



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

“PROCESAMIENTO DE PASTAS ARCILLOSAS CON ESCORIAS DE BOF PARA LA PRODUCCIÓN DE REVESTIMIENTOS CERÁMICOS”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

PRESENTA:

GUSTAVO CASTRO SÁNCHEZ

ASESOR DE TESIS:

DRA. SANDRA LETICIA BRIBIESCA VÁZQUEZ

Morelia, Michoacán, Agosto 2013.



ÍNDICE

RESUMEN	1
CAPÍTULO I	
1.1 INTRODUCCIÓN.....	2
1.2 OBJETIVOS	3
1.2.1 OBJETIVO GENERAL	3
1.2.2 OBJETIVOS PARTICULARES	3
1.3 JUSTIFICACIÓN	3
1.4 HIPÓTESIS	4
1.5 EXPECTATIVAS	4
CAPÍTULO II	
MARCO TEÓRICO	5
2.1 Revestimientos cerámicos	5
2.2 Clasificación de los soportes y los revestimientos cerámicos	6
2.2.1 Soportes cerámicos.....	6
2.3 Procedimiento de fabricación	11
2.4 Materias primas	12
2.5 Uso de las escorias.....	16
2.6 Diseño de una pasta cerámica	16
2.7 Trituración y molienda	18
2.8 Compactación y prensado.....	20
2.9 Secado de piezas conformadas	24
2.10 Quemado de las pastas, con o sin esmaltado.....	24
2.11 Sinterización en presencia de una fase líquida.....	26
2.11.1 Mecanismos de sinterización en presencia de una fase líquida.....	27
2.12 Estado vítreo	28
2.13 Pasta cerámica con escorias.....	33
2.14 Propiedades mecánicas	35
2.14.1 Módulo de elasticidad	36
2.14.2 Dureza	38
CAPÍTULO III	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	41

3.1 Materias primas -----	42
3.1.1 Selección	42
3.1.2 Trituración y molienda de la escoria	42
3.1.3 Caracterización de las materias primas	43
3.2 Formulación de las pastas para los recubrimientos cerámicos.-----	44
3.3 Formado de muestras por prensado en seco -----	46
3.4 Secado y quemado -----	46
3.5 Caracterización y evaluación de los conformados -----	47
3.6 Caracterización de los conformados-----	48
3.7 Pruebas físicas-----	48
3.8 Propiedades mecánicas-----	50
3.8.1 Módulo de Young.....	50
3.8.2 Ensayo de dureza.....	51
CAPITULO IV	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
4.1 Caracterización de materias primas-----	52
4.1.1 Análisis químico por FRX-----	52
4.1.2 Caracterización mineralógica	54
4.1.3 Distribución de tamaño de partícula, DTP	57
4.2 Caracterización y evaluación de las probetas-----	60
4.2.1 Difracción de rayos- X, (DRX)	60
4.2.2 Microscopía electrónica de barrido, MEB.	65
4.3 Propiedades físicas -----	67
4.3.1 % de Absorción de agua.....	67
4.3.2 Densidad.....	69
4.4 Propiedades mecánicas-----	70
4.4.1 Dureza Mohs -----	70
4.4.2 Módulo de Young.....	71
CAPITULO V	
CONCLUSIONES.....	73
REFERENCIAS	75

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO II

Figura 2.1 Partes de un revestimiento cerámico-----	6
Figura 2.2 Proceso general de la fabricación de los soportes cerámicos-----	12
Figura 2.3 Composiciones típicas de diferentes pastas triaxiales -----	17
Figura 2.4 Molinos de bolas -----	19
Figura. 2.5 Mecanismos de formación de grietas laminares en piezas de prensado uniaxial; (a) La presión comienza a liberarse de la pieza del pistón superior, (b) la parte superior de la pieza se libera en la parte alta del dado-----	21
Figura 2.6 Variaciones de la presión en el prensado uniaxial debido a la fricción entre las paredes del dado y la fricción partícula-partícula, lo cual origina una densidad no uniforme del compacto en el prensado-----	23
Figura 2.7 Prensado en seco automatizado -----	23
Figura 2.8 Ciclo térmico típico para pastas cerámicas -----	25
Figura 2.9 Representación esquemática de (a) forma ordenada de una estructura cristalina, y (b) red aleatoria de un vidrio de la misma composición -----	28
Figura 2.10 Representación de la estructura del vidrio de silicato-sodio. Cada Na_2O resulta de la formación de dos oxígenos sueltos -----	30

CAPÍTULO III

Figura 3.1 Diagrama de la ruta experimental para la obtención de los soportes cerámicos -	41
Figura 3.2 Diagramas de fase MgO-CaO-SiO_2 -----	45
Figura 3.3 Técnicas experimentales utilizadas para la caracterización y medición de algunas propiedades mecánicas y físicas de las muestras.-----	47

CAPÍTULO IV

Figura 4.1 Difractograma del mineral del caolín EPK -----	55
Figura 4.2 Difractograma de la arena sílice -----	55
Figura 4.3 Difractograma de la escoria de BOF-----	56
Figura 4.4 Difractograma del talco -----	56
Figura 4.5 Distribución de tamaño de partícula para el caolín EPK, $d_{80} = 3.4 \mu\text{m}$ -----	58
Figura 4.6 Distribución de tamaño de partícula para la sílice, $d_{80} = 11 \mu\text{m}$ -----	58
Figura 4.7 Distribución de tamaño de partícula para la escoria de BOF, $d_{80} = 40 \mu\text{m}$ -----	59
Figura 4.8 Distribución de tamaño de partícula para el talco $d_{80} = 2.6 \mu\text{m}$ -----	59

Figura 4.9 Difractograma de la muestra GE con 50 % de escoria y quemada a 1000°C ----	61
Figura 4.10 Difractograma de la muestra GA con 45 % de escoria tratada térmicamente a 1000°C -----	62
Figura 4.11 Difractograma de la muestra GB con 42 % de escoria tratada térmicamente a 1000°C -----	62
Figura 4.12 Difractograma de la muestra GC con 39 % de escoria tratada térmicamente a 1000°C -----	63
Figura 4.13 Difractogramas de rayos-X de las diferentes formulaciones quemadas a 1000°C -----	64
Figura 4.14 Micrografías de MEB de la superficie pulida de la formulación GA 45 (45% de escoria), a) quemada a 1100°C y b) quemada a 1150°C -----	65
Figura 4.15 Micrografías de MEB de la superficie pulida de la formulación GC 39 (39% de escoria), a) quemada a 1100°C y b) quemada a 1150°C -----	66
Figura 4.16 Micrografías de MEB de la superficie pulida a) de la formulación GA 45(con 45% de escoria) quemada a 1100°C y b) de la formulación GC 39 (con 39% de escoria), quemada a 1100°C -----	67
Figura 4.17 Gráfica del % de absorción de agua de las muestras quemadas a diferentes temperaturas, a un tiempo de permanencia de 60 min -----	68
Figura 4.18 Gráfica de la variación de la densidad de las muestras experimentales tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, a un tiempo de permanencia de 60 min -	70
Figura 3.19 Gráfica de la variación de la dureza Mohs de las muestras experimentales tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, a un tiempo de permanencia de 60 min-	71

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO II

Tabla 2.1 Clasificación de los revestimientos cerámicos según sus propiedades físicas-----	8
Tabla 2.2 Porcentaje en forma de óxidos que contienen las escorias, según el horno en que se generan -----	15
Tabla 2.3 Reacciones típicas que ocurren durante el quemado de una pasta triaxial-----	26
Tabla 2.4 Cationes formadores de vidrio, modificadores e intermedios-----	32
Tabla 2.5 Escala de Mohs -----	40

CAPITULO IV

Tabla 4.1 Composición química de las materias primas en (% mol), determinada por FRX.-----	52
Tabla 4.2 Formulaciones de las pastas con escoria en (%mol).-----	54
Tabla 4.3 Variación del módulo de Young de las muestras experimentales tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, a un tiempo de permanencia de 60 min. -----	72

RESUMEN

Actualmente se generan más de 4 millones de toneladas de escoria de alto horno, horno eléctrico de arco y convertidor de aceración BOF en México lo cual representa un serio problema ambiental. Es por ello que el objetivo de este trabajo fue el de demostrar que utilizando el diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ se puede formular una pasta cerámica con adiciones de escoria para aplicaciones en revestimientos cerámicos. Para ello se prepararon 4 muestras utilizando caolín EPK, talco, cuarzo y la escoria de BOF. El análisis químico fue realizado por fluorescencia de rayos-X (FRX), y se utilizó como referencia la composición del punto eutéctico PE (1320 °C) de menor temperatura del diagrama de equilibrio $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$. A partir de la composición eutéctica se hicieron adiciones de 38, 40, 45 y 50 % de escoria. Se prepararon muestras en forma de barras por prensado en seco, las cuales se quemaron a 1000, 1100, 1150 y 1200 °C. Las fases presentes fueron identificadas por difracción de rayos-X (DRX), obteniendo la fase diopsita, la cual mejora la dureza de las muestras. Se calculó la absorción de agua y la densidad con el método estándar ASTM C373-88, la dureza se midió con la escala Mohs. Por los resultados obtenidos, las escorias del BOF (convertidor básico de oxígeno) pueden ser utilizadas para reemplazar los feldespatos pudiéndose producir revestimientos con durezas de hasta 7 y 1 % de absorción de agua, valores que cumplen con las especificaciones para aplicaciones principalmente para exteriores según las normas europeas (NE 87).

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUCCIÓN

La producción mundial de recubrimientos cerámicos requiere enormes cantidades de materias primas naturales: arcillas, feldespatos y sílice, cuyas formulaciones yacen en el diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$, específicamente en el campo de fase primario de la mullita. La microestructura típica de un recubrimiento del tipo gres porcelánico consiste en promedio de 55-65% de fase amorfa, 20-25 % de cuarzo y 12-16 % de mullita. El cuarzo y la mullita son las fases cristalinas que le proporcionan la resistencia mecánica a estos materiales. Se han hecho muchos estudios que demuestran la posibilidad de sustituir estos materiales tradicionales, ya sea por otras materias primas naturales tales como las zeolitas, talcos, wollastonita, rocas volcánicas o por productos tecnogénicos obteniéndose resultados prometedores [1], en los que se pueden reemplazar algunas de las materias primas tradicionales sin cambiar los procesos o la calidad de los productos finales. El uso de los productos tecnogénicos adquiere particular relevancia ya que pueden ayudar a resolver problemas como: el problema de su almacenamiento y aminorar la extracción de materias primas tradicionales, de las cuales, las de calidad son cada vez más caras y escasas. Los recubrimientos cerámicos deben presentar excelentes características técnicas, que hagan posible su uso en diferentes lugares, ya sea con tráfico pesado, donde se requiere resistencia mecánica y dureza superficial, hasta paredes en donde la impermeabilidad es esencial. El objetivo de este trabajo es demostrar que utilizando el diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ se puede formular una pasta cerámica con posibles aplicaciones para recubrimientos, que durante el quemado pueda presentar la fase cristalina denominada diopsita ($\text{Ca,MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) adicionando una escoria de BOF, la cual tiene elementos alcalinotérreos (CaO y MgO), los cuales pueden funcionar como agentes fundentes y reemplazar a los fundentes tradicionales como los feldespatos. Para propiciar la formación de la diopsita también se va a adicionar talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). La diopsita imparte mejores propiedades mecánicas [2] en comparación a otras fases que se pueden formar en el sistema propuesto, tales como la gelenita, la wollastonita o la anortita.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la adición de escoria de BOF en las propiedades físicas y mecánicas de pastas arcillosas utilizando un método de manufactura convencional como lo es el prensado en seco para la producción de revestimientos cerámicos que cumplan con las especificaciones técnicas vigentes.

1.2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Desarrollar nuevas pastas que contengan escorias de BOF que cumplan con las especificaciones técnicas vigentes para los revestimientos.
- Aplicar los diagramas de equilibrio para la formulación de las nuevas pastas en el campo de fases de la diopsita.
- Estudiar el efecto del contenido de escoria en las propiedades de las pastas después del quemado.
- Determinar la relación entre la composición, estructura y propiedades de las pastas desarrolladas.

1.3 JUSTIFICACIÓN

Actualmente se generan altos volúmenes de subproductos y/o residuos de las industrias siderúrgicas, las cuales generan contaminación visual y desperdicio de miles de hectáreas de suelo, por otro lado la disminución de fuentes naturales de materias primas y de energía para la fabricación de materiales cerámicos es cada vez más crítica, además de que estas tienen un alto costo.

Es por ello que al sustituir materias primas convencionales por escorias de BOF, las cuales pueden funcionar como agentes fundentes y reemplazar a los fundentes tradicionales, se reducen los altos volúmenes de almacenamiento de las mismas.

1.4 HIPÓTESIS

La introducción de elementos alcalinos térreos (CaO y MgO) que contienen las escorias en las composiciones experimentales funcionarán como fundentes, pudiendo sustituir a los fundentes convencionales (feldespatos) y favorecer el inicio de la sinterización a menor temperatura sin alterar las propiedades mecánicas con respecto a un revestimiento convencional.

1.5 EXPECTATIVAS

- Desarrollar una nueva formulación para la fabricación de losetas cerámicas con altos contenidos de escoria de BOF.
- Reducir el costo de fabricación de recubrimientos cerámicos.
- Reducir la contaminación ambiental que generan los altos volúmenes de escoria sin utilizar.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Revestimientos cerámicos

Los revestimientos cerámicos son productos industriales clasificados dentro de la industria cerámica tradicional que se caracterizan por presentar una gran relación área superficial / grosor, generalmente son impermeables, y en general el principal componente de la pasta es de naturaleza arcillosa, pudiendo ir con vidriado o sin él.

Hace algún tiempo, el término cerámica denotaba únicamente el arte o la técnica de producción de artículos de alfarería. El origen etimológico está en el griego *keramos*, que significa “alfarero” o “alfarería”. Sin embargo, la palabra griega está relacionada con una raíz sánscrita más antigua que significa “quemar”; en el sentido en que la usaban los propios griegos su significado primordial era simplemente “material quemado” o “tierra quemada”. El concepto fundamental contenido en el término era el de un producto obtenido gracias a la acción del fuego sobre materiales terrosos.[3]

En el contexto de este trabajo, la cerámica tradicional se refiere a los productos que comúnmente son obtenidos usando materias primas que incluyen silicatos y aluminosilicatos, que son polvos de origen mineral, impuros y con una granulometría no muy fina que, por lo regular, resultan en productos de diferentes grados de porosidad. Aunque la cerámica tradicional tiende a asociarse con técnicas elementales, lo cierto es que en este sector son comunes las tecnologías de fabricación avanzadas. La dura competencia entre fabricantes ha obligado a perfeccionar las técnicas para aumentar el rendimiento y reducir los costos mediante el uso de herramientas y máquinas complejas combinadas con los procesos automatizados.

Los productos cerámicos más antiguos se hacían con materiales arcillosos (aluminosilicatos), ya que la naturaleza plástica de la arcilla era muy apropiada para darle forma. Debido a su tendencia a la contracción, las pastas arcillosas se modificaron con la incorporación de arena gruesa y piedra, que reducen la contracción y el fisurado. [3]

2.2 Clasificación de los soportes y los revestimientos cerámicos

Los materiales constituyentes de los revestimientos cerámicos son: el soporte, el esmalte o el vidriado y los pigmentos [4] mismos que se ilustran en la Figura 2.1

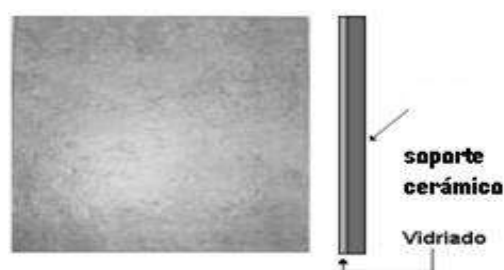


Figura 2.1 Partes de un revestimiento cerámico.

Existe una carencia terminológica que hace difícil el buen entendimiento de los diferentes revestimientos que se producen en la actualidad y es origen de confusiones en lo concerniente a las denominaciones empleadas. Es frecuente oír o incluso leer en publicidad, pliegos de condiciones o especificaciones de obras, con palabras o frases de significado dudoso, indefinido o redundante, como “gres”, “pavimentos cerámicos”, “baldosas cerámicas”, “recubrimientos cerámicos” o “azulejos esmaltados”, etc.[5]; Por lo que, en los siguientes apartados se tratará de dar algunas definiciones y clasificaciones que proporcionen mayor comprensión en la nomenclatura empleada para los revestimientos cerámicos.

2.2.1 Soportes cerámicos

El soporte cerámico es el cuerpo del revestimiento cerámico, la base o soporte, el cual puede ir o no esmaltado. Este soporte cerámico se conforma a partir de una formulación de distintas materias primas, a la que se denomina *pasta cerámica*, esta es una mezcla equilibrada de materias plásticas y no plásticas que sufren transformaciones fisicoquímicas durante el proceso de quemado, hasta alcanzar las propiedades requeridas del producto final.[6]

Clasificación de los soportes

Al igual que ocurre con muchas otras topologías de productos cerámicos, no existe una clasificación para los soportes cerámicos, por lo que pueden ser clasificados atendiendo tanto por su aspecto, a su proceso de fabricación, así como a las propiedades del producto acabado entre otros. A continuación, se van a discutir las clasificaciones más comunes para los soportes cerámicos [6].

a) Clasificación según el uso

Los revestimientos cerámicos se utilizan tanto para recubrir suelos (pavimentos) como muros o paredes (azulejos) [6].

i) Soportes para pavimentos

Los soportes para pavimentos cerámicos (pisos) se caracterizan principalmente por la baja porosidad del producto acabado. De este modo, se consigue aumentar tanto la resistencia mecánica de las piezas cocidas como la resistencia a bajas temperaturas (La cantidad de agua que absorbe una pieza puede causar su destrucción al momento de congelarse, produciendo defectos causados cuando están expuestos a bajas temperaturas).

ii) Soportes para recubrimientos de muros

Se tiene que conseguir una disminución de la contracción de la pieza durante el proceso de quemado o cocción, lo que conlleva al aumento de la porosidad, y con ello la disminución de las propiedades mecánicas, pero facilitando el proceso de colocación. Por contraparte, este aumento de porosidad facilita la hidratación de las fases vítreas presentes en la pieza, con el consiguiente aumento del tamaño de la pieza. Por ello, para mantener la estabilidad estructural es conveniente la presencia de una elevada proporción de fases cristalinas. Como se puede ver, es prácticamente lo contrario de lo que se desea en los pavimentos, para este caso se consigue la porosidad justamente por la adición de materiales carbonatados, principalmente, el carbonato de calcio [6].

b) Clasificación según el color de la pasta

En el mercado, hay muchos tipos de revestimientos cerámicos (baldosas) que se diferencian por el acabado de la superficie, el color de la pasta (roja o blanca), la tecnología de

fabricación, las materias primas y el uso al que se destinan [4]. La diferencia entre baldosas “rojas” y “blancas” estriba en la cantidad de minerales de hierro que contiene el soporte; estos minerales reaccionan con los demás componentes dando una coloración mayor o menor y modificando el comportamiento del soporte durante la cocción.

c) Clasificación según la capacidad de absorción

Una clasificación completa y exhaustiva es muy difícil debido a la extrema heterogeneidad de estos productos, de su procesamiento y de las subsiguientes características. En este capítulo, consideraremos las normas europeas (EN 87) [7], las cuales clasifican los revestimientos cerámicos según sus propiedades físicas como se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Clasificación de los revestimientos cerámicos según sus propiedades físicas [7].

Características	Recubrimientos para paredes Grupo BIII		Recubrimientos para pisos Grupo BIIa		Recubrimientos exteriores Grupo BIb	
	Requerido	Observaciones	Requerido	Observaciones	Requerido	Observaciones
Absorción de agua	>10%	Cumple con estándar	>3% y < 6%	Cumple con estándar	< 3%	Cumple con estándar
Resistencia a la heladas	<10 N/mm ²	No resistente	>27 Nw/mm ²	Cumple con estándar	>22 Nw/mm ²	Cumple con estándar
Resistencia a la abrasión	No requerido	Cumple con estándar	Max. 345 mm ³	Cumple con estándar	Max.205 mm ³	Cumple con estándar
Resistencia al choque térmico	No requerido	No requerido	No requerido	No requerido	No requerido	No requerido

Las normas EN clasifican los revestimientos cerámicos exclusivamente en función de la absorción de agua que se relaciona directamente con la porosidad y el método de moldeo (extrusión o prensado). Los métodos de moldeo se dividen en:

- Grupo A (pavimentos extruidos). Este grupo incluye los extruidos en dos piezas separables (*split tiles*) y los extruidos individualmente.
- Grupo B (pavimentos y revestimientos prensados en seco).

La norma europea EN 87, aprobada en Noviembre de 1981 especifica que “los pavimentos y revestimientos cerámicos son materiales para la construcción que, generalmente, se

designan para su uso como recubrimiento de suelos y paredes, tanto de interiores como de exteriores, sin importar su forma o tamaño”.

