

**DISEÑO DE UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DEL REVESTIMIENTO
REFRACTARIO PARA ADAPTAR EL MÉTODO DE GEMAS PRE-
ENGASTADAS A LAS ESMERALDAS COLOMBIANAS**

TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

CARLINA SOFIA LONDOÑO MONTES

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIAL
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN DESARROLLO Y TECNOLOGÍA DE NUEVOS
MATERIALES
BUCARAMANGA**

2016

**DISEÑO DE UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DEL REVESTIMIENTO
REFRACTARIO PARA ADAPTAR EL MÉTODO DE GEMAS PRE-
ENGASTADAS A LAS ESMERALDAS COLOMBIANAS**

CARLINA SOFIA LONDOÑO MONTES

**Trabajo de investigación para optar al título de:
Magíster en Ingeniería de Materiales**

Director

Ph.D. ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA

Codirector

Ing. ARNALDO ALONSO BAQUERO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN DESARROLLO Y TECNOLOGÍA DE NUEVOS
MATERIALES
BUCARAMANGA**

2016

AGRADECIMIENTOS

A COLCIENCIAS y las empresas Oro & Arte y Comercializadora de Esmeraldas Colombian E.U., por la co-financiación del Proyecto de investigación “Innovación en el método de gemas pre-engastadas en el proceso de microfundición para su implementación con esmeraldas colombianas”, gracias al cual fue posible la realización del presente trabajo de investigación.

A los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Elcy María Córdoba Tuta, Luz Ámparo Quintero y Arnaldo Alonso, por compartir sus conocimientos y experiencia, y en especial, por todo el apoyo brindado.

A los estudiantes de pre-grado que hicieron parte de este equipo de trabajo y darnos alegrías en medio de las dificultades.

TABLA DE CONTENIDO

1	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	20
2	JUSTIFICACIÓN.....	22
3	HIPÓTESIS	25
4	OBJETIVOS.....	26
4.1	OBJETIVO GENERAL	26
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
5	ESTADO DEL ARTE	27
6	MARCO TEÓRICO	34
6.1	PROCESO DE FUNDICIÓN A LA CERA PERDIDA.....	34
6.2	MÉTODO DE GEMAS PRE-ENGASTADAS	37
6.3	ESMERALDAS NATURALES.....	38
6.4	MOLDES REFRACTARIOS PARA FUNDICIÓN DE JOYERÍA	40
6.4.1	Propiedades.....	40
6.4.2	Aglomerante	42
6.4.3	Refractario	44
7	METODOLOGÍA	51
7.1	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y DEL ESTADO DEL ARTE	51
7.2	FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS DEL REVESTIMIENTO REFRACTARIO	52
7.2.1	Fluorescencia de rayos X.....	52
7.2.2	Difracción de rayos X.....	52
7.2.3	Análisis térmico integral.....	53

7.2.4	Distribución granulométrica	53
7.2.5	Selección de materias primas	53
7.3	DISEÑO DE MEZCLAS REFRACTARIAS	54
7.3.1	Obtención de la mezcla para revestimiento.....	54
7.3.2	Determinación del tiempo de trabajo	55
7.3.3	Determinación del tiempo de fraguado	55
7.3.4	Análisis térmico.....	55
7.3.5	Diseño del tratamiento térmico.....	56
7.3.6	Determinación de la resistencia mecánica	56
7.3.7	Determinación de la permeabilidad	56
7.3.8	Determinación del choque térmico.....	56
7.3.9	Evaluación de la microestructura de los revestimiento	57
7.3.10	Determinación de la conductividad térmica	57
7.4	SIMULACIÓN DEL PROCESO DE MICROFUNDICIÓN	58
7.5	IMPLEMENTACIÓN DE LOS REVESTIMIENTOS REFRACTARIOS AL MÉTODO DE ESMERALDAS PRE-ENGASTADAS	59
8	RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	60
8.1	CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS	60
8.1.1	Sulfato de Calcio	60
8.1.2	Revestimiento Comercial Diamante Kerr ®	63
8.1.3	Magnesita.....	66
8.1.4	Magnesita calcinada	69
8.1.5	Chamota	71
8.1.6	Mullita.....	74
8.1.7	Sílice.....	77

8.1.8	Sílice calcinada.....	79
8.2	DISEÑO DE MEZCLAS REFRACTARIAS.....	82
8.2.1	Diamante Kerr ®.....	82
8.2.2	Mezcla Magnesita-Yeso	88
8.2.3	Mezcla Chamota-Yeso	100
8.2.4	Mezcla Mullita-Yeso	107
8.2.5	Arena sílice	113
8.2.6	Arena sílice calcinada.....	117
8.3	SIMULACIÓN DEL PROCESO DE MICROFUNDICIÓN	123
8.3.1	Aleación preciosa de alto punto de fusión	123
8.3.2	Aleación preciosa de bajo punto de fusión	128
8.4	IMPLEMENTACIÓN DE LOS REVESTIMIENTOS REFRACTARIOS DISEÑADOS AL MÉTODO DE ESMERALDAS PRE-ENGASTADAS.....	131
8.4.1	Aleación plata-cobre (71.9%-28.1%)	131
8.4.2	Aleación cobre-liga-indio	139
8.4.3	Aleación oro-liga-indio	147
9	CONCLUSIONES	154
10	RECOMENDACIONES.....	157
11	BIBLIOGRAFIA.....	164

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema del proceso de fundición a la cera perdida	34
Figura 2. Fijación de gemas en modelo de cera	38
Figura 3. Evolución de la conductividad térmica con la temperatura para tres composiciones de óxido de magnesio	47
Figura 4. Transformaciones polimórficas de la sílice en función de la temperatura	49
Figura 5. Diagrama de fases de aleación de oro de 18 kilates empleada en la simulación del proceso de microfundición	58
Figura 6. Modelos de cera utilizados para la implementación de los revestimientos refractario/yeso preseleccionados	60
Figura 7. Análisis térmico del yeso tipo II: a) TG y DSC, b) Dilatometría	62
Figura 8. Micrografía SEM del yeso tipo II	63
Figura 9. Análisis térmico de la mezcla comercial Diamante Kerr ®: a)TG y DSC, b) Dilatometría	65
Figura 10. Distribución granulométrica de la mezcla comercial Diamante Kerr ® .	65
Figura 11. Análisis térmico por TG y DSC de la magnesita pura	68
Figura 12. Análisis granulométrico de la magnesita sin calcinar: a) -140 mallas, b) -200 mallas	69
Figura 13. Análisis térmico de la magnesita calcinada: a) TG y DSC, b) Dilatometría.....	70
Figura 14. Distribución granulométrica de la magnesita calcinada: a) malla 140, b) malla 200	70
Figura 15. Análisis por micrografía SEM de la magnesita: a) sin calcinar, b) calcinada.....	71
Figura 16. Análisis térmico de la chamota: a) TG y DSC, b) Dilatometría	73

Figura 17. Distribución granulométrica de la chamota: a) malla 140, b) malla 200	74
Figura 18. Análisis térmico del material mullítico: a) TG y DSC, b) Dilatometría	76
Figura 19. Distribución granulométrica del material mullítico: a) malla 140, b) malla 200	76
Figura 20. Análisis térmico de la sílice pura: a) TG y DSC, b) Dilatometría	78
Figura 21. Distribución granulométrica de la arena sílice	79
Figura 22. Corte transversal de probetas de sílice calcinada	80
Figura 23. Análisis térmico de la sílice calcinada	81
Figura 24. Distribución granulométrica de la sílice calcinada	82
Figura 25. Tiempo de trabajo (a) y de fraguado (b) de la mezcla comercial	83
Figura 26. Análisis térmico de la mezcla Diamante Kerr® en verde: a) TG y DSC, b) Dilatometría	84
Figura 27. Tratamiento térmico recomendado por el fabricante del revestimiento comercial	84
Figura 28. Resistencia a la compresión (a) y permeabilidad (b) del revestimiento comercial	85
Figura 29 (a-500X, b-2000X, c-5000X). Micrografías SEM del revestimiento comercial mezclado con agua: 1) 42 mililitros de agua, 2) 38 mililitros de agua	86
Figura 30. Probetas de revestimiento comercial después de 5 ciclos de choque térmico	87
Figura 32. Micrografías SEM del revestimiento comercial después del tratamiento térmico y para diferentes contenidos de agua: a) 38 mL, b) 40 mL, c) 42 mL de agua / 100 g de polvo	88
Figura 33. Tiempo de trabajo de las mezclas de magnesita sin calcinar/yeso	89
Figura 34. Tiempo de fraguado de las mezclas de magnesita sin calcinar/yeso	90
Figura 35. Análisis térmico de las mezclas de magnesita sin calcinar/yeso	91
Figura 36. Tratamiento térmico aplicado a las mezclas de magnesita sin calcinar/yeso	92
Figura 37. Resistencia a la compresión (a) y permeabilidad (b) de las mezclas de magnesita sin calcinar/yeso	92
Figura 38. Probetas de magnesita sin calcinar/yeso después del choque térmico	94

Figura 40. Tiempo de trabajo de las mezclas de magnesita calcinada/yeso	95
Figura 41. Tiempo de fraguado de las mezclas de magnesita calcinada/yeso	96
Figura 42. Análisis térmico de las mezclas de magnesita calcinada/yeso: a) TG y DSC, b) Dilatometría.....	97
Figura 43. Resistencia a la compresión (a) y permeabilidad (b) de las mezclas de magnesita calcinada/yeso.....	98
Figura 44. Probetas de las mezclas de magnesita calcinada/yeso después de 5 ciclos de choque térmico	99
Figura 45. Variación de la resistencia a la compresión de las mezclas de magnesita calcinada/yeso después del choque térmico	99
Figura 46. Micrografías SEM a 500X de las mezclas de magnesita calcinada/yeso después de tratamiento térmico.....	100
Figura 47. Tiempo de trabajo de las mezclas chamota/yeso	101
Figura 48. Tiempo de fraguado de las mezclas chamota/yeso.....	102
Figura 49. Análisis térmico de las mezclas chamota/yeso: a) TG y DSC; b) Dilatometría.....	103
Figura 50. Tratamiento térmico propuesto para las mezclas chamota/yeso	103
Figura 51. Resistencia a la compresión (a) y permeabilidad (b) de las mezclas chamota/yeso.....	104
Figura 52. Probetas de las mezclas chamota/yeso después de 5 ciclos de choque térmico	105
Figura 53. Variación de la resistencia a la compresión de las mezclas chamota/yeso después del choque térmico.....	106
Figura 54. Micrografías SEM de las mezclas chamota/yeso. Izquierda: 500X, Derecha: 5000X.....	107
Figura 55. Tiempo de trabajo de las mezclas mullita/yeso	108
Figura 56. Tiempo de fraguado de las mezclas mullita/yeso	109
Figura 57. Análisis térmico de las mezclas mullita/yeso: a) TG y DSC, b) Dilatometría.....	110
Figura 58. Resistencia a la compresión (a) y permeabilidad (b) de las mezclas mullita/yeso.....	111

Figura 59. Probetas de las mezclas mullita/yeso después del choque térmico ...	111
Figura 60. Variación de la resistencia a la compresión de las mezclas mullita/yeso después del choque térmico	112
Figura 61. Micrografías SEM de las mezclas mullita/yeso 75/25ygranulometría fina, con contenidos de agua de 50 mL (a), 55 mL (b) y 60 mL (c)	112
Figura 62. Tiempo de trabajo (a) y de fraguado (b) de las mezclas sílice/yeso ...	113
Figura 63. Análisis térmico de las mezclas sílice natural/yeso: a) TG y DSC, b) Dilatometría.....	114
Figura 64. Resistencia a la compresión (a) y permeabilidad (b) de las mezclas sílice natural/yeso	115
Figura 65. Probetas de las mezclas sílice/yeso después del choque térmico	116
Figura 66. Variación de la resistencia a la compresión de las mezclas sílice natural /yeso después del choque térmico.....	116
Figura 67 (1-500X, 2-5000X). Micrografías SEM de las mezclas sílice natural/yeso con 50 mL agua/100 g polvo: a) 78/22, b)70/30, c) 68/32.....	117
Figura 68. Tiempo de trabajo (a) y de fraguado (b) de las mezclas sílice/yeso ...	118
Figura 69. Análisis térmico de la mezcla sílice calcinada/yeso: a) TG y DSC, b) Dilatometría.....	119
Figura 70. Probetas de las mezclas sílice calcinada/yeso después del tratamiento térmico	120
Figura 71. Resistencia a la compresión (a) y permeabilidad (b) de las mezclas sílice calcinada/yeso	121
Figura 72. Probetas de las mezclas sílice calcinada/yeso después del tratamiento térmico (a) y después de tres ciclos de choque térmico (b)	122
Figura 73. Esquema de la pieza simulada y el sistema de llenado con aleación de oro de 18 kilates	125
Figura 74. Resultados de las simulaciones con canal de alimentación corto (30 mm) con los revestimientos seleccionados: a) Revestimiento comercial, b) chamota/yeso, c) mullita/yeso, d) sílice natural/yeso	126
Figura 76. Esquema de la pieza simulada y el sistema de llenado con la aleación de bajo punto de fusión	129

Figura 77. Resultados de las simulaciones con canal de alimentación corto (30 mm) con los revestimientos seleccionados: a) Revestimiento comercial, b) chamota/yeso, c) mullita/yeso, d) sílice natural/yeso	130
Figura 78. Árbol con esmeraldas pre-engastada obtenido con el revestimiento comercial y aleación plata-cobre	132
Figura 79. Esmeraldas evaluadas con revestimiento comercial y aleación cobre-liga-indio: 1a) 1.5 mm antes, 1b) 1.5 mm después, 2a) 2.5 mm antes, 2b) 2.5 mm después	132
Figura 80. Árbol con esmeraldas pre-engastada obtenido con el revestimiento chamota-yeso, con aleación plata-cobre	133
Figura 81. Reconstrucción 3D de la superficie para el revestimiento chamota/yeso y aleación plata-cobre	134
Figura 82. Micrografías ópticas de la platina con revestimiento chamota/yeso: 140x (a), 280x (b) y 560x (c).....	134
Figura 83. Esmeraldas de 1.5 mm evaluadas con revestimiento chamota-yeso y aleación plata-cobre: 1a,2a) antes, 1b,2b después	135
Figura 84. Árbol con esmeraldas pre-engastada obtenido con el revestimiento mullita-yeso y aleación plata-cobre	136
Figura 85. Esmeraldas evaluadas con revestimiento mullita-yeso y aleación plata-cobre: 1a-2a) antes, 1b-2b) después	137
Figura 86. Árbol de aleación plata-cobre con esmeraldas pre-engastada obtenido con el revestimiento sílice-yeso.....	137
Figura 87. Esmeraldas de 1.5 mm (a) y 2.5 mm (b) evaluadas con revestimiento sílice natural / yeso y aleación plata-cobre	138
Figura 88. Anillo con esmeraldas pre-engastada obtenido con el revestimiento comercial y aleación cobre-liga-indio, antes y después del pulido.....	139
Figura 89. Esmeraldas de 1.5 mm evaluadas en modelo de anillo con revestimiento comercial y aleación cobre-liga-indio: a) antes, b) después	140
Figura 90. Reconstrucción 3D de la superficie de aleación cobre-liga-indio para el revestimiento comercial	140

Figura 91. Micrografías ópticas de la platina con revestimiento comercial: 140x (a), 280x (b) y 560x (c)	141
Figura 92. Piezas fundidas con aleación cobre-liga-indio y revestimiento mullita/yeso, antes (1a,2a) y después del pulido (1b,2b)	141
Figura 93. Reconstrucción 3D de la superficie para el revestimiento mullita/yeso	142
Figura 94. Micrografías ópticas de la platina obtenida con revestimiento mullita/yeso: 140x (a), 280x (b) y 560x (c)	143
Figura 95. Esmeraldas evaluadas con revestimiento mullita-yeso y aleación cobre-liga-indio: a) antes, b) después	143
Figura 96. Esmeraldas evaluadas con revestimiento mullita-yeso y aleación cobre-liga-indio: 1a-2a (1.5 mm), 1b-2b (2.0 mm), 1c-2c (2.0 mm).....	144
Figura 97. Árbol de aleación cobre-liga-indio con esmeraldas pre-engastada obtenido con el revestimiento sílice-yeso	145
Figura 98. Reconstrucción 3D de la superficie para el revestimiento sílice natural/yeso con aleación cobre-liga-indio	145
Figura 99. Micrografías ópticas de la platina obtenida con revestimiento sílice natural/yeso: 140x (a), 280x (b) y 560x (c)	146
Figura 100. Esmeraldas de 1.5 mm (a) y 2.5 mm (b) evaluadas	146
Figura 101. Piezas fundidas con aleación oro-liga-indio con esmeraldas pre-engastadas obtenidas con el revestimiento comercial	147
Figura 102. Reconstrucción 3D de la superficie para el revestimiento comercial con aleación oro-liga-indio	148
Figura 103. Micrografías ópticas de la platina de aleación oro-liga-indio obtenida con revestimiento comercial: 140x (a), 280x (b)	149
Figura 104. Esmeraldas de 1.5 mm de diámetro evaluadas con pre-engaste en anillo (a) y uña (b), con revestimiento comercial y aleación oro-liga-indio	149
Figura 105. Piezas fundidas con aleación oro-liga-indio con esmeraldas pre-engastadas obtenidas con el revestimiento mullita/yeso	150
Figura 106. Reconstrucción 3D de la superficie para el revestimiento comercial con aleación oro-liga-indio	151

Figura 107. Micrográficas ópticas de la platina de aleación oro-liga-indio obtenida con revestimiento mullita/yeso: 140x (a), 280x (b) 152

Figura 108. Esmeraldas de 1.5 mm de diámetro evaluadas con pre-engaste en anillo (a) y uña (b), con revestimiento mullita/yeso y aleación oro-liga-indio 153

LISTA DE TABLAS

Pág.

En la Tabla 1, se consignan algunos valores de las propiedades más relevantes de la mullita.....	45
Tabla 3. Resultado del análisis por fluorescencia de rayos X del aglomerante utilizado.....	61
Tabla 4. Resultado del análisis por difracción de rayos X del yeso tipo II.....	61
Tabla 5. Análisis por fluorescencia de rayos X de la mezcla comercial Diamante Kerr ®	63
Tabla 6. Análisis por fluorescencia de rayos X de la mezcla comercial Diamante Kerr ®	64
Tabla 7. Resultado del análisis por fluorescencia de rayos X de la magnesita	66
Tabla 8. Resultado del análisis por difracción de rayos X de la magnesita	67
Tabla 9. Análisis por difracción de rayos X de la magnesita calcinada.....	69
Tabla 10. Resultado del análisis por fluorescencia de rayos X de la chamota	72
Tabla 11. Análisis por difracción de rayos X de la chamota.....	73
Tabla 12. Análisis por fluorescencia de rayos X del material mullítico.....	74
Tabla 13. Análisis por difracción de rayos X del material mullítico.....	75
Tabla 14. Análisis por fluorescencia de rayos X de la arena sílice	77
Tabla 15. Análisis por difracción de rayos X de la sílice pura	78
Tabla 16. Análisis por difracción de rayos X de la sílice calcinada	80
Tabla 19. Propiedades térmicas de la aleación preciosa de bajo punto de fusión	129

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO 1. Distintas estructuras de los berilos	171
ANEXO 2. Volumen específico de la sílice en función de la temperatura y la forma polimórfica	172
ANEXO 3. Etapas para la obtención de los revestimientos	173
ANEXO 4. Esquema de las probetas obtenidas para la medición de la conductividad térmica	174
ANEXO 5. Procedimiento de fabricación del revestimiento para microfundición .	175
ANEXO 6. Ficha técnica ladrillos de chamota	176
ANEXO 7a. Análisis DRX mezcla magnesita sin calcinar/yeso después del fraguado.....	178
ANEXO 7b. Análisis DRX mezcla magnesita sin calcinar/yeso después del tratamiento térmico	178
ANEXO 8a. Análisis DRX magnesita calcinada antes de tratamiento térmico.....	179
ANEXO 8b. Análisis DRX magnesita calcinada después de tratamiento térmico	179
ANEXO 9a. Análisis DRX mezcla chamota-yeso antes de tratamiento térmico...	180
ANEXO 9b. Análisis DRX mezcla chamota-yeso después de tratamiento térmico	180
ANEXO 10a. Análisis DRX mezcla mullita-yeso antes de tratamiento térmico	181
ANEXO 10a. Análisis DRX mezcla mullita-yeso después de tratamiento térmico	181
ANEXO 11a. Análisis DRX mezcla sílice natural-yeso antes de tratamiento térmico	182
ANEXO 11b. Análisis DRX mezcla sílice natural-yeso después de tratamiento térmico	182

ANEXO 12c. Análisis DRX mezcla sílice calcinada-yeso antes de tratamiento térmico	183
ANEXO 12d. Análisis DRX mezcla sílice calcinada-yeso después de tratamiento térmico	183
ANEXO 13. Capacidad calorífica en función de la temperatura para los revestimientos desarrollados	184
ANEXO 15. Piezas fundidas obtenidas con revestimiento chamota/yeso (a) y mullita/yeso (b).....	185
ANEXO 16. Análisis EDS del revestimiento comercial	186
ANEXO 17. ANÁLISIS EDS DE LA MEZCLA MAGNESITA CALCINADA – YESO	187
ANEXO 18. Análisis EDS de las mezclas chamota-yeso.....	188
ANEXO 19. Análisis EDS de las mezclas mullita-yeso	190
ANEXO 20. Análisis EDS de las mezclas sílice sin calcinar-yeso	192

RESUMEN

TÍTULO: Diseño de un procedimiento de fabricación del revestimiento refractario para adaptar el método de gemas pre-engastadas a las esmeraldas colombianas¹

AUTOR: LONDOÑO MONTES, Carlina Margarita Sofia²

PALABRAS CLAVE: Pre-engaste de esmeraldas, microfundición de joyería, revestimientos refractario-yeso

DESCRIPCIÓN

Se diseñaron mezclas refractarias para la fabricación de revestimientos de microfundición de joyería para la implementación del método de pre-engaste de esmeraldas, estableciendo como límite para la temperatura de tratamiento térmico 325°C, temperatura a la que la gema pierde sus propiedades valiosas. Se partió de la caracterización elemental (fluorescencia de rayos X) y de fases (difracción de rayos X), y por análisis térmico integral (TG-DSC-DT) del revestimiento comercial Diamante Kerr®, el cual es fabricado con un tratamiento térmico que llega a 600°C. Posteriormente, se realizó la evaluación de su comportamiento termomecánico (resistencia a la compresión, resistencia al choque térmico, conductividad térmica), para establecer las condiciones de óptimo desempeño de un revestimiento para microfundición, en relación al ciclo de tratamiento térmico que permite obtener estas propiedades, por acción de los procesos de deshidratación, descomposición térmica y transformaciones polimórficas que ocurren durante el calentamiento. Al encontrar que el revestimiento comercial se componía de una mezcla refractario/yeso/agua y, basados en la caracterización elemental, cristalina y térmica del yeso y los refractarios magnesita sin calcinar, magnesita calcinada, chamota, mullita, sílice natural y sílice calcinada, se evaluaron diversas proporciones refractario/yeso y agua/polvo, que permitieron seleccionar las mezclas con las propiedades aptas para la fabricación de revestimientos para microfundición. Igualmente, se llevó a cabo una simulación con el software Solid Cast® que permitió establecer la influencia de la mezcla de revestimiento sobre el llenado del molde y los perfiles de temperatura desarrollados por la aleación una vez ha sido colada. Finalmente, la implementación en un proceso de microfundición con pre-engaste de esmeraldas de las mezclas pre-seleccionadas, permitió establecer que la mezcla mullita/yeso 75/25 con 50 mililitros de agua es la más viable técnicamente para el desarrollo del método con pre-engaste de esmeraldas.

¹ Trabajo de grado

² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales. Director Ph.D. Elcy Maria Córdoba Tuta. Codirector M.Sc. Arnaldo Alonso Baquero.

ABSTRACT

TITLE: Design of a refractory investment manufacture procedure to adapt the stone-in-place method for colombian emeralds³

AUTHOR: LONDOÑO MONTES, Carlina Margarita Sofia⁴

KEY WORDS: Stone-in-place for emeralds, investment casting, refractory-gypsum investments

DESCRIPTION

Refractory mixes to manufacture the investment casting molds for jewelry to implement the stone-in-place method for emeralds was design, setting a limit for the heat treatment temperature on 325 ° C, temperature at which the gem loses its valuable properties. It began with the elemental (X-ray fluorescence) and phases (X-ray diffraction) characterization, and integral thermal analysis (TG-DSC-DT) for the Diamond Kerr ® commercial investment, made by a heat treatment that reaches 600°C. Afterwards, it was evaluated in their mechanical behavior (compression strength, thermal shock resistance, thermal conductivity) to establish the conditions for optimum performance of an investment for microcasting, regarding the heat treatment cycle that allows obtain these properties, by the action of dehydration processes, thermal decompositions and polymorphic transformations that occur during heating. Upon finding that commercial investment consisted of a mixture refractory/plaster/water and, based on the elemental, crystal and thermal characterization of gypsum and the refractories: magnesite uncalcined, calcined magnesite, fireclay, mullite, natural silica and calcined silica, various refractory/gypsum and water/powder ratios were evaluated, which allowed select the mixtures with the most suitable properties for manufacturing investments for microcasting. Also, a simulation was carried out with Solid Cast ® software, that allowed to establish the influence of the investment mixture on the mold filling and temperature profiles developed by the alloy after casting. Finally, the pre-selected mixtures was implemented on an investment casting process with stone-in-place emeralds, and it was possible to establish that mullite/gypsum 75/5 with 50 mL of water mixture, is the most technically feasible for development stone-in-place method for emeralds.

³ Final Project

⁴Physicochemical Engineering Faculty. Metallurgical Engineering and Materials Science School. Master in Materials Engineering. Director PhD Elcy Maria Córdoba Tuta. Codirector M.Sc. Arnaldo Alonso Baquero.

1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El método de gemas naturales pre-engastadas en el proceso de microfundición ha ofrecido importantes ventajas a la industria de la joyería: las gemas lucen más grandes, se incurre en menores costos laborales, el ajuste de las gemas es más fuerte y se presentan menos rupturas a causa de la manipulación en el engaste manual. Todo esto, gracias a que la gema es fijada al árbol de cera antes de la fabricación del molde refractario y del colado del metal fundido [1].

No obstante, la implementación de este método a las esmeraldas naturales presenta importantes limitaciones, debido a que estas se expondrán a los rangos de temperatura manejados durante el proceso, que superan ampliamente los 325 °C, temperatura a la que la esmeralda sufre importantes daños y modificaciones en sus propiedades, que le hacen perder su valor como piedra preciosa o en el peor de los casos, llevar a la destrucción de la gema [2].

Una etapa importante del método de gemas pre-engastadas es la fabricación del revestimiento o molde refractario, debido a que desde su inicio la gema es integrada al sistema y deberá soportar los diferentes ciclos de calentamiento y enfriamiento que le confieren las propiedades características al molde, las cuales tienen gran impacto sobre la calidad de la pieza de joyería obtenida. Estas propiedades están determinadas por la naturaleza de las materias primas que componen la mezcla refractaria y las transformaciones térmicas que experimentan bajo determinados ciclos de calentamiento[3].

El revestimiento tradicional se fabrica bajo condiciones que no permiten adaptar el método de gemas pre-engastadas a las esmeraldas naturales, debido a que la calcinación del revestimiento se realiza a temperaturas que oscilan entre 600 – 700°C con el fin de garantizar las transformaciones polimórficas de la sílice que confieren la estabilidad dimensional y las propiedades mecánicas al molde. Además, al colar el metal fundido, el molde debe estar a una temperatura cercana a los 500 °C con el fin de evitar un choque térmico que lo fracture y afecte las condiciones de enfriamiento y solidificación de la aleación[4].

Teniendo en cuenta lo anterior, el presente trabajo de investigación se orientó a buscar y evaluar las condiciones que conserven las propiedades del revestimiento refractario que lo hacen apto para su uso en microfundición de joyería y a la vez para adaptar el método de gemas pre-engastadas a las esmeraldas naturales. Se partió de la caracterización de las materias primas por fluorescencia y difracción de rayos X, distribución granulométrica y análisis térmico integral (materiales refractarios y material aglomerante) para establecer el posible efecto de sus propiedades termo-físicas sobre las propiedades finales del molde refractario; a partir de este análisis se acopiaron según lo requerido por el proceso de microfundición. Posteriormente se procedió a diseñar y preparar mezclas refractarias con diferentes proporciones refractario/yeso se trataron térmicamente según lo reportado por el análisis térmico integral; su aptitud como molde para microfundición se evaluó aplicando pruebas de resistencia mecánica, permeabilidad, resistencia al choque térmico y microscopia electrónica de barrido. Esta evaluación, permitió seleccionar las mezclas con el mejor comportamiento y con las cuales se llevó a cabo la simulación del proceso de microfundición haciendo uso del software Solid Cast ®. Finalmente se llevó a cabo la implementación de las mezclas seleccionadas como molde de microfundición, en pruebas de colada por el método de pre-engaste de esmeraldas.

2 JUSTIFICACIÓN

Colombia es considerado el principal productor de esmeraldas a nivel mundial, cuya calidad permite catalogarlas como las mejores del mundo; no obstante, se han descubierto yacimientos en otras partes del mundo, en particular el yacimiento Piteiras en Brasil,[5] que reúnen las características necesarias para plantear un reto importante a un sector que a pesar de dominar el mercado internacional, exporta la mayoría de las esmeraldas en su estado natural. Una forma de enfrentar este reto es buscar fuentes de valor agregado para las esmeraldas, como la mejora de los procesos de corte y tallado, donde no existen sistemas alternativos y se presenta un elevado costo en comparación con otros países: el exterior tallar un quilate (Qt.)⁵ cuesta USD \$ 0,50, mientras que en Colombia este costo asciende a USD \$ 10, de acuerdo con información suministrada por empresarios del sector.

De otra parte, el mercado de la joyería se encuentra ligado a los avances que se den en el campo de las gemas; en este sentido, el aumento de la competitividad en la producción de piezas de joyería implica desarrollar o adaptar la tecnología existente para el pre-engaste de gemas al proceso de microfundición, en especial de las esmeraldas naturales, de tal forma que se reduzcan los costos de producción y se produzcan piezas de mayor valor comercial. Sin embargo, las condiciones características del proceso de microfundición y del método de gemas pre-engastadas, y las propiedades de los materiales que lo componen – gema, metal precioso, revestimiento refractario – no han permitido la aplicación de este método para las esmeraldas.

Esta limitación tecnológica restringe la oferta de mercado de los joyeros locales, que podrían hacer uso de las esmeraldas nacionales y ganar competitividad frente a la oferta internacional. La superación de esta limitación tecnológica requiere modificar casi todos los pasos del proceso de microfundición y utilizar gemas impecables de alta calidad.

⁵Unidad de masa usada en las gemas preciosas equivalente a 0,2 g

Teniendo en cuenta que las fuentes de daño de la esmeralda se encuentran relacionadas con la temperatura del proceso, es importante evaluar el efecto de esta variable en las diferentes etapas del mismo. Se ha identificado que la esmeralda pierde sus propiedades ópticas valiosas cuando sufre cambios estructurales a temperaturas superiores a los 325°C [6] y que debido a la presencia de fisuras puede fracturarse a causa del choque térmico cuando entra en contacto con el metal fundido [5].

Los revestimientos refractarios tradicionales utilizados en el proceso de microfundición deben ser calcinados a temperaturas que oscilan entre 600 °C y 700 °C, con el fin de garantizar que ocurran los cambios de fase del material refractario que proporcionan las propiedades mecánicas al revestimiento, haciéndolo apto para su uso en este proceso[7]. Además, debido a los cambios dimensionales que acompañan estas transformaciones de fase, es importante que estas ocurran durante la calcinación y no durante el colado del metal, para evitar defectos dimensionales en la pieza fundida. Este control se extiende a la reversibilidad de los cambios de fase, que es aprovechada para facilitar el desmoldado de las piezas fundidas.

De otra parte, los moldes son mantenidos a una temperatura de 500 °C en el momento de colar el metal fundido, para evitar que el choque térmico cause la ruptura del molde o inadecuados perfiles de enfriamiento del metal líquido, que generen piezas defectuosas [4]. Durante todo el proceso de pre-engaste, la gema estará en contacto con el revestimiento refractario por un lado y con el metal fundido por el otro, así que el control de las temperaturas de estos materiales determinará el potencial daño de la gema; de particular importancia es lograr conferirle al molde sus propiedades valiosas a temperaturas inferiores de calcinación y que sus propiedades térmicas permitan disminuir la temperatura del metal al entrar en contacto con la gema.

El establecimiento de las temperaturas de calcinación del molde refractario, viene dado principalmente por las propiedades de las materias primas que lo componen y la interacción entre ellas en la mezcla refractaria. Trabajos realizados[8] para

evaluar las propiedades de estos revestimientos con la variación del tipo, cantidad y proporción de materiales componentes de la mezcla, han mostrado que es posible lograr modificaciones importantes en el comportamiento del molde a las temperaturas de interés, haciendo uso de las propiedades térmicas particulares que otorgan los materiales refractarios a la mezcla y la posibilidad de introducir modificaciones en la estructura del molde, tal como variar la porosidad del mismo.

Sin adaptar de manera precisa el comportamiento del molde refractario a las condiciones exigidas por el método de pre-engaste de esmeraldas, no será posible desarrollar el método a nivel técnico y comercial. Este logro viene dado por el conocimiento detallado de los fenómenos que tienen lugar durante todo el proceso de fabricación del revestimiento y su comportamiento durante la colada del metal, prestando especial atención a su comportamiento a las temperaturas de interés: desde la temperatura final del tratamiento térmico hasta la de colada del metal según punto de fusión de la aleación preciosa.

Teniendo en cuenta lo anterior, la presente investigación estuvo encaminada a modificar las propiedades y el proceso de fabricación del revestimiento utilizado en el proceso de microfundición, con el fin de adaptar el método de gemas pre-engastadas a las esmeraldas colombianas.

3 HIPÓTESIS

La presente investigación se basa en la hipótesis de que es posible modificar las propiedades térmicas, del revestimiento refractario utilizado en el proceso de microfundición, introduciendo cambios en su composición y microestructura (fases presentes, porosidad, tamaño de grano), al diseñar un nuevo procedimiento de fabricación que haga uso de las propiedades ofrecidas por diferentes materiales refractarios, manteniendo como aglomerante el yeso; con el fin de adaptar el método de gemas pre-engastas a las esmeraldas colombianas.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Diseñar el procedimiento de fabricación del revestimiento refractario para adaptar el método de gemas pre-engastadas a las esmeraldas colombianas.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Diseñar mezclas refractarias para su aplicación como revestimiento en el método de esmeraldas naturales pre-engastadas, a partir de una selección adecuada de las materias primas y del tratamiento térmico.
- Simular el proceso de microfundición utilizando el método de gemas pre-engastadas, haciendo uso del software SOLID CAST®, teniendo en cuenta la caracterización de las mezclas refractarias por medio de análisis térmico integral, DRX, SEM, permeabilidad y resistencia mecánica.
- Evaluar experimentalmente el comportamiento de los revestimientos refractarios diseñados en el proceso de micro-fundición con el método de esmeraldas pre-engastadas.

5 ESTADO DEL ARTE

El desarrollo del método de gemas pre-engastadas ha permitido a la industria de la joyería aprovechar las ventajas que brinda disminuir los tiempos de fabricación de las joyas y las rupturas ocasionadas durante la manipulación de las gemas durante el engaste manual. No obstante, debido a que dicho método involucra la técnica tradicional de fundición a la cera perdida, la gema soporta las temperaturas del proceso, así que puede fracturarse por la presencia de microgrietas y/o sufrir modificaciones estructurales o la evaporación de inclusiones que opacan su color natural, por lo que las gemas defectuosas son más propensas a sufrir daños[1,7]. Las gemas tampoco son buenas conductoras del calor, siendo susceptibles al choque térmico, por esta razón la etapa de calentamiento/enfriamiento del molde es la más crítica [9].

Dada la importancia de controlar con precisión la temperatura del proceso se han explorado distintas alternativas, que van desde el diseño de aleaciones con menores temperaturas de fusión y mayor colabilidad, el uso de aditivos en el revestimiento que protejan la gema y la modificación del proceso de fabricación del revestimiento para disminuir su temperatura de calcinación. Se ha encontrado que las menores temperaturas de calcinación se pueden compensar con mayores tiempos para este proceso, pero se siguen encontrando defectos de espacios sin llenar o porosidad por contracción [1].

El método de gemas pre-engastadas se ha implementado ampliamente con diamantes gracias a la adición de 2% de ácido bórico a la mezcla refractaria, pero no existen investigaciones documentadas que expliquen el fenómeno teóricamente, aunque de acuerdo con Menon [1], el ácido bórico se hace vidrioso al calentarse y evita que la atmósfera oxidante entre en contacto con la gema. La principal limitación del método para su uso con esmeraldas pre-engastadas, ha sido el rango de temperatura de 350-400°C que impone esta gema, debido a que este efecto protector que brinda el ácido bórico se debe a la fusión del óxido de boro a 577 °C, temperatura a la que la esmeralda sufriría daño[9].

De otra parte, se tiene que la mezcla tradicional del revestimiento refractario está compuesta por cuarzo y cristobalita (materiales refractarios), sulfato de calcio hemidratado (material aglomerante) y agua, la cual debe someterse a ciclos de calentamiento cercanos a los 700°C, que garanticen los cambios de fase característicos de la naturaleza de los materiales refractarios utilizados y así evitar que se den durante el colado del metal fundido. Por lo tanto, la recomendación más usual de McKeer [10] y Lowen [11], es utilizar el método con gemas que soporten estos rangos de temperatura, realizando modificaciones específicas al proceso según el tipo de gema utilizada.

Ingo, et.al. [12] señalan que la variación y el inadecuado control de los parámetros del proceso de fabricación del revestimiento, dan lugar a muchas de las discrepancias reportadas en la literatura. Sin embargo, se sabe que las propiedades de un revestimiento refractario vienen determinadas por las propiedades químicas y físicas de los materiales que lo constituyen y del ciclo térmico al que sea sometido, así como la influencia que ejerzan entre sí al ser mezcladas. Bakr, et.al. [2], afirman que no siempre las propiedades del material estarán entre las de los materiales que lo componen cuando se encuentran en estado puro sino que dependen en mayor medida de las fases que lo constituyen; por lo tanto, la proporción de las fases es una de las variables de proceso más importante.

Ingo [13] encontró que la descomposición del sulfato de calcio se acelera y ocurre a una temperatura inferior cuando es mezclado con la sílice, estando alrededor de los 1050°C, temperatura a la que funden las aleaciones de oro, aumentando la posibilidad de que los gases producto de la descomposición térmica migren hacia la aleación líquida y causen porosidad por gases. Sbornicchia, et.al. [14], reportaron que al cambiar el sulfato de calcio hemihidratado (CaSO_4) por óxido de calcio (CaO), se promueve la formación de fases $\text{Ca}_x\text{SiO}_{x+2}$, cuya descomposición ocurre alrededor de los 1400°C, siendo muy superior a la temperatura de colada

cuando se trabaja con oro. Todo lo anterior, confirma la marcada influencia de los materiales refractarios sobre la estabilidad térmica del revestimiento.

Por otro lado, es fundamental analizar la interacción entre el refractario y el aglomerante, especialmente en lo relacionado con los posibles cambios dimensionales del revestimiento durante el calentamiento. Al perder su agua de cristalización por encima de los 300 °C, el yeso se contrae fuertemente, por lo que si se trabajara sólo, se rompería durante este proceso, teniendo graves errores dimensionales al colar las piezas fundidas. Horton[8] señala que los materiales refractarios utilizados en la fabricación del revestimiento deben experimentar cambios de fase o tener una expansión térmica tal que le permita compensar la contracción del yeso y estabilizar la expansión térmica del molde, así que no recomienda el uso de refractarios como la sílice fundida y otros que no cumplan esta función.

Sin embargo, Horton también encontró que al variar la proporción de cuarzo y cristobalita en la mezcla refractaria se lograban importantes modificaciones en la expansión térmica experimentada por el revestimiento, relacionadas con las transformaciones de fase de cada tipo de sílice. Es de resaltar que al eliminar el contenido de cuarzo de la mezcla se podría lograr la estabilidad dimensional del molde con temperaturas de cocción de 400-450°C sin peligro de experimentar cambios de fase durante el colado de la aleación. Esto demuestra la importancia de no limitar la mezcla refractaria a los materiales usados tradicionalmente y los procesos de fabricación que los acompañan.

En su revisión, Pattnaik, et.al., [15] señalan que la circonita se utiliza ampliamente en la fundición a la cera perdida como una fina capa primaria debido a su estabilidad a elevada temperatura, lo que le permite estar en contacto con el metal sin alterar su morfología. En los procesos de microfundición de joyería no se ha encontrado el uso de estas capas primarias, aunque en el método de gemas pre-engastadas podrían actuar como protectoras de las gemas. De hecho, existen diversas alternativas para la fabricación de los revestimientos refractarios que

deben ser exploradas a la luz de los requerimientos del método de gemas pre-
engastadas con esmeraldas naturales.

La diversidad de variables que se deben controlar y su influencia sobre las distintas etapas del proceso, ponen de manifiesto la necesidad de hacer uso de una herramienta muy útil en los procesos de manufactura: la simulación. Tal como lo manifiesta Pattnaik[15], esta permite modelar de forma precisa la física del proceso, con el fin de identificar y controlar variables efectivamente; también permite disminuir los costos de experimentación y de producción al disminuir los ensayos y errores experimentales. En la presente investigación, esta herramienta será de gran utilidad a la hora de evaluar los perfiles de temperatura que se desarrollen en el molde durante el colado de la aleación, y su efecto sobre el enfriamiento de la misma; de esta manera se podrá predecir la temperatura de contacto del metal con la gema y establecer los límites de temperatura entre los que es posible desarrollar el proceso.

De gran importancia será conocer la velocidad de transferencia de calor entre el metal y el molde, y el molde y los alrededores, como lo señala Chattopadhyay[16] quien desarrolló un modelo teniendo en cuenta la transferencia de calor del metal fundido hacia el molde (convección) y la transferencia de calor del molde hacia los alrededores (radiación). Hace casi dos décadas, Upadhyay, et.al., [17] habían propuesto un modelo para simular el proceso de micro-fundición, basado en el análisis del proceso de transferencia de calor durante la solidificación. Y como señalan Wannarumon, et.al.[18], actualmente se pueden disponer de diversos simuladores en el mercado, cuya característica común es que se requiere conocer las propiedades térmicas del molde (conductividad térmica, calor específico).

La conductividad térmica de un material cerámico depende de su porosidad, la composición de las fases presentes y de su composición mineralógica. Tal como plantean García-Ten, et.al. [19], materiales con la misma composición química pero con diferentes fases cristalinas, presentarán diferencias en su conductividad térmica, pues ésta estará dada por la conductividad térmica de las fases presentes. Debido a que los materiales cerámicos constituyen sistemas

heterogéneos, donde la distribución de las fases ejercerá una fuerte influencia sobre sus propiedades finales, se espera que las propiedades térmicas de una mezcla refractaria estén acordes a los materiales refractarios que la componen; por lo tanto en el diseño de mezclas se deberán establecer las propiedades que se espera obtener para una adecuada selección de los materiales utilizados.

Como lo señalara Horton[8], la dilatación térmica que experimentan los materiales refractarios es otra de las propiedades térmicas determinantes en su selección para el diseño de mezclas, tanto por la influencia que ejerce sobre la precisión dimensional de la pieza fundida como por la estrecha relación que guarda con la resistencia al choque térmico. A diferencia de la conductividad térmica, la dilatación térmica se relaciona de manera inversa con la resistencia al choque térmico y también depende de las fases presentes y su distribución en el material refractario.

La estrecha relación entre la conductividad y la dilatación térmica con la resistencia al choque térmico, es muy relevante debido a que las fallas producto de este choque constituyen unos de los principales problemas de los materiales refractarios durante su uso; por lo tanto, Jonas, et.al. [20] recomiendan utilizar materiales con moderados coeficientes de dilatación térmica. Se deben encontrar los valores de conductividad y dilatación térmica, que permitan desarrollar perfiles de temperatura adecuados para el flujo y solidificación del metal, así como cambios dimensionales ajustados a los requerimientos del proceso, sin comprometer la resistencia al choque térmico.

Maoa, et.al., [21] sistematizaron los valores de capacidad calorífica y coeficiente de dilatación térmica para la sílice en sus diferentes polimorfismos. Encontraron, por ejemplo que la capacidad calorífica es diez veces mayor en la cristobalita que en el cuarzo alfa, y para ambas fases, tal propiedad aumenta con la temperatura, pero disminuye significativamente al producirse las transformacionespolimórficas a 225 °C para la cristobalita y 550°C para el cuarzo alfa. Estos autores también encontraron que el coeficiente de expansión térmica del cuarzo alfa tiene una

marcada dependencia con la temperatura, mientras que en la cristobalita es independiente de la temperatura, corroborando los resultados de Horton[8].

En su trabajo, Hamidouchea, et.al.[22], concluyeron que la mullita presenta bajos valores de conductividad y coeficiente de dilatación térmica, los cuales pueden aproximarse como independientes de la temperatura debido a su excelente estabilidad térmica. En este sentido, Mézquita, et-al. [23], demostraron que la adición progresiva de la mullita a mezclas refractarias disminuye los valores de dilatación y conductividad térmica. De otra parte, Kolli, et.al. [24] han encontrado que la chamota puede aportar a las mezclas refractarias elementos mineralógicos ya transformados, confiriendo estabilidad volumétrica al revestimiento durante la cocción. Uno de los materiales refractarios más interesantes debido a su excelente resistencia al choque térmico es el grafito; de acuerdo con Liua, et.al. [25] esta resistencia viene dada, en parte, por su elevada conductividad y coeficiente de dilatación térmica, y al ser añadido a las mezclas refractarias puede aportar expansión volumétrica al molde. En el mismo sentido, Kolomeisy, et.al [26] afirman que se pueden presentar cambios en el coeficiente de transferencia de calor en el grafito del orden del 15% en función de la temperatura, que pueden afectar significativamente su resistencia al choque térmico durante el proceso de colada e inducir fallas en el molde.

En el proceso de fabricación del revestimiento, se debe tener en cuenta que además de la influencia de la composición mineralógica sobre sus propiedades térmicas y mecánicas, la estructura final del molde también puede introducir modificaciones importantes en estas propiedades y jugar un papel clave a la hora de diseñar el proceso de microfundición. En este sentido, la porosidad del material es una característica que se debe controlar cuidadosamente, debido a que está relacionada con tres propiedades fundamentales de los revestimientos: la conductividad térmica, la permeabilidad y el acabado superficial. Tal como señalan, García-Ten, et.al. [19], es importante tener en cuenta no sólo la porosidad total, sino también la distribución de tamaño de poros y la interconexión entre estos.

Por lo general, al aumentar la porosidad se reduce la conductividad térmica, debido a que la transferencia de calor al interior de los poros es menor que en el material cerámico, asumiendo que sólo se encuentra aire en su interior. De acuerdo con Kolomeisky & Kazantsev[26], aún sin el uso de aditivos que promuevan la formación de poros, la producción de vapor de agua durante la deshidratación del yeso y la liberación de CO_2 y H_2O durante el calentamiento de la cera, dan lugar a la producción de poros en la estructura cerámica. Según Ingo, [13], a temperaturas elevadas, esta estructura porosa puede variar debido al incremento del espacio entre las partículas del revestimiento, inducido por el tratamiento térmico; el fenómeno que tiene lugar es la destrucción progresiva de la red de cristales en forma de aguja del sulfato de calcio, haciéndose más pequeña y redondeada.

Yaman, et.al. [27] encontraron que la distribución del tamaño de partícula de los materiales que componen el revestimiento ejerce una fuerte influencia sobre el tamaño de los poros y la expansión térmica del molde; para esta última, aparentemente su relación es inversa, mientras que a menor tamaño de partícula, menor diámetro de los poros. Esta característica mejora la calidad superficial de la fundición, pero disminuye la permeabilidad del molde, como resultado, el metal podría no llenarlo completamente dando lugar a una fundición defectuosa, lo cual fue comprobado por Carter[28] en su investigación.

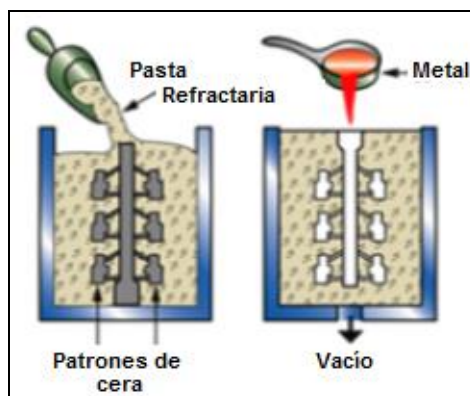
Una de las soluciones más usuales para un molde con baja permeabilidad, es elevar la temperatura del metal y del molde en el momento de la colada para favorecer su llenado. Aunque en general lo que se busca es mejorar la permeabilidad del molde, la cual es particularmente importante para el método de gemas pre-engastadas, porque permite disminuir las temperaturas a las que se expone la gema al favorecer la colabilidad del metal. De acuerdo con Sbornicchia [14], las permeabilidades más bajas se obtienen con tamaños de partículas menores y de forma acicular, por lo tanto la modificación de la permeabilidad deberá tener en cuenta estas variables; para el caso del yeso se recomienda que tenga forma de aguja [14].

6 MARCO TEÓRICO

6.1 PROCESO DE FUNDICIÓN A LA CERA PERDIDA

Este proceso consiste en la fabricación de piezas fundidas, a partir de un modelo desechable de cera. Las piezas obtenidas tienen excelente acabado superficial, estrecho control dimensional, elevada precisión en el copiado de los detalles de los moldes y ausencia de líneas de unión en la pieza colada; además permite reproducir cualquier diseño de joyería de manera múltiple. Por estas razones ha sido implementado desde hace siglos⁶ con excelentes resultados en la fabricación de piezas de joyería y más recientemente ha hecho posible la masificación de su producción[29]. Un esquema básico del proceso se presenta en la Figura 1.

Figura 1. Esquema del proceso de fundición a la cera perdida



Fuente: http://extatico.es/blog_ext/?p=126 [29]

Sus etapas principales son:

- ✓ *Elaboración de una matriz o patrón* (de metal o caucho), para la inyección del modelo de cera. Este patrón debe tener la misma geometría que la pieza fundida a obtener a partir de él, pero con una tolerancia de dimensiones que le permita compensar su contracción volumétrica y la del metal fundido durante la solidificación.

⁶ Hay figuras obtenidas por este método que datan del siglo VII antes de nuestra era

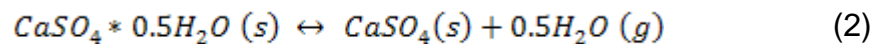
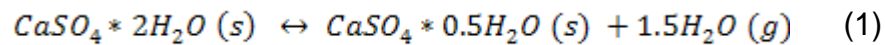
- ✓ *Inyección de la mezcla de cera* con ayuda de presión y temperatura; estas dependen de las dimensiones interiores de las boquillas de inyección como de la masa y complejidad del modelo. Del control adecuado de esa etapa dependerá la exactitud del modelo en relación al patrón.
- ✓ *Desmoldado del modelo de cera y adhesión al canal de vaciado*; estos pasos conforman la fabricación del árbol de cera. El número de modelos por cada árbol de cera depende de la geometría y dimensiones de la pieza.
- ✓ *Elaboración de la pasta refractaria*, que consiste en mezclar cantidades establecidas de material refractario, material aglomerante, aditivos (en caso de ser necesario) y agua. En los revestimientos refractarios para joyería estos materiales son: cuarzo y cristobalita (70 - 75 %), yeso (20 - 30 %), ácido bórico (1 %) y agua desionizada (39 – 42 mL / 100 g), respectivamente (McKeer, 2004)[11]. También se han desarrollado mezclas comerciales, cuya preparación debe realizarse de acuerdo a la recomendación del fabricante, pudiendo variar la cantidad de agua así como la presencia de aditivos.
- ✓ *Recubrimiento refractario del árbol de cera*, que conformará el molde cerámico donde se colará el metal fundido. En joyería, la fabricación de este molde tradicionalmente se realiza por la técnica del “molde grueso” que consiste en vaciar la pasta de material refractario – revestimiento – en un recipiente donde se ha ubicado el modelo de cera.

Existe otra técnica utilizada en el proceso de fundición a la cera perdida, denominada “moldeo en cáscara”. Consiste en sumergir el árbol de cera en capas sucesivas de pasta refractaria, cada una de las cuales posee características particulares de acuerdo a la función que cumplen en el molde. La primera capa debe ser de granulometría muy fina pues es la que dará el acabado superficial a la pieza fundida, las demás capas tienen granulometría más gruesa y conforman la estructura del molde.

- ✓ *Descerado*, o eliminación de la cera para dejar en su lugar las cavidades que se ocuparán con el metal fundido. Se realiza una vez el molde ha fraguado completamente y consiste en calentarlo hasta una temperatura entre 85 – 95 °C, con el fin de que la cera se funda y salga del molde por gravedad. Para

evitar residuos de cera que den lugar a defectos de fundición se recomienda realizar el descerado con ayudar de vapor, debido a que su salida se favorece por acción de la presión y garantizala remoción total de la cera [30].

