

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ÁREA DE POSGRADO  
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA**



Evaluación de arcilla caolín para incrementar la resistencia a la corrosión por emisiones gaseosas con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ).

que presenta para obtener el grado de DOCTOR

José Alonso Valenzuela Gutiérrez

**DIRECTOR DE TESIS**

Dr. Álvaro González Ángeles

**CO DIRECTOR DE TESIS**

Dr. Jorge López Cuevas

**Mexicali B.C.**

**Noviembre 2019**

## **Dedicatorias**

Dedico el resultado de este trabajo a todas y cada una de las personas que siempre han estado a mi lado acompañándome y brindándome su incondicional apoyo, el cual siempre me ha servido de soporte cuando más he necesitado retomar el rumbo de mi propósito. A mi madre quien siempre ha estado presente en mí vida ofreciendo siempre hasta el último esfuerzo de su vida, por el hecho de que cada uno de sus hijos logre cumplir cada una de sus metas. A mi esposa quien ha estado a mi lado acompañándome en los días largos que ha necesitado este trabajo. A mis hermanos, Juan, y demás familia que siempre estuvieron al pendiente de cualquier cosa que yo pudiera necesitar.

## **Agradecimientos**

En primer lugar deseo expresar mi agradecimiento al director de esta tesis, el Dr. Alvaro Gonzalez Ángeles y a mi Co director el Dr. Jorge Lopez Cuevas, por la dedicación y apoyo que me brindaron en este trabajo, por el respeto a mis sugerencias e ideas y por la dirección y el rigor que ha facilitado a las mismas. Así mismo, agradezco al personal del departamento de Ingeniería Mecánica de la UABC por el soporte que me otorgaron durante el desarrollo del proyecto.

## Índice general

Índice de figuras	IV
Índice de tablas	VII
Resumen	VIII
Abstract	X
Planteamiento del problema.	XI
Justificación.	XII
Objetivo.	XII
Objetivos específicos.	XII
Metas.	XIII
Hipótesis.	XIII
<b>Capítulo 1. Antecedentes del proyecto</b>	
1.1 Introducción a los cerámicos en la fabricación de quemadores.	1
1.2 Refractarios.	2
1.3 Clasificación de los refractarios.	2
1.3.1 Refractarios de arcilla.	4
1.3.1.1 Definición de arcilla y su clasificación.	4
1.3.1.2 Arcillas comunes.	9
1.3.1.3 Arcillas especiales.	9
1.3.1.4 Caolines.	10
1.3.1.5 Caolines primarios.	11
1.3.1.6 Caolines Secundarios.	12
1.3.2 Refractarios de sílice.	17
1.3.3 Refractarios básicos.	18
1.3.4 Refractarios especiales.	18
1.4 Tantalio, Niobio y Zirconio como materiales resistentes a la corrosión.	18
1.5 Estructuras laminares.	20
1.6 Diagramas de fases de las cerámicas.	26
1.7 Propiedades mecánicas y térmicas de los cerámicos.	30

1.7.1	Conductividad térmica.	31
1.7.2	Esfuerzos térmicos.	31
1.8	Proceso de conformado de refractario.	32
1.8.1	Molino.	32
1.8.2	Tamizado.	34
1.8.3	Compactación.	35
1.8.4	Reacción de estado sólido.	37
1.9	Técnicas de caracterización.	39
1.9.1	Difracción de rayos X.	40
1.9.2	Fluorescencia de rayos X.	41
1.9.3	Microscopia electrónica de barrido (SEM).	43
1.9.4	Introducción a los métodos termo analíticos.	45
1.9.4.1	Dilatometría.	45
1.9.4.2	Calorimetría.	45
1.9.4.3	Análisis térmico diferencial (DTA).	46
1.9.4.4	DTA filosilicatos.	47
1.10	Corrosión.	48
1.10.1	Degradación específica de materiales refractarios.	49
1.10.2	Degradación de refractarios básicos.	50
1.10.3	Degradación de refractarios de alta alúmina.	51
1.10.4	Degradación de refractarios de alta alúmina con arcilla.	51
 <b>Capítulo 2 Metodología.</b>		
2.1	Materias primas.	52
2.2	Pesado de las muestras.	55
2.3	Procesamiento de polvos.	56
2.4	Compactación de polvos.	57
2.5	Separación mecánica.	58
2.6	Análisis granulométrico.	59
2.7	Sinterización de muestras.	60
2.8	Determinación de la densidad.	61

2.9 Determinación simultanea de curvas de flujo de calor y TG.	62
2.10 Caracterización por EDS, XRF y SEM	64
2.11 Degradación	67
<b>Capítulo 3 Desarrollo experimental y resultados</b>	
3.1 Obtención de los materiales refractarios.	70
3.2 Preparación y codificación de muestras refractarias.	71
3.3 Formulación de mezclas para sinterización.	75
3.4 Análisis por fluorescencia de rayos X.	77
3.5 Imágenes por microscopia electrónica de barrido.	80
3.6 Análisis por difracción de rayos X.	81
3.7 Propiedades mecánicas y térmicas.	83
3.8 Resultados del análisis de calorimetría diferencial de barrido.	86
3.9 Resultado del análisis de ATG.	87
3.10 Ensayos de corrosión estática (gain weight test)	88
3.11 Prueba de corrosión por inmersión estática.	92
3.12 Resultados de difractogramas bajo interaccion en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	92
<b>Conclusión.</b>	96
<b>Bibliografía.</b>	98

## Índice de figuras

1.1 Clasificación de la familia de los filosilicatos (di: dioctaédrico, tr: trioctaédrico) en relación con su mineralogía correspondiente.	5
1.2 Estructuras monómeras básicas de filosilicatos junto con la disposición en hoja tetraédrica y octaédrica.	6
1.3 a) Vista parcial de una hoja octaédrica (con una ocupación completa); b) en una hoja trioctaédrica 1/3 de los octaedros no están ocupados y la distorsión de la red favorece la presencia de posiciones vacantes.	7
1.4 Representación estructural esquemática de los tres grupos principales de la familia de los filosilicatos.	8
1.5 Clasificación de los materiales arcillosos de aplicación cerámica.	9
1.6 Estructura de alúmina alfa (corundum)	20
1.7 Estructura de corundum en $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) vista superior de la estructura corundum, c) octaedro de la estructura de $\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	22
1.8 Estructura de la mullita, a) estructura promedio, b) desplazamiento atómico alrededor de las vacancias de oxígeno.	23
1.9 Tetraedros de sílice producidos por estructuras laminares en forma hexagonal, que son la base de las arcillas y otros minerales.	24
1.10 Estructura laminar de los silicatos que forma la base de las arcillas (a) caolinita y (b) montmorillonita.	25
1.11 Diagrama de fase sílice – alúmina.	26
1.12 Superficie de óxido de aluminio sinterizado 10 $\mu$ m.	29
1.13 Molino atricionador.	32
1.14 Diagrama esquemático de compactación.	36
1.15 Crecimiento de grano durante el proceso de sinterización.	38
1.16 Difracción de rayos X.	40
1.17 Principio de medición por fluorescencia de rayos X.	42
1.18 Descripción esquemática de un SEM.	44
1.19 Esquema de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).	46
2.1 Material de arcilla caolinitica extraída de la mina San Jorge	52
2.2 Material alúmina Sigma Aldrich	53

2.3 Material pentóxido de tantalio Sigma Aldrich	54
2.4 Balanza analítica Scientech ZSA210	55
2.5 Atritor Union Process, ½ hp, 760 cc, control electrónico Baldor.	56
2.6 a) Prensa para el conformado de muestras, b) punzón y matriz de conformado para muestras circulares.	57
2.7 a) Cuarteador universal o divisor mecánico de muestra .Tamaño máximo de agregado 2". b) Agitador de 8 tamices Ro Tap Modelo RX-29 9. Para 278 movimientos rotativos y 150 trepidatorios por minuto.	58
2.8 Curva de distribución granulométrica.	59
2.9 Formulación para el ciclo de sinterizado.	60
2.10 Muestras sinterizadas a 1150 °C, dentro del horno de mufla para laboratorio centro tech ST-1200.	61
2.11 STA 6000 analizador térmico simultaneo.	62
2.12 Equipo Shimadzu EDX 800 HS.	64
2.13 Equipo Bruker Modelo S4 PIONNER.	65
2.14 Microscopio electrónico de barrido JSM-5310 JOEL.	66
2.15 Desecador de boro silicato.	67
2.16 Matraz Erlenmeyer con muestras a ensayar en ácido sulfúrico.	68
2.17 Horno eléctrico E.W. Bowman.	69
3.1 Coordenadas de localización de la mina San Jorge.	70
3.2 a) Zona de extracción a una distancia de 100 m, b) imagen a pie de distancia de la zona de extracción.	71
3.3 Arcilla caolinitica mina San Jorge.	72
3.4 Material refractario Harbison Walker.	73
3.5 Curva granulométrica de la mezcla de refractario Harbison Walker.	74
3.6 a) Fractura parcial de refractario Harbison Walker compactado a 13.6 MPa y b) fractura en los contornos del material refractario compactado a 130 MPa.	75
3.7 Formulación de mezclas sinterizadas.	76
3.8 Imágenes SEM: a) arcilla base, b) arcilla base + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20 wt%.	80
3.9 Imágenes SEM: c) 1 arcilla base + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20wt%+ Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 20wt%, d) arcilla base + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20wt%+ Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 40wt%.	81

3.10	Difracción de rayos X para muestra de arcilla caolínica M1.	82
3.11	Propiedades mecánicas y térmicas de la arcilla caolínica y las muestras.	84
3.12	DSC de la arcilla base y las mezclas con $\text{Al}_3\text{O}_3$ y $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .	86
3.13	Pérdida de masa de la arcilla base M1C y la mezcla M4C.	87
3.14	Arcilla base y la alúmina sometida a corrosión antes del sinterizado.	88
3.15	Cambios de peso, muestras de arcilla en verde, sometidas a corrosión.	89
3.16	Ganancia de masa en muestras de arcilla en verde, sometidas a corrosión.	90
3.17	Macrografías con pequeñas manchas de similar distribución.	92
3.18	XRD de arcilla caolínica antes y después de inmersión en $\text{H}_2\text{SO}_4$ a $300^\circ\text{C}$ .	93
3.19	XRD de arcilla caolínica adicionada con $\text{Al}_2\text{O}_3$ antes y después de la inmersión en $\text{H}_2\text{SO}_4$ a $300^\circ\text{C}$ .	93
3.20	XRD de arcilla caolínica adicionada con $\text{Al}_2\text{O}_3$ y 20wt% de $\text{Ta}_2\text{O}_5$ antes y después de la inmersión en $\text{H}_2\text{SO}_4$ a $300^\circ\text{C}$ .	94
3.21	XRD de arcilla caolínica adicionada con $\text{Al}_2\text{O}_3$ y 40wt% de $\text{Ta}_2\text{O}_5$ antes y después de la inmersión en $\text{H}_2\text{SO}_4$ a $300^\circ\text{C}$ .	95

## Índice tablas

1.1 Clasificación en base a la composición de algunos materiales refractarios y sus contenidos wt%.	3
1.2 Propiedades del tantalio, Niobio, Zirconio.	19
1.3 Estructura estable (corindón e inestable de la alúmina)	21
1.4 Posición y coordenadas Wyckoff del arreglo atómico para la estructura ortorrómbica de la mullita con su grupo espacial.	23
1.5 Estructuras de fase de alúmina hidratada.	29
1.6 Uso de molinos en la reducción de polvos.	33
1.7 Transformaciones de cambio en la arcilla caolín	47
1.8 Resistencia a la corrosión basada en el criterio de máxima temperatura.	50
2.1 Temperatura y velocidades de calentamiento y enfriamiento DSC.	63
3.1 Composiciones de las muestras de arcilla caolín y teórico del material comercial.	72
3.2 Composiciones wt% de las muestras de arcilla caolín y sus mezclas.	75
3.3 Composiciones wt% de muestras de arcilla caolín, mezclas y Harbison Walker.	76
3.4 Composiciones % wt por FRX a las muestras sinterizadas a 1150 °C.	78
3.5 Composiciones % wt por FRX a las muestras sinterizadas a 1150 °C y sometidas a ensayos de corrosión.	79
3.6 Tabla de propiedades de las muestras sinterizadas a 1150 °C.	85
3.7 Evaluación del ácido sulfúrico y muestras de arcilla sinterizadas a 1150 °C.	90
3.8 Composición mineralógica y química por XRF de la arcilla y las mezclas.	91

## Resumen

En el presente estudio se adicionó alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y pentóxido de tantalio ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) a una arcilla caolinitica procedente de una mina con extracción a cielo abierto para mejorar sus propiedades refractarias. Debido a que en la búsqueda y desarrollo de nuevas aplicaciones, algunos autores afirmaron que el óxido de tantalio es capaz de producir un vidrio con características satisfactorias. El material de arcilla caolinitica después de la recolección fue llevado al laboratorio para tritarlo en un molino de bolas hasta obtener partículas menores a  $75\ \mu\text{m}$ , se comprimió isostáticamente en frío a  $27\ \text{MPa}$  y se sinterizó a  $1150\ ^\circ\text{C}$ . Tomando en consideración que los silicatos de aluminio pueden ser sinterizados a una baja temperatura  $<1300\ ^\circ\text{C}$  por poseer una característica particular por región de origen con estrecha relación en su génesis natural. Las arcillas son silicatos de aluminio que se constituyen principalmente de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y otras impurezas en menor proporción. Algunas de las impurezas encontradas en la mezcla de arcilla caolinitica que se recolecto fueron óxidos de *Fe*, *Na*, y *K*, estas son consideradas impurezas debido a que reducen la temperatura de fusión del material, ocasionando que también se reduzca significativamente la temperatura de servicio a la cual pueden desempeñarse en aplicaciones industriales. La composición de la arcilla caolinitica se determinó a través de la técnica dispersión de energía de rayos X (EDX) y por fluorescencia de rayos X (XRF). Aquí se determinó que los principales óxidos presentes en la arcilla base son  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con menores trazas de otros óxidos fundentes; los cuales permitieron sinterizar la arcilla base a una baja temperaturas de  $1150\ ^\circ\text{C}$ , obteniendo fases de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3$ ) y cristobalita. Los resultados muestran que en la arcilla caolinitica M1C se obtienen óxidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al 22wt% y  $\text{SiO}_2$  al 68wt%, haciéndola adecuada para su utilización en la fabricación de alúmina-sílice "fireclay brick low duty". Entre las propiedades que se determinaron del estudio se encuentran la porosidad aparente, densidad aparente, absorción de agua (obtenidas por ASTM C-20) y la contracción lineal (ASTM C-326).

El estudio a degradación de la arcilla caolinitica ante una solución ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 98% en peso) a  $300\ ^\circ\text{C}$ , por inmersión estática se evaluó a través de la técnica por pérdida de masa ASTM C267. La inmersión en ácido sulfúrico (a  $300\ ^\circ\text{C}$ ) ocasionó una elevación en el contenido de  $\text{SO}_3$  y un incremento en la masa de todas las muestras. Los difractogramas de

rayos X revelaron la presencia de cuarzo, cristobalita, corindón y tantita, así como una reducción significativa en la intensidad de los picos de todas estas fases después de la interacción con el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Los resultados mostraron que al adicionar 20% y 40% en peso de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  a la arcilla caolinítica (M1C), muestras M3C y M4C, respectivamente, se obtiene una estructura más estable y con mayor resistencia al ataque por  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## Abstract

In this study, alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and tantalum pentoxide ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) were added to a natural clay coming from a mine with open-cast extraction, in order to improve its refractory properties. In the search and development of new applications, some authors stated that tantalum oxide is capable of producing glass with satisfactory characteristics. The kaolinitic clay was crushed in a ball mill until particles smaller than  $75\ \mu\text{m}$  and were obtained in the laboratory; test specimens were formed by cold isostatic compression at 27 Mpa, and were thermally treated at  $1150\ ^\circ\text{C}$ . Considering that aluminum silicates can be sintered at low temperature  $<1300\ ^\circ\text{C}$  for owning a particular characteristic to their region of origin and is closely related to their natural genesis. Clays are aluminum silicates mainly composed of alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), silica ( $\text{SiO}_2$ ) and other impurities in lower proportion. Some of the impurities found in the kaolinitic clay were oxides of Fe, Na and K, these are considered impurities because they reduce the melting temperature, reducing the service temperature at which they perform in industrial applications. Composition was determined through X-ray energy dispersion (EDX) and X-ray fluorescence (XRF). It was determined that the main oxides found in the clay base were  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with minor traces of other flux oxides; which allowed sintering the base clay at a low temperature  $1150^\circ\text{C}$ , obtaining quartz ( $\text{SiO}_2$ ), mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3$ ) and cristobalite phases. Results show that the clay base M1C with oxide contents of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at 22 wt% and  $\text{SiO}_2$  at 68 wt%, allows them to be used in the manufacture of alumina-silica fireclay brick low duty. Apparent porosity, bulk density and water absorption were obtained by ASTM C-20; linear shrinkage was obtained by ASTM C-326.

Degradation by static immersion (98 wt%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) was evaluated by the ASTM C26. The immersion of natural clay in sulfuric acid (at  $300\ ^\circ\text{C}$ ) caused an increase in  $\text{SO}_3$  content as well in the mass of all samples. The x-ray diffractograms revealed the presence of quartz, cristobalite, corundum and tantite, as well as a significant reduction in their peak intensities after the interaction with  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The results showed that adding 20 wt% (sample M3C) and 40 wt% (sample M4C) of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  to the kaolinite clay (sample M1C), produces a more stable structure and greater resistance to attack by  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## Introducción

### Planteamiento del problema

La aplicación o uso de los materiales refractarios se divide en varias clases; de acuerdo a su composición química, método de implementación, método de manufactura, y/o el contenido de porosidad que determina la capacidad de resistencia a la exposición de gases y líquidos a alta temperatura <sup>[1,2,3]</sup>. El presente estudio establecerá una formulación base arcilla caolín  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  (silicato de aluminio hidratado), alúmina  $Al_2O_3$  (óxido de aluminio al 98%) y pentóxido de tantalio  $Ta_2O_5$  (al 99%), a partir de las propiedades físicas (densidad aparente, porosidad aparente y absorción de agua) y térmicas (contracción lineal); para determinar la estabilidad que se produce en la mezcla. Sinterizando la mezcla de acuerdo a la naturaleza del material se logrará la transformación de la arcilla base en la fase mullita ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), la cual elevará su rendimiento en procesos de la industria petroquímica; al incrementar su resistencia a la corrosión con emisiones gaseosas de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). La muestra de arcilla Caolín es proveniente de una extracción a cielo abierto de la mina San Jorge; en el municipio de Tijuana, Baja California <sup>[4,5]</sup>. El Caolín es un mineral de arcilla con uso común en materiales refractarios para oxidadores térmicos de flama directa, que son utilizados en la reducción de compuestos orgánicos volátiles (VOS), como medios de control a las emisiones de los procesos en las industrias petroquímicas <sup>[4, 5, 6,7]</sup>. Trazas de dióxido de azufre ( $SO_2$ ) son emitidos por el proceso de oxidación térmica de hidrocarburos, los cuales son conducidos a través de condensadores hasta una etapa de reducción de contaminantes por el principio de oxidación térmica, donde la combustión de gases reaccionan con el oxígeno en un ambiente controlado a alta temperatura entre los 850 y 1150°C. La reacción química generada durante la oxidación térmica destruye los contaminantes de ácido sulfúrico antes de liberar emisiones inocuas de  $CO_2$ , vapor de agua y calor <sup>[7,8]</sup>.

## Justificación

Debido a que materiales refractarios en la industria petroquímica están sometidos a una combinación por corrosión a alta temperatura durante sus condiciones operativas se establece que las formulaciones de destacados materiales refractarios, ofrecen a la industria mayor ventaja para esta aplicación en comparación con la factibilidad que ofrece una sola sustancia refractaria con alto grado de pureza [7,8,9,10]. El método de sinterización aplicado a formulaciones base arcilla caolín con compuestos como la zirconia y sílice, o aplicado a la formulación de zirconia, mullita y corundum [11,12,13], son de uso frecuente como mecanismo para la activación de arcillas refractarias, sometidas a temperaturas de sinterización por encima de los 800 °C. La reacción mínima por corrosión con ácido sulfúrico sobre el caolín se produce con temperaturas de sinterización del orden de los 1000 °C [14]. Pero se requiere establecer el estudio sobre la estabilidad que puede ofrecer el pentóxido de tantalio al adicionar alúmina al 98% a una base de arcilla caolinitica, bajo condiciones de corrosión a alta temperatura por el orden de los 1150 °C en oxidadores térmicos de la industria petroquímica. Es imperativo señalar que aun cuando el pentóxido de tantalio ofrece mayor resistencia a la corrosión y a alta temperatura de forma independiente, no se tiene establecido un estudio que sustente un resultado aceptable o de rechazo para esta formulación, ante las condiciones de operación que se generan en un proceso de oxidación térmica bajo una solución gaseosa de ácido sulfúrico a 1150 °C para esta industria.

## Objetivo

Evaluación de la mezcla arcilla caolín,  $Al_2O_3$  y  $Ta_2O_5$  para incrementar resistencia a la corrosión en oxidadores térmicos de hidrocarburos.

## Objetivos específicos

- Medir el comportamiento de las mezclas a través de características físicas y térmicas aplicables a materiales refractarios.
- Determinar el deterioro de la formulación base arcilla caolín,  $Al_2O_3$  y  $Ta_2O_5$  expuesto a  $H_2SO_4$ .
- Proponer composición sustituta para ladrillos de arcillas comerciales utilizados en incineradores.

## **Metas**

- Determinar la composición química de la arcilla caolín y las mezclas.
- Determinar las fases cristalográficas presentes al sinterizar a 1150°C la arcilla caolín y la mezcla.
- Determinar las características físicas y térmicas de la arcilla caolín y las mezclas.
- Establecer la mezcla que ofrece el mejor desempeño por sus características físicas, térmicas y químicas como material refractario.
- Establecer el uso o aplicación industrial de la arcilla base y la mezcla.

## **Hipótesis**

La formulación sinterizada de la arcilla caolín, alúmina al 20 wt% y pentóxido de tantalio al 20 - 40wt%, promoverá la formación de una estructura base mullita, la cual elevará la resistencia a la corrosión por gases de hidrocarburos a alta temperatura 1150 °C, reduciendo la infiltración y disolución de la formulación inicial compuesta por la base arcilla caolín, e incrementando así, su tiempo de servicio.

# Capítulo 1

## Antecedentes del proyecto

### 1.1 Introducción a los cerámicos en la fabricación de quemadores

La utilización de materiales cerámicos para el diseño de quemadores de gas es de uso común en el sector industrial. El quemador es el componente fundamental de cualquier aplicación de gas. Su misión es conseguir la combustión completa de la mezcla aire-gas, generando una llama estable y homogénea, adecuando la emisión al producto a calentar. Para ello el quemador debe cumplir con: una distribución y altura uniforme de la llama con reparto homogéneo y eficiente del calor al elemento a calentar; combustión completa del gas, con emisiones contaminantes mínimas, cumpliendo la normatividad vigente; estabilidad de llama sin desprendimiento ni retroceso de la misma en todo el rango de potencias del quemador; y alargar la vida del quemador, sin degradación apreciable a lo largo de su vida útil <sup>[15]</sup>.

Los materiales cerámicos han sido utilizados en la fabricación de quemadores desde largo tiempo. El elevado punto de fusión que estos materiales presentan, unido a su baja conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica y elevada resistencia a la oxidación, les hacen candidatos idóneos para esta aplicación. Presentan una gran flexibilidad en cuanto a su conformado, para cada tipo específico de quemador. Los quemadores fabricados con estos materiales presentan una muy elevada eficiencia radiante, junto con un espectro de emisión radiante muy ajustado al espectro de absorción de agua, lo que hace a los quemadores cerámicos muy adecuados para procesos de tratamiento térmico. <sup>[16]</sup>.

Los incineradores utilizados para la eliminación de residuos utilizan varios revestimientos monolíticos, en la cámara de combustión primaria, es así, que la sección de entrada esta revestida con material resistente a la abrasión. La sección principal generalmente esta revestida con un material plástico de alto contenido de alúmina, que deben ser materiales densos y moldeables. <sup>[16]</sup>.

Normalmente, los cerámicos tradicionales están constituidos por tres componentes básicos: arcilla, sílice (pedernal) y feldespato. Los cerámicos de ingeniería, por el contrario, están constituidos típicamente, por compuestos puros o casi puros, tales como óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ) y nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) <sup>[17]</sup>.

La mayoría de las cerámicas son compuestos formados por elementos metálicos y no metálicos cuyos enlaces interatómicos son ya sea totalmente iónico o predominantemente iónico pero con algún carácter covalente. El término cerámico proviene de la palabra griega *keramikos*, que significa cosa quemada, indicando que las propiedades deseables de estos materiales en general se obtienen después de un tratamiento térmico a alta temperatura que se denomina cocción <sup>[18]</sup>.

ASTM C71 <sup>[19]</sup> define a los refractarios como materiales no metálicos que tienen ciertas propiedades físicas y químicas que los hacen aplicables como componentes de sistemas que pueden estar expuestos a ambientes por encima de  $538\text{ }^\circ\text{C}$  <sup>[20]</sup>.

## **1.2 Refractarios**

Los materiales refractarios son componentes importantes del equipo utilizado en la producción, refinación y manejo de metales y vidrios; en la construcción de hornos para tratamientos térmicos y en otros equipos de procesos a altas temperaturas. Los refractarios deben soportar alta temperatura, sin corroerse o debilitarse por el entorno. Los refractarios típicos están compuestos por diversas partículas gruesas de óxido aglutinadas con un material refractario más fino. Este segundo material se funde al hornearse y proporciona la unión <sup>[21]</sup>.

## **1.3 Clasificación de los refractarios**

Los refractarios se clasifican de varias maneras, las cuales pueden ser en función de su composición química, según el lugar de uso, de su nivel de refractariedad, según la conductividad térmica, incluso basados en la compactación del material conformado. Pero en realidad el comportamiento de una cerámica refractaria depende en gran medida de su composición química, ver tabla 1.1. De acuerdo con este criterio, existen varias clasificaciones: <sup>[17]</sup>

- Refractarios de arcilla.
- Refractarios de sílice.
- Refractarios básicos.
- Refractarios especiales.

Tabla 1.1 Clasificación en base a la composición de algunos materiales refractarios y sus contenidos wt% [22].

<b>Materiales refractarios según su composición química</b>		
<b>Carácter</b>	<b>Producto</b>	<b>Contenido wt%</b>
<b>Ácidos</b>	Sílice	93% < SiO <sub>2</sub>
	Semisílice	85% < SiO <sub>2</sub> < 93%
	Silicoaluminosos	10% < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 30%
	Aluminosos	30% < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 45%
	Alto contenido de alúmina	45% < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Básicos</b>	Magnesia	80% < MgO
	Magnesia-cromo	55% < MgO < 80%
	Cromo –Magnesia	25% < MgO < 55%
	Cromita	25% < Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 25 = MgO
	Forsterita	2MgO SiO <sub>2</sub>
	Dolomia	CaOMgO
<b>Especiales</b>	Carbón	C
	Carburo de silicio	SiO
	Circón	ZrSiO <sub>4</sub>
	Circonia	ZrO <sub>2</sub>
	Espinelas	MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Nitruros	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Sialones	(SiAl) <sub>3</sub> (ON) <sub>4</sub>	

### 1.3.1 Refractarios de arcilla

Los componentes primarios de estas cerámicas son mezclas de arcillas refractarias de alta pureza, alúmina y sílice que generalmente contienen entre 25 y 45% en peso de alúmina. De acuerdo con el diagrama de fases  $SiO_2-Al_2O_3$ , en este intervalo de composiciones la temperatura más alta posible sin la formación de una fase líquida es  $1587 \pm 10^\circ C$ . Por debajo de esta temperatura las fases en equilibrio presentes son mullita ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_3$ ) y sílice (cristobalita). Por encima de  $1578 \pm 10^\circ C$ , la fracción de fase líquida presente dependerá de la composición del refractario. Aumentar el contenido de alúmina permitirá aumentar la temperatura máxima de servicio, permitiendo la formación de una pequeña cantidad de líquido <sup>[17]</sup>.

#### 1.3.1.1 Definición de arcilla y su clasificación

El término “arcilla” encierra en sí mismo un significado bastante ambiguo que requiere varias acepciones para su comprensión (tamaño de partícula, mineralogía, petrografía, propiedades físicas, etc.). Las arcillas son el producto de los procesos de meteorización físico-químicos actuantes sobre la roca madre original y se les puede considerar como acumulaciones naturales, consolidadas o no, de tamaño de grano fino ( $<1 \mu m$  según los químicos que estudian los coloides,  $<2 \mu m$  según los mineralogistas e investigadores del suelo, y  $<4 \mu m$ , según los sedimentólogos) y están constituidas por variados minerales arcillosos (silicatos aluminicos hidratados, con iones principalmente de *Mg*, *Fe*, *K* y *Na*) y otros minerales acompañantes como el cuarzo, los feldespatos, los carbonatos, etc. La definición más reciente del concepto “arcilla”, según la nomenclatura de los comités de la *AIPEA* y de la *Clay Minerals Society (CMS)* es la siguiente: “Materia prima natural con una constitución de partida compuesta por minerales de tamaño fino, que se comporta plásticamente con el agua y que endurece al ser secada o calentada”. Por otro lado, las arcillas, desde el punto de vista petrográfico, pueden ser clasificadas atendiendo su multitud de parámetros; así, las rocas que contienen minerales arcillosos en su composición pueden clasificarse atendiendo a su mineralogía (ricas en caolinita), a su quimismo (alto contenido en alúmina), a su origen geológico (de tipo sedimentario), a sus propiedades físicas (plasticidad, reología, etc.), a su utilización industrial (sector refractario), a su comportamiento geotécnico (ingeniería geológica), etc. Atendiendo a la mineralogía, las

arcillas contienen fundamentalmente minerales arcillosos (filosilicatos) y no arcillosos que en conjunto son los que imparten tanto la plasticidad del material como las propiedades de secado y de cocción de las piezas elaboradas con dichas materias primas [23].

