

## DESARROLLO DE MATERIALES ELECTROCERÁMICOS EN INTEMA

Rodrigo Parra, Leandro Ramajo, Miguel Ponce, Miriam S. Castro

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) (CONICET-Universidad Nacional de Mar del Plata)  
Av. Juan B. Justo 4302 B7608FDQ Mar del Plata, Argentina

### Resumen

En este artículo se muestran las actividades realizadas en el área de Materiales Electrocerámicos dentro de la División Cerámicos del INTEMA. Se presentan los principales resultados obtenidos en el desarrollo de varistores, sensores, termistores y condensadores. Asimismo, se mencionan los temas que actualmente se están estudiando.

### Abstract

In this article, activities carried out in the Electroceramic Materials area inside the Ceramics Division of INTEMA are shown. Principal results in the development of varistors, sensors, thermistors and capacitors are presented. Also, the nowadays studied topics are introduced.

Los electrocerámicos constituyen una clase de materiales inorgánicos, no-metálicos, clásicamente utilizados en la industria de electrónica, aunque su actual espectro de aplicaciones es mucho más amplio. Esta definición incluye a los materiales cerámicos que tienen función magnética, óptica e incluso a los componentes pasivos. Las propiedades de los electrocerámicos se relacionan con su microestructura cerámica, el tamaño y la forma de los granos, la orientación y los límites o bordes del grano. Estos cerámicos se combinan a menudo con los metales y los polímeros para resolver los requisitos de un amplio espectro de los usos. Entre las aplicaciones de estos materiales pueden mencionarse las celdas solares, los sensores, los termistores, los condensadores, las memorias, los piezoelectricos y los varistores. En la División Cerámicos del Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales se trabaja en el tema de Materiales Electrocerámicos desde fines de los años '80. En estos años se han estudiado materiales basados en óxido de cinc, dióxido de estaño y titanato de bario, para su aplicación como varistores, sensores, termistores y condensadores.

Desde los comienzos del grupo, se trabajó en el tema de varistores basados en óxido de cinc (ZnO) y si bien se abordó el análisis de la influencia de distintos aditivos y del proceso de sinterizado sobre la microestructura y el comportamiento de los dispositivos, el peso más importante del estudio fue puesto en el análisis de los mecanismos de conducción y de degradación de estos varistores. Se planteó la existencia de barreras de potencial en los bordes de grano y la presencia de corrientes por efecto túnel y termoiónica.

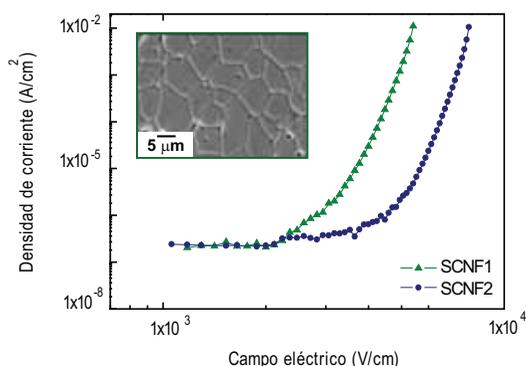


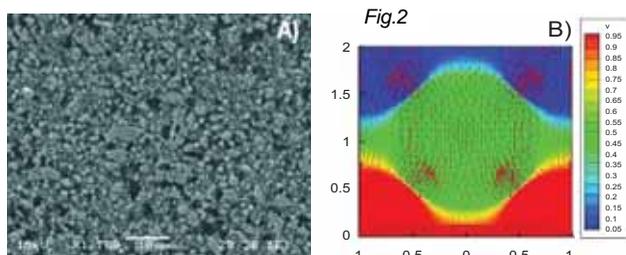
Fig. 1- Respuesta eléctrica característica de un varistor de  $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5$  con diferentes contenidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie cerámica pulida.

Posteriormente, se estudiaron nuevas formulaciones, de materiales con propiedades varistoras, dentro de los sistemas basados en dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ). En este estudio se analizó la influencia de distintos aditivos, en distintas concentraciones, sobre la microestructura y la estructura de los cerámicos (Figura 1). También se tra-

bajó en la síntesis e incorporación de los distintos aditivos a través del método del precursor polimérico (método Pechini). Se obtuvieron polvos de tamaño medio de partícula menor y de composición más homogénea que los obtenidos mediante la tradicional mezcla directa de óxidos. A través de este método se logró una reducción de hasta  $130^\circ\text{C}$  en la temperatura a la cual el material alcanza su máxima densidad respecto de sistemas similares preparados por mezcla directa de óxidos. Asimismo, se establecieron los mecanismos de conducción y de degradación de los varistores de  $\text{SnO}_2$ .

Otro tema que se abordó en el grupo fue el desarrollo de materiales cerámicos basados en titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ). En este caso, el estudio se enfocó en la preparación de cerámicos para uso como condensadores y como termistores. Se analizó la síntesis del titanato de bario a través de la activación mecanoquímica de carbonato de bario y dióxido de titanio, la incorporación de distintos aditivos en distintas proporciones y a través de diferentes vías: la mezcla directa, antes o después de la obtención del  $\text{BaTiO}_3$ , o mediante la impregnación de las partículas de  $\text{BaTiO}_3$  con el aditivo. En el estudio se puso énfasis en la interpretación del comportamiento dieléctrico del material a través del conocimiento de las características estructurales y microestructurales de estos cerámicos.

A partir de la experiencia lograda con los materiales basados en  $\text{BaTiO}_3$ , se incorporó una nueva línea de trabajo con el desarrollo de materiales compuestos que integran partículas de  $\text{BaTiO}_3$  en una matriz epoxi. De este modo se obtuvieron materiales con alta constante dieléctrica y de fácil procesamiento. Se analizó el efecto del contenido de partículas, de distintos modos de procesamiento de los compuestos (colada o inmersión) y de la adición de partículas metálicas para incrementar la permitividad o de magnetita con vistas a los dispositivos magnetoeléctricos. También se formuló un modelo mediante elementos finitos que permite ajustar los datos experimentales de la permitividad de los compuestos con distinto contenido de partículas (Figura 2). Finalmente, se formularon compuestos  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  en distintas proporciones que presentaron mayores valores de constante dieléctrica que sus pares  $\text{BaTiO}_3$ -matriz epoxi.



Otra línea de trabajo la constituyó el estudio de sensores de gases basados en dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ). En este trabajo se prepararon películas gruesas de  $\text{SnO}_2$  mediante "screen printing" sobre subs-

tratos de alúmina con electrodos de oro interdigitales previamente depositados. Se estudió la respuesta de las películas en el tiempo a distintas temperaturas cuando la atmósfera cambiaba desde vacío a oxígeno o a CO. Se analizaron los mecanismos de conducción dominantes y las modificaciones en la altura o el ancho de las barreras con el cambio de la atmósfera. En este estudio se tuvo en cuenta la importancia del tamaño de las partículas sobre características de las barreras intergranulares. Dentro de la temática de los sensores de gases, también se estudió el comportamiento de películas basadas en dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) o en titanato de cobre y calcio ( $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ) y sus posibles aplicaciones como sensores de gases.

Actualmente, los estudios se enfocan al desarrollo de materiales piezoeléctricos libres de plomo, de nanocompuestos dieléctricos y de películas delgadas nanoestructuradas. Dentro de los materiales piezoeléctricos se trabaja con el sistema  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ , con la incorporación de distintos aditivos que permitan lograr materiales densos con bajas temperaturas de sinterizado, sin la necesidad de realizar un sinterizado bajo presión. En el tema de nanocompuestos dieléctricos se trabaja en la formulación de materiales compuestos formados por nanofibras de  $BaTiO_3$ , producidas mediante el proceso de electrohilado "electrospinning", dentro de una matriz polimérica.

En este caso se sintetizan nanopartículas de  $BaTiO_3$  mediante el método de síntesis hidrotermal que permite sintetizar las nanopartículas cristalinas a bajas temperaturas. Finalmente, se trabaja en el desarrollo de películas delgadas nanoestructuradas que permitan conformar dispositivos que contengan películas correspondientes a los electrodos y películas cerámicas densas de  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  para su uso como varistores o como condensadores.



Fig. 3. Germán Herrea, Dra. Patricia Tissera, Dr. José Lino Barañao, Dra. Miriam Castro, Dra. Adriana Serquis durante la ceremonia de premiación.

Recientemente, en el año 2010 el proyecto que contiene el trabajo de todo el grupo ha logrado una Mención Especial dentro del concurso L'ORÉAL-Unesco Por la Mujer en la Ciencia, con el auspicio del CONICET (Figura 3).

## ELECPOR S.A.

FABRICACION DE PORCELANA ELECTRICA PARA ILUMINACION  
(HASTA 60 AMP)

AISLADORES E INTERCEPTORES

Fab.: Ruta 25 N° 2782 y Víctor Maro - Adm. y Vta.: Venecia 564  
1625 BELEN DE ESCOBAR - Telefax:(03488) 421969 - e-mail: fatel@cotelnet.com.ar



## ERNESTO J. SCHRAIBER SRL

MOTORES - BOMBAS  
COMPRESORES - GRUPOS ELECTRÓGENOS

Piedras 638/40-(1070) Bs. As. Tel. 4361-1357/7417 /7423  
schraiber@ciudad.com.ar | www.schraiber.net

## Líder Mundial en Tecnología de Partículas



### Tamaño de partículas

Fabricante ISO 9001



#### ¡NUEVO!! SediGraph III 5120

- Distribución de tamaño de partículas por rayos X
- Rango: 0,1  $\mu$  a 300  $\mu$  (ampliable a 1000  $\mu$  con datos del tamizado)
- Reportes SPC • Software bajo Windows™

Otros equipos:

**SATURN 5200** \$ Método láser  
\$ El equipo de mayor precisión del mercado  
Más de 1.000.000 de elementos de detección.  
Rango: 0,1  $\mu$  a 1.000  $\mu$

**ELZONE** \$ Medición electroquímica • Rango: 0,4  $\mu$  a 1200  $\mu$   
Muestras orgánicas e inorgánicas

### Area superficial específica

#### TriStar 3000

- Método: Sorción de gas
- Analiza simultáneamente hasta 3 muestras
- Mide áreas tan bajas como 0,01  $m^2$  utilizando nitrógeno



Otros equipos: ASAP 2020 - Gemini



microanalítica  
argentina s.r.l.

