

Estudio y desarrollo de materiales cerámicos triaxiales, desarrollo del color, y su relación con otras propiedades

1. Introducción

La cerámica triaxial (Arcilla-Cuarzo-Feldespatos) representa una importante proporción de la producción cerámica tradicional, artística, artesanal y/o industrial. Donde se encuentran la cerámica de mesa, la sanitaria, la eléctrica y los revestimientos cerámicos. Incluso la cerámica roja (ladrillos y tejas) podría ser entendida como cerámica triaxial [1]. Tanto en nuestro país como en nuestra provincia y región la cerámica triaxial representa la mayor producción de cerámica a nivel industrial por encima de la cerámica técnica y los refractarios, hecho que justifica la importancia de todo aporte del sistema de ciencia y técnica al sector productivo, en este sentido.

Dentro de las variables de procesamiento críticas en la cerámica triaxial se encuentra la elección y pretratamiento de las materias primas, el método de conformado y las características (temperatura y atmósfera) del tratamiento térmico principal [2-5].

Por más que las propiedades mecánicas y químicas de los materiales cerámicos son las que determinan su propia aplicabilidad para la fabricación de las diversas piezas, el color es en muchos casos una característica crítica para la determinada aplicación. Asimismo es sabido que el color resultante de una pieza estará correlacionado directamente con las variables críticas antes descriptas [6-9]. Transformando a las medidas colorimétricas en un potencial ensayo no destructivo de control de proceso y calidad de producto.

En general el color en los cerámicos se puede lograr mediante la aplicación de una capa vítrea o mediante la adición de diversos colorantes inorgánicos (óxidos metálicos o pigmentos) en la propia pasta, en el presente plan abordaremos el segundo caso.

Se realizó un estudio sistemático de las correlaciones existentes entre las variables de procesamiento y las propiedades finales de una serie de cerámicos triaxiales de formulación controlada, haciendo especial hincapié en la sinterización, las evoluciones térmicas de las propiedades texturales (porosidad y densidad), mecánicas (resistencia mecánica a la flexión y el módulo de elasticidad dinámico) y el color (colorimetría CIELab), así como las evoluciones de las fases cristalinas (y no cristalinas) evaluadas por difracción de rayos X. En particular se estudió el efecto del óxido de Hierro (Fe_2O_3) y el óxido de Manganeseo (MnO_2). Las piezas fueron sinterizadas en un amplio rango de temperatura y en atmósfera oxidante.

2. Objetivos

2.1: Objetivos generales:

- Desarrollo de nuevos materiales de gres cerámico con diversas propiedades.
- Desarrollo de metodologías de caracterización de cerámicos basados en arcillas coloreadas, de interés tecnológico, patrimonial, arqueológico y artístico.

2.2: Objetivos particulares:

- Desarrollo y puesta a punto de técnicas para la caracterización de pastas cerámicas y productos cerámicos de cerámica tradicional como vajilla, porcelana y revestimientos.

- Desarrollo de una serie de materiales triaxiales (gres y loza calcárea) con un amplia rango de contenido de hierro y manganeso (0 - 15 %p/p)
- Establecer la correlación de las variables de procesamiento como molienda, conformado, temperaturas y tiempos de cocción con las propiedades y comportamiento de materiales cerámicos elaborados en el presente plan.
- Establecer estrategias de diseño de cerámicos coloreados pertenecientes a los sistemas de estudio.

3. Sistemas abordados:

Durante este periodo se abordaron dos sistemas de pastas coloreadas con diferentes óxidos. En una primer instancia se estudió el poder colorante del MnO_2 , comercial con el cual resultan cerámicos en la gama de los marrones, y luego el mismo sistema con la variable del Fe_2O_3 también de procedencia comercial, con el cual resultan cerámicos rojos

4. Métodos y Técnicas:

Los métodos y técnicas que se abordaron en el presente trabajo son adecuados para metodologías propias de la labor científico tecnológico, con la especificidad de la ciencia y tecnología de los materiales cerámicos. En una primera etapa se caracterizaron las materias primas, luego se llevó adelante el procesamiento de una serie de cerámicos en escala de laboratorio, las variables de procesamiento abordadas fueron la temperatura de cocción y el contenido de óxido colorante. Por último se llevó a delante la caracterización de los cerámicos elaborados mediante las técnicas que se lista a continuación.

4.1: Primer etapa: Caracterización de Materias Primas.

