

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
QUERÉTARO
FACULTAD DE QUÍMICA**

**“FABRICACIÓN DE UN CERÁMICO DE POROSIDAD
CONTROLADA BASE Al_2O_3 ”**

TESIS INDIVIDUAL

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO EN MATERIAES**

PRESENTA

RAMIRO MARROQUÍN GARCÍA

DIRIGIDA POR

Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2015.



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
QUERÉTARO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“FABRICACIÓN DE UN CERÁMICO DE POROSIDAD
CONTROLADA BASE Al_2O_3 ”**

TESIS INDIVIDUAL

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

RAMIRO MARROQUÍN GARCÍA

DIRIGIDA POR

Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ

SINODALES

Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ _____
DIRECTOR

Dr. VICTOR MANUEL ARRELLANO BADILLO _____
SINODAL

Dr. FRANCISCO JAVIER DE MOURE FLORES _____
SINODAL

M. en C. GUSTAVO PÉDRAZA ABOYTES _____
SINODAL

INDICE GENERAL

Contenido

INDICE GENERAL	i
INDICE DE CUADROS	iii
INDICE DE FIGURAS	iv
RESUMEN	
1. ANTECEDENTES	1
1.1 Los cerámicos	1
1.2 Propiedades generales de los cerámicos	3
1.3 Cerámicos en el mundo	5
1.4 Óxido de aluminio	6
1.4.1 Procesamiento de la alúmina	7
1.4.1.1 Extracción	8
1.4.1.2 Precipitación	8
1.4.1.3 Calcinación	9
1.5 Sinterizado	9
1.6 Conminución	12
1.7 Proteínas	13
1.8 Procesos de conformado de cerámicos	14
1.8.1 Prensado en seco	14
1.8.2 Prensado en caliente	15
1.8.3 Vaciado de suspensiones	15
1.9 Aditivos	15
1.9.1 Aglutinantes	15
1.9.2 Plastificantes	16
2. HIPÓTESIS	17
3. OBJETIVOS	18
3.1 General	18

3.2 Específicos	18
4. METODOLOGÍA	19
4.1 Diseño experimental	19
4.2 Métodos	19
4.2.1 Obtención de la suspensión cerámica	19
4.2.2 Obtención de piezas en verde	21
4.2.3 Sinterizado	21
4.2.4 Revelado de microestructura	21
4.2.5 Porcentaje de porosidad en volumen	21
4.2.6 Cálculos	21
4.2.7 Micrografías	21
5. RESULTADOS	22
5.1 Porcentaje de porosidad en volumen	22
5.2 Efecto del tiempo de molienda en el % de porosidad en volumen	22
5.3 Efecto del compuesto de adición en el % de porosidad en volumen	23
5.4 Micrografías	23
6. DISCUSIÓN	25
6.1 Porcentaje de porosidad en volumen	25
6.2 Efecto del tiempo de molienda en el % de porosidad en volumen	26
6.3 Efecto del compuesto de adición en el % de porosidad en volumen	26
6.4 Análisis de micrografías	27
7. CONCLUSIONES	30
8. REFERENCIAS	31

INDICE DE CUADROS.

Cuadro.		Página.
1	Propiedades y aplicaciones de algunos cerámicos	4
2	Propiedades generalizadas de cerámicos con elevado contenido de alúmina	7
3	Parámetros que existen en la sinterización de cerámicos	10
4	Cantidad de alúmina, albúmina, polietilenglicol utilizadas	20
5	Modelo utilizado en los experimentos.	20

INDICE DE FIGURAS

Figura.		Página.
1	Desarrollo de materiales a través del tiempo: incremento de la información tecnológica.	2
2	Comparación de los diferentes aspectos de los cerámicos tradicionales y los cerámicos avanzados	2
3	Los cuatro niveles de los triángulos jerárquicos que involucran diferentes grupos de materiales. Nivel 1 (Metales, polímeros, cerámicos); Nivel 2 (Vidrios, cerámicos hidráulicos); Nivel 3 (Cerámicos avanzados base óxido, base no-óxido); Nivel 4 (Diagramas de Fase SiO_2 , $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$)	3
4	Estructura de la α - Al_2O_3 o α -Alúmina	6
5	Proceso Bayer.	8
6	Secuencias de deshidroxidación/calcinación de los hidróxidos de aluminio contenidos en distintos minerales	9
7	Representación esquemática de las variables que ayudan a la sinterización	12
8	Rango de tamaño de partícula alcanzado con los diferentes molinos.	13
9	Ilustración esquemática de la desnaturalización de proteínas globulares, adaptado	14
10	Ilustración esquemática de la formación de gel con una proteína globular en una suspensión de polvo cerámico	14
11	Tres pasos del proceso de prensado en seco	15
12	Diagrama de diseño experimental	19
13	Grafica comparativa % de porosidad	22
14	Micrografías de la serie C, aumentos 138-141 X	23
15	Micrografías de la serie D, aumentos 132-143 X	24
16	Análisis de varianza; tiempo de molienda vs porcentaje de porosidad en volumen	26

17	Análisis de varianza; compuesto de adición vs porcentaje de porosidad en volumen	27
18	Micrografías de la serie C, aumentos 10000 X	28
19	Micrografías de la serie D, aumentos 10000 X	29

RESUMEN

En el presente trabajo se fabricaron piezas cerámicas usando como base alúmina y albúmina. Se buscó determinar el efecto en la porosidad de algunos compuestos añadidos en la fabricación (glicerina, sacarosa molida, alcohol polivinílico, alginato de sodio) y el del tiempo de molienda. Las piezas fabricadas con glicerina y con alginato de sodio no exhibieron propiedades mecánicas suficientes como para procesarlas en el microscopio, por lo que no fueron tomadas en cuenta. No se encontró efecto significativo ni de los compuestos utilizados, ni del tiempo de molienda sobre la porosidad de las piezas fabricadas, en ese sentido la cantidad de albúmina sí tuvo un efecto: a menor cantidad de alúmina menor porcentaje de porosidad. Se evaluó la porosidad y la forma de la microestructura del material a niveles micrométricos de las muestras que contenían alcohol polivinílico y sacarosa molida, los poros encontrados en las piezas tienen un diámetro inferior a $5\ \mu\text{m}$ y la forma de los granos en la mayoría de las piezas es regular. Las piezas D y C (2, 4, 5, 7 y 8) exhibieron una mejor retención de la forma macroscópica y por lo tanto son las mejores candidatas para su aplicación en piezas con porosidad controlada.

1. ANTECEDENTES

1.1 Los cerámicos

A lo largo de la historia los materiales han jugado un papel determinante en la competitividad de las sociedades, hoy en día una mejor comprensión a nivel molecular o atómico de los materiales se ha convertido en algo indispensable para desarrollar tecnología y mejorar los materiales. Los cerámicos juegan un papel muy importante en este sentido ya que han contribuido al progreso tecnológico en muchos sectores industriales (Heimann 2010).

La palabra cerámico encuentra su definición en el griego *keramos* que significa “arcilla de alfarero”, (Barry, 2007). Los griegos usaban esta palabra para referirse al antiguo concepto de la terracota (arcilla modelada y endurecida en horno), usando material geológico tomado del suelo. Los alfareros escogían principalmente suelos arcillosos que al ser mezclados con agua ofrecieran un estado de plasticidad adecuado para ser moldeado en un sinfín de formas (Bosch, 2007).

Químicamente hablando los cerámicos son compuestos inorgánicos no metálicos a excepción del carbono, ejemplos como los silicatos: caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, óxidos como la alúmina Al_2O_3 caen en esta definición. Estructuralmente hablando los cerámicos así como los metales se presentan en forma cristalina y amorfa (vidrio). Siendo la forma policristalina la más común debido a su facilidad de obtención y costo en comparación con la monocristalina (Rahaman, 2003).

Es acertado el paradigma de que cuando un gran progreso tecnológico toma lugar en un ambiente de alta competitividad la cantidad de materia prima requerida para avanzar es limitada (ver figura 1). La cantidad de conocimiento requerida para llevar a cabo un desarrollo tecnológico varía según el tipo de desarrollo que se quiera alcanzar (Heimann, 2010).

