



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

ABATIMIENTO DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN DE LADRILLOS ESTRUCTURALES

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

PRESENTA

ICM. DELIN ORDOÑEZ HERNÁNDEZ

DIRECTOR: DR. JAIME GUERRERO PAZ

CO-DIRECTOR: DR. VÍCTOR GUILLERMO JIMÉNEZ QUERO

Pachuca de Soto, Hidalgo, 3 de Diciembre de 2018.



Mineral de la Reforma, Hgo., a 21 de noviembre de 2018

Número de control: ICBI-D/1126/2018
Asunto: Autorización de impresión de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado a la C. Delín Ordoñez Hernández, alumna de la Maestría en Ciencias de los Materiales con número de cuenta 243445, se le autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado " Abatimiento de la temperatura de sinterización de ladrillos estructurales" en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTE	Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández
SECRETARIO	Dr. Víctor Guillermo Jiménez Quero
VOCAL	Dr. Jaime Guerrero Paz
SUPLENTE	Dr. Raúl Moreno Tovar

Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

 Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
 Director del ICBI

ORSC/IBO



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
 Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
 México. C.P. 42184
 Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2231
 Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

AGRADECIMIENTOS.

El presente trabajo lo dedico y agradezco a Dios, el ser maravilloso que creó todo lo que existe y hace posible que día con día me levante con ese entusiasmo de admirar, observar y estudiar una pequeña parte de toda su compleja creación. Gracias por sembrar en mí la semilla de curiosidad por la ciencia y por bendecirme cada instante y en todos los aspectos de mi vida.

En este camino de la vida te das cuenta que no hay impulso mas fuerte ni apoyo más firme que el de la familia, por eso le agradezco a mis padres, J. Concepción Ordoñez Hernández y Teodora Hernández Luna, a quienes amo profundamente, ustedes son mi más grande ejemplo de que con constancia y trabajo duro ninguna meta es inalcanzable. A mis hermanas Elizabeth, Sayra y Yolanda, cada una tan diferente, talentosa y única a su manera, las quiero, son mi incondicional apoyo y mi ejemplo. A mi Ricardito, mi sobrino amado, gracias por brindarnos tanta alegría con tu sola existencia, porque cada sonrisa tuya ilumina y hace feliz a mi corazón.

Le agradezco tanto a mi compañero de vida, mi esposo amado Joel Bautista Bautista, gracias por tu apoyo incondicional, por tu paciencia y por levantarme y darme ánimos cuando más lo necesitaba, tú más que nadie sabe todo el esfuerzo invertido en este proyecto, eres mi mejor amigo y el amor de mi vida. Sin duda me siento afortunada, porque no solo recibí tu apoyo, sino también el de mis suegros y padrinos, gracias por adoptarme como una hija más y por todos sus valiosos consejos.

Los docentes son un pilar fundamental en el camino del aprendizaje, le agradezco a todos los profesores que han colaborado con mi formación académica, particularmente al comité revisor de esta tesis, Dr. Raúl Moreno Tovar, Dr. Francisco Raúl Barrientos y Dr. Víctor Guillermo Jiménez Quero, gracias por su tiempo, empeño, trabajo y observaciones realizadas a este trabajo. En especial quiero agradecer al Dr. Jaime Guerrero Paz, por todo el tiempo invertido en esta tesis, valoro mucho el hecho de saber que nunca estuve sola, su consejo y guía estuvieron presentes en todo momento, me contagio su entusiasmo, empeño y actitud recta en este camino de la investigación.

Gracias a Sergio, Manuel, Damaris, Agustín, Jacqueline, Aziel, Mayra, Lorena Jesús, Juan, Abigail y Diana, compañeros y amigos que me acompañaron a recorrer este camino en busca de alcanzar una nueva meta.

Agradezco a mi universidad, Universidad Autónoma de Estado de Hidalgo y a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí quienes prestaron parte de la infraestructura ocupada en este trabajo. Al programa para el Desarrollo Profesional Docente (PRODEP), por el apoyo a esta investigación como parte del proyecto “Impulso al desarrollo tecnológico de la fabricación de ladrillo” en desarrollo de la red temática “Tecnología sustentable del ladrillo”.

Sin duda, la experiencia de los productores artesanales de ladrillo, fue una parte importante y esencial en el desarrollo del presente trabajo, por eso agradezco la disposición de los productores de ladrillo artesanal en el municipio del Arenal, Hidalgo, especialmente al Sr. Lino Ramírez que contribuyó con su sabiduría a este trabajo y siempre estuvo dispuesto a colaborar.

Agradezco finalmente a todas las personas que colaboraron en esta investigación, brindándome su tiempo y trabajo, cada aportación fue muy importante:

Dr. Raúl Moreno Tovar (AACTyM- UA EH) por su valiosa ayuda en toda la interpretación de los análisis de caracterización de materia prima, como Difracción de Rayos X, Microscopia Óptica de Polarización y Microscopia Electrónica de Barrido.

Dr. Fidel Pérez Moreno (AACTyM- UA EH), por su apoyo con los Análisis Termogravimétricos.

Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández (AACTyM- UA EH) por su ayuda con los Análisis de Difracción de Rayos X.

Dr. Miguel Pérez Labra (AACTyM- UA EH), por su apoyo con el recubrimiento de muestras para MEB.

I.Q. María Aurora Méndez Marzo (AACTyM- UAEH), por su apoyo con el Análisis de Tamaño de Partícula.

Dra. María del Pilar Gutiérrez Amador y Dra. Lis Tamayo Rivera, (ESAp- UAEH), por su colaboración con el Microscopio Electrónico de Barrido.

A la M.I.M. Claudia Guadalupe Elías Alfaro (IM-UASLP), Ing. Fernando Rodríguez Juárez (IM-UASLP) y la Ing. Jessica Arlette Porcallo Rojas (ESAp- UAEH), por su apoyo en el Microscopio Electrónico de Barrido.

M.M.I.M. Rosa Lina Tovar Tovar (IM-UASLP), por su apoyo con los análisis de Difracción de Rayos X.

Dr. José de Jesús Cruz Rivera y Dr. José Luis Hernández Rivera (IM-UASLP), por su apoyo durante la estancia de investigación realizada en la UASLP.

Al Dr. Jaime Guerrero Paz, por su apoyo con el empastado de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por su apoyo al otorgarme una beca para poder realizar este estudio de posgrado en el periodo 2016-2018. Son este tipo de apoyos a la ciencia y tecnología, los que nos permiten y facilitan alcanzar el sueño de seguir el camino de la investigación en la busca de la superación personal y el avance tecnológico y científico.



Resumen

Se estudió el efecto de la mineralogía de las arcillas, así como de la adición de aditivos fundentes y ayuda para la sinterización para aumentar las propiedades físicas y mecánicas de ladrillos artesanales sinterizados a 900°C de la región de El Arenal, Hidalgo.

Los resultados indicaron que el alto contenido de filosilicatos en la materia prima influyó directamente en el aumento de propiedades mecánicas de los productos sinterizados (12.74 MPa). Tal relación se explica debido a que los filosilicatos favorecieron la formación de fase amorfa sólida en gran proporción, la cual es altamente reactiva, lo que provocó una mejora de la sinterización en estado sólido a bajas temperaturas (700- 900°C).

Por otro lado, la adición de 1 a 2%wt de BaCO₃ en muestras elaboradas con materia prima de bajo contenido de filosilicatos y alto contenido de partículas submicrométricas, aumentó la resistencia mecánica hasta 20MPa. La combinación de este fundente junto con la gran cantidad de partículas submicrométricas presentes en la materia prima, promovió en alta proporción la formación de fase líquida a baja temperatura debido a que dichas partículas son más reactivas que las partículas micrométricas.

Finalmente, la incorporación de 1% de ayuda para la sinterización en materiales de alto contenido de filosilicatos incrementó la resistencia mecánica en un 28% (15.36 MPa), debido a que estas partículas finas añadidas favorecieron el reforzamiento por “soldadura” de las microgrietas presentes en los productos sinterizados a 900°C.

De manera general, se puede decir que es posible fabricar ladrillos a 900°C bajo Norma ASTM C62 de grado estructural, e inclusive grado fachada (ASTM C216), siendo esta última más exigente en los valores de resistencia mecánica. Es de gran importancia conocer la mineralogía de las arcillas para poder hacer uso de aditivos fundentes y de ayuda para la sinterización.

Abstract

The combined effect of the clay mineralogy, flux additives and sintering aid on the improvement of the physical and mechanical properties of handmade bricks sintered at 900°C was studied. The studied material was located in El Arenal, Hidalgo, México.

The results indicated that the high content of phyllosilicates in the raw material increased the mechanical properties of the sintered products (12.74 MPa). Such fact can be explained due to the high proportion of solid amorphous phase formed from the phyllosilicates at low temperatures (700 - 900°C). Solid-state sintering was improved due to presence of that amorphous phase which poses a great reactivity.

By other hand, additions of 1 to 2 wt % of BaCO₃ in samples prepared with raw material of low content of phyllosilicates and high content of submicrometric particles increased its compressive strength up to 20MPa. The combination of this flux additive together with the large number of submicrometric particles present in the raw material, promoted the formation of liquid phase in a high proportion at low temperatures because such submicrometric particles are more reactive than micrometric ones.

Finally, the incorporation of 1 wt% of sintering aid in materials of high content of phyllosilicates increased the compressive strength of fired bricks up to 28 % (15.36 MPa). The high content of fine particles in the sintering aid promoted the reinforcement of microcracks by “welding”, present in the sintered products at 900°C.

In a general way, it is possible to make bricks at 900°C under the standards ASTM C62 (structural grade) and ASTM C216 (facing brick). It is note to worth to studying the clay mineralogy of the raw materials when pretending to improve mechanical properties of bricks sintered at low temperatures by additions of flux additives and sintering aids.

CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN	1
II. MARCO TEÓRICO	5
II.1. CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS DE LA MATERIA PRIMA EN LA INDUSTRIA DEL LADRILLO.	5
II.1.1. La constitución de los silicatos.....	5
II.1.2. Materias primas plásticas (arcillas).....	7
II.1.3. Estructura mineral de las arcillas.	7
II.1.4. Propiedades de las arcillas.	12
II.2. ACCIÓN DEL CALOR SOBRE LA MATERIA PRIMA EN LA INDUSTRIA CERÁMICA.	15
II.2.1. Acción del calor sobre las materias primas arcillosas.....	19
II.2.2. Acción del calor sobre las materias primas no plásticas.....	22
III. ANTECEDENTES	31
III.1. INVESTIGACIÓN DE LA INCORPORACIÓN DE ADITIVOS APLICADA A LA INDUSTRIA LADRILLERA.	31
IV. JUSTIFICACIÓN	37
V. OBJETIVOS	39
V.1. OBJETIVO GENERAL.....	39
V.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	39
VI. METODOLOGÍA	41
VII. DESARROLLO EXPERIMENTAL	43
VII.1. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA.....	43
VII.1.1. Localización del área de muestreo.....	43
VII.1.2. Análisis por microscopía óptica de polarización (MOP).....	43
VII.1.3. Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS).....	43
VII.1.4. Análisis por difracción de rayos X (DRX).....	44
VII.1.5. Análisis granulométrico por difracción laser (ATP).....	46
VII.1.6. Determinación de límites de consistencia: Identificación de suelos. ...	48
VII.1.7. Análisis térmico de la materia prima por termogravimetría (TG).	48
VII.2. ELABORACIÓN DE PROBETAS.	50
VII.2.1. Materia prima (arcilla y arena).....	50

VII.2.2. Diseño de las mezclas.....	50
VII.2.3. Mezclado.....	52
VII.2.4. Moldeo.....	52
VII.2.5. Secado.....	52
VII.2.6. Sinterización.....	53
VII.3. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO SINTERIZADO.....	53
VII.3.1. Determinación de fases por difracción de rayos X.....	53
VII.3.2. Microscopia electrónica de barrido.....	54
VII.3.3. Porcentaje de contracción lineal.....	55
VII.3.4.- Porcentaje de contracción volumétrica.....	55
VII.3.5.- Absorción de agua, densidad aparente, porosidad aparente y gravedad específica aparente.....	56
VII.3.6.- Determinación de la pérdida por ignición (LOI- Loss on ignition).....	57
VII.3.7.- Resistencia a la compresión.....	58
VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	61
VIII.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.....	61
VIII.1.1.- Identificación de especies minerales en la materia prima.....	61
VIII.1.2. Análisis granulométrico por difracción laser (ATP).....	79
VIII.1.3. Análisis de plasticidad: límites de consistencia.....	84
VIII.1.4. Análisis térmico de la materia prima por termogravimetría (TG).....	87
VIII.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE QUEMA EN EL PRODUCTO SINTERIZADO.....	91
VIII.2.1. Análisis de la evolución microestructural.....	91
VIII.2.2. Efecto de la temperatura de sinterización en las propiedades mecánicas.....	101
VIII.2.3. Efecto de la temperatura de quema en las propiedades físicas.....	103
VIII.3. EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE ADITIVOS FUNDENTES EN EL GRUPO A.....	107
VIII.3.1. Efecto de la incorporación de fundentes en la evolución microestructural (DRX-MEB).....	107
VIII.3.2. Efecto de la incorporación de fundentes en las propiedades físicas y mecánicas.....	114
VIII.4. EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE ADITIVOS FUNDENTES EN EL GRUPO B.....	121

VIII.4.1. Efecto de la incorporación de aditivos fundentes en la evolución microestructural (DRX-MEB).	121
VIII.4.2. Efecto de la incorporación de aditivos fundentes en las propiedades físicas y mecánicas.....	125
VIII.5. EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE 1, 2, 3 Y 4 % DE BaCO ₃ EN EL GRUPO A.	127
VIII.5.1. Efecto de la incorporación de BaCO ₃ en diferentes %wt, en la evolución microestructural (DRX-MEB).	127
VIII.5.2. Efecto de la incorporación de BaCO ₃ en diferentes %wt, en las propiedades físicas y mecánicas.	129
VIII.6. EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE AYUDA PARA LA SINTERIZACIÓN EN EL GRUPO B.....	131
VIII.6.1. Efecto de la adición de ayuda para la sinterización (AS) en el grupo B en la evolución microestructural	131
VIII.6.2. Efecto de la incorporación de ayuda para la sinterización (AS) en las propiedades físicas y mecánicas.	137
IX. CONCLUSIONES.....	141
X. GLOSARIO.....	143
XI. REFERENCIAS.....	147
ANEXO 1. MICROANÁLISIS DE MUESTRAS ANALIZADAS POR MEB-DRX.	153
ANEXO 2. TABLAS DE PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS.	165



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación de la unidad $[\text{SiO}_4]^{4-}$: a) vista en perspectiva seccionada; b) vista en perspectiva alargada; c) vista desde la parte superior del tetraedro en la que el oxígeno superior se representa transparente a fin de mostrar la localización del átomo de silicio en la cavidad formada por los cuatro átomos de oxígeno; d) vista alargada no perspectiva (Singer & S. Singer, 1979).	5
Figura 2. Representación esquemática de la estructura cristalina de la Nacrita a), Dickita b), Caolinita c), Illita d) y Montmorillonita e) (Singer & S. Singer, 1979). ...	10
Figura 3. Sílice, sus formas, temperaturas de inversión y expansiones (Singer & S. Singer, 1979).	23
Figura 4. Diagrama de estado de los tres tipos de feldespato y de sus mezclas (Salmang, 1954).	25
Figura 5. Metodología Experimental general.	41
Figura 6. Difractómetro de Rayos X de la UASLP, Bruker, Modelo D8 Advance Da Vinci.	46
Figura 7. Analizador de Tamaño de Partícula Beckman & Coulter.	48
Figura 8. Mezcladora Blazer Modelo B10 (a), molde metálico para moldeo manual (b) y mufla de laboratorio (c).	52
Figura 9. a) Microscopio Electrónico de Barrido Philips XL-30, b) Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6610LV y c) Microscopio Electrónico de Barrido JEOL modelo JSM-IT300.	54
Figura 10. Desbaste de muestras para MEB.	55
Figura 11. a) Muestras de ladrillo recubiertas con yeso y, b) Máquina para prueba de Compresión, Instron, 8802.	58
Figura 12. Fotomicrografías al microscopio óptico de polarización con luz transmitida (MOP-LT) muestra ACT-1, mostrando partículas de morfología subhedral (Sub, b), euhedral (Euh, f) y anhedral (Anh, f), se observa cuarzo (Qz, c), plagioclasa alterada con arcillas (Pla-Arc, e), hematita (Hm, a), calcita (Cc, a) y feldespatos de morfología euhedral. Nícoles cruzados (a, c, ye) y paralelos (b, d y f) objetivo 10x, campo horizontal de la fotografía 0.98 mm.	62

Figura 13. Fotomicrografías al microscopio óptico de polarización con luz transmitida (MOP-LT), muestra ACT-6, Se observa plagioclasa alterada con arcillas (Pla-Arc, e), cuarzo (Qz, g,c), hematita (Hm, a), calcita (Cc, b) y feldespato alterado con hematita (Feld-Hem, c). Nicoles cruzados (a, c, ye) y paralelos (b, d y f) objetivo 10x, campo horizontal de la fotografía 0.98 mm. 63

Figura 14. Fotomicrografías al microscopio óptico de polarización con luz transmitida (MOP-LT) muestra ACT-10. Se observa plagioclasa con sericita (Pla-Ser, c), cuarzo con inclusiones de plagioclasa (Qz-Pla, a) calcita (Cc, e), plagioclasa (Pla, e), óxidos de hierro con pirita (Ox-Py, e), feldespato potásico (Felk, c) y abundante cuarzo con arcillas y/o óxidos de hierro (Qz-Ox, e). Nicoles cruzados (a, c, ye) y paralelos (b, d y f) objetivo 10x, campo horizontal de la fotografía 0.98 mm. 64

Figura 15. Fotomicrografías al microscopio óptico de polarización con luz transmitida (MOP-LT) muestra ACT-9, mostrando partículas de morfología subhedral (Sub, b, f) a euhedral (Euh, b, d), se observa cuarzo (Qz, d), plagioclasa alterada con arcillas y óxidos de hierro (Pla-Arc-Ox, c), calcita con halos de óxidos de hierro (Cc-Ox- e), hematita (Hm, a) y sericita en plagioclasa (Ser-Pla, a). Nicoles cruzados (a, c, y e) y paralelos (b, d y f) objetivo 10x, campo horizontal de la fotografía 0.98 mm. 65

Figura 16. Fotomicrografías al MEB-EDS con electrones retrodispersados, de la muestra ACT1, con partículas de morfología que van del tipo anhedral a subhedral (a), en (b-c) se muestran una partículas asociadas con plagioclasa sódica, la fase mineral cuarzo fue identificada en las micrografías (d) y (e). 68

Figura 17. Fotomicrografías al MEB-EDS con electrones retrodispersados, de la muestra ACT6, en la que se observó una partícula de morfología anhedral y se identificó como Illita (a), en (b) anorthoclasa con hábito granular y en ocasiones prismático (sanidino), en (c) cuarzo con reflejo de caolín y en la imagen (d) albita. La zona de microanálisis puntual se identifica en los puntos marcados con una x. 69

Figura 18. Fotomicrografía al MEB-EDS con electrones retrodispersados, de la muestra ACT10, se observó una variedad de especies minerales que van desde la presencia de illita y montmorillonita (a, b, c), hasta la presencia de cuarzo y feldespatos del tipo sanidino y anortita (d, e). 71

Figura 19. Fotomicrografía al MEB-EDS con electrones retrodispersados, de la muestra ACT9, se observó en (a) una asociación de minerales de illita a vermiculita, en (b) y (c) se identificó cuarzo, en (d) se observa una partícula que puede corresponder a una asociación de minerales de sanidino con ilmenita, en (e) se identifica plagioclasa cálcica y en (f) montmorillonita con reflejo de cuarzo. 72

Figura 20. Difractogramas de las muestras ACT1 y ACT6. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (Mnt) Montmorillonita, (Hem) Hematita, (Cld) Cloritoide, (An) Anortita, (Crs) Cristobalita, (Ill) Illita, (Or) Ortoclasa. 74

Figura 21. Difractogramas de las muestras ACT10 y ACT9. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (Hem) Hematita, (Fts) Ferrotschermakita, (Vrm) Vermiculita, (An) Anortita, (Crs) Cristobalita, (Ms) Moscovita y (Or) Ortoclasa. 77

Figura 22. Curvas de Proporción porcentual en Volumen de Diámetro de Partícula correspondientes a la muestras ACT1 y ACT6. 80

Figura 23. Curvas de porcentaje acumulativo positivo en volumen, correspondiente a las muestras ACT6 y ACT1. 81

Figura 24. Curvas de Proporción porcentual en Volumen de Diámetro de Partícula, correspondientes a las muestras ACT9, ACT10 y Ayuda para la Sinterización (AS)..... 82

Figura 25. Curvas de porcentaje acumulativo positivo en volumen, correspondiente a las muestras ACT9, ACT10 y Ayuda para la Sinterización. 83

Figura 26. Curva de fluidez para las arcillas ACT6 y ACT9..... 86

Figura 27. Carta de plasticidad indicándose los puntos de ubicación para clasificar a los materiales ACT6() y ACT9 (). 86

Figura 28. Curvas TG-DTG de la materia prima ACT6 (a), ACT1 (b), ACT9 (c) y ACT10 (d)..... 89

Figura 29. Difractogramas de las muestras sinterizadas del grupo A (40% ACT6 - 60% ACT1) a 700, 800 y 900°C. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (An) Anortita, (Hem) Hematita, (Crn) Corindón. 91

Figura 30. Difractogramas de las muestras sinterizadas del grupo A (40% ACT6-60%ACT1) a 1000, 1100 y 1200°C. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (An) Anortita, (Hem) Hematita, (Crn) Corindón. 92

Figura 31. Difractogramas de las muestras sinterizadas del grupo B (40% ACT9-60%ACT10) a 700, 800 y 900°C. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (An) Anortita, (Hem) Hematita, (Crn) Corindon, (Crs) Cristobalita, (Ms) Moscovita y (Fts) Ferrotschermakita. 93

Figura 32. Difractogramas de las muestras sinterizadas del grupo B (40% ACT9-60%ACT10) a 1000, 1100 y 1200°C. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (An) Anortita, (Hem) Hematita, (Crn) Corindón, (Anr) Anorthoclase y (Crs) Cristobalita. 95

Figura 33. Fotomicrografías MEB a 50X obtenidas con electrones retrodispersados de ladrillos sinterizados a diferente temperatura del grupo A, elaborados con el 40%de ACT6 y 60% de ACT1, a) 700°C, b) 800°C, c) 900°C, d) 1000°C, e) 1100°C y f) 1200°C. 99

Figura 34. Fotomicrografías MEB a 100X obtenidas con electrones retrodispersados de ladrillos sinterizados a diferente temperatura del grupo A, elaborados con el 40%de ACT6 y 60% de ACT1, a) 700°C, b) 800°C, c)900°C, d)1000°C, e)1200°C a 5000X y f) 1200°C..... 100

Figura 35. Resistencia a la compresión de los grupos A y B..... 102

Figura 36. Efecto de la temperatura de sinterización en las propiedades físicas ladrillos fabricados con la materia prima del grupo A (a) y del grupo B (b). 103

Figura 37. Difractogramas de las muestras sinterizadas del grupo A, comparando el blanco (s/Aditivo), con la incorporación del 2% de carbonato cálcico y 2% de bórax a 900°C. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (An) Anortita, (Hem) Hematita, (Crn) Corindón, (Anr) Anorthoclase y (Crs) Cristobalita. 108

Figura 38. Difractogramas de las muestras sinterizadas del grupo A, comparando el blanco (s/Aditivo), con la incorporación del 2% de carbonato potásico y 2% de carbonato bórico a 900°C. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (An) Anortita, (Hem) Hematita, (Crn) Corindón. 109

Figura 39. Fotografía de las piezas sinterizadas a 900°C del grupo A, con el 2% de CaCO₃, K₂CO₃, BaCO₃ y bórax. 110

Figura 40. Fotomicrografías al MEB-EDS en electrones retrodispersados de la muestra ACT6- 60 ACT1 (sin aditivo) a) y b) que es un acercamiento de la fotomicrografía a) de la zona marcada con el círculo azul y fotomicrografías de la muestra ACT6-60 ACT1 con la incorporación del 2% de BaCO₃ c) y d). 113

Figura 41. Resistencia a la Compresión de ladrillos del grupo A sinterizados a 900°C con la incorporación del 2%wt del aditivo respectivo.	115
Figura 42. Resistencia a la compresión del Grupo A sinterizados a diferente temperatura, señalando con el punto rojo la resistencia mostrada por la muestra sinterizada a 900°C con la incorporación del 2%wt.....	118
Figura 43. Efecto de la incorporación de aditivos fundentes sobre las propiedades físicas de ladrillos fabricados con la materia prima del grupo A.....	120
Figura 44. Difractogramas de ladrillos del grupo B, a los cuales se les incorporó 2% wt de CaCO_3 y $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (Hem) Hematita, (An) Anortita, (Crs) Cristobalita, (Trd) Tridimita y (Crn) Corindón.....	122
Figura 45. Difractogramas de ladrillos del grupo B, a los cuales se les incorporó 2% wt de K_2CO_3 y BaCO_3 . Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (Hem) Hematita, (An) Anortita, (Crs) Cristobalita, (Trd) Tridimita y (Crn) Corindón.	123
Figura 46. Fotomicrografías MEB conde la muestra del grupo B con la incorporación de 2%wt de aditivos.....	124
Figura 47. Efecto de la incorporación de aditivos fundentes sobre la resistencia a la compresión de ladrillos fabricados con la materia prima del grupo B.....	125
Figura 48. Efecto de la incorporación de aditivos fundentes sobre las propiedades físicas de ladrillos fabricados con la materia prima del grupo B.....	126
Figura 49. Difractogramas de ladrillos del grupo A, a los cuales se les incorporó 1, 2, 3 y 4% wt de BaCO_3 . Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (Hem) Hematita, (An) Anortita, (Crn) Corindón y (BaCO_3) Carbonato de Bario. ...	128
Figura 50. Fotomicrografías al MEB con electrones retro dispersados de la muestra elaborada con el grupo A y la incorporación del 4% de carbonato de Bario (BaCO_3), donde se observan partículas de Bario que no reaccionaron.	129
Figura 51. Efecto de la incorporación de 1, 2, 3 y 4% wt de BaCO_3 , sobre las propiedades físicas y mecánicas de ladrillos fabricados con la materia prima del grupo A.....	129

Figura 52. Difractogramas de ladrillos del grupo B, a los cuales se les incorporó 1 y 2% wt de AS. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (Hem) Hematita, (An) Anortita, (Crs) Cristobalita, (Trd) Tridimita y (Al₂O₃) Alúmina.... 132

Figura 53. Difractogramas de ladrillos del grupo B, a los cuales se les incorporó 3, 4 Y 8%wt de AS. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (Hem) Hematita, (An) Anortita, (Crs) Cristobalita, (Trd) Tridimita y (Al₂O₃) Alúmina. 133

Figura 54. Fotomicrografías al MEB con electrones retrodispersados de las muestras elaboradas con el grupo B y la incorporación de 1, 2 y 3% de ayuda para la sinterización (a, c, e) y a la derecha se encuentra el aumento de la zona marcada con el círculo azul (b, d, f). En f) se identificó una partícula que se puede asociar con la composición de la plagioclasa (Pl_a). 135

Figura 55. Fotomicrografías al MEB con electrones retrodispersados de la muestra elaborada con el grupo B y la incorporación del 8% de ayuda para la sinterización, donde se observan las uniones con partículas coalescidas en los bordes y otras zonas donde se formaron partículas alargadas. 136

Figura 56. Esquemmatización del efecto de la ayuda para la sinterización sobre el cuerpo sinterizado, haciendo un acercamiento a l zona de contacto entre granos. 137

Figura 57. Relación de la resistencia a la compresión en probetas con la incorporación de ayuda para la sinterización en el grupo B. 138

Figura 58. Relación de las propiedades físicas de probetas con la incorporación de ayuda para la sinterización en el grupo B..... 139

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Mecanismos de Sinterización. Fuente: (Richerson, 2005)	17
Tabla 2. Diseño experimental para estudio del efecto de la temperatura, selección de aditivos y ayuda para la sinterización.	41
Tabla 3. Identificación de la materia prima.	50
Tabla 4. Descripción de aditivos fundentes y ayuda para la sinterización.	51
Tabla 5. Diseño de mezclas para el grupo A.	51
Tabla 6. Diseño de mezclas para el Grupo B.....	51
Tabla 7. Ejemplo ilustrativo del cálculo de fórmula estructural del cuarzo, a partir de los resultados de porcentaje en peso determinado por EDS.....	67
Tabla 8. Análisis por difracción de rayos x (DRX), identificando fases minerales mayoritarias, minoritarias e indicios contenidas en las muestras ACT1 y ACT6 pertenecientes al grupo A de materia prima.....	74
Tabla 9. Fases minerales identificadas por DRX y semicuantificadas por RIR en los materiales ACT1 y ACT6.	75
Tabla 10. Análisis por difracción de rayos x (DRX), identificando fases minerales mayoritarias, minoritarias e indicios contenidas en las muestras ACT10 y ACT9 pertenecientes al grupo B de materia prima.....	77
Tabla 11. Fases minerales identificadas por DRX y semicuantificadas por RIR en los materiales ACT10 y ACT9.	78
Tabla 12. Resumen de datos obtenidos por análisis de tamaño de partícula de los valores modales para la muestra ACT6 y ACT1.	80
Tabla 13. Resumen de datos obtenidos por análisis de tamaño de partícula de los valores modales para la muestra ACT9, ACT10 y ayuda para la sinterización (AS).	82
Tabla 14. Resumen de contenidos de agua en %, contra número de golpes.	85

Tabla 15. Fases minerales identificadas por DRX en muestras sinterizadas del grupo A (40% ACT6-60%ACT1), y semicuantificadas por RIR con el método de estándar interno (10% Corindón).	92
Tabla 16. Fases minerales identificadas por DRX en muestras sinterizadas del grupo B (40% ACT9-60%ACT10), y semicuantificadas por RIR con el método de estándar interno (10% Corindón).	94
Tabla 17. Valores de resistencia a la compresión de probetas del grupo A y B sinterizadas de 700° a 1200°C.....	102
Tabla 18. Fases minerales identificadas por DRX en muestras sinterizadas del grupo A (40% ACT9-60%ACT10), y comparando el blanco (s/Aditivo), con la incorporación del 2% CaCO ₃ , 2 % de bórax, 2% K ₂ CO ₃ y 2% BaCO ₃ a 900°C. Semicuantificadas por RIR con el método de estándar interno (10% Corindón).	110
Tabla 19. Costo por kilogramo de los aditivos utilizados.	118
Tabla 20. Resumen de fases identificadas con la adición de 10% de estándar de α Al ₂ O ₃ , el blanco y probetas del grupo B sinterizadas a 900°C con la incorporación de aditivos fundentes en un 2%wt.....	123
Tabla 21. Resumen de fases identificadas con la adición de 10% de estándar de α Al ₂ O ₃ , el blanco y probetas del grupo A sinterizadas a 900°C con la incorporación de 1, 2, 3 y 4% wt de BaCO ₃	128
Tabla 22. Resumen de fases identificadas con la adición de 10% de estándar de α Al ₂ O ₃ , en la materia prima, el blanco y probetas sinterizadas a 900°C con ayuda para la sinterización en 1, 2, 3, 4 y 8%.....	133

I. INTRODUCCIÓN

Un ladrillo es un elemento de construcción, generalmente hecho con masa de arcilla cocida, que tiene forma de paralelepípedo rectangular y que permite construir muros y otras estructuras. Los ladrillos más antiguos fabricados hace unos 5300 años fueron hechos de manera independiente por los Chinos (Yachang Yang, 2014) y los Sumerios (Moorey, 1999). El ladrillo ha sido empleado para la construcción de edificaciones por culturas tan antiguas como la China y Romana, manteniendo importancia hasta la actualidad en la construcción de casas y grandes edificios.

Las arcillas son la materia prima más utilizada para la fabricación de cerámica estructural tales como ladrillos y azulejos, y han sido ampliamente estudiadas. El término arcilla presenta una cierta complejidad, ya que oscila en torno a dos conceptos, fundamentados en la mineralogía y en el tamaño de partícula. Para ordenar estas ideas, los comités de nomenclatura de la AIPEA (Association internationale pour l'étude des argiles- Asociación internacional para el estudio de arcillas) y la CMS (Clay minerals society) propusieron una definición para el término "arcilla" y otra para el término "mineral de la arcilla" (Guggenheim & Martin, 1995):

- "Arcilla": Material natural compuesto fundamentalmente por minerales de granulometría fina, que presenta generalmente un comportamiento plástico con contenidos apropiados de agua y que endurece tras el secado o la cocción. Las fases asociadas de la arcilla pueden incluir a materiales que no proporcionen plasticidad y a la materia orgánica.
- "Mineral de la arcilla": Minerales del grupo de los filosilicatos, que imparten plasticidad y que endurecen con el secado o la cocción.

Las propiedades de un producto cerámico estructural no dependen solamente de la composición mineralógica de las materias primas sino también de las diferentes variables en las operaciones de producción: es decir, el secado, la técnica de fabricación, la temperatura de cocción, etc. La sinterización es esencialmente una eliminación de los poros entre las partículas de partida (acompañadas por la

contracción del componente), combinadas con un crecimiento en conjunto y una unión fuerte entre las partículas adyacentes (Richerson, 2005). Los estudios correspondientes a los análisis mineralógicos y su transformación microestructural causada por la sinterización, se han realizado en muestras de arcilla convencionalmente sinterizadas a temperaturas por encima de 900°C, esta temperatura se toma como la mínima para la cocción de productos elaborados con arcilla, para que pueda ocurrir la transformación de partículas de cuarzo finas (J. Linares, 2008). El uso de aditivos fundentes (materiales reactivos de bajo punto de fusión) facilitan la maduración de pastas cerámicas a temperaturas inferiores, y en cerámica estructural cobran relevancia porque brindan la posibilidad de alcanzar rendimientos mecánicos propios de altas temperaturas, con menor porosidad y consecuentemente menor absorción de agua en productos sinterizados.

La fabricación de ladrillos es una ciencia y un arte (Unido, 2016); especialmente si son requeridos para su uso en fachadas o pavimento ya que las exigencias mecánicas son mayores y muy específicas. De forma general el proceso de fabricación de estos productos empieza con la extracción de la materia prima, la arcilla se prepara moliendo y mezclando para lograr la consistencia y homogeneidad en el tamaño de partícula. Agua, arena y otros aditivos tales como materiales reciclados o de fuentes secundarias se mezclan con la arcilla en esta etapa. Posteriormente pasan a la etapa de moldeo que regularmente es por extrusión o prensado en moldes individuales; las piezas en verde se apilan y se transportan al horno de secado. El periodo de secado dura entre 4 y 45 horas; durante este tiempo, el contenido de humedad disminuye por debajo de 2%. Después del secado, los productos se transfieren a un horno donde se sinterizan en el rango de 1000 a 1100°C. Esta temperatura es necesaria para establecer la durabilidad inherente, la fuerza y la resistencia al fuego asociado con este tipo de productos de construcción de arcilla.

En el siglo XX se crearon normas internacionales como las ASTM (American Society for the Testing Materials), con la intención de estandarizar la calidad de diferentes

materiales, entre ellos el ladrillo. Desafortunadamente, países en desarrollo no han enfocado esfuerzos para impulsar esta industria, de tal manera que la responsabilidad de fabricar esos productos en dichos países ha recaído en los artesanos, quienes, generalmente no cuentan con el recurso económico y técnico suficiente para alcanzar una calidad internacional ya que generalmente su proceso es abismalmente diferente al descrito en líneas atrás, ya que la gran mayoría de empresas ladrilleras de micro y pequeño tamaño, distribuidas a nivel nacional, presentan un alto grado de informalidad y utilizan técnicas ancestrales para la fabricación de sus productos. El espacio de fabricación está representado básicamente por el horno y un terreno como patio de labranza; el proceso contempla la extracción de arcilla y tierra arenosa la cual se puede realizar en lugares alejados de la zona de producción o en la misma zona de producción, después el mezclado de la pasta en un pisadero, moldeo manual a nivel de piso en el patio, secado al rayo del sol y sinterización o quema en un horno tradicional fijo. Los hornos tradicionales generalmente usados en la actividad artesanal son de producción intermitente o por tandas (batch); son de fuego directo, de geometría rectangular, de tiro natural y abierto a la atmósfera. No poseen techo ni chimeneas por lo que no se pueden medir las emisiones atmosféricas (Despacho viceministerial de micro y pequeña empresa MYPE e industria., 2010); en Hidalgo este tipo de horno utiliza como combustible aserrín y en menor medida llantas y residuos textiles, lo cual genera altos grados de contaminación. Se estima que en México existen 17,054 unidades de producción ladrillera y específicamente en el estado de Hidalgo hay 285 ladrilleras registradas (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2016). Se trata, entonces, de un sector de gran impacto económico que a la fecha sigue manteniendo procesos de producción rudimentarios altamente contaminantes.

Se han diagnosticado propiedades físicas y mecánicas de ladrillos artesanales del Estado de Hidalgo. Específicamente en el municipio de El Arenal- Actopan se han encontrado valores de porosidad de 41%, así como de resistencia a la compresión de 9.42MPa (norma ASTM C62 establece valor mínimo para ladrillo estructural de 10.3 MPa) (Corral, 2015).

En un trabajo previo de tesis de licenciatura llamado “Influencia de la mineralogía y temperatura de sinterización en las propiedades de ladrillos fabricados en El Arenal-Actopan, Hidalgo, México” (Ordoñez, 2016), se determinó que si los fabricantes criban su material a 1 mm, utilizan una humedad del 25% en el moldeo habitual, usan las mezclas del 40% de suelo arcilloso (ACT6) y 60% de suelo arenoso (ACT1), y sinterizan a 1100°C, estarán asegurando un ladrillo de calidad MW según la norma ASTM C62 (ASTM International, 2012). De este trabajo surge la problemática que impulsa este proyecto ya que se observó que una temperatura de 1100°C, es imposible de alcanzar en un horno tradicional ladrillero bajo las condiciones actuales, y es un punto crucial para alcanzar las propiedades mecánicas que exige la norma, por ello se buscó obtener estas mismas propiedades en ladrillos cocidos a 900°C elaborados con arcilla e incorporación en bajos porcentajes de aditivos fundentes y materia prima molida, con el fin de que estos puedan ser manufacturados por los fabricantes de ladrillo en hornos tradicionales y en el horno ecológico MK2, el cual fue construido en el 2014 en este municipio, y de esta manera incursionar en un nuevo mercado y hacer que la calidad del producto cumpla con las normas ASTM.

II. MARCO TEÓRICO.

II.1. CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS DE LA MATERIA PRIMA EN LA INDUSTRIA DEL LADRILLO.

Es importante conocer la materia prima que se utiliza para fabricar ladrillos, la composición y el comportamiento de la misma, en especial la arcilla, que se considera como uno de los constituyentes más importantes, debido a las propiedades físicas que aportan a la mezcla al elaborar el ladrillo (Hernández Yañez, 2015).

II.1.1. La constitución de los silicatos.

El silicio es un elemento tetravalente que forma predominantemente enlaces covalentes. El ion silicio en los silicatos es un ion con un carácter 50% iónico y 50% covalente. Estos enlaces covalentes son direccionales y en el caso del silicio se dirigen normalmente a los vértices de un tetraedro del cual el átomo de silicio es el centro. Su átomo es pequeño de tal modo que solo otros cuatro átomos pueden agruparse a su alrededor; de este modo el silicio tiene un número de coordinación de cuatro. El silicio tiene gran afinidad por el oxígeno. El oxígeno es divalente de tal modo que el silicio tiende a combinarse con cuatro átomos de oxígeno y quedan sin satisfacer cuatro valencias de oxígeno, las cuales pueden combinarse posteriormente con átomos de silicio (Singer & S. Singer, 1979)

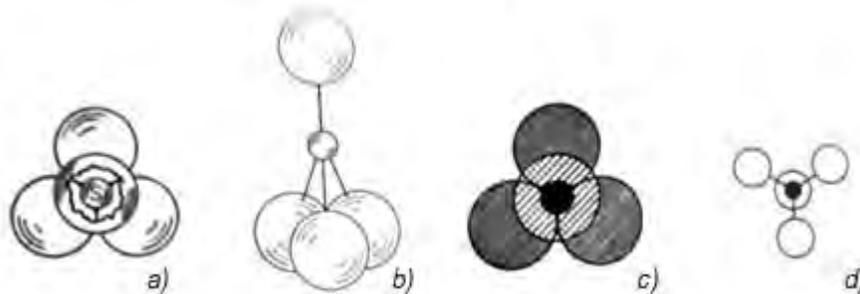


Figura 1. Representación de la unidad $[\text{SiO}_4]^{4-}$: a) vista en perspectiva seccionada; b) vista en perspectiva alargada; c) vista desde la parte superior del tetraedro en la que el oxígeno superior se representa transparente a fin de mostrar la localización del átomo de silicio en la cavidad formada por los cuatro átomos de oxígeno; d) vista alargada no perspectiva (Singer & S. Singer, 1979).

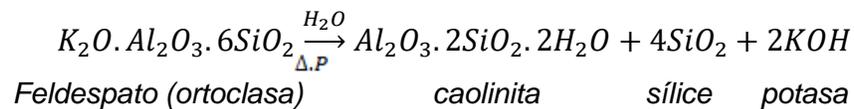
La unidad fundamental de la química de los silicatos es, por lo tanto, el tetraedro silicio-oxígeno (Figura 1); esta unidad se empalma fácilmente para formar anillos, cadenas, bandas, laminas y redes tridimensionales. Un tetraedro SiO_4 puede unirse por sus valencias libres a otro tetraedro SiO_4 , o a dos octaedros de Al, o también a tres octaedros de Mg (Salmang, 1954). Compartiendo tres de los cuatro átomos de oxígeno de la unidad SiO_4 con otras unidades, pueden formarse láminas de silicio-oxígeno. Se conocen dos clases de éstas, una de las cuales contiene anillos de seis silicios y la otra con anillos alternados de cuatro y ocho silicios. La primera es de fundamental importancia en las estructuras de micas y minerales de arcilla. La red tridimensional $(\text{SiO}_2)_n$ se halla en la sílice pura, los feldespatos y las zeolitas.

Una característica esencial de las estructuras silicio-oxígeno es que los átomos de oxígeno están unidos por los de silicio y adquieren posiciones que dejan espacios de varios tamaños. Los diversos silicatos metálicos se forman compensando la carga negativa del esqueleto de sílice con iones metálicos cargados positivamente, éstos se alojan en los huecos de la red. La red tridimensional puede disponerse de tal modo que no tenga carga sobrante (excepto en el borde de un cristal); se trata entonces de la sílice pura (Singer & S. Singer, 1979).

Entre otros constituyentes estructurales principales de los silicatos se encuentran los átomos de aluminio y magnesio. El átomo de Aluminio puede formar tres enlaces covalentes y estar rodeado por seis átomos de oxígeno, puede alojarse en el hueco dejado en el centro por una agrupación tetraédrica de oxígeno. El mineral gibsita $\text{Al}(\text{OH})_3$ tiene una estructura laminar que aparece nuevamente en varios de los minerales de arcilla. El magnesio es divalente, es de mayor tamaño que el aluminio y lleva siempre coordinación octaédrica. El mineral brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, tiene una estructura laminar la cual parece combinada con láminas de sílice en un cierto número de minerales de importancia en la cerámica (Singer & S. Singer, 1979).

II.1.2. Materias primas plásticas (arcillas).

El termino arcilla se aplica a aquellos depósitos térreos naturales que poseen la singular propiedad de la plasticidad. La arcilla es una asociación de minerales arcillosos (silicoaluminatos hidratados) de tamaño de partícula pequeño (generalmente menor a 2µm) originada por alteración hidrotermal de rocas ígneas (granitos, riolitas, dioritas, basaltos) que, bajo condiciones propias de presión, temperatura, acidez, etc., desilifican a minerales arcillosos, sílice libre y álcalis que se lixivian según la conocida reacción (Pablo, 1964):



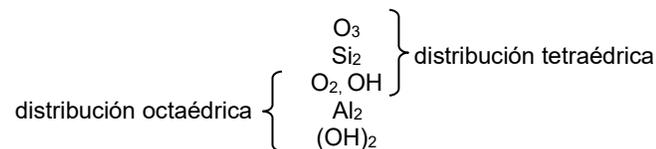
En la reacción anterior se ilustra la teoría, aceptada preferentemente por los geólogos, donde admite que el caolín se ha formado por acción meteorizante o del agua ácida sobre los feldespatos y sobre los cristales de feldespato. Este proceso se interpreta como una levigación de álcali y eliminación de 4SiO₂ (Salmang, 1954). Asimismo, permanecen en el residuo partículas de rocas inalteradas, por ejemplo, feldespato, mica y cuarzo. El envejecimiento de las rocas primarias fue debido a la acción mecánica del agua, viento, glaciares y movimientos terrestres, colaborando con la acción química del agua, dióxido de carbono, ácidos húmicos y, más raramente, de gases de azufre y flúor, ayudada de temperaturas elevadas (Singer & S. Singer, 1979). La naturaleza de la roca y el proceso de alteración fijan las características de los minerales que se forman, definiendo su estructura y composición química. Así, rocas o condiciones ácidas producen minerales como caolinita mientras que medios básicos forman montmorillonita o talco (Pablo, 1964).

II.1.3. Estructura mineral de las arcillas.

Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales, por ello es imprescindible conocer la estructura de los filosilicatos para

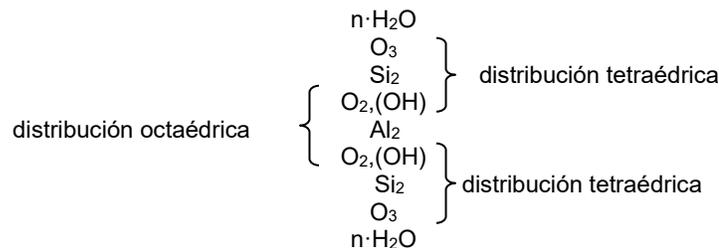
poder comprender sus propiedades. Básicamente las estructuras están regidas por la distribución de los átomos más comunes y de mayor tamaño, es decir, los de oxígeno. Comprendidos entre ellos quedan espacios tetraédricos, octaédricos y poliédricos. El camino por el cual se llenan estos espacios determina cómo se atraen y mantienen unidos los átomos de oxígeno. A continuación, se describen los grupos principales de minerales de arcilla y se representan esquemáticamente en la Figura 2.

- El *grupo de la caolinita*. Este incluye caolinita, dickita, nacrita, anauxita, halloysita y livesita. Su estructura básica se compone de átomos de oxígeno dispuestos de forma que dan lugar a capas alternadas de huecos tetraédricos y octaédricos. La caolinita está constituida por las siguientes capas (Salmang, 1954):



Cuando estas capas se llenan con silicio en los huecos tetraédricos y aluminio en dos tercios de los octaédricos tenemos el mineral abundante caolinita, y los minerales más perfectos y raros dickita y nacrita. Las tres clases cristalizan en el sistema monoclinico (Singer & S. Singer, 1979).

- El *grupo de la montmorillonita* está constituida de la siguiente manera:



Frecuentemente tiene lugar una substitución isomorfa de Al por Mg, y de Si por Al, por lo cual en lugar de la fórmula ideal $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, pueden establecerse otras muchas formulas (Salmang, 1954).

En este grupo deben considerarse, además, otros muchos minerales:

Montomorillonita: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Aq}$, o $(\text{MgCa})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Beidellita: $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, o $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Saponita: $2\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$

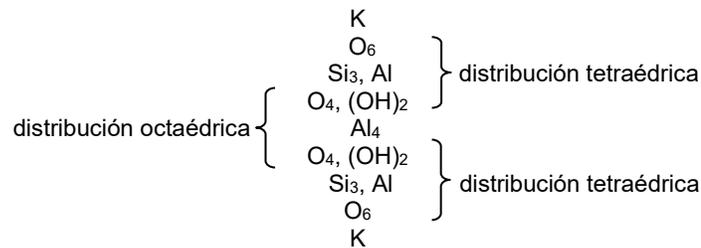
Stevensita (quizás un mineral de capas intercaladas talco-saponita)

Nontronita: $(\text{Al}\cdot\text{Fe})\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Sauconita: $2\text{ZnO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$

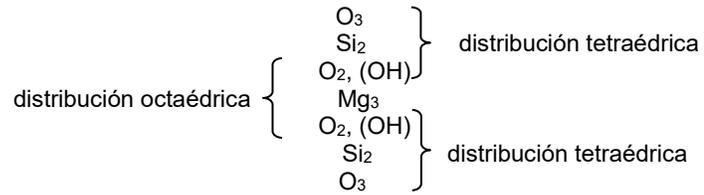
Existen dos capas de huecos tetraédricos por cada uno de los huecos octaédricos. Estos minerales tienen la propiedad común de absorber grandes cantidades de agua entre capas adyacentes, cambiando la distancia basal desde 10 a 20 Å. La red de oxígeno es tal que sus espacios pueden llenarse por diferentes átomos; los espacios octaédricos pueden tener aluminio; magnesio, ion férrico o zinc, y los tetraédricos pueden tener silicio o aluminio. Existen también espacios mayores que pueden acomodar cationes alcalinos, Las cargas están frecuentemente descompensadas y se adsorbe un gran número de cationes, que pueden cambiarse fácilmente.

- El *grupo de la Illita* o arcillas micáceas. Este grupo está conformado por la sericita, bravaisita, Illita y moscovita. A continuación, se muestra el esquema reticular de la moscovita:



En este caso se hallan unidas dos capas simétricas de $\text{O}_6\text{-Si}_3\text{-Al-O}_4(\text{OH})_2$ mediante Al_4 . La unión entre las capas contiguas de moscovita se logra mediante los iones K, que forma parte de las dos capas principales (Salmang, 1954). Las Illitas se asemejan a las micas y tienen espacios mayores que contienen cationes para mantener la carga neutra. No obstante, su estado finamente dividido hace que muchos de estos cationes sean accesibles al cambio. Al contrario que en las montmorillonitas, el agua no penetra en la red propiamente dicha expandiéndola, sino que las capas adyacentes se mantienen unidas por iones potasio (Singer & S. Singer, 1979).

- El talco presenta la siguiente distribución:



El talco debido a los grupos (OH) intercalados en su interior, sólo presenta una ligera tendencia a la adsorción y una reducida plasticidad (Salmang, 1954).

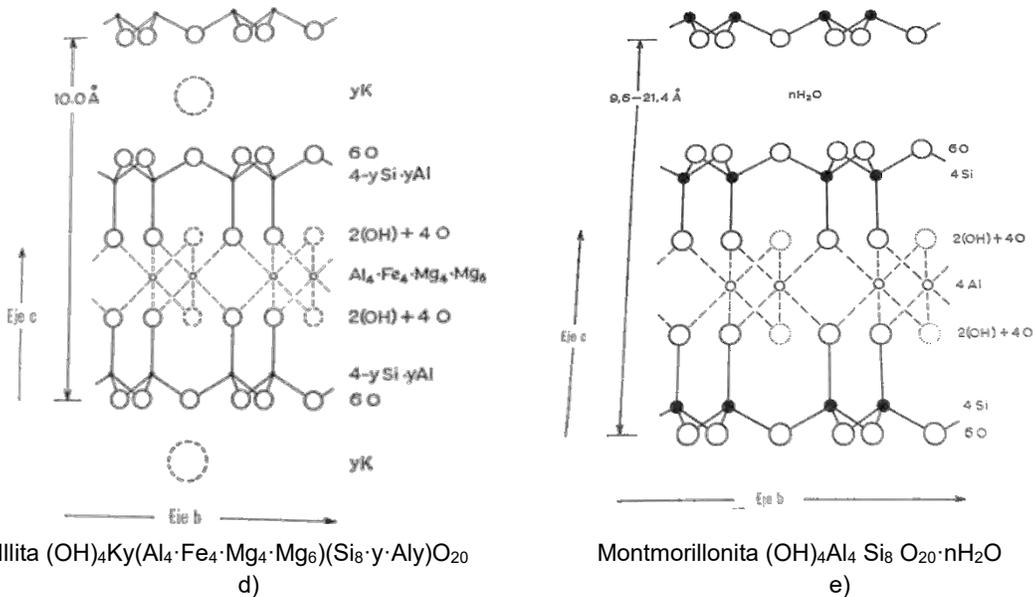
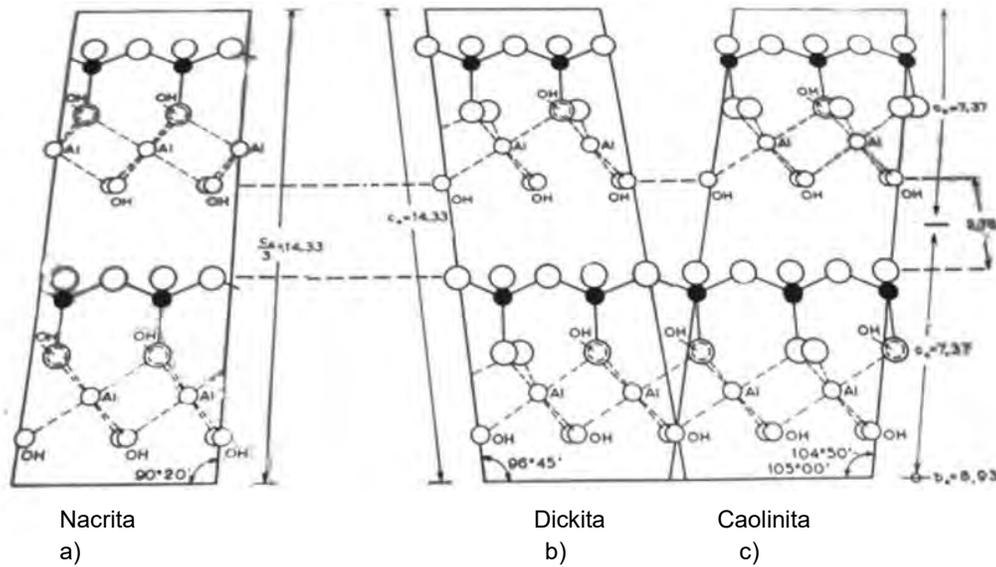


Figura 2. Representación esquemática de la estructura cristalina de la Nacrita a), Dickita b), Caolinita c), Illita d) y Montmorillonita e) (Singer & S. Singer, 1979).

Las arcillas tienen también un cierto número de otros constituyentes que no son plásticos por sí mismos. El principal es el cuarzo, el cual, junto con el feldespato y la mica, representa los restos inalterados de la roca madre. Las hidrómicas son fragmentos parcialmente alterados. En ciertas condiciones de alta temperatura el envejecimiento ha progresado más allá de la etapa de arcilla para dar hidratos de aluminio libres, a saber, gibbsita y diásporo; éstos son, sin embargo, poco frecuentes. Compuestos de hierro, a menudo los óxidos, están frecuentemente presentes, y constituyen los principales agentes colorantes de las arcillas. Muchos otros minerales se pueden presentar en éstas, por ejemplo, calcita CaCO_3 , aragonito CaCO_3 , dolomita $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, rutilo TiO_2 (todas las arcillas contienen titanio, que se encuentra en el orden de 0.1 a 4%), turmalina (un borosilicato de aluminio complejo), glauconita (un silicato de hierro y potasio variablemente hidratado), hornblenda (silicato de calcio y magnesio que contiene también hierro, manganeso, sodio y potasio), granate (minerales de silicato de estructura especial), vanadatos, wavelita $\text{Al}_6(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, óxidos de manganeso, y vivianita $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Pueden aparecer también inclusiones orgánicas que pueden jugar un papel importante, muchas de éstas se introducen durante el transporte. Por todo esto no puede sorprender que cada arcilla sea diferente y su clasificación sea una difícil tarea y conduzca a diferentes resultados según cuál sea el punto de vista considerado, bien geológico, mineralógico, referido a las propiedades o de acuerdo con el uso (Singer & S. Singer, 1979).

Las arcillas se clasifican casi siempre de acuerdo con sus posibilidades de empleo. Dentro de estas clasificaciones se encuentran las arcillas para *fabricación de ladrillos y baldosas*, estas presentan gran proporción de fundentes, especialmente hierro. Puede ocurrir que casi no contengan sustancia arcillosa, constituyendo a pesar de ello materias primas aprovechables. El ladrillo ordinario se cuece de 900°C a 1050°C . Por esto pueden emplearse para su fabricación los limos pobres en alúmina, ya que aquellos con altos contenidos de alúmina y caolín están reservados para la fabricación de productos refractarios. Los mismos limos y arcillas, preparados con

mayor cuidado, se emplean también en la fabricación de orfebrería, tejas, etc. (Salmang, 1954).

