

**DESARROLLO DE REFRACTARIOS AISLANTES DE MULLITA A PARTIR DE
ARCILLAS CAOLINITICAS USANDO LA TECNOLOGIA ADAPTADA DEL
CONCRETO AIREADO.**

JANETH ACELAS SALAZAR

JAIRO ANDRES GOMEZ PEÑA



UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS

ESCUELA DE INGENIERIA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN DESARROLLO Y TECNOLOGÍA DE NUEVOS
MATERIALES**

BUCARAMANGA

2009

**DESARROLLO DE REFRACTARIOS AISLANTES DE MULLITA A PARTIR DE
ARCILLAS CAOLINITICAS USANDO LA TECNOLOGIA ADAPTADA DEL
CONCRETO AIREADO.**

JANETH ACELAS SALAZAR

JAIRO ANDRES GOMEZ PEÑA

**Trabajo De Grado presentado como requisito para optar al título De
Ingeniero Metalúrgico**

Director

Ph. D. ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS

ESCUELA DE INGENIERIA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN DESARROLLO Y TECNOLIGÍA DE NUEVOS
MATERIALES**

BUCARAMANGA

2009

PORQUE SOY LA NIÑA DE TUS OJOS, Y POR ESO ME AMAS, HAS LLENADO MI VIDA DE BENDICIONES, ME HAS DADO TU MANO, ME HAS MOSTRADO LA LUZ DEL CAMINO A SEGUIR; POR MÁS OSCURO Y LARGO QUE SEA SIEMPRE HAS ESTADO CONMIGO TE AMO SEÑOR JESUS.

QUIERO AGRADECERLE A MI PADRE WILLIAM ACELAS D. Y MI MADRE JANETH SALAZAR A. PORQUE A PESAR DE MI TERQUEDAD, SIEMPRE HAN ESTADO APOYÁNDOME EN CADA PASO Y LOGRO DE MI VIDA.

A MIS HERMANOS JULIAN ACELAS S. Y LAURA P. ACELAS S. POR SU APOYO Y AMOR.

A DIANA ALEJANDRA CASTELLANOS ACELAS, LA BENDICIÓN MÁS GRANDE QUE ME HA DADO DIOS A MI VIDA, EL MOTOR PARA SEGUIR ADELANTE DÍA TRAS DÍA. TE AMO HIJA.

A MI ABUELA MARINA ARENAS, MUJER FUERTE, EJEMPLO DE FORTALEZA, HONESTIDAD, AMOR INCONDICIONAL.

A TODAS Y CADA UNA DE LAS PERSONAS QUE HE CONOCIDO DURANTE EL CAMINO PARA LLEGAR A ESTA META, PERSONAS PASAJERAS Y OTRAS QUE MARCARON MI CORAZÓN CON SU PRESENCIA, PERSONAS QUE SIRVIERON COMO APOYO, COMPAÑEROS, AMIGOS Y CONOCIDOS.

A MIS COMPAÑEROS Y AMIGOS CAROLINA, ZULAY, YANID, YULI, SILVIA, EDWIN, OSCAR, GUSTAVO, SERGIO, JAIRO, SURRUCUDO, TITA, LILIANA, DIEGO, DIANA C, NANY, FUJI, FARFAN, CARLOS OVIEDO, ANDRES RONDON, CARLOS ACUÑA, EN FIN A TODOS MUCHAS GRACIAS.

JANETH ACELAS SALAZAR

A MIS PADRES QUIENES ME INFUNDIERON LA ÉTICA Y EL RIGOR QUE GUÍAN MI TRANSITAR POR LA VIDA; A MIS HERMANAS POR SU COMPRENSIÓN DURANTE LOS AÑOS QUE DEDIQUE A ESTE TRABAJO DE GRADO.

A LA FAMILIA PEÑA QUIENES CON SUS PEQUEÑOS DETALLES FORTALECIERON, ENORMEMENTE LA MARAVILLOSA IDEA DE ENTENDER, QUE SOLO AQUEL QUE LO HA VIVIDO PUEDE RECONOCER DESDE ADENTRO Y CON EL ALMA QUE EL ÉXITO COMIENZA CON LA VOLUNTAD DEL HOMBRE.

A LA FAMILIA GOMEZ; PORQUE NUESTRA ESENCIA SIGUE INTACTA SOMOS SERES LLENOS DE PASIÓN.

Y POR ULTIMO A MIS AMIGOS QUIENES NUNCA DEJARON DE CREER.

JAIRO ANDRES GOMEZ PEÑA

AGRADECIMIENTOS

Deseamos extender un especial reconocimiento a todas y cada una de las personas que se involucraron para realizar este proyecto. En especial a nuestra directora de proyecto, Elcy María Córdoba Tuta, por compartir con nosotros su conocimiento, su confianza, paciencia, apoyo y animo brindado a lo largo de este camino.

A los técnicos de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales: Ambrosio Carrillo, Javier Gaitán, Mario Navarrete, Orlando Buitrago, Daniel Garavito, por su paciencia y valiosa ayuda a lo largo de nuestra carrera universitaria y la realización de esta investigación.

A los calificadores, Custodio Vásquez y Walter Pardave, por su tiempo e interés mostrado.

Al laboratorio de Difracción de Rayos X, en especial al profesor Henao y el Químico Jose Luis Pinto, por su interés y contribución en la realización de las pruebas.

Al ingeniero Jorge Díaz de la Universidad Santo Tomás de Aquino, y al Ingeniero Esteban Correa del laboratorio de Superficies de la Universidad de Antioquia por su tiempo y colaboración en los ensayos de caracterización.

A todos los maestros de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, por brindarnos su conocimiento, en especial al profesor Luis Emilio Forero, Julio Pedraza, Luz Amparo Quintero, Orlando Gómez, quienes por su amor a su profesión lograron hacer la diferencia.

Finalmente, a todos nuestros amigos y compañeros los cuales fueron testigos de alegrías y tristezas durante toda la carrera; gracias a DIOS por permitirnos a verlos conocido... gracias por cada momento que en nuestros recuerdos han quedado.

CONTENIDO

INTRODUCCION.....	20
1.OBJETIVOS	22
1.1 OBJETIVO GENERAL	22
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
2.FUNDAMENTO TEÓRICO.....	23
2.1DEFINICIÓN DE MATERIALES REFRACTARIOS.....	23
2.2PROPIEDADES DE LOS REFRACTARIOS	23
2.3CLASIFICACIÓN GENERAL DE LOS REFRACTARIOS	25
2.4PRINCIPALES MATERIAS PRIMAS PARA LA FABRICACIÓN DE REFRACTARIOS	26
2.5 METODOS DE PRODUCCIÓN DE REFRACTARIOS.....	29
2.6REFRACTRIOS AISLANTES	33
2.7TÉCNICA DEL CONCRETO AIREADO O CELULAR Y APLICACIÓN DE ESTE CONCEPTO A LA FABRICACIÓN DE REFRACTARIOS.....	35
2.7.1 Adaptación de la técnica del concreto aireado a la fabricación de refractarios aislantes.	36
3.METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	38
3.1 BENEFICIO DE LA ARCILLA CAOLINITICA	39
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA CAOLINITICA BENEFICIADA.	40
3.2.1 Análisis mineralógico por la técnica de Difracción de Rayos X (DRX):.....	40
3.2.2. Análisis químico elemental por Fluorescencia de Rayos X (FRX):	40
3.3 OBTENCIÓN DE LA MEZCLA CERÁMICA (ARCILLA CAOLINÍTICA Y ALÚMINA)...	40
3.3.1 Materias Primas:	41
3.3.2 Molienda de la Alúmina:	41

3.3.3 Determinación de la relación arcilla-alúmina más adecuada para la obtención de cerámicos de mullita:.....	42
3.4 PREPARACIÓN DE LA BARBOTINA CON LA MEZCLA CERÁMICA Y ESPUMADO DE LA MISMA	42
3.4.1 Estabilización de la Suspensión:.....	43
3.4.2. Estudio de formación de la espuma con aluminio:.....	44
3.4.3 Estudio Reológico de la suspensión espumada.....	45
3.5 OBTENCIÓN DE LOS CERÁMICOS POROSOS	46
3.5.1 Efecto del % sólidos y del % polvo de aluminio sobre la porosidad del cerámico: ...	46
3.5.2 Efecto de la temperatura de sinterización sobre la composición mineralógica del refractario:	47
3.5.3 Sinterización de los refractarios porosos:.....	48
3.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS REFRACTARIOS.....	49
3.6.1. Análisis mineralógico y químico por difracción de rayos X (DRX) y fluorescencia de rayos X (FRX):.....	49
3.6.2 Análisis microestructural por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):	49
3.6.3. Refractariedad:.....	50
3.6.4 Resistencia al choque térmico:.....	50
3.6.5 Resistencia a la compresión en frío:.....	51
3.6.6. Coeficiente de expansión térmica por dilatometría:	51
3.6.7. La conductividad térmica:	52
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	53
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA CAOLINITICA BENEFICIADA	53
4.2 DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN ARCILLA-ALÚMINA MÁS ADECUADA PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES REFRACTARIOS DE MULLITA.....	55
4.3 PREPARACIÓN DE LA BARBOTINA CON LA MEZCLA CERÁMICA SELECCIONADA Y ESPUMADO DE LA MISMA	58
4.3.1 Estabilización de la suspensión.....	58

4.3.2 Estudio de formación de la espuma con polvo de aluminio.	61
4.3.3. Reología de la suspensión espumada	63
4.4 OBTENCIÓN DE LOS CERÁMICOS POROSOS	67
4.4.1 Efecto de los porcentajes de sólidos y de aluminio sobre la porosidad del cerámico:	67
4.4.2. Efecto de la temperatura de sinterización sobre la composición mineralógica del refractario.	73
4.5 CARACTERIZACIÓN DEL REFRACTARIO DESARROLLADO	73
4.5.1 Composición química y mineralógica	73
4.5.2 Porosidad abierta y cerrada	77
4.5.3. Comportamiento térmico del refractario	83
4.5.4 Resistencia mecánica.....	88
CONCLUSIONES.....	90
RECOMENDACIONES	92
BIBLIOGRAFIA	93
ANEXOS	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fases binario del sistema $al_2o_3:sio_2$	28
Figura 2. Diagrama de fases ternario $al_2o_3-sio_2-feo$	29
Figura 3: Molino de atrición: (a) foto del molino; (b) bolas cerámicas de zirconia.....	41
Figura 4: Equipo de ultrasonido elma e30h elmasinoc.....	44
Figura 5: Equipo brookfield programable dv-iii+ rheometer	46
Figura 6. Microscopio óptico cofocal 3d hirox kh 7700.....	47
Figura 7: Conformación de las probetas cerámicas para el estudio térmico.....	48
Figura 8: Equipo scanning electron microscope jeol jsm-6490lv.....	49
Figura 9: Horno adecuado a oxí-gas, para determinar la refractariedad de los cerámicos	50
Figura 10: Máquina universal de ensayostinius olsen h25ks.	51
Figura 11: Dilatómetro lfa 457 microflash.....	52
Figura 12: Difractograma de la arcilla caolinita beneficiada	53
Figura 13: Difractogramas de los cerámico sinterizados a $1400^{\circ}c$ con (a) 45%, (b) 50%, (c) 55% y (d) 60% de alúmina.	57
Figura 14: Sedimentación de la alúmina y la arcilla en suspensión variando el % de ácido cítrico a un ph constante de 7 luego de 24 horas.....	59
Figura 15: Curvas de estabilidad de las suspensiones luego de 24 horas.	60
Figura 16: Incremento de volumen de la suspensión de arcilla- al_2o_3	62
Figura 17: a). Curvas de viscosidad y de flujo para las suspensiones espumadas	64
Figura 18: Viscosidad de las suspensiones a baja velocidad de deformación($10 s^{-1}$).....	65
figura 19: Puntos de flujo de las suspensiones.....	67
Figura 20: Probetas con 35% de sólidos y 0,10%p/p al usando naoh y nh_4oh durante el tiempo de curado (a y c), y luego del secado (b y d).....	68
Figura 21: Micrografías (50x) de los cortes transversales de las probetas cerámicas porosas obtenidas con adición de nh_4oh y sinterizadas a $1000^{\circ}c$	70
Figura 22: Efecto de los porcentajes de sólidos y de polvo de aluminio sobre la porosidad total de los cerámicos sinterizados a $1000^{\circ}c$	71
Figura 23: Distribución de la porosidad cerrada y abierta en los cerámicos sinterizados a $1000^{\circ}c$: a) con 0,05% al y b) 0,10%al.	72

Figura 24: Difractogramas del estudio térmico 1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C y 1550°C	74
Figura 25: Difractograma del cerámico poroso obtenido con nh_4oh , 0,10%al y 50% de sólidos, y sinterizado a 1500°C.	75
Figura 26: Micrografías sem del refractario sinterizado a 1500°C y obtenido con adición s nh_4oh	77
Figura 27: Refractarios obtenidos con 45% de sólidos, aluminio: a) 0,05%, b) 0,10%.	79
Figura 28. Refractarios obtenidos con 50% de sólidos, aluminio: a) 0,05%, b) 0,10%.	80
Figura 29: Porosidad total de los refractarios sinterizados a 1500°C:	81
Figura 30: Distribución de la porosidad cerrada y abierta en los refractarios sinterizados a 1000°C a) 0,05% al y b) 0,10%al.	82
Figura 31: Curva dilatométrica	86
Figura 32: Conductividad térmica.....	87
Figura 33: Propiedades mecánicas del refractario.....	88

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Porcentajes de agua a agregar a las mezclas de los polvos	30
Tabla 2: Matriz experimental para la estabilización de la suspensión	43
Tabla 3: Matriz experimental para la formación de la barbotina	45
Tabla 4: Análisis mineralógico DRX cuantitativo	54
Tabla 5: Análisis químico elemental por fluorescencia de rayos x de la arcilla “cascajo” beneficiada.	54
Tabla 6: Diámetro equivalente promedio de los poros en los cerámicos.	68
Tabla 7: Composición química elemental del cerámico poroso.	76
Tabla 8: Diámetro equivalente promedio de los poros en los cerámicos, sinterizado a 1500°C	81
Tabla 9: Refractariedad de los cerámicos y la arcilla usada como materia prima.	83
Tabla 10 Coeficientes de dilatación lineal para la mullita y el corindón[28].	84
Tabla 11: Características del refractario poroso desarrollado de la técnica del concreto aireado.	89

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1: Propiedades De La Alúmina	97
Anexo 2: Diagrama De Flujo Del Proceso Aplicado De Beneficio De La Arcilla	98
Anexo 3: Preparacion De Muestras Para Análisis Por Microscopia Electronica De Barrido (Sem)	99
Anexo 4: Indice De Ablandamiento Por El Método De Cono Pirométrico	101
Anexo 5: Resistencia al choque térmico	103
Anexo 6 : La conductividad térmica de sistemas de más de una fase	104

RESUMEN

TITULO: DESARROLLO DE REFRACTARIOS AISLANTES DE MULLITA A PARTIR DE ARCILLAS CAOLINITICAS USANDO LA TECNOLOGIA DE CONCRETO AIREADO.*

AUTORES: ACELAS SALAZAR, Janeth, y, GOMÉZ PEÑA, Jairo Andrés**

PALABRAS CLAVES: Refractarios, Mullita, Concreto Aireado, Espuma, porosidad. Estabilización de la espuma, Barbotina.

Se desarrolló un material refractario aislante adaptando la tecnología de concreto aireado por espuma, basado en un cerámico sintetizado, compuesto de una arcilla caolinitica y alúmina, al cual se le agrego polvo de aluminio como agente espumante, formando suspensiones estables en un pH de 7 a 9, se agitó por unos minutos para generar la liberación de hidrogeno gaseoso obteniendo así barbotinas con diferentes porcentajes de sólidos y agente espumante, para dar paso al conformado por colado, curado al ambiente, secado a 60-80°C y sinterizado a 1500°C. La porosidad resultante varía debido al polvo de aluminio adicionado.

Finalmente se realizó la caracterización del producto empleando técnicas de análisis mineralógico por Difracción de Rayos X (DRX), análisis químico por Fluorescencia de Rayos X (FRX), microestructura por microscopia electrónica de barrido (SEM), según norma ICONTEC 674, resistencia a la compresión en frio, según norma INCOTEC 682, resistencia al choque térmico según norma ICONTEC 1 432, por último se determino su comportamiento térmico, Expansión térmica por dilatometría, la conductividad, y la Refractariedad según norma ICONTEC 706.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director Ph.D Elcy María Córdoba Tuta.

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT OF REFRACTORY INSULATION FROM MULLITE KAOLINITIC CLAYS USING THE TECHNOLOGY OF AERATED CONCRETE. . *

AUTHORS: ACELAS SALAZAR, Janeth, y, GOMÉZ PEÑA, Jairo Andrés**

KEY WORDS: Refractories, Mullite, aerated concrete, foam, porosity. Stabilization of the foam, slip.

DESCRIPTION:

Was developed by adapting the insulating refractory concrete technology airy foam, based on a ceramic synthesized, consisting of a kaolinitic clay and alumina, to which I add aluminum powder as a foaming agent, forming stable suspensions in a pH of 7 to 9, stirred for several minutes to generate the release of gaseous hydrogen thus obtaining slips with different percentages of solids and foaming agent to give way to the forming by casting, ambient cure, dried at 60-80 ° C and sintered at 1500 ° C. The resulting porosity changes due to aluminum powder added.

Finally, A characterization of product using techniques of mineralogical analysis by X-ray diffraction (XRD), chemical analysis by X-ray fluorescence (XRF), microstructure by scanning electron microscopy (SEM) as standard ICONTEC 674, resistance Cold Crushing as ICOTEC 682, thermal shock resistance according to standard ICONTEC 1432 finally determines its thermal behavior, thermal expansion by dilatometry, conductivity, and the refractory according to standard ICONTEC 706.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director Ph.D Elcy María Córdoba Tuta.

INTRODUCCION

En la actualidad el planeta está viviendo un panorama de cambios climáticos que están afectando la calidad de vida de la humanidad y acabando con el medio ambiente, siendo la principal causa de tal problemática el deterioro de la capa de ozono por las emanaciones de CO₂ a la atmósfera, las cuales contribuyen a la lluvia ácida y al aumento del efecto de invernadero.

Resulta preocupante que en los primeros nueve años de este siglo se ha emitido una tercera parte de todas las emisiones de CO₂ que toleraba el planeta hasta el año 2050 [27], este índice obliga a reducir tales emisiones en más del 50% para evitar aumentar los daños ambientales ya existentes.

Los combustibles fósiles; tales como carbón, petróleo y gas natural, aunque mundialmente son los más utilizados como fuente de energía por su bajo costo y facilidad de transporte, son considerados los grandes responsables de estos fenómenos ambientales.

Ante esta problemática se están buscando alternativas energéticas que reemplacen eficientemente estos combustibles y que a la vez disminuyan la contaminación ambiental. Un ejemplo de ello es el posible uso del hidrógeno, obtenido a partir de la disociación del agua [3].

En la industria cerámica además de usarse el carbón como combustible para alcanzar altas temperaturas en los hornos de cocción también es utilizado como generador de poros en lo cerámicos; ejemplo de ello se tiene en la fabricación de refractarios aislantes, los cuales obtienen sus propiedades de aislantes térmicos gracias a su alta porosidad.

El método tradicional de fabricación de este tipo de material cerámico es a través de la adición de carbón (u otros compuestos orgánicos) a la mezcla cerámica, de

tal forma que durante su cocción en medio oxidante el carbono se volatiliza, formando CO_2 , con lo cual se generan poros en el producto.

Con el fin último de disminuir las emisiones de CO_2 , se propone, en la presente investigación, la aplicación de un método ambientalmente más amigable para la fabricación de refractarios aislantes sílico-aluminosos. Dicho método se basa en la adaptación de la tecnología del concreto aireado, es decir en adicionar a la suspensión cerámica un agente espumante (como el aluminio), el cual reacciona químicamente, liberando burbujas de gas (hidrógeno) las cuales quedan atrapadas dentro de la matriz cerámica produciéndose así la porosidad dentro del material.

No obstante las ventajas ambientales del método propuesto, es necesario determinar la viabilidad técnica del proceso, lo cual se pretende con el desarrollo del presente proyecto.

OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Producir refractarios aislantes de mullita a partir de una arcilla caolinítica beneficiada usando la tecnología del concreto aireado.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Diseñar un procedimiento sistematizado para la producción de espumas estables de caolinita-alúmina usando la tecnología del concreto aireado.
- Desarrollar cerámicos porosos de mullita usando las espumas de caolinita-alúmina.

2.FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1DEFINICIÓN DE MATERIALES REFRACTARIOS

Los materiales refractarios son aquellos que se caracterizan porque pueden ser expuestos a altas temperaturas, sin alterar sus propiedades principales como la refractariedad [18].

Su baja conductividad térmica y resistencia a altas temperaturas permiten controlar la emisión de calor ya sea resistiendo, conteniendo o aislando los cambios térmicos al tiempo que generan un ahorro de energía, de combustible y de tiempos de calentamiento [11].

2.2PROPIEDADES DE LOS REFRACTARIOS

Dentro de las propiedades generales de los materiales refractarios se pueden destacar las siguientes como las más importantes, siendo estas las que determinan su aplicación en la industria.

El alto punto de fusión o *refractariedad*. Para medirla se usa el método del cono pirométrico equivalente (PCE), que es una medida del contenido de calor, y consiste en comparar el comportamiento de conos estándar con conos del material problema durante su calentamiento.