- Identificación de fases cristalinas mediante Difracción de Rayos X
- Plasticidad (Atterberg)
- Análisis termo diferencial y termo gravimétrico (ATD-TG)

4.2: Segunda etapa: Procesamiento cerámico

- P0: 60% arcilla tincar-15% cuarzo- 25% feldespato potásico.
- P1: 1% de óxido- P2: 3% óxido- P3: 5% óxido - P4: 10% óxido – P5 15% óxido sobre la pasta modelo (P0) (P5 sólo con óxido de hierro)
- Mezclado en húmedo (barbotina).
- Secado en yeso.
- Conformación de probetas de $7 \times 7 \times 1 \text{ cm}^3$ por deformación plástica.
- Sinterización en horno eléctrico, con programa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y meseta final de 30 min. A temperaturas finales de 1000-1100-1200-1250-1300°C

4.3: Tercer etapa: Caracterización de los cerámicos elaborados

- Variación lineal permanente, (%)

- Método de inmersión en agua (método de Arquímedes) para poder evaluar: Densidad (gr/cm^3) y Porosidad (%)
- Difracción de rayos X (evolución de fases cristalinas)
- Módulo dinámico de elasticidad, por el método de excitación de impulso (GPa)
- Módulo de rotura, o resistencia mecánica a la flexión en tres puntos (MPa)
- Color (CIE-lab) luminosidad y saturación.

5. Publicaciones:

Durante el transcurso de la beca se ha participado de varias reuniones científico-tecnológicas en las cuales se ha contribuido con las siguientes presentaciones que se listan a continuación:

1. Serra, M. Florencia; **Paltrinieri, Agustina**; Moyas, Ernesto; Rendtorff, Nicolás. Desarrollo de colores tierra en base a óxidos en materiales cerámicos tradicionales, estudio de variables críticas. Jornadas Nacionales del color en Córdoba 2014
2. **Paltrinieri, Agustina**; Serra, M. Florencia; Rendtorff, Nicolás. Desarrollo del color en pastas con óxido de manganeso: variables críticas. 4ta Jornadas de Pasantes y Becarios del CETMIC 2014
3. **Paltrinieri, Agustina**; Serra M. Florencia; Rendtorff, Nicolás. Estudio y desarrollo de cerámicos triaxiales coloreados con óxido de manganeso. Jorandada Nacional de Investigación Cerámica (JONICER) 2015
4. Serra, M. Florencia; **Paltrinieri, Agustina**; Moyas Ernesto; Conconi, Susana; Rendtorff, Nicolás. Alfarería artesanal contemporánea de Casira, Jujuy, Argentina. Caracterización preliminar del material. Jornada Nacional de Investigación Cerámica (JONICER) 2015
5. Serra, M. Florencia, **Agustina Paltrinieri**, Garret, Karina; Rendtorff, Nicolás. Caracterización de dos arcillas locales de los Valles Calchaquíes. Jornada Nacional de Investigación Cerámica (JONICER) 2015
6. Serra, M. Florencia; **Paltrinieri, Agustina**; Moyas, Ernesto; Rendtorff, Nicolás. Analogías entre la teoría crítica y la vanguardia cerámica. Jornada Nacional de Investigación Cerámica (JONICER) 2015
7. **Paltrinieri, Agustina**; Serra, M. Florencia; Rendtorff, Nicolás; Melo, M. Florencia. Tecnología milenaria en cuatro microrelatos: pastas coloreadas en la cerámica contemporánea. X Jornadas Nacionales de Investigación en arte en Argentina y América Latina, UNLP 2015 (en preparación)

6. Cursos:

- Jornadas ATAC 2014:
 1. Seminario de FRITAS Y ESMALTES FRITADOS, a cargo del Prof. Gregorio Domato (8 horas), en la Asociación Técnica Argentina de Cerámica. Peru 1420 CABA.
 2. Seminario HORNOS a cargo del Ing. Oscar Vitale (8 horas), en la Asociación Técnica Argentina de Cerámica. Peru 1420 CABA.