II.1.4. Propiedades de las arcillas.

Existen relaciones entre las propiedades externas y observables de las arcillas y la naturaleza básica de los constituyentes, es decir, la composición mineralógica, química y física de las arcillas, las cuales definen propiedades tales como:

- a) Fenómenos de adsorción
- b) Las características de empaquetamiento y estructura
- c) Resistencia en seco
- d) Contracción en el secado
- e) Plasticidad
- f) Características de flujo
- g) Estabilidad de las suspensiones
- h) Comportamiento en el secado
- i) Permeabilidad y otras.

La plasticidad es la principal característica de las arcillas ya que permite que esta sea moldeable y conserve la forma deseada, sin embargo para que esto ocurra debe absorber agua, y en caso de que el contenido de agua no sea controlado puede causar problemas durante el secado de la pieza en verde, tales como grietas en la pieza y deformaciones indeseables, para la industria ladrillera estas propiedades son muy importantes y por eso serán abordadas de forma más profunda en las líneas siguientes.

Plasticidad.

Una de las propiedades fundamentales en las arcillas, es la plasticidad, es decir, que una arcilla puede absorber agua y, con una cantidad dada, llegar a un estado en que con aplicación de presión puede deformarse sin ruptura, y conservar la nueva forma cuando desaparece la presión. La plasticidad esta inherentemente ligada con las

relaciones fisicoquímicas entre las partículas coloidales de arcilla y agua, y por lo tanto se ve afectada por los cuatro factores siguientes:

1. Composición mineralógica.
2. Tamaño de partícula y distribución de tamaños.
3. Capacidad de cambio de catión, cationes y PH.
4. Tensión superficial del agua.

La plasticidad de las arcillas naturales depende de la cantidad y naturaleza de la fracción fina, en esta fracción existen la mayoría de los minerales de arcilla. La plasticidad relativa de los minerales de arcilla propiamente dichos se ha clasificado en baja y alta plasticidad relativa y se mencionan a continuación en orden creciente con respecto a su plasticidad relativa:

Dickita, illita, nontronita, hectorita, caolinita y montmorillonita (Singer & S. Singer, 1979).

Sin embargo, toda la materia prima se puede moler hasta conseguir el tamaño de las partículas de arcilla, y con esto obtener pastas plásticas las cuales pueden moldearse con tanta facilidad como las pastas de arcilla, así se logra que óxidos imposibles de moldear como cuarzo, óxido de circonio, etc., se transformen en una pasta moldeable por efecto de una fina pulverización. Dicha pasta, sin embargo, no tiene cohesión y se desparrama en los moldes igual que un líquido, debido a que no poseen la forma laminar propia de las arcillas.

Como causa de la plasticidad se ha mencionado la tensión superficial. El agua es un líquido de máxima tensión superficial y el que posee mayor constante dieléctrica, por ello muchas sustancias tienen alta solubilidad en agua. La tensión superficial en una bola de arcilla, con respecto al agua, actúa exactamente igual que en una gota que tiende a adquirir una forma esférica, y por lo tanto hace que las partículas de arcilla se unan entre sí. Es decir, las laminillas de arcilla quedan empaquetadas unas sobre otras. La acción del agua sobre las laminillas de arcilla se puede comparar con la que ejerce este líquido entre dos placas de vidrio pulido: la película de agua impide levantar las placas; como máximo se pueden desplazar una sobre otra (Salmang, 1954).

Comportamiento en el secado y contracción.

Los fenómenos que tienen lugar al humedecer arcillas secas se efectúan reversiblemente durante el secado, es decir cuando humedeces la arcilla se produce un hinchamiento, y en el secado le corresponde una contracción, lo cual representa un problema en el proceso de fabricación. Durante la desecación se expulsa en agua en tres etapas:

1. Se elimina el agua contenida en los poros, con lo que se produce una aproximación de las partículas y al mismo tiempo se reduce el volumen de la pasta en el volumen del agua expulsada y al final de la primera etapa se produce una contracción del 6%.
2. En la segunda fase prosigue la contracción, eliminándose agua simultáneamente, alcanzando un valor máximo del 22% en volumen. Al mismo tiempo penetra aire en la masa, substituyendo la parte de agua expulsada cuyo volumen no ha podido ser compensado por la contracción.
3. En la tercera base no continua notablemente la contracción, aumenta en cambio el volumen de los poros, porque en esta fase se vacían los capilares de las distintas partículas.

El arte del ceramista estriba en regular la velocidad de secado para que no se superpongan las etapas y que por otro lado no resulten innecesariamente amplias. Aunque esta descripción de las etapas ilustra el proceso, éste en realidad es bastante más complicado. El peligro principal de la desecación estriba en que la velocidad de secado en la superficie sea tan elevada, que el agua procedente del interior que fluye hacia el exterior no pueda aflorar con suficiente velocidad. Cuando esto ocurre, se produce una desecación total y una contracción en la superficie, fenómeno que da lugar a grandes tensiones de compresión en el núcleo lo cual da lugar a la formación de grietas. Además, la contracción que provoca el proceso de la desecación no se distribuye uniformemente en la superficie de la pieza. Sería la misma en todos los puntos si la evaporación de agua fuese uniforme en toda la superficie; pero es máxima en los puntos que entran en contacto con el aire de secado. Junto con el fenómeno de la evaporación demasiado rápida, también resulta perjudicial la presencia de aire en la pasta húmeda debido a que obstruyen

localmente la conexión de las corrientes capilares y aíslan cantidades de agua alejadas de la superficie, así cuando la pasta se calienta, el aire encerrado se dilata mucho más que la masa, pudiendo llegar a reventar la pieza moldeada (Salmang, 1954).

II.2. ACCIÓN DEL CALOR SOBRE LA MATERIA PRIMA EN LA INDUSTRIA CERÁMICA.

La reacción irreversible de endurecimiento que tiene lugar cuando una arcilla se calienta fuertemente es otra de sus características que ha presentado importancia fundamental para la industria cerámica desde los primeros tiempos. En pocas palabras, por un calentamiento progresivo de la arcilla seca se desprende agua de constitución (entre 430 y 600°C) y poco a poco se forma una pieza dura, aunque porosa. Después de esto se produce la vitrificación que conduce a una pieza muy densa, fenómeno que eventualmente va seguido por reblandecimiento y fusión. El desprendimiento de gases puede dar lugar también a una apariencia esponjosa, conocida como “hinchamiento”. Durante estas reacciones puede producirse una cierta expansión, pero casi siempre se registra una contracción global. La serie completa de las reacciones está regida por la composición mineralógica, química y granulométrica de la arcilla y es diferente, por lo tanto, para cada una de estas (Singer & Singer, 1979).

Cuando una arcilla se calienta a temperaturas superiores a los 1000°C experimenta un cambio permanente e irreversible. Sí posteriormente se realiza un estudio sobre las características del material sinterizado, se comprueba que no son idénticas a las del material de partida, ya que éste ha sufrido cambios en su forma, tamaño, estructura y composición (Ramírez Calderón, 2012). La densificación de una pieza de cerámica se conoce técnicamente como sinterización. Se deben cumplir los siguientes criterios antes de que se produzca la sinterización.

1. Debe estar presente un mecanismo de transporte de material.
2. Debe estar presente una fuente de energía para actuar y mantener este transporte material.

El principal mecanismo de transporte son la difusión y el flujo viscoso. El calor es la fuente primaria de energía, en conjunción con gradientes de energía debido al contacto partícula-partícula y tensión superficial (Richerson, 2005).

La sinterización suele pasar en etapas de acuerdo con la secuencia en los cambios físicos que se producen cuando las partículas se unen y la porosidad desaparece.

1. La *fase inicial* implica el reordenamiento de las partículas y la formación inicial del cuello en el punto de contacto entre cada partícula. La adhesión se produce en los puntos de contacto donde el transporte de material puede ocurrir y donde la energía superficial es más alta.
2. La segunda etapa de sinterización se denomina *sinterización intermedia*. La porosidad disminuye y los centros de las partículas originales se acercan más. Esto da como resultado una contracción equivalente a la cantidad de disminución de la porosidad. Los límites de grano comienzan a moverse de modo que una partícula (ahora llamada un grano) comience a crecer mientras que el grano adyacente es consumido. El sinterizado intermedio continúa mientras los canales de poro están interconectados y terminan cuando los poros se aíslan.
3. La tercera etapa de sinterización se denomina *sinterización final*. Implica la eliminación final de la porosidad. La porosidad se elimina por difusión de la vacancia a lo largo de los límites del grano. Por lo tanto, los poros deben permanecer cerrados en los límites de grano. La remoción de poros y la difusión de vacantes son ayudadas por el movimiento de los límites de grano y el crecimiento de grano controlado. Sin embargo, si el crecimiento del grano es demasiado rápido, los límites del grano pueden moverse más rápidamente que los poros y dejarlos aislados dentro de un grano. Los granos más pequeños tienen un radio de curvatura más pequeño y más energía motriz para moverse, cambiar de forma e incluso ser consumidos por granos más grandes (Richerson, 2005).

La sinterización puede ocurrir por una variedad de mecanismos, como se resume en la Tabla 1. Cada mecanismo puede trabajar solo o en combinación con otros.

Tabla 1. Mecanismos de Sinterización. Fuente: (Richerson, 2005)

Tipo de sinterización	Mecanismo de transporte de materiales	Energía motriz
Fase de vapor	Evaporación-condensación	Diferencias en la presión de vapor
De Estado sólido	Difusión	Diferencias en energía libre o potencial químico.
Fase líquida	Flujo viscoso, difusión	Presión capilar, tensión superficial
Líquido reactivo	Flujo viscoso, solución-precipitación	Presión capilar, tensión superficial

La *sinterización de estado sólido* invierte el transporte de material por difusión de volumen. La difusión puede consistir en el movimiento de átomos o vacancias a lo largo de una superficie o frontera de grano o a través del volumen del material. La difusión superficial, no da lugar a una contracción. La difusión de volumen ya sea a lo largo de los límites de grano o a través de dislocaciones, produce una contracción.

La fuerza motriz para la sinterización de estado sólido es la diferencia en energía libre o potencial químico entre las superficies libres de partículas y los puntos de contacto entre partículas adyacentes. El diámetro de las partículas tiene un efecto importante sobre la velocidad de sinterización. Cuantas más pequeñas sean las partículas, mayor será la velocidad y la temperatura también tiene un efecto importante. Esto se debe a las relaciones exponenciales de la temperatura con el coeficiente de difusión. El control de la temperatura y el tamaño de partícula es extremadamente importante, pero que el control del tiempo es menos importante.

Un polvo de tamaño de partícula más fino se puede sinterizar más rápidamente y a una temperatura más baja que el polvo más grueso (Richerson, 2005). Es muy importante para las propiedades finales, la uniformidad del empaque de partículas, la forma de las partículas y la distribución del tamaño de partícula. Si el embalaje de partículas no es uniforme en el cuerpo verde, será muy difícil eliminar toda la porosidad durante la sinterización.

La *sinterización en fase líquida* implica la presencia de un líquido viscoso a la temperatura de sinterización y es el mecanismo de densificación primario para la

mayoría de los sistemas de silicato. Tres factores controlan la velocidad de sinterización en fase líquida:

1. Tamaño de partícula
2. Viscosidad
3. La tensión superficial

Como ya se mencionó el diámetro de las partículas tiene un efecto importante sobre la velocidad de sinterización. Cuantas más pequeñas sean las partículas, mayor será la velocidad de sinterización. Un polvo de tamaño de partícula más fino se puede sinterizar más rápidamente y a una temperatura más baja que el polvo más grueso (Richerson, 2005).

La viscosidad y la tensión superficial se ven fuertemente afectadas por la composición y las temperaturas. El sinterizado en fase líquida se produce más fácilmente cuando el líquido moja a fondo las partículas sólidas a la temperatura de sinterización. El líquido en los canales estrechos entre las partículas da lugar a una presión capilar sustancial, que ayuda a la densificación por varios mecanismos:

- Reorganiza las partículas para lograr un mejor embalaje
- Aumenta la presión de contacto entre las partículas, lo que aumenta la velocidad de transferencia de material por solución y precipitación, fluencia y deformación plástica, transporte de vapor y crecimiento del grano.

Las partículas más pequeñas resultan en una presión capilar más alta y también tienen una energía superficial más alta debido al pequeño radio de curvatura y por lo tanto tienen más energía motriz para la densificación de las partículas más gruesas. La velocidad de sinterización en fase líquida también está fuertemente afectada por la temperatura. Para la mayoría de las composiciones, un pequeño aumento en la temperatura da como resultado un aumento sustancial de la cantidad de líquido presente. En algunos casos, esto puede ser beneficioso aumentando la tasa de densificación. En otros casos, puede ser perjudicial al causar un crecimiento excesivo del grano (que reduce la resistencia) o al permitir que la parte se deforme (Richerson, 2005).

Los cambios producidos durante la sinterización son físicos y químicos. A su vez, las transformaciones que no alteran la composición química pueden ser fundamentalmente *Cambios alotrópicos o de inversión*. Estas reacciones implican pequeñas variaciones estructurales, pero sin ruptura ni formación de nuevos enlaces químicos.

Por otro lado, las transformaciones que alteran la composición química pueden ser las siguientes:

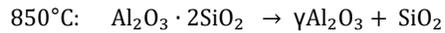
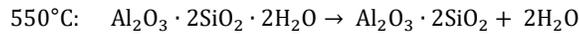
- Oxidación de la materia orgánica
- Descomposición de compuestos que contienen oxígeno, tales como sulfatos, carbonatos, etc.
- Deshidroxilación del mineral arcilloso. Esta reacción consiste en la descomposición de los cristales de mineral para dar lugar a una estructura amorfa más desordenada, por pérdida de grupos OH en forma de agua.
- Cristalización. Al incrementarse la temperatura, el producto inestable y amorfo que se obtiene a partir de la deshidroxilación del mineral arcilloso comienza a cristalizar.
- Soluciones sólidas. Cristales adyacentes de dos materiales diferentes, pero de estructura similar pueden reaccionar entre sí, formando una solución sólida (Ramírez Calderón, 2012).

II.2.1. Acción del calor sobre las materias primas arcillosas.

Minerales del grupo de la caolinita.

Cuando la arcilla seca se calienta a una temperatura dada en el campo de 450-550°C comienza a perder agua combinada y a absorber calor. Esto continúa progresivamente en un intervalo de temperatura de aproximadamente 130°C, El producto de esta deshidratación se conoce como “metacaolín”, que es un compuesto lábil con una capacidad de reacción bastante elevada, donde permanece la forma hexagonal de las partículas de caolinita, trabajos sobre la descomposición térmica de la caolinita, halloysita y nacrita han demostrado que existe una estructura residual en

esta etapa asociada con probabilidad máxima con las láminas hexagonales Si-O (Singer & S. Singer, 1979). Lo anterior se resume en las siguientes reacciones (Salmang, 1954):



Aproximadamente a los 950°C se produce un nuevo efecto térmico, con desprendimiento de calor. Los rayos X demuestran que comienzan a aparecer a esta temperatura pequeñas cantidades de cristales de γ -alúmina y/o de mullita. Una vez que el efecto exotérmico ha pasado, la formación de mullita se hace bastante rápida. La alúmina amorfa pura comienza a cambiar a γ - Al_2O_3 a los 600°C y es en gran parte cristalina hasta los 900°C , en tanto que cuando está presente sílice amorfa no comienza a cambiar hasta los 925°C . La sílice retarda la cristalización, probablemente por impedimento estérico, y una vez que se alcanza la energía para que comience aquélla procede mucho más rápidamente que la cristalización no retardada a temperaturas más bajas. Un calentamiento prolongado a temperaturas inferiores a 925°C permite que se forme algo de γ - Al_2O_3 con la disminución correspondiente del efecto exotérmico. Unos cuantos grados más allá del máximo de este efecto, comienza la formación de mullita (Francis, 1976).

La conversión de caolinita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en mullita $\text{Al}_2\text{O}_2 \cdot \text{SiO}_2$ deja sílice en libertad. No está clara la temperatura exacta en la cual cristaliza ésta; puede formarse tridimita aproximadamente a los 1000°C como producto intermedio, y casi con toda seguridad aparece cristobalita por encima de los 1200°C si entretanto la sílice no se ha combinado con otros materiales. Así el resultado de la cochura del caolín puro a 1000°C es la formación de mullita y sílice amorfa o tridimita, y por cochura a 1200°C la sílice aparece como cristobalita. El producto funde a 1770°C (Singer & S. Singer, 1979).

La descomposición de la arcilla alcanza, no solo a la caolinita en el sentido más estricto, sino también a un derivado ferroso, el hierro se solubiliza a las mismas temperaturas y en las mismas condiciones que la alúmina de la substancia arcillosa.

De este hecho se dedujo que el hierro podría substituir parcialmente a la alúmina de la substancia arcillosa. Por lo tanto, en este caso, se trata de una impureza de hierro relativamente inocua debido a su distribución uniforme, la cual, contrariamente a lo que ocurre con la pirita, no puede formar puntos locales de fusión de color oscuro que estropeen las piezas cocidas (Salmang, 1954).

Minerales del grupo de la illita.

Las arcillas que contienen metales alcalinos (illita, arcilla micácea) ceden agua, por calefacción a 350° y a 600°C, conservando su carácter micáceo. El retículo se disgrega de 800 a 850°C. De 850°C a 1200°C se forma una espinela, que se disuelve generando vidrio a unos 1300°C. La mullita aparece a los 1100°C, y el vidrio a los 950°C. El comienzo de la fusión alrededor de 1050°C y la aparición de mullita explican porque muchos productos cerámicos fabricados predominantemente por arcillas illíticas se sinterizan entre los 1050 y 1130°C. La fase amorfa resultante de la fusión proporciona al producto escasa porosidad, mientras que la mullita aporta resistencia y durabilidad (Salmang, 1954).

Minerales del grupo de la montmorillonita.

Las reacciones a alta temperatura de la montmorillonita son muy similares a las presentadas por la illita. La eliminación de los grupos hidroxilo ocurre sobre los 700°C. La estructura de la montmorillonita permanece inalterada, aproximadamente, o se dilata significativamente cuando pierde el agua hidroxílica, es decir, que la estructura se mantiene si la temperatura se eleva aproximadamente hasta 800°C y después existe un intervalo de 50-100°C, dependiendo de la clase particular de montmorillonita, en que no existe fase cristalina. Es a partir de este material amorfo que aparece una espinela entre los 950°C y hasta los 1100°C, y que a los 1300°C se disuelve dando un vidrio. Aparecen cordierita, silicato de aluminio y magnesio y mullita, a partir de los 1050°C, en proporción variable dependiendo del carácter de la montmorillonita (Grim, 1976). Finalmente, a 1300°C, las dos fases que únicamente se observan son la mullita y un vidrio silíceo.

De considerable interés es el hecho de que si bien existe un intervalo en el que no puede detectarse cristalinidad, el empleo de partículas orientadas demuestra que hay

una relación entre las estructuras de las fases de baja y alta temperatura. La secuencia total es también muy sensible a las bases intercambiables en la arcilla de tal forma que si hay un intercambio de sodio en lugar del calcio cambian la secuencia de aparición de las fases de alta temperatura. La presencia de otras sustancias altera también las temperaturas de todos estos cambios muy considerablemente. Muchos óxidos pueden actuar como mineralizadores en la formación de mullita, aumentando la velocidad a la que ocurre esto. La presencia de una fase líquida debida a la fusión de los fundentes acelera y altera las reacciones (Singer & S. Singer, 1979).

II.2.2. Acción del calor sobre las materias primas no plásticas

Existen varias materias primas no plásticas utilizadas en las pastas de arcilla ya que reducen la plasticidad y con ella el tiempo de secado y la contracción durante el mismo; aumentan la resistencia en fresco y algunas veces también la resistencia tras la cochura; modifican el intervalo y la temperatura de envejecimiento y las propiedades del producto cocido.

Cuarzo

La sílice cristaliza en formas diferentes a distintas temperaturas, pero como los cambios son lentos las formas inestables existen naturalmente junto con la forma estable, mucho más común, que es el cuarzo α . Cristales de cuarzo aparecen en las rocas primarias, granito, gneiss, etc., a veces por sí mismos como filones individuales y frecuentemente como granos esparcidos entre los otros minerales presentes. El cuarzo sedimentario constituye las areniscas, cuarcitas, arenas, etc. (Singer & S. Singer, 1979). La sílice libre junto con la arcilla es la materia prima y el componente más importante de las pastas cerámicas. Se presenta en distintos estados polimórficos que son estables en zonas diferentes de temperatura exactamente delimitadas (Salmang, 1954).

La acción del calor sobre la sílice. La forma estable de la sílice a la temperatura ambiente es el cuarzo α . Por calentamiento a 573°C éste se transforma rápida y reversiblemente en cuarzo β con un aumento de volumen de 2%. Si se calienta rápidamente éste, fundirá un poco por debajo de los 1460°C , pero si el calentamiento

es lento el cuarzo β se transforma en tridimita β_2 a 870°C con un aumento de volumen de 12% y después a 1470°C en cristobalita β con un aumento de volumen de 5%; ésta su vez funde a 1710°C . Todos estos cambios son reversibles en condiciones adecuadas de enfriamiento lento y de presencia o ausencia de otras sustancias, pero bajo condiciones de enfriamiento diferentes la sílice puede detenerse en una de las formas de temperatura superior, es decir, sílice vítrea, cristobalita, o tridimita. Por enfriamiento las formas de alta temperatura tridimita y cristobalita se transforman rápidamente en las formas de temperatura inferior a 163 y 117°C y a $220\text{-}275^\circ\text{C}$, respectivamente, contrayéndose la cristobalita en un 5%, de tal modo que introduciendo la materia prima en la forma de cuarzo, el producto después de la cochura puede ser cuarzo α , tridimita α , cristobalita α o sílice vítrea, cada cual con su densidad relativa correspondiente, sufriendo la pieza tensiones cada vez que se producen cambios repentinos de volumen (Singer & S. Singer, 1979).

En la Figura 3 se representan las diferentes formas de sílice. La línea continua indica la forma que es estable a la temperatura dada, y la línea discontinua, formas metaestables. Se da la densidad relativa de cada una y el porcentaje de aumento de volumen cuando una forma se transforma en otra directamente (flecha continua) o indirectamente (flecha discontinua).

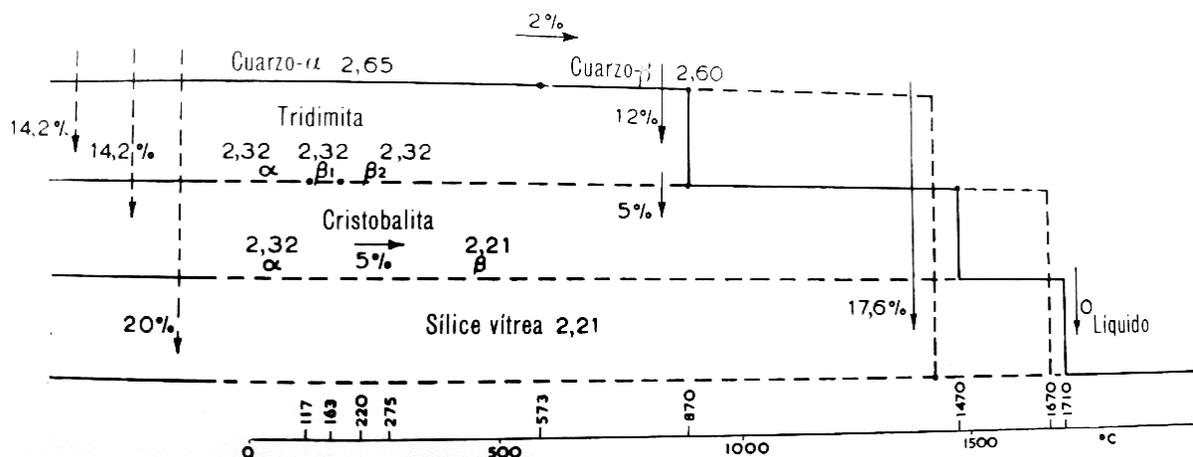


Figura 3.- Sílice, sus formas, temperaturas de inversión y expansiones (Singer & S. Singer, 1979).

Cuando se calienta en presencia de feldespato, que funde formando un vidrio a una temperatura mucho más baja, la sílice tiende a disolverse en este último. La

velocidad a la cual ocurre esto está determinada no sólo por el tamaño de la partícula sino por la estructura fina de las propias partículas. Así un cuarzo cuya estructura esté interrumpida por inclusión de impurezas, especialmente mica, o por las condiciones de su cristalización se disolverá y reaccionará más fácilmente que una arena de cuarzo pura. En la práctica el cuarzo puede transformarse en tridimita o cristobalita a temperaturas más bajas gracias a la acción de catalizadores, algunos iones (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Be^{2+}) catalizan la formación de la cristobalita mientras que otros (los alcalinos K, Na, Rb) catalizan la formación de tridimita. Sin embargo, cationes como el Al^{3+} no sólo no catalizan la conversión del cuarzo a tridimita o cristobalita, sino que la retrasan (Beltran, 2002).

Feldespatos.

El feldespato es el fundente más importante utilizado en las pastas y vidriados cerámicos. El término feldespato cubre un cierto número de silicatos de aluminio alcalino o alcalinotérreo. Es un mineral ígneo, uno de los más comunes en las rocas primarias, en las que aparece principalmente mezclado con cuarzo y a menudo con mica.

Los feldespatos naturales son usualmente una mezcla en proporciones variables de los silicatos de aluminio, de sodio, potasio, calcio, litio y ocasionalmente bario y cesio. Todos los feldespatos tienen una red estructural tridimensional silicio-aluminio-oxígeno con la excepción del espodumeno que tienen el ion en cadena $(\text{SiO}_3)_n$ (Singer & S. Singer, 1979).

Los feldespatos se emplean en cerámica en menor cantidad que la sílice; no obstante, empleados como fundentes resultan de la misma importancia. Su grado de pureza y sus propiedades ejercen una influencia considerable en el producto. Existen tres tipos principales de feldespato: el feldespato potásico (ortoclasa y microclina), $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$; el feldespato sódico (albita), $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$; y el feldespato cálcico, mucho más pobre en sílice (anortita), $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$.

La ortoclasa es la de mayor importancia cerámica. Los tres feldespatos se presentan en varios estados polimórficos y series de cristales mixtos y muy raramente se presentan como especies totalmente puras. Los comprendidos entre el feldespato

potásico y sódico se consideran como ortoclasas, y los comprendidos entre el feldespato sódico y cálcico, como plagioclasas. El diagrama de estado de los feldespatos se muestra en la Figura 4, donde también se observa una laguna de miscibilidad entre los tres feldespatos y se representa con la zona rayada (Salmang, 1954).

Los diferentes feldespatos, aun cuando se encuentren exentos de cuarzo y otras impurezas, tienen lógicamente un cierto intervalo de valores para sus propiedades físicas:

- Punto de fusión, 1110 a 1532°C.
- Densidad relativa, 2.56 a 2.63 g/cm³.
- Dureza Mohs, 6.0 a 6.5.

Los feldespatos tienen un brillo vítreo a nacarado, variando sus colores del blanco al crema, rosado, pardo de ante, rojo, gris, verde y azulado; pueden ser transparentes o lechoso. La fractura es irregular (Singer & S. Singer, 1979).

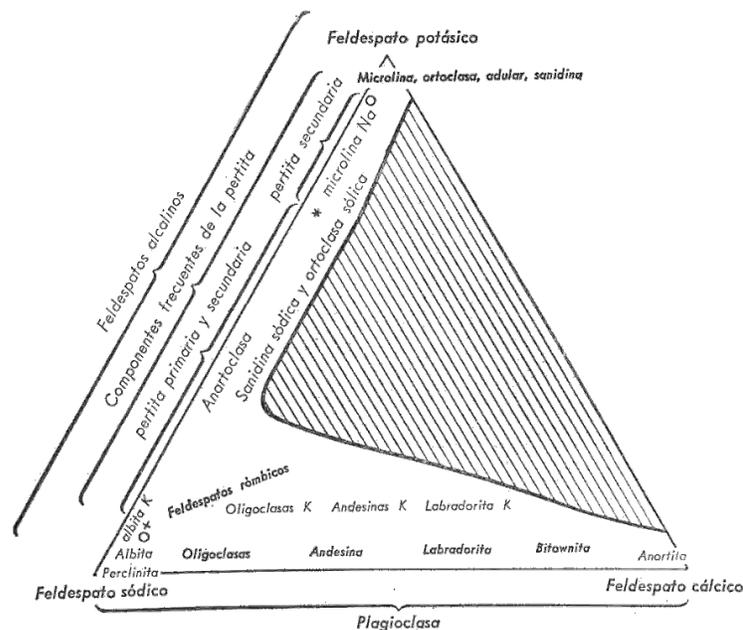


Figura 4. Diagrama de estado de los tres tipos de feldespato y de sus mezclas (Salmang, 1954).

El feldespato es la forma más conveniente para la introducción de los álcalis prácticamente insolubles. Los álcalis contenidos en feldespatos en grandes trozos no

son solubles en agua, pero una molienda fina deja en libertad algo de álcali. La presencia de estos álcalis da a los feldespatos un punto de fusión relativamente bajo, por lo cual en la mezcla normal arcilla-feldespato-cuarzo el feldespato se reblandece y se vuelve vítreo o incluso líquido mientras que la arcilla y el cuarzo permanecen como partículas sólidas y la tensión superficial gradualmente las mantiene unidas, mientras que el feldespato se distribuye a través de los poros. El feldespato fundido disuelve también una parte de los sólidos y reacciona químicamente, con lo cual las fases diferentes del producto cocido resultante difieren de las de las materias primas.

La temperatura real a la cual se ablandan y funden los feldespatos depende de la naturaleza y la cantidad de los diferentes minerales feldespáticos individuales que los componen. La temperatura se ve afectada también por contaminaciones y por los restantes materiales de la pasta cerámica, así como por los tamaños de grano, de tal modo que se ha demostrado que es prácticamente imposible generalizar acerca de los efectos que pueden esperarse (Singer & S. Singer, 1979).

Otros fundentes.

Existen numerosos materiales reactivos de bajo punto de fusión que facilitan la maduración de pastas y vidriados cerámicos a temperaturas inferiores. Son compuestos de los metales alcalinos, litio, sodio y potasio; magnesio y los alcalinotérreos, calcio, estroncio y bario, boro, zinc, plomo y bismuto.

Fuentes de óxido de calcio y de magnesio.

Existe un cierto número de minerales muy extendidos que constan principalmente de carbonatos de calcio y/o de magnesio. Tanto los carbonatos separados y los mixtos, como los óxidos derivados de ellos se emplean en la industria cerámica.

Carbonato Cálcico (CaCO₃):

CaO 56.03%, CO₂ 43.97%, P.M. 100.09.

se desprende CO₂ a unos 900°C.

El carbonato cálcico aparece puro en el mineral calcita (conocido también como espato cálcico), y en las rocas calizas, las cuales pueden ser más o menos puras e incluyen el mármol, las margas, calizas oolíticas, creta y calizas arcillosas. Existe una

serie continua que va desde las calizas arcillosas a la arcilla rica en cal. La mayor parte del carbonato cálcico se emplea en las pastas cerámicas y vidriados más finos, y para ello necesita ser molido finamente (Singer & S. Singer, 1979).

Magnesita (MgCO₃):

La magnesita, carbonato magnésico (MgO 47.8%, CO₂ 52.2%), se presenta en dos formas diferentes, la magnesita criptocristalina o compacta y la magnesita formada por macrocristales. La forma compacta es más común y procede de la descomposición de silicatos de magnesio tales como serpentina, talco, olivino, etc., por agua carbonatada. La forma cristalina es una formación metamórfica de caliza en contacto con fuentes termales que contienen magnesio. Contienen cantidades variables de hierro. Puesto que existe una transición continua desde la magnesita (MgCO₃) a la siderita (FeCO₃); las magnesitas ricas en hierro se denominan “breunerita”.

La magnesita comienza a disociarse, desprendiendo dióxido de carbono, a 500°C. Por calcinación a 800°C se produce “magnesita caustica”, que puede hidratarse completamente por contacto con agua o vapor. La “magnesita calcinada a muerte”, a la que se llega por calcinación a 1500°C, no puede hidratarse. La magnesita requerida para la fabricación de refractarios se calienta aún más hasta 1600-1800°C para sinterizarla, durante cuyo proceso se produce una contracción próxima al 25%. La contracción tardía es entonces relativamente pequeña. Las magnesitas que contienen hierro se sinterizan muchas más fácilmente que las exentas de hierro, al parecer debido a la formación de ferrita magnésica por encima de los 1200°C (Singer & S. Singer, 1979)

Aunque tanto la cal como la magnesia son por sí mismas refractarias, reaccionan con la sílice y la sosa para dar productos de bajo punto de fusión, y por lo tanto, actúan como fundentes en pastas y vidriados. En general reaccionan con la arcilla, pedernal y feldespato para dar una masa vítrea, la cual tienen una mayor resistencia, y menor porosidad, pero también sufre una mayor contracción. La cal y la dolomita (56% CaCO₃ y 44% MgCO₃), pueden utilizarse en lozas, material sanitario, baldosas para pisos y paredes, conteniendo tales pastas del 3 al 20% (Singer & S. Singer, 1979).

Compuestos de Potasio

Dentro de los minerales naturales están los feldespatos potásicos, ortoclasa, microclina, plagioclasa y son las formas principales de introducción de potasio en las pastas; no obstante, existen productos químicos de potasio que son ampliamente utilizados en la industria cerámica, tales como el óxido de potasio, carbonato potásico y nitrato potásico.

- Carbonato Potásico, K_2CO_3 .
- Composición, K_2O , 68.15%, CO_2 (pérdida por calcinación), 31.85%.
- Peso Molecular, 138.2
- Densidad Relativa, 2.4
- Punto de Fusión, $891^\circ C$
- Solubilidad en agua a $20^\circ C$, 112 g/100ml; a $100^\circ C$, 156 g/100ml.

El carbonato potásico se utiliza como fundente en vidriados; ejerce también un acusado efecto sobre ciertos agentes colorantes.

Compuestos de Bario

Existen feldespatos de bario, el celesiano y el hialofano; además de minerales tales como la barita ($BaSO_4$), la witherita y el carbonato de bario.

Witherita y carbonato de bario.

La mayor parte del carbonato bórico comercial se obtiene a partir de baritas.

- $BaCO_3$,
- P.M. 197.37
- BaO 77.7%, pérdida de CO_2 por calcinación, 22.3%
- Densidad relativa 4.43.
- Acción del calor sobre la witherita: transición a $BaCO_3 \alpha$ a $811^\circ C$; transición de $BaCO_3 \alpha$ a $BaCO_3 \beta$ a $982^\circ C$; descomposición del $BaCO_3$ a $1450^\circ C$. Punto de fusión del BaO resultante, $1923^\circ C$.
- Solubilidad en agua a $18-20^\circ C$, 0.002 g/100ml; a $100^\circ C$, 0.006 g/100ml.

Este compuesto más bien refractario por sí mismo y bastante lento para combinarse con los silicatos, una vez lo ha hecho, el carbonato de bario es un fundente de vidriados casi tan activo como el óxido de plomo. Por ello encuentra un mayor uso en vidriados, donde la interacción puede progresar hasta llegar a ser total, que en pastas. En las pastas de alfarería el carbonato de bario parece impartir una mayor translucidez, pero reduce el intervalo de vitrificación; aumenta la resistencia, pero causa una excesiva contracción y formación de ampollas. En las pastas de esteatita de bajas pérdidas, el carbonato de bario juega un papel muy importante. La sustitución de la mitad del fundente feldespático por carbonato de bario reduce el factor de pérdidas desde 3.5% a 1.5% y la sustitución total lo reduce a 0.4%.

Compuestos de boro

El bórax y otros boratos se utilizan como fundentes en vidriados. El boro desempeña también una importante función estructural en el vidriado afín a la del silicio y contraria a la función de ruptura de enlaces de los álcalis y alcalinotérreo.

Oxido bórico B_2O_3

El óxido bórico no se encuentra libre, o al menos no se utiliza en esta forma. Es la forma de expresar el contenido de boro de una materia prima y una pasta compuesta.

- B_2O_3
- P.M. 69.64
- Densidad relativa, 1.8
- P.F. 294°C
- Solubilidad en agua con formación de hidrato a 0°C, 1.1 g/100ml; a 100°C, 15.7 g/100ml.

Bórax o tincal $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$

Kernita o rasorita $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$

Estos minerales se purifican para obtener el fácilmente aprovechable bórax puro, diborato sódico decahidrato, o los productos con menos agua, diborato sódico pentahidrato y diborato sódico anhidro.

- Anhidro ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$), P.F. 741°C , Densidad relativa, 2.37.
- Pentahidrato ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), P.F. 120°C , Densidad relativa, 1.82
- Decahidrato ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$), P.F. 62°C , Densidad relativa, 1.73
- Solubilidad del bórax $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en agua

a 0°C , 2.29 g/100g H_2O

a 20°C , 5.14 g/100g H_2O

a 100°C , 191.1 g/100g H_2O

Al calentar, los penta- y deca-hidratos funden y hierven mientras se escapa el agua de cristalización. El bórax, el diborato sódico pentahidrato y el diborato sódico anhidro son los medios más usuales de introducción de óxido bórico en vidriados.

El óxido bórico es un fundente admirable, produciendo fritas fácilmente fusibles con buena fluidez y vidriados que maduran a bajas temperaturas. El óxido bórico reduce el coeficiente de expansión térmica aumentando así la resistencia al choque térmico. Hace aumentar la resistencia a la tracción y la elasticidad, reduciendo, por lo tanto, el cuarteo. Eleva la dureza de un vidriado y ejerce una poderosa acción disolvente sobre la pasta dando lugar a una interacción más íntima entre pasta y vidriado, lo cual por sí mismo reduce también el agrietamiento. Se han descrito también ciertas aplicaciones de compuestos de boro en pastas cerámicas, si bien el bórax tiene propiedades útiles para aumentar la plasticidad de una pasta de arcilla y actuar como fundente, su tendencia a emigrar y a formar después cristales grandes conduce a manchas fundidas sobre la superficie (Singer & S. Singer, 1979).

III. ANTECEDENTES

III.1. INVESTIGACIÓN DE LA INCORPORACIÓN DE ADITIVOS APLICADA A LA INDUSTRIA LADRILLERA.

En trabajos reportados en la literatura se ha encontrado que la adición de cantidades de carbonato de calcio que oscilen entre el 2-5% de la masa de arcilla mejoran la resistencia a compresión de los ladrillos prensados y sinterizados a temperaturas cercanas a los 900°C, y tiempos de sinterización de 2 horas (Betancourt, Martirena, Day, & Diaz, 2007). En este estudio se fabricaron especímenes con arcilla seca mezclada con carbonato de calcio finamente molido (64µm), en dos proporciones 2 y 5% de la masa total de arcilla, fueron humedecidos entre un 8-10% y moldeados a una presión de 7 MPa; los resultados mostraron que la adición de 2% fue la que mostro mejores resultados incrementando la resistencia de 16.25MPa a 23.75MPa es decir un incremento del 46%. Este efecto se atribuye a la presencia del mineral calcita, que permite que la sinterización ocurra a temperaturas más bajas en las arcillas estudiadas, y los resultados mostraron que la fase Anortita se forma de manera preferente y está bien distribuida en densas áreas, contribuyendo entonces al mejoramiento de la resistencia mecánica de la matriz (Betancourt, Martirena, Day, & Diaz, 2007). En otros estudios se ha demostrado que la adición de un 2% de CaCO₃ a la pasta arcillosa disminuye el tiempo de secado en un 35% ya que ayuda a los espacios capilares a facilitar el flujo de humedad desde el interior hacia el exterior, ya que están más abiertos en las muestras que contienen CaCO₃ además provoca una disminución del consumo de combustible del 27 % (Betancourt, Díaz, & Martirena, 2013).

En el caso de que las arcillas no tengan en su composición las fases fundentes necesarias para una buena sinterización, se añaden aditivos para compensar esta situación tal es el caso de la adición de arcilla de bola o feldespatos alcalinos a la arcilla de caolinita que contiene gran cantidad de óxidos de hierro y bajos contenidos de óxidos fundentes; esta adición permite obtener cerámicas compactas a una temperatura reducida ya que la cantidad de mullita o cristobalita aumenta (Elimbi, M.

Dika, & N. Djangang, 2014). De otros aditivos como la calcita (CaCO_3), la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) y el cloruro de sodio (NaCl) se ha estudiado su efecto sobre el comportamiento mineralógico-textural y físico-mecánico de los ladrillos sólidos, donde reveló que el NaCl tiene una acción de fusión, dando resultados similares a los obtenidos por un aumento de temperatura y ahorrando así energía; tienen una textura vítrea con poco desarrollo de fases de alta temperatura; los especímenes son moldeados de forma manual y los mejores resultados son a 800°C con el 5wt% de NaCl incrementando la resistencia mecánica de 2.35 MPa a 5.39 MPa; con dolomita se logró una resistencia de 3.13 MPa y con calcita de 4.11 MPa, lo cual corrobora que igual son buenas alternativas al incrementar la resistencia, aunque en menor medida que el NaCl (G., Sebastian, & de la Torre, 2005).

Como se ha mencionado anteriormente la calcita ha sido estudiada en diversos artículos con el fin de modificar la maduración de las pastas cerámicas, otro ejemplo de estas investigaciones es descrito por M.F. Serra y colaboradores, en su trabajo se reporta la influencia en las propiedades físicas y mecánicas del uso de flujos secundarios como el talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), el espodumeno ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) y el carbonato de calcio (CaCO_3). Tales aditivos se añadieron de forma independiente en un 15% a una mezcla fija y conocida de 60% arcilla, 15% cuarzo y 10% feldespato (ortoclasa KAlSi_3O_8). Las muestras fueron moldeadas manualmente y se sinterizaron a 800, 900, 1000 y 1100°C . Se observó que las propiedades mecánicas están fuertemente relacionadas con el grado de sinterización, sin embargo hasta los 900°C no se observó un cambio significativo con respecto al blanco, fue hasta los 1000°C que la resistencia mecánica mejoró significativamente con la incorporación de los tres aditivos, siendo el talco (Mg) y el Espodumeno (Li), los que aportaron mejores resultados incrementando la resistencia en aproximadamente un 50% (de 40 a 60 MPa a 1100°C). Por lo que concluyen que la sinterabilidad encontrada para estas series se puede ordenar así: $\text{Mg} \geq \text{Li} \geq \text{Ca} \geq \text{K}$ (Serra, Picicco, Moyas, Suarez, Aglietti, & Rendtorff, 2012).

El uso de residuos de boro provenientes del proceso de refinación de minerales de boro, ha sido estudiado como potencial candidato de materia prima para la producción de la industria cerámica. El estudio titulado “Effect of borogypsum on brick properties”, planteó la posibilidad de utilizar los residuos de producción de ácido bórico (Borogypsum: BG), como materia prima aditiva para la producción de ladrillos. El BG está constituido por yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), minerales de arcilla y ácido bórico. Este aditivo fue agregado en 0, 2.5, 5, 7.5, 10 y 15%wt, durante la fase de mezclado, las probetas fueron extruidas y se sinterizaron a 800, 900, 1000 y 1100°C. Se observó que la adición de 10%wt de BG fue la mejor en todas las temperaturas estudiadas ya que aumentó la resistencia en aprox. 5 MPa, logrando una resistencia máxima de 46 MPa a 1100°C, lo cual relacionan con el incremento en % de la fase anortita y disminución de cuarzo, esto último se cree que es resultado de la disolución de cuarzo en la fase vítrea, favorecida por la presencia de impurezas (Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 y CaO) y el efecto fundente del ácido bórico. Sin embargo también se presentan ciertos inconvenientes como la disminución de densidad y aumento de la porosidad con la adición de BG, que puede deberse a las reacciones de descomposición que dieron lugar a la liberación gas, tal como monóxido y dióxido de carbono y en la eliminación de gases comprimidos en porosidades cerradas; además del incremento en los costos de producción debido al transporte del BG (C.B. Emrullahoglu, 2014).

El estudio titulado “Use of boron wastes in the production of heavy clay minerals”, presenta la posibilidad de incorporar residuos de boro en la industria ladrillera, con el fin no solo de incrementar el desempeño del producto sino de encontrar un modo más amigable de reducir este desecho que contenía principalmente dolomita, cuarzo, calcita y bórax. Las probetas fueron preparadas con material molido hasta tamaños homogéneos de partícula $<125\mu\text{m}$ y fueron moldeados bajo presión de 225 bar. Observaron que debido a que este residuo tenía altas pérdidas por ignición, provocó porosidades superiores al blanco, a temperaturas de 800 y 900°C. A 950°, se desarrolló una fase líquida (observada por MEB) que favoreció una mayor densificación y un aumento en las propiedades mecánicas. El mejor resultado se

obtuvo a 950°C, donde con la incorporación del 5%wt de residuo se logró un aumento de resistencia a la flexión de 24.5 MPa a 27.8MPa; sin embargo al incrementar el contenido de residuo, la deformación por exceso de fase vítrea se presentó y se llegó a la conclusión de que solo se pueden añadir cantidades pequeñas de este residuo, ya que porciones más altas pueden necesitar la optimización de un perfil de sinterización o un paso de precalcificación del residuo, lo cual aumentaría considerablemente los costos de producción (Christogerou, Kavas, Pontikes, Koyas, Tabak, & Angelopoulos, 2009). Sin embargo una investigación realizada por Uslu y Arol, empleo relaves de arcilla, desecho de la industria de producción de boro, la cual contiene minerales arcillosos, montmorillonita, vermiculita, illita, clorita y además del 15 al 20 % de B₂O₃, en este caso se agregaron cantidades considerables de este desecho, llegando a la conclusión que el 30% de este residuo podía integrarse, sin problema como materia prima incrementando la resistencia mecánica de 16.76 a 18.53 MPa a 700°C, y de 20.79 a 22.45 MPa a 900°C, esto debido al conocido efecto de la combinación del bórax con la sílice y álcalis para formar una estructura vítrea a bajas temperaturas de sinterización resultando en un cuerpo más fuerte al solidificarse; pero mayores adiciones reducen la resistencia y deterioran la superficie de los cuerpos (Uslu & Arol, 2004).

Un problema encontrado en repetidas investigaciones es la solubilidad del boro en agua, y su migración a la superficie, durante el secado, que en el producto final se traduce a formación de excesiva fase vítrea en la superficie y en consecuencia deformación del cuerpo cerámico; Christogerou y colaboradores pensaron igualmente en poder reutilizar los residuos del boro, siendo amigables con el medio ambiente, pero advirtiendo este problema de la solubilidad, decidieron comparar los resultados de una mezcla sin aditivo, una mezcla con residuo de boro (0.6%wt de B₂O₃) y una última mezcla con Evansite® (0.6%wt de B₂O₃), este último producto patentado es una suspensión de pentaborato de sodio microcristalino a base de azúcar y es comercialmente disponible; este producto en un cuerpo de arcilla, disminuye la absorción de agua mientras que aumenta la resistencia a la abrasión, resultando en una reducción de temperatura de sinterizado de probablemente unos

50°C. Se hicieron quemas a 900, 950 y 1000°C, y los resultados mostraron que a 900°C no había cambios considerables respecto al blanco, pero a 950°C se presentaba un notable incremento en la resistencia a la flexión de 26.6MPa para la mezcla con residuo de boro mientras que para la mezcla con Evansite® fue de 14.6MPa y para el blanco de 15.9 MPa, pero a 1000°C, la resistencia siguió aumentando considerablemente, especialmente para la mezcla con Evansite®, resultando ser superior en un 40.8% respecto al blanco, demostrando que el uso de residuos de boro y Evansite® son una buena fuente de fundentes en la fabricación de ladrillos (Christogerou, Kavas, Pontikes, Rathossi, & Angelopoulos, 2010).

Respecto al efecto de la incorporación de ayuda para la sinterización en cuerpos cerámicos, David W. Richerson en el libro titulado “Modern Ceramic Engineering”, señala que las partículas más pequeñas resultan en una presión capilar más alta y también tienen una energía superficial más alta debido al pequeño radio de curvatura y por lo tanto tienen más energía motriz para la densificación de las partículas más gruesas. Los materiales que requieren una alta resistencia y mínima porosidad se procesan generalmente a partir de polvos que tienen un tamaño de partícula medio menos de 1 μm (0.00004 in) y un área superficial mayor de 5 m^2/g . La distribución del tamaño de partícula también es crítica. Las partículas que son de un solo tamaño son difíciles de empacar de manera eficiente; forman compactos con poros grandes y un alto porcentaje de porosidad en volumen. A menos que se logre un empaquetamiento cerrado, muy uniforme durante la compactación y que se produzca un crecimiento del grano durante la densificación, dichos compactos experimentarán un alto porcentaje de contracción y, sin embargo, conservarán una porosidad significativa (Richerson, 2005). En el libro titulado “Nanostructured Materials for Engineering Applications” (Andrade, P., & J. de, 2011), mencionan que los materiales nanoestructurados tienen una actividad de sinterización muy alta. Esto se debe a que una gran parte de los átomos se encuentran en la superficie de la partícula. Estas características convierten a los materiales nanoestructurados en una buena ayuda para la sinterización (sintering aid), disminuyendo la temperatura de cocción de los refractarios.

En trabajos reportados se han incorporado relaves de roca de granito y caolinita en la industria cerámica (Abdel, Monem, Pöhler, Fuchs & Abd, 2016). Mineralógicamente, esta cola granítica en polvo contiene feldespatos, cuarzo, minerales micáceos y calcita. El papel principal de la cola granítica es fomentar la formación de fase líquida, que contribuye a la aceleración de la sinterización a baja temperatura y, en consecuencia, conduce a la formación de cuerpos con una microestructura más densa y mejores propiedades tecnológicas. Las muestras de colas de roca se trituraron por separado en un molino de bolas de ágata, se tamizaron para pasar un tamiz de 63 μm y se incorporaron en ladrillos sinterizados a 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150 y 1200°C. Se encontró que se pueden producir ladrillos NW a $\geq 1150^\circ\text{C}$ y MW a $< 1150^\circ\text{C}$, de acuerdo con la norma ASTM C62; esto se atribuye a la microestructura madura y más densa del ladrillo de arcilla particularmente en 1200°C. El desarrollo de agujas de mullita secundarias de tipo (II) rodeadas de matriz vidriosa de aluminosilicato, que forman un cuerpo fuerte y promueven la densificación a 1200°C.

El uso de arcilla molida se menciona en el trabajo “The influence of Nano-Clays on Compressive Strength of Earth Bricks as Sustainable Materials” (Niroumand, Zain, & Naghavi Alhosseini, 2013), donde añaden el 5% de caolín molido ($< 100\text{nm}$) en ladrillos en verde fabricados con caolín puro, los resultados muestran un incremento en la resistencia a la compresión de 1.90 MPa a 8.14 MPa, demostrando que el uso de nano-arcillas puede incrementar la calidad en ladrillos en verde destinados para la industria de la construcción.

En este trabajo se considera el estudio de tres variables: la mineralogía de la materia prima, incorporación de aditivos fundentes y la ayuda para sinterización, debido a que la relación que existe entre ellas no se ha estudiado anteriormente. Se considera que un estudio de las fases presentes tanto cristalinas como amorfas en los productos sinterizados y las variables antes mencionadas puede dar una explicación de la relación entre la evolución microestructural y las propiedades mecánicas en función de la temperatura de sinterización.

IV. JUSTIFICACIÓN.

Actualmente no se tiene definida la relación entre mineralogía de materia prima, aditivos fundentes y ayuda para la sinterización en el estudio la evolución microestructural y propiedades mecánicas de ladrillos base arcilla, debido a que se trata de un sistema complejo difícil de generalizar. En el presente trabajo de tesis se estableció dicha relación.

Por otro lado, la justificación desde el punto de vista social y económico, en México, la labor de fabricación de ladrillos está a cargo principalmente de los artesanos, los cuales, por falta de conocimiento, equipo y recursos, no pueden ofrecer un producto de mayor calidad, que les permita aumentar ganancias y crecer como empresa; sin embargo, esta actividad representa un sector de gran impacto económico. En vista de lo anterior, esta investigación se ha desarrollado con el fin de establecer condiciones de manufactura y materia prima que puedan ser incorporadas a la industria ladrillera tradicional, sin incrementar considerablemente los costos de producción, pero si optimizar el proceso en cuanto al ahorro de energía durante el quemado y consecuentemente disminuir el impacto ambiental, como resultado de la incorporación de los aditivos abordados en la presente investigación, y como resultado, los productores artesanales puedan ofertar ladrillos de alta calidad y desempeño aprobado por una norma de carácter internacional como la ASTM C62, a un precio justo que permita elevar sus ingresos.

V. OBJETIVOS

V.1. OBJETIVO GENERAL

Obtener ladrillos base arcilla sinterizados a 900°C que cumplan la normatividad ASTM C62 por medio del uso de materias primas (arcilla y arena) con diferente mineralogía, incorporación de aditivos y ayuda para la sinterización.

V.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar el efecto de la mineralogía de la materia prima (arcilla y arena) procedente del Municipio del Arenal, Hidalgo, en las propiedades físicas y mecánicas de ladrillos sinterizados a diferentes temperaturas (700-1200°C).
2. Analizar y comparar el efecto de la incorporación de aditivos fundentes que contengan iones tales como Calcio, Sodio, Potasio y Bario en las propiedades físicas y mecánicas de ladrillos base arcilla con diferente mineralogía, sinterizados a 900°C.
3. Determinar el efecto de la incorporación de ayuda para la sinterización en las propiedades físicas y mecánicas de ladrillos base arcilla sinterizados a 900°C.

VI. METODOLOGÍA.

En la Figura 5 se muestra el diagrama de flujo que se desarrolló para lograr los objetivos planteados para este proyecto. En la Tabla 2 se reportan las variables contempladas para lograr el objetivo general; cabe mencionar que tanto los aditivos como la ayuda para la sinterización, se incorporaron en el proceso en la etapa de mezclado.

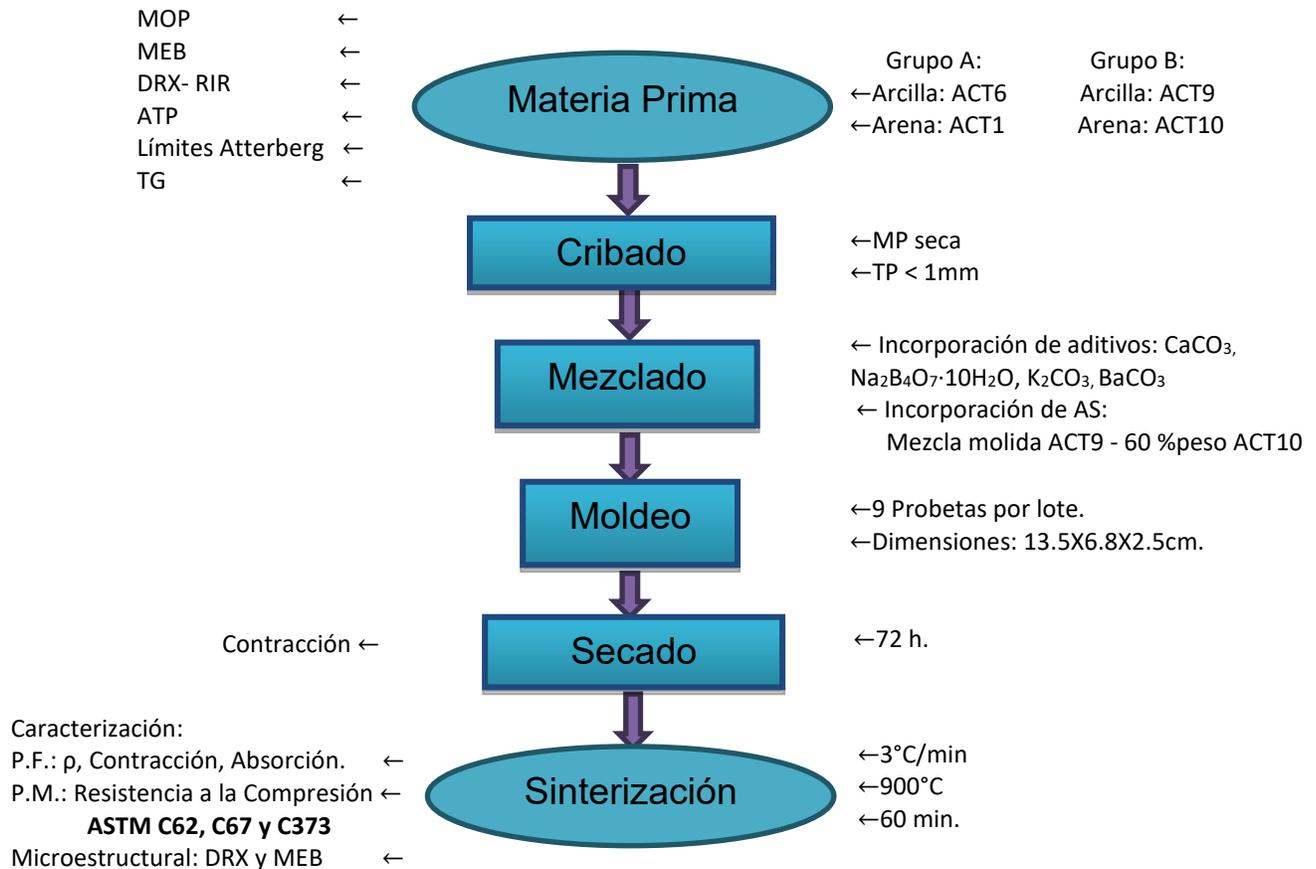


Figura 5.- Metodología Experimental general.