Remedios Escalada de San Martín 2749/65 Torre 1 piso 9 Dto. 4  
(1416) Buenos Aires - Argentina

Telefax: (54-11) 4546-1525, 4286-6741 Web: www.microanalitica.com.ar  
microanalitica@microanalitica.com.ar , ventas@microanalitica.com.ar

## Ceramica "Val D' Elsa"

Fábrica de crisoles para:

- Determinación de carbono y azufre (metalurgia)
- Fundición recuperación y análisis de metales preciosos
- Copelación
- Joyería
- Inyección de metales
- Odontología (equipo a inducción y centrífugo)-cromo - cobalto
- Vidrio
- Altas temperaturas (Crisoles de alúmina)
- Placas
- Etc.

Av. Maestro Ferreyra 1947 - (1663) San Miguel

Tel.: 4455-0717 15-5613-6861



## ARTIC S.A.I.C.

CERÁMICAS ELECTRÓNICAS

Imanes de cerámica  
y especiales,  
núcleos de ferrita

Habana 2248

(1640) Martínez. Tel.: 4798-1272, Fax.: 4798-1118

artic@datamarkets.com.ar www.imanes-ferrites.com

### PORCELANA ELECTRICA

- Aisladores rienda, pasantes para transformadores y especiales bajo plano
- Cerámica Piezoeléctrica
- Bolas y ladrillos para molino



Mejico 5126 (1603) Villa Martelli - Pcia. de Bs. As.  
Tel./fax: 4709-4376 - pimesa@mpsrl.com.ar

## LA TECNOLOGÍA CERÁMICA MODERNA Y SU OFERTA DE CERÁMICOS DE USO MECÁNICO

Ricardo E. Juárez - GMA Dto. Mecánica FIUBA, VN-Amps Acoustic Emission

### Resumen

Se presenta un breve resumen del panorama que la tecnología cerámica moderna ofrece en materia de materiales duros y con tenacidades mejoradas para distintos usos de carácter mecánico, comenzando por la alúmina y finalizando con el nitruro de boro cúbico y los diamantes sintéticos puntualizando algunas de sus características más importantes.

### Abstract

*A brief summary of what does modern ceramic technology offer with respect to hard and toughened materials for mechanical use is presented, starting with alumina up to cubic boron nitride and synthetic diamonds, showing some of its more important characteristics.*

### Introducción

El tema de los materiales cerámicos ha evolucionado mucho en las últimas décadas. Se puede afirmar que dicho rubro ha quedado dividido en dos grandes sectores. Por un lado lo que se puede llamar Cerámica Tradicional que viene a ser la cerámica original heredera de una de las primeras industrias que concibió el hombre en la antigüedad y que actualmente cubre necesidades constantes de la civilización como vajillas, sanitarios, construcción, decoración, etc. constituyendo una poderosa y pujante industria. Si bien esta área incorpora constantemente innovaciones de índole tecnológica en maquinaria y procesos, sigue atada a la utilización de materias primas minerales en un estado casi natural, si bien es cierto que actualmente los proveedores de las mismas las tratan y mezclan para asegurar una calidad constante basada en la mezcla triaxial: arcillas, sílice y feldspatos con un sinnúmero de agregados según el producto deseado. Las razones son evidentes, el bajo costo y la disponibilidad de dichas materias primas que abundan en la corteza terrestre. Por otra parte aproximadamente a mediados del siglo XX comienza a surgir la búsqueda y síntesis de materiales cerámicos a partir de materias primas seleccionadas y purificadas, con la intención de resguardarse de sorpresas debido a la existencia de impurezas variables y ocultas. Naturalmente los procesos de obtención y purificación encarecen la materia prima, las nuevas ayudas para el sinterizado deben ser descubiertas y las temperaturas del sinterizado crecen a medida que se buscan materiales con determinadas características. Esto llevó al desarrollo de procesos muy diversos para obtener los materiales precursores de la nueva cerámica, lo mismo que distintos métodos de sinterizado, constituyendo un tema en constante evolución que abarca muchos campos de aplicaciones: refractarias, térmicas, mecánicas, electrónicas, nucleares, biológicas, etc. Este tipo de cerámica suele ser denominada como Cerámica Moderna, o Avanzada o de Alta Tecnología, etc. En este artículo se dará un breve panorama de los materiales cerámicos modernos de aplicación mecánica.

### Los óxidos

Un material emblemático de lo que se llama la "Cerámica de los óxidos puros" y que es uno de los precursores de todo este movimiento, y que sigue siendo muy utilizado e integra activamente materiales compuestos nuevos con gran éxito, es el óxido de aluminio,  $Al_2O_3$ , (alúmina). Su existencia como tal en la naturaleza (corindón) no es muy abundante pero gracias al mineral bauxita (mezcla de hidróxidos de aluminio) se lo puede fabricar en suficiente cantidad y a un precio accesible. Posee como características sobresalientes una alta dureza (9 en la escala de Mohs) y una tenacidad y conductividad térmica razonables, además de ser bastante inerte a los ataques de agentes químicos. Interviene fuertemente en los proce-

dos de abrasión (esmeriles), molienda y también en herramientas de maquinado y desbaste pero usualmente formando parte de un material compuesto. Es utilizado en innumerables aplicaciones, desde cierres de canillas hasta blindajes balísticos. Un pequeño compendio de muchas de las cualidades de la alúmina lo constituye un dispositivo tan común y corriente como la bujía de ignición de un motor naftero de cuya cerámica forma más del 90%. Algunas de las ventajas de la alúmina son su precio contenido, su sinterizado que no presenta mayores dificultades y la posibilidad de "sintonizar" sus propiedades a un uso en particular por medio de agregados como la circonia y componentes de carburos diversos como ser los de silicio, titanio y tungsteno, entre otros.

Otro de los óxidos muy importantes desde el punto de vista mecánico es el óxido de circonio o circonia ( $ZrO_2$ ). Sus fuentes son la circonia natural (baddeleyita) y el circón (silicato de circonio). Paradójicamente no es posible fabricar un cerámico útil con circonia pura ya que tiene una transición de una fase tetragonal a una monoclinica alrededor de los  $1100^\circ C$  en la cual el cambio de volumen de su celda unidad es demasiado para la estructura y el material se microfisura.

Para resolver este problema se dopó la circonia con  $CaO$ ,  $MgO$  e  $Y_2O_3$  obteniendo las llamadas Circonias Parcialmente Estabilizadas (PSZ, por sus siglas en inglés), mezcla de las tres fases cristalográficas y las Totalmente Estabilizadas (FSZ), donde las transiciones son borradas y queda solamente la fase de alta temperatura (cúbica). Además se descubrió que utilizando métodos de vía húmeda que mantuvieran partículas muy pequeñas, el material permanecía en la estructura tetragonal metaestable a temperatura ambiente. Cuando el dopante es  $Y_2O_3$  esta estructura se mantiene sorprendentemente constante a punto tal de poder sinterizarse a  $1400-1500^\circ C$  con la fase resultante permaneciendo en tetragonal, a la que se llamó Circonia Tetragonal Policristalina (TZP).

El punto importante de toda esta búsqueda, es que la fase tetragonal es más tenaz que las otras. Si se hacen tratamientos térmicos a las PSZ se logra transformar parte de la monoclinica en tetragonal con el consiguiente aumento de la tenacidad. [1] No se tardó mucho en descubrir que, dispersando la TZP, se podía llegar a frenar el avance de las grietas ya que éstas al incidir en una partícula de TZP disparaban la transformación a monoclinica, absorbiendo la energía de la grieta... Este mecanismo de refuerzo de materiales, que hasta ahora sólo ocurre con la circonia se denomina: "Aumento de Tenacidad por Transformación" (fig.1) fue inicialmente estudiado por el grupo de R.C.Garvie y constituye uno de los grandes avances de los materiales cerámicos de uso mecánico para aumentar su utilización práctica. Las tenacidades de las circonias rondan entre valores de KIC de 10 a 14.

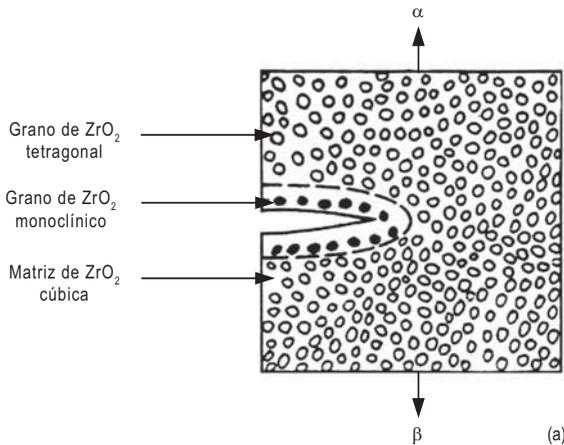


Fig.1 Transformación de la TZP

La tenacidad es el talón de Aquiles de la cerámica ya que su reconocida fragilidad la mantiene alejada de un sinnúmero de aplicaciones. Se puede mejorar la tenacidad de un material recurriendo a dopantes, a procesos que le brinden alta densidad (prensados isostáticos fríos y calientes, etc.), a una mejora de la preparación de las materias primas (nanopartículas, alta reactividad, etc.) pero es limitado lo que se puede realizar en ese sentido. Para aumentar la tenacidad o su habilidad para absorber energía previo a una fractura hay que recurrir a una metodología que es en principio ajena al material como ser núcleos tenaces o fibras o redes, armando trampas extras al avance de las fisuras. El caso de la TZP es ahora uno más de esos métodos aunque algo más sofisticado. Esto no solamente ha permitido la aparición de cuchillos cerámicos, sino también una mejora importante en materiales duros para el maquinado, biomateriales, materiales dentales, blindajes y otros.

### 3. Los carburos

Un grupo muy importante de materiales para uso mecánico es el de los carburos. Existen carburos como los de silicio y boro que son fuertemente covalentes y también los que se forman con los metales de los grupos 4,5 y 6 que tienen características intersticiales. Ambos tipos son materiales de alta dureza y en particular los del segundo grupo son además muy refractarios.