Los “physils”, según Weaver (op. cit.), serían los silicatos de aluminio, hierro y magnesio hidratados con estructuras en capas incluyendo a las palygorskitas y las sepiolitas. Una clasificación generalmente aceptada de la familia de los filosilicatos, se expone en la figura 1.1 [24], pudiendo ser considerado su armazón estructural como un polímero inorgánico constituido por dos estructuras monómeras [23].

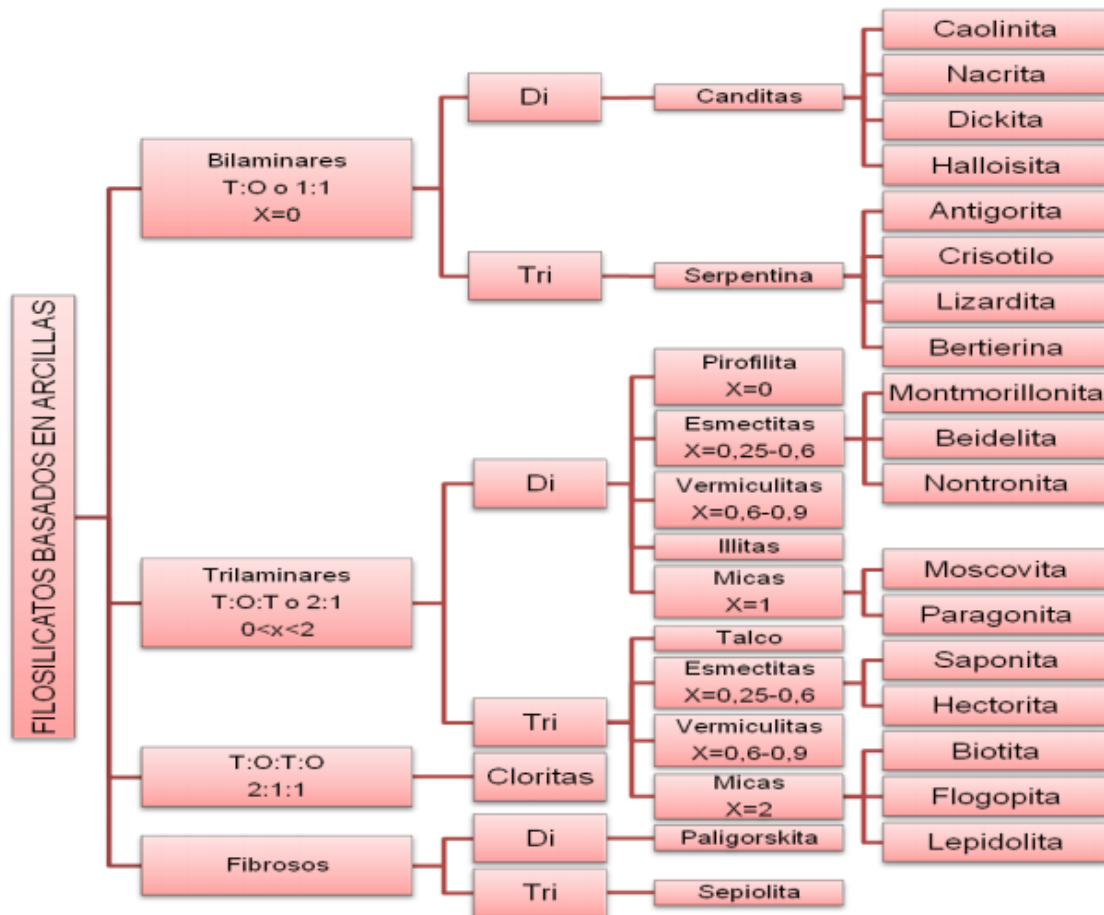


Fig. 1.1 Clasificación de la familia de los filosilicatos (di: dioctaédrico, tr: tioctaédrico) en relación con su mineralogía correspondiente [24].

Una de las dos estructuras monómeras es un tetraedro de ( $SiO_4$ ) y la otra es un octaedro de gibbsita ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  hidróxido de aluminio) o de brucita (hidróxido de magnesio) [23]. Cuando un conjunto de tetraedros comparte entre sí tres vértices formando una hoja continua, se obtendrá una hoja tetraédrica, mientras se obtendrá una hoja octaédrica cuando dichos octaedros estén en contacto unos con otros conformando una cara triangular (Fig.1.2) [23].

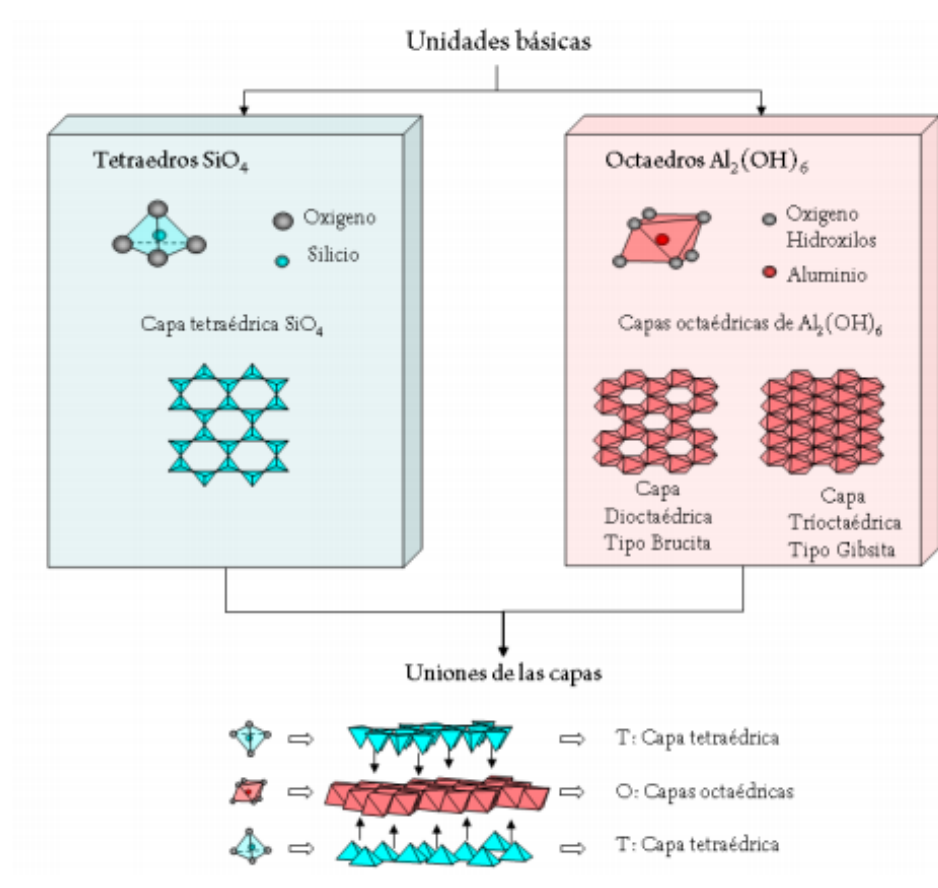


Fig.1.2.- Estructuras monómeras básicas de los filosilicatos junto con la disposición en hoja tetraédrica y octaédrica [25].

Cuando el catión octaédrico es de tipo  $Al^{3+}$  o  $Fe^{3+}$  el balance de carga dentro del retículo del mineral arcilloso requiere que sólo dos de cada tres posiciones octaédricas estén llenas y la hoja se denomina dioctaédrica. Por el contrario, cuando el catión predominante es de tipo  $Mg^{2+}$  o  $Fe^{2+}$  todas las posiciones octaédricas presentan un balance de cargas completo y la hoja se denomina trioctaédrica (fig. 1.3) [23].

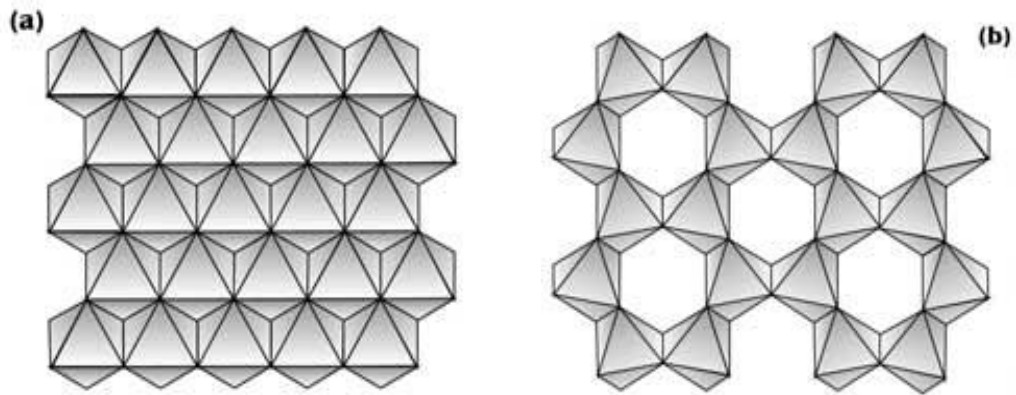


Fig. 1.3.- a) Vista parcial de una hoja octaédrica (con una ocupación completa); b) en una hoja trioctaédrica 1/3 de los octaedros no están ocupados y la distorsión de la red favorece la presencia de posiciones vacantes [23].

Por lo tanto, según el apilamiento combinado de estas dos hojas básicas se obtienen las estructuras de la familia de los filosilicatos. La ordenación de este apilamiento, asemeja una secuencia digital como las que existen en biología molecular; y constituye una de las principales maneras para poder clasificar a esta familia tan compleja y con diferentes asociaciones. Existen tres grupos fundamentales que se resumen en la figura 1.4 [25]. Los filosilicatos de tipo 1:1 están constituidos por una hoja tetraédrica y una hoja octaédrica (capas *TO*). Los del tipo 2:1 poseen una hoja octaédrica insertada a modo de sándwich entre dos hojas tetraédricas (capas *TOT*). Los filosilicatos 2:1:1 poseen una hoja octaédrica adicional intercalada entre dos capas *TOT* [23].

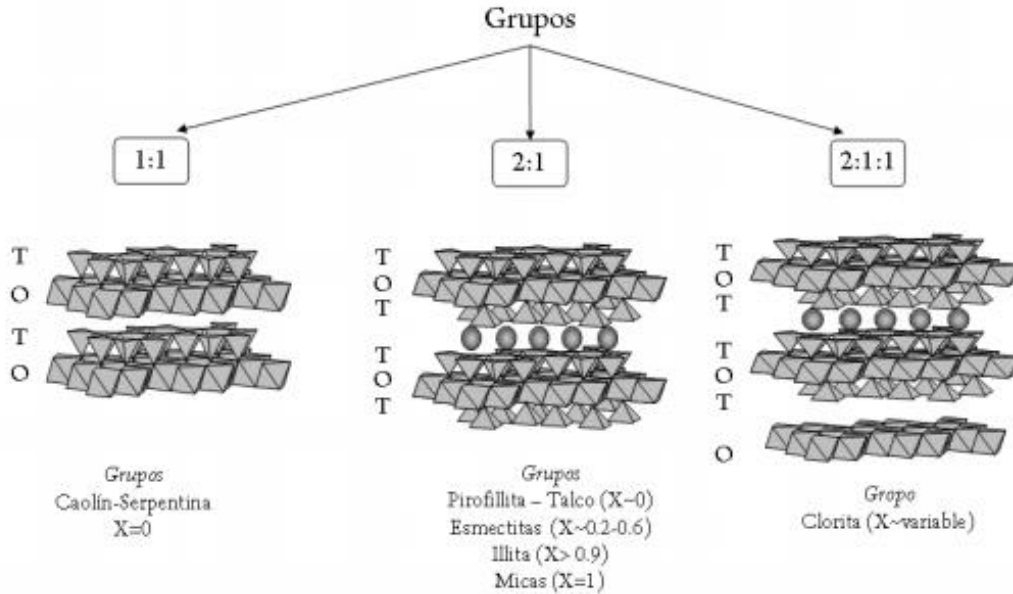


Fig. 1.4.- Representación estructural esquemática de los tres grupos principales de la familia de los filosilicatos [25].

Considerando la definición de yacimiento como [23]: “sector de la corteza terrestre en el que a raíz de uno u otro proceso geológico se produjo la acumulación de una sustancia mineral, que puede utilizarse industrialmente, dadas su cantidad, calidad y condiciones del yacimiento”, las arcillas, que están englobadas dentro del grupo de yacimientos minerales no metálicos, se han dividido, desde el punto de vista cerámico-geológico, según la figura 1.5 [23].

Con esta clasificación se pretende ubicar a todo material arcilloso existente en la naturaleza dentro de su grupo correspondiente y a partir de ahí describir su composición y aplicaciones cerámicas. Este uso cerámico de las rocas arcillosas se sustenta principalmente en los grupos de las arcillas comunes y el de los caolines, quedando las arcillas especiales en segundo término ya que, aunque el sector cerámico es uno de los que utiliza una amplia variedad de todo tipo de materias primas, por algunas de sus propiedades físicas, como son por ejemplo sus comportamientos tanto reológico como frente al secado, no son muy adecuadas emplearlas en grandes proporciones. Los depósitos de talcos y pirofillitas son minerales del grupo de los filosilicatos y se emplean en determinadas aplicaciones cerámicas; poseen una entidad propia como minerales industriales y una génesis totalmente distinta al resto de las arcillas [23].

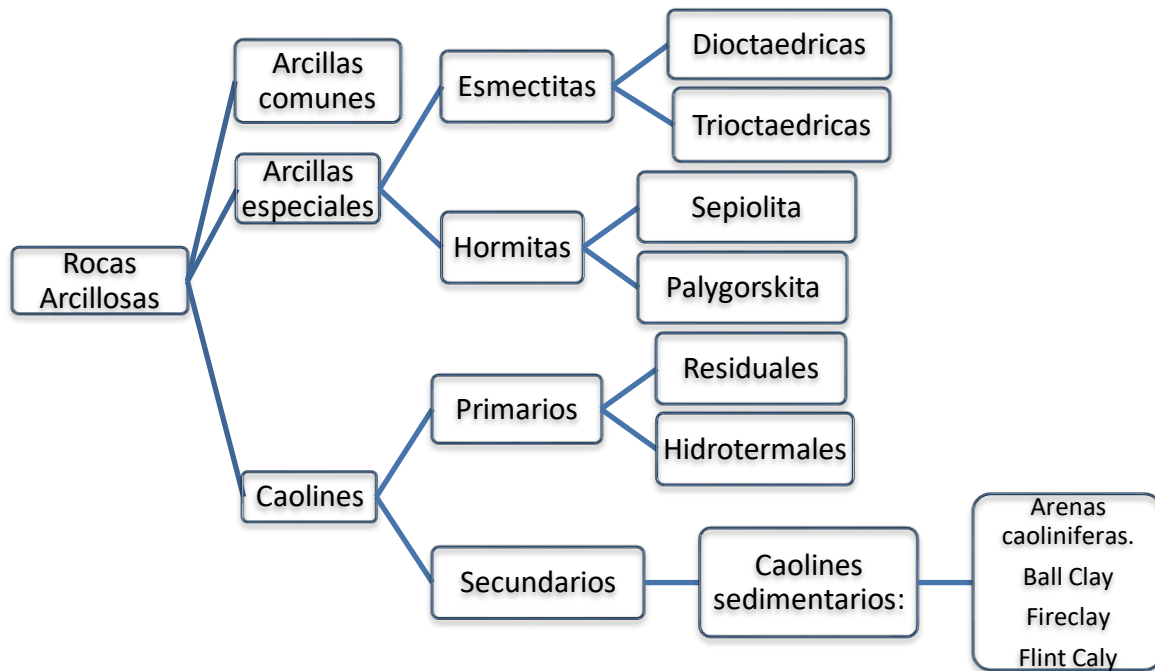


Fig. 1.5.- Clasificación de los materiales arcillosos de aplicación cerámica [23].

### 1.3.1.2 Arcillas comunes

La definición de “arcilla común” se define como toda materia prima arcillosa de amplia distribución de afloramiento. Su constitución mineralógica es muy variada y posee minerales arcillosos fundamentalmente del grupo de las micas (illitas, moscovitas, etc.) y en menores proporciones los de los grupos del caolín, cloritas, esméticas y hormitas. La presencia de desgrasantes, como el cuarzo, los carbonatos, etc., y los diferentes tamaños de grano que hacen que sus propiedades cerámicas sean muy variados, tendiendo hacia plasticidades bajas y puntos de vitrificación inferiores a los 1100 °C [23].

### 1.3.1.3 Arcillas especiales

Este grupo de arcillas no tiene una marcada representatividad en el campo cerámico. El término “arcillas especiales” engloba a un conjunto de arcillas comerciales con una mineralología concreta y unas propiedades físicas determinadas. Están compuestas por minerales arcillosos de dos grupos diferentes (el grupo de las esméticas y el grupo de las hormitas), pero con un origen geológico íntimamente relacionado entre sí. Sus propiedades

físicas compiten mutuamente, destacando, entre otras, sus propiedades reológicas, su alta superficie específica y su alto poder de adsorción. El estudio de este tipo de arcillas se ve dificultado por la amplia profusión de nombres comerciales que poseen, a veces relacionados con su lugar de procedencia <sup>[23]</sup>.

#### 1.3.1.4 Caolines

Son las arcillas cerámicas por excelencia tanto por su variedad como por sus amplias aplicaciones industriales. El origen de la palabra es bien conocido y referenciado en toda la literatura científica: “*Gauling*” expresión china que significa “*la montaña alta*”, que es una aldea del distrito de Fuliang dentro de la provincia de Kiangsi, que era el lugar donde se extraían muestras de arcillas muy blancas para la elaboración, allá por los siglos VII y VIII (A.C), de las porcelanas chinas. Pero a partir de ahí, la expresión “*caolines*” sí que constituye todo un conglomerado donde se introducen todos los términos habidos y por haber, sobre todo en el ámbito anglosajón y cuya equivalencia en español es bastante dificultosa por no decir imposible. Una de las definiciones más ampliamente aceptadas sobre la palabra caolín es la propuesta por Ross y Kerr <sup>[23]</sup>, que sería equivalente al término anglosajón denominado “*china clay*”: “Se entiende por caolín a toda roca masiva compuesta esencialmente por materiales arcillosos con bajo contenido en hierro y generalmente de color blanco o casi blanco. Los minerales arcillosos del caolín son silicatos hidratados de aluminio de composición aproximada  $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ . Siendo la caolinita el mineral principal que caracteriza a la mayor parte de los caolines pero tanto la caolinita como otros minerales del Grupo pueden presentarse en mayor o en menor grado dentro de los caolines” Otra definición de caolín, de carácter más amplio, promovida en el “*Kaolin Symposium*” celebrado en el año 1972 en Madrid es la siguiente: “El caolín es una roca caracterizada por un contenido aprovechable de minerales del Grupo del caolín” <sup>[23]</sup>.

Finalmente, otra buena definición de caolín desde el punto de vista comercial es la efectuada por Patterson y Murray <sup>[23]</sup>: “Caolín es una arcilla constituida fundamentalmente por caolinita pura o por minerales del grupo, que en su estado natural o tratada es blanca o casi blanca, que cuece blanco ó casi blanco y que puede ser beneficiada para ser utilizada en cerámica blanca, papel, caucho, pinturas y usos similares”. Los minerales del Grupo del

caolín o de las kanditas lo forman la caolinita (mineral más común del Grupo), la dickita, la nacrita, la halloysita y la metahalloysita. En la clasificación propuesta en este trabajo, los caolines se han separado en dos subgrupos principales: el de los caolines primarios y el de los caolines secundarios <sup>[23]</sup>.

#### **1.3.1.5 Caolines primarios**

Este tipo de caolines han sido generados “in situ”, prácticamente sin transporte físico (depósitos autóctonos), a partir de la roca madre original rica en feldespatos u otros silicatos aluminicos. Entre los principales factores influyentes se pueden citar: El clima, que juega un importante papel en todos estos procesos. La temperatura tiene una influencia decisiva en el desarrollo del perfil de la corteza de meteorización. Así, en las regiones polares, donde las precipitaciones se dan en forma de nieve, la corteza de meteorización es prácticamente inexistente y a medida que las condiciones climáticas son más favorables desde los polos hasta los trópicos esa zona de alteración se ve favorecida. La composición de las rocas primarias es la que va a marcar en gran medida la corteza de meteorización que se forme. Así las rocas ácidas (ricas en minerales ricos en  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$ ) van a ser las más favorables a ser transformadas en arcillas. Las estructuras geológicas son las que van a condicionar la morfología de algún tipo de yacimiento. Los fenómenos tectónicos (levantamiento o hundimiento de bloques) e incluso las vías de circulación de los fluidos hidrotermales, a través de la red de fisuras generada, harán que se transforme la roca madre original. El relieve del terreno va a favorecer la formación de una amplia corteza de meteorización. Así, los relieves con topografías de colinas medianas van a asegurar la percolación de las lluvias hasta el nivel freático asegurando un intercambio catiónico bajo la influencia del drenaje de la base local de la erosión. La hidrogeología del terreno también va a tener un papel muy importante. Los yacimientos primarios residuales se van a formar en la zona de aireación por encima del nivel de las aguas subterráneas. La edad geológica de formación de los caolines primarios está ligada a periodos orogénicos o postorogénicos de la historia geológica de la tierra. Las mejores condiciones físico-químicas para la formación de los yacimientos de meteorización en medios naturales se dieron durante largos periodos de interrupción de la sedimentación marina, al retroceder el mar <sup>[23]</sup>.

#### **a. Yacimientos de caolines residuales**

Los yacimientos de caolín residuales se forman en la corteza de meteorización de cualesquiera rocas feldespáticas, en granitos y otras rocas metamórficas. Así, en los climas tropicales húmedos, asociados a abundantes lluvias, la meteorización en profundidad es muy intensa y actúa tanto sobre los cationes más móviles como el *Na*, *Ca* y *Mg* como el *Fe* y *K*, enriqueciendo el terreno con cationes como el *Al* y el *Ti*. Todo ello provoca la formación de depósitos arcillosos fundamentalmente de tipo caolinítico, donde el medio ácido existente origina la lixiviación del hierro de los productos de la corteza de meteorización por los ácidos húmicos que surgen en condiciones de una vegetación exuberante en climas calurosos con temporadas alternantes de lluvia y sequía. Cuando el nivel de las aguas freáticas va descendiendo lenta y sincrónicamente a la acción de la descomposición química de las rocas subyacentes, se producen potentes y concentradas cortezas de meteorización. En su último extremo, estas acumulaciones se transforman en depósitos bauxíticos. Este tipo de caolines tiene un alto valor añadido dada su blancura y abundancia de fracciones finas, siendo su utilización preferencial como cargas y para cerámica (porcelana) <sup>[23]</sup>.

#### **b. Caolines hidrotermales**

Son caolines que se suele encontrar en rocas ácidas ígneas y metamórficas y se originan por la circulación de fluidos calientes a través de las fisuras o estructuras geológicas del terreno o bien por el calor desprendido durante el lento enfriamiento de las masas graníticas intrusivas sobre los materiales suprayacentes. Precisamente las rocas graníticas con micas no biotíticas son las rocas de caja más favorables a los procesos de caolinización hidrotermal <sup>[23]</sup>.

#### **1.3.1.6 Caolines secundarios**

Los caolines sedimentarios constituyen el grupo más abundante dentro los caolines. Se originan por la erosión y el aporte de materiales de distintos orígenes que son transportados a las cuencas sedimentarias y por diversos mecanismos de precipitación (autogénesis) o alteración por enterramiento o diagénesis, los minerales de la arcillas recristalizan y constituyen unas determinadas litofacies con abundante caolinita (p.e. facies

siderolítica). Los minerales del grupo del caolín suelen formarse en estados muy avanzados de meteorización química, con elevado drenaje <sup>[23]</sup>.

#### **a. Arenas caoliníferas**

Como su nombre indica, son arenas con un mayor o menor contenido en minerales del grupo del caolín (*free slaking*) que se recupera mediante un procesamiento previo a través de un desenlodado primero del Todo-Uno y un posterior refinado de las fracciones más finas. Finalmente, mediante hidrociclones y centrifugado, se consiguen fracciones granulométricas por debajo de 5 micras para tener un producto caolinítico concentrado y vendible. Normalmente suelen estar constituidas, en el mejor de los casos, por un 80% de cuarzo y un 20% de minerales caoliníticos (caolinita fundamentalmente), con proporciones muy inferiores de feldespatos y micas. Son caolines con un alto valor añadido y se utilizan para el estucado, la industria cerámica y como cargas en las industrias del caucho y el papel <sup>[23]</sup>.

#### **b. Arcillas Ball Clay**

El término, de procedencia inglesa, que no tiene una clara equivalencia en español, se deriva de un original método de extracción existente en el SW de Inglaterra donde, mediante unas herramientas especiales, se cortaban cubos de arcilla de unos 23 *cm* de lado. Durante su manejo y transporte, antes de alcanzar los alfares u otros centros cerámicos de producción, se producía la pérdida de sus aristas debido a su elevada plasticidad y paulatinamente se redondeaban dichos cubos. Por eso, en los primeros tiempos la comercialización se llevaba a cabo en forma de bolas de arcilla. Las arcillas “*ball clay*” son una mezcla de tamaño de grano muy fino de un 70% de caolinita desordenada, con micas, cuarzo, cloritas y materia orgánica. Estas arcillas, denominadas también como grasas, son altamente plásticas, y mientras su color natural puede ser oscuro por la presencia de materia orgánica, su color de cocción es casi blanquecino y además son muy apreciadas en la industria cerámica. Precisamente esa diferencia de color de cocción entre las arcillas “*ball clay*” (casi blancas) y el caolín “*sensu stricto*” (china clay) (blanco) es alguna de las distinciones entre ambos materiales. En el ámbito mundial, los depósitos de “*ball clay*” más conocidos son de Edad Terciaria y no han sido encontradas referencias de depósitos en materiales paleozoicos, ya que por fenómenos diagenéticos su localización en épocas tan

antiguas las transformaría en materiales más compactos, menos plásticos y con cierta pizarrosidad (shales)<sup>[23]</sup>.

### c. Arcillas fire Clay

Es un término que se deriva de la aparición de este tipo de arcillas en los medios sedimentarios carboníferos en Gran Bretaña, por lo que se suelen denominar “*underclay*”, y también en el este de los Estados Unidos, donde se conocen como “*refractory clay*”. Por otro lado, como señalan Bates y Jackson<sup>[23]</sup>, la denominación “*underclay*” se aplica a los materiales detríticos finos, arcillas, infrayacentes a lechos de carbón, representando antiguos suelos donde las plantas antes de convertirse en carbón enraizaron. Al contrario que los caolines “*sensu stricto*” (china clay) y las “*ball clay*”, las arcillas de tipo “*fire clay*” no cuecen de color blanco y manifiestan un cierto comportamiento refractario. Se presentan con coloraciones grises de tonalidades más o menos intensas. Mineralógicamente constan de caolinita e impurezas de otros minerales arcillosos, preferentemente micas, además de cuarzo, pirita, materia orgánica, etc. Se podría decir además, que las arcillas “*fire clay*”, según el grado de maduración debido a los procesos de lixiviación soportados por el sedimento, se ordenan de menor a mayor grado de cristalinidad de la caolinita y del contenido en  $Al_2O_3$  desde el subtipo “*plastic clay*”, “*semiplastic*”, “*semi-flint*”, “*soft-flint*”, “*hard-flint*”, hasta las arcillas súper aluminosas (constituidas por caolinita y minerales bauxíticos como el diásporo o la bohemita, ambos con una composición química de  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ , un contenido máximo de alúmina de 85% y un sistema cristalino del tipo ortorrómbico, pero con densidades distintas entre 3.01 y 3.44 g/cm<sup>3</sup> respectivamente<sup>[22]</sup>; que son conocidas como “*burley clay*” o arcillas con nódulos olíticos) respectivamente. Estas arcillas súper aluminosas en Brasil se denominan agalmatolitos o filitos cerámicos (mezclas de diásporo y pirofilita), en Japón se nombran como “*roseki*” (arcillas pirofilíticas) y en España como pizarras aluminicas o sericíticas (ricas en caolinita micas y con pirofilita). Los agalmatolitos también son conocidos como pagoditas o rocas pirofilíticas, que simulando al jade eran empleadas por los artesanos chinos para la elaboración de pequeñas figuras talladas o pagodas en miniatura. A escala mundial, son los sistemas geológicos del Carbonífero y del Cretácico los que presentan las condiciones más favorables para albergar depósitos de arcillas “*fire clay*”. En España este tipo de arcillas caoliníferas sedimentarias está relacionado fundamentalmente con las facies

sedimentarias donde se encuentran los depósitos de arenas caoliníferas (facies Weald y Utrillas) y en determinadas cuencas terciarias gallegas <sup>[23]</sup>. En general, pertenecen al subtipo “*plastic clay*” y se presentan en colores grises y abigarrados.

Hay que resaltar los depósitos del Val de Ariño, en el Bajo Aragón (Teruel), asociados a lechos de lignito (Formación Escucha y Formación Utrillas) que se emplean en varios sectores cerámicos como son los pavimentos de pasta blanca y porcelánicos, así como en esmaltes, engobes, pastas para loza, porcelanas, sanitarios y también en el sector de los refractarios <sup>[23]</sup>.

