

COLAJE DE ÓXIDOS CERÁMICOS. II: REOLOGIA⁽¹⁾

R. MORENO
J.S. MOYA
J. REQUENA

Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C. Arganda del Rey (Madrid).

Resumen

En la segunda parte de este trabajo se analizan las propiedades reológicas de las suspensiones de óxidos a través de la viscosidad, movilidad electroforética y potencial zeta. Asimismo, se revisan y evalúan otros factores implicados en el proceso de colaje, tales como la adición de aglomerantes, la importancia de la distribución del tamaño de partícula, la influencia de los moldes, etc.

Slip casting of ceramic oxides. II: Rheology

In the second part of this work the rheological properties of the oxide suspensions are analyzed considering the viscosity, electrophoretic mobility and zeta potential. Other factors directly related to slip casting process, as agglomerant additions, particle size distribution, molds, etc., are also evaluated.

Collage d'oxydes céramiques. II: Rhéologie

Dans cette deuxième partie de leur travail, les auteurs analysent les propriétés rhéologiques des suspensions d'oxydes à travers la viscosité, la mobilité électrophorétique et le potentiel Z. Ils étudient et évaluent aussi d'autres facteurs qui interviennent dans le processus de collage, tels que l'addition d'agglomérants, l'importance de la répartition des tailles des particules, l'influence des moules, etc.

Vergießen von Keramikoxyden. II: Rheologie

Im 2. Teil der vorliegenden Arbeit werden die rheologischen Eigenschaften von Oxydsuspensionen unter Berücksichtigung ihrer Viskosität, der elektrophoretischen Beweglichkeit und des Zetapotentials untersucht. Auch andere Faktoren, die den Vergießprozeß beeinflussen, z.B. der Zusatz von Bindemitteln, die Korngrößenverteilung, der Einfluß der Gießformen usw. werden besprochen und bewertet.

1. INTRODUCCION

El colaje ha sido tradicionalmente una técnica de procesamiento muy utilizada para la fabricación de piezas de forma compleja con un coste bajo. Aunque el colaje de arcillas ha sido extensamente tratado en la bibliografía, su aplicación a sistemas oxídicos ha sido mucho más limitado.

Dentro del campo de los nuevos materiales cerámicos con propiedades mecánicas y térmicas mejoradas, es de particular interés el estudio de sistemas oxídicos, cuyo procesamiento está recibiendo en los últimos años un auge espectacular.

En este sentido, el proceso de colaje está demostrando unos resultados altamente positivos. Por ello, se pretende hacer una amplia revisión de los fundamentos, limitaciones teóricas y prácticas que condicionan el proceso de colaje. En una primera parte de este trabajo (1) se ha hecho una exposición de los fundamentos físico-químicos que intervienen en el proceso de colaje. En la segunda parte el interés se centra en la comprensión de las propiedades reológicas de la suspensión y en la evaluación de otros factores relacionados con el colaje, tales como: efecto de aglomerantes, tamaño de partícula, moldes, etc.

Finalmente, se discuten las diferentes teorías y proce-

sos en orden a optimizar la operación de colaje en óxidos cerámicos.

2. ESTUDIO DE LA REOLOGIA

2.1. Introducción

La reología es la ciencia de la deformación y flujo de la materia. Su parámetro más característico es la viscosidad, que mide la resistencia interna que un líquido ofrece al movimiento relativo de sus distintas partes.

Suponiendo un régimen laminar en el que hay unas capas ideales de fluido que se desplazan relativamente entre sí, Newton escribió una ecuación general para obtener las fuerzas de rozamiento interno:

$$F = \eta \cdot \frac{U \cdot A}{L}$$

donde F es la fuerza necesaria para mantener una velocidad relativa U entre dos capas ideales de superficie A separadas en el seno del fluido en movimiento por una distancia L y η es un coeficiente de proporcionalidad que depende del líquido, la viscosidad.

Los fluidos que siguen esta ley se llaman newtonianos, aunque la mayoría de los fluidos no lo son. La viscosidad se define en las unidades Pascal segundo (Pa.s), de forma que sus dimensiones son:

(1) Original recibido el 18 de marzo de 1985.

$$(\eta) = (ML^{-1}T^{-1})$$

$$\eta = \frac{N}{m^2} = \frac{\text{Fuerza}}{\text{Longitud}^2} \cdot \text{tiempo} = \text{Pa}\cdot\text{s}$$

2.2. Partículas esféricas

Para partículas esféricas, rígidas y sin mutua interacción, Einstein llegó a la ley:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi)$$

ϕ = fracción de volumen de las esferas.

Esta ley es válida para suspensiones diluidas. Para concentraciones moderadas hay una superposición de las regiones perturbadas de flujo alrededor de las partículas. Por ello se han propuesto expresiones del tipo $\eta = \eta_0(1 + a\phi + b\phi^2 + \dots)$, siendo la más conocida la de Guth y Simha, obtenida teóricamente:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi + 14,1\phi^2 + \dots)$$

En la práctica se comprueba que los valores de b oscilan entre 5 y 8.

2.3. Medida de la viscosidad

Se pueden distinguir cuatro métodos de medida:

2.3.1. CAPILARES

Se mide el flujo a través de un tubo capilar. La presión bajo la cual fluye el líquido proporciona la tensión de cizalla.

