investigación está relacionada con la presencia de poros de morfología irregular localizados en las fronteras de grano entre las partículas de nano-TiO₂ y la matriz vítreo, los cuales forman una porosidad inter particular. Este tipo de poros puede contribuir a la reducción de la resistencia mecánica de los cuerpos de porcelana sinterizados, ya que actúan como concentradores de esfuerzos y facilitan la propagación de fracturas [111]. El origen de estos poros se atribuye a la presencia de partículas de nano-TiO₂ sin fundir después del proceso de sinterización, así como a las diferencias en los coeficientes de expansión térmica entre estos granos residuales ($\alpha \approx 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) y la matriz vítreo ($\alpha \approx 3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Como consecuencia, durante el enfriamiento, las interfaces permanecen separadas, dando lugar a porosidad residual que persiste a temperatura ambiente [112].

La mayoría de los poros presentan un tamaño inferior a 4 μm de diámetro. Sin embargo, también se detectan algunos poros en el rango de 5 a 25 μm , los cuales están directamente relacionados con la porosidad cerrada generada por la fusión de los granos de feldespato, que favorece la expansión de los poros y la formación de porosidad esférica de mayor tamaño [29]. La presencia de poros grandes (5–25 μm) se reduce conforme aumenta la cantidad de nano-TiO₂ incorporado. El tamaño de poro se concentra principalmente en el rango de 1 a 2 μm .

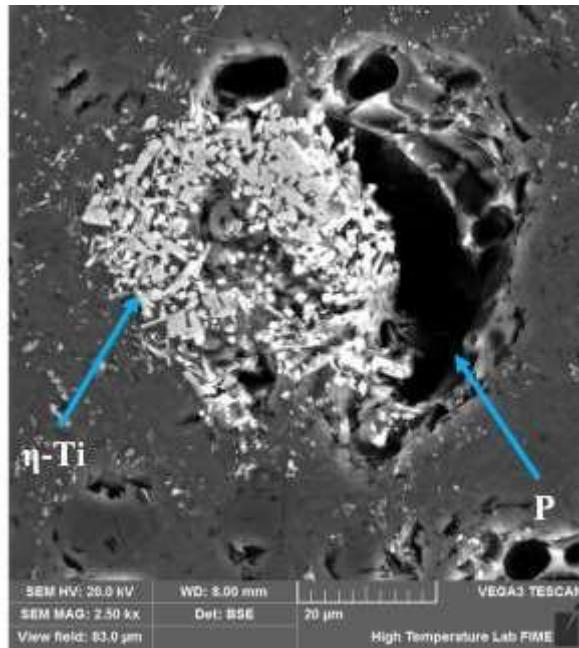


Figura 31. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 8% en peso de nano-TiO₂ (2500X). P= poros, η -Ti= nanoparticulas de TiO₂.

Es importante hacer mención que, aunque no se llevó a cabo el procedimiento de ataque por ácido fluorhídrico para revelar la fase mullita, fue posible apreciarla en la microestructura (ver figura 32). La morfología es de tipo acicular con tamaño promedio de 2 a 5 μ m.

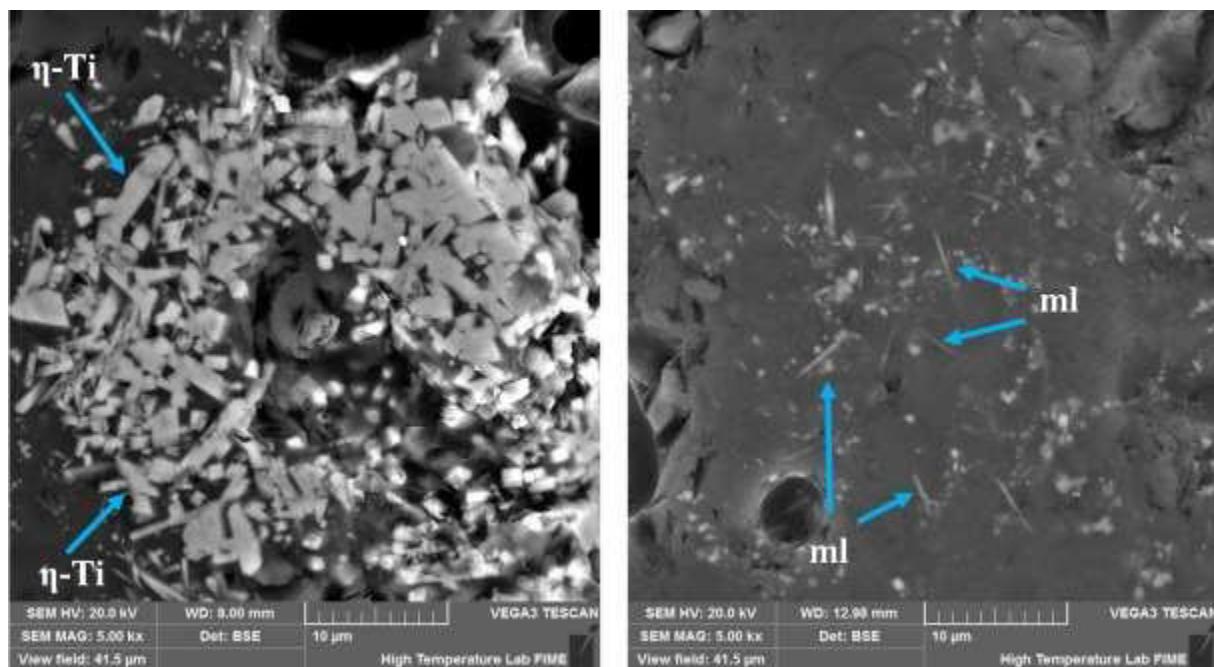


Figura 32. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 8% en peso de nano-TiO₂ (5000X). η -Ti= nanoparticulas de TiO₂, ml= mullita.

En general, los rasgos microestructurales de las matrices porcelánicas híbridas con adición de 1 % en peso de nanopartículas de titania (TiO_2) se presentan a continuación:

- La microestructura muestra una matriz vítreo continua con distribución homogénea de granos de cuarzo no disueltos.
- Se observa una buena sinterización con porosidad cerrada y limitada.
- La titania no forma fases definidas, pero se presume una dispersión fina en la fase vítreo.

Los rasgos microestructurales de las matrices porcelánicas híbridas con adición de 3% en peso de nanopartículas de titania (TiO_2) se presentan a continuación:

- Aumento leve en la densificación del cuerpo.
- Se aprecian regiones con aglomerados submicrométricos atribuidos a nano- TiO_2 .
- Se observa una ligera reducción en la porosidad intergranular.

Los rasgos microestructurales de las matrices porcelánicas híbridas con adición de 5% en peso de nanopartículas de titania (TiO_2) se presentan a continuación:

- Microestructura más densa, con menor cantidad de poros abiertos.
- La fase vítreo cubre de manera más uniforme los granos refractarios (cuarzo y chamota).
- Se evidencia el crecimiento de estructuras aciculares relacionadas con cristales de mullita formados in situ.

Los rasgos microestructurales de las matrices porcelánicas híbridas con adición de 8% en peso de nanopartículas de titania (TiO_2) se presentan a continuación:

- Se observa una mayor aglomeración de nanopartículas de titania, formando masas con bajo grado de integración a la matriz.
- Aumenta ligeramente la porosidad abierta, probablemente por saturación y sinterización ineficiente local.
- En zonas localizadas, se detectan interfaces entre fase vítreo y aglomerados densos ricos en Ti, indicando segregación.

Durante el análisis por EDS (Espectroscopía de Energía Dispersiva) los elementos clave detectados se relacionan con las siguientes condiciones:

- Distribución de Ti: confirmada su incorporación homogénea en las formulaciones con 1 % y 3 %. En niveles superiores (5 % y 8 %) se detectan zonas enriquecidas en titanio, evidenciando una saturación y posible formación de aglomerados.
- Matriz principal: dominada por Si, Al, K y Ca, correspondiente a los feldespatos, chamota y caolín.

- Relación Si/Ti: disminuye conforme se aumenta la carga de TiO₂, confirmando el aumento de la participación de titania en la fase vítreo o cristalina.

La adición de nanopartículas de TiO₂ mejora inicialmente la sinterización al actuar como nucleante o promotor de fase vítreo.

A bajos contenidos (1–3 %), el TiO₂ mejora la densificación sin provocar defectos microestructurales.

A mayores concentraciones (5–8 %), la titania tiende a formar aglomerados, generar heterogeneidades y aumentar la porosidad localizada, lo que puede impactar negativamente propiedades dieléctricas y mecánicas.

Se recomienda un contenido óptimo de 3–5 % en peso, donde se logra un equilibrio entre densificación y estabilidad microestructural sin fenómenos de segregación.

En resumen: el análisis cristalográfico revela un fenómeno particularmente significativo: las nanopartículas de TiO₂ no generan nuevas fases cristalinas detectables por DRX, pero sí inducen un incremento sistemático en la intensidad de los picos de mullita. Este comportamiento sugiere que el TiO₂ actúa como "agente de nucleación heterogénea", proporcionando sitios preferenciales para la cristalización de mullita durante el proceso de sinterización a 1250°C.

La transformación observada de anatasa a rutilo con el incremento de la concentración de nano-TiO₂ es termodinámicamente esperada, pero su cinética se ve acelerada por el ambiente químico de la matriz porcelánica. La presencia de fundentes derivados de la ceniza volante (K₂O, Na₂O, CaO) genera una fase líquida transitoria que facilita esta transformación polimórfica. El análisis MEB confirma el cambio morfológico de partículas quasi-esféricas (anatasa) a estructuras cilíndricas tipo aguja (rutilo), lo cual tiene implicaciones directas en los mecanismos de refuerzo.

Análisis del rol del TiO₂ :

- Concentración 1-3% : El TiO₂ permanece disperso, actuando como centros de nucleación sin formar aglomerados significativos. La correlación DRX-MEB muestra que, a estas concentraciones, el incremento en la intensidad de mullita (≈15% según DRX) coincide con una reducción de porosidad del 0.05% al 0.03%.

- Concentración 5% : Se alcanza un punto crítico donde la transformación a rutilo es prácticamente completa. El MEB revela que las agujas de rutilo forman una red tridimensional que actúa como esqueleto de refuerzo, explicando el incremento en resistencia mecánica.

- Concentración 8% : El exceso de TiO₂ genera aglomerados de 20-25 m (confirmados por MEB), que actúan como defectos críticos. La saturación de la fase vítreo impide la dispersión

homogénea, creando interfaces débiles TiO_2 -matriz que explican la caída en propiedades mecánicas.

Por otra parte, en la Tabla 8 se propone la función principal en la microestructura de cada materia prima que compone al cuerpo porcelánico híbrido nanoparticulado- Al_2O_3 .

Tabla 8. Función principal en la microestructura de cada materia prima del cuerpo porcelánico híbrido con adición de nano- Al_2O_3

Materia prima	Función principal
Cuarzo	Fase silícea resistente
Feldespato	Fundente → formación de fase vítreo
Caolín	Fuente de Al_2O_3 → formación de mullita
K-blend	Mezcla técnica (arcillas/feldespatos)
Chamota	Agregado inerte → mejora dimensional y térmica
Ceniza volante	Fuente de SiO_2 - Al_2O_3 + fundentes (Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , etc.)
Nano- Al_2O_3	Promotor de nucleación, refuerzo térmico, formación de corindón

La Figura 33 muestra la evolución microestructural de las formulaciones porcelánicas híbridas sinterizadas con adiciones de nanopartículas de alúmina (etiquetado en la imagen con la letra A-formulación base, hasta la letra E correspondiente a las formulaciones con adiciones de nano-alúmina en forma ascendente respecto al contenido de nano-alúmina). En las imágenes (a bajas magnificaciones 200X) se pueden apreciar microestructuras muy similares a las microestructuras típicas de una porcelana de tipo eléctrica base cuarzo. En la microestructura se detectan granos gruesos de cuarzo de forma irregular embebidos en una matriz vítreo y poros quasi-esféricos distribuidos uniformemente. Así mismo, se distinguen grietas circunferenciales alrededor de los granos de cuarzo. Este fenómeno se atribuye a la etapa de enfriamiento (573 °C), donde el volumen de los granos de cuarzo disminuye un 2 % debido a la transformación de fase β - α del cuarzo [29]. Este cambio puede generar suficiente tensión como para provocar el agrietamiento de la matriz vítreo y de los granos de cuarzo, debido a la considerable diferencia en la expansión térmica (en el rango de temperatura entre 20 y 700 °C) entre los granos de cuarzo ($23 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) y la fase vítreo ($3 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) que los rodea. Por lo tanto, la severidad del agrietamiento está determinada por el tamaño de las partículas de cuarzo y la velocidad de enfriamiento, lo cual disminuye la resistencia mecánica y dieléctrica del cuerpo de porcelana [113-117]. Se pueden observar algunas partículas brillantes, que corresponden principalmente a impurezas de óxido de hierro y óxido de titanio. La porosidad cerrada o aislada está acorde a los valores reportados habitualmente para matrices porcelánicas que van desde 0.1% a un 8%. Se aprecia la diminución de porosidad a medida que incrementa la adición de nanopartículas de alúmina.