La especificación para baldosas cerámicas (ANSI A 137.1) del Instituto Nacional Americano de Normalización (ANSI) contiene las siguientes definiciones:

- Mosaico: formado por extrusión o prensado de 6.4 a 9.5 mm de grosor y de menos de 39 cm² de superficie facial. Su composición de arcillas puede ser porcelánica (o natural), y sencilla o con mezcla abrasiva en su totalidad.
- Azulejo decorativo: baldosa esmaltada, delgada y generalmente no vítrea apta para revestimientos decorativos interiores cuando no se requiere resistencia a la rotura.
- Pavimentos: baldosa esmaltada o no esmaltada de composición porcelánica o natural formada por prensado de áridos y de superficie superior a 39 cm².
- Baldosa porcelánica: mosaico o pavimento, generalmente fabricado por prensado, de composición densa, impermeable, de grano fino y cara lisa nítidamente formada.
- Baldosa de gres (*Quarry tile*): baldosa esmaltada o no, moldeada por extrusión a partir de arcilla natural o pizarra, y de superficie facial mayor o igual a 39 cm².
- Azulejo: baldosa esmaltada con soporte apto para interiores, generalmente no vitrificado y que no debe soportar impactos excesivos, ni grandes cambios térmicos (heladas y deshielos bruscos).
- Tipos particulares de baldosas: comprenden baldosas no esmaltadas (mosaico cerámico, gres, pavimento) y esmaltadas (azulejo, mosaico, gres y pavimento) (ANSI 1988).

d) Productos de fabricación

Atendiendo a las distintas clasificaciones indicadas en el apartado anterior y considerando las propiedades requeridas para cada producto final, se suelen distinguir entre distintas tipologías de revestimientos fabricados más frecuentemente en cerámica, estas son: gres porcelánico, gres rústico, revestimiento poroso y pavimento gresificado [6].

i) Gres porcelánico

Debido a las características y propiedades que se requieren en este material la etapa de molienda para la preparación del soporte se realiza siempre por vía húmeda, ya que se necesitan tamaños de partícula muy fina, así como un riguroso tamizado. En lo referente al conformado de la pieza, se utiliza el prensado por la mayor estabilidad dimensional que le confiere a la pieza.

Con relación a la coloración de la pasta, el gres porcelánico se ha considerado tradicionalmente, como un producto de pasta blanca, sin embargo, en la actualidad se ha conseguido el gres porcelánico de pasta roja.

ii) Gres rústico

A diferencia del gres porcelánico, el gres rústico se prepara a través de la molienda por vía seca adicionando chamotas de tamaño de grano elevado para que proporcione al producto final un aspecto rústico. Debido a la búsqueda de este aspecto final el conformado de las piezas se realiza mediante extrusión, no dotando a las piezas de tanta estabilidad dimensional como si se utilizase el prensado y confiriendo una superficie más rugosa. Es interesante destacar que, si el gres rústico se esmalta, esto se realiza siempre a través de un proceso de monococción.

iii) Pavimento gresificado

Al igual que el gres porcelánico, para la preparación de esta topología de producto se suele utilizar la molienda por vía húmeda y el prensado. La extrusión se utiliza muy poco debido a la contracción en el secado y a la pérdida de estabilidad dimensional que se origina por ello, no obstante, cuando se utiliza va acompañada de una molienda por vía seca. Debido a los problemas que ocasiona el esmaltado de una pieza poco porosa, la cocción del esmalte y del soporte se realiza por monococción.

iv) Revestimiento poroso

En este caso, el conformado de la pieza se realiza únicamente por prensado, pudiéndose utilizar tanto la molienda por vía seca, como por vía húmeda. En este caso, se suele utilizar

tanto la monococción como la bicocción, principalmente, en la producción de piezas especiales [6].

2.3 Procedimiento de fabricación

Todas las propiedades de la cerámica, incluidas la forma y el tamaño deben determinarse por adelantado desde las primeras etapas del proceso cerámico. La integridad estructural de cada pieza debe preservarse a lo largo de la gran variedad de esfuerzos térmicos y mecánicos a que se somete durante el proceso, hasta que, finalmente, es colocada y entra en servicio.

Se ha avanzado mucho en el conocimiento de los fundamentos y en el control tecnológico de las propiedades de los materiales cerámicos y de su utilización en muchas aplicaciones nuevas de alta tecnología y exigentes. En la actualidad, se fabrican en grandes cantidades numerosos artículos cerámicos normalizados. Cuanto más estrictos sean los requerimientos para una característica determinada de la cerámica, o más restrictivos para una combinación específica de propiedades, tamaños y formas, tantos más limitados serán los parámetros aceptables de composición, microestructura y procesamiento [5].

En la Fig. 2.2 [8], se muestra de manera esquemática el procedimiento general de fabricación para un soporte cerámico, en ésta se presentan las rutas más usuales adoptadas para la manufactura de diferentes tipos de revestimientos cerámicos, siendo el prensado en seco el método más ampliamente utilizado. Esto se debe a que, con este método, es posible obtener características y propiedades uniformes y reproducibles en las piezas en verde, lo que asegura definir las propiedades en el producto ya quemado, además de que, también se pueden obtener altas velocidades de producción.

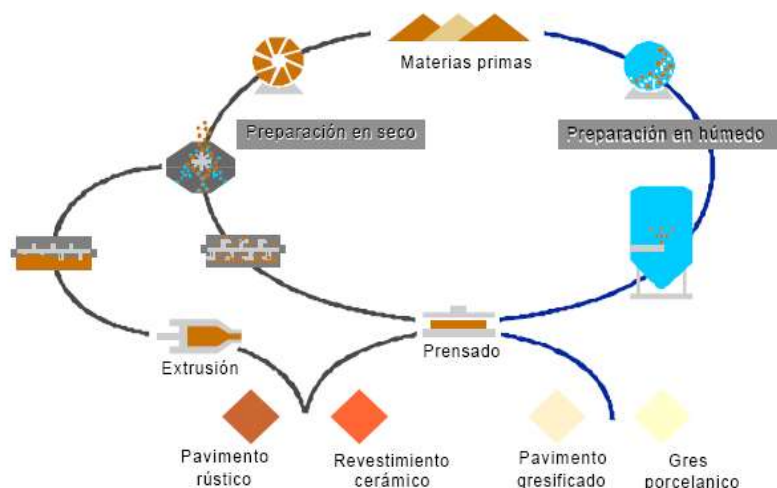


Figura 2.2 Proceso general de la fabricación de los soportes cerámicos [8].

2.4 Materias primas

Para la preparación de las pastas para los soportes, como se había mencionado anteriormente, se mezclan materiales arcillosos, materiales feldespáticos y cuarzo, aportándole cada uno de ellos unas determinadas características. Los minerales arcillosos le confieren plasticidad y la capacidad de dar morfología al soporte por prensado o extrusión. Los materiales del tipo feldespático actúan como fundentes durante el proceso de cocción. Finalmente, el cuarzo realiza la función de antiplástico, aumentando la resistencia en verde y disminuyendo la contracción con el quemado y además aporta rigidez a la pasta.

a) Arcillas

La arcilla es el término que designa un mineral o una roca compuesta esencialmente por minerales arcillosos. Los minerales arcillosos, son filisilicatos hidratados que se presentan en cristales muy pequeños (algunos en láminas hexagonales o, a veces, en fibras). Los minerales de arcilla poseen dos componentes estructurales básicos: uno es el tetraedro de silicio - oxígeno y el otro es el octaedro, en el cual, un átomo de aluminio, magnesio y/o hierro es rodeado por seis aniones (2 ó 4 oxígenos y 4 ó 2 hidróxidos). Las arcillas de bola (*ball clay*) contienen principalmente el mineral denominado caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), una

variedad de impurezas y materia orgánica; siendo esto último característico de estas arcillas además de que su tamaño de partícula es muy fino, más pequeño que el de los caolines, lo cual las hace más plásticas y resistentes al secado que los caolines. La adición de éstas, a las pastas las hace más plásticas, trabajables y de gran resistencia en verde, condiciones muy necesarias en las operaciones de formado.

b) Caolín

El término caolín, se refiere a arcillas en las que predomina el mineral caolinita. También es una designación petrográfica de mezclas de minerales arcillosos: Caolinita, Dickita, Nacrita con algunos otros minerales como cuarzo, feldespato, etc. Presenta un aspecto terroso, tacto árido y casi siempre susceptible de plasticidad cuando se le añade agua. Forma parte de la familia de las arcillas y está asociado a los mismos procesos de formación. Es la materia prima más importante de la cerámica tradicional. En general, los caolines con partícula más fina se contraen más con el secado que aquellos con partículas más gruesas. Además, muestran poca plasticidad y alta refractariedad.

La caolinita, es un silicato de aluminio hidratado, producto de la descomposición de rocas feldespáticas, principalmente. $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$; su peso específico es de 2.6 gr/cm^3 ; su dureza es 2 en la escala de Mohs, de color blanco aunque puede tener diversos colores debido a las impurezas; brillo, generalmente terroso mate; es higroscópico (absorbe agua); su plasticidad es de baja a moderada, pero siempre menor a la arcilla de bola. Si se calienta la caolinita por encima de los 450°C se altera su estructura por eliminación de los grupos $\text{OH}^{(-)}$ y se forma el metacaolín. A los 950°C cristaliza bruscamente la espinela a partir del metacaolín, la cual se descompone a su vez en mullita, con expulsión de sílice. Los cristales de mullita, crecen a medida que aumenta la temperatura, quedando rodeados de una masa vítrea silícea.

c) Sílica (Cuarzo)

Es un mineral extraordinariamente abundante en la corteza terrestre en la que entra a formar parte de un gran número de rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. Entre las primeras abunda en granitos, riolitas, pegmatitas, etc. En los gneises (rocas metamórficas) es un mineral fundamental, así como en las ortocuarcitas. La forma más común del cuarzo (SiO_2) es la fase cristalina α , estable hasta 573°C , por encima de esta temperatura es estable la

fase β hexagonal, conservada paramórficamente sólo en rocas volcánicas. El cuarzo es duro, ligero, carece de exfoliación pero con una fractura neta concoidea y una discreta divisibilidad según las caras del romboedro. Se conocen también otras formas polimorfas del cuarzo, como por ejemplo la cristobalita α y β (tetragonal y cúbica, respectivamente), y la tridimita (hexagonal). Para el caso de los cerámicos, el cuarzo evita que las pastas al ser conformadas se deformen o contraigan, tanto en el secado como en el quemado.

d) Escoria

Las escorias son un subproducto generado durante los procesos de producción de hierro y acero, que se forman por la neutralización de óxidos ácidos y básicos que flotan en el baño de la fundición del metal y se separan llevándose las impurezas. Los compuestos de la escoria son principalmente óxido de magnesio, óxido de aluminio, óxido de manganeso, óxido de hierro, óxido de calcio, silicatos, etc.[9]

Algunas otras definiciones de escoria según la norma ASTM y el *Making, Shapping and Treating of Steel Handbook* son las siguientes:

a) Norma ASTM: “Agregado rugoso de origen mineral, formado por silicatos de calcio, y ferritas, combinados con óxidos fundidos de hierro, aluminio, manganeso, calcio, y magnesio”.

b) *Making, Shapping and Treating of Steel Handbook*: “Material formado por la reacción química de un fundente con la ganga de un mineral, con la ceniza de un combustible, o con las impurezas oxidadas durante la refinación de un metal”.

Las características físicas como la densidad, porosidad y tamaño de las partículas dependen del medio de enfriamiento de la escoria, su composición química y del proceso que la genera [9].

De acuerdo al enfriamiento de la escoria ésta se puede encontrar de la siguiente forma:

c) Escoria granulada: se obtiene a través del proceso, donde la escoria se enfría rápidamente por chorro de agua. En este proceso no hay tiempo para la cristalización del material. La granulación de escoria se obtiene cuando la escoria cae en una rueda dentada, que también se somete a un chorro de agua, lo que arroja los granos de escoria en el aire.

d) **Escoria cristalizada:** el tipo de escoria que se obtiene por el proceso más simple, que fluye a través de un canal y luego se enfría lentamente, naturalmente, para cristalizar por completo, dando lugar a una piedra áspera y masiva.

La clasificación de acuerdo al tipo de proceso donde se generan (composición química) se presenta en la Tabla 2.2, que muestra la composición química de las escorias provenientes de diferentes procesos.[10]

Tabla 2.2 Porcentaje en forma de óxidos que contienen las escorias, según el horno en que se generan [10].

Óxido	Horno de Arco Eléctrico	Horno Olla	Alto Horno	Aceración con BOF
CaO	13-38	40-64	32-48	44-50
SiO ₂	8-30	5-30	32-42	10-15
Al ₂ O ₃	3-27	18-44	7-16	<2
MgO	4-15	5-10	5-15	1-9
Fe ₂ O ₃	10-18		1-1.5	1-20
MnO	.1-<6.5	0.1-2	<1	<4
P ₂ O ₅	<1	<1	1.2-1	1-3
Cr ₂ O ₃	<1	<2	0	<1

2.5 Uso de las escorias

En México se reutilizan las escorias en [10]:

- Bases para la pavimentación de caminos y autopistas.
- Materia prima en la construcción.
- Relleno o nivelación de terrenos.
- Terraplenes.
- Balasto de ferrocarril.
- Superficie de rodamiento en caminos y estacionamientos.
- Fabricación de cemento y agregados de concretos.
- Lecho filtrante para tratamiento de aguas residuales.
- Bancos de estabilización para controlar la erosión.
- Cierre de celdas de relleno sanitario.

2.6 Diseño de una pasta cerámica

Una pasta puede ser definida como una mezcla de materias plásticas (arcillas) y otras no plásticas, las cuales se mezclan cuidadosamente de manera que se logre algún propósito específico. Para poder obtener las mezclas adecuadas en una aplicación dada, es necesario comprender las propiedades físicas de las materias primas. En el caso de los revestimientos, las especificaciones están relacionadas con parámetros dimensionales, resistencia mecánica, absorción de agua, estabilidad química y resistencia al desgaste, entre otros. Estas propiedades dependen de las características microestructurales tales como la porosidad, los defectos y las fases secundarias. Estas características microestructurales, se desarrollan durante el procesamiento y se consolidan durante el quemado, etapa en la que ocurren reacciones químicas y físicas entre los diferentes constituyentes de las materias

primas. En las pastas para revestimientos, el material plástico generalmente es a base de arcillas y caolines, materiales esenciales para el desarrollo de la plasticidad y para la resistencia en verde y resistencia mecánica final.

En la Fig. 2.3, se ilustran algunos rangos de composiciones típicas para diferentes pastas, estas composiciones pueden ser fácilmente visualizadas como una mezcla de feldespato-arcilla-silica. Las principales diferencias entre las composiciones son las cantidades relativas y tipos de feldespato, sílice y arcillas utilizadas en las pastas. De este modo, si aumentamos la cantidad de feldespato (fundente) a una pasta tendremos mayor cantidad de líquido y la vitrificación se lleva a una temperatura más baja. Conforme el feldespato es remplazado por arcilla, se requieren mayores temperaturas para la vitrificación y el proceso de quemado se hace más difícil y caro. Por lo tanto, la cantidad y tipo de materias primas que se empleen van a determinar finalmente, la temperatura y tiempo de quemado, así como la respuesta de los materiales en el formado y, posteriormente, las propiedades del producto. El objetivo fundamental de una pasta cerámica es conseguir que la densidad aparente, en todas las etapas de fabricación, sea máxima, sobre todo donde se requiere resistencia mecánica.

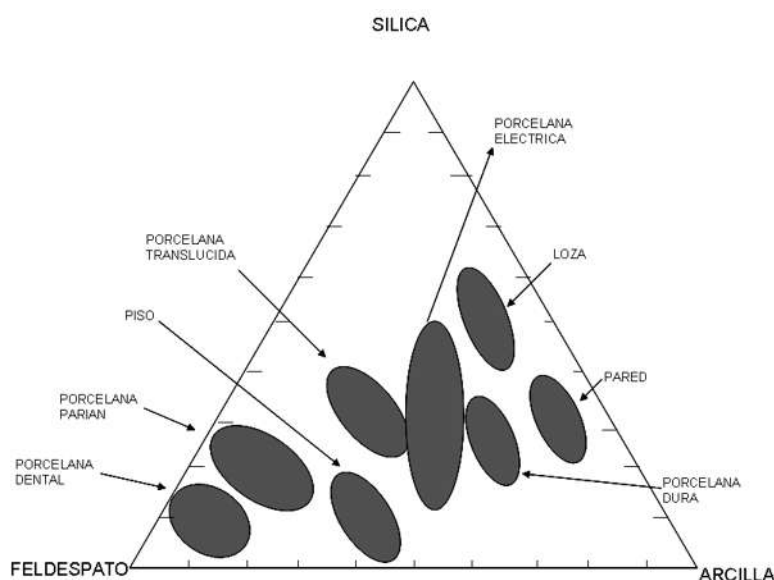


Figura 2.3 Composiciones típicas de diferentes pastas triaxiales [12].

2.7 Trituración y molienda

Los productos cerámicos tradicionales y técnicos son manufacturados compactando polvos o partículas por diferentes procesos de formado. La distribución de tamaño de partícula es uno de los factores más importantes, y va a depender del proceso de formado que se vaya a utilizar. En la mayoría de los casos, el objetivo de la etapa de consolidación es alcanzar un empaquetamiento máximo y uniforme de las partículas, para que, durante la densificación, se produzca un encogimiento mínimo y baja porosidad. Un tamaño de partícula único, no produce un buen empaquetamiento. Un empaquetamiento óptimo con partículas del mismo tamaño, produce más del 30 % de espacios vacíos. Si se adicionan partículas de un tamaño equivalente a los espacios más grandes se reduce el contenido de los huecos a 26 %. Adicionando un tercer tamaño de partícula más pequeño, se puede reducir el volumen de poros a un 23 %. Por lo tanto, para lograr una máxima densidad de empaquetamiento, se requiere una cierta distribución de tamaño de las partículas.

Otro aspecto importante de los polvos iniciales es su reactividad. La fuerza impulsora de la densificación de polvos que han sido compactados y sometidos a altas temperaturas es el cambio en la energía libre superficial. Las partículas más pequeñas con un área superficial más grande tienen una alta energía libre superficial y, por lo tanto, presentan una gran tendencia termodinámica a disminuir su área superficial uniéndose entre sí. Normalmente, entre más finos son los polvos y más grande es su área superficial, más bajas serán las temperaturas y los tiempos para la densificación [11].

a) Trituración

La primera parte de cualquier proceso de preparación de minerales implica trituración y molienda, éstas se llevan a cabo comúnmente en una secuencia de operaciones en donde el tamaño del terrón se reduce paso a paso, durante el primero, o la trituración primaria, el tamaño se reduce hasta aproximadamente 100 mm y puede efectuarse en trituradoras de quijadas, trituradoras giratorias o trituradoras de impacto. La trituración secundaria y terciaria de 100 mm hasta menos de 10 mm puede efectuarse en trituradoras de cono, de rodillo o molinos de martillo.

b) Molienda

La reducción final de tamaño tiene lugar, por lo general, en molinos de barras o molinos de bolas en donde la mena finalmente triturada se muele entre barras o bolas dentro de un tambor giratorio. El molino de bolas puede dar un producto con un diámetro menor a 0.1 mm. Estas operaciones de molienda pueden efectuarse con el material seco, aunque, generalmente, se efectúan con el material húmedo [11].

Cuando se requiere una modificación de la distribución del tamaño de las partículas de las materias primas se pueden utilizar varias técnicas, una de ellas es la molienda en el molino de bolas (Fig. 2.4), que consiste de un tubo cilíndrico de porcelana con bolas del mismo material en su interior que, al girar, permite moler o desmenuzar materiales secos o húmedos que servirán como ingredientes para pastas o barnices. Debido a su peso y tamaño, lo usual es que el molino sea movido por un motor eléctrico. El sentido de usar bolas de porcelana para moler es, que al ser un material muy duro la misma porcelana de desgasta poco y no contamina el material que se está moliendo ya que contiene los mismos componentes de la pasta.

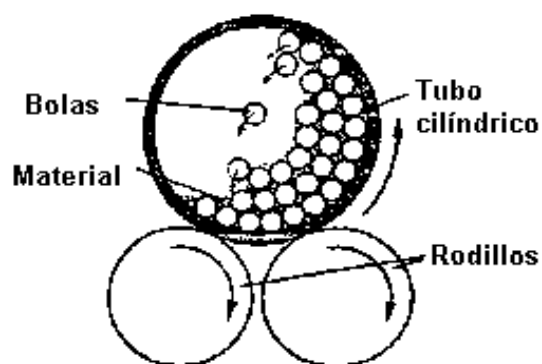


Figura 2.4 Molinos de bolas [11].

2.8 Compactación y prensado

La materia prima puede ser prensada en estado seco, plástico o húmedo, dentro de un dado o molde para formar productos elaborados.

En la compactación se obtiene la forma deseada de la pieza con dimensiones muy aproximadas, esto por medio de una fuerte compresión del polvo que rellena un molde. En la compactación, se distinguen tres fases: el llenado del molde, la compresión y la expulsión.

a) Prensado en seco

Esta compactación ocurre por la trituración de los gránulos y la redistribución mecánica de las partículas en un arreglo de empaquetamiento compacto. Normalmente, se utilizan altas presiones para el prensado en seco para asegurar el rompimiento de los gránulos y una compactación uniforme [12].

b) Problemas del prensado uniaxial

Algunos de los problemas que pueden ser encontrados con el prensado uniaxial, son los siguientes:

- La densidad o tamaño inapropiado.
- Desgaste del dado.
- Fractura (rompimiento).
- Variación de la densidad.