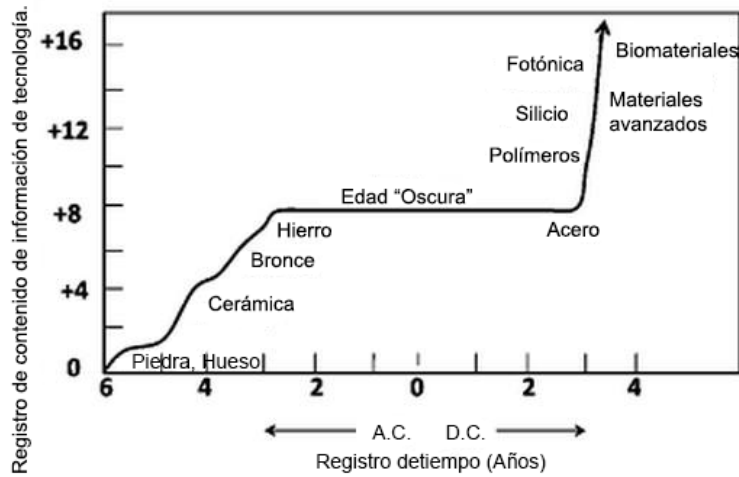


Figura 1. Desarrollo de materiales a través del tiempo: incremento de la información tecnológica, adaptado de (Heimann, 2010).

Los cerámicos avanzados a diferencia de los cerámicos que desde la antigüedad se llevan fabricando se han investigado por no menos de 50 años, sus principales usos residen (ver. Figura 2) en aplicaciones ópticas, eléctricas, magnéticas y con fines estructurales (por su elevada resistencia a altas temperaturas) (Rahaman, 2003).

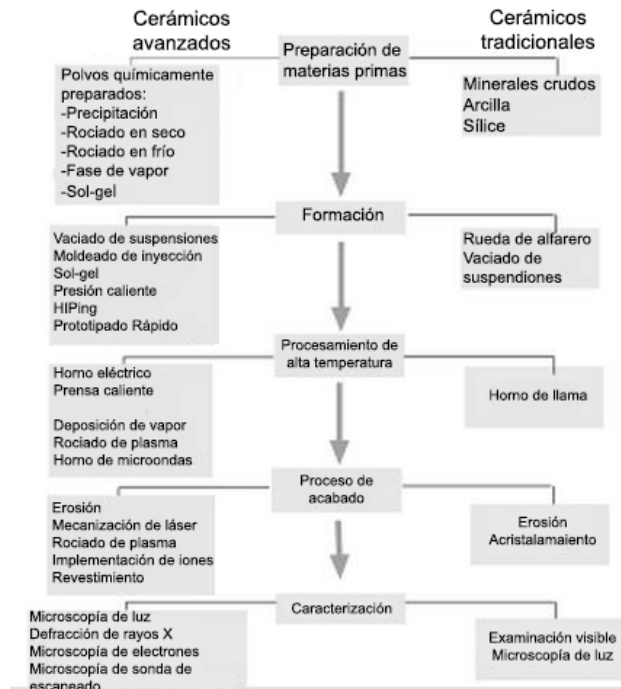


Figura 2. Comparación de los diferentes aspectos de los cerámicos tradicionales y los cerámicos avanzados, adaptado de (Barry, 2007).

Las clasificaciones de los cerámicos varían de acuerdo al material del que se fabriquen, el tiempo o simplemente el método de fabricación. Los cerámicos *sensu strictu* son los cerámicos más antiguos fabricados por el hombre son materiales inorgánicos, no metálicos de base silicato (ver figura 3). Este tipo de cerámicos son base para dos clasificaciones más, los cerámicos avanzados base óxido y los cerámicos avanzados base no-óxido (Heimann, 2010).

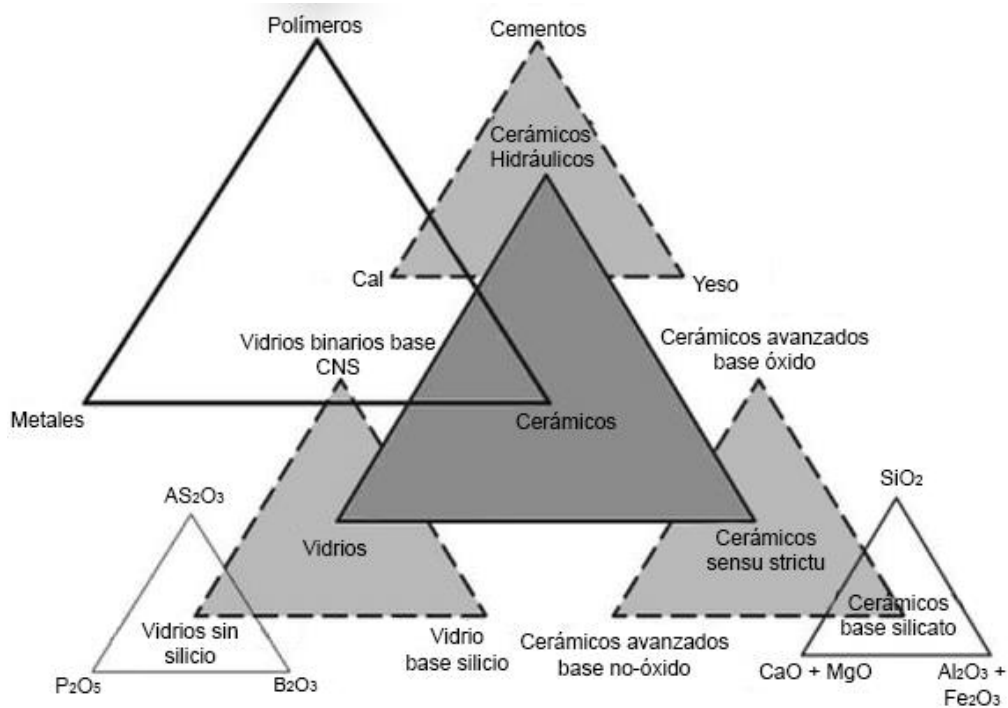


Figura 3. Los cuatro niveles de los triángulos jerárquicos que involucran diferentes grupos de materiales. Nivel 1 (Metales, polímeros, cerámicos); Nivel 2 (Vidrios, cerámicos hidráulicos); Nivel 3 (Cerámicos avanzados base óxido, base no-óxido); Nivel 4 (Diagramas de Fase SiO_2 , $CaO+MgO+Al_2O_3+Fe_2O_3$), adaptado de (Heimann, 2010).

1.2 Propiedades generales de los cerámicos.

La fragilidad es una de las características de los cerámicos más evidente y como ejemplo podemos tomar el de una persona que accidentalmente rompe una taza de té caliente al dejarla caer al piso. Los cerámicos deben esta fragilidad a la mezcla de enlaces iónicos y covalentes que mantienen unidos los átomos del

material. Podemos asumir que la mayoría de los cerámicos son frágiles a temperatura ambiente pero a no a temperaturas elevadas ya que el vidrio al ser un material que encaja en la definición química de cerámico se comporta como un fluido muy viscoso a temperaturas elevadas, (por debajo de la temperatura de transición vítrea), este tipo de características les da a los cerámicos usos muy variados (ver cuadro 1) (Heimann, 2010).

Cuadro 1. Propiedades y aplicaciones de algunos cerámicos, adaptado de (Barry, 2007).

Eléctrico	Oxido de Indio y estaño	Electrodo transparente
Dieléctrico	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Aislante bujía
Magnético	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cintas de grabación
Óptico	SiO_2	Fibras ópticas
Mecánico	SiC	Abrasivos para pulir
Térmico	AlN	Circuitos integrados
Mecánico	Diamante	Herramientas de corte

A diferencia de los metales los cerámicos tienen todos los electrones enlazados y no cuentan con electrones libres que les permitan conducir la electricidad. La conducción térmica en los cerámicos es casi nula en la mayoría de los casos, una de sus excepciones más notables es el diamante que como cerámico por definición es el material que tiene la mayor tasa de transferencia de calor, el mecanismo de transferencia de calor en estos materiales se da gracias a los fonones (Heimann, 2010).

La resistencia a la compresión puede ser comparable con la de los metales, algo que no ocurre con la resistencia a la tensión, uno de los materiales cerámicos sometidos a pruebas de tensión es el cemento. La inercia química es una de las principales ventajas de los cerámicos (Studart, 2006).

1.3 Cerámicos en el mundo.

Los cerámicos en la actualidad son un negocio multibillonario, alrededor del mundo vende aproximadamente \$100 billones de dólares por año, la distribución de países es muy limitada siendo Estados Unidos el mayor vendedor de cerámicos con un total por año de \$35 billones (Barry, 2007).

La distribución de productos está dividida en 6 categorías principales con sus correspondientes subdivisiones: 55% vidrio, 17% cerámicos avanzados, 10% cerámica ornamental, 9% porcelana, 7% refractarios, 2% arcillas estructurales (Barry, 2007).