La temperatura en la que la punta del cono fabricado con la muestra problema se dobla simultáneamente con la de un cono estándar, hasta el punto de tocar la base de la placa, corresponde al punto de ablandamiento del material [12].

Un factor esencial para evaluar la calidad de un refractario es su coeficiente de dilatación térmica que debe ser bajo, debido a que los materiales refractarios se someten a ciclos de calentamiento y enfriamiento, que pueden originar cambios dimensionales importantes, los cuales reducen la estabilidad y finalmente pueden ocasionar la ruptura estructural del refractario [18].

Otra propiedad térmica relevante es la conductividad térmica, siendo ésta la que determina el poder aislante de los refractarios y dependiente en gran medida de la porosidad del material. Si la porosidad es alta el valor de la conductividad es bajo, como en el caso de los ladrillos aislantes donde este valor puede ser tan bajo como 0.15 w/m.K [13].

Sin embargo los refractarios son materiales frágiles que no soportan los cambios térmicos durante los ciclos de calentamiento-enfriamiento como lo hacen los metales. Si las tensiones generadas por los cambios bruscos de temperatura superan la resistencia del material se produce su fractura parcial o total.

La resistencia al choque térmico varía de un refractario a otro, los ladrillos de mullita resisten más de 20 ciclos de calentamiento-enfriamiento, mientras que de alúmina cerca 15 ciclos [13].

En los materiales refractarios un fenómeno muy observado es el desconchado, término con el que se designa la fractura, fragmentación o exfoliación del refractario, que provoca la exposición de la masa interna del material. Normalmente, el desconchado es consecuencia del gradiente de temperatura en el interior del material, de la compresión estructural por sobrecarga y la variación del coeficiente de dilatación térmica en el interior del ladrillo.

Los refractarios con bajo contenido de SiO₂ presentan excelentes cualidades térmicas, y por tanto son resistentes al desconchamiento [24]; caso contrario

ocurre en los refractarios con alto contenido de SiO_2 , gracias a las dilataciones y contracciones del material por las transformaciones isotrópicas de la sílice.

2.3 CLASIFICACIÓN GENERAL DE LOS REFRACTARIOS

Los materiales refractarios, de acuerdo con su proceso de elaboración y de presentación en el mercado, se pueden dividir en dos grupos: No moldeables en fábrica y moldeables en fábrica. [1]

Los materiales refractarios no moldeables en fábrica son preparados en el mercado en forma de polvo o pasta, envasados o a granel, se clasifican de acuerdo a la función que cumplen en las estructuras refractarias. Algunos materiales pertenecientes a este grupo son: argamasas refractarias, plásticos refractarios, tierras refractarias, entre otros.

Los ladrillos y piezas de caras planas y formas prismáticas son materiales refractarios moldeados en fábrica, estas piezas se pueden encontrar en refractarios de carácter ácido o básico, esto dependerá de la composición química de los óxidos o compuestos que predominan en el material.

- Refractarios Ácidos: Están compuestos principalmente de sílice (SiO_2) en forma libre o combinada.
- Refractarios Básicos: Están compuestos principalmente por óxidos o compuestos refractarios de carácter químico básico tales como: óxidos de magnesio, calcio, cromo, silicatos de magnesio y aluminatos de magnesio.
- Refractarios Especiales: Sus componentes son óxidos o compuestos refractarios sintéticos o naturales, elaborados por procesos adecuados. Los refractarios a base de carburos, de carbono, de mullita y a base de circonita pertenecen a esta clase.

- **Refractarios Aislantes:** Estos refractarios pueden estar constituidos de materiales que tienen diferente naturaleza química y composición; los más difundidos son los silicoaluminosos [32] Se caracterizan naturalmente por presentar una baja conductividad térmica gracias a su alta porosidad aparente, no obstante sus propiedades mecánicas como la resistencia a la compresión y a la abrasión son inferiores a la de los ladrillos densos [18].

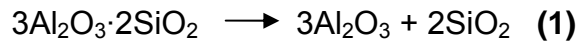
2.4 PRINCIPALES MATERIAS PRIMAS PARA LA FABRICACIÓN DE REFRACTARIOS

Caolines y Arcillas Caoliníferas: El caolín es una roca que contiene una cierta proporción de minerales del grupo caolín (silicatos bilaminares del grupo de las canditas: caolinita, halloysita y nacrita). Estas arcillas son utilizadas para la fabricación de materiales cerámicos refractarios especialmente las denominadas ball-clays, o arcillas caoliníferas plásticas, las cuales son dispersables en agua y se utilizan para la fabricación de cerámica blanca de gran calidad, y las flint-clays o arcillas caoliníferas duras, carentes de plasticidad que se utilizan fundamentalmente para la fabricación de refractarios silicoalúminosos.

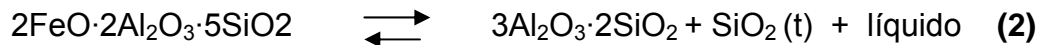
Oxido de Aluminio (Al_2O_3). Esta materia prima es una de las más abundantes y económicas, presenta propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas superiores a otros óxidos utilizados. Presenta un punto de fusión mayor a los 2000°C. La alúmina existe en un número de estructuras meta-estables, sin embargo, todas ellas transforman irreversiblemente hacia la fase alfa hexagonal [6]. En el Anexo 1 se resumen las principales características de esta materia prima.

Mullita. Esta especie se forma en los cerámicos de caolinita cuando se incrementa lentamente la temperatura aproximadamente desde los 1050°C, en la cual se empiezan a ver las primeras agujas de dicha fase. De acuerdo con el

diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (figura 1), la formación de la mullita ocurre en un intervalo de composición (72-78% Al_2O_3), el cual tiene un punto de fusión incongruente a 1850°C , cuya reacción es:

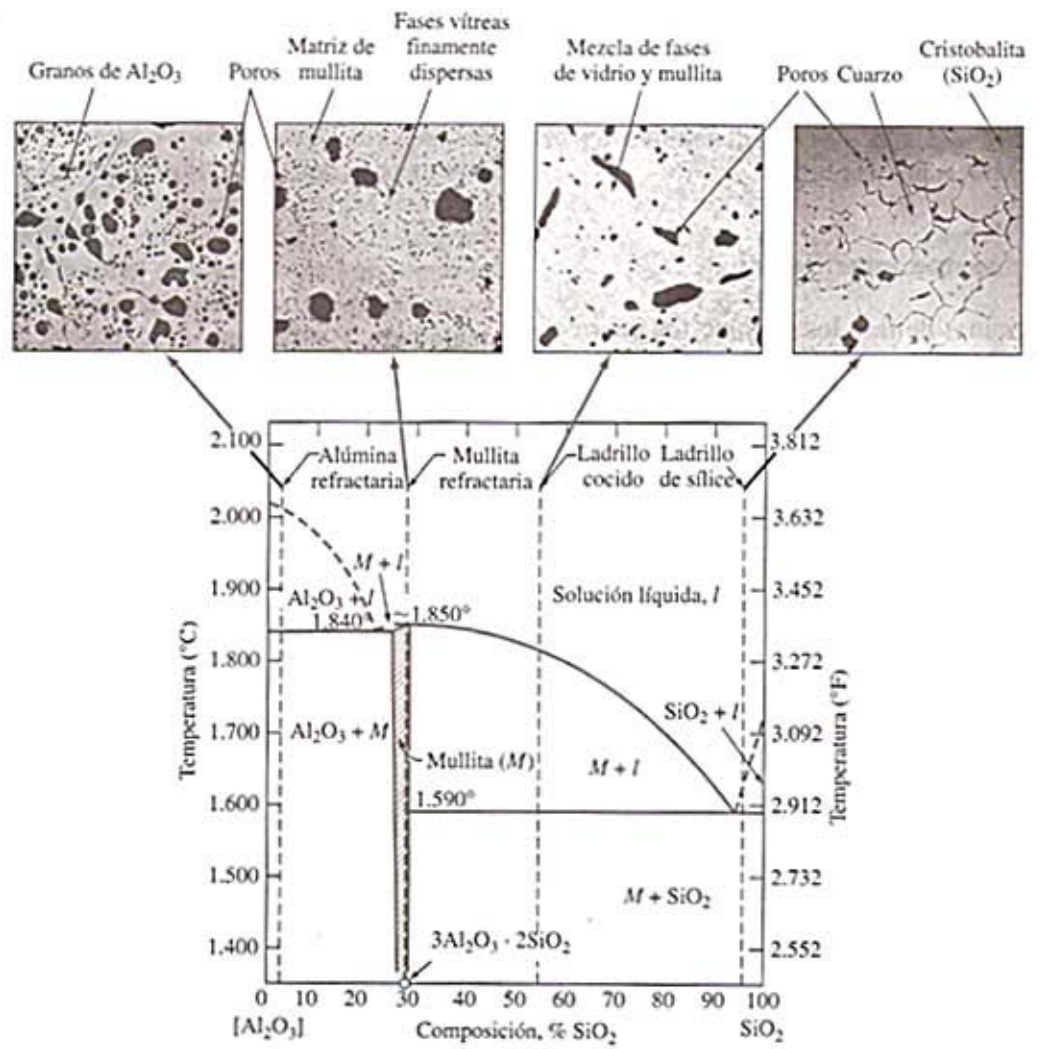


El punto de fusión de los refractarios silico-aluminosos es disminuido por la presencia de óxidos de hierro, como se puede observar en el diagrama de fases ternarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO}$ (figura 2) se forma un compuesto entre la mullita y el óxido de hierro llamado cordierita ($2\text{FeO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), tal como lo indica la reacción (2) esta fase es la responsable de disminuir el punto de fusión hasta una temperatura de 1205°C .



De aquí la necesidad de eliminar la máxima cantidad posible de hierro en las materias primas de los refractarios silico-aluminosos.

Figura 1. Diagrama de fases binario del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$



Fuente: Smith, J.M.; Ciencia e Ingeniería de los materiales, (2004), McGraw-Hill

proceso de conformado a utilizar, la humectación presenta distintas características como se muestra en la tabla 1. La razón es que la pasta debe tener un comportamiento reológico acorde con el proceso de conformado. [10,15,31]

Tabla 1: Porcentajes de agua a agregar a las mezclas de los polvos

Proceso	% Agua	Observaciones
Prensado Normal	4 - 20	Límite máximo: adhesión al molde Límite mínimo: no mantiene la forma
Prensado En Seco	0 - 1	Requiere eventualmente secado previo
Colado Barbotina	40 - 60	Límite según sistema de preparación de los polvos y técnica de colado
Extrusión	10 - 20	Límite según forma y espesor del objeto
Fusión	2 - 5	Porcentaje no crítico

b. Conformado: El conformado en frío, previo al sinterizado, se lleva a cabo por deformación de una pasta, por prensado en seco de la mezcla o por colado de barbotina (suspensiones). Existe una gran variedad de sistemas y equipos para llevarlo a cabo, los cuales se pueden agrupar de la siguiente manera:

Deformación Plástica de la Pasta: Es el método más utilizado para dar forma a una pasta formada por arcilla y agua, puede ser manualmente, con ayuda de herramientas sencillas o técnicas basadas en la deformación plástica como la extrusión, prensado, torneado y calibrado, y moldeo por inyección.

Colado de Barbotinas: El sistema de colado es aplicado a la fabricación de artículos que tenga una forma complicada y de cualquier tamaño. El punto clave es la preparación de la barbotina, suspendiendo la mezcla de materias primas en

agua y agregando los aditivos necesarios para estabilizar la suspensión. Esta se vierte en capas sucesivas en moldes. [10,15,31]

c. Secado: El secado es necesario para la eliminación de la mayor parte del agua (no estructural) u otros solventes del cerámico antes de ser sometido a altas temperaturas (sinterizado). Generalmente la eliminación de agua se lleva a cabo a temperaturas menores de 100°C y puede tardar alrededor de 24 horas, salvo en el caso del prensado en seco, que básicamente no requiere de esta etapa.

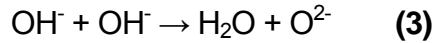
Durante el proceso de secado el agua se evapora, inicialmente a una velocidad rápida ocasionando un considerable encogimiento. Cuando se evapora suficiente agua de manera que las partículas del material se encuentran en contacto, el movimiento de agua residual se restringe y la velocidad de secado disminuye por lo tanto el encogimiento es menor.

Las piezas secas o verdes deben someterse a controles para verificar la presencia de defectos como grietas y diversas deformaciones, debidas a las diferencias de velocidad de secado de las piezas [10,15,31].

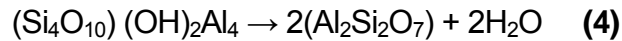
d. La Cocción: Esta etapa se realiza al tener el cerámico verde seco, éste es expuesto a temperaturas elevadas en donde ocurren cambios químicos y físicos que consolidan el material, causando un encogimiento irreversible. Al finalizar la cocción los cerámicos están constituidos por minerales no transformados, recristalizados, otros amorfos, poros de todo tipo y todos aglomerados por la fase vítrea [15,19].

Para el caso de los refractarios a base de caolinita, las principales transformaciones químicas que tienen lugar durante esta etapa son:

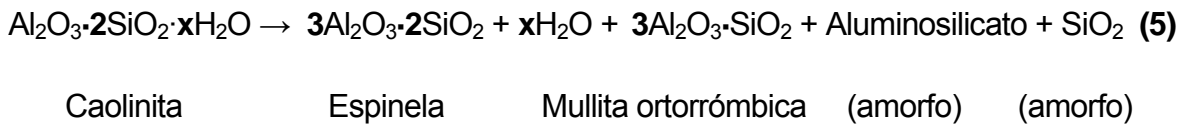
- **Caolinita:** Cuando es calentada no experimenta ningún cambio hasta alcanzar aproximadamente los 470°C, momento en el que los iones OH⁻ de la estructura cristalina comienza a ser eliminados en forma de vapor de agua:



Esto genera la destrucción de la red cristalina de la caolinita convirtiéndose en un cuerpo amorfo conocido con el nombre de metacaolín:



Aproximadamente a 980 °C, según Chakravorty y Ghosh, tiene lugar la siguiente reacción de descomposición:



La espinela presenta una estructura cristalina cúbica y es la fase mayoritaria (30-40%), la mullita ortorrómbica (3Al₂O₃·SiO₂) se sitúa en un 5% y es bastante diferente de la mullita bien cristalizada considerada estándar. Paralelamente a estas dos fases cristalinas se forman dos amorfas, una de aluminosilicato (30-40%) y otra de sílice.

A 1150-1250°C la espinela se transforma en mullita por reacción polimórfica y por encima de 1250°C el aluminosilicato amorfo forma núcleos de mullita los cuales crecen lentamente (Barba y Col, 1997) [11].

2.6 REFRACTARIOS AISLANTES

El mejor aislante del calor es el vacío y después de éste el aire en reposo. Por tal motivo, los refractarios aislantes son altamente porosos y livianos. La porosidad en estos ladrillos puede conseguirse utilizando carbón antracítico, sales volátiles, harina de corcho o aserrín, que se agregan en la pasta y se eliminan durante el calentamiento, generando de esta forma los poros. Dicha porosidad puede obtenerse también mediante una formación artificial de espuma, como por ejemplo, mediante jabones o desprendimiento químico de gases [15].

Una característica importante de los poros generados en el interior de la matriz cerámica, es que deben ser cerrados, con el fin de que el gas ocluido en su interior no tenga la posibilidad de escapar. Además la capacidad aislante de los ladrillos depende en gran parte de su permeabilidad a los gases, ya que, cuando existen anchos canales de comunicación entre los poros, puede penetrar el aire caliente en el interior del ladrillo.

Las aplicaciones de estos materiales van dirigidas a las industrias de fundición, en el recubrimiento de toberas, en la industria cerámica en el recubrimiento de los hornos de coque, entre muchas otras aplicaciones.

Los métodos empleados para la fabricación de los refractarios aislantes son los siguientes:

- **Incorporación de materiales ligeros naturales:** entre los naturales, quizás el primero que se ha empleado es la tierra de diatomeas o diatomita ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); su porosidad natural hace de ella una excelente materia prima para la preparación de materiales aislantes de temperatura media, hasta 1000°C . Así como también se pueden emplear las cenizas volátiles, versiculitas (silicato de aluminio hidratado que proviene de la alteración de la moscovita y de la biotita) y minerales del grupo de la sillimanita.

- **Adición de combustible y materiales volátiles:** Se utiliza para fabricar la mayoría de los refractarios aislantes con uso a temperaturas de hasta 1000° ó 1100°C. Se utilizan virutas de madera, coque, antracita y/o combinación de éstos como aditivos combustibles, los cuales se volatilizan dejando vacío (poro) el espacio que ocupan.
- **Formación de poros por agitación mecánica:** está demostrado que se llega al mismo resultado práctico, obteniendo la porosidad por agitación mecánica de una barbotina de arcilla a la cual se le ha añadido un agente espumante, o mezclando una barbotina de arcilla con una espuma acuosa previamente preparada. La mayor dificultad en el proceso de agitación es el control de la densidad de los productos, aunque se controle perfectamente la composición de la barbotina, la consistencia de la espuma, el tiempo de mezclado y el secado.
- **Expansión por reacción química:** método de gasificación por el cual se forman numerosas burbujas pequeñas como resultado de una reacción química entre ciertos aditivos añadidos. Ejemplos de los agentes espumantes usados son:
 - Polvo de zinc: Cuando se emplea polvo de zinc, se forma el zincato + hidrógeno.
 - Polvo de aluminio: Dado que es el agente espumante usado en el presente proyecto, se hablará de él con más detenimiento en el siguiente apartado.

En ambos casos el hidrógeno en las células es rápidamente reemplazado por el aire y, por lo tanto, no existe ningún peligro de fuego.

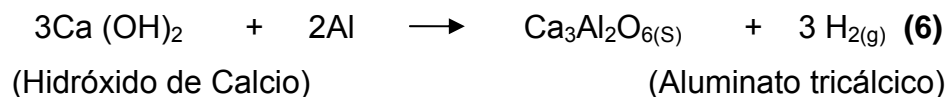
2.7 TÉCNICA DEL CONCRETO AIREADO O CELULAR Y APLICACIÓN DE ESTE CONCEPTO A LA FABRICACIÓN DE REFRACTARIOS.

El concreto aireado ha sido empleado principalmente para el relleno de pisos, contra pisos, carpetas de nivelación y últimamente para la construcción de viviendas [2].

Consiste en una mezcla con estructura más o menos homogénea compuesta por cemento, cal, arena y agua, mientras que todo o parte del agregado grueso es sustituido por burbujas de gas.

Existen dos métodos para formar las células (poros cerrados): el primero es el método del “concreto espuma”, el cual consiste en agregar una espuma estable a la pasta de concreto, y el segundo corresponde a la técnica del “concreto a gas”, donde se utiliza un agente generador de hidrógeno (polvo de aluminio).

El polvo de aluminio reacciona con el hidróxido de cal libre del cemento durante el fraguado y genera hidrógeno en forma de burbujas diminutas que son distribuidas en toda la pasta, de acuerdo con la siguiente reacción:



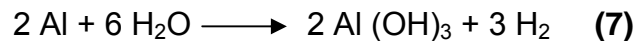
La rapidez e intensidad de la reacción depende del tipo y de la cantidad de polvo de aluminio que se agregue a la mezcla [7].

Con este método finalmente se obtiene un producto con poros de gas micro y macroscópicos, uniformemente distribuidos en la pasta del cemento, estos son los que confieren al material sus propiedades físicas: peso ligero, baja conductividad térmica, resistencia al fuego y a la congelación.

2.7.1 Adaptación de la técnica del concreto aireado a la fabricación de refractarios aislantes.

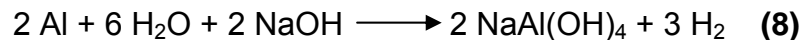
Partiendo del hecho de que el aluminio (agente generador de la fase gaseosa: hidrógeno) es un elemento constituyente de los refractarios sílico-aluminosos, y por tanto él y sus productos evolucionarán durante el calentamiento a altas temperaturas a Al_2O_3 ; surgió la idea de adaptar la técnica de fabricación del concreto aireado a la de refractarios aislantes sílico-aluminosos.

La reacción de disolución del aluminio con agua toma la siguiente forma:



No obstante, es bien conocido que esta reacción tiene una cinética lenta a temperatura ambiente, por lo que se produce la pasivación de la superficie del aluminio (formación de una capa de Al_2O_3). Por tal motivo la reacción tiene que ser catalizada ya sea térmicamente o por adición de una base, como hidróxido de sodio o de amonio.

La primera, al ser una base fuerte, es altamente eficiente en la producción de hidrógeno, de acuerdo con la reacción (8), formando aluminato de Na:



El aluminato formado se descompone en hidróxido de sodio y un precipitado cristalino de hidróxido de aluminio:

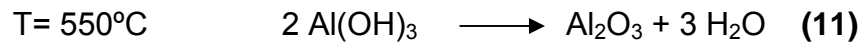


Dado que el hidróxido de sodio se renueva, la reacción global corresponde a la reacción (7).