Los dos primeros son fáciles de detectar, por simples mediciones sobre el compacto en verde, inmediatamente después del prensado. La densidad o el tamaño impropio son a menudo asociados con los lotes de polvos fuera de especificación y son, por lo tanto, relativamente fáciles de resolver. El desgaste del dado, se muestra con un cambio progresivo en las dimensiones del mismo. Debería ser rutinariamente manejado por las especificaciones del proceso y el control de calidad. El origen del fracturamiento puede ser más difícil de localizar. Puede ser debido a un diseño inapropiado del dado, fricción en

las paredes del dado, aire atrapado, u otras causas. A menudo una grieta inicia en el borde superior de la pieza durante la liberación de presión o eyección de la pieza. En la Fig. 2.5, se ilustran dos mecanismos de este tipo de grietas. La primera, (Fig. 2.5 (a)), ocurre a medida que la presión es liberada desde la parte superior del pistón. El material rebota cerca del centro superior del compacto, pero es restringido momentáneamente en los bordes debido a la resistencia de fricción entre el compacto y la pared del dado. Esto resulta en un esfuerzo de tensión concentrado en el borde superior del compacto. Las grietas debidas a este mecanismo pueden ser evitadas por: (a) el empleo de un lubricante para reducir al mínimo la fricción de la pared, (b) aumentando la resistencia en verde de la pieza mediante la selección de un ligante adecuado, (c) reduciendo al mínimo el rebote y (d) manteniendo más tiempo la presión del pistón superior durante la expulsión de la pieza.

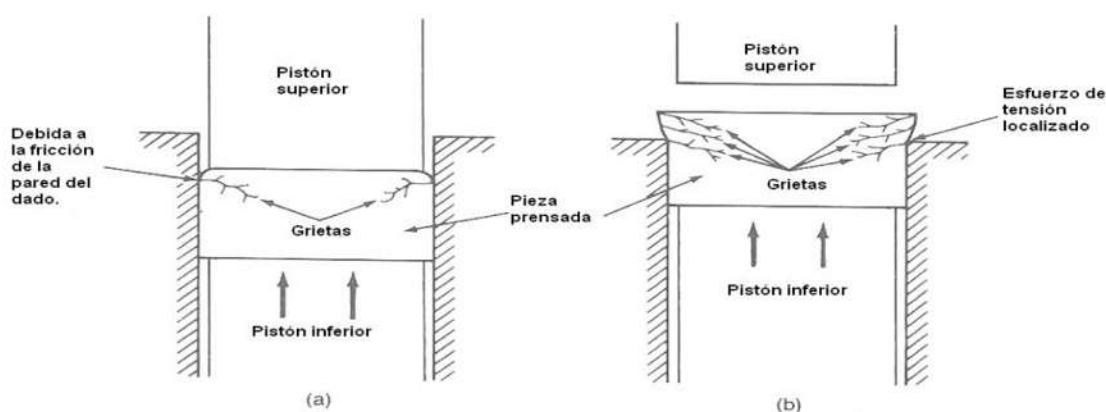


Figura 2.5 Mecanismos de formación de grietas laminares en piezas de prensado uniaxial, (a) La presión comienza a liberarse de la pieza del pistón superior, (b) la parte superior de la pieza se libera en la parte alta del dado [12].

El segundo mecanismo es ilustrado en la Fig. 2.5 (b). Esto también implica el rebote. Conforme va saliendo la parte superior de la pieza durante la expulsión se va agrandando la sección transversal, esto genera esfuerzos de tensión en el material justo en la parte superior del dado causando una serie de grietas laminares. Este mecanismo puede ser reducido al mínimo por la selección de ligantes que proveen de una buena resistencia en verde con un rebote mínimo. Otro problema importante que debe ser evitado en el prensado uniaxial es la densidad no uniforme. La variación de densidad en el compacto en

verde, causa deformación, distorsión, o agrietamiento durante el quemado. Una fuente de variación de la densidad es la fricción entre el polvo y las paredes del dado así como entre las partículas del polvo. Como se muestra en la Figura 2.6, una presión uniaxial aplicada en un extremo de un dado lleno de polvo, será disipada por la fricción de modo que una porción sustancial del polvo experimente una presión mucho más baja que la presión aplicada. Estas áreas se compactarán a una densidad inferior que las áreas expuestas a una presión más alta. La diferencia de presión aumenta con la proporción longitud - diámetro [12]. Durante el quemado, las áreas de más baja densidad no podrán densificar completamente o se encogerán más que las áreas circundantes, ambas causarán los defectos que pueden causar el rechazo de la pieza. Una segunda fuente de densidad no uniforme es el llenado no uniforme del dado. Los polvos que son apilados de manera no uniforme en el dado, no podrán ser acomodados uniformemente durante el prensado. La región con la cantidad más grande de polvo se compactará a una densidad en verde más alta. Esta región, con menor porosidad, se encogerá menos durante la densificación, causando la distorsión de la pieza. Una tercera fuente de densidad no uniforme en verde es la presencia de aglomerados duros en polvos granulados de libre flujo. Los granos duros evitarán que los más suaves queden expuestos a la máxima carga durante el prensado, causando los aglomerados de poros que reducen la resistencia. A veces, el polvo circundante se compactará uniformemente, pero los aglomerados duros atraparán la porosidad debido a que en ocasiones pueden contraerse más que el material circundante durante la densificación y dejar un gran poro [12].

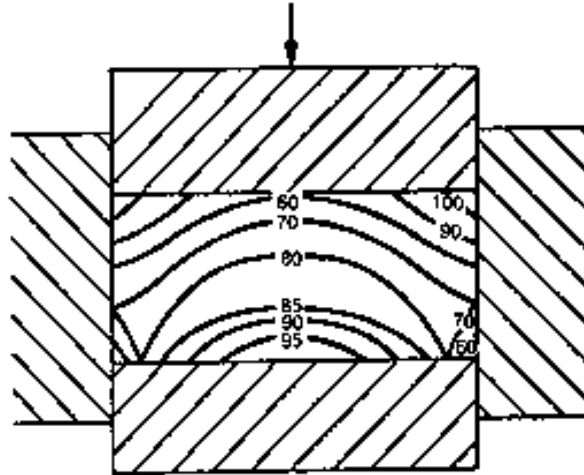


Figura 2.6 Variaciones de la presión en el prensado uniaxial debido a la fricción entre las paredes del dado y la fricción partícula-partícula, lo cual origina una densidad no uniforme del compacto en el prensado [12].

En la Fig. 2.7, se muestra un ejemplo del proceso de prensado en seco, que se puede definir como la compactación uniaxial simultánea y la conformación de los polvos granulados con pequeñas cantidades de agua y ligantes (arcillas o materiales orgánicos) en un molde o dado. El prensado en seco, se utiliza mucho porque permite fabricar una gran variedad de piezas rápidamente con una uniformidad y tolerancia dimensional.

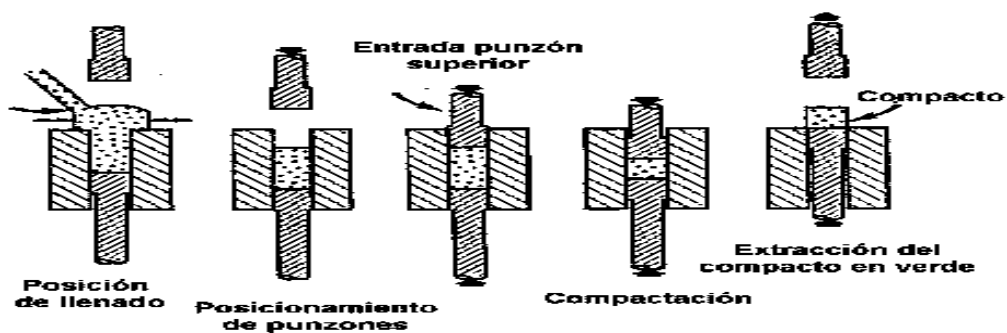


Figura 2.7 Prensado en seco automatizado [12].

2.9 Secado de piezas conformadas

El propósito del secado de cerámicas es eliminar el agua del cuerpo cerámico antes de ser sometida a altas temperaturas. Generalmente, la eliminación de agua se lleva a cabo a menos de 100°C y puede tardar alrededor de 24 hrs hasta reducir la humedad a menos de 0.5% [13]. La mayoría de los aglutinantes orgánicos pueden ser eliminados de piezas cerámicas por calentamiento en el rango de 200°C a 300°C, aunque algunos residuos hidrocarbonados pueden requerir un calentamiento a temperaturas más elevadas. En los hornos de secado, el calor se transmite mayoritariamente por convección desde gases calientes a la superficie de la pieza, participando ligeramente el mecanismo de radiación desde dichos gases, así como de las paredes del horno a dicha superficie.

Por lo tanto, durante el secado de piezas cerámicas tiene lugar simultáneo y consecutivamente, un desplazamiento de agua a través del sólido húmedo al gas. El aire que se utiliza debe ser lo suficientemente seco y caliente, pues se utiliza, no sólo para eliminar el agua procedente del sólido, sino también para suministrar la energía en forma de calor, que necesita esa agua para evaporarse.

Actualmente, el secado de las piezas se realiza en secadores verticales u horizontales. Tras el conformado de las piezas, éstas se introducen en el interior del secador, en donde se ponen en contacto en contracorriente con gases calientes. Estos gases calientes son aportados por un quemador aire-gas natural o por gases calientes procedentes de la chimenea de enfriamiento del horno.

2.10 Quemado de las pastas, con o sin esmaltado

En los productos no esmaltados, tras la etapa de secado se realiza el quemado o cocción. Asimismo, en el caso de productos esmaltados fabricados por bicocción, tras el secado de las piezas en crudo se realiza la primera cocción.

El quemado de los productos cerámicos es una de las etapas más importantes del proceso de fabricación ya que, de ella dependen gran parte de las características del producto cerámico: resistencia mecánica, estabilidad dimensional, resistencia a los agentes químicos, facilidad de limpieza, resistencia al fuego, etc. Las variables fundamentales a considerar en la etapa de cocción son: el ciclo térmico (temperatura-tiempo, Figura 2.8) y la atmósfera del horno, que deben adaptarse a cada composición y tecnología de fabricación, dependiendo del producto cerámico que se desee obtener.

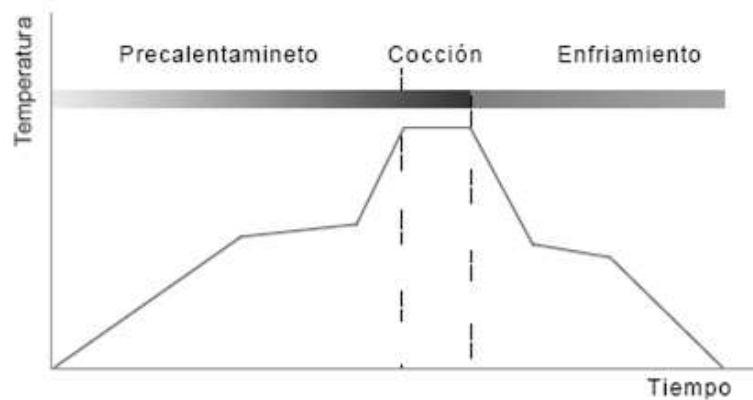


Figura 2.8 Ciclo térmico típico para pastas cerámicas [10].

La operación de quemado consiste en someter a las piezas a un ciclo térmico, durante el cual, tienen lugar una serie de reacciones en la pieza que provocan cambios en su microestructura y les confieren las propiedades finales deseadas. Estas reacciones se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Reacciones típicas que ocurren durante el quemado de una pasta triaxial [6].

Transformación	Temperatura (°C)
Secado.	100-150
Pérdida de agua estructural.	150-400
Oxidación de compuestos orgánicos.	250-650
Deshidroxilación de los minerales de arcilla.	450-700
Inversión del cuarzo α - β .	575
Descomposición de calcita.	750-900
Fusión de los feldespatos.	1050-1200
Formación de fases vítreas	450-650
Oxidación de sulfuros	400-700
Formación de nuevas fases cristalinas	900-1250
Sinterización (densificación)	1100-1350

Según E. Karamova y colaboradores [1], el quemado suele realizarse a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min y una permanencia de 30 min. para probetas de 3 cm espesor.

2.11 Sinterización en presencia de una fase líquida

En la fabricación de cerámicas la sinterización es un tratamiento térmico que se basa en la transformación de un producto poroso en otro compacto y coherente. Por medio de la

sinterización la pieza en verde se transforma en una pieza con la resistencia necesaria para ser aplicada con fines industriales, lo que se logra por la consolidación y extensión de las uniones cohesivas interfaciales.

La mayoría de los productos comprendidos dentro de la cerámica tradicional, tales como porcelanas, recubrimientos, cerámica eléctrica, muebles de baño, vajillas, productos arcillosos estructurales y algunos componentes electrónicos contienen una fase vítrea. Esta fase vítrea sirve como medio de reacción para que la difusión pueda tomar lugar a menor temperatura que en el resto de los materiales sólidos cerámicos. Durante el tratamiento a elevadas temperaturas de este tipo de materiales sólidos cerámicos, tiene lugar un proceso llamado vitrificación, por medio del cual, la fase vítrea se licua y rellena los poros del material. Esta fase vítrea líquida puede también reaccionar con algunos de los restantes sólidos de material refractario. Con el enfriamiento, la fase líquida solidifica para formar una matriz vítrea que une las partículas que no han fundido.

2.11.1 Mecanismos de sinterización en presencia de una fase líquida

Con el inicio de la fusión, se forma una pequeña cantidad de fase líquida la cual penetra entre las partículas, ejerciendo fuerzas de atracción entre ellas. La combinación de éstas y el efecto lubricante del líquido al penetrar entre los granos, lleva a los siguientes tres mecanismos que operan en sucesión [14].

a) Re-arreglo de partículas

La densificación o sinterización se obtiene a partir del re-arreglo de las partículas bajo la influencia de las fuerzas capilares y el llenado de los poros por la fase líquida.

b) Solución- Reprecipitación

En los puntos en donde las partículas se tocan, las fuerzas capilares generadas aumentarán el potencial químico de los átomos en los puntos de contacto en relación a las áreas que no lo están, produciéndose un gradiente de potencial químico que induce la disolución de los átomos en los puntos de contacto y su reprecipitación fuera del área entre las dos partículas, lo cual, naturalmente produce una contracción y densificación. Más aún la cinética de densificación será más rápida que en el caso de sinterización en estado sólido, ya que la

difusión está ocurriendo ahora en el líquido, donde las difusividades son varios órdenes de magnitud más altas que aquellas del estado sólido. Obviamente, para que este proceso ocurra, debe haber algo de solubilidad del sólido en el líquido, pero no lo contrario, y, además, debe haber mojabilidad.

c) Sinterización en estado sólido

Una vez que se forma un esqueleto rígido, la sinterización en fase líquida se detiene y toma lugar la sinterización en estado sólido, en la cual la contracción o velocidad de densificación son reducidas significativamente. Claramente, la sinterización en presencia de una fase líquida es más efectiva en términos de empaquetamiento de polvos, más rápida y, por lo tanto, más económica que su versión del estado sólido. Así, la mayoría de las cerámicas comerciales son sinterizadas en presencia de una fase líquida.

2.12 Estado vítreo

El vidrio se puede definir como un líquido subenfriado de elevada viscosidad 10 Poises, con una estructura amorfa, por lo que tiene subunidades diferentes y, por lo tanto, energías de unión diferentes en consecuencia no tienen un punto de fusión definido como el de un cristal sino más bien un largo intervalo de ablandamiento (Norton, 1975). El bloque fundamental de un vidrio es casi siempre el tetraedro de silicio-oxígeno Véase figura 2.9 [16].

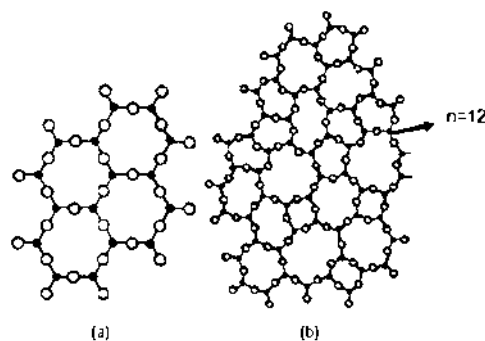


Figura 2.9 Representación esquemática de (a) forma ordenada de una estructura cristalina, y (b) red aleatoria de un vidrio de la misma composición [16].

a) Redes continuas aleatorias.

El SiO_2 amorfo (sílica fundida) es el prototipo de un vidrio de óxido. En los silicatos cristalinos los enlaces covalentes direccionales y los enlaces iónicos promueven la formación de una estructura básica unitaria tetraedral. Por lo tanto, los órdenes de corto alcance son idénticos tanto en los cristales como en el vidrio SiO_2 ; la coordinación de aniones alrededor de cationes es cuatro, y el ángulo de enlace O-Si-O dentro de cada unidad tetraedral es 109.5° . La razón O/Si es igual a 2, lo cual indica que las cuatro esquinas de cada tetraedro están interconectadas en el vidrio de SiO_2 . Es posible tener conectividad fuera de un orden cristalino siendo esto, la base de la estructura de redes continuas aleatorias, primero propuesta por Zachariesen [16] en 1932. La estructura de red continua aleatoria de un vidrio de SiO_2 en dos dimensiones se muestra en la fig. 2.9 (a).

Zachariesen propuso las siguientes reglas estructurales para determinar cuáles óxidos pueden formar una red amorfa.

- Cada átomo de oxígeno no debe estar enlazado con más de dos cationes. Si no es este el caso, se produce un enlace demasiado rígido y no puede haber distorsión de los enlaces.
- El número de átomos de oxígeno alrededor de un catión debe ser pequeño.
- El tetraedro de oxígeno debe compartir vértices, pero no aristas, ni caras.
- Por lo menos tres vértices de cada tetraedro deben ser compartidos.

En general los cationes que pueden formar parte de las estructuras de los vidrios pueden ser divididos en 3 grupos:

b) Formadores de vidrio.

Según los criterios de Zachariesen, el SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 y GeO_2 pueden formar vidrio, y algunos otros. Estos óxidos son conocidos como formadores o *generadores de red*. Los vidrios hechos únicamente por los materiales que forman la red siempre limitan la utilidad del vidrio. Por ejemplo, el vidrio B_2O_3 puro (450°C) no es resistente al agua, mientras el vidrio de SiO_2 puro, es valorado por ser químicamente durable. Este último se forma a temperaturas altas (arriba de 1200°C). La gran mayoría de los vidrios útiles contienen

aditivos que sirven para alterar los procesos y sus propiedades. Estos aditivos son llamados modificadores de red e intermedios. En la tabla 2.4, se clasifican varios cationes que son formadores, modificadores e intermedios [16].

c) Modificadores de red.

Los modificadores de red son óxidos que rellenan los huecos de la red y debilitan los enlaces de la siguiente manera: Los modificadores proveen iones extras de oxígeno pero no participan en la red. Los oxígenos extras permiten un puenteo entre dos tetraedros al ser interrumpidos y dos oxígenos sueltos en el término de cada tetraedro.

Por ejemplo, en el silicato sódico cada molécula de Na_2O se forma con los dos oxígenos sueltos en el SiO_2 donde el ion Na^+ establece neutralidad local. Véase la fig. 2.10 . Los efectos de los modificadores son directamente análogos al decrecimiento de la interconectividad de SiO_4 observada en silicatos cristalinos con incrementos de la razón O/Si descritos anteriormente.

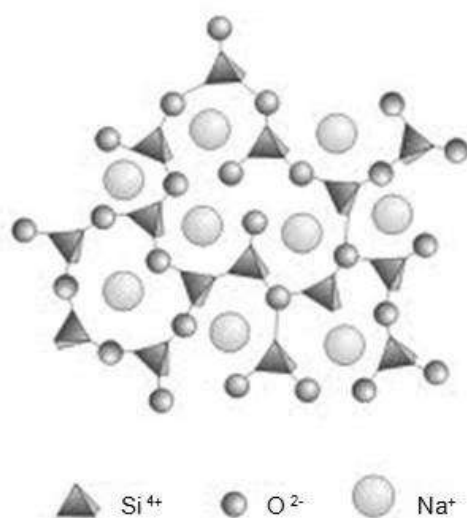


Figura 2.10 Representación de la estructura del vidrio de silicato-sodio. Cada Na_2O resulta de la formación de dos oxígenos sueltos [16].

En los vidrios la pérdida de conectividad de átomos resulta en un decrecimiento de la viscosidad, menos resistencia al ataque químico y también reduce la temperatura de quemado de los vidrios de silicato. Los modificadores alcalinos más importantes por su

efectividad son K_2O , Na_2O y Li_2O , pero no son durables químicamente, (los silicatos de sodio son conocidos como vidrios de agua, por ser solubles en agua). Comercialmente los silicatos de sodio-calcio son usados en ventanas y contenedores, cuya durabilidad química es aumentada por la adición del modificador CaO . Otros modificadores comúnmente usados en los vidrios de silicatos son PbO , MgO , ZnO BaO .

iii) Intermedios

Como su nombre lo indica ni es formador de red, ni modificador y puede contribuir en parte a la estructura de la red. Estos son generalmente cationes con valencia más alta que los álcalis y las tierras alcalinas, pero que no satisfacen las reglas de Zacharisen para formar la red; uno de los más interesantes es el Al . Para más ejemplos de modificadores véase tabla 2.4.