- ✓ *Calcinación del molde refractario.* Es el proceso de calentamiento del molde, a velocidades y temperaturas que garanticen las propiedades requeridas para el colado del metal fundido. Durante el calentamiento se producen tres momentos de pérdida de agua: la que proviene de la elaboración del molde, el paso de sulfato de calcio dihidratado a sulfato de calcio semihidratado (127 °C), ecuación 1, y la formación de yeso puro (165 °C), ecuación 2. [11, 31]



También se tiene la contracción del yeso que es compensada por la expansión térmica de la sílice y sus transformaciones polimórficas. Para garantizar la estabilidad de estas transformaciones y las propiedades mecánicas del molde, este se debe calentar hasta 650 – 700 °C, manteniéndolo durante 4 – 6 horas a esta temperatura[30]. Posteriormente se enfría hasta la temperatura necesaria para el colado (500 – 550°C).

- ✓ *Colado del metal fundido* en el molde refractario precalentado. Se puede realizar por tres técnicas: por gravedad, en una máquina de vacío o en máquinas centrífugas[32].La definición de los parámetros de esta etapa, es de vital importancia para el éxito del proceso. Por lo general, la temperatura de colado del metal debe estar 100 °C por encima del punto de fusión de la aleación con el fin de garantizar el llenado completo del molde antes del inicio de la solidificación. Cuando se trabaja con aleaciones de oro, la temperatura del molde debe estar por encima de los 500 °C para evitar que el choque térmico ocasione daños en el molde y se desarrollen perfiles de temperatura inadecuados para la solidificación del metal.

- ✓ *Desmoldado de la pieza metálica.* El molde es destruido en esta etapa del proceso, tratándose de un procedimiento relativamente fácil bajo dos condiciones: se aprovecha la transformación térmica reversible de la sílice y el choque térmico que se induce en el molde tras un enfriamiento rápido con agua, cuando el molde se encuentra a 250 °C aproximadamente.
- ✓ *Acabados.* Consta del corte de las piezas metálicas para separarlas del bebedero y revisar que cumplan los requerimientos de diseño, aspecto y dimensiones.

6.2 MÉTODO DE GEMAS PRE-ENGASTADAS

En joyería, el término “engaste” hace referencia a la fijación de la gema en la pieza fundida. De su adecuada realización depende el valor que adquiera la pieza y le permite constituirse como joya, por lo que es considerado el arte más fino del joyero. Para que un proceso de engaste sea considerado exitoso, se debe cumplir que: 1) ni la gema, ni la pieza se deterioren en el proceso; 2) sirva para resaltar el color y brillo de la gema; 3) la sujeción a la joya sea precisa [33].

Con el fin de resaltar la calidad de la gema y optimizar la producción de joyas – que por lo general es manual – esta técnica ha ido evolucionando con el tiempo. Cada innovación ha solucionado inconvenientes de las técnicas previas, pero también ha introducido nuevos retos para el diseño de los procesos de fabricación. Por ejemplo, cuando se pasó del engaste cerrado al engaste abierto se dejaron al descubierto más facetas de la gema, permitiendo admirar toda su belleza, pero al mismo tiempo exigió el uso de gemas libres de imperfecciones que quedaban ocultas en el método previo[33]. Esta peculiaridad pone de relieve el hecho de que el tipo y calidad de la gema determinan el tipo de engaste que pueda aplicarse.

En la técnica de gemas pre-engastadas, estas se fijan en el molde de caucho donde se va a inyectar la cera o en los modelos de cera antes de cubrirlos con la pasta cerámica, como se observa en la Figura 2; de esta forma las gemas quedarán fijadas a la pieza fundida en el mismo proceso de colado y solidificación,

sin necesidad de procesos de engaste posteriores. Al ampliar el uso de la técnica con distintas aleaciones y gemas, ha sido posible producir joyas de forma masiva, debido al incremento de la eficiencia y la reducción de costos. Pero debido a que las gemas estarán sometidas a las elevadas temperaturas del proceso de microfusión, sus propiedades deben permitirles soportar estas temperaturas sin sufrir daños, como apertura, rompimiento, cambio de color u opacidad.

Figura 2. Fijación de gemas en modelo de cera



Fuente: http://www.srs-ltd.co.uk/technical/datasheet_stonecasting_suzwade.html [1,2]

Una de las principales ventajas del método es que puede utilizarse sin necesidad de instalar maquinaria nueva ni adquirir herramientas costosas. Las principales modificaciones en el proceso de fabricación, están relacionadas con la capacitación de los trabajadores; con la forma de hacer los modelos, de inyectar la cera y de fundir, para garantizar un ajuste fuerte de las gemas; y con las propiedades del molde refractario, para adaptar el método a aquellas gemas que no ha sido posible pre-engastar, como las esmeraldas[34].

6.3 ESMERALDAS NATURALES

La esmeralda (Anexo 1) está formada de berilo, mineral que es incoloro cuando se encuentra puro, pero que en presencia de pequeñas cantidades de cromo y vanadio adquiere un intenso color verde, característico de dicha gema y una de sus propiedades más valiosas. Se puede definir como silicato de berilio y aluminio

con cromo, y su fórmula química es $Be_3Al_2(SiO_3)_6$. Es una piedra preciosa muy valorada debido a su rareza, desde la antigüedad se descubrieron piedras preciosas de color verde, pero la cristalinidad de la esmeralda le confiere mayor transparencia y por lo tanto, mejor aspecto.

Los gemólogos utilizan específicamente el filtro Chelsea para identificar las esmeraldas; este filtro consiste en una película de gelatina teñida diseñada para transmitir el rojo y absorber el verde, por lo que a través de este filtro las esmeraldas se ven rojas o rosadas. La aparición de las esmeraldas sintéticas hizo menos útil esta técnica de identificación [35]. A pesar de esto, el color sigue siendo la característica más representativa para evaluar la calidad de la esmeralda, en realidad no existe límite para el color, cuánto más verde es la esmeralda más valor tiene.

De ahí que otro de sus criterios de valoración, la calidad de la talla, se realice con el fin de resaltar el color y no el brillo. El peso, la pureza y origen de la esmeralda terminan de conformar el conjunto de características a evaluar para determinar su valor. Entre estas, el origen es determinante y las esmeraldas colombianas son consideradas las más valiosas del mundo, tanto así que si se tiene una esmeralda de otro lugar con mejores propiedades físicas que una colombiana, esta última se considera “más valiosa” [6].

Es difícil encontrar esmeraldas sin fisuras, además son malas conductoras del calor, por lo que son susceptibles a romperse por choque térmico. Teniendo en cuenta que las esmeraldas se forman en depósitos de pegmatita o venas hidrotermales de ambientes metamórficos, donde las temperaturas oscilan entre 398 a 498 °C y presiones que ascienden a 1 – 3 kBar, al ser sometidas a estas mismas temperaturas o superiores, pueden presentar cambios en su estructura que dan lugar a la pérdida de propiedades valiosas [36]. De otra parte, las inclusiones presentes (sólidas y gaseosas) pueden volatilizarse en estos rangos de temperatura, dando lugar a mayores daños en la gema.

Por estas razones, el uso tradicional que se ha dado a las esmeraldas en joyería, ha sido a través de los métodos tradicionales de engaste donde la gema no sufre por los rangos de temperatura del método de gemas pre-engastadas.

6.4 MOLDES REFRACTARIOS PARA FUNDICIÓN DE JOYERÍA

Los moldes refractarios están compuestos de una porción principal de materiales altamente refractarios unidos por un aglomerante. El papel del aglomerante es proporcionar una unión refractaria entre las partículas refractarias y dar suficiente resistencia al molde para soportar los esfuerzos que se pueden desarrollar durante su preparación: fraguado y calcinación [15].

Las propiedades de un revestimiento están fuertemente relacionadas con las propiedades químicas y físicas de los materiales que lo constituyen, así como los ciclos de revestimiento, descerado y cocción; por lo que es importante evaluar las materias primas de forma individual, así como la mezcla formada por ellas[13]. Además de contener el metal fundido, el molde también puede proteger la gema si se inducen modificaciones en sus propiedades térmicas, tanto con las materias primas como con el proceso de fabricación.

6.4.1 Propiedades. La evaluación del molde refractario se realiza en función de las propiedades que adquiere durante su fabricación y que determinan su comportamiento en el proceso de microfusión. Las más relevantes son:

- ✓ Permeabilidad. Esta se define como la capacidad de permitir el flujo de gas a través de un material; en fundición dará la facilidad para evacuar los gases durante el vaciado del metal a través del molde y está relacionada con la fluidez del metal, a menor permeabilidad más dificultad para que el metal fluya por la cavidad y la llene[28]. Como el aumento de la permeabilidad se ha relacionado con la porosidad del material, y esta conduce a disminuir la calidad superficial de la fundición, se ha optado por aumentar la temperatura de colado del metal, que no es recomendable para el método de gemas pre-engastadas. Es posible aumentar la permeabilidad controlando el tamaño de

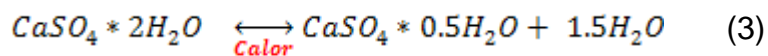
partícula y su distribución en la matriz, e induciendo la formación de microporos.

- ✓ Propiedades mecánicas. El molde debe resistir los esfuerzos que se generan en las etapas de descerado y colado del metal, sin fracturarse. La combinación de los ciclos de contracción/expansión que experimentan el material aglomerante y el refractario, ha permitido obtener comportamientos adecuados en la mezcla sílice/yeso. Esto no implica que no existan otras opciones de mezcla, tanto de diferente naturaleza de refractario como de proporción en la mezcla, que produzcan buenos resultados.
- ✓ Resistencia al choque térmico. Es la capacidad del molde de soportar las fallas inducidas por los esfuerzos térmicos. Viene dada por la magnitud del cambio de temperatura, siendo más severa cuando mayor es el cambio, y por las propiedades mecánicas y térmicas del material, es mejor en materiales cerámicos que tienen alta resistencia a la fractura y alta conductividad térmica así como bajo módulo de elasticidad y bajo coeficiente de expansión térmica [37]. Permite evaluar los gradientes de temperatura que puede soportar el molde durante el proceso.
- ✓ Capacidad calorífica (C_p). Propiedad que indica la habilidad del material para absorber calor de los alrededores, representando la cantidad de energía requerida para producir un aumento de la unidad de temperatura (1°C ó 1 K). Es importante en términos de la energía requerida para la calcinación del molde, y por tanto la eficiencia del tratamiento térmico para alcanzar las temperaturas requeridas para conferir las propiedades al molde[37].
- ✓ Conductividad térmica (k). Es la capacidad de conducir el calor a través de la estructura cristalina del material, desde una región de alta temperatura a una de baja temperatura. En los materiales cerámicos, los fonones son los principales responsables para la conductividad térmica. Debido a que el aumento de la difusión de las vibraciones de la red se vuelve más pronunciada con el aumento de la temperatura, la conductividad térmica disminuye cuando aumenta la temperatura, a temperaturas relativamente bajas. La porosidad puede tener una influencia muy marcada sobre la conductividad térmica,

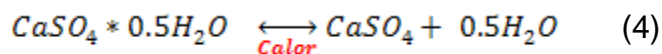
reduciéndola a medida que esta aumenta, en particular para tamaños de poro grandes[37]. La evaluación de esta propiedad es fundamental para establecer los perfiles de temperatura que se desarrollarán en el molde durante la colada del metal y por ende, el proceso de solidificación de la aleación.

- ✓ Expansión térmica. Indica el cambio de volumen que experimenta un material durante el calentamiento, por lo general es baja en los materiales cerámicos, aunque de acuerdo a la naturaleza del material pueden existir importantes diferencias entre ellos. Es un indicativo importante de los cambios volumétricos que experimenta el molde durante el tratamiento térmico, y por consiguiente los parámetros de diseño a tener en cuenta para el modelado de las piezas, con el fin de mantener las dimensiones deseadas en las mismas.

6.4.2 Aglomerante. En los moldes para fundición de joyería, el aglomerante por excelencia es el yeso o sulfato de calcio($CaSO_4$), debido al excelente copiado de detalles que proporciona al molde.La única materia prima para su obtención es la roca natural en su forma dihidratada ($CaSO_4 * 2H_2O$), que tras someterse a un proceso de deshidratación parcial a elevada temperatura, sin exceder los 170 °C, conduce a la reacción descrita en la ecuación 3[38]:



Cuando la temperatura de calcinación excede los 170 °C se obtiene la anhidrita soluble ($CaSO_4$), caracterizada por su inestabilidad química y tras absorber agua proveniente de la humedad atmosférica, pasa fácilmente a la forma hemidratada ($CaSO_4 * 0.5H_2O$), según la reacción descrita en la ecuación 4:



Estas reacciones, permiten afirmar que al añadir agua al yeso, tanto en su forma anhidrita como hemihidrato, se formarán cristales de yeso dihidratados

($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), promoviendo la formación de una pasta viscosa, al interior de la cual se da un proceso de crecimiento continuo de estos cristales dihidratados, conocido como *fraguado*; cuyo límite viene dado por la saturación de cristales en la pasta[8].

A temperaturas superiores a 300 °C, el yeso pierde su agua de cristalización y se contrae fuertemente, por lo que si se trabajara sólo se rompería durante el proceso de calentamiento y se tendrían severos errores dimensionales al colar las piezas fundidas; por esto es necesario mezclarlo con un refractario que compense estos esfuerzos de contracción.

Y a temperaturas cercanas a 1000 °C, se promueve la descomposición térmica del yeso, fenómeno que ha sido ampliamente investigado y que depende de las condiciones experimentales, tales como la atmósfera y la velocidad de calentamiento; en particular, a una baja velocidad de calentamiento tiene lugar la formación de cristales de elevada área superficial denominados $\beta - CaSO_4 III$, el consiguiente calentamiento de partículas sueltas conduce a la formación de $\alpha - CaSO_4 IV$ [39]. El efecto de la forma y tamaño de las partículas del yeso sobre las propiedades finales de los materiales obtenidos a partir de él, es determinante en la selección del tipo de yeso según la aplicación en la que será utilizado.

De forma general se sabe que cuanto mayor sea la finura del yeso, más completa será la reacción con el agua y por lo tanto, la calidad del producto, en especial su acabado superficial. La mayor cantidad de partículas finas en una mezcla de yeso también aumenta la cantidad de agua requerida para lograr una pasta con la consistencia apropiada para el proceso y disminuye el tiempo de fraguado de la mezcla [38]. Debido a que el proceso de microfundición requiere gran definición en los detalles de las piezas de joyería, el yeso utilizado en la fabricación de los revestimientos es de gran finura (alrededor de 10-20 μm); en consecuencia, la cantidad de agua utilizada en el diseño de mezcla, se convierte en una variable determinante a la hora de definir las propiedades del revestimiento y la viabilidad de su aplicación tecnológica.

6.4.3 Refractorio. Los materiales refractarios compensan la contracción del yeso y estabilizan el cambio volumétrico del molde. Por esta razón, los materiales que tengan baja expansión térmica o no experimenten cambios de fase durante el calentamiento, no han sido de interés para la fabricación de moldes refractarios para microfundición[8].

Estos materiales se han concentrado en la sílice en dos de sus fases: cuarzo y cristobalita, en proporciones de 28-32% y 40-45% respectivamente. El cuarzo alfa presenta la transformación polimórfica a cuarzo beta a 570°C, mientras que la cristobalita sufre polimorfismo a 270°C; bajo esta condición el material tiene la misma composición química pero diferente estructura cristalina. Las mezclas de revestimiento son más resistentes a elevados contenidos de cristobalita que de cuarzo, debido a que el mayor cambio volumétrico experimentado por la cristobalita durante el calentamiento, da lugar a una estructura más compacta[35]. No obstante, existe una gama de materiales refractarios cuyo uso en la fabricación de moldes se puede evaluar en función de sus propiedades térmicas y mecánicas.

A continuación se resumen algunas de las características más importantes de los materiales refractarios empleados para el desarrollo de los revestimientos en el presente proyecto.

6.4.3.1 Mullita. La mullita es un material cerámico, siendo la única fase cristalina en el sistema sílice-alúmina que es estable bajo condiciones normales de presión atmosférica, en un amplio rango de temperaturas [22]. Se considera uno de los materiales cerámicos más importantes, debido a sus propiedades: altos módulos de ruptura y resistencia a la compresión en frío y en caliente, estabilidad química, estabilidad térmica y bajo coeficiente de expansión térmica [40]. Su fórmula química típica es $3Al_2O_3 * SiO_2$, aunque en realidad su composición varía en un amplio rango de composiciones $Al_2[Al_{2+2x}Si_{2-2x}]O_{10-x}$, que dan lugar a toda una gama de soluciones sólidas. Raramente se encuentra en estado natural, por

lo que se obtiene de forma sintética[41].

A pesar de la gran estabilidad térmica de la mullita, sus propiedades térmicas más relevantes son dependientes de la temperatura, como se describe en las siguientes ecuaciones [22]:

Coefficiente de dilatación térmica:

$$\alpha_M(T) = -10^{-17}T^4 + 4.10^{-14}T^3 - 4.10^{-11}T^2 + 2.10^{-8}T + 7.10^{-7} \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$$

Módulo de Young:

$$E_M(T) = -0.0157T + 203.8 \text{ (GPa)}$$

Conductividad Térmica (de 20 a 800 °C):

$$\lambda_M(T) = 10^{-17}T^6 - 6.10^{-14}T^5 + 8.10^{-11}T^4 - 5.10^{-8}T^3 + 10^{-5}T^2 - 0.0022T + 5.165 \text{ (W/m K)}$$

Calor específico:

$$Cp_M(T) = 2.10^{-14}T^6 - 8.10^{-7}T^5 + 10^{-7}T^4 - 10^{-4}T^3 + 0.7T^2 - 17.09T + 2456 \text{ (J/kg K)}$$

En la Tabla 1, se consignan algunos valores de las propiedades más relevantes de la mullita [42].

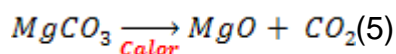
Tabla 1. Propiedades de la mullita

Propiedad	Valor	Referencia
Peso molecular (g/mol)	426	
Sistema cristalino		
Ortorrómbico (A°)		
a	7.584±0.003	Burnham (1963)
b	7.693±0.003	
c	2.890±0.003	
Volumen celda unitaria (A°³)	168.61±20	
Densidad teórica (g/cm³)	3.16 – 3.22	Burnham (1963)
Punto de fusión (°C)	1850	Aramaki y Roy (1962)
Dureza (mohs)	7.5	Grofcsik y Tamás (1961)
Hábito cristalino	Acicular o prismático	Lohre y Urban (1960)
Conductividad térmica, 0%		Shaffer (1964)

porosidad (cal/s/cm ² /°C/cm)		
100 °C	0.0145	
200 °C	0.0132	
400 °C	0.0113	
600 °C	0.0103	
800 °C	0.0097	
1000 °C	0.0095	
1200 °C	0.0093	
1400 °C	0.0093	
Expansión térmica ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)		
De 20-1325 °C	4.5	Shaffer (1964)
De 25-500 °C	4.63	
De 25-1000 °C	5.13	
De 25-1500 °C	5.62	

Fuente: Schneider, H., Komarneni, S. [42]

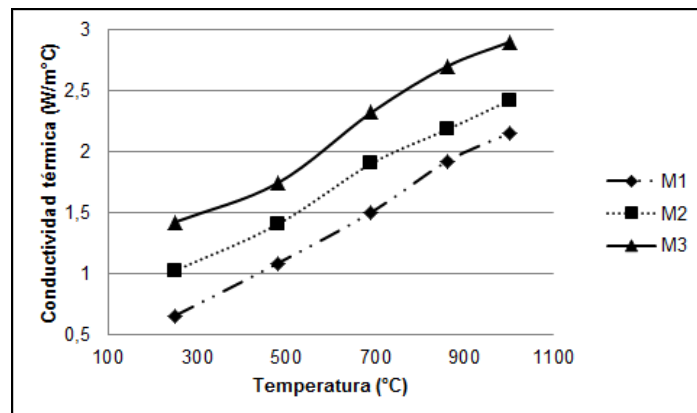
6.4.3.2 Óxido de Magnesio. El óxido de magnesio (magnesita) es un mineral que no se puede encontrar fácilmente en la naturaleza, debido a que su elevada reactividad con el vapor de agua de la atmósfera conduce a la formación de hidróxido de magnesio, lo que le impide formar depósitos de sal o rocas. El método más utilizado para su obtención es la calcinación a muerte de la magnesita, o carbonato de magnesio, siguiendo la reacción descrita en la ecuación 5:



Esta reacción puede ocurrir desde 600 °C hasta 3000 °C, y el resultado del tipo de óxido de magnesio obtenido dependerá del modo de origen y la composición mineralógica de la magnesita primaria, así como de la temperatura y el tiempo de calcinación. De esta forma, se distinguen tres tipos de magnesita: ligeramente calcinada (magnesita de mediana reactividad) obtenida en un rango de temperatura entre 600 °C y 1000 °C; fuertemente calcinada, obtenida en el rango entre 1100 °C y 1450 °C; y magnesita calcinada a muerte, que se obtiene a temperaturas entre 1650 °C y 2200 °C, esta última se considera inerte a la hidratación.

Los bajos valores de conductividad térmica reportados en la Figura 3 [43], producen una baja resistencia al choque térmico, propiedad indeseable para el proceso de microfundición. Sin embargo, la ausencia de transformaciones de fase no exige tratamientos térmicos a temperaturas específicas para conferirle resistencia mecánica a las piezas fabricadas con este material. La magnesia fuertemente calcinada tiene baja actividad química, por lo que no se espera que se expanda como resultado de un proceso de hidratación, igualmente al eliminar la mayor cantidad de poros durante la calcinación se crea un cuerpo más denso con características químicas y mecánicas adecuadas al aumentar la temperatura, lo que implica una mayor estabilidad química [43].

Figura 3. Evolución de la conductividad térmica con la temperatura para tres composiciones de óxido de magnesio



	Mg	O	Si	Zr	Ca	Fe	P	Al
M1	51.21	43.06	1.55	0.49	1.43	2.21	0.15	-
M2	53.25	42.93	1.01	0.13	1.54	0.87	0.08	0.33
M3	50.99	42.90	2.10	0.34	2.65	1.53	0.09	0.18

Fuente: Alvarado, E. [43]

6.4.3.3 Chamota. La chamota es un material cerámico de origen sintético, obtenido a partir de la mezcla de residuos sílico-aluminosos calcinados y molidos, con arcilla cruda para conferir plasticidad a la pasta obtenida. Debido a que las

fuentes de material calcinado varían considerablemente, el conocimiento detallado de su composición elemental indicará qué propiedades esperar de la chamota utilizada. Sin embargo, se ha encontrado que las propiedades tecnológicas de un producto cerámico dependen fuertemente de las condiciones de operación para su obtención: técnica de secado y conformado, temperatura de calcinación, gradiente térmico [44].

En el caso de la chamota, la porosidad aparente y densidad obtenidas en el producto final dependerá del grado de sinterización de las partículas, que a su vez depende de la temperatura de calcinación de la materia prima. Se obtendrán valores superiores de resistencia mecánica, a medida que se promueva la densificación del material como resultado de su mayor vitrificación [45]. No obstante, al ser la arcilla quemada su componente principal, de forma general puede afirmarse que su característica principal es su elevada refractariedad y resistencia mecánica a elevadas temperaturas, cercanas a 800°C.

En cualquier caso, la chamota es una arcilla calcinada (o “quemada”) a temperaturas superiores al rango de la temperatura de trabajo. Dada la relativa finalización de todas las reacciones térmicas en este material, las tensiones de sinterización son reducidas y no experimentará transformaciones de fase durante su uso. Lo anterior, tiene marcada relevancia en lo referente a la estabilidad dimensional de los materiales fabricados a partir de chamota. Debido a que se requiere el uso de algún tipo de aglomerante, la influencia de este sobre las propiedades del material obtenido deberá evaluarse para el tipo de chamota y la naturaleza del aglomerante particular.

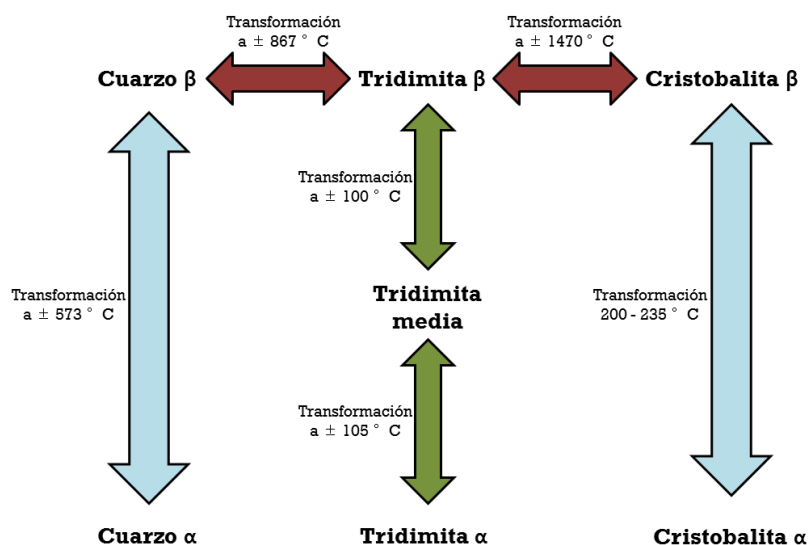
Estas características de estabilidad térmica de la mullita, el óxido de magnesio y la chamota, las hacen atractivas para ser usadas como material refractario en reemplazo de la sílice, en la mezcla para la fabricación de moldes de microfundición. Si bien las transformaciones polimórficas del cuarzo y la cristobalita compensan la contracción del yeso durante el fraguado, para conferir estabilidad dimensional al molde, y su reversibilidad ayuda en el desmoldeo de la pieza

fundida, tal polimorfismo obliga a calcinar el molde a temperaturas críticas para las esmeraldas naturales. Por tanto, el uso de materiales que no experimenten transformaciones polimórficas en el rango de temperatura establecido, permite diseñar procedimientos de fabricación de moldes cuyas temperaturas de calcinación garanticen la conservación de las propiedades de las esmeraldas, además las consideraciones dimensionales a que haya lugar pueden ser evaluadas en los diseños de las piezas de joyería.

6.4.3.4 **Sílice** . El óxido de silicio (SiO_2) es considerado el mineral más abundante en la corteza terrestre, se caracteriza por poseer tres formas polimórficas estables a presiones inferiores a 3 GPa (cuarzo, tridimita y cristobalita), cada una con una forma a baja y elevada temperatura, denominadas alfa (α) y beta (β), respectivamente [46], tal como se aprecia en la Figura 4.

Las transformaciones de una forma polimórfica a otra son de reordenación o gobernadas por el fenómeno de difusión, por lo tanto son lentas e irreversibles, mientras que las transformaciones de alfa a beta (o viceversa) son de desplazamiento, lo que las hace rápidas y de naturaleza reversible.

Figura 4. Transformaciones polimórficas de la sílice en función de la temperatura



Fuente: J, Stevens, R. J, tiand, and J. H, Sharp. [47]

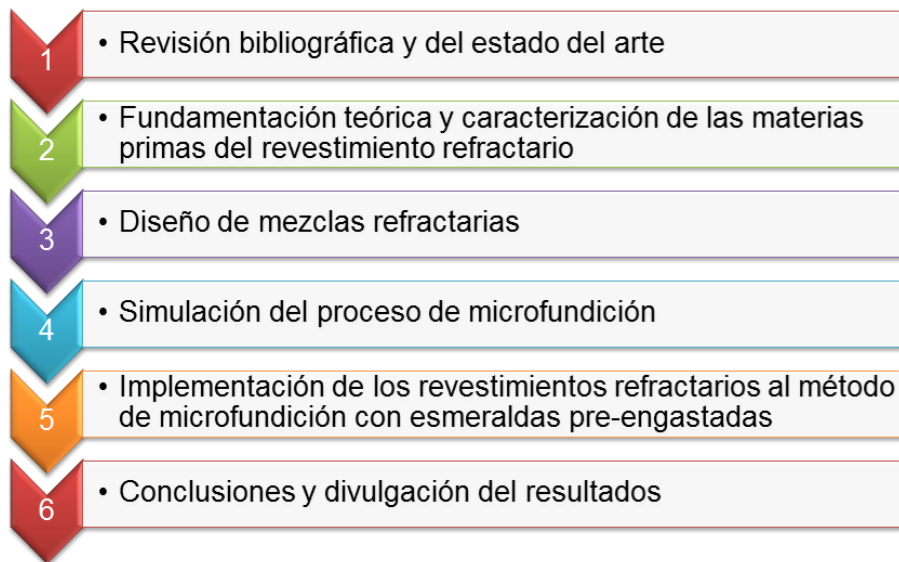
Hay pocos estudios acerca de la transición de cuarzo a tridimita, siendo de aceptación general que la tridimita estará presente sólo si se tiene una pequeña cantidad de óxidos alcalinos [47]. De la misma forma, se conoce que la ocurrencia de las transformaciones en los estados altos (β) tienen un elevado gasto energético, por lo que se requieren tiempos prolongados de sostenimiento a las temperaturas de interés, según la fase deseada [48].

El esquema representado en la Figura 4, muestra las distintas transformaciones polimórficas de la sílice con la temperatura y la posibilidad de estabilizar fases como cristobalita o tridimita a temperatura ambiente, partiendo del cuarzo natural. En 1984 se publicó la gráfica más ampliamente usada para describir la variación del volumen de la sílice con la temperatura (Anexo 2), según la fase estudiada, así como las transformaciones de fase que tienen lugar con el aumento de la temperatura [49].

Claramente se observa que la inversión de cuarzo- α a cuarzo- β involucra una expansión, cuyo cambio de volumen es de alrededor del 0,8%, mientras que para el caso de la cristobalita esta expansión es del 2,8%. Esta diferencia en el comportamiento de las dos fases de la sílice, fue la clave para el diseño de mezcla de los revestimientos para microfundición, puesto que al expandirse durante el calentamiento compensaban la contracción del yeso, manteniendo la estabilidad dimensional del molde y la reversibilidad de las transformaciones facilita el desmoldeo de la pieza fundida.

7 METODOLOGÍA

Para el cumplimiento de los objetivos planteados, el proyecto se desarrolló teniendo en cuenta las seis etapas detalladas a continuación:



7.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y DEL ESTADO DEL ARTE

Esta etapa comprendió la recopilación de la información teórica necesaria para el desarrollo de la investigación, enfocada en el estudio de las propiedades fisicomecánicas y térmicas de los materiales refractarios, el uso de aditivos y la

influencia de los ciclos de calentamiento y enfriamiento sobre tales propiedades. También se revisaron trabajos desarrollados en las áreas de interés, como lo son revestimientos refractarios en joyería, modificaciones a mezclas refractarias a partir de las materias primas utilizadas y los procesos de fabricación aplicados.

7.2 FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS DEL REVESTIMIENTO REFRACTARIO

Partiendo de la revisión bibliográfica y del estado del arte, se estudió de forma detallada la naturaleza de las materias primas que darían lugar a la obtención de las propiedades deseadas. En cuanto a los materiales refractarios se estudió: estructura cristalina, transformaciones polimórficas, propiedades térmicas (conductividad térmica, dilatación térmica, capacidad calorífica), propiedades mecánicas y efecto de la granulometría sobre la mezcla refractaria. Asimismo se estudió la interacción del refractario con el aglomerante sobre las temperaturas de descomposición, la dilatación térmica, la ocurrencia de reacciones químicas, la resistencia mecánica, la permeabilidad, la granulometría y el acabado superficial.

Este estudio permitió seleccionar las materias primas cuyas propiedades se ajustaran a los requerimientos del proceso y se caracterizaron por medio de las técnicas de fluorescencia y difracción de rayos X, análisis térmico integral (TGA – DSC – DT). Igualmente, luego de la molienda de los materiales refractarios se determinaron sus distribuciones granulométricas por tamizaje y se clasificaron según la malla de interés.

7.2.1 Fluorescencia de rayos X. Esta técnica de caracterización permitió establecer la composición elemental de las materias primas pre-seleccionadas, con el fin de determinar su pureza. El análisis se llevó a cabo en un equipo marca BRUKER modelo S8 TIGER, de longitud de onda dispersiva de 4KW.

7.2.2 Difracción de rayos X. A través de los análisis de DRX se identifican las fases presentes en las materias primas pre-seleccionadas, con el fin de establecer la relación entre estas y las propiedades del material. El análisis se llevó a cabo en

un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci.

7.2.3 Análisis térmico integral. Se realizaron análisis termogravimétricos (TG), de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y dilatometría (DT). Esta técnica de análisis permitió identificar las transformaciones, reacciones y procesos de descomposición que ocurran por efecto de la temperatura y que afecten las propiedades del material; en conjunto con la difracción de rayos X permite conocer la incidencia de la temperatura sobre fases presentes en el material. El análisis se llevó a cabo en un equipo de análisis térmico integral SETSYS Evo, marca SETARAM.

7.2.4 Distribución granulométrica. Este análisis permite establecer el tamaño de partícula de las materias primas a utilizar, con el fin de evaluar su efecto sobre el proceso de microfundición, teniendo en cuenta la necesidad de conferir un acabado superficial de muy baja rugosidad a la pieza fundida. Las materias primas refractarias fueron clasificadas por los tamices Tyler No. 140 y/o 200. Tales fracciones del material se tamizaron con la serie de tamices Tyler No. 80, 100, 120, 140 y 200, con el fin de determinar su distribución granulométrica.

7.2.5 Selección de materias primas. A partir de su caracterización, se seleccionaron las siguientes materias primas: sulfato de calcio (yeso tipo II) como aglomerante y como refractarios mullita (mallas pasante 200 y 140), chamota (mallas pasante 200 y 140), magnesita sin calcinar y calcinada (mallas pasante 200 y 140), arena sílice sin calcinar y sílice calcinada (malla pasante 200).

Las pruebas de caracterización también se aplicaron al revestimiento comercial DiamateKerr ® con el fin de establecer la relación entre sus propiedades fundamentales y su comportamiento en el proceso de microfundición.

7.3 DISEÑO DE MEZCLAS REFRACTARIAS

Una vez acopiadas las materias primas descritas en el numeral anterior, se procedió a establecer las condiciones de trabajo del material utilizado actualmente en el proceso de microfundición y tomar estos valores como el parámetro de referencia para evaluar las nuevas mezclas desarrolladas.

El procedimiento general para la obtención de las mezcla refractarias se describe en el Anexo 3. La etapa de clasificación granulométrica con las mallas 140 y 200, se llevó a cabo con la chamota, la mullita y la magnesita; mientras que la etapa de calcinación se llevó a cabo con la magnesita y la arena sílice.

7.3.1 Obtención de la mezcla para revestimiento. Las barbotinas o suspensiones de los revestimientos se obtuvieron mezclando en seco el aglomerante (yeso) y el refractario, hasta lograr un polvo homogéneo y este se mezcló con agua destilada, en las proporciones establecidas en la Tabla 2. Las proporciones de la mezcla comercial vienen dadas por el fabricante, las cuales se tomaron como referencia junto con su apariencia fluida al mezclarse con agua, para establecer las proporciones de las distintas mezclas refractario/yeso, a partir de ensayos preliminares en los que se obtenían pastas con fluidez apropiada para iniciar la caracterización por tiempo de trabajo.

Tabla 2. Proporciones refractario/yeso y agua/polvo seco evaluadas

Mezcla	Refractario/Yeso	Agua/Polvo (mL/ 100 g polvo)
Comercial Diamante Kerr	75-25	38-42
Magnesita sin calcinar	50-50	58-62
Magnesita calcinada	60-40 70-30	
Chamota	70-30	50-60
	75-25	
	80-20	
Mullita	70-30	45-50
	75-25	
	80-20	
Sílice sin calcinar	68-32	50-60
Sílice calcinada	70-30	
	72-28	

El mezclado se realizó en la mezcladora al vacío Bailo Aldo de 1 Kg, diseñado específicamente para preparar revestimiento de microfundición, durante un tiempo aproximado de 5 minutos.

7.3.2 Determinación del tiempo de trabajo. El tiempo de trabajo se evaluó haciendo fluir la barbotina de un vaso de precipitado de 100 mL a otro del mismo tamaño, cada 15 segundos, hasta que el aumento de la viscosidad de la mezcla, producto de la hidratación del yeso y la consecuente formación de cristales de $CaSO_4 * 2H_2O$, no permitiesen el flujo normal de la barbotina. Debido a los requerimientos del proceso, las mezclas con tiempo de trabajo inferior a 7 minutos eran descartadas. Este procedimiento ha sido una práctica empírica establecida por los joyeros a partir de su experiencia.

7.3.3 Determinación del tiempo de fraguado. El tiempo de fraguado se evaluó en las barbotinas obtenidas que cumplieron el parámetro de tiempo de trabajo, siguiendo la norma ASTM C472-99 (14) [50], utilizando el equipo de aguja Vicat. Los parámetros tenidos en cuenta fueron el inicio y el fin del fraguado, lo que permitió establecer que el inicio debía ser superior a los 20 minutos reportados por el revestimiento comercial y el final no debía exceder los 120 minutos, por cuestiones de operación durante el proceso.

7.3.4 Análisis térmico. El análisis térmico se efectuó sobre las mezclas fraguadas y que cumplieron el parámetro de tiempo de fraguado. Teniendo en cuenta el elevado número de muestras, se seleccionaron las más representativas y se compararon los resultados, encontrando que para el mismo refractario las proporciones refractario/yeso y agua/polvo no eran relevantes en el comportamiento térmico de las mezclas.

El análisis se llevó a cabo en el equipo de análisis térmico integral marca SETARAM modelo SETSYS Evo, previa pulverización de las muestras; el análisis TG-DSC se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 600 °C y el análisis

dilatométrico (DT) desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, ambas con una tasa de calentamiento de 3 °C/min.

7.3.5 Diseño del tratamiento térmico. Los resultados del análisis térmico integral, permitieron observar las descomposiciones térmicas y las transformaciones polimórficas del material refractario con sus correspondientes cambios dimensionales, en los casos que se presentaron. A partir de estos resultados se establecieron los tratamientos térmicos para cada una de las mezclas refractario/yeso con el fin de: garantizar la completa deshidratación del yeso y estabilizar las fases en caso de presentarse antes de los 350 °C.

7.3.6 Determinación de la resistencia mecánica. A partir de las barbotinas se fabricaron probetas con los revestimientos en cilindros de 2x2 pulgadas de diámetro y altura, las cuales luego del fraguado y el tratamiento térmico se ensayaron en la máquina universal de ensayos para arenas de fundición marca Dieter Detroit, según la norma AFS para arenas de fundición [51]. Se estableció el valor de resistencia mecánica a partir de la mezcla comercial y aquellas mezclas cuya resistencia se encontrara por debajo de este valor eran descartadas.

7.3.7 Determinación de la permeabilidad. A las probetas de revestimiento se les realizaron pruebas de permeabilidad en el permeámetro para arenas de fundición marca Dieter Detroit, según la norma AFS para arenas de fundición [51]. Debido a que los valores de permeabilidad tanto del revestimiento comercial como de las distintas mezclas refractario/yeso se encontraban en rangos muy cercanos, este parámetro no fue decisivo para la selección de las mezclas.

7.3.8 Determinación del choque térmico. A las probetas que cumplieron el requisito de resistencia a la compresión se les realizaron pruebas de resistencia al choque térmico según la norma NTC 1432 [52]. El ensayo consistió en someter la probeta a 5 ciclos continuos de calentamiento-enfriamiento, luego de los cuales se evaluaba la resistencia a la compresión, pudiéndose determinar la disminución de dicha propiedad por efecto de las grietas generadas por el choque térmico. La

temperatura de calentamiento fue de 600°C para el revestimiento comercial y de 500°C para los nuevos revestimientos. Los tiempo de calentamiento y enfriamiento fueron de 15 minutos cada uno.

Las mezclas cuya resistencia a la compresión disminuyera a valores inferiores a los reportados por la mezcla comercial en este ensayo, fueron descartadas.

7.3.9 Evaluación de la microestructura de los revestimientos. Con el fin de establecer la relación entre la microestructura y las propiedades obtenidas para las distintas mezclas refractario/yeso en sus distintas proporciones de refractario y agua, se llevó a cabo un análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido (SEM) a probetas previamente pulidas.

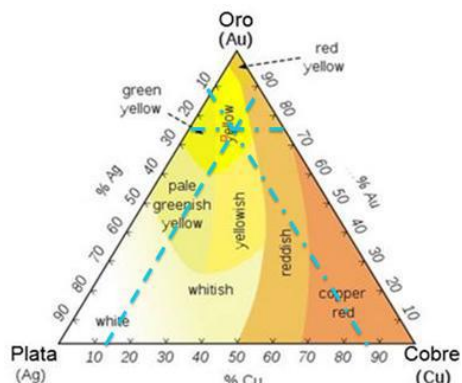
7.3.10 Determinación de la conductividad térmica. La determinación de la conductividad es un parámetro importante de los moldes de microfundición, debido a que el proceso de solidificación se da producto del intercambio de calor entre este y la aleación. En el presente estudio, esta propiedad se determinó por el método transitorio del hilo caliente [53], para lo cual se obtuvieron probetas de revestimiento seleccionadas en la etapa de choque térmico, con diámetro de 3 centímetros y altura de 6 centímetros, con orificios de 1.3 mm de diámetro y 3 centímetros de altura, separados 6 mm entre sí (ver Anexo 4) y haciendo uso del equipo KD2 Pro, se realizaron mediciones directas de conductividad térmica, introduciendo las agujas del equipo en los orificios de las probetas.

Los valores obtenidos en esta medición se reportan a temperatura ambiente y haciendo uso de las regresiones de conductividad térmica en función de la temperatura para materiales cerámicos porosos [54], se calculan los valores de conductividad térmica a la temperatura de interés para cada mezcla de revestimiento.

7.4 SIMULACIÓN DEL PROCESO DE MICROFUNDICIÓN

Basados en la caracterización del revestimiento refractario que permitió conocer las propiedades térmicas del molde refractario, se hizo uso del software SOLID CAST®, con el fin de simular las condiciones del proceso de micro-fundición y obtener los perfiles de temperatura desarrollados al interior del molde. Se utilizaron las propiedades de flujo (densidad, viscosidad) y térmicas (conductividad térmica, calor específico, calor latente, temperatura solidus/liquidus), de una aleación de oro de 18 kilates (ver Figura 5), que ofrecía las condiciones más severas de trabajo por su elevado punto de fusión, y de una aleación preciosa de bajo punto de fusión, desarrollada en el marco del mismo proyecto de Colciencias, compuesta de oro (75%) – liga⁷ (12.5%) – indio (9.79%) – silicio (2.5%) – germanio (0.21%).

Figura 5. Diagrama de fases de aleación de oro de 18 kilates empleada en la simulación del proceso de microfundición



Fuente: <http://www.wisphysics.es/2011/12/existe-realmente-el-oro-puro-de-24-kilates> [55]

⁷ Liga utilizada en microfundición de joyería de composición: Cu 54.9%, Ag 42.4%, Zn 2.9%

7.5 IMPLEMENTACIÓN DE LOS REVESTIMIENTOS REFRACTARIOS AL MÉTODO DE ESMERALDAS PRE-ENGASTADAS

Con los revestimientos seleccionados (refractario/yeso y agua/polvo) se fabricaron los moldes que sirvieron para la implementación del método de esmeraldas pre-engastadas en el proceso de microfundición, según el procedimiento descrito en el Anexo 5 y se llevó a cabo el proceso de colada en un horno de inducción marca Galloni modelo Pressovac Dual. Los resultados se evaluaron verificando la calidad de la gema, la calidad de la fundición, la facilidad del proceso de desmoldeo y el estado del molde.

La evaluación de la calidad de la esmeralda pre-engastada se realizó partiendo de su caracterización (color y brillo) por registro fotográfico en estereoscopio antes del proceso de microfundición y después de este, una vez engastada en la pieza de joyería obtenida. Para la evaluación de la fundición se tuvo en cuenta su acabado superficial, el llenado del molde, el color y la precisión de la ubicación de la esmeralda en la pieza de joyería. Se trabajó con tres aleaciones: una de plata-cobre (71.9%-28.1%), cuyo punto de fusión es de 780°C y la temperatura de colada de 800°C; una de aleación de cobre⁸, con punto de fusión de 600 °C y una aleación de oro⁹ con punto de fusión de 400 °C, desarrolladas paralelamente en el marco del macroproyecto de Colciencias.

Se utilizaron modelos de cera que simularan las uñas de engaste de gemas con el menor área de contacto posible, con el fin de minimizar la transferencia de calor entre el metal y la esmeralda; y una platina para evaluar la rugosidad de la pieza fundida. En la Figura 6 se observa los árboles obtenidos a partir del ensamble de las distintas uñas y las gemas pre-engastadas antes de la colada.

Figura 6. Modelos de cera utilizados para la implementación de los revestimientos refractario/yeso preseleccionados

⁸ Cobre: 75%, liga para aleación preciosas: 12,5%, indio: 9,79%, silicio: 2,5%, germanio: 0,21%,

⁹ Oro: 75%, liga para aleación preciosas: 12,5%, indio: 9,79%, silicio: 2,5%, germanio: 0,21%,



8 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

8.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

A continuación se presentan los resultados de caracterización de las materias primas utilizadas para el desarrollo de los revestimientos cerámicos: sulfato de calcio, como aglomerante, y magnesita, mullita, chamota y arena sílice natural como componente refractario. Como blanco de comparación, se evaluó el revestimiento comercial Diamante Kerr®.

8.1.1 Sulfato de Calcio. Este material actúa como aglomerante en el revestimiento y permite copiar los detalles de los moldes de microfundición. Se trabajó con sulfato de calcio denominado yeso para ortodoncia tipo II.

8.1.1.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX). En la Tabla 3 se especifica el análisis elemental de este material, donde por balance estequiométrico se deduce que el contenido total de sulfato de calcio anhidratado ($CaSO_4$) y de sulfato de calcio hemihidratado ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$), es cercano al 99%, por lo que se considera este material como un yeso de elevada pureza y apto para ser utilizado en microfundición.

Tabla 3. Resultado del análisis por fluorescencia de rayos X del aglomerante utilizado

Elemento	Concentración (%peso)
----------	-----------------------

Ca	32.02
S	21.48
Cl	0.28
Sr	0.21
Si	0.19
Na	0.16
Otros	0.25
Balance C-H-O	45.41

8.1.1.2 Difracción de rayos X (DRX). En la Tabla 4 se presentan los resultados del yeso tipo II, donde se observa que el contenido de anhidrita ($Ca(SO_4)$) es menor que el de bassanita ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$), lo que ocasiona una menor demanda de agua por parte de este material, en comparación con la anhidrita, para la formación de los cristales de yeso dihidratado; también se reportó la presencia de cuarzo como impureza y una gran cantidad de fases amorfas (32.9 %), formadas posiblemente durante la deshidratación del yeso. Al realizar pruebas preliminares de tiempo de fraguado según el procedimiento del apartado metodológico 7.3.3., se encontró que para contenidos de agua cercanos a los utilizados en la fabricación del revestimiento comercial (40 – 50 mL), los tiempos de fraguado son iguales o inferiores a 2 horas, los cuales son adecuados para la fabricación de moldes de microfundición, razón por la que se reiteró la viabilidad del uso del yeso tipo II.

Tabla 4. Resultado del análisis por difracción de rayos X del yeso tipo II

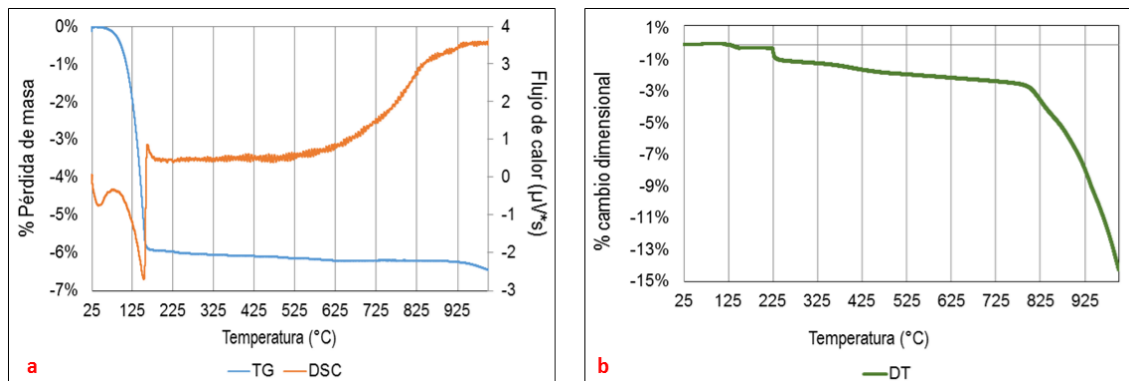
	Fase	Nombre	Cuantitativo (D.E.)*
Cristalinos	SiO_2	Cuarzo	<1 %
	$Ca(SO_4)(H_2O)_{0.5}$	Bassanita	59.9 % (0.3)
	$Ca(SO_4)$	Anhidrita	6.7 % (0.1)
Total cristalino			67.1 %
Amorfos y otros			32.9 %

* D.E. Desviación estándar

8.1.1.3 Análisis térmico. En la Figura 7-a se presenta el análisis por

termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) del yeso tipo II. Se observa claramente un pico endotérmico, con su correspondiente pérdida de masa entre 90 y 140 °C, producto de la deshidratación del yeso [38]. El aumento en el flujo de calor observado después de 625 °C se debe al calentamiento de la muestra; sin embargo es evidente que no se presentan otras reacciones de descomposición.

Figura 7. Análisis térmico del yeso tipo II: a) TG y DSC, b) Dilatometría

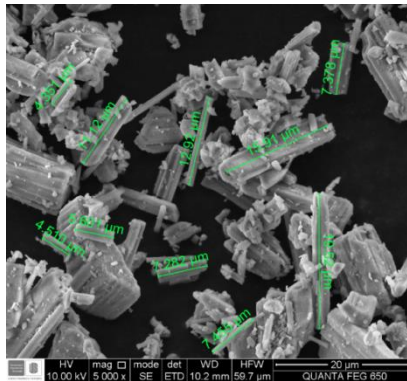


En la Figura 7-b se presenta el análisis por termodilatometría (TD) del yeso tipo II. Se observan cuatro contracciones, la primera, alrededor de 125 °C, es inferior al 0.1%, la segunda, alrededor de 225°C, es inferior al 1%, la tercera se da con el aumento de temperatura hasta 800 °C, y alcanza el 2% y la cuarta, por encima de 800°C, llega a un 12%. Esta última contracción del yeso se debe a la densificación del material por sinterización producto del calentamiento, lo cual se corrobora en las curvas de análisis termogravimétrico y DSC (ver Figura 7-a) donde no se observan pérdidas de masa o picos endotérmicos, que indiquen reacciones de descomposición; en este sentido McCabe [56], indica que debido a esta marcada contracción con el calentamiento, no es posible utilizar el yeso por sí mismo como material para revestimiento de fundición.

8.1.1.4 Morfología de las partículas de yeso. La micrografía SEM de las partículas de yeso, presentada en la Figura 8, muestra la forma acicular de este, que concuerda con lo reportado acerca de la importancia de esta morfología en proporcionar la propiedad de copiado de detalles finos en el revestimiento y un

acabado superficial de baja rugosidad, junto con una distribución homogénea en la forma y tamaño de los cristales [39]. En el yeso analizado se observan partículas con tamaño entre 4 y 19 μm (ver Figura 8).

Figura 8. Micrografía SEM del yeso tipo II



8.1.2 Revestimiento Comercial Diamante Kerr ®. El revestimiento comercial conocido como *Diamante Kerr* ®, se utiliza ampliamente en microfundición de joyería, en especial en el pre-engaste con diamantes, de allí su nombre. Se compone de aproximadamente 25% de yeso, 23-28% de cuarzo y 37-47% de cristobalita, y una pequeña cantidad de aditivos no revelados por el fabricante. La caracterización de este revestimiento es la base para la evaluación de los materiales refractarios pre-seleccionados para la obtención del nuevo revestimiento.

8.1.2.1 Fluorescencia de rayos X (FRX). En la Tabla 5 se indica la composición elemental del revestimiento comercial puro. A partir de un balance estequiométrico, es posible establecer que se compone aproximadamente de un 23% de sulfato de calcio y 77% de sílice, despreciando los elementos minoritarios.

Tabla 5. Análisis por fluorescencia de rayos X de la mezcla comercial Diamante Kerr ®

Elemento	Concentración (% peso)
Si	28,09
Ca	9,75
S	8,48
Sr	0,15
Al	0,06
Otros	0,06
Balance C-H-O	53,41

8.1.2.2 Difracción de Rayos X. El análisis por difracción de rayos X mostrado en la Tabla 6, revela que la composición real del revestimiento comercial es bastante cercana a su composición teórica. Esta proporción de fases es la responsable de las propiedades finales del revestimiento para microfundición: el cuarzo confiere refractariedad al molde, la transformación polimórfica de la cristobalita le confiere resistencia mecánica y el yeso aglomera las partículas de cuarzo y garantiza el copiado de los detalles finos del molde.

Tabla 6. Análisis por fluorescencia de rayos X de la mezcla comercial Diamante Kerr ®

	Fase	Nombre	Cuantitativo (D.E.)*
Cristalinos	SiO_2	Cristobalita	41.5 % (0.2)
	SiO_2	Cuarzo	25.6 % (0.1)
	$Ca(SO_4)(H_2O)_{0.5}$	Bassanita	23.1 % (0.1)
	$Ca(SO_4)$	Anhidrita	3.7 % (0.1)
Total cristalino			93.9 %
Amorfos y otros			6.1 %

* D.E. Desviación estándar

8.1.2.3 Análisis Térmico. En la Figura 9-a se presentan los análisis por termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la mezcla comercial. Se observan claramente tres picos endotérmicos; el primero de ellos ocurre a 110°C y va acompañado de una pérdida de masa de 2%, fenómenos relacionados con la deshidratación del yeso [38]. El segundo se presenta a 235°C, correspondiente a la transformación de la cristobalita- α en cristobalita- β [47], que conlleva a una expansión de 0.5%, como se aprecia en el análisis dilatométrico de la Figura 9-b; y el tercero a 575°C, correspondiente a la transformación del cuarzo- α a cuarzo- β [47], que también produce una ligera expansión (Figura 9-b).