Por su parte, la reacción del aluminio con el hidróxido de amonio está definida como:



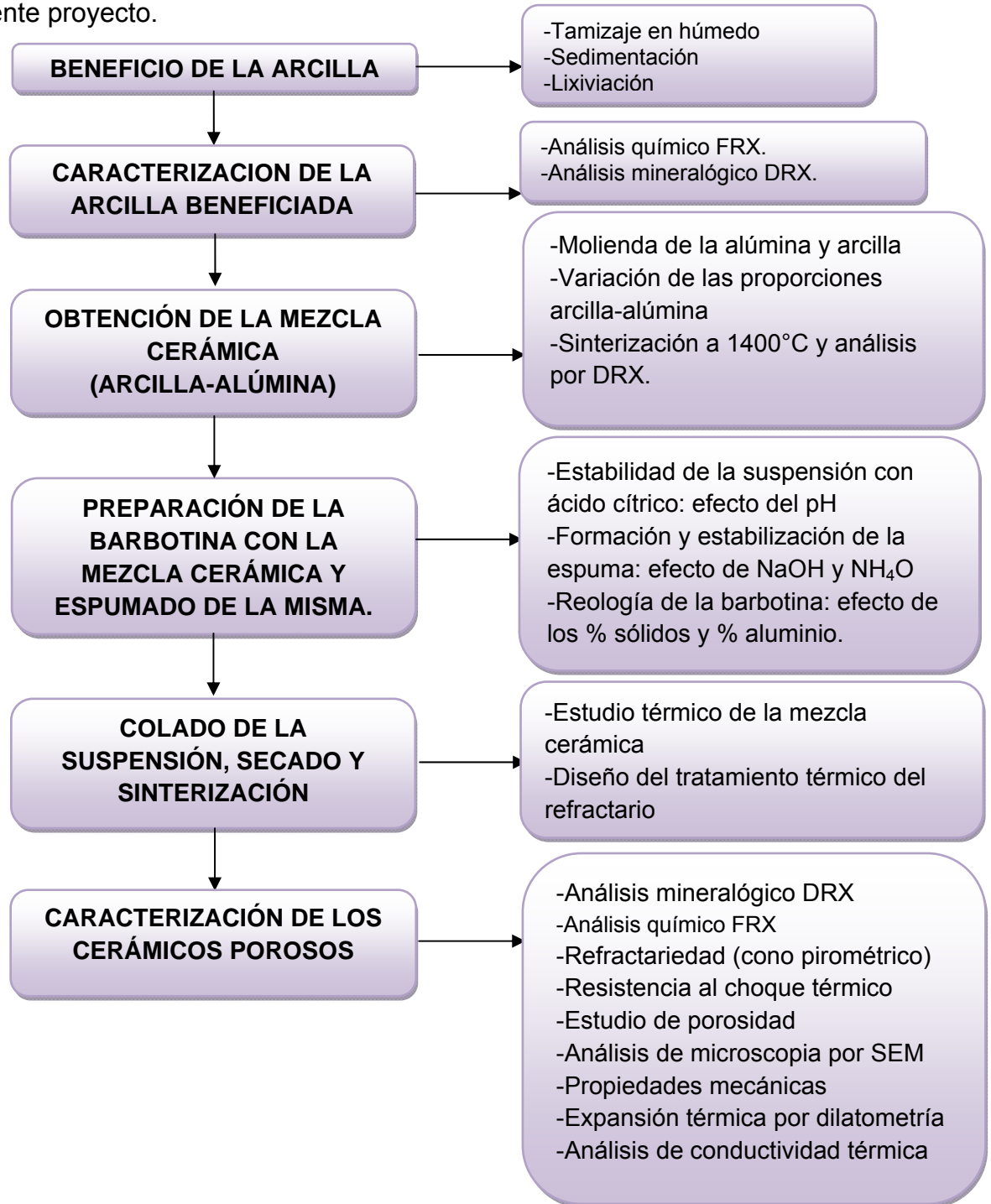
En ambos casos el hidróxido de aluminio precipita durante el secado de la barbotina y posteriormente, durante el proceso de Sinterización, el hidróxido de Al se transforma a alúmina:



Por tanto, la adición de aluminio a la mezcla de materias primas (caolinita-alúmina), no ocasiona la presencia de sustancias extrañas al sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Es decir la alúmina formada a partir del hidróxido de aluminio participa en la formación de mullita, durante el proceso de sinterización del cerámico (ver figura 1).

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En el siguiente diagrama de flujo se resumen las actividades experimentales del presente proyecto.



3.1 BENEFICIO DE LA ARCILLA CAOLINITICA.

Esta actividad se basó en un estudio previo de beneficio de la arcilla Cascajo, presentado en el trabajo de grado titulado “*Desarrollo de Cerámicos Refractarios Sílico-Aluminosos a Partir de Arcillas Caolínicas de Barichara (Santander)*” [20].

El protocolo seguido para tal fin fue:

1. Se prepararon pulpas al 10% p/p con adición de pirofosfato de sodio al 0,5% p/v, las cuales se someten a atrición a 1250 rpm durante 15 min, modificando posteriormente su pH a 7 para obtener una buena dispersión.
2. Se realizó un desarenamiento por tamizaje en húmedo en malla Tyler número 200, con el fin de retener las partículas gruesas de cuarzo y concentrar en las fracciones finas la caolinita.
3. El desarenamiento por sedimentación se llevó a cabo con un tiempo de 100 minutos, finalizado este tiempo se hizo un sistema sifón, para separar los suspendidos del sedimentado. Posteriormente, los sedimentados fueron llevados a la estufa a 80°C para su secado.
4. Finalmente, con los sedimentos se realizó la lixiviación ácida inversa para la eliminación de óxidos de hierro y titanio los cuales disminuyen el punto de fusión de las arcillas. Esta etapa se efectuó con ácido oxálico 0,4M como solución lixivante; en cada ensayo se utilizó 100mL de la solución de ácido oxálico y 10g de arcilla manteniendo constante la temperatura (90°C), el tiempo (2 horas) y el pH (1). El balance de materia de esta etapa de beneficio se muestra en el Anexo 2 [2].

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA CAOLINITICA BENEFICIADA.

La caracterización de la arcilla se realizó por medio de análisis mineralógico y análisis químico elemental.

3.2.1 Análisis mineralógico por la técnica de Difracción de Rayos X (DRX):

Se realizó en la Universidad Industrial de Santander, en la escuela de Química, en el difractómetro de polvo RIGAKU mod. D/MAX IIIB, rango de mediciones entre 2 y 70 grados a 2θ , tipo de barrido continuo, con velocidad de barrido de 1.2 grado por minuto; 30kV y 15mA, con el fin de determinar los compuestos cristalinos presentes en la arcilla beneficiada (Cascajo), de manera cualitativa y cuantitativa.

3.2.2. Análisis químico elemental por Fluorescencia de Rayos X (FRX):

Se llevo a cabo en un espectrómetro de fluorescencia de Rayos X Shimadzu EDX 800 HS de energía dispersa, ubicado en laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Centro de Desarrollo Productivo de Joyería (C.D.P) en Bucaramanga.

Este análisis permitió calcular el porcentaje de alúmina a adicionar a la arcilla caolinitica, de tal forma que la relación $Al_2O_3:SiO_2$ fuera la estequiometria de la mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).

3.3 OBTENCIÓN DE LA MEZCLA CERÁMICA (ARCILLA CAOLINÍTICA Y ALÚMINA)

La finalidad de esta actividad era obtener una mezcla de materias primas (arcilla y alúmina) homogénea y con composición controlada, para obtener, luego de su sinterización, el producto deseado.

Se realizó inicialmente la disminución granulométrica de la alúmina y de la arcilla caolinítica, y se determinó la relación arcilla caolinítica/alúmina más adecuada para la obtención del cerámico de mullita.

3.3.1 Materias Primas:

Los precursores del cerámico de mullita fueron arcilla y alúmina. Se utilizó la arcilla caolinítica “cascajo” previamente beneficiada, la cual es procedente de la vereda Guayabal (Municipio de Barichara).

3.3.2 Molienda de la Alúmina:

Se llevó a cabo en un molino de atrición con bolas cerámicas de zirconia, de 3 mm de diámetro (figura 3). El medio líquido empleado durante la molienda fue alcohol isopropílico. La relación másica alúmina/bolas cerámicas fue de 1/5 (que es lo recomendado para dicho molino), el tiempo de molienda de 4 horas y velocidad de 1200 rpm. Terminado el ciclo de molienda se efectuó el secado por 6 horas entre 60-80°C.

Figura 3: Molino de atrición: (a) Foto del molino; (b) Bolas cerámicas de zirconia.



3.3.3 Determinación de la relación arcilla-alúmina más adecuada para la obtención de cerámicos de mullita:

Teniendo en cuenta los resultados de los análisis químicos de la arcilla, se calculó la cantidad de alúmina a mezclar con la arcilla, para obtener una relación molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de 3/2 (composición estequiométrica de la mullita), dando como resultado la composición: 55% Al_2O_3 -45%arcilla (ver apartado 4.2 de resultados).

No obstante, para comprobar la exactitud o no de tal resultado, se decidió llevar a cabo un estudio experimental de determinación de tal relación; para la cual se varió la composición con los siguientes porcentajes de alúmina: 45, 50, 55 y 60%, siendo el resto arcilla. Cada mezcla se homogenizó con ayuda de un mortero cerámico, luego se secó en estufa a 60-80°C, durante 4 horas y finalmente se sinterizó a 1400°C, durante 2 horas, en un horno eléctrico. Los cerámicos así obtenidos se caracterizaron por DRX para determinar su composición mineralógica. De estos resultados se escogió, finalmente, la composición de la mezcla de materias primas más adecuada para la obtención del cerámico de mullita.

Finalmente, conocido el porcentaje de alúmina requerido, se preparó la mezcla arcilla-alúmina en el molino de atrición con alcohol isopropílico, con un tiempo de molienda de 4 horas. Pasado dicho tiempo la mezcla se secó en estufa a 60-80°C.

3.4 PREPARACIÓN DE LA BARBOTINA CON LA MEZCLA CERÁMICA Y ESPUMADO DE LA MISMA

Para la obtención de la barbotina (suspensión cerámica) se deben realizar algunos estudios como estabilización de la suspensión, formación de la espuma con el aluminio y por último un estudio reológico debido a que la viscosidad de la barbotina influye en el conformado de los cerámicos por colado.

3.4.1 Estabilización de la Suspensión:

Para la estabilización de la pulpa se usó el dispersante recomendado en la bibliografía (ácido cítrico) [33]. Se prepararon suspensiones de 30% de sólidos, con las cuales se evaluó el efecto del pH y de la concentración de dispersante, manteniendo constante el volumen (15mL), tiempo de agitación (10 min) y tiempo de sedimentación (24 horas).

Este estudio se realizó con la arcilla caolinítica y la alúmina por separado. Los ensayos realizados con los dos materiales se muestran en la tabla 2.

Tabla 2: Matriz experimental para la estabilización de la suspensión

% ACIDO CITRICO	RANGO DE pH				
	2	3	5	7	9
0	2	3	5	7	9
3	2	3	5	7	9
5	2	3	5	7	9
7	2	3	5	7	9

Una vez preparada las suspensiones (bajo las condiciones de la tabla 2), éstas se vertieron en tubos de ensayo y se agitaron en el baño de ultrasonido ELMA E30H ELMASINOC (Figura 4) por un tiempo de 5 minutos; a partir de este momento se empezó a contabilizar el tiempo de sedimentación. Las alturas de las zonas sedimentadas y claras fueron medidas después de 24 horas. De aquí se determinaron las mejores condiciones de pH y concentración de dispersante para obtener pulpas estables.

Figura 4: Equipo de ultrasonido Elma e30h Elmasinoc



3.4.2. Estudio de formación de la espuma con aluminio:

En todos los ensayos se usó como agente espumante, aluminio en polvo, marca Merck, con el 99% de pureza. Existen diversos factores que contribuyen a la formación y estabilización de la espuma, como es la agitación, el tiempo y el tipo de base adicionada para modificar el pH. Por esta razón, resultó de interés llevar a cabo un estudio de incremento del volumen de la suspensión una vez adicionado el aluminio y bajo diferentes condiciones operacionales.

Este estudio consistió, entonces, en medir el aumento de volumen de la suspensión (por formación de espuma) con el tiempo y para diferentes porcentajes de polvo de aluminio (0.05, 0.10 y 0.15%) y de sólidos (35, 40, 45 y 50%) en la suspensión. El procedimiento utilizado en esta etapa fue:

1. Mezclado en seco de la mezcla cerámica (arcilla caolinitica+ alúmina) y el polvo de Al.
2. Preparación de la solución del dispersante (ácido cítrico al 3%) y ajuste del pH en un rango de 7-9 con hidróxido de sodio ó de amonio.
3. Adición de la mezcla de sólidos a la solución y mezclado por agitación magnética a 150 rpm hasta que empezase la generación de la espuma, lo cual

ocurrió al cabo de 2 minutos con hidróxido de sodio y a los 8 minutos con hidróxido de amonio.

4. Vertido de las suspensiones en tubos de ensayo, donde se midieron las variaciones de volumen a diferentes tiempos (5, 10, 30, 60, 90 y 120min). De esta forma se determinó el tiempo de curado necesario para lograr el máximo de espumado de la suspensión.

3.4.3 Estudio Reológico de la suspensión espumada:

Para la realización de este estudio se prepararon barbotinas con diferentes porcentajes de sólidos (35, 40, 45 y 50%) y de polvo de aluminio (0.05, 0.10 y 0.15%). Ver tabla 3.

TABLA 3. Matriz experimental para la formación de la barbotina

% SÓLIDOS	% POLVO DE ALUMINIO		
35	0.05	0.10	0.15
40	0.05	0.10	0.15
45	0.05	0.10	0.15
50	0.05	0.10	0.15

Los ensayos consistieron en medir la viscosidad aparente y el esfuerzo de corte de las suspensiones al variar la velocidad de deformación de las mismas.

Estas pruebas permiten conocer el efecto que tiene la formación de la espuma en la fluidez de la suspensión bajo diferentes condiciones de % sólidos y de aluminio.

Para esta actividad se utilizó un reómetro BROOKFIELD DV-III+ (figura 5), ubicado en la escuela de Ingeniería Química, en la Universidad Industrial de Santander.

Figura 5: Equipo brookfield programable dv-iii+ rheometer



3.5 OBTENCIÓN DE LOS CERÁMICOS POROSOS

3.5.1 Efecto del % sólidos y del % polvo de aluminio sobre la porosidad del cerámico:

En esta etapa se evaluó la influencia del % de sólidos y del polvo de aluminio en la suspensión sobre la cantidad, forma y distribución de los poros en el cerámico.

Para tal fin, las barbotinas preparadas, conforme se explicó en el apartado 3.4.2, fueron coladas en moldes prismáticos de 5cm x 1cm x 0.5cm; y curadas durante 1 hora. Luego se secaron a 60-80 °C durante 8 horas y finalmente se sinterizaron las probetas a 1000°C durante 2 horas.

La generación de poros fue evaluada por un estudio de microscopía óptica. Para lo cual se utilizó el microscopio cofocal HIROX MOD KH 7700 (figura 6). La

porosidad cerrada y abierta se determinó midiendo el área ocupada por los poros cerrados en los cortes transversales de las probetas.

Con este estudio se determinaron las condiciones más adecuadas para la obtención de los cerámicos porosos.

Figura 6. Microscopio óptico cofocal 3D HIROX KH 7700

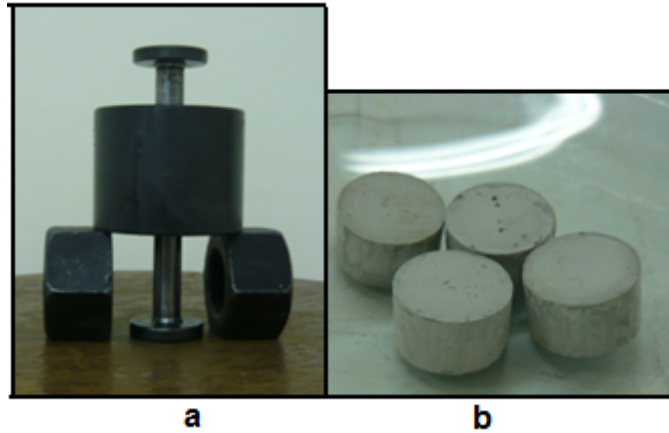


3.5.2 Efecto de la temperatura de sinterización sobre la composición mineralógica del refractario:

Dado que se quería obtener un refractario con la mayor cantidad de mullita posible, se evaluó el efecto de la temperatura de sinterización de la mezcla arcilla-alúmina sobre la composición mineralógica de los cerámicos obtenidos.

Las probetas fueron obtenidas a partir de 1g de la mezcla, y conformadas en seco por presión uniaxial a 50psi en una matriz cilíndrica de 1cm de diámetro (figura 7a). Las pastillas así obtenidas (figura 7b) se sinterizaron a diferentes temperaturas (1350, 1400, 1450, 1500 y 1550°C), durante 2 horas y con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

Figura 7: Conformación de las probetas cerámicas para el estudio térmico: (a) Matriz utilizada para el prensado, (b) Probetas cerámicas obtenidas por prensado uniaxial.



Luego de su sinterización, los cerámicos fueron pulverizados en mortero cerámico y caracterizados mineralógicamente, por difracción de rayos X.

3.5.3 Sinterización de los refractarios porosos:

Una vez establecidas las condiciones más adecuadas para la obtención de un cerámico poroso, así como su temperatura adecuada de sinterización, se fabricaron varias probetas cerámicas a tales condiciones para su posterior caracterización física, química, mecánica y térmica y poder evaluar su calidad.

3.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS REFRACTARIOS

Los refractarios porosos obtenidos se caracterizan de la siguiente forma:

3.6.1. Análisis mineralógico y químico por difracción de rayos X (DRX) y fluorescencia de rayos X (FRX):

Para lo cual los cerámicos se pulverizaron en un mortero cerámico, hasta hacer pasar el polvo por malla Tyler 200(75 μ m).

3.6.2 Análisis microestructural por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):

Para el estudio ceramográfico fue necesario montar pequeños trozos de las probetas en resina epóxica. Posteriormente, se desbastaron con papeles de carburo de silicio números 60, 80, 120, 180, 240, 320, 400, 600 y 1200. Seguido del pulido de las muestras con pasta de diamante de 6 y 3 μ . (Ver detalles del procedimiento en el Anexo 3).

Esto se realizó con el fin de conocer la morfología de las fases presentes en los diferentes refractarios. El equipo utilizado es Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6490LV (figura 8), del laboratorio de análisis Microestructural de la Universidad de Antioquia.

Figura 8: Equipo Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6490LV



3.6.3. Refractariedad:

El punto de ablandamiento de los refractarios fue determinado por el método del cono pirométrico equivalente (PCE).

Este ensayo fue realizado según la norma ICONTEC 706 y ASTM C24-04 (Anexo 4) en un horno adecuado a oxí-gas (ver figura 9), en el laboratorio de fundición de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, en la Universidad Industrial de Santander.

Figura 9: Horno adecuado a oxí-gas, para determinar la Refractariedad de los cerámicos



FUENTE: Pérez, G; Vargas, C, Desarrollo de cerámicos refractarios silico-alúminosos a partir de arcillas caoliníficas de Barichara (Santander) 2009

3.6.4 Resistencia al choque térmico:

A nivel industrial los refractarios son expuestos a ciclos de calentamiento y enfriamiento que pueden llegar a originar su ruptura, por lo que es necesario conocer el comportamiento de los refractarios obtenidos bajo tales condiciones. Las pruebas de calentamiento-enfriamiento se realizaron de acuerdo con la norma ICONTEC 1432. (Anexo 5).

3.6.5 Resistencia a la compresión en frío:

Los ensayos se realizaron según la norma ASTM C133, para lo cual se cortaron probetas de 1cmx1cmx0,5cm de los refractarios. Para tal fin se utilizó la máquina Universal de Ensayos Tinius Olsen H25KS (Figura 10), equipada con una celda de carga de 25KN, perteneciente al laboratorio de Biomateriales de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander.

Figura 10: Máquina universal de ensayos Tinius Olsen H25KS.



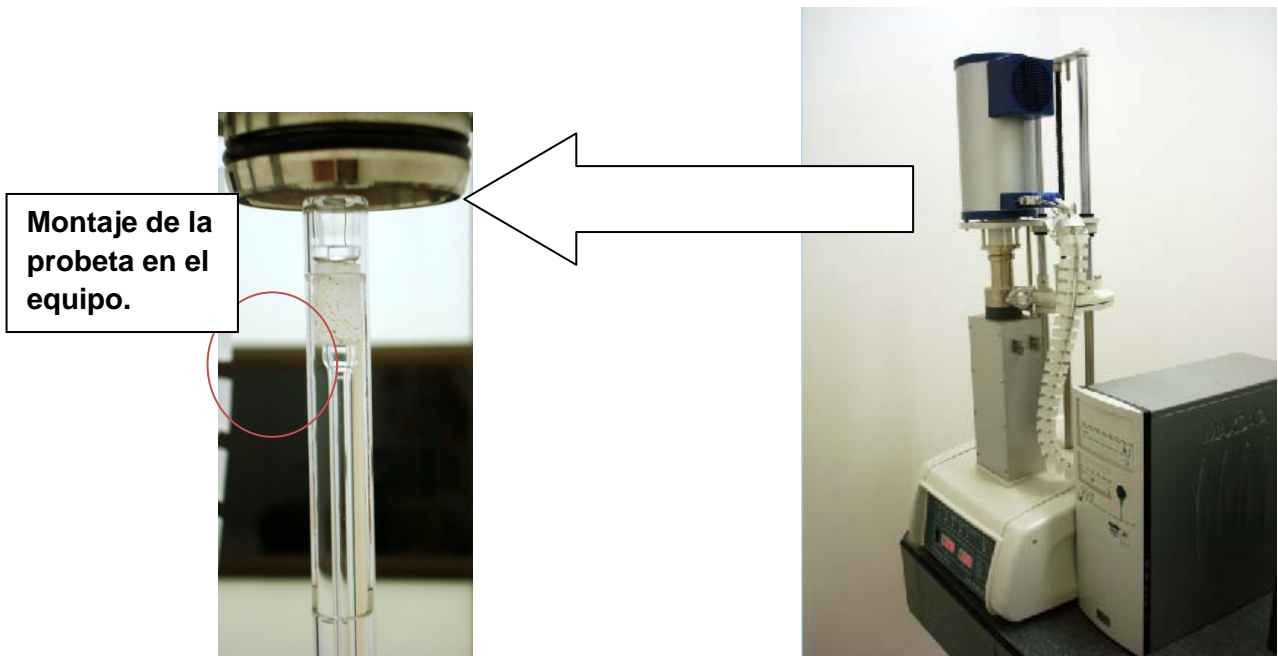
3.6.6. Coeficiente de expansión térmica por dilatometría:

Se registró la variación dimensional del refractario al incrementar la temperatura y a partir de dicha curva se calculó el coeficiente de expansión térmica del mismo.