Tabla 2.4 Cationes formadores de vidrio, modificadores e intermedios [16].

	M en MO_x	Valencia	Energía de disociación por MO_x (Kcal/mol)	Número de coordinación	Intensidades de los enlaces simples (Kcal/mol)
Formadores de vidrio	B	3	356	3	119
	Si	4	424	4	106
	Ge	4	431	4	108
	Al	3	402-317	4	108
	P	5	442	4	111-88
	V	5	449	4	112-90
	As	5	349	4	87-70
	Sb	5	339	4	85-68
	Zr	4	485	6	81
Intermedios	Ti	4	435	6	73
	Zn	2	144	2	72
	Pb	2	145	2	73
	Al	3	317-402	6	53-67
	Th	4	516	8	64
	Be	2	250	4	63
	Zr	4	485	8	61
	Cd	2	119	2	60
Modificadores	Y	3	399	8	50
	Sn	4	278	6	46
	Pb	4	232	6	39
	Mg	2	222	6	37
	Li	1	144	4	36
	Pb	2	145	4	36
	Zn	2	144	4	36
	Ba	2	260	8	33
	Ca	2	257	8	32
	Sr	2	256	8	32
	Cd	2	119	4	31
	Na	1	120	6	20
	Cd	2	119	6	20
	K	1	115	9	13
	Rb	1	115	10	12
	Cs	1	114	12	10

2.13 Pasta cerámica con escorias

Durante la producción de acero, de 2 a 4 toneladas de residuos son generadas por tonelada de acero producido; estos residuos producidos cuentan con una variada cantidad de recursos para reutilizarlos como calcio, magnesio, aluminio, zinc, etc.

Transformar estos residuos sólidos para ser reutilizados es esencial no solo para conservar metales y recursos minerales, sino para protección del medio ambiente.

Dana y colaboradores [2] usaron 2 composiciones con diferentes contenidos de escoria (cuerpo A 20% de escoria, cuerpo B 30% de escoria) de alto horno. Las muestras experimentales fueron preparadas por molienda húmeda y compactada a 30 MPa. Después se hizo monococción con una diferencia de 20 °C en un rango de temperaturas de 1060-1180°C para realizar mediciones de contracción lineal, absorción de agua, densidad y resistencia a la flexión y posteriormente ser comparadas con una composición comercial, obteniendo como resultados que el cuerpo A tuvo mayor contracción a todas las temperaturas debido a las grandes cantidades de fundente, en el rango 1120-1180°C el reemplazar parcialmente fundente por escoria redujo la contracción, los valores de contracción del cuerpo B en este rango son incluso más bajos que la composición comercial. La absorción de agua de A y B es mayor a la de la composición comercial en todas las temperaturas de quemado excepto a 1180°C donde se obtiene el mismo valor (2%), el cuerpo A tuvo las más altas densidades en todas las temperaturas hasta los 1160°C donde tanto el cuerpo A como el comercial tuvieron la misma (2.2 gr/cc), a 1160°C y 1180°C el cuerpo comercial presenta una resistencia a la flexión de 54 MPa y los cuerpos A y B presentan 64 y 61 MPa respectivamente.

Oliveira y colaboradores [17] conformaron muestras por extrusión al vacío con adiciones de escoria de horno de arco eléctrico entre 0 y 3% y quemados a temperaturas de 850, 900, 1000 y 1050 °C y analizadas según la norma ASTM C378-88 obteniendo resultados de contracción entre 1.19- 7.33%. Se encontró que la temperatura de quema afectó significativamente estos valores siendo a partir de 1000 °C donde se obtuvieron los mejores valores (fase vítrea). Respecto a absorción de agua a partir de los 950°C se dan los valores más bajos debido a la probable sinterización de los conformados. A partir de 1000°C se tiene una disminución importante en la porosidad desde un 40% hasta un 20%.

Se tiene un aumento considerable de resistencia a la flexión por encima de 950 °C (de 10 a 17 MPa) ya que para temperaturas de 900 °C, se produjo una ligera variación en estos valores, así que las propiedades físico-mecánicas fueron influenciadas por la temperatura, más que por el contenido de escoria, coincidiendo que arriba de los 950°C existe mayor grado de sinterización.

Chol y colaboradores [15] utilizaron tres tipos diferentes de escoria con variaciones que oscilan entre un 10 y un 40% , las muestras fueron conformados por prensado a 24 MPa y posterior cocción durante 37 minutos a 1020°C obteniendo valores de absorción de agua entre 5 y 13 %, valores de contracción entre 1 y 7%, y resistencia a la flexión de 25 a 48 MPa, obteniendo así que la composición número 9 (70% arcilla y 30% escoria) fue puesta en condiciones de producción en la empresa Kiev Ceramic Factory corroborando los valores obtenidos en laboratorio: absorción de agua 7-8%, contracción 3.5-3.8%, y resistencia a la flexión 38-48 MPa.

Afonina y colaboradores [18] utilizaron cantidades de escoria proveniente del sector siderúrgico con adiciones de 0 y 30 %, fabricando conformados por prensado en seco a 50 MPa de presión y sometidos a temperaturas entre 950 y 1100°C, obteniendo valores de absorción de agua entre 5 y 14%, obteniendo los mejores valores con la composición de 62-74% arcilla, 24- 30% vidrio de desecho, y de 2- 8% escoria. Por lo tanto, la introducción de escoria hasta el 30%, asegura la producción de baldosas en la temperatura de cocción de 1100°C. Así, es posible una disminución en la temperatura de cocción a 1050°C si el contenido de escoria no supera el 10%.

Dana y colaboradores [2] obtuvieron resultados de absorción de agua de 2% a una temperatura de cocción de 1180°C y con adiciones de escoria de alto horno de hasta un 30%; Chol y colaboradores [15], obtuvieron valores de absorción de agua de aproximadamente 7%, con una formulación que contiene 70% de arcilla y solo el 7% de escoria de Alto Horno con una temperatura de que cocción de 1020°C la cual fue la más baja. Oliveira y colaboradores [17] obtuvieron sus mejores resultados en la formulación que contiene apenas 2% de escoria de horno de arco eléctrico (HAE), con valores de absorción de 10% y una temperatura de cocción de 1050°C. Afonina y colaboradores [18] obtuvieron

el mejor valor de absorción de (8%) para el mayor contenido de escoria de horno de arco eléctrico (30%), a una temperatura de cocción de 1100°C.

De los artículos anteriores, tomando en cuenta los resultados de absorción de agua en función de los porcentajes de escoria utilizados se puede concluir que Dana y Das[2] obtuvieron los mejores resultados

2.14 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de cualquier material determinan sus limitaciones para aplicaciones estructurales, en donde se requiere que el material soporte una carga. Para hacer una selección juiciosa del material para tal aplicación, es útil entender la terminología de las propiedades mecánicas, la teoría y el ensayo que hay que hacer para obtener los datos de una propiedad específica para el material candidato. Los materiales cerámicos, debido a sus enlaces covalentes o iónicos son, por lo general, resistentes y duros, presentando fragilidad además de ser quebradizos, y con un alto punto de fusión. También, se caracterizan por su baja conductividad eléctrica y térmica, poseen buena estabilidad química y presentan una gran resistencia mecánica al rozamiento, el desgaste y a la cizalladura. Independientemente de su composición y estructura, los materiales cerámicos son ampliamente utilizados en aplicaciones en donde se requiere alta dureza, resistencia al desgaste (como en los revestimientos) y otras propiedades. La incapacidad del material para deformarse plásticamente antes del agrietamiento, propiedad conocida como fragilidad, depende de propiedades como el módulo de Young (E), la dureza (H) y la tenacidad a la fractura (K_{IC}). A temperatura ambiente, tanto las cerámicas cristalinas como las no cristalinas casi siempre se rompen antes de que ocurra alguna deformación plástica en respuesta a cualquier carga de tracción. El proceso de fractura frágil consiste en la formación y propagación de fisuras a través de la sección de un material en una dirección perpendicular a la carga aplicada. El crecimiento de grietas, normalmente ocurre a través de los granos (trans-granular) y, a lo largo de determinados planos cristalográficos, los cuales son de alta densidad atómica.

2.14.1 Módulo de elasticidad

El módulo de elasticidad o módulo de Young (E) es un parámetro que caracteriza el comportamiento de un material elástico, según la dirección en la que se aplica una fuerza. Para un material elástico lineal e isótropo, el módulo de Young tiene el mismo valor para una tracción que para una compresión, siendo una constante independiente del esfuerzo siempre que no exceda de un valor máximo denominado límite elástico, el cual es siempre mayor que cero. Tanto el módulo de Young como el límite elástico son distintos para los diversos materiales. El módulo de elasticidad es una constante elástica que, al igual que el límite elástico, puede calcularse experimentalmente en base al ensayo de tracción del material. Todos los materiales se deforman cuando se les aplica algún tipo de esfuerzo.

Si el esfuerzo es lo suficientemente pequeño, o el período de tiempo es muy corto, la deformación desaparece cuando se retira el esfuerzo. La deformación que se ha recuperado se conoce como deformación elástica y al esfuerzo se le conoce como esfuerzo elástico. Cuando se aplican esfuerzos excesivos, se producen desplazamientos atómicos permanentes o lo que se conoce como deformación plástica. Como se ha explicado para un material elástico lineal, el módulo de elasticidad longitudinal es una constante para valores de tensión dentro del rango de reversibilidad completa de deformaciones. En este caso, su valor se define mediante la tensión y la deformación que aparecen en una barra recta estirada para estimar el módulo de elasticidad.

$$E = \sigma / \epsilon \quad (2.1)$$

donde:

E , es el módulo de elasticidad longitudinal.

σ , es la tensión sobre la barra usada para determinar el módulo de elasticidad.

ϵ , es la deformación unitaria en cualquier punto de la barra.

Los materiales cerámicos presentan módulos de elasticidad mayores que otros materiales, lo cual, no es sorprendente ya que el módulo de elasticidad es un índice de la resistencia de los enlaces interatómicos, otros indicadores de la resistencia de estos enlaces son la temperatura de fusión y la dureza.

a) Técnicas para medir las constantes elásticas

La mayoría de las aplicaciones relevantes de los cerámicos surgen del control y manipulación de las propiedades mecánicas, entre éstas, las propiedades elásticas se encuentran entre las más importantes, esto se debe a que los materiales cerámicos bajo condiciones normales no presentan deformación plástica, sin embargo, son capaces de soportar grandes esfuerzos dentro del rango elástico.

Existen varios métodos para determinar las propiedades elásticas:

- Curva esfuerzo – deformación,
- Ensayo ultrasónico,
- Ensayo sónico.

b) Cálculo del módulo de elasticidad a partir de la frecuencia de resonancia

Una muestra puesta a vibrar con una frecuencia empezará a vibrar sólo a su frecuencia de resonancia donde la amplitud es máxima [19]. Esta frecuencia de resonancia depende de las dimensiones de la muestra, su densidad y el módulo de elasticidad. El módulo dinámico de elasticidad (E_d) puede ser derivado de la ecuación de onda básica para la propagación de una onda elástica longitudinal en un medio elástico y su modificación para cuando se utilizan mediciones de frecuencia de resonancia de ondas elásticas decayendo en

$$E = \rho v = \rho(f\lambda)^2 \quad (2.2)$$

en donde ρ es la densidad del medio, v es la velocidad de la onda, f es la frecuencia de resonancia y λ es la longitud de la onda. Los detalles geométricos específicos de la muestra usualmente determinan λ .

El módulo de elasticidad E , se determina fácilmente mediante la frecuencia de resonancia del objeto en un modo de vibración longitudinal o flexionante. Existen dos métodos para determinar la frecuencia de resonancia de una muestra:

- Detectando la máxima amplitud de las vibraciones cambiando continuamente la frecuencia de excitación.
- Midiendo la frecuencia natural de la muestra después de un impulso de excitación.

c) Excitación por impulsos

Esta técnica considera: (a) la excitación de la muestra mediante un ligero impulso mecánico (un ligero golpe) y, (b) el análisis de la vibración transiente resultante.

La muestra después de haber sido sometida a un golpe, puede oscilar libremente y será disipada en forma de un movimiento vibratorio el cual rápidamente alcanzará su vibración natural. Un piezoeléctrico, detector de vibraciones sostenido en un extremo de la muestra capturará la forma de la onda sinusoidal amortiguada.

Conociendo la masa y la geometría de la muestra, el módulo de elasticidad puede ser calculado. El módulo de elasticidad, es pues, una función de la frecuencia de resonancia y de la masa así como de la geometría de la muestra.

En un objeto homogéneo, se pueden obtener variaciones de menos de 0.5 por ciento en varias mediciones consecutivas [20]. Si la muestra es heterogénea las variaciones serán mayores a 0.5 por ciento ya que, se producirá una curva sinusoidal irregular. Finalmente, una muestra u objeto agrietado dará valores muy dispersos entre diferentes mediciones.

2.14.2 Dureza

Se llama dureza al grado de resistencia que opone un mineral a la deformación mecánica. A continuación, se mencionan las metodologías existentes para evaluar la dureza:

Dureza Mohs

Un método útil y semicuantitativo para la determinación de la dureza de un material, fue introducido por el químico alemán Mohs. El creó una escala de dureza de 10 niveles. Para cada nivel existe un mineral representativo y muy común. El mineral del nivel superior perteneciendo a esta escala puede rayar todos los minerales de los niveles inferiores de esta escala.

La dureza de un mineral desconocido puede averiguarse rayando entre sí una cara del mineral desconocido con los minerales de la escala de MOHS. El mineral más duro es capaz de rayar el mineral más blando. Por tanto, la dureza del mineral desconocido se estrecha entre el nivel superior del mineral que puede rayarlo y el nivel inferior del mineral que es rayado por este mineral.

Dana y colaboradores [2] obtuvieron durezas de 7 unidades en la escala Mohs tanto para las probetas con un 20% y 30% de contenido de escoria de alto horno tratadas térmicamente a 1180°C.

Karamanova y colaboradores [1] obtuvieron durezas equivalentes a 3 unidades en la escala de Mohs para su probeta con adición de 30% de escoria de Alto Horno tratada térmicamente a 1210°C.

Kim y colaboradores [36] definen mediante el estudio de dureza para materiales cerámicos, que a partir de 6.5 unidades de la escala Mohs se considera al material con alta dureza y materiales menores a este valor de baja dureza.

Los minerales que pertenecen a la escala de Mohs, se muestran en la Tabla 1.4.

Tabla 2.5 Escala de Mohs [22].

DUREZA	MINERAL	COMPOSICIÓN QUÍMICA
1	Talco (se puede rayar fácilmente con la uña).	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
2	Yeso (se puede rayar con la uña con más dificultad).	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3	Calcita (se puede rayar con una moneda de cobre).	CaCO_3
4	Fluorita (se puede rayar con un cuchillo).	CaF_2
5	Apatito (se puede rayar difícilmente con un cuchillo)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$
6	Ortoclasa (se puede rayar con una lima de acero).	KAlSi_3O_8
7	Cuarzo (raya el vidrio).	SiO_2
8	Topacio.	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$
9	Corindón (zafiros y rubíes son formas de corindón).	Al_2O_3
10	Diamante (el mineral natural más duro).	C

La dureza de un mineral depende de su composición química y también de la disposición de sus átomos. Cuanto más grandes son las fuerzas de enlace, mayor será la dureza del mineral.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo, se detalla el desarrollo experimental (mostrado esquemáticamente en la figura 3.1), realizado para la preparación de pastas arcillosas con adiciones de escorias, utilizando diagramas de equilibrio y además, se describen las técnicas de caracterización estructural y evaluación de propiedades de las pastas después del proceso de quemado.

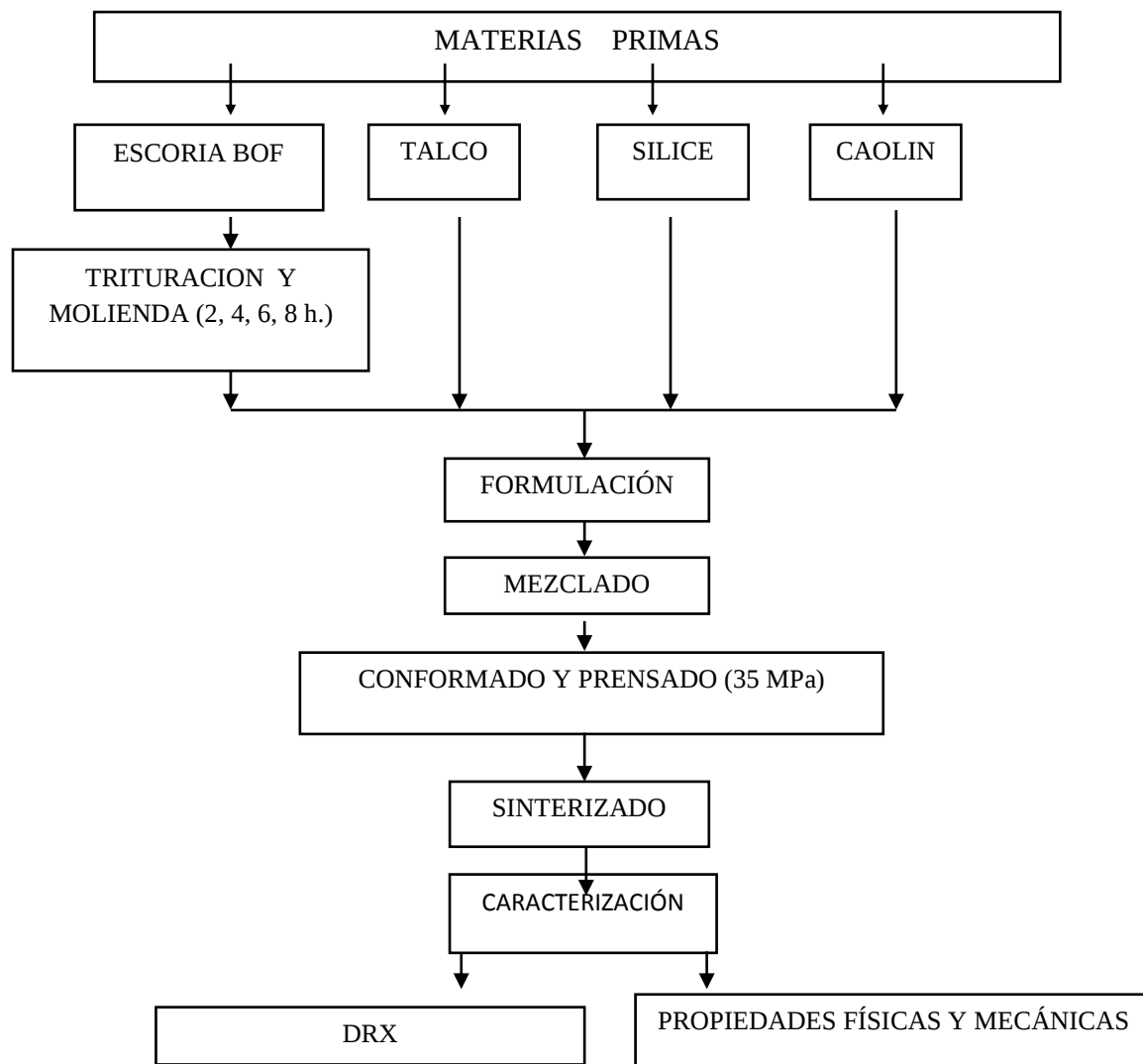


Figura 3.1 Diagrama de la ruta experimental para la obtención de los soportes cerámicos.

3.1 Materias primas

3.1.1 Selección

La selección de las materias primas para este estudio se hizo de acuerdo a las utilizadas para la fabricación de recubrimientos cerámicos, las cuáles como ya se mencionó anteriormente son la sílice, minerales arcillosos y feldespatos. Este último fue reemplazado por una escoria de BOF. El talco que es un silicato de magnesio, también se añadió a las pastas con el propósito de promover la formación de la fase diopsita de acuerdo al diagrama de equilibrio MgO-CaO-SiO_2 .

Las materias primas que se utilizaron fueron materiales comerciales como el caolín EPK, talco, sílice los cuales son comercializados por Weico Químicos S.A. de C.V. La escoria de BOF (Basic Oxygen Furnace) utilizada en este trabajo proviene de la Siderúrgica Arcelor Mittal de Lázaro Cárdenas, Michoacán.

3.1.2 Trituración y molienda de la escoria

Debido a que el tamaño de partícula de la escoria de BOF tiene un diámetro equivalente de 2.5 cm fue necesario someterla a un proceso de trituración y molienda. Primero se alimentó el molino de rodillos (RELIANCE, P18K15375), utilizando una apertura inicial de 5 mm cuyo producto se volvió a introducir pero ahora con una apertura de 2 mm para reducir aún más el tamaño de las partículas y disminuir pérdidas del material, durando en cada etapa de 18 a 20 segundos aproximadamente, después el material se pasó por diferentes tamices para comprobar la distribución y tamaño de partículas iniciando con el tamiz #12 (norma U.S.A.) para después colocar el material que no pasó en el pulverizador (REULAND, 9766-XX1410) durante 17 segundos. El producto se tamizó nuevamente a través del tamiz #80 que corresponde a $-180\ \mu\text{m}$. El material que no pasó, se regresó al pulverizador y el material que cumplió con la granulometría antes mencionada se llevó a una molienda final en un molino de bolas de alúmina manteniendo una relación de 40% de material a moler, 30% de medios de molienda y 30% de espacio libre.

