



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLAS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“PROCESAMIENTO DE ALÚMINA A PARTIR DE
PSEUDOBOEHMITA SEMBRADA PARA
LA OBTENCIÓN DE CRISOLES”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
LIZBETH SUSANA SÁNCHEZ GUTIÉRREZ.

ASESORES:
DRA. MARÍA ILYA ESPITIA CABRERA.
DR. JUAN ZÁRATE MEDINA.

Morelia Michoacán, Febrero del 2008



3. ÍNDICE GENERAL.

	Pág.
4. Índice de tablas y figuras.....	V
5. Título y Resumen.....	VI
6. Introducción.....	1
7. Antecedentes.....	3
7.1 Alúmina.....	3
7.1.1 Descripción y aspectos físicos.....	6
7.1.2 Usos y Aplicaciones.....	7
7.1.3 Estructura Cristalina.....	9
7.1.4 Propiedades Físicas, Eléctricas, Mecánicas y Térmicas.....	10
7.2 Hidróxidos y Oxi-Hidróxidos de Aluminio.....	11
7.2.1 Transformaciones Térmicas de Hidróxidos y Óxidos de Aluminio.....	12
7.3 Pseudomorfismo de las Transformaciones (Oxi-Hidróxidos de Aluminio)....	15
7.4 Estructuras de las Fases de Boehmita, pseudoboehmita, α-alúmina y sus fases intermedias.....	16
7.4.1 Obtención de la Pseudoboehmita.....	17
7.5 Influencia de la Adición de semillas de α-alúmina sobre la transformación $\theta \rightarrow \alpha$-alúmina.....	18
7.6 Procesamiento Cerámico.....	19
7.6.1 Procesamiento de Polvos.....	20
7.6.1.1 Criterios de selección de materia la prima.....	20
7.6.1.2 Tamaños de los polvos.....	23
7.6.1.3 Molienda de Bolas.....	24
7.6.1.4 Molienda atrición.....	24
7.6.1.5 Homogenización.....	25
7.6.1.6 Aditivos.....	26
7.6.2 Procesos de Formado.....	28
7.6.2.1 Colada.....	30

7.6.2.2	Colada de Barbotinas.....	30
7.6.2.2.1	Procesamiento de polvos en la colada de Barbotinas.....	32
7.6.2.2.2	Preparación de la Barbotina.....	32
7.6.2.2.3	Control del proceso de colada.....	35
7.6.2.3	Preparación de Molde.....	37
7.6.2.3.1	Colada en el molde.....	38
7.6.3	Sinterización.....	39
7.6.3.1	Problemas de sinterización.....	40
7.7	Técnicas utilizadas para la Caracterización.....	41
7.7.1	Análisis dilatométrico.....	41
7.7.2	Difracción de rayos X (DRX).....	42
7.7.3	Microscopia electrónica de barrido.....	43
7.7.4	Medición de tamaño de partícula.....	44
7.7.5	Densidad aparente y porosidad aparente.....	46
7.7.6	Densidad relativa o verdadera.....	48
8.	Justificación.....	49
9.	Objetivo (s).....	50
10.	Desarrollo Experimental.....	51
10.1	Primera etapa.....	51
10.1.1	Materia Prima.....	53
10.1.2	Preparación de la solución precursora.....	53
10.1.3	Proceso de obtención de la fase precursora (pseudoboehmita).....	54
10.1.4	Preparación de la α -alúmina utilizada como siembra.....	60
10.1.5	Tratamiento mecano-químico.....	61
10.1.6	Molienda.....	65
10.1.7	Calcinación.....	65
10.2	Segunda etapa.....	69
10.2.1	Procesamiento mediante la ruta 1.....	69
10.2.1.1	Formación de la barbotina.....	69
10.2.1.2	Molienda y homogenización.....	69
10.2.1.3	Preparación del molde.....	70
10.2.1.4	Colada de barbotinas.....	71
10.2.3	Procesamiento mediante las rutas 2 y 3.....	72
10.2.3.1	Molienda.....	71
10.2.3.2	Formación de la barbotina y medición de viscosidad.....	73