La presión que en cualquier instante mueva al líquido a través del capilar es proporcional a su densidad.

$$\eta = k \cdot \rho \cdot t$$

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2}$$

Se pueden así hallar las viscosidad relativas de los líquidos.

2.3.2. METODOS DE VACIADO

Son una modificación de los capilares. Miden el tiempo de vaciado del recipiente a través de un orificio. Los resultados dependen de la relación viscosidad-densidad, cuyo cociente en la llamada «viscosidad cinemática», siendo el stoke su unidad.

2.3.3. METODO DE CAIDA DE BOLA

Mide la velocidad de caída de una bola en un líquido. Se utiliza la ley de Stokes:

$$V = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_b - \rho_l) r_b^2 \text{ sen. } \alpha}{\eta}$$

V = velocidad de caída de la bola,
 ρ_b = densidad bola,
 ρ_l = densidad líquido,
 r_b = radio de la bola,
 α = ángulo entre el tubo y la horizontal.

2.3.4. METODOS DE ROTACION

Hay dos tipos de viscosímetros: los de cilindros concéntricos y los de cono y placa. En los primeros se logra un gradiente de cizalladura uniforme en toda la muestra, cizallando una lámina de líquido entre dos cilindros concéntricos. El exterior puede girar a velocidad constante y la tensión de cizalladura se determina por la deflexión del cilindro interior, que está suspendido de un hilo de torsión (fig. 1).

A una distancia r del eje del cilindro se cumple:

$$\frac{dV}{dr} = 2\omega \frac{1/r^2}{1/R_1^2 - 1/R_2^2}$$

ω = velocidad angular del cilindro exterior.

R_1 = radio cilindro interior.

R_2 = radio cilindro exterior.

$$\text{Si } R_1 = R_2 \rightarrow \frac{dV}{dr} = \frac{\omega R}{d}$$

d = distancia entre cilindros.

El arrastre viscoso sobre el cilindro interior vale $K\theta R$, siendo K = constante de torsión del hilo, θ = desviación angular del cilindro. Esta fuerza se ejerce sobre una superficie $2\pi Rh$ (h = altura efectiva del líquido en contacto con los cilindros). Así,

$$\eta = \frac{K\theta d}{2\pi h \omega R} \rightarrow \eta = \frac{K\theta}{\omega h}$$

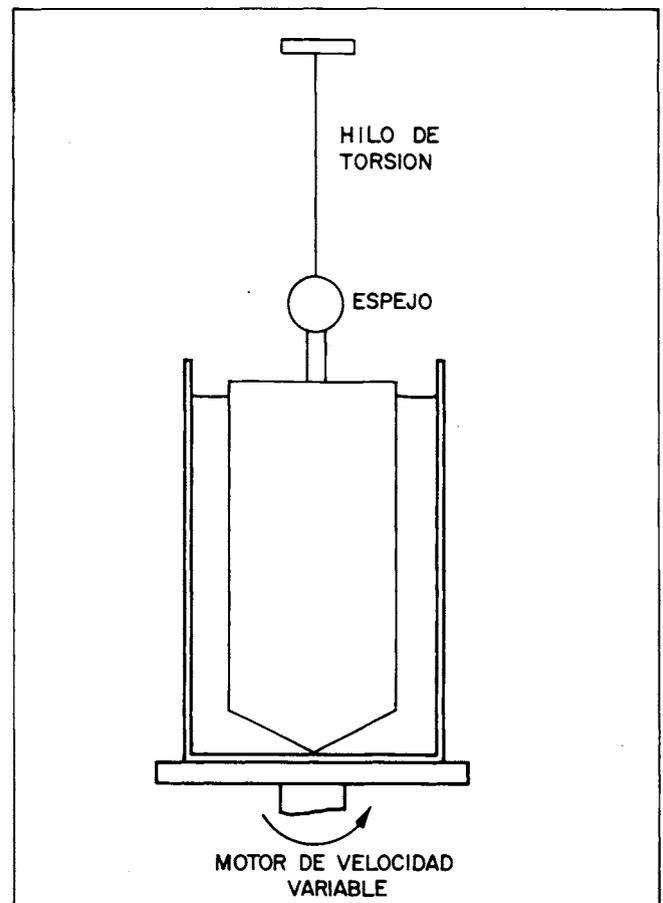


Fig. 1.—Esquema de viscosímetro rotacional de cilindros concéntricos

Los viscosímetros de cono y placa (fig. 2) permiten que el gradiente de velocidad sea el mismo en todos los puntos de la muestra y se usen para materiales muy viscosos.

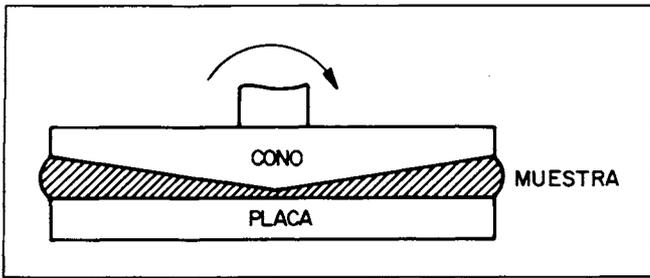


Fig. 2.—Esquema de un viscosímetro rotacional de cono y placa.