Dentro de los covalentes un material de mucha difusión es el carburo de silicio (SiC). Originariamente descubierto por H. Moissan en 1893 en un meteorito, su descubridor reconoció que era SiC en 1904. Originalmente llamado Moissonita en honor de su descubridor, posteriormente se lo llamó Carborundum creándose una compañía con ese nombre para su fabricación. El término moissonita quedó circunscripto a los cristales sintéticos de SiC que se utilizan como gemas. Su existencia en la corteza terrestre es una rareza pero se lo fabrica a partir de la reacción en un horno de resistencia de grafito de sílice y carbón, un método (Acheson) que asegura amplia disponibilidad y un costo muy contenido. Suele tener dos tipos de estructura la cúbica  $\alpha$  y la hexagonal  $\beta$ , aunque tiene un conjunto de estructuras muy parecidas entre sí (polimórficas). Desde el punto de vista de sus usos mecánicos la propiedad más importante es su dureza (9.2-9.4 Mohs) con una tenacidad algo superior a la de la alúmina. El principal uso es la abrasión (o la resistencia a ella) en todas sus formas, comenzando con objetos de uso común como las lijas al agua. En la fabricación de cerámicas para herramientas se requiere una mayor pureza y los costos suben considerablemente. Su carácter covalente lo hace difícil de sinterizar por lo tanto para piezas que no estén muy exigidas se le agrega Si metálico lo que lo transforma en un material denso (sinterizado con fase líquida) pero de resistencia menor que el de alta pureza. Su alta conductividad térmica lo favorece para piezas que deban soportar altas temperaturas como toberas de cohetes, soportes para

acomodar piezas dentro de los hornos durante el sinterizado, etc. Mantiene su resistencia a altas temperaturas y es mucho mayor que la de la  $Al_2O_3$ . Modernamente se lo puede fabricar en pequeñas hebras micrométricas "whiskers" [2] que se utilizan dispersas en otros materiales como frenos a la propagación de fisuras y se ha constituido en un mecanismo casi obligado de aumento de la tenacidad para materiales cerámicos y en algunos casos para metales.

Otro carburo de mucho uso es el Carburo de Boro ( $B_4C$ ), un compuesto también fuertemente covalente y difícil de sinterizar; prácticamente es forzoso el sinterizado bajo presión cuando se trata de piezas. Henri Moissan fue el primero que lo sintetizó en 1899. Su obtención se produce por la reacción de trióxido de boro (o ácido bórico) con carbón en un horno de arco. La fórmula  $B_4C$  es nominal ya que el contenido de boro puede variar en un amplio rango. Se caracteriza por su excepcional dureza (9.5-9.6 Mohs) y su bajo peso específico de 2.51g/cc. Su tenacidad ronda alrededor de un KIC de 3, lo que lo sitúa en el grupo de la  $Al_2O_3$  y el SiC. Su uso preferencial es como abrasivo ya que es considerablemente más barato que el diamante en polvo, pero su alta dureza y baja densidad lo hizo también muy apropiado para blindajes balísticos [3] de helicópteros. Este uso comenzó durante la guerra de Vietnam donde se inició la utilización extensiva de estas aeronaves en escenarios de combate. Dada la vulnerabilidad de estos aparatos al fuego de armas portátiles se hizo imprescindible proveerlos de un blindaje y al ser el peso del mismo un factor absolutamente decisivo se optó por placas de  $B_4C$ . Esto inició un camino sumamente prolífico en el desarrollo de cerámicas ultraduras y resistentes al mismo tiempo que livianas



Fig.2 Blindajes cerámicos de General Dynamics (EE.UU) duros de uso común con refuerzos, segundas fases y agregados externos para configurar una defensa efectiva. Otro uso muy particular viene dado por su alta sección de captura neutrónica de utilidad en el campo nuclear como absorbente de neutrones.

como blindajes balísticos, un tema de absoluta vigencia actualmente, y dentro del cual se encuentran involucrados todos los cerámicos. Si bien estos dos carburos son los que más se utilizan para piezas estructurales o mecánicas, no se puede dejar de mencionar el papel que juegan los Carburos de Tungsteno (WC) y de Titanio (TiC) en la configuración de diversos materiales. Partiendo de una patente de la Osram luego comprada por las acerías Krupp a principios del siglo XX, apareció la familia de las "Widias" o metal duro, los cermetes de WC con cobalto (Co), [4] una solución que sigue actualmente tan vigente como lo era 100 años atrás. Después de haber pasado por un período donde se habló de "carburos mixtos" con adiciones de carburos de tantalio, niobio, circonio, vanadio, etc, reemplazando parte del WC, las composiciones parecen haberse revertido a sus orígenes ya que mayormente son de WC más Co, y en algunos pocos casos con níquel. La adición que sigue siendo utilizada es la del TiC, habitualmente agregado para mejorar su comportamiento respecto de la temperatura. El gran éxito de estos materiales se debe a que combinan la gran dureza del WC con las propiedades del Co intergranular lo que le otorga una buena tenacidad al conjunto. Los recubrimientos superficiales de TiC y TiN han mejorado el rendimiento respecto a la temperatura al ataque químico de la viruta incandescente, siendo lo más reciente el recubrimiento de Nitruro de Titanio y Aluminio (TiAlN) que permite operar hasta 800°C y ofrece una dureza Vickers superficial de 2800. Recientemente estos recubrimientos realizados con TiAlN nanométrico superan ampliamente estos valores. Justamente para tomar la posta a partir del uso en el cual la temperatura generada por el maquinado deteriora rápidamente a las Widias es que se desarrollaron herramientas de cerámica con mucha más resistencia a la

temperatura y mucha más dureza pero obviamente algo menos tenaces que los *cermets*.

**Los nitruros**

Otro grupo de suma importancia entre los cerámicos duros son los nitruros y en particular el de Silicio ( $Si_3N_4$ ) y el de Boro cúbico (CBN), compuestos fuertemente covalentes.

El nitruro de Si se sintetizó por primera vez en 1857 permaneciendo como poco más que una curiosidad química hasta justo después de la 2ª Guerra Mundial cuando empezaron a aparecer diversas patentes y comenzó el verdadero desarrollo de este interesante material. Con respecto a su estado natural sólo ha sido encontrado como microscópicas inclusiones en meteoritos. Se lo puede producir de diversas maneras siendo las más importantes la nitruración directa de polvo de Si a aproximadamente 1400°C, que fue el primer método industrial adoptado, o la carbo-reducción térmica y nitruración de la sílice también a la misma temperatura, método actualmente más utilizado para la fabricación de polvo de  $Si_3N_4$ . Sinterizarlo es difícil, se lo puede hacer a presión ambiente (con  $N_2$ ) pero se necesitan aditivos, se suelen usar los métodos bajo presión como *hot-pressing* y prensa isostática caliente (HIP), lo que aumenta el costo. También se lo puede obtener maquinando una pieza en silicio metálico y luego nitrurándolo. Prácticamente todo el material se nitrura con la ventaja de que no hay un cambio sustancial de dimensiones de la pieza. Sin embargo las propiedades mecánicas son inferiores a las de las piezas sinterizadas y se utiliza el método cuando la exigencia es menor. Es un material duro, aunque menos que el SiC, pero más tenaz y muy resistente a altas temperaturas. También las altas temperaturas hacen que se pasive superficialmente por una capa de óxido que reduce considerablemente las fuerzas de rozamiento. Es resistente al ataque químico y posee una buena resistencia al choque térmico. Se emplea en cojinetes que funcionen con escasa o nula lubricación, o a altas temperaturas, piezas especiales de motores y cohertera y en herramientas de corte. Su costo mayor lo restringe en las aplicaciones pero es un material en continua evolución.

Un desprendimiento de la investigación sobre el  $Si_3N_4$ , llevó a la creación de una nueva familia de materiales al añadirle  $Al_2O_3$  y de esa manera agregarle al nitruro la resistencia a la corrosión y la sinterabilidad de la alúmina. Se formó entonces un oxinitruro de Si y Al cuya fórmula general es:  $Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$ , donde x varía entre 2 y 4,2 y su nombre muy previsiblemente es SIALON. [5] Son materiales singularmente útiles para el maquinado y al no ser atacados por los



Fig. 3 Sialones de L. Cookson Syalon Ltd. (UK)

metales no ferrosos se lo utiliza para productos que tengan que trabajar con aluminio fundido mayormente, aunque se los emplea en muchísimas aplicaciones especiales. El segundo nitruro a mencionar es nada más ni nada menos el

material cerámico cuya dureza es la más cercana a la del diamante. Se trata del Nitruro de Boro Cúbico (CBN). El nitruro de boro existe en dos formas principales, el hexagonal que es un material blando utilizado como lubricante de alta temperatura y para moldes de metales fundidos y una forma cúbica de dureza extrema (aprox. 10 en la escala de Mohs). Al hexagonal se lo llama grafito blanco ya que ese es su color, mientras que el cúbico es un gris negro. Al nitruro de boro no se lo ha encontrado en estado natural, surge de la reacción entre el trióxido de boro o el ácido bórico y algún compuesto nitrogenado bajo atmósfera de  $N_2$ . El material resultante es amorfo y con posteriores tratamientos térmicos se lo lleva a la fase hexagonal siendo la materia prima para lograr la fase cúbica que se obtiene como el diamante, a través de muy alta presión y temperatura, requiriéndose el mismo tipo de maquinaria. Su estructura cúbica es similar a la de la esferalerita (ZnS). De este proceso se obtiene el polvo que se utiliza directamente como abrasivo o con el cual se fabrican elementos para distintas herramientas. El sinterizado del CBN tiene sus dificultades y por lo general se recurre al agregado de otros materiales que actúan como ligantes, [6] tanto aleaciones metálicas como materiales cerámicos. Esto permite condiciones de sinterizado que van de los 1300°C a los 1600°C con presiones entre 5 y 6 GPa. Los fabricantes mencionan el porcentaje de CBN en sus herramientas. Habitualmente se utilizan las de mayor porcentaje para un maquinado continuo (torneado) y las de menor para el maquinado interrumpido (fresado) donde la segunda fase aporta una mayor tenacidad. En general estas herramientas se emplean en el maquinado en seco de aceros endurecidos de hasta 70 Rockwell C, ya que la dureza es superior a 4500 Vickers (Fig.3) donde la altas temperaturas generadas en la superficie hacen que el acero pierda su dureza superficial. También se usan recubrimientos de TiAlN que reducen la producción de astillas de CBN en los maquinados con interrupciones, es decir aumenta la tenacidad del conjunto. A diferencia del diamante, el CBN no reacciona con el hierro a altas temperaturas.



Otro uso importante es el de soldadura por rozamiento (Friction Spin Welding) donde una herramienta corre mientras gira sobre su eje entre dos chapas generando suficiente temperatura para poner el acero en estado pastoso y lo va entremezclando sin fundirlo, si bien se ha comprobado que otros materiales compuestos cerámicos pueden ser utilizados también para ese fin. Para poner en perspectiva algunos valores baste decir que el más duro CBN posee una dureza Knoop de algo más de 4GPa, el diamante 7GPa y el SiC entre 2,5 y 2,7 GPa.