La pérdida de masa registrada alrededor de los 950°C, se debe a la descomposición del sulfato de calcio en presencia de sílice según la reacción descrita en la Ecuación 7 [57]:

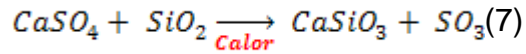
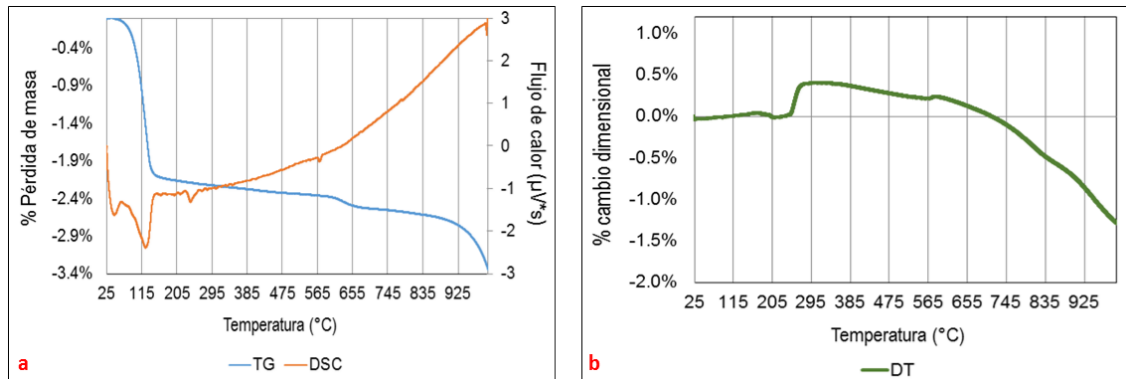


Figura 9. Análisis térmico de la mezcla comercial Diamante Kerr ®: a) TG y DSC, b) Dilatometría

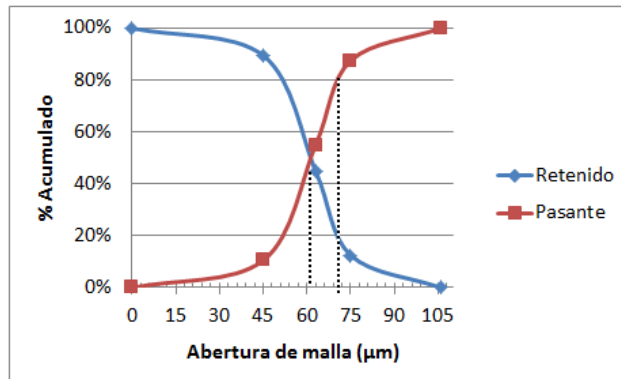


La contracción progresiva que se aprecia después de los 600°C es debida al yeso presente en la mezcla, que como se mencionó en el apartado 8.1.1.3 (Figura 9-b), experimenta una fuerte contracción a los 800 °C, relacionada con su densificación. Por lo tanto la expansión producto de las transformaciones polimórficas de la sílice con el calentamiento, compensan la contracción del yeso.

8.1.2.4 Distribución granulométrica. De acuerdo con la distribución granulométrica obtenida por tamizaje, el diámetro medio de partícula es aproximadamente 60 μm (ver Figura 10), mientras que el D80 es de 72 μm , es decir que el 80% del material tiene un tamaño de partícula inferior a este valor.

Por lo tanto, el material refractario presente en el revestimiento comercial, aumenta el tamaño de partícula de la mezcla en relación al yeso puro; no obstante se requiere un tamaño de partícula fino que permita copiar los detalles y dar un acabado apropiado en el proceso de microfundición. Esta finura de la mezcla cerámica es necesaria para obtener un buen acabado superficial del molde y, por tanto, un buen copiado de detalles en la pieza fundida.

Figura 10. Distribución granulométrica de la mezcla comercial Diamante Kerr ®



8.1.3 Magnesita. Material refractario preseleccionado por su elevada estabilidad térmica y ausencia de transformaciones polimórficas en los rangos de temperatura de interés. Se compró al proveedor Refractarios Colombia Magnesita S.A.S., denominado como “magnesita”, por ser esta la fuente de origen del refractario; no obstante el componente principal de este material es el óxido de magnesio (periclusa) obtenido por la calcinación del carbonato de magnesio.

8.1.3.1 Fluorescencia de rayos x (FRX). En la Tabla 7 se muestra el análisis elemental de la materia prima denominada como “magnesita”. Se observa que el hierro es la mayor impureza presente en esta materia prima y en menor proporción manganeso, silicio, calcio y aluminio.

Tabla 7. Resultado del análisis por fluorescencia de rayos X de la magnesita

Elemento	Concentración (% peso)
Mg	37,11
Fe	2,29
Mn	0,91
Si	0,85
Ca	0,39
Al	0,15
Otros	0,21
Balance C-H-O	58,09

8.1.3.2 Difracción de rayos X (DRX). En la Tabla 8 se presentan los resultados del análisis por difracción de rayos X de la magnesita, donde se observa un gran contenido de óxido de magnesio o periclusa (84,2%), siendo esta

la fase deseable para el desarrollo del revestimiento para microfundición, debido a su estabilidad térmica y química. No obstante, es evidente la presencia de magnesio residual en forma de carbonato (magnesita) e hidróxido (brucita), lo cual podría generar problemas durante el tratamiento térmico de la mezcla refractaria por su descomposición.

Tabla 8. Resultado del análisis por difracción de rayos X de la magnesita

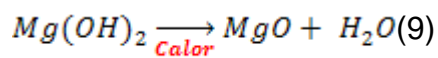
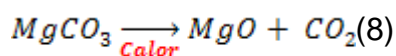
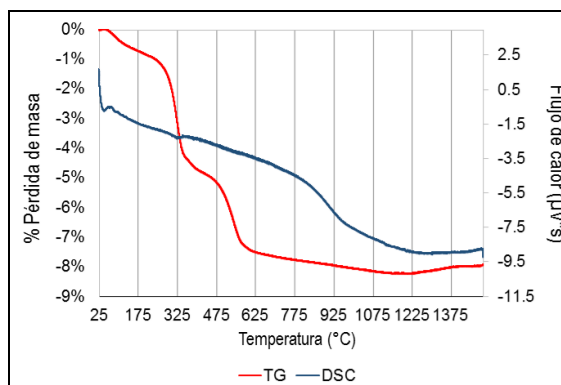
	Fase	Nombre	Cuantitativo (D.E.)*
Cristalinos	MgO	Periclasa	84.2 % (0.1)
	$MgO(CO_2)$	Magnesita	2.3 % (0.1)
	$MgO(OH)_2$	Brucita	3.5 % (0.1)
	$Fe(SO_4)(H_2O)$	Szomolnokita	N.C.
	$CaCO_3$	Calcita	<1 %
	$Ca_{1.95}Al_{3.9}Si_{9.1}O_{24}$	Chabazita	<1 %
	$Mn_{29.5}Si_{135}Al_{57}O_{394}(H_2O)_{27.2}$	Faujasita	<1 %
Total Cristalino			91 %
Amorfos y otros			9 %

* D.E. Desviación estándar

8.1.3.3 Análisis térmico. En la Figura 11 se presenta el análisis térmico por termogravimetría (TG) y calorimetría diferencia del barrido (DSC) de la magnesita. De forma clara se identifican dos procesos de descomposición térmica [58]; el primero inicia a 225 °C y se extiende hasta 350 °C, correspondiente a la descomposición del carbonato de magnesio o *magnesita*, como se describe en la Ecuación 8 [59].

El segundo pico inicia alrededor de los 425 °C y va hasta los 550 °C, y corresponde a la descomposición del hidróxido de magnesio o *brucita*, como se describe en la Ecuación 9. Tales procesos conllevan a una pérdida de masa cercana al 8%.

Figura 11. Análisis térmico por TG y DSC de la magnesita pura



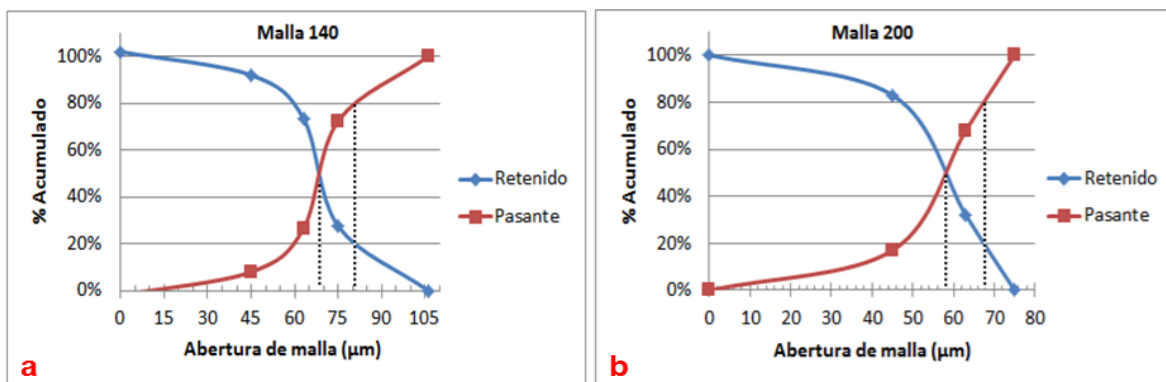
Basados en estos resultados, se procedió a realizar un proceso de calcinación de la materia prima magnesita, con el fin de reducir el contenido de carbonato e hidróxido de magnesio, esperando con ello tener un material refractario con mayor estabilidad térmica. Los resultados de esta calcinación se detallan en el numeral 8.1.4.

8.1.3.4 Distribución granulométrica. Teniendo en cuenta que por su aplicación en el proceso de microfundición con pre-engaste de esmeraldas, los revestimientos desarrollados no deben exponerse a temperaturas superiores a 350°C, se decidió evaluar el efecto de la distribución granulométrica de la magnesita en la permeabilidad del revestimiento, parámetro que favorece la colabilidad del metal líquido dentro del molde precalentado a una baja temperatura.

Con base en lo anterior se optó por trabajar con dos fracciones granulométricas: 100% pasante la malla 140 y 100% pasante la malla 200. Las distribuciones granulométricas de estas dos fracciones de refractario se presentan en la Figura 12. Se observa que los diámetros medios de partícula y los D80, son 69 µm y 80 µm para lamalla 140 (Figura 12-a), y 58 µm y 68 µm para la malla 200 (Figura 12-b), respectivamente. Al comparar dichos valores con los obtenidos para la mezcla

comercial (D50 = 50 μm y D80 = 71 μm), es evidente que la fracción más fina de la magnesita es más cercana a la granulometría de la mezcla comercial que la fracción más gruesa. No obstante, ambas fracciones pueden tener la finura necesaria requerida por los revestimientos para microfundición.

Figura 12. Análisis granulométrico de la magnesita sin calcinar: a) -140 mallas, b) -200 mallas



8.1.4 Magnesita calcinada. Este material fue obtenido después de someter la materia prima magnesita a un proceso de calcinación a 1000 °C durante 10 horas, con posterior enfriamiento en el horno.

8.1.4.1 Difracción de rayos X. Al comparar los resultados del análisis por difracción de rayos X de la magnesita sin calcinar (Tabla 8) con los de la calcinada (Tabla 9), se evidencia un ligero aumento de Periclasa (1.4 %) así como la eliminación total de la magnesita ($Mg(CO_3)$) y la brucita ($Mg(OH)_2$), por efecto de la calcinación de la magnesita. El aumento en el contenido de fases amorfas (3.7 %) probablemente se deba al sostenimiento durante tiempo prolongado a temperaturas de calcinación elevadas.

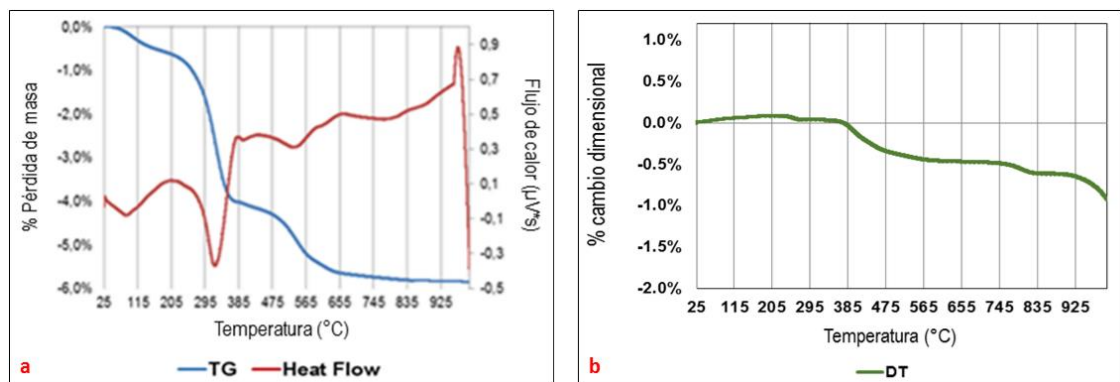
Tabla 9. Análisis por difracción de rayos X de la magnesita calcinada

Fase		Nombre	Cuantitativo (D.E.)*
Cristalinos	MgO	Periclasa	85.6 % (0.2)
	Fe_3O_4	Magnetita	1.7 % (0.1)
Total cristalino			87.3 %
Amorfos y otros			12.7 %

* D.E. Desviación Estándar

8.1.4.2 Análisis térmico. En la Figura 13-a se presenta el análisis por termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial del barrido (DSC) de una muestra de magnesita calcinada. De forma clara se identifican los dos procesos de descomposición térmica observados en la magnesita sin calcinar, aunque con menor pérdida de peso y con picos endotérmicos menos pronunciados, indicando que el proceso de calcinación no fue “a muerte”, por lo que el material calcinado reabsorbe el CO_2 y H_2O del ambiente. Sin embargo, teniendo en cuenta el gasto energético de calcinar el material a una mayor temperatura, se considera inviable económicamente y se decide evaluar esta magnesita calcinada a 1000 °C.

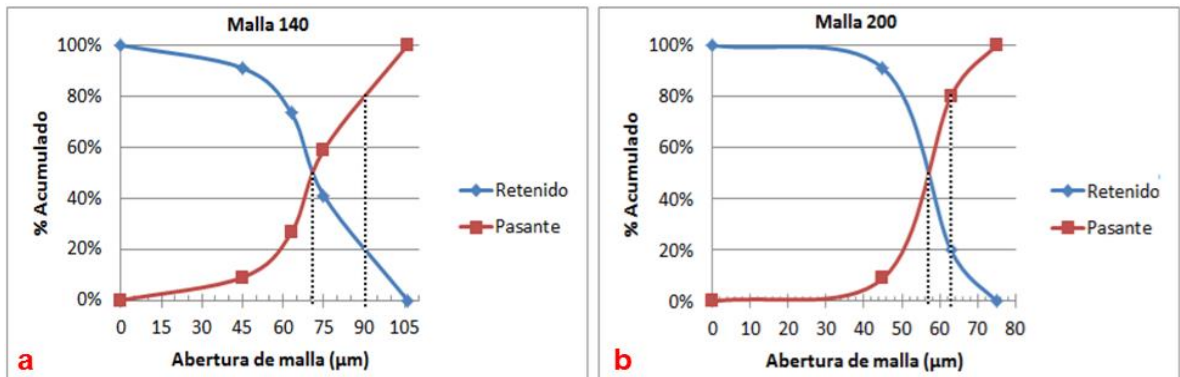
Figura 13. Análisis térmico de la magnesita calcinada: a) TG y DSC, b) Dilatometría



En la gráfica 13-b se observa que el material se contrae sólo un 0.5% hasta 1000°C, evidenciando estabilidad dimensional.

8.1.4.3 Distribución granulométrica. Al igual que con la magnesita sin calcinar, el material calcinado se clasificó con las mallas 140 y 200.

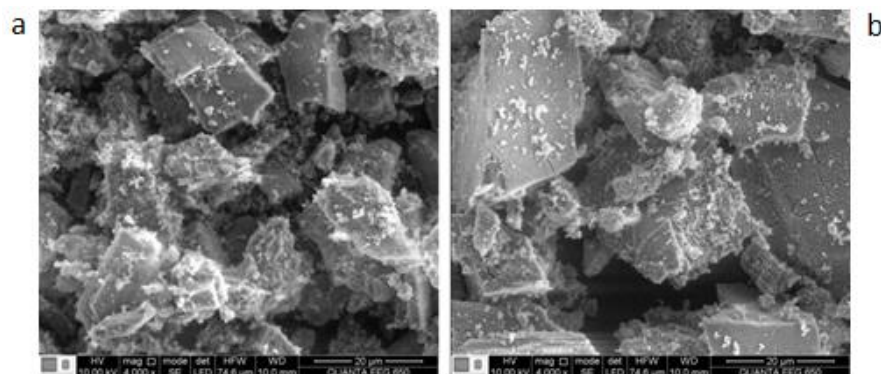
Figura 14. Distribución granulométrica de la magnesita calcinada: a) malla 140, b) malla 200



Las distribuciones granulométricas de tales fracciones (ver Figura 14) indican que los valores D50 y D80 son, respectivamente, 70 μm y 90 μm para la fracción gruesa, y 57 μm y 63 μm para la fracción fina. De lo anterior se deduce que la calcinación no afecta de forma significativa el tamaño de partícula del material.

8.1.4.4 Análisis morfológico. Al comparar las micrografías SEM de la magnesita antes (Figura 15 a) y después de su calcinación (Figura 15b), se evidencia un cambio en la superficie de las partículas de óxido de magnesio calcinado (hinchamiento), por efecto de los gases formados por la descomposición térmica del carbonato de magnesio. No obstante, y como se mencionó previamente, la calcinación no afecta significativamente el tamaño de partícula del material refractario.

Figura 15. Análisis por micrografía SEM de la magnesita: a) sin calcinar, b) calcinada



8.1.5 Chamota. Este material refractario fue preseleccionado por su elevada estabilidad térmica y ausencia de transformaciones polimórficas en los rangos de

temperatura de interés. Se compró al proveedor ERECOS S.A., denominado como “Ladrillo refractario U33”.

8.1.5.1 Fluorescencia de rayos X (FRX). En la Tabla 10 se presenta el análisis composicional de esta materia prima, teniendo en cuenta los elementos presentes, así como como los óxidos formados por tales elementos.

Tabla 10. Resultado del análisis por fluorescencia de rayos X de la chamota

Elemento	Concentración (% peso)	Óxido	Concentración (% peso)
Si	26,93	SiO_2	57,61
Al	16,81	Al_2O_3	31,76
K	2,26	K_2O	2,72
Fe	1,8	Fe_2O_3	2,57
Ti	1,32	TiO_2	2,2
Na	0,49	MgO	0,69
Ca	0,44	Na_2O	0,65
Mg	0,41	CaO	0,62
Otros	0,38	P_2O_5	0,12
Balance C-H-O	49,16	Otros	0,44

Al comparar este resultado con la ficha técnica suministrada por el proveedor (Anexo 6), se observa una disminución considerable del contenido de alúmina en el material, pasando de 42,5% a 31,76%, lo cual puede deberse a que durante el proceso de molienda de los ladrillos no fue posible reducir de tamaño algunas partículas que presentaron elevada dureza, las que seguramente estaban enriquecidas en alúmina.

8.1.5.2 Difracción de rayos X. En la Tabla 11 se presentan los resultados del análisis de difracción de rayos X de los ladrillos de chamota después de ser molidos. Como se observa, 26% del material corresponde a sílice libre cristalina en sus tres fases principales, pero principalmente como cuarzo. El resto de la sílice se encuentra asociada a la alúmina formando mullita y fases amorfas, siendo estas últimas las que prevalecen en la chamota (56.1%).

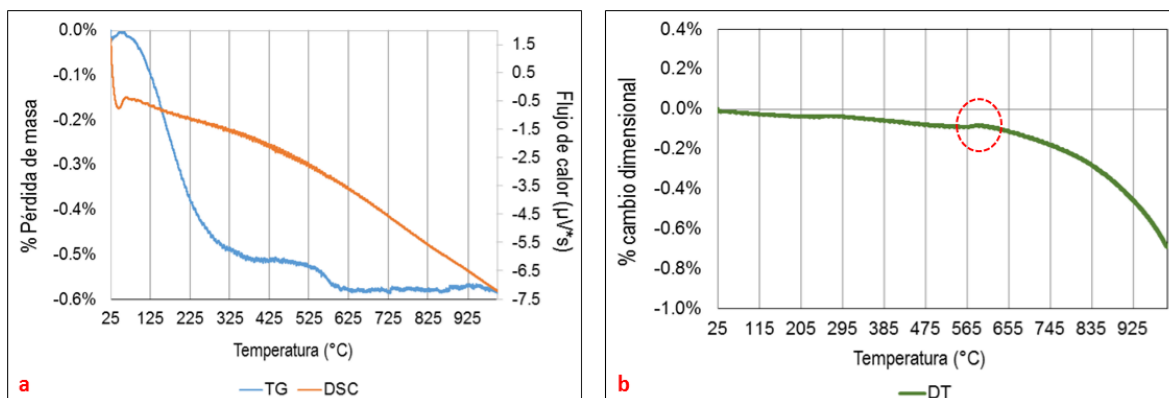
Tabla 11. Análisis por difracción de rayos X de la chamota

	Fase	Nombre	Cuantitativo (D.E)*
Cristalinos	SiO_2	Cuarzo	20.1 % (0.2)
	SiO_2	Cristobalita	4.5 % (0.1)
	SiO_2	Tridimita	1.2 % (0.1)
	$Al(Al_{1.2112}Si_{0.728}O_{4.964})$	Mullita	17.1 % (0.3)
	TiO_2	Rutilo	<1 %
Total cristalinos			43.9 %
Amorfos y otros			56.1 %

* D.E. Desviación estándar

8.1.5.3 Análisis térmico. En la Figura 16-a se presenta el análisis por termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la chamota pura. Como se esperaba, no se presentan descomposiciones térmicas o transformaciones de fase hasta los 1000 °C. La pérdida de masa registrada de 0,6% es atribuible a humedad absorbida del ambiente previo a la realización del análisis y a la eliminación de sustancia volátiles presentes en el material.

Figura 16. Análisis térmico de la chamota: a) TG y DSC, b) Dilatometría

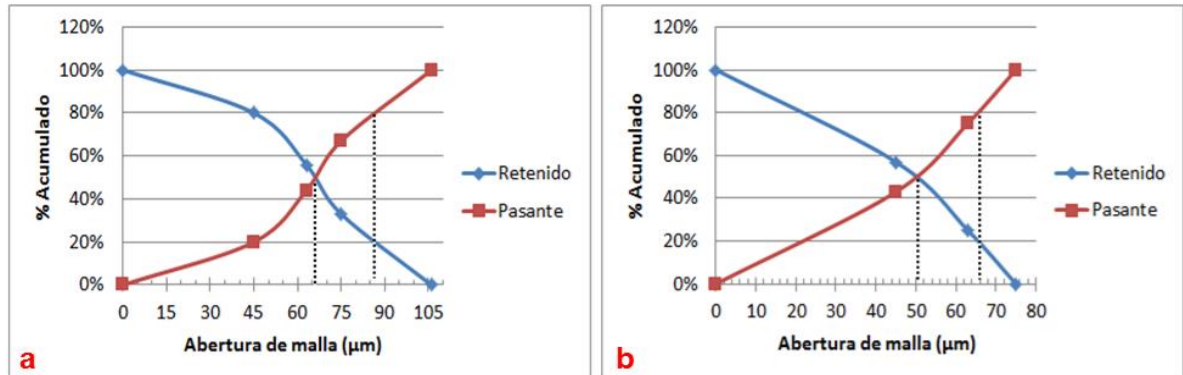


Por su parte, el análisis dilatométrico de la chamota pura (Figura 16-b), revela una ligera expansión a 575 °C correspondiente al cuarzo presente en este material. A partir de 650 °C el material inicia su contracción que llega al 1% a 1000 °C.

8.1.5.4 Distribución granulométrica. Al igual que con la magnesita, la chamota se clasificó en dos fracciones granulométricas, pasante malla 140 y

pasante malla 200.

Figura 17. Distribución granulométrica de la chamota: a) malla 140, b) malla 200



Para el material pasante malla 140, los valores de D50 y D80 fueron 65 µm y 86 µm, respectivamente (Figura 17-a); y de 50 µm y 66 µm para el material pasante malla 200. Nuevamente, la fracción más fina es la que presenta una granulometría más cercana a la de la mezcla comercial.

8.1.6 Mullita. Esta materia prima fue proveída por la empresa Erecos S.A., en forma pulverizada y denominada como “Material mullítico CH-34”. De acuerdo con el proveedor, este material se compone de 51,7% de Al_2O_3 y 44,3% de SiO_2 .

8.1.6.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX). En la Tabla 12, se presentan los resultados del análisis elemental del material mullítico. Teniendo en cuenta que de acuerdo con la estequiometría de la mullita, su contenido de alúmina está entre 72% y 74% en peso, es fácil inferir que la pureza del material no es elevada, dado que sólo contiene 46% de alúmina.

Tabla 12. Análisis por fluorescencia de rayos X del material mullítico

Elemento	Concentración (% peso)	Oxido	Concentración (% peso)
Al	24.22	Al_2O_3	45.76
Si	23.13	SiO_2	49.48
Ti	1.46	TiO_2	2.44
Fe	0.92	Fe_2O_3	1.32
K	0.19	K_2O	0.23
Ca	0.1	CaO	0.14
Otros	0.3	Otros	0.63
Balance C-H-O	49.68		

8.1.6.2 Difracción de rayos X (DRX). En la Tabla 13, se presentan los resultados de difracción de rayos X del material mullítico, los cuales corroboran lo inferido del análisis elemental, dado que el contenido de la fase mullita sólo llega al 43%, mientras que queda aproximadamente 13% de sílice cristalina libre (cuarzo y cristobalita). Estos resultados también evidencian que el proceso de síntesis de la mullita favoreció la amorfización de una importante parte de los minerales originales, ya que el contenido de material amorfo es cercano al 43%.

Tabla 13. Análisis por difracción de rayos X del material mullítico

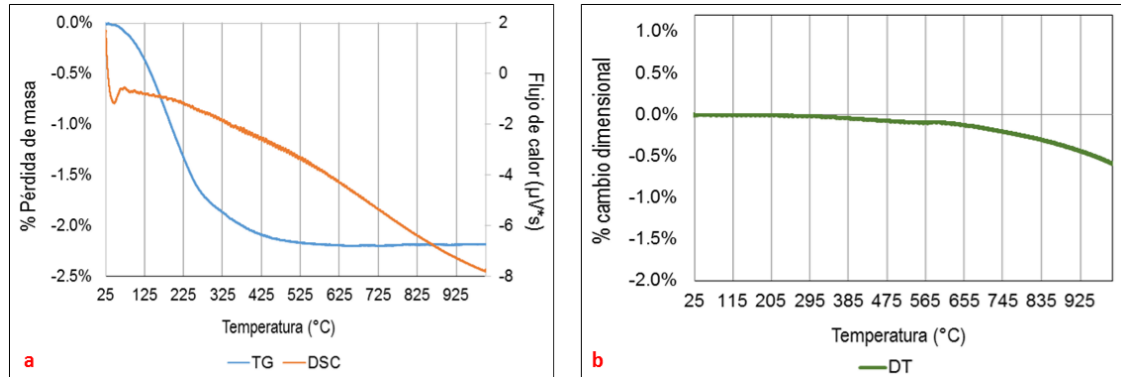
	Fase	Nombre	Cuantitativo (D.E)*
Cristalinos	$3Al_2O_3 * 2SiO_2$	Mullita	43 % (0.1)
	SiO_2	Cuarzo	5.9 % (0.1)
	SiO_2	Cristobalita	4.7 % (0.1)
	SiO_2	Cristobalita alta	3.7 % (0.1)
	Fe_2O_3	Hematita	N.C.
Total cristalinos			57.3 %
Amorfos y otros			42.7 %

* D.E. Desviación estándar

8.1.6.3 Análisis térmico. En la Figura 18-a se presenta el análisis por termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) del material mullítico. Como era de esperarse, teniendo en cuenta la estabilidad térmica de la mullita y el bajo contenido de sílice cristalina, no se presentaron descomposiciones térmicas o transformaciones de fase hasta los 1000 °C. La pérdida de masa registrada de 2,3% es atribuible a humedad absorbida del ambiente previo a la realización del análisis y a la eliminación de especies volátiles presentes en la

materia prima.

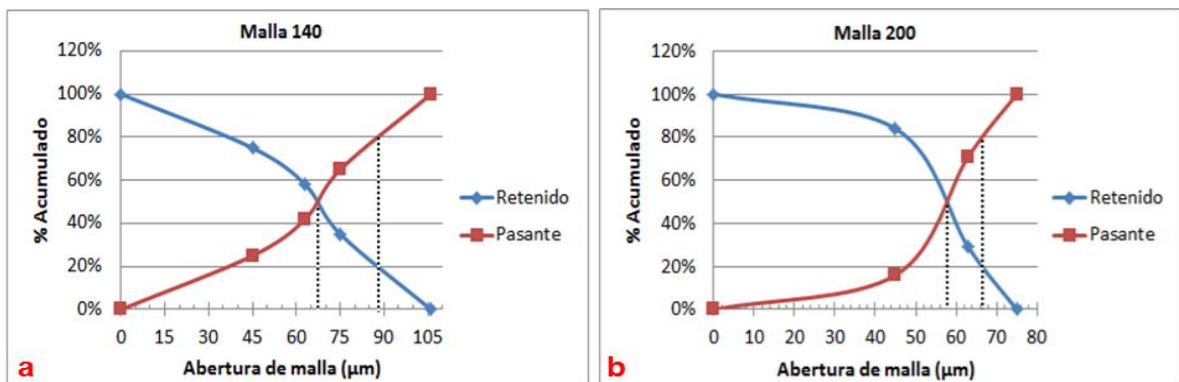
Figura 18. Análisis térmico del material mullítico: a) TG y DSC, b) Dilatometría



En la Figura 18-b se presenta el análisis por termodilatometría (TD) del material mullítico, donde se observa un ligero cambio dimensional entre 385 °C y 565 °C, atribuible a la finalización de la pérdida de humedad de la muestra; después de esta temperatura tiene lugar una ligera contracción del material, llegando al 0.5% a 1000 °C, producto de su densificación por efecto del calentamiento.

8.1.6.4 Distribución granulométrica. El análisis de tamaño de partícula llevado a cabo al material mullítico se dio en las mismas condiciones que para la magnesita y la chamota, y su distribución granulométrica se presenta en la Figura 19.

Figura 19. Distribución granulométrica del material mullítico: a) malla 140, b) malla 200



Se tiene que los tamaños promedio de partícula y los D80 para tales fracciones son, respectivamente, 67 μm y 88 μm para la malla 140, y 58 μm y 66 μm para la

malla 200. De lo anterior se establece que la granulometría de la fracción de chamota más fina (pasante malla 200) es más cercana a la de la mezcla comercial.

8.1.7 Sílice. El adecuado comportamiento de la sílice presente en el revestimiento comercial plantea la posibilidad de evaluar el desarrollo del nuevo revestimiento, haciendo uso de material silíceo en diferentes proporciones de fase. Inicialmente se partió de sílice de alta pureza, obtenida de una fuente natural en Zipaquirá (Colombia), cuya caracterización se presenta a continuación. Posteriormente, este material fue sometido a un proceso de calcinación con el fin de obtener una combinación de fases de sílice que confirieran propiedades particulares al revestimiento, cuyas condiciones de obtención y caracterización se detallan en el numeral 7.2.8.

8.1.7.1 Fluorescencia de rayos X (FRX). El análisis por fluorescencia de rayos X reportado en la Tabla 14, muestra el elevado grado de pureza de la arena silícea, con un contenido de 99% de sílice, mientras que aluminio, titanio e hierro son los principales elementos encontrados como impurezas en el mineral, con concentraciones de 0,15%, 0,11% y 0,07%, respectivamente.

Tabla 14. Análisis por fluorescencia de rayos X de la arena sílice

Elemento	Concentración (% peso)	Óxido	Concentración (% peso)
Si	46,26	SiO_2	98,96
Al	0,15	Al_2O_3	0,28
Ti	0,11	TiO_2	0,18
Fe	0,07	Fe_2O_3	0,10
Zr	0,03	ZrO_2	0,05
Ca	0,02	P_2O_5	0,03
Cu	0,02	CaO	0,03
P	0,01	CuO	0,02
Otros	338 mg/kg	ZnO	0,01
Balance C-H-O	53,33	Otros	0,44

8.1.7.2 Difracción de rayos X (DRX). El análisis por difracción de rayos X mostrado en la Tabla 15, evidencia que el 94% de la sílice presente en la arena se encuentra en forma de cuarzo- α y el 6% restante forma fases amorfas con las

impurezas.

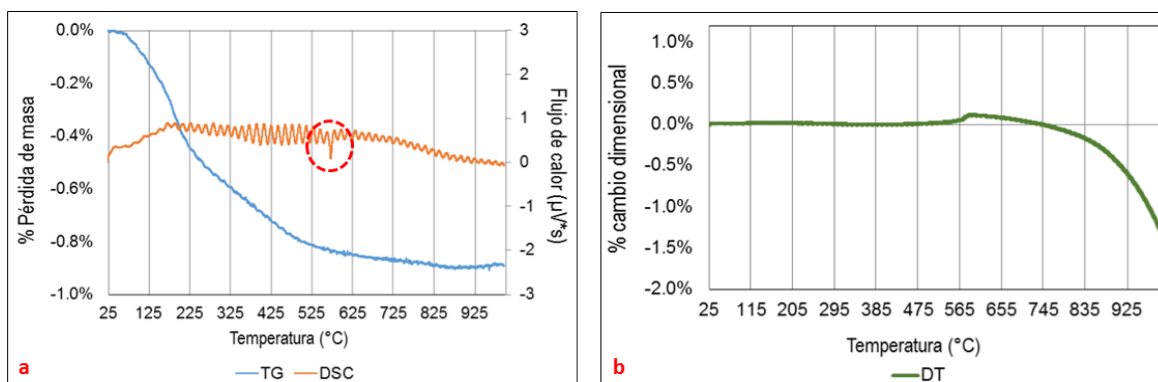
Tabla 15. Análisis por difracción de rayos X de la sílice pura

	Fase	Nombre	Cuantitativo (D.E)*
Cristalinos	SiO_2	Cuarzo	92.6 % (0.1)
	Fe_2O_3	Hematita	N.C.
Total cristalinos			92.6 %
Amorfos y otros			7.4 %

* D.E. Desviación estándar

8.1.7.3 Análisis térmico. El análisis por termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la arena sílice después de molienda, es presentado en la Figura 20-a. Se observa claramente un pico endotérmico a 575°C, correspondiente a la transformación del cuarzo- α a cuarzo- β ; que conlleva una dilatación de aproximadamente 0.5%, como se muestra en la Figura 20-b, donde se presenta el análisis de termodilatometría (TD) realizado al material. La pérdida de masa es sólo de 0,8% aproximadamente, atribuible principalmente a humedad absorbida del ambiente y a sustancias volátiles presentes en el material.

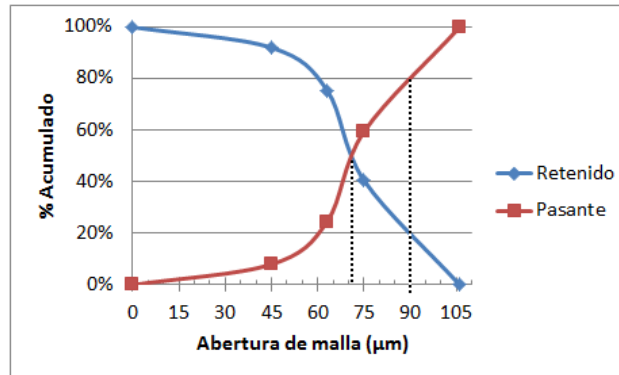
Figura 20. Análisis térmico de la sílice pura: a) TG y DSC, b) Dilatometría



8.1.7.4 Granulometría. La arena sílice molida se clasificó por el tamiz No. 200. Para el material pasante 200, se obtuvo, aproximadamente, un diámetro medio de partícula de 71 μm y un D80 de 90 μm (ver Figura 21). Es evidente que este material presenta menor finura que la mezcla comercial y que las otras materias primas presentadas anteriormente y que también se clasificaron

por la malla 200.

Figura 21. Distribución granulométrica de la arena sílice



8.1.8 Sílice calcinada. El trabajo desarrollado por Stevens, et.al. [47] demuestra que es posible obtener cristobalita y tridimita a partir de cuarzo puro; en el primer caso el simple calentamiento del material es suficiente, pero en el segundo se requiere la presencia de un mineralizador que al ubicarse en los intersticios de la red de tridimita formada durante el calentamiento, impide que esta regrese a su forma original (cuarzo) durante el enfriamiento. Basado en lo anterior, se procedió a calcinar la sílice bajo las siguientes condiciones: se fabricaron probetas por prensado de forma cilíndrica, de 2 pulgadas de diámetro por 2 pulgadas de altura, con una mezcla de arena sílice con 2% de bicarbonato de sodio (agente mineralizante) y agua destilada como aglomerante. Las probetas fueron calentadas a una tasa de 5°C/min hasta una temperatura de 1300 °C, con un sostenimiento de 10 horas, y enfriadas en el horno. En la Figura 22 se muestra un corte transversal de las probetas al salir del horno.

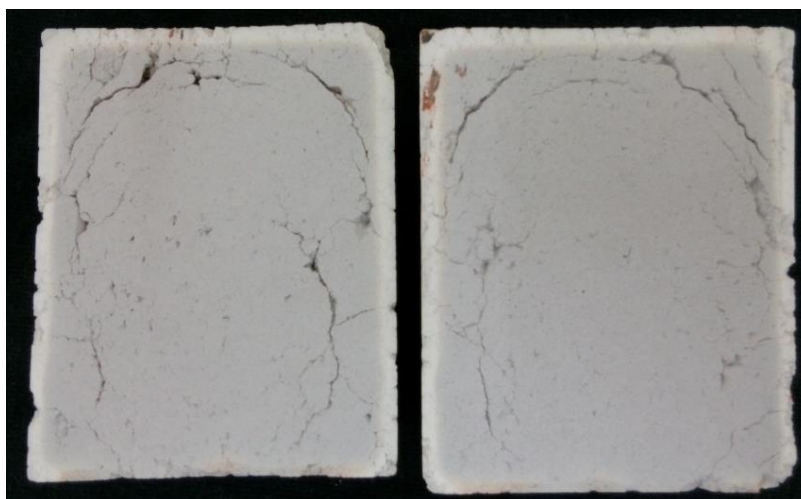


Figura 22. Corte transversal de probetas de sílice calcinada

De forma clara se observan dos zonas: una blanca en el exterior y una grisácea en el interior, tal diferencia se relaciona con un mayor grado de conversión del exterior de la probeta, producto del flujo de calor inducido al interior del horno. Teniendo en cuenta que la proporción de fases silíceas en el material refractario influye de forma directa sobre las propiedades del revestimiento, se procedió a realizar análisis por difracción de rayos X de: la franja blanca, la franja gris y una muestra representativa de una probeta pulverizada donde se mezclaron las dos fases.

8.1.8.1 Difracción de rayos X. Los resultados reportados en la Tabla 16, confirman el mayor grado de conversión observado en el exterior de la probeta como resultado del flujo de calor experimentado por la misma; la mayor conversión viene acompañada de un mayor contenido de fases amorfas. La proporción de fases silíceas de la probeta combinada es muy similar a la del revestimiento comercial, donde se tiene aproximadamente 57% de cristobalita y 43% de cuarzo, con la diferencia de la presencia de tridimita y fases amorfas. Dada la dificultad que representaba separar el material con mayor conversión del núcleo con menor conversión, se decidió trabajar con la totalidad del material calcinado.

Tabla 16. Análisis por difracción de rayos X de la sílice calcinada

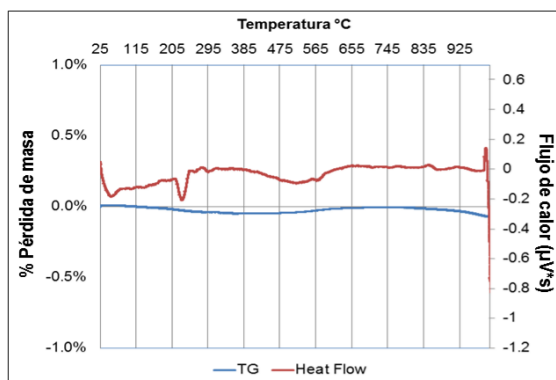
	Nombre	Cuantitativo (D.E.)*
--	--------	----------------------

Fases			Blanca	Gris	Combinada
Cristalinos	SiO_2	Cuarzo	4.5 % (0.2)	70.9 % (0.1)	34.4 % (0.1)
	SiO_2	Cristobalita	40.1 % (0.1)	26.9 % (0.1)	57.9 % (0.1)
	SiO_2	Tridimita	31.1 % (0.1)	-	3 % (0.1)
	$BaMg(CO_3)_2$	Norsetita	N.C.	-	N.C.
	Fe_2O_3	Hematita	-	< 1%	-
Total cristalinos			75.7 %	98.1 %	95.3 %
Amorfos y otros			24.3 %	1.9 %	4.7 %

* D.E. Desviación estándar

8.1.8.2 Análisis térmico. En la Figura 23 se presenta el análisis por termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la arena calcinada después de ser sometida a trituración y molienda. Se observa claramente un pico endotérmico a 235°C, correspondiente a la transformación de la cristobalita- α a cristobalita- β y otro pequeño pico endotérmico a 575°C, correspondiente a la transformación del cuarzo- α a cuarzo- β . Esta diferencia en el tamaño de los picos se relaciona con el mayor contenido de cristobalita (57.9%) que de cuarzo (34.4%) en el material. De otra parte, la pérdida de masa es casi imperceptible.

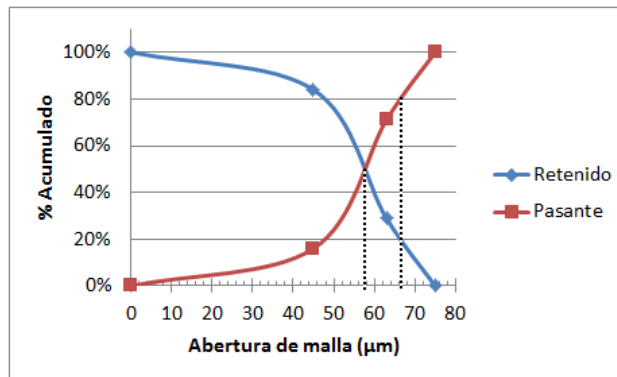
Figura 23. Análisis térmico de la sílice calcinada



8.1.8.3 Distribución granulométrica. Al igual que la arena sílice original, la calcinada se clasificó con el tamiz No. 200. Tal como lo indica la distribución granulométrica mostrada en la Figura 24, para el material pasante 200, se obtuvo un D50 de 58 μm y un D80 de 66 μm , tales valores son muy inferiores a los de la arena sílice original (71 μm y 90 μm , respectivamente). La fácil conminución del

material calcinado se relaciona con el hecho de que los cambios de volumen de esta última durante la calcinación, generan grietas en los granos de sílice, lo que facilita su molienda.

Figura 24. Distribución granulométrica de la sílice calcinada



8.2 DISEÑO DE MEZCLAS REFRACTARIAS

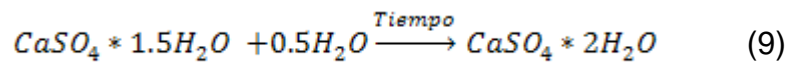
Debido a la falta de normas técnicas y referencias bibliográficas sobre los valores óptimos en las propiedades (permeabilidad, resistencia mecánica y al choque térmico) de los revestimientos refractarios para microfundición, se procedió a evaluar estas propiedades en el revestimiento comercial Diamante Kerr®, de amplio uso en la industria de la joyería en Bucaramanga y tomar las características de dicho revestimiento como referencia en la etapa de fabricación de los nuevos revestimientos.

A continuación se presentan los resultados de obtención y caracterización de los diversos revestimientos, que permitieron seleccionar las composiciones más adecuadas para su implementación en el proceso de microfundición con pre-engaste de esmeraldas.

8.2.1 Diamante Kerr®. Por recomendación del fabricante, la barbotina se obtiene mezclando el revestimiento en polvo con agua en proporciones de 38, 39, 40, 41 y 42 mL de agua por cada 100 gramos de mezcla en polvo, según el procedimiento de fabricación descrito en el Anexo 5.

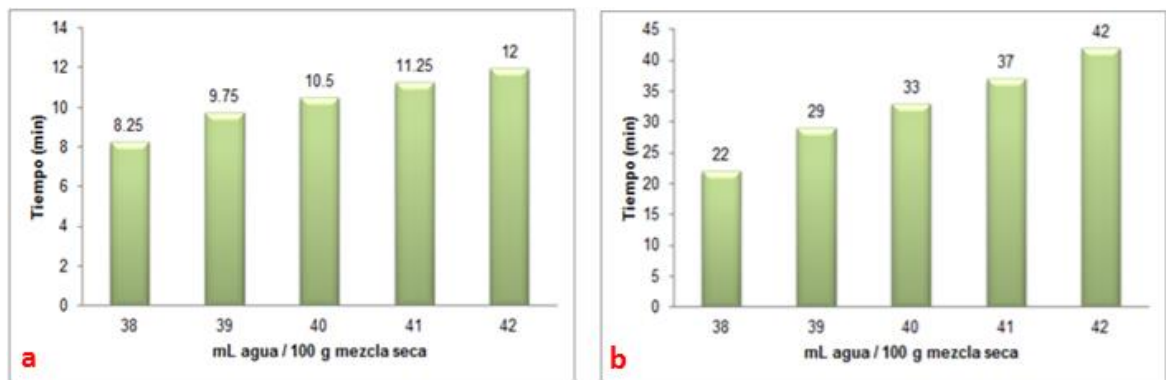
8.2.1.1 Tiempo de trabajo y de fraguado. El tiempo de trabajo se evaluó

según el procedimiento descrito en el apartado metodológico 7.3.2. En la Figura 25-a, se observa que el aumento en la cantidad de agua en la mezcla aumenta el tiempo de trabajo en la misma, debido a que existe mayor cantidad de agua libre que retarda la aglomeración de las partículas producto de la formación de los cristales de sulfato de calcio dihidratado, según la reacción descrita en la ecuación 9. Por tanto, al aumentar el contenido de agua, se aumenta el tiempo durante el cual la pasta cerámica mantiene su fluidez.



El mismo comportamiento se observa para el tiempo de fraguado de la mezcla, Figura 25-b, donde el mayor contenido de agua retarda la precipitación de los cristales de sulfato de calcio dihidratado, lo cual constituye la base del proceso de fraguado del revestimiento.

Figura 25. Tiempo de trabajo (a) y de fraguado (b) de la mezcla comercial

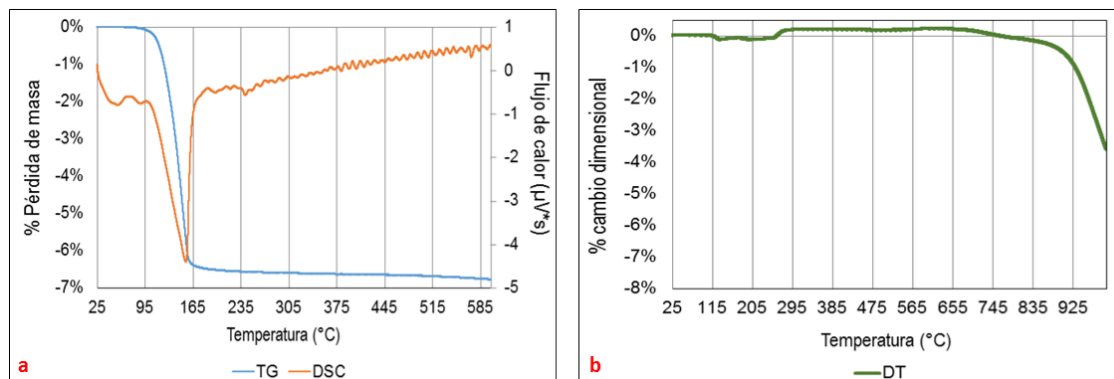


De estos valores se concluye que el tiempo de trabajo y de fraguado del revestimiento comercial, corresponde a los criterios operacionales establecidos por los joyeros, los cuales son de 5 minutos en adelante para el tiempo de trabajo e inferior a 2 horas para el tiempo de fraguado.

8.2.1.2 Análisis térmico. El análisis por termogravimetría (TG), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termodilatometría (DT) de la mezcla comercial después del fraguado (ver Figura 26), se realizó con el fin de evaluar las transformaciones polimórficas, descomposiciones térmicas y cambios

dimensionales experimentados por la mezcla durante el tratamiento térmico, y a partir de los cuales se explican las propiedades finales del molde. Este se llevó a cabo según el procedimiento descrito en el apartado metodológico 7.3.4.

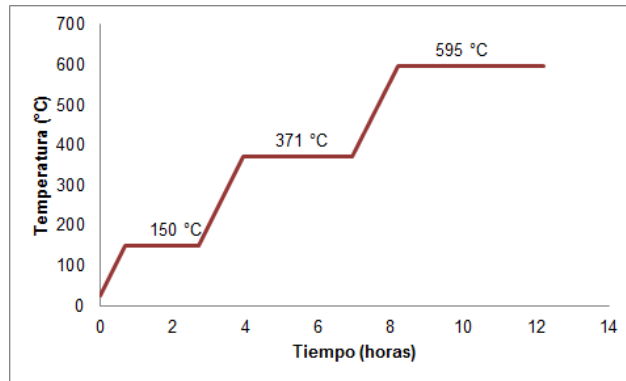
Figura 26. Análisis térmico de la mezcla Diamante Kerr ® en verde: a) TG y DSC, b) Dilatometría



En la Figura 26-a se observan tres picos endotérmicos en la curva DSC: el primero y más intenso inicia a 95°C y finaliza a 165°C, correspondiente a la pérdida del agua de constitución del yeso, la cual se refleja también en la curva TG por una importante pérdida de masa (6%); el segundo a 235°C, correspondiente a la transformación de la cristobalita- α a cristobalita- β ; y el tercero a 575°C, correspondiente a la transformación del cuarzo- α a cuarzo- β . Estas transformaciones muestran su correspondiente cambio dimensional reportado en la Figura 26-b, expansión neta cercana al 0.2%; este bajo cambio dimensional del revestimiento se explica por el hecho de que la expansión de la sílice compensa la contracción del yeso. A partir de 800 °C se observa una contracción brusca de la mezcla, atribuible a la densificación de la matriz de yeso.

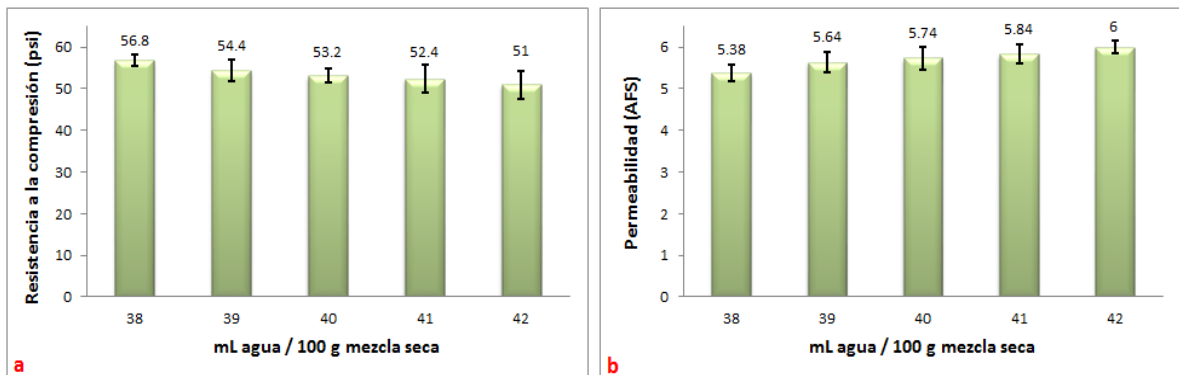
Basado en lo anterior, el fabricante de la mezcla comercial sugiere el tratamiento térmico descrito en la Figura 27, para este revestimiento. El sostenimiento a 150°C se realiza con el fin de eliminar completamente el agua de constitución del yeso, el de 350 °C con el fin de garantizar la transformación de la cristobalita y el de 595 °C la transformación del cuarzo.

Figura 27. Tratamiento térmico recomendado por el fabricante del revestimiento comercial



8.2.1.3 Resistencia mecánica y permeabilidad. La resistencia mecánica del revestimiento comercial viene dada por los cambios volumétricos que acompañan las transformaciones polimórficas de la sílice, en especial de la cristobalita. Por tal motivo, para mezclas con igual contenido de material refractario, se esperarían los mismos valores de resistencia a la compresión; sin embargo las diferencias en el contenido de agua afectaron ligeramente este resultado (ver Figura 28), debido a que su pérdida durante el tratamiento térmico da lugar a vacíos en la matriz cerámica del revestimiento.