2.4. Fluidos no newtonianos

2.4.1. FENOMENOS DE ESTADO ESTACIONARIO

La pseudoplasticidad es un fenómeno por el que tiene lugar un descenso gradual de la viscosidad aparente al aumentar la velocidad de cizalladura.

Si en un coloide hay agrupación de partículas, el aumento de la velocidad de cizalladura tiende a romper los agregados, disminuye la cantidad de disolvente inmovilizado por las partículas y la viscosidad también disminuye.

La plasticidad es parecida a la pseudoplasticidad, pero en este caso la suspensión no empieza a fluir hasta que la tensión de cizalladura no supere un cierto valor. A este valor para el cual la suspensión empieza a fluir se le denomina punto de fluencia.

Dilatancia es un fenómeno opuesto a la pseudoplasticidad y se caracteriza por un aumento de la viscosidad aparente al aumentar la velocidad de formación. Aparece en defloculados empaquetados densamente, donde sólo hay líquido para llenar los espacios vacíos. Al aumentar la velocidad de cizalladura, el empaquetamiento se rompe para que las partículas puedan fluir y adelantarse unas a otras. La expansión que resulta hace que no haya suficiente líquido para llenar los huecos entre partículas y las fuerzas de tensión superficial se opondrán al fenómeno.

En la figura 3 se muestra un esquema de estos tipos de comportamiento.

2.4.2. FENOMENOS DEPENDIENTES DEL TIEMPO

Tixotropía: es análogo al comportamiento plástico y pseudoplástico pero depende del tiempo. Si se deja en reposo un sistema tixotrópico, y se le cizalla a velocidad constante, la viscosidad disminuye con el tiempo hasta un equilibrio entre la destrucción de la estructura y su nueva formación.

Si el sistema deformado se deja en reposo vuelve a adquirir su estructura original. Se puede así obtener un ciclo de histeresis tixotrópica si se mide la tensión de cizalladura cuando no hay equilibrio, al aumentar la

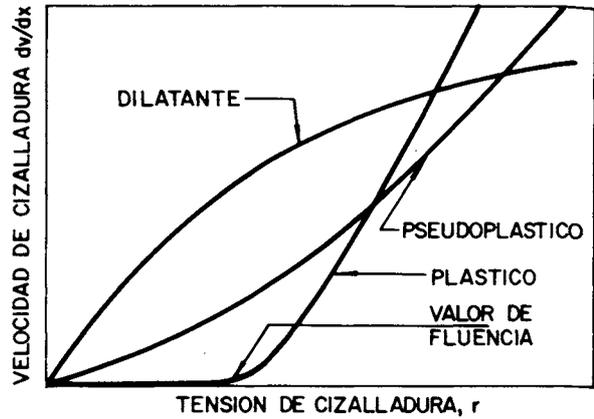


Fig. 3.—Formas de estado estacionario de flujo no newtoniano.

velocidad de deformación y después disminuyéndola (fig. 4).

Reopexia: es análogo a la dilatancia, pero dependiente del tiempo, esto es, la viscosidad aumenta con el tiempo al cizallar (fig. 5). El fenómeno se observa a veces como una aceleración de la recuperación tixotrópica.

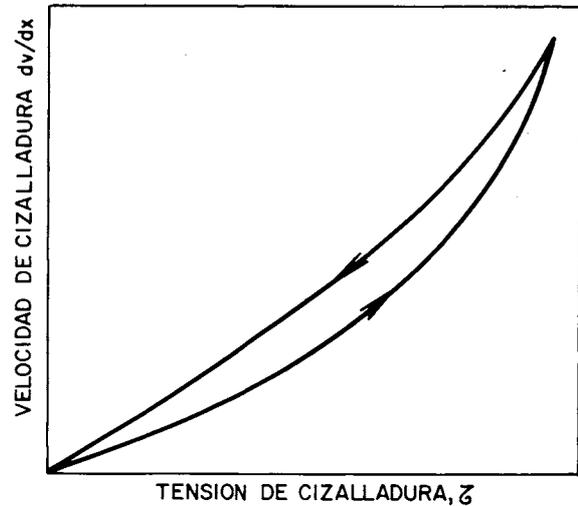


Fig. 4.—Representación de un ciclo tixotrópico.

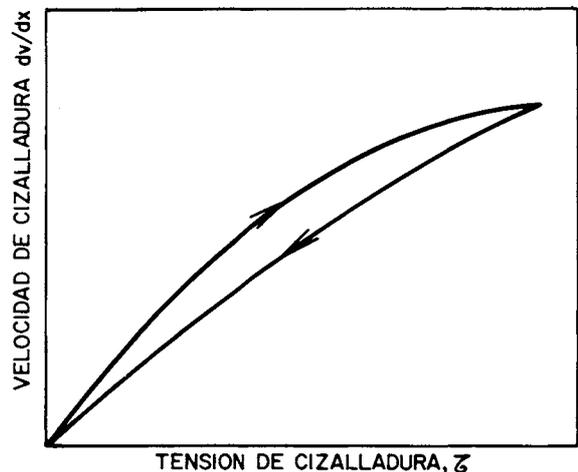


Fig. 5.—Representación de un ciclo reopéxico.