Fig. 3 Herramientas de CBN de Gühring oHG (Alemania)

**Los diamantes**

Habiendo llegado casi al máximo de la escala de dureza solo quedan los diamantes. Ha pasado mucho tiempo desde que H.T. Hall [7] perteneciendo al grupo de F.P. Bundy and H.M. Strong, en febrero de 1955 logró sintetizar el primer diamante artificial en los laboratorios de la General Electric. Se han multiplicado los productores de diamantes industriales y sus herramientas. El método de alta presión y alta temperatura utilizado originalmente por la G. Electric se sigue utilizando con algunas variantes en el tipo de prensas. El otro método que surgió es el de Deposición Química por Vapor (CVD) que se basa en ionizar fuertemente una mezcla de metano e hidrógeno depositando material sobre un sustrato capa tras capa y que también se utiliza para recubrimientos de diamante o cuasi diamante. La síntesis explosiva es otro método bastante menos estudiado que brinda muy pequeños cristales sólo útiles para usos industriales, a diferencia de los otros dos que actualmente pueden fabricar cristales con valor como gema. Se fabrican plaquitas de diamante cuyo problema es su baja tena-

cidad por lo cual sólo se utilizan para operaciones de terminación fina. Pero además existe otro producto: el Diamante Policristalino (PCD) en el que sinterizan los pequeños granos de diamante con un ligante metálico que forma una fase líquida durante el proceso, a unos 1400°C y al mismo tiempo adhiriéndolo a un soporte de metal duro, todo simultáneamente en un solo proceso a unos 6 GPa, algo similar a lo que se hace con el CBN. A diferencia del CBN, el PCD no se utiliza para metales ferrosos ya que las altas temperaturas generadas hacen que carbón diamantino se incorpore al cuerpo ferroso, deteriorando rápidamente el filo. El PCD tiene una mayor tenacidad que la plaquita cristalina ya que es un *cermet*.



Fig. 4 Herramientas de PCD Gühring oHG (Alemania)

**Otros**

En este breve resumen se ha pasado revista a aquellos materiales duros y ultraduros que se ofrecen comercialmente y en sus formas menos complejas. Sin embargo no se puede dejar de mencionar otro grupo de materiales muy duros que no son de uso masivo, pero que constituyen una futura nueva línea en materia de maquinado

Material	Dureza Vick. (GPa)
C (diamante)	70
BN (nitruro de boro cúbico)	45-50
AlMgB <sub>14</sub> + TiB <sub>2</sub>	40-46
AlMgB <sub>14</sub>	32-35
TiB <sub>2</sub>	30-33
WC	23-30

Tabla 1

mediante cerámicos o *cermets*, y estos son los Boruros. En general difíciles de sinterizar y muchos de ellos altamente refractarios como WB, TiB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, y CaB<sub>6</sub>, lo mismo ocurre con AlMgB<sub>14</sub> [8] el que está siendo investigado con diversas opciones.

Debe considerarse que los materiales cerámicos especiales actuales son sistemas complejos que pueden llegar a tener más de un componente base además de otros agregados para mejorar algunas propiedades, y/o para aumentar su tenacidad y posiblemente aditivos para bajar las temperaturas y presiones de sinterizado o inhibidores de crecimiento de grano o de formación de fases desfavorables, todo un desafío, pero que culminan en materiales verdaderamente formidables.

**Referencias**

1- Garvie, R. C.; Hannink, R. H.; Pascoe, R. T. *Nature*, **258**, Issue 5537, (1975), pp. 703-704

2- Becher, P. F. et al. "Toughening Behavior in Whisker-Reinforced Ceramic Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**[12] pp. 1050-61 (1988).

3- J. M. Wells, W. H. Green, N. L. Rupert, *ACUN-3 Int'l Composites Conference*, 6-9 Feb. 2001, Univ. of New South Wales, Sydney, Australia

4- Kennametal Inc., Metalworking Systems Div., P.O. Box 30700, Raleigh, NC 27622 - [www.kennametal.com](http://www.kennametal.com)

5- <http://www.syalons.com/resources/downloads/syalons.pdf>

6- S.K. Singhal, BP Singh, *Ind. J. Eng. & Mat. Science*, **12**, pp 325-330, August 2005

7- F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentorf "Man-made diamonds". *Nature* **176**: (1955). 51

8- V. Kevorkijan, S.D. Skapin, M. Jelen, K. Krnel, A. Meden "Cost-effective synthesis of AlMgB<sub>14</sub>-xTiB<sub>2</sub>". *J. European Ceram. Soc.* **27** (2007) 493-497 ■

# SUDAMETAL S.A.

Algunas de nuestras representaciones exclusivas relacionadas a la industria de Cerámica y Cristal son:

**ALCOA ALUMINIO S.A.**

- Alúminas calcinadas ( A-1, A-2, A-2G, APC, etc.)
- Alúminas para pulimento
- Hidróxido de aluminio ( C -30, Hydrogard GP )

**ELKEM**

Silica fume

**KERNEOS S.A.**

(ex. LAFARGE ALUMINATES)

- Cementos cálcicos aluminosos ( Ciment Fondu, Secar 51, Secar 71, Secar 80, Alag, LDSF, etc. )

**NACIONAL DE GRAFITE**

Grafito

**SUDAMETAL S.A.**

Leandro N. Alem 690 Piso 18, (C1001AAO) Bs. A.s., Arg.  
 Tel.: (54-11) 4312-3071 Fax: (54-11) 4313-2536  
 E-mail: [info@sudametal.com](mailto:info@sudametal.com) Pág. web: [www.sudametal.com](http://www.sudametal.com)

## EL COLOR Y LA APARIENCIA VISUAL EN CERÁMICOS

Lic. R. Daniel Lozano. Consultor. rdlozano@coloryapariencia.com.ar

### Introducción

Desde hace ya bastante tiempo el color y la apariencia visual han sido temas que me han interesado mucho. En particular en lo referido a la aplicación industrial y las razones psicofísicas que dan lugar a nuestro conocimiento sobre qué es, cómo se genera, cómo se controla y cómo se procesa la información que nuestros ojos ven y reconocen.

Un observador humano normal y suficientemente mayor como para tener una experiencia previa en contacto con los objetos de la vida diaria, normalmente está capacitado para ver los colores (siempre que no sea defectuoso, puesto que un 10% de la población lo es) y reconocer los acabados o las terminaciones de los materiales. De tal modo puede juzgar si una muestra de color es igual a otra similar, como podrían ser dos cerámicas para baño o si tienen la misma terminación, esto es si son brillantes, despulidas o mates, o tienen textura. Ese observador puede tener, o no, entrenamiento para realizar esta tarea. Si no lo tiene, con un entrenamiento adecuado, no muy elaborado o extenso, pronto estará capacitado para determinar si las muestras que controla están o no en condiciones de ser aceptadas. Parecería una tarea sencilla para lo cual no se requiere una formación educativa superior, es más, muchas veces quienes realizan esta tarea no tienen educación primaria completa. Sin embargo ello no implica que hagan mal su tarea.

Probablemente quienes realizan estas labores "sencillas" muchas veces no tienen idea de cómo se procesa tal información en la mente humana. Normalmente adquieren experiencia en el trabajo y se tornan en personas calificadas y entrenadas para realizar el mismo. El conocimiento se adquiere "por experiencia" y es normal que ignoren cómo y por qué ocurre. Simplemente es así.

He tenido oportunidad de verificar el proceso de generación del color en materiales cerámicos y el mismo es complejo. Estos requieren altas temperaturas para cristalizar el material cerámico y antes del "horneado", normalmente, no tienen un color similar al que adquirirán después de su paso por el horno, por lo tanto no es posible controlar el color sino una vez procesado, lo que conlleva el riesgo de que el resultado no sea el deseado. Por otra parte la variación de temperatura a lo largo del horno, llamado el "gradiente" de temperatura, el tiempo en él y la atmósfera dentro del mismo, intervienen en la generación del color, lo que hace al proceso complejo y, a veces, impredecible, ya que, por ejemplo, la temperatura dentro del horno varía según sea su aislamiento y la temperatura ambiente que lo rodea, que seguramente varía con las estaciones del año. No es lo mismo invierno que verano.

La terminación superficial también depende de diferentes variables: la forma de aplicar el recubrimiento cerámico, el tiempo de horneado, la posición de las muestras, etc.

Trataremos de dar algunas ideas de cómo se puede controlar el proceso de fabricación de las cerámicas, pero primero hay que discriminar los distintos productos que se fabrican comercialmente. En primer lugar uno debe mencionar las baldosas o materiales similares que se fabrican para revestimientos en las diferentes construcciones y en segundo lugar los componentes de vajilla, como platos, tazas y vasos. Hay otros elementos cerámicos que, en general, no requieren un control de calidad respecto de su apariencia visual, como son los aisladores eléctricos empleados en distintas aplicaciones industriales, o los ladrillos de construcción.

Antes de terminar esta introducción, es necesario mencionar a los vidrios, que son transparentes o translúcidos y pueden tener, o no, color. La diferencia fundamental entre los cerámicos y los vidrios es que los primeros son opacos y tienen una estructura cristalina y los vidrios no, lo cual hace más resistentes a los primeros y frágiles a los segundos.

### La apariencia visual: el color

Todo observador normal tiene en sus ojos tres sensores al color, que corresponden a los primarios. Rojo, Verde y Azul. Estos, conocidos como conos, tienen conexiones sinápticas con las células bipolares y luego con las ganglionares, que se conectan al nervio óptico. Las señales eléctricas que se generan en estos detectores son conducidas por ambos nervios ópticos (uno por cada ojo) al quiasma óptico donde se dividen en dos, uno para cada campo visual: el derecho y el izquierdo y de allí se conectan con el cuerpo geniculado externo donde terminan y se generan tres señales antagónicas (rojo-verde, azul-amarillo y claro-oscuro) que son detectadas por otras terminales nerviosas que conducirán las mismas a la corteza visual, ubicada en la parte trasera de nuestro cerebro, donde reproducen el color observado.