Para tal fin se utilizó el equipo de dilatometría LFA 457 MicroFlash,(figura 11), ubicado en el laboratorio de materiales fotónicos, en la escuela de Física de la Universidad Industrial de Santander.

Para estos ensayos, el tamaño de las probetas fue 1cm x0.5cmx0.5cm con sus caras externas pulidas, planas y paralelas.

Figura 11: Dilatómetro LFA 457 MicroFlash.



3.6.7. La conductividad térmica:

Una de las características más importantes de los refractarios aislantes, naturalmente, es la baja conductividad térmica, que a su vez es proporcionada por la forma y tamaño de los poros.

Dado que no se pudo disponer de un equipo para determinar tal propiedad, ésta se calculó con ayuda de la ecuación de Eucken, la cual se describe en el anexo 6, y para la cual se consideró que la conductividad térmica de la fase continua es 3,3W/mK, (correspondiente al compuesto mayoritario, o sea la mullita).

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación se presentan los resultados de cada una de las actividades realizadas.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA CAOLINITICA BENEFICIADA

Cuarzo, anatasa, illita y caolinita son las fases cristalinas presentes en la arcilla, tal como se muestra en el análisis mineralógico por difracción de Rayos X (figura 12), las proporciones de estas fases son dadas por el análisis cuantitativo (tabla 4). Las fases mayoritarias son caolinita e illita; compuestos que le otorgan la plasticidad a la arcilla, es decir las moléculas de agua encajan entre las capas y forman una película delgada alrededor de las partículas de arcilla permitiéndoles moverse unas respecto de otras [25].

Figura 12: Difractograma de la arcilla caolinita beneficiada

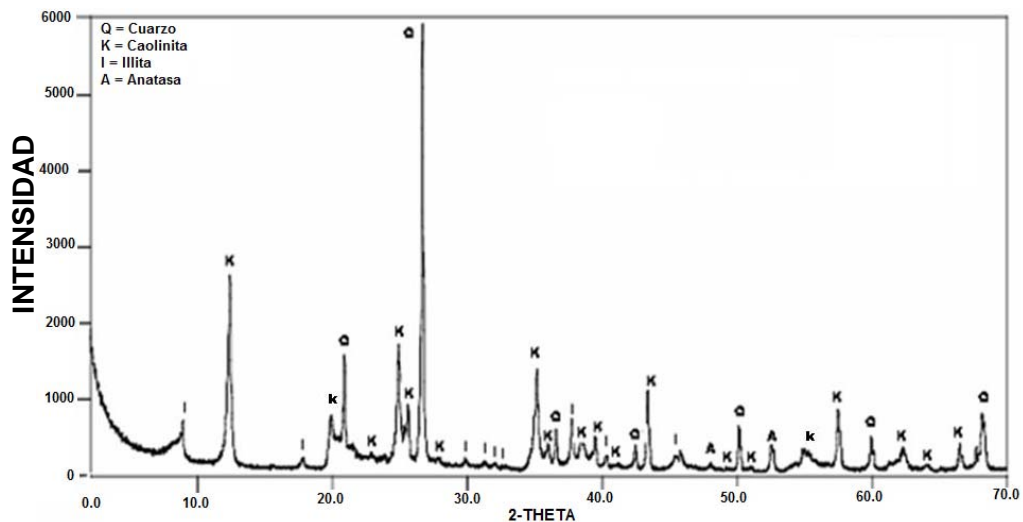


TABLA 4: Análisis mineralógico DRX cuantitativo

NOMBRE	COMPOSICION QUIMICA	CANTIDAD %
Cuarzo	SiO ₂	22.5
Illita	(K,H ₃ O)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	24.3
Caolinita	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	51.5
Anatasa	TiO ₂	1.7

Por su parte el análisis elemental por Fluorescencia de Rayos X (tabla 5) señala que el contenido de SiO₂ es casi el doble que de Al₂O₃. Con base en esta información se calculó la cantidad teórica de alúmina requerida para alcanzar la relación molar SiO₂/Al₂O₃ de 2/3, correspondiente a la mullita.

TABLA 5: Análisis químico elemental por fluorescencia de rayos x de la arcilla “cascajo” beneficiada.

ANALITO	CASCAJO
SiO₂	61,953
Al₂O₃	33,949
Fe₂O₃	0,382
K₂O	1,249
SO₃	0,182
TiO₂	1,385
MgO	0,789
ZrO₂	0,022
P₂O₅	0,048
SrO	0,026
Rb₂O	0,011
Y₂O₃	0,004

4.2 DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN ARCILLA-ALÚMINA MÁS ADECUADA PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES REFRACTARIOS DE MULLITA

Para determinar el porcentaje de alúmina a agregar y obtener el balance estequiométrico de la mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), se realizó el siguiente cálculo tomando como base 100g de arcilla:

$$PM_{\text{SiO}_2} = 60.096 \text{ g/mol}$$

$$PM_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 101.962 \text{ g/mol}$$

$$g_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ necesarios}} = \frac{3 \cdot PM_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2 \cdot PM_{\text{SiO}_2}} * g_{\text{SiO}_2 \text{ en la Arcilla}}$$

$$g_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ necesarios}} = \frac{3(101.962)}{2(60.096)} * 61.95 = 157.688$$

$$g_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ a adicionar}} = g_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ necesarios}} - g_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ de la Arcilla}}$$

$$g_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ a adicionar}} = 157.69 - 33.95$$

$$g_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ a adicionar}} = 123.74 \text{ g Al}_2\text{O}_3$$

$$\% \text{Alúmina en la mezcla arcilla - alúmina} = \frac{123.74}{223.74} * 100 = 55.30\% \text{ en peso}$$

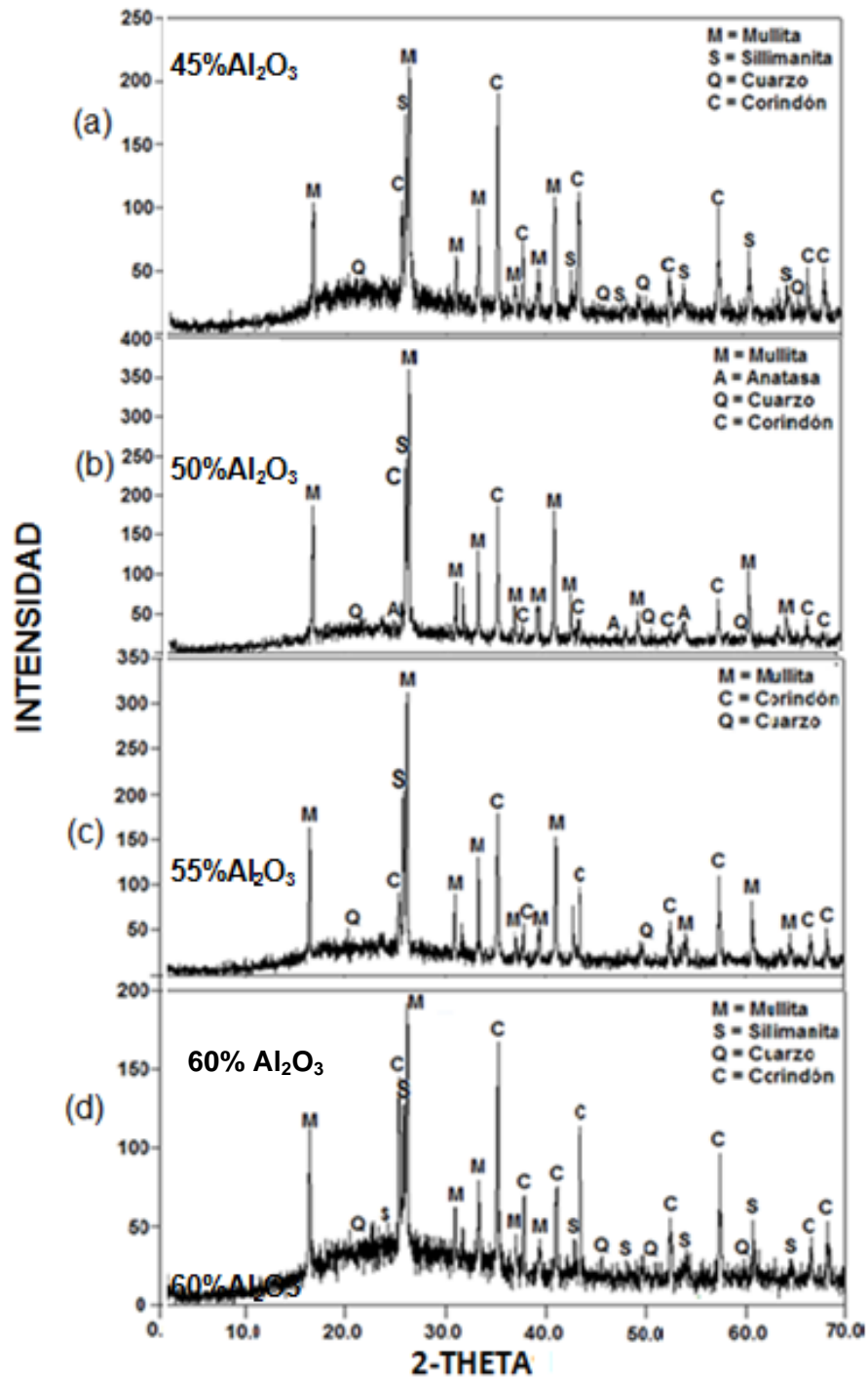
Por lo tanto, en teoría por cada 100g de arcilla se necesitan 123.74g Al_2O_3 , es decir que la mezcla de materias primas debe ser de 55% de alúmina y 45% de arcilla caolinitica, aproximadamente. Tomando como referencia esta relación teórica entre la alúmina y la arcilla, se determinó experimentalmente la mejor relación tal como se explicó en el apartado 3.3.3 de la metodología.

Los difractogramas de los cerámicos obtenidos luego de la sinterización a 1400°C se muestran en la figura 13. Se observa la presencia de cuatro fases mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), sillimanita ($\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$) y cuarzo.

La presencia de sillimanita, cuarzo y alúmina libres es un indicador de que la arcilla reaccionó de manera incompleta con la alúmina, lo cual puede ser el reflejo de la necesidad de una mayor temperatura para alcanzar un alto contenido de mullita en el cerámico [25].

Al comparar la intensidad de las diferentes especies indicadas, se evidencia que la mayor altura de los picos de mullita con respecto a las otras fases, se obtiene con la mezcla del 50% de alúmina, por lo que se escogió esta relación como la más apropiada para la fabricación de los refractarios.

Figura 13: Difractogramas de los cerámico sinterizados a 1400°C con (a) 45%, (b) 50%, (c) 55% y (d) 60% de Alúmina.



4.3 PREPARACIÓN DE LA BARBOTINA CON LA MEZCLA CERÁMICA SELECCIONADA Y ESPUMADO DE LA MISMA

4.3.1 Estabilización de la suspensión.

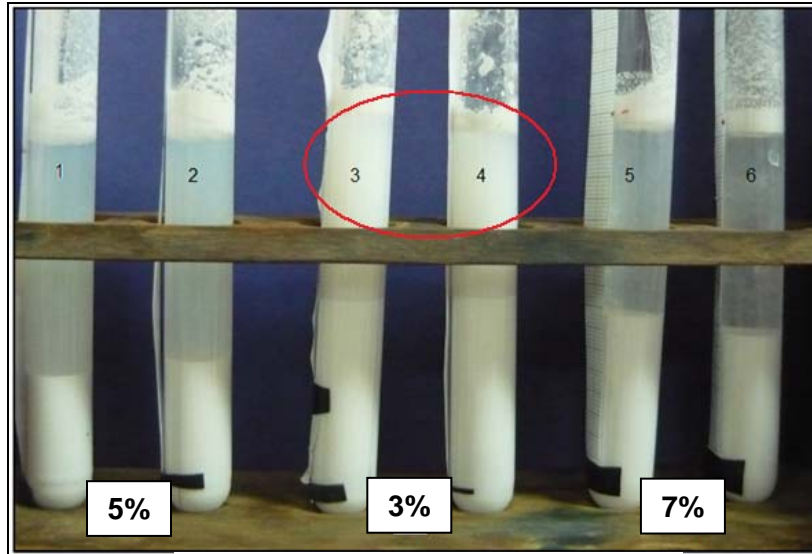
Los 15 mL de suspensión ocuparon 7.5cm de altura dentro de los tubos de ensayo. Luego de 24 horas se observaron diferentes alturas de los sedimentos, tal como se aprecia en las figuras 14.a y 14.b para la alúmina y arcilla respectivamente, con un pH constante de 7, donde presentaba mayor estabilidad.

Tomando como base que entre más inestable fuese una suspensión menor altura tendría el sedimento, se graficó la variación de la altura del sedimento con el % ácido cítrico y el pH, tal como se aprecia en las figuras 15a y 15b para la alúmina y la arcilla respectivamente.

Se observa un claro efecto del dispersante, dado que en su ausencia la altura de los sedimentos no superan los 4 y 5 cm para la alúmina y la arcilla respectivamente. Mientras que con la cantidad adecuada de ácido cítrico (3%) tales alturas aumentan hasta 5.3 y 6.9 cm. En general, la mayor estabilidad tanto de la alúmina como de la arcilla se obtiene en el rango de pH de 7 a 9, con 3% de ácido cítrico.

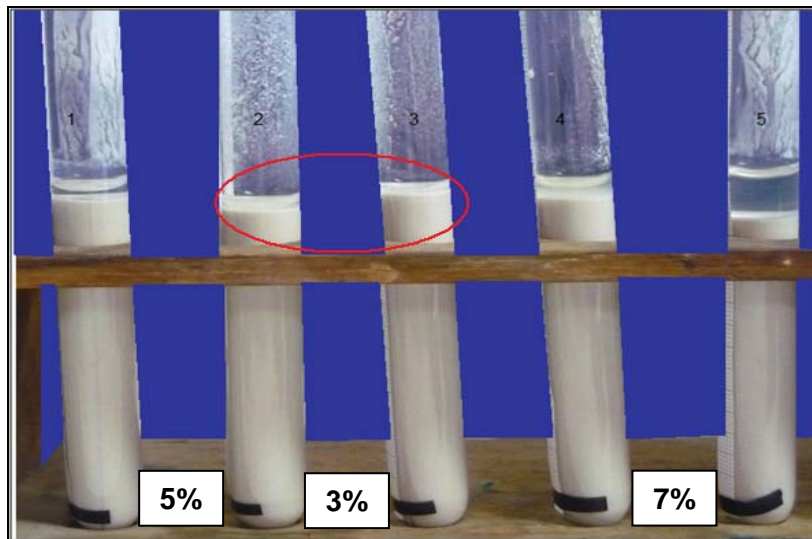
Figura 14. Sedimentación de la alúmina y la arcilla en suspensión variando el % de ácido cítrico a un pH constante de 7 luego de 24 horas.

a. Alúmina



Variación del % de ácido cítrico

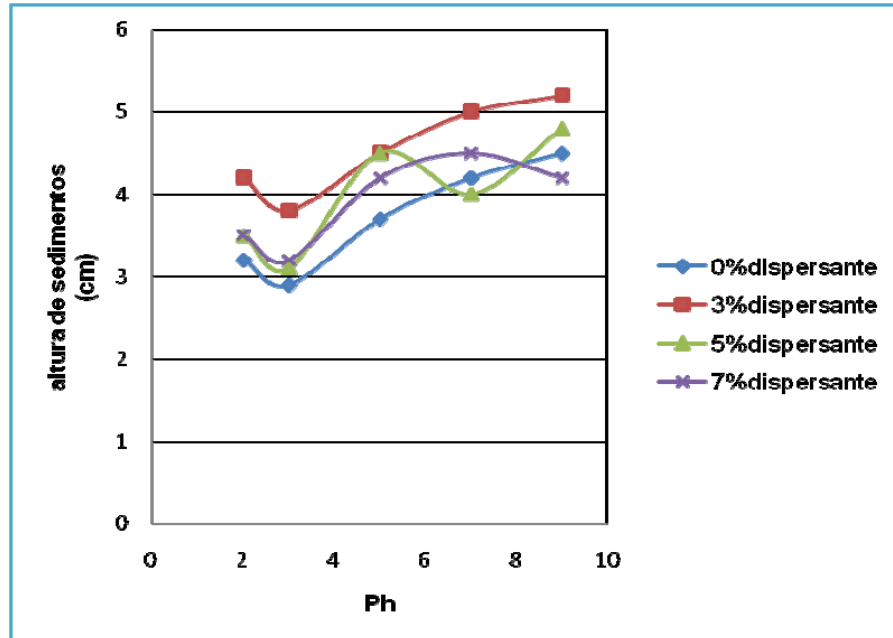
b. Arcilla



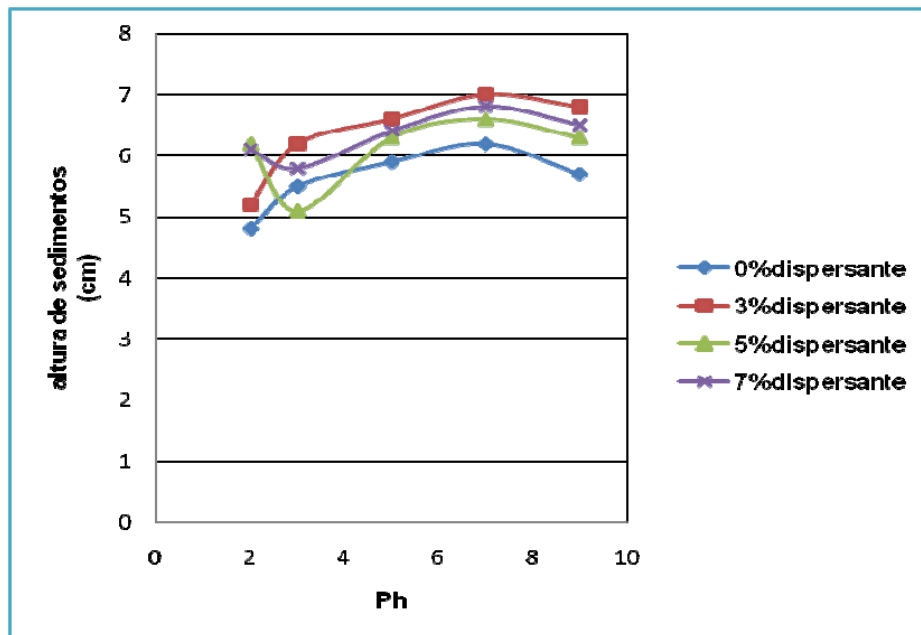
Variación del % de ácido cítrico

Figura 15: Curvas de estabilidad de las suspensiones luego de 24 horas.

a) Alúmina



b) Arcilla.



4.3.2 Estudio de formación de la espuma con polvo de aluminio.

Preliminarmente se determinó que los tiempos necesarios para el inicio del espumado de la suspensión eran de 2 y 8 minutos al usar hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de amonio (NH₄OH) respectivamente. Por tanto, las suspensiones se mantuvieron bajo agitación durante dichos tiempos antes de empezar a contabilizar el tiempo de espumado.

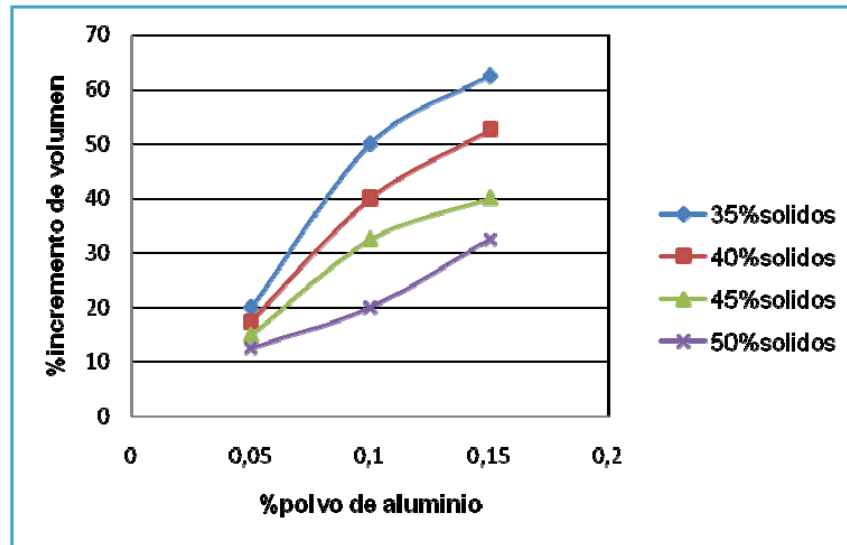
En la figura 16 se muestran las curvas de incremento de volumen de la suspensión con el tiempo, para diferentes porcentajes de sólidos y de polvo de aluminio y para las dos bases utilizadas como catalizadores de la reacción de formación de H₂.