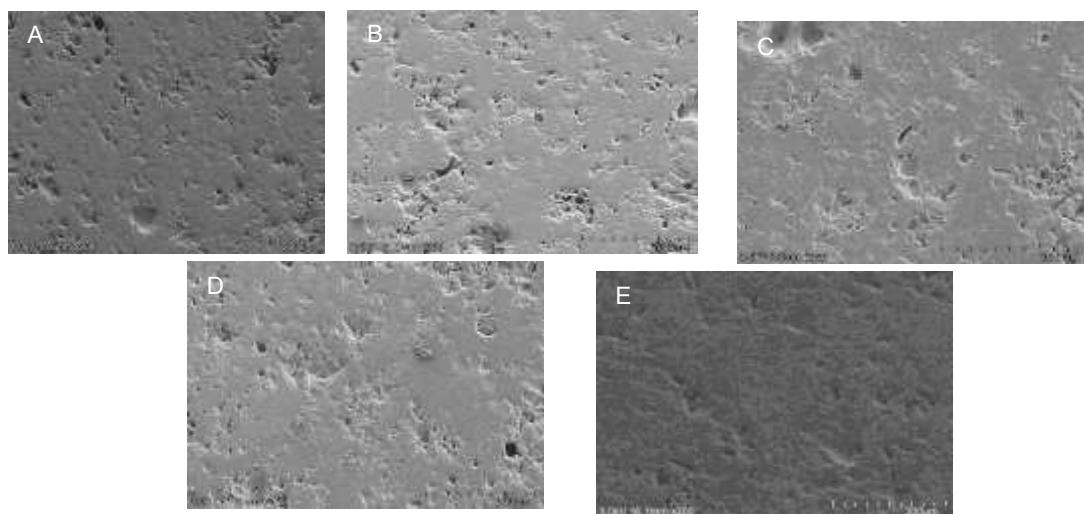


Figura 33. Evolución microestructural de la formulación híbrida con adición de nano- Al_2O_3 (200X)
 A) Base, B) 1%, C) 3%, D) 5%, E) 8%

En la figura 34, se presentan imágenes de la microestructura del cuerpo porcelánico híbrido con adiciones de 3 % en peso de nanopartículas de alúmina a magnificaciones de 100X y 250X analizada mediante MEB. La microestructura del cuerpo porcelánico nanoestructuradas está constituida por granos de cuarzo con apariencia gris oscura, embebidos en una matriz vítreo continua (de apariencia gris clara). También forman parte de la microestructura poros cuasi-esféricos (de apariencia oscura) y nano- Al_2O_3 homogéneamente distribuidas como partículas brillantes (identificadas por EDS). El tamaño de las partículas de cuarzo es de aproximadamente 20 μm , lo cual mejora la resistencia mecánica, como indicó Meng et al. ^[29]. Alrededor de los granos de cuarzo se puede apreciar grietas circunferenciales, las cuales se presentan comúnmente cuando hay un cambio de transformación polimórfica de cuarzo beta al cuarzo alfa durante el enfriamiento del material cerámico. Así mismo, se observan partículas de algunas impurezas correspondientes a las partículas de titania, circonia o hierro (partículas blancas brillantes).

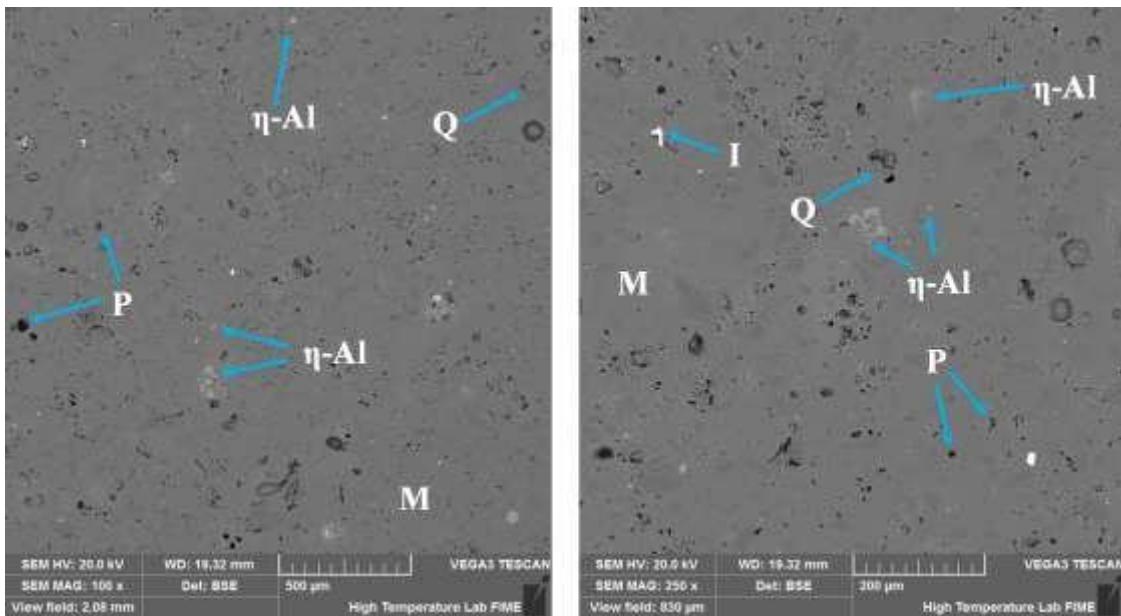


Figura 34. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 3% en peso de nano-Al₂O₃ (100X y 250X). Q= cuarzo, M= matriz, P= poros, I= impurezas, η-Al= nanopartículas de Al₂O₃.

De acuerdo con el análisis microestructural (figura 35), una concentración considerable de partículas de nano-Al₂O₃ permanece sin reaccionar en la fase vítreo. La mayoría de las partículas de nano-Al₂O₃ tienen una estructura equiaxial y se observan distribuidas homogéneamente en la matriz vítreo. La buena distribución del nano-Al₂O₃ en la matriz puede reforzar la microestructura de la porcelana.

Este refuerzo puede explicarse mediante la hipótesis de fortalecimiento por dispersión, que establece que las partículas dispersas en la fase vítreo de un cuerpo de porcelana condicionan el tamaño de los defectos de Griffith, resultando en un aumento de la resistencia [118]. Por lo tanto, la nano-Al₂O₃ en estado disperso actúa como un refuerzo de la matriz vítreo, proporcionando una barrera fuerte que provoca la deflexión de las grietas bajo carga. Así mismo en el análisis microestructural, se pueden observar en las microestructuras varias pequeñas partículas de nano-Al₂O₃ formando cúmulos (aglomerados).

Es bien sabido que el problema de la aglomeración podría ser una de las razones de la disminución de la resistencia mecánica cuando se utilizan altas adiciones de nanopartículas. De hecho, parte del fortalecimiento de la matriz de porcelana podría originarse por un mecanismo de precompresión en la fase vítreo. Este fenómeno se atribuye a los diferentes coeficientes de expansión térmica entre la nano-Al₂O₃ ($8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) y la matriz ($3 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) [119,120].

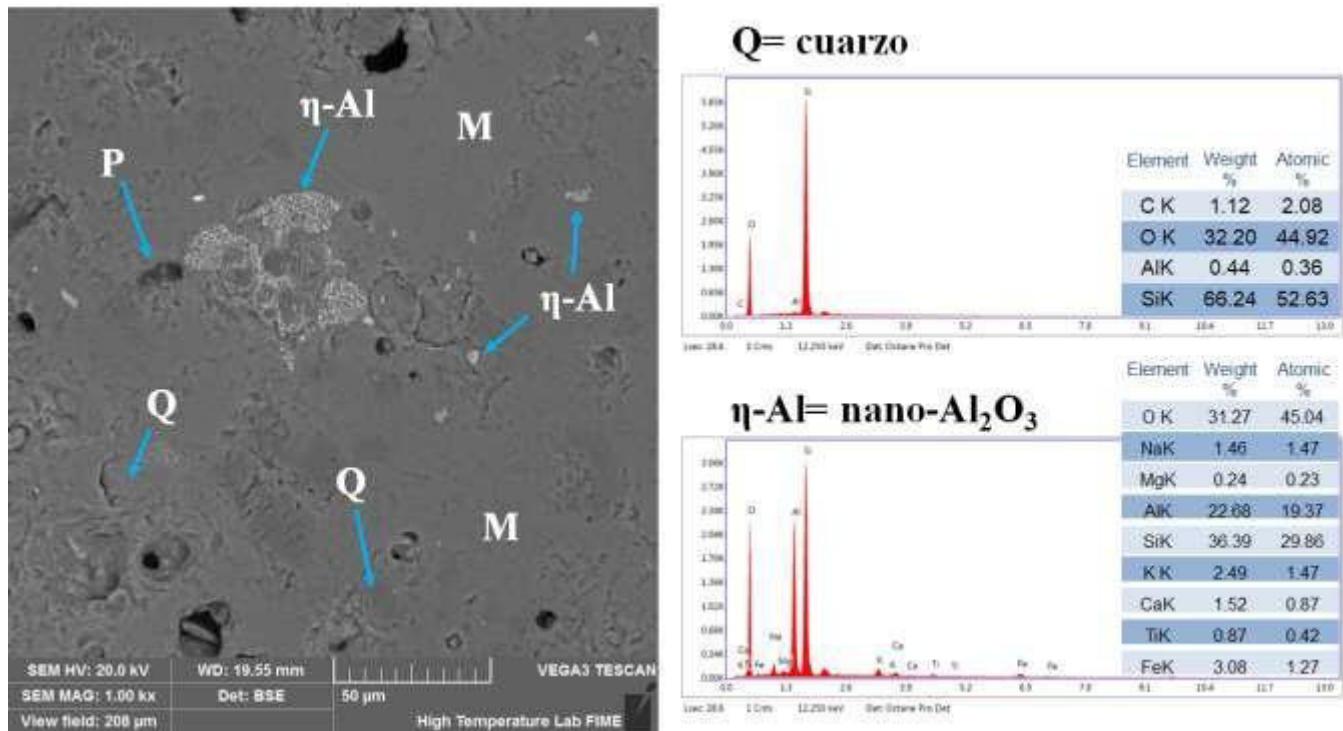


Figura 35. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 3% en peso de nano- Al_2O_3 (1000X). Q= cuarzo, M= matriz, P= poros, $\eta\text{-Al}$ = nanopartículas de Al_2O_3 .

La figura 36 muestra la micrografía MEB en modo de electrones retrodispersados correspondiente a la microestructura sinterizada de la porcelana híbrida nanoestructurada con adición del 3% de nanopartículas de alúmina. Como se aprecia, la microestructura está compuesta de granos de cuarzo embebidos en una fase vítreo y poros distribuidos uniformemente. También se observan grietas circunferenciales alrededor de los granos de cuarzo, las cuales son muy comunes en porcelanas silíceas debido a la significativa transformación de fase $\beta\text{-}\alpha$ del cuarzo durante el proceso de enfriamiento. Este hecho promueve una contracción volumétrica de $\sim 2\%$, por lo que las tensiones internas conducen a grietas circunferenciales alrededor de las partículas de cuarzo [121,120-124].

Esta microestructura también está constituida por la fase mullita, confirmada por los resultados de EDS (figura 36). Esta fase pudo identificarse en esta imagen MEB a pesar de que la microestructura no fue atacada químicamente. Según el análisis microestructural, se sugiere que parte de la nano- Al_2O_3 reacciona con una fase líquida transitoria, promoviendo la formación de mullita primaria y secundaria. Mientras tanto, la otra parte de nano- Al_2O_3 permanece sin reaccionar en la fase vítreo, reforzando la microestructura de la porcelana. La mullita secundaria presenta un tamaño en el rango de 3 a 10 μm . Mientras que la mullita primaria tiene tamaño promedio de 0.5 μm .

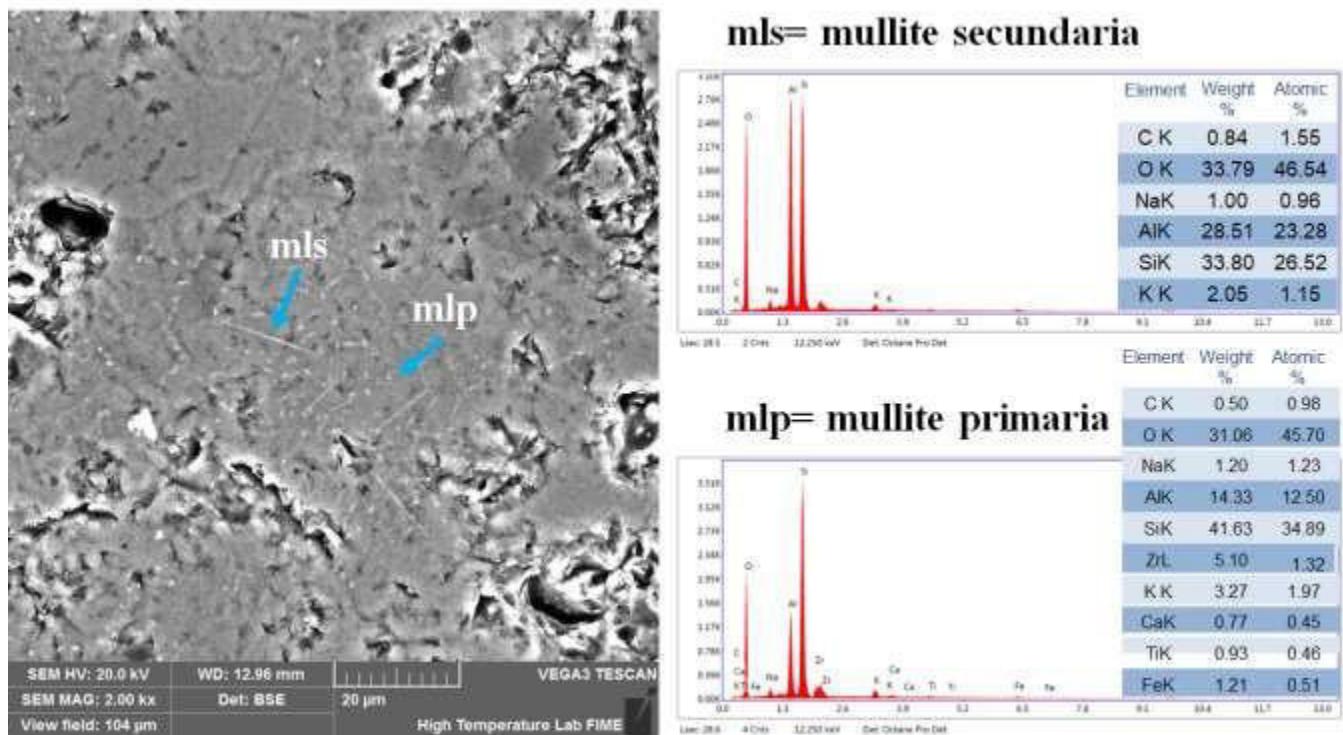


Figura 36. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 3% en peso de nano- Al_2O_3 (2000X). mlp= mullita primaria, mls= mullita secundaria.