Tabla 2. Diseño experimental para estudio del efecto de la temperatura, selección de aditivos y ayuda para la sinterización.

Materia Prima	Objetivo Específico 1						Objetivo Específico 2					Objetivo Específico 3							
	Efecto de la mineralogía en la temperatura						Efecto de aditivos (2%wt)				Mejor Aditivo	Efecto de Ayuda para la sinterización							
	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	CaCO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	K ₂ CO ₃	BaCO ₃	1wt%	2wt%	3wt%	4wt%	1wt%	2wt%	3wt%	4wt%	8wt%
GRUPO A (ACT1 y ACT6)	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*					
GRUPO B (ACT10 y ACT9)	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*					*	*	*	*	*

VII. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

VII.1. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA.

VII.1.1. Localización del área de muestreo.

El punto de muestreo de ambos grupos de materia prima se ubica dentro del municipio del Arenal, perteneciente al Estado de Hidalgo, localizado en la franja centro-sureste del estado; el grupo A (ACT6 y ACT1), perteneciente a la localidad del Meje, con coordenadas geográficas centrales de 20°16'12''N, 98° 55'28''O, el grupo B (ACT9 y ACT10) perteneciente a la localidad del Arenal, con coordenadas geográficas centrales de 20°13'26.7''N, 98°54'58.3''O.

VII.1.2. Análisis por microscopía óptica de polarización (MOP).

Algunas propiedades macroscópicas de minerales son diferentes bajo el microscopio de polarización, como el color, mientras que otras, como el relieve, pueden ser determinadas exclusivamente con dicho equipo (Rivera, 2010). El análisis por microscopía óptica de polarización tiene el objetivo de identificar asociaciones mineralógicas con el color, el pleocroísmo, el relieve, la forma, el tamaño, así como las alteraciones, de las cuales se puede determinar el origen de los minerales arcillosos presentes. Para llevar a cabo estos estudios se prepararon 5 gr de cada muestra (ACT6, ACT1, ACT9 y ACT10), tamizadas a malla 200, sin moler. En este análisis se utilizó la técnica entellán, la cual consiste en colocar una cantidad mínima de muestra (0.1 gr) en un porta objetos, agregando 1 gota de Xilol, para posteriormente cubrirlo con un cubre objetos. Esta técnica permite la fijación de las partículas para su identificación en el microscopio óptico de polarización, observando la muestra con el objetivo 10X, tanto con luz transmitida como reflejada (nicoses paralelos y nicoses cruzados). El equipo utilizado para este análisis fue el microscopio de polarización marca Olympus modelo BX41.

VII.1.3. Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS).

La técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) se utilizó para identificar morfologías por medio de la captura de fotomicrografías de cristales de minerales,

además de obtener un análisis químico puntual semicuantitativo por medio del detector de energía dispersiva (EDS), el cual permite coleccionar los rayos x generados por la muestra y realizar un análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie. Con los resultados del microanálisis con base a contenido elemental y óxidos se realizó la comparación con las fórmulas teóricas de las posibles especies minerales presentes. Para este análisis se utilizó una cantidad mínima de muestra, y fue colocada en un portamuestras de latón utilizando cinta de grafito como adhesivo, posteriormente fue recubierta con una fina capa de oro por el método de sputtering con el metalizador de muestras marca DENTON VACUUM el cual proporciona un recubrimiento conductivo uniforme. El equipo utilizado para la observación de muestras fue el microscopio marca JEOL, modelo JSM-6610LV (Figura 9b) y el JEOL modelo JSM-IT300 (Figura 9c).

VII.1.4. Análisis por difracción de rayos X (DRX).

Para este análisis los materiales se molieron en un molino de bolas por 30min para evitar lo más posible la textura natural de fases minerales como feldespatos y filosilicatos. El equipo utilizado fue el difractómetro de rayos X, Bruker, D8Advance Da Vinci (Figura 6), con radiación Cu K α 1 y voltaje de 40kV, utilizando una velocidad de barrido de 0.02 grados/s, el rango de detección fue de 4-90° en 2 θ . Por medio de esta técnica se identificaron de manera cualitativa y semicuantitativa las fases minerales cristalinas utilizando el software EVA versión 4.0 acoplado a la base de datos Powder Diffraction File (PDF) 2010.

El análisis cuantitativo por DRX se basa en la relación existente entre las intensidades de los picos de difracción de una fase concreta con la abundancia de dicha fase en una mezcla de fases. Los tres principales métodos diferentes de análisis en los que se utiliza una línea de referencia son, (1) método de estándar externo, (2) método de comparación directa y (3) método de estándar interno; en este último método una línea de difracción de la fase que se está determinando se compara una línea de una sustancia estándar mezclada con la muestra en proporciones conocidas. La relación de intensidad de una línea de fase A y una línea del estándar S es una función lineal de la fracción en peso de A en la muestra

original. Una curva de calibración puede ser preparada de mediciones de un conjunto de muestras sintéticas, conteniendo concentraciones conocidas de A y una concentración constante de un estándar adecuado. Una vez que la curva de calibración es establecida la concentración de A en una muestra desconocida es obtenida simplemente mediante la relación I_A/I_S , para un compuesto simple conteniendo la muestra desconocida y la misma proporción del estándar como fue usado en la calibración (Cullity & Stock, 2001).

Este proceso es bastante tedioso, ya que cada componente a investigar necesita su curva de calibración y cada una de ellas requiere por lo menos de tres estándares, y además, cada estándar debe contener exactamente el mismo porcentaje del material puro de referencia escogido (Ramirez Fernandez, 2016). El centro internacional para datos de difracción ha generalizado el método del estándar interno por comparación de la línea más fuerte del patrón de un gran número de substancias, con la línea más fuerte de un singular material de referencia estándar. El material escogido fue α - Al_2O_3 , un corundum sintético comercialmente disponible en polvo. Los valores de I/I_{cor} , donde I es la intensidad máxima de la línea más fuerte del compuesto, e I_{cor} la misma cantidad para el corundum, además I/I_{cor} fueron determinados para una mezcla de partes iguales en peso del compuesto y el corundum, y están disponibles en el archivo de difracción para muchos polvos, aunque aún no para todas las fases.

La relación I/I_{cor} proporciona un tipo de intensidad de referencia para la determinación cuantitativa de fases. Se pueden utilizar fases de referencia distintas al corundum, reflexiones distintas de aquellas con intensidad máxima y concentraciones arbitrarias, lo que conduce a una definición más general de la Relación de Intensidad de Referencia (RIR) para la fase de interés α y la fase de referencia β :

$$RIR_{\alpha\beta} = \frac{I_{\alpha}(hkl)I_{\beta}^{rel}(h'k'l')w_{\beta}}{I_{\beta}(h'k'l')I_{\alpha}^{rel}(hkl)w_{\alpha}}$$

Donde hkl y $h'k'l'$ representan las reflexiones específicas de las fases α y β , respectivamente, y $I_j^{rel}(mno)$ representan la intensidad del pico (mno) de la fase

j'con respecto a la línea 100% de esa fase. Reordenando esta ecuación para el método de estándar interno (Cullity & Stock, 2001):

$$w_{\alpha} = \frac{I_{\alpha}(hkl)I_{\beta}^{rel}(h'k'l')w_{\beta}}{I_{\beta}(h'k'l')I_{\alpha}^{rel}(hkl)RIR_{\alpha\beta}}$$

Diversos estudios han probado la precisión de este análisis en muestras minerales y la mayoría de los valores obtenidos son $<\pm 3\%$ wt, la estimación de incertidumbre en el nivel de confianza es del 95% (Hillier, 2000). A pesar de que este procedimiento para medir las dos reflexiones en el cálculo del RIR (I/I_{cor}) es rápido con el uso del software EVA, presenta varios inconvenientes debido a la naturaleza de las muestras que en esta investigación se abordan, como es la orientación preferencial que afecta las intensidades observadas y que se minimizó con el proceso previo de molienda de la muestra, pero igual influyen la heterogeneidad del mezclado, la variabilidad cristalina y fases en tan bajos contenidos que son indetectables; todo lo anterior afecta la precisión del método (Cullity & Stock, 2001), por ello se ha optado por presentar estos resultados en la presente investigación como resultados semicuantitativos.



Figura 6.- Difractómetro de Rayos X de la UASLP, Bruker, Modelo D8 Advance Da Vinci.

VII.1.5. Análisis granulométrico por difracción láser (ATP).

El principal objetivo de este método es obtener la distribución y tamaño de partícula mediante la dispersión de luz. La difracción láser mide las distribuciones de tamaño de partícula a partir de la variación angular de la intensidad de la luz dispersada cuando un rayo láser pasa a través de una muestra de partículas dispersas. Las

partículas grandes dispersan la luz en ángulos pequeños en relación con el rayo láser, y las partículas pequeñas dispersan la luz en ángulos grandes. Luego se analizan los datos de la intensidad de dispersión angular para calcular el tamaño de las partículas responsables de crear el patrón de dispersión, utilizando la teoría Mie de la dispersión de luz. El tamaño de partícula se registra como un diámetro de esfera equivalente al volumen. La difracción láser utiliza la teoría Mie de la dispersión de la luz para calcular la distribución de tamaño de partícula, suponiendo un modelo de esfera equivalente al volumen. La teoría Mie requiere que se conozcan las propiedades ópticas (índice de refracción y componente imaginario) de la muestra que se está midiendo, junto con el índice de refracción del dispersante. Un enfoque simplificado consiste en usar la aproximación Fraunhofer, que no requiere que se conozcan las propiedades ópticas de la muestra. Esto puede proporcionar resultados exactos para partículas grandes. Sin embargo, debe utilizarse con precaución cuando se trabaje con muestras que puedan tener partículas de menos de 50 nm, o cuando las partículas sean relativamente transparentes (Malvern Panalytical, 2018). El equipo utilizado fue el analizador de tamaño de partícula Beckman & Coulter (Figura 7), LS13320 que usa las teorías de Fraunhofer y Mie de dispersión de luz, ubicado en el Área Académica de Materiales de la UAEH el cual usa teorías de Fraunhofer y Mie de dispersión de luz. Este equipo permite, dependiendo de su aplicación y sus requisitos, dos opciones ópticas, el sistema de longitud de onda única que cubre un rango de tamaño de 0.4 μm hasta 2.000 μm o el sistema insignia de múltiples longitudes de onda que incorpora la tecnología de Beckman Coulter, polarización de intensidad diferencial de dispersión (PIDS) que cubre un rango de tamaño de 0.017 μm hasta 2.000 μm . El material además de ser cribado en una malla de abertura de 1mm, fueron dispersados en Na_2SiO_3 al 0.2%, para asegurar una mejor dispersión de las partículas finas, además de sonicarlas 5 min, para separar los agregados. Los resultados obtenidos se representan en gráficos obteniendo datos estadísticos como la media, mediana, moda, desviación estándar y varianza.



Figura 7.- Analizador de Tamaño de Partícula Beckman & Coulter.

VII.1.6. Determinación de límites de consistencia: Identificación de suelos.

Esta prueba se realizó conforme lo dicta la norma ASTM D4318: Métodos de prueba estándar para límite de líquido, límite de plástico e índice de plasticidad de suelos (ASTM International, 2014). Para la realización de esta fase se requirieron muestras representativas de 500gr secos de cada materia prima. Estas pruebas permiten conocer las características de plasticidad de la porción de los materiales que pasan la malla N°40 (0,425 mm), cuyos resultados se utilizan principalmente para la identificación y clasificación de los suelos. Las pruebas consisten en determinar el límite líquido, es decir, el contenido de agua para el cual un suelo plástico adquiere una resistencia al corte de 2,45 kPa (25 g/cm²); éste se considera como la frontera entre los estados semilíquido y plástico. El límite plástico o el contenido de agua para el cual un rollito se rompe en tres partes al alcanzar un diámetro de 3mm; éste se considera como la frontera entre los estados plástico y semisólido. El índice plástico se calcula como la diferencia entre los límites líquido y plástico (Secretaría de Comunicaciones y Transportes, 2007). Una vez obtenidos los valores de los Límites Atterberg, se pueden identificar los suelos de acuerdo con el SUCS (Sistema Unificado de Clasificación de Suelos), donde los suelos de grano grueso (arenas y gravas) se clasifican de acuerdo con su granulometría y los suelos de grano fino (limos y arcillas) lo hacen con relación a su plasticidad.

VII.1.7. Análisis térmico de la materia prima por termogravimetría (TG).

La Termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de

masa. Las aplicaciones de TG están limitadas a describir eventos térmicos que van estrictamente acompañados de cambios de masa y se puede obtener información valiosa de los procesos de desorción, descomposición y oxidación de una muestra (E. Brown, 2001). Para el caso específico de esta investigación se realiza esta prueba a las materias primas ACT6, ACT9, ACT1 y ACT10 ya que son arcillas y arenas compuestas de minerales del grupo de las arcillas las cuales contienen hidroxilos y moléculas de agua, unidos a la red cristalina con diferente energía. La temperatura requerida para eliminar estos iones o moléculas y la pérdida de peso que experimenta cada sustancia al hacerlo, son características y sirven precisamente para diagnosticarlas. En general, los fenómenos de deshidratación implican cambios en la estructura de los minerales constitutivos de las arcillas y esta técnica proporciona el porcentaje de masa perdida durante estos cambios y la temperatura o rango de temperatura en que se están llevando a cabo. Para esta prueba se requirió una pequeña muestra (μg) de cada material seco y desaglomerado.

VII.2. ELABORACIÓN DE PROBETAS.

El procedimiento experimental para la elaboración de probetas sinterizadas se muestra en la Figura 5 y Tabla 2, pero se describe ampliamente en las siguientes líneas.

VII.2.1. Materia prima (arcilla y arena).

De cada punto de muestreo mencionado en el apartado VII.1.1, se recolectó arena y arcilla, las cuales fueron identificadas como se indica en la Tabla 3. La materia prima, debe ocuparse visiblemente seca, y para controlar la homogeneidad del material respecto al tamaño de grano, se cribó por la malla #18.

Tabla 3. Identificación de la materia prima.

	Grupo A	Grupo B
Arena	ACT1	ACT10
Arcilla	ACT6	ACT9

VII.2.2. Diseño de las mezclas.

En la Tabla 4 se presentan todos los aditivos utilizados en esta investigación dentro de los cuales se encuentran aditivos con propiedades fundentes y el material fino elaborado en laboratorio e identificado como Ayuda para la Sinterización. Debido a que en el presente estudio se trabajaron diferentes variables experimentales, se diseñaron mezclas independientes para cada grupo de materiales las cuales se describen en las Tablas 5 y 6. Como se puede observar en las tablas, la experimentación se dividió de acuerdo con los objetivos específicos planteados en la sección V.2. El primer objetivo consistió en hacer un barrido de temperatura de sinterización de 700° a 1200°C, en muestras control (blancos) de cada grupo, con el fin de tener una base de resultados para relacionar la microestructura con el comportamiento mecánico y la temperatura. Una vez terminado este objetivo, la mezcla 3 fue la mezcla blanco para el objetivo 2 del grupo A, y la mezcla 16 fue el blanco para el grupo B. Para el objetivo específico 2, en ambos grupos de materia prima, se agregaron los aditivos fundentes en un 2%wt; una vez identificado el mejor

aditivo en base a su resistencia mecánica, se incorporó este aditivo (BaCO_3) en 1, 3 y 4%wt en el grupo A. Finalmente para el objetivo específico 3, en el grupo B, se agregó la ayuda para la sinterización descrita en la Tabla 4.

Tabla 4. Descripción de aditivos fundentes y ayuda para la sinterización.

Aditivos	Grado técnico
CaCO_3	Comercial
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Comercial
K_2CO_3	Comercial
BaCO_3	Comercial
Ayuda para la Sinterización (AS)	40% de ACT9 y 60% de ACT10 Molienda de 50g en un molino de bolas por 4h

Tabla 5. Diseño de mezclas para el grupo A.

	Identificación	ACT1	ACT6	Humedad	Temperatura de Sinterización	Aditivo
Objetivo Específico 1	Mezcla 1	60%	40%	25%	700°C	-----
	Mezcla 2	60%	40%	25%	800°C	-----
	Mezcla 3	60%	40%	25%	900°C	-----
	Mezcla 4	60%	40%	25%	1000°C	-----
	Mezcla 5	60%	40%	25%	1100°C	-----
	Mezcla 6	60%	40%	25%	1200°C	-----
Objetivo Específico 2	Mezcla 7	60%	40%	30%	900°C	2% de CaCO_3
	Mezcla 8	60%	40%	30%	900°C	2% de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	Mezcla 9	60%	40%	30%	900°C	2% de K_2CO_3
	Mezcla 10	60%	40%	30%	900°C	2% de BaCO_3
	Mezcla 11	60%	40%	30%	900°C	1% de BaCO_3
	Mezcla 12	60%	40%	30%	900°C	3% de BaCO_3
	Mezcla 13	60%	40%	30%	900°C	4% de BaCO_3

Tabla 6. Diseño de mezclas para el Grupo B.

	Identificación	ACT10	ACT9	Humedad	Temperatura de Sinterización	Aditivo
Objetivo Específico 1	Mezcla 14	60%	40%	27%	700°C	-----
	Mezcla 15	60%	40%	27%	800°C	-----
	Mezcla 16	60%	40%	27%	900°C	-----
	Mezcla 17	60%	40%	27%	1000°C	-----
	Mezcla 18	60%	40%	27%	1100°C	-----
	Mezcla 19	60%	40%	27%	1200°C	-----
Objetivo Específico 2	Mezcla 20	60%	40%	30%	900°C	2% de CaCO_3
	Mezcla 21	60%	40%	30%	900°C	2% de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	Mezcla 22	60%	40%	30%	900°C	2% de K_2CO_3
	Mezcla 23	60%	40%	30%	900°C	2% de BaCO_3
Objetivo Específico 3	Mezcla 24	60%	40%	27%	900°C	1% de Ayuda para la Sinterización
	Mezcla 25	60%	40%	27%	900°C	2% de Ayuda para la Sinterización
	Mezcla 26	60%	40%	27%	900°C	3% de Ayuda para la Sinterización
	Mezcla 27	60%	40%	27%	900°C	4% de Ayuda para la Sinterización
	Mezcla 28	60%	40%	27%	900°C	8% de Ayuda para la Sinterización

VII.2.3. Mezclado.

Para la fase de mezclado se requirió el uso de una mezcladora Blazer Modelo B10 (Figura 8). La secuencia de incorporación de los componentes fue: arena, arcilla y el aditivo o AS seleccionado, en este punto se mezcló con la velocidad 1 por 1 minuto, para que se homogenizaran los componentes secos. Después se incorporó el contenido de humedad asignado y se mezcló con la velocidad 2 hasta que el barro se homogenizara perfectamente lo cual tomó entre 3 y 5 minutos. De cada mezcla se prepararon nueve probetas.

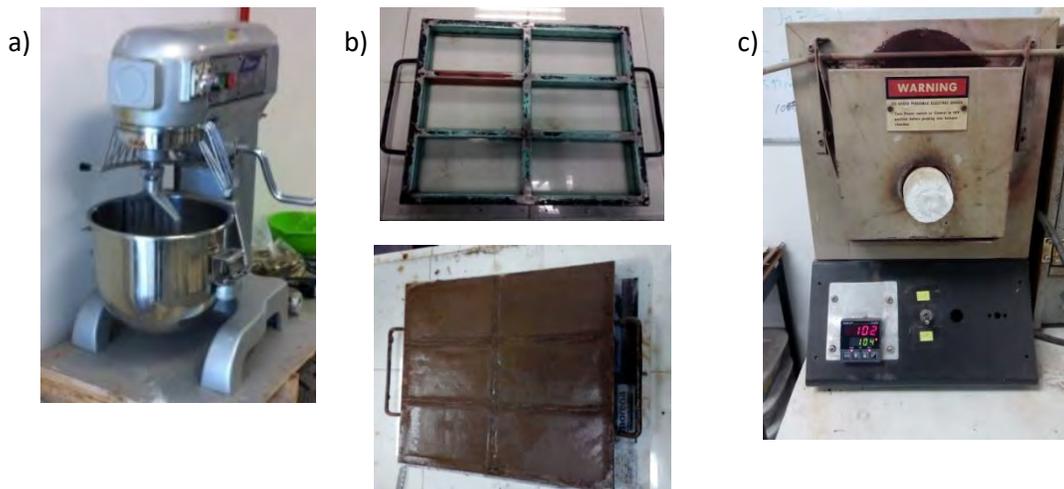


Figura 8.- Mezcladora Blazer Modelo B10 (a), molde metálico para moldeo manual (b) y mufla de laboratorio (c).

VII.2.4. Moldeo.

La mezcla se vertió de forma manual a un molde metálico (Figura 8-b) con cinco cavidades de las siguientes dimensiones 13.5X6.8X2.5cm.

VII.2.5. Secado.

Las piezas moldeadas de ambos grupos de materia prima se identificaron y se dejaron reposar durante al menos 120h sin cuidado especial de la atmósfera y a temperatura ambiente. Una vez secos se tomaron las medidas de cada arista por triplicado y se pesó cada pieza.

VII.2.6. Sinterización.

La sinterización se realizó en la mufla de laboratorio eléctrica mostrada en la Figura 8-c). La mufla consiste en una cámara cerrada, donde las paredes que la recubren están construidas con materiales refractarios y su cabina permitió la cochura de tres muestras a la vez. Es capaz de alcanzar temperaturas de hasta 1200°C. Esto se hace de forma controlada y regulada gracias a una serie de dispositivos electrónicos que se encargan de dicha función (termopares y controles eléctricos). La velocidad de calentamiento fue de 3 a 5 °C por minuto y 60 min a la temperatura máxima definida, con posterior enfriamiento a la velocidad normal del horno cerrado.

VII.3. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO SINTERIZADO.

VII.3.1. Determinación de fases por difracción de rayos X.

El equipo utilizado fue el difractómetro de rayos X, Bruker, D8, con radiación Cu K α 1, utilizando una velocidad de barrido de 0.03 grados/s. Dicho equipo está ubicado en el Instituto de metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Por medio de esta técnica se identificaron de manera cualitativa y semicuantitativa las fases minerales cristalinas formadas después del proceso de sinterización. Debido a que la revisión bibliográfica, sugirió que en los cuerpos sinterizados se formaba una fase amorfa, 50g de ladrillo de cada una de las mezclas se molieron en un molino de bolas por 16 horas y se preparó 1gr por muestra, donde el 90% lo constituía el ladrillo molido y el 10% Al₂O₃ α , esto con el fin de realizar un análisis por RIR combinado con el método de estándar interno y de esta manera semicuantificar el contenido de fase amorfa (Lassinantti Gualtieri, Gualtieri, Gagliardi, Ruffini, Ferrari, & Hanuskova, 2010). La fracción en peso de cada fase cristalina X_{ic}, dada utilizando el RIR con el software EVA, se volvió a escalar con respecto al peso conocido de la fracción del estándar agregado (X_s), para obtener la fracción en peso cristalina real (x_i) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$X_i = \frac{1}{1 - X_s} \left[\left(\frac{X_s}{X_{sc}} \right) X_{ic} \right]$$

Donde X_{sc} es la fracción de peso del estándar interno dada por RIR en el software EVA. Después de calcular la fracción en peso real de las fases cristalinas, el contenido de fase amorfa X_a se calculó mediante la siguiente ecuación:

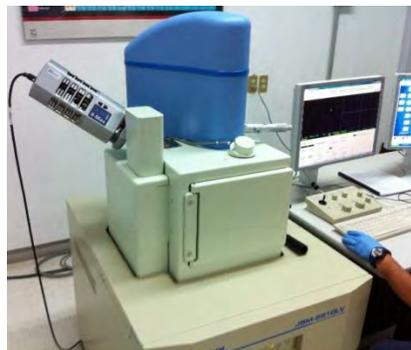
$$X_a = 1 - \sum_i X_i$$

VII.3.2. Microscopia electrónica de barrido

Para observar la morfología y topografía de las muestras se empleó el Microscopio electrónico de barrido (MEB). Se utilizaron los siguientes equipos MEB marca Philips, modelo XL-30 (Figura 9-a), MEB marca JEOL, modelo JSM-6610LV (Figura 9-b) ambos ubicados en el Instituto de metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y el MEB JEOL modelo JSM-IT300 (Figura 9-c) ubicado en el Instituto Superior de Apan de la UAEH, en los tres se utilizó el accesorio acoplado de Espectroscopia de energía Dispersiva (EDS) con que se pudo observar e identificar de forma semicuantitativa los elementos presentes.



a)



b)



c)

Figura 9.- a) Microscopio Electrónico de Barrido Philips XL-30, b) Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6610LV y c) Microscopio Electrónico de Barrido JEOL modelo JSM-IT300.

Las muestras de ladrillo requirieron de una preparación adicional para su más eficiente observación. Cada muestra se desbastó utilizando las siguientes lijas: 180, 220, 300, 400 y 600 (Figura 10). Posteriormente la muestra se lavó con acetona en un baño de vibración ultrasónica por 3 min. Cada muestra se pulió con un paño utilizando pasta de diamante de 3 μm y nuevamente se lavó con acetona.

Finalmente, la superficie pulida se atacó en una solución concentrada de ácido Fluorhídrico (Christogerou, Kavas, Pontikes, Koyas, Tabak, & Angelopoulos, 2009).



Figura 10.- Desbaste de muestras para MEB.

VII.3.3. Porcentaje de contracción lineal

Se midió cada dimensión de los ladrillos en verde y ladrillos sinterizados por triplicado con un Vernier calibrado; para así conocer la contracción de cada dimensión mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Contracción Lineal} = \left(\frac{D_i - D_f}{D_i} \right) \times 100$$

Dónde:

D_i = Dimensión Inicial

D_f = Dimensión Final

El resultado reportado es el promedio de todas las probetas realizadas bajo las mismas condiciones de proceso.

VII.3.4.- Porcentaje de contracción volumétrica.

Una vez conocidas las dimensiones de los adobes y ladrillos se calculó el volumen de cada uno y se sustituyó en la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Contracción Volumétrica} = \left(\frac{V_a - V_l}{V_a} \right) \times 100$$

Dónde:

V_a = Volumen del adobe.

V_l = Volumen del Ladrillo

VII.3.5.- Absorción de agua, densidad aparente, porosidad aparente y gravedad específica aparente.

Se seleccionaron cinco muestras representativas, por cada mezcla descrita en las Tablas 4 y 5. Estas muestras de acuerdo con la norma ASTM C373 Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of fired Whithe ware Products (ASTM International, 2006) se prepararon con la superficie recién fracturada, es decir se tomaron cinco porciones del ladrillo de entre 3 y 7gr. y los bordes afilados fueron removidos y se aseguró que cada muestra estuviera libre de fracturas. Debido a que se trabajó con formas complejas, es decir sin una forma geométrica bien definida, se utilizó el método de Arquímedes, donde la diferencia en el peso de la forma en el aire en comparación con el peso suspendido en el agua, permitió el cálculo del volumen. La norma ASTM C373 permite hacer una medición directa de la densidad aparente, porosidad abierta, absorción de agua y gravedad específica aparente además de la evaluación indirecta de la porosidad cerrada. El procedimiento implica primero medir el peso seco D . Luego la pieza se hierve en agua destilada durante 5 horas y se deja enfriar en el agua durante 24 horas. Luego se miden el peso húmedo en aire M , y el peso húmedo suspendido en agua S , luego se calcula lo siguiente:

Volumen Exterior, V , en centímetros cúbicos:

$$V = M - S$$

Volumen de poros abiertos V_{OP} y volumen de material impermeable V_{IP} en centímetros cúbicos:

$$V_{OP} = M - D$$

$$V_{IP} = D - S$$

La porosidad aparente P , expresada como un porcentaje, la relación del volumen de poros abiertos de la muestra con su volumen exterior:

$$P = \left[\frac{(M - D)}{V} \right] \times 100$$

La absorción de agua, A , expresada como un porcentaje, la relación de la masa de agua absorbida con la masa del espécimen seco:

$$A = \left[\frac{(M - D)}{D} \right] \times 100$$

La gravedad específica aparente T, se calcula de esa porción de la muestra que es impermeable al agua:

$$T = \left[\frac{D}{(D - S)} \right]$$

La gravedad específica es la densidad de un material en relación con la densidad de un volumen igual de agua a 4°C.

La densidad aparente B, en gramos por centímetro cúbico, de una muestra es el cociente de su masa seca dividida por el volumen exterior, incluyendo poros:

$$B = \frac{D}{V}$$

La densidad aparente representa la densidad medida de un cuerpo cerámico a granel es decir incluye toda la porosidad, defectos reticulares y fases (Richerson, 2005).

VII.3.6.- Determinación de la pérdida por ignición (LOI- Loss on ignition).

La pérdida de ignición es una prueba utilizada en química analítica inorgánica, particularmente en el análisis de minerales. Consiste en calentar una muestra del material a una temperatura específica, permitiendo que las sustancias volátiles se escapen, hasta que su masa deje de cambiar. Los materiales volátiles perdidos generalmente consisten en "agua combinada" (hidratos y compuestos hidroxil) y dióxido de carbono de carbonatos. Se puede utilizar como una prueba de calidad. En las industrias de pirometalmurgia como la cal, la bauxita calcinada, los refractarios o la fabricación de cemento, la pérdida de ignición de la materia prima es más o menos equivalente a la pérdida de masa que sufrirá en un horno. Para el caso de los ladrillos, además de los materiales volátiles presentes, la pérdida por ignición considera también la cantidad quemada de compuestos orgánicos presentes en la materia prima, es decir la pérdida por ignición aumenta al aumentar la adición de compuestos orgánicos (Demir, 2008).

El cálculo se expresa en porcentaje y se calcula como se muestra a continuación:

$$LOS = \left(\frac{W_d - W_f}{W_d} \right) \times 100$$

Dónde:

LOS = Pérdida por ignición

W_d = Peso seco de la pieza en verde (g)

W_f = Peso de la pieza sinterizada (g)

VII.3.7.- Resistencia a la compresión

Para esta prueba se requirió una preparación previa de las muestras (Figura 11- a) que indica la norma ASTM C67 (ASTM International, 2012). La preparación consistió básicamente en recubrir con yeso las dos caras que estarían en contacto con las placas de la máquina universal Instron, modelo 8802 (Figura 11- b), esto para lograr una superficie uniforme y así evitar puntos concentradores de esfuerzos. Se realizó la prueba de compresión a 8 probetas de cada mezcla.

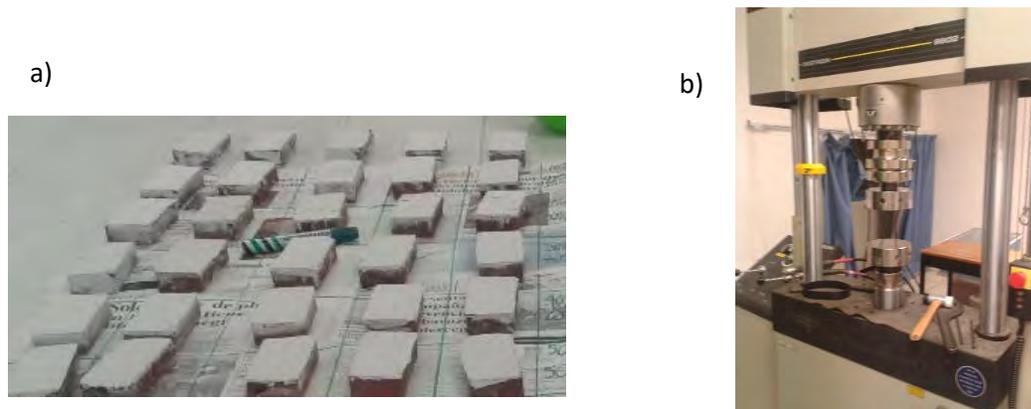


Figura 11.- a) Muestras de ladrillo recubiertas con yeso y, b) Máquina para prueba de Compresión, Instron, 8802.

La condición de velocidad de la prueba fue aplicar la carga con una pendiente de rampa de 35 kN/min, es decir a una velocidad optima en la primera mitad de la esperada carga máxima, después de este punto se ajustó a una segunda velocidad de 2.54 mm/min, para que la carga restante sea aplicada de forma uniforme en no menos de 2 min.

Para determinar el esfuerzo compresivo se utilizó la siguiente expresión:

$$\text{Esfuerzo Compresivo, } C = \frac{W}{A}$$

$$C = \text{Esfuerzo compresivo de la muestra, } \frac{\text{lb}}{\text{in}^2} \text{ o } \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} \text{ o Pa. } 10^4$$

$$A = \text{Promedio del area de superficie inferior y superior de la probeta } \text{in}^2, \text{ o } \text{cm}^2$$

$$W = \text{Carga maxima, lb o N, indicada por la maquina de prueba}$$

VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

VIII.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.

VIII.1.1.- Identificación de especies minerales en la materia prima.

El análisis por microscopía óptica de polarización (MOP) permitió determinar las asociaciones mineralógicas, texturas, intercrecimientos y halos de alteración (zonas), contenidas en las muestras.

Se analizaron las muestras ACT1 y ACT6 del grupo A: las cuales presentan las siguientes características microscópicas: la muestra ACT1 tiene partículas de morfología de tipo subhedral a euhedral representados por feldespatos, y plagioclasas, con presencia de fragmentos de cuarzo, calcita, y hematita, esta última en menor cantidad. Se observan minerales arcillosos alterando otras partículas como a las plagioclasas (Figura 12). Mientras que en la muestra ACT6, se observa una mayor abundancia de partículas de morfología de tipo anhedral, en su mayoría partículas alteradas por arcillas y pocas y/o escasas partículas de tipo euhedral de feldespatos. Se observa poco cuarzo y menor cantidad de calcita. Pero en la muestra se observa una mayor cantidad de arcillas de una granulometría muy fina (Figura 13).

Las muestras ACT9 y ACT10 corresponden al grupo B, y de manera general se observó que presentan una granulometría heterogénea en cuanto a tamaño y a composición mineralógica. En la muestra ACT-10, se observan una mayor cantidad de partículas de morfología subhedral con menor contenido de euhedrales. Estas partículas presentan un hábito cristalino en su mayoría de agregados irregulares. Se observó feldespato potásico, cuarzo, plagioclasa con sericita, cuarzo con inclusiones de plagioclasa, calcita, plagioclasa, óxidos de hierro con pirita y abundante cuarzo con arcillas y/o óxidos de hierro (Figura 14) .La muestra ACT9, presenta partículas con una morfología que va del tipo subhedral a euhedral a diferencia de la ACT6 que en su mayoría son de morfología anhedral. Presenta un hábito cristalino que va desde agregados irregulares (Pla-Ar-Ox), hasta prismáticos (Fel). Se observa cuarzo, cuarzo con costras de óxidos de hierro, plagioclasa alterada con arcillas y óxidos de

hierro, calcita con halos de óxidos de hierro, sericita en plagioclasa y hematita (Figura 15).

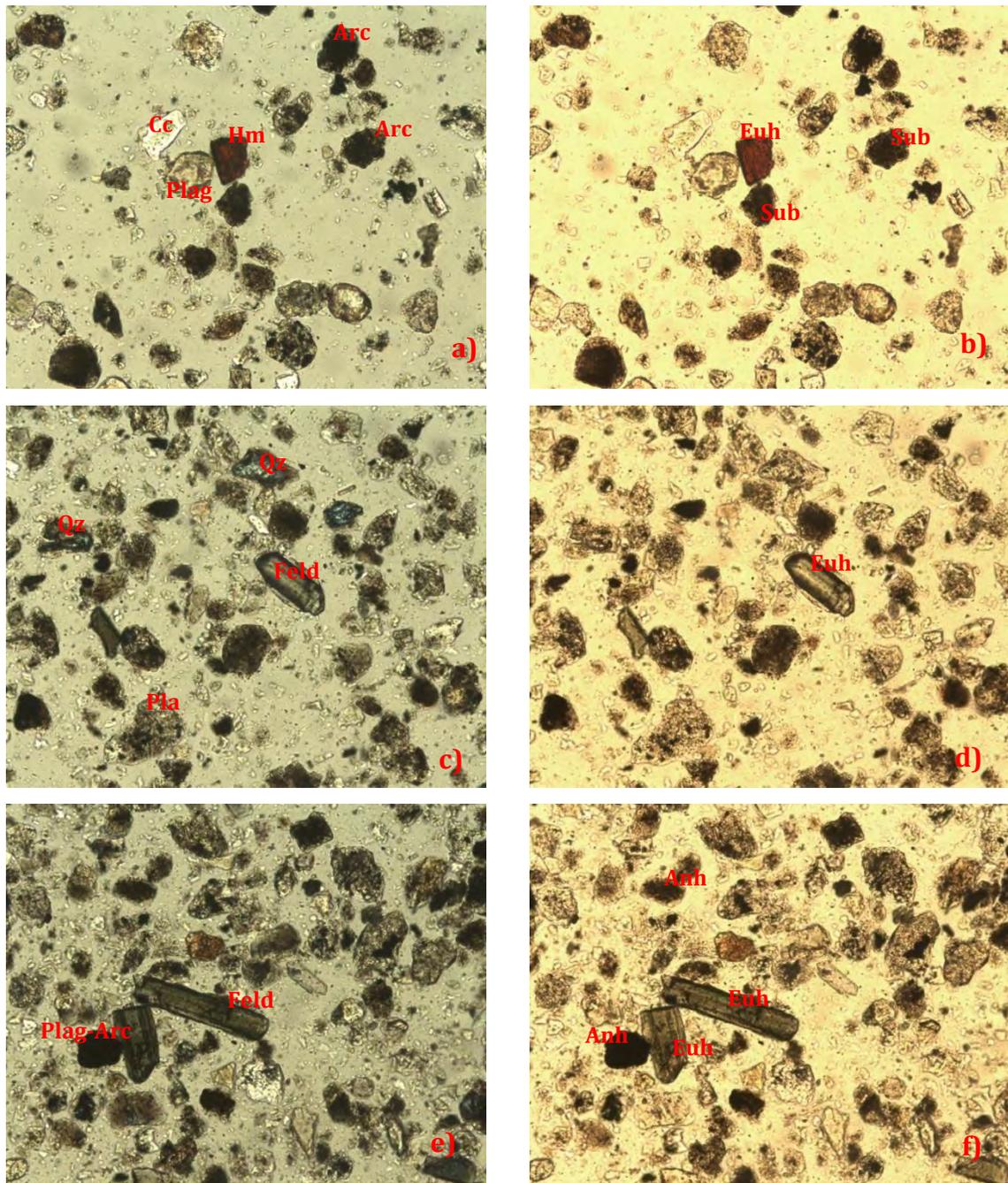


Figura 12.- Fotomicrografías al microscopio óptico de polarización con luz transmitida (MOP-LT) muestra ACT-1, mostrando partículas de morfología subhedral (Sub,b),euhedral (Euh, f) y anhedral (Anh, f), se observa cuarzo (Qz, c), plagioclasa alterada con arcillas (Pla-Arc, e), hematita (Hm, a), calcita (Cc, a) y feldespatos de morfología euhedral. Nícoles cruzados (a, c, ye) y paralelos (b, d y f) objetivo 10x, campo horizontal de la fotografía 0.98 mm.

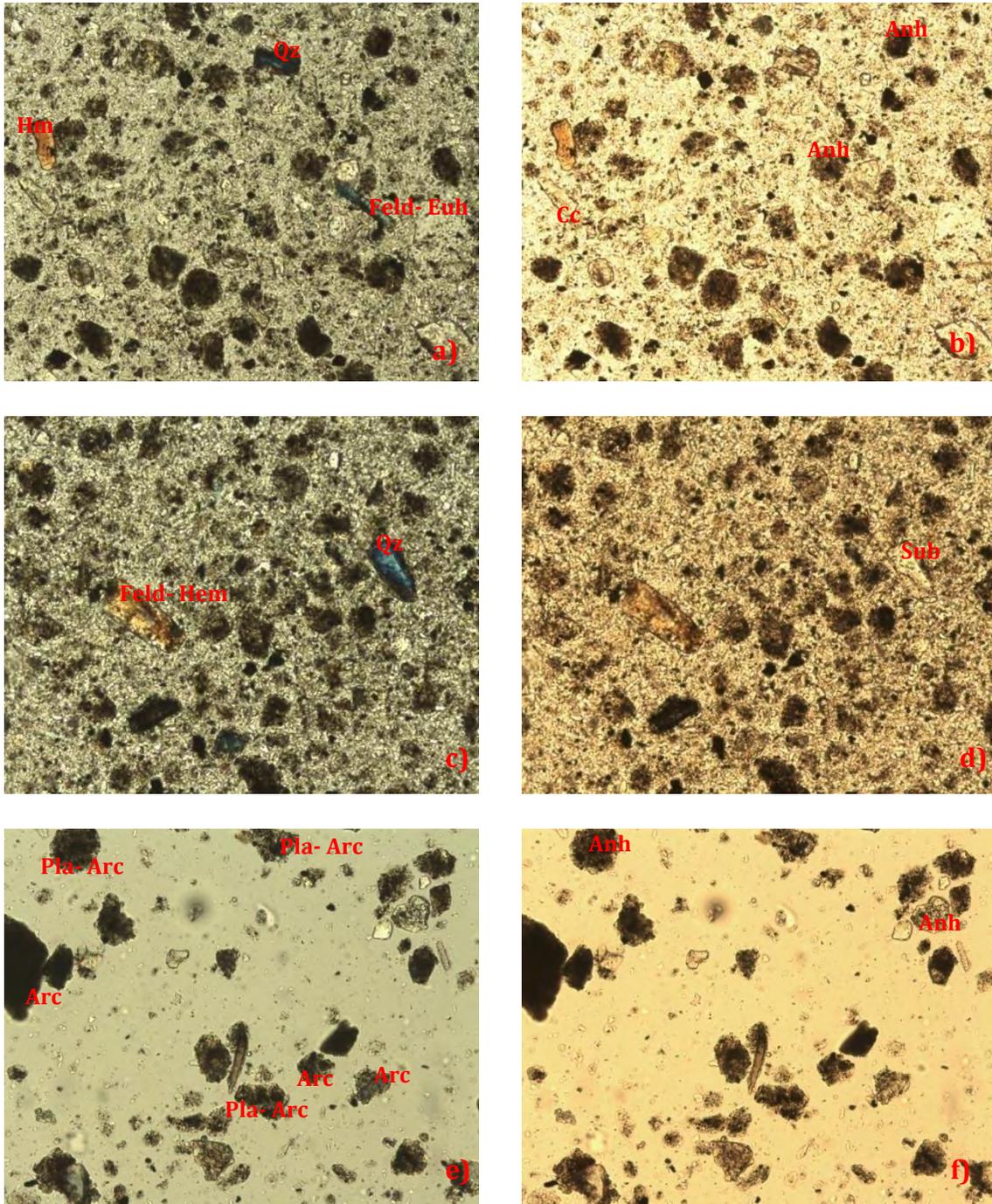


Figura 13. Fotomicrografías al microscopio óptico de polarización con luz transmitida (MOP-LT), muestra ACT-6, Se observa plagioclasa alterada con arcillas (Pla-Arc, e), cuarzo (Qz, g,c),hematita (Hm, a), calcita (Cc, b)y feldespato alterado con hematita (Feld-Hem, c). Nicoles cruzados (a, c, ye) y paralelos (b, d y f) objetivo 10x, campo horizontal de la fotografía 0.98 mm.

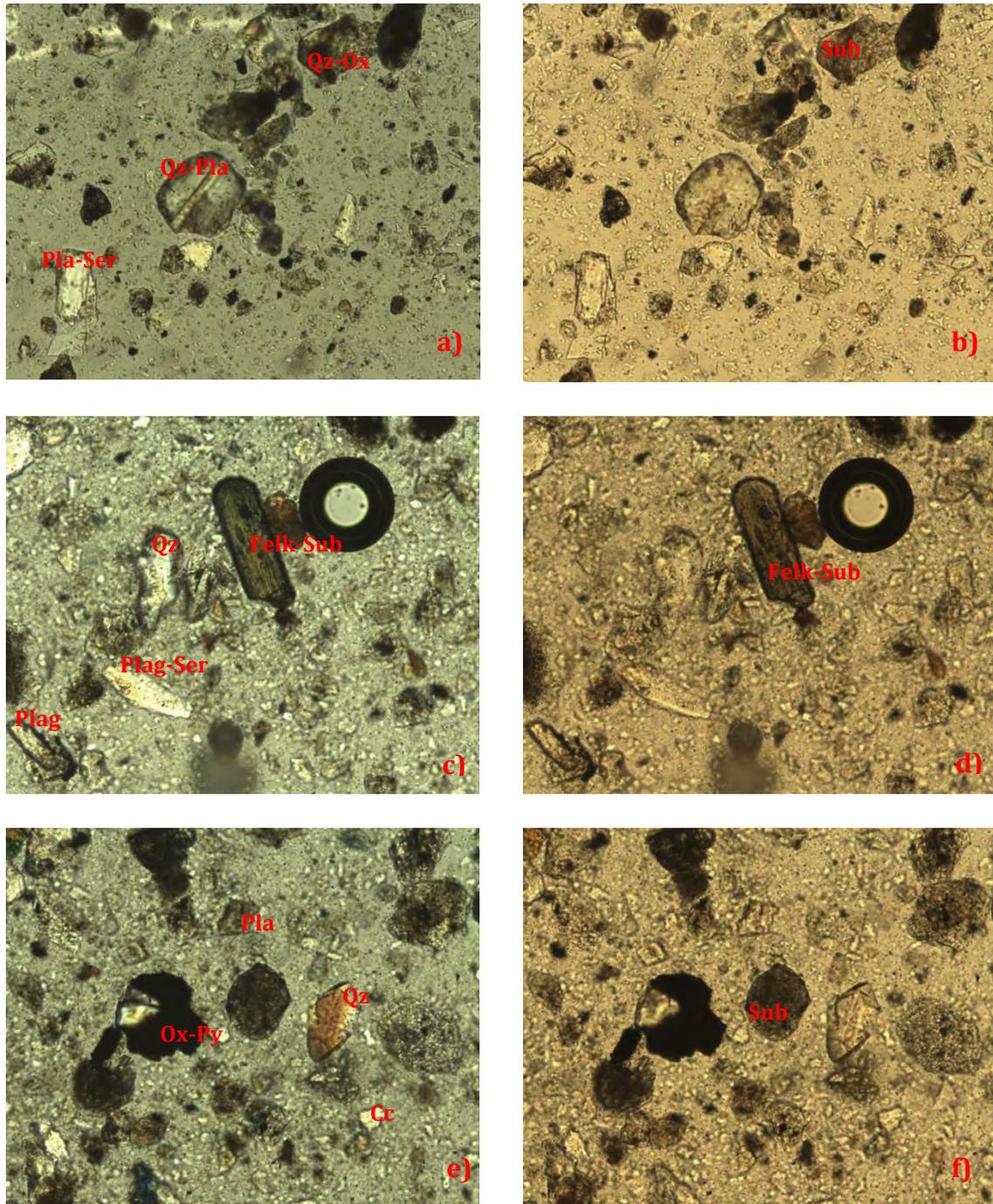


Figura 14. Fotomicrografías al microscopio óptico de polarización con luz transmitida (MOP-LT) muestra ACT-10. Se observa plagioclasa con sericita (Pla-Ser, c), cuarzo con inclusiones de plagioclasa (Qz-Pla, a) calcita (Cc, e), plagioclasa (Pla, e), óxidos de hierro con pirita (Ox-Py, e), feldespato potásico (Felk, c) y abundante cuarzo con arcillas y/o óxidos de hierro (Qz-Ox, e).Nicoles cruzados (a, c, ye) y paralelos (b, d y f) objetivo 10x, campo horizontal de la fotografía 0.98 mm.

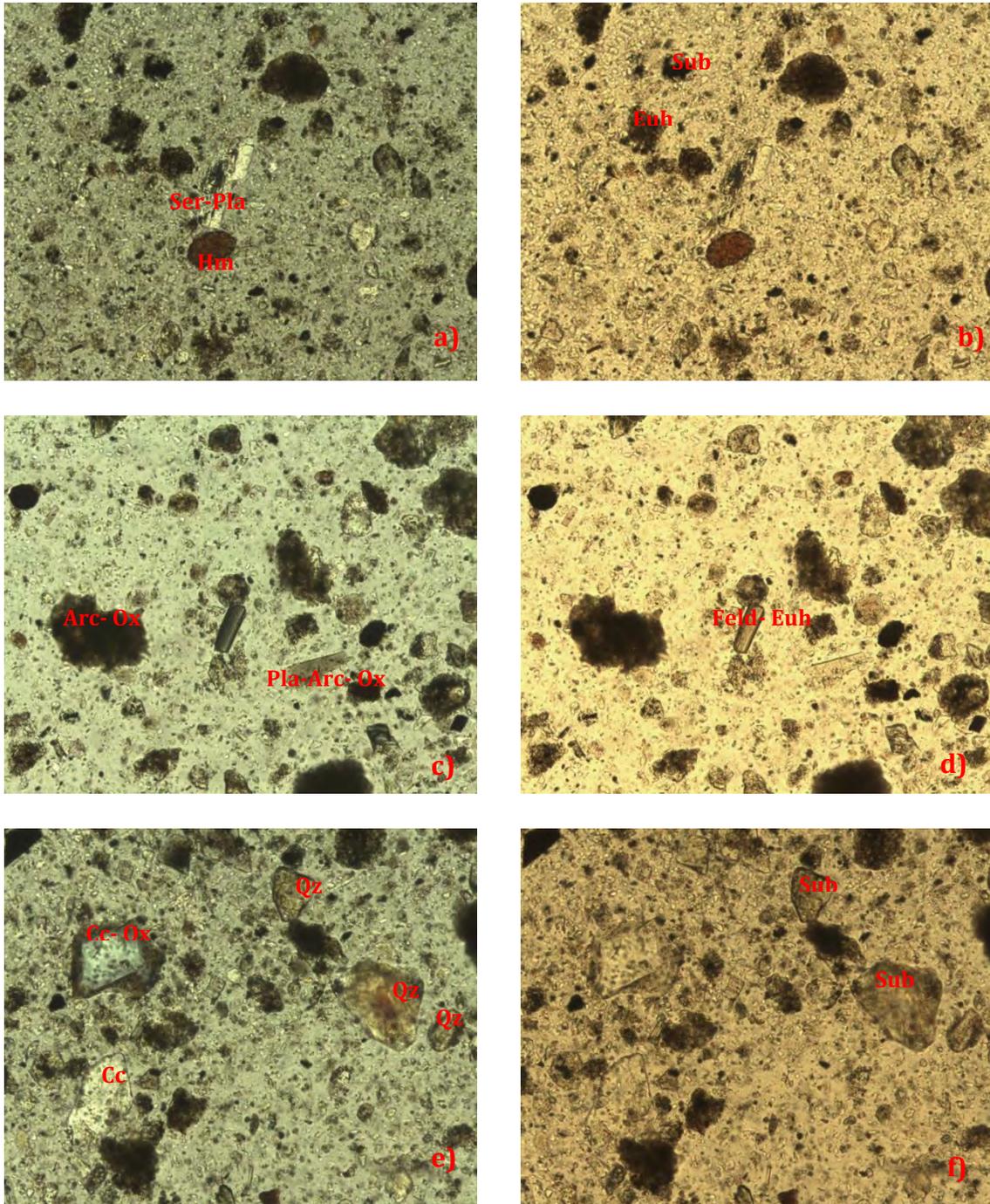


Figura 15.- Fotomicrografías al microscopio óptico de polarización con luz transmitida (MOP-LT) muestra ACT-9, mostrando partículas de morfología subhedral (Sub, b, f) a euhedral (Euh, b, d), se observa cuarzo (Qz, d), plagioclasa alterada con arcillas y óxidos de hierro (Pla-Arc-Ox, c), calcita con halos de óxidos de hierro (Cc-Ox- e), hematita (Hm, a) y sericita en plagioclasa (Ser-Pla, a). Nícoles cruzados (a, c, y e) y paralelos (b, d y f) objetivo 10x, campo horizontal de la fotografía 0.98 mm.

En general tanto ACT6 como ACT9, presentan abundancia de partículas de arcilla y cuarzo y feldespatos alterados por arcillas, de una granulometría muy fina, los

feldespatos y partículas de cuarzo se observan principalmente en ACT1 y ACT10. La presencia de estos minerales y su morfología corresponde con su carácter plástico y maleabilidad de ACT6 y ACT9. De hecho ACT6 parece ser un material con morfología mayoritariamente anhedral y tamaño fino, lo cual sugiere que ha sufrido un proceso de intemperización más severo que ACT9, incluso el material ACT10 presenta menos alteración por arcillas que ACT1 y formas mayoritariamente subhedrales; por lo tanto los materiales del grupo A son más plásticos por su granulometría y presencia abundante de arcillas. Este comportamiento plástico es valioso durante el proceso de moldeo de ladrillos y aunque el análisis de MOP no da una información determinante sobre las propiedades del producto final, esta técnica de caracterización se complementa con MEB y DRX para confirmar las fases presentes en la materia prima y poder hacer conjeturas sobre su posterior evolución microestructural por efecto de la temperatura.

Se realizaron microanálisis por MEB-EDS en las muestras del grupo A (ACT6 y ACT1) y del grupo B (ACT9 y ACT10). La interpretación fue compleja debido a que son una clase de minerales arcillosos cuya gran variedad en composiciones dificulta en ocasiones su identificación precisa, además de la presencia de impurezas y el efecto de matriz al no tener superficies idealmente planas. Sin embargo, se realizó la interpretación de forma cualitativa comparativa con la fórmula teórica de las posibles especies minerales presentes, además la morfología de algunas partículas permitió identificar ciertas especies minerales. Es importante subrayar que en el microanálisis acoplado al MEB de partículas minerales que constituye a estas muestras, se tuvieron problemas para calcular la estequiometría de algunas especies, ya que el análisis se realizó en partículas, lo que dificulta el análisis al no tener superficies completamente planas, lo cual es necesario para dar confiabilidad y precisión al microanálisis. La rutina de trabajo para estos análisis fue de 25kV, con una distancia de trabajo de 10.0 mm y una abertura de 5.5 (*spot size*).

La composición química que proporciona el EDS permitió determinar la fórmula empírica de un mineral por comparación con la fórmula teórica del posible mineral. Se realizó el cálculo de las proporciones atómicas relativas de cada elemento (n) a

partir de los porcentajes en peso de los distintos elementos, dividiendo su porcentaje en peso entre su peso atómico. Una vez determinada la cantidad total de átomos a través de la fórmula teórica del posible mineral, se determinó el valor de K, dividiendo la cantidad total de átomos, entre el valor de n. A partir de estas proporciones atómicas relativas dedujeron las relaciones atómicas, multiplicando el valor de K por n (Darell D. Ebbing, 2010). Este proceso se ilustra en la Tabla 7.

Tabla 7. Ejemplo ilustrativo del cálculo de fórmula estructural del cuarzo, a partir de los resultados de porcentaje en peso determinado por EDS.

Elemento	Wt%	Wat	n=	(Kxn)	Aprox.	Relaciones Atómicas
O K	52.34	15.999	3.271	2.3075	2.31	O _(2.31)
Si K	47.66	28.086	1.697	1.1969	1.20	Si _(1.2)
Total	100	-	4.968	-	-	-
Posible Mineral: Cuarzo	Fórmula teórica		Átomos totales	K=átomos/n	Fórmula empírica	
	SiO₂		3	0.7053	Si_{1.2} O_{2.31}	

Los microanálisis por MEB-EDS y los cálculos de fórmula teórica, de las imágenes mostradas en las Figuras 16, 17, 18 y 19, se encuentran en el Anexo 1 de este documento.