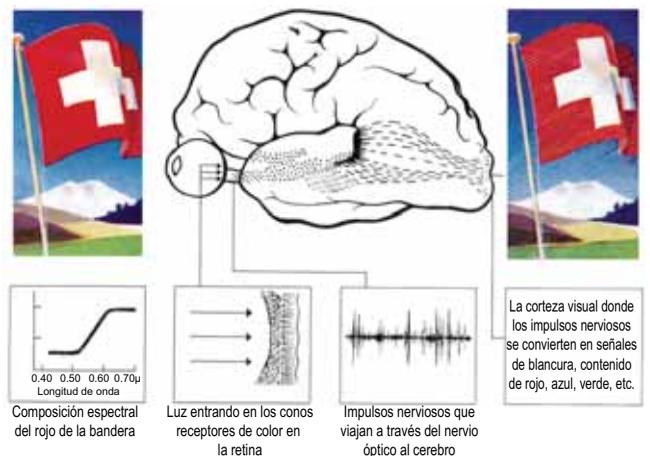


Figura 1

La figura 1 muestra el esquema de los cuatro componentes que dan lugar a la señal cerebral. En primer lugar (a la izquierda) se ven las características espectrales de la señal del rojo de la bandera suiza que ve el observador. En el cuadro siguiente muestra un esquema del espectro de la radiación electromagnética que llega a la retina del ojo (donde se hallan los conos detectores del color). En el siguiente cuadro, la forma de las señales eléctricas que llevan la información a la corteza visual y en la última, a la derecha, se reproduce la imagen en la corteza visual.

No es un proceso simple. A partir de que puede haber muchas curvas espectrales que den lugar a la misma sensación de rojo, a la variación entre observadores o sus cerebros. No hay dos observadores que perciban los mismos colores cuando ven un objeto. Ni siquiera ven el mismo color cuando las condiciones de observación cambian. El nivel luminoso, las características espectrales de la luz que ilumina (por ejemplo: no es lo mismo a la luz de un cielo despejado que la de otro nublado), el contraste luminoso y/o cromático de la escena que contempla, su estado de adaptación, si usa o no lentes, etc.

Por estas razones es que se requiere que las observaciones para evaluar el color de una muestra requieran condiciones "normalizadas". ¿Qué significa esto? Que deben realizarse en un lugar adecuado, por ejemplo: una cabina de observación. Y que sean iluminadas con una luz "patrón", esto es una fuente luminosa que esté normalizada. La organización internacional que regula estos temas es la CIE –Comisión Internacional del Alumbrado– por sus iniciales en francés (Commission Internationale de l'Éclairage), que recomienda que se empleen los iluminantes D65, correspondiente a la luz natural en un día nublado con un color equivalente al de un cuerpo negro a 6500 K (o una temperatura de color de 6500K), o el iluminante A, con una temperatura de 2854 K, dependiendo la elección del uso que se le va a dar al objeto bajo control.

Para poder acceder a gabinetes con esas características es necesario que los mismos estén debidamente controlados y verificados. De otro modo los resultados obtenidos pueden producir errores.

Pueden verse en la figura 2 las curvas espectrales de diferentes fuentes luminosas como las recomendadas por la CIE. Las denominadas B y C están en desuso en la actualidad, corresponden a fuentes luminosas con temperaturas de color de 4874 K y 6774 K, que fueron recomendadas por la CIE en 1931.

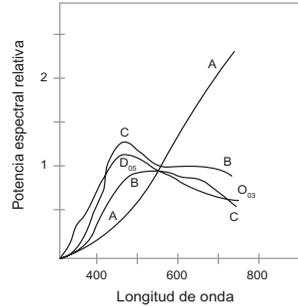


Figura 2

Como el color es el producto de la distribución espectral de la fuente luminosa por la del objeto iluminado por ésta y que refleja (o transmite) hacia el observador, que es quien lo ve y evalúa, variaciones de cualquiera de ellas modifican la distribución de la radiación que llega al mismo y puede, o no, cambiar la percepción del color del objeto. Por lo tanto es esencial que para verificar el color de estos se asegure las características espectrales de la fuente luminosa.

Para comprender la naturaleza compleja de la evaluación visual, es necesario entender, que desde el punto de vista físico solo hay radiación electromagnética, como lo es el infrarrojo o las ondas de radio. Su espectro es muy amplio y va desde la onda larga de radio a los rayos cósmicos, pasando por el visible, el infrarrojo, el ultravioleta y los rayos X y gamma. Sólo una porción muy pequeña de su espectro excita la retina del ojo humano, pero sólo a tres tipos de sensores al color, los mencionados conos. En la retina humana hay también otros detectores como los bastones, los que, en una primera aproximación, no intervienen en la visión del color. Sin embargo en la retina humana hay cerca de 130 millones de bastones y solo unos 6 millones de conos.

Como resumen uno puede decir, que si hay tres conos con diferente sensibilidad al color, el resultado de la señal generada por la fuente luminosa  $\Phi(\lambda)$  que se refleja o transmite por las características del material  $F(\lambda)$  que se refleja en dirección del observador quien tiene detectores (conos) en el ojo que corresponden a las sensibilidades del rojo  $r(\lambda)$ , verde  $v(\lambda)$  y azul  $a(\lambda)$ , la sumatoria de todas los componentes espectrales que excitan al ojo para cada color serán los productos de cada componente en todo el espectro visible. Matemáticamente esto es

$$R = \sum \Phi(\lambda) \cdot F(\lambda) \cdot r(\lambda) \cdot \Delta\lambda$$

$$V = \sum \Phi(\lambda) \cdot F(\lambda) \cdot v(\lambda) \cdot \Delta\lambda$$

$$A = \sum \Phi(\lambda) \cdot F(\lambda) \cdot a(\lambda) \cdot \Delta\lambda$$

En la práctica para obtener los valores **triestímulos**  $r$ ,  $v$  y  $a$  de un determinado color se realizan igualaciones visuales en donde se observa un campo que está dividido en dos semicírculos iluminados. Uno es iluminado con una luz espectral casi pura y en el otro

se suman los primarios elegidos en las cantidades necesarias para igualarlo. Pero es imposible igualar las diferentes radiaciones monocromáticas sin **desaturar** la luz monocromática, de modo que pueda igualarla con la mezcla de dos colores primarios. Entonces, para poder hacerlo, se agrega el otro primario, en una cantidad adecuada, en el campo de la luz monocromática que se quiere igualar. Por ejemplo, si se quiere igualar una luz monocromática azul verdosa, como sería una radiación de 500 nm, es necesario agregar el primario rojo a la luz de prueba. Matemáticamente esto se puede escribir:

$$c[C] + r[R] \equiv a[A] + v[V]$$

el símbolo  $\equiv$  significa **equivalente** y no, **igual**. Puesto que no implica una igualdad matemática, sino perceptiva. Vemos los colores iguales pero no lo son matemática-mente, puesto que medimos las cantidades radiométricas y no las preceptivas. Si uno, por seguir los lineamientos matemáticos, traslada al otro miembro la componente desaturante la ecuación queda:

$$c[C] \equiv a[A] + v[V] - r[R]$$

Con lo cual aparecen en todo el espectro visible componentes negativas de algunos de los primarios escogidos.

Esto obligó a quienes realizaron la normalización de la colorimetría dentro de la CIE a cambiar de primarios, pasando a un sistema donde todos sus componentes fueran positivos y allí nació el sistema triestímulo  $X, Y, Z$  que hoy sirve para evaluar el color en todo el mundo. Esto se realiza mediante una transformación lineal de las tres variables reales a las nuevas. Simplemente una transformación matricial. Como puede verse en la figura 3 las curvas de los tres primarios reales tienen partes negativas (por debajo de cero) en todo el espectro.

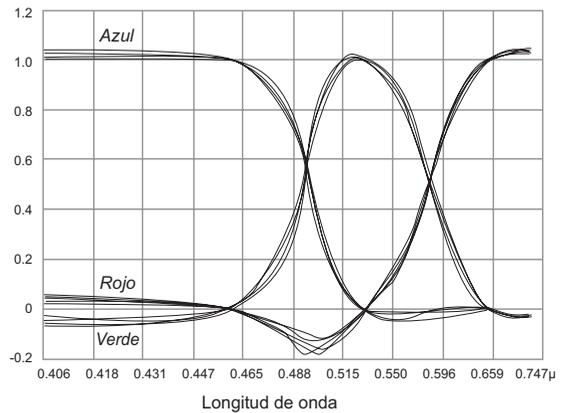


Figura 3

La CIE recomendó graficar el espacio cromático con solo dos variables que representarían la **cromaticidad** del color, siendo la tercer variable, perpendicular a este plano y representa la **luminosidad** del mismo. La gráfica de esta figura se puede ver en la figura 4.

Puede verse en la misma que una parte importante del área de los colores encerrados por la curva que representa los colores espectrales está en un cuadrante negativo. ¿Cómo podría explicarse en la práctica la "negatividad" de estas funciones? Es por ello que la CIE determinó las nuevas funciones  $x_\lambda, y_\lambda, z_\lambda$  y el espacio cromático  $x, y$  de la forma en que se ven en las figuras 5 y 6.

Para pasar de los valores triestímulos  $X, Y, Z$  a las coordenadas cromáticas  $x, y$  se calculan las fracciones de  $X$  e  $Y$  en la suma de los tres componentes.

$$x = X / (X+Y+Z)$$

$$y = Y / (X+Y+Z)$$

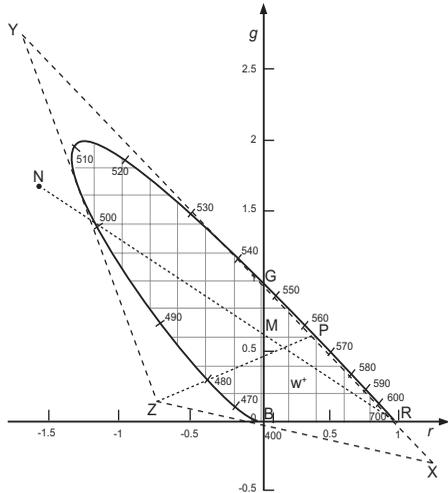


Figura 4

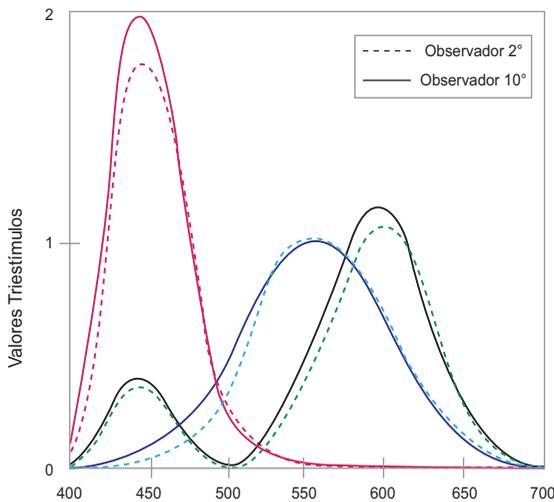


Figura 5

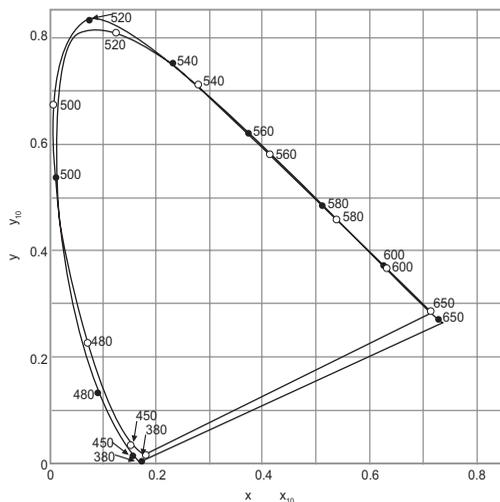


Figura 6

Las curvas punteadas corresponden a los dos tipos de Observadores Patrones de la CIE: Para un campo visual de 2° y de 10°. Finalmente

para calcular los valores triestímulos de cualquier color se aplican ecuaciones similares a las indicadas anteriormente.