En este molino se varió el tiempo de molienda para determinar el tiempo al cual el polvo de escoria de BOF pudiera pasar por la malla #200; es decir, reducirla hasta menos de 75

μm , tamaño promedio requerido para las materias primas (75-63 μm) [11] y poder obtener polvos de escoria con la misma granulometría que las materias primas utilizadas para el proceso de manufactura de revestimientos cerámicos. Los tiempos que se utilizaron fueron 2, 4, 6 y 8 horas.

3.1.3 Caracterización de las materias primas

a) Fluorescencia de rayos-X

El análisis químico de las materias primas se realizó por fluorescencia de rayos-X en el equipo (SPECTRO XEPOS III), con un tubo de rayos-X a 50 Watts con ventana de Pd. Para la cuantificación de todos los elementos químicos se utilizó el método Turbo Quant.

b) Caracterización mineralógica

El análisis mineralógico de las materias primas se determinó con un difractómetro de rayos-X, marca Siemens D500, empleando una radiación monocromática de Cu-K α con 35 kV, 15 mA, el rango de detección fue de 10 a 80° con un tamaño de paso de 0.02 y una velocidad de barrido de 2 grados / minuto.

c) Distribución de tamaño de partícula

Para la medición de la distribución de tamaño de partícula, se utilizó el equipo Horiba, modelo Capa 300, el cual se basa en el principio de sedimentación en fase líquida, cuyas mediciones se llevan a cabo usando el método de la transmisión óptica. En este método se combina la ecuación de Stokes con la relación proporcional entre la absorbancia y la concentración de las partículas, de acuerdo con la siguiente ecuación [11]:

$$D = [18\eta_0 H / (\rho - \rho_0) g t]^{1/2} \quad (3.1)$$

Una partícula esférica que tiene un diámetro D y densidad ρ en un solvente de densidad ρ_0 y coeficiente de viscosidad η_0 , se sedimentará a una velocidad constante de acuerdo a la ley de sedimentación de Stokes (Ec. 3.1) por el efecto de la gravedad. En la práctica, existen partículas que presentan diferentes diámetros y, por lo tanto, la velocidad de sedimentación (y su gravedad específica) difiere dependiendo de su tamaño. Las partículas con el diámetro más grande se sedimentarán primero, seguidas sucesivamente por las

partículas con los diámetros más pequeños. Como las partículas pequeñas no se sedimentan rápidamente, las mediciones requieren tiempos muy grandes. El tiempo requerido puede ser reducido considerablemente utilizando sedimentación centrífuga.

El método de transmisión óptica mide el grado de sedimentación de las partículas midiendo la cantidad de luz a través de la muestra. Si una fuente de luz se coloca sobre el plano de medición y la intensidad de la luz transmitida es medida por un detector localizado en el lado opuesto, se puede obtener el cambio en la concentración con relación al tiempo.

3.2 Formulación de las pastas para los recubrimientos cerámicos.

Para la formulación de las muestras se tomó como referencia la composición del punto eutéctico (PE) de menor temperatura (1320°C) del diagrama ternario MgO-CaO-SiO₂ (fig. 3.2): 53.53% SiO₂, 11.26% MgO y 35.22% de CaO, en el cual se encuentran en equilibrio un líquido con la diopsita (MgCaSi₂O₆) la tridimita (SiO₂) y la wollastonita (CaOSiO₂). El diagrama antes mencionado fue seleccionado debido a los altos contenidos de CaO y de MgO que comúnmente presentan las escorias de BOF y debido también a que se busca obtener la fase diopsita por sus buenas propiedades mecánicas [5].

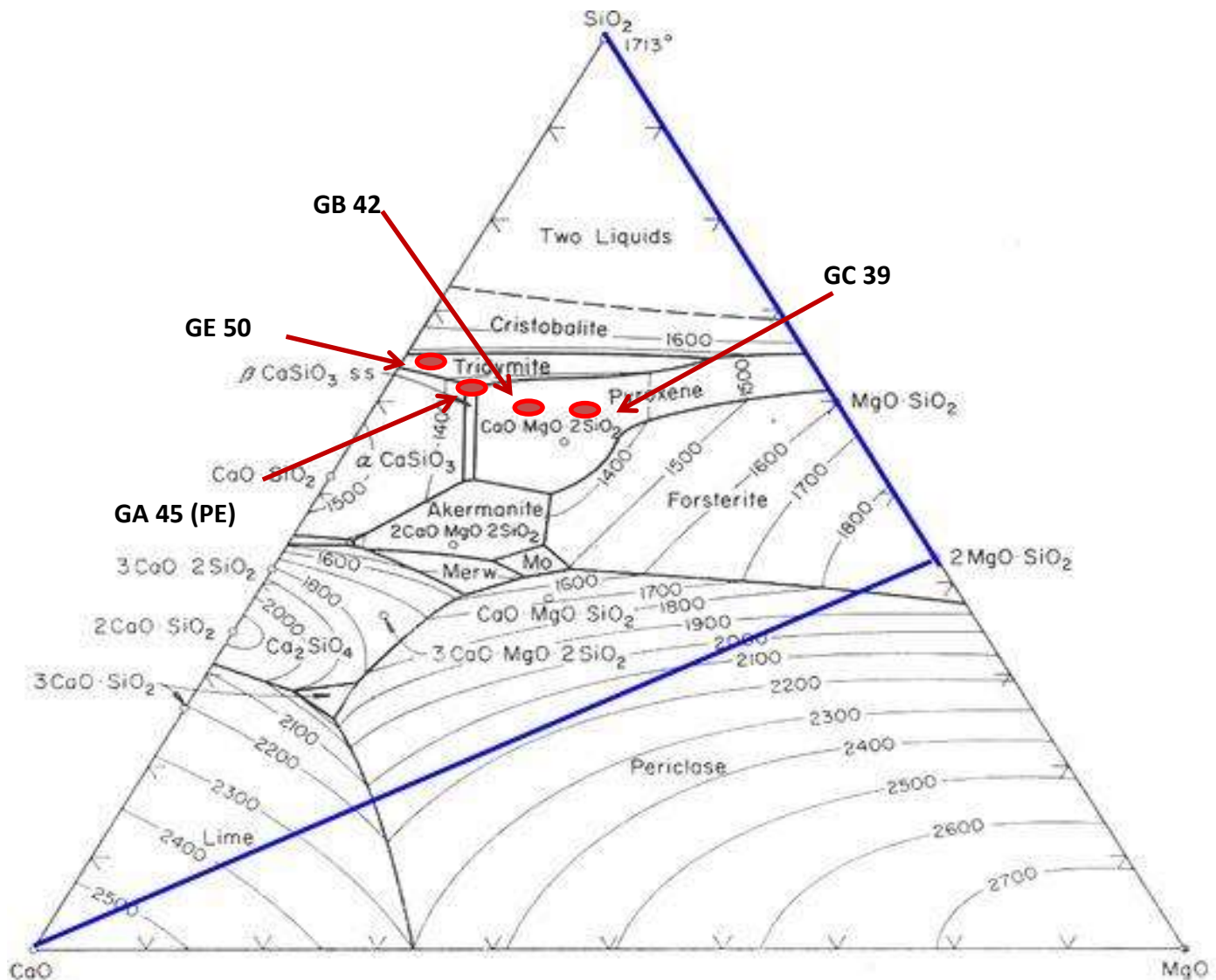


Figura 3.2 Diagramas de fase MgO-CaO-SiO₂ [16].

PE= Punto eutéctico

Para obtener los porcentajes necesarios de cada una de las materias primas utilizadas, como están presentes una gran variedad de óxidos -el diagrama a utilizar es del tipo ternario-. Se hizo una simplificación a tres componentes: formadores de vidrio (FV), intermedios (I) modificadores de red como el CaO (MR); previa conversión de la composición a (% mol). Se utilizó este método, el cual sirve comúnmente para determinar la tendencia que presentan los diferentes óxidos a formar vidrios [16] ya que el proceso de sinterización de los productos cerámicos considerados como tradicionales, se lleva a cabo en presencia de

una fase líquida, y en este caso como se puntualizó al principio, la formulación de las pastas tomará de referencia el punto eutéctico donde están en equilibrio un líquido con sus fases cristalinas correspondientes (las que rodean al punto eutéctico).

Finalmente, se obtuvieron las formulaciones restantes de las pastas dentro del triángulo de compatibilidad del PE, manteniendo constante un 30% del caolín EPK para conservar las propiedades plásticas [1] de la pasta y de esta manera se obtiene el porcentaje necesario de cada una de las materias primas restantes realizándose 3 probetas por cada composición.

3.3 Formado de muestras por prensado en seco

Con los polvos resultantes de la molienda, se prepararon barras con dimensiones de 50 mm x 7 mm x 3 mm, aproximadamente, utilizando como proceso de formado el prensado en seco, el cual se usa comúnmente en la industria de los recubrimientos con valores de prensado de 25 a 50 MPa.[1,13, 24-26]. Se utilizó una prensa biaxial, modelo NT-SH de capacidad de 5 ton y en este caso se seleccionó 35 MPa para el prensado de las muestras.

3.4 Secado y quemado

Después de haber compactado cada una de las barras de las diferentes formulaciones, éstas fueron sometidas a un proceso de secado a una temperatura de 110°C durante 24 h [1], el secado se llevó a cabo en un horno marca Ríos Rocha, S.A, modelo HS-41, serie HSML, con voltaje de 127 V y 9 A.

Después de que las barras fueron secadas, se sometieron a un proceso de quemado a diferentes temperaturas. En primer lugar se quemó un lote a una temperatura de 1000°C, y posteriormente otros lotes fueron llevados a 1100 °C, 1150 °C y 1200°C respectivamente, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min [1], en un horno SuperKantal S-73401, con

una permanencia de 60 minutos a la temperatura asignada y finalmente un enfriamiento controlado durante 300 minutos.

Durante el quemado, generalmente ocurre la densificación del compacto cerámico, la cual es referida como un proceso de sinterización. La sinterización es, esencialmente, una eliminación de los poros entre las partículas iniciales (que suele ir acompañado de un encogimiento de la pieza), combinado con el crecimiento de nuevas fases cristalinas y la formación de una fase amorfa (vidrio).

3.5 Caracterización y evaluación de los conformados

En la Figura 3.3, se muestra de manera resumida las diferentes pruebas experimentales utilizadas para la caracterización y evaluación de las probetas obtenidas mediante la metodología de trabajo descrito. Esto se hizo para estudiar y comparar el desarrollo de las fases cristalinas, con las propiedades físicas y mecánicas, bajo las diferentes condiciones experimentales y, también, para compararlas con reportes de otras investigaciones.

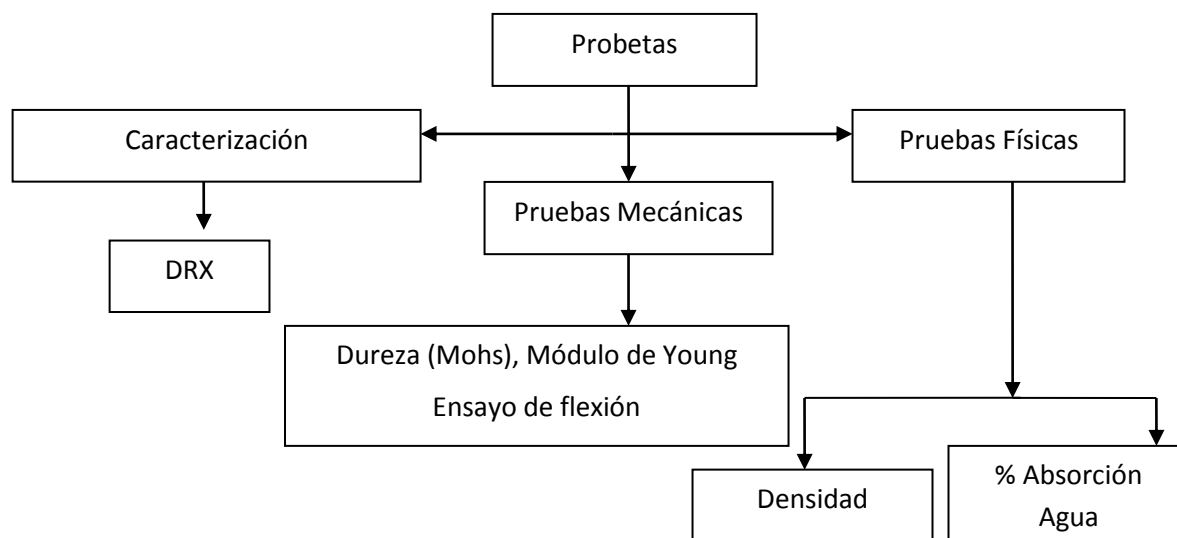


Figura 3.3 Técnicas experimentales utilizadas para la caracterización y medición de algunas propiedades mecánicas y físicas de las muestras.

3.6 Caracterización de los conformados

Difracción de rayos-X (DRX)

Esta técnica, está basada en las propiedades de difracción que presentan los materiales cristalinos cuando se les hace incidir un haz de rayos-X en la cual cada sustancia analizada produce un patrón de difracción característico. La Difracción de rayos-X es la técnica más comúnmente utilizada para identificación de fases presentes en un material cristalino, con este propósito, el análisis realizado a las muestras, previamente molidas para obtener polvos finos, fue llevado a cabo en un difractómetro de rayos-X marca SIEMENS, modelo D-5000. Se empleó una radiación monocromática de Cu K α con 35 kV, 15 mA y una velocidad de barrido para 2 θ de 2 grados / minuto.

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El objetivo central del análisis con el MEB fue determinar la distribución y forma de las fases y la porosidad de las diferentes muestras con escoria. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JMS-6400, operando a 20 kV, en modo de imagen de electrones secundarios. Se analizaron superficies fracturadas y superficies pulidas, las cuales fueron metalizadas previamente aplicándoles una capa de cobre con un evaporador marca EDWARDS.

3.7 Pruebas físicas

Para determinar las propiedades físicas tales como, densidad (ρ) y absorción de agua, se utilizó el método estándar de prueba especificado en el código ASTM bajo la designación C373-88 [26], el cual está basado en la técnica de inmersión de Arquímedes.

a) Descripción del Método de Arquímedes

Mediante este método estándar de prueba es posible determinar la densidad volumétrica, gravedad específica aparente, porosidad aparente y absorción de agua de productos cerámicos sinterizados.

b) Aparatos y Materiales Requeridos

Balanza Analítica de precisión para ± 0.01 g.

- Baño María capaz de mantener una temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.
- Alambre de acero capaz de sostener las probetas bajo el agua para hacer las mediciones de la masa suspendida.
- Contenedor (vaso de precipitados) de tamaño o forma tal que la muestra cuando esté suspendida del alambre quede completamente inmersa en el agua, procurando que tanto la muestra como el alambre queden libres de contacto con cualquier parte del contenedor.
- Recipiente en el que el espécimen pueda ser sometido a ebullición.
- Agua destilada o desionizada.

c) Procedimiento

Las probetas se deben pesar para determinar la masa en seco “D”, con una exactitud de ± 0.01 g. Una vez determinada la masa en seco, las probetas se colocan en un recipiente con agua destilada (o desionizada) y se ponen a ebullición por 2 h, debe tenerse cuidado de que las muestras estén cubiertas por agua todo el tiempo. Posterior a las 2 h es necesario dejar reposando las probetas en el agua durante 12 h adicionales.

Después de saturar las probetas en agua se debe determinar la masa “S” de las probetas suspendida en el agua, para esto, es necesario colocar un marco de alambre sobre el cual se suspende una canastilla, y el cual debe estar soportado directamente sobre la balanza. El vaso de precipitado con agua desionizada sobre el cual es sumergida la canastilla se coloca en la plataforma de la balanza, la muestra es colocada sobre la canastilla y se registra el valor de su masa.

Posteriormente, cada probeta se seca ligeramente para quitar el exceso de agua en la superficie y se determina la masa saturada “ M ”.

El cálculo del volumen exterior, V , en cm^3 , esta dado por:

$$V=M-S \quad (3.2)$$

La absorción al agua, A , se expresa en porcentaje, la relación de la masa absorbida a la masa de la muestra seca:

$$A=((M-D)/D)\times 100 \quad (3.3)$$

La densidad volumétrica, ρ , en gr/cm^3 , de un espécimen es el cociente de la masa seca dividida entre el volumen exterior, incluyendo los poros:

$$\rho=D/V \quad (3.4)$$

En este caso, por densidad volumétrica se refiere a la masa del sólido dividida por el volumen total. Este tipo de mediciones permite estimar el grado de compactación obtenido en las muestras mediante la quema, el cual a su vez permite evaluar el proceso de la sinterización.

3.8 Propiedades mecánicas

3.8.1 Módulo de Young

El módulo de Young de las muestras fue medido por la técnica de excitación por impulsos, que es un método no destructivo, utilizando un sistema denominado Grindo-Sonic (J.W., Lemmens Inc., St. Louis, Mo.). Esta técnica está basada en el análisis de la excitación producida a una muestra mediante un impulso mecánico, la vibración resultante, que depende de la naturaleza, geometría y masa del material es recogida y analizada por el instrumento para seleccionar y medir el modo fundamental de oscilación. Este método está

descrito en los estándares del código ASTM bajo la designación C-1259-98 [27]. El equipo Grindo-Sonic cuenta con un programa llamado Emod, que permite determinar el módulo de Young de un material con formas geométricas definidas, tales como barras, cilindros, discos, etc.

3.8.2 Ensayo de dureza

La dureza caracteriza la deformación local concentrada en un pequeño volumen de la superficie exterior de un material y representa la resistencia que opone el material al tratar de ser rayado o penetrado por otro. La dureza está relacionada directamente con las propiedades elásticas y plásticas de un material.

Para determinar la dureza de las muestras se utilizó la escala de Mohs (Tabla I.3), ya que ésta es usada comúnmente por la industria cerámica de los revestimientos. Para el rayado de los conformados se utilizó un mineral de cuarzo el cual tiene una dureza Mohs de 7, el cual deja marcas en las probetas que tienen menor dureza que éste y así reportar el promedio de los 3 ensayos realizados a las probetas. Hyungsun y Taekyu [36] mencionan que un material cerámico con dureza mayor a 6.5 unidades de la escala Mohs se considera un material duro.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de la escoria de BOF y de las materias primas, de las muestras arcillosas con diferentes contenidos de escoria conformadas por prensado y quemadas a temperaturas cercanas al PE del sistema CaO-MgO-SiO₂, además de la evaluación de sus propiedades físicas y mecánicas. También se presenta una discusión de los resultados de acuerdo a las variables consideradas para este trabajo: composición y temperatura.

4.1 Caracterización de materias primas

4.1.1 Análisis químico por FRX

En la Tabla 3.1, se muestra la composición química en (% mol) de las materias primas y la escoria, utilizadas para preparar las muestras propuestas para producir revestimientos cerámicos, obtenida por fluorescencia de rayos-X.

Tabla 4.1 Composición química de las materias primas en (% mol), determinada por FRX.

Óxidos	Materias Primas			
	Escoria BOF	Caolín EPK	Talco	Cuarzo
SiO ₂	14.66	47.35	46.26	99.27
Al ₂ O ₃	5.8	38.40	0.37	0.29
P ₂ O ₅	0.24	-	-	-
Na ₂ O	3.22	0.02	0.02	-
MnO	4.69	-	-	-
K ₂ O	0.08	0.27	0.17	-
MgO	12.12	0.25	44.23	-
TiO ₂	0.48	0.36	-	-
Fe ₂ O ₃	8.29	0.3	0.01	0.18
SO ₃	0.01	-	-	-
CaO	43.51	0.05	4.88	-
PPC	6.90	13	4.06	0.26

PPC- “Pérdidas por calcinación”

El análisis de la tabla anterior muestra que el caolín EPK y la sílice en forma de cuarzo, son de muy buena calidad ya que sus niveles de impurezas son muy bajos. El caolín presenta altos contenidos de sílice y alúmina y las PPC (pérdidas por calcinación) son de 13% - un caolín de composición ideal presenta aproximadamente un 14 % de PPC-. Los principales óxidos constituyentes de la escoria son CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , este último en las pastas funciona como fundente y da coloración a las mismas. Para productos cerámicos blancos no se debe exceder el 1% de este óxido [4] por lo que la utilización de estas escorias en las pastas producirá productos altamente coloreados. Varios autores [1, 2] han mostrado que la introducción de elementos alcalinotérreos como el Mg y el Ca en las formulaciones cerámicas aceleran la formación de la fase vítrea durante el quemado ya que actúan como modificadores de red [16]. De manera general los elementos considerados como impurezas pueden influir de diferentes maneras durante el quemado de las pastas: como fundentes, refractarios o como agentes nucleantes de las fases cristalinas. Por ejemplo, el TiO_2 es considerado catalizador en el crecimiento de cristales, o en otros casos este mismo óxido y el Fe_2O_3 son considerados mineralizadores ya que promueven la formación de fases secundarias [29] en los vidrios feldespáticos y muestran cierto grado de influencia en el tamaño de los cristales.