7. Continuación

En el futuro próximo y antes de que finalice el periodo de beca nos proponemos llevar adelante un análisis de los datos experimentales obtenidos que abordará la correlación multi-variable de las variables y propiedades exploradas. Asimismo nos proponemos abordar la microscopia electrónica de barrido de los cerámicos elaborados con el nuevo equipamiento adquirido por el centro CETMIC. Además, como se detallará en el pedido de prórroga que acompaña el presente informe de beca, nos proponemos:

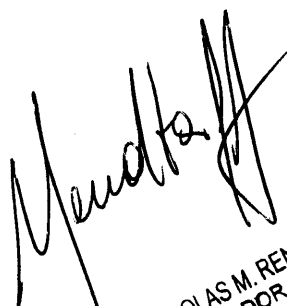
- abordar la utilización del colorímetro Minolta CR-400, que ha sido adquirido recientemente con un subsidio (FINSET) para el CETMIC (como miembro de un consorcio de institutos del Campus de la CIC-PBA, GONNET).
- comparar el comportamiento cerámico del óxido de manganeso industrial con el óxido de manganeso proveniente de la recuperación de materias primas de las pilas alcalinas. La recuperación de este óxido ha sido propuesta y llevada adelante en escalas de laboratorio y piloto por un grupo de investigación de la PlaPiMu-LASEISIC liderado por el Dr. H. Thomas, con el cual hemos comenzado una colaboración científica, en particular con el Dr. A. Peluso.

Referencias

- [1]. Luis Alonso Ibáñez, El gobierno Nacional declaró la existencia de comercio desleal de vajillas en porcelanas cerámicas, *Cerámica y Cristal* 142 (2009) 72-76.
- [2]. W. M. Cam, U. Senapati, Porcelain-RawMaterials, Processing, Phaseevolution, and Mechanicalbehaviour. *J. Am, Ceram. Soc.* 81 [1] (1998) 3-20.
- [3]. F. H. Norton, *Fine Ceramics, Technology and Applications*; pp. 1-19, 27-68, 78-95, 130-54. R. E. Krieger, Malabar, FL, 1978.
- [4]. ASTM C 242 "Standard Definition of TermsRelatedtoCeramicWhitewares and RelatedProducts,"
- [5]. M. F. Serra, M .S. Conconi, G. Suarez, E. F. Aglietti, N. M. Rendtorff, Firing transformations of an argentinean calcareous comercial clay, *Cerámica* 59, 350 (2013) 254-261.
- [6]. Serra, M. Florencia; Acebedo, M. Florencia; Rendtorff, Nicolás, El color en la evolución térmica de una pasta cerámica natural. 3º Jornada Nacional del Color en las Artes 2012, GAC-IUNA. Junio 2012. Actas P49-50. Ed: Editorial de la Universidad Nacional de Mar del Plata ISBN 978-987-544-445-4
- [7]. Acebedo, M. Florencia; Serra, M. Florencia, Rendtorff, Nicolás. El color en esmaltes cerámicos modificados. Una herramienta sencilla de medición del color en un esmalte cerámico y sus posibilidades. 3º Jornada Nacional del Color en las Artes 2012, GAC-IUNA. Junio 2012. Actas P25-26. Ed: Editorial de la Universidad Nacional de Mar del Plata ISBN 978-987-544-445-4
- [8]. María Florencia Acebedo, María Florencia Serra, Esteban F. Aglietti, Nicolás M. Rendtorff. Estudio y caracterización del color en esmaltes cerámicos comerciales modificados con óxidos de cobre y de cromo, *Argencolor 2012- 10º Congreso Argentino del Color*, Chaco Argentina.
- [9]. Natalia Aronson; María Florencia Acebedo; María Florencia Serra, Gustavo Suárez, Esteban F. Aglietti, Nicolás M. Rendtorff. Correlación entre la temperatura de cocción, el color y las propiedades

mecánicas de una pasta cerámica natural, Argencolor 2012- 10° Congreso Argentino del Color, Chaco Argentina.

Dr. Rendtorff



Dr. NICOLAS M. RENDTORFF
INVESTIGADOR CONICET
C.E.T.M.I.C.

Plan de trabajo (prórroga) de la beca de Entrenamiento:

Título de plan original: Estudio y desarrollo de materiales cerámicos triaxiales, desarrollo del color, y su relación con otras propiedades

Título de Prorroga: empleo de Oxido de manganeso de pilas en cerámica triaxial.

Becaria: Agustina Paltrinieri

Director: Dr. Nicolás Rendtorff

Lugar de Trabajo: CETMIC Centro de Tecnología de recursos Minerales y Cerámica.