El campo de estudio de este trabajo se concentra en el segundo grupo con mayor auge en el mundo los cerámicos avanzados los cuales tienen una distribución a nivel mundial de: 36% capacitores, 23% cerámicos electrónicos, 12% porcelana para la industria eléctrica, 8% cerámicos ingenieriles, 8% fibra óptica, 13% otros (Barry, 2007).

Los cerámicos ingenieriles o estructurales incluyen a materiales como el nitruro de silicio (Si_3N_4), carburo de silicio (SiC), zirconia (ZrO_2), carburo de boro (B_4C) y alúmina (Al_2O_3). Estos materiales son utilizados en herramientas de corte, revestimientos, intercambiadores de calor y partes ingenieriles debido a la facilidad de forma que puede obtenerse con los equipos adecuados. Sus propiedades más relevantes son las de alta resistencia a la temperatura, baja densidad, alta dureza, alta resistencia a la corrosión e inercia química (Barnes, 2000).

Estos materiales aún que son muy utilizados tienen que superar tres factores críticos para aumentar el porcentaje en cual son usados; Reducir el costo del

producto final, mejorar la reproducibilidad, mejorar la confiabilidad de dichos productos (Barry, 2007).

1.4 Óxido de aluminio.

El óxido de aluminio puede ser encontrado en la naturaleza en las formas de corindón, amatista, topacio y esmeralda, sin embargo la forma más abundantes en las que podemos encontrar este material es en minerales tales como la bauxita, criolita y ciertas clases de arcillas las cuales son básicamente aluminosilicatos los cuales tienen su origen debido a la erosión de rocas ígneas, disueltas por dióxido de carbono y ácidos orgánicos (Seema, 2011; Richerson, 2006).

La fase más estable del óxido de aluminio a todas las temperaturas y presiones ambiente es el Corindón o α - Al_2O_3 (ver figura 4) (Chacón, 2007)

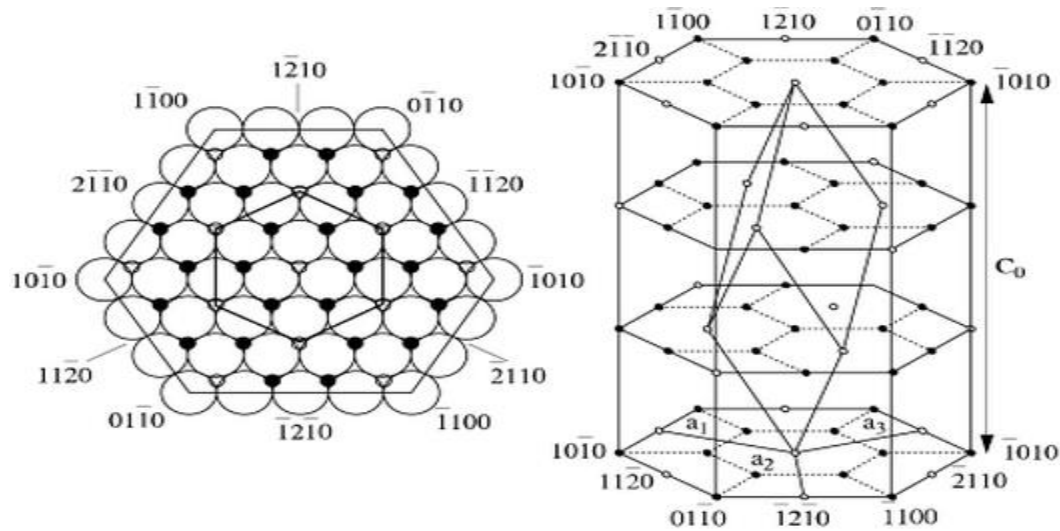


Figura 4. Estructura de la α - Al_2O_3 o α -Alúmina, adaptado de (Boch, 2007).

La alúmina es ampliamente utilizada como materia prima en materiales con alto desempeño ingenieril-estructural (cerámico avanzado) debido a su alta eficiencia de costo, la materia prima es razonablemente barata en comparación a otros materiales que ofrecen características similares (Shackelford, 2008).

La alúmina o corindón como también se le conoce posee una gran dureza, una excelente resistencia a la abrasión, una buena inercia química y una temperatura de fusión de 2072 °C (ver cuadro 2), estas características le dan al material la cualidad de resistir ambientes bastantes agresivos. Sin embargo la alúmina presenta baja resistencia a la tensión, flexión y una fragilidad elevada (Heimann, 2010).

Cuadro 2. Propiedades generalizadas de cerámicos con elevado contenido de alúmina, adaptado de (Heimann, 2010).

Propiedad	Rango
Fuerza compresiva (MPa)	1000-2800
Permitividad Dieléctrica	9.8 1(MHz)
Módulo de volumen (GPa)	210-250
Módulo de fractura (GPa)	140-160
Módulo elástico (GPa)	350-400
Resistencia a la flexión (MPa)	280-420

1.4.1 Procesamiento de la alúmina.

La alúmina se obtiene de menas de bauxita a través del proceso Bayer el cual ha tenido un sin número de adaptaciones y cambios desde que fue inventado en 1893.

En general (ver figura 5) el proceso se divide en tres etapas: Extracción, precipitación, calcinación (Heimann, 2010).

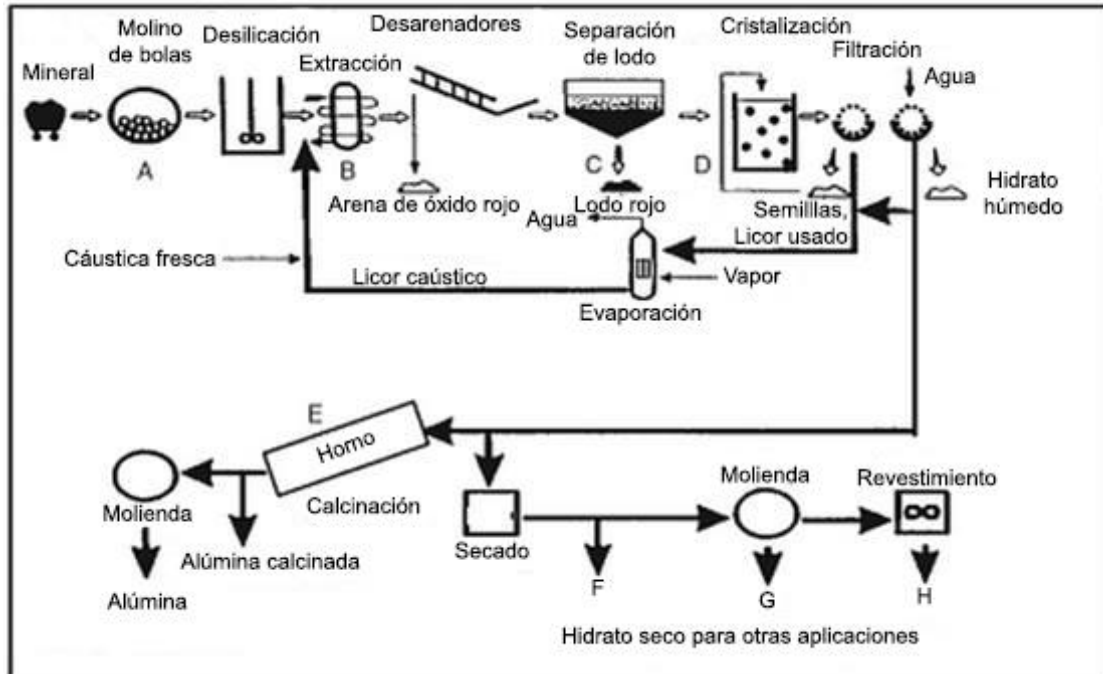


Figura 5. Proceso Bayer, adaptado de (Heimann, 2010).

1.4.1.1 Extracción.

El hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$, oxi-hidróxido de aluminio $\text{AlO}(\text{OH})$ contenidos dentro de la mena de bauxita son separados por solubilidad en hidróxido de sodio de compuestos como el cuarzo, óxido de titanio y algunos metales como el hierro que son insolubles en el mismo $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (Heimann, 2010).

La mena es lavada, triturada y molida para reducir el tamaño de partícula y por consiguiente el área de contacto facilitando su procesamiento. La extracción se lleva a cabo en digestores presurizados a 3.5 MPa y una temperatura aproximada de 240 °C, de este proceso se obtienen dos productos uno rico en óxido de aluminio y el otro llamado lodo rojo que contiene todos los contaminantes insolubles (Heimann, 2010).

1.4.1.2 Precipitación.

Esta parte del proceso es la inversa de la extracción se precipita hidróxido de aluminio puro; $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$ de manera controlada y cuantificada,

los cristales se clasifican según su tamaño y son llevados a la estación de calcinación que cuenta con una cama de lecho fluidizado (Heimann, 2010).