La muestra ACT1, perteneciente al grupo A, presenta partículas con una morfología que van del tipo anhedral a subhedral y de hábito granular y prismático (Figura 16-a), en la fotomicrografía de la Figura 16-b se muestra una partícula asociada con plagioclasa sódica que presenta morfología de tipo euhedral y hábito prismático, en la Figura 16-c se observa plagioclasa sódica de morfología de tipo subhedral y de hábito granular diagonal, además de altos contenidos de cuarzo identificado en las micrografías de la Figura 16-d-e, en ambos casos presentan una influencia de silicatos en forma de partículas. La muestra ACT6 del grupo A está caracterizada por presentar partículas de una morfología de tipo anhedral a subhedral y por comparación cualitativa de las fórmulas teóricas se identificaron especies minerales asociadas a filosilicatos, feldespatos y cuarzo.

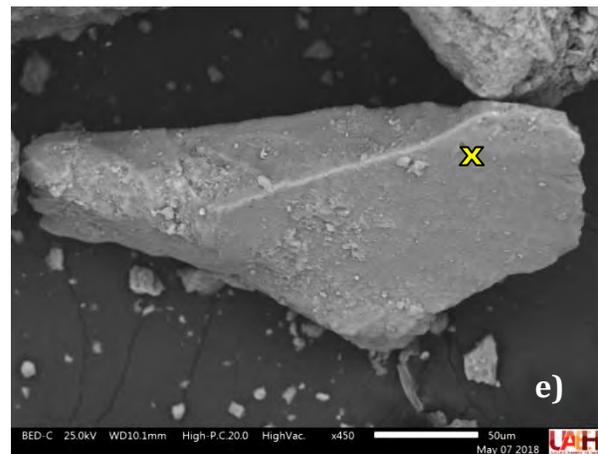
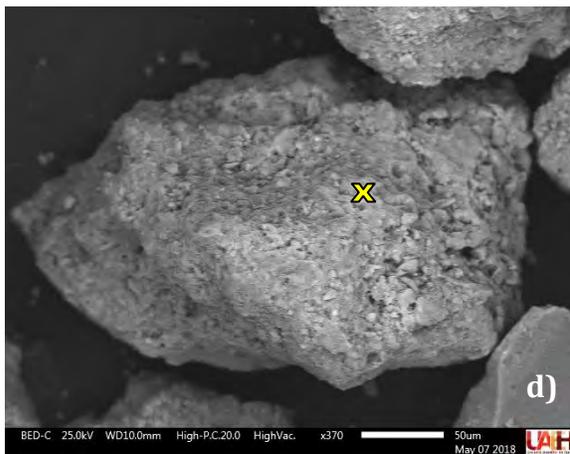
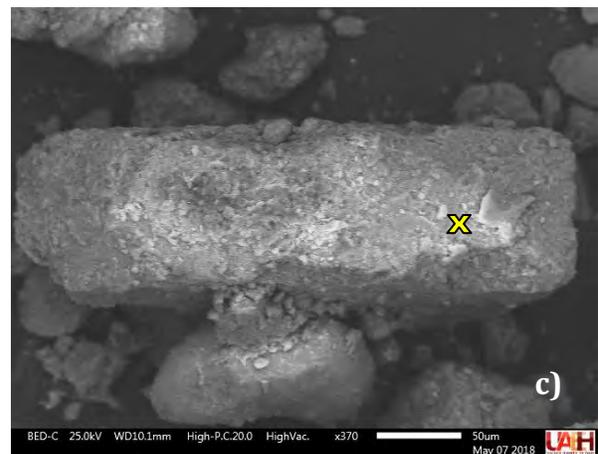
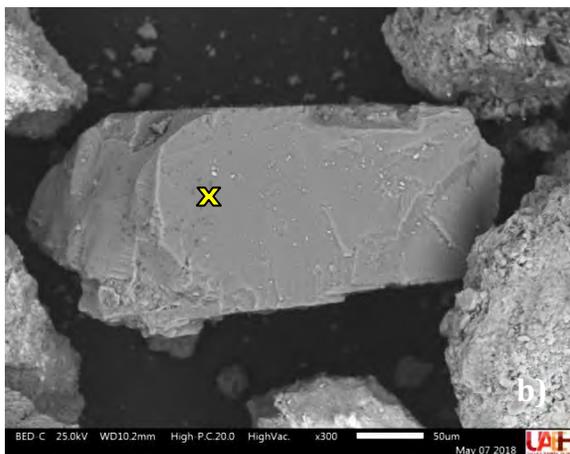
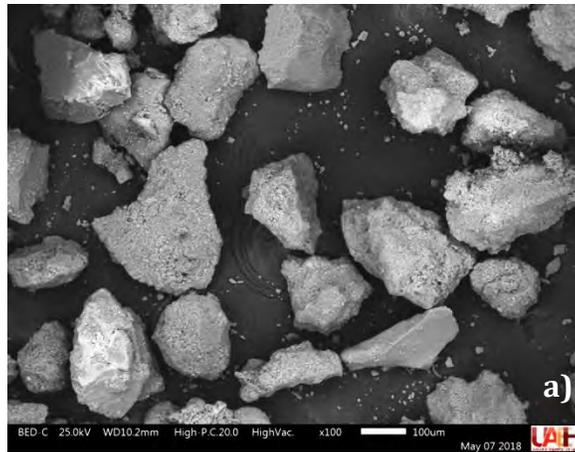


Figura 16. Fotomicrografías al MEB-EDS con electrones retrodispersados, de la muestra ACT1, con partículas de morfología que van del tipo anhedral a subhedral (a), en (b-c) se muestran una partículas asociadas con plagioclasa sódica, la fase mineral cuarzo fue identificada en las micrografías (d) y (e).

En la (Figura 17-a) se identificó Illita deficiente en potasio, quizás ocasionada por la alteración de óxido de hierro.

Se encontraron feldspatos mezclados en la partícula mostrada en la (Figura 17-b), con morfología de tipo anhedral, hábito granular y en ocasiones prismático, donde la región granular se asocia con anorthoclasa deficiente en potasio, y las regiones prismáticas adheridas a la superficie pertenecen a posible sanidino, igualmente deficiente en potasio. El efecto de matriz y la presencia de impurezas dificulta determinar el cálculo de una fórmula estructural óptima para identificar fases minerales, tal es el caso de la (Figura 17-c), donde los altos contenidos de sílice indican la presencia de cuarzo, pero con un reflejo de caolín. En la imagen de la Figura 17-d se identificó una partícula de morfología de tipo subhedral, de hábito prismático con sus ejes cristalográficos bien definidos, donde se pueden observar distancias longitudinales y ángulos internos, asociada con albita.

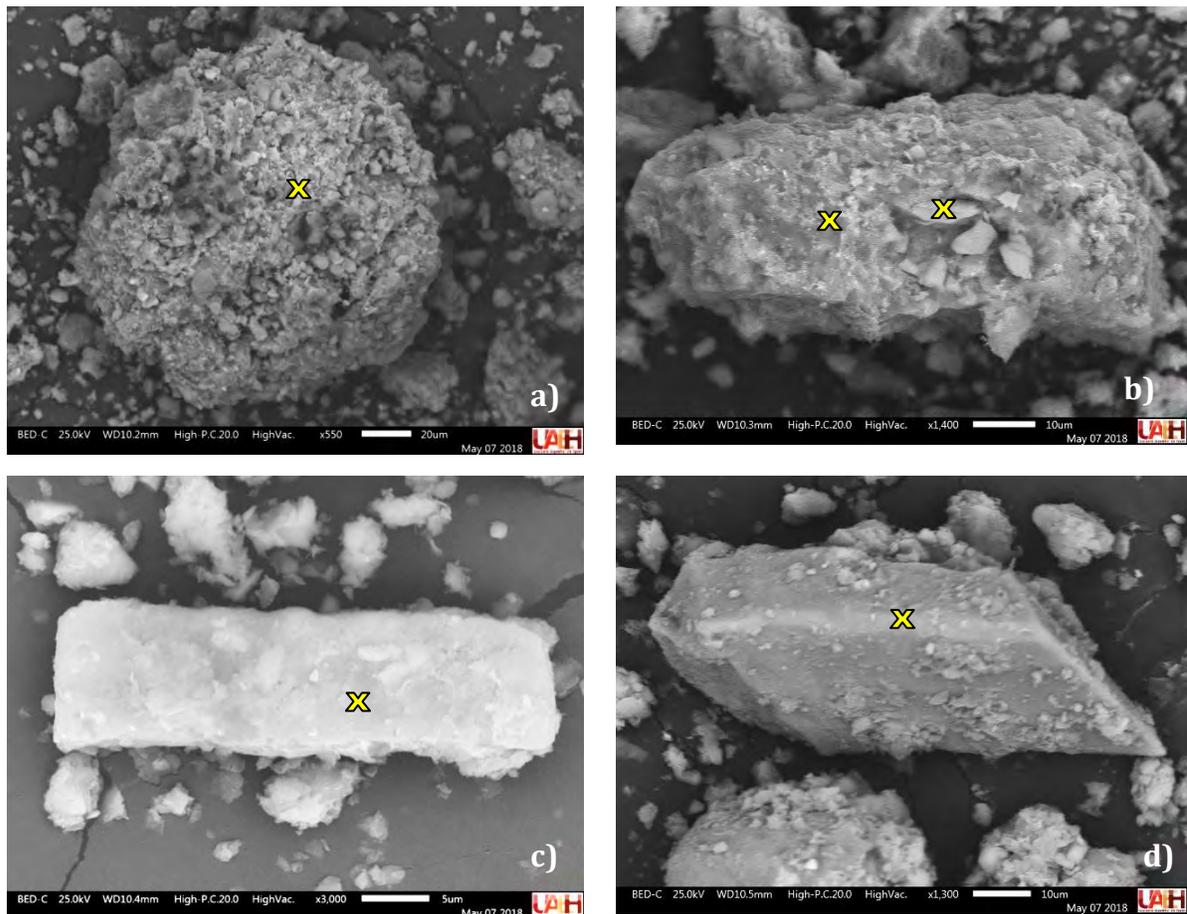


Figura 17. Fotomicrografías al MEB-EDS con electrones retrodispersados, de la muestra ACT6, en la que se observó una partícula de morfología anhedral y se identificó como Illita (a), en (b) anorthoclasa con hábito granular y en ocasiones prismático (sanidino), en (c) cuarzo con reflejo de caolín y en la imagen (d) albita. La zona de microanálisis puntual se identifica en los puntos marcados con una x.

En la muestra ACT10, perteneciente al grupo B, se observa una partícula que puede corresponder a illita (Figura 18-a), pero tiene problemas de identificación debido a un efecto de matriz, tiene una morfología de tipo anhedral de hábito granular; se observan partículas que pueden corresponder a montmorillonita, con morfología de tipo subhedral y hábito granular (Figura 18-b) y morfología de tipo euahedral y hábito prismático en la partícula de la Figura 18-c; se muestra una partícula que puede corresponder a un sanidino, con morfología de tipo anhedral y hábito granular (Figura 18-d); en la Figura 18-e se observa una partícula que puede corresponder a la fase mineral anortita con partículas en su superficie de ankerita, con morfología de tipo subhedral y en ocasiones hábito granular; en la fotomicrografía de la Figura 18-g se muestra una partícula que puede corresponder a la fase mineral nontronita de morfología de tipo euahedral, de hábito prismático con una fuerte adsorción de partículas con hábito granular.

En la muestra ACT9, perteneciente al grupo B, se observa una partícula que puede corresponder a una asociación de minerales de illita a vermiculita por los contenidos en peso porcentual de magnesio (Figura 19-a), en las imágenes de la Figura 19-b,c se identificó cuarzo con morfología de tipo anhedral y en fractura concoidal y morfología de tipo euahedral y hábito prismático respectivamente; se observa una partícula que puede corresponder a una asociación de minerales de sanidino con illmenita con hábito en ocasiones prismático (Figura 19-d); en la imagen de la Figura 19-e se identifica una partícula que puede corresponder a una plagioclasa cálcica, con morfología de tipo subhedral y de hábito prismático y en la Figura 19-f se observa una partícula que puede corresponder a una montmorillonita con reflejo de partículas de cuarzo, de morfología de tipo anhedral y hábito granular.

Con estos resultados se confirma lo observado por MOP, donde las materias primas ACT6 y ACT9 se encuentran conformadas por especies minerales asociadas a filosilicatos, principalmente illita, montmorillonita y vermiculita. Se observa abundante cuarzo especialmente en ACT1 y ACT10 además de ahora poder identificar los feldespatos y plagioclasas observando principalmente anortita, albita y sanidino. Como se puede observar ambos grupos de materia prima son complejos y están

constituidos por una variedad de especies minerales, las cuales se pueden identificar por MEB-EDS, pero su semicuantificación es posible solo por DRX.

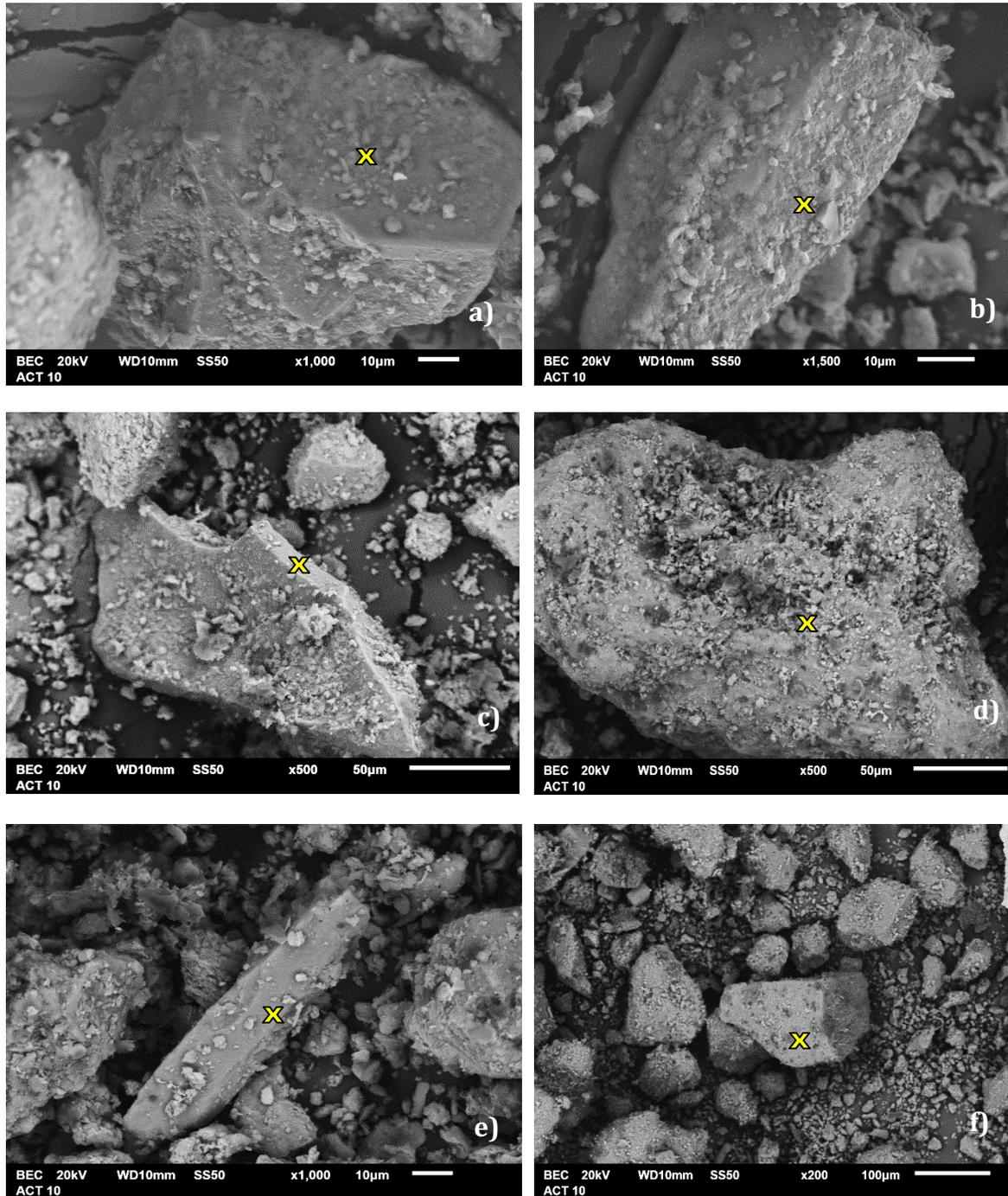


Figura 18. Fotomicrografía al MEB-EDS con electrones retrodispersados, de la muestra ACT10, se observó una variedad de especies minerales que van desde la presencia de illita y montmorillonita (a, b, c), hasta la presencia de cuarzo y feldspatos del tipo sanidino y anortita (d, e).

Hasta el momento MOP y MEB son técnicas complementarias de DRX, ya que solo pueden dar una idea de las especies minerales presentes en la materia prima, pero

no dan a conocer su abundancia relativa ni los efectos que tendrán estas cantidades de especies minerales en el producto final.

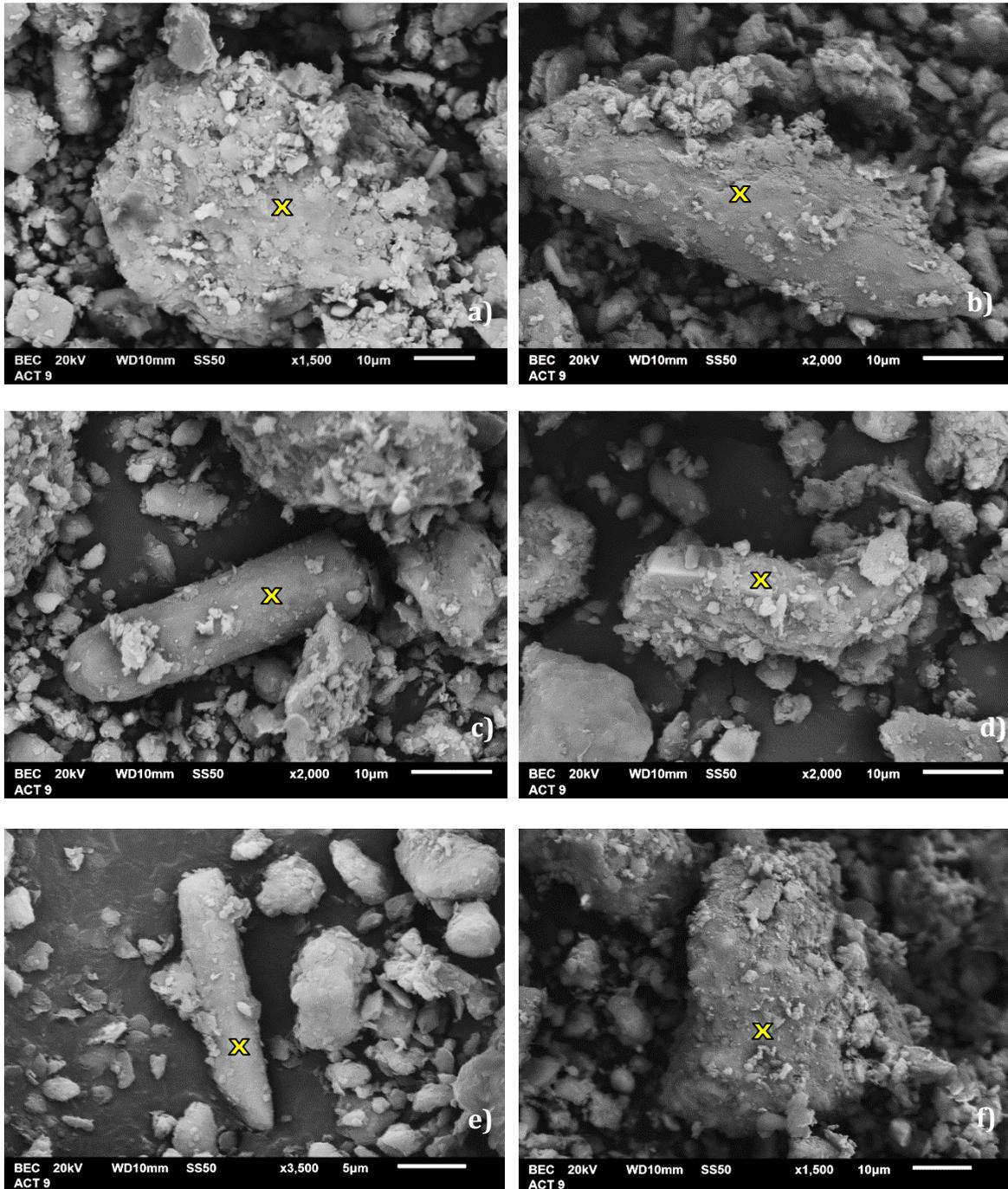


Figura 19. Fotomicrografía al MEB-EDS con electrones retrodispersados, de la muestra ACT9, se observó en (a) una asociación de minerales de illita a vermiculita, en (b) y (c) se identificó cuarzo, en (d) se observa una partícula que puede corresponder a una asociación de minerales de sanidino con ilmenita, en (e) se identifica plagioclasa cálcica y en (f) montmorillonita con reflejo de cuarzo.

El análisis por difracción de Rayos X permitió identificar las fases minerales cristalinas en la materia prima de forma cualitativa y semicuantitativa basada en el método RIR. Se identificaron las fases cristalinas por comparación de sus líneas de difracción más intensas, justificando la existencia de dichas especies mediante los índices de Hanawalt, al determinar los cuatro picos de difracción principales de cada fase cristalina, con sus respectivos datos de ángulo de difracción e intensidad relativa. A continuación, se analiza por separado la materia prima utilizada para los grupos A y B.

Grupo A: Muestras denominadas ACT1 y ACT6.

En la Figura 20 se muestran los difractogramas de las muestras ACT1 y ACT6, además se muestra la semicuantificación en las Tablas 8 y 9. Para la muestra ACT1 se identificaron como fases mayoritarias a la anortita ($\text{CaAlSi}_3\text{O}_8$) y albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); como fase minoritaria el cuarzo (SiO_2) y como fases indicio a la moscovita $\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$, cristobalita (SiO_2), montmorillonita $[\text{Ca}_{0.5}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$ y ortoclasa. (KAlSi_3O_8). El material ACT6 presenta como fase mayoritaria al cuarzo (SiO_2) y como fases minoritarias la anortita ($\text{CaAlSi}_3\text{O}_8$) y albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), identificando para esta última dos especies: la albita desordenada y la albita cálcica, por lo que se asume que están presentes especies pertenecientes a la serie sólida de las plagioclasas sódico cálcicas. Como fases de indicio se encuentra a la ortoclasa (KAlSi_3O_8), cloritoide $\text{Fe}_2\text{Al}_4[(\text{OH})_4\text{SiO}_{10}]$, montmorillonita e illita $\text{K}_{0.65}\text{Al}_2[\text{Al}_{0.65}\text{Si}_{3.35}\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, lo anterior lleva a suponer las siguientes conclusiones; el material ACT6 contiene una proporción importante de cuarzo y feldespato lo cual indicaría que no es un material plástico, pero tiene a la montmorillonita de la familia de los filosilicatos que es considerada como una arcilla de relativa alta plasticidad, acompañada de la illita de plasticidad relativa media (Singer & S. Singer, 1979). Esto se puede relacionar con la experiencia de los fabricantes de ladrillo quienes requieren de una proporción mucho mayor de material del tipo ACT1 de la mezcla total, trabajando incluso con un 70% de ACT1 y 30% de ACT6, ya que consideran al material ACT6 como demasiado plástico, que, si no se amortigua con la arena ACT1, provoca fisuras por excesos de contracción en el producto final.

Tabla 8. Análisis por difracción de rayos x (DRX), identificando fases minerales mayoritarias, minoritarias e indicios contenidas en las muestras ACT1 y ACT6 pertenecientes al grupo A de materia prima.

Muestra	PDF	Mineralogía	F. May	F. Min	Ind.	d1 (Å)	I/I1 (%)	d2 (Å)	I/I2 (%)	d3 (Å)	I/I3 (%)	d4 (Å)	I/I4 (%)
ACT6	01-075-8322	Cuarzo	X			3.3493	100	4.2637	23.059	1.8205	8.472	1.5436	6.05
	00-018-1202	Anortita		X		3.1864	18.308	3.7593	4.65	3.2156	16.32	3.2156	16.32
	00-020-0572	Albita desordenada		X		3.1864	18.308	3.7593	4.65	3.2156	16.32	4.0491	11.196
	01-079-1148	Albita calcica		X		3.2156	16.32	3.1864	18.308	4.0491	11.196	3.7593	4.65
	01-076-0823	Ortoclasa			X	3.2554	2.472	-	-	3.323	3.128	3.0204	1.983
	* 00-006-0158	Cloritoide			X	4.4851	3.977	2.4605	8.33	2.98	1.582		
	00-058-2007	Montmorillonita			X	-	-	4.4851	3.977	2.5588	2.047	1.4966	1.467
	00-009-0334	Illita			X	4.4535	3.534	2.5727	2.191	3.3742	3.961	-	-
ACT1	00-018-1202	Anortita	X			3.1834	48.573	3.7593	7.901	3.212	20.216	3.212	20.216
	00-020-0572	Albita	X			3.1834	48.573	3.1834	48.573	4.0426	8.548	3.1398	3.413
	01-070-7344	Cuarzo		X		3.3455	100	4.2574	23.52	1.8193	9.643	1.5428	5.571
	01-070-1869	Moscovita			X	9.9841	1.133	4.4682	1.37	3.4733	2.26	3.6493	3.324
	00-039-1425	Cristobalita			X	4.0426	8.548	-	-	2.8426	1.951	3.1398	3.413
	00-058-2007	Montmorillonita			X	-	-	4.4682	1.37	1.4971	0.804	2.5545	1.201
	01-076-0823	Ortoclasa			X	-	-	-	-	3.3218	3.791	3.0178	2.105

Grupo A

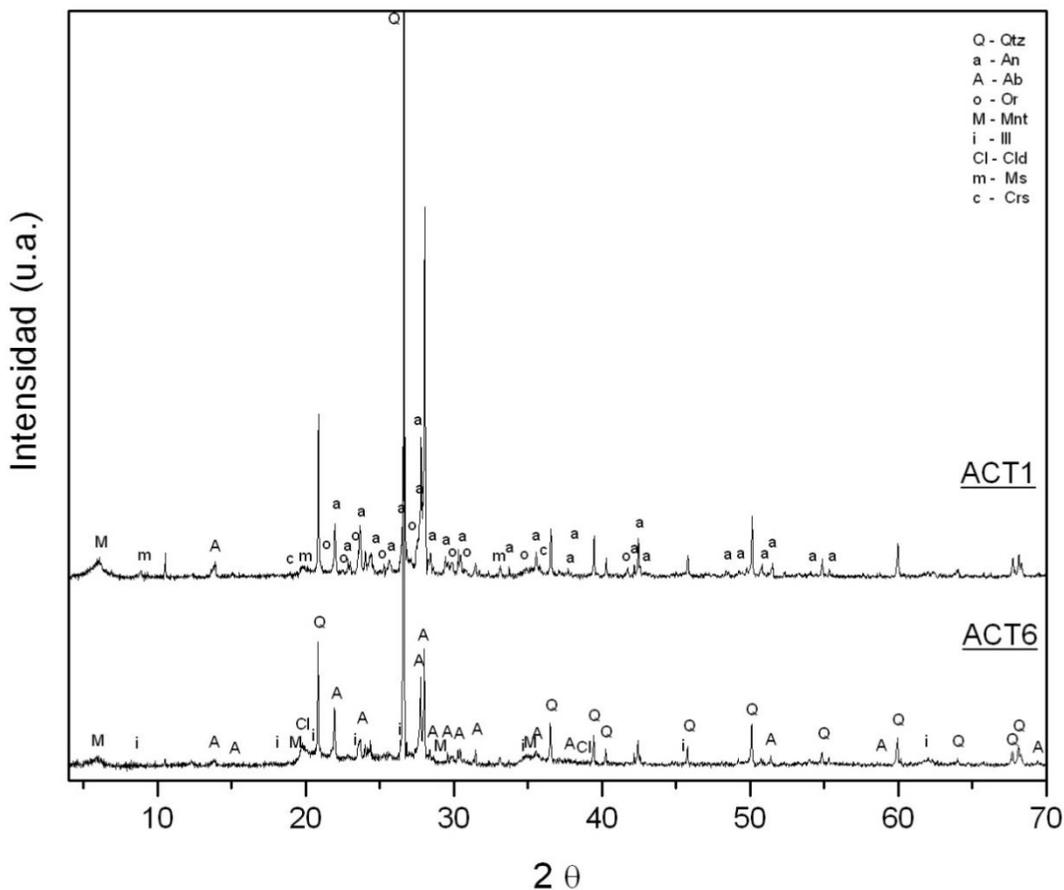


Figura 20. Difractogramas de las muestras ACT1 y ACT6. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (Mnt) Montmorillonita, (Hem) Hematita, (Cl) Cloritoide, (An) Anortita, (Crs) Cristobalita, (Ill) Illita, (Or) Ortoclasa.

Tabla 9. Fases minerales identificadas por DRX y semicuantificadas por RIR en los materiales ACT1 y ACT6.

	PDF	Mineralogía	Análisis Semicuantitativo %			
			ACT6	Total	ACT1	Total
Cuarzo	01-075-8322	Cuarzo	35	35		33.8
	01-070-7344	Cuarzo			26.2	
	00-039-1425	Cristobalita			7.6	
Feldespatos	01-079-1148	Albita cálcica	14.2	57.7		63
	00-020-0572	Albita	17.9		14.4	
	00-018-1202	Anortita sódica	17.8		42.7	
	01-076-0823	Ortoclasa	7.8		5.9	
Filosilicatos	01-070-1869	Moscovita		3.2	1.7	3.3
	00-058-2007	Montmorillonita cálcica	1.3		1.6	
	00-009-0334	Illita	1.9			
Ind.	00-006-0158	Cloritoide	4.1			

Como se puede observar en la Tabla 9, la semicuantificación de todas las fases minerales corresponde, con la aproximación de fases mayoritarias, minoritarias e indicios, mostrada en la Tabla 8 y también con las partículas observadas en MEB, con abundante cuarzo y plagioclasas. Para discutir las de manera más general en cuanto a materiales no plásticos y plásticos se han separado en grupos pequeños al cuarzo y sus polimorfos, feldespatos (feldespatos alcalinos y plagioclasas), filosilicatos (minerales de arcilla) y finalmente las fases indicio.

Las fases no plásticas, cuarzo y feldespato se encuentran en porcentajes aproximados de 35 y 60% respectivamente y los minerales de arcilla se encuentran presentes en porcentajes muy bajos de aproximadamente 3%. Cabe mencionar que esta semicuantificación RIR es afectada por varios fenómenos, uno de ellos la textura debida a la orientación preferencial, la cual es muy común en este tipo de materiales; las materias primas se molieron por 30 min, para intentar minimizar este inconveniente, pero desafortunadamente igual se vio afectada a altura de los picos correspondientes a los minerales de arcilla, este problema se observó en la materia prima ACT6, donde la muestra sin molienda mostraba una semicuantificación entre el 8 y 16% de los minerales de arcilla y no el 3% que muestra el material molido; se

supone que es debido a que específicamente este material tiene una población submicrométrica importante y con el proceso de molienda las partículas se refinaron a un grado nanométrico lo cual generó un ensanchamiento de estos picos debido a menores tamaños de cristal. Sin embargo, esta semicuantificación, da una idea bastante aproximada de los contenidos de las fases minerales y guía futuras conjeturas con las transformaciones presentadas durante el proceso de sinterización, como formación de fase amorfa y cristalización de nuevas fases. Este material es muy fino como ya se observó en MOP y se confirma en ATP, pero los contenidos de filosilicatos son bajos, y estos son los responsables de la formación de fase amorfa a baja temperatura, por lo que se espera poca formación de fase amorfa sólida en el producto sinterizado por debajo de los 900°C.

Grupo B: Muestras denominadas ACT10 y ACT9.

En la Figura 21 se encuentran los difractogramas de las muestras ACT9 y ACT10; en las tablas 10 y 11 se presentan las fases encontradas. En la muestra ACT9 se identificaron como fases mayoritarias a la albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y anortita ($\text{CaAlSi}_3\text{O}_8$); como fase minoritaria el cuarzo (SiO_2), vermiculita, ortoclasa (KAlSi_3O_8) y moscovita $\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$. Para el caso de la muestra ACT10 se identificó como fase mayoritaria al cuarzo SiO_2 , como fases minoritarias a la anortita ($\text{CaAlSi}_3\text{O}_8$), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y cristobalita (SiO_2) y como fases minerales indicio se encontró a la ferrotschermakita $(\text{Ca}_2)[(\text{Fe}^{2+})_3\text{AlFe}^{3+}](\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, moscovita $\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$, vermiculita $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ y hematita (Fe_2O_3). En este caso se considera que los contenidos de moscovita y vermiculita son los responsables de la propiedad plástica del material ACT9.

De acuerdo con lo mostrado en la Tabla 11, en el grupo B los contenidos de feldespatos, tienen un porcentaje aproximadamente del 60% lo cual es bastante similar al grupo A. El contenido de cuarzo y sus polimorfos en ACT10 es del 26%, y aproximadamente 4% para los filosilicatos, lo cual se esperaba encontrar en este material arenoso. En ACT9 es notorio el bajo contenido de cuarzo y alto contenido de filosilicatos (moscovita), esta última al ser un filosilicato perteneciente al grupo de las

arcillas micáceas, le confiere la plasticidad a este material considerado arcilla dentro de la mezcla para fabricación de ladrillos.

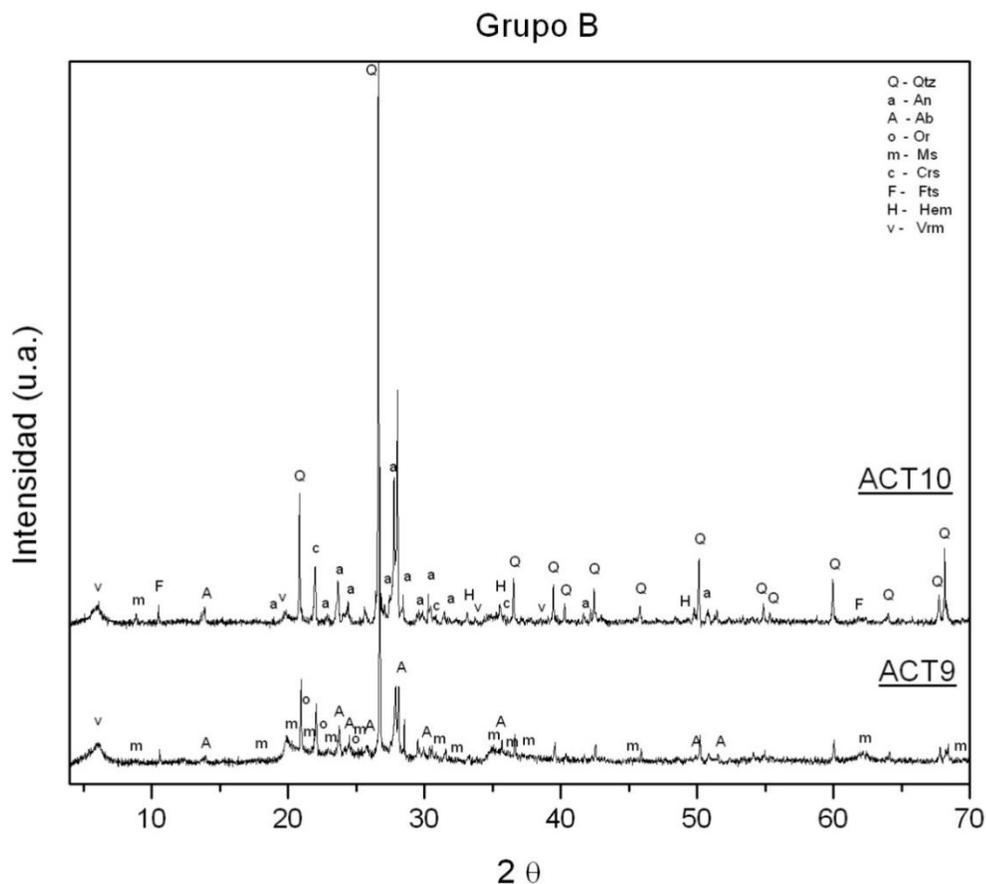


Figura 21. Difractogramas de las muestras ACT10 y ACT9. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (Hem) Hematita, (Fts) Ferrotschermakita, (Vrm) Vermiculita, (An) Anortita, (Crs) Cristobalita, (Ms) Moscovita y (Or) Ortoclasa.

Tabla 10. Análisis por difracción de rayos x (DRX), identificando fases minerales mayoritarias, minoritarias e indicios contenidas en las muestras ACT10 y ACT9 pertenecientes al grupo B de materia prima.

Muestra	PDF	Mineralogía	F. May	F. Min	Ind.	d1 (Å)	I/I1 (%)	d2 (Å)	I/I2 (%)	d3 (Å)	I/I3 (%)	d4 (Å)	I/I4 (%)
ACT9	00-010-0393	Albita	X			3.1759	29.246	3.745	11.97	3.2014	28.377	4.0284	20.396
	00-018-1202	Anortita	X			3.1759	29.246	3.745	11.97	3.2391	6.493	3.2014	28.377
	01-070-7344	Cuarzo		X		3.3347	100	4.2407	25.598	1.8169	10.135	1.5412	7.884
	01-078-4316	Vermiculita		X		14.382	8.361	2.3946	2.162	4.4623	9.397	2.8986	2.925
	00-008-0048	Ortoclasa		X		3.2391	6.493	3.3	5.479	-	-	3.0124	3.67
	01-084-1302	Moscovita			X	2.5696	5.35	4.4623	9.397	3.5061	2.757	-	-
	ACT10	01-070-7344	Cuarzo	X			3.347	100	4.2599	21.118	1.8198	11.353	1.5432
	00-041-1486	Anortita		X		3.1861	39.19	3.2128	25.031	3.1861	39.19	4.043	10.766
	01-076-0926	Albita		X		3.2128	25.031	3.1861	39.19	4.043	10.766	3.7598	8.136
	00-039-1425	Cristobalita		x		40.043	10.766	2.4593	7.132	2.8436	1.898	3.1406	4.002
	00-043-0665	Ferrotschermakita			X	8.4215	2.438	2.7038	1.943	-	-	2.555	1.384
	01.-070-1869	Moscovita			X	9.9728	1.459	-	-	3.4751	2.823	3.6491	3.653
	00-033-0664	Hematita			X	2.704	2.395	2.5056	1.43	1.697	1.131	1.8318	2.541
*	00-034-0166	Vermiculita			X	-	-	-	-	4.4897	2.287	2.8636	1.818

Tabla 11. Fases minerales identificadas por DRX y semicuantificadas por RIR en los materiales ACT10 y ACT9.

	PDF	Mineralogía	Análisis Semicuantitativo %			
			ACT9	Total	ACT10	Total
Cuarzo	01-070-7344	Cuarzo	5.7	5.7	20	26
	00-039-1425	Cristobalita			5.9	
Feldespatos	01-076-0926	Albita cálcica		61.1	24.6	69
	00-010-0393	Albita	31.5			
	00-041-1486	Anortita			44	
	00-018-1202	Anortita sódica	20			
	00-008-0048	Ortoclase	9.6			
Filosilicatos	01-070-1869	Moscovita	32.5	33.2	1.7	3.7
	01-078-4316	Vermiculita	0.7			
	00-034-0166	Vermiculita			2	
Ind.	00-043-0665	Ferrotschermakita			1.1	1.8
	00-033-0664	Hematita			0.7	

El grupo B presenta un alto contenido de filosilicatos, estos al ser los principales formadores de fase amorfa sólida a baja temperatura, estarán propiciando una buena sinterización en estado sólido a bajas temperaturas de cocción en ladrillos.

Comparando ambos grupos de materia prima, se observa claramente que el contenido de feldespatos o materiales fundentes, es similar en los grupos A y B, pero el contenido de filosilicatos está presente en más del doble en el grupo B que en el grupo A.

Para ambos grupos de materia prima A y B, la presencia de las fases minerales de cuarzo y su polimorfo la cristobalita, se ve íntimamente relacionado con la geología de la zona, al igual que las fases minerales identificadas dentro del grupo de los feldespatos alcalinos y de la serie sólida de las plagioclasas sódico cálcicas, como la ortoclase, albita y anortita, ya que se tiene la influencia de rocas volcánicas de composición intermedia a félsica al tener la presencia de rocas de tipo riolítico-andesítico principalmente. Las cuales conforman el paquete de rocas del Grupo Pachuca aflorando en las zonas de Actopan-Arenal. Las fases minerales del grupo de los minerales arcillosos, como la montmorillonita, illita vermiculita y moscovita, son productos de intemperismo que se da en la roca de origen, y a los procesos de neoformación (Hernández O. A, 2015).

VIII.1.2. Análisis granulométrico por difracción laser (ATP).

A continuación, se analiza por separado la materia prima utilizada para el grupo A y el grupo B, considerando que dentro del grupo B también debe ser estudiada la granulometría del polvo preparado como ayuda para la sinterización.

Grupo A: Muestras denominadas ACT1 y ACT6.

Por medio del análisis de tamaño de partícula por difracción láser se obtuvieron resultados como el valor promedio en cada muestra; se detectó en la muestra ACT6 un porcentaje de volumen pequeño en el valor de $0.04\ \mu\text{m}$, es decir esta muestra tiene partículas de tamaño nanométrico; además de mostrar, diferentes valores modales como se observa en la Figura 22. Estos valores se resumieron para su análisis en la Tabla 12.

La muestra con un mayor tamaño promedio de partícula es ACT1, tiene un porcentaje importante de cuarzo y feldespatos, partículas de mucho mayor tamaño, que las arcillas, las cuales no aparecen como valor modal. La muestra ACT6 presenta dos valores modales (0.156 y $2.739\ \mu\text{m}$) que se pueden asociar con la presencia de minerales de arcilla, pero también muestra un tercer valor modal de $49.63\ \mu\text{m}$, el cual puede corresponder con la presencia importante de cuarzo y feldespatos, que fueron detectados en difracción de rayos X. El alto grado de finura en ACT6 explica (además de la presencia de la montmorillonita e illita) porque esta muestra es la que puede presentar una plasticidad que debe ser amortiguada con un porcentaje considerable de ACT1 en la fabricación del ladrillo en verde, pues el tamaño de partícula en general de la muestra, al ser bastante fino, con una mayor área superficial de contacto, aumenta la plasticidad.

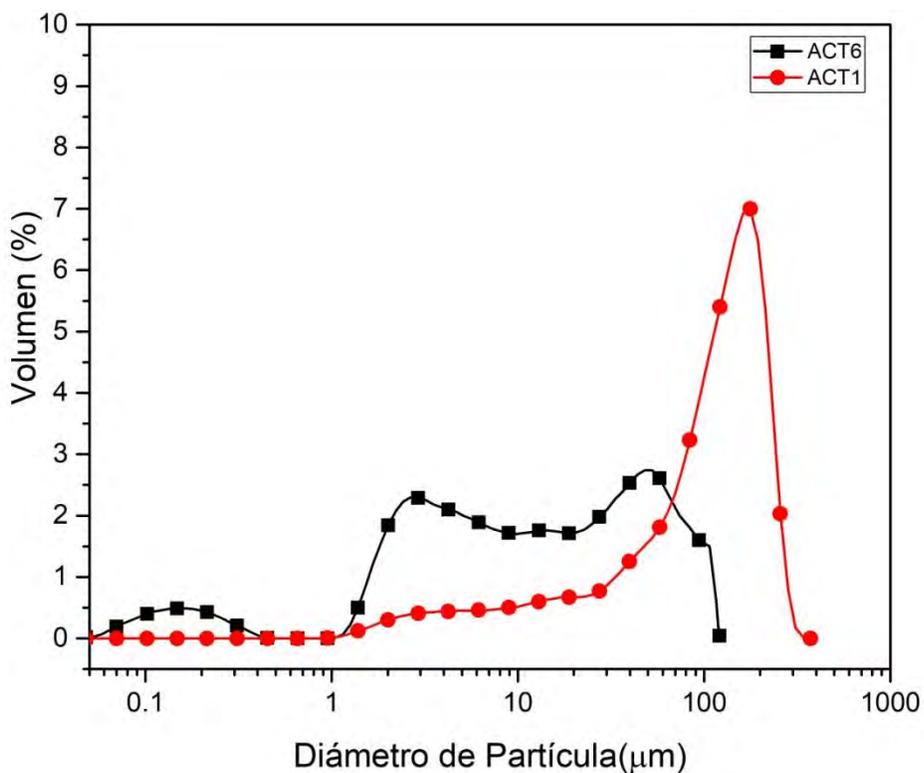


Figura 22. Curvas de Proporción porcentual en Volumen de Diámetro de Partícula correspondientes a la muestras ACT1 y ACT6.

Tabla 12. Resumen de datos obtenidos por Análisis de Tamaño de Partícula de los valores modales para la muestra ACT6 y ACT1.

	ACT6	ACT1
Tamaño Promedio de Partícula	26.45μm	121.3μm
Valores Modales	0.156μm	174.57μm
	2.739μm	
	49.63μm	

Lo anterior se confirma en la Figura 23 con las curvas de porcentaje acumulativo positivo, ya que se detectó que un 7.08% de volumen total de partículas de la muestra ACT6, se encuentra por debajo de un 1μm, además del valor D50 de 12.44μm que indica que el 50% del volumen de la muestra tiene un diámetro menor a 12.44μm, es decir esas fases no plásticas (cuarzo y feldspatos) detectadas en este material, pertenecen a ese orden de tamaños.

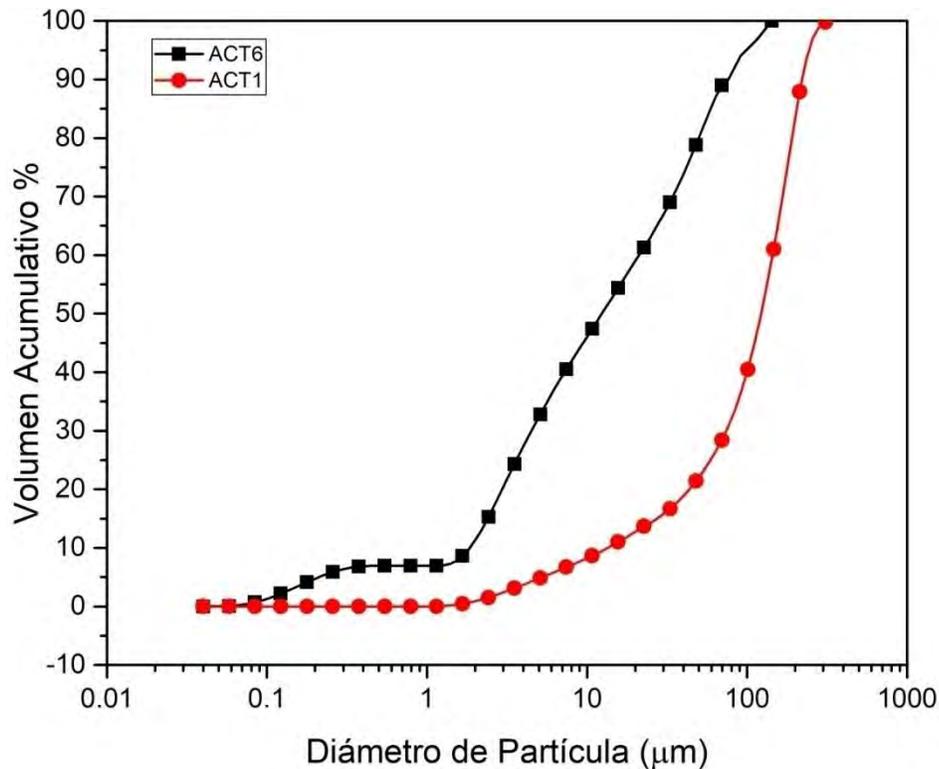


Figura 23. Curvas de porcentaje acumulativo positivo en volumen, correspondiente a las muestras ACT6 y ACT1.

Grupo B: Muestras denominadas ACT9 y ACT10.

En las muestras ACT9 y AS (ACT9-60%ACT10) se detectó un porcentaje en volumen menor a $0.1\mu\text{m}$ además de varios valores modales como se puede observar en la Figura 24, pero tanto para ACT9 y AS, prácticamente toda la población se concentra por debajo de los $20\mu\text{m}$, inclusive si tomamos en cuenta el volumen acumulativo (Figura 25), y si se calcula el D50 se tiene un valor de $7.44\mu\text{m}$ para ACT9 y $5.11\mu\text{m}$ para AS, y se observa claramente como el proceso de molienda incrementa la población submicrométrica pues para ACT9 existe un 2.5% del volumen total, por debajo de $1\mu\text{m}$ y para AS existe un 11.01% debajo de $1\mu\text{m}$, es decir, se aumenta la población submicrométrica en un 8.48%. La muestra con un mayor tamaño promedio de partícula es ACT10 con un tamaño promedio de partícula de $78.15\mu\text{m}$, pero en este caso se observa un valor modal de $2.47\mu\text{m}$ el cual se asocia con el contenido de arcillas presentes (moscovita y vermiculita) además de los

altos contenidos de cuarzo y feldspatos, correspondientes a los valores modales de mayor tamaño.

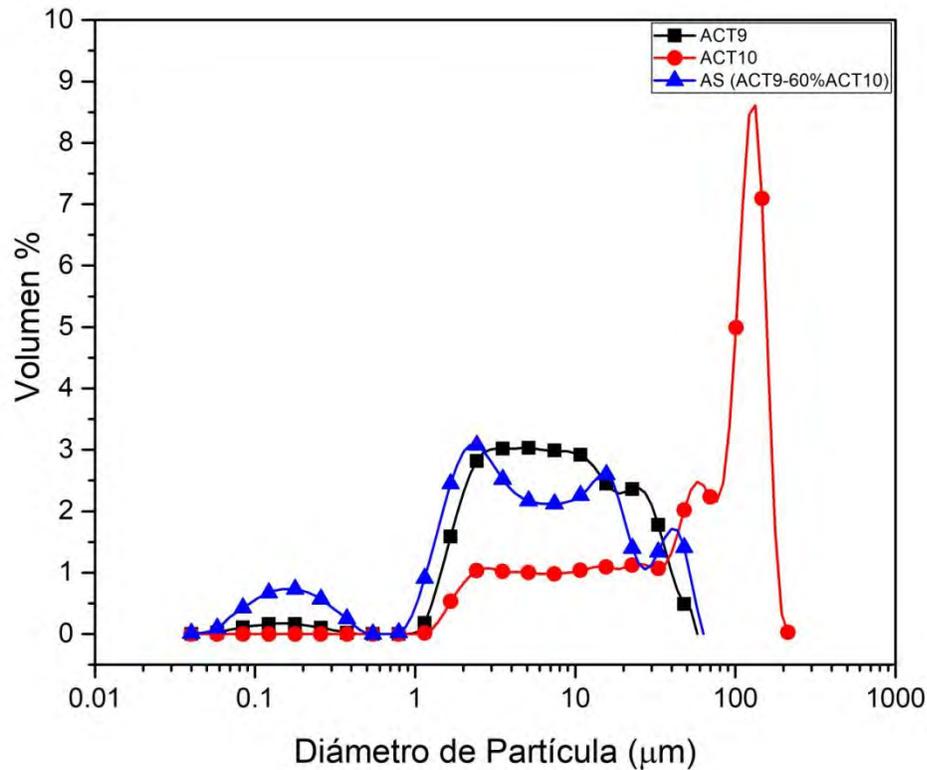


Figura 24.- Curvas de Proporción porcentual en Volumen de Diámetro de Partícula, correspondientes a las muestras ACT9, ACT10 y Ayuda para la Sinterización (AS).

Tabla 13. Resumen de datos obtenidos por Análisis de Tamaño de Partícula de los valores modales para la muestra ACT9, ACT10 y Ayuda para la Sinterización (AS).

	ACT9	ACT10	AS(ACT9-60%ACT10)
Tamaño Promedio de Partícula	13.56µm	78.15µm	10.72µm
Valores Modales	0.149µm	2.47µm	0.16µm
	3.056µm	58.263µm	2.363µm
	24.119µm	131.46µm	14.418µm
			40.345µm

Comparando las materias primas de ambos grupos, se puede concluir que las arcillas ACT6 y ACT9, presentan una granulometría muy similar, pero ACT6 presenta un porcentaje mayor de partículas en la región submicrométrica (7.08% contra 2.5% de ACT9), e inclusive los valores modales son ligeramente menores; lo cual se refleja

en la plasticidad. Para el caso de las arenas se observa una proporción muy importante menor a 30 μm en ACT10, de hecho, la mayoría de su población se encuentra por debajo de los 100 μm , y pasa lo contrario con ACT1, así que se puede decir que ACT10 es más fina que ACT1.

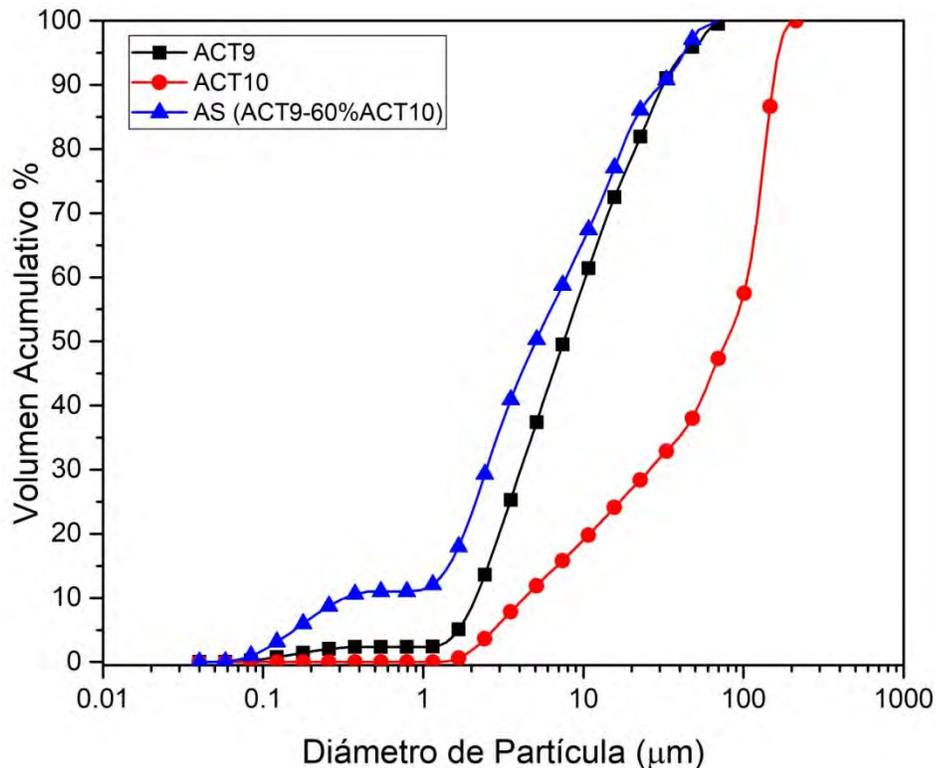


Figura 25. Curvas de porcentaje acumulativo positivo en volumen, correspondiente a las muestras ACT9, ACT10 y Ayuda para la Sinterización.

El tamaño de partícula de la materia prima es determinante tanto como para la fase de mezclado como para el proceso de sinterización, ya que entre más fino es el material, mayor será su plasticidad y será fácilmente moldeable, sin embargo un exceso de esta plasticidad, provocara grietas en la pieza al expulsar el agua durante el proceso de secado. El grupo con mayor cantidad de material fino es el grupo A, así que se espera que sea el material más plástico, sin embargo, como la arena ACT10 tiene un tamaño bastante grueso, esa plasticidad podrá amortiguarse y evitar grietas. El material submicrométrico presente en este grupo, puede ser muy reactivo y es probable que favorezca la formación de fase vítrea a baja temperatura. El grupo B en

general posee un tamaño de partícula mas grande, así que el proceso de generación de fase liquida a bajas temperaturas no se verá favorecido.

VIII.1.3. Análisis de plasticidad: Limites de consistencia.

La característica física más significativa de las arcillas es la plasticidad. En las arcillas depende fundamentalmente del contenido de agua, si está seca no es plástica, se disgrega, y con exceso de agua se separan las láminas. Depende también del tamaño de partícula y estructura laminar. Cuando esta convenientemente humedecida puede adoptar cualquier forma. Esta propiedad se debe a que el agua forma una “envoltura” sobre las partículas laminares, produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas. El conocer los límites de Atterberg de una arcilla no indica cual es el agua óptima de amasado, pero si señala los límites entre los que se debe buscar; no aclara nada acerca de la calidad de las barbotinas que se pueden obtener, pero sí permite compararlas desde el punto de vista de la plasticidad y mantener un control de calidad que puede aplicarse de igual modo a las materias primas plásticas-

Para los materiales ACT6 y ACT9 la determinación de estos límites pudo ser determinado sin mayor inconveniente, pero para la muestra ACT1 y ACT10, fue imposible, ya que mostró prácticamente nula plasticidad, esto era de esperarse ya que son arenas.