Figura 28. Resistencia a la compresión (a) y permeabilidad (b) del revestimiento comercial

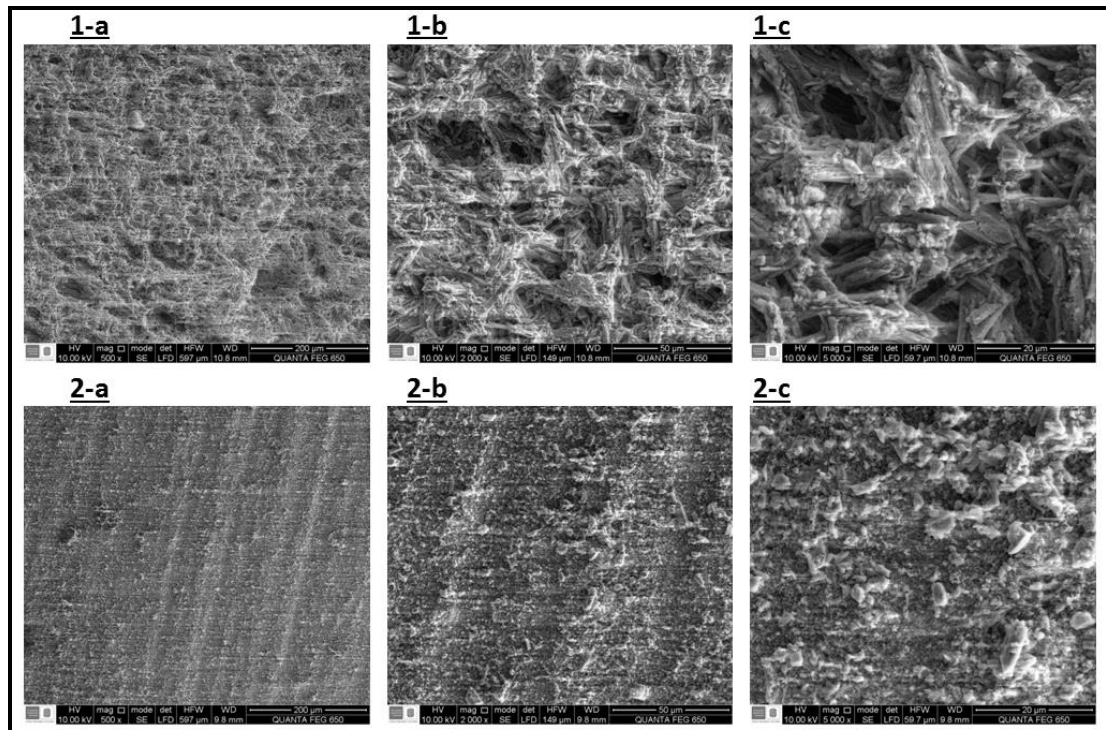


A mayor contenido de agua, mayor porosidad y por ende, menor resistencia a la compresión. El rango de valores obtenidos (51 a 57 psi) se tomó como referencia para la evaluación de los nuevos revestimientos.

El comportamiento antes descrito es corroborado por las micrografías SEM de la Figura 29, para dos mezclas de revestimiento comercial en verde, con distintos

contenidos de agua: 42mL por cada 100 g de polvo (1-a, 1-b y 1-c) y 38mL por cada 100 g de polvo (2-a, 2-b y 2-c).

Figura 29 (a-500X, b-2000X, c-5000X). Micrografías SEM del revestimiento comercial mezclado con agua: 1) 42 mililitros de agua, 2) 38 mililitros de agua



Es evidente que la mezcla con mayor contenido de agua tiene una microestructura menos compacta, con mayores cavidades y menos resistencia que la mezcla con menor contenido de agua. La formación de estas cavidades en el revestimiento, tiene un efecto sobre la permeabilidad inverso al de la resistencia a la compresión; a mayor cantidad de cavidades formadas, mayor probabilidad de tener poros abiertos, y por lo tanto mayor será la permeabilidad del molde, como se observa en la Figura 29-a.

8.2.1.4 Resistencia al choque térmico. La prueba de choque térmico se realizó según lo descrito en el apartado metodológico 7.3.8. Si bien se observó un deterioro considerable de las probetas ensayadas (Figura 30), la reducción en los valores de resistencia a la compresión por efecto del choque térmico no compromete el uso de los revestimientos (ver Figura 31), observando que a mayor

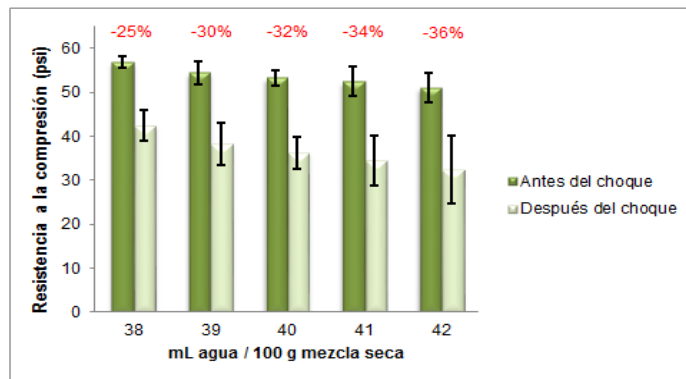
contenido de agua menor resistencia al choque térmico.

Figura 30. Probetas de revestimiento comercial después de 5 ciclos de choque térmico



De acuerdo con los resultados presentados en la Figura 31, la pérdida de resistencia a la compresión por choque térmico aumenta del 25% al 36% al aumentar el contenido de agua en la mezcla de 38 a 42 mL de agua por cada 100 g de polvo.

Figura 31. Variación de la resistencia a la compresión del revestimiento comercial después de cinco ciclos de choque térmico

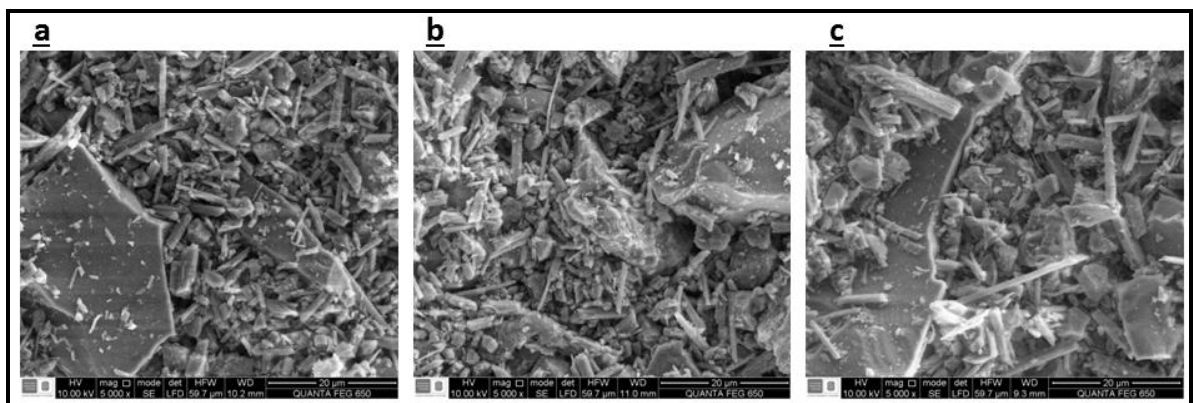


Esto se explica por la relación directa que existe entre la conductividad térmica y la resistencia al choque térmico de los materiales cerámicos, en los que al aumentar la porosidad del material disminuye su conductividad térmica y por consiguiente su resistencia al choque térmico también se ve disminuida. Como se ha visto en la aplicación de estos revestimientos en moldes de microfundición, su deterioro no es tan severo como el observado en las probetas expuestas a 5 ciclos de

calentamiento-enfriamiento (ver Figura 30), debido a que en la práctica el revestimiento sólo se expone a un ciclo.

8.2.1.5 Microestructura de los revestimientos. En la Figura 32, se comparan las micrografías SEM a 5000X del revestimiento comercial con diferentes contenidos de agua.

Figura 32. Micrografías SEM del revestimiento comercial después del tratamiento térmico y para diferentes contenidos de agua: a) 38 mL, b) 40 mL, c) 42 mL de agua / 100 g de polvo



Este análisis ceramográfico evidencia que con el aumento de agua en la mezcla se incrementa el tamaño de los cristales aciculares de sulfato de calcio, lo que a su vez conlleva a una mayor porosidad, dado que el mayor tamaño de los cristales dificulta su acomodamiento.

Las propiedades del revestimiento están dadas por las fases presentes en él y su distribución en la matriz cerámica. En el revestimiento comercial se parte de la misma composición sílice-yeso y tratamiento térmico, siendo la única diferencia la cantidad de agua adicionada. Sin embargo, como se observó en los apartados anteriores, la cantidad de agua también influye sobre las propiedades finales del molde.

8.2.2 Mezcla Magnesita-Yeso. Basados en los resultados de la caracterización de la magnesita sin calcinar y calcinada, y del yeso tipo II, se procedió a obtener mezclas en diferentes proporciones refractario/aglomerante y de agua, para las granulometrías pasante malla 200 y pasante malla 140, siguiendo el procedimiento

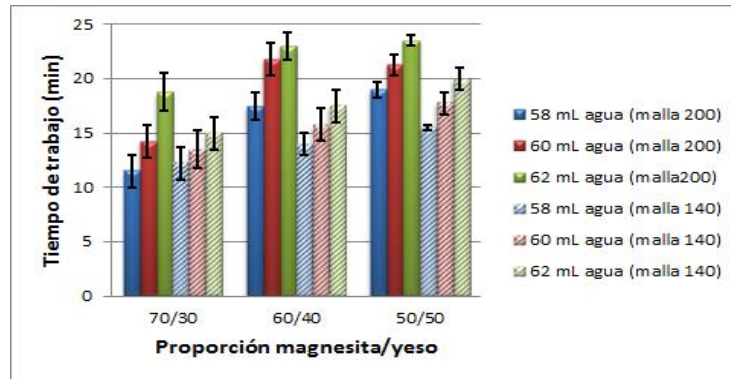
descrito en el apartado metodológico 7.3.

8.2.2.1 Magnesita Sin Calcinar. Partiendo de la proporción de la mezcla comercial (75% de refractario y 25% de aglomerante) y de la adición de agua recomendada para tal mezcla, 38-42 mL de agua por cada 100 g de mezcla en polvo, se realizaron mezclas hasta obtener una pasta con una fluidez y aspecto similar a la de la mezcla comercial. A continuación se presentan los resultados obtenidos para las mezclas con propiedades más cercanas a las de la mezcla comercial, tras descartar numerosas proporciones que no cumplían tales parámetros.

Los resultados demostraron que para la obtención de revestimientos con magnesita se requería de mayores cantidades de yeso y de agua, con respecto a la mezcla comercial. Seleccionándose como niveles de estudio las relaciones en peso de magnesita/yeso de 70/30, 60/40 y 50/50, mientras que las adiciones de agua fueron de 50, 60 y 62 mL de agua por cada 100 g de polvo.

8.2.2.1.1 Tiempo de trabajo y de fraguado. Tal como se aprecia en la Figura 33, para las tres relaciones magnesita/yeso se obtuvo el comportamiento esperado para el tiempo de trabajo, es decir que el aumento en la cantidad de agua en la mezcla aumenta su tiempo de trabajo, tanto en la malla -200 como -140, debido a que existe mayor cantidad de agua libre que retarda la aglomeración de partículas producto de la formación de los cristales de sulfato de calcio. También se observa que para todas las mezclas, el tiempo de trabajo disminuye al aumentar el tamaño de partícula del refractario, comportamiento fácilmente explicado si se tiene en cuenta que el tiempo de trabajo es un parámetro relacionado con la fluidez de la suspensión cerámica, y esta disminuye con el aumento de la viscosidad que se genera al incrementar el tamaño de las partículas [62].

Figura 33. Tiempo de trabajo de las mezclas de magnesita sin calcinar/yeso



En cuanto al tiempo de fraguado, los resultados (Figura 34) indican que el contenido de agua en la suspensión tiene poco efecto sobre este para la granulometría más fina (-200 mallas), lo cual se relaciona con su mayor área superficial que facilita la adsorción del exceso de agua. En este sentido, también es evidente que para todas las mezclas, el tiempo de fraguado es mayor para la granulometría más gruesa (-140 mallas), dada su menor área superficial y por tanto, menor cinética de adsorción de agua.

El análisis por DRX de las probetas obtenidas luego del fraguado (ver Anexo 3a) indica la reactividad de la Periclasa, que se hidrata y forma el hidróxido de magnesio, según la reacción (13) [60].

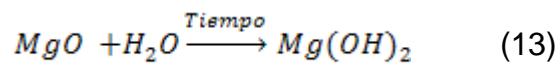
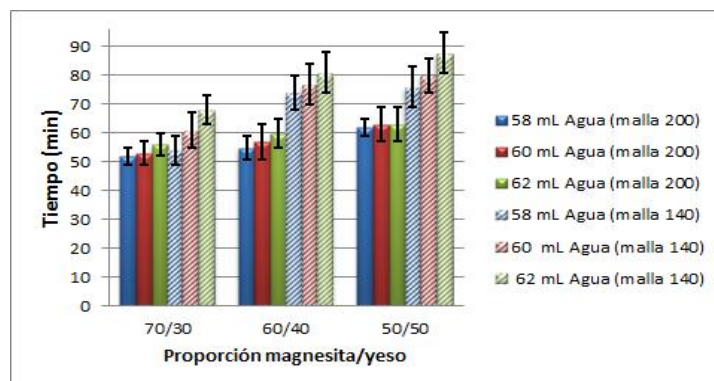


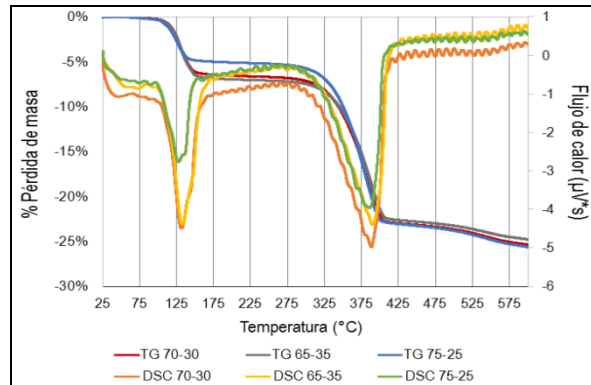
Figura 34. Tiempo de fraguado de las mezclas de magnesita sin calcinar/yeso



8.2.2.1.2 Análisis térmico. Los análisis por termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la mezcla magnesita-yeso después del

fraguado, se realizaron bajo el mismo principio y condiciones de la mezcla comercial y sus resultados se presentan en la Figura 35, para diferentes relaciones magnesita/yeso, con adición de 60 mililitros de agua por cada 100 gramos de polvo y granulometría del refractario pasante malla 200.

Figura 35. Análisis térmico de las mezclas de magnesita sin calcinar/yeso



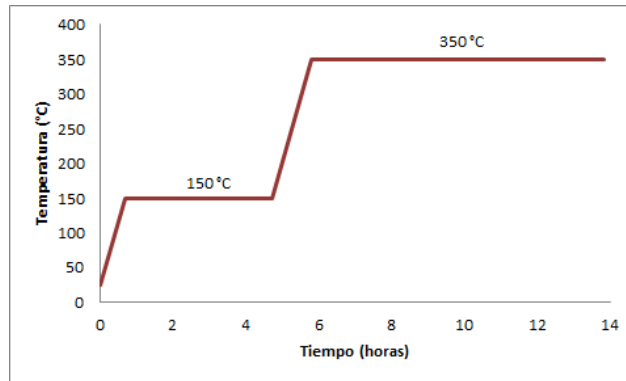
Se diferencian de forma clara las zonas de pérdida de masa y los picos endotérmicos correspondientes a la deshidratación del yeso (95 °C) y descomposición del hidróxido de magnesio (310 °C). Aparte de estas descomposiciones, no existen transformaciones polimórficas en la mezcla que conlleven cambios dimensionales en el molde.

La presencia de hidróxido de magnesio en el revestimiento quintuplica la pérdida de masa en el mismo, debido a que la deshidratación del yeso se relaciona con una pérdida de masa del 5 al 7%, mientras que con la descomposición del $Mg(OH)_2$ se alcanza una pérdida de masa superior al 25%. Esta gran pérdida de masa es desfavorable, porque puede conllevar a la formación de grietas en el revestimiento por los esfuerzos generados por el cambio dimensional.

Basado en lo anterior se propone el tratamiento térmico descrito en la Figura 36, para el revestimiento de magnesita sin calcinar / yeso. El sostenimiento durante 4 horas a 150°C se realiza con el fin de eliminar completamente el agua de constitución del yeso, mientras que el sostenimiento a 350 °C durante 10 horas tiene como finalidad asegurar la descomposición completa del hidróxido de

magnesio; esta temperatura de 350°C se toma como límite por el daño de las esmeraldas, teniendo en cuenta la caracterización realizada a estas gemas [6].

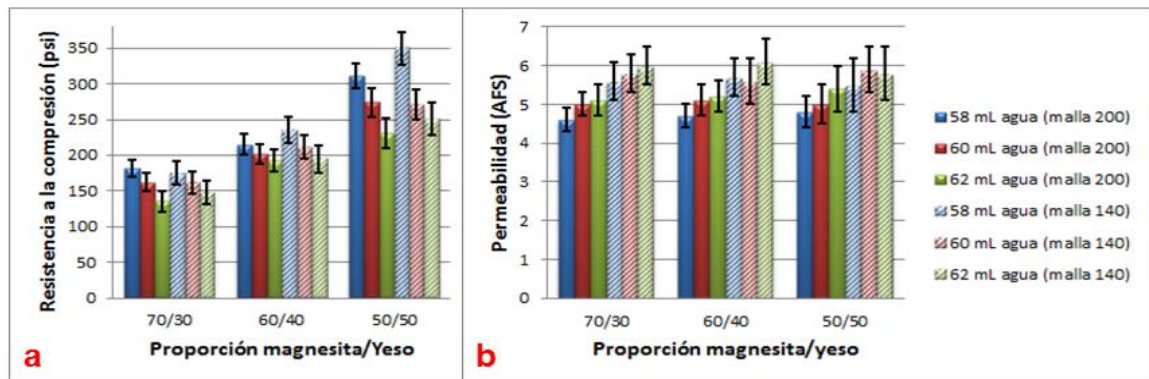
Figura 36. Tratamiento térmico aplicado a las mezclas de magnesita sin calcinar/yeso



8.2.2.1.3 Resistencia a la compresión y permeabilidad. A diferencia de la mezcla comercial, las propiedades mecánicas de la mezcla magnesita/yeso, no vienen dadas por las transformaciones polimórficas del refractario sino por las fases formadas durante el fraguado y el tratamiento térmico.

En la Figura 37-a, se reportan los resultados de resistencia a la compresión de las mezclas ensayadas, donde se aprecia que al aumentar el contenido de yeso en la mezcla se incrementa la resistencia del revestimiento, lo cual era de esperarse dado que el yeso cumple la función de aglomerante. De otra parte, para todas las mezclas se observa el mismo efecto del aumento del agua encontrado para el revestimiento comercial, es decir que al aumentar el agua disminuye la resistencia por efecto de los vacíos o poros que quedan al eliminar el agua. Los mayores valores de resistencia obtenidos con la fracción granulométrica gruesa, pueden deberse a que esta tiene una distribución de tamaño de partícula más amplia que permite un mejor acomodamiento de las partículas, específicamente las más finas entre los espacios dejados por las más gruesas. Tal efecto es especialmente evidente en el revestimiento con mayor contenido de yeso, dada la finura de las partículas de dicho aglomerante.

Figura 37. Resistencia a la compresión (a) y permeabilidad (b) de las mezclas de magnesita sin calcinar/yeso



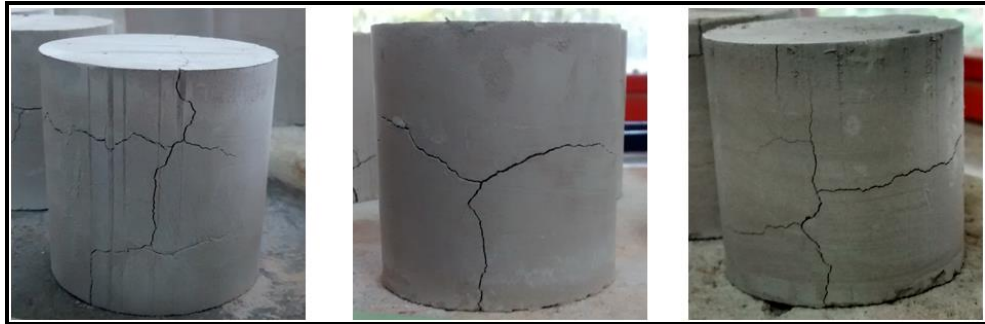
Es importante destacar el aumento considerable de la resistencia a la compresión de estos revestimientos en relación a la mezcla comercial, lo cual es debido principalmente a los mayores contenidos de yeso en los revestimientos de magnesita. Esta condición puede dificultar la operación de desmoldeo y ocasionar daños en la pieza fundida. El análisis por DRX del revestimiento luego del tratamiento térmico (ver Anexo 7-b) evidencia la presencia de sulfato de calcio hemihidratado y de carbonato de magnesio, lo cual representa un riesgo durante la colada, debido a que la temperatura del molde aumenta al entrar en contacto con el metal fundido y se puede promover la descomposición de tales compuestos, con la consecuente liberación de H_2O y CO_2 que entrarían como porosidades gaseosas a la aleación.

Al igual que lo observado para el revestimiento comercial, y bajo el mismo principio, para el revestimiento magnesita sin calcinar / yeso, la permeabilidad es inversa a la resistencia a la compresión y aumenta con el contenido de agua (Figura 37-b). Por otro lado, contrario a lo que se esperaba, para todas las mezclas, los revestimientos con granulometría del refractario más gruesa presentan mayor permeabilidad, a pesar de su mayor resistencia a la compresión, tal resultado podría explicarse por el hecho de que la matriz de yeso es de naturaleza micro-porosa, lo que permite el paso de fluidos a través de la misma.

8.2.2.1.4 Resistencia al choque térmico. La prueba de choque térmico se realizó según lo descrito en el apartado metodológico 7.3.8. Se descarta la mezcla con proporción 50/50, debido a sus excesivos valores de resistencia mecánica,

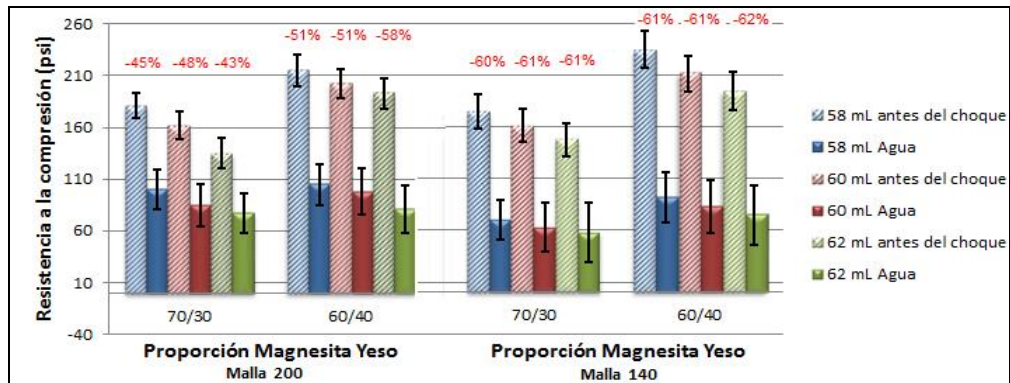
debido a que durante la destrucción del molde, luego de la colada del metal, la pieza fundida puede sufrir daño.

Figura 38. Probetas de magnesita sin calcinar/yeso después del choque térmico



Luego de 5 ciclos de calentamiento-enfriamiento, el deterioro de las probetas fue similar al observado en el revestimiento comercial (Figura 38), sin embargo la disminución en los valores de la resistencia a la compresión fue más elevada en relación a sus valores originales, como se observa en la Figura 39, alcanzándose pérdidas de resistencia superiores al 60%.

Figura 39. Variación de la resistencia a la compresión en las mezclas de magnesita sin calcinar/yeso después del choque térmico

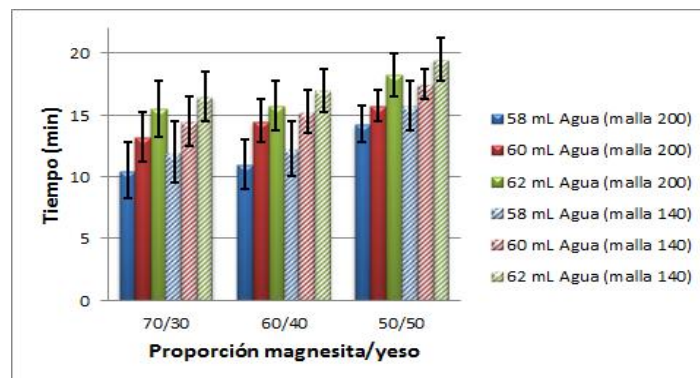


Este resultado podría tener su origen en la descomposición del yeso hemihidratado y de la magnesita residual, que generan vacíos que finalmente conllevan el agrietamiento del cerámico. La baja resistencia al choque térmico de estos revestimientos, puede inducir la falla del molde durante la colada, dando lugar a penetración de metal líquido y la formación de rebabas en las piezas fundidas

8.2.2.2 Magnesita Calcinada. Partiendo de las proporciones evaluadas con la magnesita sin calcinar, se realizaron mezclas hasta obtener una pasta con una fluidez y aspecto similar a la de la mezcla comercial. Los resultados presentados a continuación, consignan los valores más cercanos a la caracterización de la mezcla comercial, tras descartas numerosas proporciones que no cumplían estos parámetros.

8.2.2.2.1 Tiempo de trabajo y de fraguado. En la Figura 40, se observa que el aumento de la cantidad de agua en la mezcla aumenta su tiempo de trabajo, tanto en la malla -200 como -140, debido a que existe mayor cantidad de agua libre, disminuyéndose así la viscosidad y retardando la aglomeración de las partículas producto de la formación de los cristales de sulfato de calcio.

Figura 40. Tiempo de trabajo de las mezclas de magnesita calcinada/yeso

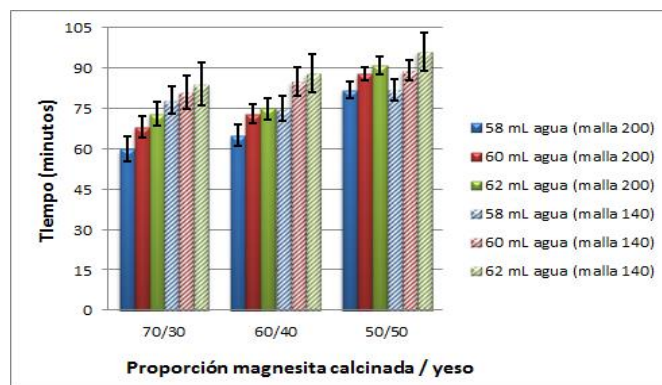


A diferencia de la magnesita sin calcinar, para la magnesita calcinada con granulometría gruesa (pasante malla 140) se tiene un aumento en el tiempo de trabajo en todas las proporciones magnesita/yeso. La explicación a tal comportamiento estaría relacionada con la disminución de la reactividad de la magnesita por efecto de su calcinación. Al bajar la reactividad superficial de las partículas, estas adsorben menor cantidad de agua, aumentando por tanto el agua libre, lo que le confiere mayor fluidez a la suspensión. Además, el aumento del tamaño de partícula involucra disminución de su área superficial y por tanto menor adsorción de agua, mayor fluidez y mayor tiempo de trabajo.

En concordancia con la discusión anterior, los resultados de tiempo de fraguado (Figura 41) señalan que para todas las mezclas, al aumentar el contenido de agua se aumenta el agua libre y por tanto se retarda más el fraguado del revestimiento. Igualmente, las partículas más gruesas, al adsorber menor cantidad de agua, producen suspensiones con más agua libre y mayor tiempo de fraguado.

Al comparar los difractogramas del revestimiento con magnesita calcinada (Anexo 8-a) y sin calcinar (Anexo 4-a), luego de su fraguado, se comprueba la hipótesis antes mencionada, dada la ausencia de carbonato de magnesio disminuyen en el revestimiento con magnesita calcinada, lo que indica la menor reactividad de dicho material.

Figura 41. Tiempo de fraguado de las mezclas de magnesita calcinada/yeso

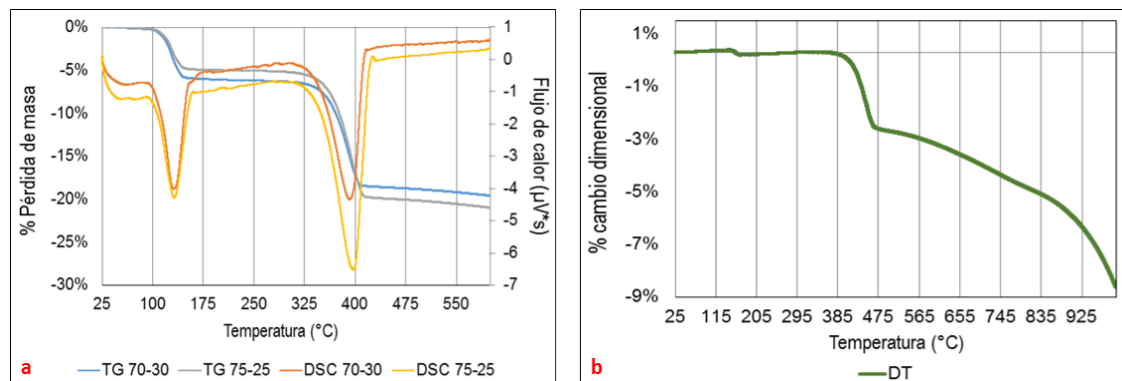


Según los criterios de selección de tiempo de trabajo y de fraguado obtenidos de la mezcla comercial, todas las mezclas magnesita calcinada / yeso evaluadas serían aptas para la fabricación de revestimientos para microfundición.

8.2.2.2.2 Análisis térmico. En la Figura 42-a, se diferencian de forma clara las pérdidas de masa y los picos endotérmicos correspondientes a la deshidratación del yeso (95 °C) y descomposición del hidróxido de magnesio (310 °C). La pérdida total de masa (aproximadamente 20%) es menor en relación a la magnesita sin calcinar (aproximadamente 25%), ver Figura 35, debido a que la menor reactividad del material calcinado conlleva a menor cantidad de $Mg(OH)_2$ formado durante el fraguado del revestimiento.

Por su parte, el análisis dilatométrico (Figura 42-b), muestra tres zonas de contracción del cerámico, las dos primeras relacionadas con la descomposición del yeso y de la brucita, en concordancia con los picos endotérmicos de la curva DSC (ver Figura 42-a). Es evidente que el mayor cambio dimensional (casi 2%) es debido a la descomposición del $Mg(OH)_2$, lo que está de acuerdo con su mayor pérdida de masa. A partir de 460 °C se tiene una contracción continuada, producto de la densificación del material.

Figura 42. Análisis térmico de las mezclas de magnesita calcinada/yeso: a) TG y DSC, b) Dilatometría

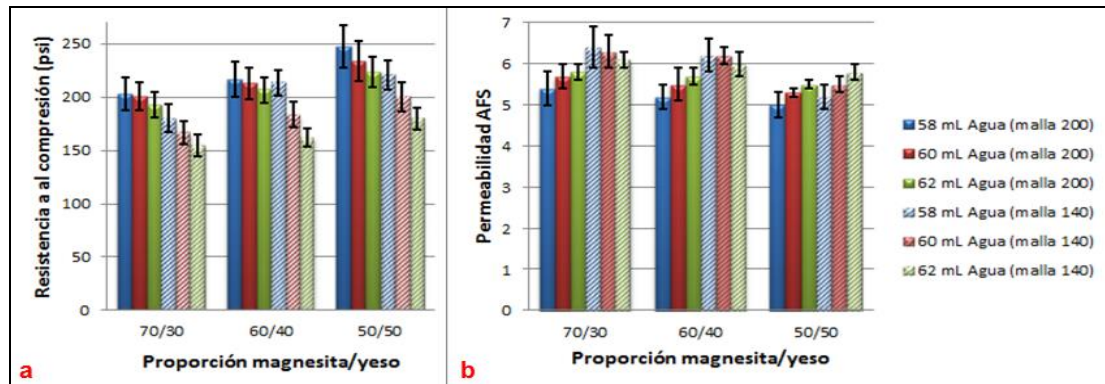


Teniendo en cuenta que la máxima temperatura de tratamiento térmico debe ser 350°C y hasta esta temperatura no se tienen cambios dimensionales importantes en el molde, para este revestimiento se propone el mismo tratamiento térmico de la mezcla con magnesita sin calcinar.

8.2.2.2.3 Resistencia a la compresión y permeabilidad. En la Figura 43-a, se reportan los resultados de resistencia a la compresión de las mezclas ensayadas, donde se mantiene la relación inversa entre la adición de agua a la mezcla y la disminución de la resistencia de los revestimientos. A diferencia de la magnesita sin calcinar, los valores de resistencia disminuyen un poco con la granulometría gruesa, lo que indicaría que además de la distribución granulométrica, existe otro factor que afecta la cohesión de las partículas, el cual podría corresponder a los productos de la hidratación de la magnesita ($Mg(OH)_2$) y

$MgCO_3$), dado que su contenido disminuye al aumentar el tamaño de partícula de la magnesita calcinada (menos reactiva).

Figura 43. Resistencia a la compresión (a) y permeabilidad (b) de las mezclas de magnesita calcinada/yeso



A pesar de la disminución de la resistencia en relación a la magnesita sin calcinar, esta se mantiene en valores muy superiores a los de la mezcla comercial, conservando la dificultad en la operación de desmoldeo y el potencial daño de la pieza fundida. Por otro lado, el difractograma del revestimiento de magnesita calcinada / yeso luego del tratamiento térmico (ver Anexo 8-b), indica la ausencia de carbonato de magnesio, lo que disminuye el riesgo de porosidades en el metal fundido por la descomposición del revestimiento durante la colada.

Los valores de permeabilidad para estos revestimientos (Figura 43-b), no muestran diferencias apreciables entre las diferentes mezclas, aunque para la mayoría parece mantenerse la tendencia de que a mayor adición de agua, mayor permeabilidad.

8.2.2.2.4 Resistencia al choque térmico. Para esta etapa, se descartaron las probetas de la relación refractario/yeso 50-50 debido a que los excesivos valores de resistencia a la compresión dificultarían el proceso de remoción de la pieza fundida. En primer lugar hay que mencionar que luego de cinco ciclos de calentamiento-enfriamiento, el deterioro de las probetas (ver Figura 44) fue menos severo que en la magnesita sin calcinar (ver Figura 38).

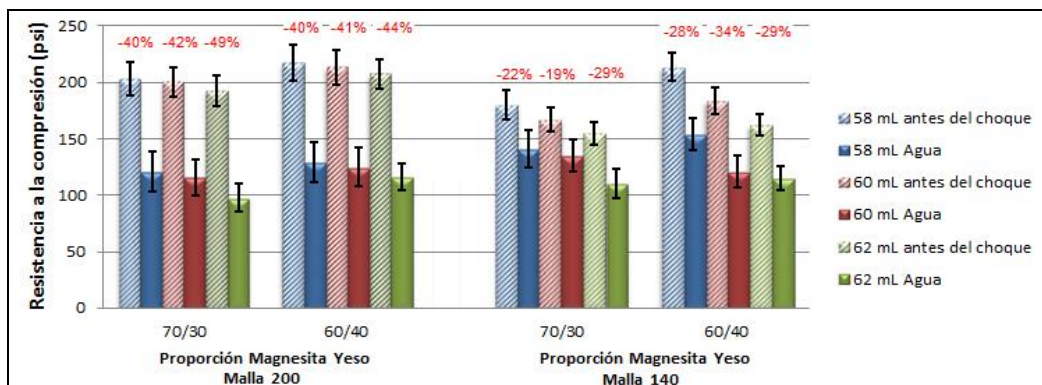
Figura 44. Probetas de las mezclas de magnesita calcinada/yeso después de 5 ciclos de choque térmico



Igualmente, fue menor la disminución de la resistencia a la compresión por efecto del choque térmico, tal como lo señala Figura 45 en relación a los revestimiento con magnesita sin calcinar (ver Figura 39). Muy seguramente esto se deba a la ausencia de carbonato de magnesio en el revestimiento con magnesita calcinada.

En este caso, como se aprecia en la Figura 45, para la granulometría gruesa el efecto del choque térmico es menor, en especial para la mezcla con mayor contenido de magnesita calcinada (70-30). Sin embargo, estos niveles de reducción de la resistencia mecánica, mantienen la probabilidad de que el molde falle durante la colada.

Figura 45. Variación de la resistencia a la compresión de las mezclas de magnesita calcinada/yeso después del choque térmico

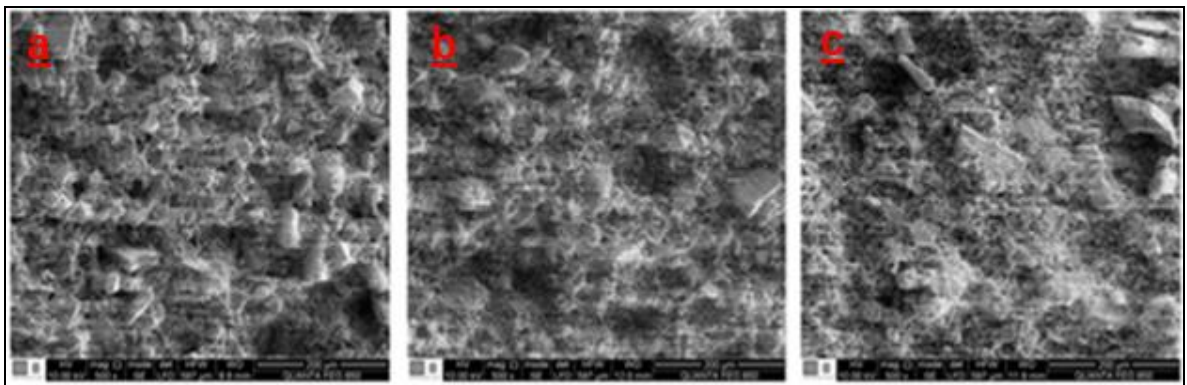


8.2.2.2.5 Microestructura de los revestimientos. En la Figura 46, se presentan las micrografías SEM de tres revestimientos con magnesita calcinada: a) malla -140 de proporción 60-40 con 60 mL de agua, b) malla -200 de proporción

60-40 con 60 mL de agua y c) malla -200 de proporción 70-30 con 60 mL de agua.

Al comparar la imagen (a) con la (b), se observa el efecto de la granulometría sobre la textura del revestimiento; a mayor tamaño de partícula se tiene una textura más rugosa o estructura menos compacta y por lo tanto, un acabado superficial más deficiente. Igualmente la imagen (c) evidencia una estructura menos compacta que la (b), lo cual se relaciona con el menor contenido de yeso en la primera. La estructura más compacta en los revestimientos con granulometría más fina está en concordancia con los mayores valores de resistencia mecánica de los mismos, con respecto a los revestimientos con granulometría de -140 mallas.

Figura 46. Micrografías SEM a 500X de las mezclas de magnesita calcinada/yeso después de tratamiento térmico



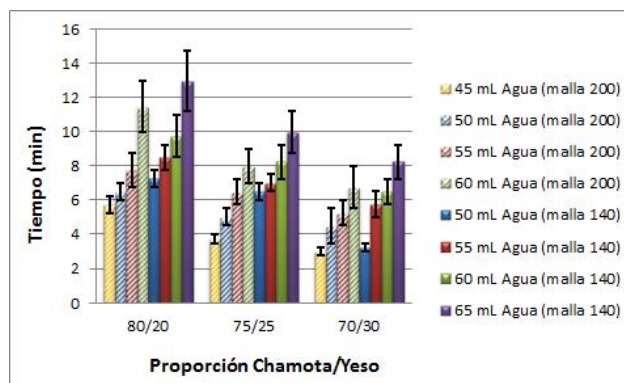
Teniendo en cuenta los anteriores resultados, se seleccionan como condiciones más adecuadas para la fabricación del revestimiento magnesita calcinada/yeso, la granulometría fina (pasante malla 200) con relación refractario/yeso 60/40 y 60 mL de agua por cada 100 g de mezcla seca.

8.2.3 Mezcla Chamota-Yeso. Basados en los resultados de la caracterización de la chamota y del yeso tipo II, se procedió a obtener mezclas en diferentes proporciones refractario/aglomerante y agua/polvo, para las granulometrías pasante malla 200 y pasante malla 140, siguiendo lo planteado en el apartado metodológico 7.3.1.

8.2.3.1 Tiempo de trabajo y de fraguado. De ensayos preliminares se determinaron como niveles de estudio para la relación chamota/yeso 80/20, 75/25 y 70/30. Igualmente, se seleccionaron como niveles del contenido de agua por cada 100 g de mezcla seca, 50, 55, 60 y 65 mL para la granulometría fina (-200 mallas) y de 45, 50, 55 y 60 mL para la granulometría gruesa (-140 mallas).

De acuerdo con la Figura 47, para los revestimientos de chamota, nuevamente se presentan los efectos esperados de la adición de agua y de yeso sobre el tiempo de trabajo, es decir que a mayor contenido de agua, mayor fluidez y tiempo de trabajo, mientras que al aumentar el contenido de yeso, mayor adsorción de agua y por tanto menor fluidez y menor tiempo de trabajo. No obstante, no se aprecia un efecto claro en la granulometría de la chamota sobre el tiempo de trabajo.

Figura 47. Tiempo de trabajo de las mezclas chamota/yeso



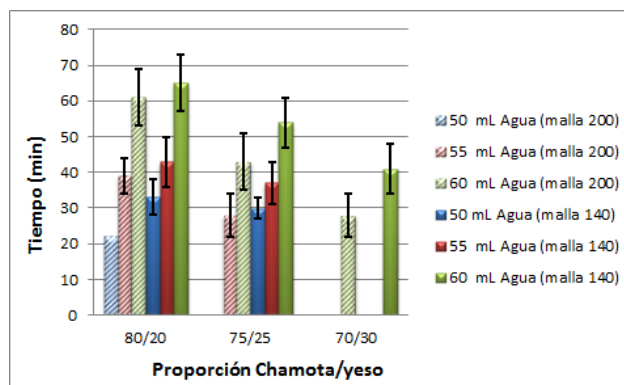
Considerando las etapas de fabricación del revestimiento antes del fraguado de la mezcla, se descartaron aquellas con tiempo de trabajo inferior a siete minutos y las que contenían 65 mL de agua, debido a la separación de fases observada durante la medición del tiempo de trabajo, producto del exceso de agua en la mezcla.

En la Figura 48, se observa que el aumento en la cantidad de agua en la mezcla aumenta el tiempo de fraguado en la misma, debido a que existe mayor cantidad de agua libre que retarda la aglomeración de las partículas producto de la formación de los cristales de sulfato de calcio. También se observa la disminución del tiempo de fraguado con el aumento del contenido de yeso, dado que con ello

se tiene menor cantidad de agua libre, lo que acelera el fraguado. Por otro lado, los resultados indican que al igual que lo observado con la magnesita, la granulometría fina acelera el fraguado producto de la mayor área superficial disponible para la adsorción de agua y por tanto, menor agua libre.

A diferencia de lo observado para los revestimiento de magnesita, el difractograma del revestimiento de chamota/yeso luego del fraguado (ver Anexo 9-a) evidencia que la única fase hidratada es el yeso, lo que permite esperar un mejor comportamiento de este revestimiento durante el tratamiento térmico, específicamente en lo relacionado con los cambios dimensionales y resistencia al choque térmico.

Figura 48. Tiempo de fraguado de las mezclas chamota/yeso



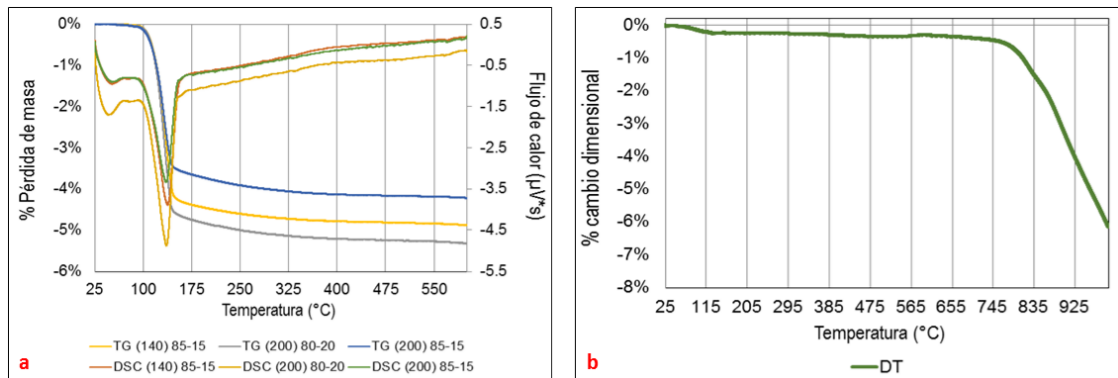
Los tiempos de fraguado reportados por la mezclas chamota/yeso evaluadas(ver Figura 48), cumplen los requerimientos del proceso, sin embargo las mezclas con proporción chamota/yeso de 80/20 y 75/25, con 60 mL de agua y granulometría fina, presentaron una separación de fases con una capa de agua en la superficie de la probeta, por lo que se descartaron para los estudios posteriores.

8.2.3.2 Análisis térmico. El análisis por termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la mezcla chamota-yeso después del fraguado, se presenta en la Figura 49-a, se observa un único pico endotérmico y una única pérdida de masa entre 95 °C y 140 °C, correspondientes a la pérdida del agua de constitución del yeso. Las diferencias en la pérdida de masa para cada mezcla, se deben a que al aumentar el contenido de yeso aumenta la

cantidad de agua en el mismo, la cual se elimina durante el calentamiento.

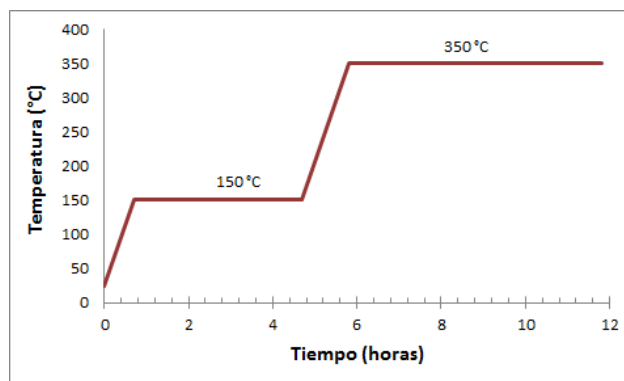
La curva de dilatometría (Figura 49-b) señala una elevada estabilidad dimensional del revestimiento de chamota durante su calentamiento hasta 800 °C aproximadamente, donde sólo se evidencia una contracción cercana al 0.5% por efecto de la deshidratación del yeso a partir de 95 °C. Entre 800 °C y 1000 °C el material se contrae un 3% adicional por los procesos de sinterización y consecuente densificación.

Figura 49. Análisis térmico de las mezclas chamota/yeso: a) TG y DSC; b) Dilatometría



Teniendo en cuenta la aplicación que se quiere dar a los revestimientos desarrollados en este proyecto, en la cual el molde cerámico no puede ser calentado a temperaturas superiores a 350 °C, se puede concluir que el revestimiento de chamota es muy estable y en principio apto para el proceso de microfundición, para el rango de temperaturas de interés.

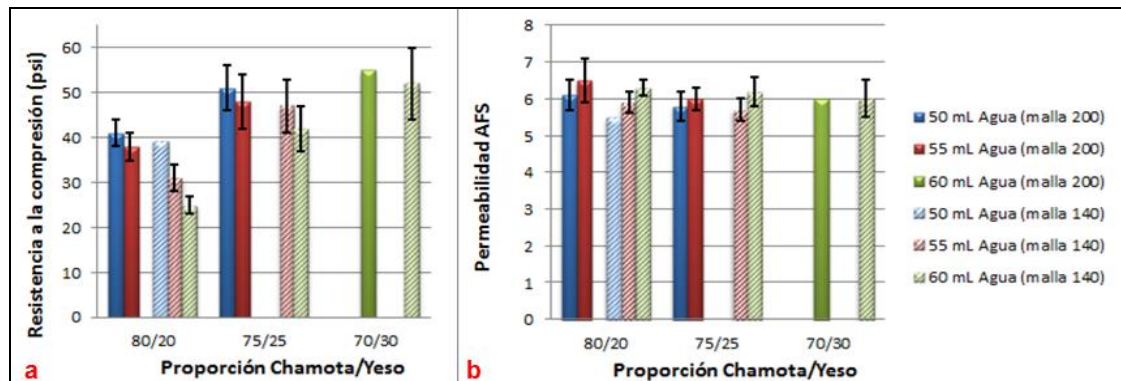
Figura 50. Tratamiento térmico propuesto para las mezclas chamota/yeso



Basado en lo anterior se propone el tratamiento térmico descrito en la Figura 50, para el revestimiento chamota-yeso. El sostenimiento a 150°C se realiza con el fin de eliminar completamente el agua de constitución del yeso y el sostenimiento a 350 °C con el fin de estabilizar térmicamente el revestimiento; se diferencia del tratamiento térmico propuesto para la magnesita (ver Figura 36) en que el tiempo de sostenimiento a 350°C se reduce en dos horas, debido a que no se requiere garantizar la descomposición de algunas fases, como sí ocurrió con los revestimientos de magnesita (brucita y la magnesita).

8.2.3.3 Resistencia a la compresión. En la Figura 51-a, se reportan los resultados de resistencia a la compresión de las mezclas ensayadas, donde se mantiene la relación directa entre el contenido de agua y la disminución de la resistencia; así como el aumento de la resistencia con el contenido de yeso. También es evidente una ligera disminución de la resistencia con el aumento del tamaño de partícula, en cuyo caso se debe a una menor compactación del revestimiento fabricado con esta granulometría.

Figura 51. Resistencia a la compresión (a) y permeabilidad (b) de las mezclas chamota/yeso



De acuerdo a los resultados de resistencia mecánica para el revestimiento comercial Diamante Kerr ® (ver Figura 28-a), el menor valor reportado fue 51 psi; dado que no se cuenta con referencias de estudios previos relacionados con la evaluación de esta propiedad y con el fin de tener un factor de seguridad en el proceso, se tomó el 70% del menor valor de resistencia a la compresión del revestimiento comercial Diamante Kerr ®, como la resistencia mínima requerida

para considerar apto un revestimiento para microfundición, por consiguiente se descartaron las mezclas con valores de resistencia mecánica inferiores a 35 psi.

El difractograma del revestimiento luego del tratamiento térmico (ver Anexo 9-b), señala que el principal cambio en cuanto a las fases presentes es la deshidratación del yeso a anhidrita, lo cual favorece la estabilidad dimensional y la resistencia al choque térmico del revestimiento durante la etapa de colada del metal líquido en el proceso de microfundición; sin embargo la remanencia de basanita (hemihidrato) podría ocasionar porosidad o rebabas durante la colada, si esta se descompone en tal momento.

Los valores de permeabilidad reportado en la Figura 51-b, no dejan lugar a dudas en cuanto al efecto del contenido de yeso, pues al aumentar este, disminuye la permeabilidad del cerámico, es decir que el revestimiento se hace más compacto. Por el contrario, el aumento de la cantidad de agua favorece la permeabilidad, por el aumento de la porosidad producto de la volatilización del agua adsorbida durante el calentamiento.

8.2.3.4 Resistencia al choque térmico. Tal como se observa en la Figura 52, las probetas de chamota no presentan agrietamiento al finalizar los cinco ciclos de choque térmico, lo cual concuerda con la baja disminución de los valores de resistencia a la compresión en relación a sus valores originales (ver Figura 53).

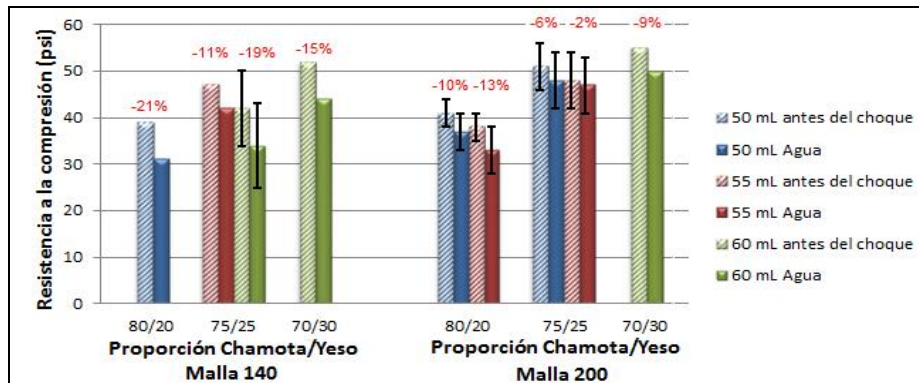
Figura 52. Probetas de las mezclas chamota/yeso después de 5 ciclos de choque térmico



Sin embargo, debido a que algunos de estos valores originales se encontraban cercanos al límite inferior de esta propiedad para la mezcla comercial (35 psi), se descartaron los revestimientos cuyas resistencias fueran inferiores a 35 psi: proporción chamota-yeso 80-20 para mallas pasante 200 y 140 con 50 mL de

agua, y proporción chamota-yeso 75-25 para la malla pasante 140 con 55 mL de agua.