#### **d. Arcillas flint clay**

El término “*flint clay*” (o “*caolín pétreo*” en español) se puede definir como una roca arcillosa micro cristalina y muy compacta compuesta fundamentalmente por minerales del grupo del caolín que posee una fractura concoidea y no se desmorona por acción del agua de lluvia (“*non-slaking*”). Este tipo de caolines sedimentarios fue descrito por vez primera a finales del siglo XIX en los Estados Unidos por los extractores de materias primas arcillosas cuando quedaron impresionados por el aspecto morfológico y duro que presentaban algunos niveles estratigráficos, similares en comparación a las conocidas por aquél entonces como “*flint rock*” o rocas silíceas tipo pedernal o jasperoide, y a partir de ese momento se denominó “*flint clay*” a esos niveles. Por sus aplicaciones refractarias, este tipo de arcillas compactas sedimentarias se clasifica más bien por motivos económicos o de uso industrial que por criterios genéticos o mineralógicos. Su presencia ha sido reconocida posteriormente en otras partes del Mundo aunque no en depósitos de grandes espesores pero si de una gran continuidad lateral, siendo su medio sedimentológico de formación muy variado, desde medios no marinos, fluviales y lagunares, hasta medios sedimentarios relacionados con depósitos de carbón (tonstein beds o capas guía) e incluso depósitos de cenizas volcánicas. La mineralogía principal de las arcillas “*flint clay*” está constituida por minerales caoliníticos bien cristalizados de tamaño muy fino y trazas de minerales micáceos y por minerales no arcillosos fundamentalmente: cuarzo, pirita y minerales pesados. El término “*flint clay*” representa un tipo de facies y forma parte de una secuencia sedimentológica o estadio de caolinización dentro del medio sedimentario en el que se encuentra la roca arcillosa. En

determinados trabajos se suelen nombrar como “*underclay*” a ciertos niveles arcillosos con unas propiedades, tanto físicas como mineralógicas, muy similares a los “*flint clay*” y que suelen encontrarse interestratificados entre lechos de carbón, e incluso se conocen gradaciones como las anteriormente comentadas, que representan progresivas etapas de madurez del sedimento con contenidos en  $Al_2O_3$  cada vez mayores desde el primer subtipo hasta el último y con una ordenación cristalográfica de la caolinita cada vez mayor siguiendo ese mismo sentido. Tanto la compactación del sedimento como otros aspectos diagenéticos y composicionales del medio de depósito son los factores fundamentales que conforman este tipo de depósitos. Sin embargo, en el presente trabajo, se considera a las arcillas de tipo “*underclay*” como pertenecientes al grupo de las arcillas fireclay, siguiendo la terminología de Patterson, Murray, Bates y Jackson. En sentido amplio, las arcillas de tipo “*flint clay*” se podrían incluir dentro del grupo “*fire clay*” teniendo en cuenta la secuencia evolutiva anteriormente expuesta para las arcillas “*underclay*”<sup>[23]</sup>.

#### **e. Arcillas refractory clay**

El concepto de “*refractory clay*” (arcillas refractarias), que algunos autores consideran equivalente al de “*fire clay*”, hay que aplicarlo, y en este trabajo así lo recomendamos al grupo de materiales arcillosos con un elevado contenido en alúmina, que normalmente sufren un tratamiento térmico previo antes de tener una aplicación cerámico-refractaria. Por tanto, se podrán utilizar materiales arcillosos con unos requerimientos mínimos en cuanto a contenidos máximos en alúmina y mínimos de impurezas (óxidos de hierro, titanio y otros alcalinos). Así, materiales arcillosos como por ejemplo: los caolines “*sensu stricto*”, las “*ball clays*”, las fireclays y las flint clays, etc., pueden convertirse en materiales de tipo “*refractory clay*” cuando se chamotan industrialmente. Las arcillas de tipo “*refractory clay*” deben de poseer altos contenidos en  $Al_2O_3$ , tanto las arcillas calcinadas, como las no calcinadas y con muy bajos contenidos en hierro y alcalinos. Las arcillas de tipo “*refractory clay*” por tanto hay que referirlas a aquellos materiales arcillosos que una vez chamotados (pre calcinados a alta temperatura) desempeñarán un papel como desgrasantes en las piezas cerámicas tradicionales y de árido en los refractarios silico aluminosos, e incluso, como se ha comentado anteriormente, algunas de estas arcillas sin calcinar, por sus

elevados contenidos en alúmina, pueden ser adicionadas como ligantes o plastificantes en el conformado de dichos materiales refractarios<sup>[23]</sup>.

Los ingredientes principales para los refractarios de arcilla refractaria son arcilla de alta pureza, mezclas de alúmina y sílice que generalmente contienen entre 25 y 45 % en peso de alúmina. De acuerdo con el diagrama de fases  $SiO_2-Al_2O_3$  fig. 2.11 en este rango de composición la temperatura más alta posible sin la formación de una fase líquida es inferior a esta temperatura, las fases de equilibrio son mullita ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) y sílice (cristobalita). Durante el uso del refractario en servicio, puede permitirse la presencia de una pequeña cantidad de fases líquida sin comprometer la integridad mecánica. Por encima de la fracción líquida presente dependerá de la composición refractaria. La mejora del contenido de alúmina aumentará la temperatura máxima de servicio, permitiendo la formación de una pequeña cantidad de líquido. Los ladrillos de arcilla refractaria se utilizan principalmente en la construcción de hornos, para confinar atmósferas calientes y para aislar térmicamente los miembros estructurales de temperaturas excesivas. Para ladrillos de arcilla refractaria, la resistencia no suele ser una consideración importante, ya que generalmente no se requiere el soporte de carga estructural. Normalmente en este producto se mantiene cierto control sobre la precisión dimensional y la estabilidad del producto terminado.<sup>[18]</sup>

### 1.3.2 Refractarios de sílice

El principal ingrediente de los refractarios de sílice, algunas veces denominados refractarios ácidos, es la sílice. Estos materiales, bien conocidos por su capacidad de carga a temperaturas elevadas comúnmente se usan en los techos abovedados de los hornos de producción de acero y vidrio; en estas aplicaciones pueden alcanzarse temperaturas tan altas como 1650 °C. De hecho en estas condiciones una pequeña porción del ladrillo existirá como líquido. La presencia de alúmina aún en concentraciones pequeñas tiene una influencia adversa en el desempeño de estos refractarios, lo que puede explicarse por el diagrama de fases sílice-alúmina. Puesto que la composición eutéctica (7.7% en peso del  $Al_2O_3$ ) está muy cercana al extremo de la sílice del diagrama de fases, aún adiciones pequeñas de  $Al_2O_3$  disminuyen significativamente la temperatura, lo que significa que pueden estar presentes cantidades importantes de líquido a temperaturas que superan los 1600 °C. Entonces el

contenido de la alúmina debe mantenerse en un mínimo, normalmente entre 0.2 y 1.0 % en peso. Estos materiales refractarios también son resistentes a las escorias ricas en sílice (denominadas escorias acidas) y con frecuencia se utilizan como recipientes para contenerlas. Por otro lado, son fácilmente atacadas por escorias compuestas de una alta proporción de  $CaO$  y  $MgO$  (escorias básicas), y debe evitarse el contacto con estos óxidos <sup>[17]</sup>.

### 1.3.3 Refractarios básicos

Los refractarios ricos en periclasa, o sea, magnesia ( $MgO$ ), se denominan básicos; también pueden contener compuestos de calcio, cromo y hierro. La presencia de sílice es perjudicial para su desempeño a temperaturas elevadas. Los refractarios básicos son especialmente resistentes al ataque por escorias que contienen altas concentraciones de  $MgO$  y  $CaO$ , y encuentran un uso extenso en algunos altos hornos para la producción de acero <sup>[17]</sup>.

### 1.3.4 Refractarios especiales

Existen otros materiales cerámicos que se usan en aplicaciones refractarias más bien especializadas. Algunos de ellos son óxidos de pureza relativamente alta, muchos de los cuales pueden producirse con muy poca porosidad. En estos grupos se incluyen alúmina, sílice, magnesia, óxido de berilio ( $BeO$ ), zirconio ( $ZrO_2$ ) y mullita ( $3Al_2O_3-2SiO_2$ ). Otros incluyen los compuestos de carburo, además del carbono y grafito. El carburo de silicio ( $SiC$ ) ha sido utilizado para resistencias eléctricas de calefactores, como material de crisoles y en componentes internos de hornos. El carbono y el grafito son muy refractarios, pero tienen aplicaciones limitada debido a que son susceptibles a la oxidación a temperaturas superiores a aproximadamente 800 °C <sup>[17]</sup>.

## 1.4 Tantalio, Niobio y Zirconio como materiales resistentes a la corrosión

El tantalio ( $Ta$ ) es el más versátil de los metales refractarios y puede ser tan resistente a la corrosión comparada con un vidrio. En la mayoría de los ambientes es casi tan inerte como el oro o el platino. El metal se produce por polvo metalúrgico o por haz de electrones o por fusión de vacío de arco, seguido de forja y laminación en hoja. Electro fusión por haz, produce el material más puro (>99.99%), pero este material tiende a tener una estructura de grano grueso. Polvo metalúrgico o fusión de arco dan el material más fino de

grano. Con una pureza del >99.9%, recomendada para aplicaciones de discos de ruptura. Para mejorar las propiedades del tantalio a menudo es aleado con otros materiales tales como tungsteno. Esto mejora la resistencia del material permitiendo una sección más delgada para ser utilizada considerando un bajo efecto sobre la resistencia a la corrosión. Las propiedades del tantalio de interés para la ingeniería química están dadas en la *tabla 1.2* <sup>[26]</sup>.

Tabla 1.2.-Propiedades del tantalio, Niobio, Zirconio <sup>[26]</sup>.

Propiedad	Tantalio	Niobio	Zirconio
Densidad <i>g/cc</i>	16.6	8.57	6.51
Punto de fusión °C	2996	2497	1852
Coefficiente de expansión 10 <sup>-6</sup> por °C	6.5	7.39	5.89
Calor específico <i>J/g °C</i>	0.142	0.27	0.276
Conductividad térmica <i>W/m °C</i>	54.4	50	20.9
Módulo de elasticidad <i>Gpa</i>	186	104	97.1
Relación de Poisson	0.35	0.38	0.35
Limite elástico at 20 °C <i>Mpa</i>	179-1060	250-1200	200-220
Esfuerzo a la tracción 20 °C trabajo en frío <i>Mpa</i>	600-1400	350-500	450-500
Esfuerzo a la tracción 20 °C Recocido <i>Mpa</i>	280-330	250-350	350-390
Transición dúctil/frágil °C	< -196	< -150	< -190

El tantalio ha sido evaluado por corrosión con más de 200 reactivos. Y solo ha presentado corrosión, con cerca de 40 de estos. Esta excelente resistencia a la corrosión se debe a la película superficial delgada de pentóxido de Tantalio  $Ta_2O_5$ , presente de forma natural en todos los tantalios cuando se expone al aire. Esto pasiva el metal y le da una resistencia a la corrosión a la par con el oro y el platino. Únicamente reactivos que atacan esta película corroe al tantalio. Estos son ácidos fuertes, como los gases del ácido sulfúrico que contiene el óxido de azufre ( $SO_3$ ), flúor, ácido fluorhídrico y soluciones que contienen iones de flúor en exceso de ~5 ppm. El tantalio es resistente a ácido sulfúrico en la mayoría de concentraciones y temperaturas; en ácido nítrico a todas las temperaturas y concentraciones; y para el ácido clorhídrico en todas las concentraciones y temperaturas por encima de 190 °C. Ácido fosfórico libre de fluoruro no ataca al tantalio hasta una

concentración del 85 % y 200 °C. Mezclas de ácido clorhídrico y ácido y nítrico, aún en presencia de ácido sulfúrico o sulfatos hasta su punto de ebullición no atacan al tantalio. Como se mencionó anteriormente el tantalio tiene una resistencia a la corrosión similar a la del vidrio, un material con el cual es frecuentemente combinado [26].

## 1.5 Estructuras laminares

La estructura de la cerámica se puede considerar dividiéndola en tres grupos: óxidos, silicatos y vidrios. Tanto los óxidos como los silicatos pueden formar estructuras cristalinas y amorfas. La forma cristalina se considerara por separado para óxidos y silicatos. Las cerámicas de óxido son aquellas en las que el no metal es oxígeno, estos cerámicos poseen diferentes estructuras [27]. Las estructuras de alúminas y alúminas hidratadas se dan en las tablas 1.3 y 1.5 respectivamente. La única fase estable del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es el corindón (fig. 1.6) a todas las temperaturas y hasta al menos 78GPa de presión. La estructura de corindón consiste en iones de oxígeno en una red hexagonal (romboédrica) ligeramente empaquetada. Los iones de aluminio ocupan dos tercios de los sitios octaédricos en la red de oxígeno.

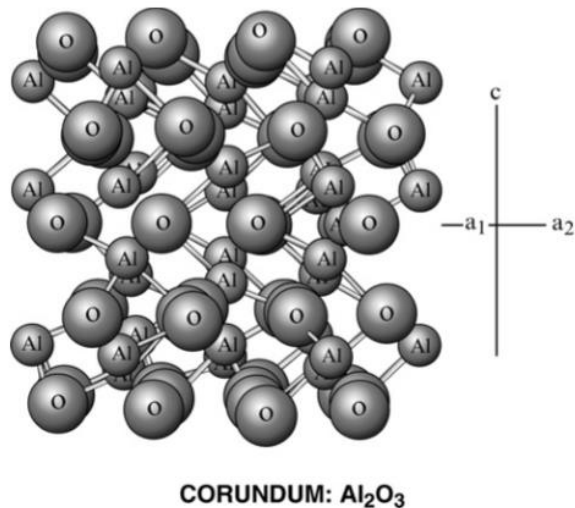


Fig. 1.6- Estructura de alúmina alfa (corundum) [27]

Los parámetros de la red para corindón en la tabla 1.3 son para una celda unitaria hexagonal que contiene 12 moléculas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los parámetros de la red romboédrica son  $a=5.128 \text{ \AA}$  y  $\alpha=55.28^\circ$ . La porosidad iónica  $Z$  de un sólido está dada por la fórmula 2.1 [27].

$$Z = 1 \frac{V_a}{V} \quad (\text{ecuacion 2.1})$$

Donde;

$V_a = \text{Volumen de atomos en una molecula (o celda unitaria)}$

$V = \text{Volumen específico, o volumen de la celda unitaria}$

Tabla 1.3 Estructura estable (corindón e inestable de la alúmina) [27]

Nombre	Estructura	Temperatura °C	Parámetro, ángulo (Å)		
			a	b	c
Corindón $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal (romboédrica)	1200	4.758		12.991
Eta	Cubica (spinel)	500	7.9		
Gamma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Tetragonal	180-250 o 300	7.95		7.79
Delta $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Tetragonal	850	7.97		23.47
Theta $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Monoclínica	1300	5.63	2.95	11.86 103°42'
Kappa $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ortorrómbica	1000	8.49	12.73	13.39

Por ejemplo, para la alúmina  $Z=0.21$  con el radio de  $1.38 \text{ \AA}$ , los átomos de oxígeno tienen una estructura con menos volumen “abierto” incluso que el empaque cerrado ( $Z=0.26$ ) de esferas uniformes [27]. Las diversas estructuras de alúmina metaestables son todas menos densas que el corindón. Se han sugerido varias estructuras alotrópicas, pero están menos verificadas que las de la tabla 1.3 Todas estas alúminas metaestables tienen empaques de oxígeno que están cerca de los cúbicos cerrados. Usualmente las alúminas eta o gamma se forman a bajas temperaturas, y se transforman en la secuencia [27]

*Gamma → Delta → theta → Alfa*

De alúmina con temperaturas crecientes. Sin embargo muchas otras variantes son posibles, con gamma formado a temperaturas más altas y transformándose directamente en alfa. Factores como el tamaño de partícula, la velocidad de calentamiento las impurezas y la atmosfera pueden influir en la cinética de la transformación y la secuencia de fases. Por encima de los 1200°C aproximadamente, solo está presente la fase alfa (corindón). Una configuración sugerida para estas estructuras son cadenas de enlaces Al-O con enlaces de hidrógeno entre cadenas. Estas alúminas hidratadas se descomponen a bajas temperaturas (aproximadamente a 300 °C) en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y agua [27].

La figura 1.7 del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene una disposición estructural común compartida por muchos óxidos de los metales de transición con la formula A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el CN preferido para Al<sup>3+</sup> es 6, por lo que la fuerza de unión es igual a 1/2, por lo tanto debería haber cuatro Al<sup>3+</sup> adyacentes a cada O<sup>2-</sup> para dar la fuerza de unión total igual a la valencia del anión de óxido. Esto es posible cuando la celda unitaria esta empaquetada hexagonalmente cerrada (HCP) de O<sup>2-</sup>, con Al<sup>3+</sup> llenando dos tercios de los sitios octaédricos [16].

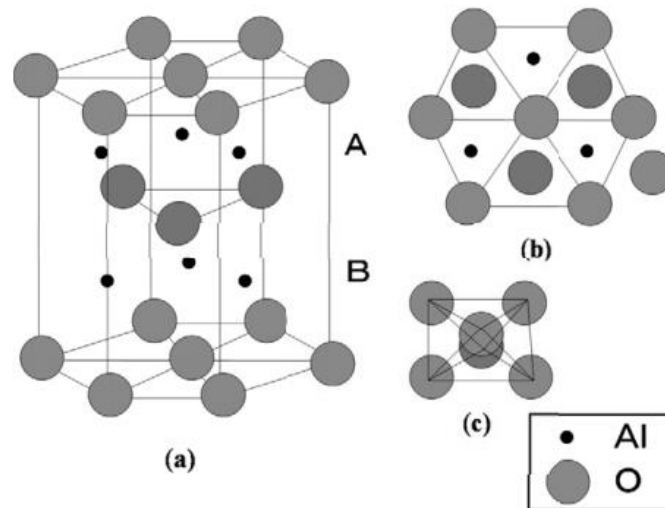


Fig. 1.7.- a) Estructura de corundum en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. b) vista superior de la estructura corundum. c) octaedro de la estructura de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [16].

La estructura de la mullita figura 1.8 consiste en cadenas de octaedros disociados de Al-O que comparten bordes distorsionados en las esquinas y el centro de cada celda unitaria

que corre paralela al eje. Las cadenas están reticuladas por el tetraedro de intercambio de esquinas Si-O y Al-O [27].

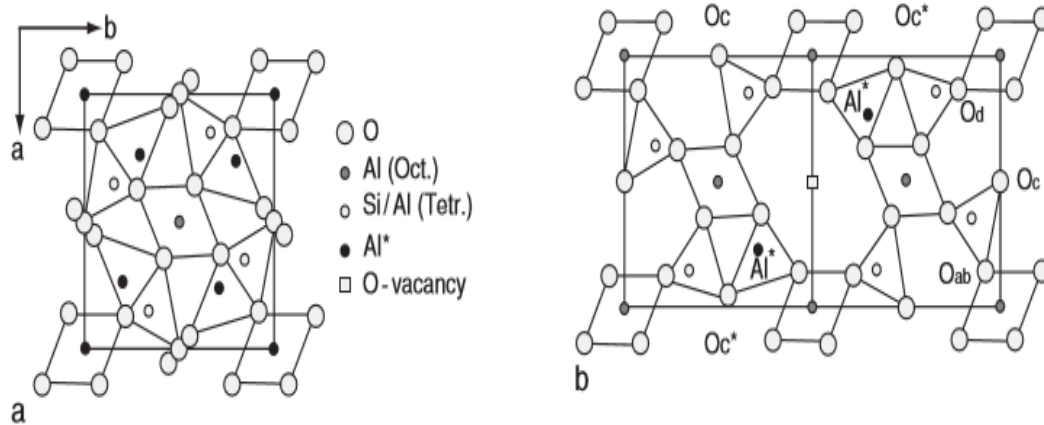


Fig. 1.8 Estructura de la mullita, a) estructura promedio, b) desplazamiento atómico alrededor de las vacancias de oxígeno [27].

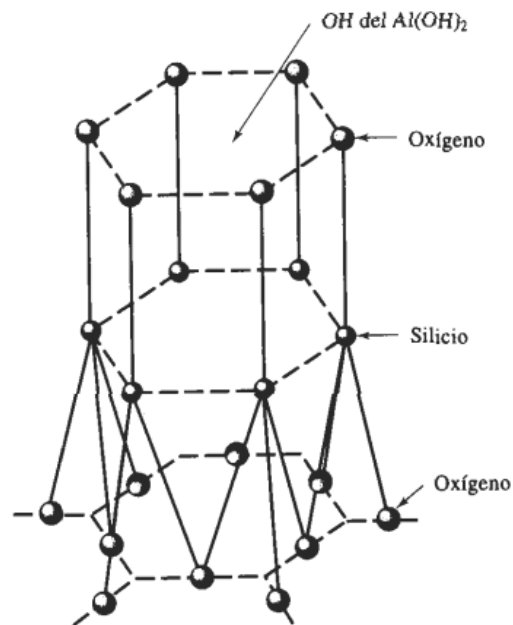
La mullita es un compuesto de solución sólida con estequiometrias que varían desde  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  relativamente rico en sílice (mullita 3:2) hasta  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  rico en alumina (mullita 2:1). La estructura de la mullita se resume en la tabla 1.4 [27]

Tabla 1.4 Posición y coordenadas Wyckoff del arreglo atómico para la estructura ortorrómbica de la mullita con su grupo espacial [27].

Parámetros Wyckoff	a=0.75499(3) nm		b=0.76883(3) nm			c=0.288379(9) nm	
Átomo	$\text{Al}_2$	$\text{Al}_2\text{Si}_{2-2x}$	$\text{Al}_{2x}$	$\text{O}_{2-3x}$	$\text{O}_{2x}$	$\text{O}_4$	$\text{O}_4$
Posición	2a	4h	4h	2d	4h	4h	4g
x	0	0.1474(6)	0.268(3)	0.5	0.451(5)	0.3566(6)	0.1263(9)
Y	0	0.3410(6)	0.207(2)	0.0	0.048(5)	0.4201(6)	0.2216(8)
Z	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.0
Parámetro térmico $\beta$	0.5(1)	0.3(1)	1.2(8)	0.8(1)	0.8(1)	0.8(1)	0.8(1)
O	1	0.5	0.166(7)	0.5	0.166(7)	1	1

Al aumentar el contenido de alúmina,  $\text{Si}^{4+}$  se reemplaza por  $\text{Al}^{3+}$  y se crean vacantes de aniones (oxígeno) para mantener la neutralidad de la carga. Acomodar los defectos estructurales provoca distorsiones significativas de los poliedros de aluminio y silicio. En la mullita hay tres (en lugar de cuatro) cadenas tetraédricas en la celda unitaria, con una distribución algo aleatoria para el tetraedro de sílice y alúmina. Esto da como resultado la necesidad de disponer de tetraedros de alúmina distorsionados, estos grupos constituyen un elemento distintivo de la estructura cristalina mullita <sup>[27]</sup>.

Estructura de las arcillas.- Cuando la relación  $O:Si$  resulta en la fórmula  $\text{Si}_2\text{O}_5$ , los tetraedros se combinan para formar estructuras laminares *fig.1.9*. En una formación ideal, tres de los átomos de oxígeno de cada tetraedro están ubicados en un solo plano, formando un patrón hexagonal. Los átomos de silicio en los tetraedros forman un segundo plano, también con un patrón hexagonal. El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro está presente en un tercer plano <sup>[28]</sup>.



*Fig.1.9 Tetraedros de sílice producidos por estructuras laminares en forma hexagonal, que son la base de las arcillas y otros minerales <sup>[28]</sup>.*

Estos últimos átomos están enlazados iónicamente con otros grupos de átomos, formando materiales como las arcillas, la mica y el talco. La caolinita, una arcilla común está compuesta por láminas de silicato enlazadas iónicamente a una hoja compuesta por grupos  $Al$  y  $OH$ , lo que produce unas plaquetas delgadas de arcilla en forma hexagonal con la fórmula  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  fig.1.10 (a). La montmorillonita, es decir  $Al_2(Si_2O_5)_2(OH)_2$  contiene dos láminas de silicato que prensan el aluminio central y una capa de  $OH$  fig. 1.10 (b). Los enlaces entre cada una de estas plaquetas de arcilla se realizan mediante una combinación de enlaces iónicos y covalentes. Las plaquetas individuales están unidas entre sí por enlaces de Van der Waals débiles. Las arcillas son componentes importantes de muchos materiales cerámicos [28].

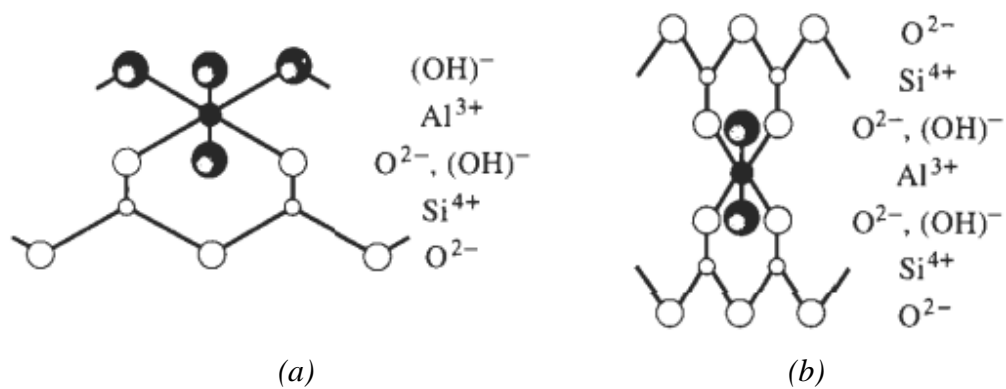


Fig.1.10 Estructura laminar de los silicatos que forma la base de las arcillas (a) caolinita y (b) montmorillonita [28].

## 1.6 Diagramas de fases de las cerámicas

El diagrama de fase cerámica y óxido binario más importante es el diagrama de alúmina -sílice ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) que se muestra en la fig. 1.11. Las características importantes en este diagrama son la baja solubilidad sólida de  $\text{SiO}_2$  en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en  $\text{SiO}_2$  y la fase sólida intermedia estable de mullita, tiene la composición  $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$  a temperaturas más altas, aumenta la cantidad de alúmina en la mullita. A diferencia de los sistemas metálicos binarios, que generalmente tienen una solubilidad sólida considerable en los componentes puros y una solubilidad limitada en las fases intermetálicas hay cierta solubilidad sólida en la mullita y muy poca en los miembros finales de  $\text{SiO}_2$  (cristobalita) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (corindón) [27].

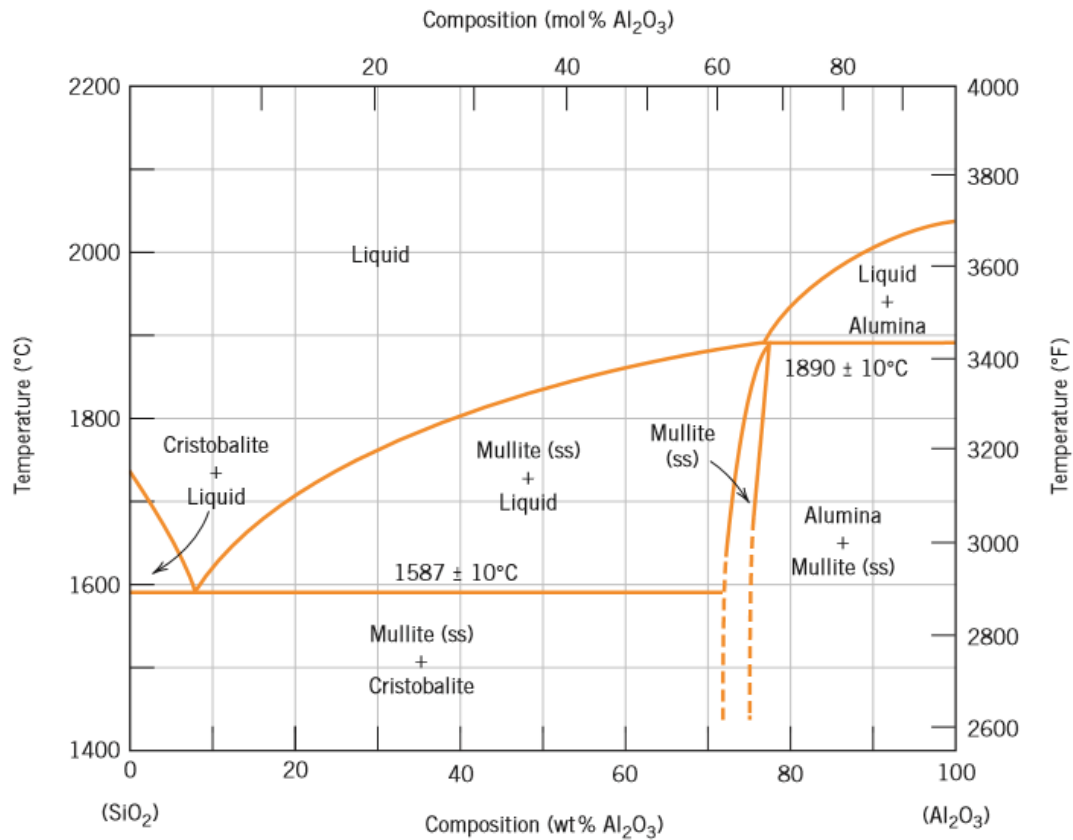


Fig.1.11. Diagrama de fase sílice – alúmina. [18]

Hay solubilidad sólida completa en el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , ambos miembros finales tienen la estructura de corindón. También hay separación de fase subsolida en este sistema [37]. Por otro lado existe una solubilidad sólida considerable en los óxidos de los miembros finales en los sistemas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Por lo tanto la solubilidad sólida resulta porque los iones de tres valentes de Cr, Fe, Y y Ga pueden sustituir al aluminio en la estructura del corindón, y los sustitutos del aluminio para estos iones en sus óxidos. La solubilidad de los óxidos con valencias catiónicas distintas de tres es generalmente muy baja. Por ejemplo la solubilidad del magnesio en alúmina es de aproximadamente 1 ppm de fracción atómica (Mg/Al) a 1200 °C. Por lo tanto, en mezclas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con concentraciones más altas de MgO que 1 ppm, se pueden formar segundas fases que contienen MgO en los límites de grano a 1200 °C y temperaturas más bajas, pero los átomos de Mg no disuelven ni reemplazan el Al en el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [27]. El sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  sílice-alúmina es importante ya que estos dos materiales son principales constituyentes de muchos materiales cerámicos refractarios. La forma polimórfica de la sílice que es estable a estas temperaturas se denomina cristobalita. Sílice y alúmina no son solubles una en otra, lo que se hace evidentemente por la ausencia de dislocaciones sólidas terminales en los dos extremos del diagrama de fases. La presencia del compuesto intermedio mullita,  $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ , se alcanza por encima de los 1470 °C, pero por encima de esta temperaturas es posible que coexistan también las fases cristalinas de cristobalita y corindón. La mullita funde a los  $1890 \pm 10$  °C y solo existe un punto eutéctico a  $1587 \pm 10$  °C [18].