De tales curvas se infiere lo siguiente: en primer lugar, que la cantidad de espuma formada aumenta con el incremento de adición de polvo de aluminio, lo cual era de esperarse dado que hay mayor generación de H₂.

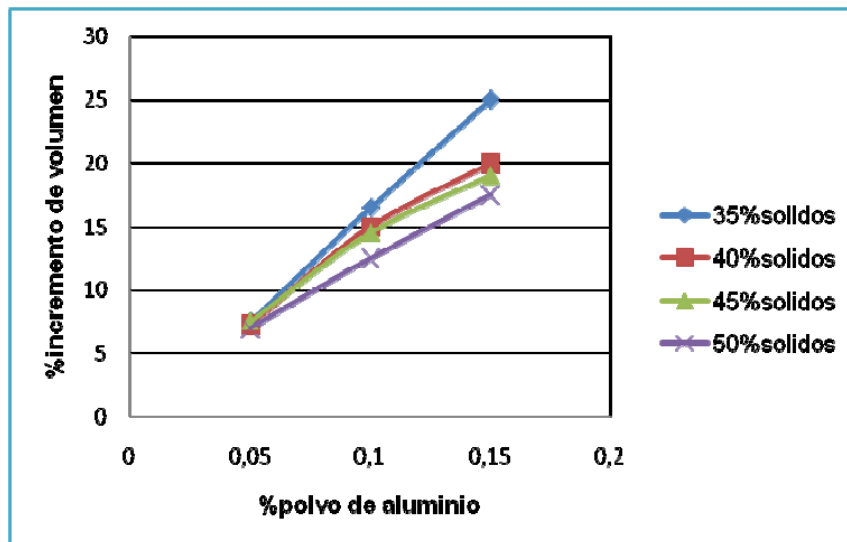
Por otro lado, la tendencia general en las curvas es que al aumentar el porcentaje de sólidos en la suspensión se disminuye el espumado; lo cual también es lógico dado que en éste caso se tiene menor cantidad de solución con la cual puede reaccionar el aluminio. Además, los sólidos dificultan el ascenso de las burbujas de hidrógeno. Finalmente, se infiere de los resultados que el hidróxido de sodio es la base mas efectiva para la formación de la espuma.

Figura 16: Incremento de volumen de la suspensión de arcilla-Al₂O₃

a) Con NaOH



b) Con NH₄OH



4.3.3. Reología de la suspensión espumada

Para el presente proyecto, el estudio reológico de las espumas es de gran importancia a causa de que el proceso de fabricación de los refractarios aislantes involucra el colado, el cual requiere sistemas muy fluidos para que haya un fácil llenado de detalles pequeños en los moldes.

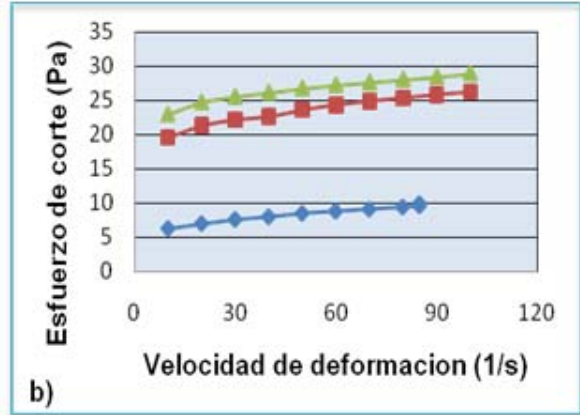
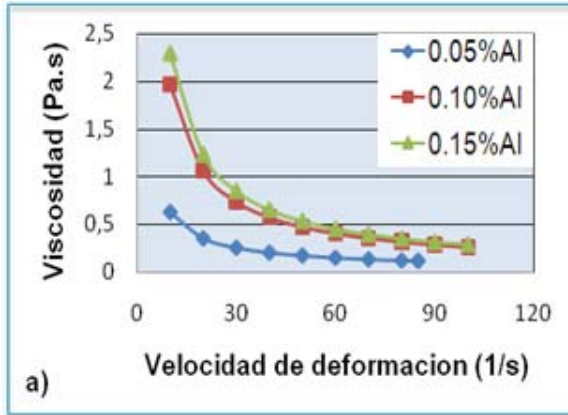
En la figura 17 se presenta el comportamiento reológico de las suspensiones cerámicas espumadas de arcilla- Al_2O_3 , a diferentes condiciones de % de sólidos y % de aluminio. En dicha figura no se incluyen las curvas correspondientes a contenidos de sólidos mayores al 45%, teniendo en cuenta que por su altísima viscosidad no fue posible realizar los ensayos en el reómetro disponible para tal fin.

Las curvas de viscosidad, para todos los casos (figuras 17a, 17c y 17e), muestran el comportamiento típico de fluidificación por cizalla (“shear-thinning”) [23], en las cuales la viscosidad disminuye notablemente al aumentar la velocidad de deformación de la suspensión. Esto último ocurre por el colapso de las burbujas y la fluidificación de la suspensión.

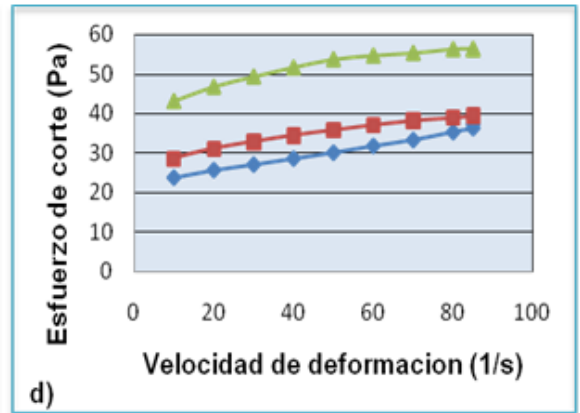
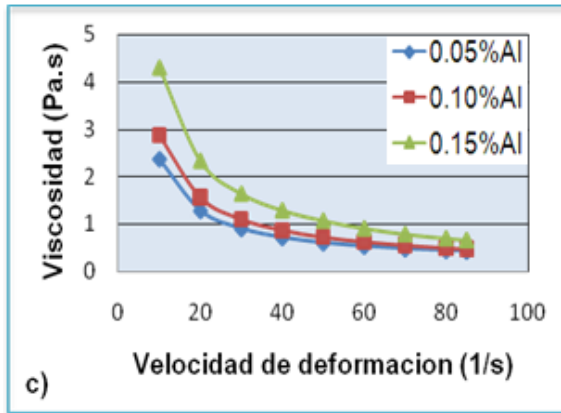
No obstante, para el presente proyecto es de mayor interés la reología de las suspensiones a bajas velocidades de deformación, dado que los valores típicos de velocidad de deformación durante el colado de suspensiones cerámicas son menores o iguales a 10 s^{-1} [17]. En este sentido y tomando los valores de viscosidad a una velocidad de deformación de 10 s^{-1} (ver figura 18), resulta evidente que la mayor fluidez de la suspensión espumada se obtiene con los menores porcentajes de polvo de aluminio (0.05%) y de sólidos (35%).

Figura 17: a). Curvas de viscosidad y de flujo para las suspensiones espumadas

35%solidos



40%solidos



45%solidos

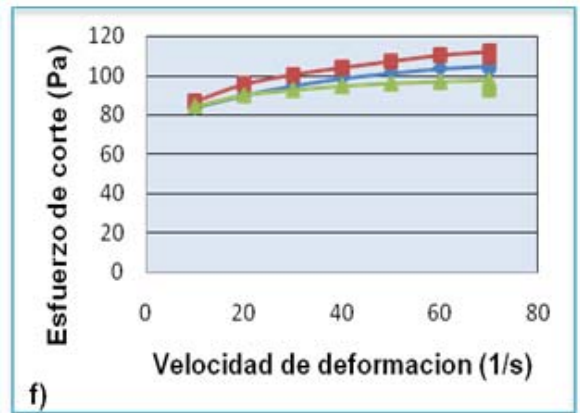
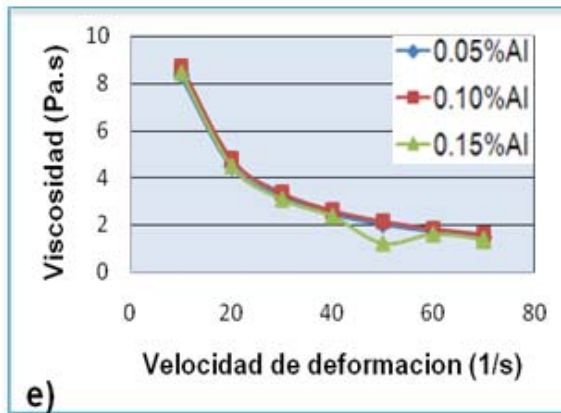
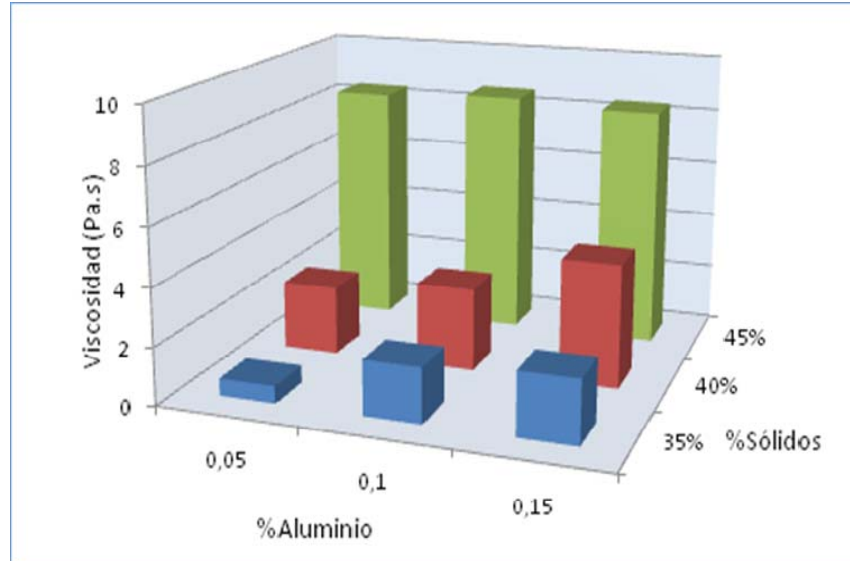


Figura 18: Viscosidad de las suspensiones a baja velocidad de deformación (10 s^{-1})



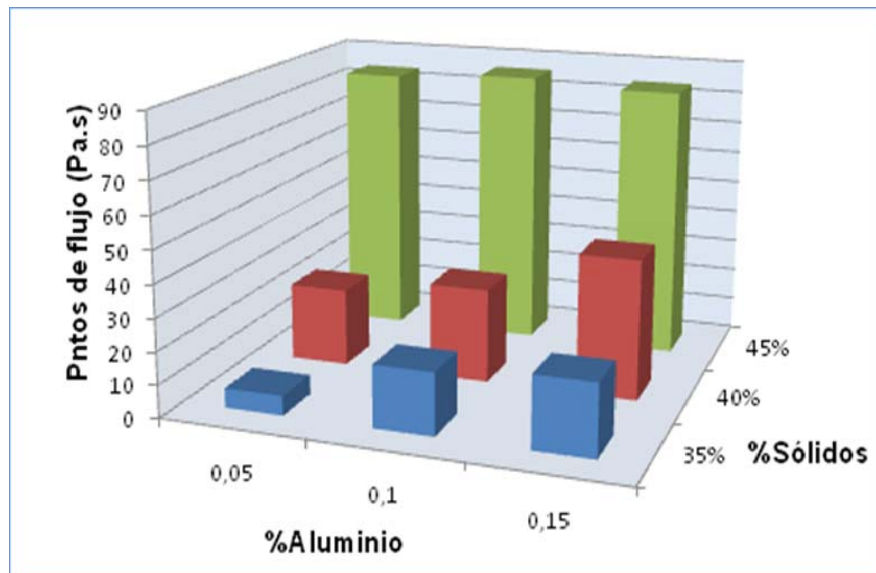
Los mayores valores de viscosidad a bajas velocidades de deformación se deben tanto a la presencia de sólidos como a la de las burbujas formadas. Sin embargo, entre las dos variables, es mayor el efecto del porcentaje de sólidos; a tal punto de que para suspensiones con alto contenido de sólidos (45%) no hay diferencia apreciable en la viscosidad al variar el porcentaje de aluminio. De acuerdo a estos resultados los valores de viscosidad encontrados están en el rango de 0,63 a 8,7 Pa.s.

A pesar de que el crecimiento de las burbujas es más rápido en suspensiones menos viscosas, una alta viscosidad de la suspensión favorece la estabilización de la espuma, lo cual es importante para la obtención de estructuras cerámicas porosas luego del secado y sinterizado. No obstante, si dicha viscosidad es demasiado alta se puede presentar un mal colado de la espuma, dependiendo de la complejidad geométrica del molde.

Las curvas de flujo (figuras 17b, 17d y 17f) reflejan claramente el comportamiento plástico de las suspensiones, incluso podría decirse que las suspensiones con menores contenidos de sólidos (35 y 40%) y de aluminio (0,05%) podrían clasificarse como plásticos de Bingham, dado que sus curvas de flujo son líneas rectas; necesitando para su deformación la aplicación de un esfuerzo cortante de 5 Pa para la suspensión de 35% de sólidos y 20 Pa para la de 40% de sólidos. Este comportamiento plástico de las suspensiones puede atribuirse, en buena medida, al gran contenido de arcilla plástica en la suspensión [14].

Al igual que con la viscosidad, los puntos de flujo (esfuerzo necesarios para iniciar la deformación) de las suspensiones son dependientes de los porcentajes de sólidos y de aluminio adicionado. Siendo mayor el efecto del contenido de sólidos que del de aluminio, tal como se aprecia en la figura 19.

Figura 19. Puntos de flujo de las suspensiones



Los esfuerzos necesarios para el flujo de las suspensiones se pueden agrupar en tres rangos 5 a 21 Pa para 35% de sólidos, 20 a 40 Pa para 40% de sólidos y aproximadamente 68 Pa para contenidos de sólidos del 45%.

De lo anterior, se concluye que el contenido de sólidos y de aluminio debe ser el más bajo posible, con miras a poder llevar a cabo un adecuado conformado de las probetas por colado de la suspensión espumada. No obstante, las condiciones óptimas de estas dos variables deben ser determinadas de acuerdo con la calidad de los cerámicos porosos obtenidos.

4.4 OBTENCIÓN DE LOS CERÁMICOS POROSOS

4.4.1 Efecto de los porcentajes de sólidos y de aluminio sobre la porosidad del cerámico:

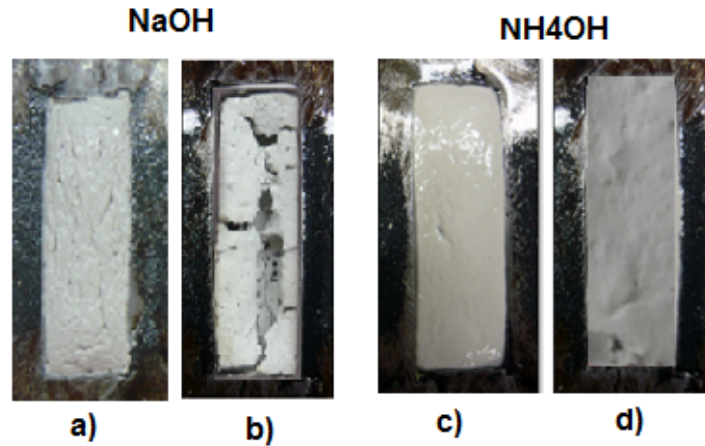
De acuerdo con la matriz de variables (tabla 3) se procedió a obtener cerámicos porosos con cada una de las bases (NaOH y NH₄OH). Sin embargo, no fue posible obtener sistemáticamente probetas de calidad usando hidróxido de sodio.

El problema con dicha base fue que por su gran reactividad, la formación de burbujas de hidrógeno fue excesiva e incontrolable; lo que llevaba a la formación de amplias y profundas grietas en las piezas secas, producto del colapso de las burbujas en la superficie. Un ejemplo del estado final de tales probetas se observa en la figura 20.

En la figura 21 se muestran las micrografías de los cerámicos obtenidos bajo diferentes condiciones de porcentaje de sólidos (35, 40, 45 y 50%) y de aluminio (0.05 y 0.10%) y sinterizados a 1000°C; las probetas realizadas con 0.15% de aluminio, no se presentan debido a que en el ciclo de secado hubo una formación

inestable de poros ocasionando grietas y rompimientos, por lo tanto se descartó trabajar con este porcentaje de aluminio.

Figura 20: Probetas con 35% de sólidos y 0,10%p/p Al usando NaOH y NH₄OH durante el tiempo de curado (a y c), y luego del secado (b y d).



Se observa que para un mismo porcentaje de aluminio el diámetro equivalente y la forma de los poros son afectados por el contenido de sólidos en la barbotina. A medida en que disminuye el porcentaje de sólidos aumenta el diámetro equivalente de los poros; tal como se detalla en la tabla 6.

TABLA 6: Diámetro equivalente promedio de los poros en los cerámicos.

Porcentaje de sólidos	Diámetro equivalente promedio de los poros (µm)			
	Cerrados		Abiertos	
	0.05%Al	0.10%Al	0.05%Al	0.10%Al
35	802	870	1297	1516
40	776	521	921	1344
45	226	238	885	921
50	53	70	192	247

Por ejemplo, manteniendo constante el valor del porcentaje de aluminio en 0,05 y disminuyendo el porcentaje de sólidos de 50 a 35 se aumenta en casi 15 veces el diámetro de los poros cerrados, pasando de 53 a 802 μm . Con los poros abiertos también se observa este comportamiento. El notable aumento del tamaño de los poros con los menores porcentajes de sólidos se debe al fácil movimiento de las burbujas; las cuales se unen durante su ascenso, aumentando de esta forma su tamaño.

Al aumentar el porcentaje de sólidos, además de disminuirse el tamaño de los poros, también cambia su morfología, perdiendo su forma redondeada y haciéndose más alargada; lo cual es producto de la dificultad que tienen las burbujas para ascender por la mayor cantidad de partículas sólidas.

En cuanto a la cantidad de poros en el cerámico, es evidente de la figura 22 que la disminución del contenido de sólidos en la barbotina conlleva a un gran aumento de la porosidad total; pasando, por ejemplo, de un 72% de porosidad con 50% de sólidos a casi un 81% con 35% de sólidos, para el caso de adición de 0,10% de aluminio.

Esto se justifica, principalmente, por el hecho de que al disminuirse el contenido de sólidos se aumenta la cantidad de solución que va a reaccionar con el aluminio; promoviéndose de esta forma la generación de burbujas.

Figura 21: Micrografías (50X) de los cortes transversales de las probetas cerámicas porosas obtenidas con adición de NH_4OH y sinterizadas a 1000°C .