1. Introducción, definición del problema, motivación

El desarrollo de ciclos sustentables de la producción de manufacturas es deseable debido a las evidentes ventajas en el menor impacto ambiental de las actividades económicas. Las pilas alcalinas son uno de los emblemas de la peligrosidad de la generación indefinida de manufacturas descartables cuyo destino final implica una potencial fuente de contaminación química. Este problema ha sido abordado con éxito recientemente por un grupo de investigación y desarrollo de la PLAPIMU LASEISIC de Nuestro Campus tecnológico de Gonnet, que ha demostrado y llevado adelante una planta procesadora y recicladora de este tipo de pilas [1-2].

La cerámica triaxial (Arcilla-Cuarzo-Feldespatos) representa una importante proporción del sector cerámico nacional; agrupable en cerámica tradicional, artística, artesanal y/o industrial. Donde se encuentran la cerámica de mesa, la sanitaria, la eléctrica y los revestimientos cerámicos. Incluso la cerámica roja, ladrillos y tejas podría ser entendida como cerámica triaxial [3]. Tanto en nuestro país como en nuestra provincia y región la cerámica triaxial representa la mayor producción de cerámica a nivel industrial por encima de la cerámica técnica y los refractarios, hecho que justifica la importancia de todo aporte del sistema de ciencia y técnica al sector productivo, en este sentido [4-6]. Dentro de las variables de procesamiento críticas en la cerámica triaxial se encuentra la elección y pretratamiento de las materias primas, el método de conformado y las características del tratamiento térmico principal [7-10].

Es bien sabido que los materiales cerámicos basados en arcilla se producen a un escala que permite recibir como materia prima no tradicional residuos industriales, asimismo el procesamiento de los mismos podría inmovilizar óxidos lixiviables [11].

Por más que las propiedades mecánicas y químicas de los materiales cerámicos son las que determinan su propia aplicabilidad para la fabricación de las diversas piezas, el color es en muchos casos una característica crítica para la determinada aplicación. Asimismo es sabido que el color resultante de una pieza estará correlacionado directamente con las variables críticas antes descritas [12-15]. Transformando a las medidas colorimétricas en un potencial ensayo no destructivo de control de proceso y calidad de producto.

En general el color en los cerámicos se puede lograr mediante la aplicación de una capa vítrea o mediante la adición de diversos colorantes inorgánicos (óxidos metálicos o pigmentos) en la propia pasta, en el presente plan abordaremos el segundo caso.

Nos proponemos realizar un estudio sistemático de las correlaciones existentes entre las variables de procesamiento y las propiedades finales de una serie de cerámicos triaxiales de formulación controlada, haciendo especial hincapié en la sinterización, las evoluciones térmicas de las propiedades texturales (porosidad y densidad), mecánicas (resistencia mecánica a la flexión y el módulo de elasticidad dinámico) y el color (colorimetría CIELab), así como las evolución de las fases cristalinas (y no cristalinas) evaluadas por difracción de rayos X.

En particular, durante la beca se estudió el efecto de los óxidos de Hierro y el óxido de Manganeso. Las piezas fueron sinterizadas en un amplio rango de temperatura y en atmosfera oxidante. En la prórroga nos proponemos incorporar el óxido de manganeso proveniente de la planta de procesamiento y reciclado de pilas alcalinas.

Asimismo nos proponemos elaborar a escala de laboratorio y prototipos de piezas de cerámica elaboradas con las formulaciones óptimas con el objeto de visualizar las diferencias (si es que existen) con la fuente tradicional de óxido colorante de manganeso, ya estudiada. Se realizarán para este propósito una serie de revestimientos cerámicos, y un juego de vajilla.

El diseño de las piezas hará referencia a uno de los signos de fácil reconocimiento de la sustentabilidad de las actividades económicas (figura 1).

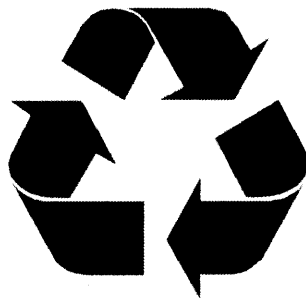


Figura 1: logo típico de sustentabilidad

2. Factibilidad

El CETMIC (CIC-CONICET) es un centro de Investigación y Desarrollo cuyos objetivos son estudiar y desarrollar técnicas y procesos para el uso de materias primas minerales en general y para cerámica en particular. Realiza, además, ensayos de control sobre materiales refractarios y cerámicos tanto como el diseño de materiales refractarios y cerámicos para usos específicos.