Límite Líquido. -Es el punto de transición cuando el suelo pasa de un estado plástico a un estado líquido. Como se muestra en la Tabla 14 y Figura 26, se siguió la metodología descrita, dando como resultado para ACT6 un 52.9% de contenido de agua como límite líquido mientras que para ACT9 se obtuvo un 41.05% esto quiere decir que ACT6 acepta un porcentaje mayor de agua para pasar al estado líquido, es decir tiene una capacidad mayor de retener agua, lo cual se puede relacionar con el tipo de minerales arcillosos presentes en ACT6 (montmorillonita e illita) y el 7.08% en volumen de partículas menores a 1 μ m presentes en este material, y aunque el material ACT9 tenga aproximadamente 30% de moscovita, su plasticidad es

relativamente menor respecto a montmorillonita e illita, y el tamaño de partícula general de la muestra es mayor en ACT9.

Límite Plástico. -Punto de transición cuando el suelo pasa de un estado Semi-sólido a un estado plástico. Siguiendo la metodología para la determinación de Límite plástico, se observó un valor de 28% de contenido de agua para ACT6 y un 27% para ACT9. ACT6 mostró un valor mayor de plasticidad que ACT9, lo cual coincide con conclusiones anteriores del análisis de tamaño de partícula, donde ACT6 tiene un porcentaje de volumen muy pequeño en el valor de 0.04 μm , lo cual incrementa su plasticidad.

Índice Plástico. - Define el campo plástico de un suelo y representa el porcentaje de humedad que deben tener las arcillas para conservarse en estado plástico. Un Índice de plasticidad bajo, como por ejemplo del 5%, significa que un pequeño incremento en el contenido de humedad del suelo, lo transforma de semisólido a la condición de líquido, es decir resulta muy sensible a los cambios de humedad. Por el contrario, un índice de plasticidad alto, como por ejemplo del 20%, indica que para que un suelo pase del estado semisólido al líquido, se le debe agregar gran cantidad de agua.-Una vez obtenidos los valores para ACT9 y ACT6 de límite plástico y límite líquido, se puede calcular el índice plástico. El resultado fue para ACT6 del 25% y para ACT9 del 14%. Entonces, con estos valores se puede clasificar a los materiales con base en el SUCS. Se ubicó el punto de intersección entre el valor del límite líquido e índice plástico en la carta de plasticidad (Figura 27).

Tabla 14. Resumen de contenidos de agua en %, contra número de golpes.

No. De Golpes	Contenido de Agua (w%)	
	ACT6	ACT9
37	45.1	
35	46.7	
34		39.6
29		39.5
26	52.2	41.0
25	52.9	41.1
18		42.7
20	56.1	

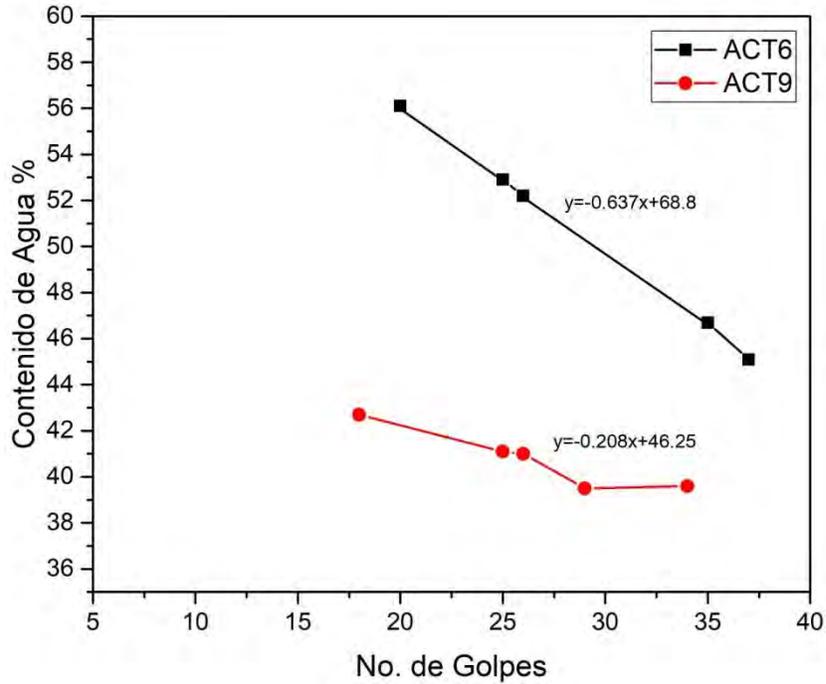


Figura 26. Curva de fluidez para las arcillas ACT6 y ACT9.

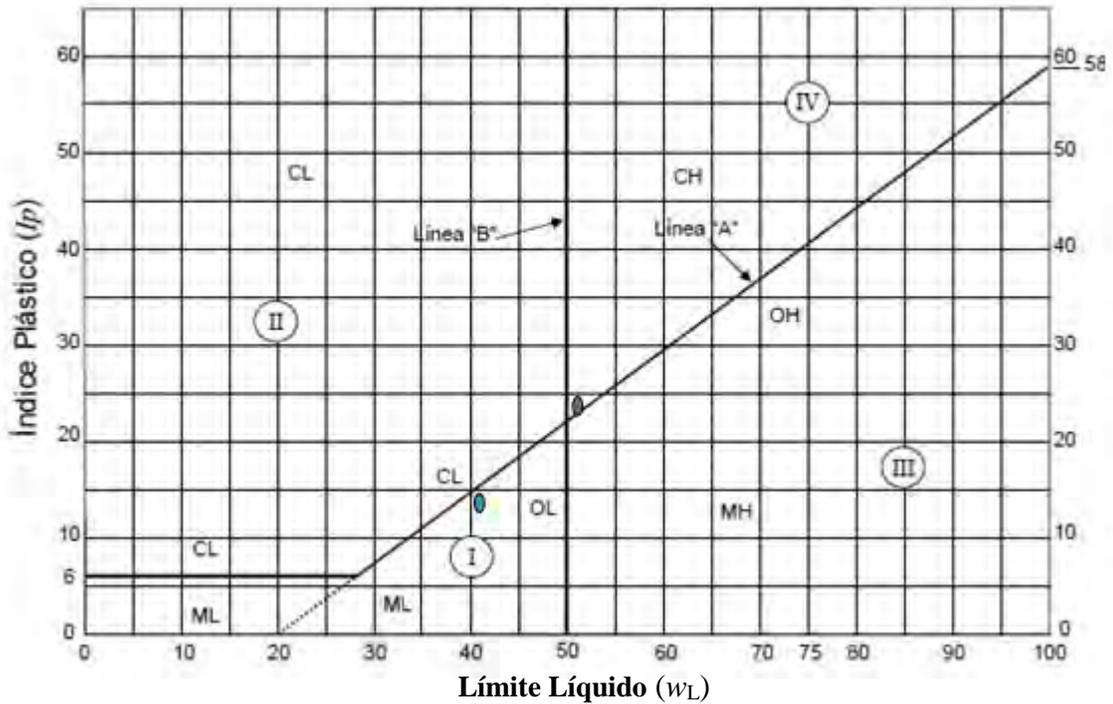


Figura 27. Carta de plasticidad indicándose los puntos de ubicación para clasificar a los materiales ACT6(●) y ACT9 (○).

Como se observa el material ACT9 se encuentra en la zona I por ello se puede decir que se clasifica como un limo orgánico de baja compresibilidad y se le identifica

como OL que, según la clasificación de suelos con base en el SUCS, es mezcla de limo orgánico de baja plasticidad, arena y grava. El material ACT6 se ubica en la zona IV, es decir se clasifica como una arcilla de alta compresibilidad, es identificada como CH, es una mezcla de arcilla de alta plasticidad, arena y grava. ACT1 y ACT10 al ser materiales arenosos y no poderse determinar sus límites líquido y plástico se clasifica simplemente como no plástico.

Límite de Contracción. Éste marca cuando el suelo pasa de un estado semisólido a un estado sólido y se contrae al perder humedad. En la muestra ACT6 se observó una contracción del 7.5%. En cambio, para el limo ACT9 se observó una contracción del 10.6%, es decir, aunque el material ACT6 ha demostrado ser el material más plástico debido a su menor tamaño de partícula, presenta un menor porcentaje de contracción, lo cual se supone que es debido a que, de acuerdo con los resultados de Difracción de Rayos X, los filosilicatos en ACT9 están presentes en mayor proporción (33%) que para ACT6 (3-16%). Finalmente, para ACT1 y ACT10, se puede decir que tienen una contracción prácticamente nula.

VIII.1.4. Análisis térmico de la materia prima por termogravimetría (TG).

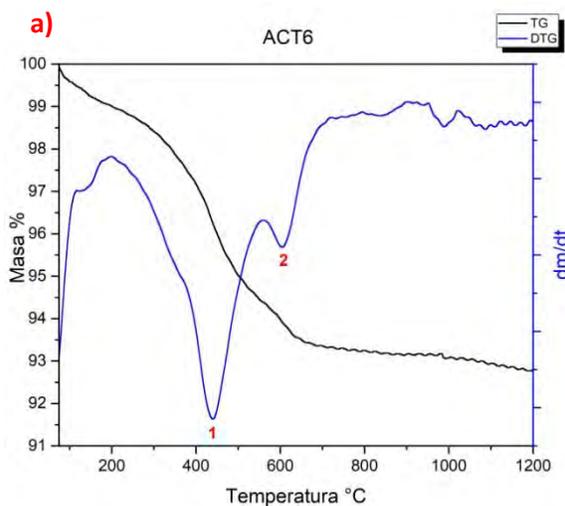
En la Figura 28 se muestra el resultado del análisis termogravimétrico (TG) y las respectivas curvas (DTG), de la materia prima de los grupos A y B. Todas las muestras presentaron curvas similares que representan la descomposición en varias etapas, pero sin la formación de intermedios estables (E. Brown, 2001).

En todas las muestras de materia prima se detecta la pérdida de agua adsorbida entre los 100-160°C. Enseguida se muestran otros dos procesos endotérmicos entre los 400 y 700°C, que según la bibliografía corresponden a la deshidroxilación de las arcillas presentes en la materia prima, tales como la montmorillonita, illita y moscovita (Singer & S. Singer, 1979). Si se comparan las temperaturas de deshidroxilación entre las arcillas ACT6 y ACT9, se observa que ACT6, empieza ligeramente antes que ACT9, lo cual se podría atribuir al menor tamaño de partícula de ACT6, y este fenómeno se repite entre ACT1 y ACT10, siendo ACT10 el material más fino (Christogerou, Kavas, Pontikes, Rathossi, & Angelopoulos., 2010).

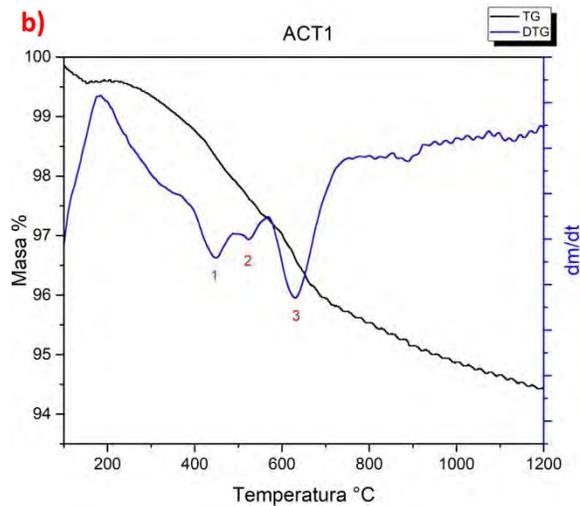
La pérdida de masa de ACT1 y ACT6 es de 6 y 8% respectivamente mientras que para ACT10 y ACT9 es de 3 y 9%, lo cual indica que hay una ligera menor pérdida de masa en ACT1 y ACT10, que representan las arenas, respecto a ACT6 y ACT9 que representan los materiales arcillosos, además de una ligera mayor pérdida de masa en ACT9, debido al mayor contenido de filosilicatos presentes, sin embargo estas pérdidas no se consideran tan altas, por lo que no se esperan cantidades excesivas de porcentaje de porosidad o LOI (Christogerou, Kavas, Pontikes, Koyas, Tabak, & Angelopoulos, 2009).

A pesar de que ACT9 es un material con alto contenido de filosilicatos comparado con ACT6, los rangos de pérdida de masa son similares para ambos, solo hay una ligera resistencia por parte de ACT9, pues el proceso de deshidroxilación dura ligeramente más que ACT6. Estos valores no brindan información muy definitiva de que tan diferente será el comportamiento entre ambos grupos de materia prima durante el proceso de sinterización, por los valores tan similares, sin embargo respecto a las pérdidas de masa, al no ser tan altas, no se esperan cambios dimensionales desastrosos en el producto sinterizado.

Grupo A

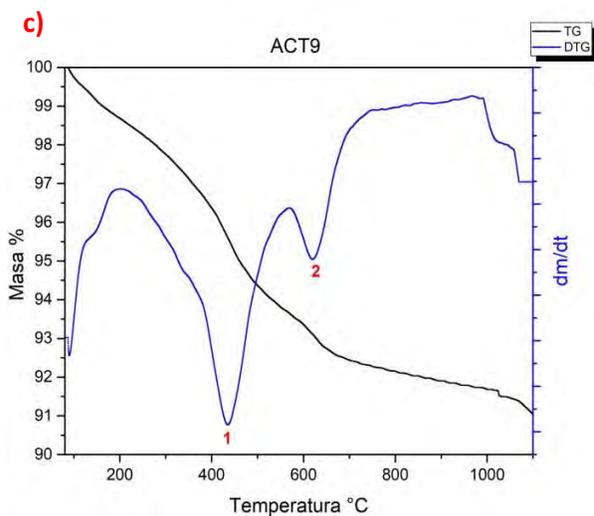


Eventos	1	2
Inicio	250.99°C	558.01°C
Pico	439.85°C	609.69°C
Final	629.02°C	686.36°C

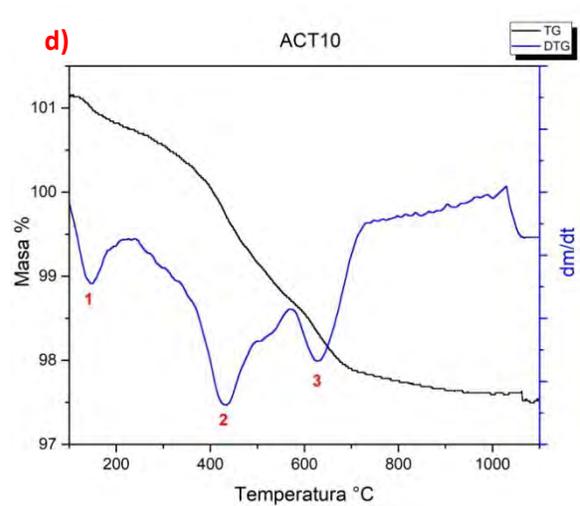


Eventos	1	2	3
Inicio	399.91°C	484.78°C	579.72°C
Pico	443.84°C	524.17°C	633.41°C
Final	478.92°C	556.89°C	698.98°C

Grupo B



Eventos	1	2
Inicio	346.71°C	569.39°C
Pico	434.95°C	624.68°C
Final	513.79°C	698.58°C



Eventos	1	2	3
Inicio	94.9°C	359.22°C	580.60°C
Pico	139.79°C	428.72°C	635.69°C
Final	182.56°C	514.43°C	702.97°C

Figura 28. Curvas TG-DTG de la materia prima ACT6 (a), ACT1 (b), ACT9 (c) y ACT10 (d).

VIII.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE QUEMA EN EL PRODUCTO SINTERIZADO.

VIII.2.1. Análisis de la evolución microestructural.

Ambos grupos fueron sometidos a un estudio base exploratorio para conocer el efecto de la temperatura de sinterización en el proceso de sinterización, de ladrillos de control pertenecientes al grupo A y grupo B, sin la adición de ningún tipo de aditivo.

Por medio de difracción de rayos X se determinaron y semicuantificaron las fases cristalinas presentes por RIR y el método de estándar interno (10% $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$). Los difractogramas obtenidos de baja y alta temperatura, 700-900°C y 1000-1200°C respectivamente, se muestran en las Figuras 29-32 y en la Tabla 15 y 16 se muestran los análisis semicuantitativos.

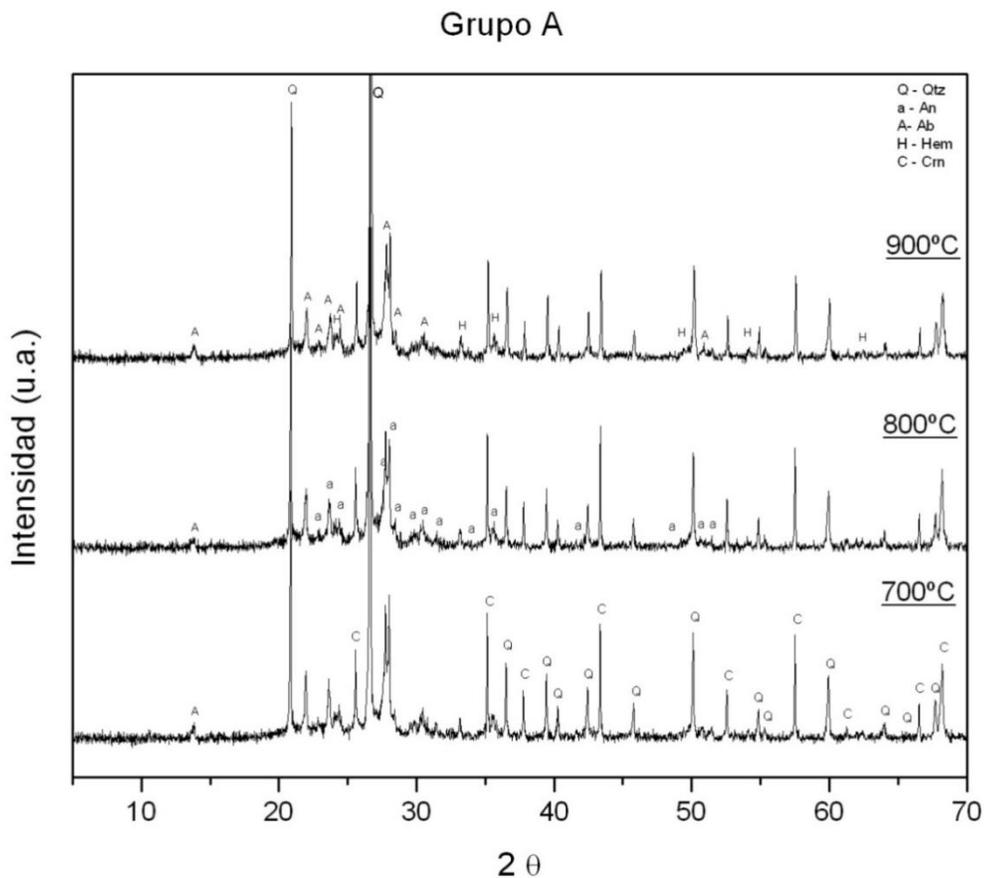


Figura 29. Difractogramas de las muestras sinterizadas del grupo A (40% ACT6 - 60% ACT1) a 700, 800 y 900°C. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (An) Anortita, (Hem) Hematita, (Crn) Corindón.

Grupo A

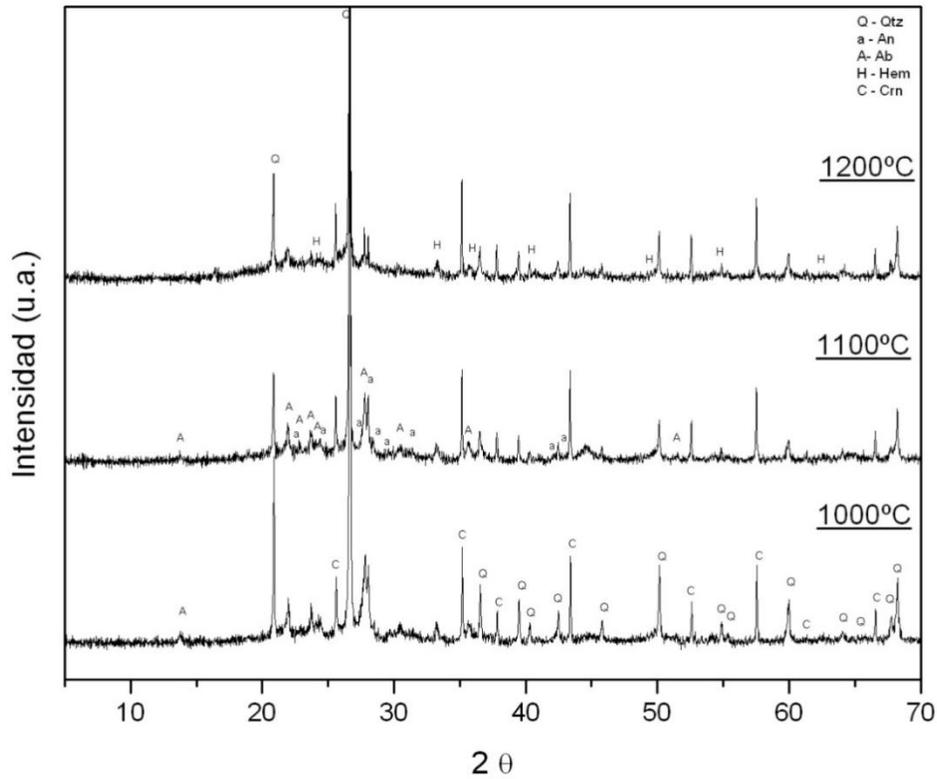


Figura 30. Difractogramas de las muestras sinterizadas del grupo A (40% ACT6-60%ACT1) a 1000, 1100 y 1200°C. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (An) Anortita, (Hem) Hematita, (Crn) Corindón.

Tabla 15. Fases minerales identificadas por DRX en muestras sinterizadas del grupo A (40% ACT6-60%ACT1), y semicuantificadas por RIR con el método de estándar interno (10% Corindón).

PDF	Mineralogía	Análisis Semicuantitativo %					
		700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
01-075-8322	Cuarzo	33.09	33.11				
00-005-0490	Cuarzo			39.55	33.44		
00-046-1045	Cuarzo					15.08	17.28
01-076-0926	Albita cálcica	19.62	20.28				
01-083-1939	Albita cálcica					13.41	
00-020-0572	Albita			17.74	12.3		6.66
01-076-0833	Anortita sódica	12.71					
00-018-1202	Anortita sódica		10.44				
00-041-1481	Anortita sódica			27.76		8.84	
00-041-1486	Anortita				26.22		13.41
01-087-1165	Hematita	0.58					
01-076-8393	Hematita		0.64				
01-077-4102	Hematita			1.21			
01-071-5088	Hematita				0.85		
00-013-0534	Hematita					0.74	0.74
	Amorfo	34	35.53	13.74	27.19	61.93	61.9

Como se ha observado en la bibliografía consultada (Salmang, 1954) (Singer & S. Singer, 1979), la secuencia de las reacciones que tienen lugar durante la reacción dependen directamente de la mineralogía de la materia prima, y por lo tanto es difícil generalizarlas debido a las diferentes tipologías de arcilla y su complejidad mineralógica, entonces se modifican los equilibrios termodinámicos y las cinéticas de las reacciones de transformación, dificultando la identificación de un parámetro común que indique su comportamiento o resistencia a altas temperaturas y generalizarlos a una amplia gama de materias primas (Viani, Cultrone, Sotiriadis, Sevcík, & Sasek, 2018).

Debido a que ambos grupos de materia prima presentan algunos comportamientos similares a diferentes temperaturas de cocción, se discutiran en forma conjunta.

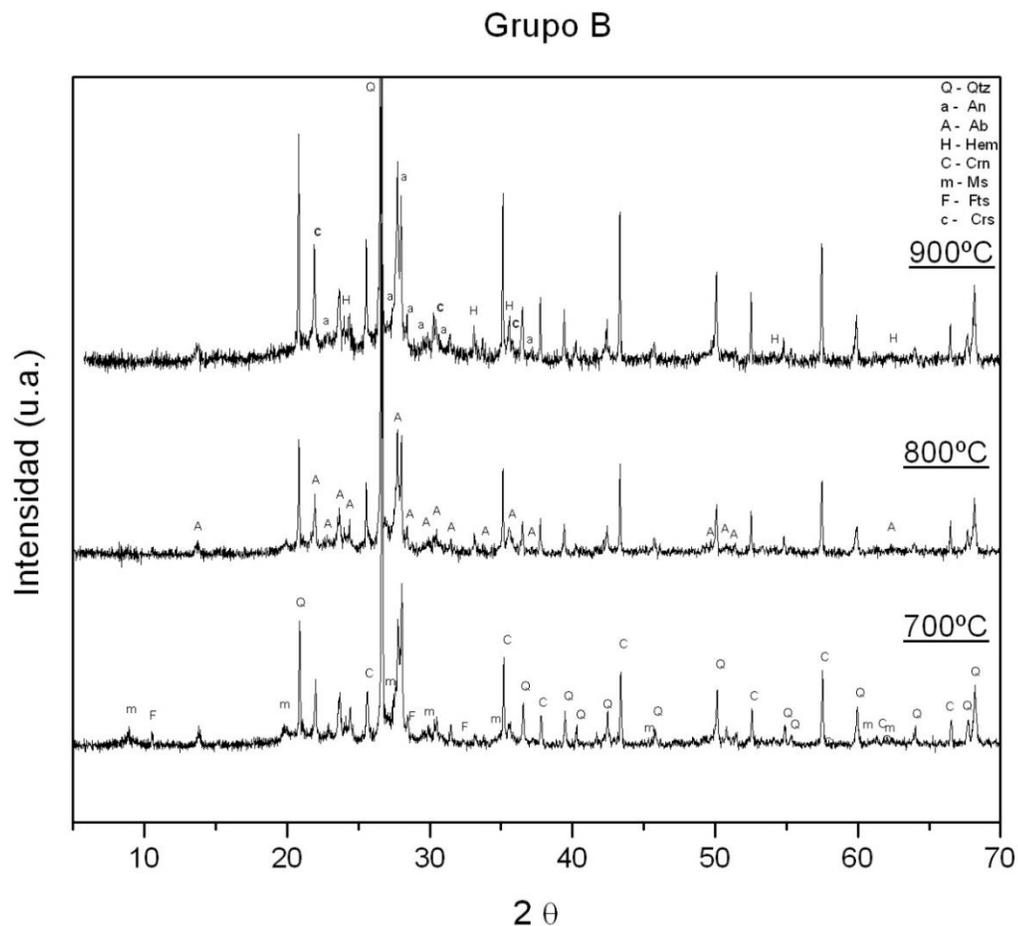


Figura 31. Difractogramas de las muestras sinterizadas del grupo B (40% ACT9-60%ACT10) a 700, 800 y 900°C. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (An) Anortita, (Hem) Hematita, (Crn) Corindon, (Crs) Cristobalita, (Ms) Moscovita y (Fts) Ferrotschermakita.

Como se esperaba, debido al proceso de deshidroxilación, la montmorillonita, illita, moscovita y vermiculita no se detectaron en ninguna de las muestras cocidas a más de 800°C, no obstante en el caso del grupo B, se detectó la persistencia de moscovita y ferrotschermakita a 700°C, lo cual indica un progresivo y continuo cambio microestructural con la formación de una creciente estructura desorganizada de la moscovita con el incremento del parámetro de celda a partir de los 650°C con una distorsión más pronunciada conforme aumenta la temperatura y la salida de los iones K durante la deshidroxilación (Gridi-Bennadji, Beneu, Laval, & Blanchart, 2008).

Tabla 16. Fases minerales identificadas por DRX en muestras sinterizadas del grupo B (40% ACT9-60%ACT10), y semicuantificadas por RIR con el método de estándar interno (10% Corindón).

PDF	Mineralogía	Análisis Semicuantitativo %					
		700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
01-075-8322	Cuarzo		26.55		12.66		
01-070-7344	Cuarzo			13.08			
00-046-1045	Cuarzo	24.19				15.69	11
01-071-3839	Cristobalita			1.4			
01-074-9378	Cristobalita						0.83
01-076-0926	Albita cálcica			21.38			
01-079-1148	Albita cálcica		20.82				
01-079-1149	Albita cálcica					19.59	
00-020-0548	Albita cálcica				10.55		
00-010-0393	Albita	22.71					
01-085-1415	Anortitasódica	35					
00-018-1202	Anortitasódica						12.51
00-041-1481	Anortitasódica					15.51	
01-078-0435	Anortitasódica				12.6		
00-020-0528	Anortita			6.62			
01-075-1634	Anortoclasa				14.53		
00-033-0664	Hematita	0.59					
00-024-0072	Hematita			2.58			
01-071-5088	Hematita				0.62		0.5
00-013-0534	Hematita					0.88	
00-002-0058	Moscovita	2.65					
00-043-0665	Ferrotschermakita	1.97					
	Amorfo	12.9	52.63	55.04	49.04	48.34	75.15

El contenido de cuarzo se mantiene constante hasta los 900°C, para disminuir después de esta temperatura, es probable que aparte del cuarzo presente en la

materia prima, éste se vea enriquecido, como una consecuencia indirecta de la pérdida de agua durante la deshidroxilación de los filosilicatos; y la posterior disminución del cuarzo está relacionada con las reacciones de alta temperatura, ya que por encima de los 1000°C, al estar en contacto con feldespatos, el cuarzo se funde formando un vidrio y tiende a disolverse en el feldespato y teniendo como consecuencia adicional la formación temprana de cristobalita en el caso del grupo B, detectada a 900 y 1200°C, catalizada probablemente por la presencia del ion K, proveniente de la moscovita (Beltran, 2002). En general el contenido de cuarzo del grupo B es menor respecto al grupo A, debido a que la materia prima de este grupo tenía menores cantidades de este mineral (Ver Tablas 9 y 11 de materia prima grupo A y B).

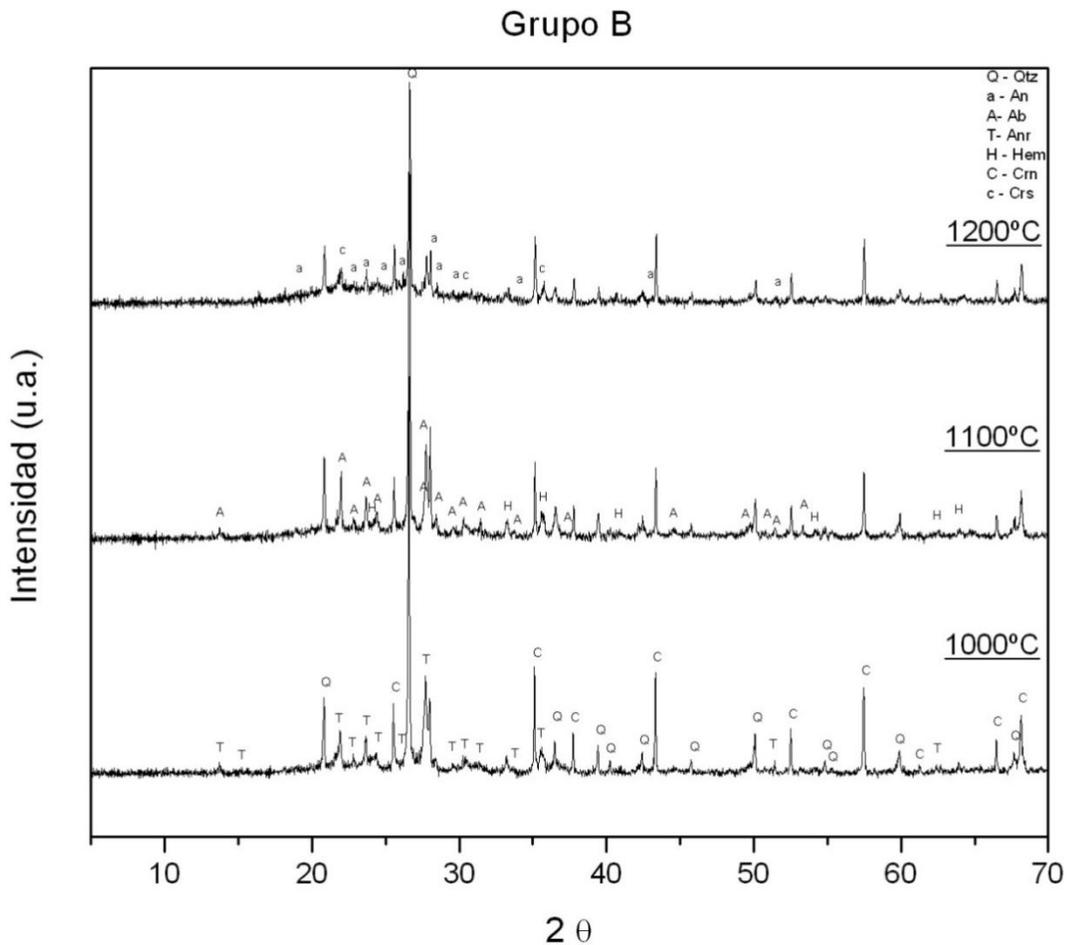


Figura 32. Difractogramas de las muestras sinterizadas del grupo B (40% ACT9-60%ACT10) a 1000, 1100 y 1200°C. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (An) Anortita, (Hem) Hematita, (Crn) Corindón, (Anr) Anorthoclase y (Crs) Cristobalita.

El contenido de feldespatos es más o menos constante hasta los 900°C, y después decrece, lo cual se deduce que es debido a que al estar en presencia de cuarzo y otras impurezas, los feldespatos se reblandezcan formando una fase amorfa o incluso líquida, además de favorecer transformaciones polimórficas a altas temperaturas (Singer & S. Singer, 1979). En cambio el contenido de hematita a pesar de presentarse como indicios, muestra un comportamiento creciente respecto a la temperatura, lo cual ya se ha observado en la literatura y se infiere que proviene de la descomposición de los filosilicatos, básicamente entre mayor sea el contenido de filosilicatos residuales (moscovita y vermiculita), mayor será el contenido de hematita formada a altas temperaturas (Viani, Cultrone, Sotiriadis, Sevcík, & Sasek, 2018). Cabe mencionar que la hematita igual puede proceder directo de la materia prima, ya que fue detectada como indicio por DRX y se observó en las imágenes de MOP y MEB.

Para la discusión de la fase amorfa no solo se deben tener en cuenta los porcentajes calculados en DRX sino también las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido. Para el caso del grupo A, se muestra un contenido constante de fase amorfa hasta los 800°C y oscila alrededor del 35%; en contraste en el grupo B se observa un contenido alrededor del 12% a 700°C, lo cual coincide con la persistencia de la moscovita explicada en líneas atrás, y coincidentemente a 800°C se observó un dramático incremento de fase amorfa hasta el 52%, esto se cree que es debido al contenido de moscovita en la materia prima la cual promovió la formación de masa amorfa (Viani, Cultrone, Sotiriadis, Sevcík, & Sasek, 2018). Los contenidos de fase amorfa presente en el grupo A hasta los 800°C igual son porcentajes considerables, y su presencia se especula es debido a la formación de fase amorfa igual proveniente de sus respectivos materiales arcillosos (montmorillonita e illita) presentes en la materia prima, además de un efecto catalizador favorecido por el fino tamaño de partícula discutido anteriormente en la materia prima denominada ACT6.

En 900°C se observa una caída en el contenido de fase amorfa, para el grupo A, lo cual se infiere que es debido a que la fase amorfa en esta temperatura, dio paso a la

formación de nuevas fases cristalinas, ya que según la bibliografía, es justo entre los 900 y 950°C cuando la fase amorfa proveniente de la descomposición de los filosilicatos, es consumida para comenzar la cristalización de fases como la mullita, cuarzo y probable espinela (Salmang, 1954). En el caso específico de esta investigación, se deduce que el contenido de cuarzo a altas temperaturas es proveniente de este fenómeno, inclusive en el grupo A se detectó un ligero aumento de cuarzo a 900°C. No fue detectada por DRX la presencia de mullita, sin embargo, en las imágenes de MEB mostradas en la Figura 34 en micrografía (e) a 1200°C se observan morfologías en forma de aguja típicas de la fase mullita (Abdel, y otros, 2016). Aunque en difracción de rayos no fue detectada mullita o feldespatos potásico, como productos de la deshidroxilación de la moscovita.

Una vez observadas las imágenes de MEB, se puede suponer que hasta los 900°C el tipo de sinterización que dominó fue el de sinterización de estado sólido donde el transporte de material se puede dar por difusión de volumen, difusión en la superficie o en los límites de grano, y se ve favorecido por diámetros pequeños de tamaño de partícula, aunque este tipo de sinterización al parecer no se completa ya que en las micrografías tomadas en superficies pulidas de ladrillo reportadas en la Figura 34, se observa que de 700° a 900°C la estructura del ladrillo es parecida, con poros elongados (flecha roja), distribuidos en toda la superficie, y granos bien definidos, probablemente cuarzo o plagioclasa (círculo rojo), sin clara evidencia de formación de fase líquida.

Como se ha mencionado anteriormente debido a las complejas reacciones de alta temperatura y múltiples interacciones provenientes de la igualmente complicada mineralogía de la materia prima, es difícil generalizar los mecanismos de sinterización que rigen en las diferentes temperaturas, y más difícil aun relacionar directamente este suceso con un indicativo tan específico como lo es el contenido de fase amorfa, ya que desafortunadamente, la literatura en cuanto a estos datos, ya sea cuantificados o semicuantificados aún son escasos y dispersos, he aquí la importancia de correlacionar estos datos y difundirlos. Sin embargo, algunos puntos encontrados en la literatura coinciden con lo reportado en esta investigación, es decir

se inicia con un mecanismo de sinterización de estado sólido y conforme aumenta la temperatura se cambia a una sinterización de fase líquida (Johari, Said, Hisham, Bakar, & Ahmad, 2010). La temperatura a la cual se da este cambio, está estrechamente relacionado con la mineralogía de la materia prima y las condiciones de sinterización tales como velocidad y tiempo de empape a la temperatura máxima.

En algunos casos se reporta que tal temperatura de transición de tipos de sinterización está entre los 900 y 950°C (Viani, Cultrone, Sotiriadis, Sevcík, & Sasek, 2018), mientras que en otros casos se reporta entre los 1000-1150°C (Lecomte-Nana, Bonnet, & Blanchart, 2011), (Castellanos A., Rios R., Ramos G., & Plaza P., 2012). Generalmente para dar estas conjeturas se basan únicamente en lo observado en MEB, Viani fue el único reporte encontrado que ha realizado una cuantificación de fase amorfa y lo ha relacionado con la temperatura de sinterización, sin embargo, el comportamiento de esta misma es muy diferente al reportado en esta investigación, ya que tiene un incremento constante de fase amorfa, aunque para que se el cambio en el tipo de sinterización son determinantes, las especies minerales presentes en la materia prima y por supuesto el tamaño de partícula.

Como se mencionó el mecanismo de sinterización de estado sólido domina hasta los 900°C, como se puede observar en las micrográficas de MEB, y se infiere que a partir de 1000°C comienza la sinterización en fase líquida, ya que el contenido de fase amorfa (en este punto líquida) crece continuamente hasta los 1200°C, proveniente de la masa fundida de feldespatos que rodea y disuelve las fases sólidas como el cuarzo. Esto se refleja al observar superficies más homogéneas y suaves de esta fase a 1000 y 1100°C (Figura 33 flecha azul), aunque la porosidad aun es evidente, conforme aumenta la temperatura, esta porosidad, se ve más aislada en pequeños poros redondeados (Figura 33-e), que aparentemente se quedaron atrapados cuando la fase líquida, comenzó a cubrir las superficies y llenar poros. La presencia de hematita (calculado por comparación con la fórmula teórica- Anexo 1) se hace más evidente (flecha amarilla) a 1100°C, donde se observan puntos blancos no muy definidos. En 1200°C ya solo se observa una superficie homogénea, de una matriz vitrificada, con poros muy redondos, lisos probablemente resultado del escape de

gas o vapor, es decir las piezas de cuerpos arcillosos presentan una tendencia a formación de gases a elevadas temperaturas, que contienen SO_3 , vapor de agua, o vapores de sales alcalinas, los cuales escapan a 800°C , pero si no escapan, entonces los gases no pueden escapar, lo cual tiene como consecuencia un esponjamiento del cuerpo (Salmang, 1954).

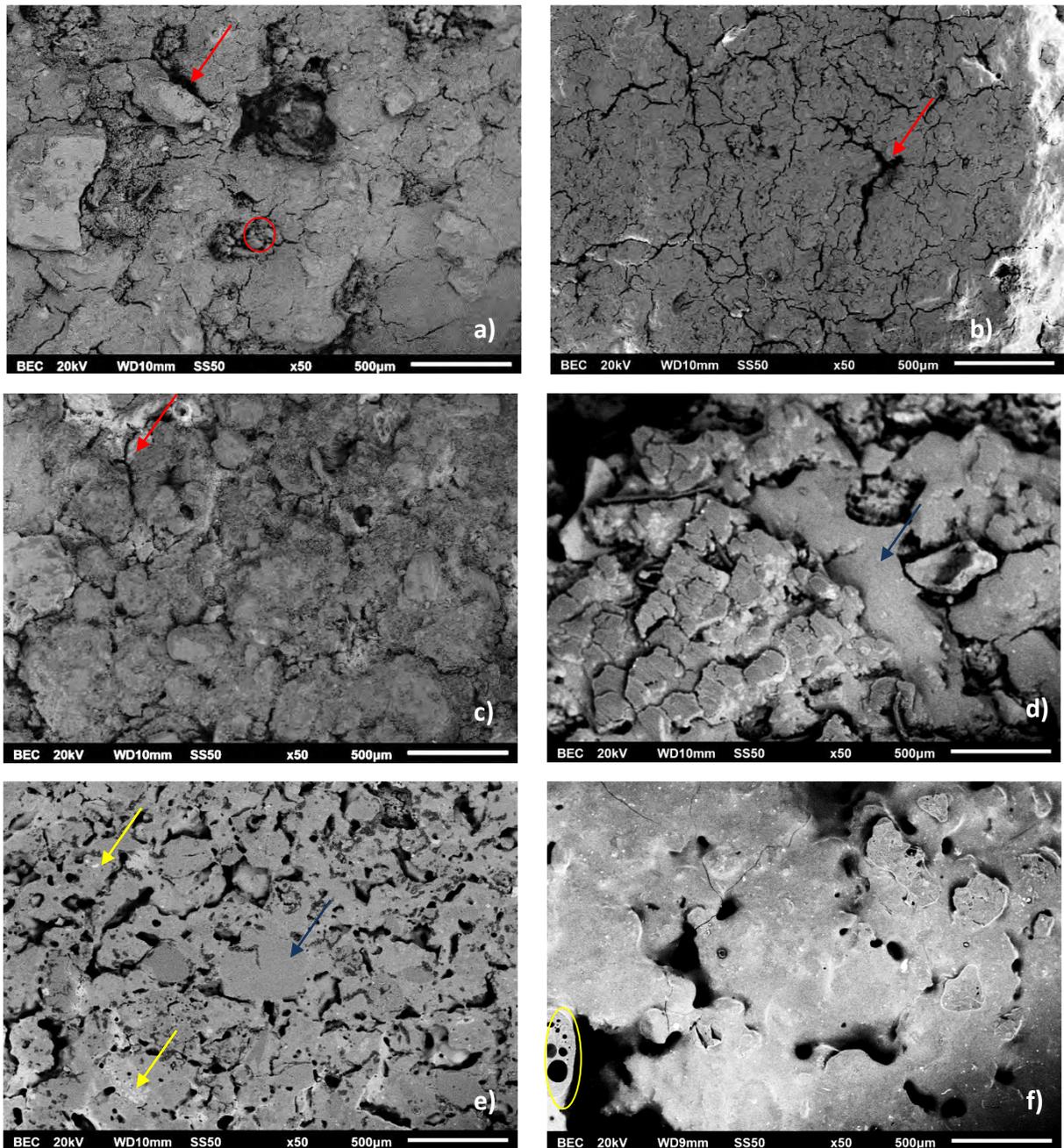


Figura 33. Fotomicrografías MEB a 50X obtenidas con electrones retrodispersados de ladrillos sinterizados a diferente temperatura del grupo A, elaborados con el 40% de ACT6 y 60% de ACT1, a) 700°C , b) 800°C , c) 900°C , d) 1000°C , e) 1100°C y f) 1200°C .

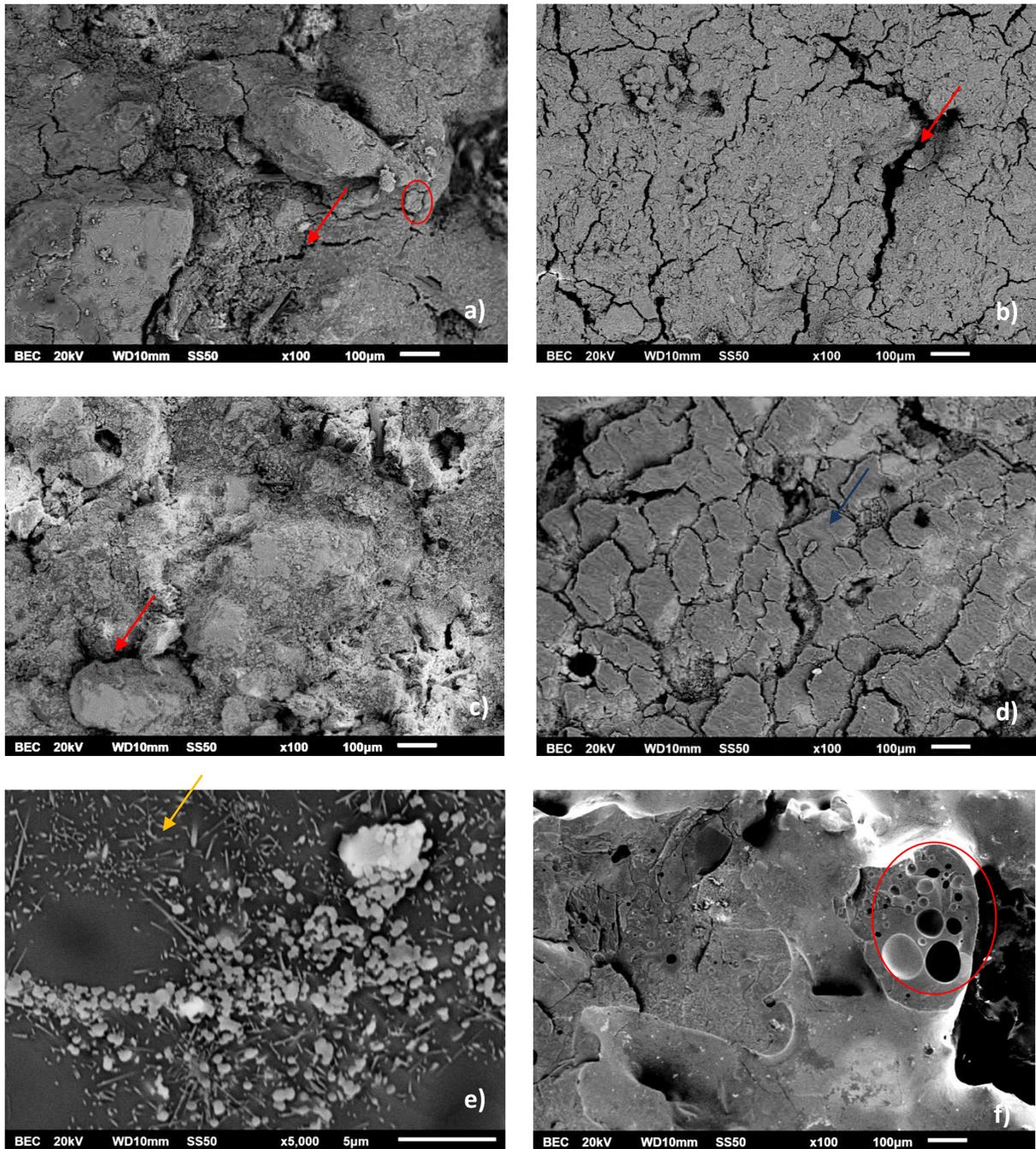


Figura 34. Fotomicrografías MEB a 100X obtenidas con electrones retrodispersados de ladrillos sinterizados a diferente temperatura del grupo A, elaborados con el 40% de ACT6 y 60% de ACT1, a) 700°C, b) 800°C, c) 900°C, d) 1000°C, e) 1200°C a 5000X y f) 1200°C.

VIII.2.2. Efecto de la temperatura de sinterización en las propiedades mecánicas.

En la Figura 35 se comparan los resultados de resistencia mecánica de ambos grupos controles (A y B), se observa que el grupo B, presenta una resistencia mecánica mucho mayor, que el grupo A y esto se cree que es debido a las fases minerales presentes en las materias primas descritas anteriormente en el grupo B contiene aproximadamente 33% de mineral de arcilla (moscovita) mientras que el grupo A cuenta con menos de la mitad.

Los minerales de arcilla comienzan la deshidroxilación como se observa en TGA desde los 400°C, entonces hay una creciente desorganización estructural, formando una cantidad creciente de fase amorfa la cual es altamente reactiva, es a partir de esta fase amorfa que se cristalizan nuevas fases a mayores temperaturas, pero igual se supone que esta fase amorfa sólida es la que promueve la sinterización en estado sólido, ya que como se observa en la Figura 35 hay un salto en la resistencia mecánica a 800°C en el grupo B (15.73 MPa), y coincidentemente en esta temperatura es donde se reporta un incremento en la fase amorfa hasta de aproximadamente el 50%, después la gráfica sufre una caída a 12.74 MPa en 900°C (Tabla 17), probablemente debido a las transiciones de fase del cuarzo que se presentan a esta temperatura y que están acompañadas del incremento en volumen del 12% causando microgrietas y debilitando el cuerpo. A partir de este punto la resistencia mecánica tiene un continuo incremento en la resistencia mecánica, lo cual, de acuerdo con la observación de las imágenes obtenidas por MEB, indica que los feldspatos comenzaron a fundirse y se promueve una sinterización en fase líquida, la cual elimina la porosidad y se obtiene un cuerpo denso y más resistente.

Al llegar a 1200°C hay un exceso de fase vítrea, según las observaciones en este caso específico de cerámica roja, valores próximos al 60% de fase amorfa, son beneficiosos para el incremento del rendimiento mecánico, pero valores que excedan el 70%, promueven el fenómeno de hinchamiento, antes mencionado con exceso de burbujas formadas, que pueden deformar la pieza y hacerla más frágil (Johari, Said, Hisham, Bakar, & Ahmad, 2010).

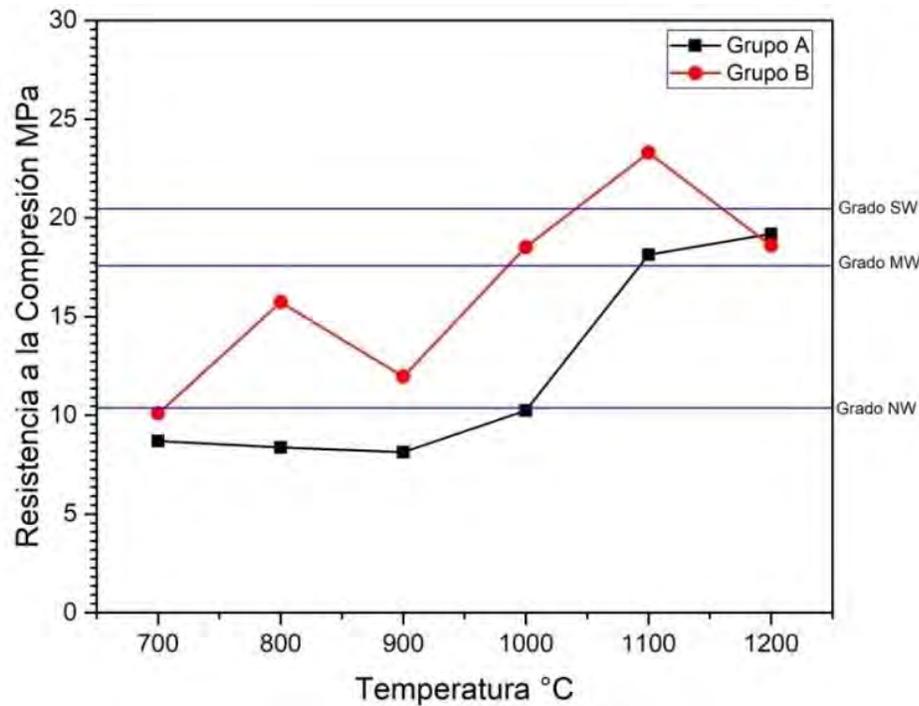


Figura 35. Resistencia a la compresión de los grupos A y B.

Tabla 17. Valores de Resistencia a la Compresión de probetas del grupo A y B sinterizadas de 700° a 1200°C.

Temperatura °C	Grupo A (MPa)	Grado ASTM	Grupo B (MPa)	Grado ASTM
700	8.70	-----	10.35	NW
800	8.37	-----	15.73	MW
900	8.13	-----	12.74	NW
1000	10.24	-----	18.52	SW
1100	18.14	MW	23.30	SW
1200	19.18	MW	18.60	SW

Aunque los valores de fase amorfa reportados son semicuantificados, ayudan a llegar a las conclusiones mencionadas anteriormente respecto a la resistencia mecánica. En la Tabla 17 se observa que el grupo B, reporta resistencias que cumplen con la norma ASTM C62 Standard specification for building brick (Solid masonry units made from clay or shale) (ASTM International, 2012), a diferencia del grupo A que se ubican dentro de los valores por norma hasta los 1000 o 1100°C, temperatura difícil de alcanzar en los actuales hornos ladrilleros tradicionales de la región. Con base en estos resultados se planteó la metodología de integrar aditivos fundentes que promuevan una sinterización a baja temperatura.

VIII.2.3. Efecto de la temperatura de quema en las propiedades físicas.

En la Figura 36 se grafican las propiedades físicas como % de absorción de agua, % de contracción volumétrica, % de porosidad y pérdida por ignición (LOI), de productos sinterizados para los grupos A y B y los valores numéricos se reportan en el Anexo 2. Estos resultados se discuten en forma conjunta para ambos grupos, porque su comportamiento en cuanto a estas propiedades es similar.

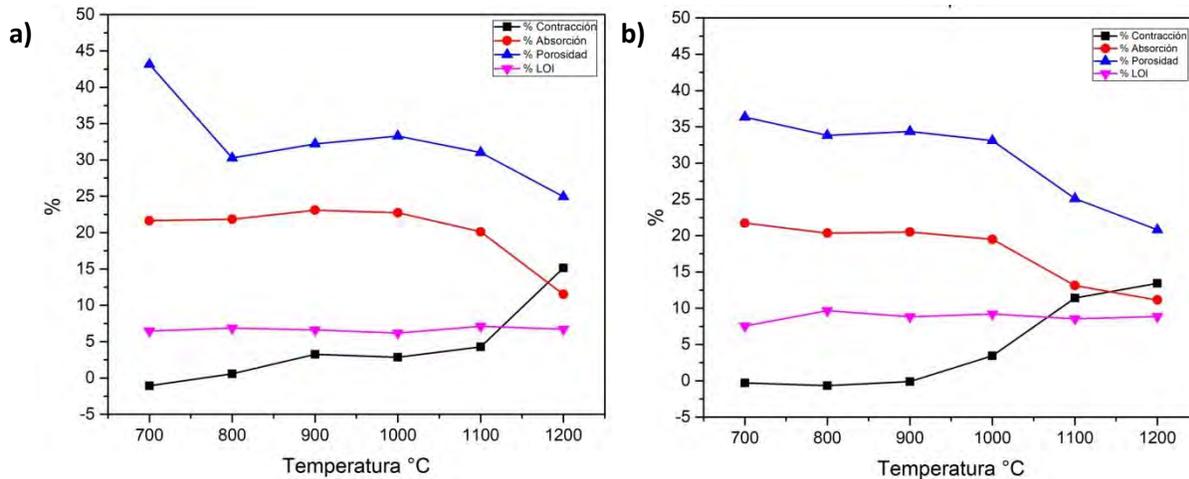


Figura 36. Efecto de la temperatura de sinterización en las propiedades físicas ladrillos fabricados con la materia prima del grupo A (a) y del grupo B (b).