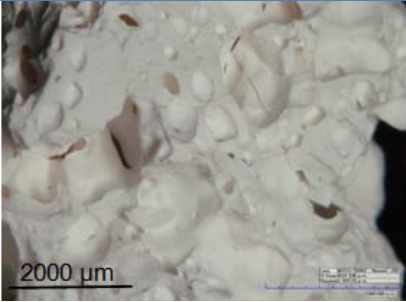
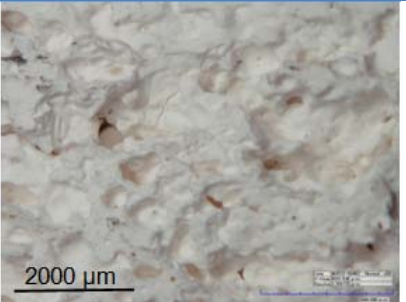
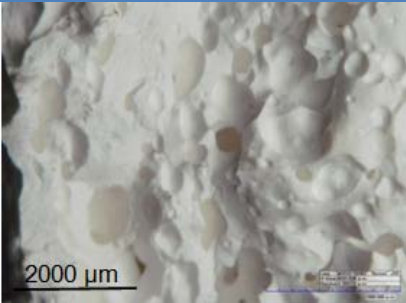
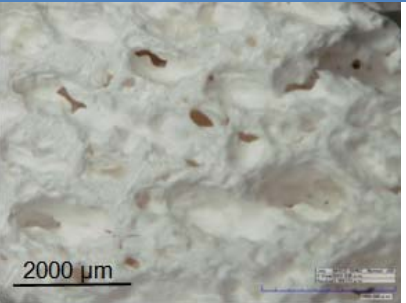
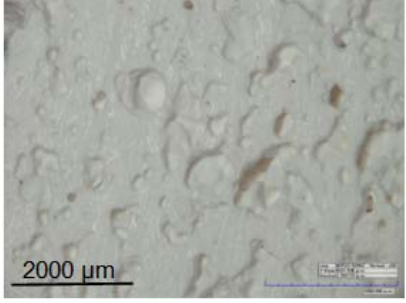
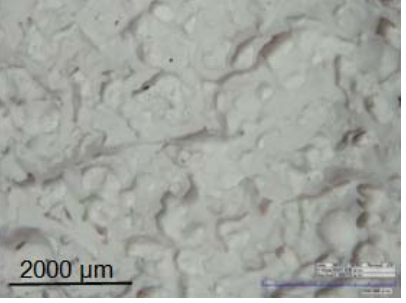
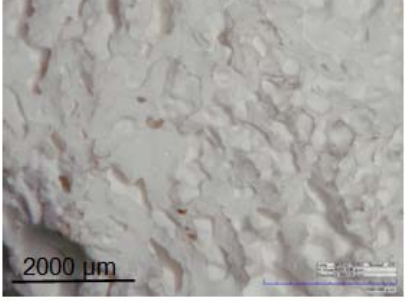
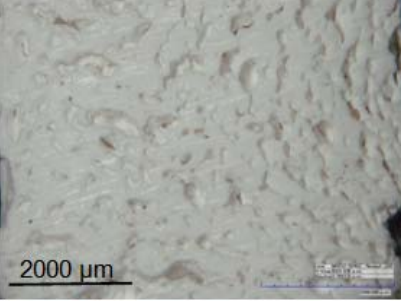
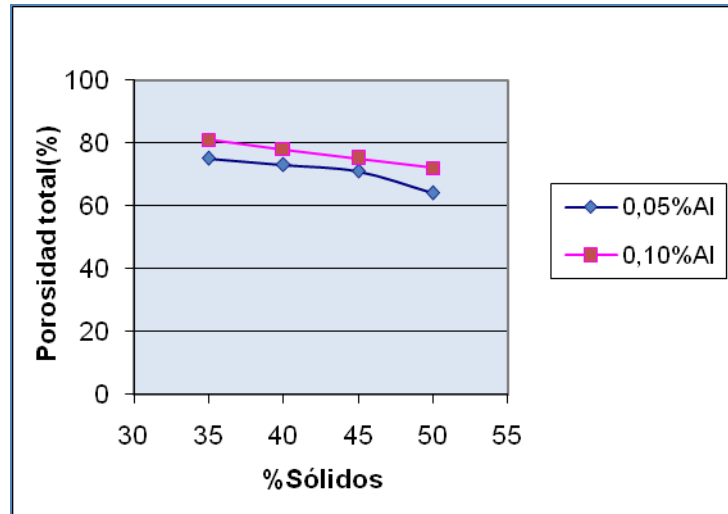
	0.05% Al	0.10% Al
35 % Sólidos		
40 % Sólidos		
45 % Sólidos		
50 % Sólidos		

Figura 22: Efecto de los porcentajes de sólidos y de polvo de aluminio sobre la porosidad total de los cerámicos sinterizados a 1000°C



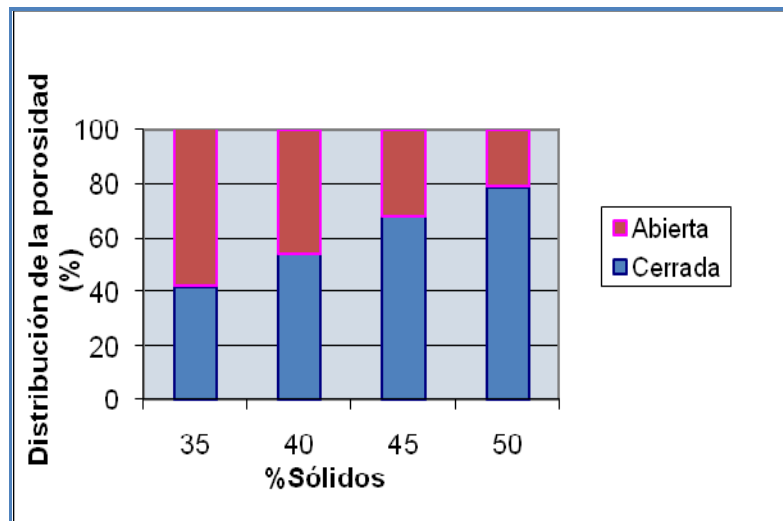
Para cualquier porcentaje de aluminio (figuras 23a y 23b), se observa que mientras que la porosidad cerrada aumenta con el porcentaje de sólidos, la porosidad abierta disminuye. Lo cual está relacionado con el hecho de que la viscosidad de la suspensión aumenta al aumentar el contenido de sólidos, por lo tanto se dificulta el movimiento de las burbujas y la interconexión de las mismas.

El efecto del porcentaje de aluminio fue el ya mencionado, es decir al aumentar su contenido aumenta la porosidad en el cerámico, por la mayor generación de burbujas.

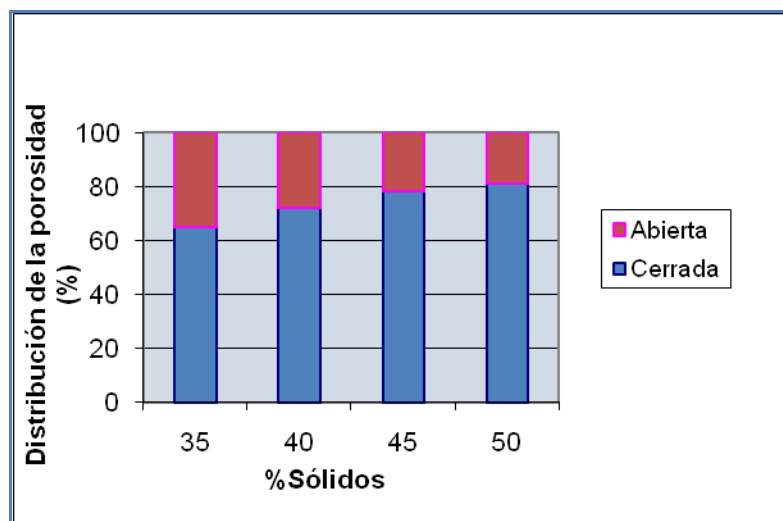
Un alto contenido de porosidad abierta, como ocurre en los cerámicos obtenidos con bajo porcentaje de sólidos (35 y 40%), no es deseable para los refractarios aislantes, ya que por las interconexiones entre los poros fluiría el aire caliente, perdiéndose el carácter aislante del cerámico.

Figura 23 Distribución de la porosidad cerrada y abierta en los cerámicos sinterizados a 1000°C: a) con 0,05% Al y b) 0,10%Al.

a) Con 0,05%Al



b) Con 0,10%Al



4.4.2. Efecto de la temperatura de sinterización sobre la composición mineralógica del refractario.

En la figura 24 se presentan los difractogramas de los cerámicos obtenidos al sinterizar la mezcla arcilla-alúmina a diferentes temperaturas. Las fases cristalinas encontradas fueron tres: mullita, corindón y sillimanita. Se observa que la fase sillimanita aumenta a medida que aumenta la temperatura a expensas del corindón. Lo cual puede explicarse por la formación de la sillimanita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) por reacción de la sílice vítrea (amorfa) y el corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Esta reacción ha sido reportada por otros autores[28].

Teniendo en cuenta que no hay mayor diferencia entre los difractogramas de los cerámicos obtenidos a 1500 y 1550°C se escogió 1500°C como la temperatura más adecuada para la sinterización de los refractarios.

4.5 CARACTERIZACION DEL REFRACTARIO DESARROLLADO

A continuación se presentan las características de los cerámicos porosos obtenidos utilizando NH_4OH como catalizador de la reacción de generación de hidrógeno, luego de sinterizarlos a 1500°C.

4.5.1 Composición química y mineralógica

En la figura 25 se muestra el Difractograma correspondiente al cerámico poroso desarrollado con 0.10%Al y 50% de sólidos. Al comparar dicho Difractograma con el obtenido sin adición de aluminio sinterizado a 1500°C (figura 24), se concluye que el aluminio no tiene efecto alguno sobre la composición del cerámico, dada la cantidad tan baja agregada a la barbotina, además dicho metal reacciona durante la Sinterización para formar Al_2O_3 , que es uno de los componentes del cerámico.

FIGURA 24: Difractogramas del estudio térmico 1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C y 1550°C

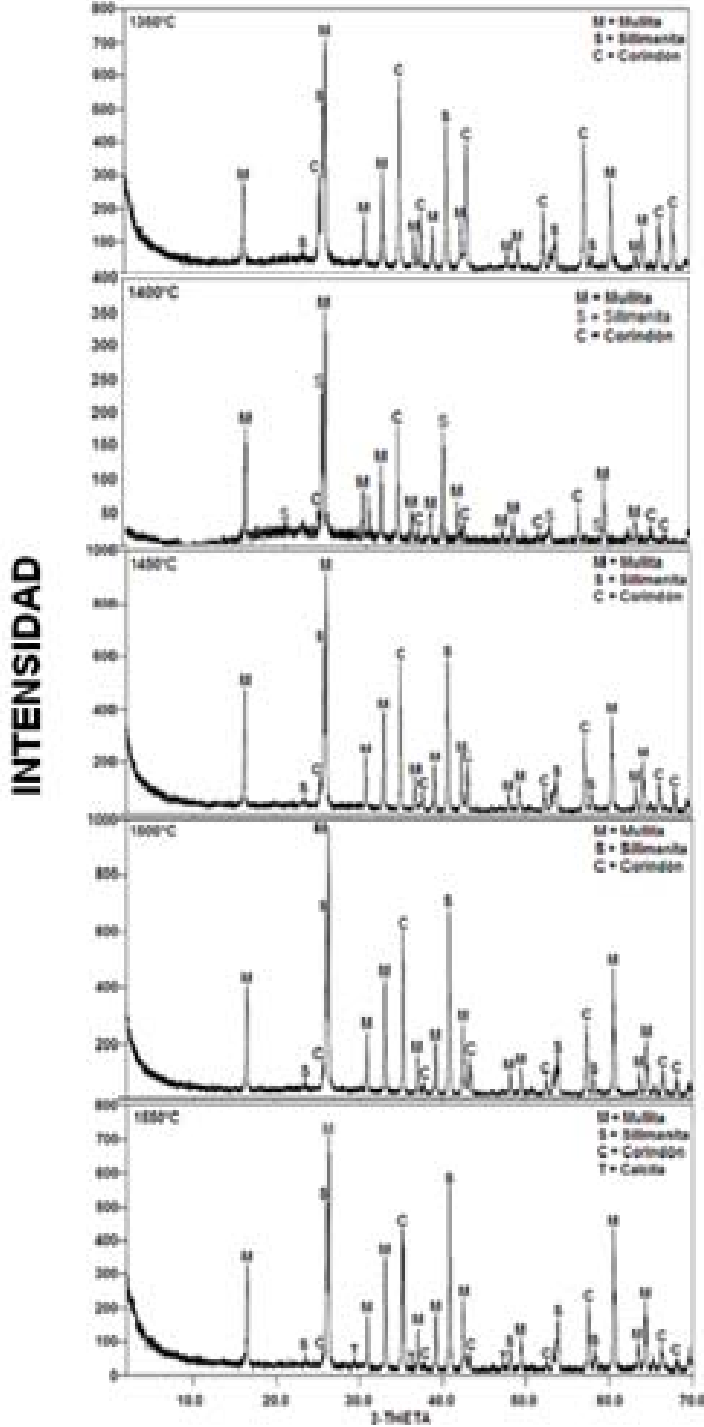
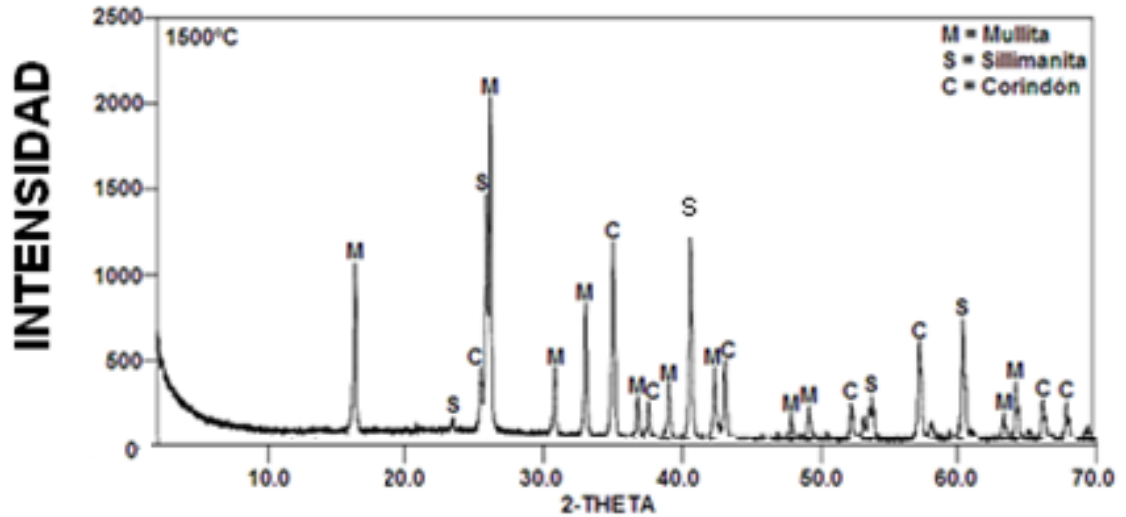


Figura 25: Difractograma del cerámico poroso obtenido con NH_4OH , 0.10%Al y 50% de sólidos, y sinterizado a 1500°C .



Entonces el refractario desarrollado está compuesto no sólo de mullita si no también de sillimanita y corindón. El análisis químico del cerámico, obtenido por FRX (tabla 7) demuestra que a la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (2,43 p/p) está un poco por debajo de la estequiométrica de la mullita (2,55p/p).

No obstante, este no es el único motivo por el cual no se obtuvo un cerámico 100% de mullita; otro factor que pudo contribuir a esto es que la granulometría de las materias primas no fue lo suficientemente pequeña.

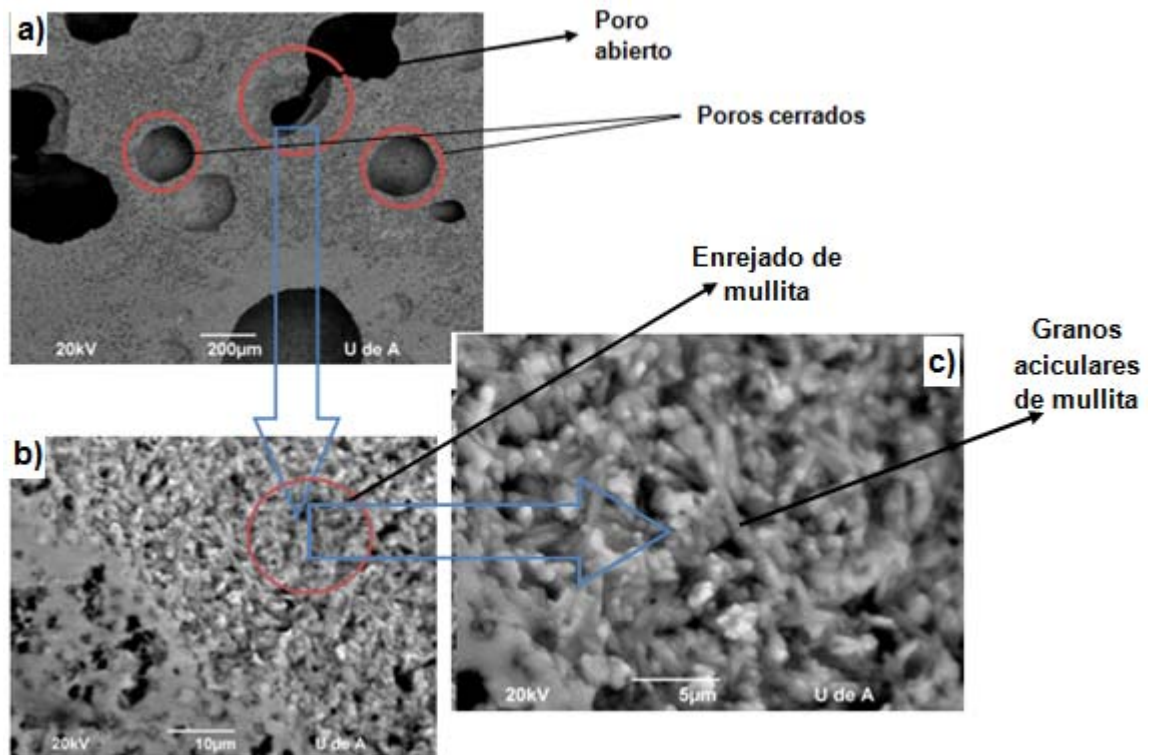
TABLA 7: Composición química elemental del cerámico poroso.

BASE NH4OH	
ANALITO	%
Al₂O₃	67,88
SiO₂	27,67
MgO	1,638
K₂O	1,114
Fe₂O₃	0,769
TiO₂	0,616
ZrO₂	0,158
CaO	0,064
P₂O₅	0,062
Y₂O₃	0,01
SrO	0,014
Rb₂O	0,006

En la figura 26 se presentan algunas micrografías SEM del refractario, la cuales se tomaron con las siguientes escalas 200, 10 y 5 μm ; (figura 26a) se alcanzan a diferenciar los poros cerrados (redondos), con diámetro máximo de 200 μm de la porosidad abierta (con forma irregular), con tamaño entre 500 y 600 μm aproximadamente. En esta micrografía la matriz cerámica parece ser áspera o porosa,.

Al ampliar una porción de área de dicha matriz (figuras 26b y 26c) queda en evidencia que ella ésta compuesta principalmente de un enrejado de granos aciculares de mullita, con una longitud de tales granos de hasta 10. μm . Tal morfología es típica de este tipo de cerámicos[21].

Figura 26: Micrográficas SEM del refractario sinterizado a 1500°C y obtenido con adición s NH₄OH.



4.5.2 Porosidad abierta y cerrada

En el apartado 4.4.1 se presentaron los resultados del efecto del % sólidos y % de aluminio sobre la distribución y geometría de los poros formados en los cerámicos sinterizados a 1000°C; donde se concluyó que los cerámicos con mayor formación de poros cerrados (entre 65 y 81%) se obtenían con un porcentaje de sólidos entre 45 y 50%, mientras que con bajos porcentajes de sólidos (35 y 40%) se favorecía la formación de poros abiertos (21 a 63%).

Dado que la porosidad cerrada es la que le otorga el carácter aislante a los refractarios, el estudio de sinterización de los refractarios a 1500°C se llevó a cabo sólo para altos contenidos de sólidos, es decir 45 y 50%.

A continuación se presentan los resultados de determinación tanto de la porosidad cerrada como de la abierta para los cerámicos sinterizados a la temperatura de interés, es decir a 1500°C, utilizando 45 y 50% de sólidos y diferentes porcentajes de aluminio (0,05 y 0,10%).

En las figuras 27 y 28 se presentan algunas micrografías de los cerámicos; en tales micrografías la porosidad abierta se distingue de la cerrada por que los poros abiertos presentan sombras por la interconexión con el interior del cerámico. Se observa que los efectos de la cantidad de polvo de aluminio y de porcentaje de sólidos sobre la porosidad son los mismos encontrados para los cerámicos sinterizados a 1000°C; es decir, al aumentar el contenido de polvo de aluminio o disminuir el de sólidos aumenta la porosidad total (ver también la figura 29). Igualmente la relación de porosidad abierta y cerrada se mantiene; es decir que la porosidad cerrada aumenta con el contenido de sólidos (ver figuras 30a y 30b).

El aumento de la temperatura de sinterización de 1000 a 1500°C ocasiona una ligera disminución de la porosidad total de los cerámicos. Pasando, por ejemplo, del 64% a 1000°C al 62% a 1500°C para el cerámico obtenido con 50% sólidos y 0.05% Al. Lo cual es debido a una mayor densificación de los cerámicos a la mayor temperatura de cocción.

Figura 27. Refractarios obtenidos con 45% de sólidos, aluminio: a) 0,05%, b) 0,10%.