El CETMIC dispone de infraestructura, instrumental (propio y por convenio con otros Institutos) y personal para emprender: trabajos de investigación científica, estudios tecnológicos, ensayos de materiales, contrastes de instrumentos, asesoramientos industriales y peritajes, cursos de Grado y Postgrado, etc. El grupo de trabajo dispone de financiación (ANCyT, UNLP) y fondos propios de la unidad Ejecutora. Ya disponemos de residuo suficiente para poder llevar adelante el presente plan a escala de laboratorio, este residuo ha sido facilitado por el grupo del Dr. Peluso (CINDECA-PLAPIMU).

3. Métodos y Técnicas:

Los métodos y técnicas serán los mismos de la beca con la incorporación de la caracterización microestructural basada en la microscopía electrónica de barrido y la colorimetría, ambos equipos recientemente incorporados con el FINSET.

4. Referencias

- [1]. "La UNLP creó la primera planta de reciclado de pilas del país", Agencia Telam, 08.06.2015
- [2]. "Buscan multiplicar el proceso de reciclado de pilas en la Ciudad", Diario el Día, La Plata, Argentina, 31 de Julio de 2015.
- [3]. Luis Alonso Ibáñez, El gobierno Nacional declaró la existencia de comercio desleal de vajillas en porcelanas cerámicas, *Cerámica y Cristal* 142 (2009) 72-76.
- [4]. Talavera, A., Hecht, R.B. *Ceramics in South America* (2009) *American Ceramic Society Bulletin*, 88 (8), pp. 20-22.
- [5]. Quaranta, N.E., Caligaris, R.E., Caligaris, M.G., Benavidez, E.R., López, H.A. *An Overview of Argentina's Ceramic Industries* (2001) *InterCeram: International Ceramic Review*, 50 (4), pp. 244-246.
- [6]. Caligaris, M.G., Quaranta, N.E., Caligaris, R.E. *Trends in Argentina's ceramics industries* (1997) *American Ceramic Society Bulletin*, 76 (3), pp. 69-72.
- [7]. W. M. Cam, U. Senapati, *Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase evolution, and Mechanical behaviour*. *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [1] (1998) 3-20.
- [8]. F. H. Norton, *Fine Ceramics, Technology and Applications*; pp. 1-19, 27-68, 78-95, 130-54. R. E. Krieger, Malabar, FL, 1978.
- [9]. ASTM C 242 "Standard Definition of Terms Related to Ceramic Whitewares and Related Products,"
- [10]. M. F. Serra, M. S. Conconi, G. Suarez, E. F. Agietti, N. M. Rendtorff, *Firing transformations of an argentinean calcareous commercial clay*, *Cerámica* 59, 350 (2013) 254-261.

- [11]. Rawlings, R.D., Wu, J.P., Boccaccini, A.R. Glass-ceramics: Their production from wastes-A Review (2006) Journal of Materials Science, 41 (3), pp. 733-761.
- [12]. Serra, M. Florencia; Acebedo, M. Florencia; Rendtorff, Nicolás, El color en la evolución térmica de una pasta cerámica natural. 3º Jornada Nacional del Color en las Artes 2012, GAC-IUNA. Junio 2012. Actas P49-50. Ed: Editorial de la Universidad Nacional de Mar del Plata ISBN 978-987-544-445-4
- [13]. Acebedo, M. Florencia; Serra, M. Florencia, Rendtorff, Nicolás. El color en esmaltes cerámicos modificados. Una herramienta sencilla de medición del color en un esmalte cerámico y sus posibilidades. 3º Jornada Nacional del Color en las Artes 2012, GAC-IUNA. Junio 2012. Actas P25-26. Ed: Editorial de la Universidad Nacional de Mar del Plata ISBN 978-987-544-445-4
- [14]. María Florencia Acebedo, María Florencia Serra, Esteban F. Aglietti, Nicolás M. Rendtorff. Estudio y caracterización del color en esmaltes cerámicos comerciales modificados con óxidos de cobre y de cromo, Argencolor 2012- 10º Congreso Argentino del Color, Chaco Argentina.
- [15]. Natalia Aronson; María Florencia Acebedo; María Florencia Serra, Gustavo Suárez, Esteban F. Aglietti, Nicolás M. Rendtorff. Correlación entre la temperatura de cocción, el color y las propiedades mecánicas de una pasta cerámica natural, Argencolor 2012- 10º Congreso Argentino del Color, Chaco Argentina.

Dr. NICOLAS M. RENDTORFF
INVESTIGADOR CONICET
C.E.T.M.I.C.