En la Figura 36 se observa que la porosidad aparente y el porcentaje de absorción de agua de los cuerpos sinterizados, decrece con el incremento de la temperatura de sinterización. Se debe recordar que la sinterización es esencialmente una eliminación de los poros entre las partículas de partida (acompañadas por la contracción del componente), combinadas con un crecimiento en conjunto y una unión fuerte entre las partículas adyacentes (Richerson, 2005). Una vez formados los cuellos de contacto entre partículas, el tamaño de estos crece. La porosidad disminuye y los centros de las partículas originales se acercan más. Esto da como resultado una contracción equivalente a la cantidad de disminución de la porosidad. Los límites de grano comienzan a moverse de modo que una partícula (ahora llamada un grano) comience a crecer mientras que el grano adyacente es consumido; el proceso continúa mientras los canales de poro están interconectados y terminan cuando los poros se aíslan. Sin embargo, si el crecimiento del grano es demasiado rápido, los

límites del grano pueden moverse más rápidamente que los poros y dejarlos aislados dentro de un grano. Este fenómeno se observó claramente en las micrografías a 1100 y 1200°C. Una vez que comienza la sinterización de fase líquida (después de los 900°C), este líquido que coexiste con la fase sólida moja las partículas adyacentes, uniéndolas y difundiéndose para llenar los poros, y la reducción de éstos se hace más significativa entre los 1100 y 1200°C.

Esta reducción de porosidad vuelve más impermeable al ladrillo conforme aumenta la temperatura, cerrando la porosidad abierta y aislando los poros antes conectados, lo cual se incrementa de manera significativa, una vez que la fase vítrea envuelve todas las superficies, y por tanto la absorción de agua, que es un indicativo de porosidad abierta, disminuye notablemente conforme aumenta la temperatura, especialmente entre los 1100 y 1200°C. Para este caso específico de arcilla roja se cree que, si la temperatura superará los 1200°C, la porosidad comenzaría a aumentar debido a que se propiciaría una formación de gases excesiva que no pueden escapar a través de la masa parcialmente fundida, lo tiene como consecuencia un esponjamiento que hincha la pieza deformando irreversiblemente.

Como ya se explicó la eliminación de porosidad, va acompañada de la contracción y densificación de la pieza, sin embargo a temperaturas entre los 700 y 800°C, se reporta una ligera expansión, que se puede relacionar con la acción del calor sobre la sílice ya que la transformación del cuarzo β a tridimita β se realiza idealmente a 870°C, y probablemente por la presencia de impurezas se lleve a cabo este cambio a temperaturas más bajas; esta transformación viene acompañada con un aumento de volumen del 12% (Salmang, 1954). Inclusive las porosidades alargadas observadas por MEB a 900°C, fueron consecuencia probablemente de la transformación α - β del cuarzo a 573°C, (aumento de volumen del 2%), debido a que regularmente se manifiesta por la aparición de grietas.

Los porcentajes de pérdida por ignición se mantienen prácticamente constantes conforme aumenta la temperatura. Hay que recordar que este parámetro es un indicativo de los materiales volátiles perdidos que generalmente consisten en "agua combinada" (hidratos y compuestos hidroxilo), dióxido de carbono y la cantidad

quemada de compuestos orgánicos presentes en la materia prima. En este caso los valores no superan el 9%, y en comparación con literaturas consultadas, es un valor bajo y se esperaba una menor cantidad de porosidad contra la reportada, ya que hay casos donde la porosidad a bajas temperaturas (700-900°C) se encuentra entre el 50 y el 33% (Saleiro & Holanda, 2012) (Demir, 2008) y en los resultados aquí reportados el porcentaje de porosidad se ubica entre el 40 y 30%. Además, hay que mencionar que los valores de LOI son relativamente más altos en el grupo B que en el grupo A, lo cual se relaciona con la presencia mayor de minerales de arcilla en el grupo B.

VIII.3. EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE ADITIVOS FUNDENTES EN EL GRUPO A.

Una vez que se comparó el comportamiento del grupo A y B respecto a la resistencia mecánica, y se observó que el grupo A presentaba una resistencia muy baja, por debajo de los niveles mínimos que establece la norma ASTM C62 (Grado NW-10.3MPa), se pensó en la alternativa de incorporar materiales fundentes de bajo punto de fusión que facilitarían la maduración de los cuerpos cerámicos a temperaturas inferiores. Para esta investigación se escogieron los compuestos alcalinos de sodio y potasio (bórax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y carbonato potásico K_2CO_3) y los alcalinotérreos, calcio, bario y boro (carbonato cálcico CaCO_3 y Carbonato de Bario BaCO_3). Estos cuatro aditivos fueron añadidos en un 2%wt, en lotes independientes y fueron sinterizados a 900°C ya que, según la literatura, esta temperatura puede provocar cambios en los aditivos ya sea alguna transición de fase o punto de fusión, además de ser la temperatura máxima alcanzada por hornos de fabricación artesanal de ladrillos.

VIII.3.1. Efecto de la incorporación de fundentes en la evolución microestructural (DRX-MEB).

En las Figuras 37 y 38 se muestran los difractogramas, correspondientes a las muestras del grupo A, con la incorporación del 2% de los aditivos seleccionados; y en la Tabla 18 se muestra la semicuantificación de las fases identificadas, junto la fase amorfa.

Al analizar los patrones de DRX se hace evidente que cuando se integran los materiales fundentes, la intensidad de la fase cuarzo disminuye y esto se confirma por los resultados del análisis semicuantitativo, estos contenidos bajos de cuarzo son propios del comportamiento de este grupo presentado a 1100°C , lo cual sugiere que la sílice que tiende a disolverse hasta por encima de los 1000°C , ha realizado este proceso a los 900°C . Lo mismo pasa con los contenidos de feldespatos, que decrecen ligeramente respecto al blanco, por lo que se supone que el proceso de reblandecimiento y formación de fase vítrea se ha acelerado y consecuentemente el proceso de disolución de cuarzo se ha presentado antes.

Grupo A

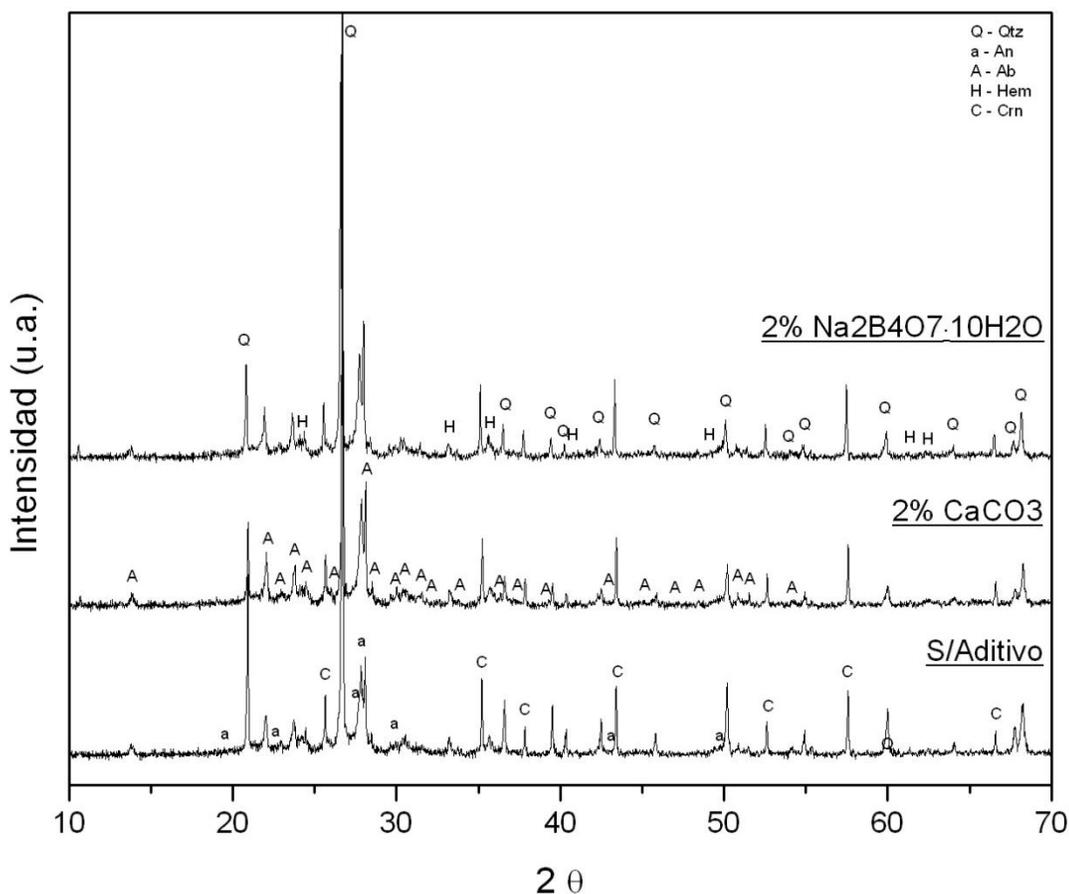
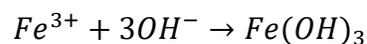


Figura 37. Difractogramas de las muestras sinterizadas del grupo A, comparando el blanco (s/Additivo), con la incorporación del 2% de carbonato cálcico y 2% de bórax a 900°C. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (An) Anortita, (Hem) Hematita, (Crn) Corindón, (Anr) Anorthoclasea y (Crs) Cristobalita.

Las concentraciones de hematita disminuyen, contrario a lo que se esperaba, ya que al acelerarse el proceso de sinterización también se esperaba que la hematita aumentara, producto de la recristalización del Fe^{3+} liberado durante la descomposición de los filosilicatos. Sin embargo, hay que recordar que se agregaron iones alcalinos y alcalinotérreos a los cuerpos de arcilla y existe la posibilidad de una rápida precipitación del ión férrico mediante la adición de un álcali a una solución de iones férricos, que produce un gel voluminoso de color pardo, el cual lentamente se transforma por envejecimiento a hidróxido cristalino, siendo la reacción:



El gel resultante se engloba en la fórmula $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y se nombra como gel pardo u oxihidróxido férrico amorfo; por envejecimiento de éste se origina goethita, hematita e hidrohematita, así como mezclas de dos o tres de estos componentes. Los factores que influyen en la naturaleza de los productos de envejecimiento del gel férrico son: temperatura y pH; bajas temperaturas y pH elevados favorecen la formación de goethita, altas temperaturas y pH bajo estimulan la formación de hematita (Acevedo-Sandoval, Ortiz, Cruz, & Cruz Chávez, 2004). Por lo anterior se puede decir que la fase hematita ha disminuido por la formación de este oxihidróxido férrico amorfo, que con mayor temperatura se transformara en hematita, pero que mientras se podría encontrar homogéneamente distribuido en el cuerpo, causando el cambio de color en los ladrillos de un naranja hasta un marrón intenso y no ser detectado en DRX por su presencia en forma amorfa (Figura 39).

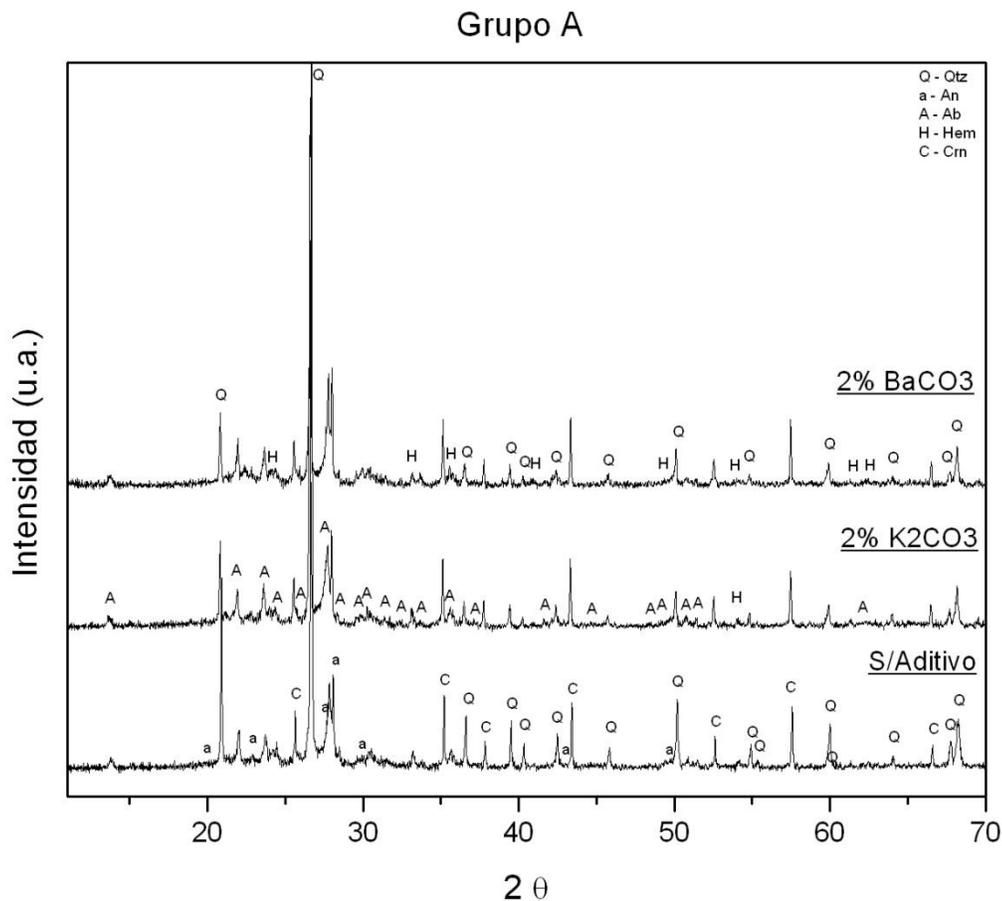


Figura 38. Difractogramas de las muestras sinterizadas del grupo A, comparando el blanco (s/Aditivo), con la incorporación del 2% de carbonato potásico y 2% de carbonato bórico a 900°C. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (An) Anortita, (Hem) Hematita, (Crn) Corindón.

Tabla 18. Fases minerales identificadas por DRX en muestras sinterizadas del grupo A (40% ACT9-60%ACT10), y comparando el blanco (s/Aditivo), con la incorporación del 2% CaCO₃, 2 % de bórax, 2% K₂CO₃ y 2% BaCO₃ a 900°C. Semicuantificadas por RIR con el método de estándar interno (10% Corindón).

PDF	Mineralogía	Análisis Semicuantitativo %				
		S/ Aditivo	2% CaCO ₃	2% Na ₂ B ₄ O ₇ •10H ₂ O	2% K ₂ CO ₃	2% BaCO ₃
01-075-8322	Cuarzo			26.5	18.23	
00-005-0490	Cuarzo	39.55				
00-046-1045	Cuarzo		9.62			16.57
01-079-1148	Albita cálcica			30.37	17.28	
00-020-0572	Albita	17.74				
01-079-1254	Albita cálcica		40.04			
01-076-0926	Albita cálcica					32.97
00-041-1481	Anortita sódica	27.76				
01-076-9684	Hematita				0.85	
01-077-4102	Hematita	1.21				
01-087-1165	Hematita			0.97		
01-071-5088	Hematita					0.74
00-013-0534	Hematita		1.3			
	Amorfo	13.74	49.04	42.17	63.63	49.72

El contenido de fase amorfa aumenta considerablemente en todos los casos de aditivos respecto al blanco, lo cual indica que es probable que la transición del mecanismo de sinterización de estado sólido a fase líquida se halla dado a 900°C, inclusive un poco antes, y no después que sería el comportamiento sin aditivos, es decir para todos los casos se logra una sinterización más completa con el favorecimiento de fase vítrea.

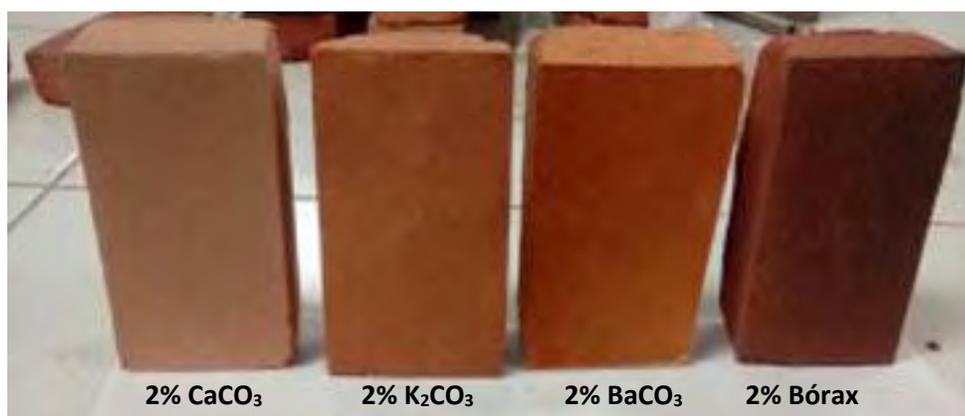


Figura 39. Fotografía de las piezas sinterizadas a 900°C del grupo A, con el 2% de CaCO₃, K₂CO₃, BaCO₃ y bórax.

A continuación se discutirá la evolución por separado de los aditivos. Para el caso del carbonato cálcico se esperaba su destrucción a los 900°C, desprendiendo CO₂. La cal libre (CaO), de las piezas cocidas, y la no combinada con arcilla, se considera perjudicial, ya que después de la cocción reacciona con el agua formando hidróxido cálcico y por efecto del aumento de volumen que esta reacción provoca, con frecuencia se producen grietas en la pieza. Sin embargo, si la cal se halla finamente distribuida, puede combinarse con facilidad con la masa del silicato y entonces resulta conveniente en algunas piezas cocidas porosas en las que, debido a su fuerte acción fundente, asegura una tenacidad suficiente aun a bajas temperaturas de cocción (Salmang, 1954). En este caso se percibió el aumento de fase vítrea por su efecto fundente. Sin embargo, se han reportado casos donde con el 5% de carbonato cálcico, propicia que aumente la cantidad de material sin combinar y el CaO se hidrata generando grietas y disminuye la densidad de la matriz (Betancourt, Martirena, Day, & Diaz, 2007).

El bórax se utiliza como fundente en vidriados que maduran a bajas temperaturas y es una fuente de óxido bórico el cual comercialmente no se encuentra libre. Su punto de fusión es de 743°C y es soluble en agua. Su función como fundente es promover la formación de fase líquida en el cuerpo. Eleva la dureza de un vidriado y ejerce una poderosa acción disolvente sobre la pasta dando lugar a una interacción más íntima entre pasta y vidriado, reduciendo las grietas. Sin embargo, el hecho de que sea soluble en agua es una desventaja debido a la migración del borato a la superficie a medida que el agua se expulsa durante el proceso de secado (Christogerou, Kavaz, Pontikes, Rathossi, & Angelopoulos, 2010). Este fenómeno se observa claramente en la Figura 39, donde la superficie frontal de la pieza tiene una capa vidriada de un color marrón oscuro.

El carbonato de potasio tiene un efecto muy similar al del sodio (en este caso la fuente de sodio y boro la representa el bórax), tiene un punto de fusión de 891°C y se utiliza normalmente como fundente. Los cuerpos con sílice y potasio son solubles, son más viscosos, de menor densidad y menos solubles que los del sodio (Morales Güeto, 2005). Sí se observa y compara la cantidad de fase amorfa entre el cuerpo

sinterizado con K_2CO_3 y el de bórax, el K_2CO_3 presenta aproximadamente 14% más de fase amorfa, pero debido a lo descrito en las líneas anteriores se cree que realmente el cuerpo con bórax tiene mayor cantidad de fase líquida debido a que ésta no se reparte homogéneamente, sino que se concentra en la superficie. Por lo tanto, el polvo estudiado para DRX, no puede representar exactamente la pieza pues ésta no tiene una composición homogénea en todo el cuerpo.

La acción del calor sobre el $BaCO_3$, contempla la transición a α $BaCO_3$ a $811^\circ C$ y la transición de α $BaCO_3$ a β $BaCO_3$ a $982^\circ C$. Este compuesto es refractario en sí mismo y bastante lento para combinarse con los silicatos, pero una vez que lo ha hecho, el carbonato es un fundente de vidriados casi tan activo como el óxido de plomo. Para entender el efecto que tuvo este aditivo e igualmente los anteriores, se tiene que revisar en principio la estructura de los feldespatos, hay que recordar que estos son aluminosilicatos cuya estructura se compone de tetraedros SiO_4 y AlO_4 los cuales están unidos en todas direcciones para formar un marco con grandes intersticios donde el balance electrostático se produce por los cationes de radio iónico de aproximadamente 1\AA o mayores, que ocupan el lugar de estos intersticios. Los cationes pequeños con alta fuerza de campo ejercen atracciones más fuertes en los iones de oxígeno vecino que los cationes grandes con baja fuerza de campo, y el aumento de las fuerzas de unión implica un aumento en la temperatura de fusión (Arndt & Häberle, 1973). Ahora bien, en este trabajo, básicamente se están agregando más cationes a la estructura (Na^{+1} , K^{+1} , Ca^{+2} y Ba^{+2}). El caso del sodio (bórax) y potasio (K_2CO_3) al parecer incrementan la cantidad de fase líquida directamente por sus bajos puntos de fusión. Pero específicamente el caso de Ba^{+2} , supone la introducción de un catión de 1.35\AA de radio iónico, más grande que el de sodio (0.95\AA) y calcio (0.99\AA), lo cual supone que desestabiliza más la estructura de los feldespatos, (probablemente formando un feldespato alcalinotérreo), causando posible ruptura de enlaces y menor punto de fusión, y por acción de la temperatura, formar parte de la fase amorfa (líquida) del cuerpo sinterizado. El mejor aditivo lo determinan los resultados de propiedades mecánicas, pero lo explicado en este apartado ayuda a relacionar el incremento en la resistencia con la evolución microestructural.

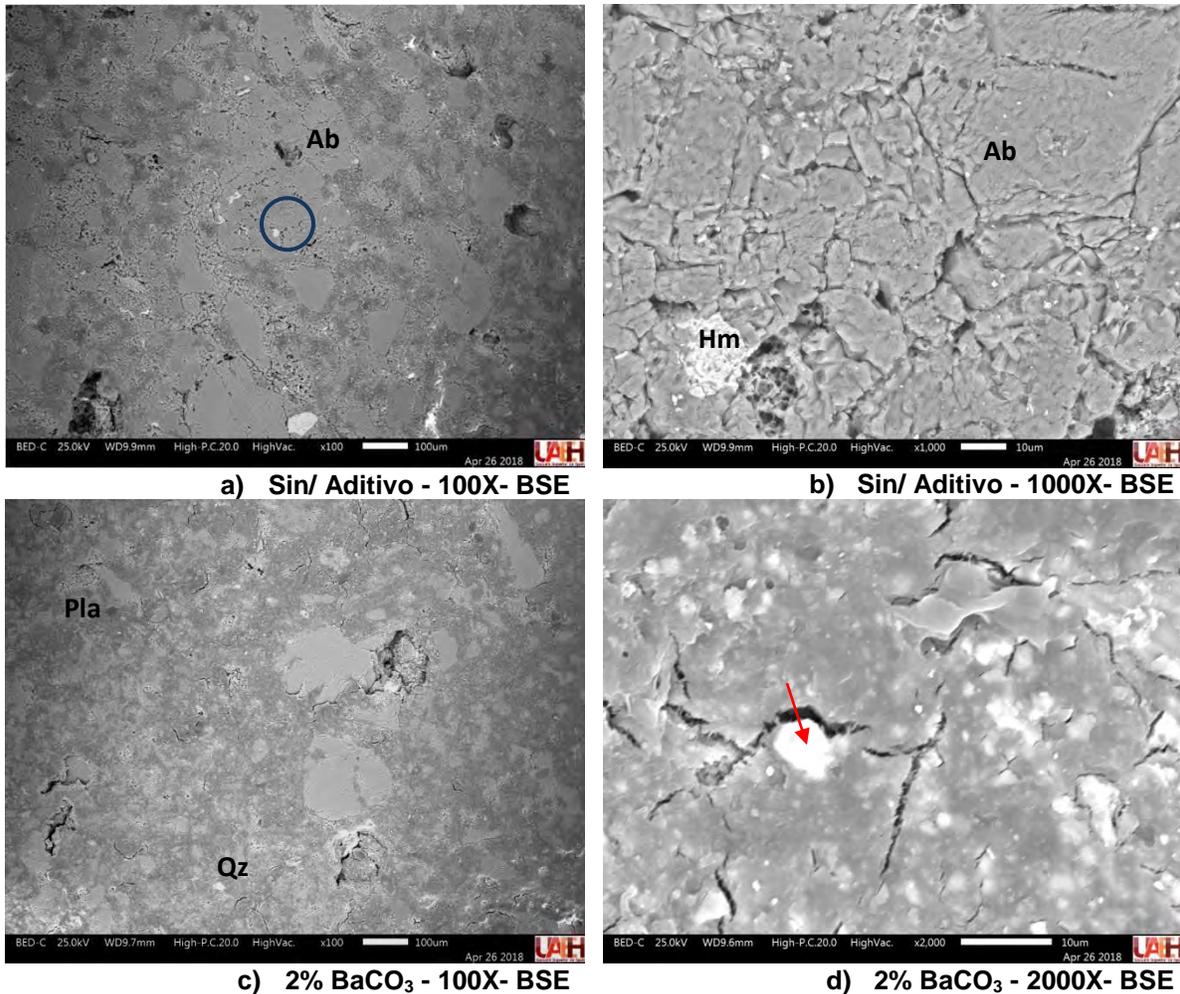


Figura 40. Fotomicrografías al MEB-EDS en electrones retrodispersados de la muestra ACT6- 60 ACT1 (sin aditivo) a) y b) que es un acercamiento de la fotomicrografía a) de la zona marcada con el círculo azul y fotomicrografías de la muestra ACT6-60 ACT1 con la incorporación del 2% de BaCO₃ c) y d).

En la Figura 40 se muestran las fotomicrografías de la muestra sinterizada del grupo A sin aditivos y a una muestra del grupo A con la incorporación del 2% de BaCO₃. La interpretación de los microanálisis es compleja debido a que el proceso de sinterización en estado sólido ya se ha llevado a cabo, y los elementos encontrados para algunas zonas, suelen tener un efecto de matriz y reflejos de elementos ajenos a las fases encontradas; sin embargo, si se puede observar que ambas muestras presentan una estructura bastante similar, donde la matriz está constituida por feldespatos de la familia de las plagioclasas, entre éstas se encuentra la albita con reflejos de calcio (Figura 40-a, b), cuarzo y hematita (Microanálisis reportados en el Anexo 1). A mayores aumentos se observan las grietas y poros propios de la sinterización a 900°C, pero en la muestra con 2% de BaCO₃, se observan pequeños

puntos blancos (Figura 40-d flecha roja), que por su análisis EDS se pueden relacionar con la presencia de indicios de carbonato de bario debido a que se detectó bario y porcentajes considerables de carbono a pesar de que el recubrimiento de la muestra se realizó con oro no con grafito. Este BaCO_3 detectado, al parecer se encuentra distribuido en el cuerpo y en las grietas, inclusive la plagioclasa de la Figura 40-c) contiene un indicio de bario y una deficiencia de sodio, lo cual sugiere, que el ion Ba se ha combinado con los feldespatos y forma parte de la solución sólida que constituye la matriz además del cuarzo, pero algunos excesos permanecen en la superficie (Figura 40-d) y están distribuidos aun como BaCO_3 .

VIII.3.2. Efecto de la incorporación de fundentes en las propiedades físicas y mecánicas.

En la Figura 41 se grafica la resistencia a la compresión de productos sinterizados con la incorporación del 2% de los diferentes aditivos seleccionados, y se observa como todos los aditivos incrementan la resistencia mecánica en diferente grado. El aditivo que muestra mejores resultados es el carbonato de bario, con una resistencia de 19.94 MPa, seguido del bórax con 12.41 MPa (tabla correspondiente a la figura 41 en Anexo 2); al comparar estos resultados con los obtenidos en el efecto de la temperatura de sinterización, donde con la misma composición y temperatura pero sin la adición de ningún aditivo presentó un resultado de resistencia de 8.13 MPa; se observa entonces un claro aumento en su rendimiento mecánico, y permite que con la adición de tan solo el 2% de bórax califique dentro de Norma ASTM C62 en el nivel NW que exige una resistencia de 10.3MPa o con el 2% de BaCO_3 en el nivel MW que exige mínimo 17.2MPa.

Sí se relacionan estos resultados con los obtenidos en cuanto a análisis microestructural, se pueden ver los claros cambios en cuanto a aumento de fase amorfa respecto al blanco y reducción de cuarzo, hay que recordar que era clave propiciar una formación de fase líquida (producto de la fluidificación de los feldespatos) a temperaturas más bajas, para que se difundiera entre las partículas de cuarzo, disolviéndolo y sellando grietas y poros. Sin embargo, igual es perjudicial un

exceso de esta fase vítrea o de CO_2 libre, subproducto de los carbonatados añadidos.

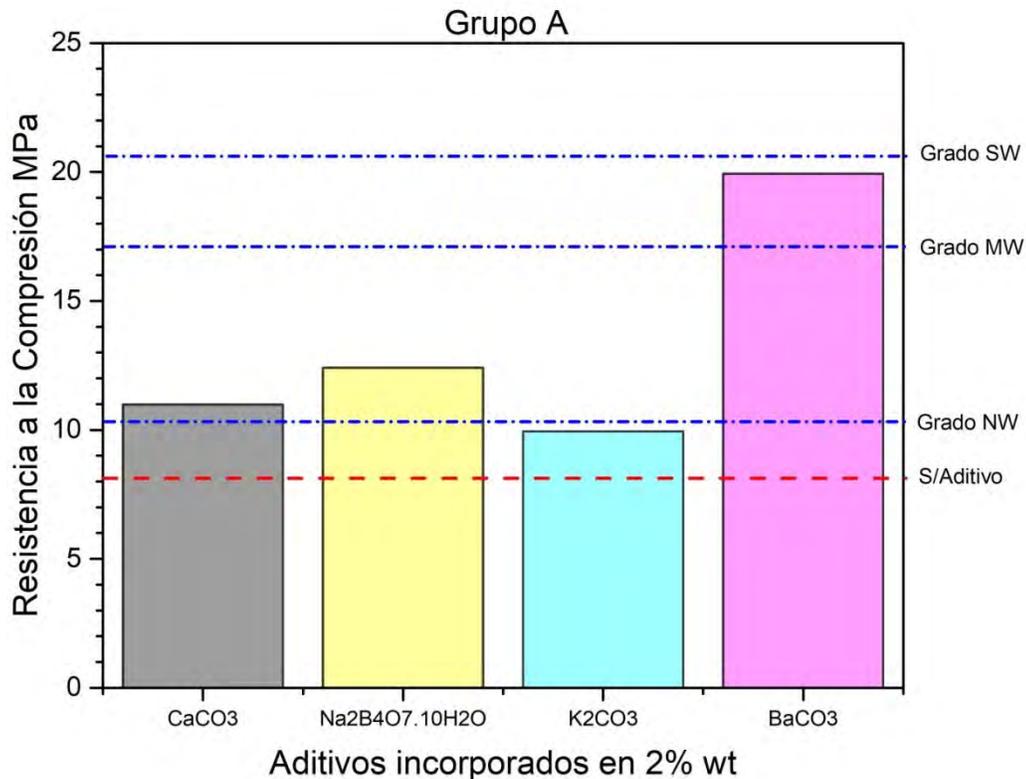


Figura 41. Resistencia a la Compresión de ladrillos del grupo A sinterizados a 900°C con la incorporación del 2%wt del aditivo respectivo.

A continuación, se presentan los análisis de cada aditivo según los resultados de las pruebas realizadas. Para el caso del carbonato cálcico, presenta una fracción amorfa muy similar a la del BaCO_3 , y sin embargo la resistencia mecánica de ambos no es igual, el BaCO_3 , los supera por mucho. Así que si bien es cierto que ambos ayudaron a la formación de una fase vítrea que se distribuyó en el cuerpo, en el caso de CaCO_3 se esperaba su destrucción a los 900°C , desprendiendo CO_2 y para el caso de BaCO_3 , según la bibliografía (Singer & S. Singer, 1979), se realiza una transición de BaCO_3 a $\alpha\text{-BaCO}_3$ a 811°C , sin desprendimiento de CO_2 . La cal libre (CaO), de las piezas cocidas, y la no combinada con arcilla, se considera perjudicial, ya que después de la cocción reacciona con el agua formando hidróxido cálcico y por efecto del aumento de volumen que esta reacción provoca, con frecuencia se producen

grietas en la pieza. Para el caso de esta investigación las grietas y el hinchamiento a nivel macroscópico no es evidente, pero es posible que se generaran microgrietas producto de la formación de hidróxido de calcio y que consecuentemente debilitaran el cuerpo sinterizado.

Hay que recordar que el BaCO_3 es refractario en sí mismo y bastante lento para combinarse con los silicatos, pero una vez que lo ha hecho, el carbonato es un fundente de vidriados casi tan activo como el óxido de plomo. Así que entonces se puede pensar que en este caso el bario si se combinó químicamente con los silicatos presentes causando posible ruptura de enlaces y menor punto de fusión tal como se explicó en el análisis microestructural, esto tal vez fue favorecido por la alta reactividad que proporcionó la presencia de un considerable porcentaje de partículas submicrométricas en ACT6, reportado en el análisis de tamaño de partícula de materia prima. Entonces se logró una fina distribución uniforme combinada con los silicatos finos presentes en el cuerpo, aunque debido a que no todas las partículas tenían estos tamaños tan finos, el BaCO_3 excedente solo cambio de fase y las partículas que no lograron combinarse, permanecieron distribuidas en el cuerpo aún como carbonato de bario, sin causar los problemas que implicaría su descomposición con desprendimiento de CO_2 , ya que esta reacción regularmente ocurre hasta los 1450°C ; a diferencia del CaCO_3 donde seguramente se llevó a cabo la descomposición de todo el carbonato presente causando los problemas ya mencionados.

Ahora se discutirá el efecto del carbonato de potasio y el bórax, ambos como ya se comentó anteriormente, son excelentes fundentes. Hay que recordar que el vidrio únicamente penetra los poros si posee una viscosidad suficientemente baja. Por saturación de la pasta arcillosa que paulatinamente se va logrando, aumenta la viscosidad, con la cual no puede disolver una mayor proporción de la misma, ni penetrar a mayor profundidad en los espacios porosos y esto está altamente influenciado por el tamaño de grano de los elementos desgrasantes y el tiempo de calentamiento (Salmang, 1954). Los niveles de fase amorfa reportados para el carbonato de potasio son de poco más del 60 %, y hay que recordar que ya se

discutió que la presencia de fase amorfa en el cuerpo con bórax, es mayor a este porcentaje, pero debido que no está presente de forma homogénea en el cuerpo, el análisis solo presenta un contenido de fase amorfa del 42%, entonces hay que suponer que en el cuerpo sinterizado con bórax, el contenido de fase amorfa es superior al 60%. Entonces se presenta una nueva incógnita, sí se tienen valores de fase amorfa muy similares a los presentados por estos mismos cuerpos sin aditivo pero a 1100 y 1200°C, ¿Por qué no presentan la resistencia mecánica de éstos que supera los 18MPa?... Así que se propone que esto es debido a que ambos materiales son solubles en agua (más el bórax) y se produce una migración de estos compuestos a la superficie a medida que el agua se expulsa durante el proceso de secado (Christogerou, Kavas, Pontikes, Rathossi, & Angelopoulos, 2010). Este fenómeno no solo causa que la fase amorfa no este presente de forma homogénea en todo el material, sino que puede causar tensiones importantes debido a los diferentes cambios de contracción a lo largo del cuerpo, produciendo grietas que debiliten el cuerpo, y por esto, su rendimiento mecánico no sea el esperado. Aunado a esto, también hay que considerar que el punto de fusión del borax es de 743°C y el del carbonato de potasio es de 891°C, lo cual indica que el borax, además de formar la fase líquida acumulada en la superficie, también adquiere preponderancia de formación de burbujas y da lugar a poros cerrados lo cual empeora la situación. En este caso el borax tiene mayor resistencia que el carbonato de potasio, y se puede pensar entonces que este exceso de fase vítrea en la superficie, más evidente en borax, brinda un reforzamiento por esta fase tan dura, pero una vez que se rompió esta superficie igualmente frágil, el cuerpo igualmente colapsa.

Por todo lo que se discutió en párrafos anteriores, se debe deducir que el contenido de fase amorfa no es un indicador absoluto de la resistencia mecánica, ya que todas las reacciones e interacciones químicas que pueden llevarse a cabo según la naturaleza de la materia prima y los aditivos, influyen de manera decisiva en el rendimiento del producto, por esto es que es tan difícil generalizar el comportamiento de estos cuerpos cerámicos con una complicada y diversa mineralogía.

Según los resultados de compresión, todos los aditivos ayudan a calificar dentro de norma ASTM a excepción del carbonato de potasio. Desde el punto de vista económico, también estos aditivos son viables, ya que como se muestra en la Tabla 19, el precio de los aditivos se puede ajustar perfectamente para su incorporación dentro de un proceso a escala real, ya que al añadir tan solo un 2%, no incrementa el costo de forma considerable y seguiría siendo competitivo al mercado. Sin embargo, sí se tiene que inclinar por el más óptimo, definitivamente sería el caso del carbonato de bario, que no solo presenta un costo accesible, sino que no tiene el problema de exceso de fase vítrea en la superficie.

Tabla 19. Costo por kilogramo de los aditivos utilizados.

Aditivos	Precio por kg
CaCO ₃	\$8.00
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	\$40.00
K ₂ CO ₃	\$18.00
BaCO ₃	\$7.00

En este caso, después de elegir el carbonato de bario como el óptimo, también hay que analizar en cuanto se abatió la temperatura de sinterización, y según la Figura 42, el abatimiento corresponde a aproximadamente 300°C, ya que la resistencia coincide con los rendimientos mecánicos que proporciona el cocimiento a 1200°C en ladrillos empleados como blanco.

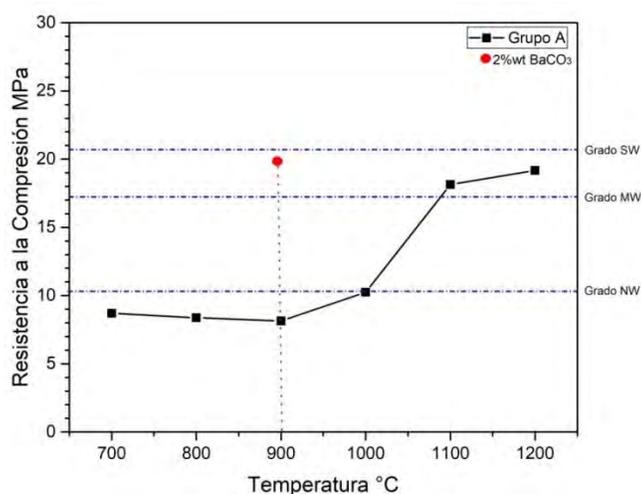


Figura 42. Resistencia a la compresión del Grupo A sinterizados a diferente temperatura, señalando con el punto rojo la resistencia mostrada por la muestra sinterizada a 900°C con la incorporación del 2%wt.

En la Figura 43 se muestran los resultados de las pruebas físicas que se realizaron a las probetas del grupo A con adición de los aditivos seleccionados (Tabla correspondiente a la Figura 43 en Anexo 2). La contracción volumétrica es similar en la muestra sin aditivo y CaCO_3 pero en las demás adiciones, la contracción es menor que la muestra sin aditivo, esto es probablemente debido a que los aditivos KCO_3 y bórax, presentan cierta deformación por la acumulación de fase vítrea en la superficie, provocando una tensión en la superficie vidriada y una expansión en la cara contraria, deformando ligeramente la pieza, y produciendo valores de contracción menores, inclusive una expansión, aunque la superficie no sea del todo uniforme para reportar una contracción volumétrica absoluta.

La absorción presenta ciertos cambios, no muy pronunciados, siendo ligeramente menores que el blanco. Lo que da un indicativo de que la porosidad abierta, fue sellada, en un pequeño porcentaje, por la fase líquida generada a partir de la acción de los diferentes fundentes sobre los feldespatos.

En cambio la porosidad aparente, se incrementó ligeramente, hay que recordar que la porosidad aparente, contempla no solo la porosidad abierta sino también la porosidad cerrada, lo cual sugiere que se incrementó ligeramente la porosidad cerrada, esto se esperaba debido a que la formación de un exceso de fase amorfa, tiene como resultado un crecimiento de grano descontrolado que regularmente, no da tiempo para que todos los poros salgan a la superficie y se generan poros aislados dentro del cuerpo.

En cuanto al porcentaje de pérdidas por ignición, se observa un claro aumento, lo cual se esperaba debido que, al añadir este tipo de fundentes, se sabe que, por acción de la temperatura, materiales volátiles se perderán, como dióxido de carbono, el agua combinada (hidratos y compuestos hidroxí) y la cantidad quemada de compuestos orgánicos presentes en la materia prima.

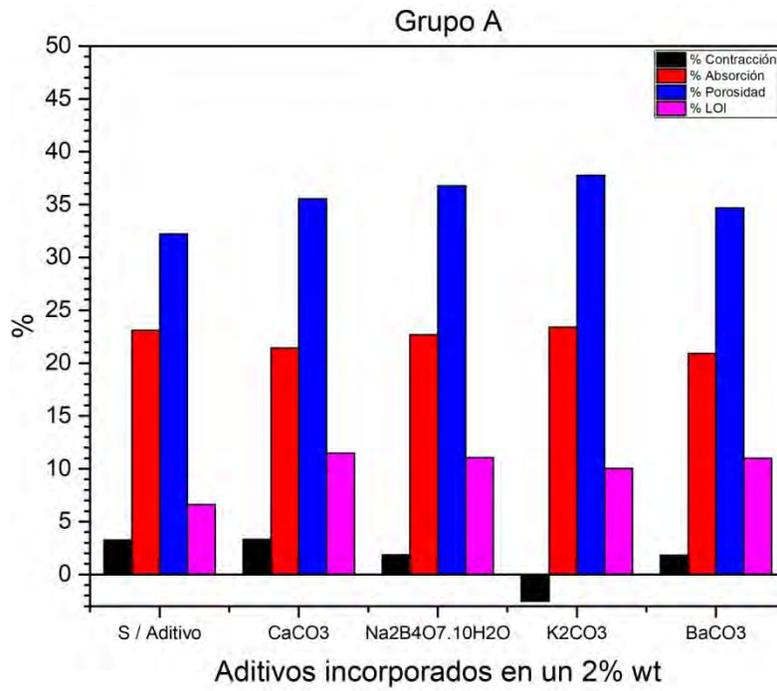


Figura 43. Efecto de la incorporación de aditivos fundentes sobre las propiedades físicas de ladrillos fabricados con la materia prima del grupo A.

VIII.4. EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE ADITIVOS FUNDENTES EN EL GRUPO B.

La resistencia mecánica presentada por las probetas elaboradas con el grupo de materias primas B sin el uso de aditivos, en el estudio del efecto de temperatura, mostró valores bastante adecuados incluso se ubicaron dentro de los parámetros que indica la norma ASTM C62. Para fines comparativos, también se realizaron pruebas para evaluar el efecto de la incorporación de aditivos fundentes en este grupo bajo las mismas condiciones que las utilizadas para el grupo A.

VIII.4.1. Efecto de la incorporación de aditivos fundentes en la evolución microestructural (DRX-MEB).

Según los resultados de las Figuras 44-45 y los valores de la Tabla 20, no se observan cambios pronunciados en la microestructura de las probetas elaboradas con aditivos; solo la adición del 2%wt de carbonato de potasio, generó una caída en la cantidad de cuarzo presente, mientras que para todos los demás aditivos, los contenidos de cuarzo permanecieron constantes. El contenido de hematita disminuyó ligeramente por lo que se supone que se repitió el efecto observado en el grupo A donde al agregar los iones alcalinos y alcalinotérreos a los cuerpos de arcilla se propició una rápida precipitación del ion férrico mediante la adición de un álcali a una solución de iones férricos, produciendo el gel voluminoso de color pardo indetectable en DRX por su estado amorfo pero detectable a simple vista por la coloración más rojiza de las probetas sinterizadas; además la presencia de este ion férrico, se supone está distribuido de forma uniforme en el cuerpo, ya que dificultó la asociación de fases minerales presentes en la muestra por comparación con la fórmula teórica mediante los microanálisis de EDS. El contenido de feldspatos igual permaneció constante, pero el contenido de feldspato en la probeta con el 2%wt de BaCO_3 fue ligeramente mayor. Estos resultados sugieren que el BaCO_3 , no logró combinarse químicamente con los silicatos, esto puede ser debido a que la materia prima del grupo B contiene solo una pequeña parte de partículas submicrométricas, mucho menor que la del grupo A, es decir la mayoría de la población de partículas del grupo

no tienen la reactividad suficiente para poder interactuar con el BaCO_3 o el CaCO_3 ; inclusive parece que el BaCO_3 está actuando como compuesto refractario ya que el contenido de feldespatos aumenta ligeramente, lo cual supone que no permitió que los feldespatos provenientes de la materia prima comenzaran a reblandecerse, esto se puede relacionar con el contenido de fase amorfa que es aún menor que en la muestra sin aditivo. Al observar las micrografías de la Figura 46, se puede notar que la presencia de los aditivos no causó cambios importantes en la microestructura, inclusive, los microanálisis (Anexo 1) sugieren la probable presencia de BaCO_3 , y CaCO_3 , sin alterarse, pero se encontraron zonas muy localizadas donde estos carbonatos posiblemente sí lograron combinarse con los feldespatos, al detectar BaO y CaO .

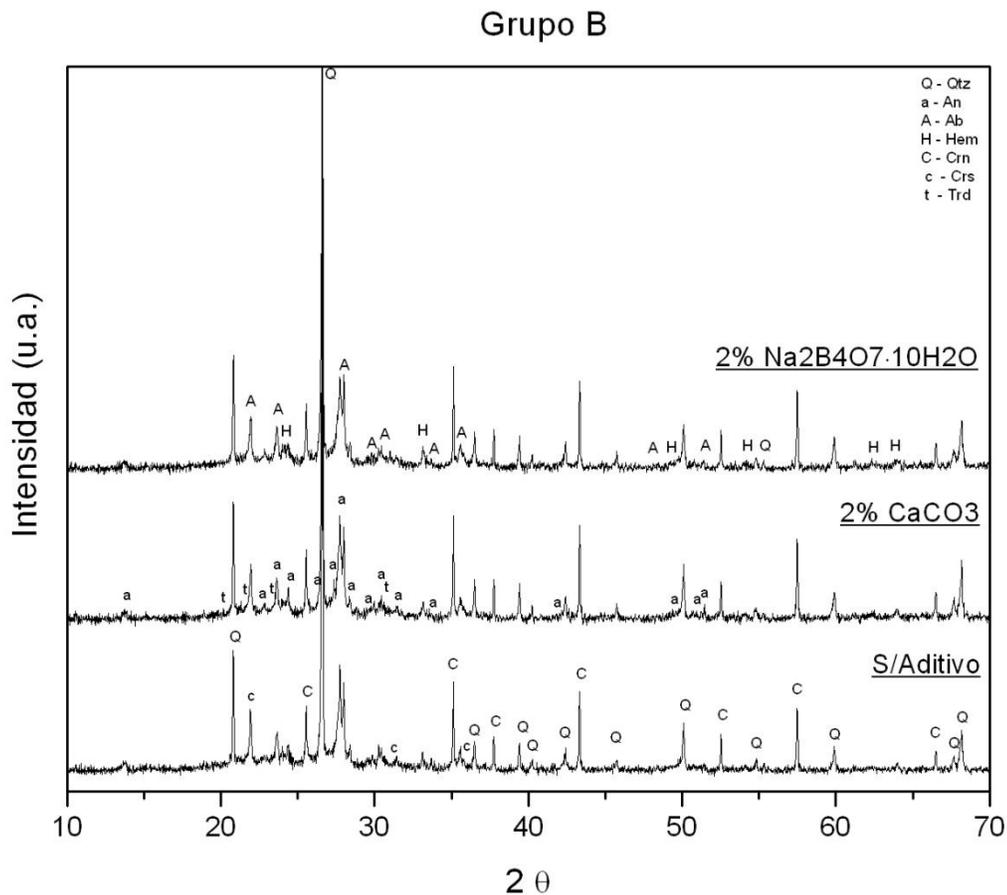


Figura 44. Difractogramas de ladrillos del grupo B, a los cuales se les incorporó 2% wt de CaCO_3 y $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (Hem) Hematita, (An) Anortita, (Crs) Cristobalita, (Trd) Tridimita y (Crn) Corindón.

Grupo B

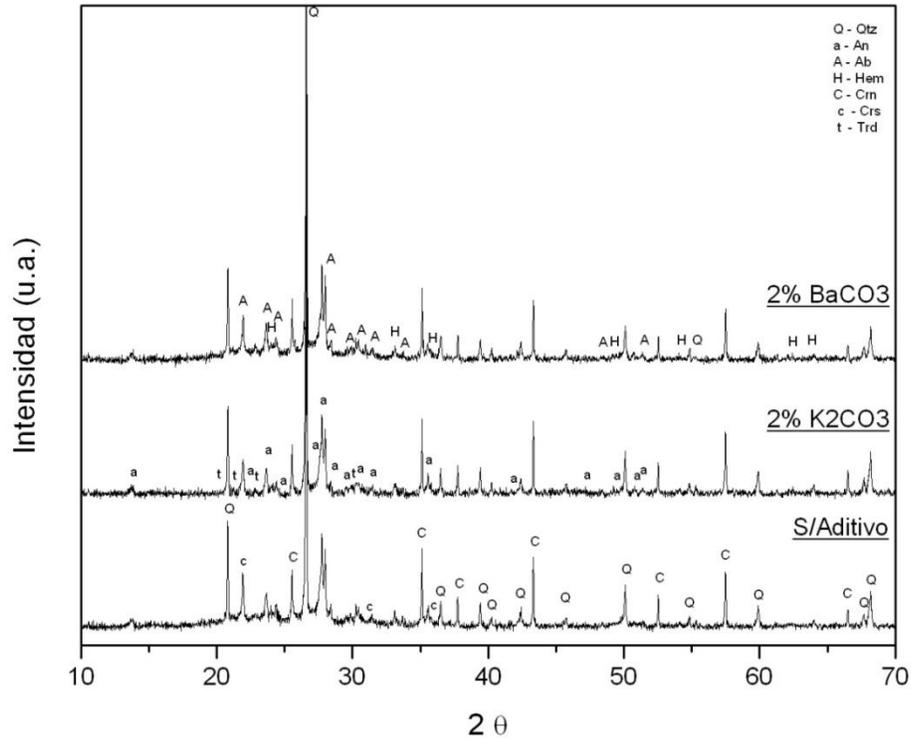


Figura 45. Difractogramas de ladrillos del grupo B, a los cuales se les incorporó 2% wt de K_2CO_3 y $BaCO_3$. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (Hem) Hematita, (An) Anortita, (Crs) Cristobalita, (Trd) Tridimita y (Crn) Corindón.

Tabla 20. Resumen de fases identificadas con la adición de 10% de estándar de $\alpha-Al_2O_3$, el blanco y probetas del grupo B sinterizadas a $900^\circ C$ con la incorporación de aditivos fundentes en un 2%wt.

PDF	Mineralogía	Análisis Semicuantitativo %				
		S/ Aditivo	2% $CaCO_3$	2% $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	2% K_2CO_3	2% $BaCO_3$
01-070-7344	Cuarzo	13.08	14.37	14.57	5.64	17.87
01-071-3839	Cristobalita	1.4	1.29	1.15	0.93	1.35
01-071-0261	Tridimita				0.84	
00-018-1170	Tridimita-M		1.8			2.4
00-020-0548	Albita cálcica		11.56			
01-076-0926	Albita cálcica	21.38		18.78	15.38	25
01-071-0748	Anortita sódica					16.67
01-075-1436	Anortita sódica			14.33		
00-020-0528	Anortita sódica	6.62				
01-073-6461	Anortita sódica		15.15		9.87	
01-077-9926	Hematita		0.79			
01-077-9925	Hematita					0.68
01-077-9924	Hematita			0.91		
00-024-0072	Hematita	2.58				
00-033-0664	Hematita				0.67	
	Amorfo	55.04	54.95	50.43	66.67	36.04

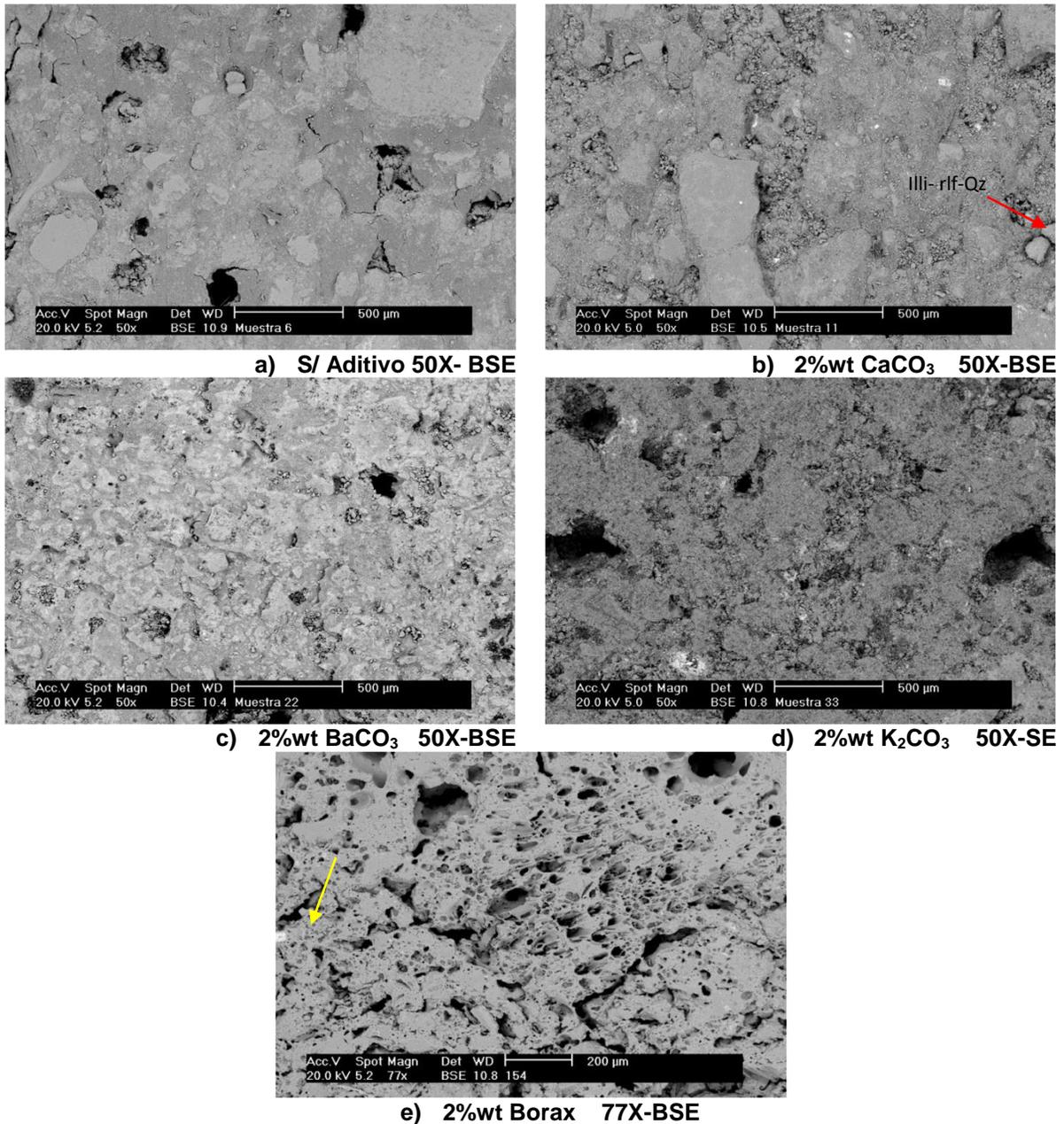


Figura 46. Fotomicrografías MEB conde la muestra del grupo B con la incorporación de 2%wt de aditivos.

En cuanto al carbonato de potasio y borax, se puede mencionar que la fase amorfa aumentó. Hay que recordar que el resultado de fase amorfa en borax no es tan certero por el problema de migración, mencionado en el apartado VIII.3.1. Esta fase amorfa seguramente es consecuencia de los bajos puntos de fusión de ambos aditivos, inclusive sus micrografías (Figura 46 d,e), revelan una estructura diferente, mas esponjosa e inclusive se detectó la presencia de poros redondos, típicos de

presentarse cuando entra en acción el exceso de fase vítrea, tal y como ya fue discutido anteriormente.

VIII.4.2. Efecto de la incorporación de aditivos fundentes en las propiedades físicas y mecánicas.