$$\begin{aligned}
 X &= \sum \phi(\lambda) \cdot F(\lambda) \cdot x(\lambda) \cdot \Delta\lambda \\
 Y &= \sum \phi(\lambda) \cdot F(\lambda) \cdot y(\lambda) \cdot \Delta\lambda \\
 Z &= \sum \phi(\lambda) \cdot F(\lambda) \cdot z(\lambda) \cdot \Delta\lambda
 \end{aligned}$$

Esto es, sumariamente, lo referente al color. Hay muchas más variables para tener en cuenta al medir una cerámica, por ejemplo la forma de medirla, las características del instrumento, los patrones que se emplean, el método seguido, etc., pero no nos es posible detallarlo en el breve espacio de esta nota. Solo nos queda mencionar la evaluación de otras formas de apariencia diferentes del color.

**Las otras formas de apariencia diferentes del color: el brillo, la textura, etc.**

Un aspecto importante de la apariencia visual de los cerámicos es su brillo que es un modo de valorar la terminación de la superficie de la misma. Si es muy pulido, diremos que es brillante y si no lo es podremos clasificar la muestra como mate o semi mate. Para ello empleamos una fuente luminosa y vemos cómo ésta se refleja en esa superficie y luego, de acuerdo a la "experiencia" evaluaremos y clasificaremos a la misma.

**Brillo**

Para evaluar el brillo de una superficie evaluamos comparativamente respecto de un espejo. Primero observamos si la fuente de luz reflejada está bien definida o no, si tiene halo, si los bordes están definidos o son borrosos. Pero ¿cómo cuantificarlo?

Los organismos que redactan las normas de calidad o control de la calidad especifican medir la reflectancia especular... pero.. ¿qué es la reflectancia especular? Para un haz luminoso que incide sobre una muestra a un determinado ángulo, es la relación entre el flujo luminoso que incide sobre la muestra a medir y la luz reflejada por éste con la misma angularidad. Esto es: si la muestra es iluminada con un haz que incide a 60°, la medición debe realizarse también a 60°. Las diferentes normas recomiendan diferentes ángulos de medición de brillo: 20°, 30°, 45°, 60°, 75° y 85°, dependiendo de los materiales. Para las cerámicas se suele usar 60°. Y se comparan las mediciones entre un patrón y la muestra. El patrón podría ser un espejo perfecto, o muy bueno, calibrado contra éste, pero los valores medidos serían muy pequeños comparados con los resultados obtenidos con un espejo, por lo que en general se emplea una cerámica negra muy bien pulida y limpia, a la cual se le asigna un valor determinado. ¿Esto sirve?, sí porque simplifica la cuestión. Cuando uno mide como refleja un material pulido el haz incidente pueden ocurrir efectos como se muestran en la figura 7.

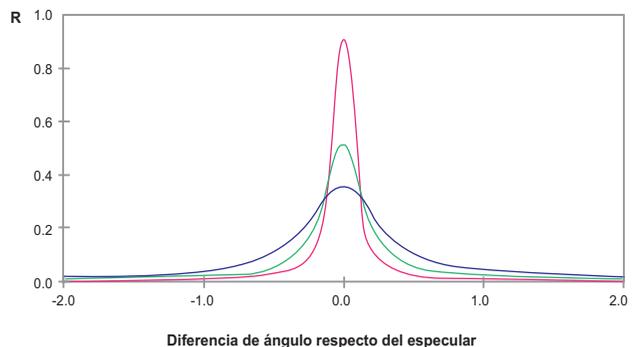


Figura 7

Puede verse en la misma que hay diferentes curvas alrededor del pico de la componente especular, con diferencia de 1 ó 2 grados todas

se achatan pero en el centro de la dirección especular según esté pulida, refleja más o menos. Si el ángulo de medición es grande es probable que no se puedan distinguir las medidas de uno y otro caso, por lo que es importante saber cuál es el ángulo (o apertura) de medición y cómo relacionar lo que los observadores ven respecto de las mediciones físicas.

Hay muchas otras propiedades ópticas relacionadas con el brillo, como la definición de imagen, el halo, la difusividad, la opalescencia, etc. Si uno pudiera ver como se refleja la luz en el espacio podría tener una mejor idea de lo que realmente hace el objeto. La figura 8 muestra ejemplos de cómo pueden ser las características espaciales reflectoras de los materiales.

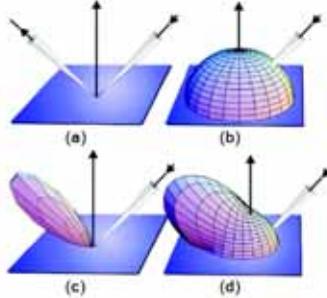


Figura 8

Desde el caso a) donde toda la luz es reflejada en la dirección especular, como lo sería para un espejo perfecto, a distintas formas, desde un material perfectamente difusor como en el caso b) donde la reflexión es igual para todas las direcciones, a los casos c) y d) donde muestra mayor o menor preferencia alrededor de la compo-

nente especular.

Esto ocurre con los materiales "lisos". ¿Qué pasa con los que tienen "textura"? Es fácil decir que una cerámica tiene textura, pero ¿algún lector se anima a describirla verbalmente? Visualmente la puede reconocer, pero ¿con qué palabras puede describir lo que ve? Bueno, no se desanime, no sólo le pasa a Ud. Muchos científicos tratan de describir qué es la textura, en general, pero muy pocos se animan a explicar cómo somos capaces de reconocerlas. Para dar sólo una idea de lo complejo que aparenta ser, es que si para ver colores necesitamos tres tipos de detectores diferentes en el ojo, se supone, y digo supone, puesto que no está probado, que hay al menos .....144 sistemas diferentes para codificar la información de las texturas y enviarla a nuestra corteza visual, 3 de ellas son las correspondientes al color, 48 corresponden a la información espacial que se procesa. Nadie todavía ha probado esto y ninguna teoría actual lo justifica, sin embargo, allí está. ¡¡¡Que maravilla nuestro cerebro!!! .....¿No?

Bueno esta nota debe terminar, sobre estos temas he escrito dos libros y sería ingenuo tratar de resumirlos en un espacio tan restringido. Sólo espero haber creado en el lector la suficiente curiosidad para interesarse en el tema y para aquellos que deben controlar estas características en las cerámicas tener los cuidados necesarios e informarse debidamente.



**POLES Y Cía. S.A.**  
Distribuidores de  
**FERRO ARGENTINA S.A**

**NUEVO !!**

- \$ Esmaltes Rojos, Naranjas y Amarillos de Cd-Se hasta 1300 °C.
- \$ Brillantes y Mate
- \$ Pigmento Bajocubierta y Bajovitrosa Rojos y Naranjas
- \$ Esmaltes Cerámicos  
Transparentes - Cubritivos - Brillantes - Satinados - Mates - Artísticos.  
Línea sin plomo para vajilla

- \$ **Fritas y Fundentes**  
Cerámica y Enlozado
- \$ **Oxidos**  
Nacionales e importados
- \$ **Minerales**
- \$ **Pigmentos Puros**  
Nacionales e importados  
Micronizados
- \$ **Pigmentos Preparados**  
Para bajocubierta  
Para sobrecubierta cruda
- \$ **Colores para Tercer Fuego**  
Esmaltes sobrecubierta  
Vehículos y diluyentes
- \$ **Colores para Vidrio**  
Nacionales e importados
- \$ **Molienda para Terceros**
- \$ **Pastas**  
Para modelado. Torneado - Colado.  
Blancas y rojas.  
Nacionales e importadas.  
Para raku.  
Gres de baja y alta temperatura.  
Chamoteadas
- \$ **Biscochos**  
Platos para decorar
- \$ **Herramientas**  
Stassen. Kemper Tools. Prodesco.
- \$ **Pinceles**
- \$ **Tornetas**  
Nacionales e importadas. De mesa y de pie.
- \$ **Placas Refractarias**  
Importadas. Todas las medidas  
Cordierita - Mulcorita - Carburo de Silicio.
- \$ **Soportes Refractarios**  
Soportes de Mulcorita para PLATOS apilables.  
Cordierita - Silimanita.
- \$ **Conos Pirométricos**  
Importados - Orton (U.S.A.)  
Soportes para conos.
- \$ **Serigrafía**  
Confección de pantallas serigráficas.  
Telas y productos químicos de Assoprint (Italia)
- \$ **Pirómetros**  
Manuales o automáticos.  
Termocuplas y accesorios.
- \$ **Equipos**  
Hornos. Tornos eléctricos. Laminadora de arcilla. Pinzas para esmaltar. Accesorios.

**ENTREGAS A DOMICILIO - ENVIOS AL INTERIOR**

**FABRICA, DEPOSITO Y OFICINA:**  
Av. San Martín 1765 - (1846) Adrogué - Pcia. de Bs. As.  
Tel/Fax: 4294-5536 y 4214-0106  
E-mail: crecerpo@rcc.com.ar

**DIVISION ARTISTICA:**  
Deheza 2380, Buenos Aires  
Tel/fax: 4703-0544  
E-mail: crecer\_distr@ciudad.com.ar

[www.creckerpoles.com.ar](http://www.creckerpoles.com.ar)

## CARBONATO DE CALCIO: TECNICAS DE CARACTERIZACION Y EJEMPLOS DE APLICACIONES INDUSTRIALES

Mónica Rueda<sup>1</sup>, Susana Martínez Stagnaro<sup>1</sup>, Cristina Volzone<sup>2</sup>

<sup>1</sup>- AUZA, Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional del Comahue - 12 de julio y Rahué, Zapala, Neuquén, Argentina

<sup>2</sup>- CETMIC (La Plata CONICET- CICIPBA) Cno. Centenario y 506, (1897) M.B.Gonnet, Buenos Aires, Argentina

### Resumen

Los afloramientos de carbonatos son numerosos y de gran magnitud en la naturaleza. Están conformados por el anión CO<sub>3</sub><sup>=</sup>, existiendo una amplia variedad de acuerdo al catión que lo integra. Se dividen en carbonatos anhidros e hidratados, diferenciándose también por su estructura cristalina. El de mayor importancia por su abundancia y aplicación es el CaCO<sub>3</sub>, el cual forma una roca denominada caliza. En este trabajo se comentan orígenes, técnicas de caracterización y aplicaciones principalmente de carbonatos de calcio.