Figura 53. Variación de la resistencia a la compresión de las mezclas chamota/yeso después del choque térmico



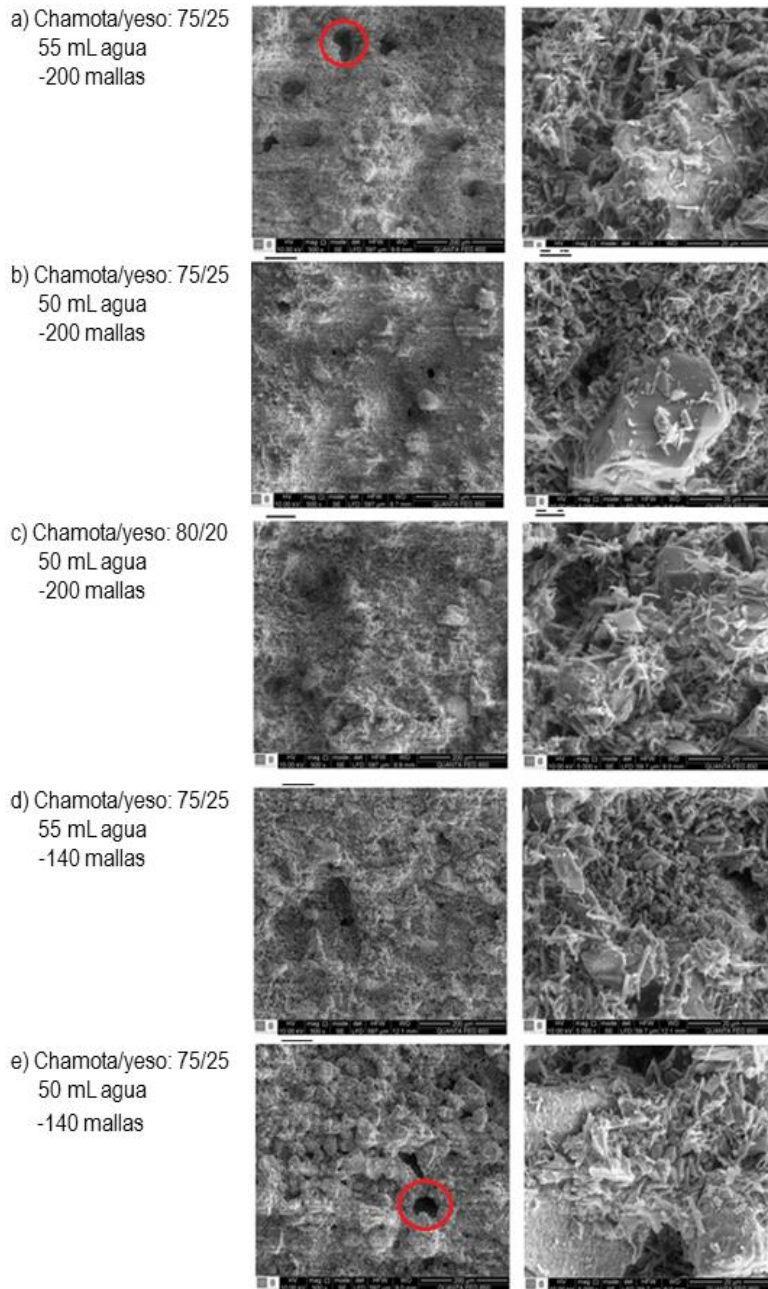
8.2.3.5 Microestructura de los revestimientos

En la Figura 54 se presentan las micrografías SEM de las mezclas chamota-yeso obtenidas con -200 y -140 mallas. Al comparar las micrografías de los revestimientos con relación chamota/yeso 75/25 y granulometría -200 mallas (a y b), es evidente que la mayor adición de agua (a) genera cavidades o macroporos en la matriz de yeso y en general menor compactación en esta, comparativamente con el revestimiento con 50 mL de agua (b); la presencia de tales macroporos también explica la disminución de la resistencia a la compresión con el aumento de agua. Por otro lado, al comparar las micrografías de las proporciones chamota/yeso 75/25 y 80/20, para una misma adición de agua y granulometría (b y c, respectivamente), queda en evidencia que la disminución del contenido de yeso genera una matriz más abierta o menos compacta.

La formación de cavidades o macroporos con el aumento del contenido de agua también se observa en los revestimientos con granulometría gruesa (ver Figuras d y e). Finalmente, las micrografías también indican que el aumento de la granulometría del refractario de -200 mallas (ver Figuras a-b-c) a -140 mallas (ver Figuras d-e), da lugar a una superficie más rugosa y menos compacta,

perjudicando tanto el acabado superficial del molde como su resistencia a la compresión.

Figura 54. Micrografías SEM de las mezclas chamota/yeso. Izquierda: 500X, Derecha: 5000X

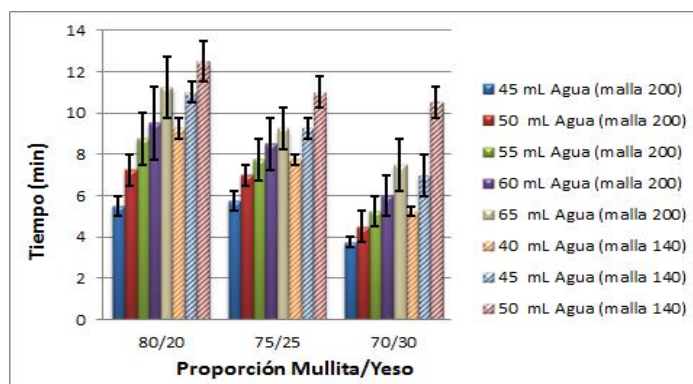


8.2.4 Mezcla Mullita-Yeso. De ensayos preliminares, se seleccionaron para estudio las mezclas mullita/yeso 80/20, 75/25 y 70/30, con adiciones de agua por cada 100 g de polvo, de 45, 50, 55, 60 y 65 mL para la granulometría pasante

malla 200, y de 40, 45 y 50 mL para la granulometría pasante malla 140.

8.2.4.1 Tiempos de trabajo y de fraguado. Los resultados de tiempo de trabajo presentados en la Figura 55, señalan el mismo efecto de las variables cantidad de yeso, de agua y granulometría, encontrado para los anteriores revestimientos, siendo este que el tiempo de trabajo aumenta con el incremento de agua y de granulometría, y la disminución de la cantidad de yeso.

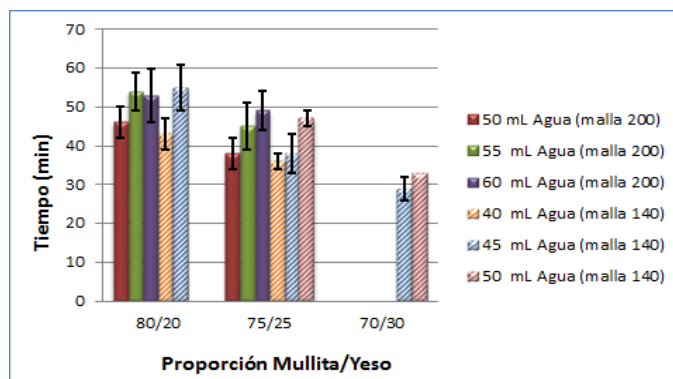
Figura 55. Tiempo de trabajo de las mezclas mullita/yeso



Considerando las etapas de fabricación del revestimiento antes del fraguado de la mezcla, se descartaron las mezclas con tiempo de trabajo inferior a siete minutos y las que contenían 65 mL de agua, debido a la separación de fases observada durante la medición del tiempo de trabajo, producto del exceso de agua en la mezcla. Para las mezclas restantes, se determinó el tiempo fraguado (ver Figura 56). Los resultados evidencian nuevamente el aumento del tiempo de fraguado con el incremento de la adición de agua y la disminución de yeso. Los valores obtenidos son apropiados para el proceso de microfundición, por lo que ninguna mezcla se descartó.

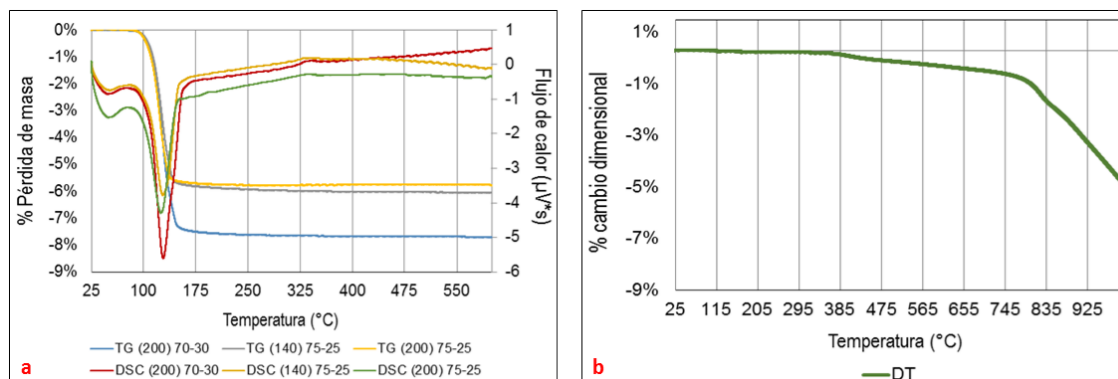
Al igual que para la chamota, el difractograma de la mezcla mullita/yeso, luego del fraguado (ver Anexo 10-a), señala que la basanita es la única fase hidratada, lo cual es favorable para la estabilidad térmica y resistencia al choque térmico del revestimiento durante la colada del metal.

Figura 56. Tiempo de fraguado de las mezclas mullita/yeso



8.2.4.2 Análisis térmico. En la Figura 57-a, se observa un único pico endotérmico y una única zona de pérdida de masa que inicia a 95 °C, correspondiente a la pérdida del agua de constitución del yeso. De forma similar que en la mezcla chamota-yeso, las diferencias en la pérdida de masa para cada mezcla se deben al aumento en el contenido de yeso. A pesar de la presencia de cuarzo y cristobalita no se observan picos que indiquen transformaciones polimórficas de estas fases, dado que su contenido en la mezcla es bajo.

Figura 57. Análisis térmico de las mezclas mullita/yeso: a) TG yDSC, b) Dilatometría



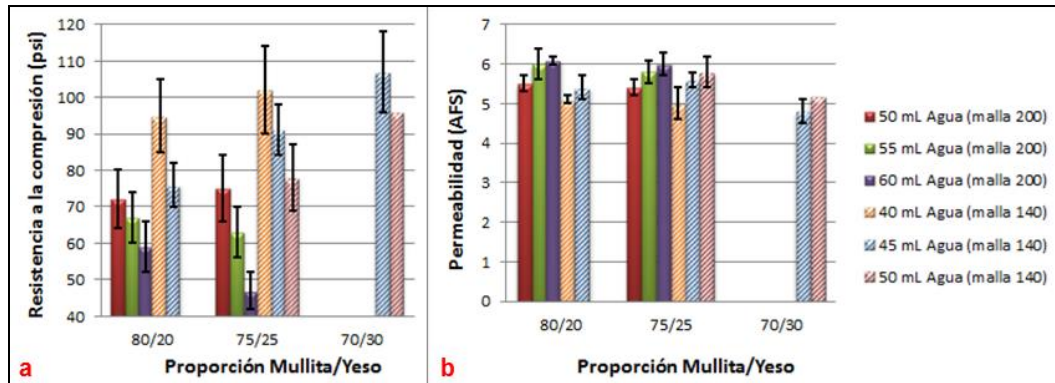
Por su parte, la curva dilatométrica (ver Figura 57-b) muestra dos zonas de contracción del revestimiento, la primera inicia alrededor de los 375°C, relacionada con el cambio dimensional del material mullítico identificado en la Figura 18; mientras que la segunda y más pronunciada, inicia alrededor de los 800°C, producto de la contracción del yeso. Por lo tanto, se considera esta mezcla como

estable térmicamente en el rango de temperatura de interés (hasta 350 °C), proponiéndose el tratamiento térmico de la mezcla con chamota (ver Figura 50).

8.2.4.3 Resistencia a la compresión y permeabilidad. En la Figura 58-a, se reportan los resultados de resistencia a la compresión de las mezclas ensayadas, donde se mantiene la relación entre el contenido de agua y la disminución de la resistencia; así como el aumento de la resistencia con el contenido de yeso. Se tiene un aumento considerable de la resistencia con el aumento del tamaño de partícula, debido a la mayor compactación de la mezcla por la distribución granulométrica más amplia y el bajo contenido de agua en las mezclas (40 y 50 mL). De forma similar a los revestimiento de chamota, el difractograma correspondiente a la mezcla mullita/yeso luego del tratamiento térmico (ver Anexo 10-b), señala la deshidratación casi completa del yeso, formando anhidrita, lo cual es favorable para la resistencia mecánica, la estabilidad dimensional y la resistencia al choque térmico del material durante su uso en microfundición. Sin embargo, como se señaló para la mezcla de chamota/yeso, la presencia de basanita podría afectar la resistencia al choque térmico y promover la porosidad por gases en la pieza fundida.

Los valores de permeabilidad reportados en la Figura 58-b, muestran que esta propiedad depende del contenido de agua y de yeso en el revestimiento, a mayor contenido de agua y menor contenido de yeso, mayor permeabilidad en el revestimiento. Estos resultados siguen la tendencia de las mezclas chamota/yeso, en los que la permeabilidad está gobernada por los contenidos de yeso en la mezcla, y dado que estos valores de permeabilidad son muy cercanos entre sí, no se encuentran variaciones significativas que den lugar a un parámetro de selección o rechazo, razón por la que se estableció que la permeabilidad no constituye una propiedad para la selección de los revestimientos.

Figura 58. Resistencia a la compresión (a) y permeabilidad (b) de las mezclas mullita/yeso



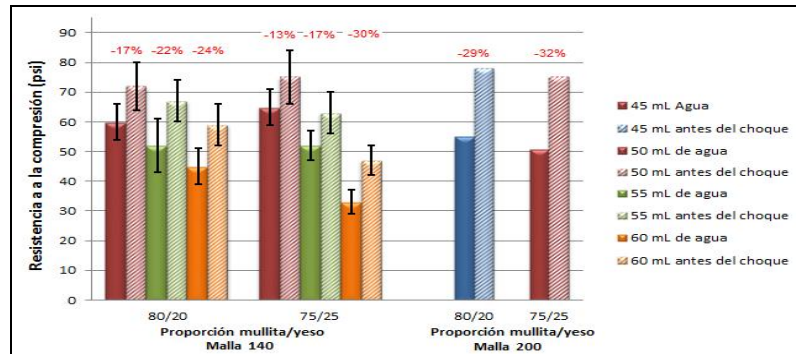
8.2.4.4 Resistencia al choque térmico. Luego de los ensayos de choque térmico, las probetas mostraron poco agrietamiento, como se observa en la Figura 59; a pesar de que la disminución de los valores de resistencia a la compresión en relación a sus valores originales por efecto del choque térmico (ver Figura 60), oscilaron entre 13% y 30% para la granulometría gruesa (pasante malla 140) y entre 29% y 32% para la granulometría fina (pasante malla 200).

Figura 59. Probetas de las mezclas mullita/yeso después del choque térmico



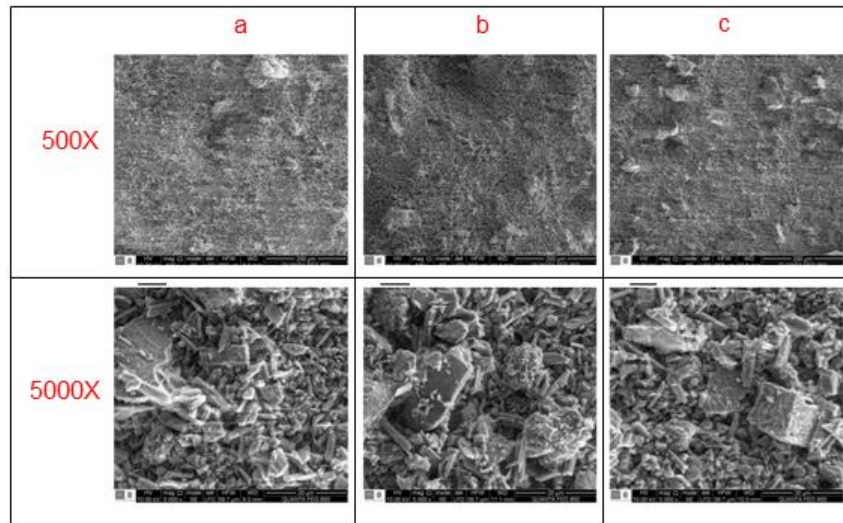
No obstante, los resultados indican que la resistencia al choque térmico disminuye con el aumento de agua en la mezcla, lo cual se relaciona con el hecho de que las mezclas con mayores contenidos de agua generan cerámicos más porosos y con menor conductividad térmica. Las mezcla 80-20 para la malla pasante 140, presentaban un acabado superficial rugoso debido al bajo contenido de yeso, por lo que fueron descartadas. En el mismo sentido, se descartaron las mezclas 80-20 para la malla pasante 200; quedando seleccionada la mezcla mullita/yeso 75/25 con 50 mL de agua por cada 100 g de mezcla seca.

Figura 60. Variación de la resistencia a la compresión de las mezclas mullita/yeso después del choque térmico



8.2.4.5 Microestructuras de los revestimientos. En la Figura 61 se comparan las micrografías SEM de las mezclas mullita-yeso obtenidas con malla - 200, relación mullita/yeso 75/25 y diferentes contenidos de agua: 50 mL (a), 55 mL (b) y 60 mL(c).

Figura 61. Micrografías SEM de las mezclas mullita/yeso 75/25ygranulometría fina, con contenidos de agua de 50 mL (a), 55 mL (b) y 60 mL (c)

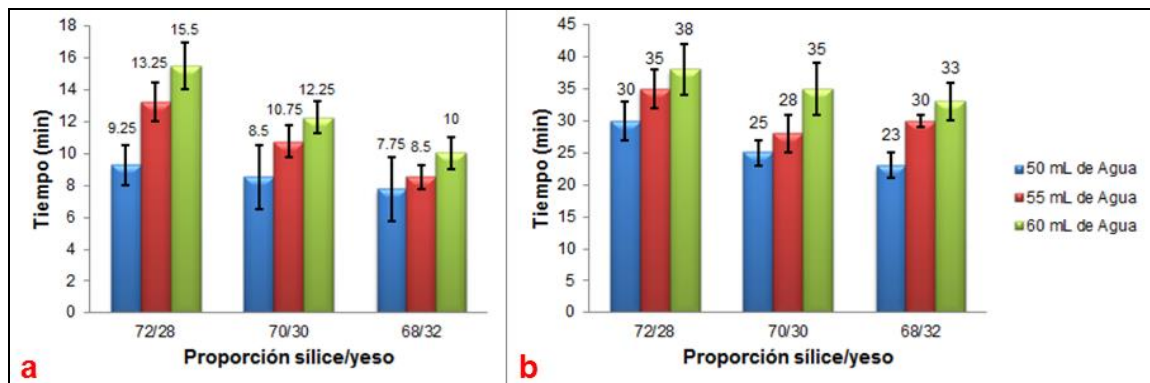


En la Figura 61-a se observa un mejor acabado superficial, producto del menor contenido de agua así como la microestructura más compacta (Figura 61-b). También se corrobora que a mayor contenido de agua, se tiene mayor cantidad de cavidades y menor compactación de la matriz.

8.2.5 Arena sílice. Partiendo de la proporción refractario/yeso del revestimiento comercial, así como de su contenido de agua, se realizaron ensayos preliminares con las mezclas sílice natural/yeso encontrando rangos de composición refractario/yeso de 72/28, 70/30 y 68/32, con adiciones de agua de 50, 55 y 60 mL / 100 g de polvo seco.

8.2.5.1 Tiempos de trabajo y de fraguado. En la figura 62, se reportan los tiempos de trabajo y de fraguado obtenidos para las diferentes mezclas arena sílice / yeso. En general, para los dos parámetros, se observa el comportamiento típico de las mezclas refractario/yeso, donde las partículas del refractario son poco reactivas con el agua y por tanto, la cinética del fraguado depende principalmente de los contenidos de yeso y agua que afectan la fluidez de la suspensión. Es decir, que los tiempos de trabajo y fraguado aumentan con el incremento de agua y disminuyen con el contenido de yeso. Estos valores son muy cercanos a los de la mezcla comercial, debido a la naturaleza del material refractario presente en las dos mezclas, el cual es inerte a la hidratación.

Figura 62. Tiempo de trabajo (a) y de fraguado (b) de las mezclas sílice/yeso

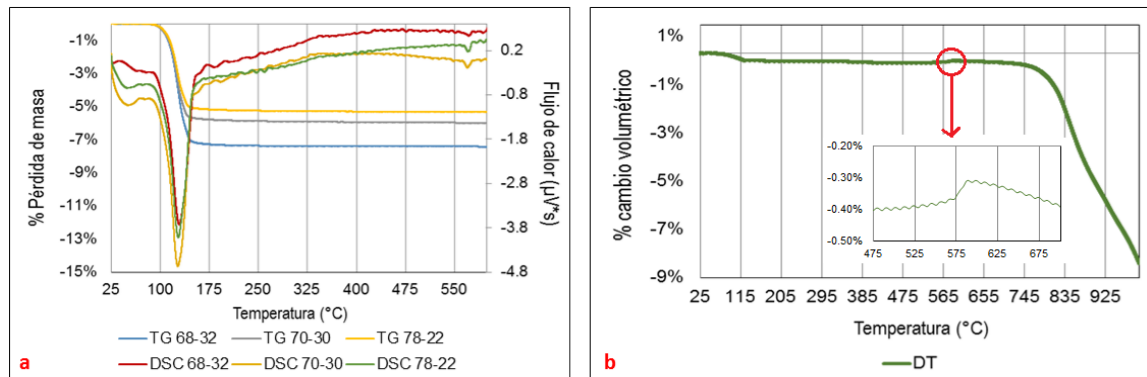


Tal como se esperaba, el difractograma de la mezcla arena sílice / yeso luego del fraguado (ver Anexo11-a), indica que el yeso es la única fase hidratada, la cual conforma la matriz del cerámico que une las partículas del componente refractario (cuarzo).

8.2.5.2 Análisis térmico. Los análisis TG y DSC (ver Figura 63-a) señalan

las transformaciones típicas de los dos componentes de la mezcla durante su calentamiento: un gran pico endotérmico centrado 125°C, acompañado de una pérdida de masa cercana al 6%, relacionados con la deshidratación del yeso; el segundo pico endotérmico se tiene a 575 °C, producto de la transformación del cuarzo- α en cuarzo- β . Esta transformación polimórfica, conlleva una expansión del material de alrededor del 0.1%, como se observa en la curva dilatométrica (ver Figura 63-b), el recuadro de la Figura 63b muestra una ampliación de la misma y permite observar con mayor claridad el cambio dimensional con el calentamiento. A partir de 800°C ocurre la densificación de la matriz cerámica (anhidrita), lo cual se refleja en una importante contracción del revestimiento. Para bajas temperaturas, como la máxima permitida para el tratamiento térmico del revestimiento (350 °C), la variación dimensional es del 0,4%, lo cual es conveniente para garantizar la estabilidad del molde. Por lo anterior, el ciclo de calentamiento térmico para este material es el mismo del revestimiento con chamota (ver Figura 50).

Figura 63. Análisis térmico de las mezclas sílice natural/yeso: a) TG y DSC, b) Dilatometría



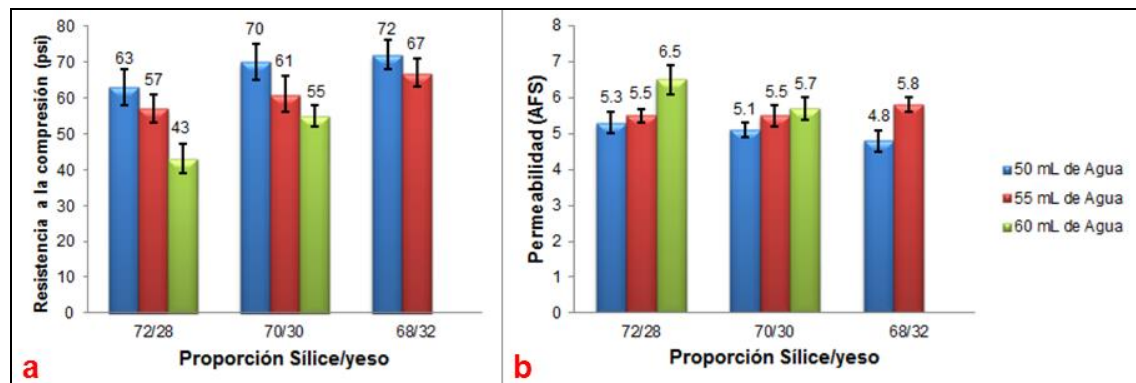
8.2.5.3 Resistencia a la compresión y permeabilidad. Debido a que con el tratamiento térmico no se promueve la transformación del cuarzo, las propiedades mecánicas de la mezcla sílice natural / yeso vienen dadas principalmente por la matriz de anhidrita, que aglomera las partículas de cuarzo.

En la figura 64-a, se reportan los resultados de resistencia a la compresión de las mezclas ensayadas, donde se mantiene la relación entre el contenido de agua y la

disminución de la resistencia; así como el aumento de ésta con el contenido de yeso. El ligero aumento de la resistencia en relación a la mezcla comercial (ver Figura 28-a) se debe a los mayores contenidos de yeso en la mezclas evaluadas. Por su parte, los resultados de permeabilidad (ver Figura 64-b), señalan su relación inversa con la resistencia a la compresión.

El difractograma de la mezcla arena sílice/yeso luego de su calentamiento (ver Anexo 11-c) indica la presencia de las fases cristalinas esperadas, es decir cuarzo y anhidrita. Debido a que para todas las composiciones, la resistencia a la compresión fue superior a 40 psi, no se descartó ninguna mezcla.

Figura 64. Resistencia a la compresión (a) y permeabilidad (b) de las mezclas sílice natural/yeso



8.2.5.4 Resistencia al choque térmico

Las probetas mostraron un agrietamiento importante al finalizar los ciclos de choque térmico, como se observa en la Figura 65; comportamiento corroborado por los niveles de disminución de los valores de resistencia a la compresión en relación a sus valores originales.

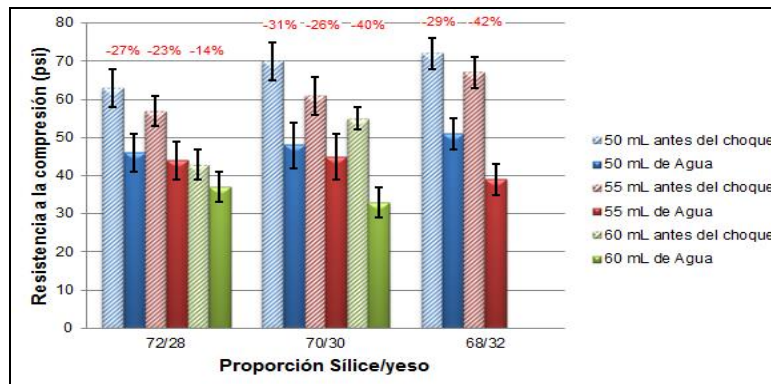
Las reducciones más marcadas (40 y 42%) se tuvieron para las mezclas con los contenidos de yeso de 30% y 32%, y las mayores adiciones de agua para cada una, es decir 60 y 55 mL respectivamente (ver Figura 66). Esta baja resistencia al choque térmico de las probetas con alto contenido de yeso y agua, podría deberse a la mayor formación de grietas durante el tratamiento térmico, teniendo en cuenta que la pérdida de agua es mayor en tales probetas.

Figura 65. Probetas de las mezclas sílice/yeso después del choque térmico



En este sentido, es de resaltar el efecto de la cristobalita en compensar la contracción del yeso en la mezcla comercial, y que en ausencia de esta fase en la mezcla sílice(cuarzo)/yeso aumenta de forma significativa el cambio volumétrico del revestimiento obtenido a partir de este nuevo refractario. Tales cambios de volumen fueron calculados en +0,23% para la mezcla comercial y -0,4% para la mezcla con sílice natural. Este mayor cambio de volumen durante el tratamiento térmico, genera grietas que bajan la resistencia al choque térmico.

Figura 66. Variación de la resistencia a la compresión de las mezclas sílice natural /yeso después del choque térmico



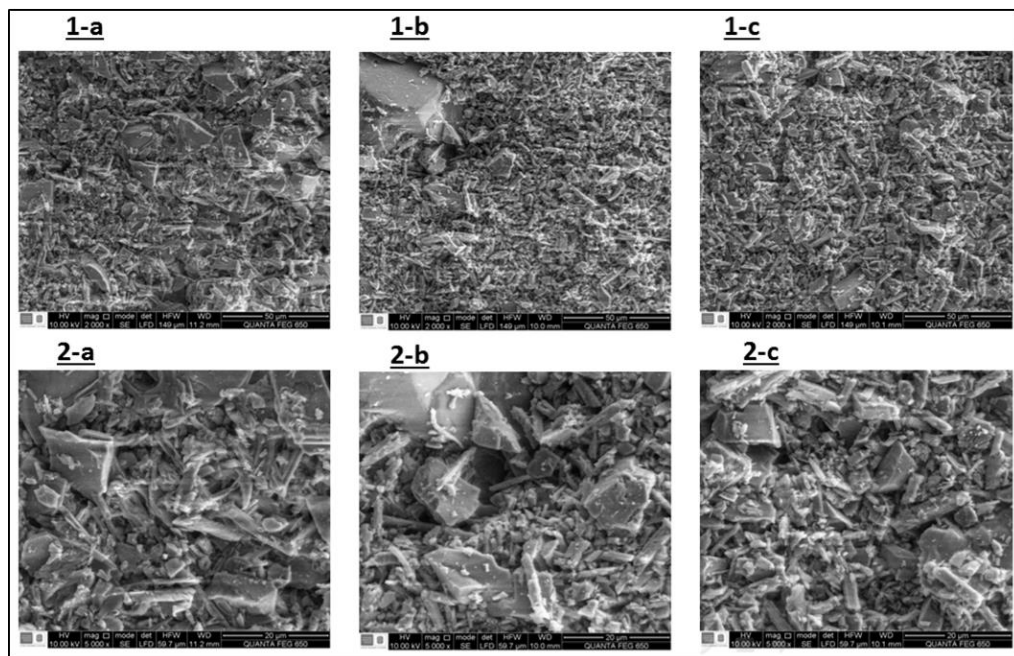
Se descartaron las mezclas con 60 mL de agua (proporción 72-28 y 70-30) y la mezcla 68-32 y 55 mL de agua, por presentar una resistencia a la compresión inferior a 40 psi después del choque térmico.

8.2.5.5 Microestructura de los revestimientos. En la Figura 67 se presentan las micrografías SEM de las mezclas arena sílice natural /

yesoobtenidas con malla -200 y 50 mL de agua, variando su composición: proporción 72/28 (1-a y 2-a), proporción 70-30 (1-b y 2-b) y proporción 68/32 (1-c y 2-c). De forma clara se observa que al aumentar la cantidad de yeso en la mezcla se tienen una microestructura más compacta y mejor acabado superficial, debido a la presencia de mayor cantidad de partículas finas de yeso en la matriz.

La mezcla que presentó los mejores resultados en la evaluación de sus propiedades y por tanto, la mejor aptitud para la obtención de molde para microfundición fue la de proporción sílice/yeso 68/32 con adición de 50 mL de agua por cada 100 g de mezcla seca.

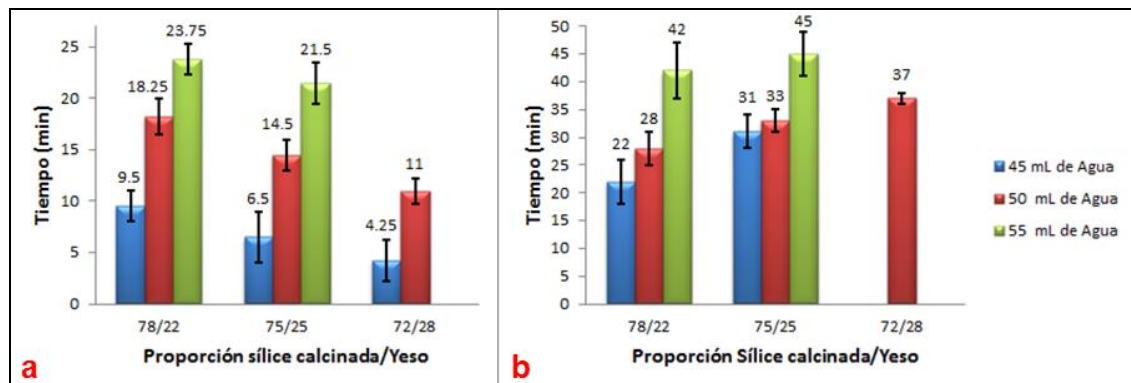
Figura 67 (1-500X, 2-5000X). Micrografías SEM de las mezclas sílice natural/yeso con 50 mL agua/100 g polvo: a) 78/22, b)70/30, c) 68/32



8.2.6 Arena sílice calcinada. Partiendo de las proporciones evaluadas con la sílice sin calcinarse, se realizaron mezclas con la arena sílice calcinada, yeso y agua, hasta obtener una pasta con una fluidez y aspecto similar a la de la mezcla comercial. A continuación se presentan los resultados del proceso de obtención de los revestimientos arena sílice calcinada / yeso en proporciones 78/22, 75/25 y 72/28, y con adiciones de 45, 50 y 55 mL de agua por cada 100 g de polvo.

8.2.6.1 Tiempo de trabajo y de fraguado. Para el tiempo de trabajo (Figura 68-b), se observa el comportamiento típico discutido para los anteriores revestimientos, según el cual la fluidez y, por tanto, el tiempo de trabajo son favorecidos por la mayor adición de agua y menor contenido de yeso. No obstante los resultados de tiempo de fraguado (Figura 68-b) señalan un comportamiento contrario al obtenido para la arena sílice sin calcinar (ver Figura 62), en la que el aumento del contenido de yeso disminuía el tiempo de fraguado mientras que en la mezcla sílice calcinada/yeso se presenta una relación directa entre este parámetro y el contenido de yeso.

Figura 68. Tiempo de trabajo (a) y de fraguado (b) de las mezclas sílice/yeso



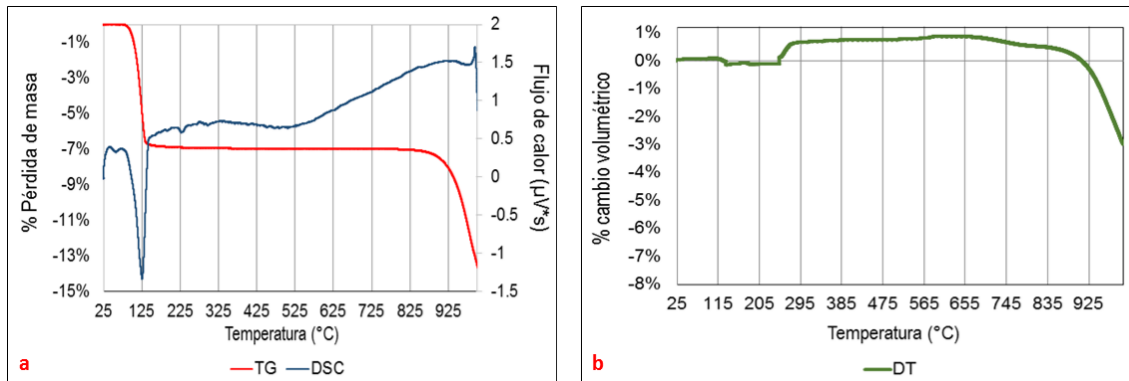
Este comportamiento se relaciona con la adición de partículas de arena sílice calcinada, cuya granulometría es bastante fina (58 μm) en comparación con la arena sin calcinar (72 μm), lo que genera un área superficial mucho mayor que absorbe más agua y se aglomera más fácilmente, por lo que presenta menor requerimiento de yeso en la mezcla, y por tanto, menor cantidad del material que gobierna el proceso de fraguado de la mezcla [60]. Adicionalmente, la obtención de la sílice calcinada demandó la adición de un agente mineralizante, bicarbonato de sodio, que puede generar fases amorfas reactivas.

Teniendo en cuenta que para la mezcla 72-28 con 45 mL de agua se obtuvo un tiempo de trabajo inferior a 5 minutos, esta fue descartada para las siguientes etapas de la investigación.

El difractograma de la mezcla sílice calcinada / yeso luego de su fraguado (ver Anexo 12-a), señala como fases hidratadas el yeso y el ópalo, lo cual confirma que la arena sílice calcinada no es completamente inerte frente al agua.

8.2.6.2 Análisis térmico. En la figura 69 se muestran los análisis TG y DSC (a) y por dilatometría (b) de la mezcla sílice calcinada / yeso después del fraguado.

Figura 69. Análisis térmico de la mezcla sílice calcinada/yeso: a) TG y DSC, b) Dilatometría



Además del gran pico endotérmico, centrado a 125 °C, correspondiente a la pérdida del agua de constitución del yeso, se observa un pequeño pico endotérmico a 235 °C, relacionado con la transformación de la cristobalita- α en cristobalita- β , cuyo cambio dimensional se aprecia en la Figura 69-b, donde es notorio que el mayor contenido de cristobalita en relación al revestimiento comercial no permite compensar la contracción del yeso, dando como resultado la expansión de la mezcla sílice calcinada / yeso. Dada la menor concentración de las otras fases cristalinas de la sílice (cuarzo y tridimita), en la curva DSC no son perceptibles los picos relacionados con las transformaciones de estas fases. Finalmente se tiene una pérdida de masa a partir de 900 °C, producto de la reacción entre la sílice y el sulfato de calcio, según la reacción descrita en la ecuación (7). La ocurrencia de esta reacción es una de las principales causas de porosidad por gases en la fundición de aleaciones preciosas, debido a que la temperatura de fusión de la mayoría de estas aleaciones es superior a 900 °C.

Teniendo en cuenta que el objetivo de la presente investigación es disminuir la temperatura de tratamiento térmico del revestimiento, para las mezclas sílice

calcinada/yeso se planteó aplicar el ciclo de calentamiento térmico utilizado para el revestimiento con chamota (ver Figura 50).

8.2.6.3 Resistencia a la compresión. Para las mezclas sílice calcinada / yeso ocurrió que al sacar las probetas del horno de tratamiento presentaron tal nivel de agrietamiento (ver Figura 70), que fue imposible realizar mediciones de resistencia a la compresión. Este comportamiento se puede atribuir a la expansión observada en el análisis DT (Figura 69-b), la cual ocurrió durante el tratamiento térmico. Respecto a las mezclas ensayadas previamente se tuvo una expansión de 0.9%, que conllevó a la formación de grietas en la matriz cerámica.

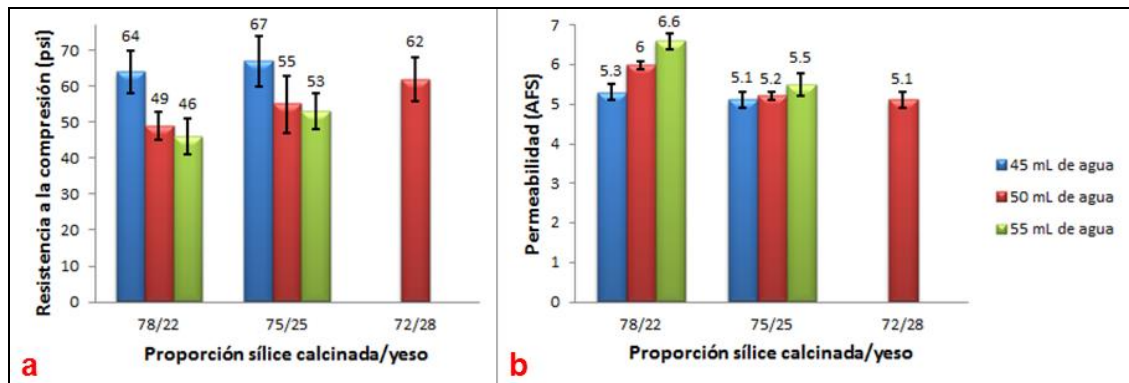
Figura 70. Probetas de las mezclas sílice calcinada/yeso después del tratamiento térmico



Por lo anterior y basados en la similitud composicional de fases entre el refractario presente en el revestimiento comercial y la sílice calcinada, se planteó llevar a cabo el tratamiento térmico del revestimiento comercial (ver Figura 27), que a pesar de superar el límite de temperatura, permitía evaluar las propiedades del revestimiento desarrollado.

En la Figura 71-a, se reportan los resultados de resistencia a la compresión de las mezclas ensayadas sílice calcinada/yeso, donde se mantiene la relación entre el contenido de agua y la disminución de la resistencia; así como el aumento de la resistencia con el contenido de yeso. Los valores de resistencia en relación a la sílice sin calcinar se mantienen casi sin variación, para iguales proporciones refractario-yeso y contenido de agua, revelando que la presencia de cristobalita en el revestimiento sílice calcinada/yeso está más asociada a compensar la contracción del yeso, al expandirse durante su transformación polimórfica.

Figura 71. Resistencia a la compresión (a) y permeabilidad (b) de las mezclas sílice calcinada/yeso



Mientras tanto, los valores de permeabilidad en la Figura 71-b son muy parecidas para todas las mezclas, sólo se evidencia la tendencia típica de aumento de la permeabilidad con el contenido de agua para la mezcla con menor proporción de yeso (78/22).

El difractograma del revestimiento sílice calcinada/yeso después del tratamiento térmico (ver Anexo 8b), indica que la deshidratación del yeso no se completó, así como la permanencia de la sílice en sus tres formas cristalinas, como era de esperarse dado el tratamiento térmico. Debido a que para todas las composiciones, la resistencia a la compresión fue superior a 40 psi, no se descartó ninguna mezcla.

8.2.6.4 Resistencia al choque térmico. En la Figura 72-a se observa que en las probetas de la mezcla sílice calcinada/yeso se formaron grietas durante el tratamiento térmico, producto de los cambios dimensionales presentados en las probetas como resultado de los cambios de fase de la sílice durante el calentamiento, en particular de la cristobalita. Estas grietas y, en menor medida, con la presencia de fases hidratadas después del tratamiento térmico, dieron como resultado que al finalizar el tercer ciclo del choque térmico las probetas mostraran un agrietamiento importante (Figura 72-b), llegando a desintegrarse al sujetarlas con la pinza; debido a lo anterior no fue posible llevar a cabo la prueba de resistencia a la compresión después del choque térmico y se toma un valor de 0 psi como referencia, que da como resultado una reducción del 100% en los

valores de resistencia mecánica. Por lo tanto, este refractario es descartado para las pruebas de colada.

Figura 72. Probetas de las mezclas sílice calcinada/yeso después del tratamiento térmico (a) y después de tres ciclos de choque térmico (b)



La gran diferencia encontrada entre el comportamiento térmico del revestimiento sílice calcinada / yeso y el revestimiento comercial, a pesar de presentar una composición de fases similar, puede deberse al mayor contenido de cristobalita en el refractario del primero (58%) respecto al segundo (56%) y a que el menor contenido de yeso da como resultado un aumento en el contenido de fases cristalinas silíceas, cuyas expansiones superan ampliamente la contracción del yeso, conduciendo así a mayor cambios dimensionales y a la consecuente formación de grietas.

Teniendo en cuenta las características térmicas y fisicomecánicas de los revestimientos desarrollados, los siguientes se seleccionaron como los más adecuados para el proceso de microfundición y continuar con la:

- ✓ Mezcla comercial Diamante Kerr®, con adición de 40 mL agua / 100 g polvo

- ✓ Mezcla chamota ($D_p = 52 \mu m$) / yeso 75/25, con adición de 50 mL agua / 100 g polvo
- ✓ Mezcla mullita ($D_p = 58 \mu m$) / yeso 75/25, con adición de 50 mL agua / 100 g polvo
- ✓ Mezcla sílice sin calcinar ($D_p = 71 \mu m$) / yeso 70/30, con adición de 50 mL agua / 100 g polvo

8.3 SIMULACIÓN DEL PROCESO DE MICROFUNDICIÓN

Tal como se mencionó en el apartado metodológico, previo a los ensayos de microfundición, se llevaron a cabo pruebas de simulación del proceso con ayuda del software SOLIDCAST®, con el fin de obtener los perfiles de temperatura desarrollados al interior del molde, evaluando el efecto que ejerce sobre ellos la naturaleza del refractario presente en el molde.

8.3.1 Aleación preciosa de alto punto de fusión. En primer lugar, se llevaron a cabo simulaciones del proceso de microfundición con una aleación preciosa comercial, con temperatura de fusión de 960 °C, para evaluar teóricamente la temperatura a la que estaría expuesta la gema durante la colada.

Dado que la propiedad térmica del molde requerida por el software era la conductividad térmica, esta se determinó para cada uno de los revestimientos a través del método transitorio del hilo caliente, tal como se indicó en el apartado metodológico. Los resultados se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17. Cálculo de conductividad térmica para cada mezcla de revestimiento ensayada

Mezcla	Refractario /yeso	mL Agua / 100 g polvo	Ecuación	Conductividad térmica (a 350 °C)	
				W/mK	BTU/hft°F
Diamante Kerr®	75/25	40	$1.2 \times 10^{-7} T^2 + 8.7 \times 10^{-4} T + 0.188$	0.203	0.117
Chamota	75/25	50	$5.3 \times 10^{-7} T^2 + 3 \times 10^{-6} T + 0.101$	0.167	0.096
Mullita	75/25	50	$9 \times 10^{-8} T^2 + 3.8 \times 10^{-5} T + 0.145$	0.169	0.098

Sílice sin Calcinar	70/30	50	$9 \times 10^{-8} T^2 + 1 \times 10^{-8} T + 0.195$	0.206	0.119
---------------------	-------	----	---	-------	-------

Los parámetros de ingreso requeridos por el simulador SOLIDCAST 8 se consignan en la Tabla 18, para cada uno de los moldes desarrollados y para el revestimiento comercial por ser el parámetro de comparación; la temperatura inicial registrada es la temperatura a la que se encuentra el molde al momento de hacer la colada, 350°C (662 °F) para los moldes desarrollados y 595°C (1103 °F) para el revestimiento comercial.

Tabla 18. Propiedades térmicas de las mezclas seleccionadas para la obtención de los revestimientos para microfundición

Mezcla	Refractario (%)	Yeso (%)	mL Agua / 100 g polvo	Densidad		Conductividad térmica		Temperatura Inicial	
				g/cm^3	lb/ft^3	W/mK	BTU/hft°F	°C	°F
Diamante Kerr®	75	25	40	1.16	72.3	0.203	0.117	595	1103
Chamota	75	25	50	1.18	73.5	0.167	0.096	350	662
Mullita	75	25	50	1.18	73.5	0.169	0.098	350	662
Sílice sin Calcinar	70	30	50	1.14	71	0.206	0.119	350	662

En cuanto al metal, se utilizó para la simulación la aleación oro de 18 kilates, cuyas propiedades se resumen en la Tabla 19, las cuales fueron obtenidas de la base de datos del software, así como del trabajo desarrollado por Baquero [61].

Tabla 19. Propiedades térmicas de la aleación de oro de 18 kilates utilizadas en la simulación

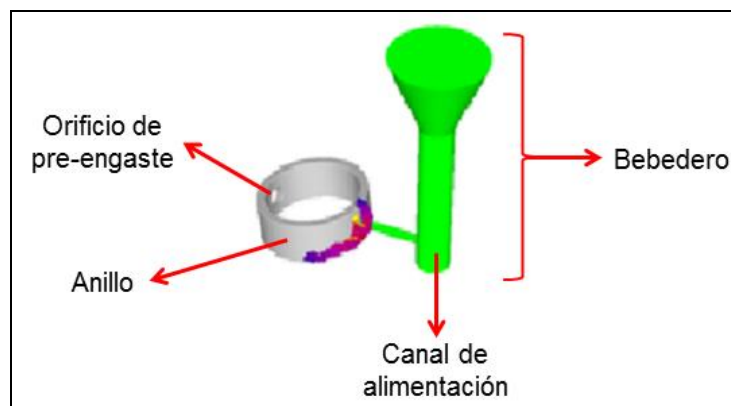
Aleación	Conductividad térmica BTU/h*ft*°F	Calor específico BTU/LBM*°F	Densidad lb/ft^3	Temperatura de fusión °F	Temperatura de solidificación °F
Oro 750	2380	21.23	1055.64	1765.4	1675.4

Fuente: Alonso, A. [61]

En la Figura 73 se detallan las partes que componen la pieza simulada. Las dimensiones del anillo fueron: 14 mm de diámetro interno, espesor de 1.5 mm y altura de 5 mm; el orificio destinado para el pre-engaste de la gema tenía un diámetro de 2.5 mm, mientras que las dimensiones del bebedero fueron: 7 mm de diámetro menor y 14 mm de diámetro mayor. Se ensayaron dos canales de alimentación, uno corto (30 mm) y uno largo (70 mm), con el fin de establecer

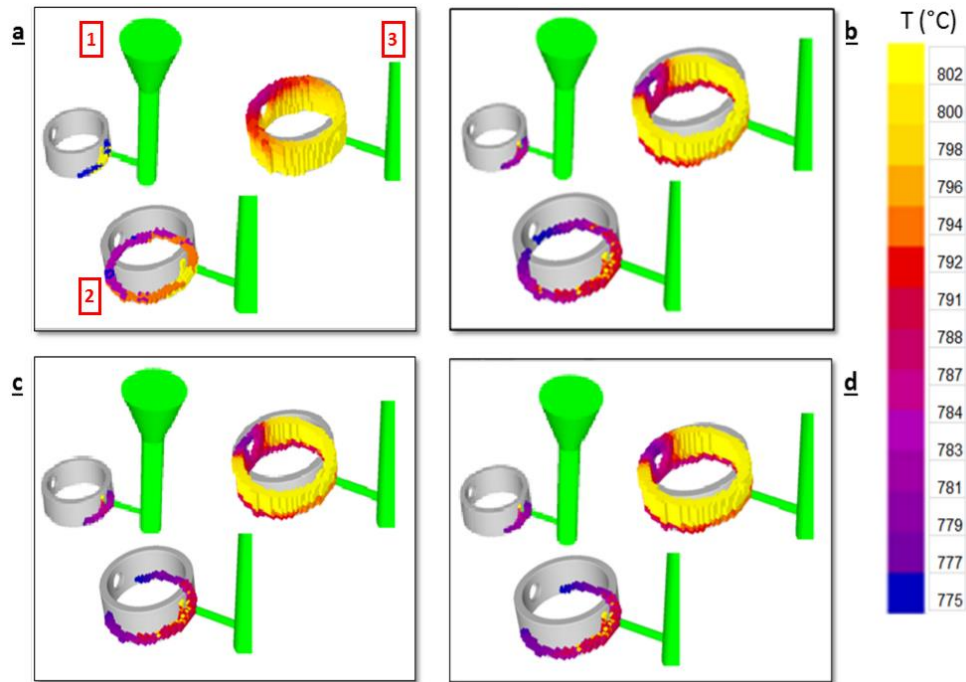
la influencia de este parámetro de diseño en el llenado y los perfiles de enfriamiento, dado que en este proceso el bebedero realiza la función de bebedero y mazarota [62], la cual debe almacenar una cantidad suficiente de metal en estado líquido que permita un llenado adecuado de la pieza. En este sentido, el bebedero largo tendría la ventaja de almacenar mayor cantidad de metal líquido, que conllevaría a una mejor llenado del molde.

Figura 73. Esquema de la pieza simulada y el sistema de llenado con aleación de oro de 18 kilates



En la Figura 74 se presentan los resultados de la simulación con bebedero corto (30 mm) para los revestimientos evaluados. En cada recuadro se presentan tres figuras que muestran secuencialmente el avance del llenado del molde a 1, 3 y 5 segundos (1-2-3, respectivamente), así como el perfil de temperatura desarrollado durante este llenado. De la secuencia 3 se deduce que el llenado del molde con chamota (Figura 74-b) presenta la menor velocidad de llenado, debido a que a los 5 segundos es la cavidad que contiene menor cantidad de metal; teniendo en cuenta que la conductividad térmica del revestimiento de chamota fue la menor de los cuatro revestimientos simulados y que esta propiedad sería favorable para el llenado del molde dado que disminuye la pérdida de calor a través de sus paredes, no es posible establecer una relación entre la conductividad térmica del molde y la influencia de esta propiedad sobre el llenado del molde.