Como se explicó en el capítulo anterior, a partir de la composición química de las materias primas expresada en porcentaje mol se agruparon los componentes en 3 grupos; formadores de vidrio (FV: SiO_2 , P_2O_5), los intermedios (I: TiO_2 y Al_2O_3) y los óxidos modificadores (M: el CaO , MgO) para obtener la formulación de la pasta GA con composición correspondiente al punto eutéctico (PE) de más baja temperatura, del diagrama ternario SiO_2 - CaO - MgO . Partiendo de esta composición se propusieron diferentes adiciones de escoria quedando las formulaciones con las materias primas propuestas como se muestra en la Tabla 4.2. Es evidente que las composiciones de las muestras propuestas son totalmente diferentes a las de los materiales cerámicos tradicionales [30].

Tabla 4.2 Formulaciones de las pastas con escoria en (%mol).

Muestra	Talco	Caolín	Cuarzo	Escoria
GC 39	16	30	15	39
GB 42	18	28	12	42
GA 45 (PE)	10	30	15	45
GE 50	10	30	10	50

PE- punto eutéctico

4.1.2 Caracterización mineralógica

La identificación de las especies minerales o asociaciones químicas presentes en la materia prima y en la escoria se llevó a cabo mediante DRX. En la figura 4.1 se muestra el difractograma del caolín EPK, en el que se observa la presencia de caolinita, cuya fórmula química es $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y en menor magnitud, cantidades de cuarzo (SiO_2) libre. En el difractograma de la sílice (Fig. 4.2) solo se observan los picos correspondientes al cuarzo, lo que indica una mayor pureza en este mineral. En la Fig. 4.3 se muestra el difractograma de la escoria de BOF, el cual destaca por su complejidad, presentando una fase vítrea y otras fases cristalinas como la brownmillerita ($\text{Ca}_2((\text{Fe}_{1.45}\text{Al}_{0.66})\text{O}_5)$), la gelenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) y un silicato de calcio (Ca_2SiO_4).

En la Fig. 4.4 se muestra el difractograma del talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), en el que se observan, además de los picos del talco y los picos del cuarzo.

Estos difractogramas, muestran una materia prima bastante pura a excepción de la escoria y del talco. Sin embargo, la composición química indica que existen otros minerales en cantidades pequeñas menores al 5% en peso, por lo que no son identificados plenamente por DRX.

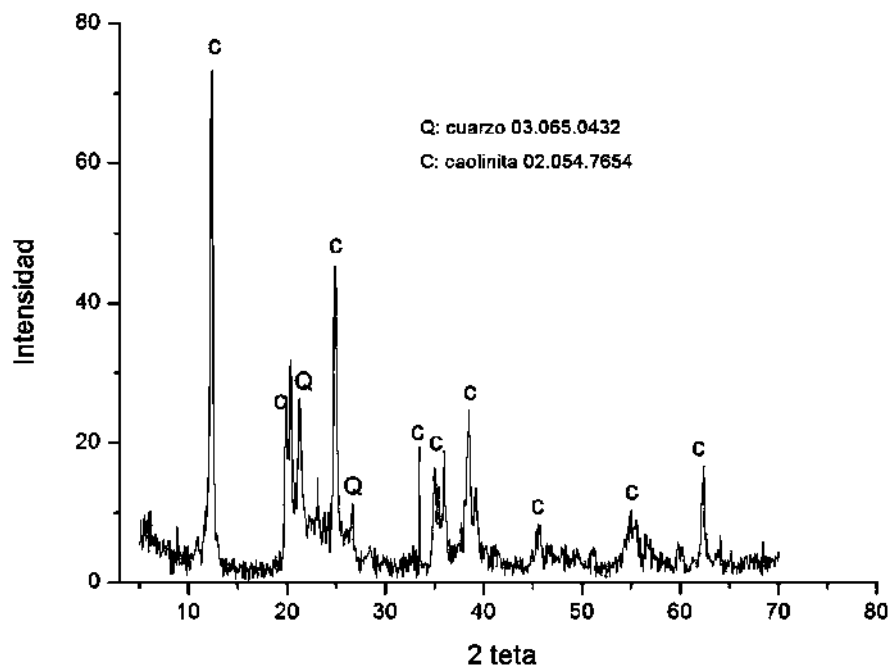


Figura 4.1 Difractograma del mineral del caolín EPK.

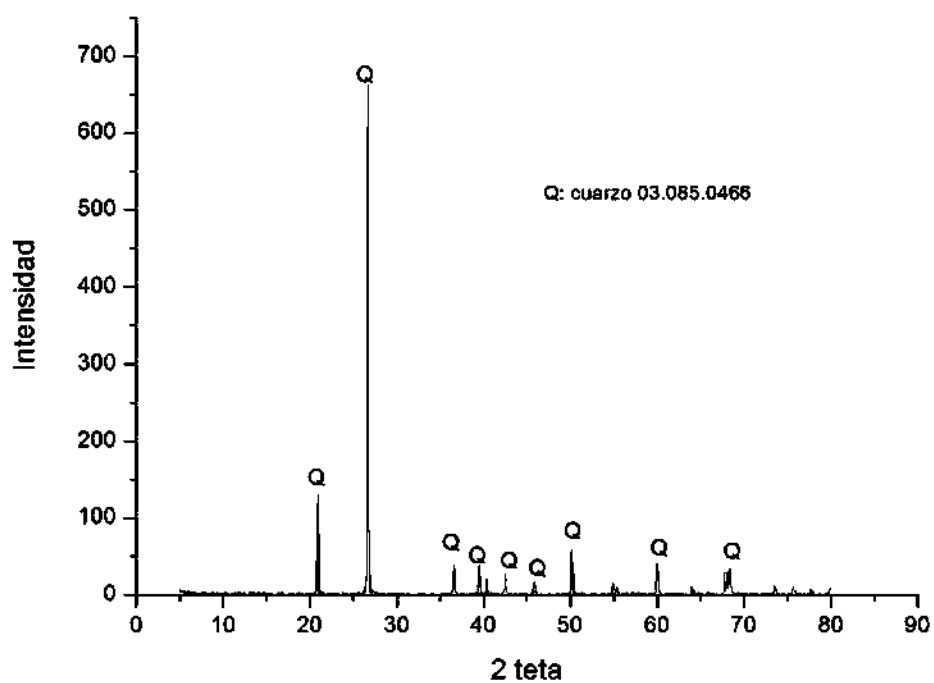


Figura 4.2 Difractograma de la arena sílice.

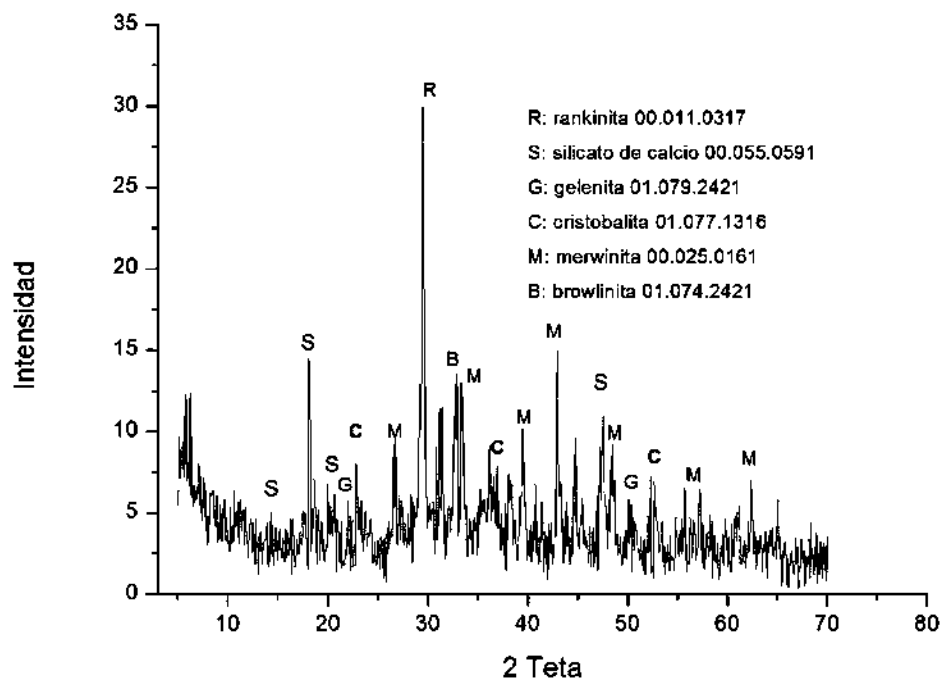


Figura 4.3 Difractograma de la escoria de BOF.

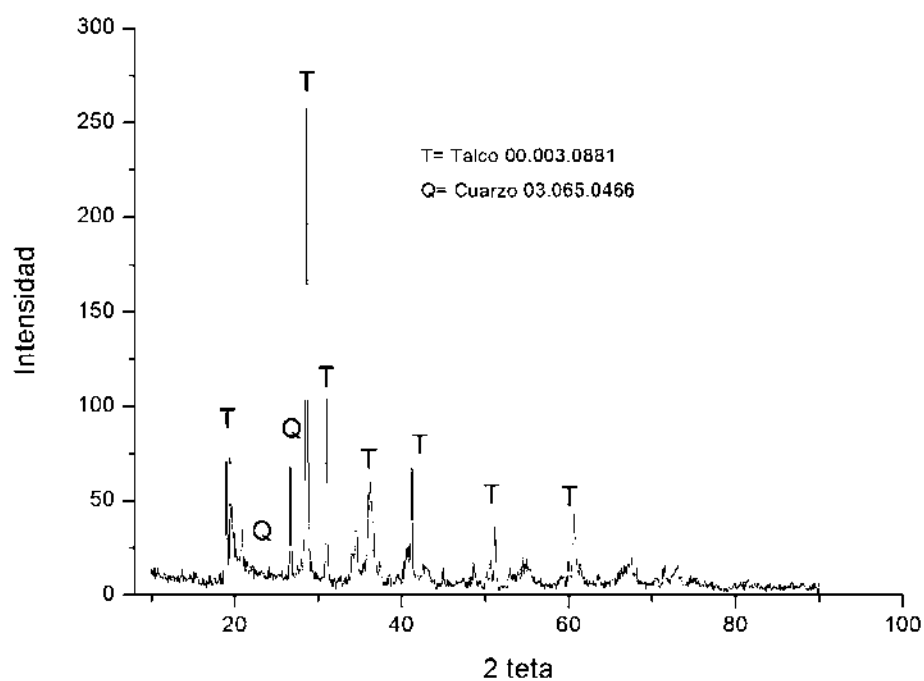


Figura 4.4 Difractograma del talco.

4.1.3 Distribución de tamaño de partícula, DTP

La distribución de tamaño de partícula es uno de los factores más importantes que definen el grado de compactación de los polvos durante el proceso del formado y, sobre todo, si se usa el prensado en seco, como es el caso del presente trabajo. Para tener control sobre la distribución de tamaño de partícula de la escoria de BOF se utilizó la malla # 200, para limitar el tamaño de partícula y así el material mayor a $75\mu\text{m}$, regresarlo a etapa de molienda. El grado de empaquetamiento aumenta marcadamente mezclando diferentes tamaños de partícula, ya que las partículas pequeñas pueden llenar los intersticios que dejan las partículas grandes. La distribución de tamaño de partícula que presentó la materia prima utilizada en este trabajo es amplia, por lo cual, es de esperarse una buena compactación de los polvos de las diferentes formulaciones.

En las figuras 4.5-4.8 se muestran las distribuciones de tamaño de partícula para las diferentes materias primas utilizadas. El caolín EPK presenta una distribución de tamaño de partícula que oscila entre 0.4 y $6\mu\text{m}$, presentando un d_{80} de $-3.4\mu\text{m}$. Es de hacer notar que el cuarzo presente (identificado por DRX) es muy fino, y seguramente por esa razón no pudo ser separado de la arcilla. Para el caso de la sílice se puede observar su distribución en un rango de tamaño de partículas que oscilan entre 4 y $14\mu\text{m}$ para el 30% y 90 % de la arena con un d_{80} de $-11\mu\text{m}$. Es importante destacar que las partículas de cuarzo son menores a $-14\mu\text{m}$, aspecto muy significativo, ya que se considera que éstas deben ser menores a $-25\mu\text{m}$ para evitar agrietamientos durante el sinterizado de las pastas [31]. La curva de la figura 4.7 corresponde a la DTP de la escoria, la misma que muestra un rango de tamaños entre 0.4 y $60\mu\text{m}$, un d_{80} de $-40\mu\text{m}$ y el talco (fig. 3.8) el cual tiene una distribución que oscila entre 0.25 y $4\mu\text{m}$, presentando un d_{80} de $-2.6\mu\text{m}$.

Debido a que los valores de distribución de tamaño de partícula presentan diversos tamaños (gruesos, medios y finos), garantizan un empaquetamiento compacto inicial, conformado eficiente y unos polvos reactivos para el sinterizado [32,33].

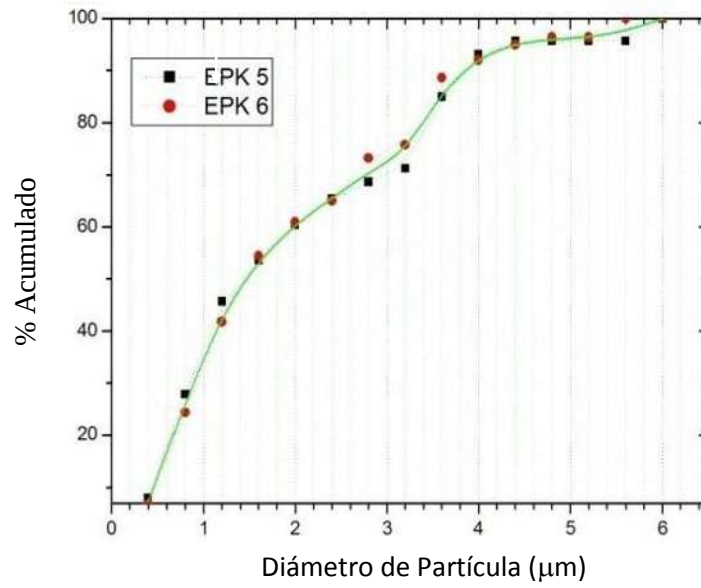


Figura 4.5 Distribución de tamaño de partícula para el caolín EPK, $d_{80} = 3.4 \mu\text{m}$.

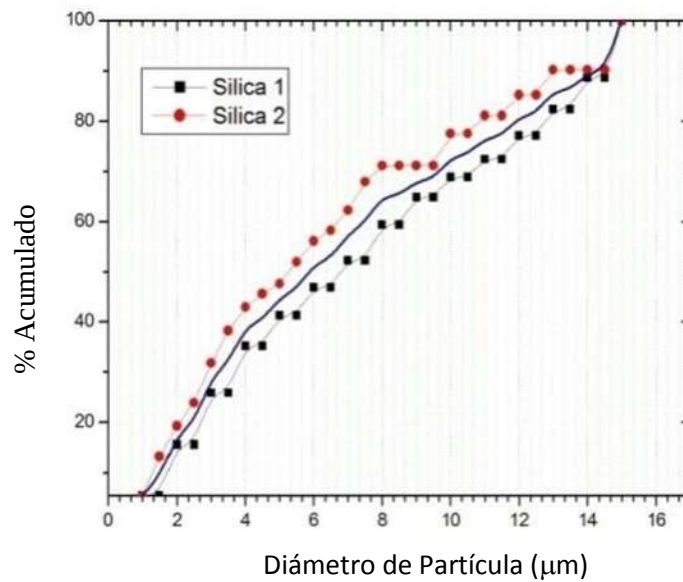


Figura 4.6 Distribución de tamaño de partícula para la sílice, $d_{80} = 11 \mu\text{m}$.

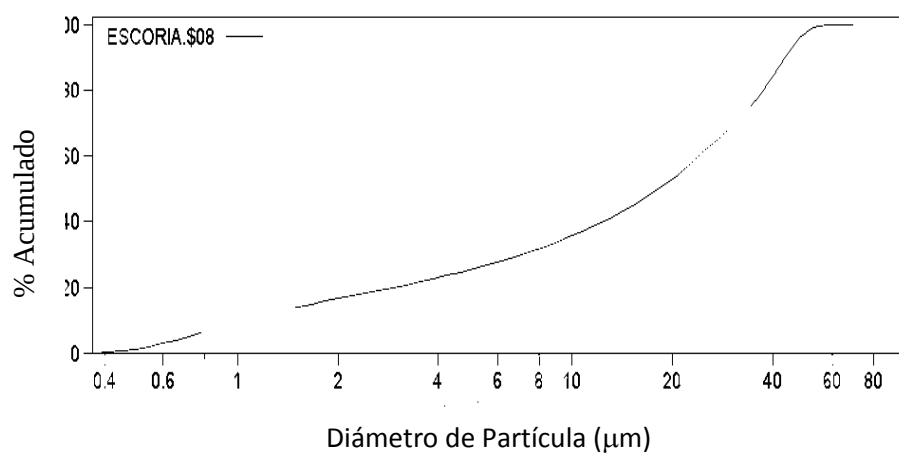


Figura 4.7 Distribución de tamaño de partícula para la escoria de BOF, $d_{80} = -40 \mu\text{m}$.

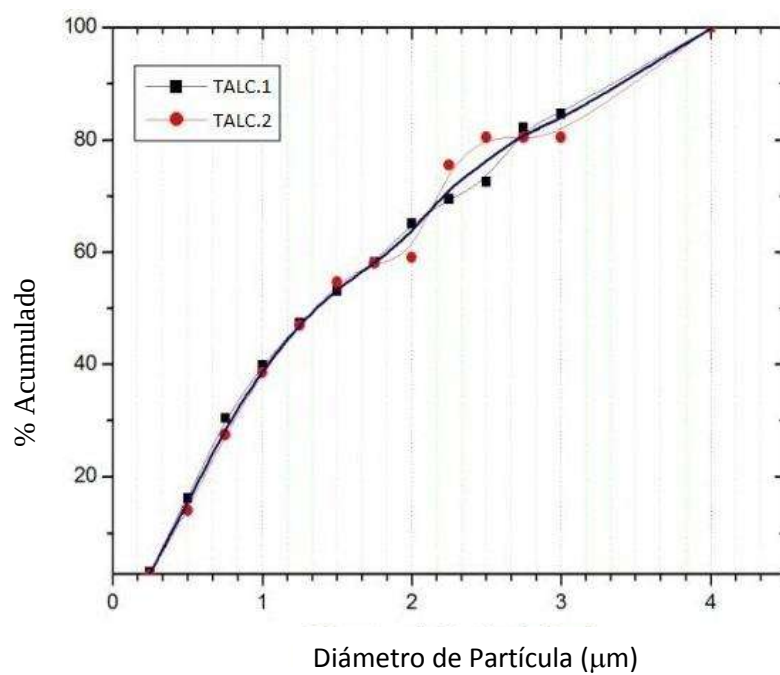


Figura 4.8 Distribución de tamaño de partícula para el talco $d_{80} = -2.6 \mu\text{m}$.

4.2 Caracterización y evaluación de las probetas

Las muestras en forma de barras obtenidas por prensado en seco, después de ser sometidas al proceso de quemado a diferentes temperaturas y tiempos fueron evaluadas determinando en primer lugar las fases formadas con el quemado, y después se midieron algunas de sus propiedades físicas y mecánicas.

4.2.1 Difracción de rayos- X, (DRX)

En las figuras 4.9-4.12 se muestran los difractogramas correspondientes a las muestras GE, GA, GB y GC, respectivamente, en función de la cantidad de escoria presente, quemadas a 1000°C siendo la primer composición (GE) la que presentan el mayor contenido de escoria y la GA correspondiente al PE; esta va disminuyendo en las demás muestras hasta llegar a la muestra (GC) que es la que contiene menor cantidad. En todas las muestras se detectó la presencia de las fases cristalinas: diopsita, akermanita, protoenstatita y cuarzo residual solo que en diferentes proporciones dependiendo de la temperatura y del contenido de escoria.

En la figura 4.9 se muestran las fases cristalinas que se formaron en la muestra GE (50% de escoria): la diopsita ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$), que se presentó en mayor proporción y pequeñas cantidades de protoenstatita (MgSiO_3), akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) y cuarzo, este último es cuarzo residual que no se alcanzó a disolver durante el quemado. La cristalización de la diopsita, la akermanita y la protoenstatita es una consecuencia de los altos contenidos de CaO y MgO de la pasta con adición de escoria, de esta manera el reemplazo de la escoria por los feldespatos utilizados en las pastas tradicionales originó la formación de fases muy diferentes a las tradicionales (cuarzo, mullita y vidrio).