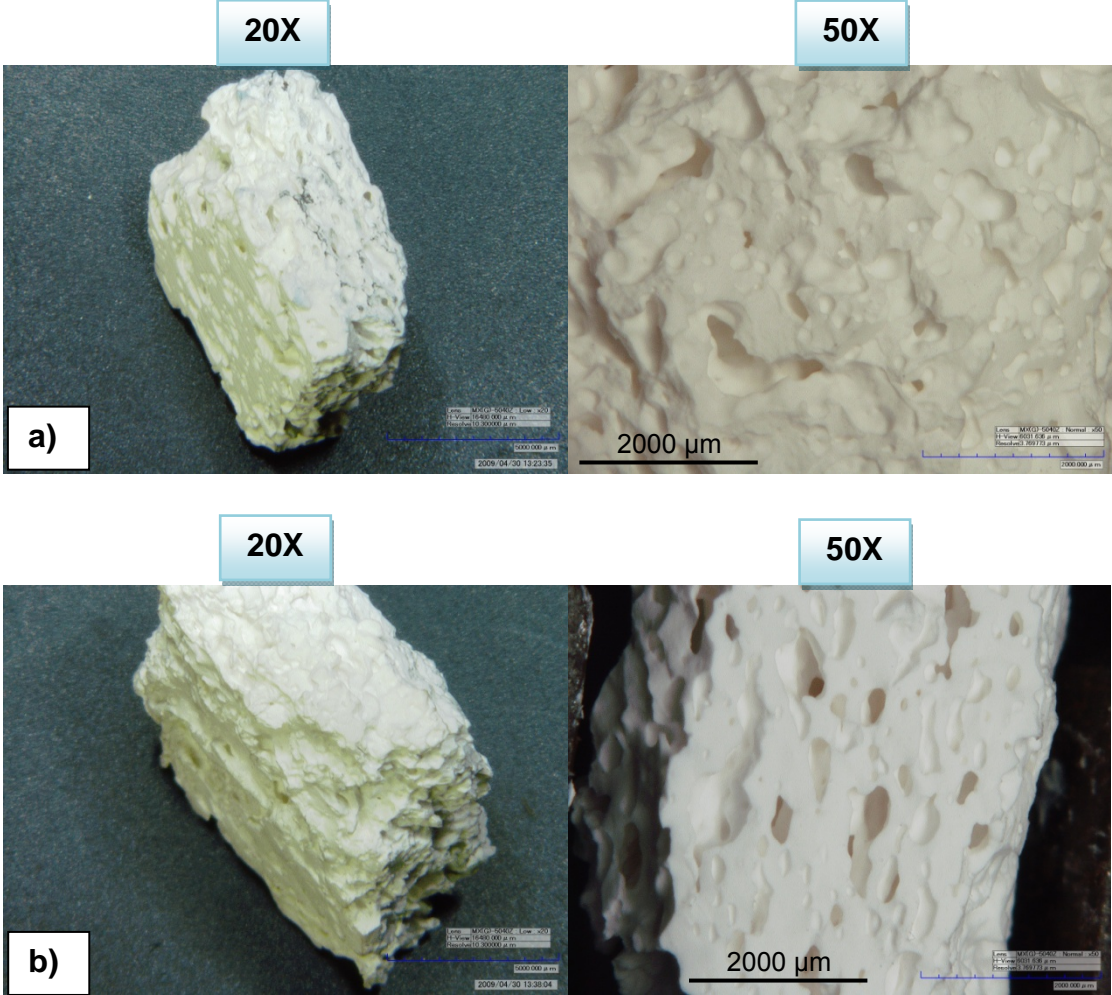
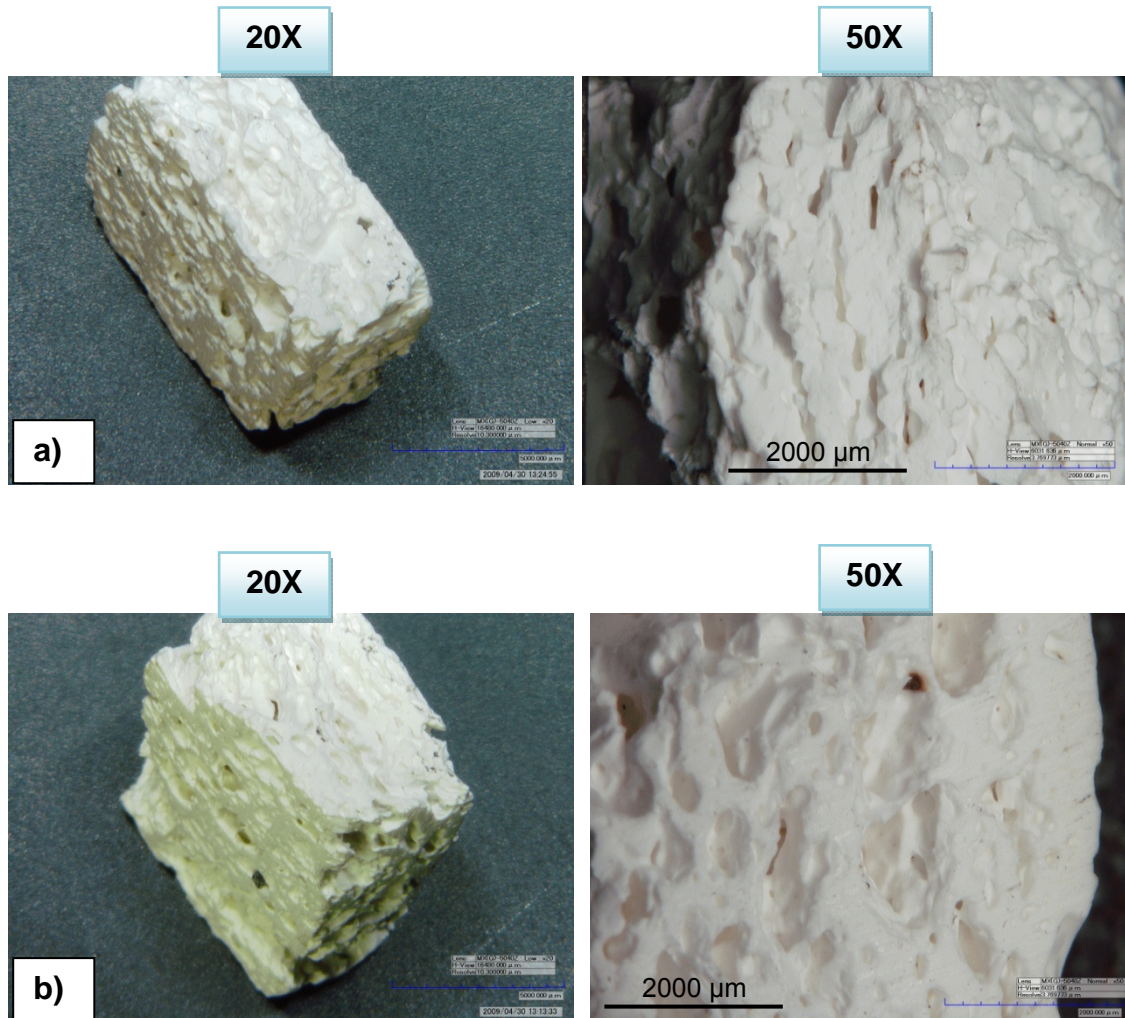


Figura 28. Refractarios obtenidos con 50% de sólidos, aluminio: a) 0,05%, b) 0,10%.



En la tabla 8 se presenta una relación del diámetro equivalente promedio de los poros de los refractarios sinterizados a 1500°C. Al comparar dichos valores con los de la tabla 6 (Temperatura de sinterización de 1000°C), se infiere que la variación del tamaño de los poros es diferente para los cerrados y los abiertos. Mientras que el diámetro equivalente promedio de los poros abiertos disminuye con el aumento de la temperatura, el de los cerrados aumenta en mayor o menor grado; lo cual se explica por el hecho de que durante la sinterización el

movimiento del cerámico denso ocurre hacia el interior de los poros abiertos, dado que el fluido que se encuentra en ellos no opone mayor resistencia a esto. Caso contrario ocurre con los poros cerrados, ya que al aumentar la temperatura la presión del fluido atrapado en los poros evita que el movimiento del cerámico denso sea hacia el interior de éstos, lo cual conlleva al aumento del tamaño de los poros.

TABLA 8: Diámetro equivalente promedio de los poros en los cerámicos, sinterizado a 1500°C

Porcentaje de sólidos	Diámetro equivalente promedio de los poros (µm)			
	Cerrados		Abiertos	
	0.05%Al	0.10%Al	0.05%Al	0.10%Al
45	277,69	239,81	232,61	219,10
50	197,03	312,60	142,06	137,55

Figura 29: Porosidad total de los refractarios sinterizados a 1500°C:

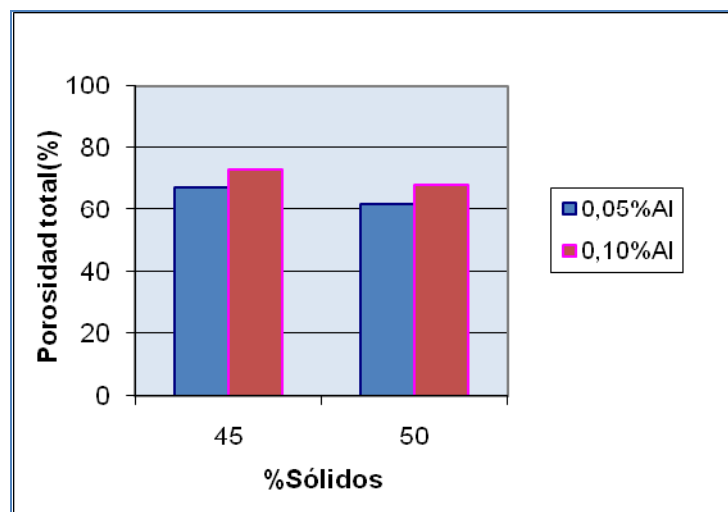
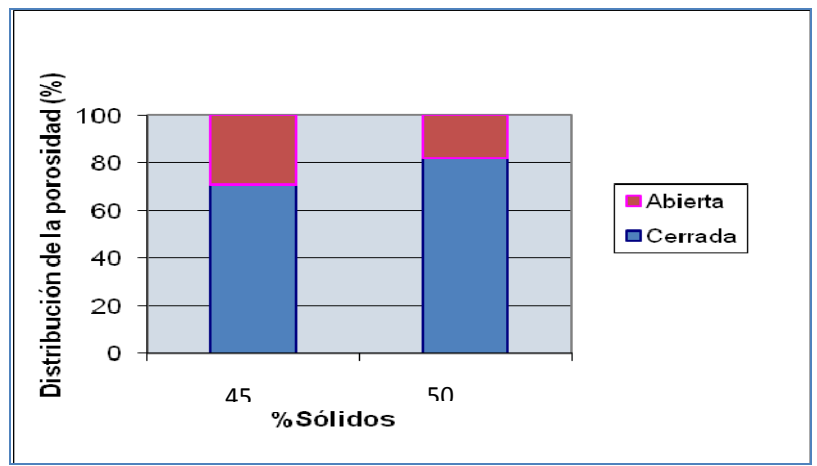
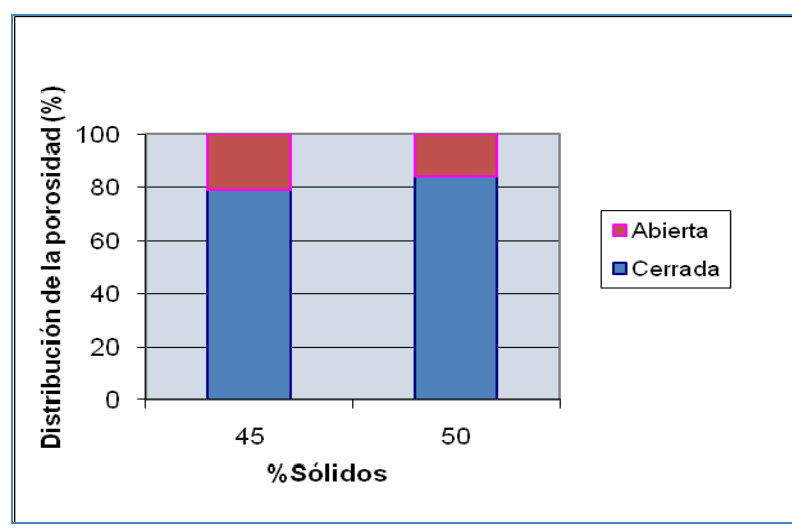


Figura 30.Distribución de la porosidad cerrada y abierta en los refractarios sinterizados a 1000°C a) 0,05% Al y b) 0,10%Al.

a) Con 0,05%Al



b) Con 0,10%Al



4.5.3. Comportamiento térmico del refractario

- **Refractariedad**

El punto de ablandamiento del cerámico se determinó por el método de los conos pirométricos. Para tal fin se empleó la siguiente serie de conos estándar Orton:

NÚMERO DEL CONO	PUNTO DE FUSIÓN °C	NÚMERO DEL CONO	PUNTO DE FUSIÓN °C
12	1337	26	1605
14	1398	28	1638
16	1491	30	1654
17	1512	31	1679
18	1522	311/2	1699

En la tabla 9 se comparan los valores de punto de ablandamiento del cerámico obtenido y de la arcilla utilizada para la obtención del mismo.

En primer lugar, se confirma la alta refractariedad de la arcilla utilizada como materia prima del refractario, la cual tiene un punto de ablandamiento cercano a 1400°C. Por su parte, el cerámico desarrollado presenta un alto punto de ablandamiento mayor a 1699°C. De acuerdo con la norma ICONTEC 623 (Clasificación general de materiales refractarios) este cerámico es “altamente refractario”.

Tabla 9: Refractariedad de los cerámicos y la arcilla usada como materia prima.

MUESTRA	CONO ORTON EQUIVALENTE	REFRACTARIEDAD °C
Arcilla “cascajo”	14	1398
Cerámico desarrollado	31	>1699

- **Resistencia al choque térmico**

El comportamiento de los productos refractarios a los cambios bruscos de temperatura, con frecuencia, es de mayor importancia en el uso industrial que la propia resistencia; debido a que las diferencias de temperatura entre las distintas partes del ladrillo dan lugar a tensiones que originan la formación de grietas, que pueden ocasionar la ruptura de la pieza. El procedimiento utilizado para la realización de los ensayos se detalla en el anexo 5, el cual consistió básicamente en la exposición del refractario a ciclos continuos de calentamiento hasta 1000°C y enfriamiento hasta 25°C.

El refractario poroso desarrollado en el presente proyecto soportó 13 ciclos de calentamiento y enfriamiento antes de su ruptura, no obstante al finalizar el ciclo 8 se presentó la primera grieta. Según la bibliografía el ciclo de calentamiento-enfriamiento para ladrillos de mullita son valores mayores a 20 y para ladrillos de alúmina son mayores a 15; por tanto el comportamiento del ladrillo elaborado en este proyecto se acerca al comportamiento de los ladrillos de alúmina [13].

Este resultado es debido a que la composición del cerámico fabricado no es de 100% de mullida, además que las probetas elaboradas son pequeñas y por tanto se magnifican el efecto de imperfecciones (grietas).

Los cerámicos porosos son más resistentes al choque térmico que los ladrillos densos, dado que los poros actúan como zonas disipadoras de energía limitando la propagación de las grietas.

- **Dilatometría**

En la figura 31 se presenta la curva de expansión térmica del refractario hasta

900 °C del refractario poroso obtenido. De la pendiente de dicha curva se determino el coeficiente de expansión térmico lineal del refractario (α), de acuerdo con la siguiente ecuación [25].

Donde:

l_0 : Longitud a la temperatura T_1

Δl : Cambio de longitud ($l - l_0$) entre T_1 y T_2 .

ΔT : Cambio de temperatura ($T_2 - T_1$)

$$\alpha = \frac{\frac{\Delta l}{l_0}}{\Delta T}$$

El valor de α obtenido de la curva dilatométrica es de $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, el cual se encuentra dentro del rango de valores para la mullita[14] ver tabla 8. Aunque tal valor puede parecer un poco bajo si se tiene en cuenta la composición del refractario desarrollado, el cual además de mullita contiene corindón y sillimanita. Lo cual seguramente es debido a la porosidad del refractario, por tanto esto influye favorablemente sobre su dilatación térmica, dado que el material expandido ocupa preferentemente los poros del material.

Figura: 31 curva dilatométrica

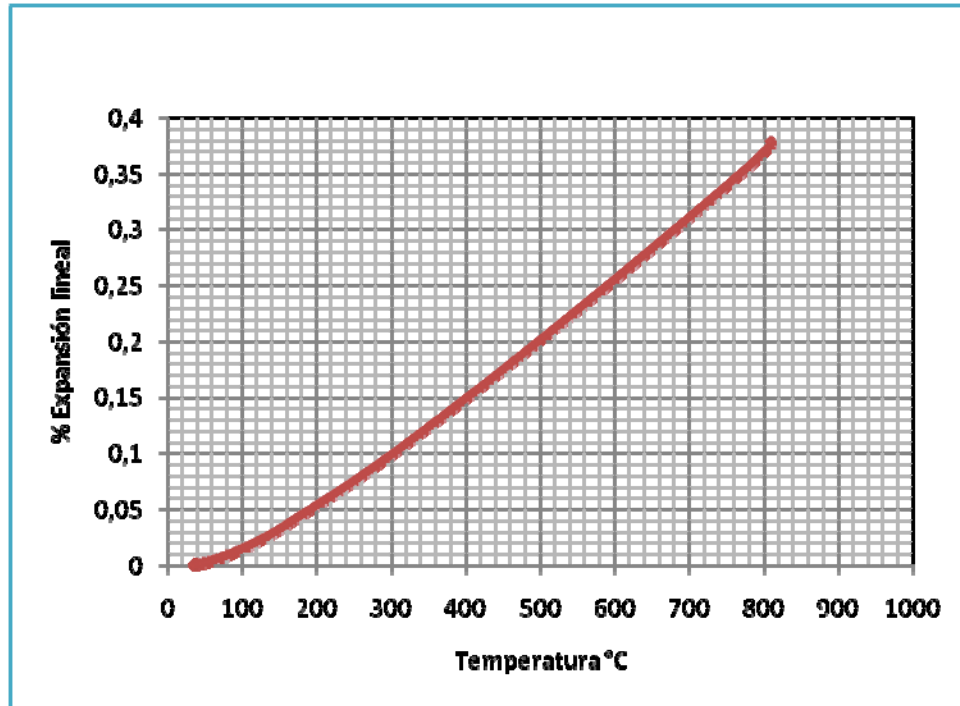


Tabla 10 Coeficientes de dilatación lineal para la mullita y el corindón[28].

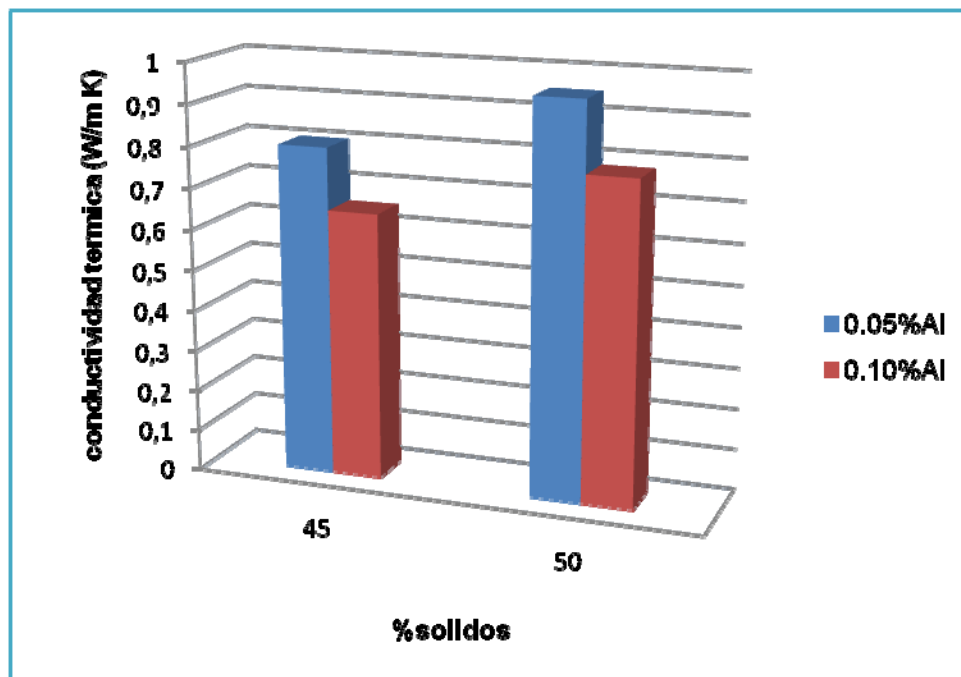
COEFICIENTE DE DILATACIÓN LINEAL EN $^{\circ}\text{C}^{-1} \cdot 10^{-6}$		
Mullita	(150°C)	3,6
Mullita	(650°C)	5,6
Corindón	(200 a 800°C)	7,9

- **Conductividad térmica**

Para los cálculos de la conductividad térmica, con ayuda de la ecuación de Eucken, se utilizaron los resultados de porosidad abierta y cerrada presentados en el apartado 4.5.2, para porcentajes de 45% y 50% de sólidos, ya que para dichos porcentajes de sólidos la porosidad cerrada es mayor y esto es lo que origina la capacidad de aislamiento térmico de los refractarios[8].

En la figura 32 se presentan tales resultado. Se observa que la conductividad térmica de los cerámicos porosos obtenidos bajo condiciones de altos porcentajes de sólidos (45 y 50) es baja de (0,65 a 0,95W/mK), debido al efecto del aluminio en la generación de poros. Dado que la conductividad térmica es inversamente proporcional a la porosidad del material, el cerámico con mejores propiedades aislantes se obtiene con el mayor porcentaje de adición de aluminio. En la bibliografía se registra que la conductividad térmica para un material aislante y un refractario debe ser aproximado a 0,3 a 1.3 W / ° K. m respectivamente, por lo que indica que el ladrillo elaborado en este estudio, cumple con los valores necesarios para emplearse como material refractario aislante.[13]

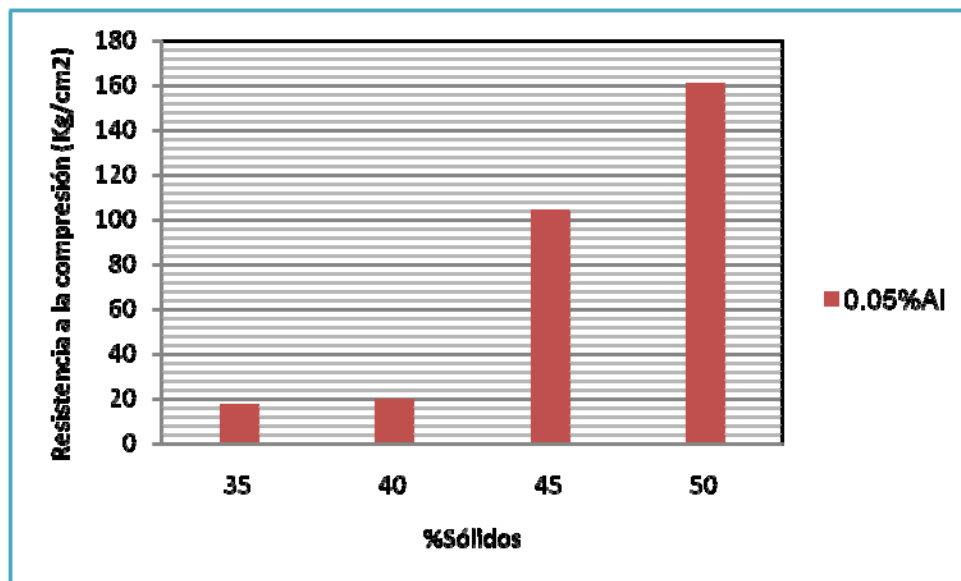
Figura 32: Conductividad térmica



4.5.4 Resistencia mecánica:

Para evaluar la resistencia mecánica de los cerámicos porosos desarrollados se determinó el módulo de ruptura por compresión (según norma ASTM C133). Los resultados obtenidos se presentan en la figura 33, en esta grafica se compara el efecto de %sólidos de la barbotina sobre la resistencia a la compresión de los cerámicos porosos obtenidos con adición de 0,05% Al. Tal como era de esperarse a medida que el material se hace más denso (mayor % de sólidos) se aumenta su resistencia mecánica. La resistencia de estos cerámicos está entre 17.3 y 160.4 Kg/cm², cuya función no es la de soportar grandes cargas si no servir de aislante térmico.