1.4.1.3 Calcinación.

Este paso es crucial ya que las propiedades de la alúmina final dependen de que tan bien se lleve a cabo la calcinación (ver figura 6), la deshidratación del hidróxido de aluminio así como el pH influyen en las propiedades de la alúmina final, dando como resultado una variedad numerosa de productos finales, $2 \text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (Heimann, 2010).

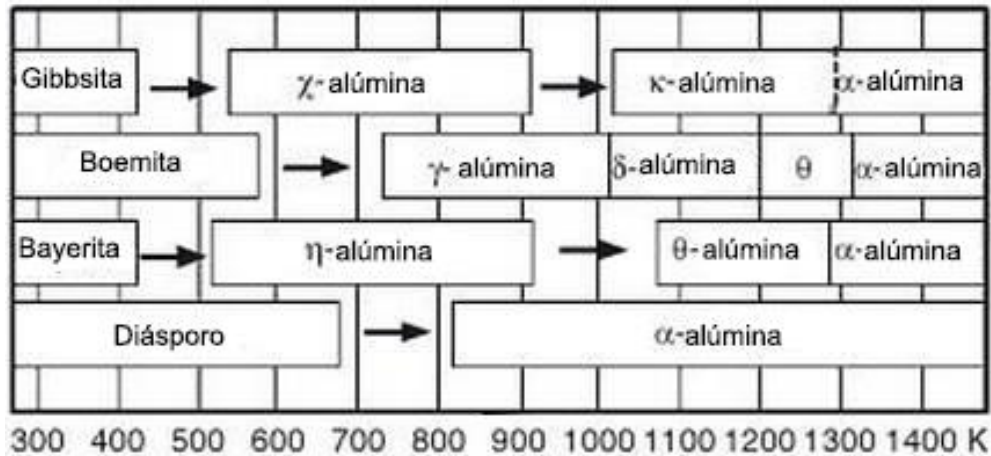


Figura 6. Secuencias de deshidrooxidación/calcinación de los hidróxidos de aluminio contenidos en distintos minerales, adaptado de (Heimann, 2010).

1.5 Sinterizado.

En el proceso de sinterización las partículas coalescen por difusión en estado sólido a temperaturas muy altas pero por debajo del punto de fusión del compuesto que se desea sinterizar. Por ejemplo, una bujía aislante fabricada con alúmina se sinteriza a 1600 °C (y el punto de fusión de la alúmina es de 2050 °C). En la sinterización, la difusión atómica tiene lugar entre las superficies de contacto de las partículas a fin de que resulten químicamente unidas. A medida que el proceso continúa (ver cuadro 3), las partículas más grandes se forman a expensas de las más pequeñas (Smith, 1998).

La mayoría de los cuerpos cerámicos deben ser sinterizados para generar una microestructura que cumpla con las características deseadas del material. El objetivo clave de estudiar la sinterización es analizar que variables y como afectan al desarrollo de la microestructura deseada (Heimann, 2010).

Para que la sinterización ocurra deberá existir una disminución en la energía libre del sistema, sin embargo para lograr que el proceso se realice en un tiempo razonable se tiene que considerar la cinética de los fenómenos de transporte que están involucrados en la sinterización. En los cerámicos cristalinos el transporte de masa se da generalmente por difusión de átomos, iones o especies cargadas, la tasa de difusión depende generalmente de la cantidad de defectos que tenga nuestro material (Heimann, 2010).

Cuadro 3. Parámetros que existen en la sinterización de cerámicos, adaptado de (Heimann, 2010).

Morfología en general: Tamaño, forma y distancia entre los poros	Tamaño de partícula, forma y distribución de tamaño.
Tamaño de grano dependiente de t	Tasa de calentamiento y temperatura

Como muchos de los procesos irreversibles a la sinterización dependen de la disminución de la energía libre en el sistema, hay tres factores que pueden potenciar dicha disminución: Curvatura de la superficie de las partículas, una presión externa o reacciones químicas (ver figura 7) (Heimann, 2010).

2.5.1 Curvatura de la superficie de las partículas.

La curvatura en la superficie de las partículas parte de la suposición de que en el sistema no hay reacción química ni mucho menos una presión externa. Se toma como referencia un mol de polvo cerámico que cuenta con partículas esféricas, el número de partículas es:

$$N = \frac{3M}{4a^3\pi\rho} = \frac{3V_m}{4a^3\pi}$$

Donde M es la masa molecular del material, a es el radio de cada partícula V_m es el volumen molar y ρ la densidad (Heimann, 2010).

El área superficial del sistema de partículas es:

$$S_a = 4a^2\pi N = \frac{3V_m}{a}$$

Si γ_{sv} es la energía superficial por unidad de área de las partículas podemos escribir la energía libre del sistema (E_s):

$$E_s = \frac{3\gamma_{sv}V_m}{a}$$

E_s representa la disminución de energía libre en un cuerpo formado por un mol de partículas (Heimann, 2010).

2.5.2 Aplicación de una presión externa.

En ausencia de una reacción química la aplicación de una presión externa disminuye en gran medida la energía libre del sistema facilitando la sinterización del mismo que lo haría la curvatura de las partículas pero en mayor cantidad (Heimann, 2010).

2.5.3 Reacción química.

Una reacción química actúa como densificador en el material, disminuyendo la energía libre del sistema de la siguiente manera.

$$\Delta G^o = -RT \ln K_{eq}$$

Siendo R la constante de los gases, T la temperatura y K la constante de equilibrio de la reacción (Heimann, 2010).

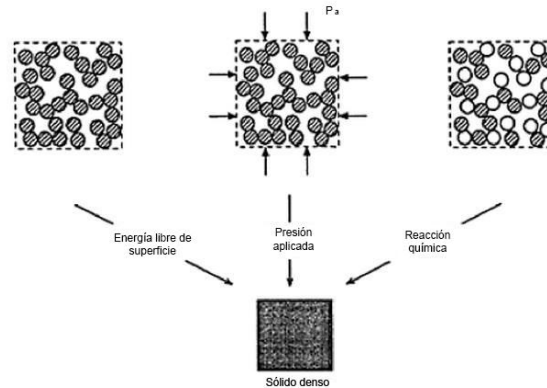


Figura 7. Representación esquemática de las variables que ayudan a la sinterización, adaptado de (Heimann, 2010).

1.6 Conminución.

El proceso en el cual partículas pequeñas son producidas al reducir el tamaño de otras más grandes por acción de fuerzas mecánicas se conoce como conminución. Esta involucra operaciones tales como triturado y molienda. La molienda trata de alcanzar tamaños menores a 1 mm, existe una gran variedad de molinos que pueden ser utilizados (ver figura 8) (Rahaman, 2003).

La molienda con bolas es un proceso no tan complejo que no requiere un análisis teórico riguroso. Generalmente los molinos de bolas que trabajan a bajas velocidades contienen bolas con un tamaño grande debido a que la mayor parte de la energía mecánica administrada a las partículas esta en forma de energía potencial. Aquellos molinos que trabajan a altas velocidades contienen bolas más pequeñas ya que en este caso la mayor parte de la energía administrada a las partículas esta en forma de energía cinética (Rahaman, 2003). La molienda de alta eficiencia ha sido usada para procesos tales como la aleación mecánica y molienda desde hace ya algún tiempo. Un molino planetario se puede distinguir debido a que dispone sus recipientes de molienda en forma simétrica sobre un

disco el cual a su vez se encuentra unido a un eje central que genera el movimiento de rotación, (Suryanarayana, 2001; Alkebro, 2002; Mio, 2002).

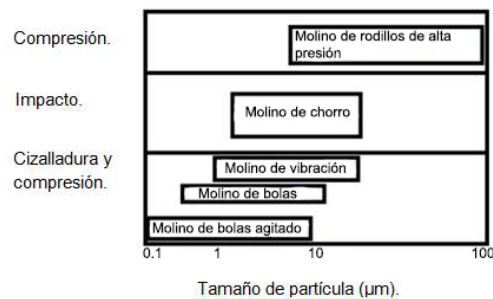


Figura 8. Rango de tamaño de partícula alcanzado con los diferentes molinos, adaptado de (Rahaman, 2003).

1.7 Proteínas.

Las proteínas son polímeros complejos con capacidades surfactantes y cuentan con arreglos estructurales en tres dimensiones. Sin embargo debido a que la difusión/adsorción de las mismas en la interface es un proceso fisicoquímico complejo y afectado por muchos factores, muchas de las proteínas muestran una actividad superficial débil. Existen proteínas que son obtenidas de productos de agricultura (leche) que exhiben propiedades surfactantes mejores (Jiding, 2001).