2.5. Reología de óxidos cerámicos

Las medidas de viscosidad de una barbotina pueden usarse para determinar el pH óptimo de trabajo y la concentración necesaria de contraión. En el punto de carga cero, la barbotina floculará debido a la ausencia de fuerzas repulsivas y presentará una alta viscosidad. Cuando el pH cambia, el potencial zeta aumenta y la viscosidad disminuye. El aumento de potencial zeta se limita cuando se alcanza una máxima adsorción del ión determinante de potencial sobre la superficie de las partículas. Una adición posterior de dicho ión sólo aumenta la carga en la fase líquida y reduce la diferencia de potencial entre la superficie y el líquido. Esta reducción de potencial superficial lleva a un descenso de potencial zeta. La viscosidad alcanza un mínimo para el máximo potencial zeta.

Hauth (2) sugirió una explicación cualitativa de estas relaciones viscosidad-pH en términos de doble capa eléctrica. La adición de un electrólito a una barbotina ejerce dos efectos sobre el potencial zeta: 1) incrementa su valor como consecuencia del aumento de densidad de carga, y 2) disminución de su valor debido a la compresión de la doble capa. Hauth usaba HCl para barbotinas ácidas y NaOH para básicas.

Para la adición de NaOH, estos efectos se centran en que los iones OH^- aumenta el potencial superficial y el potencial zeta. A la vez, los iones Na^+ actúan como iones contrarios para comprimir la capa difusa y reducir el potencial zeta. En las barbotinas ácidas, el ión Cl^- no actúa como ión contrario, y así no afecta a la capa difusa. Hauth señalaba la posibilidad de una superficie de reacción entre la alúmina y los iones Na^+ produciendo una capa superficial de NaAlO_2 . Ello puede contribuir al menor valor absoluto del potencial zeta en las barbotinas básicas. Hauth usó $(\text{CH}_3)_4\text{NH}_4\text{OH}$ mejor que NaOH, y obtuvo una viscosidad en barbotinas básicas casi tan baja como en ácidas.

Se ha descrito con cierta amplitud el colaje de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tanto en medio acuoso (3) como no acuoso (4). Aunque en menor proporción, se ha descrito también el colaje de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5, 6). Byckalo et al. (5) fabricaron tubos de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ por colaje en medio acuoso. Los mejores resultados se obtenían para una suspensión con un contenido en sólidos del 70% y $\text{pH} = 7,5$. La densidad final era del 97%. Rivier y Pelton (6) utilizaron otros vehículos, obteniendo los mejores resultados con metanol. Así alcanzaron una densidad del 98% de la teórica, tras cocer durante 2 horas a 1.550°C .

Anderson y Murray (7) mostraron que el máximo potencial zeta se daba a pH comprendido entre 4 y 5 para el ThO_2 y a pH de casi 4 para el UO_2 . Estos valores correspondían a la viscosidad mínima de las suspensiones.

St. Pierre (8) vio que el pH de mínima viscosidad de barbotinas de ZrO_2 no dependía del contenido en sólidos para composiciones entre 50% y 80% en peso. Cuando este contenido en sólidos aumentaba, la viscosidad aumentaba de forma más apreciable a medida que el pH se desviaba del óptimo. Sometiendo la circona a molienda prolongada, el pH de mínima viscosidad bajaba a 1,0. En la zona básica de pH la viscosidad mínima se daba a $\text{pH} = 13$ y era más baja que la mínima en la zona ácida.

Para conseguir una defloculación óptima, la concen-

tración de iones contrarios debe controlarse independientemente de la de ión determinante de potencial. Para proporcionar estos iones contrarios se añade una sal con cationes monovalentes, por ejemplo, silicatos, carbonatos o polifosfatos sódicos. Los aniones precipitan impurezas presentes en la barbotina. Si no es deseable introducir sodio, se puede usar una sal amónica. Cuando se ha encontrado el pH óptimo, la concentración óptima de ión contrario se calcula manteniendo el pH mientras se aumenta la concentración de dicho ión contrario y observando la concentración que da una viscosidad mínima.

Además, conviene tener en cuenta que la viscosidad mínima, que ocurre cuando el potencial zeta es máximo, coincide con una máxima densidad en verde.

3. VEHICULOS DE SUSPENSION

St. Pierre (9) propuso una serie de cualidades que debe poseer un líquido para utilizarse como vehículo en colaje. Consideraba factores de estabilidad, baja viscosidad, bajo coste, etc. Estas propiedades las presenta el agua, por lo que su uso como vehículo está ampliamente difundido. No obstante, hay sustancias que se hidratan fácilmente, para las cuales se requieren otros vehículos. Tal es el caso de sustancias como CaO , MgO , etc.

Cowan et al. (10) estudiaron después el colaje de CaO , cuya tendencia a la hidratación impedía el uso del agua. Para elegir un buen vehículo de suspensión consideraban los siguientes factores: 1) baja presión de vapor, 2) poca combustibilidad, 3) baja toxicidad, 4) poca solubilidad en agua, 5) compatibilidad con los sólidos en suspensión.

A.E. Williams (11) había propuesto el uso de etanol como vehículo. Cowan et al. encontraron que era más apropiado el uso de acetato de isobutilo como vehículo. Vieron que la mezcla de cal con líquidos orgánicos era muy viscosa y requerían grandes cantidades de líquido para formar una barbotina apta. Estos problemas se evitaban añadiendo un pequeño porcentaje de ácido oléico y trietanolamina.