En las Figuras 47 y 48, se muestran los resultados de la incorporación de 2% de los aditivos fundentes sobre las propiedades físicas y mecánicas. Se observa que ningún aditivo tuvo un efecto favorable en las propiedades físicas o mecánicas lo cual se puede corroborar en detalle en la tabla correspondiente a las Figuras 47 y 48 del Anexo 2. La adición de 2%wt de bórax, provocó una disminución de resistencia mecánica en comparación con la resistencia de los ladrillos designados como blancos, muy probablemente debido al exceso de fase amorfa formado en la superficie de la muestra y por tanto una deformación del cuerpo, por una presencia de fase amorfa no homogénea en toda la pieza. Además, el exceso de poros aislados redondos aumentó ligeramente el % de porosidad aparente.

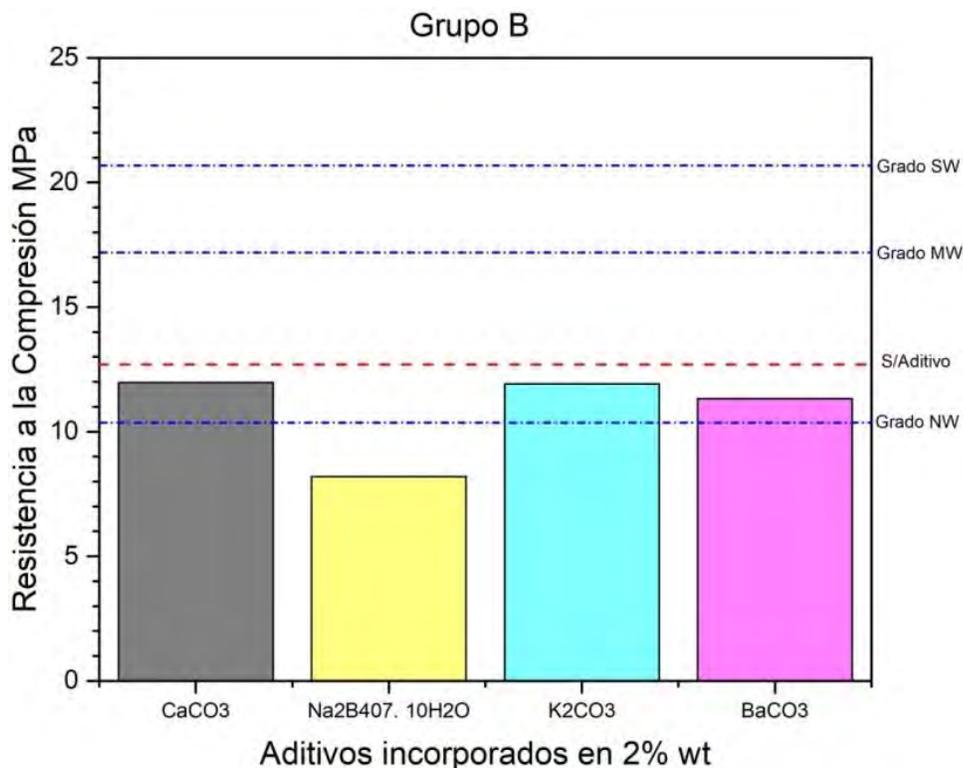


Figura 47. Efecto de la incorporación de aditivos fundentes sobre la resistencia a la compresión de ladrillos fabricados con la materia prima del grupo B.

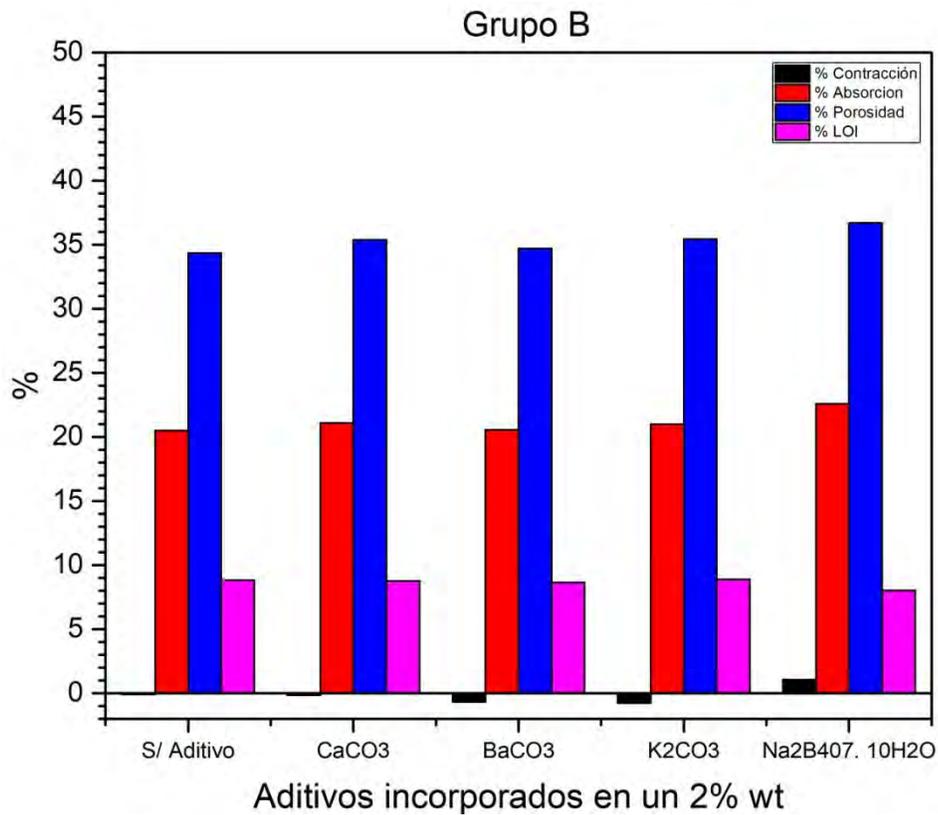


Figura 48. Efecto de la incorporación de aditivos fundentes sobre las propiedades físicas de ladrillos fabricados con la materia prima del grupo B.

Las demás propiedades permanecen prácticamente similares. Debido a estos resultados se concluye que la incorporación de elementos fundentes en el grupo B, no incrementa las propiedades y puede ser debido a que la materia prima, no posee un porcentaje suficiente de partículas submicrométricas que brinden la reactividad suficiente (Rahaman, 2003) para que fundentes como el CaCO₃ o el BaCO₃, entren en acción.

VIII.5. EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE 1, 2, 3 Y 4 % DE BaCO₃ EN EL GRUPO A.

Tomando en cuenta los resultados analizados y discutidos en el apartado VIII.3, donde el aditivo más viable para seguir estudiando su efecto, fue el carbonato de bario para el grupo A. Se decidió utilizar diferentes % en peso, los que debían ser añadidos durante la fase de moldeo, y por lo tanto se decidió incorporarlos el 1, 2, 3 y 4%wt. Esta etapa sólo se desarrolló para el grupo A, debido a que los resultados mostraron que en el grupo B su adición no tuvo efectos positivos.

VIII.5.1. Efecto de la incorporación de BaCO₃ en diferentes %wt, en la evolución microestructural (DRX-MEB).

Como se puede observar en la Tabla 21 y Figura 49, en las probetas elaboradas con bario en diferentes proporciones, el contenido de cuarzo disminuye respecto al blanco, indicando que el proceso de sinterización de fase líquida ha comenzado, ya que los feldespatos fundidos están disolviendo al cuarzo, sin embargo, no se observan cambios muy significativos respecto a los observados con el 2% de carbonato de bario, lo cual indica que probablemente no se favoreció una mayor formación de fase líquida, sin embargo la cantidad de fase amorfa es mayor en todas las adiciones de carbonato de bario en comparación con el blanco, pero hasta el momento en esta investigación, no se puede explicar este comportamiento. Se ha llegado a ciertas suposiciones la primera es que el carbonato de bario solo se pudo combinar con el material de tamaño fino de partícula, y ya que esta cantidad de material submicrométrico permaneció constante, el carbonato de bario que no pudo combinarse químicamente se limitó a estar presente dentro del cuerpo sin reaccionar. Al observar las fotomicrográficas (Figura 50), el carbonato de bario se encuentra distribuido en el cuerpo. Inclusive este exceso de carbonato de bario se detecta en la semicuantificación cuando se adicionó en 3 y 4%wt.

Grupo A

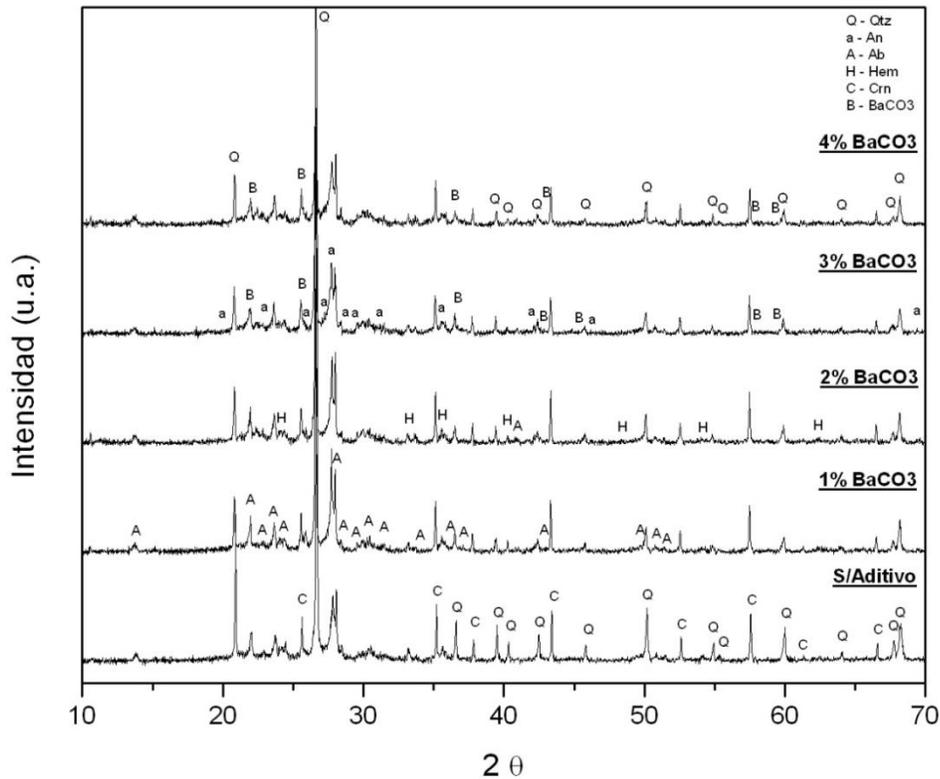


Figura 49. Difractogramas de ladrillos del grupo A, a los cuales se les incorporó 1, 2, 3 y 4% wt de BaCO₃. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (Hem) Hematita, (An) Anortita, (Crn) Corindón y (BaCO₃) Carbonato de Bario.

Tabla 21. Resumen de fases identificadas con la adición de 10% de estándar de α Al₂O₃, el blanco y probetas del grupo A sinterizadas a 900°C con la incorporación de 1, 2, 3 y 4% wt de BaCO₃.

PDF	Mineralogía	Análisis Semicuantitativo %				
		S/ Aditivo	1% BaCO ₃	2% BaCO ₃	3% BaCO ₃	4% BaCO ₃
01-075-8322	Cuarzo		21.62		20.22	
00-005-0490	Cuarzo	39.55				
00-046-1045	Cuarzo			16.57		18.27
00-041-1480	Albita cálcica					17.04
00-020-0572	Albita cálcica	17.74				
00-020-0548	Albita cálcica		16.72		22.06	
01-076-0926	Albita cálcica			32.97		
01-078-0433	Anortita sódica					26.01
00-041-1481	Anortita sódica	27.7			18.38	
01-077-4102	Hematita	1.21				
01-087-1165	Hematita		0.6			
00-033-0664	Hematita				1.34	
01-071-5088	Hematita			0.74		0.82
00-011-0697	Carbonato de bario				10.36	9.05
	Amorfo	13.74	61.06	49.72	27.65	28.81

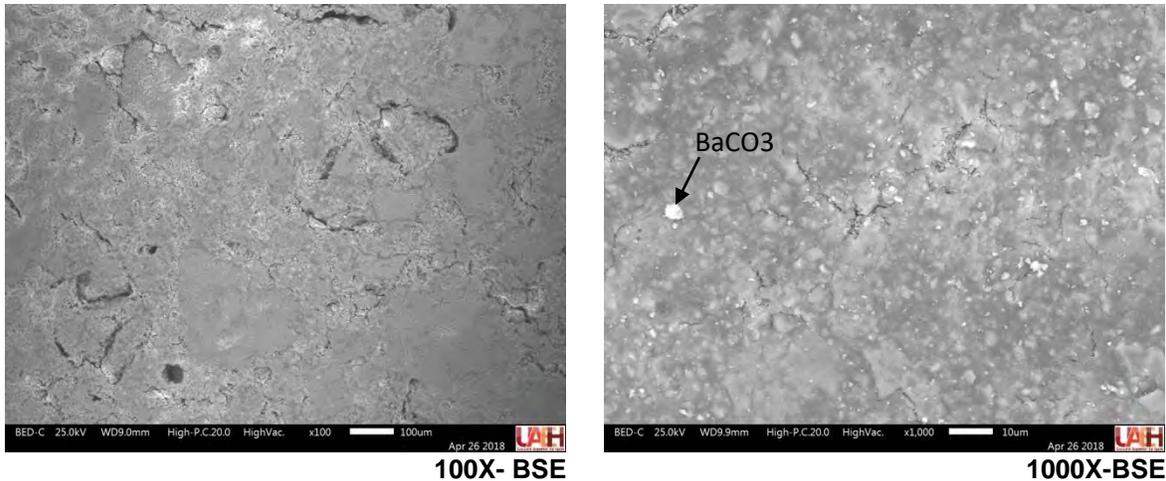


Figura 50. Fotomicrografías al MEB con electrones retro dispersados de la muestra elaborada con el grupo A y la incorporación del 4% de carbonato de Bario ($BaCO_3$), donde se observan partículas de Bario que no reaccionaron.

VIII.5.2. Efecto de la incorporación de $BaCO_3$ en diferentes %wt, en las propiedades físicas y mecánicas.

Las suposiciones presentadas anteriormente, pueden también explicar, porque las propiedades físicas (Figura 51) no cambian respecto al porcentaje, lo que sugiere que con la adición de 1% de $BaCO_3$ se logra introducir la cantidad suficiente de $BaCO_3$ combinable.

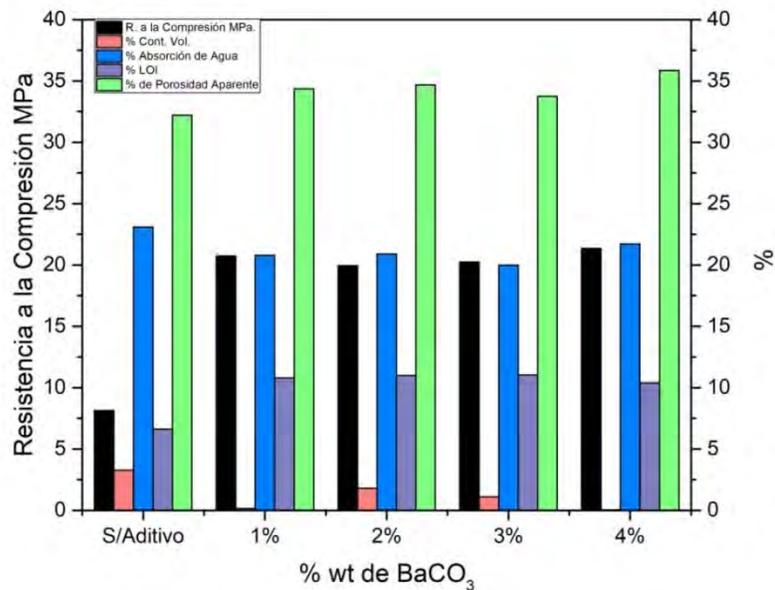


Figura 51. Efecto de la incorporación de 1, 2, 3 y 4% wt de $BaCO_3$, sobre las propiedades físicas y mecánicas de ladrillos fabricados con la materia prima del grupo A.

VIII.6. EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE AYUDA PARA LA SINTERIZACIÓN EN EL GRUPO B.

Tomando en cuenta que la incorporación de aditivos fundentes generó resultados favorables para las probetas elaboradas con los materiales del grupo B, se decidió incorporar ayuda para la sinterización, es decir la mezcla de polvos de ACT9 al 40% y ACT10 al 60%, molidos en un molino de bolas por 4h. Esto con el fin de refinar el tamaño de partícula y así aumentar el área superficial y favorecer una mejor sinterización. Para esta fase se hicieron lotes independientes a los cuales les fue adicionado 1, 2, 3, 4 y 5% de ayuda para la sinterización (AS), respectivamente.

VIII.6.1. Efecto de la adición de ayuda para la sinterización (AS) en el grupo B en la evolución microestructural

En la Tabla 22 se resumen todas las fases minerales identificadas por difracción de rayos X de las muestras elaboradas con 1, 2, 3, 4 y 5% de AS en el grupo B, además se muestran los resultados del cálculo de fase amorfa. En las Figuras 52 y 53 se muestran los difractogramas de estas muestras.

De acuerdo con la semicuantificación mostrada en la Tabla 22, se observan contenidos de cuarzo menores en todas las muestras con incorporación de ayuda para la sinterización en comparación con la muestra blanco. Este hecho, de acuerdo con el estudio de temperatura, no se debería presentar hasta después de los 1000°C, pero se deduce que el contenido de AS, favoreció a que esto sucediera a 900°C, lo cual significa que posiblemente las partículas de orden submicrométrico que fueron añadidas, al tener una energía superficial más alta, debido al pequeño radio de curvatura, tienen más energía motriz para la densificación de partículas más gruesas (Richerson, 2005), al análisis de tamaño de partícula de AS se presenta en la Figura 25. Es decir pudo favorecer que el cuarzo comenzara a disolverse y se reblandeciera desde los 900°C, además la presencia de tridimita con la incorporación del 3, 4 y 8 % de AS, según la bibliografía (Salmang, 1954), el cuarzo β se transforma en tridimita β a 870°C, pero no había sido detectada en la muestra blanco, probablemente porque la cantidad formada no era suficiente para que fuera

detectada, y el uso de AS, promovió que se formara una mayor cantidad de esta fase. Respecto a la cantidad de fase amorfa identificada, hay un claro incremento en todas las mezclas con ayuda para la sinterización respecto al blanco, hay que recordar que de acuerdo con discusiones anteriores, el grupo B, es más fuertemente dominado por un tipo de sinterización de estado sólido que el grupo A, a temperaturas entre 700 y 900°C, y la fuerza motriz para la sinterización en estado sólido es la diferencia en energía libre o potencial químico entre las superficies libres de partículas y los puntos de contacto entre partículas adyacentes, así que al adicionar partículas de menor tamaño se favorecen este tipo de contactos y con ello la formación de una mayor cantidad de fase amorfa vítrea la cual une una partícula con partícula (Rahaman, 2003).

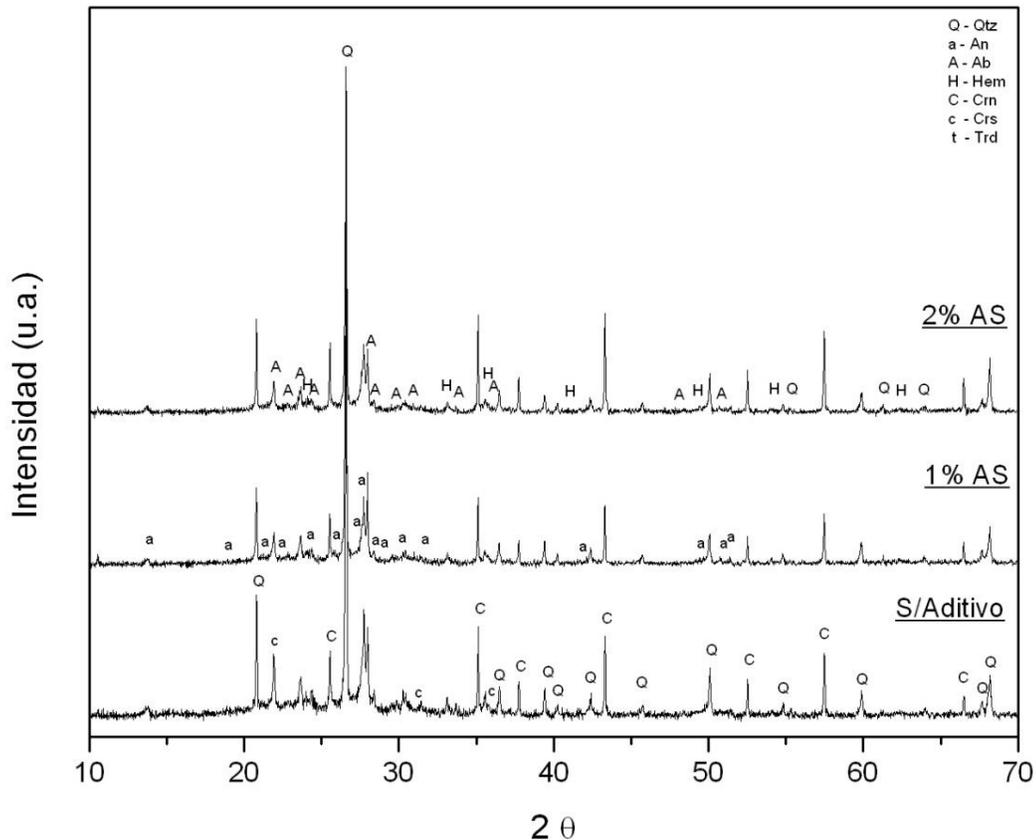


Figura 52. Difractogramas de ladrillos del grupo B, a los cuales se les incorporó 1 y 2% wt de AS. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (Hem) Hematita, (An) Anortita, (Crs) Cristobalita, (Trd) Tridimita y (Al₂O₃) Alúmina.

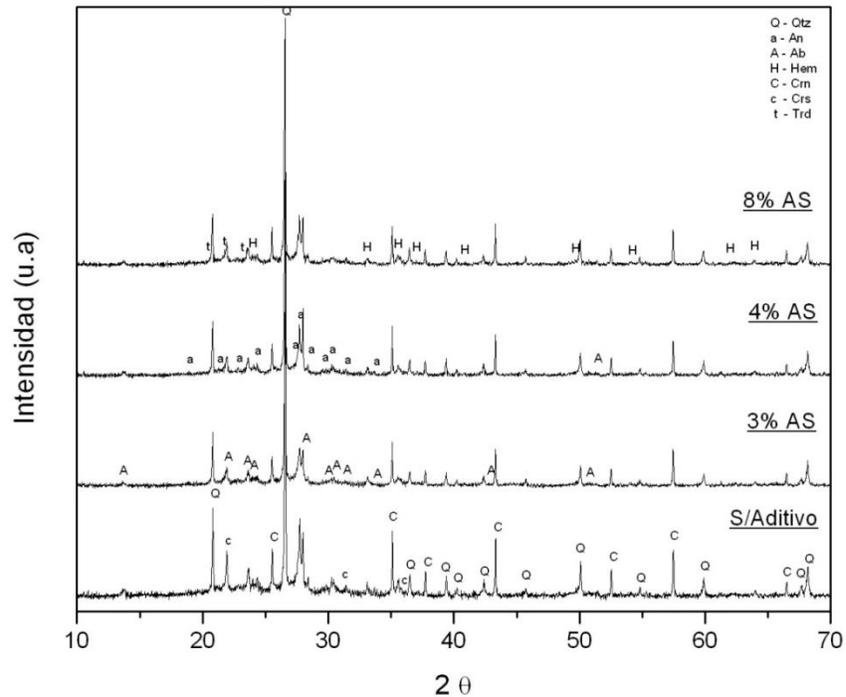


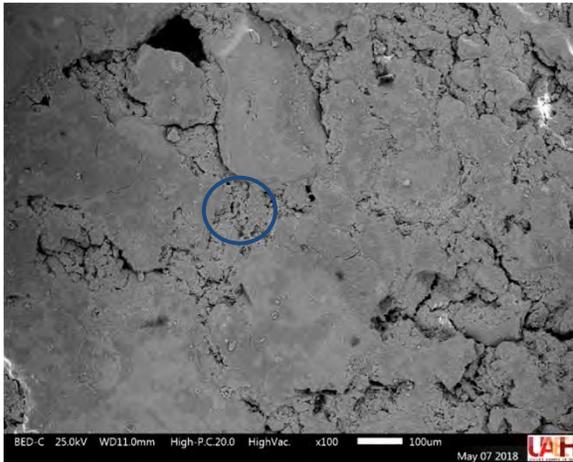
Figura 53. Difractogramas de ladrillos del grupo B, a los cuales se les incorporó 3, 4 Y 8%wt de AS. Simbología (Evans, 2010): (Qtz) Cuarzo, (Ab) Albita, (Hem) Hematita, (An) Anortita, (Crs) Cristobalita, (Trd) Tridimita y (Al₂O₃) Alúmina.

Tabla 22. Resumen de fases identificadas con la adición de 10% de estándar de α Al₂O₃, en la materia prima, el blanco y probetas sinterizadas a 900°C con ayuda para la sinterización en 1, 2, 3, 4 y 8%.

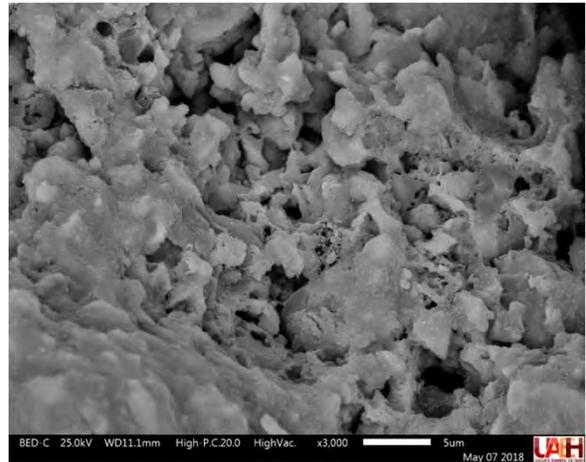
PDF	Mineralogía	Análisis Semicuantitativo %					
		S/ Aditivo	1% AS	2% AS	3% AS	4% AS	8% AS
01-070-7344	Cuarzo	13.08	6.36	5.5	6.11	5.79	5.64
01-071-3839	Cristobalita	1.4	0.88	0.6	0.83	0.78	1.18
01-071-0261	Tridimita						1.5
00-042-1401	Tridimita					2.43	
00-018-1170	Tridimita-M				2.18		
01-076-0926	Albita cálcica	21.38		10.02			
01-076-0927	Albita cálcica		20.41		14.72	20.47	22.01
01-089-1464	Anortita			7.43			
01-070-0287	Anortita		9.59		10.32		
01-085-0916	Anortita sódica						11.65
01-075-1436	Anortita sódica					10.54	
00-020-0528	Anortita sódica	6.62					
01-071-5088	Hematita						0.59
01-077-9927	Hematita		0.64				
01-077-9925	Hematita					0.57	
01-077-9924	Hematita			0.42			
00-024-0072	Hematita	2.58					
00-033-0664	Hematita				1.02		
	Amorfo	55.04	62.21	76.13	64.81	59.43	57.43

Se supone que el aumentar el contenido AS, seguiría aumentando la cantidad de fase amorfa, pero cuando se observa el comportamiento del 4 y 8% de AS, respecto a la fase amorfa, es claro que en realidad esta disminuye, una propuesta para explicar este suceso puede relacionarse con lo observado en MEB, pues en muestras con el 8% de AS, se observaron partículas alargadas (Figura 55-d flecha roja), que al parecer resultaron de la unión de las partículas pequeñas. De acuerdo con el análisis EDS (Anexo 1), éstas están conformadas mayormente por sílice, hematita y alúmina; esta identificación hace referencia al proceso que sufren algunos filosilicatos (caolinita) con la temperatura reportada en la bibliografía (Salmang, 1954) (Singer & S. Singer, 1979), donde aproximadamente a los 950°C los rayos X demuestran que comienzan a aparecer a esta temperatura pequeñas cantidades de cristales de γ -alúmina y/o de mullita. En este caso, los rayos X no revelaron la presencia de mullita, pero es probable, que la fase amorfa, formada a partir de la deshidroxilación de los silicatos e incrementada por la presencia de excedentes de pequeñas partículas, se consumieran antes para la cristalización de las fases mencionadas y por ello la fase amorfa disminuye a mayor cantidad de AS.

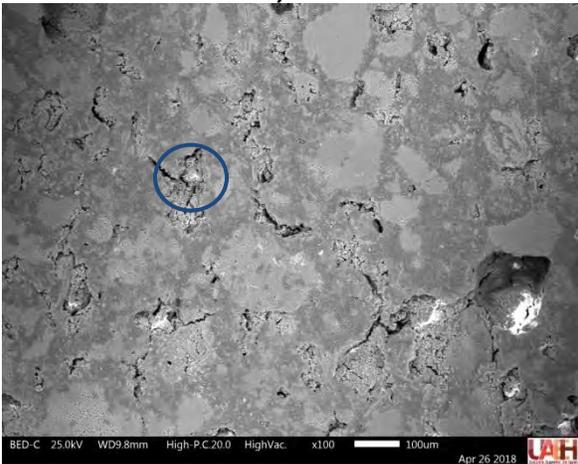
En las fotomicrografías de 1 y 2% de AS, se observa que las partículas pequeñas, se colocan en los bordes de las partículas más grandes, y en los acercamientos de las zonas marcadas con un círculo azul y mostrado en la fotomicrografía de la derecha (Figura 54- b) y d)), se observa cómo esas partículas pequeñas (3-4 μ m) al parecer coalescieron, formando largos cuellos entre ellas y se unen a las partículas más grandes. En la imagen de 3% de AS (Figura 54 – e) se observa un fenómeno ligeramente diferente, igual se ven partículas acomodadas en las grietas, pero aisladas, y en el acercamiento se observa que estas partículas son del orden de 30 - 40 μ m, al parecer el exceso de partículas añadidas, provocó que éstas coalescieran entre ellas mismas formando partículas grandes.



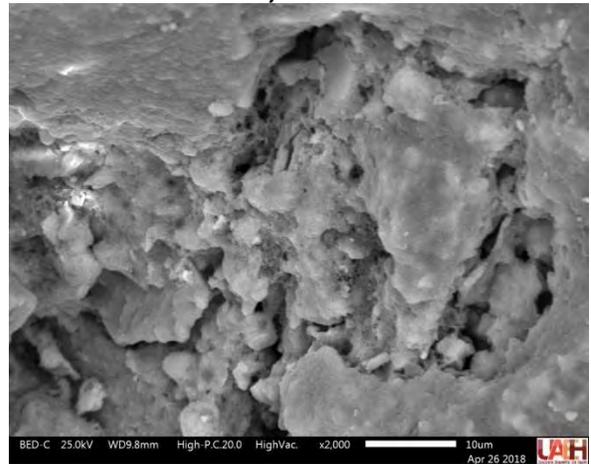
a) 100X- BSE- 1% DE AS



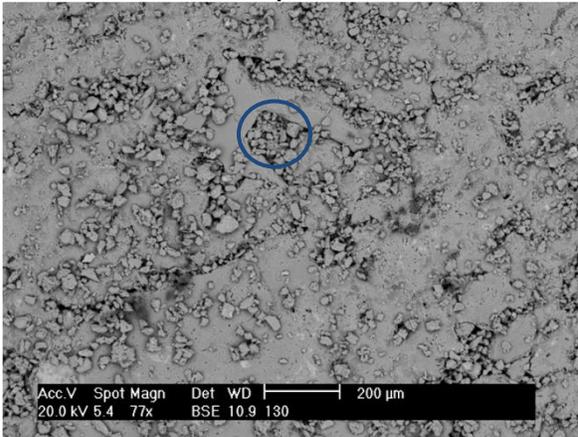
b) 3000X- BSE- 1% DE AS



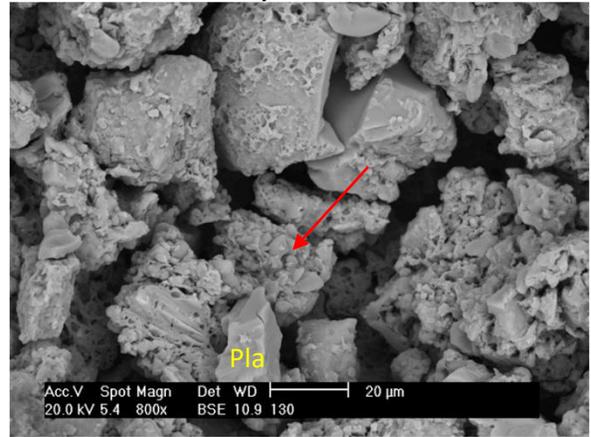
c) 100X- BSE- 2% DE AS



d) 2000X- BSE- 3% DE AS

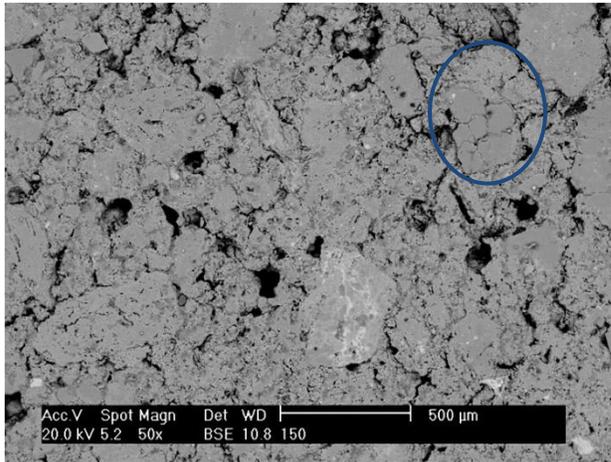


e) 77X- BSE- 3% DE AS

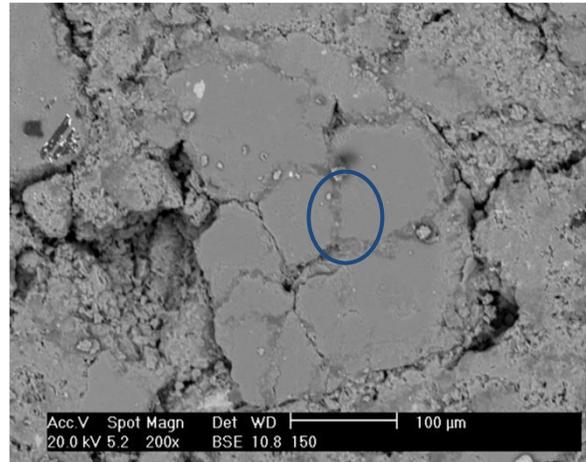


f) 800X- BSE- 3% DE AS

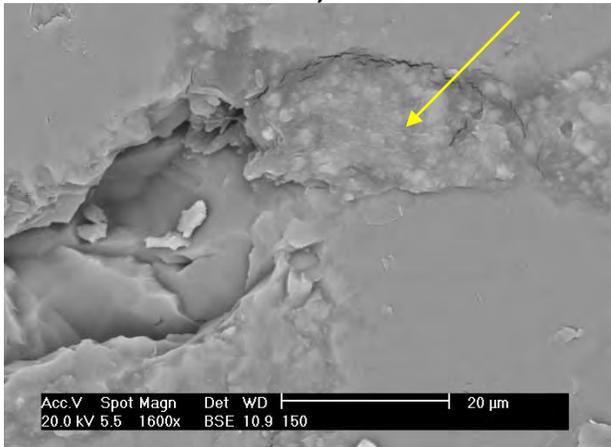
Figura 54. Fotomicrografías al MEB con electrones retrodispersados de las muestras elaboradas con el grupo B y la incorporación de 1, 2 y 3% de ayuda para la sinterización (a, c, e) y a la derecha se encuentra el aumento de la zona marcada con el círculo azul (b, d, f). En f) se identificó una partícula que se puede asociar con la composición de la plagioclasa (Pla).



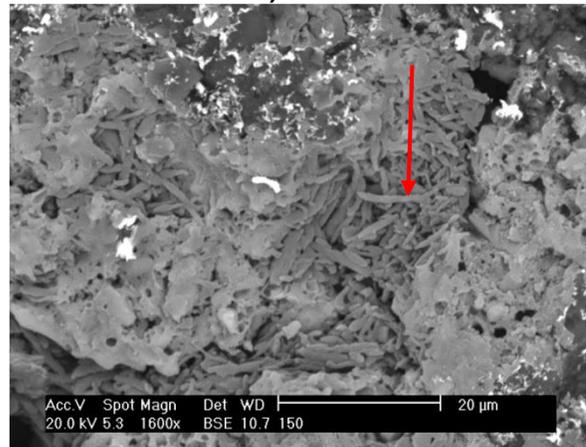
a) 50X- BSE- 8% DE AS



b) 200X- BSE- 8% DE AS



c) 1600X- BSE- 8% DE AS



d) 1600X- BSE- 8% DE AS

Figura 55. Fotomicrografías al MEB con electrones retrodispersados de la muestra elaborada con el grupo B y la incorporación del 8% de ayuda para la sinterización, donde se observan las uniones con partículas coalescidas en los bordes y otras zonas donde se formaron partículas alargadas.

En la Figura 55 se observan progresivos acercamientos de la Figura 55-a), donde se muestra claramente como varias partículas, probablemente cuarzo, están unidas en los bordes (flecha amarilla), esta unión está conformada por partículas antes esféricas que coalescieron, es decir sinterizaron en las caras de la grieta uniéndose a las partículas que se encuentran a su alrededor. La composición determinada por EDS de esta zona sugiere la presencia de illita, pero debido a la temperatura a que fue sometida, no se puede confirmar que aun sea illita sino la fase amorfa, resultado de la descomposición de los filosilicatos presentes a menores temperaturas. Probablemente el exceso de AS, causó que se unieran las partículas más finas entre sí, tal como se muestra en las imágenes del 3% de AS, pero también se encuentran zonas donde estas partículas finas coalescen, no solo formando cuellos entre ellas

uniendo a las partículas de los alrededores (como se observa en 1 y 2% de AS), sino también rellenando de forma uniforme las grietas, uniéndolas y densificando la pieza.

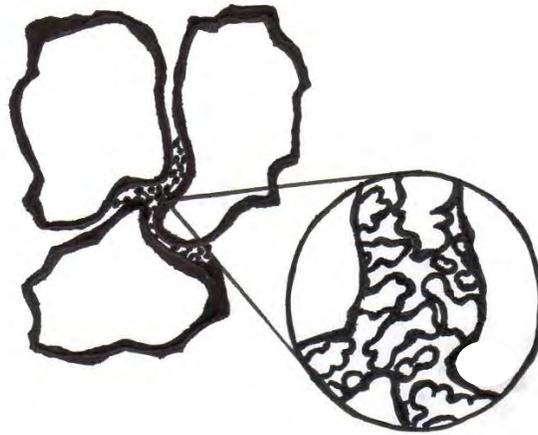


Figura 56. Esquemización del efecto de la ayuda para la sinterización sobre el cuerpo sinterizado, haciendo un acercamiento a la zona de contacto entre granos.

En la Figura 56, se esquematiza el efecto que tienen las partículas de ayuda para la sinterización añadidas en el cuerpo, las cuales al parecer se sitúan en los puntos de contacto entre los granos más grandes, sirviendo como uniones entre ellos, ya que una vez acumuladas en esta región coalescen, crecen los cuellos entre partículas pequeñas y se adhieren a lo que tienen a su alrededor reforzando de esta manera la pieza sinterizada.

VIII.6.2. Efecto de la incorporación de ayuda para la sinterización (AS) en las propiedades físicas y mecánicas.

En la Figura 57 se encuentran los resultados obtenidos de las propiedades mecánicas de las muestras sinterizadas a 900°C con la incorporación de ayuda para la sinterización. En todos los porcentajes se observa un incremento en la resistencia mecánica, el cual se comprueba con lo observado en DRX y MEB, respecto al incremento de fase amorfa y al refuerzo que ejerce la presencia de ayuda para la sinterización, “soldando” y reforzando las grietas, oponiendo mayor resistencia a que ésta se propague cuando la pieza es sometida a esfuerzos. Considerando una desviación estándar de 1MPa entre los datos de resistencia de la incorporación de ayuda para la sinterización en todos los porcentajes, se puede decir que su

comportamiento es constante, además entre menor % de AS se adicione, los costos de producción se reducirán. Por todo lo anterior se considera que el porcentaje óptimo de AS es 1% óptimo ya que representa un incremento en un 28.3% en resistencia respecto al blanco.

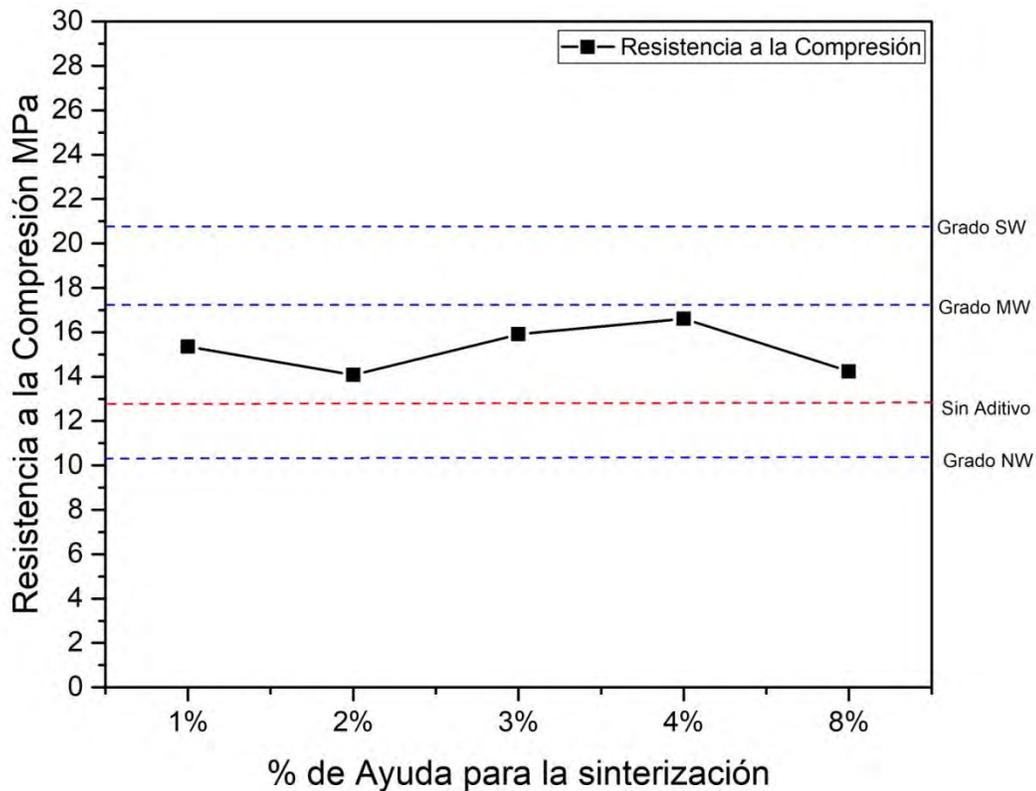


Figura 57. Relación de la resistencia a la compresión en probetas con la incorporación de ayuda para la sinterización en el grupo B.

En un principio se supuso que conforme aumentara el % de ayuda para la sinterización, también se incrementaría la resistencia mecánica, ya que se estaría favoreciendo un mayor contacto entre partículas, pero de acuerdo con lo observado en MEB, se puede suponer que cuando hay un incremento de partículas finas en el cuerpo, una porción (la óptima) sella las microgrietas entre partículas grandes a través de la formación de cuellos y crecimiento del grano; pero el porcentaje excedente de estas partículas tiende a unirse entre sí, formando pequeños aglomerados, que tratan de situarse en las grietas, pero quedan distribuidos en la superficie sin aportar un refuerzo para el cuerpo. Sin embargo, debido a su mayor reactividad, se encontró que la evolución microestructural se aceleró ligeramente al

encontrar partículas alargadas, posibles precursores de alúmina y mullita, lo cual igual permite suponer que de incrementarse la temperatura en unos 50 o 100°C se podrían encontrar fases de alta temperatura y los aglomerados formados podrían unirse por completo a la estructura.

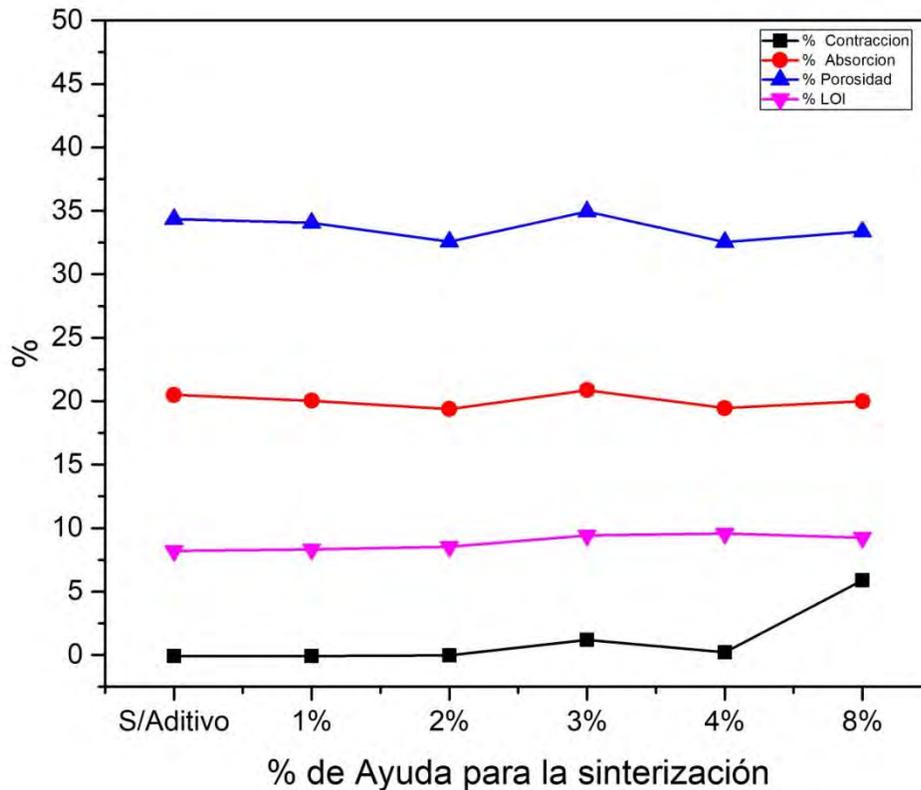


Figura 58. Relación de las propiedades físicas de probetas con la incorporación de ayuda para la sinterización en el grupo B.

Como se puede observar en la gráfica de la Figura 58 y su Tabla correspondiente en Anexo 2, las propiedades físicas no se alteran de forma importante. La propiedad física donde se observa un ligero cambio es en la contracción volumétrica, ya que la probeta blanco muestra una expansión, y se atribuye a la transformación de fase de cuarzo β a tridimita β , acompañada de un cambio de volumen de 12%, lo cual genera una cantidad considerable de grietas. Sin embargo, se observa que conforme aumenta el contenido de ayuda para la sinterización se propicia una contracción progresiva, lo cual supone que, a pesar de la formación de grietas, las partículas finas añadidas, sellan las grietas y unen las partículas de mayor tamaño, amortiguando de alguna manera el efecto de la transformación del cuarzo, inclusive

se observa una ligera disminución de la porosidad. Respecto a las pérdidas por ignición, estas aumentan en porcentajes muy pequeños (1-2%), lo cual es comprensible ya que se agrega más material al cuerpo, y este muy reactivo, que igualmente pierde material orgánico y agua. La incorporación de la ayuda para la sinterización no fue suficiente para lograr productos (ladrillos) con resistencias a la compresión suficientes que pudieran ubicarse en el nivel SW que exige la norma ASTM C62, sin embargo, si representa un incremento del 30% respecto al blanco, además de lograr un aspecto más uniforme y liso en las piezas.

IX. CONCLUSIONES

1. Debido a la formación de una cantidad considerable de fase amorfa proveniente de la descomposición de los filosilicatos, se favoreció la sinterización en estado sólido a bajas temperaturas (antes de los 900°C) del cuerpo sinterizado hecho con la materia prima del grupo B (de alto contenido de filosilicatos), lo cual causó un aumento en su resistencia mecánica de 47% respecto a la determinada en ladrillos hechos con la materia prima del grupo A (de bajo contenido de filosilicatos).
2. La evolución microestructural de los cuerpos sinterizados hechos con materia prima de ambos grupos, depende de la temperatura. Puede entenderse primeramente con la transformación de los filosilicatos en fase amorfa en estado sólido a partir de su deshidroxilación. Esta sinterización en estado sólido predomina hasta los 900°C. Entre 900 y 1100°C se lleva a cabo una transición entre sinterización en estado sólido a sinterización en fase líquida la cual proviene del reblandecimiento de los feldespatos presentes en la materia prima. Después de los 1100°C domina la sinterización en fase líquida, la cual rodea y solubiliza las fases sólidas como el cuarzo, formando superficies más homogéneas con porosidad cerrada y redondeada.
3. Todos los aditivos tuvieron un efecto favorable en el Grupo A, y no tuvieron efecto en el Grupo B, aunque el que tuvo mejor efecto fue el BaCO₃ en 1%. Este efecto fue gracias a que el grupo A contenía una cantidad considerable una considerable cantidad de tamaño submicrométrico (7%wt), bastante reactivo que favoreció la formación de fase líquida antes de los 900°C. El efecto del BaCO₃ fue debido a que se integra el ion Ba⁺², la introducción de un catión de 1.35Å de radio iónico, más grande que el de sodio (0.95Å) y calcio (0.99Å), lo cual desestabiliza más la estructura de los feldespatos, formando un feldespato alcalinotérreo), causando ruptura de enlaces y menor punto de fusión, pero este efecto no se logró en el grupo B.

4. La adición de 1% de ayuda para la sinterización en el grupo de materia prima con alto contenido de filosilicatos y granulometría más gruesa, aumentó la resistencia mecánica de cuerpos sinterizados a 900°C en aproximadamente 28% debido a tres factores: la formación de mayor fase líquida durante la sinterización, el aumento de puntos de contacto entre los granos más grandes y, el reforzamiento de microgrietas.

TRABAJOS A FUTURO

Caracterización de materia prima de diferentes estados del país de zonas ladrilleras, identificando los materiales con alto contenidos de filosilicatos los cuales proveerán de altas resistencias mecánicas a bajas temperaturas de sinterización.

Caracterización de materia prima de diferentes estados del país de zonas ladrilleras, identificando los materiales con alto contenidos de material submicrométrico en el cual se podría incorporar 1% de carbonato de bario.

Identificar materias primas con bajos contenidos de filosilicatos y bajos contenidos de material submicrométrico. A estos materiales se les puede añadir una combinación de ayuda para la sinterización y carbonato de bario para favorecer su sinterización a baja temperatura y alcanzar valores de resistencia mecánica aceptables.

Trasladar los procedimientos plasmados en esta investigación al sector ladrillero artesanal.

X. GLOSARIO

Alotropía. Propiedad que tienen ciertos elementos químicos de aparecer con diferentes características en cuanto a la física o con distintas estructuras moleculares. Una molécula que está compuesta por un único elemento y que tiene diversas estructuras recibe el nombre de alótropo.

Alteración. Se llaman procesos de alteración a todos los procesos que sufre las rocas cuando se encuentran en condiciones superficiales y en contacto con la atmósfera, la hidrósfera y la biósfera.

Alteración Hidrotermal. Cambios mineralógicos, texturales y químicos de una roca producidas ante la presencia o circulación de soluciones hidrotermales.

Desgrasante. Disminuye la plasticidad del material cerámico, y se mejoran las condiciones para trabajar la arcilla. También reducen las tensiones que se producen en la contracción que se produce en el secado de la arcilla previo a la cocción, evitando la fisuración de los objetos cerámicos.

Efecto de matriz. Efecto de todos los componentes de la muestra distintos al analito.

Filón. Es el relleno de minerales que ha colmado una fisura en la corteza terrestre.

Fractura concoidal. Es un tipo de rotura propia de materiales frágiles, de composición homogénea, pero amorfa (isótropa), que al trocearse no siguen planos naturales de separación.

Gneis. Roca metamórfica compuesta por los mismos minerales que el granito (cuarzo, feldespato y mica) pero con orientación definida en bandas, con capas alternas de minerales claros y oscuros. A veces presenta concreciones feldespáticas distribuidas con regularidad, denominándose en este caso gneis ocelado.

Gres. Material cerámico vitrificado, duro e impermeable que se obtiene mediante la cocción a altas temperaturas de una pasta de arcilla y arena con cuarzo; se utiliza para fabricar objetos domésticos resistentes al fuego, en la construcción y como material artístico.

Hábito cristalino. Describe el aspecto macroscópico que presentan los minerales.

Hábito cristalino granular. Formado por granos.

Hábito cristalino prismático. Cristales a modo de columnas o prismas.

Halo. Cerco de luz difusa que rodea a un cuerpo luminoso.

Intercrecimiento. Término de textura aplicado a la forma de ordenación entrelazada de dos minerales, debido generalmente a la cristalización simultánea de las fases o a la desmezcla de éstas.

Levigación o levigado. Es un proceso físico, que consiste en separar las partículas dependiendo de su masa y como consecuencia por su granulometría, es decir, se trata de «desleír en agua» una materia prima granulada o pulverizada hasta conseguir el depósito en el fondo del recipiente de las partículas más pesadas o gruesas.

Matriz. La matriz es el material de grano fino de una roca en el que se incluyen otros mayores, que constituyen el esqueleto o fábrica. La matriz puede estar compuesta de partículas de arcilla o fragmentos de minerales, rocas o fósiles.

Metamorfismo. Transformación sin cambio de estado de la estructura o la composición química o mineral de una roca cuando queda sometida a condiciones de temperatura o presión distintas de las que la originaron o cuando recibe una inyección de fluidos. Al cambiar las condiciones físicas, el material rocoso pasa a encontrarse alejado del equilibrio termodinámico y tenderá, en cuanto obtenga energía para realizar la transición, a evolucionar hacia un estado distinto, en equilibrio con las nuevas condiciones. Se llaman metamórficas a las rocas que resultan de esa transformación.

Neoformación. Aparición de una nueva fase mineral en sustitución de otra anterior.

Pleocroísmo. Es la facultad que presentan algunos minerales de absorber las radiaciones luminosas de distinta manera en función de la dirección de la luz incidente, especialmente cuando se iluminan con luz polarizada. Por esta propiedad,

un mismo cristal puede aparecer con coloraciones diferentes dependiendo de la orientación con la que haya quedado situado en una preparación microscópica.

Reflejo. Presencia de minerales en forma de indicio que pueden estar presentes conforme la composición de la matriz.

Roca de tipo riolítica. Una riolita es una roca volcánica rica en sílice compuesta principalmente por fenocristales de cuarzo y feldespato alcalino, a menudo con cantidades menores de plagioclasa y biotita, contenidos en una matriz vítrea o microcristalina. Su composición química es la del granito.

Rocas andesíticas o de composición intermedia. Son las rocas comprendidas entre las rocas félsicas y máficas. Reciben su nombre por la andesita, la más común de las rocas intermedias. Contienen al menos del 25 % de silicatos oscuros, principalmente anfíbol, piroxeno y biotita más plagioclasa. Estas rocas están asociadas en general a la actividad volcánica de los márgenes continentales (bordes convergentes).

Rocas félsicas o de composición granítica. Son rocas ricas en sílice (un 70 %), en las que predomina el cuarzo y el feldespato, como por ejemplo el granito y la riolita. Son, en general, de colores claros, y tienen baja densidad. Además de cuarzo y feldespato poseen normalmente un 10 % de silicatos oscuros, usualmente biotita y anfíbol.

Rocas ígneas o magmáticas. Son aquellas que se forman cuando el magma (roca fundida) se enfría y se solidifica. Si el enfriamiento se produce lentamente bajo la superficie, se forman rocas con cristales grandes denominadas rocas plutónicas o intrusivas, mientras que si el enfriamiento se produce rápidamente sobre la superficie, por ejemplo, tras una erupción volcánica, se forman rocas con cristales indistinguibles a simple vista conocidas como rocas volcánicas, efusivas o extrusivas.

XI. REFERENCIAS.

Abdel, M. M., Pöhler, K., Fuchs, F., Abd EL-Raouf, F., Abdel-Hamid El-Kaliouby, B., Koenig, H. P., y otros. (2016). Clay-bricks from recycled rock tailings. *EL SEVIER* , 16685-16696.

Acevedo-Sandoval, O., Ortiz, H. E., Cruz, S. M., & Cruz Chávez, E. (2004). El papel de oxidos de hierro en suelos. *Terra Latinoamericana (en linea)* , 22 (4), 485-497.