La fabricación de cerámicos porosos usando proteínas tiene su fundamento en la propiedad de algunas proteínas globulares de formar geles (coagulación) en presencia de agua caliente en ciertos rangos de temperatura (ver figura 10) (Lyckfeldt, 2000). Antes de la formación del gel se produce un proceso de desnaturalización (ver figura 9). La desnaturalización de las proteínas globulares se puede lograr por irradiación con UV o rayos X, calefacción, ajustando el pH, aumentando el área interfacial, o la adición de disolventes orgánicos, sales, urea, detergentes, etc. La desnaturalización significa pérdida de la estructura nativa y bio-actividad de una proteína a través de una ruptura de la estructura. Enlaces no covalentes, tales como enlaces de hidrógeno, se rompen y una espiral aleatoria o meta-forma estable se forma. La desnaturalización es generalmente reversible si la cadena peptídica se estabiliza en su estado desplegado, que inhibe las reacciones intermoleculares (Lyckfeldt, 2000).

Las proteínas globulares también muestran propiedades tenso activas, por ejemplo por la atracción a las interfaces aire / agua, que da una tendencia a la formación de espuma en el agua (Lyckfeldt, 2000).

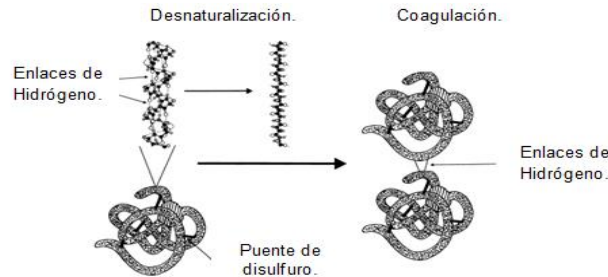


Figura 9. Ilustración esquemática de la desnaturalización de proteínas globulares, adaptado de (Jiding, 2001).



Figura 10. Ilustración esquemática de la formación de gel con una proteína globular en una suspensión de polvo cerámico, adaptado de (Jiding, 2001).

1.8 Procesos de conformado de cerámicos.

1.8.1 Prensado en seco.

Este proceso es ideal cuando las especificaciones en cuanto a forma no son muy complicadas, el proceso cuenta con tres pasos: Llenar el dado con el material, compactar el material, desmontar la pieza en verde (ver figura 11) (Barry, 2007).

Este proceso es utilizado ampliamente cuando el volumen de piezas en verde requerido es muy grande de alrededor de 15 piezas por minuto. El bajo costo le da una ventaja significativa frente a los demás métodos la única desventaja es su poca flexibilidad de forma en las piezas (Barry, 2007).

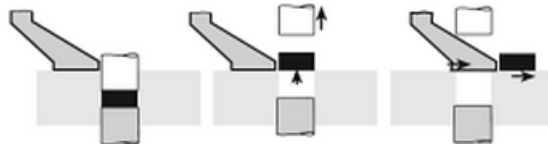


Figura 11. Tres pasos del proceso de prensado en seco, adaptado de (Barry, 2007).

1.8.2 Prensado en caliente.

Este proceso es muy similar al prensado en seco, la única diferencia es que el equipo cuenta con una mufla que es capaz de ahorrar el proceso de sinterizado. Las ventajas que exhibe este proceso son: El material utilizado puede no ser de gran calidad, elimina casi en su totalidad las porosidades que se pudieran presentar. La desventaja es que los dados utilizados en este proceso son bastante caros.

1.8.3 Vaciado de suspensiones.

Este proceso como en los metales consiste en verter el material en forma de slurry o suspensión dentro de moldes que tienen la forma deseada, los moldes además de tener la forma deseada deben estar diseñados para que la forma final no se vea afectada por la reducción de volumen sufrida durante el sinterizado. Este proceso es de bajo costo ya que la mayoría de los moldes son de fácil construcción y se basan en conceptos antiguos como la alfarería (Barry, 2007).

1.9 Aditivos.

1.9.1 Aglutinantes.

En algunos casos es necesario añadir aglutinantes a los polvos cerámicos, esto tiene dos propósitos principales;

El primero de estos es dar a la pieza en verde la fuerza suficiente para mantener la forma deseada y que sufra la menor cantidad de alteraciones en cuanto a sus

dimensiones. Otra de las características es que ayuda en la etapa de llenado y contribuye a alcanzar la forma deseada (Barry, 2007).

Los dos aglutinantes por excelencia son el PVA (alcohol poli vinílico) y el PEG (Poli etilen glicol), el primero le da a la pieza en verde fuerza y ayuda a mantener la forma el segundo le otorga a la pieza en verde una mayor densidad (Barry, 2007).

1.9.2 Plastificantes.

Los plastificantes son compuestos que al ser añadidos a los polvos cerámicos les dan fluidez y ayudan a alcanzar la forma deseada, los plastificantes deben tener la cualidad de que al momento de la sinterización puedan ser eliminados de la matriz cerámica sin causar alteraciones en la misma. Los polímeros son los plastificantes por excelencia (Thomas, 2008).

2. HIPÓTESIS

Se pueden fabricar cerámicos con porosidad controlada, encontrando las condiciones adecuadas en cuanto a cantidad de alúmina en suspensión, tiempo de molienda, cantidad y tipo de compuesto de adición.

3. OBJETIVOS

3.1 General.

- Encontrar las condiciones adecuadas en cuanto a cantidad de alúmina en suspensión, tiempo de molienda, cantidad y tipo de compuesto de adición.

3.2 Específicos.

- Medir el porcentaje de porosidad presente en las muestras después de su fabricación.
- Observar las porosidades usando un microscopio electrónico de barrido.
- Observar el efecto de las variables de estudio con la porosidad.

4. METODOLOGÍA

4.1 Diseño experimental

El diseño experimental utilizado tomo en cuenta los factores de tiempo de molienda y tipo de compuesto de adición en cuanto a su efecto en la porosidad en verde de las muestras fabricadas.

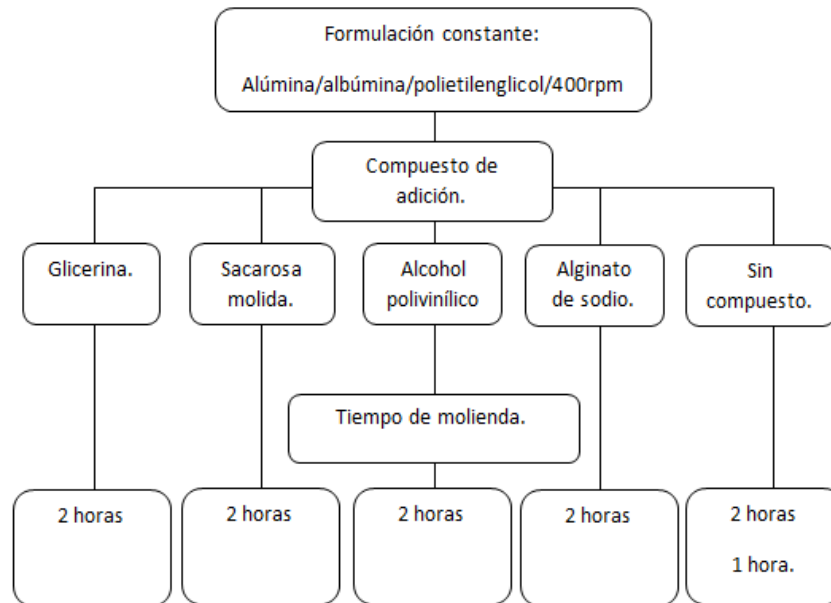


Figura 12. Diagrama de diseño experimental

4.2 Métodos

4.2.1 Obtención de la suspensión cerámica.

La suspensión cerámica fue fabricada con base de alúmina, albúmina de huevo, agua y algunos compuestos de adición variados. Se preparó en recipientes de polietileno de alta densidad de marca comercial, se usó un molino planetario con bolas de alúmina de diferentes diámetros.

Las cantidades de alúmina, albúmina y polietilenglicol se exhiben en el siguiente cuadro basado en la metodología de Tuck (1999) y Dhara (2003).

Cuadro 4. Cantidad de alúmina, albúmina, polietilenglicol utilizadas Tuck (1999) y Dhara (2003).

Compuesto			
Alúmina	10 %V	12.5 %V	15 %V
Albúmina	10 %W	15 %W	20 %W
PEG	5 μ L	5 μ L	5 μ L

La cantidad de albúmina se pesó y mezcló hasta uniformidad con los mililitros de agua correspondientes dentro del recipiente polimérico, en algunos experimentos se añadió el compuesto marcado como “X” el cual fue mezclado con una varilla de vidrio, la alúmina fue pesada y añadida al recipiente sin mezclar, las bolas de alúmina utilizadas para la molienda fueron introducidas como último paso antes que se cerrara el recipiente, el recipiente se colocó dentro del molino planetario, se mantuvieron las revoluciones por minuto y se varió el tiempo en los experimentos.