L.S. Williams (12) comprobó que los problemas encontrados por Cowan no ocurrían cuando al etanol se añadía una pequeña cantidad de goma (menos del 0,5% en peso). Estudió diversos líquidos cuyas propiedades expuso en una tabla. La cantidad de defloculante empleada fue del 5% en peso con respecto al vehículo, mientras que Cowan había añadido ácido oléico hasta no observar más reducción en la viscosidad.

Se ha estudiado igualmente el colaje de MgO en medio orgánico, igual que el CaO . Sin embargo, dado que la MgO es menos higroscópica que la cal, Stoddard y Allison (13) desarrollaron un método de colaje con agua como medio de suspensión. Para ello molieron magnesita en un molino de bolas, deflocularon con HCl y colaron en moldes de yeso. La reacción con el agua estaba limitada por el tamaño de partícula relativamente grandes ($60\% < 8\mu\text{m}$). Por esto alcanzaron una densidad de 3,0 g/cc frente a la teórica de 3,58 g/cc.

Whiteway et al. (14) lograron una alta densidad tratando la magnesita con alcohol absoluto. Molieron en molino de bolas la magnesita tratada en etanol durante tiempos variables entre 14 y 100 horas. En 24 horas un 95% de la partículas tenían un diámetro inferior a $5\mu\text{m}$.

Tras 60 horas, el 95% tenían un diámetro inferior a $1\ \mu\text{m}$. La molienda se hizo con un contenido en magnesia del 75%, concentrándose hasta un 80% en vacío. La densidad aumentaba con el tiempo de molienda. También estudiaron el efecto del agua, encontrando que más de un 0,5% de agua con respecto al peso total de la barbotina tenía un efecto pernicioso sobre ella.

Adams (15) estudió también el efecto del agua sobre MgO calcinada dispersada en etanol desnaturalizado, usando ácido oléico como defloculante. La viscosidad no presentaba variación hasta una adición de agua del 0,02% del peso total, mucho menor que la encontrada por Whiteway. Esta diferencia puede ser debida al diferente método de obtención de MgO , al uso de etanol desnaturalizado en vez de puro o a la reacción del agua con el ácido oléico.

En resumen, el comportamiento de partículas en líquidos orgánicos polares es similar que en agua. La diferencia en la repulsión por doble capa se debe a la constante dieléctrica del líquido (1). Como muchos líquidos orgánicos tienen menor constante dieléctrica que el agua, la floculación se da con menor concentración de ión contrario que en agua. La energía de van der Waals también es distinta, pues depende del líquido de separación entre partículas.

En vehículos no polares como el benceno, el mecanismo de defloculación es distinto, pues la ionización del electrolito no es posible. Lewis (16) ha propuesto una teoría para explicar la defloculación de líquidos no polares. Estudió el sistema alúmina-benceno usando varios ácidos. Los ácidos con mayor separación de carga producían la mayor defloculación. Lewis llega a unos resultados, que discrepan de la teoría de la doble capa para la defloculación en líquidos polares. Encuentra tres fallos en esta teoría: 1) el cambio de pH con la temperatura de una suspensión acuosa de Al_2O_3 muestra que los iones OH^- no se adsorben en la superficie en suspensiones básicas como requiere la teoría de la doble capa; 2) la teoría de la doble capa requiere que no haya defloculación en un líquido no polar porque las soluciones iónicas no se dan en benceno y se requieren iones e iones contrarios adsorbidos en solución por la teoría de la doble capa; 3) la constante dieléctrica de los diversos líquidos no influye en la magnitud de la defloculación, como predice la doble capa.

4. TAMAÑO DE PARTICULAS

En un sistema particulado dado, que ha de ser sometido a una operación de colaje, los siguientes aspectos deben ser considerados, a saber: 1) las partículas deben ser bastante finas como para sinterizar a la densidad deseada en la fase de cocción; 2) deben ser suficientemente finas como para que predominen las fuerzas superficiales, pero no tanto como para que la doble capa sea grande con respecto al diámetro de partícula; 3) no deben ser tan grandes como para que haya segregación debido a la sedimentación durante el colaje; 4) el tamaño de partícula debe tener una distribución tal que permita un buen empaquetamiento.

Para conseguir una densidad próxima a la teórica, se requiere que la mayoría de las partículas sea menor de $1\ \mu\text{m}$. Así, por ejemplo, Whiteway (14) ha colado MgO en etanol con un 95% de las partículas menores de $1\ \mu\text{m}$.

En barbotinas acuosas la dificultad de mantener altos contenidos en sólidos es creciente cuando más del 15 ó 20% en peso de las partículas son inferiores a $1\ \mu\text{m}$. La separación mínima entre partículas en una suspensión defloculada es casi independiente de su diámetro. Consecuentemente, hay un incremento paralelo en el número de separación entre dobles capas, de tal manera que cuando un alto porcentaje de las partículas se reduce a un rango submicrómico, la cantidad de líquido que se requiere para separarlos llega a ser sustancial y este hecho provoca la reducción en el contenido en sólidos que puede ser obtenido.