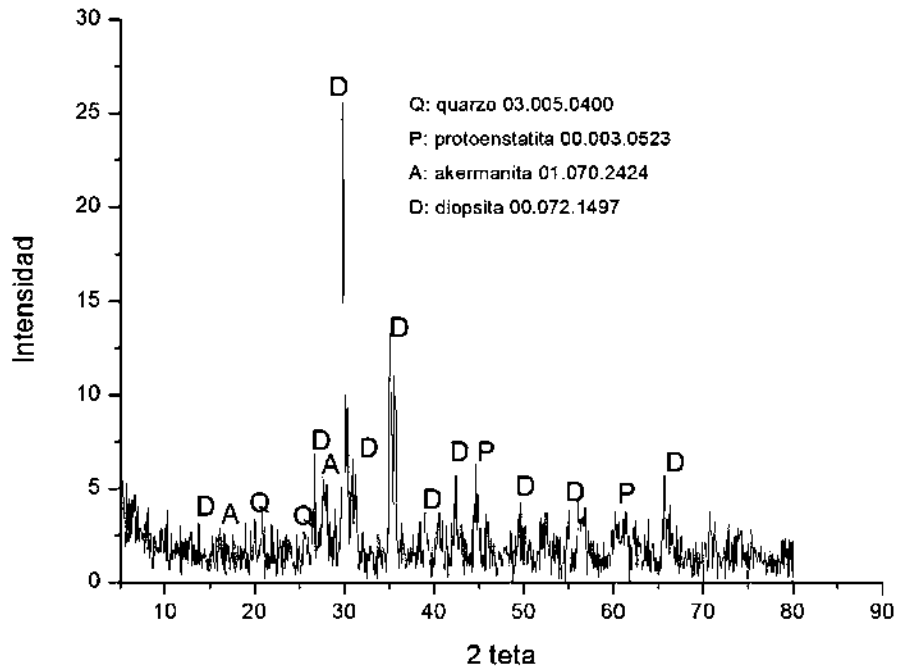


Figura 4.9 Difractograma de la muestra GE con 50 % de escoria y quemada a 1000°C.

El difractograma de la figura 4.10 que corresponde a la muestra GA (45% de escoria) muestra la presencia de picos correspondientes a cuarzo residual, akermanita, diopsita y pequeñas cantidades de protoenstatita (MgSiO_3). La muestra GB (42% de escoria) cuyo difractograma se muestra en la figura 4.11, presentó las mismas fases que la GA, solo que en diferente proporción.

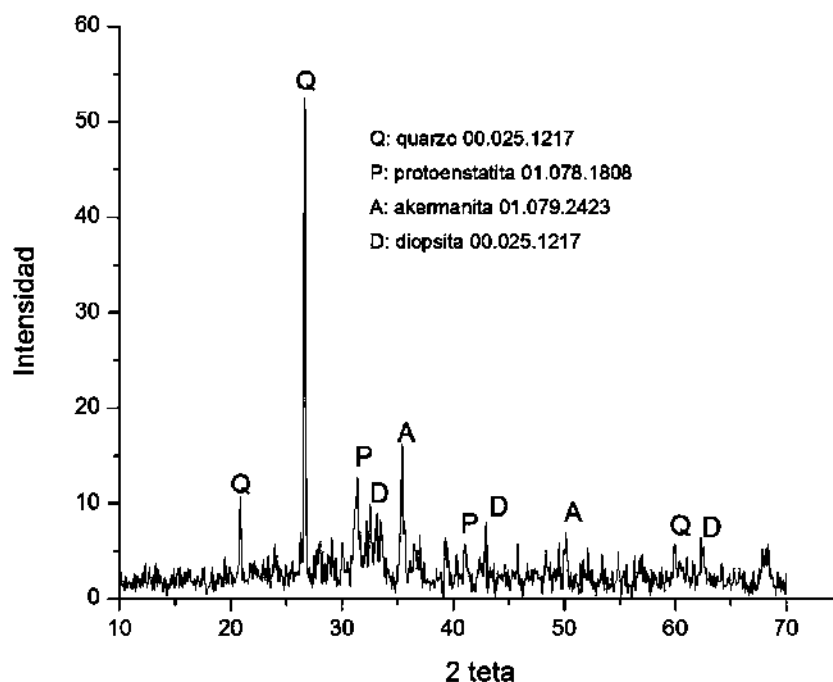


Figura 4.10 Difractograma de la muestra GA con 45 % de escoria tratada térmicamente a 1000°C.

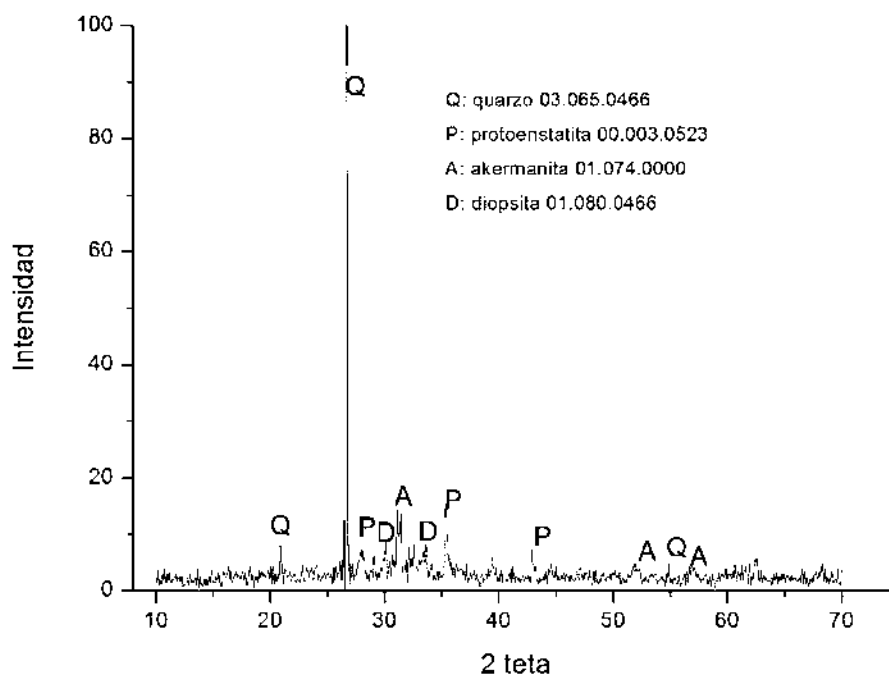


Figura 4.11 Difractograma de la muestra GB con 42 % de escoria tratada térmicamente a 1000°C.

Finalmente el difractograma mostrado en la Figura 4.12, correspondiente a la muestra GC (39% de escoria), muestra se formaron las fases cristalinas: diopsita, akermanita y protoenstatita además del cuarzo residual.

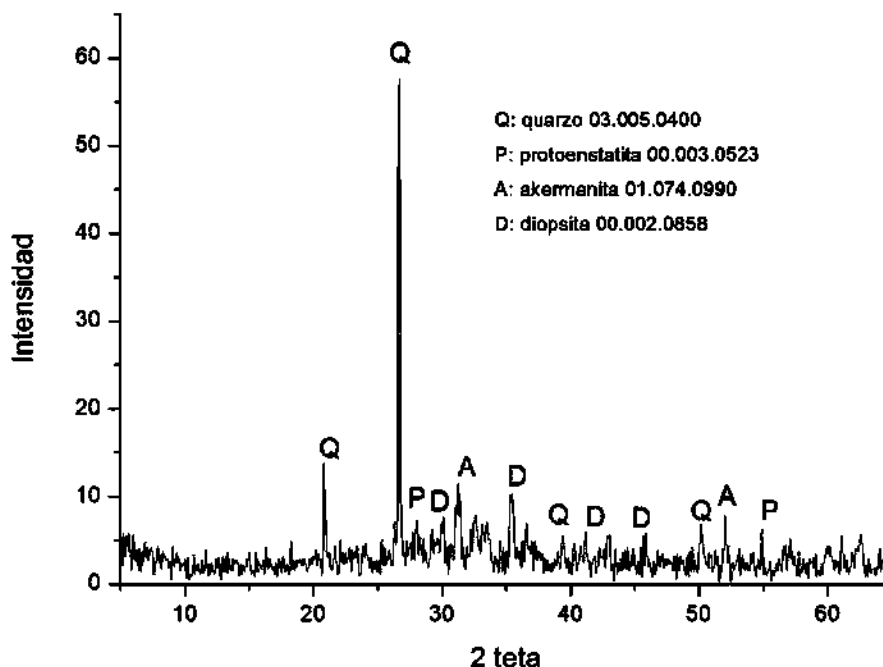


Figura 4.12 Difractograma de la muestra GC con 39 % de escoria tratada térmicamente a 1000°C.

En la figura 4.13 se muestran los mismos difractogramas presentados en las figuras 4.9-4.12, para comparar de forma simultánea el efecto de la adición de escoria en la disolución del cuarzo y la formación de las nuevas fases cristalinas. Conforme aumentó la cantidad de adición de escoria, la disolución del cuarzo también aumentó, lo cual indica que a mayor cantidad de ésta se forma un líquido más reactivo que alcanza a disolver más al cuarzo. En la muestra GE (con 50% de escoria) se disolvió casi completamente al cuarzo y se propició la formación de la diopsita. Al aumentar el contenido de escoria aumenta también el contenido de Fe_2O_3 y TiO_2 , los cuales son considerado como agentes mineralizadores en la cristalización de la diopsita [37], esto, aunado al aumento en el contenido de Si con la disolución del cuarzo, y de Ca y Mg (con la escoria) mejoró la cristalización de la diopsita debido a que disminuyen las trayectorias de difusión de sus constituyentes [41]. Cabe mencionar que la diopsita ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$) que se formó es una solución sólida con la

fórmula $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$, es decir, los elementos Fe y Al entraron en solución sólida en la estructura de la diopsita.

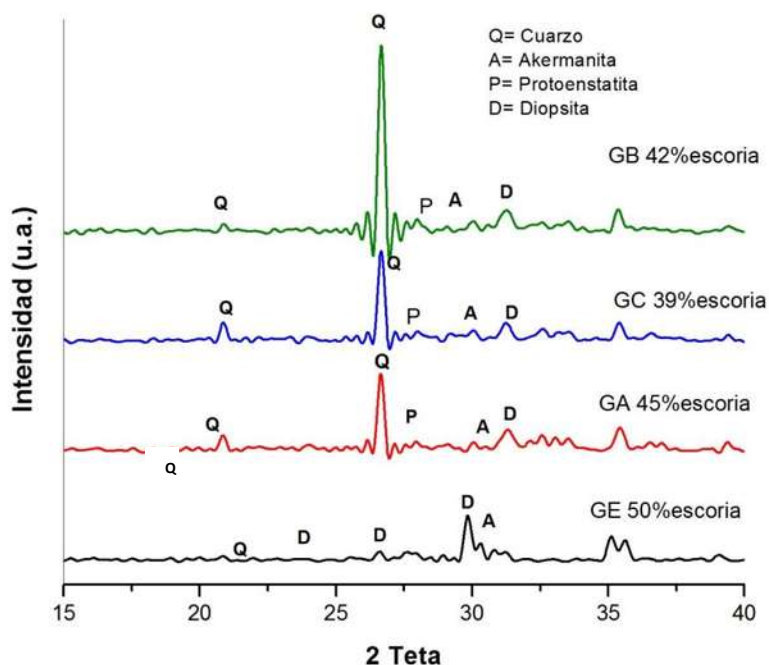


Figura 4.13 Difractogramas de rayos-X de las diferentes formulaciones quemadas a 1000°C.

Las fases cristalinas que se formaron y que fueron identificadas con los análisis de DRX corresponden solo parcialmente a las predichas por el diagrama de equilibrio $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$, el cual indica que las fases que se tendrían que formar (figura 3.2) sería un líquido, la diopsita, la sílice y la wollastonita, sin embargo, se determinó que todas las muestras presentaron una fase amorfa, la fase diopsita, la sílice (en forma de cuarzo residual) y en vez de la wollastonita (CaSiO_3) se formó la protoenstatita (MgSiO_3) y la akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$). Aunque el diagrama de equilibrio no predijo la formación de todas las fases, si permitió preparar las formulaciones de las pastas, partiendo de la composición de PE (1320°C) de más baja temperatura del diagrama para que la formación del primer líquido que promoviera la sinterización, se diera a bajas temperaturas. En este caso aún a 1000°C ya se tenía la formación de un líquido para cualquiera de las cuatro pastas experimentales. Esto se debe los óxidos presentes y además a que la escoria está formada principalmente por una fase amorfa (figura 4.3), lo cual promueve la formación del líquido [16].

4.2.2 Microscopía electrónica de barrido, MEB.

a) Efecto de la temperatura

Las micrografías mostradas en las figuras 4.14 (a) y (b) corresponden a superficies pulidas de la muestra que fue formulada con la composición del PE, la GA 45, quemada a 1100 °C y 1150 °C, respectivamente. Las imágenes muestran una gran cantidad de porosidad debido a una incompleta densificación ya que el valor de absorción de agua para estas temperaturas oscila entre el 9% y 14%, sin embargo, en la superficie de la muestra quemada a mayor temperatura 4.14 (b) se pueden ver zonas fuertemente densificadas junto con áreas porosas debido a una mejor sinterización. En la superficie de la muestra GA quemada a 1100, incluso se alcanzan a observar pequeñas áreas densificadas y grandes granos del cuarzo residual, los cuales se caracterizan por presentar una grieta alrededor, que se forma durante el enfriamiento, por la transformación de fase α a fase β que sufre éste a 575°C (tabla 1.2). A esta temperatura no se ha formado suficiente líquido para que cubra los granos de las fases formadas y del cuarzo residual.

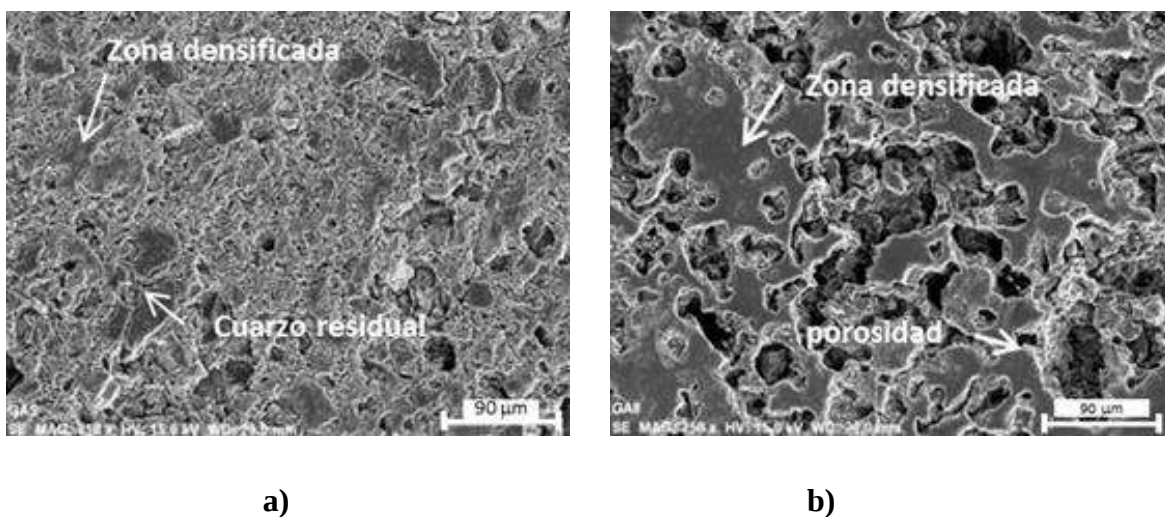


Figura 4.14 Micrografías de MEB de la superficie pulida de la formulación GA 45 (45% de escoria), a) quemada a 1100°C y b) quemada a 1150°C.

En la Figura 4.15 se observa la misma situación que con la muestra GA, es decir una microestructura heterogénea, solo que en este caso en la superficie de la muestra GC quemada a 1100°C se presentan más zonas aisladas de densificación además de los granos de cuarzo junto con poros irregulares y de diferentes tamaños. Con el aumento de la temperatura (1150°C) aumentó la densificación, ya que disminuyó notablemente la porosidad.

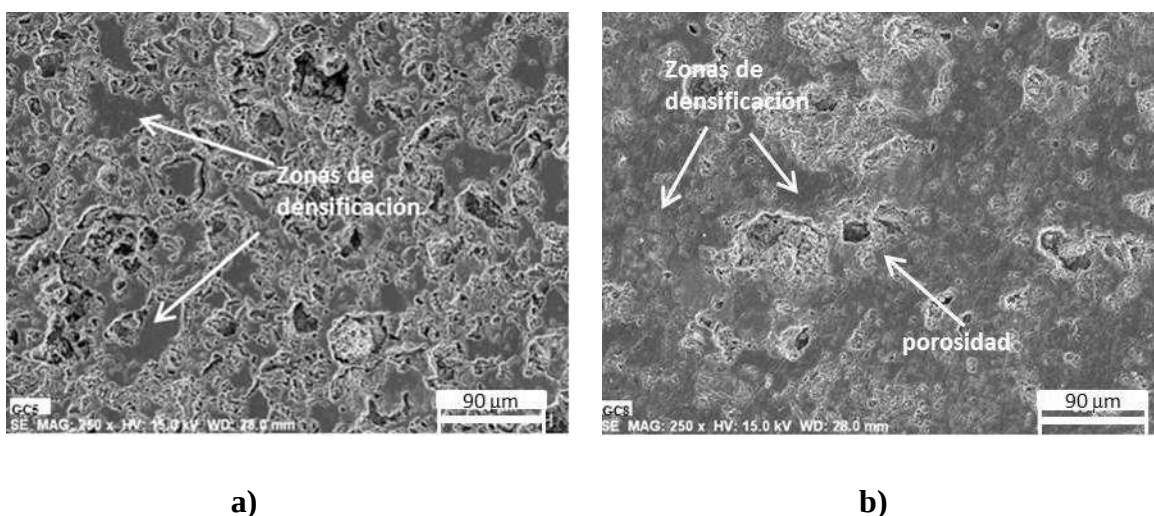


Figura 4.15 Micrografías de MEB de la superficie pulida de la formulación GC 39 (39% de escoria), a) quemada a 1100°C y b) quemada a 1150°C.

b) Efecto de la adición de escoria para una misma temperatura

Las micrografías de la figura 4.16 corresponden a dos muestras: una con 45% de escoria y otra con 39 %, quemadas a 1100 °C. Con el aumento en la cantidad de escoria ocurrió una mayor densificación en la muestra, en comparación con las que presentan menor cantidad de ésta. La superficie de la muestra GC 39, presenta zonas altamente densificadas y también zonas porosas, en cambio la superficie de la muestra

GA 45 presenta porosidad heterogénea y principios de sinterización, es decir los granos no están aislados, dicho en otras palabras están interconectados y muchos de ellos ya están unidos por una fase vítrea.

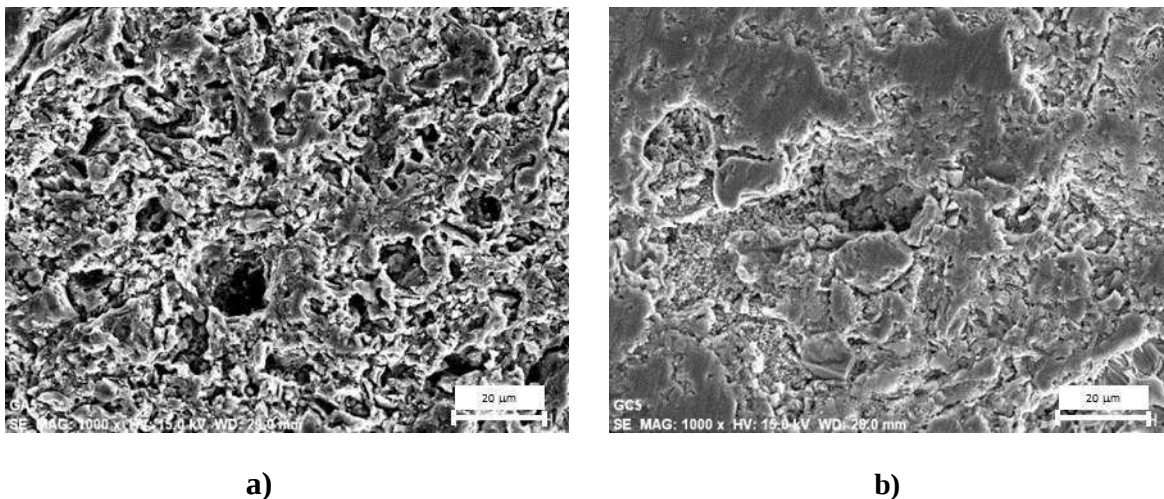


Figura 4.16 Micrografías de MEB de la superficie pulida a) de la formulación GA 45 (con 45% de escoria) quemada a 1100°C y b) de la formulación GC 39 (con 39% de escoria), quemada a 1100°C.

4.3 Propiedades físicas

Los resultados de la medición en % de absorción de agua y la densidad volumétrica se reportan en las figuras 4.17 y 4.18, respectivamente, en función de la temperatura de quemado y de las adiciones de escoria; éstas propiedades son las que determinarán finalmente la aplicación final de las pastas preparadas con adición de escoria.

4.3.1 % de Absorción de agua

En la Figura 4.17 se muestra la variación del % de absorción de agua con la temperatura de quemado. Esta gráfica muestra que el mayor proceso de sinterización inició hasta los 1100 °C en todas las muestras, a excepción de la muestra GE 50, que es la que contiene mayor cantidad de escoria, la cual presentó el fenómeno de sobrequemado o deformación pirolástica [1].