- **Cerámicos mullita**

La mullita es una fase de solución sólida de alúmina y sílice que se encuentra comúnmente en la cerámica. Solo en pocas ocasiones se produce mullita como mineral natural [29]. Al variar la composición química y mineralógica del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , se pueden lograr modificaciones específicas a las propiedades de la cerámica de mullita  $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ . La mullita pura consiste en 82.7% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 17.3% de  $\text{SiO}_2$  en masa. La sinterización de la mullita pura no se puede lograr con las técnicas de sinterización convencionales. Debido a que la cerámica de mullita tiene una microestructura cuyas fases minerales consisten en mullita, corindón y vidrio. La mullita sinterizada generalmente

contiene hasta 10% de material en fase de vidrio. Sin embargo, la porosidad general sigue siendo de alrededor del 10% en volumen <sup>[29]</sup>.

Las cerámicas de mullita porosa que contienen poco material de fase de vidrio tienen una resistencia relativamente alta, una expansión térmica comparativamente baja y, son altamente resistentes al choque térmico. La resistencia a la fluencia a altas temperaturas es superior a la de cerámica de óxido de aluminio puro. Las aplicaciones incluyen muebles de horno para temperaturas de hasta 1700 °C, incluso en atmosferas oxidantes, y rodillos transportadores utilizados en hornos de alta temperatura. Debido a su baja conductividad térmica y alta resistencia a la corrosión, la mullita porosa también se utiliza como material refractario industrial. La porosidad puede reducirse significativamente aumentando la proporción de material en fase vidrio (>10%). La cerámica de mullita densamente sinterizada combina alta resistencia, buena resistencia al choque térmico y una resistencia útil a la fluencia <sup>[29]</sup>.

- **Óxido de aluminio**

El óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es el mineral cerámico de óxido técnico más importante tanto puro como en componentes cerámicos y de vidrio; se considera que tiene la más amplia gama de aplicaciones derivada de sus propiedades. El óxido de aluminio sinterizado mostrado en la figura 1.12 se caracteriza por tener:

- Alta resistencia, dureza y alta resistencia al desgaste
- Estabilidad de temperatura.
- Resistencia a la corrosión e incluso a altas temperaturas.

Es posible que las propiedades mecánicas de los óxidos de aluminio de diferentes fabricantes varíen, incluso cuando el contenido de óxido de aluminio sea el mismo debido a las diferentes formulaciones en polvo <sup>[29]</sup>.

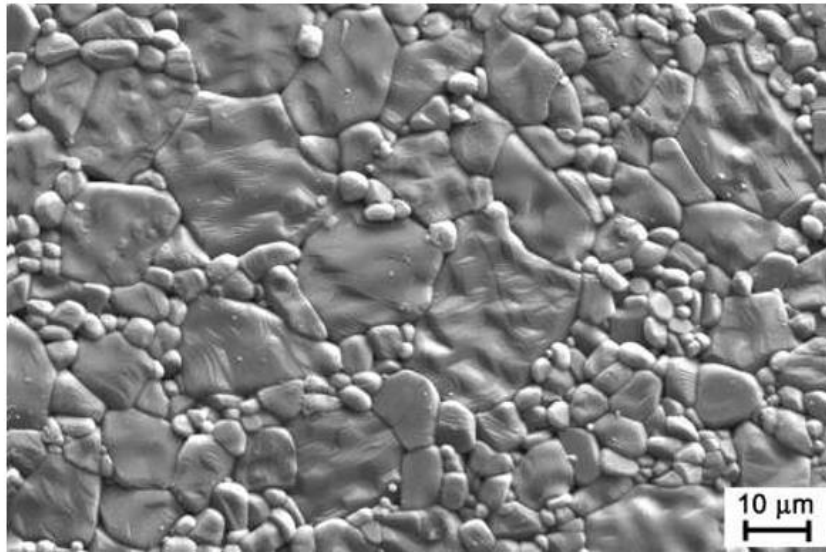


Fig.1.12 Superficie de óxido de aluminio sinterizado 10  $\mu\text{m}$  <sup>[29]</sup>.

La bauxita es el nombre del mineral que es la fuente principal de la alúmina; la bauxita contiene gibbsita,  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ , que es la fase estable de  $\text{Al(OH)}_3$  a temperatura y presión ambiente. La estructura de las fases de alúmina hidratada se enumeran en la tabla 1.5 <sup>[27]</sup>

Tabla. 1.5 Estructuras de fase de alúmina hidratada <sup>[27]</sup>.

Fase	Formula	Parámetros (Å) / ángulo		
		A	B	c
Bayerite $\beta\text{-Al(OH)}_3$	Monoclínico	4.72	8.68	5.06/90°7'
Gibbsita $\alpha\text{-Al(OH)}_3$	Monoclínico	8.64	5.07	9.72/85°26'
Boehmite $\alpha\text{-AlOOH}$	Ortorrómico	2.87	12.23	3.70
Diaspore $\beta\text{-AlOOH}$	Ortorrómico	4.40	9.43	2.84

## 1.7 Propiedades mecánicas y térmicas de los cerámicos

En general, la mayoría de los materiales cerámicos tiene baja conductividad térmica debido a sus fuertes enlaces iónicos-covalentes; y son buenos aislantes térmicos. Debido a su alta resistencia al calor, son usados como refractarios, materiales que resisten la acción de ambientes calientes, tanto líquidos como gaseosos <sup>[30]</sup>.

Las propiedades cerámicas de un material refractario se definen por su naturaleza o reacción cuando está expuesto al calor. Los refractarios se comportan de manera diferente cuando se exponen al calor dependiendo del tipo de refractario y cómo se ha formado. Para ladrillos cocidos, las reacciones y enlaces cerámicos ya han sido instituidos por altas temperaturas disparo. Por lo tanto, cuando están expuestos a altas temperaturas, no exhiben cualquier cambio adicional <sup>[31]</sup>.

- **Densidad aparente**

La densidad aparente es la cantidad de material refractario dentro de un volumen expresada en  $\text{kg/cm}^3$  o  $\text{lb/ft}^3$ . La densidad de refractarios es una medida indirecta de su capacidad de calor o capacidad para almacenar calor. Un aumento en la densidad aparente de un refractario dado aumenta su estabilidad de volumen, capacidad de calor y resistencia a la penetración de escoria <sup>[30]</sup>.

- **Porosidad aparente**

La porosidad aparente o porosidad abierta es el volumen de los poros abiertos, dentro del cual un líquido puede penetrar, como un porcentaje del volumen total del refractario. La porosidad de un refractario tiene un efecto sobre su capacidad para resistir la penetración de metales, escoria y flujos en general, por lo tanto aumenta su resistencia a la corrosión y cuanto mayor es la porosidad, también es mayor el efecto aislante del refractario <sup>[32]</sup>.

- **Cambio lineal permanente**

El cambio lineal permanente (PLC) es un factor utilizado para evaluar la idoneidad de los refractarios en los rangos de límites de temperatura. Los materiales refractarios pueden

sufrir formación de minerales, transformación de fase o contracción cuando se calientan. Estos procesos pueden dar como resultado la expansión o reducción del volumen. Al enfriarse a temperatura ambiente, el material posiblemente será más grande o más pequeño que las dimensiones originales. El PLC es propiedad del refractario conformado para retener su tamaño original después de someterse a un tratamiento de temperatura-tiempo dado y posterior enfriamiento a temperatura ambiente. Es un parámetro crucial para el diseño de revestimiento refractario <sup>[30]</sup>.

### **1.7.1 Conductividad térmica**

Debido a que estos materiales tienen enlaces iónicos o covalentes, no existen suficientes electrones libres para producir conductividad térmica electrónica. En lugar de esto la conducción de calor se efectúa por fonones, interacciones anarmónicas de la red cristalina, y a temperaturas elevadas, por transferencia de calor por radiación. Varios factores pueden modificar la conductividad térmica de los materiales cerámicos ordinarios <sup>[30]</sup>. Por lo general, esta es menor a la modificación mono cristalina debido a que los límites de grano dispersan energía radiante y por lo tanto disminuyen la conductividad de calor radiante efectiva. En la misma forma a bajas temperaturas, cualquier porosidad disminuye la conductividad. Un ejemplo de este comportamiento es el ladrillo refractario <sup>[30]</sup>. Sin embargo a altas temperaturas, los poros de gran tamaño y las emisividades elevadas pueden aumentar la conductividad ya que la conducción de energía radiante es directamente proporcional al tamaño de los poros. Al disminuir la cristalinidad, la probabilidad de dispersión de fonones aumenta, con lo cual se hace más difícil la conducción de calor <sup>[30]</sup>.

### **1.7.2 Esfuerzos térmicos**

Los esfuerzos térmicos se producen en aquellos materiales cerámicos en los cuales se restringe mecánicamente la expansión o contracción causadas por los cambios de temperatura. Debido a su baja conductividad térmica estos materiales no se calientan o se enfrían uniformemente cuando se les somete a un cambio súbito de temperatura, y por lo tanto se originan esfuerzos térmicos internos incapaces de eliminarse por esfuerzos de deformación. Los cambios en volumen asociados con transformaciones alotrópicas pueden dar origen a esfuerzos térmicos provocando fracturas. El  $SiO_2$  existe como vidrio y también

en tres formas cristalinas: cuarzo, tridimita y cristobalita. Debido a que al transformarse de una estructura cristalina a otra exige severos cambios estructurales, así como el rompimiento de los enlaces covalentes  $Si-O$ , cualquiera de estas formas puede existir durante largo tiempo en un estado meta estable en una temperatura a la cual no es termodinámicamente estable. Al calentar o enfriar ligeramente cualquiera de estas fases no hay necesidad de preocuparse por una transformación. Sin embargo cada una de estas formas cristalinas sufre fuertes cambios de volumen a ciertas temperaturas. Causadas por doblez de enlaces. Estos cambios en la estructura pueden dar origen a una fractura. Como no hay rompimiento de enlaces en estas transformaciones de desplazamiento, pueden realizarse casi en forma instantánea. Sin embargo, en la sílice vítrea no se observan estos cambios y, por lo tanto, si se desea usar el material en un intervalo amplio de temperatura es conveniente hacer uso de la modificación vítrea <sup>[30]</sup>.

## 1.8 Proceso de conformado de refractario

### 1.8.1 Molido

Los molinos que incorporan medios de trituración por bolas fig. 1.13 producen la trituración por compresión, impacto y cizallamiento (fricción) <sup>[33]</sup>.

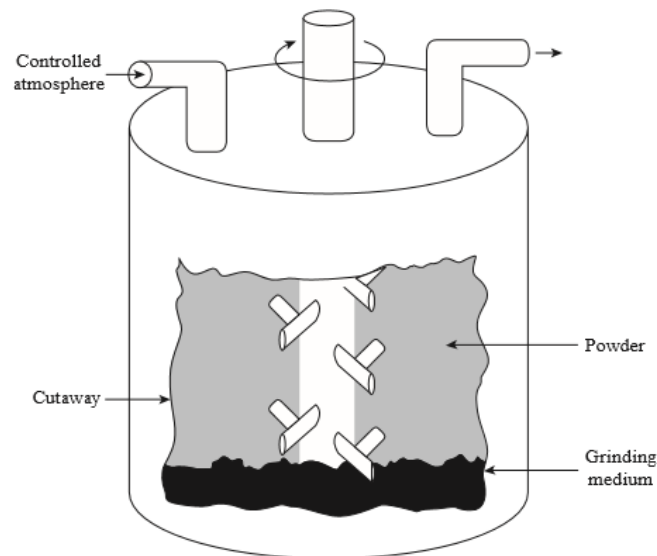


Fig. 1.13 Molino atricionador <sup>[16]</sup>.

Los tamaños de partícula que se pueden producir en los molinos de polvos corresponden a tamaño de partícula de 10  $\mu\text{m}$  hasta una fracción de un micrómetro como se indica en la tabla 1.6, para distintos materiales cerámicos <sup>[33]</sup>.

Tabla 1.6 Uso de molinos en la reducción de polvos <sup>[16]</sup>.

Material	Diámetro del molino mm	fluido	Alimentación de material (kg/h)	Medida de partícula, $\mu\text{m}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	203	Aire	6.8	3
$\text{TiO}_2$	762	Vapor	1020	<1
$\text{MgO}$	203	Aire	6.8	5
Dolomita	914	Vapor	1090	<44
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	762	Vapor	450	2-3

La trituration en los molinos de bolas es adecuada para medios húmedos o secos. La velocidad de molienda depende de varios factores, incluidos los parámetros de la perforación, las propiedades de los medios de trituration y las propiedades de las partículas a moler. Generalmente, los molinos de bolas que funcionan a bajas velocidades contienen bolas grandes porque la mayor parte de la energía mecánica suministrada a la partícula se encuentra en forma de energía potencial y los que funcionan a altas velocidades contienen bolas pequeñas porque, en este caso, la mayor parte de la energía suministrada a la partícula es en forma de energía cinética. Los medios de molienda pequeños son generalmente mejores que los grandes. Para un volumen dado, el número de bolas aumenta inversamente como el cubo del radio. Suponiendo que la tasa de la molienda depende del número de puntos de contacto entre las bolas y el polvo; y de que el número de puntos de contacto, a su vez, depende del área superficial de las bolas, la velocidad de molienda aumentará inversamente al radio de las bolas. Sin embargo, las bolas no pueden ser demasiado pequeñas ya que deben impartir suficiente energía mecánica a las partículas para causar la fractura <sup>[33]</sup>.

La velocidad de molienda también depende del tamaño de partícula. La tasa disminuye con un tamaño de partícula decreciente y, a medida que las partículas se vuelven

bastante finas (aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  o algunos micrómetros), se vuelve cada vez más difícil conseguir una reducción adicional de tamaño. Este límite depende de varios factores: Un factor importante es la mayor tendencia de los artículos a aglomerarse con la disminución del tamaño del artículo. Por lo tanto, se establece un equilibrio físico entre los procesos de aglomeración y trituración <sup>[33]</sup>. Otro factor es la menor probabilidad de que se produzca un evento de contaminación con un tamaño de partícula decreciente <sup>[33]</sup>. Finalmente, la probabilidad de que exista un defecto con un tamaño dado en la partícula disminuye al disminuir el tamaño de partícula, es decir, la partícula se vuelve más fuerte <sup>[33]</sup>.

### **1.8.2 Tamizado**

El uso de tamices para separar partículas en fracciones con diversos rangos de tamaño es el método de clasificación más antiguo y uno de los más utilizados. Las partículas se clasifican en términos de su capacidad o incapacidad para pasar a través de una abertura con un tamaño controlado. Tamices con aberturas entre aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  10 mm están contruidos con malla de alambre y se identifican en términos de un tamaño de malla y un tamaño de abertura correspondiente. La malla de alambre tiene aberturas cuadradas, cuyo tamaño depende de la cantidad de alambres por dimensión lineal y del diámetro del alambre. El tamaño de malla es igual a la cantidad de alambres por pulgada lineal del tamiz, que es el mismo que el número de aberturas cuadradas por pulgada. Las aberturas de tamiz pueden consultarse en la norma estadounidense (ASTM E 11-87) y la norma británica (BS 410). Las aperturas estándar estadounidenses están en la progresión de 4 2 <sup>[33]</sup>. Originalmente las aperturas se determinaron tomando 75  $\mu\text{m}$  más del valor de referencia, pero el estándar internacional actual (ISO) utiliza 45  $\mu\text{m}$  como valor de referencia <sup>[33]</sup>.

El tamizado puede llevarse a cabo en estado seco o húmedo a mano o con una máquina. Sin embargo, la mayoría del tamizado se realiza en estado seco en una máquina diseñada para impartir el movimiento de vibración, rotación o movimiento necesario al material en las pantallas. Varios tamices se apilan juntos, con la abertura de malla más gruesa en la parte superior y la más pequeña en la parte inferior y con el polvo colocado en el tamiz superior. Una bandeja cerrada se coloca en la parte inferior de la pila para recoger los finos, y se coloca una tapa en el tamiz superior para evitar la pérdida de material. Una pila

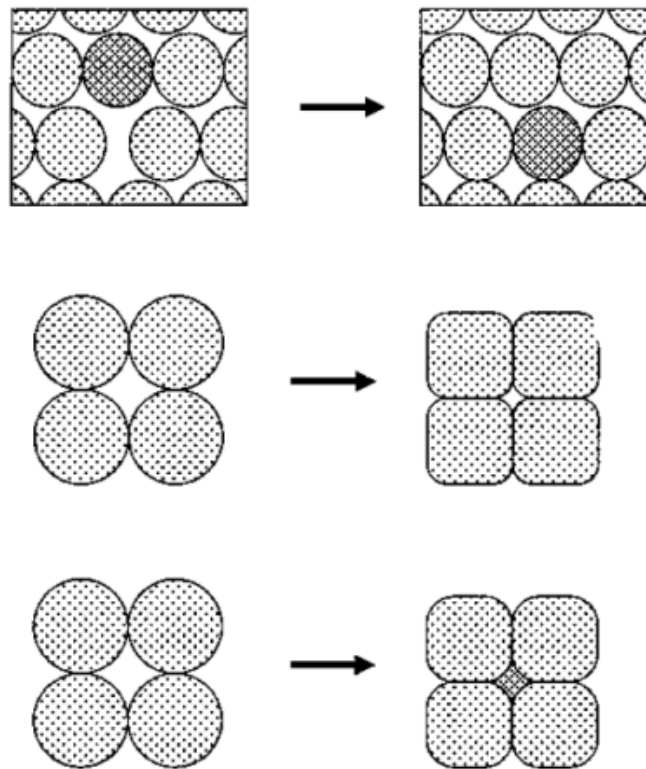
comúnmente consta de cuatro a seis tamices dispuestos en una progresión de tamaños conservando la relación de  $\sqrt{2}$ . La pila se hace vibrar durante un tiempo fijo, y se mide la masa residual de polvo en cada tamiz. Para la clasificación de rutina, el tamizado se lleva a cabo comúnmente durante 20 a 30 minutos. Referencia debe hacerse al estándar estadounidense o británico para una descripción completa del procedimiento. Aglomeración del polvo y obstrucción de las pantallas durante el tamizado de un polvo seco puede ocasionar problemas significativos por debajo de los 40 mm. El uso de chorros de aire pulsados para reducir la obstrucción o el tamizado en húmedo en el que las partículas se dispersan en un líquido puede aliviar los problemas. El tamizado en húmedo también se requiere cuando el polvo que se va a analizar ya está suspendido en un líquido. La separación adecuada de las partículas en sus fracciones de tamaño verdadero requiere un tiempo bastante largo. Dado que normalmente es demasiado tiempo para tamizar por tal largo tiempo, la distribución del tamaño de partícula, obtenida de la mayoría de las operaciones de cribado es solo aproximado. Sin embargo, esta caracterización de tamaño aproximado puede ser bastante útil para la selección o verificación de materias primas en la industria cerámica tradicional <sup>[33]</sup>.

Todas las fracciones retenidas en las diversas bandejas por el tamizado se pesan para formular gráficamente una distribución de las partículas, que está basada en la masa total del ensayo. Para partículas alargadas, el método generalmente favorece la medición de la dimensión más larga de la partícula. El tamizado no es factible para polvos de cerámica avanzada, donde el tamaño de partícula es normalmente inferior a 1  $\mu\text{m}$  <sup>[33]</sup>. Además, no debe usarse para polvos limpios debido a la contaminación esperada con impurezas metálicas de los tamices <sup>[33]</sup>.

### **1.8.3 Compactación**

En la compactación, el polvo o un material granular se somete a compactación y conformación uniaxial simultáneas en una matriz rígida. El proceso global consta de tres pasos: llenado de la matriz, compactación del polvo y eyección del polvo compactado <sup>[33]</sup>. Hay tres modos principales de compactación fig. 1.14, que se definen en términos del movimiento relativo del dado y los golpes. En el modo de acción única, el punzón superior se mueve pero el punzón inferior y el troquel están fijos, mientras que en el modo de doble

acción, ambos punzones se mueven pero el troquel está fijo. En el modo de matriz flotante, el punzón superior y el troquel se mueven, pero el punzón inferior se fija. El modo de doble acción es capaz de proporcionar una mejor homogeneidad de empaquetamiento y se usa comúnmente en la industria. La compactación de este sistema se divide en dos etapas. La primera etapa de compactación implica la reducción de los huecos grandes por reordenamiento de los gránulos, mientras que en la segunda etapa, los huecos pequeños se reducen por la deformación de los gránulos <sup>[33]</sup>.



*Fig. 1.14 Diagrama esquemático de compactación <sup>[33]</sup>*

La compactación de un sistema de partículas dependerá de la cantidad y el tipo de aglomerados en el polvo. Para un sistema de partículas primarias con poros mono modales, la compactación consistirá esencialmente en una etapa que implica deslizamiento y reordenamiento (con alguna fractura a presiones más altas) para reducir los huecos. Bajo la acción de la presión aplicada. Si el polvo contiene aglomerados débiles de baja densidad, se pueden observar dos etapas de compactación: reordenamiento y deslizamiento en la primera etapa para reducir los huecos más grandes seguidos por la fractura de los aglomerados y posterior reordenación; y deslizamiento en la segunda etapa para reducir la huecos más pequeños. Para potencias o gránulos, las partículas también se someten a elasticidad compresión, que, como veremos más adelante, influye en la expulsión del compacto del troquel y la creación de defectos similares a grietas en el cuerpo verde <sup>[33]</sup>.

El prensado uniaxial en una matriz y el prensado isostático se usan comúnmente para la compactación de polvos secos, que típicamente contienen 2% en peso de agua, y polvos semisecos, que contienen 5-20% en peso de agua <sup>[24, 25]</sup>. La compactación de matrices es una de las operaciones más utilizadas en la industria de la cerámica. Permite la formación de formas relativamente simples de forma rápida y con dimensiones precisas. La aglomeración de polvos secos combinada con la transmisión no uniforme del polvo aplicado la presión durante la compactación conduce a variaciones significativas en la densidad de empaquetamiento del cuerpo verde. Para minimizar las variaciones de densidad, el prensado con matriz se usa para la producción de formas relativamente simples (por ejemplo, discos) con una relación de altura a diámetro de 0,5-1,0. El prensado isostático produce una mejor uniformidad en el empaque densidad y puede usarse para la producción de cuerpos verdes con formas complejas y con proporciones mucho más altas de altura/diámetro. El cuerpo verde tiene irregularidades tanto en la forma como en la calidad de la superficie y, a menudo, requiere un considerable mecanizado. <sup>[33]</sup>

#### **1.8.4 Reacción de estado sólido**

El objetivo de la tecnología cerámica es la fabricación de un cuerpo mecánicamente fuerte capaz de soportar los requisitos y condiciones de la aplicación. La alta resistencia que se obtiene de la unión cerámica se logra a través de la sinterización (con o sin fase líquida) a

altas temperaturas. Los procesos que ocurren durante la sinterización del cuerpo cerámico son muy complejos debido a la relación existente entre varios factores, por ejemplo la velocidad de sinterización que debe determinarse para cada material depende de la relación de la pureza, el tamaño del grano, la compactación y la atmosfera utilizada para la sinterización del material [29].

A través de las reacciones que ocurren durante la sinterización, se produce un fortalecimiento y densificación de la cerámica, lo que resulta en una reducción de la porosidad fig. 1.15. Este proceso da como resultado una reducción de volumen; y se llama contracción de sinterización. La cantidad de contracción de los diferentes materiales cerámicos es muy diferente. Para el secado se requieren tiempos bien definidos y atmosferas adecuadas al cocer productos cerámicos. Hacer caso omiso de estas indicaciones puede conducir a un aumento de las tensiones internas, a defectos en la pieza y a características insatisfactorias [29].

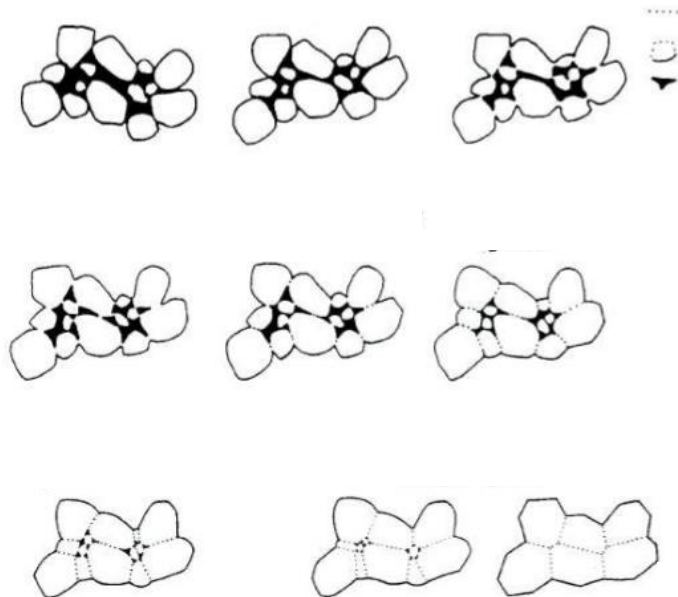


Fig. 1.15 Crecimiento de grano durante el proceso de sinterización [29].

Las reacciones de descomposición química, en las que se calienta un reactivo sólido para producir un nuevo sólido más un gas, se utilizan comúnmente para la producción de polvos de óxidos simples de carbonatos, hidróxidos, nitratos, sulfatos, acetatos, oxalatos, óxidos alcalinos y otras sales metálicas. Las reacciones químicas entre los materiales de partida sólidos, usualmente en forma de polvos mixtos, son comunes para la producción de polvos de óxidos complejos tales como titanatos, ferritas y silicatos. Los reactivos normalmente consisten en óxidos, carbonatos, nitratos, sulfatos, oxalatos o cetatos simples. Estos métodos, que involucran la descomposición de sólidos o la reacción química entre los sólidos se mencionan en la literatura cerámica como calcinación <sup>[33]</sup>

## **1.9 Técnicas de caracterización**

Los elementos principales, secundarios y traza presentes en un polvo pueden tener una influencia significativa en el procesamiento posterior y el desarrollo microestructural del material. Los cambios en la concentración de los elementos principales pueden ser el resultado de diferentes métodos de síntesis de polvo o de cambios en las condiciones de síntesis. Pequeñas concentraciones de dopantes (0.1 a 10 en %wt) comúnmente se agregan para mejorar el procesamiento y las propiedades. Rastrear los elementos de impureza en concentraciones inferiores a pocos cientos de partes por millón que están invariablemente presentes incluso en los polvos más limpios. Actualmente, hay varias técnicas disponibles para el análisis cuantitativo de la composición química, que incluyen: espectroscopia óptica atómica (absorción atómica, emisión atómica y fluorescencia atómica), espectros de fluorescencia de rayos X, espectrometría de masas, electroquímica, análisis nuclear y de radioisótopos. Para polvos cerámicos, la técnica más utilizada es la espectroscopia atómica óptica que implica absorción atómica (AA) o emisión atómica (AE). La alta precisión del análisis junto con los bajos límites de detección hace que la técnica sea muy valiosa para la determinación de elementos mayores y menores, así como para el análisis de elementos traza <sup>[33]</sup>.

### 1.9.1 Difracción de rayos X

Los rayos X tienen una longitud de onda aproximadamente igual a la distancia de separación de los átomos en los sólidos, cuando los rayos X se dirigen a un material cristalino son difractados por los planos de los átomos en el cristal. Si algún haz choca en algún ángulo arbitrario, contra un conjunto de planos cristalinos, generalmente no habrá un haz reflejado, porque los rayos reflejados del cristal deben viajar diferentes longitudes y tenderán a estar fuera de fase o cancelarse entre sí; sin embargo a un ángulo específico conocido como ángulo de Bragg,  $\theta$ , los rayos reflejados estarán en fase por que la distancia será un número entero de las longitudes de onda. Las ondas pueden reflejarse (*fig. 1.16*) de un átomo situado en el punto  $H$  o en  $H'$  y permanecer en fase con  $K$ ; sin embargo, los rayos reflejados en planos subsuperficiales, como el  $H''$ , también deben estar en fase en  $K$ . para que esto ocurra, la distancia  $MH''P$  debe ser igual una o más longitudes de onda enteras. Si  $d$  es el espaciamiento entre planos y  $\theta$  el ángulo de incidencia, la distancia  $MH''$  será igual a  $d \sin \theta$  y la distancia  $MH''P$  será igual a  $2d \sin \theta$ , o sea  $n\lambda = 2d \sin \theta$ . Donde  $n$  puede tener valores de 1, 2, 3, etc. esto se conoce como ecuación de Bragg <sup>[34]</sup>.

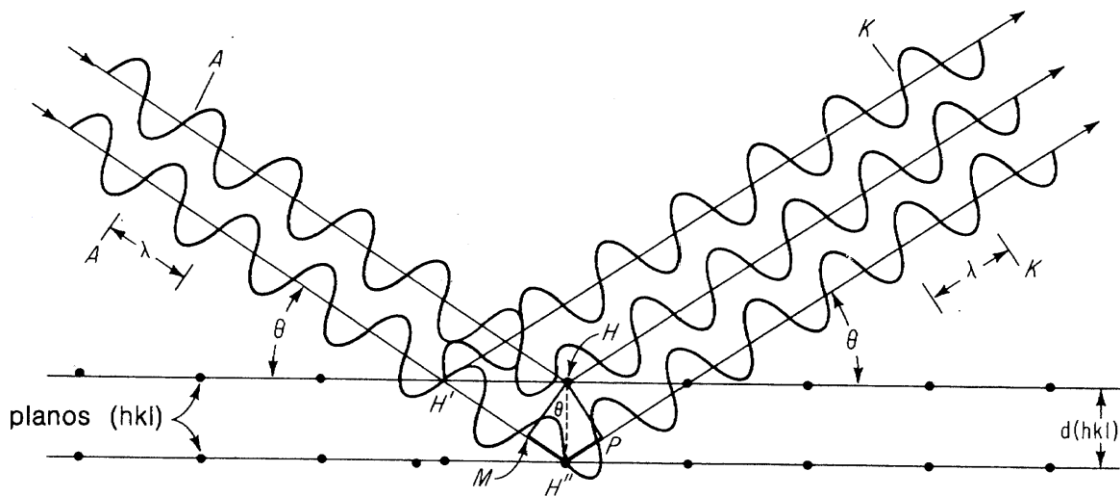


Fig. 1.16 Difracción de rayos X. <sup>[34]</sup>

### **1.9.2 Fluorescencia de rayos X**

En los últimos años se han desarrollado técnicas muy sofisticadas de análisis que nos permiten llevar a cabo el estudio de muestras complejas de una manera eficiente y en tiempos muy cortos. Una de ellas es la espectrometría de fluorescencia de rayos X (*EFR-X*) o también conocida como fluorescencia de rayos X (*XRF* por sus siglas en inglés). Estas técnicas se han aplicado para determinar el contenido y la composición elemental. La espectrometría de fluorescencia de rayos X es una técnica de espectroscopia atómica. Esta se basa en las transiciones de electrones de los átomos que se producen cuando una radiación electromagnética de cierta energía incide con el material en estudio, produciendo una excitación del átomo, el cual pasa de un estado basal (estable) a otro de mayor energía (inestable) de lo que resultan transiciones en diferentes estados energéticos en el átomo, los cuales son únicos para cada átomo en particular. Esta característica se utiliza para la identificación de los analitos o compuestos que queremos analizar, por lo que es de gran utilidad en el análisis cualitativo. La cuantificación o análisis cuantitativo de diferentes elementos o compuestos se puede llevar a cabo utilizando métodos espectroscópicos de absorción y emisión. Los de absorción atómica se basan en la cantidad de energía que absorbe el analito al pasar de un estado de menor energía a otro de mayor energía. En los casos de espectroscopia de emisión, donde se incluye la espectrometría de fluorescencia de rayos X, se cuantifica la energía liberada en forma de fluorescencia cuando el electrón pasa de un orbital de mayor energía a otro de menor energía. En este caso específico se requiere de una radiación de rayos X para producir fluorescencia en determinados materiales; la cual se utiliza con fines de identificación y de cuantificación. Entre las técnicas de espectroscopia atómica utilizadas convencionalmente para el análisis elemental (de elementos) están las de absorción atómica y la de inducción de plasma acoplado. Estas dos tienen la gran desventaja de ser destructivas; esto es, la muestra es destruida durante su análisis <sup>[35]</sup>.