Es bien sabido que el fortalecimiento mecánico de la porcelana silícea se explica comúnmente bajo tres hipótesis principales: refuerzo de la matriz, hipótesis de la mullita y fortalecimiento por dispersión [125,126]. La primera y más antigua, es la hipótesis de la mullita, que sugiere que cuanto mayor sea la concentración de mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) en la microestructura, mayor será la resistencia de la porcelana. La segunda hipótesis se refiere al desarrollo de tensiones compresivas (efecto de precompresión) en la fase vítreo, originadas por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre las partículas dispersas o fases cristalinas y la fase vítreo circundante. La tercera hipótesis es la del fortalecimiento por dispersión, que establece que las partículas dispersas en la fase vítreo de un cuerpo de porcelana limitan el tamaño de los defectos de Griffith, resultando en un aumento de la resistencia [118].

La figura 37 muestra la micrografía MEB en modo de electrones retrodispersados correspondiente a la microestructura sinterizada de la porcelana híbrida nanoestructurada con adición del 8% de nanopartículas de alúmina. Durante el análisis se aprecian evidentemente aglomerados de nano- Al_2O_3 , además de algunas nanopartículas de alúmina dispersas en la matriz. Granos de cuarzo embebidos en una fase vítreo y poros distribuidos uniformemente también son observados. La formación de aglomerados de nano- Al_2O_3 posiblemente tendrá efectos contraproducentes en las propiedades mecánicas.

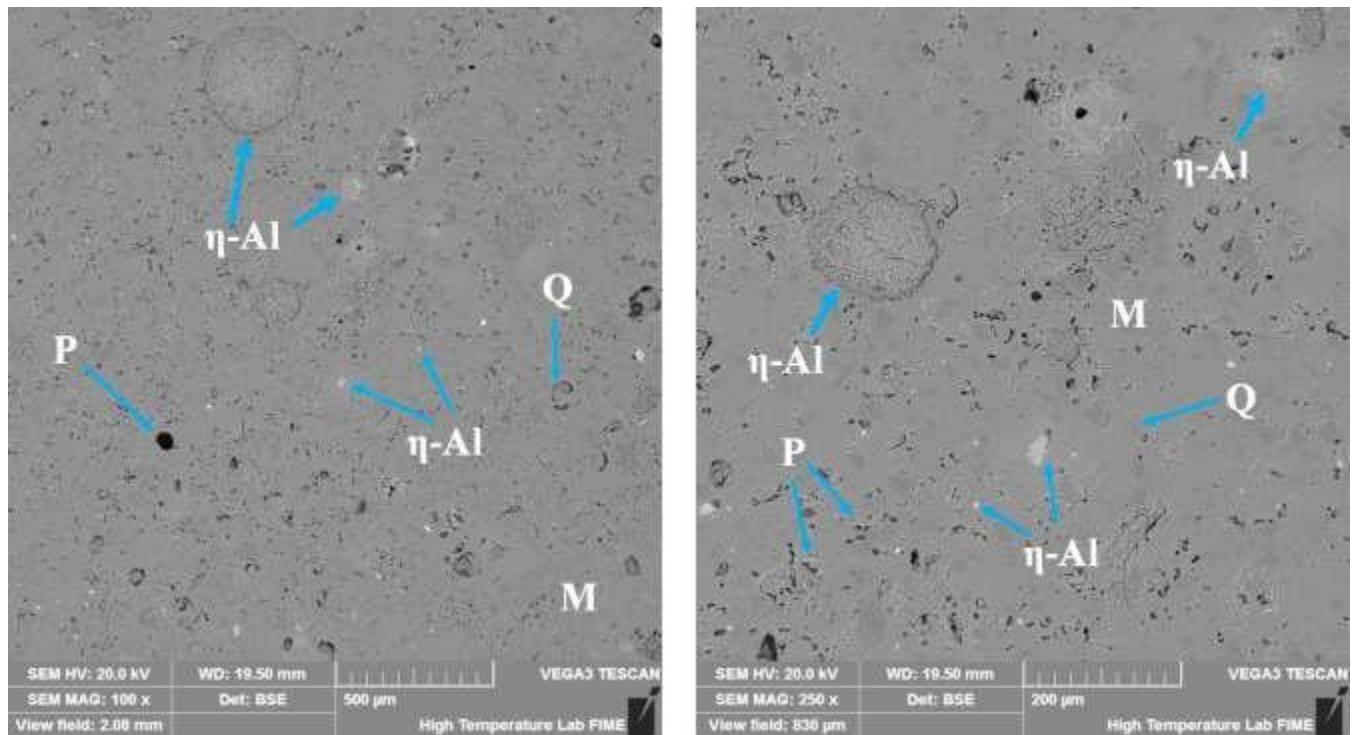


Figura 37. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 8% en peso de nano- Al_2O_3 (100X y 250X). Q= cuarzo, M= matriz, P= poros, η -Al= nanopartículas de Al_2O_3 . Se observan aglomerados de nano- Al_2O_3 .

La figura 38 muestra la micrografía MEB en modo de electrones retrodispersados correspondiente a la microestructura sinterizada de la porcelana híbrida nanoestructurada con adición del 8% de nanopartículas de alúmina. La microestructura está constituida de granos de cuarzo embebidos en una fase vítreo y poros de morfología cuasi-esféricos distribuidos uniformemente. También se observan grietas circunferenciales alrededor de los granos de cuarzo, las cuales son muy comunes en porcelanas silíceas debido a la significativa transformación de fase β - α del cuarzo durante el proceso de enfriamiento.

Durante el análisis se aprecia de forma clara aglomerados de nano- Al_2O_3 , además de algunas nanopartículas de alúmina dispersas en la matriz. Definitivamente la formación de aglomerados de nano- Al_2O_3 tendrá efectos negativos en las propiedades mecánicas. Uno de los grandes desafíos en la aplicación de los conceptos nanotecnológicos es la tendencia a la aglomeración de las nanopartículas, lo cual contrapone los beneficios esperados por las características y propiedades de las nanopartículas. Lamentablemente, a concentraciones más altas de adición de nanopartículas, este fenómeno no pudo evitarse. Esta formación de aglomerados en exceso evitó la nucleación y formación de mullita de forma óptima a partir de las nanopartículas individuales de alúmina.

Por lo tanto, en general, el efecto de la adición de nano-Al₂O₃ sobre un posible refuerzo mecánico de la matriz de porcelana híbrida puede explicarse según las siguientes hipótesis:

- Hipótesis de la mullita: dado que aumenta la fase secundaria de mullita en la microestructura a concentraciones óptimas de nanopartículas de alúmina.
- Refuerzo de la matriz: ya que las nano-Al₂O₃ en concentraciones óptimas bien dispersa como un refuerzo de la fase vítrea.

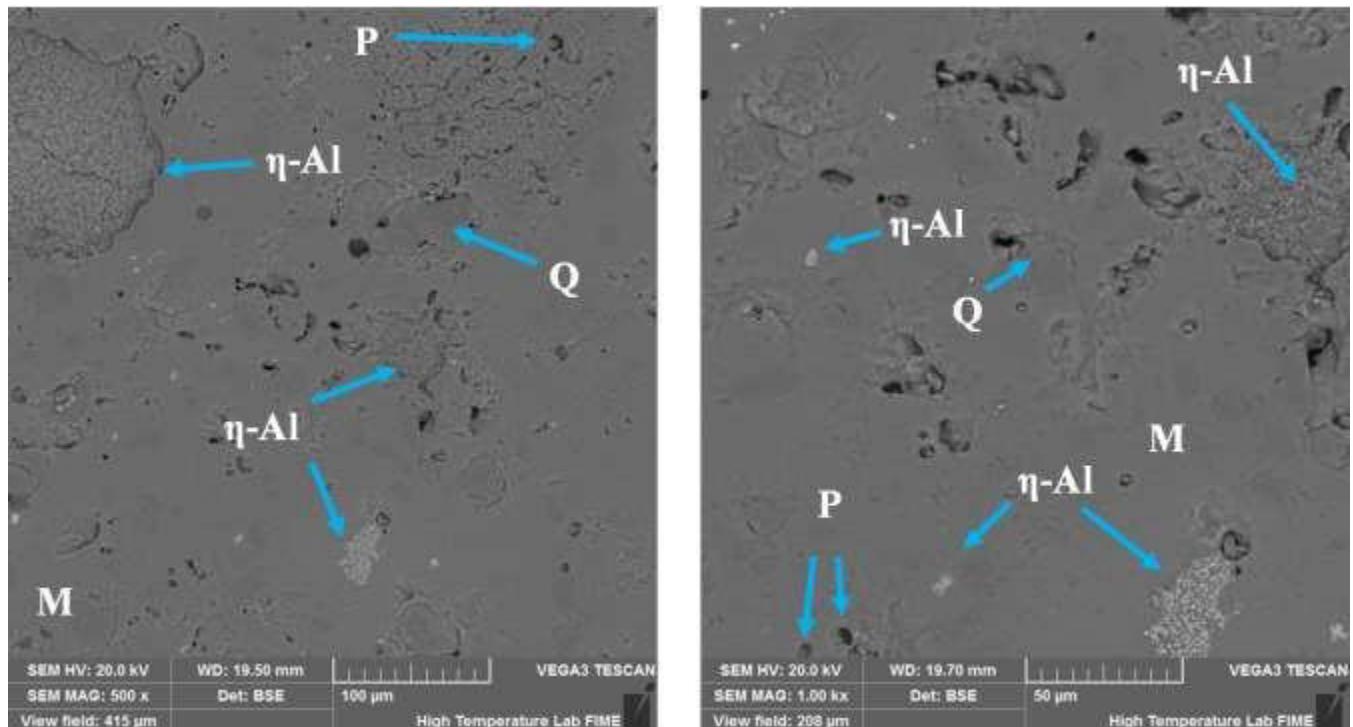


Figura 38. Microestructura de la formulación híbrida con un porcentaje de 8% en peso de nano-Al₂O₃ (500X y 1000X). Q= cuarzo, M= matriz, P= poros, η-Al= nanopartículas de Al₂O₃. Se observan aglomerados de nano-Al₂O₃.

Los rasgos microestructurales de las matrices porcelánicas híbridas con adición de 1 % en peso de nanopartículas de alúmina se presentan a continuación:

- Morfología: matriz densa con distribución heterogénea de poros finos.
- Fase vítrea continua con cristales alargados de mullita parcialmente formados.
- Poca evidencia de formación de corindón (α -Al₂O₃) → nanopartículas no suficientemente activas.

En general se presenta una microestructura con vitrificación aceptable, pero limitada cristalización inducida por alúmina.

Los rasgos microestructurales de las matrices porcelánicas híbridas con adición de 3 % en peso de nanopartículas de alúmina se presentan a continuación:

- Aumento en cristales de mullita tipo aguja, bien definidos.
- Disminución de porosidad en comparación con 1 % → mejor sinterización.
- Formación incipiente de corindón en regiones localizadas (detectado por EDS: alto contenido de Al).

En general se presenta una microestructura con refuerzo microestructural efectivo, con mayor interacción alúmina-matriz con condición óptima para mejorar la resistencia térmica y mecánica sin comprometer la microestructura.

Los rasgos microestructurales de las matrices porcelánicas híbridas con adición de 5 % en peso de nanopartículas de alúmina se presentan a continuación:

- Desarrollo óptimo de mullita en forma de agregados entrelazados.
- Presencia clara de cristales de corindón dispersos.
- Porosidad muy baja y microestructura compacta.
- EDS muestra enriquecimiento de Al en regiones densificadas → indica incorporación de nano-alúmina.
- Formación de aglomerados.