Figura 74. Resultados de las simulaciones con canal de alimentación corto (30 mm) con los revestimientos seleccionados: a) Revestimiento comercial, b) chamota/yeso, c) mullita/yeso, d) sílice natural/yeso



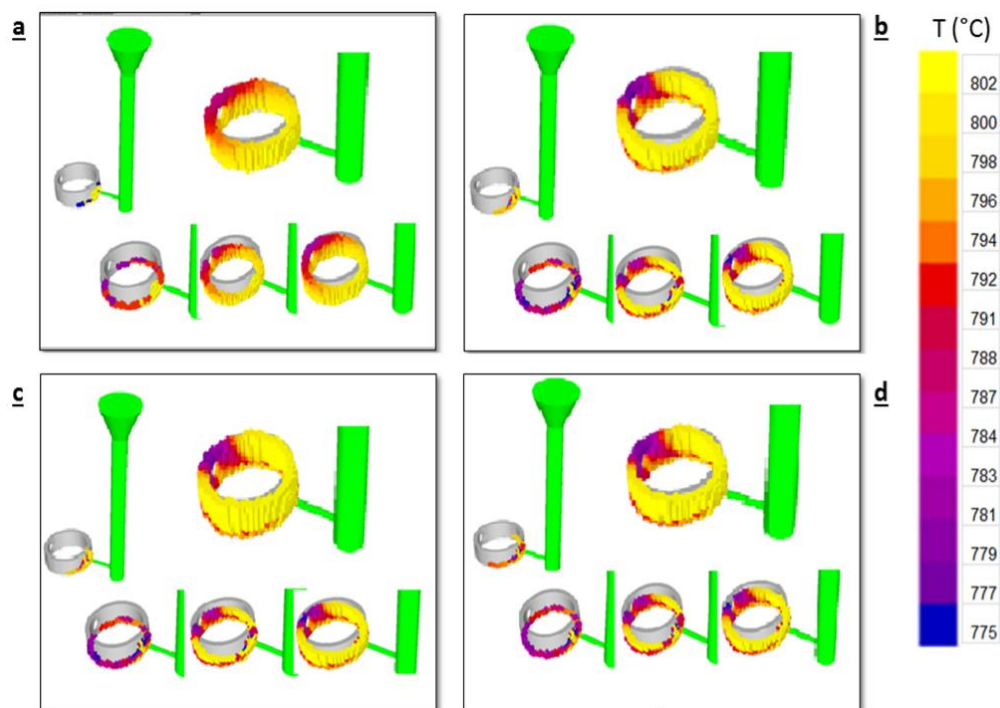
Sin embargo, la capacidad calorífica del revestimiento chamota/yeso (ver Anexo 13) presenta el menor valor a la temperatura a la que se encuentra el revestimiento al momento de la colada, lo que indica que su menor capacidad de almacenar el calor transferido por el metal líquido, aumenta la transferencia del calor de este al molde, y por tanto, su temperatura disminuye más rápidamente que en los demás revestimientos.

En este sentido, la mayor velocidad de llenado del molde simulado con revestimiento comercial, representada en que en el instante evaluado (Figura 74-a) presentaba menor volumen sin llenar, se atribuye a que la temperatura inicial del molde al momento de la colada era más elevada que para los demás revestimientos; sin embargo, y a pesar de que este llenado completo es favorable, también se tiene que es el revestimiento donde la temperatura es más elevada en el orificio de pre-engaste (aproximadamente 794°C), por lo que se esperaría mayor probabilidad de daño de la esmeralda con el uso de este revestimiento.

De otra parte, en la Figura 74-d, se observa que el mejor resultado se obtuvo con el revestimiento sílice/yeso, debido a que se tuvo un mayor llenado que con los revestimientos chamota/yeso y mullita/yeso, así como una menor temperatura de contacto entre el metal y el orificio de pre-engaste (775 °C) que con el revestimiento comercial.

En la Figura 75 se presentan los resultados de la simulación con bebedero largo (70 mm) para los revestimientos evaluados. De manera importante se observan que se presenta un mejor llenado del molde respecto a la simulación con bebedero corto (30 mm), debido a que, por efecto de la gravedad, se promueve una mayor velocidad de flujo al momento en que el metal líquido entra al canal de alimentación e inicia el proceso de llenado de la pieza.

Figura 75. Resultados de las simulaciones después de 5 segundos de colado, con canal de alimentación largo con los revestimientos seleccionados: a) Revestimiento comercial, b) chamota/yeso, c) mullita/yeso, d) sílice natural/yeso



De lo anterior se deduce que si las pruebas experimentales no exhiben problemas de llenado (rechupes o contracciones) con el uso de bebederos cortos, estos resultan más favorables para el desarrollo de un perfil de

temperaturas donde se tenga una menor temperatura de contacto entre el metal y la esmeralda.

Se concluye que debido a las condiciones de la aleación simulada (temperatura de fusión de 962 °C), las temperaturas a las que estaría expuesta la gema (entre 794°C y 775°C) ocasionarían su daño. Por otro lado, a pesar del alto gradiente de temperatura existente (615 °C) entre el metal colado y el molde, el llenado de este es adecuado, y por tanto, con aleaciones de menor punto fusión cuyas propiedades (como capacidad calorífica, viscosidad, deltas de temperatura entre fusión y solidificación) sean similares a la aleación preciosa simulada, habría de esperarse un buen llenado de los moldes. De otra parte, a pesar de que estos resultados no permiten establecer las condiciones óptimas de colada para cada revestimiento desarrollado, si fueron de gran utilidad para establecer la conveniencia del uso de bebederos cortos en los canales de alimentación.

8.3.2 Aleación preciosa de bajo punto de fusión. Teniendo en cuenta los resultados de la simulación del proceso de microfundición con aleación preciosa comercial de elevado punto de fusión, se hace evidente la necesidad de realizar las coladas con una aleación preciosa de bajo punto de fusión que garantice que su temperatura de contacto con la esmeralda sea tal que no ponga en riesgo su integridad. Por esta razón, en un proyecto desarrollado paralelamente [63] se trabajó en la obtención de una aleación con estas características, cuyo punto de fusión es de 450 °C y con la que se llevó a cabo la simulación.

Los revestimientos simulados fueron los mismos de la aleación comercial, por lo que los parámetros de ingreso requeridos por el simulador SOLIDCAST 8 fueron los consignados en la Tabla 18. Y para la aleación desarrollada, se calcularon las propiedades resumidas en la Tabla 19, las cuales se obtuvieron de su proceso de caracterización [63].

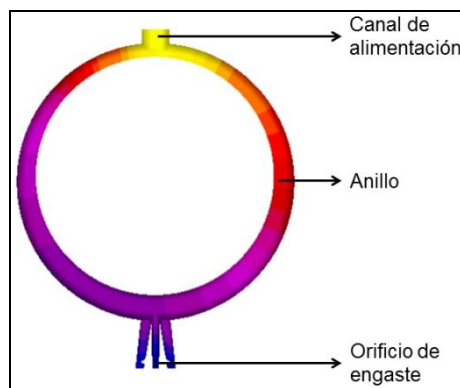
Tabla 19. Propiedades térmicas de la aleación preciosa de bajo punto de fusión

Aleación	Conductividad térmica BTU/h*ft*°F	Calor específico BTU/LBM*°F	Densidad <i>lb/ft³</i>	Temperatura de fusión °F	Temperatura de solidificación °F
No. 10	178.15	0.13	814.3	879.8	687.2

Fuente: Fernández, M. [63]

En la Figura 76 se detallan las partes que componen la pieza simulada. Las dimensiones del anillo fueron: 13 mm de diámetro interno, espesor menor de 1.5 mm, espesor mayor de 2 mm y altura de 2 mm, y el orificio destinado para el pre-engaste de la gema tenía un diámetro de 1.5 mm. Teniendo en cuenta que se estableció la conveniencia del uso de un canal de alimentación con bebedero corto para favorecer los perfiles de enfriamiento de la aleación, se utilizó un canal de alimentación de estas características en todas las simulaciones.

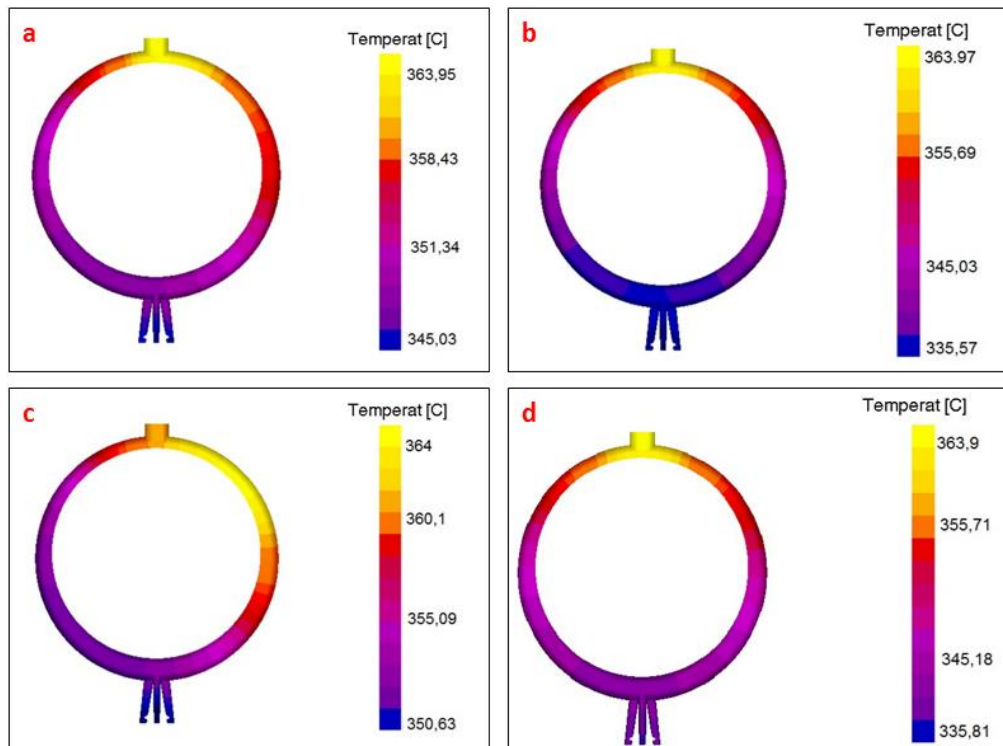
Figura 76. Esquema de la pieza simulada y el sistema de llenado con la aleación de bajo punto de fusión



En la Figura 77 se presentan los resultados de la simulación con aleación de bajo punto de fusión. En cada recuadro se presenta el perfil de temperatura de la aleación hasta el instante en que ésta entra en contacto con el orificio donde estaría ubicada la esmeralda. De estos resultados, se tiene que la menor temperatura de contacto (350 °C) entre el metal y la gema se obtiene con los revestimientos chamota/yeso (Figura 77-b) y sílice/yeso (Figura 77-d), a pesar de ser los revestimientos con menor y mayor conductividad térmica,

respectivamente; por lo cual es posible establecer que este parámetro no reviste gran influencia en la selección del revestimiento. En este sentido, a pesar de que el revestimiento mullita/yeso tiene una conductividad térmica superior al revestimiento chamota/yeso en un 1%, la diferencia en esta temperatura de contacto entre los dos revestimientos es de 15°C, siendo el revestimiento mullita/yeso el que presenta la mayor temperatura de contacto.

Figura 77. Resultados de las simulaciones con canal de alimentación corto (30 mm) con los revestimientos seleccionados: a) Revestimiento comercial, b) chamota/yeso, c) mullita/yeso, d) sílice natural/yeso



Al comparar estos resultados con las simulaciones con aleación comercial de oro de 18 kilates (Figuras 74 y 75), se evidencia que el daño en la esmeralda está determinado en gran medida por el punto de fusión de la aleación preciosa. Por lo tanto, y basados en estos resultados, es posible establecer que la implementación de los cuatro revestimientos desarrollados, haciendo uso de una aleación preciosa de bajo punto de fusión, al proceso de

microfundición con pre-engaste de esmeraldas, reduce la probabilidad de daño en las gemas.

8.4 IMPLEMENTACIÓN DE LOS REVESTIMIENTOS REFRACTARIOS DISEÑADOS AL MÉTODO DE ESMERALDAS PRE-ENGASTADAS

Para finalizar la presente investigación, se llevaron a cabo las pruebas de microfundición con pre-engaste de esmeraldas implementando como molde refractario los revestimientos desarrollados. Tal como se mencionó en el apartado metodológico, las pruebas se llevaron a cabo con aleación de 71.9% de plata y 28.1% de cobre, con punto de fusión de 780°C y temperatura de colada de 800 °C; una aleación de cobre¹⁰, con punto de fusión de 600 °C y una aleación de oro¹¹ con punto de fusión de 400 °C, desarrolladas paralelamente en el marco del macroproyecto de Colciencias. A continuación se presentan los resultados obtenidos con cada una de las aleaciones ensayadas.

8.4.1 Aleación plata-cobre (71.9%-28.1%)

8.4.1.1. Revestimiento comercial Diamante Kerr. En la Figura 78 se observa la pieza fundida obtenida con el revestimiento comercial, donde se evidencia el llenado completo del molde y el adecuado copiado de sus detalles finos, así como un acabado suave de la pieza fundida. La fijación de las gemas no fue adecuada y al manipular las piezas estas se soltaron.

¹⁰ Cobre: 75%, liga para aleación preciosas: 12,5%, indio: 9,79%, silicio: 2,5%, germanio: 0,21%,

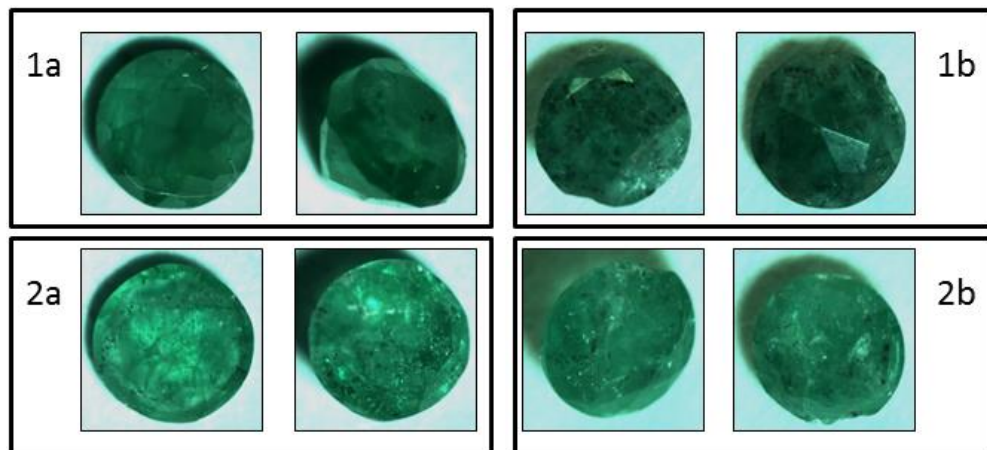
¹¹ Oro: 75%, liga para aleación preciosas: 12,5%, indio: 9,79%, silicio: 2,5%, germanio: 0,21%,

Figura 78. Árbol con esmeraldas pre-engastada obtenido con el revestimiento comercial y aleación plata-cobre



Estas consisten de dos esmeraldas redondas con diámetros de 1.5 mm y 2.5 mm, evaluadas con el método de pre-engaste y revestimiento comercial. En la Figura 79-a, se puede apreciar un daño más severo en la gema de 2.5 mm donde se tiene pérdida de brillo y color, así como mayor notoriedad de las inclusiones y microgrietas; en la gema de 1.5 mm(ver Figura 79-b) el mayor cambio se presenta en la pérdida de brillo y el resalte de las inclusiones. La mayor afectación de las gemas grandes se relaciona con el mayor gradiente de temperatura al que quedan expuestas durante el colado, dada la baja conductividad térmica de la esmeralda que limita la transferencia de calor desde la superficie hacia el interior de la esmeralda.

Figura 79. Esmeraldas evaluadas con revestimiento comercial y aleación cobre-liga-indio: 1a) 1.5 mm antes, 1b) 1.5 mm después, 2a) 2.5 mm antes, 2b) 2.5 mm después



8.4.1.2. Revestimiento chamota/yeso. En la Figura 80 se observa la pieza fundida de aleación plata/cobre obtenida con el revestimiento chamota-yeso, donde se evidencia un llenado adecuado, en especial de los detalles finos, así como una adecuada fijación de las esmeraldas. Sin embargo hay un evidente cambio de coloración en la base del árbol, acompañado de una superficie rugosa, debido a una probable incompatibilidad entre la composición de la aleación utilizada y el revestimiento.

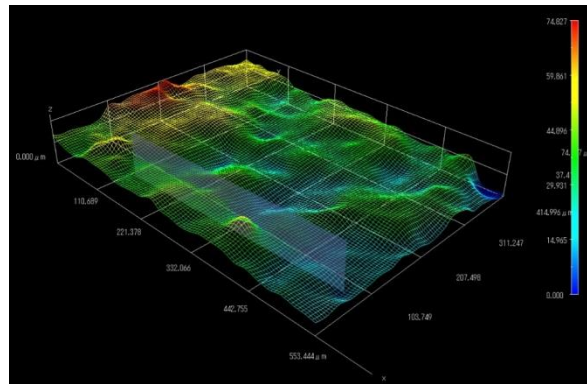
Figura 80. Árbol con esmeraldas pre-engastada obtenido con el revestimiento chamota-yeso, con aleación plata-cobre



En trabajos previos (ver Anexo 14-a) [64], se obtuvieron piezas fundidas con el revestimiento chamota/yeso 75/25 y 50 mililitros de agua, haciendo uso de una aleación de zinc-aluminio (70%-30%), cuyas apariencias fueron apropiadas, por lo que este defecto superficial es atribuible a la aleación empleada y no a un revestimiento inadecuado.

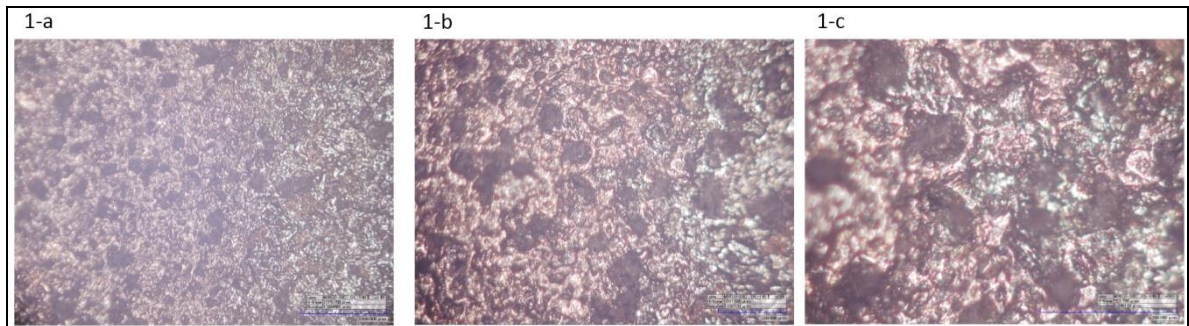
En la Figura 81 se presenta una reconstrucción tridimensional de la platina obtenida con el revestimiento chamota-yeso a 560X, cuya medida promedio de rugosidad es de $28 \pm 6 \mu\text{m}$.

Figura 81. Reconstrucción 3D de la superficie para el revestimiento chamota/yeso y aleación plata-cobre



Lo anterior es corroborado por la Figura 82, donde se observan las fotografías de la platina obtenida con el revestimiento chamota/yeso a 140x (a), 280x (b) y 560x (c). En estas imágenes se evidencia que a pesar del brillo en la superficie, existen cavidades en toda la extensión de la superficie, lo que exige mayor cuidado en el proceso de pulido.

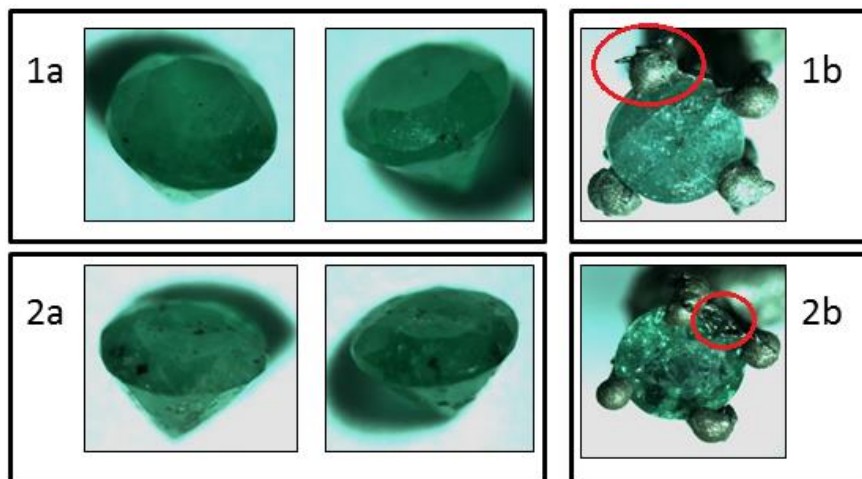
Figura 82. Micrografías ópticas de la platina con revestimiento chamota/yeso: 140x (a), 280x (b) y 560x (c)



En la Figura 83 se muestran dos esmeraldas tipo I de 1.5 mm, antes y después de la colada. En la primera se aprecia una pérdida de color considerable, así como un aumento de las microgrietas. Los aumentos del estereoscopio permiten detallar la rugosidad medida en la reconstrucción tridimensional que se considera aceptable en relación a lo obtenido con el revestimiento comercial, aunque se observan algunas rebabas (Figura 83-1b y 2b), producto del agrietamiento del molde durante el tratamiento térmico. En la segunda se aprecia un daño menos severo

de la gema en todos los sentidos, lo cual es atribuible al mayor tamaño de las uñas que están en contacto con la primera gema y que al entrar en contacto con la gema en estado líquido, transfieren mayor calor a la misma, promoviendo así el crecimiento de las microgrietas, que originan la pérdida de brillo y color en la esmeralda. Igualmente se aprecian las rebabas de la pieza fundida.

Figura 83. Esmeraldas de 1.5 mm evaluadas con revestimiento chamota-yeso y aleación plata-cobre: 1a,2a) antes, 1b,2b después



En relación al revestimiento comercial se tiene un daño menos severo y un mejor llenado, sin embargo la calidad de la pieza fundida es muy deficiente y haría necesario un proceso de pulido, que podría poner en riesgo la integridad de la esmeralda y generaría mayores desperdicios de metal precioso. Teniendo en cuenta que el objetivo del desarrollo del revestimiento es su aplicación a la producción de piezas de joyería, caracterizadas por su apariencia, el revestimiento chamota/yeso no se considera apto para la implementación del método de gemas pre-engastadas.

8.4.1.3. Revestimiento mullita/yeso. En la Figura 84 se observa la pieza fundida con aleación plata-cobre, obtenida con el revestimiento mullita-yeso, donde también se evidencia un llenado adecuado, en especial de los detalles finos y adecuada fijación de la gema. El color de la aleación también es apropiado, sin embargo se observa algún nivel de rugosidad en su superficie, producto de poros formados en el revestimiento, por una probable inadecuada eliminación del agua

durante el tratamiento térmico que puede corregirse con la disminución de la rata de calentamiento a 2.5 °C/min, entre 25°C y 150°C.

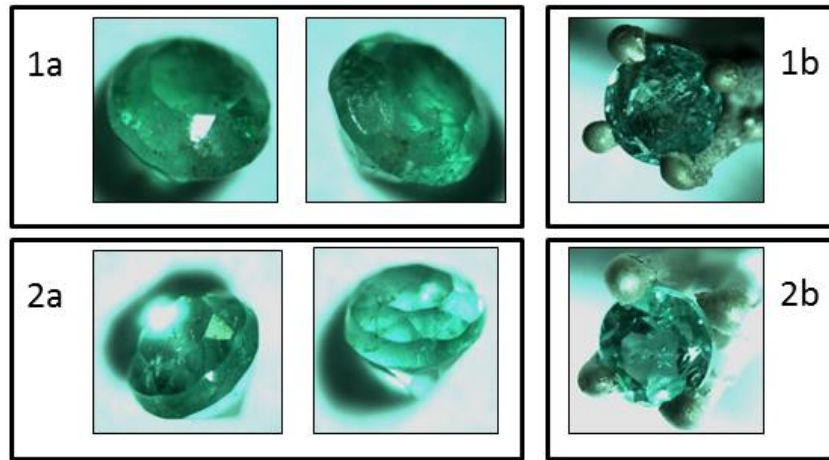
Figura 84. Árbol con esmeraldas pre-engastada obtenido con el revestimiento mullita-yeso y aleación plata-cobre



En la Figura 85 se presentan dos esmeraldas tipo I de 1.5 mm, antes y después de la colada con el revestimiento mullita/yeso. En la primera se observa un cambio en el color de la gema producto de las inclusiones presentes antes de la colada, corroborando que la calidad de la gema es fundamental para el resultado obtenido en el método de pre-engaste, pues por efecto de la temperatura las microgrietas crecen y/o se forman a partir de inclusiones presentes en la gema natural, y por tanto su presencia en las gemas antes de la colada es un factor de riesgo importante que se debe controlar con una selección adecuada de las mismas.

En este sentido, en la segunda esmeralda no se evidencian cambios significativos, debido a su elevada calidad antes de la colada y se puede establecer que mantuvo sus propiedades valiosas. En estas fotografías también es posible apreciar que tanto la rugosidad como las rebabas, disminuyen en la zona de fijación de las uñas en relación al revestimiento chamota/yeso, aumentando la viabilidad de su implementación en el proceso de microfundición.

Figura 85. Esmeraldas evaluadas con revestimiento mullita-yeso y aleación plata-cobre: 1a-2a) antes, 1b-2b) después



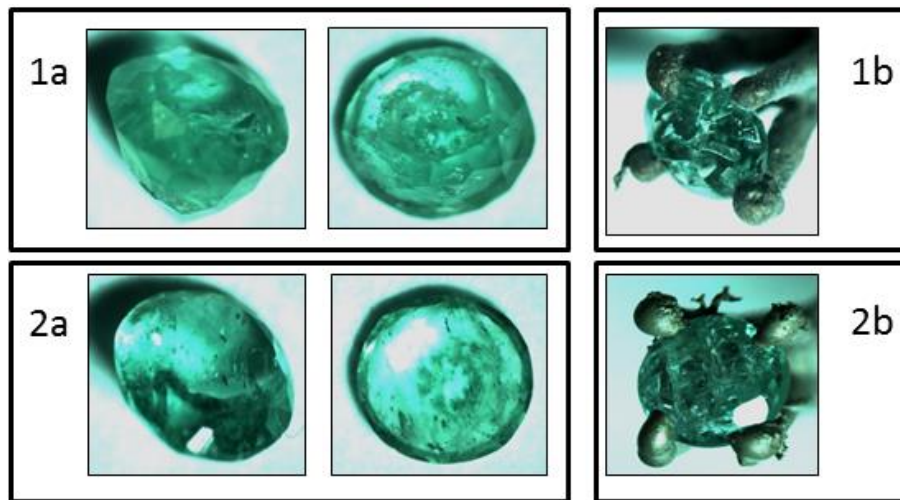
8.4.1.4. Revestimiento sílice-yeso. En la Figura 86 se observa la pieza fundida obtenida con aleación plata-cobre y con el revestimiento sílice sin calcinar-yeso, donde se evidencia un llenado adecuado, en especial de los detalles finos, con una rugosidad similar a la del revestimiento comercial (ver Figura 78) y la presencia de algunas rebabas, cuya aparición puede deberse a algún grado de agrietamiento del molde durante la evacuación de agua, sin embargo, pueden eliminarse con un proceso de pulido adecuado o la disminución de la rata de calentamiento del molde durante el tratamiento térmico.

Figura 86. Árbol de aleación plata-cobre con esmeraldas pre-engastada obtenido con el revestimiento sílice-yeso



En la Figura 87-1a y 1b, se muestra el registro fotográfico de una esmeralda tipo I de 1.5 mm, antes y después de la colada. No se aprecia que el daño sufrido por la gema sea significativo, aunque sí se tiene una ligera pérdida de color y, debido a esto, mayor notoriedad de las microgrietas, aunque se mantiene su brillo.

Figura 87. Esmeraldas de 1.5 mm (a) y 2.5 mm (b) evaluadas con revestimiento sílice natural / yeso y aleación plata-cobre



De otra parte, en la Figura 87-2 (a y b) con una esmeralda tipo I de 2.5 mm, se aprecia cambio de color más notorio que en la de 1.5 mm. Estos cambios de color ligeros, pueden atribuirse al contacto del metal fundido con la esmeralda, que aumentan su temperatura, promoviendo así el crecimiento de las microgrietas presentes en la gema natural antes de la colada, así como a la evaporación de las inclusiones líquidas presentes en la esmeralda [6]. Como se mencionó anteriormente, a mayor tamaño de la gema, mayor daño debido a los mayores gradientes de temperatura en la esmeralda.

Basados en estos resultados, se establece que el revestimiento mullita/yeso y sílice natural/yeso, con proporciones refractario 75/25 y 70/30, respectivamente, y contenido de agua de 50 mL por cada 100 g de mezcla seca, son aptos para continuar la experimentación con aleaciones de menor punto de fusión. También se mantiene el análisis del revestimiento comercial, como punto de comparación de los resultados.

8.4.2 Aleación cobre-liga-indio

8.4.2.1. Revestimiento comercial Diamante Kerr ®. En la Figura 88 se presenta el resultado de la obtención de un anillo con esmeraldas pre-engastadas, con aleación cobre-liga-indio con temperatura de fusión de 600 °C, y revestimiento comercial, aplicando el tratamiento térmico presentado en la Figura 50.

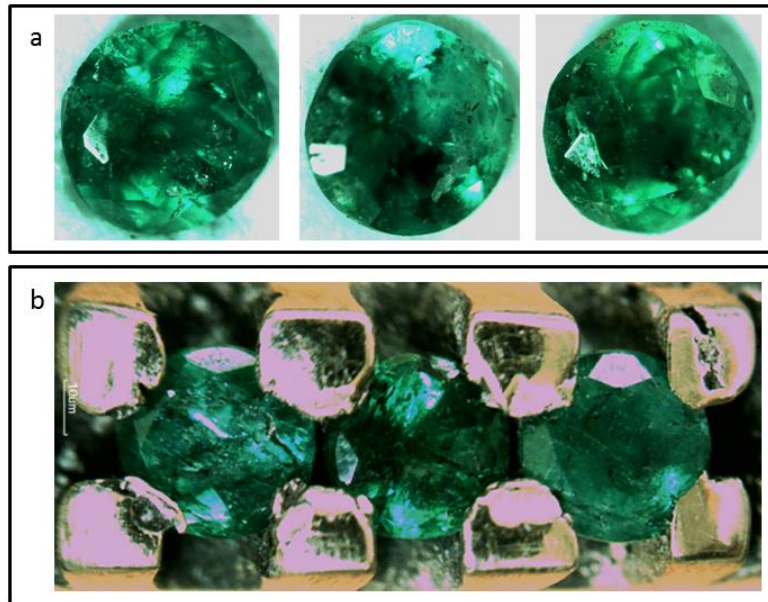
Figura 88. Anillo con esmeraldas pre-engastada obtenido con el revestimiento comercial y aleación cobre-liga-indio, antes y después del pulido



Tales fotografías permiten concluir que hubo un correcto llenado del molde, evidenciándose los detalles del anillo, sin embargo la superficie de la aleación presenta un color y rugosidad que no son característicos en esta; no obstante después del proceso de pulido se tiene un color y brillo apropiados, sin daño aparente en las esmeraldas.

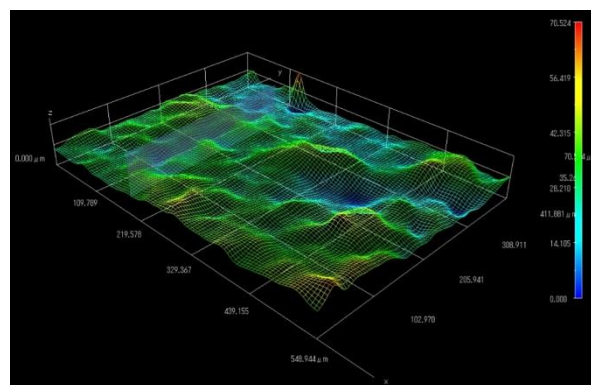
En la Figura 89 se presenta el detalle de las esmeraldas pre-engastadas en el anillo antes y después de la colada con aleación cobre-liga-indio. El cambio más evidente se encuentra en la coloración de las gemas, sin embargo no se aprecia presencia de fisuras o micro-grietas, a pesar de que la calidad de las gemas utilizadas no es elevada; esto indica que el cambio observado se origina por las temperaturas a las que fue sometida la gema y no por el choque térmico inducido durante la colada. Se evidencia menor daño en relación a la colada con aleación plata-cobre, lo cual era de esperarse teniendo en cuenta que la aleación cobre-liga-indio tiene menor punto de fusión y que el tratamiento térmico utilizado tenía una temperatura máxima de 350°C.

Figura 89. Esmeraldas de 1.5 mm evaluadas en modelo de anillo con revestimiento comercial y aleación cobre-liga-indio: a) antes, b) después



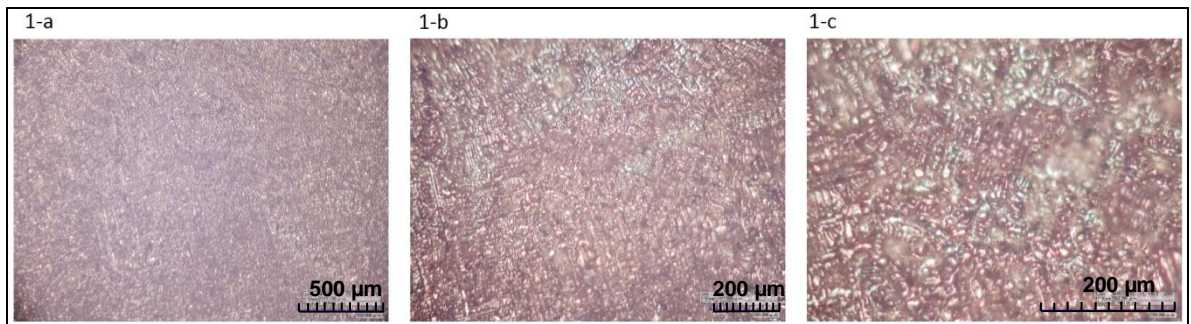
En la Figura 90 se presenta una reconstrucción tridimensional de la platina obtenida con el revestimiento comercial Diamante Kerr ® y a 560X, cuya medida promedio de rugosidad fue de $25 \pm 7 \mu\text{m}$. Teniendo en cuenta que la desviación estándar representa el 28% del valor promedio de rugosidad, con el uso de este revestimiento se esperaría obtener superficies que requieren procesos de pulido para mejorar su aspecto, con mayor desperdicio de material precioso.

Figura 90. Reconstrucción 3D de la superficie de aleación cobre-liga-indio para el revestimiento comercial



Lo anterior es corroborado por la Figura 91, donde se observan las micrográficas de la platina obtenida con el revestimiento comercial a 140x (a), 280x (b) y 560x (c). En estas imágenes se evidencia que la rugosidad de la superficie de la pieza fundida afecta el color observado para la aleación y sólo un proceso de pulido mecánico podría mejorar su aspecto.

Figura 91. Micrográficas ópticas de la platina con revestimiento comercial: 140x (a), 280x (b) y 560x (c)



8.4.2.2. Revestimiento mullita/yeso. En la Figura 92 se observan dos piezas fundidas con aleación de cobre-liga-indio y revestimiento mullita-yeso, antes (92-1a y 2a) y después del pulido (92-1b y 2b), con diferente sistema de engaste.

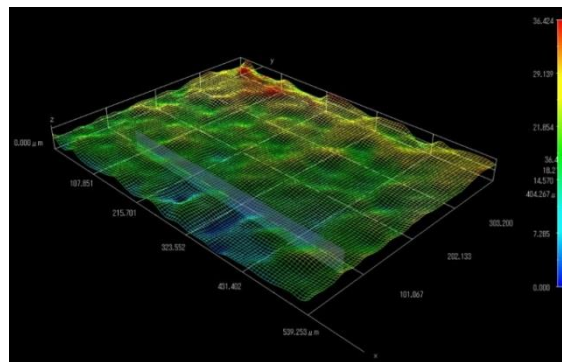
Figura 92. Piezas fundidas con aleación cobre-liga-indio y revestimiento mullita/yeso, antes (1a,2a) y después del pulido (1b,2b)



Se observa que inicialmente la calidad superficial de las piezas fundidas era deficiente producto de su interacción con el revestimiento, sin embargo al someterlas a un proceso de pulido, esta mejoró significativamente sin afectar la calidad final de las esmeraldas ni su fijación a las uñas.

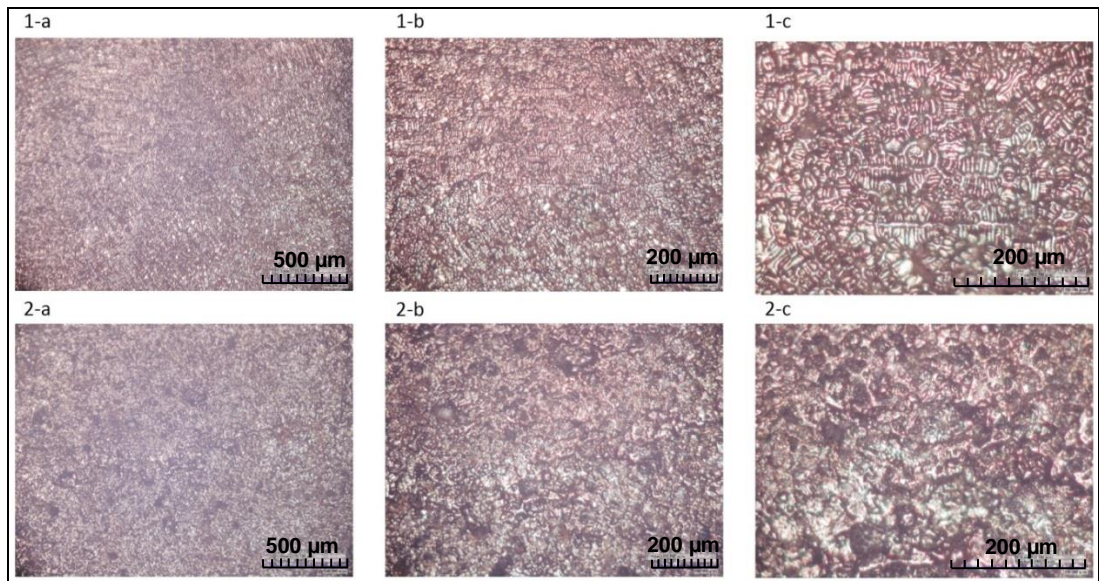
En la Figura 93 se presenta una reconstrucción tridimensional de la platina obtenida con el revestimiento mullita-yeso y a 560X, cuya medida promedio de rugosidad es de $17 \pm 5 \mu\text{m}$, medida significativamente menor que la del revestimiento comercial y de chamota/yeso, con la que se obtiene una superficie uniforme con el uso del revestimiento chamota/yeso.

Figura 93. Reconstrucción 3D de la superficie para el revestimiento mullita/yeso



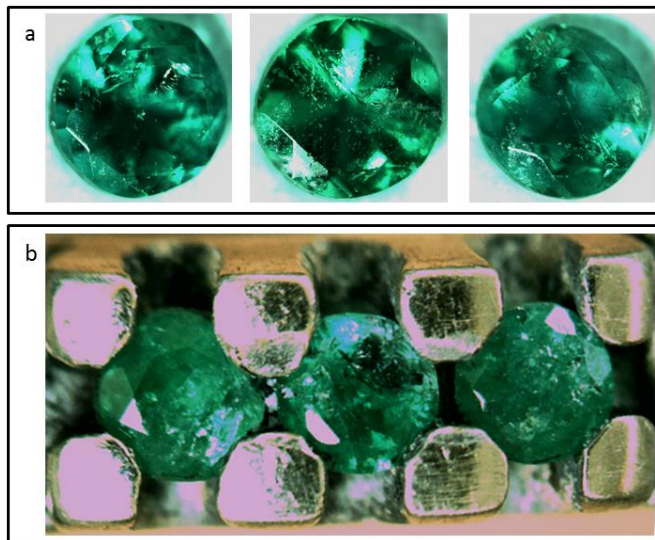
Este menor valor de rugosidad es corroborado por la Figura 94, donde se observan las micrografías de la platina obtenida con el revestimiento mullita/yeso a 140x (a), 280x (b) y 560x (c). En estas imágenes se evidencia una mejora significativa tanto en el brillo como en el color de la aleación obtenida con el revestimiento mullita/yeso, en relación tanto al revestimiento comercial como al de chamota/yeso. Por esta razón, el pulido requerido para conferir el brillo adecuado a la aleación no fue severo y permitió conservar la integridad de las esmeraldas.

Figura 94. Micrografías ópticas de la platina obtenida con revestimiento mullita/yeso: 140x (a), 280x (b) y 560x (c)



En la Figura 95, se presentan las esmeraldas evaluadas con el método de pre-engaste, haciendo uso del revestimiento mullita-yeso y aleación cobre-liga-indio, en la pieza de la Figura 92-2.

Figura 95. Esmeraldas evaluadas con revestimiento mullita-yeso y aleación cobre-liga-indio: a) antes, b) después

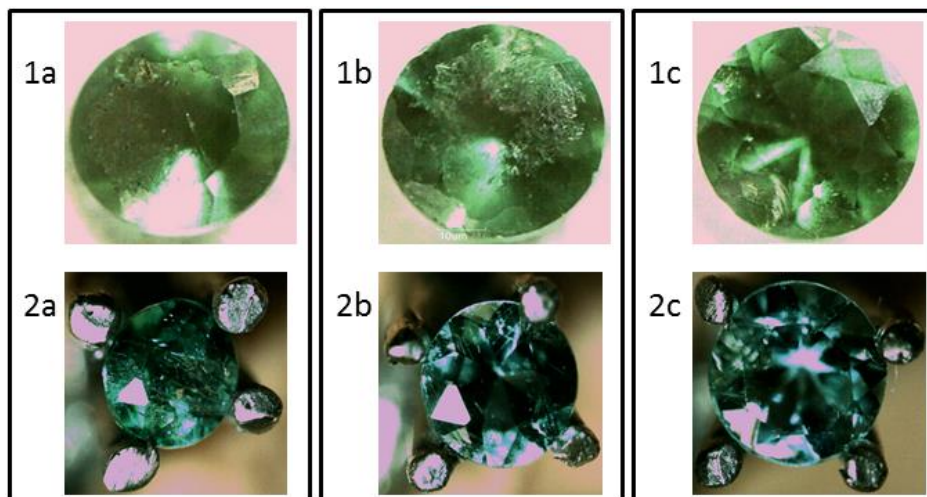


En esta, no se evidencian cambios severos de coloración ni aparición de grietas o micro-fisuras en el interior de la gema, a pesar de presentar una ligera pérdida de

brillo, indicando que el revestimiento de mullita/yeso presenta mejores resultados que el revestimiento comercial, bajo iguales condiciones de trabajo: tratamiento térmico a baja temperatura y aleación con punto de fusión intermedio.

En la Figura 96 se presentan las tres esmeraldas evaluadas en la pieza correspondiente a la Figura 92-2. Se observa que la esmeralda de 1.5 mm de diámetro (Figura 96-1a y 2a) no presentó cambio de color y brillo después de la colada, corroborando la tesis de que la probabilidad de daño en la gema se reduce con su tamaño. Las otras dos gemas, cuyos diámetros eran de 2 mm (Figura 96-1b y 2b) y 2.5 mm (Figura 96-1c y 2c), presentaron pérdida de color pero no de brillo, así como tampoco se evidenció crecimiento o aparición de microgrietas, indicando que el daño en la gema fue menor y con una selección adecuada de esmeraldas de calidad media, se esperarían mejorar estos resultados. Es importante señalar que se obtuvieron mejor resultados con este engaste que con el utilizado en el anillo (Figura 92-1), dada su menor superficie de contacto con la gema.

Figura 96. Esmeraldas evaluadas con revestimiento mullita-yeso y aleación cobre-liga-indio: 1a-2a (1.5 mm), 1b-2b (2.0 mm), 1c-2c (2.0 mm)



8.4.2.3. Revestimiento sílice/yeso. En la Figura 97 se observa la pieza fundida obtenida con el revestimiento sílice sin calcinar-yeso, con aleación cobre-liga-indio, antes y después del pulido, donde se evidencia un llenado adecuado,

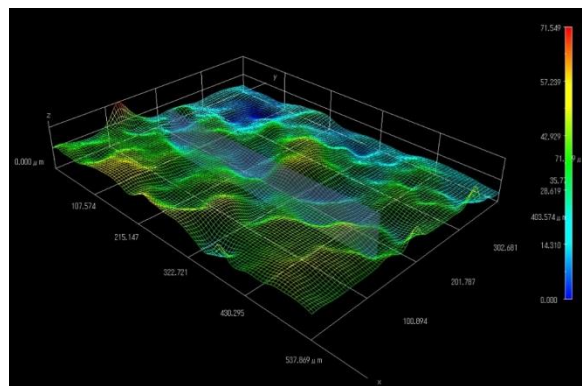
ausencia de rebabas y elevada calidad superficial después del pulido, sin afectar la calidad de las esmeraldas ni su fijación en las uñas.

Figura 97. Árbol de aleación cobre-liga-indio con esmeraldas pre-engastada obtenido con el revestimiento sílice-yeso



En la Figura 98 se presenta una reconstrucción tridimensional de la platina obtenida con el revestimiento sílice natural-yeso y a 560X, cuya medida promedio de rugosidad es de $24 \pm 3 \mu\text{m}$, medida cercana al revestimiento comercial, por lo que se esperaría que con el uso del revestimiento sílice natural-yeso se obtenga una superficie similar a la obtenida con el revestimiento comercial.

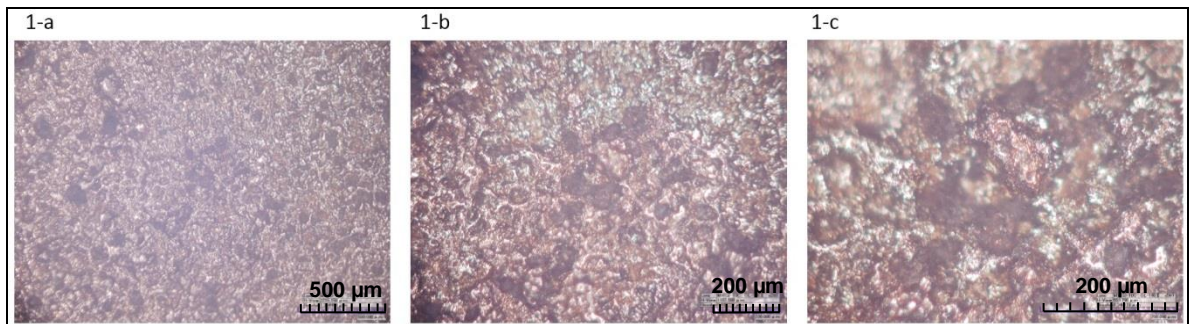
Figura 98. Reconstrucción 3D de la superficie para el revestimiento sílice natural/yeso con aleación cobre-liga-indio



A pesar del menor valor de rugosidad reportado, las micrografías de la platina fundida (ver Figura 99), evidencian una superficie con un aspecto muy similar al

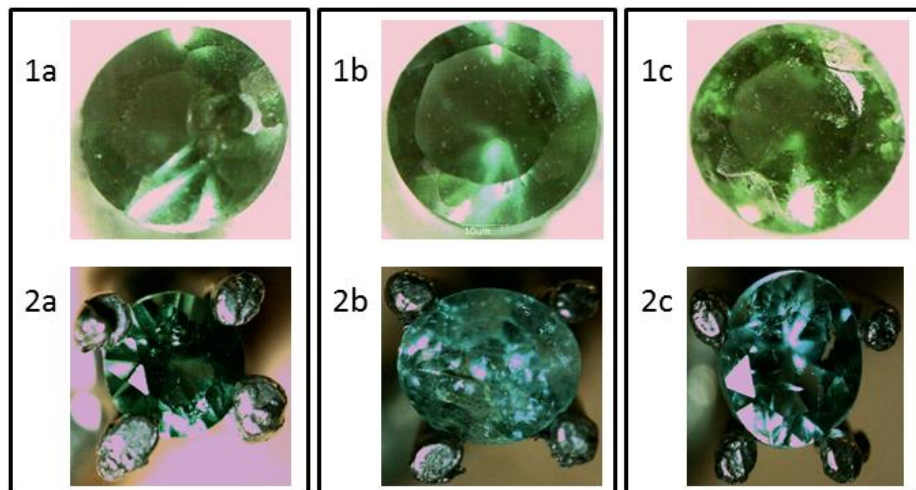
obtenido con el revestimiento de chamota/yeso, por lo que hubo más pérdida de color y brillo en la aleación con el uso del revestimiento sílice sin calcinar/yeso que con el revestimiento comercial, propiedades que se recuperan con procesos de pulido, cuya mayor intensidad aumenta las probabilidades de daño de la esmeralda pre-engastada.

Figura 99. Micrografías ópticas de la platina obtenida con revestimiento sílice natural/yeso: 140x (a), 280x (b) y 560x (c)



En la figura 100 se presentan tres esmeraldas evaluadas con el método de pre-engaste, haciendo uso del revestimiento sílice natural-yeso y aleación cobre-liga-indio.

Figura 100. Esmeraldas de 1.5 mm (a) y 2.5 mm (b) evaluadas con revestimiento sílice natural / yeso y aleación cobre-liga-indio



Se evidencia un comportamiento similar al reportado con el revestimiento de mullita-yeso: la esmeralda de diámetro de 1.5 mm (Figura 100-1a y 2a) presentó

un ligero cambio de color y conservó el brillo después de la colada, mientras que la esmeralda de 2 mm (Figura 100-1b y 2b) y la de 2.5 mm (Figura 100-1c y 2c), presentaron una pérdida importante de color, a pesar de mantener el brillo original, siendo más marcada en la gema de 2.5 mm. Sin embargo, los cambios de coloración en las gemas son más notorios con el uso del revestimiento sílice natural-yeso que con el de mullita-yeso.

De estos resultados se determinó que el revestimiento mullita/yeso con proporción refractario/yeso 75/25 y contenido de agua de 50 mL de agua por cada 100 g de polvo, presenta las mejores condiciones para continuar la experimentación con la aleación preciosa de bajo punto de fusión.

8.4.3 Aleación oro-liga-indio

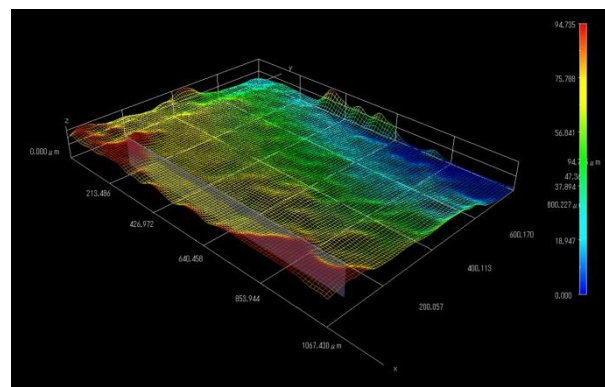
8.4.3.1. Revestimiento comercial Diamante Kerr ®. En las Figura 101-a se presenta un anillo con esmeralda pre-engastada, obtenido con revestimiento comercial y aleación oro-liga-indio; mientras que en la Figura 101-b, se presenta una platina y una uña con esmeralda pre-engastada, obtenidas en la misma prueba de microfundición, para evaluar la rugosidad de la aleación y el daño en una segunda esmeralda de referencia, respectivamente. En las dos fotografías, se observa un llenado adecuado de las diferentes cavidades y formas geométricas de las piezas fundidas, así como una fijación adecuada de la gema en los dos tipos de engaste.

Figura 101. Piezas fundidas con aleación oro-liga-indio con esmeraldas pre-engastadas obtenidas con el revestimiento comercial



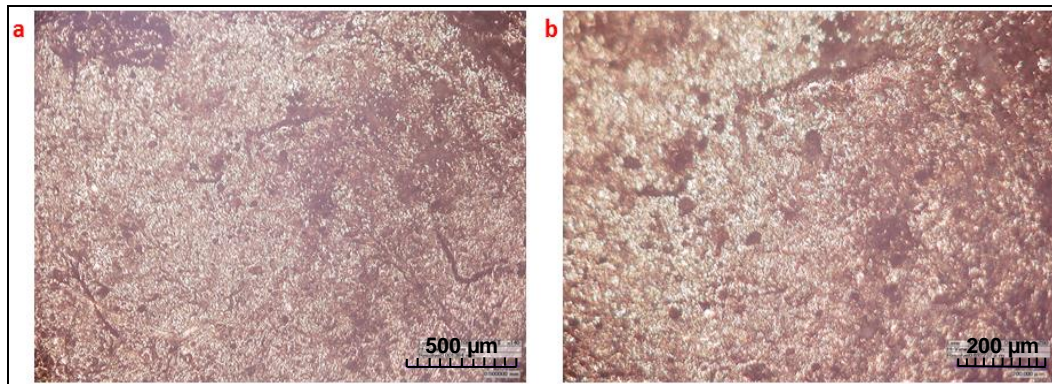
En la Figura 102 se presenta una reconstrucción tridimensional de la platina obtenida con el revestimiento comercial y aleación oro-liga-indio, a 560X, cuya medida promedio de rugosidad es de $48 \pm 19 \mu\text{m}$, siendo muy superior a la reportada por el revestimiento comercial con aleación cobre-liga-indio ($17 \pm 5 \mu\text{m}$), por lo que se esperaría un mayor desperdicio de material precioso en el proceso de pulido, y por tanto, mayores costos en la obtención de estas piezas de joyería. Esta diferencia de rugosidad para un mismo revestimiento se atribuye a diferencias en la viscosidad de la aleación, existiendo una posible relación directa entre la viscosidad de la aleación y la rugosidad de la pieza fundida obtenida a partir de esta.