**Palabras claves:** carbonatos, calizas, técnicas de caracterización.

### Abstract

*Carbonate outcrops are numerous and very important in nature, they are made of CO<sub>3</sub><sup>=</sup> anion. There is a great variety depending of the cation. They are divided in anhydrous and hydrated carbonates. They are distinguishing by their crystalline structure. The most important is CaCO<sub>3</sub> because of its availability and application, which forms a rock called limestone. In this work, we expound its origins, characterization techniques and main applications of calcium carbonate.*

**Keywords:** carbonate, limestone, characterization techniques.

### 1. Introducción

El grupo aniónico CO<sub>3</sub><sup>=</sup> es la unidad estructural de los carbonatos, siendo un complejo aniónico fuertemente enlazado. Los carbonatos anhidros pertenecen a tres grupos isoestructurales, **grupo de la calcita**; **grupo del aragonito** y **grupo de la dolomita**. Las especies incluidas en cada uno de ellos como así también el sistema de cristalización y la composición química, se exhiben en la Tabla I. Un cuarto grupo, el de los carbonatos básicos, incluye como miembros importantes malaquita y azurita, utilizados como mena de cobre.

Las rocas carbonáticas son poligenéticas y corresponden a variedades pétreas ampliamente empleadas en la industria; en este grupo de rocas se incluyen las calizas y las dolomitas; los diferentes empleos dependen de las características fisicoquímicas y propiedades mineralógicas.

Las calizas representan alrededor del 10 % del volumen total de todas las rocas sedimentarias, es decir es la roca sedimentaria más abundante. Está compuesta fundamentalmente del mineral calcita (CaCO<sub>3</sub>) o su polimorfo aragonito; la presencia de este último, debido a su carácter inestable, es un indicador de materiales de formación reciente. Otros componentes incluyen magnesio, que representa una variable importante; si su contenido al estado de óxido no excede el 2 %, la roca recibe el nombre de caliza magnésiana. Sin embargo, si la proporción supera el porcentaje mencionado se formará el mineral dolomita, carbonato doble de calcio y magnesio, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Las rocas que contienen entre 7 % y 22 % de magnesio, expresado como óxido, se denominan dolomías. Los materiales calcáreos que poseen entre 25 % y 75 % de carbonato de calcio y como principales impurezas material arcilloso y sílice, se conocen con el nombre de margas o calizas margosas.

Como se mencionó anteriormente, uno de los parámetros considerados para la aplicación industrial es la composición química y en menor medida la composición mineralógica. La clasificación de las calizas, en función del contenido de carbonato de calcio es la siguiente:

- Muy alta pureza > 98,50 %
- Alta pureza > 97,00 % - 98,50 %
- Pureza media > 93,50 % - 97,00 %
- Pureza baja > 85,00 % - 93,50 %
- Pureza muy baja < 85,00 %

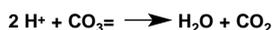
### 2. Origen de las calizas

Las calizas pueden tener un origen detrítico, es decir formarse por fragmentos procedentes de la erosión de rocas carbonatadas preexistentes; o también estar constituidas por componentes carbonáti-

CARBONATOS					
Grupo de la Calcita (Sistema Trigonal)		Grupo del Aragonito (Sistema Rómbico)		Grupo de la Dolomita (Sistema Trigonal)	
Calcita	CaCO <sub>3</sub>	Aragonito	CaCO <sub>3</sub>	Dolomita	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Magnesita	MgCO <sub>3</sub>	Witherita	BaCO <sub>3</sub>	Ankerita	CaFe(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Siderita	FeCO <sub>3</sub>	Estroncianita	SrCO <sub>3</sub>		
Rodocrosita	MnCO <sub>3</sub>	Cerusita	PbCO <sub>3</sub>		
Smithsonita	ZnCO <sub>3</sub>				
Carbonatos Básicos (Sistema Monoclínico)					
Malaquita			Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>		
Azurita			Cu <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>		

Tabla I. Principales carbonatos.

En presencia del ion hidrogeno, el radical carbonato se torna inestable y se descompone generando dióxido de carbono y agua, según la siguiente reacción:



Esta inestabilidad permite el reconocimiento de carbonatos, debido a la efervescencia que se produce en contacto con ácidos, ensayo comúnmente practicado para la identificación.

cos originados primariamente, ya sea por procesos químicos u organoquímicos en un determinado ambiente de sedimentación. Estas constituyen la mayor parte de las rocas carbonatadas dentro del registro estratigráfico y se las denomina autóctonas.

**a) Origen Clástico o Detrítico:**

Las rocas que tienen éste origen proceden de materiales transportados por corrientes fluviales, marinas o por los vientos y se depositan en cuanto la velocidad del agente móvil resulta insuficiente para continuar con el arrastre de las partículas, produciéndose la sedimentación.

**b) Origen Químico:**

Son el resultado de la precipitación de sustancias disueltas debido a la evaporación del agua u otro fenómeno como la elevación de la temperatura que produce la expulsión del dióxido de carbono, generando consecuentemente la precipitación del carbonato de calcio, la calcita.

**c) Origen Organoquímico:**

Los organismos desempeñan un papel muy importante en el origen de algunas calizas, debido a que elaboran sus partes duras a partir de carbonato de calcio, cuando perecen se acumulan originando un sedimento carbonatado que termina convirtiéndose en caliza.

**3. Explotación del Recurso**

La extracción se lleva a cabo a cielo abierto en un ciclo de perforación, voladura y carga para transporte. El método consiste en la apertura de uno o más bancos de distintas dimensiones, conforme a las características geológico-topográficas del yacimiento y equipamiento disponible. El país posee considerables reservas de calizas de diversas calidades encontrándose las principales explotaciones en las provincias de Buenos Aires, San Juan, Córdoba y Neuquén, material mayoritariamente destinado a satisfacer la demanda de las industrias de cemento y cal.



Figura 1. Frente de explotación de un banco de carbonato de calcio.

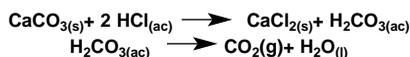
En la Figura 1, puede observarse el frente de explotación de un banco de carbonato de calcio, localizado en el departamento Zapala, provincia de Neuquén, donde el volumen de extracción es de aproximadamente 1.000 a 1.200 Tn/día, material utilizado para la industria de cemento.

**4. Caracterización**

La determinación de la composición química, realizada por diferentes técnicas convencionales o por métodos instrumentales es la caracterización comúnmente utilizada para definir la aplicación del material. Estas técnicas se complementan con la identificación mineralógica por medio de Difracción de Rayos X, en los casos requeridos.

**a) Análisis químico convencional:**

La solubilidad molar del carbonato de calcio posee un valor de  $13 \times 10^{-5}$ , prácticamente insoluble en agua, sin embargo, en contacto con ácido clorhídrico es fácil de disgregar, según la reacción:



formando cloruro de calcio y ácido carbónico, este último rápidamente se descompone en dióxido de carbono más agua. Una vez efectuado el ataque por vía húmeda es posible determinar el contenido de Insoluble,  $\text{R}_2\text{O}_3$ , CaO y MgO. El análisis se complementa con un ensayo térmico, denominado pérdida por calcinación (PPC), necesario para conocer el porcentaje en peso de dióxido de carbono volatilizado, según la siguiente reacción:



La determinación de  $\text{CO}_2$ , generalmente se realiza por tratamiento térmico de la muestra a una temperatura cercana a los 900 °C durante una hora en un horno eléctrico (mufla). En la Figura 2, se muestra el análisis térmico diferencial y gravimétrico de un carbonato de calcio cuando es sometido a temperatura, donde puede observarse que la pérdida de masa a 900 °C es total. El contenido

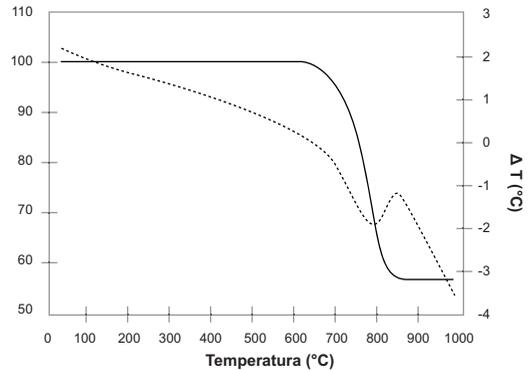


Figura 2. Análisis térmico de una caliza.

de óxido de calcio en la muestra puede efectuarse tanto en forma gravimétrica como volumétrica, siendo esta última la más utilizada. La valoración por gravimetría consiste en la precipitación del calcio al estado de oxalato de calcio, un tratamiento térmico posterior a la filtración, realizado a 900 °C, permite pesarlo como óxido de calcio.

La cuantificación de óxido de calcio en forma volumétrica se lleva a cabo por formación de complejos, empleando EDTA como solución valorada. Las titulaciones se realizan siempre a pH regulado para evitar interferencias de otros cationes y garantizar el comportamiento adecuado del indicador. Es posible emplear diferentes indicadores externos a fin de determinar el punto de equivalencia, los utilizados corrientemente son el calcón y al ácido calconcarboxílico. En el caso de existir magnesio en el analito éste precipitará al estado de hidróxido en el rango de pH requerido para la titulación del calcio. La determinación de óxido de magnesio se efectúa a un pH menor con diferentes indicadores e igual solución valorada. En la Tabla II, se muestra la composición química de una caliza, análisis realizado por medio de técnicas analíticas convencionales.

DETERMINACIÓN (g %)	MUESTRA
	Caliza
Humedad	0,20
PPC	40,82
INSOLUBLE	5,24
$\text{R}_2\text{O}_3$	0,76
CaO	52,53

Tabla II. Composición química de una caliza. Determinación efectuada por técnicas convencionales.

El contenido de carbonato de calcio de esta roca es de 93,50 g % y según la clasificación descrita con anterioridad corresponde a un material de pureza baja.