Los rasgos microestructurales de las matrices porcelánicas híbridas con adición de 8 % en peso de nanopartículas de alúmina se presentan a continuación:

- Presencia excesiva de corindón y aglomerados ricos en Al_2O_3 .
- Formación de zonas con microfisuras internas → tensiones por diferencial de contracción.
- Distribución de mullita heterogénea → crecimiento inhibido en presencia de aglomerados.
- EDS indica saturación local de Al sin integración plena a la matriz.

En general se presenta una microestructura con un exceso de nanopartículas provocando recristalización no controlada y reduce la homogeneidad microestructural.

Durante el análisis por EDS (Espectroscopía de Energía Dispersiva) los elementos clave detectados se relacionan con las siguientes condiciones:

- Si: matriz vítreo y restos de cuarzo.
- Al: mullita, corindón, residuos de alúmina.
- K, Na, Ca: fundentes de feldespato/ceniza.

- Fe, Ti: impurezas funcionales (posible refuerzo térmico).
- O: componente principal en todas las fases.

En la Tabla 9 se detallan los principales rasgos microestructurales de cada formulación que constituye al cuerpo porcelánico híbrido nanoparticulados con adición de Al_2O_3 .

En resumen, el contenido óptimo de nanopartículas de alúmina se encuentra en torno al 3 % en peso, permitiendo una estructura con baja porosidad, alta cristalinidad de mullita, inclusión equilibrada de corindón, excelente cohesión entre fase vítreo y componentes cristalinos.

La incorporación de cantidades mayores al 8 % en peso, provoca desbalance microestructural, aglomeración de partículas y aparición de microfisuras internas.

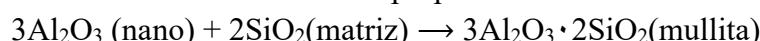
El análisis EDS confirmó la enriquecida distribución de Al en zonas de sinterización avanzada y el consumo parcial de sílice para formar mullita.

Tabla 9. Comparativo general de los principales rasgos microestructurales que componen a los cuerpos porcelánicos

Nano- Al_2O_3 %	Mullita	Corindón	Porosidad	Homogeneidad microestructural	Observaciones
1 %	+	±	Media	Buena	Inicio de formación mullita
3 %	++	+	Baja	Muy buena	Distribución equilibrada
5 %	+++	++	Muy baja	Excelente	Microestructura óptima
8 %	++	+++	Media	Irregular	Sobresaturación, aglomeración

Resumiendo: El sistema con nano- Al_2O_3 presenta un comportamiento más complejo debido a la participación química directa de las nanopartículas en la formación de mullita. El análisis DRX muestra no solo la presencia de corindón residual ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) sin también un incremento sustancial en la fase mullita, particularmente evidente el pico a $2\Theta = 36^\circ$.

Mecanismo de mullitización propuesto :



Este proceso está cinéticamente favorecido por:

1. La alta superficie específica de las nanopartículas ($\approx 50\text{-}100 \text{ m}^2/\text{g}$)
2. La fase líquida transitoria rica en álcalis que disuelve parcialmente el SiO_2
3. La energía de activación reducida para la nucleación de mullita

Análisis del rol del Al_2O_3 :

- Concentración 1-3% : El Al_2O_3 reacciona parcialmente, formando mullita primaria ($0.5 \text{ }\mu\text{m}$) y secundaria ($3\text{-}10 \text{ }\mu\text{m}$). El MEB confirma la coexistencia de nano- Al_2O_3 sin reaccionar

disperso en la matriz, actuando como refuerzo por dispersión. La correlación con propiedades mecánicas muestra que este es el rango óptimo (164.5 MPa a 3%).

- Concentración 5% : Se observa el máximo desarrollo de mullita según DRX, con morfología acicular bien definida en MEB. Sin embargo, comienzan a formarse aglomerados que generan heterogeneidades microestructurales.
- Concentración 8% : El exceso de Al_2O_3 no puede ser incorporado completamente en la reacción de mullitización debido a limitaciones estequiométricas de SiO_2 disponible. Esto resulta en aglomerados de corindón no reaccionado que generan microfisuras por incompatibilidad térmica ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 = 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ vs la matriz = $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

4.6 Propiedades físicas y mecánicas

4.6.1 Porosidad y densidad

La porosidad en los productos de porcelana eléctrica es un factor crucial para fijar propiedades finales. Como un ejemplo tenemos que si la porosidad aumenta disminuye la resistencia mecánica del material. En los aisladores eléctricos porcelánicos, la porosidad debe ser menor del 1%.

En la Figura 39 se observan los resultados obtenidos de densidad y porosidad para las formulaciones híbridas con contenido de nanopartículas de titania. De acuerdo con los resultados, se aprecia una tendencia al aumento de la densidad a medida que se incrementan los porcentajes de adición de las nanopartículas de titania, lo cual se puede correlacionar con tres fenómenos. El primero de ellos se relaciona a las propiedades intrínsecas de la titania, tal como la densidad, la cual es equivalente a 4.23 g/cm^3 , siendo esta mayor que otros componentes de la matriz porcelánica tales como el cuarzo con una densidad de 2.65 g/cm^3 , por lo que al tener una mayor concentración de titania se obtiene un aumento en la densidad del cuerpo porcelánico.

Por otro lado, el segundo mecanismo está relacionado a que las nanopartículas estarían actuando como relleno de las porosidades (nanofillers) provocando el aumento de la densidad del cuerpo porcelánico. Mientras que el tercer mecanismo por el cual aumenta la densidad estaría relacionado a un efecto de nucleación con origen en las nanopartículas de titania que promueve la formación de mullita (3.17 g/cm^3) una tendencia inicial a disminuir conforme aumenta la concentración de las nanopartículas de causando el incremento en densidad.

A través del análisis se observa que la porosidad presenta titania, teniendo como punto más bajo la adición del 3% de nanopartículas de titania. Posterior a esta concentración, la porosidad comienza a aumentar, llegando a un valor máximo en el punto correspondiente al 8% de adición de nanopartículas de titania. Lo anterior observado, se atribuye a la dispersión de las nanopartículas, dicho de otro modo, a mayores concentraciones de adición los efectos positivos de las nanopartículas disminuyen conforme se aglomeran estas nanopartículas.

Es preciso mencionar que todos los porcentajes de porosidad reportados se encuentran por debajo del 0.5%, ya que es una característica deseada dentro de los cuerpos porcelánicos para aplicaciones eléctricas, debido a que porosidades menores al 1% provocan que el riesgo de cortos circuitos por arco eléctrico inducido por fenómenos de absorción de humedad se reduzca.

-+

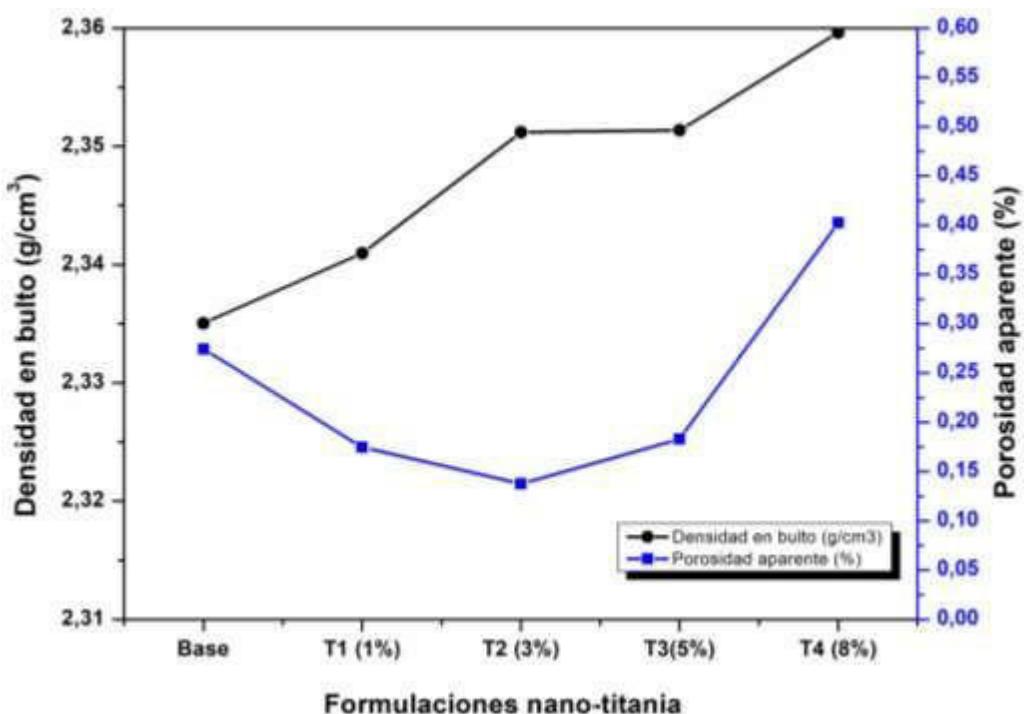


Figura 39. Comportamiento de la porosidad y densidad con la incorporación de nano-TiO₂

En la Figura 40 se presentan los resultados obtenidos de densidad y porosidad para las formulaciones híbridas con contenido de nanopartículas de alúmina. Los resultados de porosidad y densidad de las formulaciones híbridas con adiciones de nanopartículas de alúmina indican una tendencia en aumento de densidad hasta la adición correspondiente al 3% de adición de nanopartículas de alúmina. Posterior a esta concentración comienza un descenso en la densidad en las concentraciones del 5 y 8% de nanopartículas de alúmina como es observado en la Figura 40. El aumento inicial de densidad puede atribuirse de una manera similar al caso de estudio previo, teniendo dos posibles fenómenos. El primero está relacionado con la densidad de la alúmina que es de 3.95 g/cm³, lo cual a mayor concentración de alúmina se alcanzan mayores densidades en los cuerpos porcelánicos. Por otra parte, en el segundo fenómeno podría relacionarse con la formación de mullita, ya que a mayores concentraciones de nanopartículas de alúmina se promueve la formación de esta fase, la cual tiene una densidad más alta (3.17 g/cm³) que la matriz porcelánica. Mientras que la disminución posterior en densidad se puede atribuir a la concentración y aumento de porosidad como se observa en la Figura 40. A pesar de que se esperaría que a mayor concentración de alúmina se tendrían

mayores densidades, no se alcanza a lograr debido a la porosidad desarrollada a altas concentraciones en adición de nanopartículas de alúmina. Este último fenómeno encuentra su explicación debido a que la alúmina posee un punto de fusión más alto (2050°C) que los otros componentes de la matriz porcelánica, lo cual implica que se requiere una mayor temperatura de sinterización para que pueda lograrse una mejor densificación dentro de la matriz porcelánica.

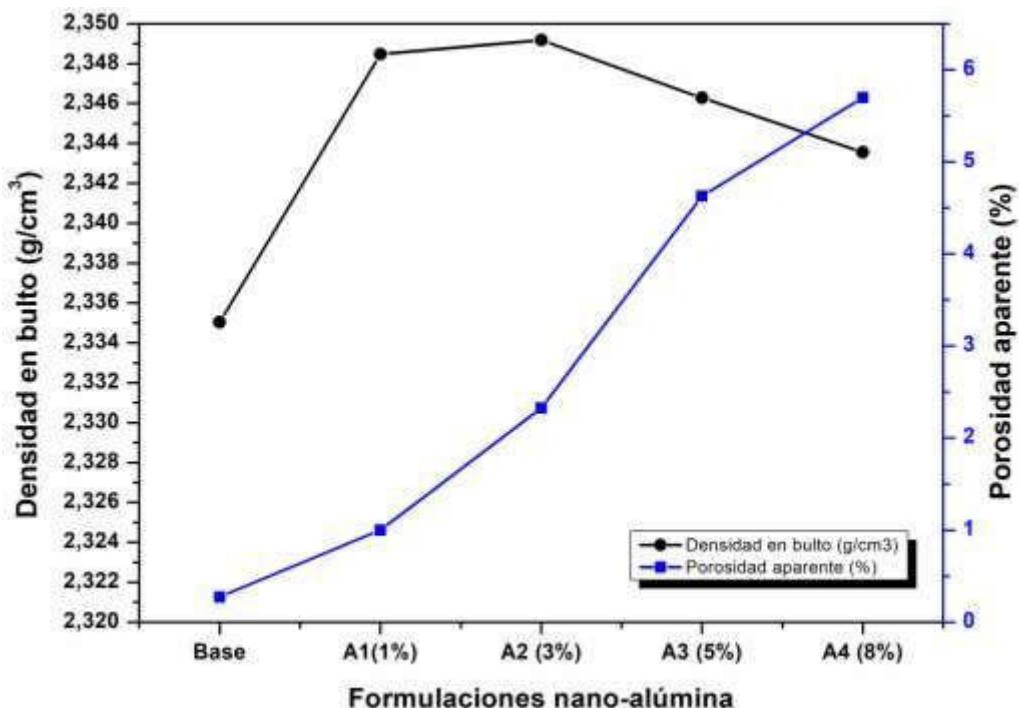


Figura 40. Comportamiento de la porosidad y densidad con la incorporación de nano-Al₂O₃

4.6.2 Mecanismos de reducción de porosidad

La reducción de porosidad observada en ambos sistemas hasta 3% de adición opera mediante mecanismos diferentes pero complementarios:

Para nano-TiO₂

- Relleno físico: Las nanopartículas ocupan espacios intersticiales entre granos mayores.
- Modificación de la viscosidad: El TiO₂ reduce la viscosidad de la fase líquida a alta temperatura, mejorando el flujo y llenado de poros
- Presión capilar aumentada: El tamaño nanométrico genera fuerzas capilares superiores que promueven la densificación

Para nano-Al₂O₃:

- Reacción química: La formación de mullita consume porosidad mediante reacción en estado sólido
- Sinterización reactiva: La energía liberada en la formación de mullita acelera la densificación local.
- Modificación del empaquetamiento: Las nanopartículas mejoran el empaquetamiento inicial del sistema

4.6.3 Análisis del Aumento de Porosidad a Altas Concentraciones

El incremento de porosidad observado por encima del 5% de adición tiene orígenes distintos:

Sistema TiO₂ (8%)

- Formación de "porosidad interparticular" en interfaces TiO₂-matriz por incompatibilidad térmica
- Aglomeración que impide la densificación completa
- Poros de morfología irregular de 5-25 μm que actúan como concentradores de esfuerzos

Sistema Al₂O₃ (8%) :

- Temperatura de sinterización insuficiente (1250°C vs 2050°C punto de fusión Al₂O₃)
- Formación de "porosidad por contracción diferencial" durante enfriamiento
- Microfisuras generadas por tensiones térmicas residuales.