Andrade, C., P., B., & J. de, M. (2011). *Nanostructured Materials for Engineering Applications*. Berlin Heidelberg, Alemania: Springer.

Arndt, J., & Häberle, F. (1973). Thermal expansion and glass transition temperatures of synthetic glasses of plagioclase-like compositions. *Contr. Mineral. and Petrol.* , 175-183.

ASTM International. (2006). C373 Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specif Gravity of fired Whiteware Products. En *Glass and ceramics* (págs. 127-128). West Conshohocken, United States.

ASTM International. (2012). C62 Standard Specification for Building Brick (Solid Masonry Units Made from Clay or Shale). En *Construction* (Vol. 04.05, págs. 34-37). West Conshohocken, United States.

ASTM International. (2012). C67 Standard Test Methods for Sampling and Testing Brick and Structural Clay tile. En *Construction* (Vol. 04.05, págs. 38-49). West Conshohocken.

ASTM International. (2014). D4318 Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils. West Conshohocken.

Beltran, A. B. (2002). *Materias Primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*. Colombia: ITC.

Betancourt, D., Díaz, Y., & Martirena, F. (2013). Influencia de la adición de un 2% de carbonato de calcio en el proceso de fabricación de los ladrillos de cerámica roja: etapas de secado y cocción. *Revista Ingeniería de Construcción RIC* , 28 (2), 113 - 124.

Betancourt, D., Martirena, F., Day, R., & Diaz, Y. (2007). Influencia de la adición de carbonato de calcio en la eficiencia energética de la producción de ladrillos de cerámica roja. *Revista Ingeniería de Construcción* , 22 (3), 187-196.

C.B. Emrullahoglu, A. (2014). Effect of borogypsum on brick properties. *Construction and Building Materials* , 59, 195-203.

- Castellanos A., O. M., Rios R., C. A., Ramos G., M. A., & Plaza P., E. V. (2012). A comparative study of mineralogical transformations in fired clays from the Laboyos Valley, Upper Magdalena Basin (Colombia). *Boletín de Geología* , 43-53.
- Christogerou, A., Kavas, T., Pontikes, Y., Koyas, S., Tabak, Y., & Angelopoulos, G. (2009). Use of boron wastes in the production of heavy clay ceramics. *Ceramics International* , 35, 447-452.
- Christogerou, A., Kavas, T., Pontikes, Y., Rathossi, C., & Angelopoulos, G. (2010). Evolution of microstructure, mineralogy and properties during firing of clay-based ceramics with borates. *Ceramics international* , 36, 567-575.
- Corral, A., Guerrero, P., Moreno, T., Cruz, R., De La Mora, C. A., Delgado, R. M., y otros. (2015). Transferencia Tecnológica en las ladrilleras del Estado de Hidalgo. *Revista Latinoamericana el Ambiente y las Ciencias* (6 (12)), 2369-2373.
- Cullity, B., & Stock, S. (2001). *Elements of X-Ray Diffraction* (Tercera edición ed.). New Jersey, Estados Unidos de América: Prentice Hall.
- Darell D. Ebbing, S. D. (2010). *Química General*. Mexico, D.F.: Cengage Learning.
- Demir, I. (2008). Effect of organic residues addition on the technological. *Waste Management* , 622-627.
- Despacho viceministerial de micro y pequeña empresa MYPE e industria. (2010). *Guía de buenas practicas para ladrilleras Artesanales*. Perú. Ministerio de la producción. Resolución Ministerial N° 102-2010-PRO.
- E. Brown, M. (2001). *Introduction to Thermal Analysis* (Segunda edición ed., Vol. I). (J. Simon, Ed.) Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- Elimbi, A., M. Dika, J., & N. Djangang, C. (2014). Effects of Alkaline Additives on the Thermal Behavior and Properties of Cameroonian Poorly Fluxing Clay Ceramics. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* , 2, 484-501.
- Evans, D. L. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist* , 185-187.
- Francis, R. &. (1976). La cochura de las arcillas. En F. Singer, & S. S. Singer, *Cerámica Industrial* (J. Dominguez Sanz, Trad., Vol. I, pág. 762). Bilbao, España: URMO, S. A. de Ediciones Espartero, 10- Bilbao- 9.
- G., C., Sebastian, E., & de la Torre, M. (2005). Mineralogical and physical behavior of solids bricks with additives. *Construction and Building Materials* , 19, 39-48.
- Gridi-Bennadji, F., Beneu, B., Laval, J., & Blanchart, P. (2008). Structural transformations of Moscovita at high temperature by X-ray and neutron diffraction. *Applied clay science* , 38, 259-267.

Grim. (1976). La cochura de las arcillas. En F. Singer, & S. S. Singer, *Cerámica industrial*. (J. Dominguez Sanz, Trad., Primera edición ed., Vol. I, pág. 762). Bilbao, España: URMO, S.A. de Ediciones Espartero, 10- Bilbao-9.

Guggenheim, S., & Martin, R. (1995). Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals* , 43 (2), 255-256.

Hernández Yañez, O. A. Caracterización mineralógica y química de arcillas de suelos utilizados en la industria ladrillera en el estado de Hidalgo, México. *Tesis de Licenciatura*. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

Hillier, S. (2000). Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XDR: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. *Clay minerals* , 35, 291-302.

Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (2016). *Análisis de mercado del sector de la construcción y proyecto piloto a nivel región, basado en un portafolio de políticas públicas, con el objetivo de reducir los contaminantes climáticos de vida corta (CCVC), de ladrilleras artesanales en México*. México: Informe final. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC).

J. Linares, F. H. (2008). *La arcilla como material cerámico, características y comportamiento*. . Granada: Universidad de Granada.

Johari, I., Said, S., Hisham, B., Bakar, A., & Ahmad, Z. (2010). Effect of the change of firing temperature on microstructure and physical properties of clay bricks from Beruas (Malaysia). *Science of Sintering* , 42, 245-254.

Lassinantti Gualtieri, M., Gualtieri, A. F., Gagliardi, S., Ruffini, P., Ferrari, R., & Hanuskova, M. (2010). Thermal conductivity of fired clays: Effects of mineralogical and physical properties of the raw materials. *Applied Clay Science* , 49, 269-275.

Lecomte-Nana, G., Bonnet, J., & Blanchart, P. (2011). Investigation of the sintering mechanisms of kaolin-muscovite. *Applied clay science* , 445-451.

Malvern Panalytical. (s.f.). *Malvern Panalytical*. Recuperado el 28 de Marzo de 2018, de <https://www.malvernpanalytical.com/es/learn/events-and-training/webinars/W140203Masterclass1LaserDiffractionParticleSizeAnalysis>

Moorey, P. R. (1999). *Ancient Mesopotamian Materials and Industries: The Archaeological Evidence*. Eisenbrauns, USA.

Morales Güeto, J. (2005). *Tecnología de los materiales cerámicos*. Madrid: Díaz de Santos.

Niroumand, H., Zain, M. F., & Naghavi Alhosseini, S. (2013). The influence of nano-clays on Compressive Strength of earth bricks as Sustainable Materials. *Procedia Social and Behavioral Sciences* , 862-865.

Ordoñez, H. D. Influencia de la mineralogía y temperatura de sinterización en las propiedades de ladrillos fabricados en El Arenal-Actopan, Hidalgo, México. (*Tesis de licenciatura*). Universidad Autonoma del Estado de Hidalgo, Hidalgo.

Pablo, L. d. (1964). Las arcillas I. Clasificación, identificación, usos y especificaciones industriales: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana. *XXVII (2)* , 49-92.

Rahaman, M. N. (2003). *Ceramic Processing and Sintering* (Segunda Edición ed.). CRC Press.

Ramírez Calderón, Y. E. Determinación de las fases presentes en pisos y revestimientos cerámicos a base de arcilla cocidos a diferentes temperaturas y su influencia en las propiedades técnicas. (*Tesis de Maestría*). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

Ramirez Fernandez, M. Estudio de la cristalquímica y cuantificación por difracción de rayos X en materiales tipo hidrocalcita procedentes de la química del cemento. *Tesis doctoral*. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid.

Richerson, D. W. (2005). *Modern Ceramic Engineering* (Tercera ed.). Boca Raton, Florida, Estados Unidos: Taylor y Francis group.

Rivera, L. H. (15 de Noviembre de 2010). Microscopía Óptica de Minerales. *Boletín No.1 Serie J Tópicos de Geología* . Lima, Perú: INGEMMET.

Saleiro, G., & Holanda, J. (2012). Processing of red ceramic using a fast-firing cycle. *Cerámica* , 58, 393-399.

Salmang, H. (1954). *Los fundamentos físicos y químicos de la cerámica*. (Tercera edición ed.). (S. Verlag, Ed., & J. Bautista Vericad, Trad.) San Magín, Barcelona: Reverté.

Secretaria de Comunicaciones y Transportes. (29 de Noviembre de 2007). M·MMP·1·07/07. Métodos de muestreo y pruebas de Materiales. *Límites de Consistencia* . México.

Serra, M., Picicco, M., Moyas, E., Suarez, G., Aglietti, E., & Rendtorff, N. (2012). Talc, Spodumene and Calcium Carbonate effect as secondary fluxes in triaxial ceramic properties. *Procedia materials science* , 397-402.

Singer, F., & S. Singer, S. (1979). *Cerámica Industrial* (Primera Edición ed., Vol. I). (J. Dominguez Sanz, Trad.) España: URMO, S.A. de ediciones Espartero,10-Bilbao-9.

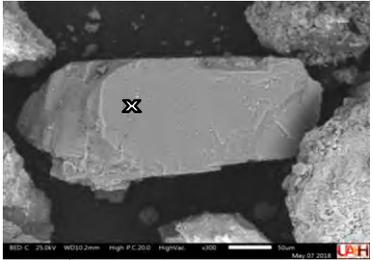
Unido, W. R. (2016). *Wienerberger*. Recuperado el 23 de Septiembre de 2016, de Wienerberger: <http://wienerberger.co.uk/about-us/how-are-bricks-and-roof-tiles-made>

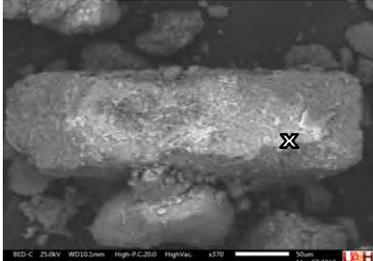
Uslu, T., & Arol, A. (2004). Use of boron waste as an additive in red bricks. *waste Management* , 24, 217-220.

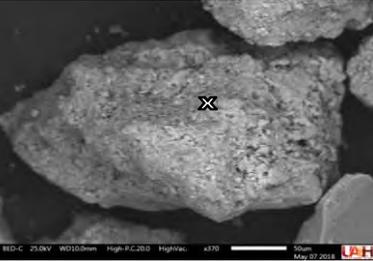
Viani, A., Cultrone, G., Sotiriadis, K., Sevcík, R., & Sasek, P. (2018). The use of mineralogical indicators for the assessment of firing temperature in fired-clay bodies. *Applied clay science* , 163, 108-118.

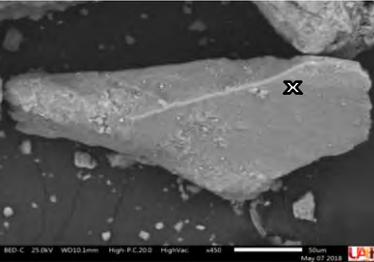
Yachang Yang, S.-Y. Y. (2014). The making of fired clay bricks in China some 5000 years ago. *Archaeometry* , 220-227.

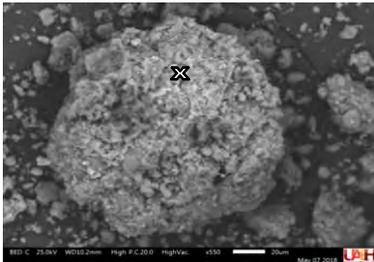
ANEXO 1. MICROANÁLISIS DE MUESTRAS ANALIZADAS POR MEB-DRX.

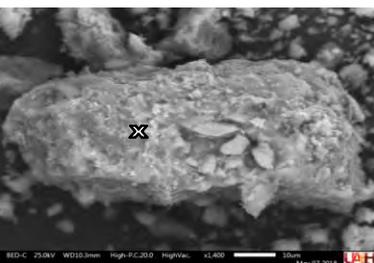
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
ACT1. Figura 16- b) 	C K		12.011				
	O K	39.1	15.999	2.444	6.4136	6.41	O(6.41)
	Na K	3.7	22.989	0.161	0.4224	0.42	Na(0.42)
	Mg K		24.312				
	Al K	14.7	26.981	0.545	1.4298	1.43	Al(1.43)
	Si K	34	28.086	1.211	3.1769	3.18	Si(3.18)
	K K	0.5	39.102	0.013	0.0336	0.03	
	Ca K	8	40.08	0.200	0.5238	0.52	Ca(0.52)
	Ti K		47.9				
	Fe K		55.847				
Total		100		4.573			
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Plagioclasa	$\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_3\text{AlO}_8$		Átomos tot.	K=Átomos/n		
		Fórmula Empírica		12	2.6243		

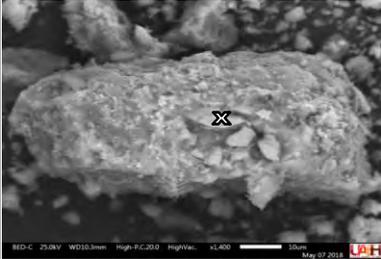
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
ACT1. Figura 16- c) 	C K		12.011				
	O K	52.6	15.999	3.288	7.8930	7.89	O(7.89)
	Na K	5.2	22.989	0.226	0.5430	0.54	Na(0.54)
	Mg K	0.7	24.312	0.029	0.0691	0.07	
	Al K	11.3	26.981	0.419	1.0055	1.01	Al(1.01)
	Si K	27.1	28.086	0.965	2.3165	2.32	Si(2.32)
	K K	0.5	39.102	0.013	0.0307	0.03	
	Ca K	1.8	40.08	0.045	0.1078	0.11	Ca(0.11)
	Ti K		47.9				
	Fe K	0.8	55.847	0.014	0.0344		
Total		100		4.998			
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Plagioclasa	$\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_3\text{AlO}_8$		Átomos tot.	K=Átomos/n		
		Fórmula Empírica		12	2.4008		

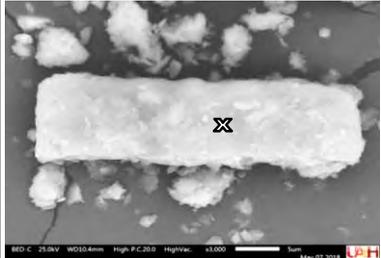
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
ACT1. Figura 16- d) 	C K		12.011				
	O K	54.2	15.999	3.388	2.0533	2.05	O(2)
	Na K		22.989		0.0000	0.00	
	Mg K	0.9	24.312	0.037	0.0224	0.02	
	Al K	5.6	26.981	0.208	0.1258	0.13	
	Si K	30.1	28.086	1.072	0.6496	0.65	Si(0.65)
	K K	0.9	39.102	0.023	0.0140	0.01	
	Ca K	4.9	40.08	0.122	0.0741	0.07	
	P k	2.5	30.973	0.081	0.0489	0.05	
	Fe K	1.1	55.847	0.020	0.0119	0.01	
Total		100.2		4.950			
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Cuarzo	SiO_2		Átomos tot.	K=Átomos/n		
		Fórmula Empírica		3	0.6061		
Observaciones:	Cuarzo con influencia de silicatos en forma de partículas						

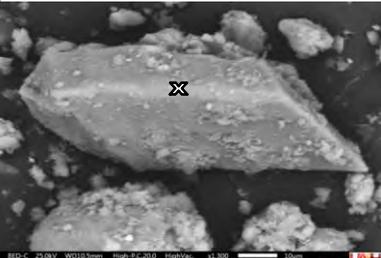
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
ACT1. Figura 16- e) 	C K		12.011				
	O K	57.4	15.999	3.588	2.2113	2.21	O(2.2)
	Na K		22.989				
	Mg K		24.312				
	Al K	7.3	26.981	0.271	0.1668	0.17	
	Si K	27.5	28.086	0.979	0.6035	0.60	Si(0.6)
	K K	1.5	39.102	0.038	0.0236	0.02	
	Ca K	1.2	40.08	0.030	0.0185	0.02	
	Ti K		47.9				
	Fe K	5	55.847	0.090	0.0552	0.06	
Total		99.9		4.867			
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Cuarzo	SiO₂		Átomos tot.	K=Átomos/n		
		Fórmula Empírica		3	0.6164		

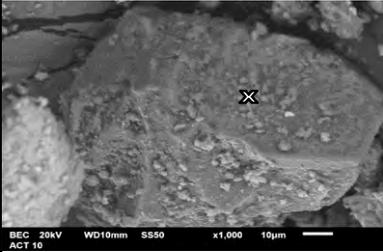
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
ACT6. Figura 17- a) 	C K		12.011				
	O K	57.1	15.999	3.569	15.6209	15.6	O(15.6)
	Na K		22.989				
	Mg K	1.6	24.312	0.066	0.2880	0.3	Mg(0.3)
	Al K	10	26.981	0.371	1.6222	1.6	Al(1.6)
	Si K	24.4	28.086	0.869	3.8025	3.8	Si(3.8)
	K K	1.7	39.102	0.043	0.1903	0.2	K(0.2)
	Ca K	1.8	40.08	0.045	0.1966	0.2	Ca(0.2)
	Ti K	0.4	47.9	0.008	0.0366	0.0	
	Fe K	3.1	55.847	0.056	0.2430	0.2	Fe(0.2)
Total		100.1		5.026			
Por comparación empírica con la fórmula empírica de:	Illita	$K_{0.6}(H_2O)_{0.4}Al_{1.3}Mg_{0.3}Fe_{0.2}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2 \cdot (H_2O)$		Átomos tot.	K=Átomos/n		
				22	4.3769		

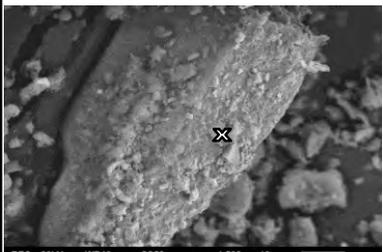
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
ACT6. Figura 17- b) 	C K		12.011				
	O K	49.3	15.999	3.081	8.2516	8.3	O(8.3)
	Na K	4.5	22.989	0.196	0.5242	0.5	Na(0.5)
	Mg K	0.6	24.312	0.025			
	Al K	11.9	26.981	0.441	1.1811	1.2	Al(1.2)
	Si K	31.2	28.086	1.111	2.9747	3.0	Si(3)
	K K	1	39.102	0.026	0.0685	0.1	K(0.1)
	Ca K	0.6	40.08	0.015	0.0401		
	Ti K		47.9				
	Fe K	1	55.847	0.018	0.0479		
Total		100.1		4.855			
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Anortoclasa	$Na_{0.75}K_{0.25}AlSi_3O_8$		Átomos tot.	K=Átomos/n		
		Fórmula Empírica		13	2.6778		

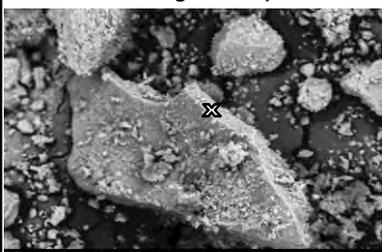
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
ACT6. Figura 17- b) 	C K		12.011				
	O K	53.9	15.999	3.369	8.8330	8.8	O(8.8)
	Na K	1.5	22.989	0.065	0.1711	0.2	Na(0.2)
	Mg K		24.312				
	Al K	15.3	26.981	0.567	1.4868	1.5	Al(1.5)
	Si K	23	28.086	0.819	2.1471	2.1	Si(2.1)
	K K	5.4	39.102	0.138	0.3621	0.4	K(0.4)
	Ca K		40.08				
	Ti K		47.9				
	Fe K	0.9	55.847	0.016	0.0423		
	Total	100		4.958			
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Sanidino	$K_{0.75}Na_{0.25}AlSi_3O_8$		Átomos tot.	K=Átomos/n		
		Fórmula Empírica		13	2.6219		

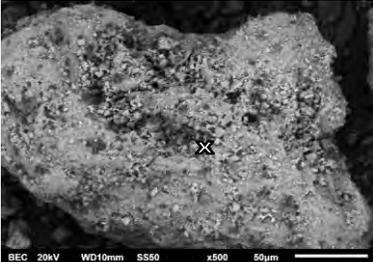
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas	
ACT6. Figura 17- c) 	C K	17.8	12.011	1.482	0.7551	0.76		
	O K	54.9	15.999	3.431	1.7484	1.75	O(1.75)	
	Na K		22.989					
	Mg K	0.5	24.312	0.021	0.0105	0.01		
	Al K	1.9	26.981	0.070	0.0359	0.04		
	Si K	24.4	28.086	0.869	0.4427	0.44	Si(0.44)	
	K K		39.102					
	Ca K	0.3	40.08	0.007	0.0038	0.00		
	Ti K		47.9					
	Fe K	0.4	55.847	0.007	0.0036	0.00		
	Total	100.2		5.888				
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Cuarzo	SiO_2		Átomos tot.	K=Átomos/n			
		Fórmula Empírica		3	0.5095			
Observaciones:	Cuarzo con reflejo de Caolín							

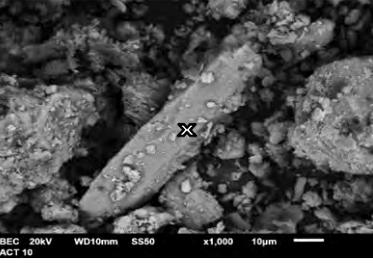
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
ACT6. Figura 17- d) 	C K		12.011				
	O K	49	15.999	3.063	8.0550	8.1	O(8.1)
	Na K	7.7	22.989	0.335	0.8809	0.9	Na(0.9)
	Mg K		24.312				
	Al K	10.7	26.981	0.397	1.0430	1.0	Al(1)
	Si K	31.8	28.086	1.132	2.9778	3.0	Si(3)
	K K		39.102				
	Ca K	0.3	40.08	0.007	0.0197	0.0	
	Ti K		47.9				
	Fe K	0.5	55.847	0.009	0.0235	0.0	
	Total	99.99		4.943			
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Albita	$Na_{0.95}Ca_{0.05}Al_{1.05}Si_{2.95}O_8$		Átomos tot.	K=Átomos/n		
		Fórmula Empírica		13	2.6300		
Observaciones:							

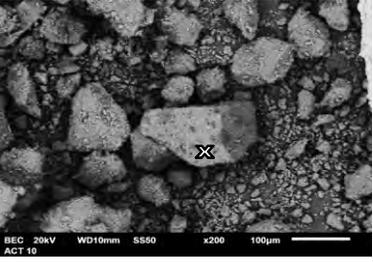
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
ACT10. Figura 18- a) 	C K	12.97	12.011	1.080	5.3656	5.37	
	O K	51.13	15.999	3.196	15.8796	15.88	O(15.88)
	Na K		22.989				
	Mg K	1.21	24.312	0.050	0.2473	0.25	Mg(0.25)
	Al K	5.16	26.981	0.191	0.9503	0.95	Al(0.95)
	Si K	25.38	28.086	0.904	4.4901	4.49	Si(4.49)
	K K	0.87	39.102	0.022	0.1106	0.11	K(0.11)
	Ca K	0.84	40.08	0.021	0.1041	0.10	Ca(0.1)
	Ti K		47.9				
	Fe K	2.45	55.847	0.044	0.2180	0.22	Fe(0.22)
	Total	100.01			4.428		
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Illita	$K_{0.6}(H_2O)_{0.4}Al_{1.3}Mg_{0.3}Fe_{0.1}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2 \cdot (H_2O)$		Átomos tot.	K=Átomos/n		
				22	4.9689		
Observaciones:	illita con problemas de identificación						

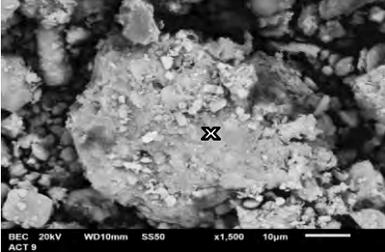
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
ACT10. Figura 18- b) 	C K	6.69	12.011	0.557	2.5888	2.59	
	O K	44.81	15.999	2.801	13.0177	13.02	O(13.07)
	Na K	0.41	22.989	0.018	0.0829	0.08	Na(0.08)
	Mg K	3.69	24.312	0.152	0.7054	0.71	Mg(0.71)
	Al K	7.61	26.981	0.282	1.3109	1.31	Al(1.32)
	Si K	23.39	28.086	0.833	3.8707	3.87	Si(3.89)
	K K	0.86	39.102	0.022	0.1022	0.10	K(0.1)
	Ca K	5.06	40.08	0.126	0.5868	0.59	Ca(0.59)
	Ti K		47.9				
	Fe K	7.49	55.847	0.134	0.6234	0.62	
	Total	100.01			4.368		
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Montmorillonita	$(NaCa)_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$		Átomos tot.	K=Átomos/n		
				20.3	4.6478		

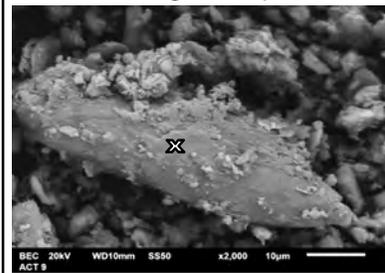
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
ACT10. Figura 18- c) 	C K		12.011				
	O K	50.15	15.999	3.135	13.1074	13.11	O(13.11)
	Na K	0.97	22.989	0.042	0.1764	0.18	Na(0.18)
	Mg K	0.85	24.312	0.035	0.1462	0.15	Mg(0.15)
	Al K	8.68	26.981	0.322	1.3452	1.35	Al(1.35)
	Si K	33.01	28.086	1.175	4.9147	4.91	Si(4.91)
	K K	3.62	39.102	0.093	0.3871	0.39	K(0.39)
	Ca K	0.63	40.08	0.016	0.0657	0.07	Ca(0.07)
	Ti K		47.9				
	Fe K	2.1	55.847	0.038	0.1572	0.16	
	Total	100.01			4.855		
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Montmorillonita	$(NaCa)_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$		Átomos tot.	K=Átomos/n		
				20.3	4.1816		

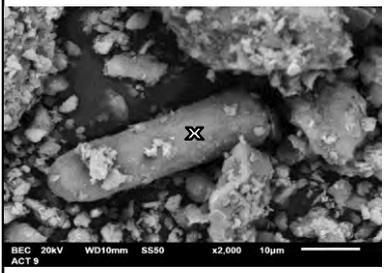
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
ACT10. Figura 18- d) 	C K	7.09	12.011	0.590	1.7228		
	O K	49.11	15.999	3.070	8.9584	8.96	O(8.96)
	Na K	0.61	22.989	0.027	0.0774	0.08	Na(0.08)
	Mg K	0.86	24.312	0.035	0.1032		
	Al K	8.9	26.981	0.330	0.9627	0.96	Al(0.96)
	Si K	25.81	28.086	0.919	2.6820	2.68	Si(2.67)
	K K	4.28	39.102	0.109	0.3194	0.32	K(0.32)
	Ca K	1.06	40.08	0.026	0.0772	0.08	
	Ti K		47.9		0.0000		
	Fe K	2.28	55.847	0.041	0.1191	0.12	
Total	100			4.454			
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Sanidino	$K_{0.75}Na_{0.25}AlSi_3O_8$		Átomos tot.	K=Átomos/n		
		Fórmula Empírica		13	2.9185		

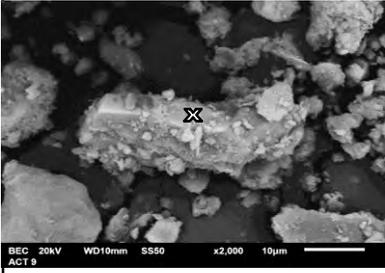
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
ACT10. Figura 18- e) 	C K	5.03	12.011	0.419	1.6211	1.62	
	O K	31.63	15.999	1.977	7.6528	7.65	O(7.65)
	Na K	1.26	22.989	0.055	0.2122	0.21	Na(0.21)
	Mg K	7.77	24.312	0.320	1.2371	1.24	
	Al K	6.65	26.981	0.246	0.9541	0.95	Al(0.95)
	Si K	24.4	28.086	0.869	3.3629	3.36	Si(3.36)
	K K	0.49	39.102	0.013	0.0485	0.05	
	Ca K	8.47	40.08	0.211	0.8180	0.82	Ca(0.82)
	Ti K	1.94	47.9	0.041	0.1568	0.16	
	Fe K	10.41	55.847	0.186	0.7215	0.72	
Total	100.01			3.358			
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Anortita	$Na_{0.05}Ca_{0.95}Al_{1.95}Si_{2.05}O_8$		Átomos tot.	K=Átomos/n		
		Fórmula Empírica		13	3.8709		
Observaciones:	Anortita con posible partículas de ankerita en la superficie.						

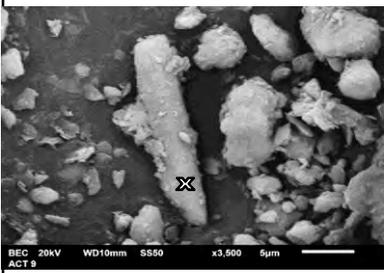
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
ACT10. Figura 18- f) 	C K		12.011				
	O K	47.06	15.999	2.941	18.5847	18.58	O(18.58)
	Na K	4.26	22.989	0.185	1.1708	1.17	Na(1.17)
	Mg K		24.312		0.0000		
	Al K	12.69	26.981	0.470	2.9717	2.97	Al(2.97)
	Si K	30.17	28.086	1.074	6.7870	6.79	Si(6.79)
	K K	0.46	39.102	0.012	0.0743		
	Ca K	3.93	40.08	0.098	0.6195	0.62	Ca(0.62)
	Ti K		47.9		0.0000		
	Fe K	1.47	55.847	0.026	0.1663	0.17	Fe(0.17)
Total	100.04			4.796			
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Nontronita	$Na_{0.3}Fe_2Si_3AlO_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$		Átomos tot.	K=Átomos/n		
		Fórmula Empírica		30.3	6.3182		

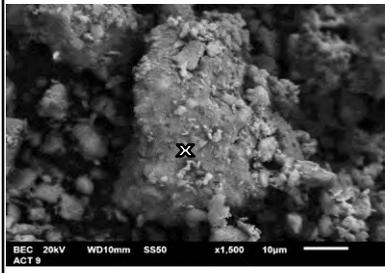
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
ACT9. Figura 19- a) 	C K	8.37	12.011	0.697	2.9696	3.0	
	O K	47.62	15.999	2.976	12.6838	12.7	O(12.8)
	Na K		22.989				
	Mg K	2.17	24.312	0.089	0.3804	0.4	Mg(0.4)
	Al K	9.66	26.981	0.358	1.5257	1.5	Al(1.5)
	Si K	25.38	28.086	0.904	3.8508	3.9	Si(3.9)
	K K	1.54	39.102	0.039	0.1678	0.2	K(0.2)
	Ca K	1.08	40.08	0.027	0.1148	0.1	Ca(0.1)
	Cu K	1.29	63.546	0.020	0.0865	0.1	
	Fe K	2.89	55.847	0.052	0.2205	0.2	Fe(0.2)
	Total	100			5.163		
Por comparación empírica con la fórmula empírica de:	Illita	$K_{0.6}(H_2O)_{0.4}Al_{1.3}Mg_{0.3}Fe_{0.2}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2 \cdot (H_2O)$		Átomos tot.	K=Átomos/n		
Observaciones:	Asociación de minerales de illita a vermiculita por contenidos de Mg						

Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
ACT9. Figura 19- b) 	C K	10.33	12.011	0.860	0.5986	0.6	
	O K	44.34	15.999	2.771	1.9289	1.9	O(1.9)
	Na K		22.989				
	Mg K		24.312				
	Al K	1.54	26.981	0.057	0.0397	0.0	
	Si K	41.62	28.086	1.482	1.0314	1.0	Si(1)
	K K		39.102				
	Ca K	0.43	40.08	0.011	0.0075		
	Cu K	1.74	63.547				
	Fe K		55.847	0.000	0.0000		
	Total	100			4.310		
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Cuarzo	SiO₂		Átomos tot.	K=Átomos/n		
		Fórmula Empírica		3	0.6960		

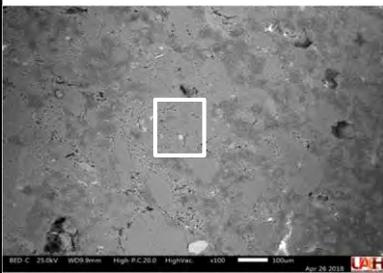
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
ACT9. Figura 19- c) 	C K		12.011				
	O K	51.51	15.999	3.220	1.9821	2.0	O(2)
	Na K		22.989				
	Mg K	0.43	24.312				
	Al K	2.49	26.981	0.092	0.0568	0.1	
	Si K	43.6	28.086	1.552	0.9557	1.0	Si(1)
	K K	0.34	39.102	0.009	0.0054	0.0	
	Ca K	0.35	40.08				
	Ti K		47.9				
	Fe K	1.18	55.847	0.021	0.0130		
	Total	99.9			4.873		
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Cuarzo	SiO₂		Átomos tot.	K=Átomos/n		
		Fórmula Empírica		3	0.6156		

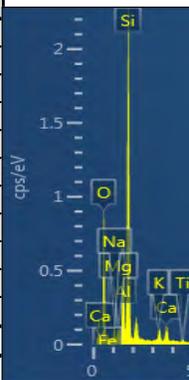
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas	
ACT9. Figura 19- d) 	C K	4.42	12.011	0.368	1.2006	1.20		
	O K	42.17	15.999	2.636	8.5997	8.60	O(8.6)	
	Na K		22.989					
	Mg K	1.33	24.312	0.055	0.1785	0.18		
	Al K	5.93	26.981	0.220	0.7171	0.72	Al(0.72)	
	Si K	11.06	28.086	0.394	1.2848	1.28	Si(1.28)	
	K K	0.38	39.102	0.010	0.0317	0.03	K(0.03)	
	Ca K	0.39	40.08	0.010	0.0317	0.03		
	Ti K	13.06	47.9	0.273	0.8896	0.89		
	Cu K	1.29	63.546	0.020	0.0662	0.07		
	Fe K	19.97	55.847	0.358	1.1667	1.17		
Total	100		3.984					
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Sanidino	$K_{0.75}Na_{0.25}AlSi_3O_8$		Átomos tot.	K=Átomos/n			
Observaciones:		Fórmula Empírica		13	3.2627			
Sanidino con posible ilmenita								

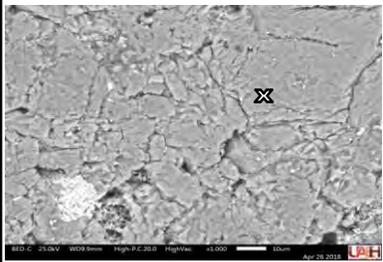
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas	
ACT9. Figura 19- e) 	C K	14.24	12.011	1.186	2.6192	2.6		
	O K	46.76	15.999	2.923	6.4568	6.5	O(6.5)	
	Na K	1.82	22.989	0.079	0.1749	0.2	Na(0.2)	
	Mg K	0.39	24.312	0.016	0.0354	0.0		
	Al K	9.7	26.981	0.360	0.7942	0.8	Al(0.8)	
	Si K	20.35	28.086	0.725	1.6007	1.6	Si(1.6)	
	K K	0.72	39.102	0.018	0.0407	0.0		
	Ca K	3	40.08	0.075	0.1654	0.2	Ca(0.2)	
	Ti K		47.9					
	Cu K	1.5	63.546	0.024	0.0521	0.1		
	Fe K	1.53	55.847	0.027	0.0605	0.1		
Total	99.99		5.432					
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Plagioclasa	$Na_{0.5}Ca_{0.5}Si_3AlO_8$		Átomos tot.	K=Átomos/n			
Observaciones:		Fórmula Empírica		12	2.2092			
Posible plagioclasa cálcica								

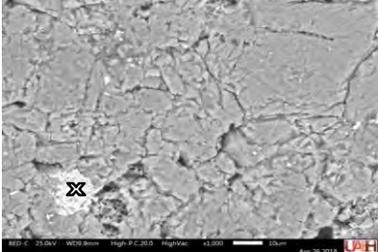
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas	
ACT9. Figura 19- f) 	C K	7.79	12.011	0.649	3.0203	3.02		
	O K	43.11	15.999	2.695	12.5480	12.55	O(12.55)	
	Na K	0.47	22.989	0.020	0.0952	0.10	Na(0.1)	
	Mg K	0.72	24.312	0.030	0.1379	0.14	Mg(0.14)	
	Al K	9.62	26.981	0.357	1.6604	1.66	Al(1.66)	
	Si K	30.71	28.086	1.093	5.0919	5.09	Si(5.09)	
	K K	3.11	39.102	0.080	0.3704	0.37	K(0.37)	
	Ca K	0.74	40.08	0.018	0.0860	0.09	Ca(0.09)	
	Ti K		47.9		0.0000			
	Fe K	3.72	55.847	0.067	0.3102	0.31		
	Total	99.99		4.359				
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Montmori-llonita	$(NaCa)_{0.3}(Al,Mg)_2$		Átomos tot.	K=Átomos/n			
Observaciones:		$Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$		20.3	4.6568			
Posible montmorillonita con reflejo de partículas de cuarzo								

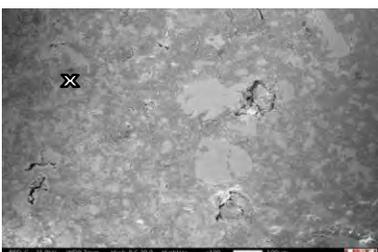
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
Acercamiento a puntos blancos Figura 33 e) 	C K		12.011				
	O K	37.52	15.999	2.345	1.9737	1.97	O(1.97)
	Na K		22.989				
	Mg K		24.312				
	Al K	2.64	26.981	0.098	0.0824	0.08	
	Si K	1.24	28.086	0.044	0.0372	0.04	
	K K		39.102				
	Ca K		40.08				
	Ti K	9.45	47.9	0.197	0.1660	0.17	
	Fe K	49.15	55.847	0.880	0.7407	0.74	Fe(0.74)
Total	100		3.565				
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Hematita	Fe₂O₃		Átomos tot.	K=Átomos/n		
		Fórmula Empírica		3	0.8416		
Observaciones:	Puede asociarse con hematita aunque el calculo no es exacto						

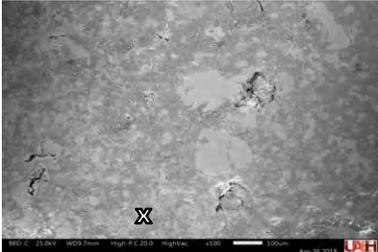
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
Figura 40- a) 	C K		12.011				
	O K	56.6	15.999	3.538	9.0568	9.06	O(9.06)
	Na K	2.4	22.989	0.104	0.2673	0.27	Na(0.27)
	Mg K	1.1	24.312	0.045	0.1158	0.12	
	Al K	8	26.981	0.297	0.7591	0.76	Al(0.76)
	Si K	27.1	28.086	0.965	2.4702	2.47	Si(2.47)
	K K	1.2	39.102	0.031	0.0786	0.08	
	Ca K	1.5	40.08	0.037	0.0958	0.10	Ca(0.1)
	K k	1.2	39.102	0.031	0.0786	0.08	
	Ti k	0.4	47.9	0.008	0.0214	0.02	
	Fe	1.7	55.847	0.030	0.0779	0.08	
	Total	101.2		5.078			
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Albita	Na_{0.95}Ca_{0.05}Al_{1.05}Si_{2.95}O₈		Átomos tot.	K=Átomos/n		
		Fórmula Empírica		13	2.5601		
Observaciones:	Plagioclasa asociada con Albita pero con reflejo de Calcio						

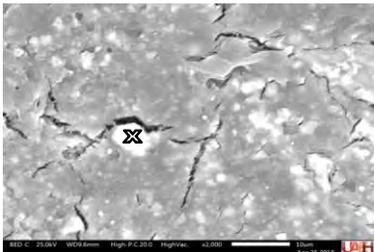


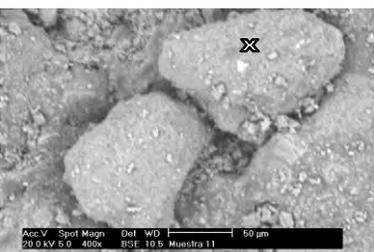
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
Figura 40- b) 	C K		12.011				
	O K	55.7	15.999	3.481	8.8910	8.89	O(8.89)
	Na K	6.6	22.989	0.287	0.7332	0.73	Na(0.73)
	Mg K		24.312				
	Al K	11.6	26.981	0.430	1.0980	1.10	Al(1.1)
	Si K	23.3	28.086	0.830	2.1186	2.12	Si(2.12)
	K K		39.102				
	Ca K	2.5	40.08	0.062	0.1593	0.16	Ca(0.16)
	K k	0.3	39.102	0.008	0.0196	0.02	
	Fe K		55.847			0.0000	
Total	100		5.090				
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Albita	Na_{0.95}Ca_{0.05}Al_{1.05}Si_{2.95}O₈		Átomos tot.	K=Átomos/n		
		Fórmula Empírica		13	2.5538		

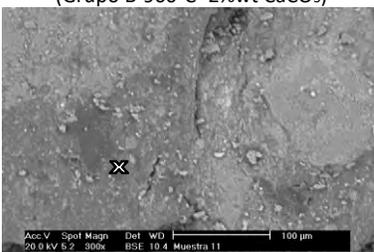
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
Figura 40- b) 	C K	12.9	12.011	1.074	1.0672		
	O K	52.2	15.999	3.263	3.2420	3.24	O(3.24)
	Na K		22.989				
	Mg K	1.8	24.312	0.074	0.0736	0.07	
	Al K	0.5	26.981	0.019	0.0184	0.02	
	Si K	0.5	28.086	0.018	0.0177	0.02	
	K K		39.102				
	Ca K	0.5	40.08	0.012	0.0124	0.01	
	Ti K	2.2	47.9	0.046	0.0456	0.05	
	Fe K	29.4	55.847	0.526	0.5231	0.52	Fe(0.52)
	Total	100			5.032		
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Hematita	Fe₂O₃		Átomos tot.	K=Átomos/n		
		Fórmula Empírica		5	0.9937		
Observaciones:	Hematita con efecto de matriz						

Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
Figura 40- c) 	C K		12.011				
	O K	40.9	15.999	2.556	6.8386	6.84	O(6.84)
	Na K		22.989				
	Mg K	2	24.312	0.082	0.2201	0.22	
	Al K	6.3	26.981	0.233	0.6246	0.62	Al(0.62)
	Si K	36.7	28.086	1.307	3.4955	3.50	Si(3.5)
	K K	1.7	39.102	0.043	0.1163	0.12	
	Ca K	8.5	40.08	0.212	0.5673	0.57	Ca(0.57)
	Ba K	1.9	137.34	0.014	0.0370	0.04	
	Fe K	2.1	55.847	0.038	0.1006	0.10	
	Total	100.1			4.486		
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Plagioclasa	Na_{0.5}Ca_{0.5}Si₃AlO₈		Átomos tot.	K=Átomos/n		
		Fórmula Empírica		12	2.6751		
Observaciones:	Probable plagioclasa deficiente de Sodio y con indicios de Bario						

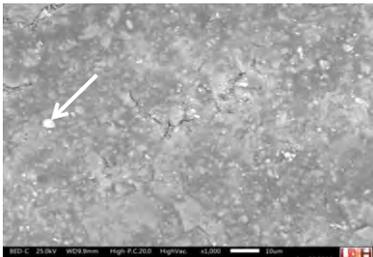
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
Figura 40- c) 	C K		12.011				
	O K	50.5	15.999	3.156	1.9357	1.94	O(1.94)
	Na K	1	22.989	0.043	0.0267	0.03	
	Mg K	1.3	24.312	0.053	0.0328	0.03	
	Al K	6.9	26.981	0.256	0.1568	0.16	
	Si K	36.9	28.086	1.314	0.8057	0.81	Si(0.81)
	K K	0.5	39.102	0.013	0.0078	0.01	
	Ca K	0.8	40.08	0.020	0.0122	0.01	
	Ti K	0.5	47.9	0.010	0.0064	0.01	
	Ba K	0.1	137.34	0.001	0.0004	0.00	
	Fe K	1.4	55.847	0.025	0.0154	0.02	
Total	99.9			4.892			
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Cuarzo	SiO₂		Átomos tot.	K=Átomos/n		
		Fórmula Empírica		3	0.6133		
Observaciones:	Cuarzo con efecto de matriz						

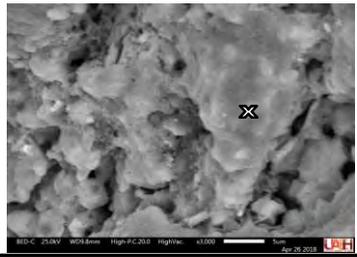
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
Figura 40- d) 	C K	17.2	12.011				
	O K	59	15.999				
	Na K		22.989				
	Mg K		24.312				
	Al K		26.981				
	Si K	1.4	28.086				
	Sr K	15.1	87.62				
	Ca K	0.5	40.08				
	Ba K	1.2	137.34				
	S K	5.6	32.064				
Total	100						
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	El microanálisis muestra indicios de bario y carbono lo cual se podría relacionar con BaCO ₃ , pero no se puede realizar un cálculo porque los niveles no son suficientes, y se ven influenciados por la detección errónea de estroncio y azufre.						
Observaciones:							

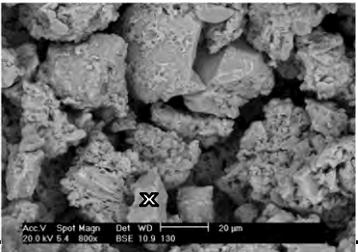
Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
Acercamiento a la Figura 46 b) 	C K		12.011				
	O K	16.36	15.999	1.023	5.8333	5.83	O(5.83)
	Na K		22.989				
	Mg K	1.27	24.312	0.052	0.2980	0.30	Mg(0.3)
	Al K	8.22	26.981	0.305	1.7379	1.74	Al(1.74)
	Si K	63.48	28.086	2.260	12.8935	12.89	Si(12.89)
	K K	3.37	39.102	0.086	0.4916	0.49	K(0.49)
	Ca K		40.08				
	Ti K		47.9				
	Fe K	7.3	55.847	0.131	0.7457	0.75	Fe(0.75)
Total	100		3.857				
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Illita	K _{0.6} (H ₃ O) _{0.4} Al _{1.3} Mg _{0.3} Fe _{0.1} Si _{3.5} O ₁₀ (OH) ₂ (H ₂ O)		Átomos tot.	K=Atomos/n		
Observaciones:	Difícil identificación, probable Illita con reflejo de cuarzo						

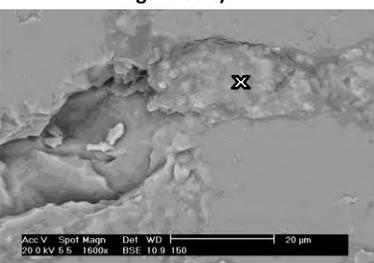
Microanálisis	Elemento	Wt %	Óxido	Wt %	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
Fotomicrografía de ladrillo-mezcla 20 (Grupo B-900°C- 2%wt CaCO ₃) 	C K	40.86					
	O K						
	Na K						
	Mg K	3.33					
	Al K	8.77	Al ₂ O ₃	2.550			
	Si K	21.09	SiO ₂	95.550			
	K K	1.49					
	Ca K	20.5	CaO	1.900			
	Ti K						
	Fe K	3.98	FeO				
Total	100.02	Total	100				
Observaciones:	No fue posible relacionar este análisis con alguna fórmula teórica, pero muestra altos contenidos de Calcio, lo cual da un indicio de que posiblemente aun se encuentra CaCO ₃ o CaO integrado en el cuerpo sinterizado.						

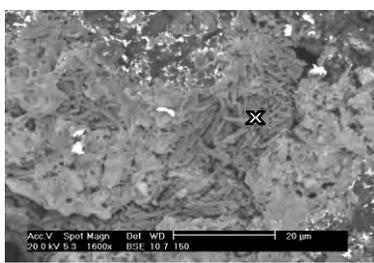
Microanálisis	Elemento	Wt %	Óxido	Wt %	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
Fotomicrografía de ladrillo-mezcla 23 (Grupo B-900°C- 2%wt BaCO ₃) 	C K						
	O K						
	Na K						
	Mg K						
	Al K	6.03	Al ₂ O ₃	7.530			
	Si K	18.3	SiO ₂	25.370			
	K K						
	Ca K	54.33	CaO	51.150			
	Ba K	17.33	BaO	12.490			
	Fe K	4.01	FeO	3.450			
	Total	100	Total	99.99			
Observaciones:	No fue posible relacionar este análisis con alguna fórmula teórica, pero muestra altos contenidos de Calcio y Bario, lo cual da un indicio de que posiblemente aun se encuentra BaCO ₃ o BaO.						

Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
Figura 50- b) 	C K	15.7	12.011				
	O K	28.8	15.999				
	F K	35.6	18.998				
	Mg K		24.312				
	Al K		26.981				
	Si K		28.086				
	Sr K		87.62				
	Ca K	1.4	40.08				
	Ba K	18.1	137.34				
	Fe K	0.6	55.847				
	Total	100.2					
Observaciones:	El microanálisis muestra la presencia de bario y carbono lo cual se podría relacionar con BaCO ₃ , pero no se puede realizar un cálculo porque los niveles no son suficientes, y se ven influenciados por la detección errónea de fluor.						

Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
Figura 54 d) 	C K	58.4	12.011				
	O K		15.999				
	Na K	2.4	22.989				
	Mg K	1.1	24.312				
	Al K	7.8	26.981				
	Si K	20.3	28.086				
	K K	1.4	39.102				
	Ca K	0.5	40.08				
	Fe K	0.4	55.847				
	Total	92.3					
	Observaciones:	No fue posible relacionar este análisis con alguna fórmula teórica, pero por la morfología y la presencia de Na, K y Ca, se puede relacionar con fase amorfa proveniente del reblandecimiento de plagioclasas.					

Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
Figura 54 f) 	C K		12.011				
	O K	17.12	15.999	1.070	3.4503	3.45	O(3.45)
	Na K	2.76	22.989	0.120	0.3871	0.39	Na(0.39)
	Mg K		24.312				
	Al K	17.98	26.981	0.666	2.1487	2.15	Al(2.15)
	Si K	46.12	28.086	1.642	5.2947	5.29	Si(5.29)
	K K	1.39	39.102	0.036	0.1146	0.11	
	Ca K	8.94	40.08	0.223	0.7192	0.72	Ca(0.72)
	Ti K		47.9				
	Fe K	5.69	55.847	0.102	0.3285	0.33	
	Total	100		3.722			
Por comparación empírica con la fórmula teórica de:	Plagioclasa	$\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_3\text{AlO}_8$		Átomos tot.	K=Átomos/n		
		Fórmula Empírica		12	3.2244		
Observaciones:	Difícil identificación posible plagioclasa.						

Microanálisis	Elemento	Wt %	Wat	n	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
Figura 55 c) 	C K		12.011				
	O K	17.08	15.999				
	Na K		22.989				
	Mg K	3.3	24.312				
	Al K	11.59	26.981				
	Si K	56.82	28.086				
	K K	1.55	39.102				
	Ca K	2.44	40.08				
	Ti K		47.9				
	Fe K	7.23	55.847				
	Total	100.01					
Observaciones:	No fue posible relacionar este análisis con alguna fórmula teórica, pero la presencia de estos elementos se relacionan con la composición de illita, pero por la temperatura de sinterización, se puede suponer que esta zona pertenece a la amorfización de filosilicatos.						

Microanálisis	Elemento	Wt %	Óxido	Wt %	Kxn	Aprox.	Relaciones atómicas
Figura 55 d) 	C K	6.75					
	O K						
	Na K	0.78	Na ₂ O	0.720			
	Mg K	2.82	MgO	3.050			
	Al K	14.78	Al ₂ O ₃	17.160			
	Si K	54.84	SiO ₂	64.250			
	K K	3.95	K ₂ O	2.440			
	Ca K	4.32	CaO	3.130			
	Ti K						
	Fe K	11.76	Fe ₂ O ₃	9.250			
	Total	100	Total	100			
Observaciones:	No fue posible relacionar este análisis con alguna fórmula teórica, pero hay niveles altos de sílice, alúmina y hematita.						

ANEXO 2. TABLAS DE PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS.

Tabla correspondiente a la Figura 36. Resultados de las pruebas físicas en las probetas realizadas con la materia prima del grupo A y grupo B a diferente temperatura de sinterización.

T. °C	% Contracción		% Absorción		% Porosidad		% LOI	
	A	B	A	B	A	B	A	B
700	-1.07	-0.31	21.64	21.73	43.16	36.353	6.47	7.546
800	0.57	-0.66	21.85	20.35	30.29	33.835	6.87	9.681
900	3.27	-0.09	23.1	20.5	32.21	34.357	6.62	8.822
1000	2.85	3.46	22.73	19.49	33.28	33.105	6.18	9.192
1100	4.3	11.42	20.11	13.13	31.03	25.099	7.11	8.553
1200	15.15	13.43	11.52	11.14	24.96	20.827	6.72	8.867

Tabla correspondiente a la Figura 41. Resultados de la resistencia mecánicas en las probetas realizadas con la materia prima del grupo A y la incorporación del 2% de diferentes aditivos.

Aditivos incorporados en un 2%	Resistencia a la Compresión MPa.	Grado ASTM C62
S/Aditivo	8.13	-----
CaCO ₃	10.98	NW
Na ₂ B ₄ O ₇ •10H ₂ O	12.41	NW
K ₂ CO ₃	9.94	-----
BaCO ₃	19.94	MW

Tabla correspondiente a la Figura 43. Resultados de la resistencia mecánicas en las probetas realizadas con la materia prima del grupo A y la incorporación del 2% de diferentes aditivos.

Aditivos incorporados en un 2%	% Contracción	% Absorción de Agua	% Porosidad Aparente	% LOI
S/Aditivo	3.270	23.100	32.210	6.620
CaCO ₃	3.308	21.436	35.530	11.474
Na ₂ B ₄ O ₇ •10H ₂ O	1.859	22.696	36.758	11.044
K ₂ CO ₃	-2.521	23.411	37.753	10.041
BaCO ₃	1.806	20.904	34.678	11.001

Tabla correspondiente a las Figuras 47 y 48. Resumen de la resistencia a la compresión y las propiedades físicas en probetas con la incorporación de 2% de aditivos fundentes en el grupo B.

Aditivos incorporados en un 2%	Resistencia a la Compresión MPa.	Grado ASTM C62	% Cont. Vol.	% Absorción de Agua	% LOI	% Porosidad Aparente
S/Aditivo	12.74	NW	-0.09	20.50	8.822	34.36
CaCO ₃	11.97	NW	-0.15	21.09	8.75	35.37
BaCO ₃	11.32	NW	-0.68	20.56	8.64	34.70
K ₂ CO ₃	11.92	NW	-0.76	21.00	8.88	35.43
Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	8.20	-----	1.05	22.59	8.02	36.70

Tabla correspondiente a la Figura 51. Resumen de la resistencia a la compresión y las propiedades físicas en probetas con la incorporación de 1, 2, 3 y 4%wt de BaCO₃ en el grupo A.

Aditivos incorporados	Resistencia a la Compresión MPa.	Grado ASTM C62	% Cont. Vol.	% Absorción de Agua	% LOI	% de Porosidad Aparente
S/Aditivo	8.13	-----	3.27	23.1	6.62	32.21
1% de BaCO ₃	20.75	SW	0.159	20.791	10.783	34.371
2% de BaCO ₃	19.94	MW	1.806	20.904	11.001	34.678
3% de BaCO ₃	20.24	MW	1.111	20.001	11.029	33.761
4% de BaCO ₃	21.36	SW	0.045	21.718	10.390	35.855

Tabla correspondiente a la Figura 58. Resumen de propiedades físicas y mecánicas, de piezas elaboradas a 900°C con la incorporación de 1, 2, 3, 4 y 8% de Ayuda para la sinterización en el grupo B.

Aditivos incorporados	R. a la Compresión MPa.	Grado ASTM C62	% Cont. Vol.	% Absorción de Agua	% LOI	% de Porosidad Aparente
S/Aditivo	12.74	NW	-0.09	20.5	8.19	34.36
1%	15.36	NW	-0.09	20.03	8.31	34.06
2%	14.07	NW	-0.03	19.38	8.52	32.58
3%	15.91	NW	1.20	20.87	9.43	34.94
4%	16.61	NW	0.20	19.45	9.58	32.54
8%	14.23	NW	5.89	20.00	9.25	33.36