10.2.3.3	Colada de barbotinas.....	74
10.2.3.4	Sinterización de los crisoles.....	75
11.	Análisis y Discusión De Resultados.....	79
11.1	Primera etapa.....	79
11.1.1	Caracterización de la pseudoboehmita.....	79
11.1.1.1	Análisis de difracción de rayos X.....	79
11.1.1.2	Análisis dilatométrico.....	80
11.1.1.3	Microscopía electrónica de barrido.....	82
11.1.1.4	Balance de materia.....	83
11.1.2	Caracterización de pseudoboehmita con siembra.....	86
11.1.2.1	Análisis de difracción de rayos X.....	86
11.1.2.2	Análisis dilatométrico.....	87
11.1.2.3	Microscopía electrónica de barrido.....	88
11.1.3	Análisis de las semillas de α -alúmina utilizada como siembra.....	91
11.1.3.1	Distribución de tamaño de partícula.....	91
11.1.4	Caracterización de α -alúmina.....	92
11.1.4.1	Análisis de difracción de rayos X.....	92
11.1.4.2	Análisis dilatométrico.....	92
11.1.4.3	Microscopía electrónica de barrido.....	93
11.2	Segunda etapa.....	94
11.2.1	Procesamiento mediante la ruta 1.....	94
11.2.1.1	Distribución de tamaño de partícula de α -alúmina.....	94
11.2.1.2	Distribución de tamaño de partícula de α -alúmina en susp...	95
11.2.1.3	Mal formación de crisoles.....	96
11.2.2	Procesamiento mediante las rutas 2 y 3.....	97
11.2.2.1	Distribución de tamaño de partícula.....	97
11.2.2.2	Microscopía electrónica de barrido.....	98
11.2.2.3	Determinación de área superficial.....	100
11.2.2.4	Viscosidad.....	101
11.2.3	Caracterización de Crisoles.....	101
11.2.3.1	Microscopía electrónica de barrido.....	102
11.2.3.2	Densidad aparente y verdadera.....	104

11.2.4	Procesamiento con alúmina comercial.....	105
11.2.4.1	Distribución de tamaño de partícula.....	105
11.2.4.2	Microscopía electrónica de barrido.....	106
11.2.4.3	Determinación de área superficial.....	108
11.2.4.4	Densidad aparente y verdadera.....	108
11.3	Análisis económico a nivel laboratorio.....	109
13.	CONCLUSIONES.....	110
14.	RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS.....	112
15.	BIBLIOGRAFÍA.....	113

5. RESUMEN.

“PROCESAMIENTO DE ALÚMINA A PARTIR DE PSEUDOBOEHMITA SEMBRADA PARA LA OBTENCIÓN DE CRISOLES”

La alúmina es uno de los materiales más utilizados mundialmente y a sido objeto de investigación científica en todos los aspectos, debido a que tiene una gran importancia en la industria como material cerámico para su investigación en el laboratorio, como material estructural o funcional, ya que este material tiene gran resistencia a altas temperaturas, por lo que este proyecto esta enfocado al procesamiento de crisoles de alúmina.

La ruta que se propone para la obtención de la fase alfa-alúmina es a partir de la síntesis de pseudoboehmita a partir de sulfato de aluminio grado industrial. En la etapa de síntesis de la pseudoboehmita se pueden realizar varias modificaciones para mejorar las propiedades del cerámico final o a partir de esta ruta obtener nuevos materiales cerámicos. En forma general el proyecto completo se puede dividir en dos etapas. En la primera se pretende sintetizar los polvos precursores que se utilizarán para el formado de los crisoles, a este respecto ya se tiene la ruta de síntesis, la segunda etapa estará enfocada hacia el proceso de formación y sinterización de los crisoles, así como su caracterización.

6. INTRODUCCIÓN.

A pesar de que la alúmina se conoce desde hace varias décadas, y en este tiempo se han generado una gran cantidad de estudios e investigaciones sobre su procesamiento y propiedades, aún sigue siendo un tema de gran interés y actualidad en el área cerámica. Este interés radica, entre otras cosas, en sus propiedades mecánicas tan notables. Los cerámicos de alúmina también presentan una resistencia muy alta al calor, desgaste y al choque térmico.

Todo lo anterior ha hecho de la alúmina uno de los materiales de mayor desarrollo y aplicación en el mundo. No obstante, en México, a nivel industrial se tiene un considerable retraso en el conocimiento y tecnología para su producción y procesamiento, por lo que las compañías que requieren productos de este material deben importarlas. Esta tesis se enfoca a la obtención de crisoles de alúmina a partir de sulfato de aluminio grado industrial, el cual es una materia prima de bajo costo y que a partir de esta, se obtiene el monohidróxido de aluminio hidratado o Pseudoboehmita precursor de la fase alfa-alúmina.