4.6.4 Resistencia a la compresión en frío

Los resultados obtenidos de la resistencia a la compresión en frío de las formulaciones híbridas con adición de nanopartículas de titanía muestran una mejora a la resistencia a concentraciones bajas de adición, teniendo un valor máximo correspondiente a 171 MPa al 3% de adición, como se observa en la Figura 41. Esto significa que la formulación tiene un porcentaje de mejora del 25% comparándolo contra la formulación base o de control. Así mismo, es importante mencionar que la mejora en resistencia mecánica es de un 220% en comparación con una formulación porcelánica típica base cuarzo. La resistencia máxima alcanzada al 3% de adición concuerda con los resultados alcanzados de densidad y porosidad, ya que a esas concentraciones se observó una menor porosidad y mayor densidad.

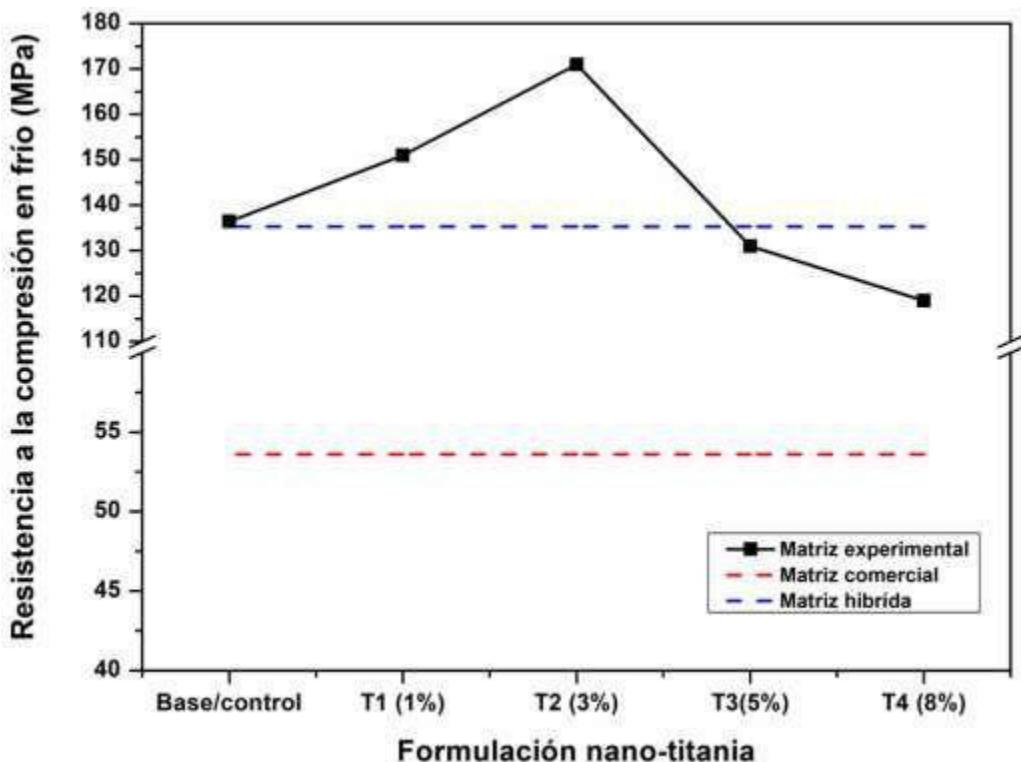


Figura 41. Desempeño de la resistencia a la compresión en frío, adiciones de nano-TiO₂

Los resultados de resistencia a la compresión para las formulaciones con adición de nanopartículas de alúmina observados en la Figura 42 indican que, a bajas concentraciones, la resistencia mecánica es mejorada. Su valor máximo fue alcanzado al 3 % de adición de nanopartículas de alúmina, teniendo como valor 164.5 MPa, esto significa que la resistencia mejoró en un 20.68%. En altas concentraciones de adición de nano-alúmina, a pesar de que se esperaban valores altos de resistencia, es evidente que el porcentaje de porosidad afecta a las resistencias alcanzadas.

Cómo se observa, a partir del 5% se muestra una tendencia negativa, lo cual coincide con el aumento de porosidad, observada en las ilustraciones previas. Es importante señalar que la mejora en resistencia mecánica es de un 220% en comparación con una formulación porcelánica típica base cuarzo.

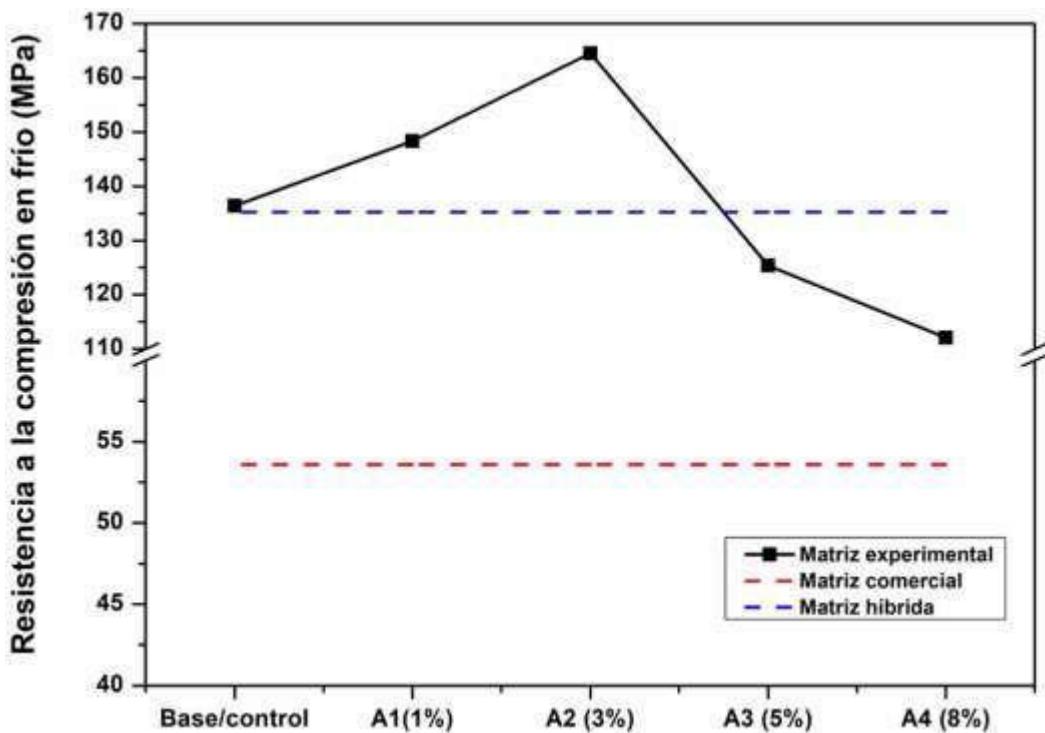


Figura 42. Desempeño de la resistencia a la compresión en frío, adiciones de nano- Al_2O_3

4.6.5 Microdureza Vickers

La Figura 43 presenta los resultados obtenidos de microdureza para las formulaciones híbridas con contenido de nanopartículas de titania. Mediante el análisis de dureza, se observa que el valor máximo alcanzado corresponde a la formulación con las más altas propiedades físicas, es decir a una concentración del 3% de adición de nano-titania (760 MPa).

Sin embargo, tal como se presentó en las propiedades mecánicas, la dureza de las formulaciones híbridas si se ve afectada por el porcentaje de porosidad alcanzado para formulaciones con mayor concentración de nano-titania. Por lo tanto, los valores alcanzados en la microdureza son acordes y corroboran las tendencias en resistencia mecánica obtenidas durante el ensayo mecánico.

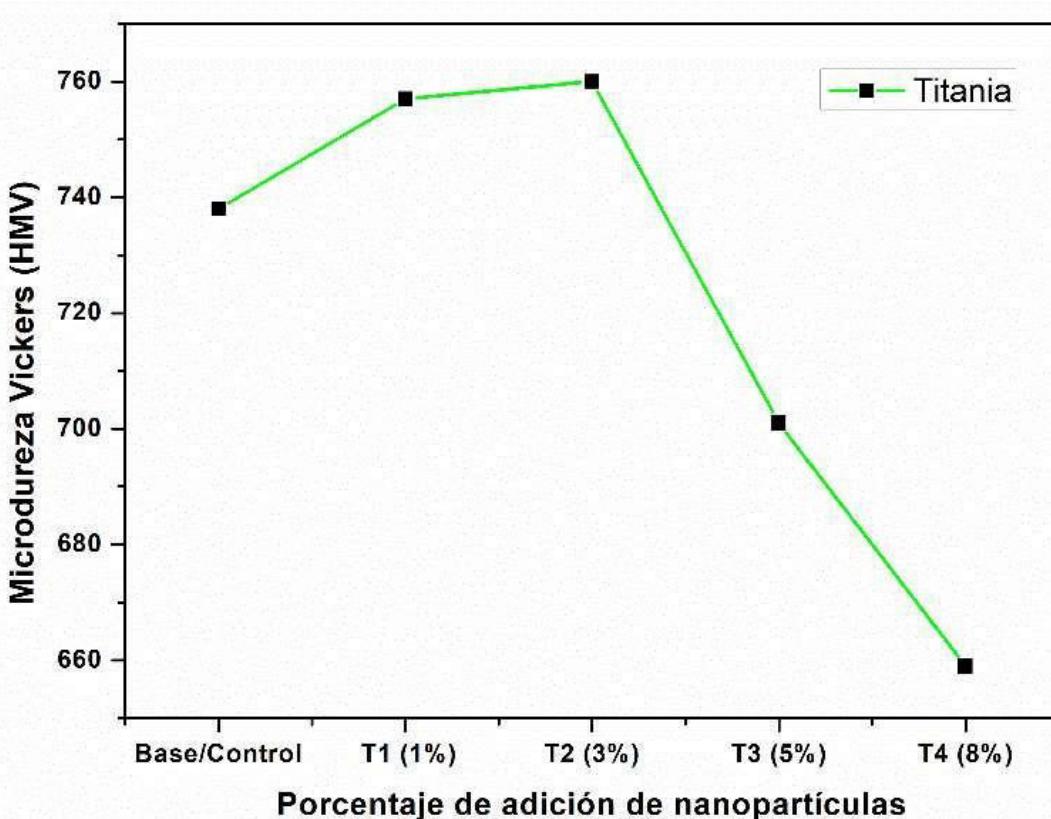


Figura 43. Comportamiento de la microdureza en las muestras con adiciones de nano-TiO₂

Por otro lado, el comportamiento de la microdureza de las formulaciones híbridas con adiciones de nanopartículas de óxido de alúmina muestra una tendencia negativa conforme se realizan las adiciones porcentuales de nanopartículas, como se observa en la Figura 44. Dicho comportamiento es atribuido al porcentaje de porosidad registradas en estas matrices híbridas.

En resumen, el comportamiento de ambas formulaciones híbridas nanoestructuradas se ve influenciado por los porcentajes de densidad y porosidad, tal como sucede en la resistencia mecánica a la compresión.