**b) Análisis por fluorescencia de rayos X:**

El análisis por esta técnica de caracterización no requiere la puesta en solución de la muestra, considerándose por consiguiente un método no destructivo. Las muestras, finamente pulverizadas, son prensadas a una presión de 15 Tn empleando una prensa manual y usando como aglomerante ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), a fin de obtener briquetas o pastillas para su posterior lectura por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (ED-XRF), Figuras 3, 4, 5 y 6.



Figura 3. Preparación de briquetas en un cilindro de prensado.



Figura 4. Cilindro de prensado con su respectivo pistón



Figura 5. Prensa manual.

La lectura se lleva a cabo mediante el método de parámetros fundamentales, donde el equipo efectúa un cálculo de la concentración de los elementos presentes en la muestra, función de las intensidades de cada uno de ellos. El cierre de la muestra requiere el ingreso de valores determinados a través de ensayos térmicos tales como, humedad, agua de cristalización y pérdida por calcinación, dependiendo de la muestra analizada. En el caso particular de los carbonatos, el valor fijo se determina en mufla a 900 °C durante una hora, procedimiento que permite conocer el contenido de CO<sub>2</sub>.



Figura 6. Briqueta para análisis.

En la Tabla III, se exhiben los resultados de tres calizas de diferentes calidades y procedencias analizadas por este método de análisis instrumental, determinación efectuada empleando un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X marca Shimadzu modelo EDX-800, dispersivo en energía, cuyo rango de lectura es del C (6) hasta U (92).

Los elevados valores de dióxido de silicio y tritóxido de aluminio que contienen las muestras M-CB y M-ES se deben a los minerales arcillosos presentes como impurezas, estas calizas margosas se explotan para satisfacer la demanda de la industria del cemento. La muestra M-ME corresponde a una caliza de alta pureza, según la clasificación anteriormente citada, conteniendo 98,43 g % de CaCO<sub>3</sub>.

Determinación (g%)	Muestras		
	Caliza M-CB	Caliza M-ES	Caliza M-ME
CaO	43,487	39,920	55,298
SiO <sub>2</sub>	15,860	17,656	2,086
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,251	3,541	0,321
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NR*	1,532	NR*
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,674	0,719	0,111
MgO	0,336	0,748	0,216
K <sub>2</sub> O	0,562	0,490	NR*
TiO <sub>2</sub>	0,046	0,100	0,017
CuO	0,009	0,007	0,008
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NR*	0,029	NR*
ZnO	0,005	0,002	0,001
SO <sub>3</sub>	0,139	0,265	0,091
NiO	0,008	NR	0,013
SrO	0,111	0,113	0,026
PPC	36,140	34,840	41,780

**c) Análisis por Difracción de rayos X:**

Este estudio se realiza para identificar fases cristalinas es decir, conocer la composición mineralógica de un material. En las Figuras 7 y 8,

se aprecian los espectros de difracción de las calizas margosas, M-CB y M-ES, analizadas químicamente por Fluorescencia de Rayos X. Efectuando una comparación entre los difractogramas y el patrón de referencia (24-0027), puede advertirse que ambas muestras están compuestas mayoritariamente por carbonato de calcio y exhiben desde los 3 hasta aproximadamente 19 grados de 2θ picos de difracción correspondientes a material arcilloso, mostrando similitud con los resultados obtenidos a través del análisis químico. Los picos de difracción registrados a los 20,8 y 26,6 grados de 2θ pertenecen al cuarzo.

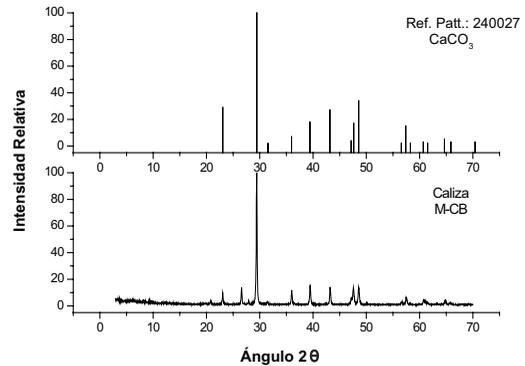


Figura 7. Difractograma correspondiente a la muestra M-CB.

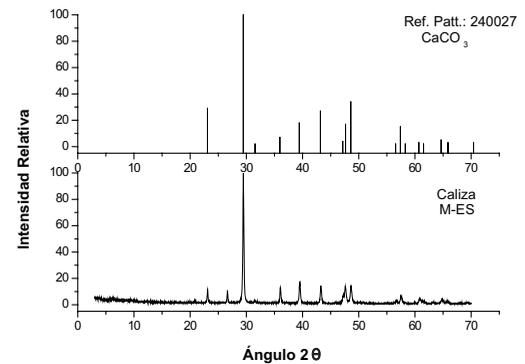


Figura 8. Difractograma correspondiente a la muestra M-ES.

**5. Aplicaciones Industriales**

Las calizas, son utilizadas ampliamente por el hombre. Las aplicaciones de esta roca son tan numerosas que resultaría sumamente extenso citarlas a todas, razón por la cual se mencionará brevemente algunos de sus usos más comunes.

**a) Construcción**

En la rama de la construcción, las calizas se emplean para la fabricación de cemento y cal, industrias que consumen la mayor parte de la producción.

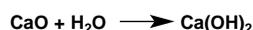
- **Cemento:** Para la fabricación de cemento son necesarios, principalmente, dos tipos de materiales, uno rico en calcio (calcáreo) como la piedra caliza y otro, rico en sílice como es la arcilla. Estas materias primas se reducen de tamaño, se mezclan y calcinan en un horno rotatorio para formar una escoria denominada clinker, luego de enfriarse éste es molido hasta obtener un polvo muy fino que al ser amasado con agua conforma una pasta que fragua y endurece en virtud de reacciones y procesos de hidratación; una vez endurecido conserva su resistencia y estabilidad.

- **Cal:** La fabricación de cal es sin duda una de las industrias más antiguas conocidas por el hombre. La materia prima para su obtención es el carbonato de calcio, extraído de los depósitos naturales de caliza. La calidad del producto depende de las propiedades e impurezas contenidas en la caliza. La fabricación de cal comprende dos procesos:

1) **Calcinación:** Permite producir óxido de calcio, denominado cal viva y la reacción puede expresarse como:



2) **Hidratación:** A través de este proceso se obtiene hidróxido de calcio, conocido como cal hidratada. La reacción de hidratación es la siguiente:



Un considerable porcentaje de la cal producida es destinada a la construcción pero también es muy utilizada en metalurgia, fábricas de papel y vidrio, agricultura, curtidos, entre otras aplicaciones.

- **Piedra para relleno:** Los fragmentos de caliza irregulares, de tamaño comprendido entre 15 y 30 cm, se emplean en la construcción de los vertederos de las presas, en la construcción de muelles y para rellenar los puntos bajos en terrenos o en carreteras, este material recibe el nombre de piedra de relleno. No existen especificaciones generales por lo que puede emplearse exitosamente cualquier tipo de caliza.

#### b) Agricultura

Las calizas y la cal en la agricultura se utilizan para corregir la acidez de los suelos, granular los terrenos muy arcillosos y aportar los nutrientes esenciales para las plantas. Un factor importante para esta aplicación es el grado de finura, generalmente se prefiere calizas finamente pulverizadas, debido a que reaccionan mejor con el suelo que las fracciones de mayor granulometría.

#### c) Metalurgia

- **Hierro y Acero:** El mayor consumo de caliza para fines metalúrgicos corresponde a la fabricación de acero, empleándose un promedio de un tercio de tonelada de caliza por cada tonelada de acero producido.

#### d) Materia prima para la producción de carbonato de calcio precipitado.

Todos los métodos para la producción de carbonato de calcio precipitado (CCP) se basan en la unión de iones  $\text{Ca}^{+2}$  e iones carbonato  $\text{CO}_3^{-2}$ , en condiciones controladas, proceso que continúa con la separación, el secado y la pulverización. El hidróxido de calcio en suspensión acuosa, denominada lechada de cal, puede convertirse completamente en carbonato de calcio, haciendo burbujear en la suspensión gas carbónico, manteniendo el gas y el líquido en contacto hasta lograr la neutralidad. El procedimiento descrito permite obtener un polvo blanco de densidad y finura variable con bajos tenores de impurezas. Este material es aplicado a diferentes productos manufacturados tales como pinturas, papel y caucho como carga, sustancia inerte destinada a otorgarles cuerpo, peso, opacidad, resistencia al uso, dureza u otras propiedades útiles.

#### e) Materia para la industria del vidrio

El carbonato de calcio (al igual que el de sodio) es muy utilizado en la industria del vidrio como aporte de calcio (y sodio) en la composición.

#### Bibliografía

- Cornelis K., Cornelius S. Hurlbut JR. *Manual de Mineralogía. Cuarta Edición. Tomo II Editorial Reverté, 1997.*
- Kirk-Othmer. *Enciclopedia de Tec. Química. 2da Ed., Volumen IV. Ed. Wiley, 1963.*
- Kolthoff, M.; Sandell, E.B.; Meehan, E.J., Stanley Bruckenstein. *Análisis Químico Cuantitativo. Quinta Edición. Editorial Higar, 1973.*
- Perry, R.H.; Green, D.W.; Maloney, J.O., *Perry Manual del Ingeniero Químico. Sexta Edición. Editorial McGraw-Hill, 1992.*
- Pettijohn. F. J., *Rocas Sedimentarias. Ed. Universitaria de Buenos Aires, 1963.*
- Venaruzzo, J.L., *Método para la obtención de carbonato de calcio precipitado y sus perspectivas para el sector minero de Zapala, 1993.* ■

Más que un motivo ...  
Seguimos trabajando por el desarrollo de la Puna argentina

**ADY**  
Resources Limited

ADMINISTRACIÓN: Santiago del Estero 282 - Salta Capital - Tel.: +54 387 432 1301  
LABORATORIO: Luis Burela Este N° 48 - S. Salvador de Jujuy - Tel.: +54 388 425 9081  
E-MAIL: contacto@adyjujuy.com / contacto@adysalta.com

**CAT**

**CARLOS A. TRINCHERO**

**MOLIENDA DE MINERALES**

Carbonato de calcio	Calcita
Fluorita	Dolomita
Cuarzo	Feldespato
Arcillas	Caolines

Molienda a terceros

Colón 945 - Est. Bullrich, Ferrosur Roca  
1870 Avellaneda - Tel.: 4201-1916 / 8332  
E-mail: trincherocat@aol.com