Para la realización de esta tesis se llevaron acabo las siguientes etapas:

- Preparación de una solución de sulfato de aluminio, para obtener la pseudoboehmita que es un precursor de la alúmina. Estos polvos son molidos en un mortero de ágata.
- Con dichos polvos, se hace un tratamiento mecano-químico con ácido nítrico y en este paso se adicionan semillas de alfa alúmina como siembra.
- El polvo sembrado es molido hasta obtener un polvo fino, el cual posteriormente se calcina a una temperatura determinada por medio de dilatometría para obtener la fase alfa-alúmina.

- Los polvos son caracterizados mediante diferentes técnicas como difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB) y distribución de tamaño de partícula.
- Con los polvos se prepara una suspensión (barbotina) con buenas propiedades de fluidez mediante aditivos dispersantes para el colado en moldes de yeso.
- Y por último se contempla encontrar las mejores condiciones de sinterización mediante dilatometría térmica. Con esta técnica se pueden diseñar los ciclos térmicos (temperatura y velocidad de sinterización). Una vez obtenidas las condiciones del comportamiento térmico, los crisoles se sinterizarán isotérmicamente y serán caracterizados mediante mediciones de densidad y microestructura.

En esta tesis se utiliza el proceso de colada de barbotinas porque es un método de formado ampliamente utilizado para la fabricación de formas cerámicas complejas y especiales.

7. ANTECEDENTES.

7.1 Alúmina

A lo largo de la historia el conocimiento de los materiales cerámicos ha tenido una importante evolución, esto ha conducido a mejorar sus propiedades y extender su aprovechamiento. No exento de este desarrollo, el óxido de aluminio se ha convertido en uno de los cerámicos más estudiados y de mayor importancia comercial a causa de sus múltiples aplicaciones. Las primeras investigaciones involucraron el estudio y caracterización de minerales encontrados en la naturaleza, cuya composición contenía un alto porcentaje de óxido de aluminio.

Los materiales con propiedades astringentes fueron denominados “alumen” por los romanos ^[1]. Estos incluían formas impuras de sulfatos de aluminio y alumbre, los cuales se presentan de forma natural en áreas volcánicas. La palabra “alumine” fue sugerida por De Morveau ^[1] en 1786 como el nombre propio para la tierra básica de alumbre. Esta fue modificada como “alúmina” en Inglaterra. El término alúmina en la actualidad es usado indistintamente para denotar: 1) materiales aluminosos de todos tipos; 2) hidróxidos de aluminio; 3) óxidos de aluminio calcinados o libres de agua, sin distinguir las fases presentes; 4) el corindón o alfa alúmina, en donde es más comúnmente empleado. A menudo es descrito con la fórmula química, Al_2O_3 .

En 1798 Greville [1] describió un mineral que presenta la composición Al_2O_3 , el cual le dio el nombre de “Corindón”. El corindón, la esmeralda, el zafiro y el rubí, son formas relativamente puras encontradas en la naturaleza y conocidas antiguamente como abrasivos y gemas preciosas. Todas consisten de la fase designada como alfa alúmina (α - Al_2O_3). Otro mineral nativo, descrito por Haüy en 1801, fue denominado

como “diásporo”. Vauquelin en 1802 presentó su fórmula como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dewey en 1820 descubrió un mineral bien cristalizado y lo nombró “gibbsite”, en honor a G. Gibbs un mineralogista norteamericano. Su correspondiente fórmula $\text{Al}(\text{OH})_3$ o $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ fue establecida por Torrey (1822). El nombre de gibbsite es más aceptado que “hidrogilita”, sugerido por Rose en 1839 para un mineral idéntico formado en los Erais. Verter examinó un mineral de Les Baux en la provincia de Francia, y estableció que contenía aprox. 52% Al_2O_3 y 20% H_2O quimiabsorbida, debido a esto se supuso que el mineral tenía la fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. el mineral fue denominado “bauxita” por St.Clair-Deville.