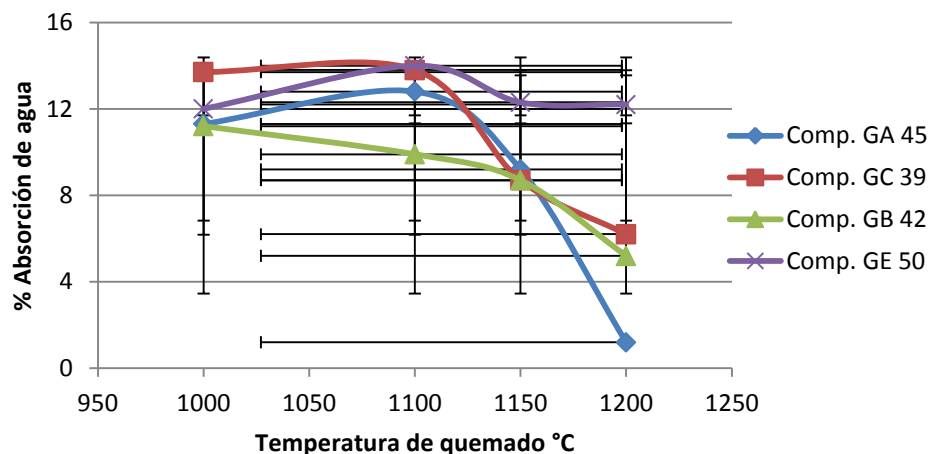


Figura 4.17 Gráfica del % de absorción de agua de las muestras quemadas a diferentes temperaturas, a un tiempo de permanencia de 60 min.

a) Efecto de la temperatura en relación al % de absorción de agua.

El sobrequemado se debió a que se excedió el contenido de óxidos alcalinotérreos, lo que ocasionó un aumento de la viscosidad del líquido, el cual además atrapa gases que a su vez produce poros que no son eliminados por la alta viscosidad del líquido, generando un hinchamiento (*bloating*) en la muestra y por lo tanto, contrarrestando la sinterización [16].

En la tabla 4.2 se presentan los valores de los óxidos modificadores en donde se puede verificar que la muestra GE 50 que presentó sobrequemado es la que contiene mayor cantidad de éstos, que en este caso fue de 40%.

A partir de 1150°C, el porcentaje de absorción de agua disminuye drásticamente para los casos de las tres menores adiciones de escorias de BOF. Esta disminución en la capacidad de absorción de agua se debe a que el aumento de temperatura y menos por ciento de óxidos modificadores mejora la sinterización y hace la fase líquida menos viscosa, llenando los poros formados durante el inicio del quemado [17,33].

b) Efecto de la adición de escoria

En la Figura 4.17 se muestra que a temperaturas mayores a 1100 °C, conforme aumenta el contenido de escoria (39 a 45) disminuye el % de absorción de agua, presentando el valor

más bajo la muestra GA 45 con 45% de escoria que es la que corresponde al punto eutéctico del diagrama (CaO- MgO- SiO₂), lo que indica que la composición del punto eutéctico para este sistema es el límite para obtener bajos valores de % de absorción de agua. La muestra GE 50, presentó altos valores de % de absorción de agua incluso con el aumento de la temperatura. Sin embargo, a 1100 °C con el aumento de la escoria no se muestra un comportamiento claro con los valores del % de absorción de agua, en este caso la muestra con menor contenido de escoria presentó el valor más bajo si se compara con las otras muestras a esa temperatura. Esto significa que a esa temperatura la muestra cerámica está más densificada, lo cual se pudo constatar con la micrografía de la figura 4.16. Analizando la formulación de la muestra GA 45, es notable que a esta se le añadió un mayor porcentaje de talco (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂), lo que pudo ocasionar que con la descomposición de este mineral se produjera mayor cantidad de gases que contrarrestaron la densificación a esta temperatura.

Dana y colaboradores [2] obtuvieron valores de absorción de agua menores a 2 % a una temperatura de 1180°C con adiciones de máximo 30% de escoria de alto horno, lo cual se aproxima al mínimo valor de % de absorción obtenido en este estudio, el cual es de 1% de absorción de agua a 1200°C, pero con una formulación que contiene 45 % de escoria de BOF.

Sousa y colaboradores [34] obtuvieron el más bajo valor de absorción a 1200°C con 12% de adición de escoria de alto horno y conforme aumentaban el contenido de este material en las formulaciones aumentaban también la porosidad de las muestras, lo que obviamente producía mayor cantidad de % de agua absorbida.

4.3.2 Densidad

La figura 4.18 muestra los cambios en las densidades de los conformados con la temperatura. La muestra que presentó la máxima densidad fue la GA 45 (2.4 g/cm³) quemada a 1200°C, valor que coincide, como es de esperar con el menor porcentaje de absorción de agua de todo el lote y que al compararla con el máximo valor de densidad obtenido por Dana y colaboradores [2], el cual fue de 2.3 g/cm³, se observa que es un valor aún mayor y más aun comparando con los resultados obtenidos por Oliveira y

colaboradores [17], los cuales reportan la máxima densidad de 1.66 g/cm^3 , utilizando escoria de horno de arco eléctrico.

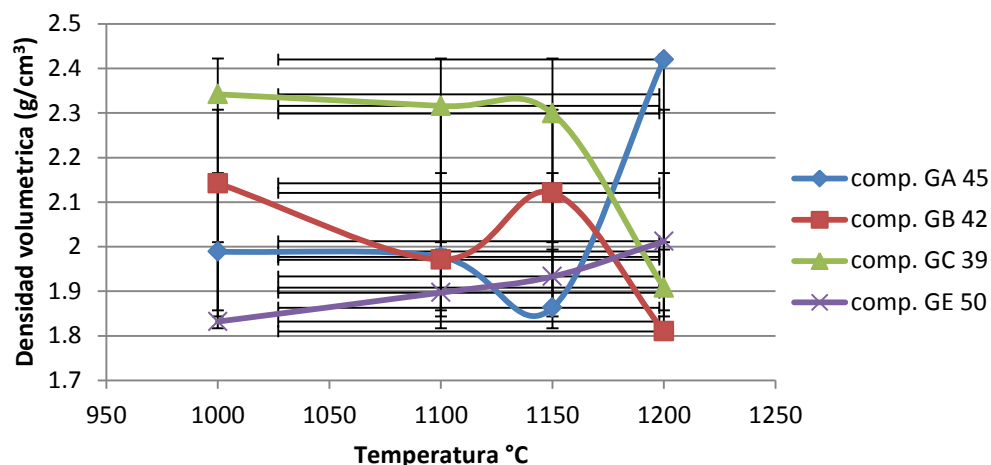


Figura 4.18 Gráfica de la variación de la densidad de las muestras experimentales tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, a un tiempo de permanencia de 60 min.

4.4 Propiedades mecánicas

4.4.1 Dureza Mohs

Los resultados de la dureza se presentan en la figura 4.19, los valores de dureza de la muestra GE 50 fueron constantes con la temperatura, sin embargo, esta muestra presentó altos valores de % de absorción de agua, por lo que podría esperarse que presentará bajos valores de dureza, sin embargo, si se comparan estos valores con los de las otras muestras, sus valores son altos como los de las otras muestras, lo que indica que otros factores están contribuyendo como la presencia de mayor cantidad de diopsita, (figura 4.9), lo cual puede explicar estos resultados ya que ésta fase presenta una dureza entre 6 y 7 [1], mayor que la de las otras fases presentes en las muestras que oscilan entre 5.5 y 6.5. Los materiales cerámicos que contienen diopsita presentan mejores propiedades mecánicas que los que contienen mullita, anortita o wollastonita [35]. Los valores de dureza de las muestras GA 45, GB 39 y GC 42 aumentaron con la temperatura y coinciden con la disminución del %

de absorción de agua, lo que indica una mejor sinterización con el aumento de la temperatura de quemado. Esos valores de dureza (de 5.5 a 7 escala Mohs) son los que se requieren para aplicaciones para recubrimientos, ya sea para pisos y muros de interiores [38].

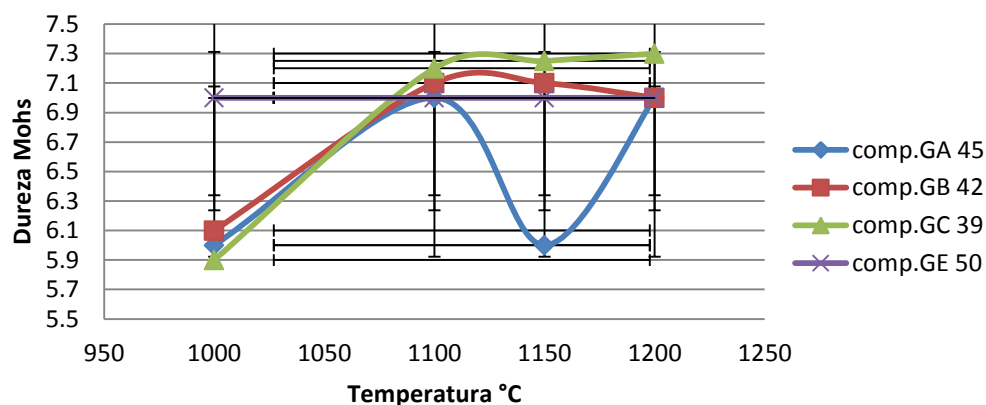


Figura 3.19 Gráfica de la variación de la dureza Mohs de las muestras experimentales tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, a un tiempo de permanencia de 60 min.

Según Kim y colaboradores [36] en su estudio sobre dureza para materiales cerámicos en la escala Mohs, señalaron que obtener mayor de 6.5 unidades se considera un cerámica con alta dureza, para el lote de muestras en la mayoría se alcanzó dureza de 7 unidades en la escala Mohs coincidiendo con las durezas reportadas por Dana y Das [2] las cuales fueron también de 7 a una temperatura de 1180°C.

4.4.2 Módulo de Young

Los resultados de la variación del módulo de Young para las diferentes composiciones y quemadas a diferentes temperaturas de muestra en la tabla 4.3 con valores que van desde 13.2 hasta los 30.0 GPa.

Tabla 4.3 Variación del módulo de Young de las muestras experimentales tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, a un tiempo de permanencia de 60 min.

Temperatura	Comp. GB 39 (E)	Comp. GC 42 (E)	Comp. GA 45 (E)	Comp. GE 50 (E)
1000°C	16.1 GPa±0.5	14.5 GPa±0.5	18.1 GPa±0.5	19.3 GPa±0.5
1100°C	22.4 GPa±0.5	13.2 GPa±0.5	17.6 GPa±0.5	23.4 GPa±0.5
1150°C	23.1 GPa±0.5	15.9 GPa±0.5	30.3 GPa±0.5	25.7 GPa±0.5
1200°C	23.4 GPa±0.5	15.7 GPa± 0.5	29.2 GPa±0.5	25.8 GPa±0.5

Efecto de la temperatura de quemado sobre el (E)

En general para todas las probetas, la temperatura de quemado influyo en la resistencia de los materiales a la deformación, ya que por lo general se observa un aumento gradual en el (E); Este aumento se vio marcado aún más en la composición GA 45 (composición eutéctica) que aumentó considerablemente su (E) desde una temperatura de 1000°C a 1150°C, y que fue la composición que obtuvo menor porcentaje de absorción de agua en especial a partir de los 1150°C, temperatura donde obteniendo también el valor más alto del módulo de Young (30.3 GPa) que comparado con los resultados obtenidos para el (E) obtenido por Das y colaboradores [2], son parecidos ya que reportan valores que oscilan entre 30.7 y 25.1 GPa para temperaturas entre 1160° C y 1180°C con adiciones de escoria de máximo 30 %.

Tucci. y colaboradores [40] obtuvieron valores de (E) para piezas con contenidos de diferentes tipos de feldepatos de 58.8 GPa tratados térmicamente a 1240 °C; el máximo valor lo obtuvieron las piezas tratadas a 1220°C el cual fue de 82.2 GPa.

Efecto del contenido de escoria sobre (E)

Para los diferentes conformados, los mejores valores de módulo de Young lo obtuvieron las composiciones con mayor contenido de escoria (GA 45 y GE 50), esto debido a que tiene la mayor cantidad de material fundente, por el contenido de óxidos alcalino térreos de la escoria, que como ya se comentó tienen la propiedad de ser modificadores de red (Cao y Mgo) lo cual propicio en el caso de la composición GA 45, la mejor densificación de todas las muestras [16].

CAPITULO V

CONCLUSIONES

Del procesamiento de pastas arcillosas con adiciones de escoria de BOF, para la producción de revestimientos cerámicos, se derivan las siguientes conclusiones:

- Las fases finales de los cerámicos estudiados coincidieron solo parcialmente con las predichas por el diagrama de fases, ya que no se trabajó en condiciones de equilibrio, sin embargo, fue posible obtener la fase diopsita en formulaciones con apreciables contenidos de escoria y que pueden ser tratadas térmicamente a temperaturas comparables a las de la industria ($\sim 1200^{\circ}\text{C}$). Esta fase es la que contribuyó a mejorar las propiedades mecánicas.
- La muestra en la nomenclatura GA 45, sinterizada a 1200°C y con 45% de escoria de BOF, cumple con las especificaciones, de acuerdo a la norma europea NE 87, para ser utilizada como revestimiento cerámico del grupo I, que incluso puede utilizarse en exteriores.
- El conformado cerámico GA 45 con la composición eutéctica de más bajo punto de fusión, presenta una dureza (escala Mohs) de 7 y un % de absorción de agua menor al 1%.
- Las 4 muestras aquí experimentadas muestran un buen grado de sinterización y propiedades mecánicas equiparables a las de los revestimientos cerámicos tradicionales.
- Los resultados experimentales muestran que es posible producir nuevos revestimientos cerámicos con fundentes no tradicionales como las escorias de BOF, utilizando prensado en seco y quemando en un rango de temperaturas entre 1000 y 1200°C .

- Las escorias del BOF pueden ser utilizadas como una fuente barata de componentes alcalino-térreos que pueden reemplazar a los costosos feldespatos en las pastas para recubrimientos para pisos pudiéndose producir recubrimientos con durezas y % de absorción de agua que cumplen con las especificaciones para aplicaciones principalmente para exteriores.
- La introducción de mayor contenido de escoria que la determinada por el punto eutéctico del diagrama de equilibrio produjo sobrequemado debido a que cuando se adicionan en exceso óxidos modificadores, se incrementa la viscosidad. Para este trabajo se pudo determinar el límite de óxidos modificadores que se pueden añadir para en este sistema experimental, utilizando el diagrama de equilibrio y el método de simplificación de los óxidos según su carácter (fundente, refractario o neutro).

REFERENCIAS

- [1] E. Karamanova, A. Karamanov, *Ceramics from blast furnace slag, kaolin and quartz*. Journal of the European Ceramic Society (2011) Pág. 989-998.
- [2] K. Dana, S.K. Das, *High strength ceramic floor tile compositions containig Indian metallurgical slags*. Journal of materials science letters 22 (2003) Pág. 387– 389.
- [3] P. Jonathan, J. Bender, J. G. Hadley y C.M. Hohman, Vidrio, Cerámica y Materiales Afines, *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo; Industrias Manufactureras*; Pág. 12-18.
- [4] D. R. Jara. Diagnóstico de la Industria Cerámica en México, *Ciencia y Desarrollo*, Vol. XXVII, No. 158 Mayo/Junio 2001.
- [5] M. Gonzales, E. Navarro; Guia de la Baldosa Cerámica; *Instituto de Tecnología Cerámica (ITC-AICE)* ,1993; Pág. 16.
- [6] J. Marcos ; Estudio y desarrollo de pigmentos y colorantes “in situ”, en vidriados cerámicos, a través de métodos de síntesis no convencionales; *Universitat Jaume , Junio 2002*.
- [7] G. Domato; Definición, Clasificación y Características - Normas ISO 13006 (EN 87), Cerámica y Cristal 138 - ABRIL 2006 ISSN 0325 0229.
- [8] Proceso de Fabricación de baldosas cerámicas; www.spaintiles.info
- [9] P. Kopschi; *Retração e Desenvolvimento de Propriedades Mecânicas de Argamassas Mistas de Revestimento*. Tese de Doutorado ESCOLA POLITÉCNICA, UNIVERSIDADE DE SÃO PA ULO, 2001.
- [10] *Escorias*, Boletín Mensual Informativo Oficial de **CANACERO**, Septiembre de 2006, www.cmic.org/mnsectores/Agua/.../canacero/ESCORIAS2006.pdf.
- [11] T. Rosenqvist, Fundamentos de Metalurgia Extractiva (1987) Ed. limusa, pag. 147-149.
- [12] D. W. Richerson, Modern Ceramic Engineering; *Ed. Marcel Dekker, Inc; Cap. 10, pág. 429-438, 1992*.
- [13] K. Dana, S. Das, S. Kumar, *Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxialkaolin–quartz–feldspar system*. Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 3169–3175.

- [14] M. W. Barsoum; *Fundamentals of Ceramics*; Ed. Mc Graw-Hill; *pág. 341-343*; 1997.
- [15] Yu. I. Chol, A. A. Pashchenko. *Using slags from engineering factories to make ceramic tiles*. Science for the ceramics industry 666 (2000) 401-413.
- [16] Y. Chiang, D. Birnie, W. D. Kingery; *Physical Ceramics*.Ed. Willey , *pag. 132-145* (2001).
- [17] G.E. Oliveira, J.N.F. Holanda, *Reaproveitamento de resíduo sólido proveniente do setorsiderúrgico em cerâmica vermelha*. Cerâmica 50(2004) 75-80.
- [18] G. A. Afonina, V. G. Leonov, *Use of metallurgical slag in the composition of tile mixtures*. Glass and ceramics 56 (1999)1-2.
- [19] A. Wollenden, M. R. Harmouche, G. V. Btsing; *Dynamyc Young's Modulus Measurement in Metallic Materials: Results of an Interlaboratory Testing Program*. Journal of Testing and Evaluatión 17 (1989) 2-13.
- [20] G. Boiche, M. Chatre, T.J. Coppack; *Sonic Technique Test Refractory Quality; Ceramic Industry, (1990) 66-70*.
- [21] ASTM E-18, A., *Standard Test Method for Rockwell Scale Hardness*. The American Society for Testing Materials, 2002.
- [22] W. S. Cordua; *The Hardness of Minerals and Rocks* Ed. *Lapidary Digest*. (1998) 8-19.
- [23] D. W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*; Ed. Marcel Dekker, Inc; *Cap. 10, pág. 429-438*, 1992.
- [24] Emilia Karamanova, Alexander Karamanov, *Ceramics from blast furnace slag, kaolin and quartz*. Journal of the European Ceramic Society (2011) Pág. 989-998
- [25] R. Sarkar, N. singh† and swapan kumar das; *Utilization of steel melting electric arc furnace slag for developmentof vitreous ceramic tiles*. Indian Academy of Sciences 33 (2010)293–298
- [26] ASTM C373-88; *Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired*; The American Society for Testing Materials, (2006).
- [27] ASTM C-1259-98 *Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus ,Shear Modulus and Poisson's Ratio for Advances Ceramics by Impulse Excitation of Vibration*; The American Society for Testing Materials,(1999).

- [28] ASTM C78-02 Standard Test Method for Flexural Strength of Concrete(Using Simple Beam with Third-Point Loading); The American Society for Testing Materials,(1997).
- [29] I.J. McColm, M.M. Rebbeck, M. Rachmawa; *Development of Microstructure of Fired Ecuadorean Clay*. British Ceramic Transactions 98 (2009) pp 213-218.
- [30] J. M. Márquez, J. Ma. Rincón, *Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles*, Ceramics Internacional, 34 (2008) 1867-1873.
- [31] C. Leoneli, F. Bondioli; Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach, *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2001), pp 785-79.
- [32] J. S. Reed ; Principles of ceramics processing , Ed. Willey interscience, (1995) 226-227.
- [33] K. Dana, J. Dey; *Synergistic effect of fly ash and blast furnace slag on the mechanical strength of traditional porcelain tiles*. Ceramics international 31 (2005) 147-152.
- [34] S.J.G. Sousa, J.N.F. Holanda, *Development of red wall tiles by the dry process using Brazilian raw materials* . Ceramics Internacional 31 (2005) 215-222.
- [35] L. S. Bozadjiev, R. L. Bozadjiev, G. T. Georgiev; *High physical and mechanical properties were produced by the substitution of synthetic diopside for feldspar and quartz sand*, American Ceramic Society Bulletin 85 (2006) 12-19.
- [36] H. Kim, T. Kim, *Measurement of hardness on traditional ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 22 (2002) 1437–1445.
- [37] B. Eftekhari, *Floor tile glass-ceramic glaze for improvement of glaze surface properties*, Journal of the European Ceramic Society, 5918 (2006).
- [38] B. Das, S. Prakash, P.S.R. Reddy, *An overview of utilization of slag and sludge from steel industries*, Regional Research Laboratory (CSIR), Mineral Processing & Energy Technology Department, Bhubaneswar, Orissa 751013, India, 2006
- [39] S. K. Das, K. Dana, N. Singh, *Shrinkage and strength behaviour of quartzitic and kaolinitic clays in wall tile composition*, Applied Clay Science 29 (2005) 137– 143

- [40] A. Tucci, L. Esposito, L. Malmusi; *New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics*, J. Eur.Ceram. Soc. 27, 1875-1881 (2007).
- [41] V. Loryuenyong, K Mangmethub; *Fired Porcelain using Wasted Glasses as a Fluxing Agent*, International Journal of Engineering and Physical Sciences (6) 2012.