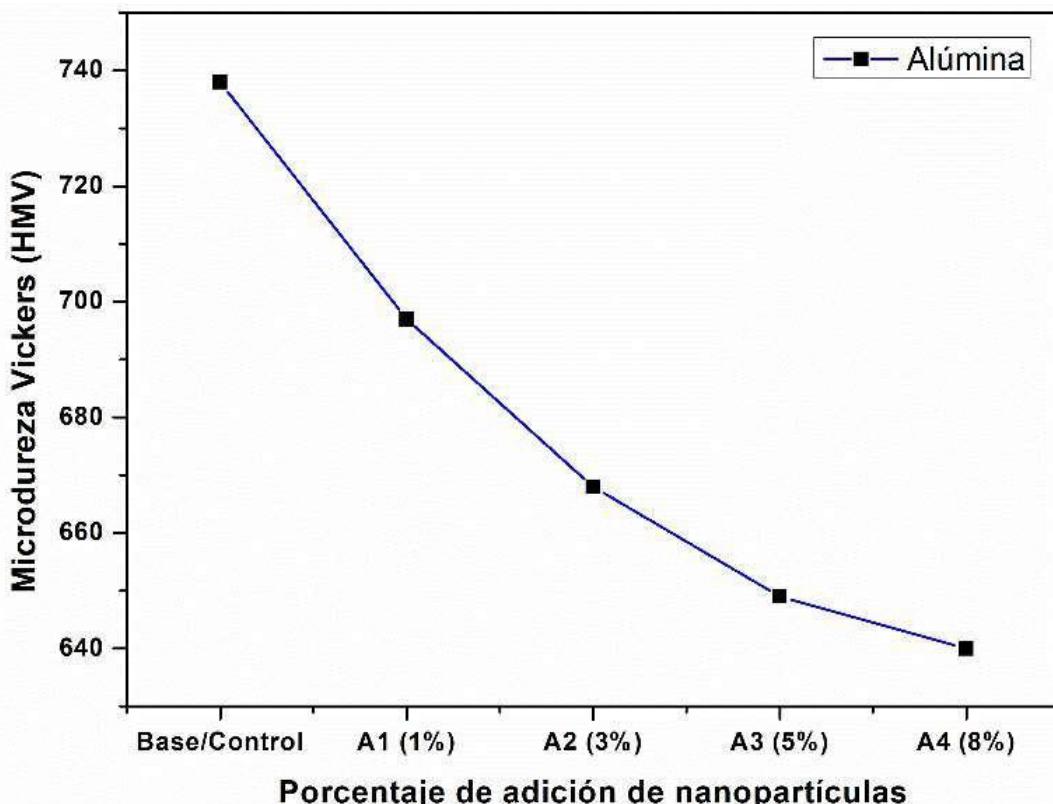


Figura 44. Comportamiento de la microdureza en las muestras con adiciones de nano- Al_2O_3

4.6.6 Evaluación de la tenacidad a la fractura (K_{IC})

La tenacidad a la fractura para las formulaciones con adición de nano-titania se ve favorecida, reportándose valores más altos que la formulación de control. La formulación con el valor más alto de tenacidad a la fractura es la del 3% de adición de nano-titania ($2.8 \text{ MPa/m}^{1/2}$), mostrado en la Figura 45.

Mientras que, en las formulaciones con adición de nano-alúmina, el 1% de adición de nano-alúmina resultó tener la mejor tenacidad a la fractura ($2.6 \text{ MPa/m}^{1/2}$), como se observa en la Figura 46. Es de gran importancia subrayar que los valores encontrados de tenacidad a la fractura están acordes a los reportados en la literatura.

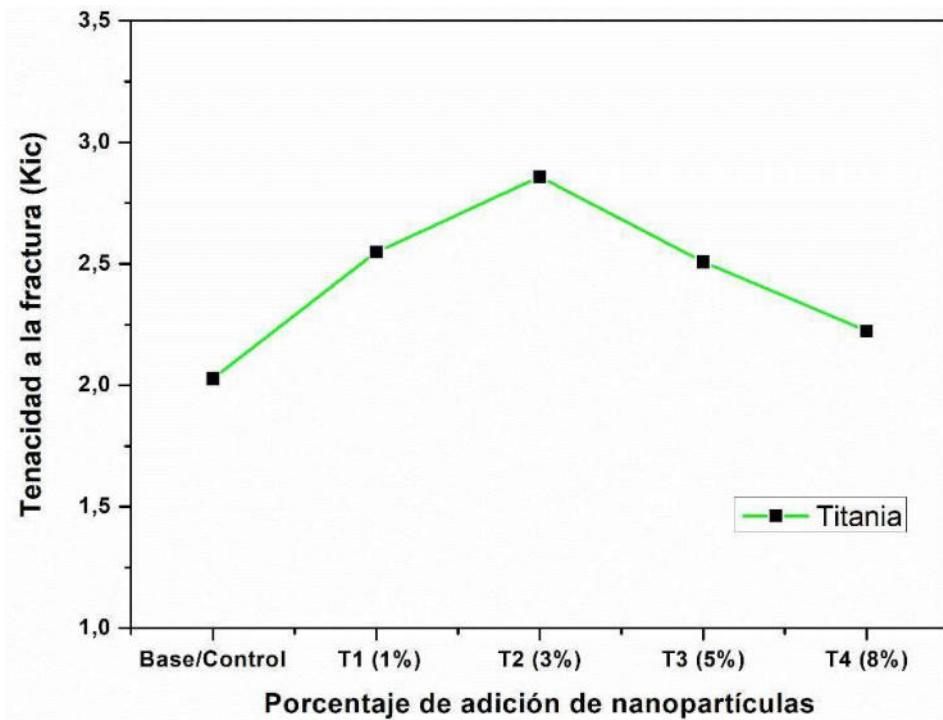


Figura 45. Comportamiento de la tenacidad a la fractura para las muestras con adición de nano- TiO_2

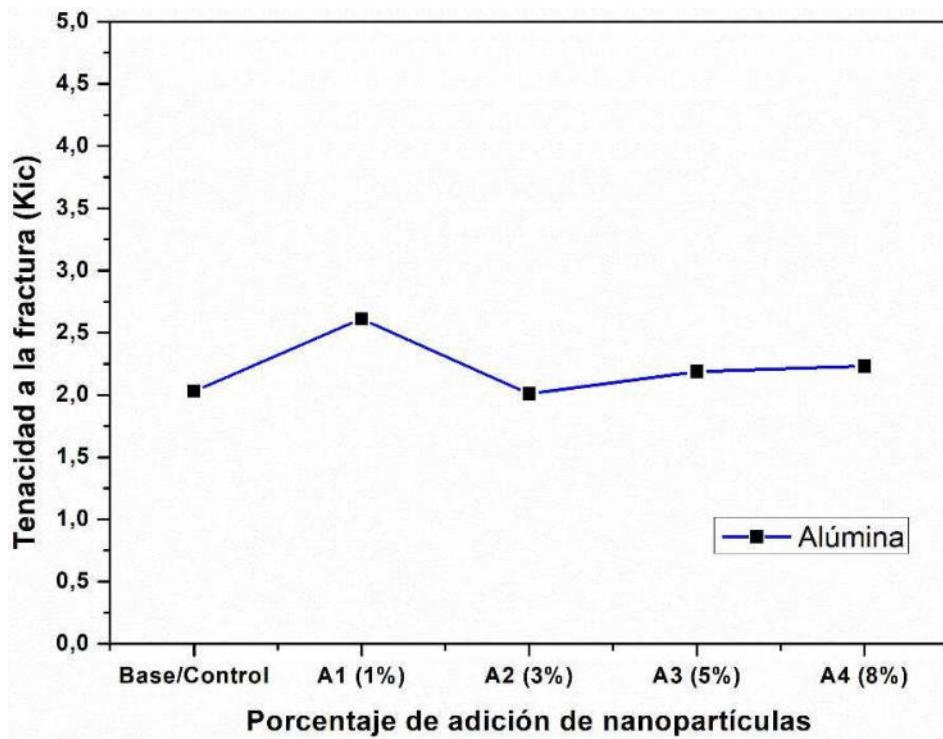


Figura 46. Comportamiento de la tenacidad a la fractura para las muestras con adición de nano- Al_2O_3

4.7 Mecanismos de deflexión de grietas y refuerzo mecánico

4.7.1 Análisis multi-escala del refuerzo

La correlación entre DRX-MEB-propiedades mecánicas revela un refuerzo que opera en múltiples escalas:

Escala nanométrica:

Anclaje de dislocaciones: Las nanopartículas dispersas actúan como barreras al movimiento de dislocaciones en la fase vítreo

- Modificación del módulo elástico local: Creación de gradientes de rigidez que desvían microgrietas

Escala micrométrica:

- Deflexión de grietas por partículas de TiO_2 : El MEB muestra claramente trayectorias tortuosas de grietas alrededor de partículas de rutilo.
- Puenteo de grietas por agujas de mullita: Las estructuras aciculares de mullita (3-10 μm) actúan como puentes que requieren energía adicional para fractura.

Escala mesoscópica:

- Efecto de pretensado: Las tensiones compresivas residuales en la matriz vítreo, generadas por diferencias en coeficientes de expansión térmica, aumentan la resistencia aparente.
- Transformación de mecanismo de fractura: de fractura frágil catastrófica a fractura con múltiples deflexiones.

4.7.2. Cuantificación del refuerzo

Sistema TiO_2 (3% óptimo) :

- Resistencia a compresión: 171 MPa (+25% vs base)
- Tenacidad a fractura: 2.8 MPa.m^(1/2)
- Microdureza: 760 HV

El análisis sugiere que el refuerzo se debe a:

- 40% efecto de deflexión de grietas
- 35% pretensado por incompatibilidad térmica
- 25% aumento de cristalinidad (mullita)

Sistema Al_2O_3 (3% óptimo) :

- Resistencia a compresión: 164.5 MPa (+20.68% vs base)

- Tenacidad a fractura: $2.6 \text{ MPa.m}^{(1/2)}$ (máximo a 1%)
- Microdureza: Tendencia decreciente

El refuerzo se atribuye a:

- 50% formación de mullita adicional
- 30% refuerzo por dispersión
- 20% densificación mejorada

Los resultados demuestran que las porcelanas hibridas nanoestructuradas con 3% de nano- TiO_2 son superiores para aplicaciones que requieren:

- Alta resistencia mecánica (171 MPa)
- Máxima tenacidad ($2.8 \text{ MPa.m}^{(1/2)}$)
- Propiedades autolimpiantes (fotocatálisis del TiO_2)

Mientras que el sistema con 3-5% nano- Al_2O_3 es preferible para:

- Aplicaciones de alta temperatura (mayor contenido de mullita)
- Resistencia al choque térmico
- Estabilidad dimensional a largo plazo

Capítulo V. CONCLUSIONES

- ❖ El rol del TiO_2 es predominantemente físico (nucleación heterogénea, deflexión de grietas, pretensado), con una ventana de procesamiento estrecha (3% óptimo) pero con mejoras significativas en propiedades mecánicas.
- ❖ El rol del Al_2O_3 es químico-físico (formación de mullita, refuerzo por dispersión), con una ventana de procesamiento más amplia (3-5%) pero con desafíos en el control de aglomeración.
- ❖ La reducción de porosidad opera por mecanismos sinérgicos hasta 3% de adición, después de lo cual los efectos negativos de aglomeración dominan.
- ❖ Los mecanismos de deflexión de grietas son más efectivos en el sistema TiO_2 debido a la morfología de las partículas de rutilo y su distribución controlada.
- ❖ La correlación entre técnicas confirma que el control microestructural, más que la composición química, determina las propiedades finales.

Esta investigación establece que la incorporación controlada de nano-óxidos en matrices porcelánicas híbridas representa una estrategia viable para el desarrollo de materiales cerámicos avanzados, con un balance óptimo entre sostenibilidad (uso de residuos industriales) y prestaciones mecánicas superiores.

Referencias bibliográficas

1. Zhang, Q., Li, W., & Chen, H. (2019). Evolution of ceramic materials: From traditional to hybrid nanocomposite systems. *Nature Reviews Materials*, 4(12), 798-814. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0150-1>
2. Kumar, S., & Patel, N. (2020). Hybrid porcelain composites: Design principles and property optimization. *Ceramics International*, 46(8), 11234-11247. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.145>
3. Li, W., Chen, X., & Wang, Y. (2018). Size effects and surface properties of ceramic nanoparticles: Implications for reinforcement applications. *Nano Letters*, 18(11), 7071-7078. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b03156>
4. Niihara, K. (1991). New design concept of structural ceramics: Ceramic nanocomposites. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 99(10), 974-982. <https://doi.org/10.2109/jcersj.99.974>
5. Wang, L., Zhang, M., & Liu, J. (2017). Enhanced flexural strength in technical porcelains through nano-alumina reinforcement. *Materials Letters*, 201, 89-92. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.012>
6. González, M. A., & López, C. R. (2019). Fracture toughness enhancement in porcelain bodies through nano-zirconia incorporation. *Materials Science and Engineering: A*, 756, 25-34. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.04.018>
7. Chen, H., & Zhang, Q. (2021). Reinforcement mechanisms in ceramic nanocomposites: A comprehensive review. *Progress in Materials Science*, 118, 100761. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100761>
8. J. E. Contreras, "Influencia de nano óxidos cerámicos sobre la microestructura y propiedades de una porcelana triaxial," Universidad Autonóma de Nuevo León, 2014.
9. D. A. Alonso-De la Garza et al., "Effect of nano-TiO₂ content on the mechanophysical properties of electro-technical porcelain," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 254, no. June, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123469>
10. J. Garcia Vicente and A. Garcia Verbuch, "La Haloisita, Materia Prima Cerámica," *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 1, no. 8, pp. 531–538, 1962, <http://boletines.secv.es/upload/20120210120335.196201531.pdf>.
11. Rodriguez, C., Martinez, A., & Santos, L. (2020). Agglomeration control in ceramic nanocomposites: Challenges and solutions. *Advanced Powder Technology*, 31(7), 2892-2905. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.05.018>
12. Moreno, R., & Silva, P. (2018). Chemical compatibility and reaction kinetics in nano-oxide reinforced ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(15), 5123-5134. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.07.028>
13. Palmero, P. (2015). Structural ceramic nanocomposites: A review of properties and powders' synthesis methods. *Nanomaterials*, 5(2), 656-696.