Andreasen (17) encontró que el empaquetamiento más eficaz se puede obtener a través de la siguiente distribución:

$$P = 100 \left(\frac{X}{D} \right)^n$$

donde n es una constante de valor comprendido entre 0,5 y 0,38, P es el porcentaje de partículas cuyo tamaño es inferior a X y D es el tamaño de partícula superior.

Para conseguir un buen empaquetamiento la distribución debe ser ancha, sin una excesiva concentración en un rango estrecho de tamaño de partícula.

5. AGLOMERANTES

En una operación de colaje los aglomerantes tienen tres funciones importantes: 1) ayudar a consolidar el cuerpo colado y proporcionar la resistencia en verde necesaria para su manipulación; 2) aumentar la resistencia a la sedimentación de partículas grandes, aumentando la viscosidad de la fase líquida; 3) formar un coloide liófilo que protege de la floculación por electrolitos. Este hecho se realiza por adsorción del aglomerante, coloide liófilo, sobre la superficie de las partículas liófilas, lo cual proporciona una fuerza repulsiva que se suma a la repulsión debida a la doble capa eléctrica.

Los aglomerantes más usados son alginatos de sodio y amonio (Koltex, Superlaid). Bryjak y Lesnjak (18) estudiaron el efecto de la adición de alginato sódico en una suspensión de carburo de wolframio en agua. Adiciones mayores del 0,05% aumentaban la viscosidad grandemente y reducirían la densidad de cocción. Un porcentaje en peso de 0,01-0,05 de alginato proporciona una resistencia en verde adecuada, tal como se desprende de la fig. 6.

El alginato precipita como ácido a $\text{pH} \leq 2$, por lo que en medios ácidos no puede usarse como aglomerante.

También se puede usar carboximetilcelulosa. Corwin y Eyerly (19) usaron un 2% en peso de Carbowax-4.000M en barbotinas de UO_2 para fabricar tubos y crisoles, reduciendo así la tendencia a la fractura. El carbowax se volatilizaba en atmósfera de H_2 a 600°C (tras un tratamiento de unas 8 horas).

St. Pierre (8) usó alcohol polivinílico como aglomerante para colaje de ZrO_2 estabilizada con CaO .

Se han utilizado otros aglomerantes (20) como sacarosa, silicato de etilo, fosfato de aluminio, etc., para barbotinas de Al_2O_3 , todas a $\text{pH} = 3,0$ con un contenido en agua del 30%. Sin aglomerantes la resistencia a la flexión era $1,2\ \text{kg/cm}^2$. La mayor resistencia a la flexión se obte-

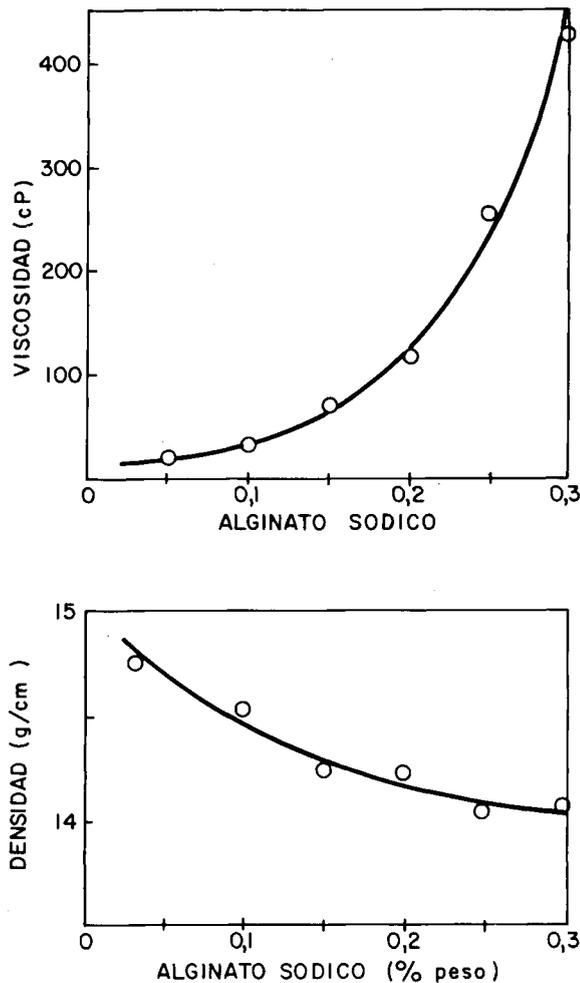


Fig. 6.—Variación de la viscosidad y la densidad en función de la concentración de alginato sódico.

nía con resinas de formaldehído de urea. Para 1,5% de éste, la resistencia alcanzada fue de 21,6 kg/cm².

Cuando se usan aglomerantes como los alginatos, que contienen sodio o amonio, la cantidad de catión monovalente se debe incluir en la cantidad total de ión contrario necesaria para la defloculación.

6. MOLDES

Los moldes constituyen en la operación de colaje un capítulo de gran importancia para la consecución de una pieza libre de defectos.

Los moldes más utilizados son los de yeso o escayola. Las proporciones varían entre 65-100 partes de agua por 100 de escayola. La porosidad abierta del molde aumenta con la proporción de agua empleada y la densidad disminuye como ha demostrado Diz (21) (fig. 7). Asimismo, muestra que el aumento de porosidad debido al aumento de la relación agua/escayola, produce un aumento del radio medio de los poros, lo que produce un descenso de succión capilar.