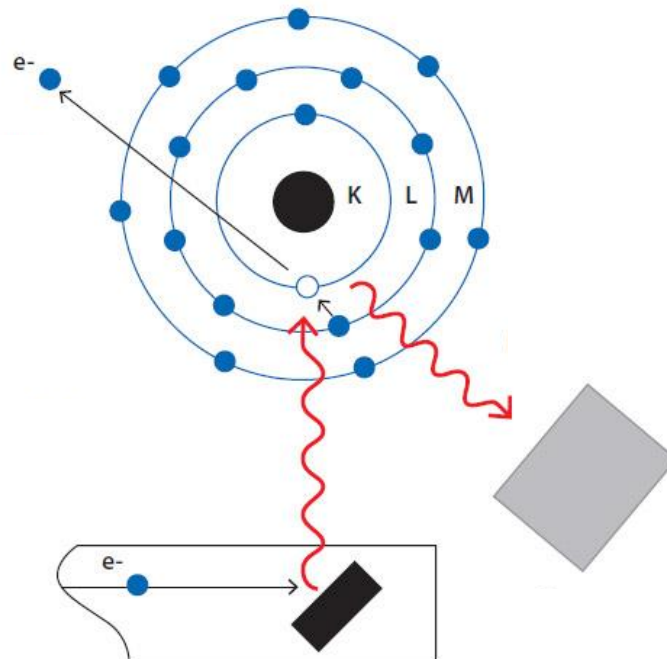
- **Fundamento de la técnica**

Para que se dé el proceso de fluorescencia de rayos X, primero tiene que ocurrir la absorción fotoeléctrica por el elemento. La absorción fotoeléctrica por la muestra sucede cuando un fotón altamente energético proveniente de una radiación de rayos X interactúa con

la materia. Cuando los átomos de la muestra a analizar absorben esta alta energía, un electrón de los más cercanos al núcleo de las capas internas *K* o *L* es expulsado del átomo <sup>[35]</sup>.

En este proceso de absorción, parte de la energía del fotón incidente de rayos *X* es utilizada para romper la energía de enlace del electrón interno del elemento y la energía restante acelera el electrón expulsado. Después de que el electrón es expulsado, el átomo queda en un estado altamente excitado y por lo tanto muy inestable. Para que se reestablezca la estabilidad, los electrones de las capas adyacentes llenarán el espacio vacante, al pasar un electrón de otra capa y con una energía diferente al del electrón saliente hay una diferencia de energía, la cual se emite en forma de radiación de rayos *X* <sup>[35]</sup>.

Precisamente, este proceso de emitir rayos *X* es conocido como fluorescencia de rayos *X* (*fig. 1.17*). El fotón de rayos *X* emitido tendrá una energía específica igual a la diferencia entre las dos energías de enlace de un electrón de las capas interna y adyacente, y esta energía es única para cada elemento <sup>[35]</sup>.



*Fig. 1.17 Principio de medición por fluorescencia de rayos X.* <sup>[36]</sup>

- **Análisis cuantitativo y cualitativo**

Ambos análisis, cualitativo y cuantitativo, resultan posibles con *XRF*. Estas transiciones discretas de rayos *X* son utilizadas para el análisis elemental cualitativo. El espectro de emisión de rayos *X* característicos es relativamente sencillo y la emisión de rayos *X* es gobernada por las reglas de selección definidas por la teoría de la mecánica cuántica. Así, la energía de los rayos *X* emitida es convertida a longitud de onda específica, la cual es única para cada elemento y esto nos permite hacer una clara e inequívoca identificación de los elementos presentes en el material a analizar. Además de utilizar la energía o longitud de onda de los rayos *X* emitidos para la identificación de elementos, la intensidad de los rayos *X* permite el análisis cuantitativo. Las intensidades de los rayos *X* son directamente proporcionales a la concentración del elemento. En cuanto más intensa es la emisión o fluorescencia en mayor cantidad se encuentra el elemento a cuantificar. Para la cuantificación elemental en una muestra se requieren de estándares; eso es, un determinado elemento en algún material en concentraciones conocidas. Los estándares se utilizan para hacer una comparación directa con la muestra a analizar. Esto se realiza mediante la comparación con una curva de calibración <sup>[35]</sup>.

- **Tipos de fluorescencia de rayos *X***

Los análisis cualitativo y cuantitativo pueden ser realizados usando la energía o la longitud de onda de los rayos *X* emitidos. Cuando las longitudes de onda son detectadas, la técnica es llamada fluorescencia de rayos *X* de dispersión de longitud de onda (*WDXRF*) y cuando la energía es detectada se conoce como fluorescencia de rayos *X* de dispersión de energía (*EDXRF*) <sup>[35]</sup>.

### **1.9.3 Microscopía electrónica de barrido (*SEM*)**

Se hace que un haz de electrones de diámetro pequeño que trace una región cuadrada sobre la superficie de la muestra. Al mismo tiempo, se traza un patrón de rastreo, en sincronía sobre un tubo de rayos catódicos (*TRC*). Los electrones de baja energía son expelidos desde la superficie de la muestra por el haz de electrones, siendo la intensidad una función del ángulo entre el haz y la superficie local de la muestra. La intensidad del haz sobre el *TRC* se varía electrónicamente en proporción al número de electrones de baja energía lanzados desde

la muestra. Esto provoca la formación de una imagen de la topografía de la superficie sobre el *TRC* conforme se traza el patrón de rastreo, y esta imagen puede ser vista y fotografiada. El poder de resolución del *SEM* se determina por medio del tamaño del haz de electrones sobre la superficie del espécimen. La distancia resoluble mínima es casi igual al tamaño del haz en la superficie. El cañón de electrones actúa como una lente electrostática formando una imagen del filamento de casi  $60\ \mu\text{m}$  de diámetro. Esta imagen actúa como el objeto de la primera lente condensadora, y las tres lentes en el *SEM* tienen la función de reducir el tamaño del haz. (Algunos *SEM* utilizan solo dos lentes). También es función de la tercera lente, enfocar el haz sobre la superficie del espécimen, y en ese punto, el diámetro del haz ha sido disminuido por las tres lentes a tamaños tan pequeños como  $10\ \text{nm}$  ( $100\ \text{Å}$ ). El haz se muestra como una línea y como consecuencia, no se ve la acción de enfoque de las lentes. Sin embargo la *figura 1.18* ilustra como reflektan el haz las dos bobinas de rastreo para generar el patrón de rastreo sobre la superficie de la muestra. El aumento es igual al ancho del patrón de rastreo sobre la superficie de la muestra se controla por la corriente de las bobinas de rastreo <sup>[27]</sup>.

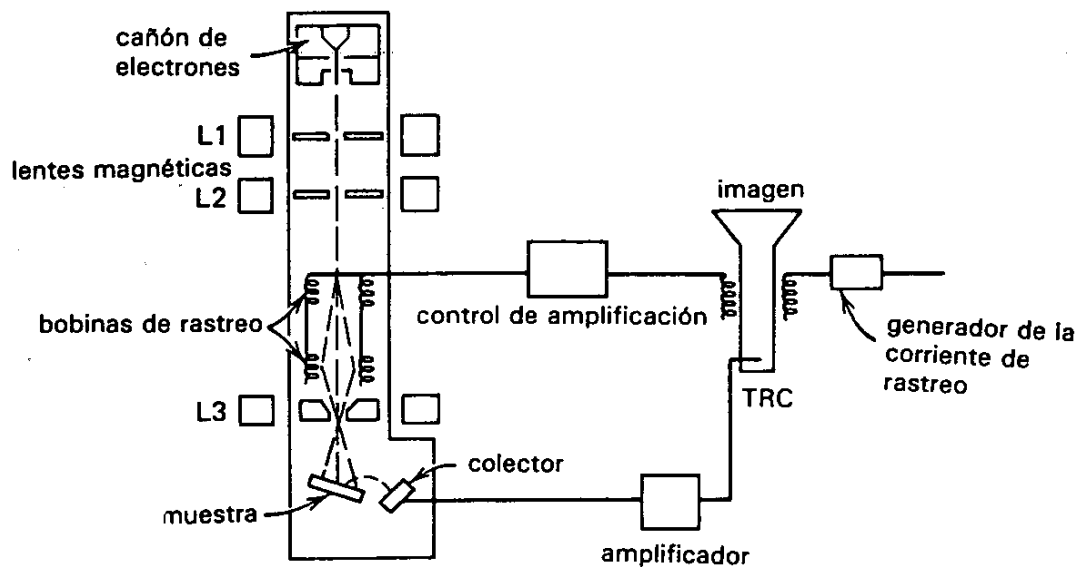


Fig. 1.18 Descripción esquemática de un SEM <sup>[27]</sup>.

#### **1.9.4 Introducción a los métodos termo analíticos**

La confederación internacional para análisis térmico y calorimetría ha publicado varias recomendaciones para la nomenclatura, estandarización y publicación de resultados de análisis térmico. El análisis térmico es una técnica, en la cual las propiedades físicas o la reacción química de una sustancia son medidas como una función de temperatura <sup>[37]</sup>.

##### **1.9.4.1 Dilatometría**

Según Davis el análisis dilatométrico ha tenido amplia aplicación en la tecnología cerámica, principalmente para determinar la expansión lineal reversible de materiales cerámicos elaborados por cocción <sup>[38]</sup>.

##### **1.9.4.2 Calorimetría**

La calorimetría diferencial de barrido consiste en medir las variaciones energéticas asociadas a los cambios físicos y químicos en las partículas. En la *fig. 1.19* se presenta el esquema de un equipo de *DSC* que consiste en dos crisoles dentro de un horno, los cuales están fabricados del mismo material, generalmente la alúmina. Un crisol contiene la muestra (s) a estudiar, mientras que el otro es de referencia (R) el cual se mantiene vacío. Tanto la muestra como la referencia se someten a calentamiento, de tal forma que la temperatura aumenta en forma continua, el calor se suministra sobre la muestra o la referencia con el fin de mantenerlas a una misma temperatura. El calor agregado que se registra, compensa el que se perdió o se ganó como consecuencia de las reacciones endotérmicas o exotérmicas que tienen lugar en la muestra. El control del horno y análisis de datos se realiza a través de una computadora <sup>[38]</sup>.

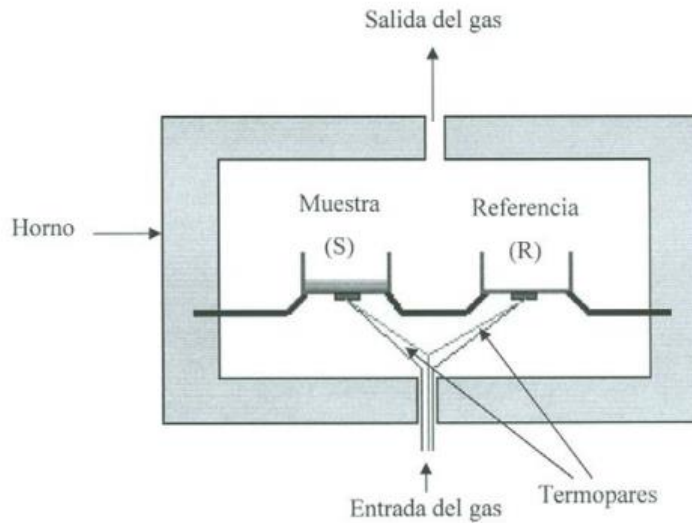


Fig. 1.19 Esquema de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) [38].

### 1.9.4.3 Análisis térmico diferencial (DTA)

Una técnica en la que la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia se mide como una función de la temperatura mientras que el material de sustancias y de referencia se somete al mismo programa de temperatura controlada. La técnica requiere el uso de un material de referencia, que es una sustancia conocida, generalmente inactiva térmicamente (material inerte) sobre el rango de temperatura interesado. Las características importantes del material de referencia son que la característica térmica (calor específico, conductividad, etc.) y el tamaño de partícula deben ser muy similares a la de la muestra. Los materiales comúnmente utilizados como referencia son [37].

- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinado.
- $\text{MgO}$  calcinado.
- Una parte de la muestra pre calcinada.
- Caolinita-cuarzo libre calcinado.
- Cuarzo.

#### 1.9.4.4 DTA filosilicatos

Los filosilicatos son la categoría más intensamente investigado de los silicatos de análisis térmico. La clasificación de los grupos principales se basa en la condensación de hojas de tetraedros y octaedros. Otras subdivisiones se pueden hacer sobre la base de la naturaleza de hojas octaédricas:

- Subgrupo dioctaédrico: dos de cada tres posiciones octaédricas están ocupados por iones trivalentes, tales como  $Al_3 +$  (gibbsita-hojas) <sup>[37]</sup>.

- Subgrupo trioctaédrico: todas las tres posiciones octaédricas llenas de iones divalentes, tales como  $Mg_2 +$  (brucita-hojas) <sup>[37]</sup>.

El siguiente paso de la subdivisión de las especies puede basarse en su química (la naturaleza de los iones en posiciones octaédricas) o en características estructurales (tipo de superposición de las capas). Muchas sustituciones isomorfas pueden ocurrir en estos minerales y esto conduce frecuentemente a un exceso de carga negativa que puede ser satisfecha por otras sustituciones dentro de la red, o por lo general, por cationes o de agua externa a la capa <sup>[37]</sup>.

Las principales reacciones térmicas se presentan en la tabla 1.7 y son:

- Deshidratación (información sobre el espacio entre capas y en el orden de la estructura) <sup>[37]</sup>.
- Deshidroxilación (información sobre la capa octaédrica). <sup>[37]</sup>

Tabla 1.7 Transformaciones de cambio en la arcilla caolín. <sup>[37]</sup>

Transformaciones de cambio en la arcilla caolín.				
Temperatura °C	DTA	TG		Fenómeno
30 - 450	----	Pérdida de masa	Expansión	Evaporación de agua superficial
450 - 700	Pico endotérmico	Pérdida de masa	Contracción	Deshidratación del agua estructural
900 - 1050	Pico exotérmico	----	Contracción	Cristalización de alúmina y sílice
1100 - 1400	Pico exotérmico	----	Contracción	Formación de mullita y cristobalita

## 1.10 Corrosión

En general, se considera que los refractarios y las cerámicas estructurales son inertes y resistentes a la corrosión, en comparación con las aleaciones metálicas, y lo son, relativamente a temperatura ambiente, bajo atmosfera seca y durante largos intervalos de tiempo. Con el aumento de la temperatura y los gradientes químicos, mecánicos y físicos, la propensión a la degradación aumenta rápidamente <sup>[39]</sup>.

Degradación, deterioro, descomposición y desgaste son palabras que se usan para describir la corrosión de estos materiales. La corrosión de los refractarios y la cerámica es, de hecho, un fenómeno complejo de describir y no se ajusta correctamente a una sola palabra. La corrosión implica una combinación de diferentes mecanismos, tales como la disolución, la penetración invasiva, difusión, corrosión baja tensión, y reacciones de oxidación-reducción, donde entran en juego los fenómenos de absorción, desorción y transporte de masa. La definición de un material así como su microestructura y las características de la superficie, siempre son características que deben conocerse para el desarrollo de cualquier estudio de corrosión. Hay que darse cuenta de que las texturas cerámicas refractarias y estructurales son muy diferentes. La textura significa la disposición de las diferentes fases (minerales y químicos) desde el nivel de micrómetro (1 mm) hasta 10 mm. De hecho los refractarios son sólidos multi constituyentes, con diversos grados de cristalinidad (en muchos casos con cierta fase vítrea), con diversos grados de pureza (materias primas naturales y/o sintéticas) con una amplia distribución del tamaño de grano (de 1 a 10,000 mm) con morfología de grano diferente (esférica, plana o alargada), algunas con comportamiento altamente anisotrópico (estructuras cristalinas no cubicas), con una porosidad abierta inherentemente alta, en oposición a las cerámicas estructurales que son de granos más fino, más puro y más denso. El aumento exponencial con la temperatura en la reactividad de los sólidos y el uso de refractarios y cerámicas estructurales bajo gradientes térmicos pronunciados hacen que el estudio de la corrosión de estos materiales sea muy complejo. No existe una teoría general simple de la corrosión de refractarios y cerámicas estructurales. La interacción entre disolución, penetración y textura no es suficiente para tener en cuenta todas las interacciones posibles con tantos parámetros involucrados. Es importante resaltar que la corrosión de refractarios y cerámicas a altas temperaturas es esencialmente un fenómeno

químico más que electroquímico. La disolución electroquímica se ha considerado para la corrosión de refractarios en vidrios y para la corrosión de óxidos (como compuestos puros o como minerales) y cerámica en medios acuosos a temperaturas más baja <sup>[39]</sup>.

Para predecir la corrosión de los refractarios en un ambiente dado, primero debemos considerar el concepto de acidez-basicidad y, en segundo estimar la fuerza impulsora de la corrosión usando las leyes dinámicas <sup>[39]</sup>.

### **1.10.1 Degradación específica de materiales refractarios**

La corrosión rara vez es el único criterio a tener en cuenta al seleccionar un material para una aplicación determinada; también se debe optimizar otras propiedades como la resistencia al choque térmico y la resistencia mecánica, y puede ser necesario comprometer la resistencia a la corrosión. Para evaluar la resistencia a la corrosión de diferentes tipos de refractarios una regla general es considerar los límites de temperatura, por encima de los cuales la corrosión se considera excesiva, establecida teniendo en cuenta la durabilidad esperada. De una aplicación a otra, esta durabilidad varía mucho al igual que el modo de degradación: corrosión-disolución o penetración y desprendimientos estructurales o ambos. En la tabla 1.8 Se distinguen dos casos, resistencia a la escoria y resistencia a la corrosión por gases calientes. El primer caso está representado por una reacción del tipo  $S + L$ , donde L puede ser una escoria (de hierro, acero o cobre) o un flujo (de otra metalurgia no ferrosa), ya sea básica ( $CaO/SiO_2 > 2$ ) o ácida ( $Ca/SiO_2 < 2$  en una relación molar), donde S es un refractario dado con una textura dada. El segundo caso está representado por una reacción del tipo  $S + G$ , donde G puede ser varios gases calientes, con o sin polvos, ya sea oxidantes (oxígeno, aire o aire  $CO_2$ ) o reductores ( $CO$ ,  $H_2$ ) <sup>[39]</sup>.

Tabla 1.8 Resistencia a la corrosión basada en el criterio de máxima temperatura [39].

<b>Limite no alcanzado para la durabilidad normal</b>				
	Temperatura limite (°C) de escoria y gases		Temperatura limite (°C) de gases calientes	
<b>Tipos de refractarios</b>	<b>Básicos</b>	<b>Ácidos</b>	<b>Oxidación</b>	<b>Reducción</b>
1 Magnesia (M)	1700	NR	>2000	1700
Doloma (D)	1700	NR	>1800	1700
(M), (D) or (M+D) + Graphite	1800	1700	800	1700
Magnesia-chrome (MK)	1700	1600	1800	NR
2 Hig Alumina	1600	1600	1900	1900
(A) + Graphite	1700	1700	600	1700
3 Clays +(A) (65% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1300	1300	1450	NR
Clays + (A) +C	1550	1550	600	1700
4 Superduty fireclays (F)	1200	1250	1400	NR
Medium low duty (F)	NR	1100	1200	NR
5 High silica	NR	1400	1750	1600
6 Zircon-zirconia	1450-1600	1500-1700	>2000	1800
Silicon Carbide	<1400	1500	1200	1600

### 1.10.2 Degradación de refractarios básicos

Los ladrillos básicos se usan comúnmente en la industria metalúrgica: para la fabricación de acero, cobre-níquel y la industria del cemento. La magnesia es el refractario básico más utilizado, seguido de la dolomita, los cuales están hechos de diversos materiales de magnesita (sinterizados de magnesita natural, sinterizados de magnesia de agua de mar o granos de magnesia fundida). Se utilizan muchos otros tipos de ladrillos de magnesia, en combinación con cromo (MK) alúmina (NA) y doloma (MD). Los ladrillos de magnesia más resistentes a la corrosión están hechos de granos de magnesia fundidos. Los ladrillos de magnesio-cromo fueron los mejores ladrillos disponibles antes de que se desarrollaran ladrillos unidos al carbono de magnesia, que contenían adiciones de grafito de copos por su resistencia a la escoria. Los refractarios dolomíticos están hechos de dolomita natural quemada,

generalmente baja en óxido de hierro (0.3%) y alúmina (0.2%). En cuanto a la magnesia se han desarrollado ladrillos de dolomita-carbono muy eficientes <sup>[39]</sup>.

### **1.10.3 Degradación de refractarios de alta alúmina**

Los refractarios con alto contenido de alúmina son aquellos que contienen más del 65% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , compuestos de  $\alpha$ -alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )  $3(\text{SiO}_2)$ . Para una alta resistencia a la corrosión, se deben considerar productos de alúmina electro fusionado y mullita. La resistencia a la disolución por corrosión se mejora con el aumento del contenido de aluminio, pero la resistencia a la penetración de escoria disminuye, al igual que la resistencia al desprendimiento estructural del ladrillo. Se han logrado obtener mejoras con la adición de cromo o carburo de silicio y de carbono <sup>[39]</sup>.

### **1.10.4 Degradación de refractarios de alta alúmina con arcilla**

Los ladrillos refractarios de alta alúmina con arcilla tienen un contenido de alúmina entre el 45% y 65%; estos pueden contener andalusita o mullita mezclada con recuperadores y ligantes. La resistencia a la corrosión varía mucho con la composición mineral y la refractariedad relativamente baja (medida por la temperatura más baja a la que esté presente una fase líquida en el material) <sup>[39]</sup>.

## Capítulo 2

### Metodología

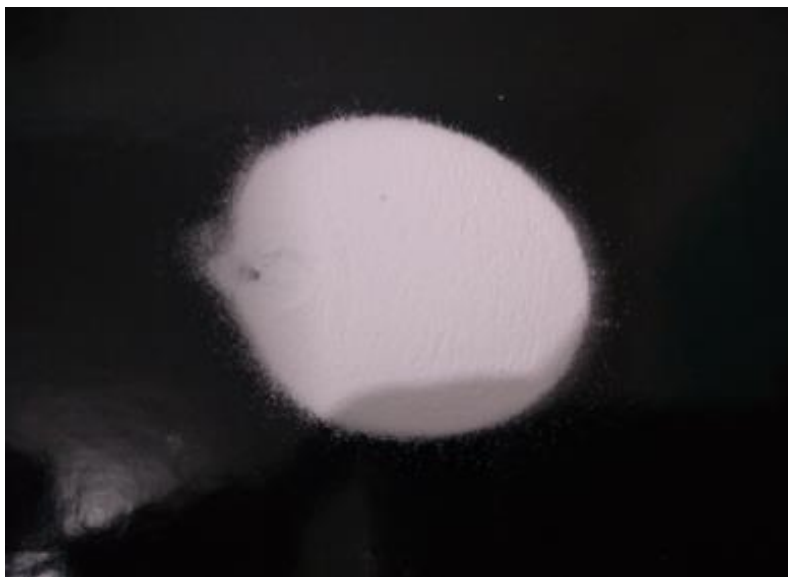
#### 2.1. Materias primas

La selección de la materia prima (arcilla caolinitica) que se emplea en esta tesis fue ubicada en la revisión del trabajo "Minerales industriales del estado peninsular de Baja California" realizado por el Dr. J.M. Cobo Rivera del Instituto de Ingeniería, UABC campus Mexicali, de esta investigación destacó la composición de los materiales arcillosos de la región de Baja California, como una posible fuente de materia prima para la conformación de las mezclas, con la adición de aditivos ( $Al_2O_3$  y  $Ta_2O_5$ ) para mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas y degradantes ante la acción de un medio ácido al formar enlaces con estos compuestos durante su fusión. La arcilla caolinitica que se presente en la figura 2.1 tiene una coloración café la cual es un indicativo de valores elevados en el contenido de Fe considerando las cantidades recomendadas para la fabricación de arcillas refractarias.



*Fig. 2.1 Material de arcilla caolinitica extraída de la mina San Jorge.*

Los materiales de alúmina y pentóxido de tantalio adicionados a las mezclas fueron adquiridos a través Quiasa quienes son proveedores locales en la región de reactivos químicos, ellos adquirieron la compra directa con Sigma Aldrich. En la figura 2.2 se presentó la alúmina que fue utilizada en las mezclas para formular las muestras en este trabajo de investigación el cual presento una coloración blanca característica de este material, una pureza de  $\geq 98\%$ , un tamaño de partícula  $\sim 150$  mesh, una densidad de  $3.94 \text{ g/cm}^3$ , un tamaño de poro del  $\text{\AA} 58$ , un pH  $9.5 \pm 0.5$  y un punto de fusión de  $2040 \text{ }^\circ\text{C}$ . Debe indicarse que estas características se especifican en la hoja del producto de Sigma Aldrich y no fueron medidas en este trabajo.



*Fig. 2.2 Material alúmina Sigma Aldrich*

El pentóxido de tantalio de la figura 2.3 adquirido a través de Quiasa presento una coloración blanca, una pureza  $\geq 99.9\%$ , un tamaño de partícula entre los 60-150 mesh, un punto de fusión de 2996 °C y una densidad de 16.69 g/cm<sup>3</sup>. Debe indicarse que estas características se especifican en la hoja del producto de Sigma Aldrich y no fueron medidas en este trabajo.



*Fig. 2.3 Material pentóxido de tantalio Sigma Aldrich*

## 2.2. Pesado de las muestras

Todas las mezclas del material fueron pesadas en una balanza analítica Scientech ZSA210 que se presentó en la figura 2.4, la cual tiene una pantalla gráfica, un indicador de estabilidad de 3 segundos para indicar cuando la lectura es válida. De las ocho unidades estándar de medidas diferentes en las que se puede trabajar con el equipo se utilizaron las unidades en g, y posee una capacidad máxima de pesado de 210 g. Cada muestra fue pesada de forma individual e identificada por peso y composición.



*Fig. 2.4 Balanza analítica Scientech ZSA210*

### 2.3. Procesamiento de polvos

De la mina San Jorge, fueron extraídos aproximadamente 100 kg de la arcilla cerámica <sup>[39]</sup> para el proceso de molienda utilizando un molino de bolas de alta energía por atrición modelo 01-HD/HDDM (Union Process, Ohio USA) fig. 2.5 <sup>[25]</sup>, con una capacidad de 760 cm<sup>3</sup> y un volumen de trabajo de 500 cm<sup>3</sup>. Las moliendas consistieron en “batches” con 50 g de arcilla caolinitica y 500g de elementos moledores de acero, utilizando una relación de bolas-carga de 10 a 1 con una velocidad de rotación de 400 RPM. Previamente se redujo a menos de 3/8 de pulgada <sup>[24]</sup> para incorporar el material al atricionador.



*Fig. 2.5 Atritor Union Process, 1/2 hp, 760 cc, control electrónico Baldor.*

## 2.4. Compactación de polvos

La compactación en verde de la arcilla caolinitica y los aditivos, se realizó en frío, en una prensa manual uniaxial mostrado en la figura 2.6 a), modelo Graseby/Specac de 25 t (~249 kN) de capacidad. Por lo tanto, solo existe el movimiento relativo entre el punzón de la matriz y el cuerpo de la matriz que permanece inmóvil. Se fabricaron matrices circulares y rectangulares para conformar las muestras ensayadas en las pruebas de corrosión estática, con dimensiones de 15 mm x 50 mm y de 5 mm x 5 mm x 50 mm respectivamente, de acuerdo con varios trabajos sobre corrosión de materiales cerámicos y los moldes para el prensado se muestran en la figura 2.6 b).

Se utilizó una cantidad de 15 g de materiales y la pared fue previamente lubricada con estearato de zinc, con el propósito de evitar el gripado superficial y extraer fácilmente el compacto.



(a)

(b)

*Fig. 2.6 a) Prensa para el conformado de muestras, b) punzón y matriz de conformado para muestras circulares.*

## 2.5. Separación mecánica

La separación mecánica de la base arcilla base caolín se realizó a través de una cuarteadora universal mostrado en la figura 2.7 a) bajo la norma ASTM C-702 <sup>[40]</sup> y en el tamizado se usó un agitador mecánico de 8 tamices mostrado en la figura 2.7 b) considerando los lineamientos de la norma ASTM C-136 <sup>[41]</sup>.