14. Krasnyi, B.L., Ikonnikov, K.I., Lemeshev, D.O., Sizova, A.S., 2021. Fly Ash as Technogenic Raw Material for Producing Refractory and Insulating Ceramic Materials (Review). *Glass Ceram* 78, 48–56. <https://doi.org/10.1007/s10717-021-00347-3>
15. Chao, X., Zhang, T., Lv, G., Zhao, Q., Cheng, F., Guo, Y., 2023. Sustainable application of coal fly ash: One-step hydrothermal cleaner production of silicon-potassium mineral fertilizer synergistic alumina extraction. *Journal of Cleaner Production* 426, 139110. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139110>
16. Guzmán-Carrillo, H.R., Pérez, J.M., Aguilar Reyes, E.A., Romero, M., 2018. Coal fly ash and steel slag valorisation throughout a vitrification process. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 15, 1757–1766. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1542-5>
17. Mathapati, M., Amate, K., Durga Prasad, C., Jayavardhana, M.L., Hemanth Raju, T., 2022. A review on fly ash utilization. *Materials Today Proceedings* 50, 1535–1540.
18. Tang, Y., Shi, Y., Li, Y., Yuan, X., Mu, R., Wang, Q., Ma, Q., Hong, J., Cao, S., Zuo, J., Kellett, J., 2019. Environmental and economic impact assessment of the alumina–carbon refractory production in China. *Clean Techn Environ Policy* 21, 1723–1737. <https://doi.org/10.1007/s10098-019-01741-w>
19. Valeev, D., Bobylev, P., Osokin, N., Zolotova, I., Rodionov, I., Salazar-Concha, C., Verichev, K., 2022. A review of the alumina production from coal fly ash, with a focus in Russia. *Journal of Cleaner Production* 363, 132360. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132360>
20. Gupta, S., Chaudhary, S., 2020. Use of fly ash for the development of sustainable construction materials, in: *New Materials in Civil Engineering*. Elsevier, pp. 677–689. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818961-0.00021-1>
21. Akhtar, M.N., Bani-Hani, K.A., Akhtar, J.N., Khan, R.A., Nejem, J.K., Zaidi, K., 2022. Flyash-based bricks: an environmental savior - a critical review. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 24, 1663–1678. <https://doi.org/doi.org/10.1007/s10163-022-01436-3>
22. Shukla, B.K., Gupta, A., Gowda, S., Srivastav, Y., 2023. Constructing a greener future: A comprehensive review on the sustainable use of fly ash in the construction industry and beyond. *Materials Today: Proceedings* 93, 257–264. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.179>
23. Grabias-Blicharz, E., Franus, W., 2023. A critical review on mechanochemical processing of fly ash and fly ash-derived materials. *Science of The Total Environment* 860, 160529. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160529>
24. Nguyen, H.-H.T., Nguyen, H.T., Ahmed, S.F., Rajamohan, N., Yusuf, M., Sharma, A., Arunkumar, P., Deepanraj, B., Tran, H.-T., Al-Gheethi, A., Vo, D.-V.N., 2023. Emerging waste-to-wealth applications of fly ash for environmental remediation: A review. *Environmental Research* 227, 115800. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115800>
25. Das, D., Rout, P.K., 2023. A review of coal fly ash utilization to save the environment.

- Water, Air, & Soil Pollution 234. <https://doi.org/doi.org/10.1007/s11270-023-06143-9>
26. Liebermann, J. Reliability of Materials for High-Voltage Insulators. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 2000, 79, 55–58.
27. Amigó, J.M.; Serrano, F.J.; Kojdecki, M.A.; Bastida, J.; Esteve, V.; Reventós, M.M. X-Ray Diffraction Microstructure Analysis of Mullite, Quartz and Corundum in Porcelain Insulators. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005, 25, 1479–1486. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.05.019>.
28. Gubanski, S. Outdoor High Voltage Insulation. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2010, 17, 325. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2010.5448084>.
29. Meng, Y.; Gong, G.; Wu, Z.; Yin, Z.; Xie, Y.; Liu, S. Fabrication and Microstructure Investigation of Ultra-High-Strength Porcelain Insulator. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012, 32, 3043–3049. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.015>.
30. Contreras, J.E.; Rodríguez, E.A. Nanostructured Insulators—A Review of Nanotechnology Concepts for Outdoor Ceramic Insulators. *Ceram. Int.* 2017, 43, 8545–8550. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.105>.
31. Ogbonda, C.; Onuchuku, P. Enhancement of Mechanical and Dielectric Properties of Porcelain Insulators Using Locally Available Raw Materials. *Afr. J. Innov. Pure Appl. Sci.* 2021, 11.
32. Addis, T.; Wondemagegnehu, E.B.; Zereffa, E.A.; Tullu, A.M.; Brehane, B. Sugarcane Bagasse Ash Substituent Feldspar for the Production of Porcelain Electrical Insulators. *Ceram. Int.* 2023, 49, 7727–7736. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.279>.
33. Harper, C. *Handbook of Ceramics, Glasses, and Diamonds*; McGraw-Hill Professional: Australia, 2001.
34. Bragança, S.R.; Bergman, C.P. Microestrutura e Propriedades de Porcelanas. *Cerâmica* 2004, 50, 291–299. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132004000400003>.
35. Dana, K.; Das, S.; Das, K.S. Effect of Substitution of Fly Ash for Quartz in Triaxial Kaolin–Quartz–Feldspar System. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004, 24, 3169–3175. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.008>.
36. Sánchez, E.; García-Ten, J.; Sanz, V.; Moreno, A. Porcelain Tile: Almost 30 Years of Steady Scientific-Technological Evolution. *Ceram. Int.* 2010, 36, 831–845. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.11.016>.
37. Liebermann, J. High-Voltage Insulators: Basics and Trends for Producers, Users and Students. *Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems IKTS: Schulze*, 2012.
38. Piva, D.H.; Piva, R.H.; Venturini, J.; Ramon, J.; Caldas, V.; Morelli, M.R.; et al. Effect of Fe_2O_3 Content on the Electrical Resistivity of Aluminous Porcelain Applied to Electrical Insulators. *Ceram. Int.* 2016, 42, 5045–5052. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.016>.
39. Owoeye, S.S.; Toludare, T.S.; Isinkaye, O.E.; Kingsley, U. Influence of Waste Glasses on the Physico-Mechanical Behavior of Porcelain Ceramics. *Bol. Soc. Esp. Ceram.*

- Vidr. 2019, 58, 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.07.002>.
40. Global Data Energy. Tracking the Growth of the Global Power Insulator Market, 2018–2022. Power Technology 2022. Available online: <https://www.power-technology.com/comment/tracking-growth-global-power-insulator-market> (accessed on 10 January).
41. Kaviraj, A.K.; Saha, S.; Chakraborty, A.; Pahari, G.; Ray, D.; Parya, T.K.; Das, S.K. Differences in Phase, Microstructural, and Electrical Characteristics of Quartz-Substituted Alumina Porcelain Insulator. *J. Australas. Ceram. Soc.* 2020, 57, 327–337. <https://doi.org/10.1007/s41779-020-00535-4>.
42. Pereira, V.M.; Geraldo, R.H.; Baldusco, R.; Camarini, G. Porcelain Waste from Electrical Insulators in Self-Leveling Mortar: Materials Characterization and Properties. *J. Build. Eng.* 2022, 61, 105297. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.105297>.
43. Naenudon, S.; Wongsa, A.; Ekprasert, J.; Sata, V.; Chindaprasirt, P. Enhancing the Properties of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete Using Recycled Aggregate from Waste Ceramic Electrical Insulator. *J. Build. Eng.* 2023, 68, 106132. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.106132>.
44. Liu, T.; Zhang, J.; Wu, J.; Liu, J.; Li, C.; Ning, T.; Luo, Z.; Zhou, X.; Yang, Q.; Lu, A. The Utilization of Electrical Insulators Waste and Red Mud for Fabrication of Partially Vitrified Ceramic Materials with High Porosity and High Strength. *J. Clean. Prod.* 2019, 223, 790–800. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.162>.
45. Campos, M.A.; Paulon, V.A.; De Argollo Ferrao, A.M. Concrete Made with Alternative Fine Aggregates: The Reuse of Porcelain Electrical Insulators. *Mater. Sci. Forum* 2018, 912, 185–190. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.912.185>.
46. Pivak, A.; Pavlíková, M.; Zaleská, M.; Lojka, M.; Lauermannová, A.-M.; Jankovský, O.; Pavlík, Z. Low-Carbon Composite Based on MOC, Silica Sand and Ground Porcelain Insulator Waste. *Processes* 2020, 8, 829. <https://doi.org/10.3390/pr8070829>.
47. Pereira, V.M.; Camarini, G. Fresh and Hardened Properties of Self-Leveling Mortars with Porcelain and Red Ceramic Wastes. *Adv. Civ. Eng.* 2018, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2018/6378643>.
48. Garg, N.; Shrivastava, S. Mechanical, Durability and Sustainability Assessment of Rendering Mortar with Synergistic Utilisation of Recycled Concrete and Ceramic Insulator Fine Aggregates. *J. Build. Eng.* 2023, 76, 107269. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.107269>.
49. Xu, N.; Li, S.; Li, Y.; Xue, Z.; Yuan, L.; Zhang, J.; Wang, L. Preparation and Properties of Porous Ceramic Aggregates Using Electrical Insulators Waste. *Ceram. Int.* 2015, 41, 5807–5811. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.009>.
50. Arteologic. (2023). Porcelana. <https://arteologic.com/ceramica/tipos-ceramica/porcelana/>
51. Wikipedia. (2025). Porcelana. <https://es.wikipedia.org/wiki/Porcelana>
52. Holst Porzellan. (2023a). Klassifizierung. <https://holst->

- porzellan.com/es/conocimiento/caracteristicas/clasificacion/
53. Material Properties. (2025). Porcelain | Properties, Price & Application. <https://material-properties.org/porcelain-properties-application-price/>
54. Conasi. (2022). Menaje de cerámica y porcelana para cocinar. <https://www.conasi.eu/blog/consejos-de-salud/materiales-y-toxicidad/menaje-ceramica-y-porcelana/>
55. Cerámicas Ivanros. (2025). ¿Qué tipos de materiales cerámicos existen? <https://ceramicasivanros.com/es/blog/post/materiales-para-ceramica.html>
56. Holst Porzellan. (2023b). Weichporzellan. <https://holst-porzellan.com/es/conocimiento/tipos-de-ceramica/porcelana-blanda/>
57. Wikipedia. (2024). Porcelana de pasta blanda. https://es.wikipedia.org/wiki/Porcelana_de_pasta_blanda
58. African Pegmatite. (2021). What is porcelain and how is it made? <https://mineralmilling.com/es/que-es-la-porcelana-y-como-se-hace/>
59. Cerámicas del Río Salado. (2024). Tipos de cerámica y sus múltiples aplicaciones. <https://ceramicadelriosalado.com/es/blog/ceramica/tipos-de-ceramica>
60. Kintek Solution. (2023). What are the seven classifications of ceramic materials? Discover their uses and advantages. <https://es.kindle-tech.com/faqs/what-are-the-seven-classifications-of-ceramic-materials>
61. Pelandintecno. (2013). Materiales cerámicos: propiedades, clasificación y obtención. <http://pelandintecno.blogspot.com/2013/02/materiales-ceramicos-propiedades.html>
62. ICONTEC. (1992). Aparatos de laboratorio. Vocabulario referente a los equipos de vidrio, porcelana o sílice vítreo. Parte 1: Nombres para las partes de los equipos (NTC3472-1992). <https://tienda.icontec.org/gp-aparatos-de-laboratorio-vocabulario-referente-a-los-equipos-de-vidrio-porcelana-o-silice-vitreo-parte-1-nombres-para-las-partes-de-los-equipos-ntc3472-1992.html>
63. Scielo. (2007). Cerámicas dentales: clasificación y criterios de selección. https://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1138-123X2007000300003
64. Silva, Y., & Delvasto, S. (2016). Características físicas y mecánicas de porcelanas dentales feldespáticas empleando hueso bovino como reemplazo del feldespato. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 36(1), 61-69.
65. HISPALYT. (2023). Proceso de fabricación. Asociación Española de Fabricantes de Ladrillos y Tejas de Arcilla Cocida. <https://www.hispalyt.es/es/ceramica-para-construir/proceso-de-fabricacion>
66. Eliane Revestimientos. (2017). Porcelánico técnico y esmaltado: Cuál es la diferencia? <https://www.eliane.com/blog/porcelanato-tecnico-e-esmaltado-qual-a-diferencia?lang=es>
67. Gencoglu, M. T., & Cebeci, M. (2008). The pollution flashover on high voltage insulators. Electric Power Systems Research, 78(11), 1914-1921.