Los moldes se fabrican utilizando un modelo. Este debe tener una superficie lisa para poder sacarlo luego con facilidad. Antes de echar la barbotina en el molde, el modelo se cubre de una capa de jabón o aceite para que pueda ser retirado sin dañar el molde.

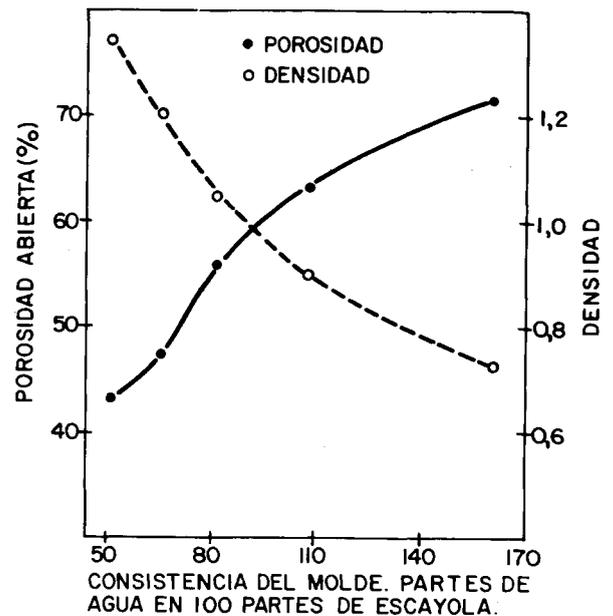


Fig. 7.—Variación de la densidad y de la porosidad de los moldes de escayola según su consistencia.

Los moldes pueden constar de dos o más partes, posibilitando así fabricar piezas de formas complicadas, ventaja esencial del colaje sobre otras técnicas de procesamiento cerámico.

Las barbotinas ácidas deterioran rápidamente el molde. Hauth (22) fabricó crisoles y barras de Al₂O₃ en un rango de pH entre 3,0 y 12,5 usando HCl y NaOH. Encontró que para valores de pH bajos la vida del molde se limitaba a unos 10 colajes. Para barbotinas básicas, la vida del molde se triplicaba.

El efecto de los ácidos orgánicos es mucho más leve.

También los alcoholes reducen la vida de los moldes.

Los moldes deben secarse cada vez que se usan. Basta para ello tenerlos a unos 40° C. Se puede usar una temperatura algo mayor (casi 100° C) cuando el nivel de humedad del sulfato cálcico dihidratado es mayor del 9% (23).

A veces se utilizan protectores para evitar el ataque al molde, tales como talco, alginatos, grafito, celulosa, etc. El protector se mezcla con H₂O y se pulveriza sobre el molde antes de colar. James y Williams (24) han utilizado pulpa de papel como protector.

Además del yeso, otros materiales han sido utilizados para la fabricación de moldes, pero el más empleado es el yeso, dada su mayor resistencia, gran dureza y baja expansión en el fraguado.

7. CONSIDERACIONES FINALES

Aunque la operación de colaje es una de las clásicas en el campo de la cerámica, en los últimos años está siendo reconsiderada y analizada en profundidad, dadas las enormes posibilidades que ofrece para la obtención de materiales cerámicos avanzados con densidades próximas a las teóricas y formas complejas.

La coloides-química ha conocido un espectacular avance en la última década, posibilitando la obtención de sistemas oxidicos particulados con características superficiales y granulométricas definidas; en este sentido merecen especial mención los trabajos de Matijevic (25,26).

La transferencia de este conocimiento al campo de la cerámica avanzada permitirá que en un próximo futuro, parámetros reológicos tales como estado de la dispersión, fuerzas entre partículas, característica química de la interfase superficie/solvente, consolidación, etc., puedan ser controladas y diseñadas a «priori» para un sistema particulado dado.

Por todo ello se abre una nueva etapa en la joven ciencia del procesamiento cerámico. De forma que el empirismo más o menos culto con el que los ceramistas han abordado, hasta hace muy pocos años, la operación de colaje está siendo reemplazado por una metodología científica sólidamente soportada por los avances conseguidos en el campo de la coloide-química.

En el presente estudio los autores han pretendido revisar, ordenar y poner al día los conceptos más importantes que gobiernan el complejo e importante, desde el punto de vista tecnológico, proceso de colaje.

AGRADECIMIENTO

Este trabajo ha sido financiado a través de un proyecto de la CAICYT.