Cuadro 5. Modelo utilizado en los experimentos.

Albúmina (%W)	Alúmina (%V)	g Alúmina	Muestra	g Albúmina	mL H2O	X
12.5	15	11.91	A1	2.125	14.87	-
12.5	20	15.88	A2	2.0	14	-
12.5	10	7.49	A3	2.25	15.75	-
10	15	11.91	A4	1.7	15.3	-
10	20	15.88	A5	1.6	14.4	-
10	10	7.49	A6	1.8	16.2	-
15	15	11.91	A7	2.55	14.45	-
15	20	15.88	A8	2.4	13.6	-
15	10	7.49	A9	2.7	15.3	-

4.2.2 Obtención de piezas en verde.

Las suspensiones cerámicas fueron depositadas en recipientes de PET, los recipientes fueron revestidos en el interior con petrolato como agente desmoldante, una vez colocada la suspensión se procedió a eliminar los restos de agentes orgánicos dentro de una mufla a 38 °C por 12 horas.

4.2.3 Sinterizado.

Para el sinterizado se diseñó una rampa de temperatura en un horno de alta temperatura.

4.2.4 Revelado de microestructura.

La microestructura de las piezas sinterizadas se realizó con un ataque térmico dentro del horno de alta temperatura a 1600 °C.

4.2.5 Porcentaje de porosidad en volumen.

Para el ensayo de porosidad se pesaron las piezas en verde (m_1), se colocó en un vaso de precipitado 50 mL de agua y se introdujo una pieza, se dejó en calentamiento constante por 30 minutos, se retiró la pieza del agua y se pesó inmediatamente (m_2).

4.2.6 Cálculos.

Se realizaron cálculos para densidad aparente y porosidad usando las siguientes formulas:

$$\% \text{ Porosidad en volumen} = \frac{m_2 - m_1}{(m_2 - m_1) + \frac{m_1}{3.97}} \times 100.$$

Siendo 3.97 g / cm³ la densidad de la alúmina usada.

4.2.7 Micrografías.

Las micrografías de las piezas más representativas fueron tomadas con un microscopio electrónico de barrido con el apoyo del Grupo Vinte (Phillips XI30).

5. RESULTADOS

5.1 Porcentaje de porosidad en volumen.

Se realizaron un total de 54 muestras a las cuales se les midió el porcentaje de porosidad en volumen, la mayoría de las muestras en verde redujeron su volumen notoriamente, esta fue sólo una observación, sin embargo algunas muestras fueron tan frágiles que fue difícil continuar con ellas después de la prueba de porosidad. La serie con menores contenidos de porosidad fue la serie D exhibiendo, la mayoría de las muestras, un porcentaje de porosidad en volumen inferior a 50 %, por otra parte la serie C exhibió el mayor porcentaje en porosidad superando el 80%, estas series fueron escogidas para continuar con las observaciones en el microscopio electrónico de barrido debido a que se buscó observar algún tipo de micro porosidad y a su vez debido a que fueron las series con mejor forma y consistencia.

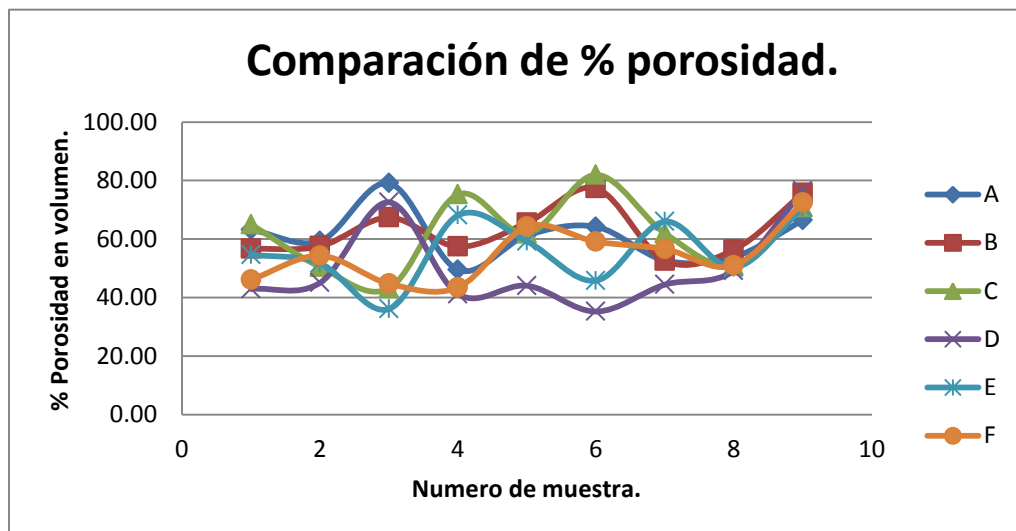


Figura 13. Grafica comparativa de % de porosidad.

5.2 Efecto del tiempo de molienda en el % de porosidad en volumen.

Los tiempos de molienda fueron 1 hora y 2 horas, buscando que fuera lo más económicamente favorable y tratando de no prolongar por mucho tiempo la fabricación de las piezas.

5.3 Efecto del compuesto de adición en el % de porosidad en volumen.

En las 6 series de experimentos realizadas 4 de ellas fueron variadas con un compuesto de adición diferente y dos se mantuvieron con la misma fórmula.

5.4 Micrografías.

Las muestras tomadas para las micrografías fueron las 2, 4, 5, 7 y 8 respectivamente ya que fueron las que mejor se conservaron, ya que las demás muestras no podían ser cortadas sin exponerse a una destrucción parcial o total de las mismas. Las muestras fueron cortadas por la mitad de manera horizontal, una vez así se tomaron pedazos de 1 cm² para ser llevados al microscopio, se les realizó un recubrimiento por erosión catódica con oro y se observaron.

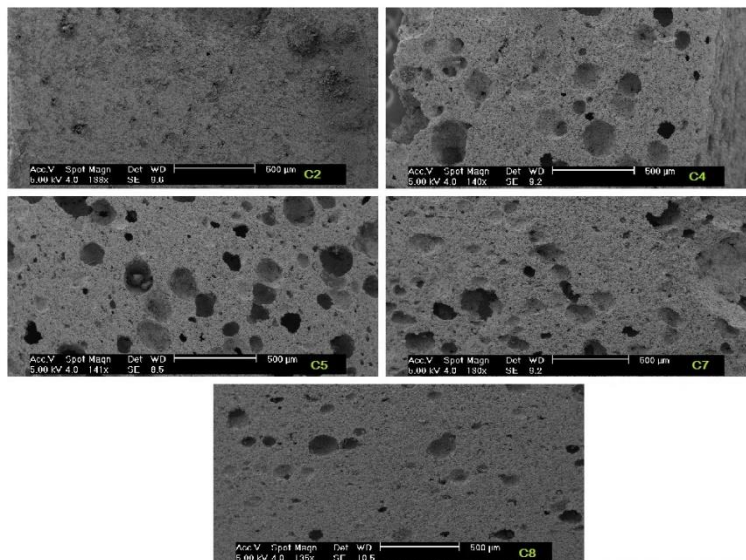


Figura 14. Micrografías de la serie C, aumentos 138-141 X.

En las micrografías tomadas de la serie C se puede observar pequeños poros de tamaño inferior a 500 µm, diferentes distribuciones de tamaño y cantidad de poros.

Las micrografías tomadas de las muestras D tuvieron mejores características físicas en comparación visual con las C. Estas muestras casi no presentaron disminución en su volumen y mantuvieron una forma definida, así como una mayor estabilidad a la hora de ser cortadas.

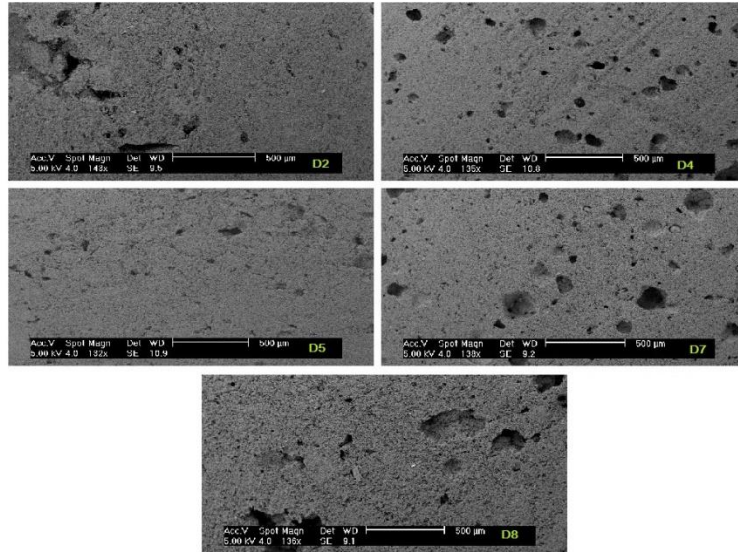


Figura 15. Micrografías de la serie D, aumentos 132-143 X.