Figura 102. Reconstrucción 3D de la superficie para el revestimiento comercial con aleación oro-liga-indio



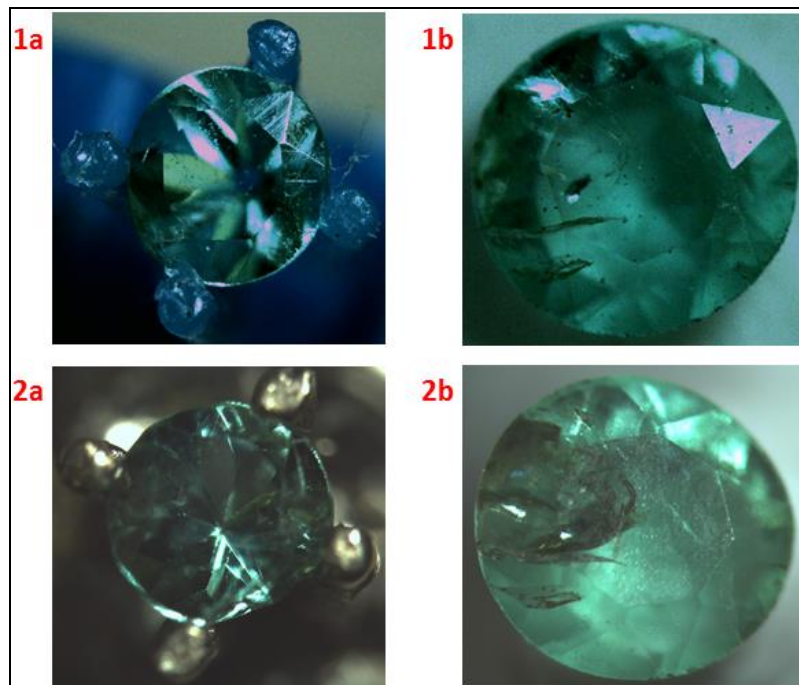
Estos valores de rugosidad, se evidencian a nivel cualitativo en la Figura 103, que presenta dos micrografías a 140X (a) y 280X (b) de la platina obtenida en estas pruebas de microfundición, donde se observa una superficie con menos brillo y mayor presencia de cavidades, en comparación a la obtenida con la aleación cobre-liga-indio (ver Figura 91).

Figura 103. Micrografías ópticas de la platina de aleación oro-liga-indio obtenida con revestimiento comercial: 140x (a), 280x (b)



En la Figura 104 se presentan las fotografías por estereoscopio de las dos esmeraldas de 1.5 mm de diámetro, pre-engastadas para ensayar la aleación oro-liga-cobre con revestimiento comercial.

Figura 104. Esmeraldas de 1.5 mm de diámetro evaluadas con pre-engaste en anillo (a) y uña (b), con revestimiento comercial y aleación oro-liga-indio

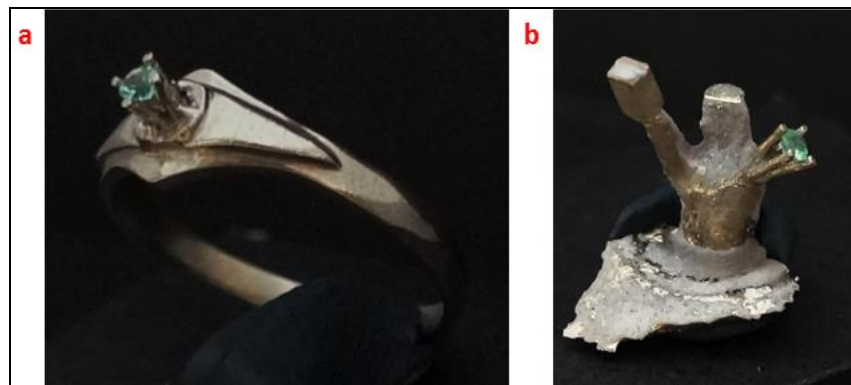


Las Figuras 104-1a y 2a, corresponden a la esmeralda pre-engastada en el anillo, antes y después de la colada, respectivamente; donde no se evidencia daño en la gema (pérdida de brillo y/o color, y/o crecimiento de micro-grietas). De modo

contrario sucedió en la gema engastada en la uña (Figuras 104-1b y 2b, antes y después de la colada, respectivamente), donde hubo un crecimiento considerable de la inclusión que presentaba la esmeralda antes de la colada. Esto se puede atribuir a dos factores, el primero, y que se ha señalado previamente, se relaciona con el hecho de que debe procurarse el uso de esmeraldas con la menor cantidad de micro-grietas e inclusiones, las cuales crecen por acción de la temperatura durante el proceso de microfundición y ocasionan el daño de la gema. El segundo factor es que el recorrido de la aleación antes de entrar en contacto con la gema fue menor que en el pre-engaste en el anillo, razón por la que la aleación pudo haber estado a una temperatura más elevada en el engaste de la uña que en el del anillo, promoviendo así su deterioro por acción de la temperatura.

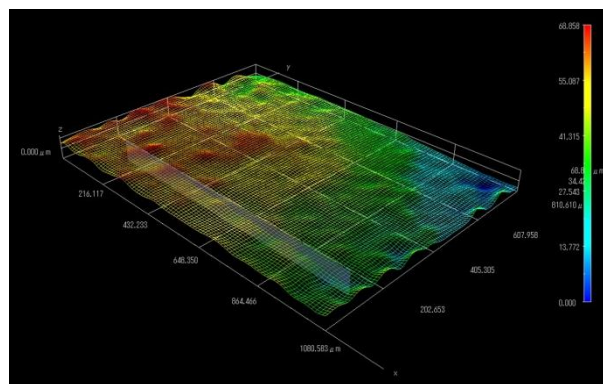
8.4.3.2. Revestimiento mullita/yeso. En las Figura 105 se presenta el resultado de las piezas fundidas obtenidas con revestimiento mullita/yeso y aleación oro-liga-indio, el cual se trabajó de forma similar al revestimiento comercial. En la Figura 105-a se muestra el anillo con esmeralda pre-engastada y en la Figura 101-b, una platina y una uña con esmeralda pre-engastada, utilizadas para evaluar la rugosidad de la aleación y el daño en una segunda esmeralda de referencia, respectivamente. De forma similar a los resultados obtenidos con el revestimiento comercial, se observa un llenado adecuado de las diferentes cavidades y formas geométricas de las piezas fundidas, así como una fijación adecuada de la gema en los dos tipos de engaste.

Figura 105. Piezas fundidas con aleación oro-liga-indio con esmeraldas pre-engastadas obtenidas con el revestimiento mullita/yeso



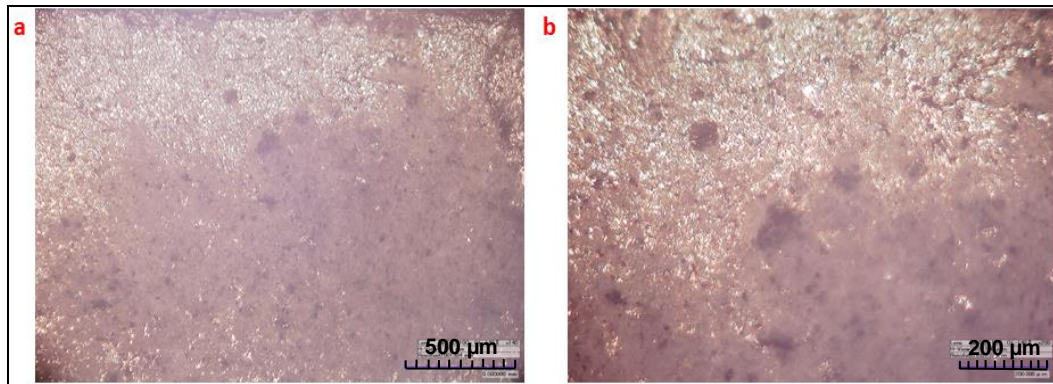
La reconstrucción tridimensional a 560X, presentada en la Figura 106, permitió establecer que la platina fundida obtenida con el revestimiento mullita/yeso presenta un mejor acabado superficial, en relación a la platina obtenida con el revestimiento comercial, donde la rugosidad promedio de la primera fue de $30 \pm 13 \mu\text{m}$, 50% inferior al de la segunda. De lo anterior, se deduce que, en relación al revestimiento comercial, el revestimiento mullita/yeso ofrece una ventaja en el pulido de las piezas, teniendo en cuenta que genera menor pérdida de material precioso y menor probabilidad de daño de la esmeralda durante dicha etapa.

Figura 106. Reconstrucción 3D de la superficie para el revestimiento comercial con aleación oro-liga-indio



En la Figura 107 se presentan dos micrografías a 140X (a) y 280X (b) de la platina obtenida en estas pruebas de microfundición, donde se evidencia la pérdida de brillo notada en la Figura 107-b, y que no permite corroborar los resultados cuantitativos de la reconstrucción tridimensional. Sin embargo, y basados en el proceso de pulido llevado a cabo al anillo, fue posible establecer que se obtuvo un mejor resultado de microfundición con el revestimiento mullita/yeso, en comparación con el revestimiento comercial.

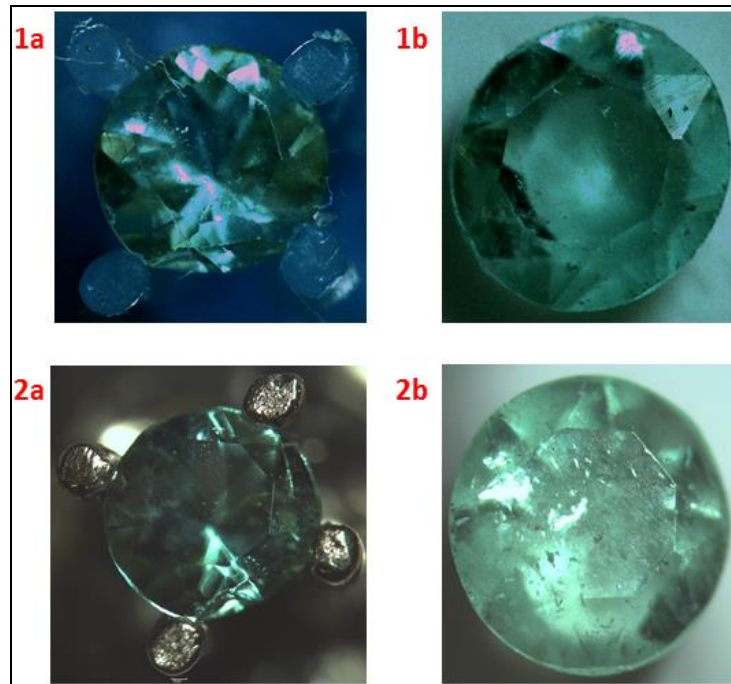
Figura 107. Micrografías ópticas de la platina de aleación oro-liga-indio obtenida con revestimiento mullita/yeso: 140x (a), 280x (b)



En la Figura 108 se presentan las micrografías tomadas con estereoscopio de las dos esmeraldas de 1.5 mm de diámetro, pre-engastadas para ensayar la aleación oro-liga-cobre con revestimiento mullita/yeso. De manera similar a lo reportado en las pruebas de colada con revestimiento comercial, la esmeralda presentó mayor conservación de su integridad en el anillo (Figura 108-1a y 2a), antes y después de la colada, respectivamente) que en la uña (Figuras 108-1b y 2b); sin embargo el daño fue mucho menos severo que con el uso del revestimiento comercial, como se muestra en la Figura 104-2b, donde se observa una ligera pérdida de color de la esmeralda, al mismo tiempo que conservó su brillo y no hubo crecimiento de microgrietas, a pesar de tener inclusiones de similar tamaño a la esmeralda ensayada con revestimiento comercial (ver Figura 104-2b).

Finalmente, de todos los resultados de la investigación, es posible afirmar que el revestimiento mullita/yeso con proporción refractario/yeso 75/25 y adición de 50 mL de agua por cada 100 g de mezcla seca, desarrollado para viabilizar el proceso de microfundición con pre-engaste de esmeraldas, presenta mejores resultados que el revestimiento comercial Diamante Kerr®, tanto en la calidad de la pieza fundida como en la conservación de la integridad de la esmeralda. Es importante resaltar la importancia de controlar los siguientes parámetros con el fin de garantizar el éxito del proceso:

Figura 108. Esmeraldas de 1.5 mm de diámetro evaluadas con pre-engaste en anillo (a) y uña (b), con revestimiento mullita/yeso y aleación oro-liga-indio



1. Se debe realizar una selección adecuada de las esmeraldas a utilizar en método de pre-engaste. Estas deben presentar la menor cantidad de inclusiones y microgrietas, así como no exceder los 2.5 mm de diámetro.
2. El tipo de engaste utilizado debe garantizar la menor superficie de contacto posible entre el metal y la esmeralda. De esta forma se minimiza la transferencia de calor entre estos dos elementos, a la cual se atribuye gran parte de los daños sufridos por la gema.
3. Las diferentes etapas del tratamiento térmico deben garantizar la eliminación total del agua de hidratación y constitución del yeso, para evitar los defectos de fundición que se originan cuando esta agua tiene a evaporar durante la colada. Asimismo, se debe garantizar la estabilización de la fases cuando haya lugar a transformaciones polimórficas en el material refractario.
4. Es indispensable el uso de una aleación preciosa de bajo punto de fusión, cuya temperatura de contacto con la esmeralda no sobrepase los 150 °C.

9 CONCLUSIONES

Los revestimientos cuyo componente refractario correspondía a magnesita no fueron viables para el desarrollo de revestimientos para microfundición. En el caso de la magnesita sin calcinar, la presencia de brucita y magnesita configuraban una fuente de daño de la pieza fundida, debido a su posible descomposición durante la colada, dando lugar a porosidad por gases. Mientras que la magnesita calcinada mostró una resistencia al choque térmico deficiente, que podría ocasionar el agrietamiento del molde durante el tratamiento térmico y/o la colada, dando lugar a rebabas en la pieza fundida. Adicionalmente, es la materia prima con mayor costo por kilo y su calcinación requeriría de un gasto energético que aumentaría significativamente este costo, sin compensar los beneficios obtenidos a partir de su uso como refractario en los revestimientos.

El revestimiento desarrollado a partir de chamota/yeso mostró propiedades térmicas y mecánicas apropiadas para el proceso de microfundición. No obstante, en la implementación de la mezcla con proporción refractario/yeso 75/25 y adición de 50 mL por cada 100 g de mezcla seca, se observaron defectos de penetración y rugosidad en el metal que deben evaluarse en relación a la etapa del tratamiento térmico correspondiente a la eliminación del agua, con el fin de lograr una implementación estandarizada de este revestimiento, dada la elevada calidad superficial requerida por la piezas de joyería.

El uso de revestimientos para microfundición fabricados a partir de sílice natural/yeso, en una proporción refractario/yeso 70-30 y 50 mL de agua por cada 100 g de mezcla en polvo, resulta muy conveniente dado los adecuados resultados encontrados en su caracterización e implementación, así como la posibilidad de obtener la sílice natural en el mercado a bajo costo. Adicionalmente, la menor presencia de defectos de fundición y mayor eliminación de agua durante el tratamiento térmico, en relación al revestimiento chamota/yeso, muestran que el tratamiento térmico propuesto para este revestimiento es adecuado para la fabricación de los moldes. Sin embargo, el cambio en la coloración y brillo de las esmeraldas ensayados en estos revestimientos, en relación a los revestimientos

mullita/yeso, lo hacen menos viable en su implementación en el método de esmeraldas pre-engastadas.

Los mejores resultados en la implementación del método de esmeraldas pre-engastadas en el proceso de microfundición, se obtuvieron con el revestimiento compuesto de mullita /yeso75/25 y 50 mL de agua por cada 100 gde mezcla en polvo, tanto en la etapa de caracterización como en la de implementación en las pruebas de microfundición, en comparación a los demás revestimientos desarrollados y al revestimiento comercial.

La resistencia al choque térmico del revestimiento en los rangos de temperatura estudiados (de 25°C a 500 °C), mejora sustancialmente con el contenido de refractarios de naturaleza aluminosa, como la mullita y el corindón, respecto a los refractarios de naturaleza silícea. Por esta razón las mezclas chamota-yeso y mullita-yeso, presentan la mejor resistencia al choque térmico.

Los resultados de las simulaciones realizadas con los diferentes refractarios a partir del software SOLID CAST ® permiten concluir que el uso de canales de alimentación largos favorece el llenado del molde, por efecto de generar una mayor velocidad de flujo de la aleación. Además los resultados obtenidos fueron concordantes con los de las pruebas de colada. En especial las simulaciones realizadas con aleación preciosa de bajo punto de fusión y los revestimientos mullita/yeso y comercial, que mostraron una temperatura de contacto entre el metal y la esmeralda de 350°C y 345°C respectivamente.

La calidad de las esmeraldas utilizadas en el pre-engaste en el proceso de microfundición, es determinante en los resultados obtenidos con la implementación de este método, debido a que los defectos (inclusiones, microgrietas) que la gema presente se harán más notorios producto de las temperaturas a las que es sometida durante el proceso. Por lo tanto, se hace necesario seleccionar esmeraldas de elevada calidad, con la menor cantidad posible de inclusiones y microgrietas. Tal factor es de mayor relevancia que el

tamaño de la esmeralda, para los diámetros evaluados (1.5 mm, 2.0 mm y 2.5 mm).

El desarrollo completo del método de pre-engaste y la evaluación técnica del revestimiento desarrollado, requirió del uso de una aleación preciosa de bajo punto de fusión, que presentó una temperatura de contacto con la esmeralda de aproximadamente 340°C, permitiendo conservar la integridad de la gema en esta etapa crítica del proceso.

10 RECOMENDACIONES

El tratamiento térmico propuesto para la fabricación del revestimiento mullita/yeso con temperatura máxima de 325°C es viable para lograr las propiedades requeridas por el proceso de microfundición y el límite impuesto por el método de pre-engaste con esmeraldas. Sin embargo, de acuerdo al tipo de revestimiento y las fases hidratadas formadas durante el fraguado, se recomienda disminuir las rampas de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 150°C, para garantizar la eliminación total del agua y minimizar la aparición de defectos de fundición asociados a este parámetro.

En la producción de los talleres de joyería se utilizan cilindros de diferentes dimensiones, cuya masa influye en la eficiencia del tratamiento térmico aplica y en garantizar la eliminación total del agua utilizada en la fabricación del revestimiento. Por tal motivo, se recomienda realizar una evaluación del tratamiento térmico para cada tamaño de cilindro, haciendo uso de termopares que indiquen las temperaturas reales al interior del cilindro durante los ciclos del tratamiento térmico.

Teniendo en cuenta que los resultados obtenidos con el revestimiento sílice natural/yeso fueron adecuados y que es la materia prima de menor costo debido a la presencia de refractario natural en dos minas importantes en el país (Zipaquirá y Sabana de Torres), se recomienda continuar el estudio de este revestimiento.

Con el fin de obtener los perfiles de temperatura más adecuados tanto para el proceso de microfundición como para el método de pre-engaste, se requiere realizar el análisis dimensional y térmico que permita establecer la longitud óptima del canal de alimentación según la geometría y dimensiones de la pieza fundida, como las propiedades del revestimiento y la aleación.

Teniendo en cuenta que los rangos composición refractario/yeso y agua/polvo del revestimiento mullita/yeso desarrollado en la presente investigación fueron amplios, se recomienda evaluar la optimización de la fabricación de este revestimiento con rangos de composición más cerrados.

REFERENCIAS

1. **Menon, A.** *Casting with stones already set into waxes.* [En línea] Setting the Standards. http://www.srs-ltd.co.uk/support/downloads/datasheets/datasheets_casting_with_stns.pdf
2. **Wade, S.** *Stone-in-Place casting.* [En línea] Setting the Standards. http://www.srs-ltd.co.uk/technical/datasheet_stonecasting_suzwade.html
3. **Bakr, I.M., Wahsh, M.M.S.** *Fabrication and characterization of multi phase ceramic composites based on zircon–alumina–magnesia mixtures.* En, *Materials and Design*, Septiembre 2011, Vol. 35. P. 99-105
4. **Segundo Seminario de Fundición de Precisión a la Cera Perdida.** Universidad de Antioquia, Medellín. Noviembre 1992. P. 1 – 4
5. **Gavrilenko, E.** *Esmeraldas de los Urales (Rusia): Condiciones de formación y caracterización comparativa con las esmeraldas de otros orígenes.* Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. 2003. P. 15-7,59-68, 215-314.
6. **Daza, J.C.** *Estudio de las variables determinantes en la tolerancia de las esmeraldas colombianas al método de gemas preengastadas para el proceso de microfundición.* Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2015. P. 119
7. **Schuster, H.** *Problems, causes and their solutions on stone-in-place casting process: latest developments.* En, *The Santa Fe Symposium on Jewelry*. Mayo 2000. P. 315-321
8. **Horton, P.** *Investment Power Technology – The present and the future.* En, *The Santa Fe Symposium on Jewelry*. Mayo 2001. P. 213-239
9. **SRS.** [En línea] Setting the Standards. <http://www.srs-ltd.co.uk/clickset/Further/Further%20Info/20%20Things%20You%20Always%20Wanted%20To%20Know%20%20BMK.pdf>
10. **McKeer, Ian.** *Stone-in-place casting: the investment perspective.* En, *The Santa Fe Symposium on Jewelry*. Mayo 2004.

11. **Loewen, R.** *The effect of Additives on the High Temperature Chemistry of Investment Materials.* En, The Santa Fe Symposium on Jewelry. Mayo 1999. P. 181-204.
12. **Ingo, G.M., Chiozzini, G., Faccenda, V., Bemporad, E., Riccucci, C.** *Thermal and microchemical characterisations of $CaSO_4+SiO_2$ investment materials for casting jewellery alloys.* En, Thermochimica Acta, Abril 1998, Vol. 321. P. 175-183
13. **Ingo, G.M.** *Thermochemical and microstructural study of modified $CaSO_4$ bonded investment with inorganic and organic additives.* En, The Santa Fe Symposium on Jewelry. Mayo 2001. P. 241-251
14. **Sbornicchia, P., Montesperelli, G., Ingo, G.M., Gusmano, G.** *Advances in jewelry microcasting.* En, Thermochimica Acta, Febrero 2004, Vol. 419. P. 195-204
15. **Pattnaik, S., Karunakar, D.B., Jha, P.K.** *Developments in investment casting process—A review.* En, Journal of Materials Processing Technology, Junio 2012, Vol. 212. P. 2332-2348.
16. **Chattopadhyay, H.** *Estimation of solidification time in investment casting process.* En, Advance Manufacture Technology. DOI 10.1007/s00170-010-3057-9. Londres, Diciembre 2010. Vol. 55. P. 35-38
17. **Upadhyay, G. K., Das, S., Chandra, U., Paul, A. J.** *Modelling the investment casting process: a novel approach for view factor calculations and defect prediction.* En, Applied Math Modelling, Junio 1995, Vol. 19. P. 354-362
18. **Wannarumon, S., Actis Grande, M.** *Comparisons of Computer Fluid Dynamic Software Programs applied to Jewelry Investment Casting Process.* En, World Academy of Science, Engineering and Technology, 2009, Vol. 55. P. 88-95
19. **García-Ten, J., Orts, M.J., Saburit, A., Silva, G.** *Thermal conductivity of traditional ceramics Part II: Influence of mineralogical composition.* En, Ceramics International, 2010, Vol. 36. P. 2017-2024
20. **Jonas, S., Nadachowski, F., Szwagierczak, D.,** *A New Non-silicate Refractory of Low Thermal Expansion.* En, Ceramics International, 1998, Vol. 24. P. 211-216

21. **Maoa, H., Sundmana, B., Wangb, Z., Saxenab, S.K.** *Volumetric properties and phase relations of silica — thermodynamic assessment.* En, Journal of Alloys and Compounds, Abril 2001, Vol. 327. P. 253–262
22. **Hamidouchea, M., Bouaouadjaa, N., Olagnonb, C., Fantozzib, G.** *Thermal shock behaviour of mullite ceramic.* En, Ceramics International, 2003, Vol. 29. P. 599–609
23. **Mezquita, S., Uribe, R., Moreno, R., Baudín, C.** *Resistencia al choque térmico de materiales de alúmina-mullita.* En, Anales de Mecánica de la Fractura, 2001, Vol. 18. P. 190-196
24. **Kolli, M., Hamidouche, M., Fantozzi, G., Chevalier, J.** *Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin.* En, Ceramics International, 2007, Vol. 33. P. 1435–1443
25. **Liua, Z., Guoa, Q., Shia, J., Zhaia, G., Liua, L.** *Graphite blocks with high thermal conductivity derived from natural graphite flake.* En, Carbon, Enero 2008, Vol. 46. P. 414-421
26. **Kolomeisky, A., Kazantsev, S.** *Physycal-chemical analysis of the factors influencing the behavior of flasks during heating in the jewelry casting process. Development of the optimal model of burnout furnace.* En, The Santa Fe Symposium on Jewelry. Mayo 2004.
27. **Yaman, B., Cigdem, M.** *Effect of particle size variations of gypsum bonded investment powders on metallurgical quality of investment castings.* En, International Journal of Cast Metals Research, DOI 10.1179/136404609X12505973099052, Turquía, 2010, Vol. 23. P. 60-65
28. **Carter, R.** *¿Does investment permeability impact jewelry castings?* En, The Santa Fe Symposium on Jewelry. Mayo 2004.
29. **Salas, G.** [En línea] *Microfusión o cera perdida para cajas de relojes y demás.* Marzo 2008. http://extatico.es/blog_ext/?p=126
30. **Petrillo, L.** *La cascarilla cerámica como material escultórico.* Tesis Doctoral, Programa de Bellas. [En línea] Universidad de Barcelona. 2012. http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/104110/03.PETRILLO_3de9.pdf.txt?sequence=19

31. **Strydom, C.A., Hudson-Lamb, D.L., Potgieter, J.H., Dagg, E.** *The thermal dehydration of synthetic gypsum.* En, *Termochimica Acta*. 1995. Vol. 269-270. P. 231-238.
32. **Ybarra, R.** *Microfusión de Joyería.* [En línea] Biblioteca de Joyería. http://www.raulybarra.com/notijoya/archivosnotijoya5/5microfucion_joyeria.htm
33. **Ybarra, R.** *Gemas en Joyería.* [En línea] Biblioteca de Joyería. <http://es.scribd.com/doc/93358762/Las-gemas-en-joyeria>
34. **Sivertsen, J.** *Wax Setting.* [En línea], *Jewelry News Asia*. Febrero 1997. http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:UNhHuDXrtSkJ:87.216.18.215/informacion_adicional/adicional_am/INFORMACION/ENGASTAD.DOC+&cd=1&hl=es&ct=clnk&gl=co
35. **Carter, B. Norton, G.** *Ceramic Materials, Science and Engineering.* First Edition, Nueva York: Springer Science + Business Media. 2007. P. 95, 111, 127, 145, 666
36. **Reinbold, J.** *Cómo se forman las esmeraldas.* [En línea] <http://www.taringa.net/posts/ciencia-educacion/16289457/Como-es-que-se-crean-estas-joyas-y-piedras-preciosas.html>
37. *Propiedades De Los Materiales.* [En línea] BuenasTareas.com. Octubre 2010 <<http://www.buenastareas.com/ensayos/Propiedades-De-Los-Materiales/951352.html>>.
38. *El Yeso.* [En línea] Ingeniería Técnica de Obras Públicas. Escuela Técnica Superior de Ávila. <<http://ocw.usal.es/enseñanzas-tecnicas/ciencia-y-tecnologia-de-los-materiales/contenido/TEMA%203%20-%20EL%20YESO.pdf>>
39. **Fatu, D.** *Kinetics of gypsum dehydration.* En, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Enero 2001. Vol. 65. P. 213-220.
40. **Schneider, H., Schreuer, J., Hildmann, B.** *Structure and properties of mullite—A review.* En, *Journal of the European Ceramic Society*. 2008. Vol.28. P.329-344
41. **Boch, P., Niépce, J.C.** *Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications.* Estados Unidos: Isted Ltd. 2007 P. 215-230
42. **Schneider, H., Komarneni, S.** *Mullite.* Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2005. P. 155 - 160

43. **Alvarado, E.** *Producción de polvos de óxido de magnesio a partir de diferentes precursores.* Tesis de Magíster en Ciencias Químicas con especialidad en Ingeniería cerámica. Universidad Nuevo León. 1998
44. **Lee, V., Yeh, T.** *Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics.* En, Materials Science and Engineering. 2008. Vol.485. P. 5 – 13
45. **Kobayashi, Y., Ohira, O., Ohashi, Y., Kato, E.** *Effect of firing temperature on bending strength of porcelains for tableware.* En, Journal of the American Ceramic Society. Vol. 75. 1992. P. 1801-1806
46. **Mao, H., Sundman, B., Wang, Z., Saxena, S.K.** *Volumetric properties and phase relations of silica — thermodynamic assessment.* En, Journal of Alloys and Compounds. Vol. 327. 2001. P. 253-262.
47. **J, Stevens, R. J, tiand, and J. H, Sharp.** *Polymorphism of Silica.* En, Journal of Materials Science. No. 32. 1997. P. 2929-2935
48. **Wu, S., Shan, D., Lu, S.** *Size effects on silica polymorphism.* En, Journal of the American Ceramic Society. Vol. 85. 2002. P. 2590-2592
49. **Baumgart, W., Dunham, A., Amstutz, G.** *Process Mineralogy of Ceramics Materials.* Primera Edición. 1985
50. **Norma ASTM C472-99 (14).** Standard Test Methods for Physical Testing of Gypsum, Gypsum Plasters and Gypsum Concrete.
51. M
 anual de Arenas para Fundición. American Foundrymen`s Society. (P. 11-12, 29-42). Estados Unidos. (1964)
52. N
orma Técnica Colombiana NTC 1432 (2001). Materiales refractarios. Determinación de la Resistencia al choque térmico.
53. **García, S., Lira, L., Méndez, E.** *Circuito de medición para operar el método transitorio del hilo caliente en la medición de la conductividad térmica de fluidos simples.* En, Simposio de Metrología. Querétaro. 2010.
54. **Luikov, A., Shashkov, A., Vasiliev, L., Fraiman, Y.** *Thermal conductivity of porous systems.* En, International Journal of HeatMass Transfer. Vol. 11. P. 117-140. 1968

55. ¿Existe realmente el oro puro de 24 quilates? En, <http://www.wisphysics.es/2011/12/existe-realmente-el-oro-puro-de-24-quilates>
56. **McCabe, J. F.** *Applied Dental Materials*. Oxford. Editorial Blackwell. 1990. P. 41-46.
57. **Ingo, G.M., Faccenda, V., Chiozzini, G., Riccucci, C., Veroli. C.** *CaSO₄ bonded investment for casting of gold-based alloys: study of the thermal decomposition*. En, The Santa Fe Symposium on Jewelry. (P. 163-180). Mayo (1999)
58. **Turcaniova, L., Paholic, G., Mateová, K.** *Simulating the thermal decomposition of magnesite*. En, *Thermochemica Acta*. 1996. Vol. 277. P. 75-74
59. **Aphane, M.E.** *The hydration of magnesium oxide with different reactivities by water and magnesium acetate*. Tesis de Maestría. Universidad de Suráfrica. 2007. P. 17-20.
60. **Funk, J.E., Dinger, D.R.** *Predictive process control of crowded particulate suspensions*. Estados Unidos. Kluwer Academic Publishers. 1994. P. 641 – 646.
61. **Alonso, A.** *Las propiedades de la fundición*. Bucaramanga. Ediciones UIS. 2009
62. **Fernández, J.M.** Simulación de una pieza obtenida por fundición metálica. Tesis para obtener el título de Ingeniero Técnica Industrial. Universidad Politécnica de Cataluña. P.30-32. 2011
63. **Fernández, M.** *Obtención de una aleación preciosa de bajo punto de fusión para uso en el proceso de micro-fundición con esmeraldas colombianas pre-engastes*. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2016.
64. **Benavides, C., Ramírez, P.** Evaluación de la mezcla refractaria chamota-yeso en la fabricación de un revestimiento para el proceso de microfundición a la cera perdida aplicando el pre-engaste de esmeraldas colombianas. Tesis para optar al título de Ingeniero Metalúrgico. Universidad Industrial de Santander. P. 60. 2015

BIBLIOGRAFÍA

- Alonso, A.** *Las propiedades de la fundición*. Bucaramanga. Ediciones UIS. 2009
- Alvarado, E.** *Producción de polvos de óxido de magnesio a partir de diferentes precursores*. Tesis de Magíster en Ciencias Químicas con especialidad en Ingeniería cerámica. Universidad Nuevo León. 1998
- Aphane, M.E.** *The hydration of magnesium oxide with different reactivities by water and magnesium acetate*. Tesis de Maestría. Universidad de Suráfrica. 2007. P. 17-20.
- Bakr, I.M., Wahsh, M.M.S.** *Fabrication and characterization of multi phase ceramic composites based on zircon–alumina–magnesia mixtures*. En, Materials and Design, Septiembre 2011, Vol. 35. P. 99-105
- Baumgart, W., Dunham, A., Amstutz, G.** *Process Mineralogy of Ceramics Materials*. Primera Edición. 1985
- Benavides, C., Ramírez, P.** *Evaluación de la mezcla refractaria chamota-yeso en la fabricación de un revestimiento para el proceso de microfundición a la cera perdida aplicando el pre-engaste de esmeraldas colombianas*. Tesis para optar al título de Ingeniero Metalúrgico. Universidad Industrial de Santander. P. 60. 2015
- Boch, P., Niépce, J.C.** *Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications*. Estados Unidos: Isted Ltd. 2007 P. 215-230
- Carter, B. Norton, G.** *Ceramic Materials, Science and Engineering*. First Edition, Nueva York: Springer Science + Business Media. 2007. P. 95, 111, 127, 145, 666
- Carter, R.** *¿Does investment permeability impact jewelry castings?* En, The Santa Fe Symposium on Jewelry. Mayo 2004.

Chattopadhyay, H. *Estimation of solidification time in investment casting process.* En, Advance Manufacture Technology. DOI 10.1007/s00170-010-3057-9. Londres, Diciembre 2010. Vol. 55. P. 35-38

Daza, J.C. *Estudio de las variables determinantes en la tolerancia de las esmeraldas colombianas al método de gemas preengastadas para el proceso de microfundición.* Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2015. P. 119

El Yeso. [En línea] Ingeniería Técnica de Obras Públicas. Escuela Técnica Superior de Ávila. <<http://ocw.usal.es/enseanzas-tecnicas/ciencia-y-tecnologia-de-los-materiales/contenido/TEMA%203%20-%20EL%20YESO.pdf>>

¿Existe realmente el oro puro de 24 quilates? En, <http://www.wisphysics.es/2011/12/existe-realmente-el-oro-puro-de-24-quilates>

Fatu, D. *Kinetics of gypsum dehydration.* En, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Enero 2001. Vol. 65. P. 213-220.

Fernández, J.M. Simulación de una pieza obtenida por fundición metálica. Tesis para obtener el título de Ingeniero Técnica Industrial. Universidad Politécnica de Cataluña. P.30-32. 2011

Fernández, M. *Obtención de una aleación preciosa de bajo punto de fusión para uso en el proceso de micro-fundición con esmeraldas colombianas pre-engastes.* Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2016.

Funk, J.E., Dinger, D.R. *Predictive process control of crowded particulate suspensions.* Estados Unidos. Kluwer Academic Publishers. 1994. P. 641 – 646.

García-Ten, J., Orts, M.J., Saburit, A., Silva, G. *Thermal conductivity of traditional ceramics Part II: Influence of mineralogical composition.* En, Ceramics International, 2010, Vol. 36. P. 2017–2024

García, S., Lira, L., Méndez, E. *Circuito de medición para operar el método transitorio del hilo caliente en la medición de la conductividad térmica de fluidos simples.* En, Simposio de Metrología. Querétaro. 2010.

- Gavrilenko, E.** *Esmeraldas de los Urales (Rusia): Condiciones de formación y caracterización comparativa con las esmeraldas de otros orígenes.* Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. 2003. P. 15-7,59-68, 215-314.
- Hamidouchea, M., Bouaouadja, N., Olagnonb, C., Fantozzib, G.** *Thermal shock behaviour of mulliteceramic.* En, Ceramics International, 2003, Vol. 29. P. 599–609
- Horton, P.** *Investment Power Technology – The present and the future.* En, The Santa Fe Symposium on Jewelry. Mayo 2001. P. 213-239
- Ingo, G.M., Chiozzini, G., Faccenda, V., Bemporad, E., Riccucci, C.** *Thermal and microchemical characterisations of $CaSO_4 \pm SiO_2$ investment materials for casting jewellery alloys.* En, Thermochimica Acta, Abril 1998, Vol. 321. P. 175-183
- Ingo, G.M.** *Termochemical and microstructural study of modified $CaSO_4$ bonded investment with inorganic and organic additives.* En, The Santa Fe Symposium on Jewelry. Mayo 2001. P. 241-251
- Ingo, G.M., Faccenda, V., Chiozzini, G., Riccucci, C., Veroli, C.** *$CaSO_4$ bonded investment for casting of gold-based alloys: study of the thermal decomposition.* En, The Santa Fe Symposium on Jewelry. (P. 163-180). Mayo (1999)
- J, Stevens, R. J, tiand, and J. H, Sharp.** *Polymorphism of Silica.* En, Journal of Materials Science. No. 32. 1997. P. 2929-2935
- Jonas, S., Nadachowski, F., Szwagierczak, D.,** *A New Non-silicate Refractory of Low Thermal Expansion.* En, Ceramics International, 1998, Vol. 24. P. 211-216
- Kobayashi, Y., Ohira, O., Ohashi, Y., Kato, E.** *Effect of firing temperature on bending strength of porcelains for tableware.* En, Journal of the American Ceramic Society. Vol. 75. 1992. P. 1801-1806
- Kolli, M., Hamidouche, M., Fantozzi, G., Chevalier, J.** *Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin.* En, Ceramics International, 2007, Vol. 33. P. 1435–1443

- Kolomeisky, A., Kazantsev, S.** *Physycal-chemical analysis of the factors influencing the behavior of flasks during heating in the jewelry casting process. Development of the optimal model of burnout furnace.* En, The Santa Fe Symposium on Jewelry. Mayo 2004.
- Lee, V., Yeh, T.** *Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics.* En, Materials Science and Engineering. 2008. Vol.485. P. 5 – 13
- Liua, Z., Guoa, Q., Shia, J., Zhaia, G., Liua, L.** *Graphite blocks with high thermal conductivity derived from natural graphite flake.* En, Carbon, Enero 2008, Vol. 46. P. 414-421
- Loewen, R.** *The effect of Additives on the High Temperature Chemistry of Investment Materials.* En, The Santa Fe Symposium on Jewelry. Mayo 1999. P. 181-204.
- Luikov, A., Shashkov, A., Vasiliev, L., Fraiman, Y.** *Thermal conductivity of porous systems.* En, International Journal of Heat Mass Transfer. Vol. 11. P. 117-140. 1968
- Mao, H., Sundman, B., Wang, Z., Saxena, S.K.** *Volumetric properties and phase relations of silica — thermodynamic assessment.* En, Journal of Alloys and Compunds. Vol. 327. 2001. P. 253-262.
- Maoa, H., Sundmana, B., Wangb, Z., Saxenab, S.K.** *Volumetric properties and phase relations of silica — thermodynamic assessment.* En, Journal of Alloys and Compounds, Abril 2001, Vol. 327. P. 253–262
- McCabe, J. F.** *Applied Dental Materials.* Oxford. EditoralBlackwell. 1990. P. 41-46.
- Mezquita, S., Uribe, R., Moreno, R., Baudín, C.** *Resistencia al choque térmico de materiales de alúmina-mullita.* En, Anales de Mecánica de la Fractura, 2001, Vol. 18. P. 190-196
- McKeer, Ian.** *Stone-in-place casting: the investment perspective.* En, The Santa Fe Symposium on Jewelry. Mayo 2004.

Menon, A. *Casting with stones already set into waxes.* [En línea] Setting the Standards. http://www.srs-ltd.co.uk/support/downloads/datasheets/datasheets_casting_with_stns.pdf

Norma ASTM C472-99 (14). Standard Test Methods for Physical Testing of Gypsum, Gypsum Plasters and Gypsum Concrete.

Manual de Arenas para Fundición. American Foundrymen`s Society. (P. 11-12, 29-42). Estados Unidos. (1964)

Norma Técnica Colombiana NTC 1432 (2001). Materiales refractarios. Determinación de la Resistencia al choque térmico.

Pattnaik, S., Karunakar, D.B., Jha, P.K. *Developments in investment casting process—A review.* En, Journal of Materials Processing Technology, Junio 2012, Vol. 212. P. 2332-2348.

Petrillo, L. *La cascarilla cerámica como material escultórico.* Tesis Doctoral, Programa de Bellas. [En línea] Universidad de Barcelona. 2012. http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/104110/03.PETRILLO_3de9.pdf.txt?sequence=19

Propiedades De Los Materiales. [En línea] BuenasTareas.com. Octubre 2010 <<http://www.buenastareas.com/ensayos/Propiedades-De-Los-Materiales/951352.html>>.

Reinbold, J. *Cómo se forman las esmeraldas.* [En línea] <http://www.taringa.net/posts/ciencia-educacion/16289457/Como-es-que-se-crean-estas-joyas-y-piedras-preciosas.html>

Salas, G. [En línea] *Microfusión o cera perdida para cajas de relojes y demás.* Marzo 2008. http://extatico.es/blog_ext/?p=126

Sbornicchia, P., Montesperelli, G., Ingo, G.M., Gusmano, G. *Advances in jewelry microcasting.* En, Thermochemica Acta, Febrero 2004, Vol. 419. P. 195–204

Schuster, H. *Problems, causes and their solutions on stone-in-place casting process: latest developments.* En, The Santa Fe Symposium on Jewelry. Mayo 2000. P. 315-321

Schneider, H., Komarneni, S. *Mullite.* Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2005. P. 155 - 160

Schneider, H., Schreuer, J., Hildmann, B. *Structure and properties of mullite — A review.* En, Journal of the European Ceramic Society. 2008. Vol.28. P.329-344

Segundo Seminario de Fundición de Precisión a la Cera Perdida. Universidad de Antioquia, Medellín. Noviembre 1992. P. 1 – 4

Sivertsen, J. *Wax Setting.* [En línea], Jewelry News Asia. Febrero 1997. http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:UNhHuDXrtSkJ:87.216.18.215/informacion_adicional/adicional_am/INFORMACION/ENGASTAD.DOC+&cd=1&hl=es&ct=clnk&gl=co

SRS. [En línea] Setting the Standards. <http://www.srs-ltd.co.uk/clickset/Further/Further%20Info/20%20Things%20You%20Always%20Wanted%20To%20Know%20%20BMK.pdf>

Strydom, C.A., Hudson-Lamb, D.L., Potgieter, J.H., Dagg, E. *The thermal dehydration of synthetic gypsum.* En, TermochimicaActa. 1995. Vol. 269-270. P. 231-238.

Turcaniova, L., Paholic, G., Mateová, K. *Simulating the thermal decomposition of magnesite.* En, TermochimicaActa. 1996. Vol. 277. P. 75-74

Upadhy, G. K., Das, S., Chandra, U., Paul, A. J. *Modelling the investment casting process: a novel approach for view factor calculations and defect prediction.* En, Applied Math Modelling, Junio 1995, Vol. 19. P. 354-362

Wade, S. *Stone-in-Place casting.* [En línea] Setting the Standards. http://www.srs-ltd.co.uk/technical/datasheet_stonecasting_suzwade.html

Wannarumon, S., Actis Grande, M. *Comparisons of Computer Fluid Dynamic Software Programs applied to Jewelry Investment Casting Process.* En, World Academy of Science, Engineering and Technology, 2009, Vol. 55. P. 88-95




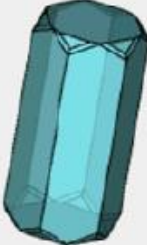


Yaman, B., Cigdem, M. *Effect of particle size variations of gypsum bonded investment powders on metallurgical quality of investment castings.* En, International Journal of Cast Metals Research, DOI 10.1179/136404609X12505973099052, Turquía, 2010, Vol. 23. P. 60-65

Ybarra, R. *Microfusión de Joyería.* [En línea] Biblioteca de Joyería. http://www.raulybarra.com/notijoya/archivosnotijoya5/5microfusion_joyeria.htm

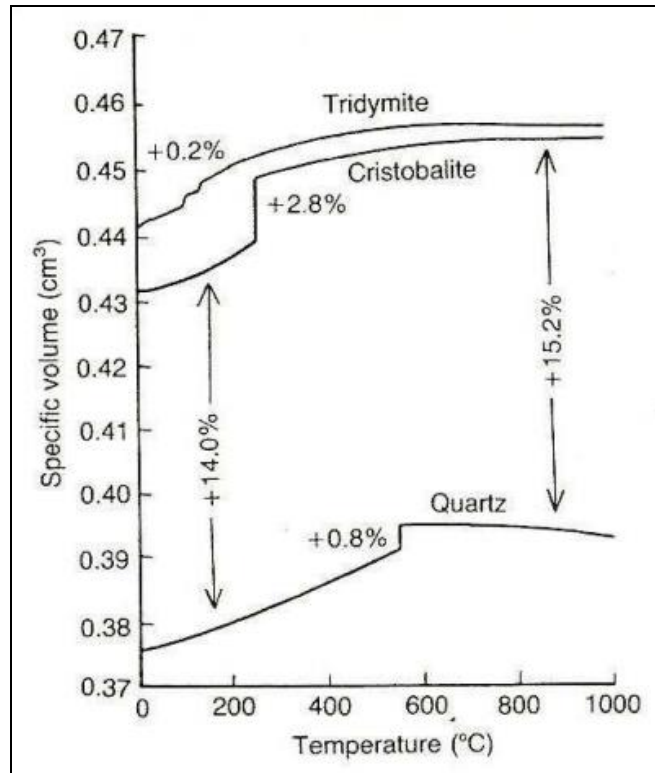
Ybarra, R. *Gemas en Joyería.* [En línea] Biblioteca de Joyería. <http://es.scribd.com/doc/93358762/Las-gemas-en-joyeria>

Wu, S., Shan, D., Lu, S. *Size effects on silica polymorphism.* En, Journal of the American Ceramic Society. Vol. 85. 2002. P. 2590-2592

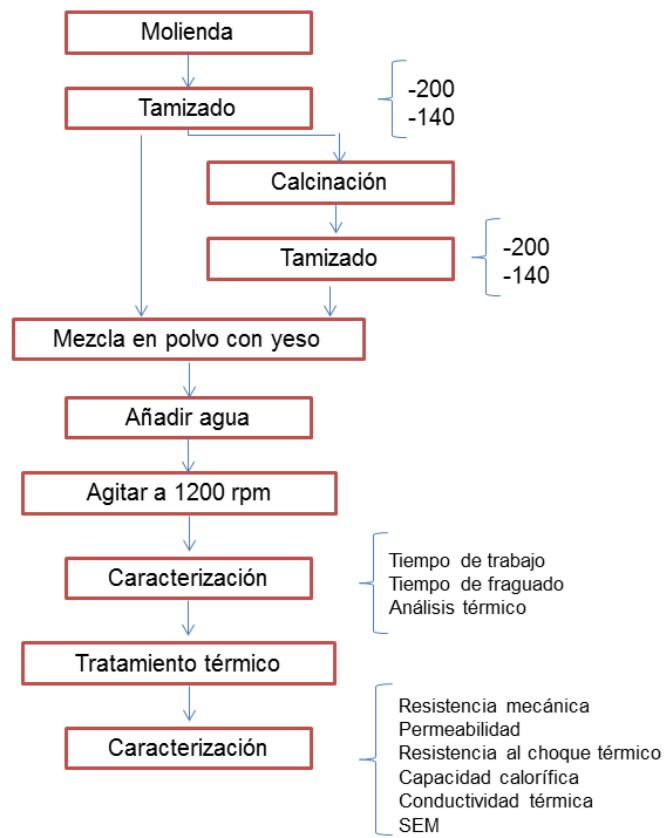
ANEXO 1. Distintas estructuras de los berilos [6]

		
<p>{100}, {101}, {112} Locality: Santa Fé de Bogota Lévy, 1907; Dufrenoy, 1856. In: V.M. Goldschmidt, Atlas der Krystalformen, 1913-1923 (Beryll).</p>	<p>{100}, {001} Locality: Schaitanka, Ural, Russia (Kokscharow); Pont de Barost, France (Lacroix) Kokscharow, 1858; Lacroix, 1897. In: V.M. Goldschmidt, Atlas der Krystalformen, 1913-1923 (Beryll).</p>	<p>{100}, {001}, modified Locality: Mursinka, Ural (Kokscharow); Montjeu (Lacroix) Kokscharow, 1858; Lacroix, 1897. In: V.M. Goldschmidt Atlas der Krystalformen, 1913-1923 (Beryll).</p>
		
<p>{100}, {001}, modified Locality: Schaitanka, Ural Kokscharow, 1858. In V.M. Goldschmidt, Atlas der Krystalformen, 1913-1923 (Beryll).</p>	<p>{100}, {001}, highly modified Locality: Alexander County, North Carolina, USA Holden and Washington, 1887; Davis, 1892. In: V.M. Goldschmidt, Atlas der Krystalformen, 1913-1923 (Beryll).</p>	<p>Tabular {001} Locality: Pingwu, China Mark Holtkamp, 2004</p>

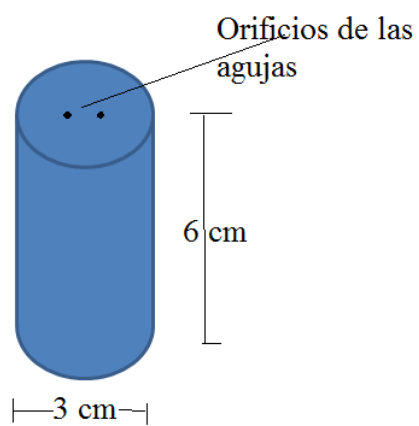
ANEXO 2. Volumen específico de la sílice en función de la temperatura y la forma polimórfica [49]



ANEXO 3. Etapas para la obtención de los revestimientos



ANEXO 4. Esquema de las probetas obtenidas para la medición de la conductividad térmica



**ANEXO 5. Procedimiento de fabricación del revestimiento para
microfundición**

			
Pesar el yeso	Medir el agua (42 mL/100 g de mezcla)	Añadir el yeso al agua	Mezclar de 3 a 3.5 minutos
			
Poner en cámara de vacío por 20 segundos	Verter la mezcla en los cilindros (2"x2)	Poner en cámara de vacío por máx. 90 segundos	Dejar reposar mínimo 2 horas
			
Precalentar el horno a 149 °C	Retirar la base de goma del cilindro	Cargar el horno	Seguir el tratamiento térmico seleccionado

ANEXO 6. Ficha técnica ladrillos de chamota



ERECOS

empresa de refractarios colombianos s.a.

LADRILLOS REFRACTARIOS SILICO-ALUMINOSOS

U-33

Clasificación NTC - 773, ASTM C-27	Super Refractarios Super Duty
Análisis Químico (%)	
Al ₂ O ₃	42.5
SiO ₂	52.5
Fe ₂ O ₃	1.5
TiO ₂	2.0
CaO	0.3
MgO	0.3
Alcalis	0.5
Cono Pirométrico Equivalente (PCE)	34
Temperatura equivalente (°C) NTC -706, ASTM C-24	1763
Porosidad aparente (%) NTC -674, ASTM C-20	20.0 - 24.0
Densidad aparente (g/cm ³) NTC -674, ASTM C-20	2.13 - 2.23
Resistencia a la compresión en frío. Mpa (kg/cm ²) NTC -682, ASTM C-133	25.0 - 37.0 (250 - 370)
Módulo de ruptura en frío. Mpa (kg/cm ²) NTC -682, ASTM C-133	7.5 -13.5 (75 - 135)
Cambio lineal permanente a 1600 °C (%) NTC - 688, ASTM C - 113	0.5C - 2.0 C
Deformación bajo carga en caliente a 1450 °C (%) NTC - 1107, ASTM C - 16	2.0 - 3.5

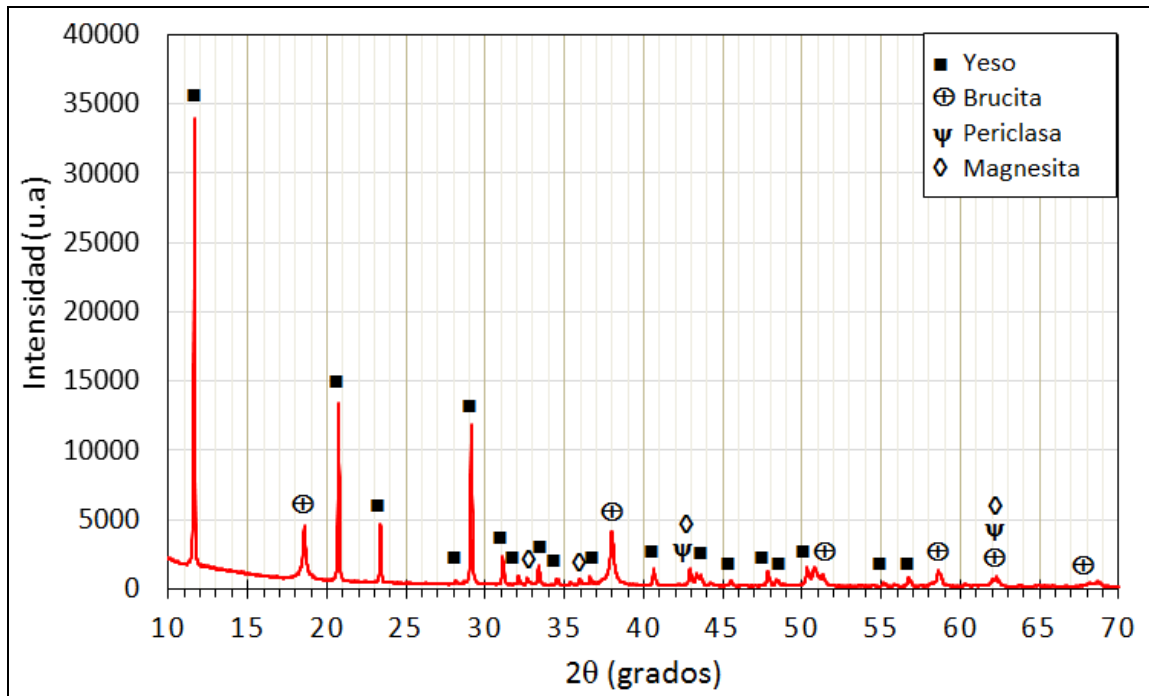
Los datos anteriores se basan en los resultados promedios de las pruebas de control sobre lotes de producción industrial de ladrillos normales prensados de 9" utilizando los procedimientos descritos en las Normas Técnicas Colombianas y ASTM donde ellas sean aplicables y no deben emplearse para efectos de especificaciones garantizadas. Pueden presentarse variaciones de los resultados dependiendo del tamaño, forma o proceso de fabricación.