(a)

(b)

*Fig. 2.7 a) Cuarteador universal o divisor mecánico de muestra. Tamaño máximo de agregado 2". b) Agitador de 8 tamices Ro Tap Modelo RX-29 9. Para 278 movimientos rotativos y 150 trepidatorios por minuto.*

## 2.6. Análisis granulométrico

El análisis granulométrico se realizó en base a la metodología de pasos descrita en la norma ASTM D422 [42], en ella se indica tomar un tamaño de muestra de 250 g para someter al análisis. El primer paso consistió en lavar el material sobre el tamiz N° 200, dejando pasar como rechazo todas las partículas de menores dimensiones a esta malla, el segundo paso consistió en que el material previamente lavado y que fue retenido sobre el tamiz N° 200 sea secado en el horno a 110 °C hasta haber retirado toda la humedad del material; el paso tres indica que el material previamente lavado y secado sea nuevamente tamizado en una serie de mallas del N° 10 a la N° 120.

En el siguiente paso se pesaron en una balanza analítica y se registraron las cantidades de material retenidas en cada uno de los tamices. Posteriormente después de concluir con los pasos del análisis granulométrico se desarrollaron los porcentajes que pasaron del material en una tabla de Excel, y se construyó la gráfica de la figura 2.8.

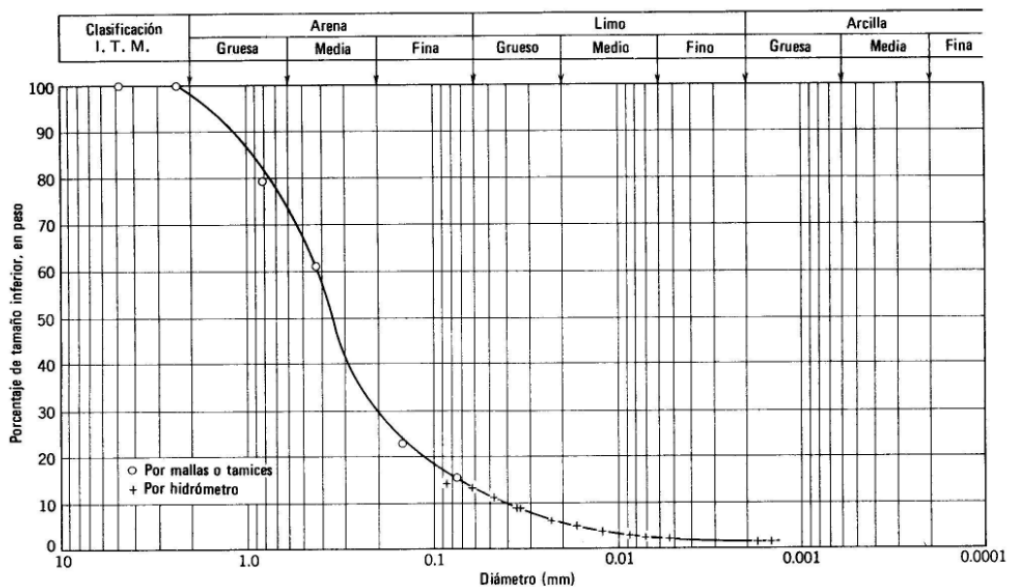


Fig. 2.8 Curva de distribución granulométrica.

## 2.7. Sinterización de muestras

La ruta de preparación utilizada para sintetizar material vitrocerámico es similar al proceso de fabricación de baldosas cerámicas. En la figura 2.9 se muestra el ciclo de sinterización que se desarrolló para las muestras de arcilla caolinitica con la adición de alúmina y tantalio, basados previamente en la revisión bibliográfica de trabajos previos para materiales de arcilla caolín, y considerando obtener la fase mulita como una de sus fases constituyentes.

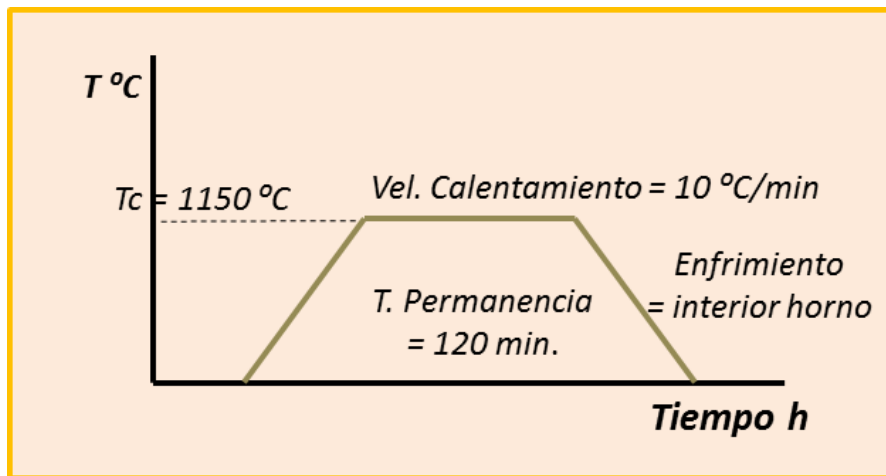


Fig. 2.9 Formulación para el ciclo de sinterizado.

Las muestras fueron sinterizadas a una temperatura de  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en un horno atmosférico con velocidad de calentamiento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y un tiempo de permanencia de 120 minutos, el enfriamiento de las muestras se prefijo a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y ocurrió en el interior del horno Centro Tech ST-1200 de la figura 2.10 hasta que la temperatura en el interior del horno se redujo hasta la temperatura ambiente de  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Fig. 2.10 Muestras sinterizadas a 1150 °C, dentro del horno de mufla para laboratorio centro tech ST-1200.

## 2.8. Determinación de la densidad

El procedimiento seguido para determinar la densidad aparente de las muestras sinterizadas, se ha basado en la norma ASTM C 20-00 <sup>[43]</sup>, la cual hace referencia al principio de Arquímedes. La muestra se pone a hervir en agua destilada durante 2 h, se deja reposar otras 12 h más y después se determina el peso sumergido en una balanza analítica con una precisión de  $\pm 0.0001$  g. Posteriormente, se seca al menos durante 5 h a 120 °C, y se pesa. La densidad aparente se calcula mediante la ecuación 2.1.

$$B(g/cm^3) = D/V \quad \text{ec. 2.1}$$

Donde

*B = Densidad de la muestra*

*Donde D = Peso de la muestra en seco; (gr)*

*V = Volumen exterior de la muestra; (cm<sup>3</sup>)*

## 2.9. Determinación simultánea de curvas de flujo de calor y TG

Dentro de los instrumentos actuales que existen para determinar de manera simultánea análisis térmico, se utilizó un analizador térmico Perkin Elmer STA 6000 que se muestra en la figura 2.11. El cual opera a una temperatura máxima de 1000 °C por debajo de la temperatura de cocción de la arcilla caolinitica utilizado en este trabajo y una temperatura mínima de 15 °C, además cuenta con una interfaz de datos que determina las cantidades en fase sólida.

El analizador (STA Perkin Almer) midió de forma simultánea los datos de flujo de calor utilizando la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y los datos del analizador termogravimetrico (TGA) por pérdida de peso. Los resultados obtenidos del flujo de calor DSC en el equipo se midieron en milivatios (mW).



*Fig. 2.11 STA 6000 analizador térmico simultaneo*

Los requerimientos para la operación del equipo son agua como medio de enfriamiento a 15 °C, un suministro de aire comprimido a 2.81 kg/cm<sup>2</sup>, suministro de nitrógeno a 1.40 kg/cm<sup>2</sup> que interviene directamente con la atmosfera de la muestra y se utiliza para mantener un medio inerte.

El peso de las muestras elegido fue de 4.5 mg el cual estuvo dentro de las recomendaciones de 3 a 10 mg para el equipo utilizado. Al contener alúmina las muestras de arcilla caolinitica se eligió colocarlas en un porta muestras de acero inoxidable que fue previamente limpiado con Etanol en un limpiador ultrasónico JAKAN 1.3L con un tiempo de permanencia de 5 minutos en agua destilada y posteriormente los porta muestras fueron secados en un horno a 123 °C durante 5 minutos. Las temperaturas y velocidades de calentamiento – enfriamientos utilizados en todas las muestras de arcilla caolinitica y sus mezclas que se analizaron se detallaron en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Temperatura, velocidades de calentamiento y enfriamiento DSC.

	<b>Temperatura °C</b>	<b>Velocidad de calentamiento °C/min</b>
<b>Calentamiento</b>	30 a 120	10
	120 a 850	15
	850 a 950	15
<b>Enfriamiento</b>	950 a 30	50

## 2.10. Caracterización por EDS, XRF y SEM

La composición química de la arcilla caolínica y las mezclas con alúmina y pentóxido de tantalio fue obtenida a través de las técnicas de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS), y XRF por ser técnicas analíticas no destructivas. EDX se realizó a través de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X con un equipo Shimadzu EDX 800 HS de la figura 2.12.



*Fig. 2.12 Equipo Shimadzu EDX 800 HS*

Y mediante XRF se obtuvo un análisis semi cuantitativo por espectrometría de fluorescencia de rayos X con dispersión de longitud de onda; utilizando un equipo marca Bruker Modelo S4 PIONNER de la figura 2.13, equipado con un tubo de R-X de 4000 watos, cristales analizadores (LIF200, Ge, PET y OVO 55) detectores de R-X proporcional de flujo y de centelleo. La preparación de la muestra se realizó lavando el material de las mezclas y colocándolas a un secado en horno a 100 °C durante 24 horas.

Posteriormente fue pulverizado en un molino y se tamizo para obtener partículas menores a 250  $\mu\text{m}$ , finalmente se preno en una prensa manual a 20 toneladas de presión para formar discos circulares con 40 mm de diámetro y espesores de 5 mm, y el método de análisis es cualitativo – semi cuantitativo, con barrido de todos los elementos desde el carbón (C) hasta el uranio (U), utilizando los distintos cristales analizadores.



*Fig. 2.13 Equipo Bruker Modelo S4 PIONNER*

El estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) se realizó con un equipo JSM-5310 JEOL. El equipo de la figura 2.14 tiene una resolución de 1.4 nm a 1 kV y dispone de un detector de electrones retro dispersados. Las muestras fueron recubiertas con una capa de oro de  $\approx 100\text{\AA}$  y se unieron con una porta muestras mediante una cinta de grafito para asegurar la conducción eléctrica. En donde se utilizó un haz de electrones focalizado que se aceleran a alta energía; las trayectorias y energías se orientan e igualan mediante lentes electromagnéticas y aperturas, hasta incidir sobre la muestra interactuando y generando señales, para obtener una imagen de mayor contraste se ha utilizado el modo de electrones secundarios (SE) y el modo de electrones retro dispersados (BSE). Se observó la microestructura y la superficie de los materiales sinterizados.



*Fig. 2.14 Microscopio electrónico de barrido JSM-5310 JOEL*

## 2.11. Degradación

Las muestras a someter a los ensayo de degradación compuestas de arcilla caolinitica, arcilla caolinitica adicionada con alúmina y pentóxido de tantalio, se conformaron de forma cilíndrica bajo estándar y se colocaron en un desecador de cuerpo y tapa en vidrio de boro silicato mostrado en la figura 2.15, de la marca Deltab, modelo 19232 con dimensiones de 200 mm de diámetro y 270 mm de altura. Para mantener un bajo porcentaje de humedad en las muestras antes de someterlas al ensayo de degradación.



*Fig. 2.15 Desecador de boro silicato*

En el interior de cada matraz Erlenmeyer de la figura 2.16 se colocó de manera individual una muestra de arcilla caolinitica, y mezclas de arcilla caolinitica adicionada con diferentes proporciones de alúmina y pentóxido de tantalio en una solución de 100 ml de ácido sulfúrico, la tapa y el matraz tienen composición en boro silicato y fueron calentadas para unir por fundición el cuerpo del matraz con la tapa de manera que los gases derivados del calentamiento escapen por evaporación.



*Fig. 2.16 Matraz Erlenmeyer con muestras a ensayar en ácido sulfúrico*

Las muestras a ensayar por degradación en ácido sulfúrico de arcilla caolinitica, y las muestras de arcilla caolinitica adicionadas con alúmina y pentóxido de tantalio fueron colocadas en el interior de un horno eléctrico E.W. Bowman como el mostrado en la figura 2.17. Los ensayos realizados en el orden sometieron las muestras a alta temperatura en el orden de los 100 °C, posteriormente a 300 °C y los 600 °C con periodos de permanencia de 144 horas. Al término del tiempo de permanencia las muestras fueron enfriadas en el interior del horno hasta reducir su temperatura a los 24 °C para retirarlas del interior del horno.



*Fig. 2.17 Horno eléctrico E.W. Bowman*

## Capítulo 3

### Resultados y discusiones del análisis experimental

#### 3.1 Obtención de los materiales refractarios

En el estado de Baja California existen abundantes sitios con depósitos de minerales arcillosos producidos por la alteración de los minerales. De acuerdo con el trabajo del *Dr. J.M. Cobo Rivera* (Minerales industriales del estado peninsular de Baja California, México), la figura 3.1 muestra la mina *San Jorge*, que está localizada a 16.5km en línea recta al  $S25^{\circ}E$  de Tijuana, la cual es un yacimiento de caolín que en su estudio reporto los siguientes valores de composición: 19.46% de  $Al_2O_3$  y 59.4% de  $SiO_2$ . [4]

Actualmente la zona de la mina ha dejado de estar activa para la extracción del material de arcilla caolinitica y se encontró con claros asentamientos de población.



Fig.3.1 Coordenadas de localización de la mina San Jorge.

En la figura 3.2 a) se muestra la imagen de la zona a una distancia de 100 m y la figura b) es la imagen a una distancia a pie de la zona extracción de la arcilla caolinitica utilizada en este estudio para formular las mezclas, en ella se aprecia que el material se encuentra a plena superficie también puede observrse que existe una profundidad.



(a)

(b)

*Fig. 3.2 a) Zona de extracción a una distancia de 100 m, b) imagen a pie de distancia de la zona de extracción.*

### **3.2 Preparación y codificación de muestras refractarias**

- **Composición elemental de la muestra**

En la tabla 3.1 se encuentra establecida la composición de la arcilla caolín proveniente de la mina San Jorge ubicada en Baja California, Mexico, la cual se determinó a través de la técnica EDX, destacando que la muestra de arcilla caolinitica contiene cantidades elevadas de Si, Al, Fe, Ca y Ti junto a trazas no significativas de otros elementos. También, se estableció la composición del material comercial Harbison Walker de acuerdo al reporte de especificaciones que establece el fabricante y con el que actualmente se conforma el refractario para la fabricación del incinerador basados en los parámetros aceptados por la norma ASTM para ladrillos de arcilla donde especifica contenidos variables para el óxido de silicio y la alúmina.

Tabla 3.1 Composiciones de las muestras arcilla caolín y teórico del material comercial.

Arcilla mina San Jorge	wt%	Refractario (Mizzu castable Harbison Walker)	wt%	Arcilla refractaria (ASTM)
<i>Si</i>	54.09	Óxido de silicio ( $SiO_2$ )	32.50	50 - 80 wt% (46.5 %)
<i>Al</i>	26.12	Alúmina ( $Al_2O_3$ )	60.00	18 - 44 wt% (39.5 %)
<i>Ti</i>	3.06	Óxido de titanio ( $TiO_2$ )	2.50	----
<i>Ca</i>	5.35	Óxido de calcio ( $CaO$ )	2.50	----
<i>Fe</i>	9.81	Óxido de hierro ( $Fe_2O_3$ )	1.50	----
<i>P, K, Zr, Pd, Cu, Mn, Ga, Sr</i>	$\leq 0.35$	----	No reportado	----

En la figura 3.3 se presenta la arcilla caolinitica extraída de la mina San Jorge, la cual presenta una coloración típica con contenidos elevados de óxido de hierro. El tamaño de partícula de la extracción es superior a los 25.4 mm.



Fig. 3.3 Arcilla caolinitica mina San Jorge.

En la figura 3.4 se muestra el material Harbison Walker para la conformación de material refractario con el cual se recubren los interiores de un incinerador de gases en la industria. El material se encuentra tratado térmicamente y con tamaño de partícula menor a 120  $\mu$ m. Se observa una coloración más oscura si la comparamos con la arcilla caolínica.



*Fig. 3.4 Material refractario Harbison Walker.*

- **Análisis granulométrico ASTM D422**

Previamente a los ensayos de corrosión fue requerido cumplir con un análisis granulométrico (ASTM D422) <sup>[42]</sup>. En el cual la distribución granulométrica que presentó el material refractario Harbison Walker mostrado en la figura 3.5, indica la plasticidad que puede ofrecer un material de base arcilla como este y su contenido de agua <sup>[37,43]</sup>. La determinación de la cantidad de material fino que pasó por el tamiz N° 200 (ASTM D1140) <sup>[44]</sup> se determinó por el porcentaje de finos que se obtuvieron de la mezcla de material refractario Harbison Walker <sup>[32]</sup>. La metodología establecida en este estándar indica que de una muestra de 250 g debe obtenerse un porcentaje mayor al 50% para indicarlo como suelo fino. Al analizar el material de refractario comercial Harbison Walker se obtuvo un porcentaje del 36% de materiales finos, esto indica que el material puede ser clasificado como material grueso.

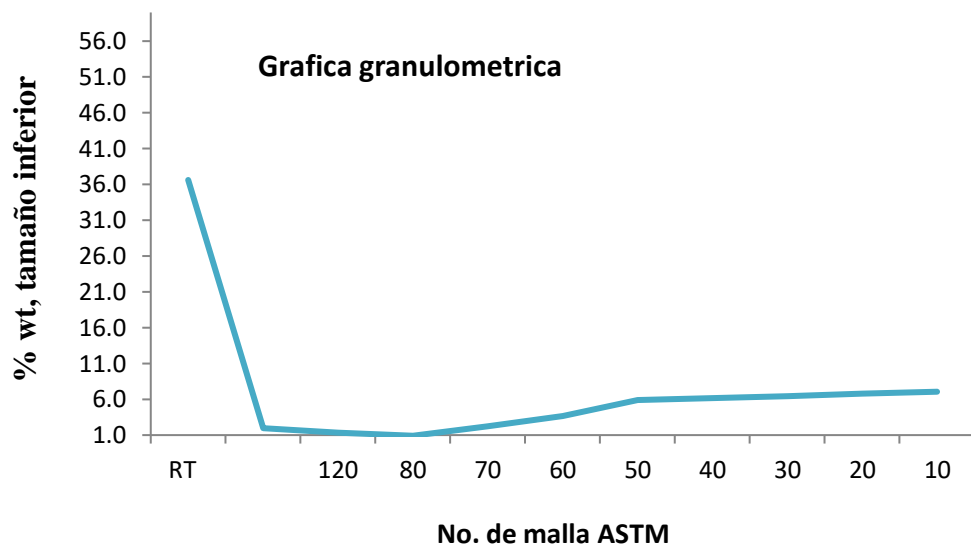


Fig. 3.5 Curva granulométrica de la mezcla de refractario Harbison Walker.

- **Pruebas de compactación de 13.7 a 137 MPa**

Durante los ensayos de compactación del material comercial adquirido por *Harbison Walker*, destaco que la presión de trabajo requerida para el conformado de las muestras cilíndricas debe ser de 130 MPa el cual nos permita permanecer debajo de los 120  $\mu\text{m}$  para evitar defectos en los contornos de las muestras compactadas como se logra apreciar en la *fig. 3.6 a)* fractura parcial del material refractario Harbison Walker compactado a 13.6 MPa y *fig. 3.6 b)* con fractura en los contornos ambos con presiones de trabajo de 130 MPa.



(a)

(b)

Fig. 3.6 a) Fractura parcial de refractario Harbison Walker compactada a 13.6 MPa y b) fractura en los contornos del material refractario compactado a 130 MPa.

### 3.3 Formulación de mezclas para sinterización

Las primeras formulaciones de las muestras M20, M21, M22 y M23 se realizaron con proporciones de cero, 2, 5 y 10 %wt de pentóxido de tantalio respectivamente, sobre una mezcla de arcilla caolinitica más el 20 %wt de alúmina, para medir las primeras respuestas de la mezcla en ATG, estas proporciones se registraron en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Composiciones wt% de las muestras de arcilla caolín y sus mezclas.

Material	gr/cm <sup>3</sup>	M1C	MC2	M20C	M5C	M6C	M7C	M8C	M9C	M10C	M3C
Arcilla	2.4-2.6	27.62	21.14	19.38	17.99	17.71	17.44	17.20	17.16	16.88	16.60
Caolín											
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.94	0	9.08								
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16.69	0	0	19.25	28.87	30.80	32.76	34.363	34.65	36.57	38.50
gr totales		27.68	31.23	47.71	55.95	57.60	59.25	60.65	0.90	62.55	64.20
% agua		0.927									

Posterior al primer estudio de calorimetría diferencial de barrido, se formularon muestras con contenidos variables entre el 20 y el 40%wt de  $Ta_2O_5$  con una base de mezcla entre la arcilla caolinitica y el pentóxido de tantalio, estas cantidades fueron registradas en la tabla 3.3 para evaluar el efecto que se produce en las propiedades térmicas y mecánicas de las muestras considerando las primeras observaciones del estudio de TGA donde el efecto se incrementa a medida que las proporciones de pentóxido de tantalio también se incrementa en las mezclas.

Tabla 3.3 Composiciones wt% de muestras de arcilla caolín, mezclas y Harbison Walker.

Material	gr/cm <sup>3</sup>	M12C	M13C	M14C	M15C	M16C	M17C	M18C	M4C	M19C	Mizzu
Arcilla Caolín	2.4-2.6	16.07	15.77	15.50	15.22	14.39	13.84	12.45	11.07	5.53	16.84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.94	9.08									0
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16.69	42.25	44.27	46.20	48.12	53.90	57.75	67.37	77.00	115.50	0
gr totales		67.41	69.14	70.79	72.44	77.38	80.68	88.92	97.16	130.13	16.84
% agua		0.927									

En la figura 3.7 se aprecia las distintas tonalidades de color que son características del material base que los compone. En la medida que se incrementaron las proporciones de material de alúmina y pentóxido de tantalio, fue posible distinguir una coloración más clara en las muestras.



Fig. 3.7 Formulación de mezclas sinterizadas.

### 3.4 Análisis por fluorescencia de rayos X

A través del método de espectrometría de fluorescencia de rayos X se determinó la constitución porcentual de los principales óxidos presentes en la arcilla base M1C y las mezclas de arcilla - alúmina - pentóxido de tantalio M2C, M3C y M4C. Bajo un análisis comparativo entre las composición de las diferentes muestras, antes y después de los ensayos de corrosión, se logra destacar en la tabla 3.4 los cambios porcentuales en óxidos como el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  quien actúa como un agente que favorece la producción de cerámica roja. Por su parte los óxidos alcalinos de  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  influyen como fundentes en el proceso de sinterización.

En la tabla 3.5 se registraron los óxidos cerámicos predominantes en la arcilla base (M1C), y las mezclas (M2C, M3C y M4C) beneficiadas con alúmina y pentóxido de tantalio, los cuales contienen entre 20.88 - 42.42wt% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entre 7.7 - 68.34wt% de  $\text{SiO}_2$ , entre 0wt% - 68.08 wt% de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ; y con óxidos de Fe, Ca y Ti en menores proporciones. El análisis por FXR reveló un alto contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la arcilla base M1C que no beneficia la conformación de las mezclas en la búsqueda de una arcilla refractaria que cumpla con las especificaciones industriales <sup>[45]</sup>. Por lo tanto, se sugiere una reducción a través del método “chlorination of iron and titanium” bajo el cual se removerá casi en su totalidad el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (>91.2wt%) y se reducirá el contenido de  $\text{TiO}_2$  (14.3-67.9wt%) con mínima alteración <sup>[46]</sup>; debido a que el estándar ASTM 1982 recomienda un valor no excedente de 2% para la conformación de “fireclay” <sup>[47,48]</sup>.

Los altos niveles del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  >4.97wt%, manifestaron una típica coloración rojiza en las muestras M1C y M2C sinterizadas a 1150 °C <sup>[49,50]</sup> y se redujo con la sustitución de la arcilla por alúmina y el pentóxido de tantalio. Durante el análisis por FXR se produjo baja pérdida por ignición (PPI) <0.24wt% en todas las muestras beneficiadas, esto es indicativo de que el contenido de material orgánico y/o agua en la arcilla base M1C es alto <sup>[51]</sup>.

Tabla 3.4 Composiciones %wt por FRX a las muestras sinterizadas a 1150 °C.

Composició n	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	TiO2	P2O5	*K2O	SO3	ZrO2	CuO	*Na2 O	MgO	Cr2O 3	Ta2O 5
M1C	68.3 4	22.8 8	4.97	1.04	0.96 8	0.01 3	0.12 1	0.47 4	0.08 6	0.03 2	0.156	0.09 4	0.06 1	---
M2C	48.8 1	42.4 2	5.83 3	0.56 5	0.55 8	---	0.05 9	0.15 6	0.05 0	0.20 0	0.104	---	0.09 9	---
M3C	12.4 4	20.8 8	1.54 8	0.17 3	0.16 6	---	0.02 5	0.21 5	0.01 5	---	0.046	---	0.02 3	64.0 4
M4C	7.70	22.4 2	0.83 7	0.18	0.15 1	---	0.02 2	0.19 0	---	---	0.027	---	---	68.0 8
Cerámico s	67.5	26.5	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Arcilla Refractaria	51- 70	25- 44	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Arcilla de ladrillo	38- 67	9-45	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Aunque en la arcilla base M1C y la mezcla beneficiada con alúmina al 20wt% (M2C) el contenido del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\geq 5\text{wt}\%$ ) es alto para conformar "fireclay" [47,48] debe tomarse en consideración que es un valor muy próximo al utilizado por la industria de arcillas iliticas [52]. Además el 1.04 wt% de CaO en la composición de la arcilla base M1C puede promover la vitrificación a baja temperatura [52]. Basados en los resultados de los difractogramas debe considerarse que el contenido de óxidos fundentes contenidos en la arcilla base M1C y sus mezclas M2C, M3C y M4C en realidad es óptimo, al permitir la sinterización a una temperatura  $<1300^\circ\text{C}$  [53,52], y lograr obtener transformaciones a fase de mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3$ ) [54,55] y corundum ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [56,57]. Debido a que con la adición de cantidades menores al 1wt% de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  a una base cerámica de alta pureza se logra reducir la temperatura de sinterización [58,59], es congruente considerar que la transformación a la estructura de tantita ocurra de manera completa al agregar en las mezclas entre 20-40wt% de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [60], pero

también es probable que debido a las bajas proporciones de fundentes óxidos tales como el  $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O}$  (<2.5wt%) en la arcilla base M1C, la temperatura de sinterización a 1150°C sea insuficiente durante la cocción de las muestras (M1C, M2C, M3C y M4C) para alcanzar fases completas o estables [61].

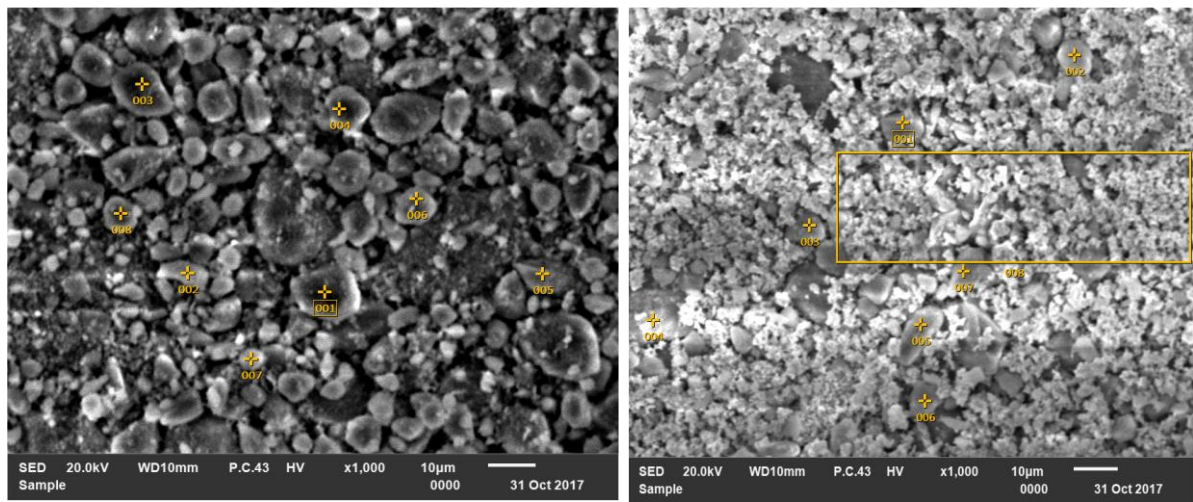
Tabla 3.5 Composiciones % wt por FRX a las muestras sinterizadas a 1150 °C y sometidas a ensayo de corrosión.

Composición	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	*K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	CuO	*Na <sub>2</sub> O	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
M1C	44.4 9	12.56	2.89	0.75 8	0.57 8	0.13 3	0.08 8	16.22	0.053	0.05 7	0.145	0.09 7	0.037	---
M2C	25.3 1	21.57	1.60 7	0.43 4	0.29 6	0.10 4	0.05 3	19.02	0.026	0.01 8	0.157	0.07 1	0.020	---
M3C	13.2 59	12.16	0.61 8	0.34 7	0.14 9	0.03 5	0.03 6	18.01 3	0.014 5	---	0.072	---	0.023	25.59
M4C	7.70	22.42	0.83 7	0.22 4	0.07 5	---	0.02 2	9.955	---	---	---	---	---	48.09
X3	18.0 6	22.35	6.06 1	8.48 5	1.48	0.15 9	0.25 3	16.25	0.113	---	0.083	0.24 9	0.046	---
Ceramicos	67.5	26.5	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Arcilla refractaria	51- 70	25-44	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Arcilla ladrillo	38- 67	9-45	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

### 3.5 Imágenes por microscopía electrónica de barrido

La apariencia física de la arcilla base y las mezclas se presenta en las imágenes obtenidas a través de microscopía electrónica, después del sinterizado de las muestras a 1150 °C.

En la figura 3.8 a) se apreciaron las formas circulares y el tamaño de partícula que presenta la arcilla caolinitica y en la figura 3.8 b) también se aprecia la forma circular de la arcilla caolinitica además de un pequeño polvo fino que corresponde a la composición del óxido de alúmina adicionado a la mezcla.