BIBLIOGRAFIA

1. MORENO, R.; MOYA, J.S.; REQUENA, J.: Colaje de óxidos cerámicos. I: Fundamentos. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vid.* 24 (1985) 3, 165-171.
2. HAUTH, W.E., Jr.: Behaviour of the alumina-water system, *J. Phys. & Colloid Chem.* 54 (1950), 142-156.
3. KENNEDY, J.H.; SAMMELLS, A.F.: Conductivity of β -alumina and its dependence on sodium magnesium content. *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 12, 1.609-13.
4. COOPER, C.F.; NISKIN, F.A.: Slip casting kinetics of alumina by γ -ray absorption. *Proc. Brit. Ceram. Soc.* 3 (1965), 135-154.
5. BYCKALO, W.; ROSEMBLATT, G.; LAM, J.; NICHOLSON, P.S.: Slip casting of β -alumina for alkali probes in molten metals. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 55 (1976), 286-288.
6. RIVIER, M.; PELTON, A.D.: A new slip casting technique for the laboratory fabrication of β - Al_2O_3 and other ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56 (1978) 2, 183-185.
7. ANDERSON, P.J.; MURRAY, P.: Zeta potential in relation to rheological properties of oxide slips. *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959) 2, 70-74.
8. ST. PIERRE, P.D.S.: Ph/Viscosity relationships in the system zirconia-water-polyvinil alcohol-hydrochloric acid. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 51 (1952) 4, 260-268.
9. ST. PIERRE, P.D.S.: Slip casting nonclay ceramics, pp. 4-51 in *Ceramic Fabrication Processes* (W.D. Kingery, editor). *Technology Press of Massachusetts Institute of Technology and John Willey & Sons, Inc. New York* (1958).
10. COWAN, STODDARD Y NUCKOLLIS: Slip Casting Calcium Oxide. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 41 (1962), 102.
11. WILLIAMS, A.E.: Fabrication of pure calcium oxide and a study of its hidration. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 50 (1951) 5, 215-224.
12. WILLIAMS, L.S.: Slip casting calcium oxide. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 42 (1963) 6, 340.
13. STODDARD, S.D. Y ALLISON, A.G.: Casting of magnesium oxide in aqueous slips. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 37 (1958) 9, 409.
14. WHITEWAY, S.G., COLL-PALAGOS, M.; MASSON, R.: Slip casting magnesia. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 40 (1961) 7, 432.
15. ADAMS, A.F.: Slip cast ceramics in «High temperatures Oxides», part IV. *Ed. by A.M. Alper. Academic Press, New York* (1971), 145-184.
16. LEWIS, A.E.: Polar screen theory for the defloculation of suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.* 44 (1961) 5, 233-239.
17. ANDREASEN, A.H.: The fineness of solids and the technological importance of fineness. *Academic of Technical Sciences, Copenhagen* (1939).
18. BRYJACK, E.; LEJNJAK, C.: *Soviet Powder Met. Metal. Ceram.* 4 (1966), 328.
19. CORWIN Y EYERLY: Preparation of refractories from uranium dioxide. *Am. Ceram. Soc.* 36 (1953), 137.
20. KUKOLEV, G.V.; KARAULOV, A.G.: *Ogneupory* 4 (1963), 168.
21. DIZ, H.M.M.: A influencia das características dos moldes de gesso e das suspensões no processo de enchimento por barbotina. *Rev. Soc. Port. Cer. Vidr.* 3 (1984) 1, 45-52.
22. HUTH, W.E. Jr.: *Slip casting of aluminium oxide. J. Am. Ceram. Soc.* 32 (1949), 394.
23. LAMBE, C.M.: Preparation and use of Plaster molds, en «Ceramic fabrication processess» (Ed. by Kingery). *Edit. John Willey & Sons, New York* (1958).
24. JAMES, D.P.; WILLIAMS, L.S.: Paper pulp linings for mold release. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 42 (1963), 72.
25. MATIJEVIC, E.; BUDNIK, M.; MEITES, L.: Preparation and mechanism of formation of titanium dioxide hydrosols of narrow size distribution. *J. Colloid Interface Sci.*, 61 (1977), 302-311.
26. SCOTT, W.B.; MATIJEVIC, E.: Aluminium hydrous oxide sols, III: preparation of uniform particles by hydrolysis of aluminum chloride and aluminum perchlorate. *J. Colloid Interface Sci.*, 66 (1978), 447-454.

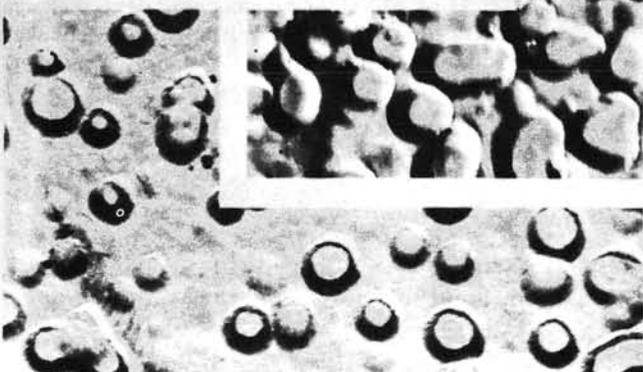
UNA INTERESANTE MONOGRAFIA
SOBRE UN TEMA DEL
MAXIMO INTERES PARA
CIENTIFICOS Y FABRICANTES DE VIDRIO Y ESMALTES

SEPARACION DE FASES EN VIDRIOS



JESUS RINCON
ALICIA DURAN

EL SISTEMA
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$



monografías

Sociedad Española de Cerámica y Vidrio



237 págs.
113 figs.
23 tablas
222 refs.

Pedidos a:
Soc. Esp. Cerámica y Vidrio
Crta. Valencia Km. 24,3
ARGANDA DEL REY (MADRID)

Precio:

Socios de la SECV 1.500

No Socios 2.000