Böhm y Nidassen descubrieron un nuevo patrón de difracción para un hidróxido de aluminio precipitado a partir de un sulfato de aluminio a 100°C . Böhm identificó subsecuentemente este patrón en un hidróxido de aluminio dirigido y en muestras puras de bauxita francesa, ambos tenían aprox. 15% de agua quimiabsorbida ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). El asumió que la fase era un isómero del diásporo. El nombre “boehmita” fue sugerido por De Lapparent tanto para el mineral natural como para el producido artificialmente. Böhm identificó una nueva fase en hidróxidos de aluminio precipitados. El contenido de agua fue aproximadamente el de la gibbsite pero el patrón de difracción de RX fue diferente, indicando que era un isómero de la gibbsite. Esta fase fue denominada “bayerita” por Fricke en 1928 por la suposición equivocada de que era el producto normalmente obtenido mediante el proceso Bayer. L. Milligan [2] mostró en 1922 que el producto del proceso Bayer es predominantemente gibbsite.

En 1925, Haber [2] (tabla 7.1) propuso un sistema de nomenclatura para las diferentes fases de la alúmina conocidas hasta ese tiempo. La serie “alfa” incluía diásporo y corindón; la serie “gamma” incluía gibbsite, bauxita, boehmita, y gamma alúmina. Esta clasificación obviamente está basada en el producto final de la calcinación, pero al mismo tiempo es también arbitraria debido a que la fase gamma alúmina también se transforma a α -alúmina. La falla del sistema de Haber para

distinguir entre bayerita y gibsita impulsó otro sistema de nomenclatura propuesto por la compañía Alcoa (Frary). En este sistema, el uso de letras griegas inicialmente se basó en la abundancia relativa del mineral en la naturaleza. La gibsita fue denominada alfa trihidrato de alúmina; la boehmita, alfa monohidrato de alúmina; la bayerita, beta trihidrato de alúmina, y el diásporo, beta monohidrato de alúmina. La gamma y alfa alúmina tuvieron el mismo significado que en el sistema de Heber. En la actual terminología, trihidrato de alúmina es usado intercambiamente con trihidróxido de aluminio. Similarmente, monohidrato de alúmina es utilizado indistintamente con monohidroxido de aluminio u óxido hidróxido de aluminio.

Frary [2] en 1946 y Stump en 1950 continuaron las series de Alcoa dando nombre a cinco fases de alúminas de transición, estas fueron alúminas delta, eta, theta, kappa y chi. La estandarización de la nomenclatura de las alúminas fue necesaria particularmente a partir de la confusión de las fases hidratadas. Gihberg reportó las conclusiones de un simposio realizado en 1957 en el que fue hecha la propuesta de una nomenclatura estándar universal, de esta manera se resolvió la confusión en la denominación de las fases hidróxido y se incluyó la nomenclatura de Alcoa para las alúminas de transición. Las terminologías de esta nomenclatura se presentan en la tabla 7.1 en el cual también se incluyen otras nomenclaturas propuestas.

Más de 25 fases sólidas de alúmina han sido descritas en los últimos años, pero se mantienen dudas acerca de la existencia de algunas de ellas. Estas fases, o formas, incluyen óxidos hidratados o anhídridos, hidróxidos y óxidos cristalinos, y alúminas conteniendo pequeñas cantidades de óxidos de tierras alcalinas, designadas como beta alúminas.

Tabla 7.1 Nomenclatura de Hidróxidos y Óxidos de Aluminio

Nombre Mineralógico	Composición o Nombre de la fase		
	Simposio	Alcoa	Haber
Hidroxidos			
Gibbsite	Al(OH) ₃	α-Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	γ-Al(OH) ₃
Bayerite	Al(OH) ₃	β-Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	α-Al(OH) ₃
Boehmite	AlOOH	α-Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	γ-AlO ₂ H
Diásporo	AlOOH	β-Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	α-AlO ₂ H
Tohdita	-----	-----	-----
Alúminas			
	Chi	Chi	-----
	Eta	Eta	-----
	Gamma	Gamma	Gamma
	Delta	Delta	-----
	Kappa	Kappa	-----
Corindón			
	alfa	alfa	alfa