☞ Contracción

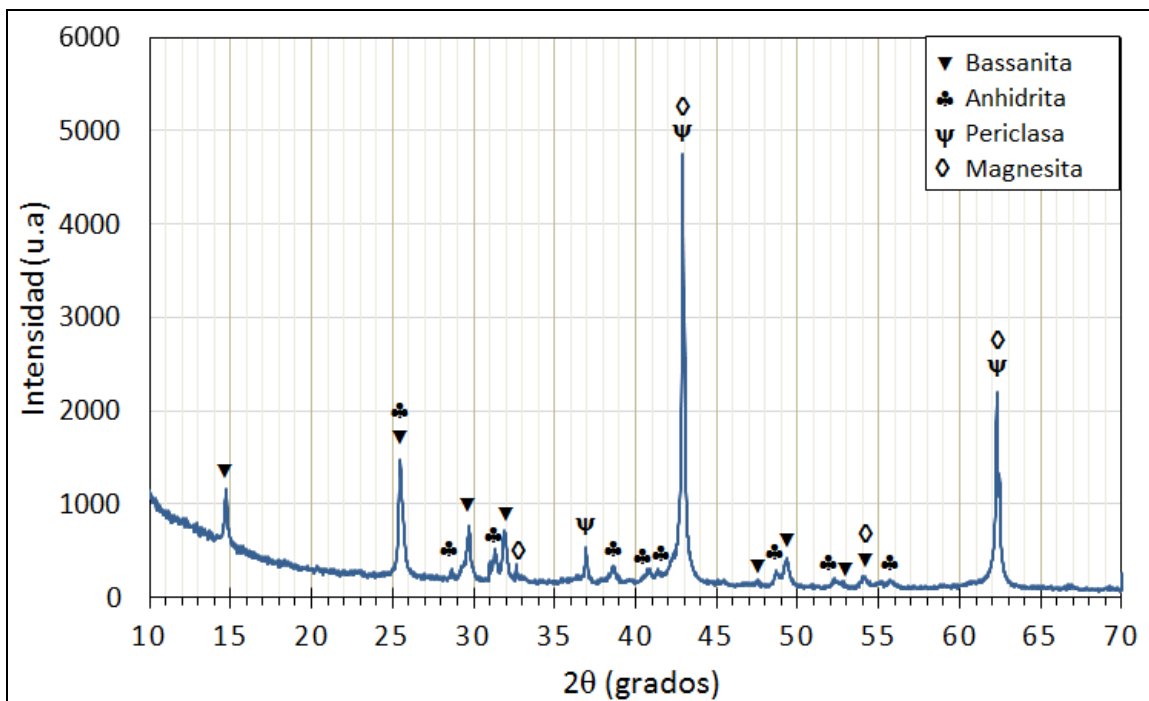
1993-01-17

Todos los derechos reservados © ERECOs

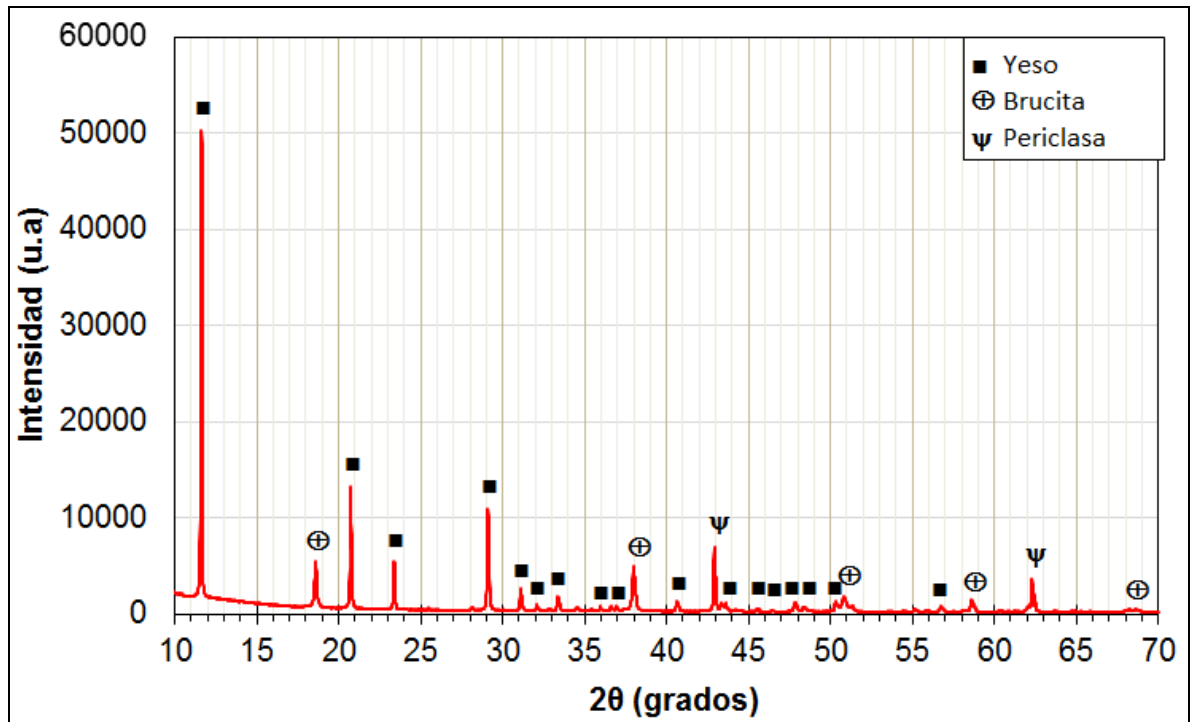
ANEXO 7a. Análisis DRX mezcla magnesita sin calcinar/yeso después del fraguado



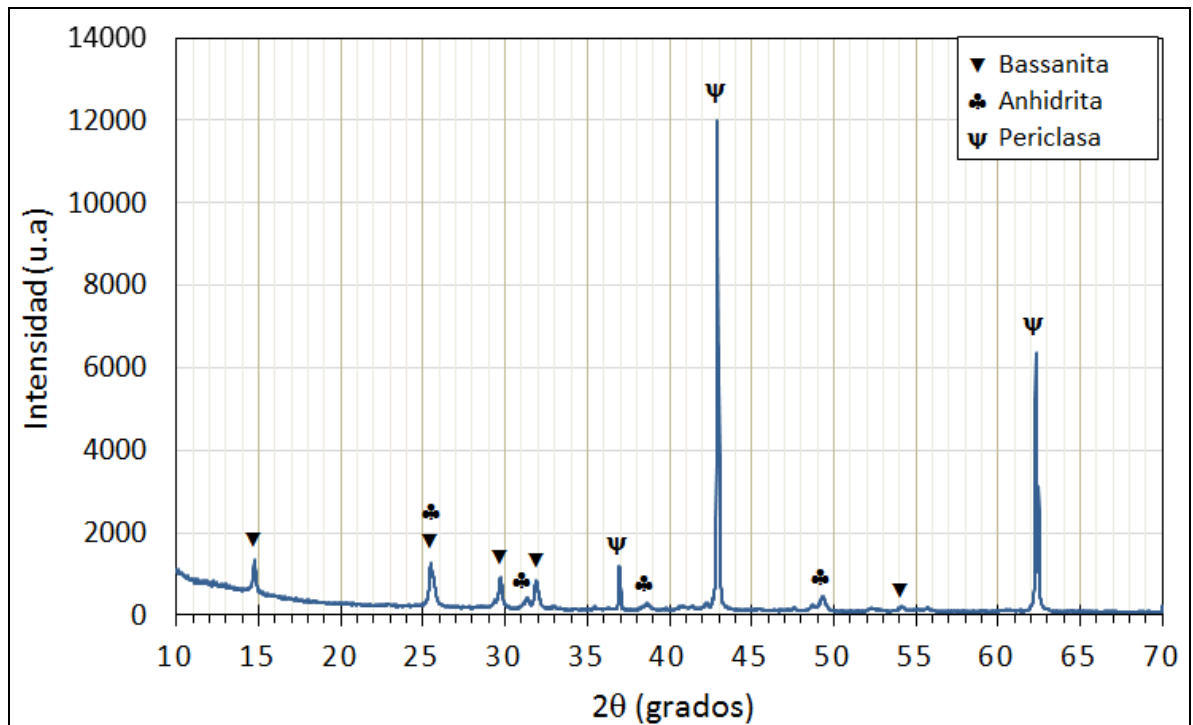
ANEXO 7b. Análisis DRX mezcla magnesita sin calcinar/yeso después del tratamiento térmico



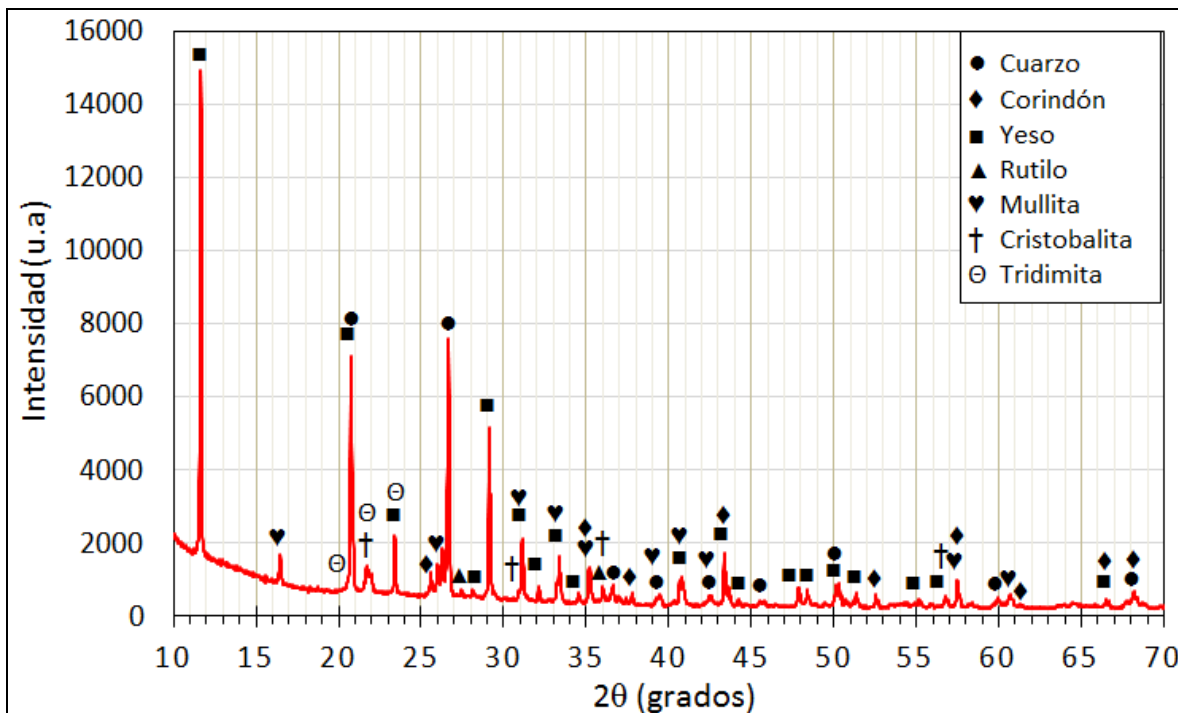
ANEXO 8a. Análisis DRX magnesita calcinada antes de tratamiento térmico



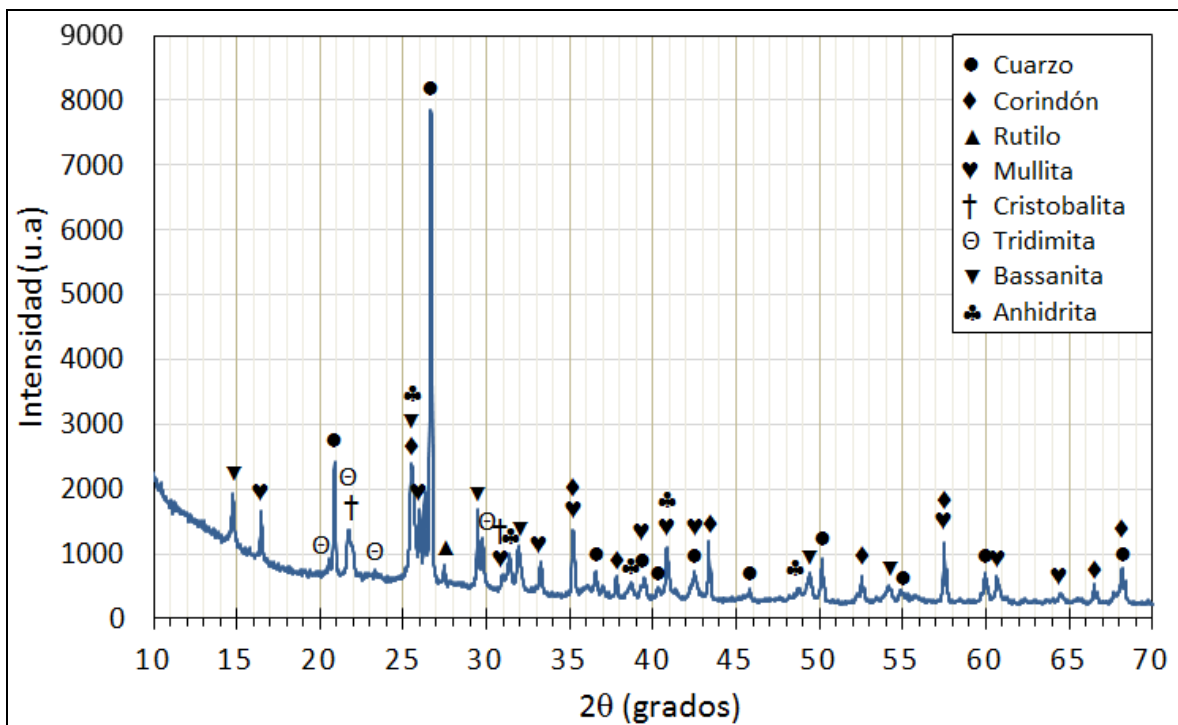
ANEXO 8b. Análisis DRX magnesita calcinada después de tratamiento térmico



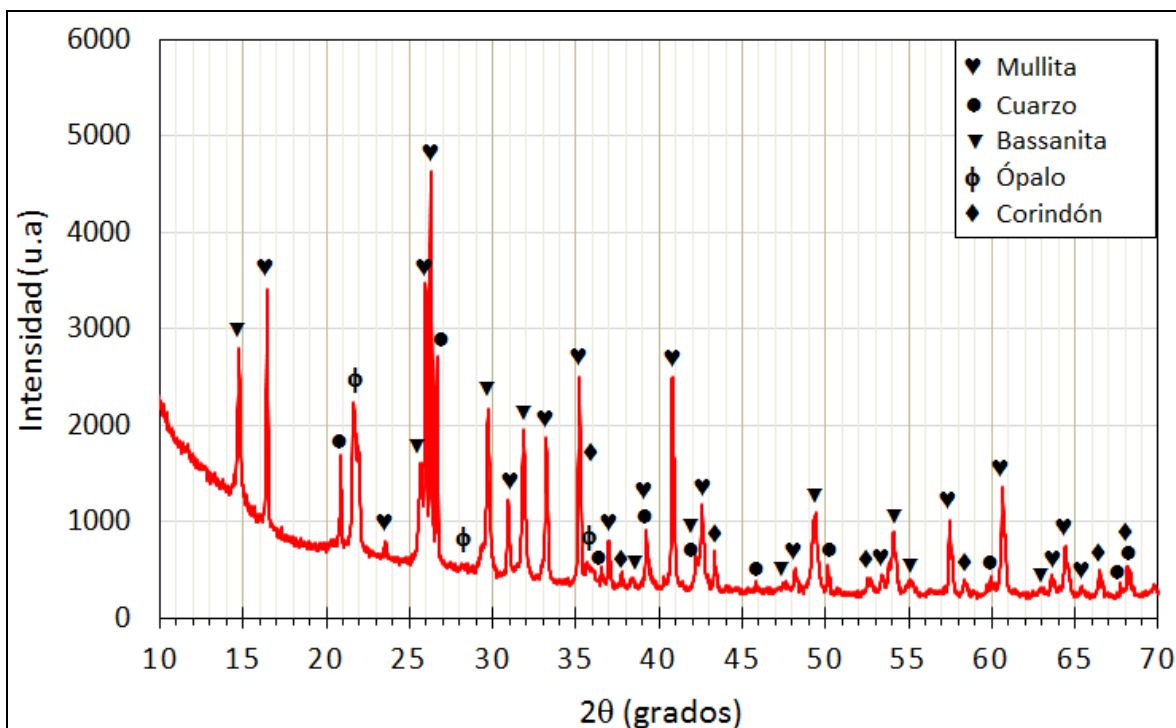
ANEXO9a. Análisis DRX mezcla chamota-yeso antes de tratamiento térmico



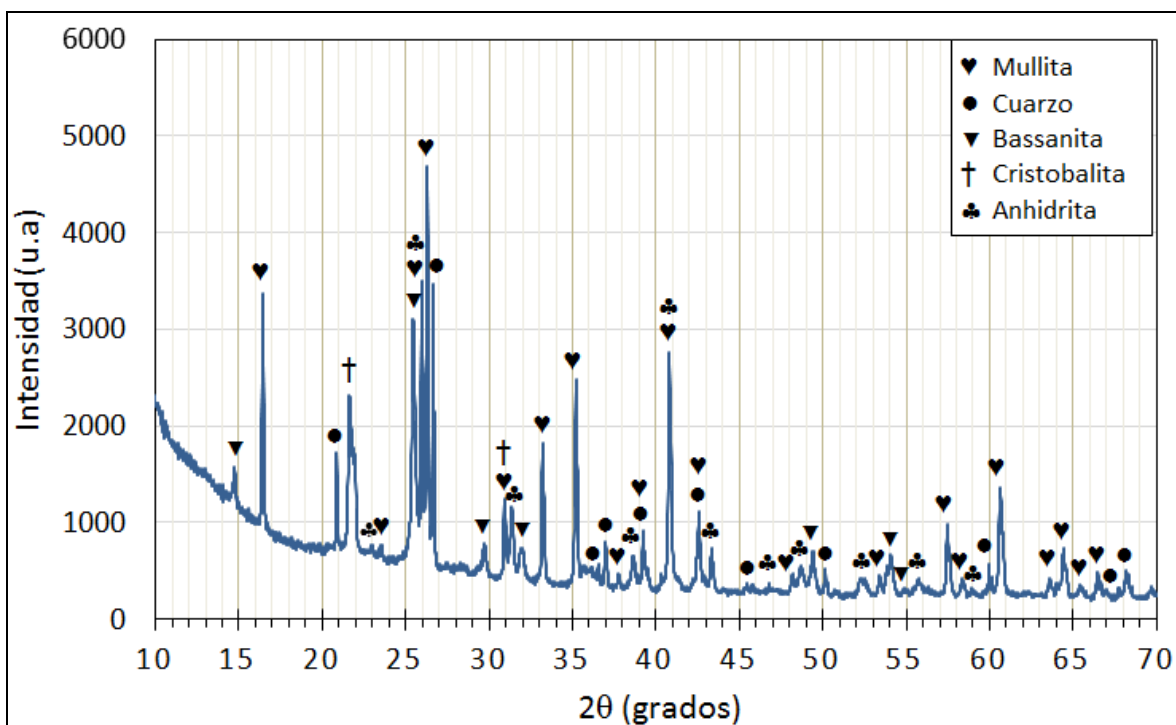
ANEXO 9b. Análisis DRX mezcla chamota-yeso después de tratamiento térmico



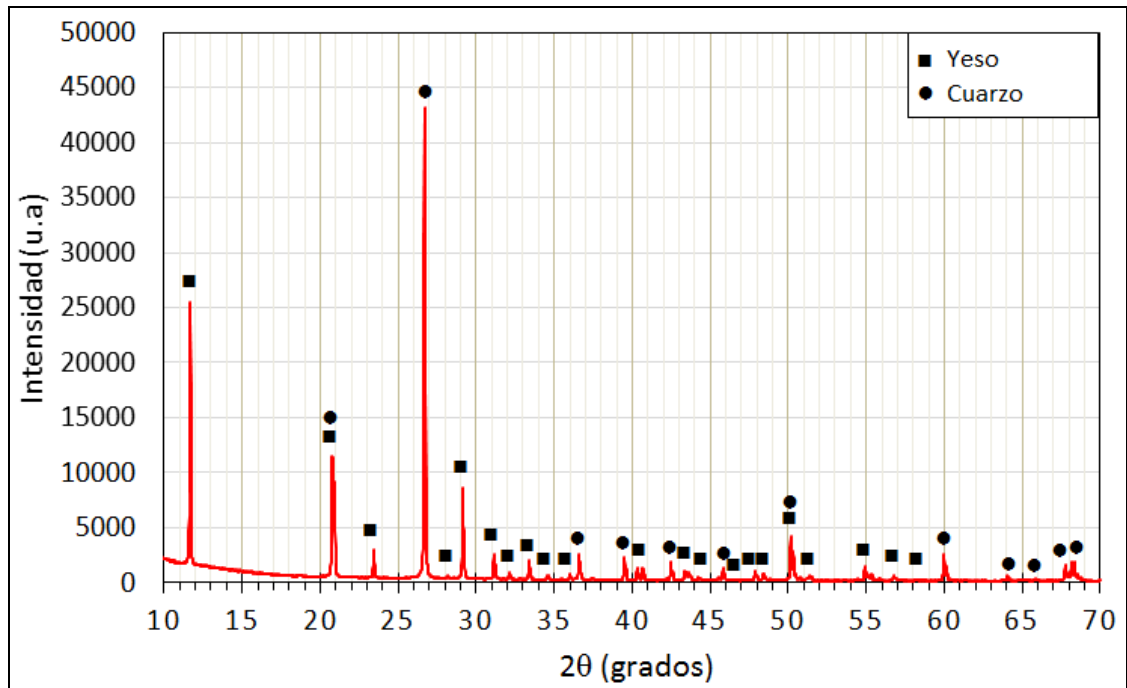
ANEXO 10a. Análisis DRX mezcla mullita-yeso antes de tratamiento térmico



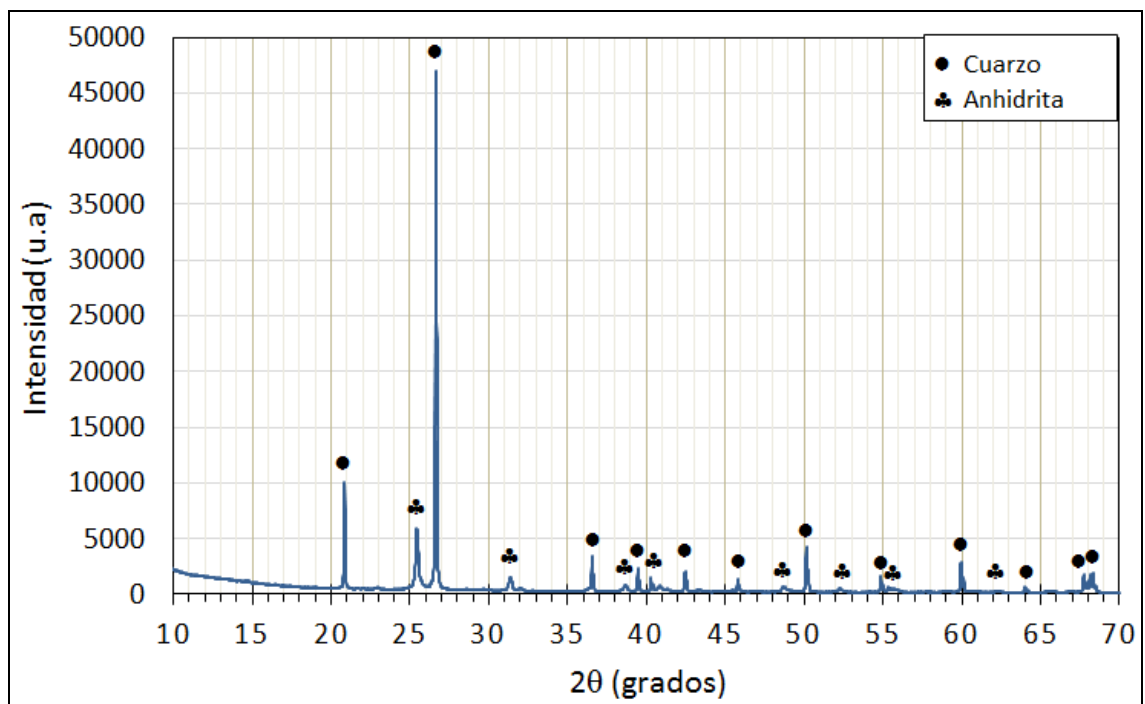
ANEXO 10a. Análisis DRX mezcla mullita-yeso después de tratamiento térmico



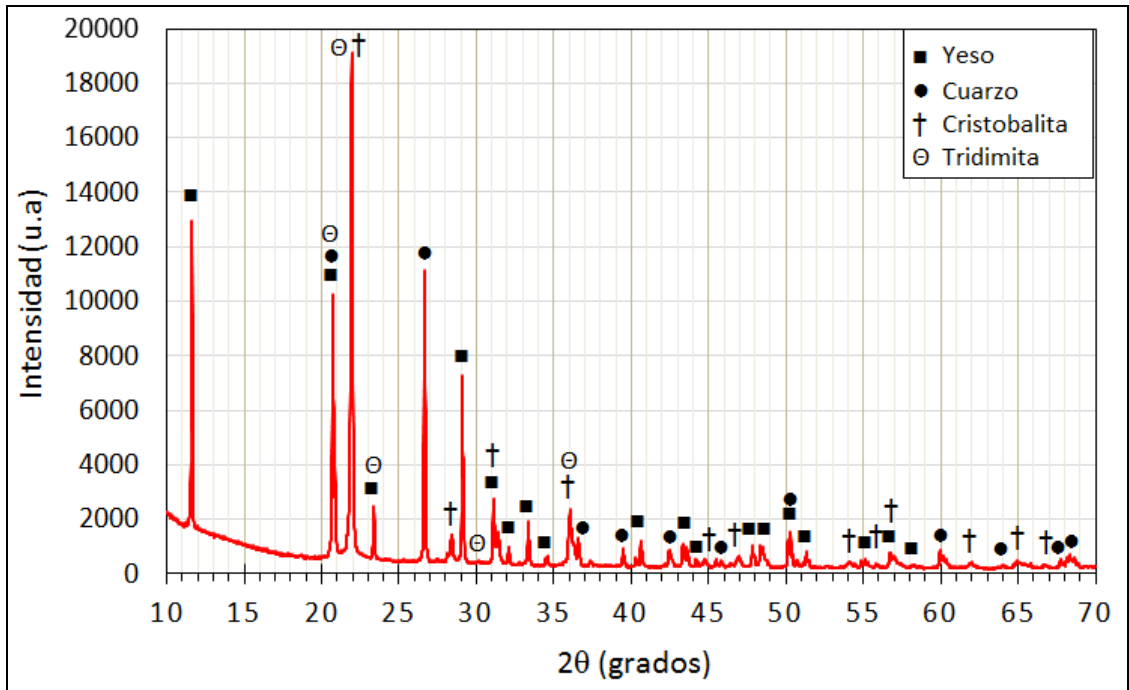
ANEXO 11a. Análisis DRX mezcla sílice natural-yeso antes de tratamiento térmico



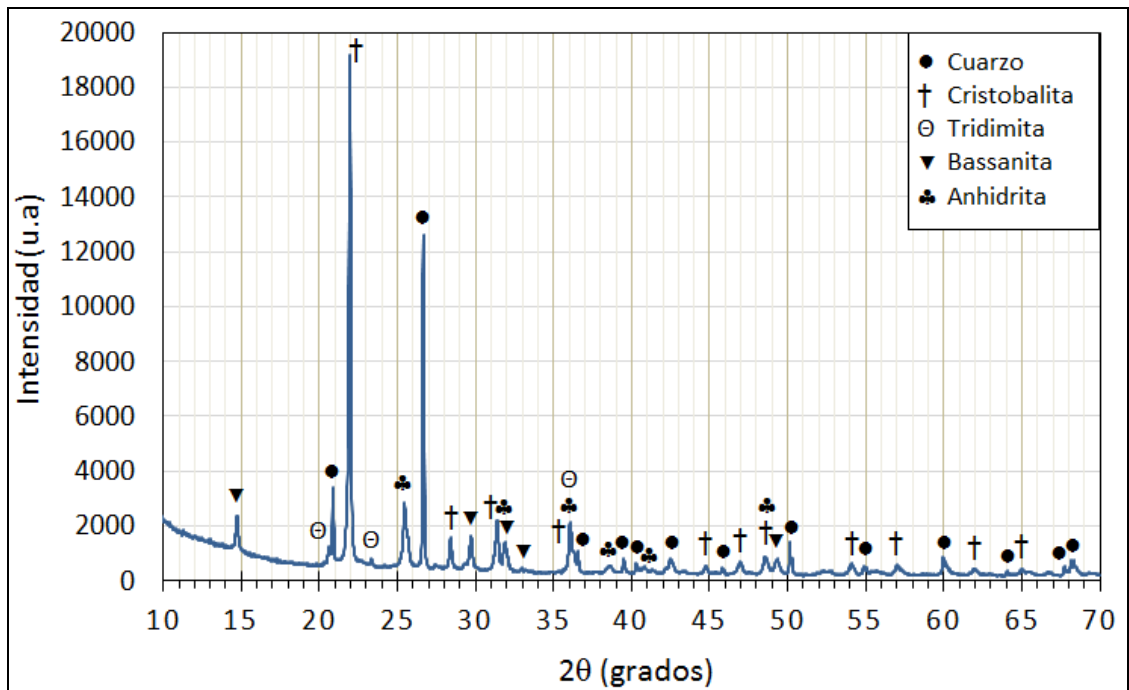
ANEXO 11b. Análisis DRX mezcla sílice natural-yeso después de tratamiento térmico



ANEXO 12c. Análisis DRX mezcla sílice calcinada-yeso antes de tratamiento térmico



ANEXO 12d. Análisis DRX mezcla sílice calcinada-yeso después de tratamiento térmico



ANEXO 13. Capacidad calorífica en función de la temperatura para los revestimientos desarrollados

T (°C)	$C_p \left(\frac{J}{kgK} \right)$						
	Diamante Kerr ®	Chamota/yeso		Mullita/yeso		Sílice natural/yeso	
		75/25 50 mL agua	70/30 50 mL agua	75/25 50 mL agua	70/30 50 mLagua	72/28 50 mLagua	70/30 50 mLagua
25	590	154	198	308	387	210	218
100	473	123	159	246	310	168	174
200	377	98	126	196	247	133	139
300	318	83	106	165	208	112	116

ANEXO 15. Piezas fundidas obtenidas con revestimiento chamota/yeso (a) y mullita/yeso (b)

a. Piezas fundidas con revestimiento chamota/yeso 75/25 y 50 mililitros de agua, y aleación Zn-Al (70%-30%), con punto de fusión de 520°C y temperatura de colada de 650°C

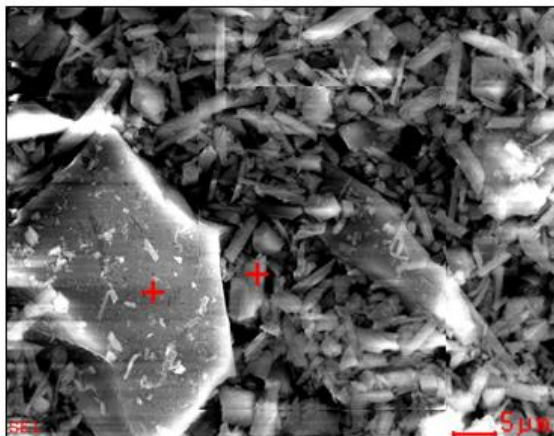


b. Piezas fundidas con revestimiento mullita/yeso/yeso 75/25 y 50 mililitros de agua. Izquierda: aleación Ag-Cu (50%-50%), colada a una temperatura de 970°C. Derecha: aleación Zn-Al (70%-30%), con punto de fusión de 520°C y temperatura de colada de 650°C



ANEXO 16. Análisis EDS del revestimiento comercial

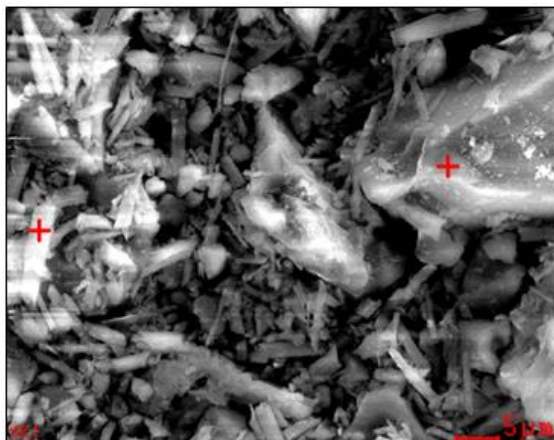
38 mililitros de agua



Element	Wt%	At%
O	43.89	58.48
Si	49.53	37.60
S	03.15	02.10
Ca	03.43	01.82

Element	Wt%	At%
O	46.16	63.75
Si	18.29	14.39
S	16.44	11.33
Ca	19.10	10.53

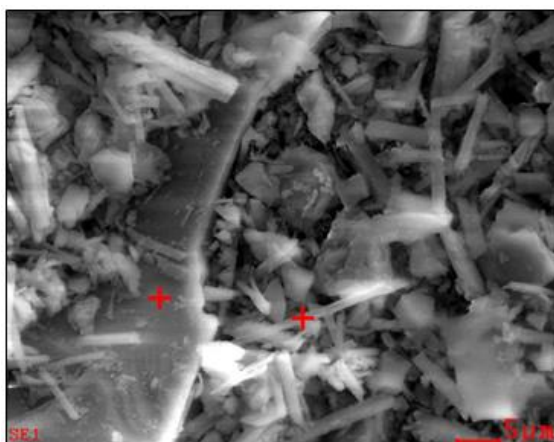
40 mililitros de agua



Element	Wt%	At%
O	44.29	58.86
Si	49.35	37.36
S	03.08	02.04
Ca	03.28	01.74

Element	Wt%	At%
O	46.30	63.26
Si	23.70	18.44
S	14.21	09.69
Ca	15.78	08.61

42 mililitros de agua

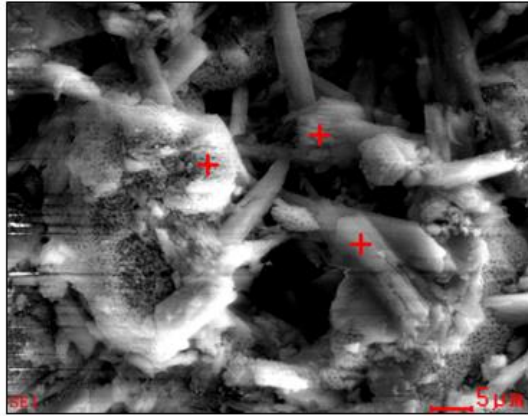


Element	Wt%	At%
O	47.80	62.32
Si	45.23	33.59
S	03.51	02.28
Ca	03.46	01.80

Element	Wt%	At%
O	47.74	64.74
Si	22.17	17.12
S	13.64	09.23
Ca	16.45	08.90

Anexo 17. Análisis EDS de la mezcla magnésita calcinada – yeso

Malla -200, proporción 70-30 con 60 mililitros de agua

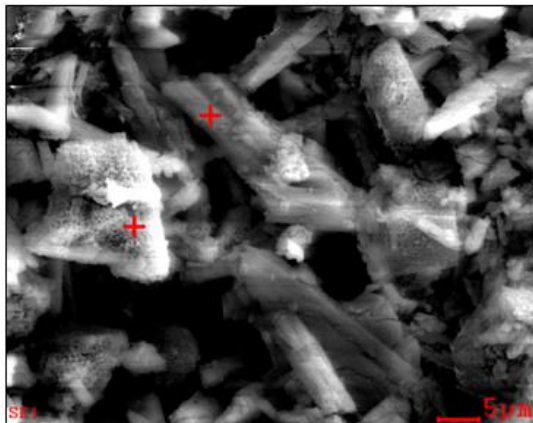


Element	Wt%	At%
O	42.75	60.15
Mg	13.38	12.38
S	20.13	14.13
Ca	23.74	13.33

Element	Wt%	At%
O	43.67	61.29
Mg	11.88	10.97
S	20.32	14.23
Ca	24.13	13.52

Element	Wt%	At%
O	38.97	50.31
Mg	53.09	45.10
S	03.85	02.48
Ca	04.09	02.11

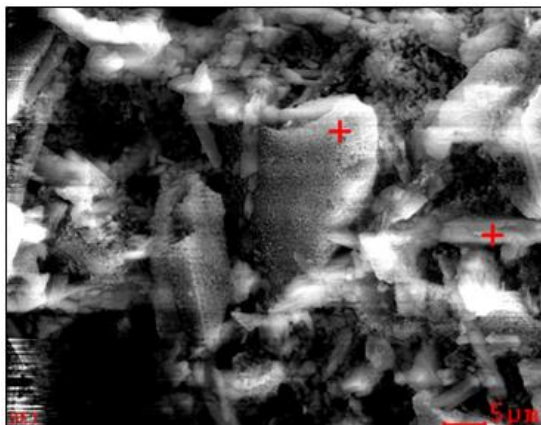
Malla -200, proporción 60-40 con 60 mililitros de agua



Element	Wt%	At%
O	35.30	47.61
Mg	47.10	41.81
S	08.19	05.51
Ca	09.41	05.06

Element	Wt%	At%
O	41.16	59.44
Mg	09.06	08.61
S	22.56	16.26
Ca	27.22	15.69

Malla -140, proporción 60-40 con 60 mililitros de agua

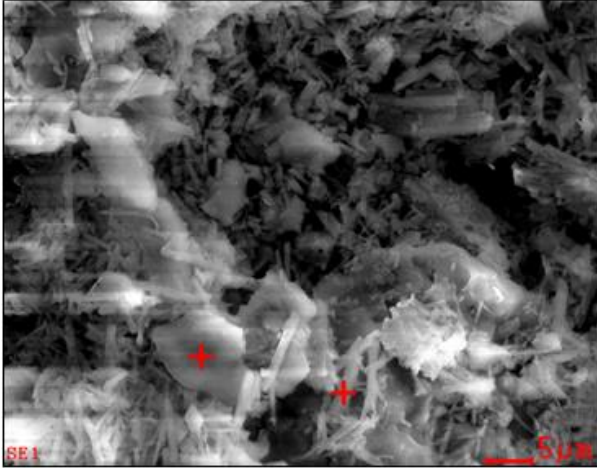


Element	Wt%	At%
O	37.88	49.12
Mg	54.32	46.35
S	03.72	02.41
Ca	04.08	02.11

Element	Wt%	At%
O	36.41	53.25
Mg	21.46	20.66
S	10.33	07.53
Ca	31.80	18.56

ANEXO 18. Análisis EDS de las mezclas chamota-yeso

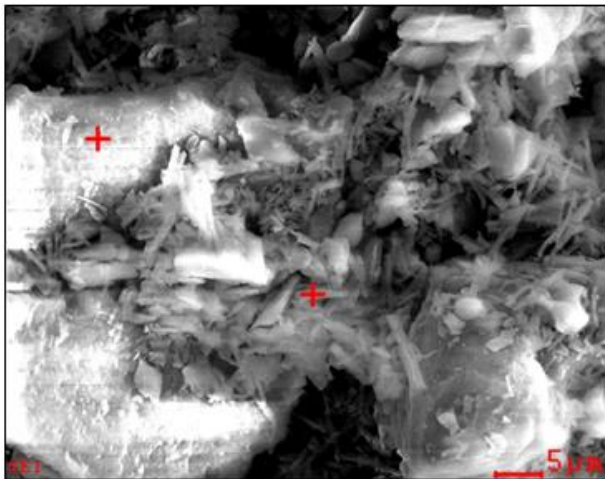
Malla -140, proporción 75-25 con 55 mililitros de agua



Element	Wt%	At%
C	04.89	08.74
O	38.91	52.24
Al	15.46	12.31
Si	17.00	13.01
S	07.94	05.32
K	02.41	01.32
Ca	09.27	04.97
Fe	02.65	01.02

Element	Wt%	At%
O	42.84	59.58
Na	00.25	00.24
Al	09.25	07.63
Si	17.53	13.88
S	13.14	09.12
K	01.70	00.96
Ca	15.05	08.35

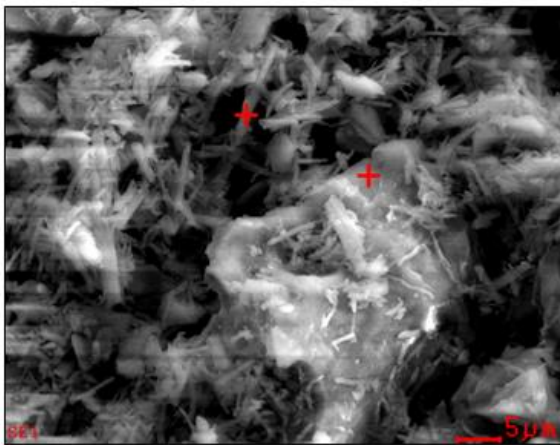
Malla -140, proporción 75-25 con 50 mililitros de agua



Element	Wt%	At%
O	39.36	54.07
Al	24.74	20.15
Si	26.46	20.70
S	02.18	01.50
Ca	02.52	01.38
Ti	01.11	00.51
Fe	02.69	01.06

Element	Wt%	At%
O	39.14	56.56
Al	09.99	08.56
Si	08.18	06.73
S	17.35	12.51
Ca	21.26	12.27
Ti	01.05	00.51
Fe	01.18	00.49

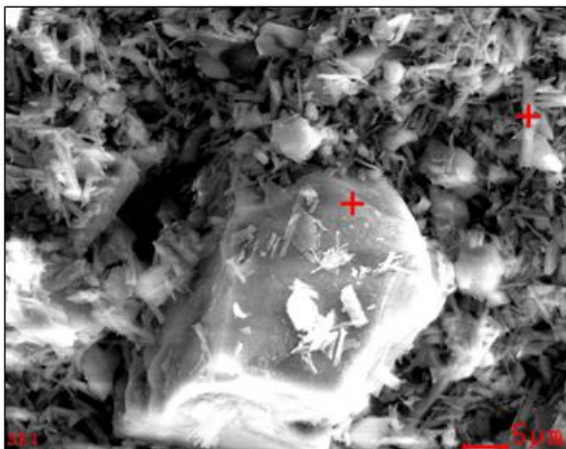
Malla -200, proporción 75-25 con 55 mililitros de agua



Element	Wt%	At%
O	48.29	63.27
Al	14.22	11.05
Si	24.47	18.26
S	03.60	02.35
K	02.51	01.35
Ca	03.81	01.99
Ti	01.38	00.60

Element	Wt%	At%
O	48.45	66.48
Al	05.48	04.45
Si	05.79	04.53
S	18.03	12.35
Ca	21.54	11.80

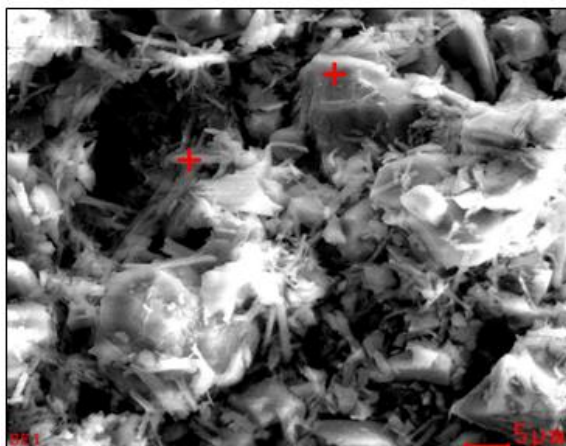
Malla -200, proporción 75-25 con 50 mililitros de agua



Element	Wt%	At%
O	50.60	64.85
Al	02.38	01.81
Si	40.88	29.85
S	02.71	01.73
Ca	03.01	01.54

Element	Wt%	At%
C	01.40	02.56
O	44.96	61.85
Al	05.39	04.40
Si	11.70	09.17
S	15.56	10.68
Ca	18.50	10.16

Malla -200, proporción 80-20 con 50 mililitros de agua

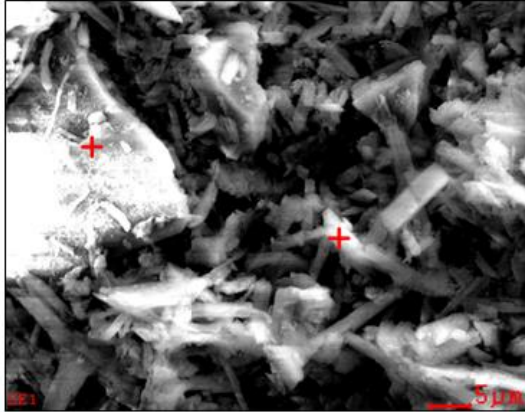


Element	Wt%	At%
O	41.16	55.09
Al	45.00	35.72
Si	06.99	05.33
S	02.59	01.73
Ca	02.70	01.45
Fe	01.02	00.39

Element	Wt%	At%
C	01.33	02.44
O	45.29	62.46
Al	05.83	04.77
Si	08.60	06.76
S	16.58	11.41
Ca	20.37	11.21

ANEXO 19. Análisis EDS de las mezclas mullita-yeso

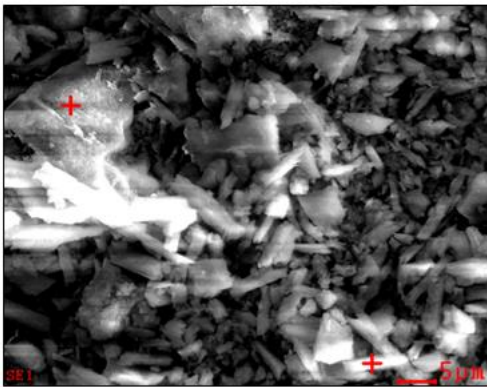
Malla -140, proporción 80-20 con 40 mililitros de agua



Element	Wt%	At%
C	01.04	01.90
O	38.42	52.75
Al	20.03	16.31
Si	27.71	21.67
S	04.70	03.22
Ca	05.06	02.77
Ti	01.61	00.74

Element	Wt%	At%
O	48.76	66.57
Al	06.56	05.31
Si	05.63	04.38
S	18.01	12.27
Ca	21.05	11.47

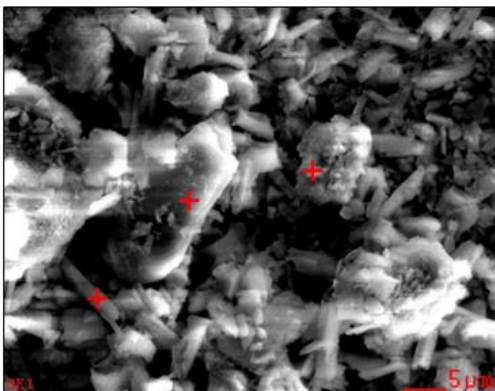
Malla -200, proporción 75-25 con 50 mililitros de agua



Element	Wt%	At%
O	46.86	61.37
Al	24.86	19.31
Si	19.16	14.30
S	02.96	01.94
Ca	03.17	01.66
Ti	01.15	00.51
Fe	01.17	00.44

Element	Wt%	At%
O	42.14	60.61
Al	06.34	05.41
Si	05.54	04.54
S	21.23	15.24
Ca	24.75	14.21

Malla -200, proporción 70-30 con 55 mililitros de agua

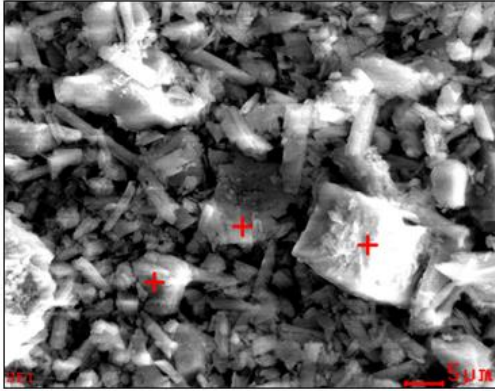


Element	Wt%	At%
O	44.09	58.92
Al	04.00	03.17
Si	42.00	31.98
S	04.79	03.20
Ca	05.12	02.73

Element	Wt%	At%
O	46.37	60.55
Al	34.29	26.55
Si	07.05	05.24
S	05.32	03.46
Ca	05.38	02.80

Element	Wt%	At%
O	49.49	67.10
Al	06.36	05.12
Si	06.73	05.20
S	17.23	11.66
Ca	20.19	10.93

Malla -200, proporción 70-30 con 60 mililitros de agua



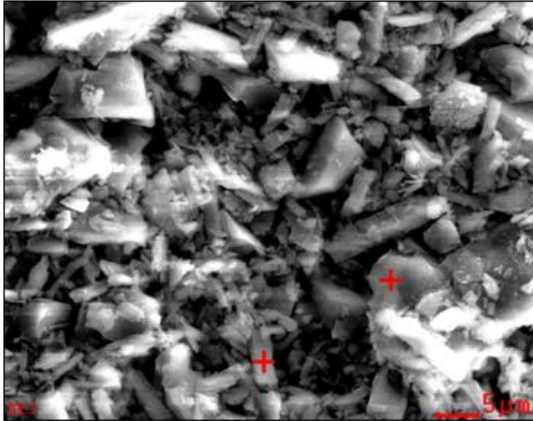
Element	Wt%	At%
O	40.53	55.89
Al	20.30	16.60
Si	23.79	18.69
S	05.64	03.88
Ca	06.23	03.43
Ti	01.97	00.91
Fe	01.53	00.60

Element	Wt%	At%
O	43.65	61.80
Al	08.12	06.82
Si	05.66	04.57
S	19.59	13.84
Ca	22.97	12.98

Element	Wt%	At%
O	34.96	49.96
Al	26.74	22.66
Si	19.62	15.97
S	07.77	05.54
Ca	08.05	04.59
Ti	01.79	00.85
Fe	01.07	00.44

ANEXO 20. Análisis EDS de las mezclas sílice sin calcinar-yeso

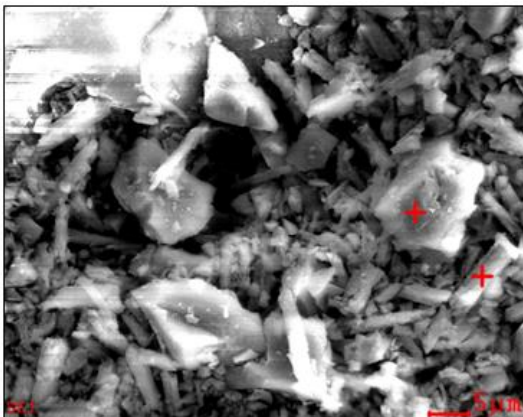
Malla -200, proporción 68-32 con 50 mililitros de agua



Element	Wt%	At%
O	48.61	63.54
Si	40.09	29.85
S	05.51	03.59
Ca	05.79	03.02

Element	Wt%	At%
O	47.53	65.67
Si	14.65	11.53
S	16.30	11.24
Ca	19.09	10.53
Fe	01.48	00.59

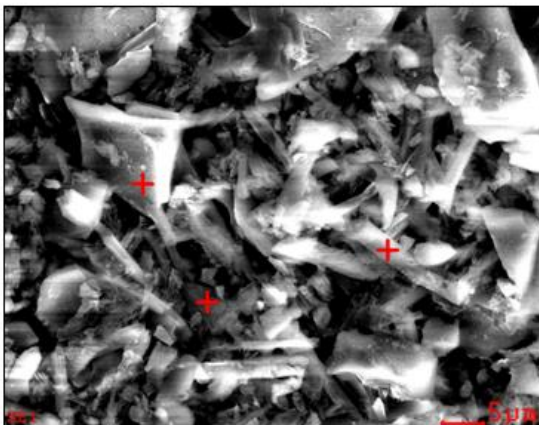
Malla -200, proporción 70-30 con 50 mililitros de agua



Element	Wt%	At%
O	42.41	57.37
Si	46.88	36.12
S	05.40	03.64
Ca	05.30	02.86

Element	Wt%	At%
O	44.53	62.57
Al	00.38	00.31
Si	15.07	12.06
S	18.66	13.08
Ca	21.37	11.98

Malla -200, proporción 72-28 con 50 mililitros de agua



Element	Wt%	At%
O	33.18	48.09
Si	48.28	39.85
S	09.21	06.66
Ca	09.33	05.39

Element	Wt%	At%
O	39.47	57.87
Si	16.23	13.55
S	18.07	13.22
Ca	26.23	15.35

Element	Wt%	At%
O	43.78	62.46
Si	10.89	08.85
S	20.12	14.33
Ca	25.21	14.36