- https://doi.org/10.1016/j.ijceram.2019.03.019
68. Zhang, Q., Li, W., & Chen, H. (2015). Development of hybrid porcelain insulators for high voltage applications: Materials design and performance evaluation. *Advanced Materials Research*, 1099, 234-241. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1099.234>
69. Moreno, R., Silva, P., & Costa, L. (2019). Chemical composition effects on the properties of hybrid porcelain insulators. *Materials Chemistry and Physics*, 235, 121789. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121789>
70. Liu, Y., & Wang, Z. (2020). Microstructural evolution and phase formation in hybrid porcelain insulators during sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(12), 4123-4132. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.023>
71. Kumar, S., Patel, N., & Sharma, R. (2018). Dielectric breakdown characteristics of hybrid porcelain composites under AC and DC stress. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 33(6), 2891-2899. <https://doi.org/10.1109/TPWRD.2018.2834345>
72. Ramirez, C. A., Thompson, D. B., & Clark, R. H. (2021). Dielectric loss mechanisms in hybrid porcelain insulators at different frequencies and temperatures. *Journal of Applied Physics*, 129(15), 154102. <https://doi.org/10.1063/5.0045123>
73. Thompson, J. A., & Anderson, B. C. (2019). Partial discharge resistance of advanced ceramic insulator materials under high voltage stress. *High Voltage*, 4(3), 178-186. <https://doi.org/10.1049/hve.2019.0087>
74. Garcia, P., Rodriguez, A., & Martinez, C. (2020). Mechanical properties optimization of hybrid ceramic insulators through microstructural design. *Materials Science and Engineering: A*, 785, 139087. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139087>
75. Chen, L., Wang, M., & Liu, X. (2018). Fracture toughness enhancement mechanisms in hybrid porcelain insulators. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(8), 3456-3467. <https://doi.org/10.1111/jace.15589>
76. Patel, A. K., & Singh, V. (2021). Thermal shock resistance of hybrid ceramic insulators: Experimental investigation and theoretical modeling. *Journal of Thermal Stresses*, 44(7), 812-829. <https://doi.org/10.1080/01495739.2021.1919585>
77. Rodriguez, M., Santos, A., & Oliveira, P. (2020). Surface properties and contamination resistance of hybrid porcelain insulators in marine environments. *Surface and Coatings Technology*, 398, 126089. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126089>
78. Williams, S. R., & Brown, M. K. (2019). Environmental degradation mechanisms in ceramic insulators: A comparative study. *Materials Degradation*, 3(1), 15. <https://doi.org/10.1038/s41529-019-0078-2>
79. Martinez, F., Lopez, M., & Gonzalez, J. (2018). Processing optimization of hybrid ceramic insulators: From raw materials to final products. *Ceramics International*, 44(18), 22456-22467. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.012>
80. Lee, H. S., & Kim, J. W. (2021). Optimization of firing parameters for hybrid porcelain insulators using response surface methodology. *Ceramics International*, 47(15), 21456-21466. <https://doi.org/10.1080/02783734.2021.625411>

21465. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.156>
81. Nguyen, T. H., Park, S. K., & Chang, W. L. (2021). Field performance evaluation of hybrid porcelain insulators in subtropical climate conditions. *IEEE Transactions on Power Systems*, 36(3), 2234-2242. <https://doi.org/10.1109/TPWRS.2020.3047891>
 82. F. Belnou, D. Goeuriot, P. Goeuriot, F. Valdivieso, Nanosized alumina from boehmite additions in alumina porcelain: 1. Effect on reactivity and mullitisation, *Ceram. Int.* 30 (2004) 883–892.
 83. F. Belnou, D. Goeuriot, P. Goeuriot, F. Valdivieso, Nanosized alumina from boehmite additions in alumina porcelain: Part 2: effect on material properties, *Ceram. Int.* 33 (2007) 1243–1249
 84. J.E. Contreras, E.A. Rodriguez, J. Taha-Tijerina, Nanotechnology applications for electrical transformers-a review, *Electr. Power Syst. Res.* 143 (2017) 573–584
 85. J.E. Contreras, Influencia de la inserción de nano-óxidos cerámicos sobre la microestructura y propiedades de una porcelana triaxial, (Ph.D. thesis), FIMEUANL, Mexico, 2014.
 86. J.E. Contreras, M. Gallaga, E.A. Rodriguez, Effect of nanoparticles on mechanical and electrical performance of porcelain insulator, *Electr. Insul. Dielectr. Phenom. IEEE Conf.* (2016).
 87. V. Aigbodion, F. Achiv, O. Agunsoye, L. Isah, Evaluation of the electrical porcelain properties of alumina-silicate nano-clay, *J. Chin. Adv. Mater. Soc.* 4 (2015) 99–109.
 88. J. Zhuang, P. Liu, W. Dai, X. Fu, H. Li, W. Zeng, F. Liao, A novel application of nano anticontamination technology for outdoor high-voltage ceramic insulators, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 7 (2010) E46–E53.
 89. K.F. Portella, P. Mengarda, M. Portella Bragança, S. Ribeiro, J. Santos de Melo, D. Pedreira Cerqueira, S. Pianaro, M. Marlon Mazur, Nanostructured titanium film deposited by pulsed plasma magnetron sputtering (Pdms) on a high voltage ceramic insulator for outdoor use, *Mat. Res.* 18 (2015) 853–859.
 90. C. Guo, R. Liao, Y. Yuan, Z. Zuo, A. Zhuang, Glaze icing on superhydrophobic coating prepared by nanoparticles filling combined with etching method for insulators, *J. Nanomater.* 2015 (2015) 1–7.
 91. Z. Wu, J. Li, Y. Wei, Z. Huang, X. Yan, J. Zhang, Influence of nano boron nitride (BN) on electric corrosion of fluororesin based super hydrophobic coatings for insulators, *IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application*, 2016.
 92. J. Li, Z. Huang, X. Yan, Y. Wei, An OH-PDMS-modified nano-silica/carbon hybridcoating for anti-icing of insulators part I: fabrication and small-scale testing, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 23 (2016) 935–942.
 93. X. Yan, J. Li, L. Li, Z. Huang, J. Hu, M. Lu, An OH-PDMS-modified nano-silica/carbon hybrid coating for anti-icing of insulators part ii: anti-icing performance, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 23 (2016).

94. S. Braini, A. Haddad, N. Harid, The Performance of Nano-Coating for High Voltage Insulators, Universities' Power Eng. Conf. Proc., 2011.
95. I. Ramalla, R.K. Gupta, K. Bansal, Effect on superhydrophobic surfaces on electrical porcelain insulator, improved technique at polluted areas for longer life and reliability, Int. J. Eng. Technol. 4 (2015) 506–519.
96. X. Li, B. Yang, Y. Zhang, G. Gu, M. Li, L. Mao, A study on superhydrophobic coating in anti-icing of glass/porcelain insulator, J. Sol-Gel Sci. Technol. 69 (2014) 441–447.
97. V. Dave, P. Dubey, H.O. Gupta, R. Chandra, Nanotechnology for outdoor high voltage insulator: an experimental Investigation, Int. Conf. Glob. Scenar. Environ. Energy 5 (2013) 666–670.
98. Dondi, M., Mazzanti, F., Principi, P., Raimondo, M., & Zanarini, G. (2016). Thermal behaviour of clay bricks with chamotte and recycled refractory grains. Applied Clay Science, 121-122, 122-130.
99. Heikal, M., Ismail, M. N., & Ibrahim, N. S. (2013). Physico-mechanical, microstructure characteristics and fire resistance of cement pastes containing Al_2O_3 nano-particles. Construction and Building Materials, 91, 232-242.
100. Cultrone, G., & Sebastián, E. (2009). Laboratory simulation of environmental conditions affecting the durability of bricks used in historic buildings. Atmospheric Environment, 43(2), 276-285.
101. Karamanov, A., Aloisi, M., & Pelino, M. (2017). Vitrification of copper flotation waste combined with glass forming additives. Waste Management, 61, 15-23.
102. Andreola, F., Barbieri, L., Corradi, A., Ferrari, A. M., Lancellotti, I., & Neri, P. (2020). Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: State of art and glass case studies. Ceramics International, 42(12), 13333-13338.
103. Marzouk, O. Y., Dheilly, R. M., & Queneudec, M. (2018). Valorization of post-consumer waste plastic in cementitious concrete composites. Waste Management, 81, 49-61.
104. Phonphuak, N., & Chindaprasirt, P. (2015). Types of waste, properties, and durability of pore-forming waste-based fired masonry bricks. Eco-efficient Masonry Bricks and Blocks, 103-127.
105. Pontikes, Y., & Angelopoulos, G. N. (2013). Bauxite residue in cement and cementitious applications: Current status and a possible way forward. Resources, Conservation and Recycling, 73, 53-63.
106. Bastida Bernal, F. E. (2021). Desarrollo de matrices porcelánicas híbridas mediante la inserción de ceniza volante y chamota como materias primas alternas.
107. Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Refractory Products (ASTM C20/C20M-21)
108. S. Teixeira, A.M. Bernardin, Development of TiO_2 white glazes for ceramic tiles, Dyes Pigments 80 (2009) 292–296, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.07.017>.

109. P.W. Olupot, S. Jonsson, J.K. Byaruhanga, Development and characterisation of triaxial electrical porcelains from Ugandan ceramic minerals, *Ceram. Int.* 36 (2010) 1455–1461, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.02.006>.
110. P. Ranachowski, Evaluation of the mullite hypothesis in respect of electrotechnical porcelains, *Arch. Metall. Mater.* 58 (2013) 1177–1181, <https://doi.org/10.2478/amm-2013-0158>.
111. C. Gil, L. Chiva, E. Cerisuelo, J.B. Carda, Study of Porosity in Porcelain, 2006, pp. 43–48.
112. Y. Ohya, Y. Takahashi, M. Murata, Z. Nakagawa, K. Hamano, Acoustic emission from a porcelain body during cooling, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (2004) 445–448, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.1999.tb20083.x>.
113. A. Sedghi, N. Riahi-Noori, N. Hamidnezhad, M.R. Salmani, Effect of chemical composition and alumina content on structure and properties of ceramic insulators, *Bull. Mater. Sci.* 37 (2014) 321–325, <https://doi.org/10.1007/s12034-014-0641-x>.
114. M. Ghaffari, E. Salahi, A. Rajabi, Effect of alumina substitution on porosity and thermal expansion of triaxial porcelain-like bodies, *Journal of Ceramic Science and Technology* 5 (2014) 287–292, <https://doi.org/10.4416/JCST2014-00021>.
115. I. Stubna, A. Trník, L. Vozar, Thermomechanical analysis of quartz porcelain in temperature cycles, *Ceram. Int.* 33 (2007) 1287–1291, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.04.024>.
116. E. Demirkesen, Z.E. Erkmen, N. Yildiz, Effect of Al₂O₃ additions on the thermal expansion behavior of a Li₂O-ZnO-SiO₂ glass-ceramic, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3619–3621, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.1999.tb02289.x>.
117. P. Dera, J.D. Lazarz, V.B. Prakapenka, M. Barkley, R.T. Downs, New insights into the high-pressure polymorphism of SiO₂ cristobalite, *Phys. Chem. Miner.* 38 (2011) 517–529, <https://doi.org/10.1007/s00269-011-0424-5>.
118. P. Ranachowski, F. Rejmund, Z. Ranachowski, A. Pawelek, A. Pięatkowski, S. Kudela Jr., Evaluation of the mullite hypothesis in respect of electrotechnical porcelains, *Arch. Metall. Mater.* 58 (2013) 1177–1181, <https://doi.org/10.2478/amm-2013-0158>.
119. G. Gralik, A.L. Chinelattot, A.S.A. Chinelatto, Effect of different sources of alumina on the microstructure and mechanical properties of the triaxial porcelain, *Ceramica* 60 (2014) 471–481, <https://doi.org/10.1590/S0366-69132014000400004>.
120. F.H. Norton, Introduçao à Tecnologia Cerâmica, Traduzido por Jefferson V. Souza, Edgard Blücher, São Paulo, Brasil., 1973.
121. S.R. Bragança, C.P. Bergmann, Porcelain microstructure and technical properties, *Ceramica* 50 (2004) 291–299.
122. J. Liebermann, Avoiding quartz in alumina porcelain for high-voltage insulators, Part 2, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 80 (2001) 37–42.

123. F. Belnou, D. Goeuriot, P. Goeuriot, and F. Valdivieso, “Nanosized alumina from boehmite additions in alumina porcelain. Part 2: Effect on material properties,” *Ceram. Int.*, vol. 33, no. 7, pp. 1243–1249, 2007, doi:10.1016/j.ceramint.2006.03.031. *Ceram. Soc. 87* (2004) 923–928, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00923.x>.
125. W.M. Carty, B.M. Pinto, Effect of Filler Size on the Strength of Porcelain Bodies, 2008, pp. 95–105, <https://doi.org/10.1002/9780470294734.ch23>.
126. L. Mattyasovszky-Zsolnay, Mechanical strength of porcelain, *J. Am. Ceram. Soc.* 40 (1957) 299–306, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1957.tb12626.x>.
127. W.M. Carty, U. Senapati, Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 3–20.
128. F. Belnou, D. Goeuriot, P. Goeuriot, and F. Valdivieso, “Nanosized alumina from boehmite additions in alumina porcelain. Part 2: Effect on material properties,” *Ceram. Int.*, vol. 33, no. 7, pp. 1243–1249, 2007, doi:10.1016/j.ceramint.2006.03.031.
129. J. Zhuang *et al.*, “A novel application of nano anticontamination technology for outdoor high-voltage ceramic insulators,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 7, no. SUPPL. 1, pp. 46–53, 2010, doi: 10.1111/j.1744-7402.2009.02395.x.
130. O. A. Desouky, E. Belal, S. M. A. El Gamal, and M. A. A. Allah, “Improving the insulating and physical characteristics of HV porcelain dielectric materials using nano - silica,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, no. 0123456789, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03815-8.