7.1.1 Descripción del aspecto físico.

La alúmina comúnmente empleada en la cerámica es la tratada químicamente, ya sea hidratada o anhidra, y se presenta comercialmente como un polvo blanco, molido a diversas mallas. Es un material sumamente duro, tanto que es usado como abrasivo. Ciertas variedades impuras son amarillentas, debido a impurezas de óxido de hierro. Para uso cerámico se usa la forma pura, a fin de no alterar el color ni las propiedades de pastas y esmaltes en que se incluye (conductividad térmica y eléctrica, refractariedad, color, dureza) [3]. La alúmina presenta una combinación de propiedades tales como una conductividad térmica alta, una resistencia a la compresión elevada y una expansión térmica baja, resulta un material con buena resistencia al choque térmico. De acuerdo a estas propiedades la alúmina es adecuada para la formación de crisoles para hornos, tubos y cubiertas de

termopares. Otra de sus propiedades importantes es su alta dureza (9 en la escala de Mohs) lo cual la hace un material adecuado como medio de molienda.

7.1.2 Usos y Aplicaciones.

Alúmina como catalizador y soporte de catalizadores: La alúmina tiene usos importantes como catalizador y soporte de catalizadores, y para este fin se emplean diversos tipos, según las características que se deseen [4]. La alúmina empleada como soporte catalítico puede modificar notablemente la función del catalizador aunque por si misma tenga poca actividad respecto de la reacción catalizada. Es necesario escoger el tipo adecuado de alúmina para determinada aplicación. Además, es preciso determinar la cantidad de agente activo que ha de soportar la alúmina, considerando debidamente la actividad, estabilidad química y térmica y el costo de la composición.

Alúmina como abrasivo y refractarios: La alúmina calcinada ordinaria que resulta del proceso de Bayer tiene muchos usos como abrasivos. Sus propiedades se pueden modificar variando la temperatura de calcinación y el tamaño de partícula. Ciertas calidades se emplean en el acabado de metales, particularmente de superficies duras de acero inoxidable y chapado de cromo. La alúmina fundida de pureza ordinaria producida en horno de acero eléctrico tiene muchas aplicaciones como material abrasivo y para preparar materiales refractarios. Hay dos tipos principales de abrasivos artificiales: el carburo de silicio y el óxido de aluminio, que se complementan en los usos y, en general no compiten entre si. Por ejemplo, por su gran fragilidad, el carburo de silicio se usa para desgastar materiales de baja resistencia a la tracción, como la fundición de hierro y aluminio, y los abrasivos de alúmina en virtud de su gran tenacidad, se usan sobre materiales de gran resistencia a la tracción, como el acero. Por muchos años, la producción de abrasivos de alúmina fundida ha sido por término medio dos o tres veces mayor que la del carburo

de silicio. La mayor parte del abrasivo artificial que se fabrica en el continente americano se hace en Canadá, y casi todo se envía en estado impuro a las plantas matrices en los Estados Unidos para su ulterior tratamiento [4]. Para ciertas operaciones de esmerilado, en particular las que requieren corte en frío, se necesita alúmina fundida especial, algo mas pura y quebradiza que la ordinaria.

Prótesis dentales: El oxido de alúmina, por su excepcional dureza es usado en el área medica en prótesis dentales de apariencia real, esto quiere decir que se ven como el diente original y su resistencia asegura años de servicio sin problemas.



Fig. 7.1 Prótesis dental.

Refractarios: El alto punto de fusión y su dureza hacen de la alúmina el candidato perfecto para fabricar refractarios para hornos [4].

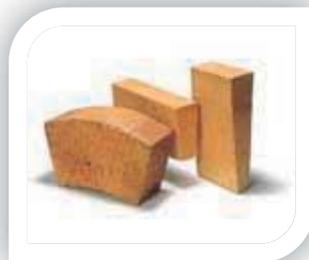


Fig. 7.2 Refractarios

7.1.3 Estructura Cristalina.

Los cristales de óxido de aluminio son normalmente hexagonales y de tamaño diminuto. Los tamaños mayores de los granos se forman de numerosos cristales como se muestra en la fig. 7.3. Su peso específico de 3.9, aproximadamente, y la dureza de hasta 2000 Knoop [4].