Una disminución observable de poros y una disminución de tamaño de los mismos en comparación a la muestra C.

6. DISCUSIÓN

6.1 Porcentaje de porosidad en volumen.

Las series A y B fueron series que no contenían compuesto de adición, la composición fue la misma, en general son muy parecidas en cuanto a porosidad en comparación a las demás, podemos observar un comportamiento en el cual la porosidad en las muestras 1, 2 y 3 de la serie B (ver figura 14) son 63%, 59%, 79% mientras que el % de albúmina es de 15%, 10%, 20% podemos inferir que a menor cantidad de albúmina en las muestras el porcentaje de porosidad también disminuye, debido a que esta proteína es el agente espumante o formador de burbujas, por otro lado las muestras 5 y 6 muestran un aumento en la porosidad esto se debe también a que a mayor cantidad de albúmina en las muestras los poros tienden a ser más pequeños, estas muestras son las que contienen menor cantidad de la proteína (Bhattacharjee, 2006).

La series C y E (ver figura 14) contenían sacarosa molida y glicerina como compuestos de adición respectivamente, la sacarosa es un polisacárido que tiene en su molécula 4 grupos hidroxilo los cuales actúan como dispersantes de los polvos de alúmina (Schilling, 2001), lo mismo sucede con la glicerina la cual es un poliol que cuenta en su molécula con 3 grupos hidroxilo que cumplen la función de dispersantes, a su vez esta molécula también tiene una viscosidad mayor a la de la sacarosa lo cual da como resultado que la serie E en comparación a la C tenga una ligera disminución en porosidad, esto posiblemente; una viscosidad mayor disminuye la segregación de partículas en la suspensión y en consecuencia contrarresta el efecto positivo que tienen sus grupos hidroxilo en la estabilización de la suspensión (Sandoval, 2015).

La serie F contenía como compuesto de adición alginato de sodio, esta serie de experimentos tuvo un decremento de volumen superior a las demás, a su vez la fragilidad y la falta de forma por las piezas dificultó la medición de su porosidad, la principal problemática de esta serie es que siendo el alginato de sodio un polisacárido soluble en agua capaz de formar un gel que suspende a las

partículas de alúmina en una red tridimensional, facilita el trabajo de la albúmina en la formación de burbujas, este efecto se da cuando el alginato entra en contacto con iones metálicos divalentes, los cuales no tuvimos presentes en la serie F, otro efecto negativo es que el alginato tiende a espesar algunas suspensiones de manera sustancial, aunado al nulo efecto de la formación de red tridimensional y el aumento en la viscosidad las piezas tuvieron dichas características (Nahafzadeh, 2014).

6.2 Efecto del tiempo de molienda en el % de porosidad en volumen.

En este caso se realizó un análisis de varianza dando como resultado que para estos experimentos esos tiempos de molienda no presentaron efecto significativo sobre las porosidades.

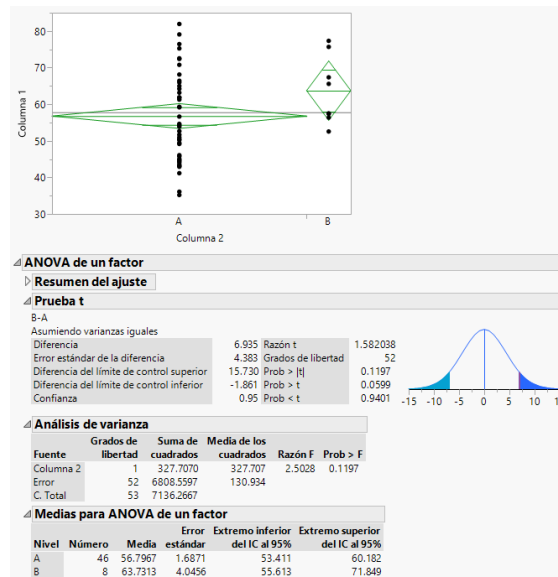


Figura 16. Análisis de varianza; tiempo de molienda vs porcentaje de porosidad en volumen.

6.3 Efecto del compuesto de adición en el % de porosidad en volumen.

El análisis de varianza arroja que ninguno de los compuestos de adición tuvo efecto significativo sobre las porosidades.

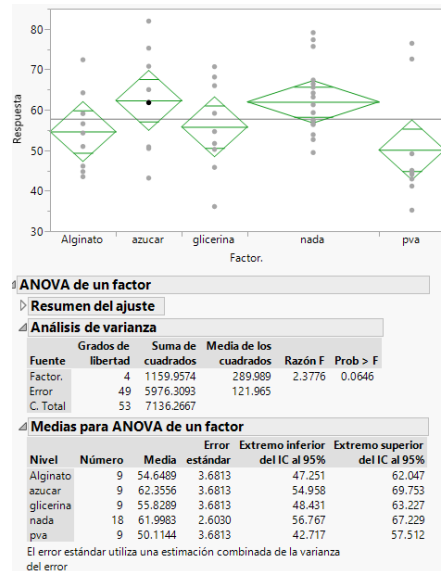


Figura 17. Análisis de varianza; compuesto de adición vs porcentaje de porosidad en volumen.

6.4 Análisis de micrografías.

Las micrografías de las muestras C (figura 14) ilustran la morfología obtenida usando como compuesto “X” la sacarosa, las piezas presentaron una estructura reticular compacta con poros circulares irregulares de un tamaño inferior a 500 μm , las muestras C4, C5, C7 fueron las que presentaron mayor cantidad de poros, esto se debe a que la sacarosa al ser un disacárido que cuenta con 4 grupos hidroxilo (Schilling, 2001), estos rodean a las partículas hidrofílicas de alúmina favoreciendo la dispersión de los polvos (Vijayan, 2013), dichas muestras fueron preparadas con menores cantidades de alúmina y una cantidad mayor de agua en comparación de las muestras C2 y C8. La generación de poros en las muestras C2 y C8 se ve obstruida por la poca cantidad de agua y que la cantidad de alúmina utilizada es mayor en este caso, a su vez la albúmina al ser homogeneizada antes de agregar la alúmina es capaz de absorber el agua en casi su totalidad, la albúmina crea un gel al romper su molécula lo que genera fuertes interacciones intermoleculares, dando como resultado la formación de una red polimérica termo-irreversible, mientras mayor sea la cantidad de albúmina presente en las muestras mayor será la probabilidad de exhibir un comportamiento de ese tipo, sin embargo la cantidad de alúmina no debe ser tan

grande, ya que los dos compuestos compiten por las moléculas de H₂O generando una mala dispersión y generación de la red de poros deseada (Bhattacharjee, 2006).

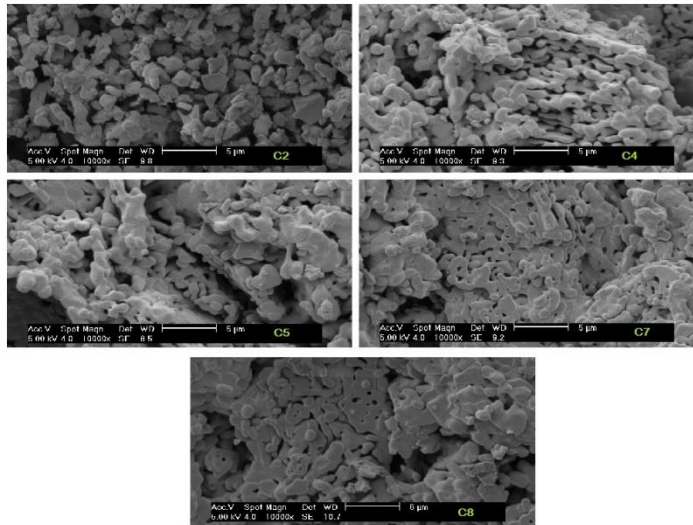


Figura 18. Micrografías de la serie C, aumentos 10000 X.