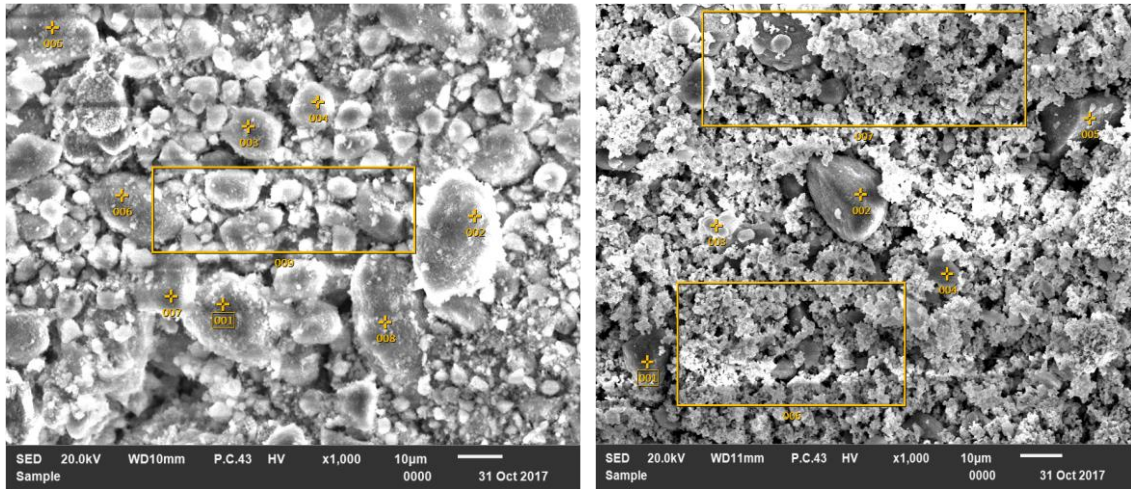


(a)

(b)

Fig. 3.8 Imágenes SEM: a) arcilla base, b) arcilla base +  $Al_2O_3$  20 wt%.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido se presentan en las figuras 3.9 a) y b) en las cuales es fácil identificar las que corresponden a las partículas de la arcilla caolinitica, pero no es fácil apreciar a simple vista la diferencia entre los contenidos de las partículas de óxido de alúmina y pentóxido de tantalio ya que ambas presentan un tamaño de partícula menor al de la arcilla caolinitica.



(a)

(b)

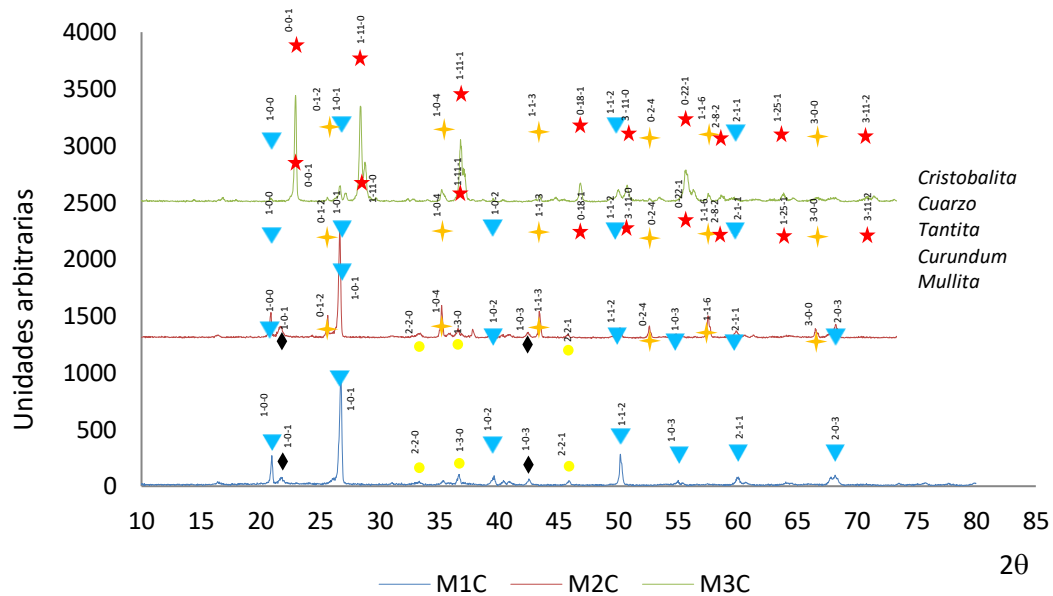
Fig. 3.9 Imágenes SEM: c) 1 arcilla base +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20wt%+  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  20wt%, d) arcilla base +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20wt%+  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  40wt%.

### 3.6 Análisis por difracción de rayos X

El estudio de la formación de fase y microestructura en la arcilla base M1C y las mezclas M2C, M3C y M4C sinterizadas a 1150 °C se realizó por análisis de difracción de rayos X (DRX)) a través de un difractómetro marca Bruker AXS modelo D8 Advance empleando radiación Cu-K $\alpha$ . Bajo la cual se identificaron las fases *Cuarzo* en mayor proporción, seguido de *mullita*, *crystalita* y *moscovita*, para la muestra pura de arcilla base caolín M1C [62,63]. Para la muestra M3C de composición 60-20-20 wt% las fases presentes son, principalmente *Tantita*, seguido de *Moscovita*, *Cuarzo* y *Corundum* (fig 3.10).

De acuerdo a los difractogramas de la figura 3.10 se confirma la reacción por sinterización a 1150°C entre la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{SiO}_2$ . La muestra M1C está constituida en su mayoría por la fase de cuarzo; y en menores proporciones *crystalita* y *mullita* ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3$ ) en fase inicial [53]. Debido a que la *mullita* teóricamente termina por completarse a 1550°C [64]. Con la adición del 20wt% de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sobre la mezcla M2C, se favoreció la transformación de la fase cristalina *curundum* ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), quien debió recrystalizar de la alúmina al reaccionar con el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) libre del caolín [53].

Al igual que en la mezcla M1C la falta de estabilidad del cuarzo contenido ahora en la mezcla M2C permitió la coexistencia de las fases previas (cristobalita y cuarzo) pero en menores proporciones [65,66]. La existencia de las fases de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y tantita ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) en los difractogramas M3C y M4C concuerdan con lo que se conoce del pentóxido de tantalio, quien es considerado un buen catalizador nucleante en vidrios de aluminosilicatos debido a la variación que se produce en su número de coordinación cuando se somete a la elevación de temperatura durante la sinterización [67]. Estos resultados establecen que la formación de fases y la densificación de la arcilla base M1C y/o sus mezclas se logra sinterizando a  $1150^\circ\text{C}$ ; descalificándolos como arcillas refractarias de alta temperatura.



### 3.7 Propiedades mecánicas y térmicas

- **Densidad aparente**

En acuerdo con los valores de la figura 3.11 se establece que al adicionar a la arcilla base M1C entre 20-40wt% de pentóxido de tantalio ( $Ta_2O_5$ ), en las mezclas M3C y M4C sinterizadas a  $1150^\circ C$  se incrementa la densidad aparente. Se considera que este efecto se produce por la incorporación del Ta, quien posee un menor radio iónico ( $0.7 \text{ \AA}$ ) <sup>[59]</sup> acelerando el proceso de densificación, reduciendo la porosidad y refinando la microestructura <sup>[59,58]</sup>. Con la adición única de alúmina ( $Al_2O_3$ ) al 20wt% sobre la arcilla base M1C se produjo disminución de la densidad hasta  $1.9 \text{ g/cm}^3$ . Destaca que la arcilla base M1C posee  $1.98 \text{ g/cm}^3$  de densidad aparente, el cual es un valor recomendado ( $1.70 \text{ g/cm}^3 - 2.10 \text{ g/cm}^3$ ) para la fabricación de ladrillos de fuego denso<sup>[48]</sup>.

- **Porosidad aparente**

En general la arcilla base M1C y las mezclas beneficiadas a partir de él, presentan valores aceptables de porosidad aparente (15.76 -20.96%) para fabricar "fireclay bricks" <sup>[50]</sup>. Esto permite clasificarlos como refractarios densos por mantenerse entre los rangos del 15-20% de porosidad, y utilizarlos en contacto con gases y metales líquidos <sup>[68]</sup>. La reducción de porosidad aparente mostrada en la fig. 3.11 sobre la mezcla M2C, ocurre con el incremento de alúmina ( $Al_2O_3$  wt%), pero el efecto se potencializa adicionando pentóxido de tantalio ( $Ta_2O_5$  wt%) <sup>[69]</sup> en las mezclas M3C y M4C.

El efecto del pentóxido de tantalio también aumentaría la resistencia a flexión en las mezclas M3C y M4C, debido a que reducirá el área transversal de los poros <sup>[69]</sup>. Finalmente la porosidad más elevada se mantendrá a través de la arcilla base M1C quien también es probable que conceda la más baja conductividad térmica <sup>[50]</sup>.

- **Absorción de agua**

En la figura 3.11 se registra el incremento en el % de absorción de agua para la arcilla base M1C y las mezclas M2C, M3C y M4C. El cual está ligado a la elevación de porosidad aparente, debido a que la formación de algunas fases como la cristobalita en la arcilla base M1C, se consideran mecanismos que dificultan la densificación [70]. En la arcilla base M1C el valor inicial es de 13.06% y se incrementó a 15.04% en la mezcla M2C con la adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 20wt%, confirmado con una ligera reducción de la fase cristobalita. Por el contrario la adición del Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre 20- 40wt% produjo la disminución en absorción de agua de 13.24% a 13.05% respectivamente. Por lo tanto se considera que la dificultad de densificación en la arcilla base M1C y la mezcla M2C, se debe a la precipitación de cristobalita (SiO<sub>2</sub>) formada después del sinterizado [70].

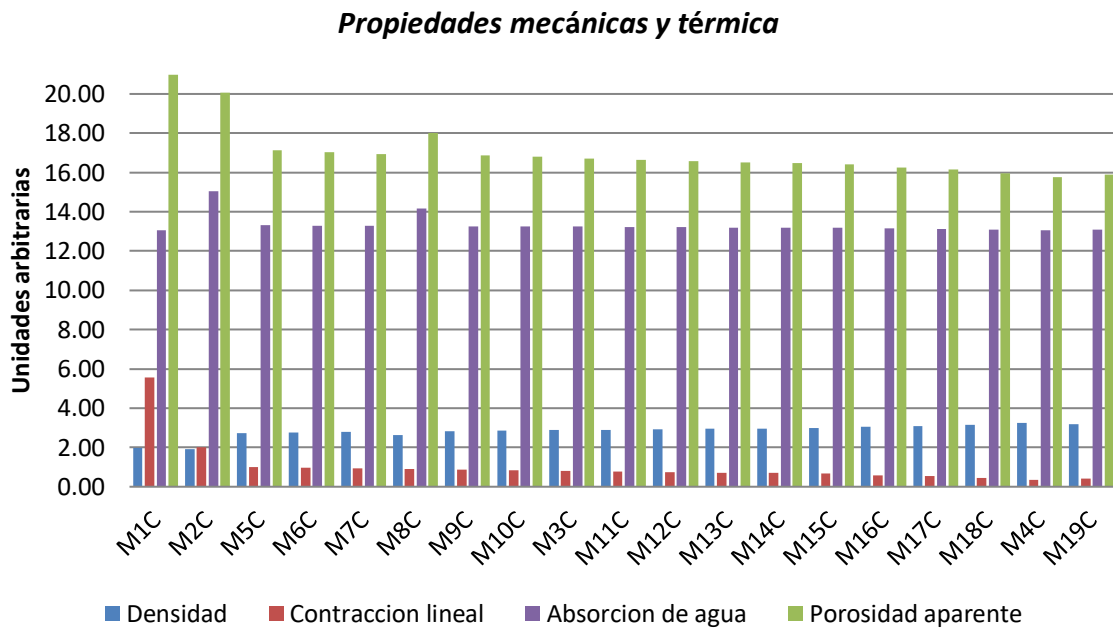


Fig. 3.11 Propiedades mecánicas y térmicas de la arcilla caolínica y las muestras.

- **Contracción lineal**

En la tabla 3.6 se observa que la arcilla caolinitica presentó 5.57% de contracción lineal, esto favorece la reducción de riesgo a presentar pandeo y/o agrietamiento <sup>[48]</sup>, al encontrarse entre los valores (4-6%) recomendados para fabricación de “fireclay bricks” <sup>[50]</sup>. Los valores de contracción lineal se reducen de manera exponencial de 5.57% hasta 0.3467% y están en directa relación con el incremento del pentóxido de tantalio, la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sup>[71]</sup> y con la reducción de sílice (SiO<sub>2</sub>) sobre las mezclas <sup>[50]</sup>.

Tabla 3.6 Tabla de propiedades de las muestras sinterizadas a 1150 °C.

Propiedades (ASTM C20, C326)	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M12	M16	M18
Arcilla caolinitica (wt%)	100	80	60	40	65	64	63	62.15	62	61	58.05	52	45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	0	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> wt%	0	0	20	40	15	16	17	17.85	18	18	21.95	28	35
Densidad	1.98	1.90	2.88	3.24	2.73	2.76	2.79	2.62	2.82	2.85	2.92	3.05	3.17
Porosidad Aparente	20.96	20.07	16.72	15.76	17.12	17.03	16.94	17.98	16.87	16.79	16.59	16.25	15.95
Absorción de agua	13.06	15.04	13.24	13.05	13.82	13.30	13.28	14.13	13.27	13.25	13.21	13.15	13.09
Volumen poros abiertos	1.13	1.43	1.43	0.99	1.62	1.58	1.54	1.63	1.50	1.47	1.38	1.22	1.08
Densidad aparente	2.03	1.67	1.52	1.43	1.55	1.54	1.54	1.55	1.53	1.52	1.51	1.48	1.45
Contracción lineal	5.57	2.03	0.81	0.35	1.01	0.96	0.92	0.92	0.88	0.85	0.75	0.59	0.44

### 3.8 Resultados del análisis de calorimetría diferencial de barrido

En la figura 3.12 se presentan las curvas DSC de las muestras M20 a M23, las cuales fueron obtenidas por calentamiento continuo a la velocidad de  $\beta = 20 \text{ C/min}$ . Estas curvas presentan comportamientos térmicos similares donde se observaron pequeños cambios en la transición vítrea, principalmente para la muestra M20 y prácticamente sin cambio a la temperatura de  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  donde ocurrieron los cambios de los picos exotérmicos de cristalización.

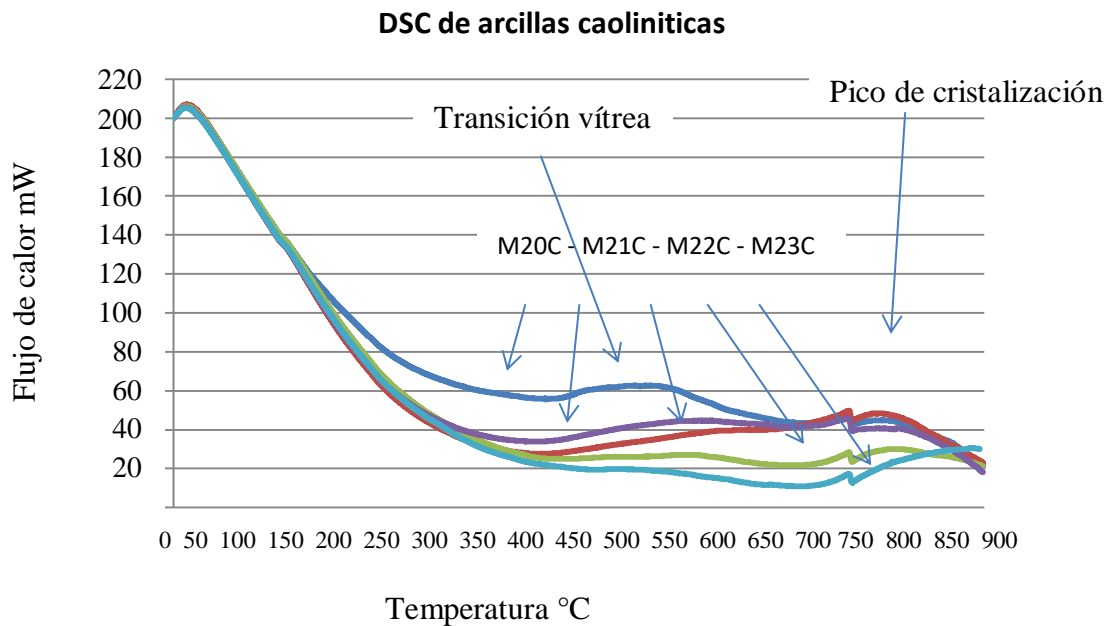


Fig. 3.12. DSC de la arcilla base y las mezclas con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

A los  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  existe un pico exotérmico similar en cada uno de los difractogramas, esto indica la temperatura a la cual concluye la transformación completa del caolín en metacaolín [72].

### 3.9 Resultados del análisis de ATG

Las curvas termo gravimétricas (fig. 3.13) de la arcilla base M1C y la mezcla M4C beneficiada con pentóxido de tantalio al 40wt% muestran pérdidas de peso a temperaturas similares. La primera ocurrida a  $<53.4^{\circ}\text{C}$ ; este efecto se asocia a la humedad superficial contenida en las muestras que fue desprendida durante el inicio del calentamiento [73,74]. La segunda pérdida de peso para ambas muestras (M1C y 4MC) ocurrió entre los  $267 - 320^{\circ}\text{C}$ , y corresponde a una pérdida del 6.67wt% en la arcilla base M1C, la cual se atribuye a la pérdida del agua estructural o deshidroxilación de la arcilla base M1C [27,74,75,76]. Para la mezcla M4C no existe evidencia en el termograma de que los cambios estructurales a tantita hexagonal ( $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ) u ortorrómbica ( $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ ) ocurran a  $\geq 880^{\circ}\text{C}$ , en la cual regularmente se inicia su cristalización entre  $800\text{-}1000^{\circ}\text{C}$  [77].

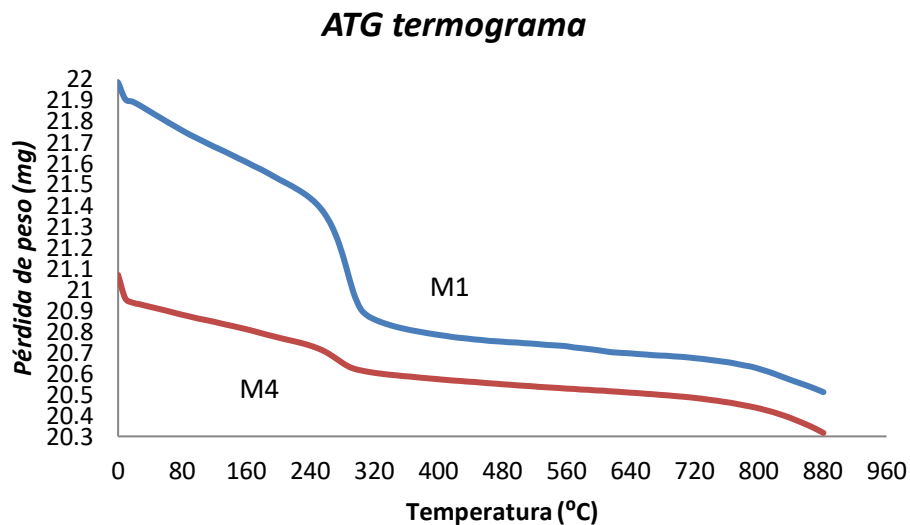


Tabla 3.13 Pérdida de masa de la arcilla base M1C y la mezcla M4C.

### 3.10 Ensayos de corrosión estática (*gain weight test*)

Se debe destacar que en el ensayo de corrosión estática bajo las condiciones de composición, tamaño de partícula, presión de compactación, temperatura – tiempo de sinterizado, que se describieron en la conformación de las muestras. Se obtuvieron pérdidas significativas en el material compuesto por la base de arcilla caolínica y alúmina.

En el ensayo de corrosión estática la retención máxima de material para las mezclas de la arcilla caolín y alúmina, fue obtenida entre los porcentajes del 80-20 wt% y 70-30 wt% respectivamente. Esto significa que la estructura que se obtiene al combinarse las sustancias entre estas proporciones y sinterizar a 1150 °C nos ofrece el mejor desempeño, ante ambientes corrosivos por ácido sulfúrico fig. 3.14.

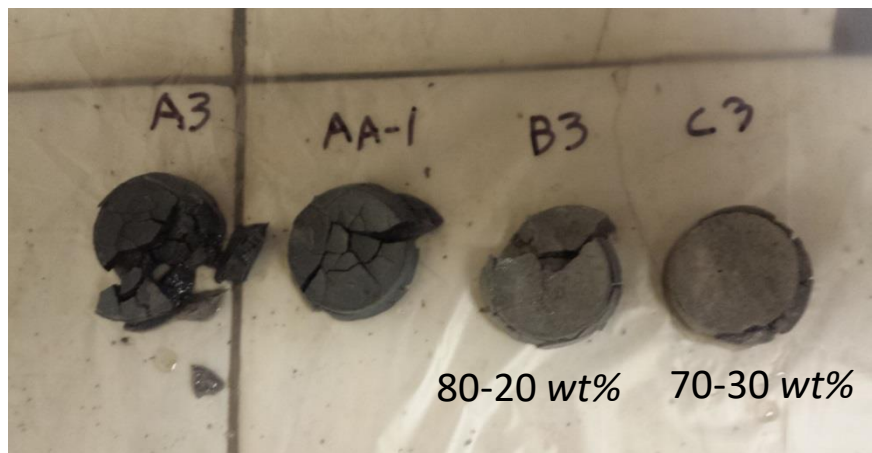


Fig. 3.14 Arcilla base y la alúmina sometida a corrosión antes del sinterizado.

Aunque la mezcla M19 C compuesta por arcilla caolínica, alúmina y pentóxido de tantalio (32.6 wt%) ofrece la menor pérdida de material al ser sometida al ensayo de degradación a una temperatura de 100 y 300 °C inmersa en ácido sulfúrico, esta mezcla se descarta por presentar un valor elevado de densidad (3.18 gr/cm<sup>2</sup>), considerando que el material comercial de Harbison Walker presenta un valor de densidad de 2.63 gr/cm<sup>2</sup>, es así, que la mezcla M8C con un 17.85 wt% de pentóxido de tantalio se considera como el mejor sustituto del material comercial Harbison Walker al ofrecer una densidad del orden de los 2.62 gr/cm<sup>2</sup>, todas las proporciones de las mezclas se concentraron en la figura. 3.15 y en ellas se aprecia como respuesta medible el cambio de peso que ocurre en las muestras después de someterlas a los ensayos de degradación.

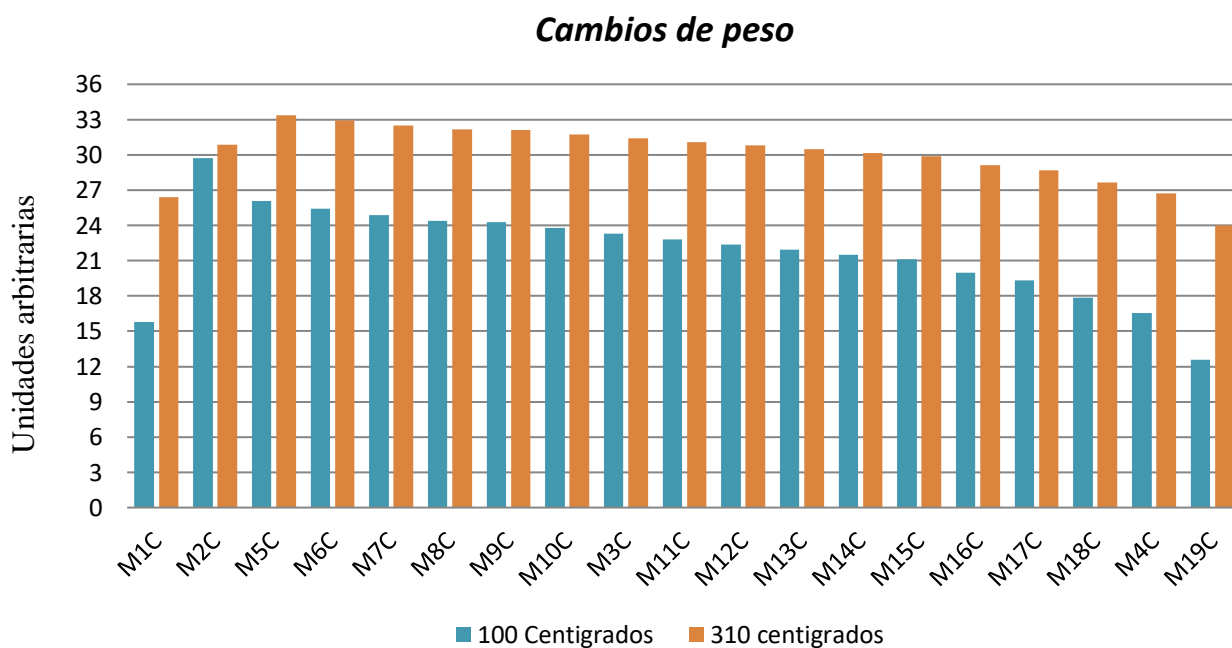


Fig. 3.15 Cambio de peso muestras de arcilla en verde sometidas a corrosión.

La evidente tendencia en la figura 3.16 al adicionar pentóxido de tantalio esta correlacionado con la disminución del efecto de degradación ante la inmersión del ácido sulfúrico. Este comportamiento se mantiene aun cuando se incrementa la temperatura del medio acido.

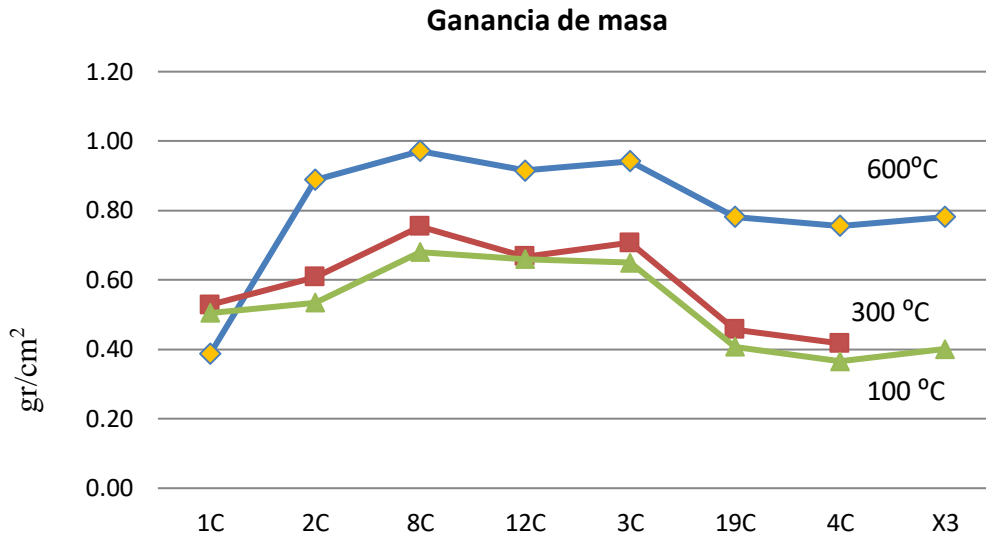


Fig. 3.16 Ganancia de masa en muestras de arcilla en verde sometidas a corrosión.

En la tabla 3.7 fueron concentradas las características del ácido sulfúrico que se utilizaron para el desarrollo de los ensayos de corrosión, las concentraciones variaron del 10 al 98% a una temperatura ambiente de 25 °C sin presentar una deformación visible. Los cambios evidenciables a simple vista ocurrieron hasta que la temperatura del ácido se elevó a los 600 °C

Tabla 3.7 Evaluación del ácido sulfúrico y las muestras de arcilla sinterizadas a 1150 °C.

Medio ácido	$H_2SO_4$					
	Temp. Ambiente (25°C)			100 °C	300°C	600°C
Concentracion %	10 -25	20 - 50	36 - 98	98	98	98
MCAT'100-0-0 a	No visible					Grietas
MCAT'20-20-60						
MAT comercial						

El análisis por XRF de la tabla 3.8 reveló un alto incremento de  $\text{SO}_3$  en el contenido de todas las muestras después de haber sido sometidas a inmersión en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Esto ocurrió a través de un mecanismo de descomposición química que se activa al elevar la temperatura del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y mantenerla en un ciclo de evaporación-condensación <sup>[78,79]</sup> para atmosferas libres de material combustible <sup>[80]</sup>.

Las interacciones ocurridas entre la solución ácida y las mezclas conformadas con arcilla caolinitica y los óxidos adicionados ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), produjo una reducción promedio del 57% en los contenidos de óxido de alúmina de las mezclas que se registraron en la tabla 3.7 Además el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  inicial registró una reducción mínima (27.55wt%), en la mezcla de arcilla caolinitica adicionada con 20wt% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y una reducción máxima (73.83wt%) al adicionar 40wt% de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , después de someterla al  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Es necesario destacar que la reducción de óxidos de hierro y alúmina por inmersión en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es un comportamiento que se ha reportado en estudios previos de manera efectiva <sup>[81,82]</sup>.

Las muestras revelaron elevada pérdida de peso por la ignición (LOI); esto es consecuencia de la materia orgánica que se pierde durante el calentamiento y/o del azufre contenido en las mezclas que se perdió en forma de  $\text{SO}_2$ .

Tabla 3.8 Composición mineralógica y química por XRF de la arcilla y las mezclas.

Composición (wt%)	M1		M2		M3		M4	
	Antes $\text{H}_2\text{SO}_4$	Después $\text{H}_2\text{SO}_4$	Antes $\text{H}_2\text{SO}_4$	Después $\text{H}_2\text{SO}_4$	Después $\text{H}_2\text{SO}_4$	Antes $\text{H}_2\text{SO}_4$	Después $\text{H}_2\text{SO}_4$	Antes $\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	N/R	N/R	N/R	N/R	44.04	25.59	48.08	43.09
$\text{SiO}_2$	68.34	44.49	48.81	25.31	32.44	14.80	27.70	13.25
$\text{SO}_3$	0.474	16.22	0.156	19.02	0.215	18.01	0.19	9.95
$\text{Al}_2\text{O}_3$	22.88	12.56	42.42	21.57	20.88	14.29	22.42	12.16
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4.97	2.89	5.833	1.607	1.548	0.925	0.837	0.618
otros	3.239	2.329	2.642	1.182	0.780	0.736	0.499	0.391
LOI	0.075	21.50	0.120	31.10	0.070	25.60	0.240	20.50

### 3.11. Prueba de corrosión por inmersión estática

Todas las muestras sometidas a  $H_2SO_4$  incrementaron de masa al formar capas pasivas de óxido <sup>[83,75]</sup>. Las cuales son visibles en las superficies de las muestras como pequeñas manchas de similar distribución fig. 3.17 <sup>[84]</sup>. Es probable que las manchas de oxidación visibles en la superficie del material correspondan principalmente a oxidación en los iones metálicos como el Fe <sup>[85, 48]</sup>, considerando que la oxidación del material cerámico ocurre de manera general y no particular.