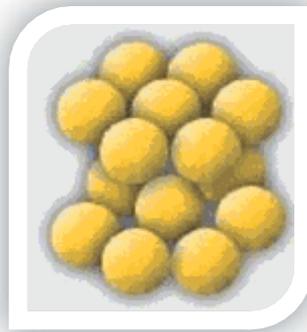


Fig. 7.3 La estructura de alúmina

Las propiedades de la alúmina, dependen de la estructura [5] o arreglo atómico en las celdas unitarias, las coordinaciones más comunes del aluminio en la alúmina son 4 y 6, dando origen a las formas tetraédricas y octaédricas, respectivamente. La estructura en forma de octaedro, en el cual 6 grupos hidroxilos $(OH)^-$ o átomos de oxígeno están dispuestos de tal manera que cada uno forma un vértice de un octaedro que se mantiene unido por un átomo de aluminio en el centro, algunas veces el aluminio es sustituido por fierro en estado ferroso o férrico. Los octaedros se encuentran unidos entre sí en una hoja o lamina conocida como hoja de alúmina u octaédrica (fig. 7.4). En diferentes casos, en función de las condiciones de la génesis de los hidróxidos de aluminio precursores y/o del tratamiento térmico de deshidroxilación de los mismos, la proporción de las formas tetraédricas y octaédricas varía, hasta que se alcanza la estructura termodinámica estable, la alfa-alúmina, cuyo arreglo es octaédrico, esto crea cierta tensión en las redes cristalinas

de las formas metaestables de transición de la alúmina, por lo que siempre existe una cierta cantidad de hidroxilos que compensan esa distorsión hasta alrededor de 1000°C. Por otra parte, el arreglo a nivel de grano o textura de las diferentes fases precursoras y de transición determina las propiedades mecánicas de la alúmina [6-8].

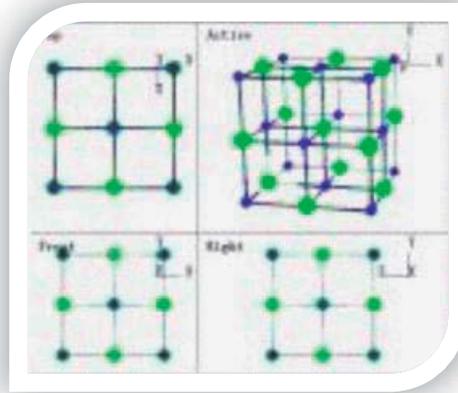


Fig. 7.4 La estructura de alúmina.

7.1.4 Propiedades de la Alúmina.

En las tablas 7.2 a 7.4 se presentan valores de propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas, además de estas propiedades presenta una alta resistencia al ataque químico. Con estas características la alúmina es uno de los materiales que presenta gran variedad de aplicaciones de uso estructural y funcional.

Tabla 7.2 Propiedades Eléctricas de la alúmina.

Constante Dieléctrica	9,0-10,1
Resistencia Dieléctrica (kV mm-1)	10-35
Resistividad de Volumen @25C (Ohmcm)	>10 ¹⁴

Tabla 7.3 Propiedades Mecánicas de la alúmina.

Dureza –Knoop (kgf mm ²)	2100
Dureza – Vickers (kgf mm ²)	1500-1650
Modulo de Tracción (GPa)	300-400
Resistencia a la Cizalla (MPa)	330
Resistencia a la Compresión (Mpa)	2200-2600
Resistencia a la Tracción (MPa)	260-300

Tabla 7.4 Propiedades Térmicas de la alúmina.

Calor Especifico @25C (J K ⁻¹ kg ⁻¹)	850-900
Temperatura Máxima de Utilización Continua (C)	1700
Dilatación Térmica, 20-1000C (x 10 K ⁻¹)	8,0
Conductividad Térmica @20C (W m ⁻¹ K ⁻¹)	26-35
Punto de Recocido (C)	2100

7.2 Hidróxidos y Oxi-Hidróxidos de Aluminio.

Los hidróxidos de aluminio (HA) y los oxihidróxidos de aluminio (OHA), son generalmente las sustancias precursoras que sirven de materia prima para la obtención de alúminas metalúrgicas, cerámicas y activadas de transición con alto valor agregado. Tanto los HA, como los OHA tienen la característica de que son derivados de aluminio, libres de aniones y/o cationes de sus compuestos químicos precursores [1].