Se puede observar (ver figura 17), se pueden observar poros de tamaño menor a 2 µm pero no una red de poros definida en su totalidad, la muestra C2 muestra partículas de forma esférica a comparación con las demás y es la de menor coalescencia, forma esférica en cuanto a granos es preferida para este tipo de cerámicos, debido a que aumenta el área de contacto de los mismos (Hoong, 2012). Los poros de las muestras C4 y C5 son un poco más evidentes que los de C7 y C8 esto se debe a que la cantidad de agua en C4 y C5 es mayor que en las otras, la cantidad de alúmina es igual en las 4.

Las micrografías SEM de las muestras D (figura 15) ilustra la morfología obtenida usando como compuesto "X" el alcohol polivinílico (APV), las piezas presentan una disminución notable en los poros, el efecto esperado del APV es retardar la formación de las burbujas dentro de la suspensión, la cantidad de grupos hidroxilo satura la alúmina lo que da como resultado un incremento en la viscosidad, dando como resultado una suspensión más estable. Sin embargo las cantidades de alúmina en comparación con las cantidades de APV son

demasiado grandes, lo que puede dar como resultado una densificación significativa de las muestras (Zhang, 2014), la densificación excesiva es factor para la pérdida de porosidad ya que cuando una proteína (Albúmina) es introducida o mezclada se generan las burbujas precursoras de porosidad mismas que, al ser eliminados los restos de proteína, colapsaran; dando como resultado una disminución parcial en volumen, al tener una suspensión cerámica muy densa dicha disminución en el volumen aumenta, lo que rompe las paredes formadas por las burbujas dando como resultado la eliminación del poro o la reducción del mismo (Sopyan, 2012). Las muestras con menor cantidad de alúmina y mayor cantidad de albúmina son las que presentan una cantidad de poros mayor (D4, D5, D7).

Se puede observar (ver figura 18) que la cantidad de micro poros es mucho menor en la serie D, los granos no presentan alguna forma regular, hay una gran variación en cuanto al tamaño de grano, no exhibe forma de alguna red de porosidad definida. Esto es debido a que el efecto de densificación excesiva mostrado en esta serie a causa de las cantidades de alúmina tan grandes con comparación a las de APV.

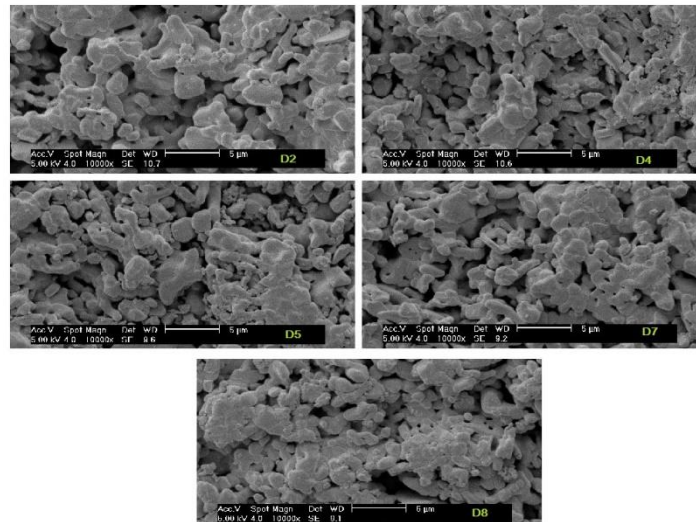


Figura 19. Micrografías de la serie D, aumentos 10000 X.

7. CONCLUSIONES

El contenido de albúmina influye sobre la porosidad de las muestras, a menor cantidad de albúmina menor porcentaje de porosidad.

La sacarosa molida en comparación con la glicerina arroja mayor porosidad (alrededor de 20%).

El alginato de sodio no cumple la función esperada como estabilizador de las suspensiones cerámicas, ya que no fue posible generar piezas que mantuvieran sus dimensiones.

El tiempo de molienda y los compuestos utilizados en los experimentos no arrojaron resultados significativos en cuanto a porcentaje de porosidad en volumen.

Las muestras que contienen sacarosa en comparación a las que contienen APV exhiben mejores características micro-estructurales.

Las mejores muestras en cuanto a constitución física, aspecto visual y características de microestructura fueron las que contenían sacarosa, a su vez la diferencia de precio entre el alcohol polivinílico y la sacarosa puede ser factor para mantener costos bajos de producción.

8. REFERENCIAS.

- Alkebro** J., S. Bégin-Colinb, A. Mocellinb, R. Warrenc. Modeling High-Energy Ball Milling in the Alumina-Yttria system. *Journal of Solid State Chemistry*. **2002** 164: 88-97.
- Barnes** A.S., J.S. Reed and E.M. Anderson (1997) *Am. Ceram. Soc. Bull.* 76, 77.
- Barry** C, Grant M, *Ceramic Materials: Science and Engineering*. 1ra Edición, U.S.A; Editorial Springer, **2007**,1)
- Bhattacharjee** S., L. Bersa and P. Singh. Effect of additives on the microstructure of porous alumina. *Journal of European Ceramic Society*. (**2007**) 47-52
- Bosch** P, Niepce JC. *Ceramic Materials, Processes, properties and applications*. 1ra. Edición. Londres; Editorial ISTE, **2007**,3.)
- Chacón** R. La Alumina como Material Aislante en la Fusión Termonuclear. Efecto de la Incorporación de Carbono en las propiedades Físicas. Centro de Investigación Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), **2007**; 23
- Heimann** RB. *Classic and Advanced Ceramics: From fundamentals to applications*. 1ra Edición, Alemania; Editorial WILEY-VCH, **2010**,1,2)
- Hench** L. L., J. M. Polak, "Third-Generation Biomedical Materials," *Science*, 295 [5557] 1014–7 (**2002**).
- Hoong** J., Ahmad R., A novel method of coating a particle stabilized alumina foam on a porous alumina substrate. *Material letters*. Vol 88. (**2012**) 40-42.
- Jiding** X, Ifendu A, *Protein Based Surfactants: Synthesis, Physicochemical Properties, and Applications*. 10a Edición, USA; Editorial Dekker, **2001**)
- Lyckfeldt** O., Brandt J., Lesca S. Protein forming a novel shaping technique for ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. (**2000**) 2552-2554.
- Mio** H., Junya Kanoa, Fumio Saitoa, Kantaro Kanekob. Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling. *Materials Science and Engineering*. **2002** A332: 75-80
- Moreno** R., *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71, 1521. (**1992**)

Nahafzadeh A.A., A. Hibibolahzadeh., F. Qods., Fabrication of tungsten carbide foam through gel-casting process using nontoxic sodium alginate. Journal of Refractory metals and Hard materials. (2014) 115-120.

Rahaman M. N., Ceramic processing and sintering, 2th edition, Dekker. (2003)

Reed J. S. Principles of ceramics processing. Estados Unidos: John Wiley and sons Inc., 2001; 92-113, 313-367

Sandoval M.L., M.A. Camerucci., Shaping of porous mullite green bodies by foaming and thermal gelation of bovine serum albumin. (2015)

Scheffler M., P. Colombo, Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications. Alemania. Wiley VCH.,(2004); 140-145.

Schilling H., M. Sikora., P. Tomasik., Rheology of alumina-nano particle suspensions: effect of lower saccharides and sugar alcohols. (2002) 917-921.

Seema N. M. Effects of particle size distribution on the properties of alumina refractories. India: National Institute of Technology Roukela. (2011), 2-3.

Shackelford F. J.D., Ceramic and glass materials: Structure, properties and processing, Springer, (2008), 1-2.

Smith W. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. 3ª edición. España. Editorial Mc Grall Hill, (1998), 517.

Sopyan I., A. Fadli., M. Mel., Porus alumina-hydroxyapatite composites through protein foaming-consolidation method. Journal of European Ceramic Society. (2012) 86-98.

Studart A. R., U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, and L. J. Gauckler, "Processing Routes to Macroporous Ceramics—A Review," J. Am. Ceram. Soc., 89 [6] 1771–89 (2006).

Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science. Journal of European Ceramic Society. (2001) 46: 1-184

Thomas PN. Desarrollo del proceso de moldeo por inyección de polvos para la obtención de piezas de alúmina. Aplicación a la producción de Brackets dentales. Leganés: Universidad Carlos III de Madrid, 2008: 40-41

Vijayan S., R. Narasimman., C. Prudvi. Preparation of alumina foams by thermos-foaming of powder dispersion in moten sucrose. (2014) 425-433.

Zhang L., D. Zhou., Y. Chen., Preparation of high open porosity ceramic foams via direct foaming molded and dried at room temperature, Journal of European Ceramic Society. **(2014)** 2443-2452

Zheng J., J.S. Reed, E.M. Anderson **(1994)** Am. Ceram. Soc. Bull. 73, 61.