Figura 33: Propiedades mecánicas del refractario.



Finalmente en la tabla 11 se resumen las propiedades del mejor refractario poroso desarrollado, el cual fue obtenido con 50% de sólidos y 0,05% de aluminio en la barbotina y sinterizado de 1500°C .

Tabla 11: Características del refractario poroso desarrollado de la técnica del concreto aireado.

Componentes mineralógicos	Mullita, sillimanita, corindón
Composición química	Al ₂ O ₃ = 67,88 % SiO ₂ = 27,67 %
Resistencia al choque térmico(N° ciclos)	13
Resistencia a la compresión (Kg/cm²)	160.4
Temperatura de ablandamiento (°C)	>1699
Densidad Aparente(g/cm³)	1.3
Conductividad térmica a 1000°C(W/mK)	0.95
%Porosidad total	62
Relación %porosidad cerrada/ %porosidad abierta	5/1
Coefficiente de dilatación térmica lineal (1/°C)	5,1*10 ⁻⁶

De acuerdo con la norma ICONTEC 623, este cerámico cumple con todos los requisitos exigidos para un refractario aislante, con posibles usos como: respaldo de ladrillos densos, en hornos de alta temperatura (hasta 1700°C), para minimizar las pérdidas calóricas de éstos.

5. CONCLUSIONES

- El hidróxido de amonio es la base más adecuada para espumar la barbotina por su reacción suave con el polvo de aluminio. Con el hidróxido de sodio la formación de espuma es incontrolable, lo que conlleva a que durante el secado las burbujas colapsen generando grandes vacíos en los cerámicos.
- La obtención de cerámicos porosos de calidad por el método de adaptación de la técnica del concreto aireado, sólo es posible empleando altos porcentajes de sólidos peso a peso (45-50%) en la barbotina. Con porcentajes menores (35-40%) los cerámicos presentan muchos defectos (grandes vacíos). Con porcentajes de sólidos superiores al 50% la alta viscosidad de la barbotina impide su colado en los moldes.
- A medida que se aumenta la cantidad de polvo de aluminio en la barbotina se aumenta el espumado. Pero por el problema de generación de vacíos durante el secado de los cerámicos es más conveniente el uso de bajos porcentajes.
- La temperatura de sinterización de los cerámicos de arcilla-alúmina más adecuada es 1500°C, a la cual se obtiene mullita como fase principal de éstos. No obstante, los cerámicos también contienen alúmina remanente y un compuesto intermedio (sillimanita) de la reacción de formación de mullita.
- Teniendo en cuenta la mejor combinación de propiedades aislantes y mecánicas de los cerámicos porosos desarrollados, se seleccionaron como las mejores condiciones para el desarrollo de los refractarios aislantes las siguientes: 0.05% Al y 50% sólidos.
- El refractario desarrollado tiene las siguientes propiedades: punto de ablandamiento superior a 1699°C, porosidad total de 62%, módulo de ruptura bajo compresión de

160.4kg/cm², coeficiente de dilatación térmica lineal de $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, conductividad térmica de 0.95 W/m·K y resistencia al choque térmico de 13 ciclos de calentamiento-enfriamiento.

- Finalmente, se concluye que es factible la fabricación de refractarios aislantes de mullita a partir de la técnica adaptada del concreto aireado; obteniéndose un material “Altamente Refractario” según la norma ICONTEC 623. Con una aplicación industrial en hornos que alcancen temperaturas de hasta 1700°C.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar un análisis dilatómico hasta 1700°C del refractario desarrollado para verificar o no el bajo coeficiente de dilatación térmica del cerámico.
- Es importante determinar de forma confiable la conductividad térmica del refractario desarrollado, dado que el método utilizado en el presente proyecto da sólo un valor aproximado de dicha propiedad.
- Fabricar los refractarios aislantes por el método adaptado de la técnica del concreto aireado a mayor escala, para determinar la reproducibilidad de los resultados en condiciones más cercanas a las reales.
- Llevar a cabo un estudio económico sobre el proceso de fabricación de los refractarios, para determinar la viabilidad económica de su comercialización.

7. BIBLIOGRAFIA

1. AVGASTINIK, A.I. Cerámicos Reverte.1983.
2. AYALA, I. M; Concreto aireado para la vivienda de interés social.Vía On Line www.monografias.com. Edición julio.
- 3.BAYKARA,S.Z. Hydrogen production by direc solar termal decomposition of water, possibilities for improvement of process efficiency. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 29, Issue 14, 2004, pages 1451-1458.
4. BUDNIKOV, P.P. The technology of ceramics and refractories, massachusetts institute of technology. Cambridge, Massachusetts: 1964.
5. Experimental study of the mechanical anisotropy of aerated concretes and of the adjustment parameters of the introduced posity. science direct. 2005.
6. GONZALEZ, M. G Y PONCE C.N. Proyecto De Grado “Materiales Cerámicos En Ingeniería”. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga: 2000.
7. JUETTNER T, MOERTE H I, SVINKA. V, R. Structure of kaoline- alumina based ceramics for high temperature applications. Science Direct. Journal of European Ceramics Society 27. 2007.
8. LAS TESISAS BELGRADO, Universidad De Belgrado, propiedades y usohttp://www.ub.edu.ar/investigaciones/tesinas/86_bravo.pdf

9. LIZCANO. E y PERALTA. Y. Evaluación de la relación anatasa rutio en fotoánodos de TiO_2 sobre su actividad en la fotoelectrólisis de cobre en soluciones cianuradas.2009.
10. MARI.E. Los materiales cerámicos. Argentina : Editorial ALSINA, 1998.
11. Materiales cerámicos .Clasificación general. ICONTEC 623 C26.2/71.
12. Materiales refractarios. Determinación del cono pirométrico equivalente. ICONTEC 706 C26.7/71.
- 13 .Materiales refractarios pdf.www.carbosanluis.com.ar
14. MEZQUITA S y URIBE R y MORENO R, Resistencia al choque térmico de materiales de alúmina-mullita.. Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Departamento de Cerámica. Madrid
15. MORALES, Tecnología de los materiales cerámicos. Madrid: Ediciones Díaz de Santos. 2005.
16. MORALES, Y.L. y NIÑO, Z.P. Proyecto de Grado “Estudio de los efectos térmicos en velocidad y tiempo durante la etapa de cocción de las arcillas en San José de Cúcuta para estudiar los requerimientos energéticos”. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. 2006.
17. MORENO, Rodrigo. Reología de suspensiones cerámicas. Editado por Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid: 2005. P. 36.
18. NORTON,F.H. Refractarios. España: Editorial Blume,1972, Primera edición Española .

19. PARDO, P. Reología de suspensiones de minerales y arcilla, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio vol.8 No 4-6.
20. PÉREZ, G y VARGAS, C; Desarrollo De Cerámicos Refractarios Sílico-Aluminosos A Partir De Arcillas Caoliníticas De Barichara(Santander);Universidad Industrial De Santander; 2009.
21. Porous mullite ceramics from national clay produced by gelcasting. Ceramics international 2001.
22. RECHERSON; D; Modern ceramic engineering
23. Reed, James. Principles of ceramics processing, second Edition. New York: John Wiley & Sons.1995. P 283.
24. REGUEIRO, E y SANCHEZ, V y SANZ, Y y CRIADO, E. Cerámica Industrial en España, Instituto de Cerámica y Vidrio. 2004.
25. SALMANG, H. Los fundamentos físicos y químicos de la cerámica; estructuras químicas y físicas de los silicatos y arcillas. Buenos Aires: Editorial Reverte 1955.
26. SANDOVA F y IBAÑEZ A. Discusión sobre la influencia de la porosidad en la resistencia mecánica de las baldosas cerámicas; Instituto de Cerámica y Vidrio, Dpto de Cerámica, (C.S.I.C.), (Madrid)
27. STERN, Nicholas, Stern review on the economics climate change. Reino Unido: 2006.
28. TULYAGANOV, D.U y OLHERO, S.M.H y RIBEIRO, M.J y FERREIRA, J.M.F y LABRINCHA, J.A. Mullite-Alumina Refractory Ceramics Obtained from Mixtures of

Natural Common Materials and Recycled Al –Rich Anodizing Sludge. Journal of Materials Synthesis and Processing. Vol. 10, No. 6, 2002, P. 313.

29. Universidad de Oviedo, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, (2007), Fabricación de productos refractarios conformados; lección 3; Asturias, España).

30. VARGAS G y VÁZQUEZ F y LÓPEZ J. Espumado de mezclas de silicato de sodio-wollastonita por microondas; Instituto de cerámica y vidrio. España

31. VERDEJA, L.F y SANCHO, J.P y BALLESTER, A. Materiales refractarios y cerámicos. España: 2008.

32. WILLIAM F, Smith. “Fundamentos De La Ciencia E Ingeniería De Materiales”. España: Editorial McGraw-Hill, 1999.

33. YANGQIAO Liu, LIAN Gao, JINGKUN Guo. Comparative study on the stabilizing effect of 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid and citric for alumina suspensions. Colloids and surfaces. 2001

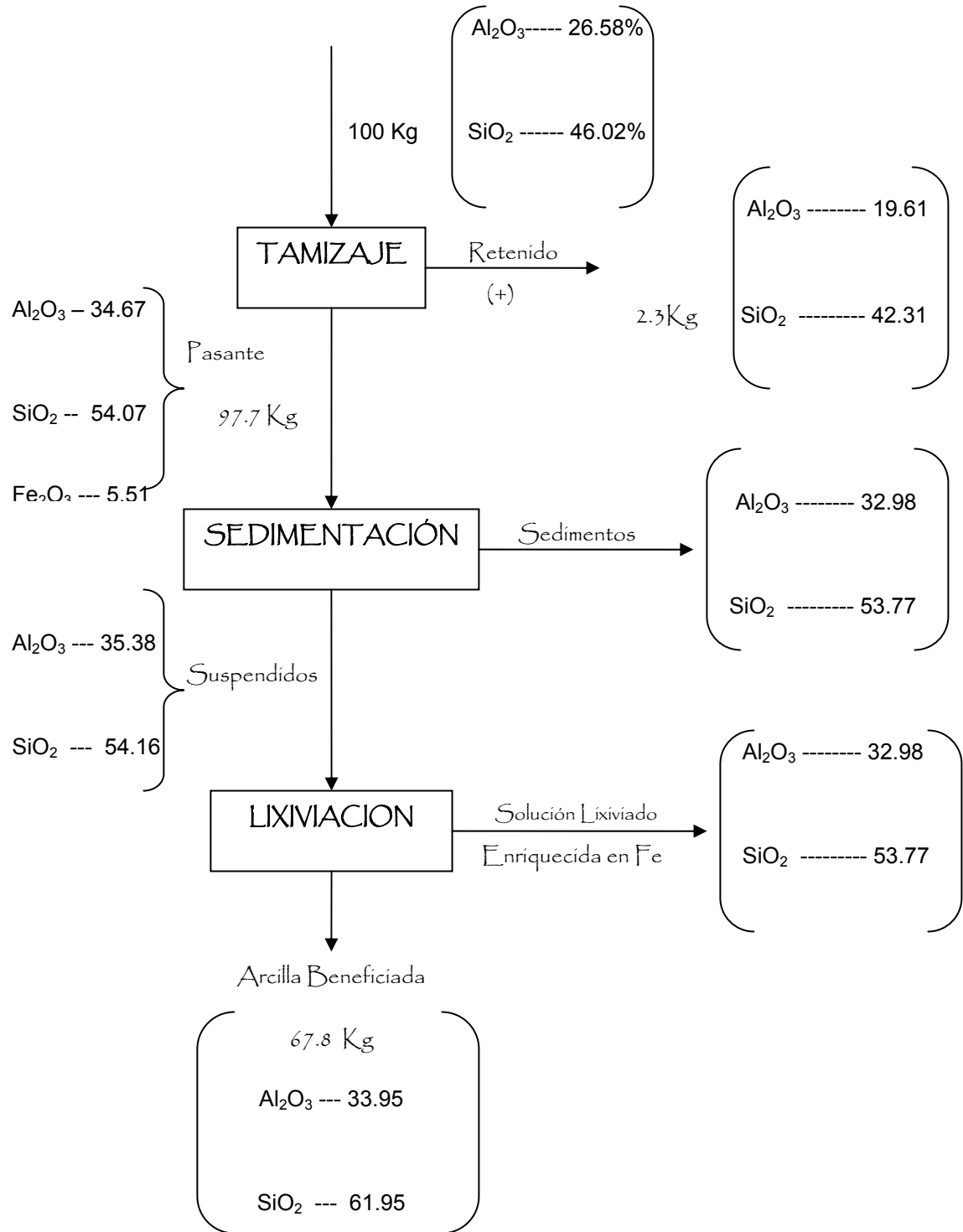
8. ANEXOS

Anexo 1: Propiedades De La Alúmina

Propiedades	Unidades	99.5%	98%	94%
Densidad	g/cm ³	3.87	3.76	3.67
Dureza	Knoop 100g	2000	1500	1700
Punto de fusión	°C	2050	1900	1800
Color		Marfil	Blanco	Blanco
Estructura		Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
Conductividad Térmica	W/mK (250°C)	35.6	25.5	18.0
Calor Especifico	Ca/g°C	0.21	0.21	0.21
Coefficiente de expansión	10/°C (25-1000°C)	8.3	8.1	7.9

Anexo 2

Diagrama De Flujo Del Proceso Aplicado De Beneficio De La Arcilla [16]



Anexo 3: PREPARACION DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

El método de de preparación de muestras metalográficas se encuentra normalizado en la norma ASTM E 3.

Procedimiento

1. Se toman trozos pequeños de las probetas para ser montadas en fío en una resina Epoxi (menor contracción, excelente adherencia tiempo largo de solidificación). Se coloca la muestra en un molde y se añade las partes necesarias de resinas, luego se vierte sobre la muestra cubriendo a esta en su totalidad y todo el volumen del molde.
2. Se deja secar la resina mas la muestra durante 7 horas a temperatura ambiente.
3. Cumplido el tiempo se desmontan las muestras y se desbastan los trozos de resina sobrantes para poder realizar la preparación metalográfica.
4. Como primer paso se desbasta la resina en la lija No 80 para garantizar que la muestra aflore en la superficie.
5. Enseguida se realiza la preparación mecánica, empezando por esmerilado grueso, haciendo pasar la muestra por las lijas de agua 120, 180, 240, 320, 400, 600 y 1000, para pasar de una lija a otra se debe obtener una superficie plana, uniforme y las rayas deben estar en una misma dirección. Una vez logrado esto, se gira la muestra 90° y se precede de la misma forma.

6. Para el esmerilado fino se hace pasar la muestra por paño grueso y paño fino con abrasivo de pasta de diamante de 3 y 0,6 micrones.

7. Finalmente se limpian las muestras con alcohol para posteriormente realizarles análisis metalográfico por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

Nota. Las probetas se deben lavar progresivamente en ultrasonido y secarse con alcohol o acetona para evitar que haya inclusiones de material de las lijas en los poros de las probetas.

Anexo 4: INDICE DE ABLANDAMIENTO POR EL MÉTODO DE CONO PIROMÉTRICO

Esta norma tiene por objeto establecer el método para determinar el cono pirométrico equivalente (CPE) de los materiales refractarios, por comparación con conos pirométricos normales o de referencia.

Aparatos

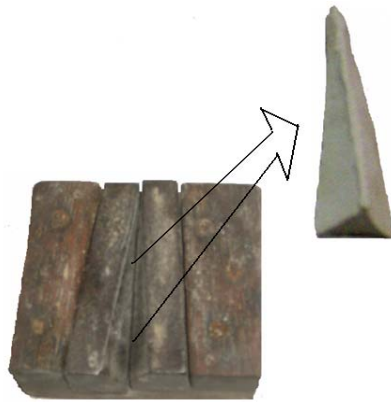
- Horno de alta temperatura.
- Molde metálico.
- Plaqueta soporte de conos

Muestra para el ensayo

Las probetas calcinadas se trituran en un mortero de Ágata hasta tamaño de partícula no mayor a 1 mm.

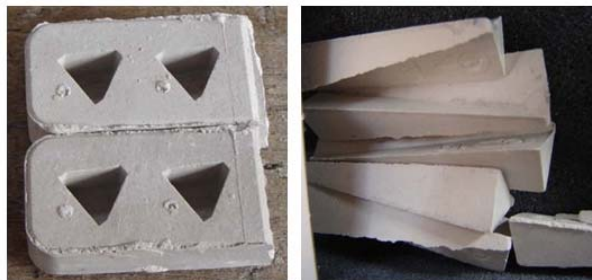
Preparación de los conos pirométricos de la muestra de ensayo

La muestra triturada anteriormente se amasa con agua destilada y dextrina en pequeñas proporciones, la dextrina se utiliza como aglomerante, hasta obtener una pasta de consistencia uniforme y moldeable. Una porción de la pasta se coloca en el molde metálico previamente engrasado, con el fin de evitar que la pasta se adhiera al molde, y se engrasa con una espátula. Se confeccionan los moldeas a utilizar y se secan en un horno a 105°C y 110°C durante 30 minutos.



Procedimiento

1. Se moldean los conos en el molde metálico y posteriormente se secan a 105°C y 110°C.
2. Se colocan en las placas soporte el cono de ensayo y los conos normales dentro del horno.
3. Se procede a precalentar el horno utilizado y se aumenta la temperatura gradualmente con inyección de oxígeno.
4. Se debe inspeccionar regularmente el horno para observar que haya una distribución uniforme de calentamiento.
5. La prueba termina cuando el cono de ensayo se encorva y el valor del índice de ablandamiento se estipula observando el mayor número del cono estándar que presente encorvamiento dando así su valor de temperatura, aunque se pueden dar rango de temperaturas dependiendo si el índice de ablandamiento del cono a ensayar esta entre dos conos estándar.



Anexo 5: Resistencia al choque térmico

El ensayo se hizo de la siguiente forma:

Inicialmente, se colocaron las probetas en un horno terrígeno D8 del laboratorio de cerámicos, adscrito a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la UIS, calentándose de forma gradual y uniforme durante 3 horas hasta llegar a 1000°C, manteniendo esta temperatura durante media hora.

Pasado dicho tiempo, se sacaron las probetas, con las pinzas previamente calentadas a 100°C, y se colocaron sobre refractarios fríos en una posición libre de corriente de aire durante 10min.

Después de esto se introdujeron nuevamente en el horno a la misma temperatura por 10 minutos más. Posteriormente se enfriaron como se mencionó en el párrafo anterior; completando así un ciclo.

Se repitió el proceso anterior, observando la formación de grietas o fisuras en cada ciclo hasta que la probeta se fracturara.

ANEXO 6 :La conductividad térmica de sistemas de más de una fase

Muchas de las propiedades físicas de sistemas bifásicos pueden deducirse de las propiedades físicas de las fases aisladas. La conductividad térmica es una de ellas, por lo menos en primera aproximación. Algunos autores han deducido expresiones matemáticas para la conductividad térmica de un sistema bifásico en función de las conductividades térmicas de las dos fases puras. La más conocida es la de Eucken. Según el citado autor la conductividad térmica K de un sistema bifásico es

$$K = K_c \frac{1 + 2VB}{1 - VB}$$

En donde K_c es la conductividad térmica de la fase continua

K_d es la conductividad térmica de la fase dispersa

V es la fracción de volumen de la fase dispersa y

$$B = \frac{1 - \frac{K_c}{K_d}}{\left[2 - \frac{K_c}{K_d}\right] + 1}$$

Si $K_c \gg K_d$, entonces

$$K = \frac{K_c(1 - V)}{1 + 0.5V}$$

Y si $K_c \ll K_d$, entonces

$$K = \frac{K_c(1 + 2V)}{1 - V}$$

Las ecuaciones anteriores permiten hacer una estimación de la conductividad térmica de los varios sistemas anteriormente descritos. El aire tiene una conductividad térmica de 10×10^{-4} , mientras la mayor parte de los óxidos cerámicos simples tienen conductividades alrededor de 2 o 3 órdenes de magnitud más elevada