Fig. 3.17. Macrografías con pequeñas manchas de similar distribución.

### 3.12. Resultados de difractogramas bajo interacción en $H_2SO_4$

Los difractogramas (XRD) de las figura 3.18, 3.19, 3.20 y 3.21 registraron disminución significativa en la intensidad de los picos de difracción después de someterlos a la solución ácida. Esto indica que la estructura cristalina de la arcilla caolinitica <sup>[50]</sup>, y la arcilla caolinitica adicionada con alúmina y con óxido de tantalio colapsaron parcialmente después de la inmersión en  $H_2SO_4$ , o pudieron convertirse en estructuras amorfas <sup>[86]</sup>.

En la figura 3.18 se presenta el difractograma de la muestra M1C, en la cual se registraron fases dominantes de cuarzo con 92.2wt% y en menor cantidad fases de cristobalita con 6.9wt% antes de someterla a inmersión en  $H_2SO_4$ . Después de la inmersión en  $H_2SO_4$  se redujo ligeramente la intensidad de los picos en la estructura del cuarzo, y la estructura cristobalita reaccionó con mayor intensidad modificándola casi en su totalidad <sup>[87]</sup>, presentando un pico amorfo en el difractograma de la figura 3.18 en  $2\theta=21.8^\circ$  <sup>[49,53]</sup>.

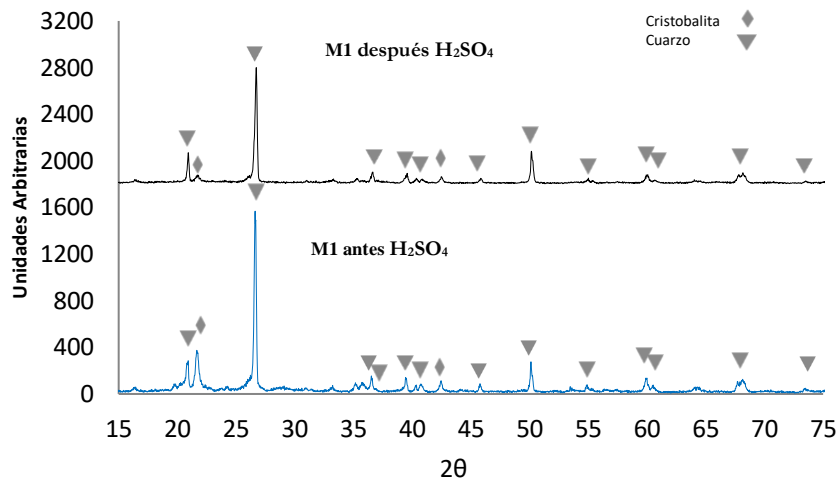


Figura 3.18 XRD de arcilla caolinitica antes y después de la inmersión en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 300 ° C.

En el difractograma de la fig. 3.19 se presentan las fases de cuarzo (48wt%), corundum (43.4wt%), y cristobalita (4.2wt%) para la muestra M2C antes de someterlas a la inmersión en la solución ácida. La fase de cristobalita repitió el comportamiento de descomposición al reducir drásticamente la intensidad del pico, después de la interacción con ácido sulfúrico.

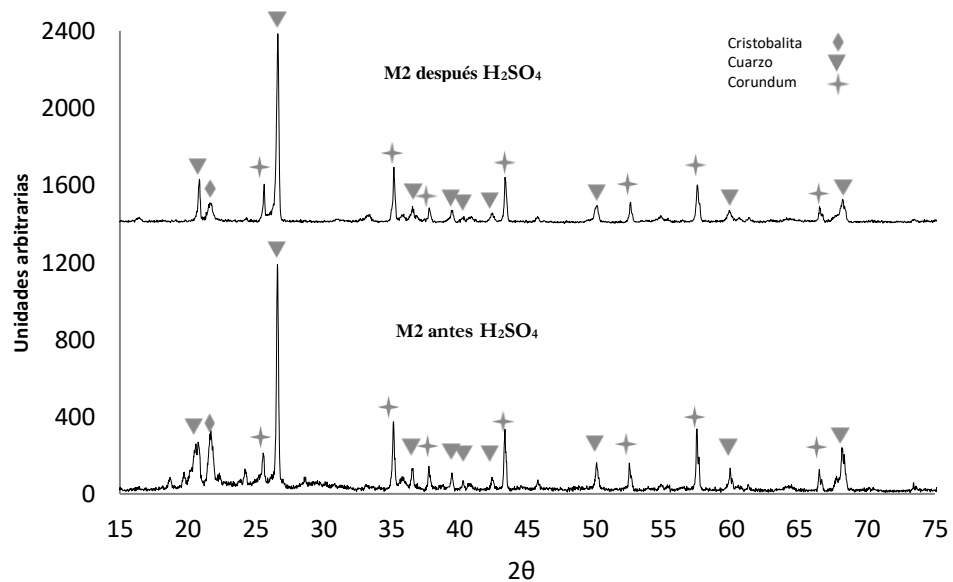


Figura 3.19. XRD de arcilla caolinitica adicionada con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes y después de la inmersión en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 300 ° C.

Los difractogramas de las figuras 3.20 y 3.21, del sistema compuesto por SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no revelaron la formación de nuevas fases; considerando que la reacción establecida ocurriera en la región sub sólida del Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a 1150 °C [88]. También es posible establecer que el límite de solubilidad entre el Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no fue superado en la región sólido-sólido, debido a la falta de presencia de la fase AlTaO<sub>4</sub> [89]. Las interacciones de la solución ácida con las fases de Tantita (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) [90], y corundum presentaron reducciones significativas en la intensidad de sus picos que son visibles después de la inmersión en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pero los resultados de la interacción entre el medio ácido y la fase de cuarzo, redujo la intensidad de sus picos casi en su totalidad. Esto puede significar que la proporción de dichas fases disminuye en las muestras como consecuencia del ataque por la solución ácida, ya sea porque reaccionó con este para formar sulfatos, o porque se disuelven en la solución.

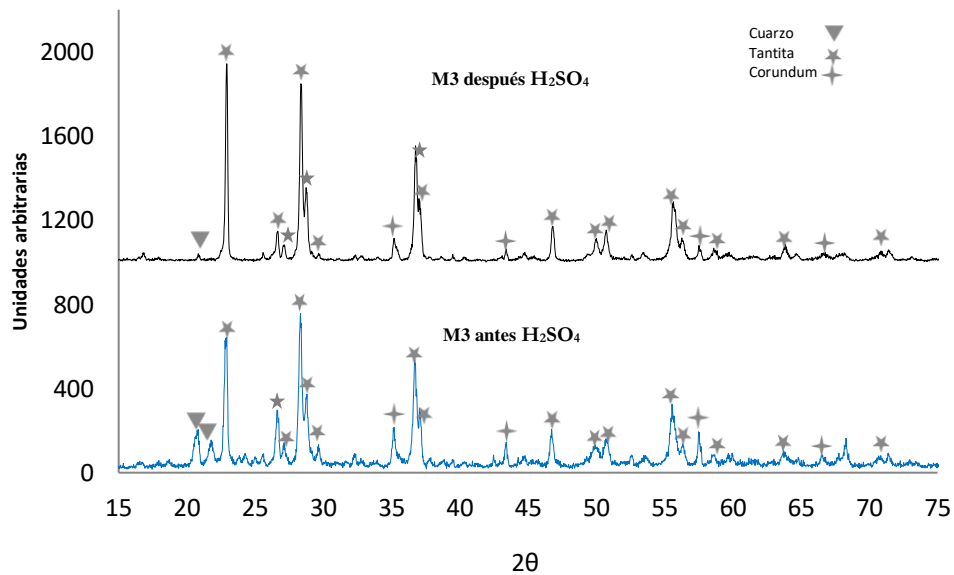


Figura 3.20 XRD de arcilla caolinitica adicionada con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 20wt% de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> antes y después de la inmersión en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 300 ° C

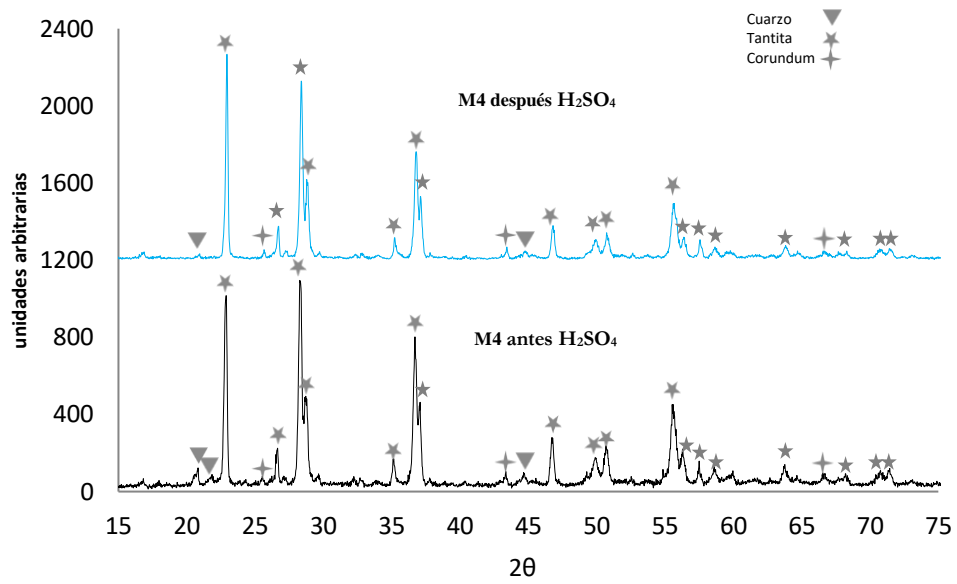


Figura 3.21 XRD de arcilla caolinitica adicionada con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 40wt% de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> antes y después de la inmersión en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 300 ° C

## Conclusiones

A través del estudio a la arcilla caolinitica y las mezclas beneficiadas con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  se determinó lo siguientes.

- Los principales óxidos presentes en la arcilla caolinitica M1C son  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con menores trazas de otros óxidos, y en las mezclas M3C y M4C beneficiadas predominan los óxidos adicionados de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y pentóxido de tantalio ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ).
- Considerando los resultados por XRD se determina que a través de la sinterización a  $1150^\circ\text{C}$  de la arcilla base M1C proveniente de la mina San Jorge, se obtienen fases de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3$ ) y cristobalita. Además adicionando 20wt% de alúmina en la arcilla base se promueve la formación de corundum ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ); e incorporar >20wt% de pentóxido de tantalio ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) sobre la mezcla previa de arcilla base M1C y alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) disminuyó la temperatura de cristalización, al actuar como agente de nucleación en el sistema dando formación a la tantita.
- La adición de pentóxido de tantalio ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) sobre la sobre las mezclas M3C y M4C promueve el incremento drástico de la densidad aparente; así como la disminución de contracción lineal, porosidad aparente y absorción de agua.
- La arcilla base M1C con contenidos de óxidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al 22wt% y  $\text{SiO}_2$  al 68wt%, permitió utilizarla en la fabricación de alúmina-silica "fireclay brick low duty"  $1000^\circ\text{C}$ . Y la mezcla M2C beneficiada con 20wt% de alúmina permitió su empleo como alúmina-silica "fireclay bricks". Siempre que los contenidos del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la arcilla base (M1C) y la mezcla beneficiada M2C se mantengan por debajo del 1.5 y 0.4wt% respectivamente, bajo algún proceso de purificación.

Del comportamiento a degradación en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de un sistema de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se determinó lo siguiente.

- La exposición al 98wt% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 300 °C produjo un alto incremento de  $\text{SO}_3$  en el contenido de las muestras de arcilla caolinitica, las adicionadas con alúmina y óxido de tantalio, debido a un mecanismo de descomposición química que se activó al elevar la temperatura del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entre su punto de evaporación.
- Adicionar 20wt% M3C y 40wt% M4C de óxido de tantalio a la arcilla caolinitica M1C, disminuyó la ganancia de masa ante la interacción de la solución ácida. Este comportamiento indica que las capas pasivas producidas por la adición de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  son más estables y ofrecen mayor resistencia ante la interacción con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que la ofrecida por la arcilla caolinitica. Y adicionar 20wt% de óxido alúmina en la arcilla caolinitica M1C produce un efecto negativo que incremento su masa.
- En todos los difractogramas de las figuras 3.18, 3.19, 3.20 y 3.21 se detectó una severa disminución en la intensidad de los picos de la fase cristobalita a consecuencia de la interacción con el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lo cual indica que es la fase menos estable en la mezcla.
- Él estudio de composición de fases en la región sub sólida de un sistema  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  a 1150°C no reveló nuevas fases en ninguno de los difractogramas.

## **Bibliografía.**

- 1.- N. Z. Fotoyi and R.H. Eric.(2011). Interaction of MgO-MgR<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(R:Al, Cr, Fe) refractories with SO<sub>2</sub>-containing gases. Southern African Pyrometallurgy. pp. 6-9 (2011)
- 2.- Y. Kutmen Kalpakli. Effects of particle size distribution on the refractory properties and corrosion ultra-low cement castables. International scientific journal. Vol.34. pp. 81-88. (2008).
- 3.- L. J. Rodríguez-Castillo, A. Castillo-Mares, R. García-Alamilla, R. Silva-Rodrigo, G. Sandoval-Robles y S. Robles-Andrade. Preliminary study of the acid properties of a kaolin treated with ultrasonic energy and inorganic acid solutions. Revista Mexicana de ingeniería química. vol. 5, núm. 3, pp. 329-334. (2006).
- 4.- Panorama minero del estado de baja California. Servicio geólogo mexicano junio 2013.
- 5.- J.M. Cobo-Rivera, B. Valdez-Salas, M. Carrillo-Beltrán, Minerale Industriales del Estado Peninsular de Baja California, México, INTEC J. 1 (2010) 3-14.
- 6.- Shujing Li, Nan Li. Effects of composition and temperature on porosity and pore size distribution of porous ceramics prepared from Al(OH)<sub>3</sub> and kaolinite gangue. Ceramic International Volume 33, Issue 4, May 2007, pp. 551–556.
- 7.- James A. Caprio and H. Edward Wolfe. Refractories for hazardous waste incineration an overview. Harbison Walker Refractories, Division of Dresser Industries, Inc. Pittsburgh Pennsylvania.
- 8.- Peter Pickard. Sulfur Tail Gas Thermal Oxidizer Systems. Tulsa, Oklahoma 74136 USA
- 9.- Deepa Mudgal, Surendra Singh, and Satya Prakash. (2014). Corrosion Problems in Incinerators and Biomass-Fuel-Fired Boilers. International Journal of corrosion. Vol. 2014, 14 pages.
- 10.- R. Puente Ornelas, A. M. Guzmán Hernández, P. del Carmen Zambrano Robledo, C. J. Lizcano Zulaica, T. Kanty Das Roy. Deterioro de Refractarios Diseñados para el Revestimiento de un gasificador de Petcoque. Ingeniería mecánica tecnológica y desarrollo. pp. 207-212. (2011)
11. A. M. Guzmán Hdez. Sinterización de materiales refractarios base alúmina -zirconia - sílice Tesis Dr. Ing. Universidad Autónoma de Nuevo León. (2001)
- 12.- Lihua Xu, Zhipeng Xie, Lichun Gao, Xidong Wang, Fang Lian, Tong Liu, Wenchao Li. Synthesis, evaluation and characterization of alumina ceramics with elongated grains. Ceramic International pp. 953-958 (2004).

13. MA Bei-yue, LI Ying, CUI Shao-gang, ZHAI Yu-chun. Preparation and sintering properties of zirconia-mullite-corundum composites using fly ash and zircon. Transaction of nonferrous metals Society of China Vol20, pp 2331-2335, (2011).
14. Fernando G. Colina. S. Esplugas. High –temperature reaction of Kaolin with sulfuric acid. Ind. Eng. Chem. Res, pp. 4168–4173. (2002).
- 15.- R. Marín. Materiales y estructuras cerámicas para el diseño de quemadores de gas. Sociedad española de cerámica y vidrio. Vol. 47, 5, pp. 298-304 (2008).
- 16.- A. O. Surendranathan. (2014). An introduction to ceramics and refractories. Boca Raton, FL 33487-2742: CRC Press.
- 17.- Materiales para construcción tipos usos y aplicaciones. Autor: Caleb Hornbostel Editorial limusa Wiley.
- 18.- William D. Callister. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Barcelona, España: Reverte, (2007).
19. ASTM C71-12(2018), Standard Terminology Relating to Refractories, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.
- 20.- ASTM C71-12(2018), Standard Terminology Relating to Refractories, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018
- 21.- Donald R. Askeland. Ciencia e ingeniería de los materiales. Mexico: Paraninfo. (2001).
- 22.- Ricardo Inoriza Tellería. Diseño básico de revestimientos refractarios. España: Ente vasco de la energía. (2011).
- 23.- L.A. Díaz Rodríguez, R. Torrecillas. Arcillas cerámicas: una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones. Sociedad española de cerámica y vidrio. 41, 5, 459-470 (2002).
- 24.- E. E. Villegas González. Modificación y caracterización de un material arcilloso tipo esméctica de potencial aplicación en catálisis. (Tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de ciencias. Escuela de química. Medellín, Colombia. 2013.
- 25.- Marco Mantovani. Transformación hidrotermal de silicatos laminares en presencia de fluidos alcalinos. (Tesis Doctoral). Instituto de ciencias de Sevilla, CSIC, Departamento de química inorgánica. UNSE. 2010.
- 26.- Tantalio, Niobio y Zirconio como materiales resistentes a la corrosión.
27. James F. Shackelford, Ceramic and glass materials (structure, properties and processing) (2008).

- 28.- Carlos Oswaldo Serrano Aguiar, Introducción a los materiales utilizados en la ingeniería mecánica y eléctrica. Guayaquil, Ecuador: CIDE.) (2018).
- 29.- Verband der Keramischen Industrie e. V. (editor): Breviary Technical Ceramics. Fahner Verlag, Lauf, 2004.
- 30.- Hayden, Wayne (Autor) Moffatt, William G. (Coautor) Wulff, John (Coautor). Propiedades mecánicas. México: Limusa-Wiley. (1982).
- 31.- Charles Schacht. Refractories Handbook. Boca Raton, Florida: CRC Press. (2004).
- 32.- Harbison-Walker. Handbook of Refractory Practice. Harbison-Walker Refractories Company, Moon Township, PA. Retrieved November 30, 2015
- 33.- Mohamed N. Rahaman. Ceramic Processing and Sintering. New York: CRC Press. (July 31, 2003).
- 34.- John D. Verhoeven. Fundamentos de metalurgia física. Barcelona, España: Limusa. 1987.
- 35.- C.O. Méndez Pizarro, A.A. Camacho Dávila. Espectrometría de fluorescencia de rayos X. Facultad de ciencias químicas. Universidad Autónoma de Chihuahua. Enero –Marzo 2009.
- 36.-Celia R. Tomachuk, Fernanda Martins Queiroz. Métodos no destructivos utilizados para medir el espesor de capa de revestimientos. Asociación brasileira de tratamientos de superficie. Boletín electrónico. Edición marzo 2012
- 37.- Mária Földvári. Handbook of thermogravimetric system of mineral and it use in geological practice. Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary, volume 213. Budapest 2011.
- 38.- Dilatometría de arcillas refractarias argentinas. Autores Dr. Ángel R. Rossini, Dr. Luis A. Mennucci, Roberto Figueras.
- 39.- R. Winston Revie. Uhlig's Corrosion Handbook. Hoboken, New Jersey: Wiley; 3 edition. (April 12, 2011).
- 40.- ASTM C702 / C702M-18, Standard Practice for Reducing Samples of Aggregate to Testing Size, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.
- 41.- ASTM C-136, Standard Test Method For Sieve Analysis Of Fine And Coarse Aggregates, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.
- 42.- ASTM D422-63(2007)e2, Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils (Withdrawn 2016), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.

- 43.- ASTM C20-00(2015), Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- 44.- ASTM D1140-17, Standard Test Methods for Determining the Amount of Material Finer than 75- $\mu\text{m}$  (No. 200) Sieve in Soils by Washing, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
- 45.- T. U. S. Onyeobi, E. G. Imeokparia, O. A. Ilegieuno, and I. G. Egbuniwe, "Compositional, Geotechnical and Industrial Characteristics of Some Clay Bodies in Southern Nigeria," *J. of Geogr. And Geol.*, vol. 5, no. 2, pp. 73–84, 2013.
- 46.- J. A. González and M. del, "Bleaching of kaolins and clays by chlorination of iron and titanium," *Appl. Clay Sci.*, vol. 33, no. 3–4, pp. 219–229, 2006.
- 47.- S. O. Y. M. Y. Abdulrahim, "Suitability of Birnin Gwari and Maraban Rido Clays as Refractory Materials," no. 3, pp. 8–15, 2014.
- 48.- F. I. Apeh, D. E. Esezobor, G. I. Lawal, S. O. Adeosun, and J. M. Agunsoye, "The Effect of Temperature Difference on the Thermal Shock Behavior of Onibode Fire-Clay Material with the Addition of Alumina," pp. 84–87, 2013.
- 49.- R. D. F. Jacob et al., "4 , 4 , 5 ," pp. 18–20, 2012.
- 50.- A. Bennour, S. Mahmoudi, E. Srasra, S. Boussen, and N. Htira, "Composition, firing behavior and ceramic properties of the Sejnène clays (Northwest Tunisia)," *Appl. Clay Sci.*, vol. 115, pp. 30–38, 2015.
- 51.- Abubakar, U.A. Birnin Yauri, U. Z. Faruq, S. S. Noma, and N. Sharuf, "Characterization of Dabagi clay deposit for its ceramics potential," *African J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 8, pp. 455–459, 2014.
- 52.- P. Hettiarachchi, J. T. S. Motha, H. M. T. G. A. Pitawala, B. Mawatha, and S. Lanka, "Identification of an appropriate body composition for red clay products" *Ceramica*, vol. 56, pp. 285–290, 2010.
- 53.- O. Aladesuyi, M. Pal, S. K. Das, and K. O. Ajanaku, "Phase and microstructural evolution during sintering of mixture of 75 : 25 Nigerian kaolin and calcined alumina powder compacts," vol. 8, no. Cvd, pp. 2832–2838, 2017.
- 54.- S. Lee, Y. J. Kim, and H. S. Moon, "Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 10, pp. 2841–2848, 1999.
- 55.- S. Zheng, S. Sun, Z. Zhang, X. Gao, and X. Xu, "Effect of Properties of Calcined Microspheres of Kaolin on the Formation of NaY Zeolite," *Society*, vol. 4, pp. 12–17, 2005.

- 56.- V. Petkov, R. Valov, D. Teodossiev, and I. Yankova, "A possibility to decrease the sintering temperature of corundum ceramics" pp. 58–60, 2011.
- 57.- S. Cao et al., "Investigation on High-Temperature Creep Properties of High-Alumina Bauxite," *Key Eng. Mater.*, vol. 680, pp. 347–351, 2016.
- 58.- C. Wanqiu, Z. Yujuan, and Z. Yun, "Effects of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and MgO additives on microstructure and mechanical properties of ultra-pure alumina ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 14, no. 3, pp. 133–140, 1988.
- 59.- M. Science-poland, "Influence of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doping on mechanical and biological properties of silicate glass-ceramics," vol. 34, no. 1, pp. 13–18, 2016.
- 60.- S. Wu, H. M. Chan, and M. P. Harmer, "Effect of alumina additions on microstructural aspects of the  $\beta$  to  $\alpha$  transformation in Tantalum (V) oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 9, pp. 2369–2373, 2005.
- 61.- V. Laurent, R. Fir, E. Ndome, C. Yollande, A. Nguessi, and V. Kamgang, "Mineralogical , geochemical and geomechanical characterization of lateritic and alluvial clayey mixture products from Monatele ...," vol. 13, no. 1, 2016.
- 62.- S. Musić, N. Filipović-Vinceković, and L. Sekovanić, "Precipitation of amorphous SiO<sub>2</sub> particles and their properties," *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 28, no. 1, pp. 89–94, 2011.
- 63.- C. Y. Chen, G. S. Lan, and W. H. Tuan, "Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts," vol. 26, pp. 715–720, 2000.
- 64.- F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeuriot, and F. Valdivieso, "Algerian kaolinite used for mullite formation," *Appl. Clay Sci.*, vol. 38, no. 3–4, pp. 304–310, 2008.
- 65.- A. C. D. Chaklader, "Effect of Trace Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Transformation of Quartz to Cristobalite," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 44, no. 4, pp. 175–180, 1961.
- 66.- M. E. Kjelstadli, "Kinetics and Mechanism of Phase Transformations from Quartz to Cristobalite," no. June 2016.
- 67.- T. Oxide, "Comparisorr of the Effects of Titania and Tantalum Oxide Nucleating Agents on the Crystallization of Li<sub>2</sub>O Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6SiO<sub>2</sub> Glasses," vol. 41, no. 198790, pp. 2334–2341, 1989.
- 68.- C. Sadik, a Al Albizane, and I. El Amrani, "Characterization of elaborated Moroccan mullite to improving porous refractories quality" vol. 59, pp. 609–613, 2013.
- 69.- S. M. Naga, A. M. Hassan, M. Awaad, and F. Bondioli, "Influence of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doping on the microstructure, physical and mechanical properties of  $\alpha$ -Alumina ceramics," *J. Ceram.*

Sci. Technol., vol. 4, no. 4, pp. 187–192, 2013.

70.- H. Hamisi, “Influence of Firing Temperature on Physical Properties of Same Clay and Pugu Kaolin for Ceramic Tiles Application,” *Int. J. Mater. Sci. Appl.*, vol. 3, no. 5, p. 143, 2014.

71.- M. Singh, “Advanced Processing and Manufacturing Technologies,” pp. 19–22, 2010.

72.- M. Saukani, S. Arief, G. Syahrillah, N. Hidayat “The low concentration of sodium hydroxide influence on the compressive strength of fly ash/natural kaolin-based geopolimer” *Materials Science and engineering*, pag 515, 2019.

73.- J. E. Rodríguez, Á. Milena, H. Machado, and M. Esperanza, “No Title,” no. 9, pp. 53–63, 2016.

74.- A. B. Zhang et al., “Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 396, pp. 182–188, 2012.

75.- E. N. Njoka, O. Ombaka, J. M. Gichumbi, D. I. Kibaara, and O. M. Nderi, “Characterization of clays from Tharaka-Nithi County in Kenya for industrial and agricultural applications,” vol. 9, no. March, pp. 228–243, 2015.

76.- B. B. Kenne Dikko, A. Elimbi, M. Cyr, J. Dika Manga, and H. Tchakoute Kouamo, “Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers,” *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 3, no. 1, pp. 130–138, 2015.

77.- P. Shang, S. Xiong, L. Li, D. Tian, and W. Ai, “Investigation on thermal stability of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings for application at high temperature,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 285, no. Part B, pp. 713–720, 2013.

78.- D. M. Ginosar, H. W. Rollins, L. M. Petkovic, K. C. Burch, and M. J. Rush, “High-temperature sulfuric acid decomposition over complex metal oxide catalysts,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 9, pp. 4065–4073, 2009.

79.- A. Balla, C. Marcu, D. Axente, G. Borodi, and D. Lazăr, “Catalytic reduction of sulfuric acid to sulfur dioxide,” *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 10, no. 6, pp. 1817–1823, 2012.

80.- D. Fleig, *Experimental and Modeling Studies of Sulfur-Based Reactions in Oxy-fuel Combustion*, vol. 1, 2012.

81.- M. Aliu, M. Kelmendi, L. Pula-Beqiri, M. Sadiku, S. Kadriu, “Characterization of Karaceva Bentonite by chemical composition, granulometric analysis and Mossbauer spectroscopy. *Journal of chemical Technology and Metallurgy*, Vol 53, pp 480-485, (2018).

- 82.- M. Chouafa, A. Idres, A. Bouhedja, and K. Talhi, "Chemical Treatment of Kaolin . Case Study of Kaolin from the Tamazert – Jijel Mine," *Min. Sci.*, vol. 22, p. 171–180, 2015.
- 83.- A. Ertan, "CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> Adsorption on the Acid ( HCl , HNO<sub>3</sub> , H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ) Treated Zeolites," vol. 4, pp. 151–156, 2005.
- 84.- E. Härkönen et al., "Corrosion Protection of Steel with Oxide Nanolaminates Grown by Atomic Layer Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 11, p. C369, 2011.
- 85.- R. Tasmim, "using modified bauxite refinery residue Acid Sulfate Soil Resistance of Mortar and Concretes Using Modified Bauxite Refinery Residue," 2017.
- 86.- G. S. Frankel et al., "A comparative review of the aqueous corrosion of glasses, crystalline ceramics, and metals," *npj Mater. Degrad*, vol. 2, no. 1, p. 15, 2018.
- 87.- A. Kunwadee Rangsiwatananon Chaisena, "Effects of thermal and acid treatments on some physico-chemical properties of Lampang diatomite," *J. Sci. Technol*, vol. 11, no. 6, pp. 289–299, 2004.
- 88.- A. Pereira, F. Ostermann, and C. Cavalcanti, "On the use of a virtual Mach-Zehnder interferometer in the teaching of quantum mechanics," *Phys. Educ.*, vol. 44, no. 3, pp. 281–291, 2009.
- 89.- J. E. Zhou, J. Zhang, X. Z. Zhang, and X. B. Hu, "Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on microstructure, thermal expansion and mechanical properties of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics," *Key Eng. Mater.*, vol. 512, pp. 631–634, 2012.
- 90.- G. Berhe, A. Velazquez, B. Tadesse, A. Yimam, and G. Woldetinsae, "Decomposition of the Kenticha mangano-tantalite ore by HF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/and KOH fusion," *Physicochem. Probl. Miner. Process*, vol. 54, no. 2, pp. 406–414, 2018.