Los OHA de fórmula general $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, donde $2 > x > 1$ se definen como compuestos boehmiticos mal o poco cristalizados y se conocen con el nombre genérico de pseudoboehmita, boehmita gelatinosa, boehmita microcristalina o boehmita fibrosa. La pseudoboehmita, a diferencia de los trihidróxidos, gibbsita y bayerita, y de los monohidróxidos, boehmita y diásporo, tienen un área superficial de más de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que en los demás es mucho menor. Los precipitados de HA y OHA pueden estar constituidos hasta por tres fases: amorfa, coloidal y cristalina. Esto puede explicar muchos de los resultados de obtención de OHA aparentemente obtenidos en las mismas condiciones pero que presentan diferentes fases en diferentes proporciones, y como veremos enseguida, cada fase se transforma térmicamente en una secuencia determinada.

7.2.1 Transformaciones Térmicas de los Hidróxidos y Óxidos de Aluminio.

Cada fase precursora (gibbsita, boehmita, diásporo) de la alúmina, al ser calentada gradualmente hasta temperaturas elevadas ($1000\text{-}2000^\circ\text{C}$), se transforma en una serie de fases intermedias metaestables o de transición de óxidos de aluminio, como se presenta en la tabla 7.5 de acuerdo con dicha tabla, se puede esperar que, favoreciendo predominantemente la formación de cristales finos o gruesos y acondicionando atmósferas secas o húmedas, se podría tener bastante margen de seguridad para obtener alúmina eta o alúmina gamma respectivamente, a partir de la fase bayerítica. En el caso de la secuencia de la transformación térmica boehmita hasta alfa alúmina, la fase estable de la alúmina, un caso especial lo constituye la pseudoboehmita, y que, por lo tanto, también sigue la secuencia de transformaciones térmicas de la boehmita pero que presenta características textuales muy diferentes a las de la boehmita bien cristalizada, por ejemplo: el tamaño del cristal es mucho menor; la superficie específica está muy desarrollada, así como la porosidad es

mayor. Esto trae como consecuencia, entre otras cosas, que el intervalo de temperaturas en la que se presentan las fases de transformaciones de la boehmita se modifique en función de las características textuales señaladas y las condiciones en que tienen lugar dichas transformaciones.

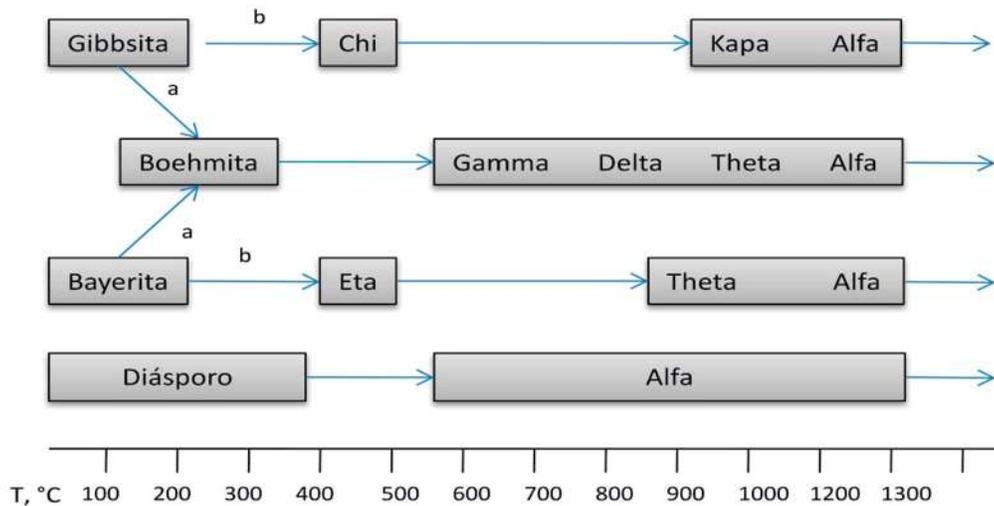
Las temperaturas de las transformaciones de las fases de alúmina y sus fases precursoras pueden variar en función del tamaño del cristalino, grado de cristalinidad, temperatura de calentamiento y de la presencia o ausencia de microporosidad en la fase precursora. Así, la boehmita bien cristalizada tiene un tamaño de cristal de 500 Å de diámetro, mientras que la pseudoboehmita lo tiene de 50 Å. Esto trae consigo que al no tener la boehmita microporosidad y que la pseudoboehmita si la tiene, a la primera es más difícil la eliminación (deshidroxilación) de agua, por lo que, comparativamente con la pseudoboehmita, se requiere de mayor temperatura (Kvashonskin, V.I., et al., 1985) [31]. En lo que respecta a la transformación térmica e las fases de los trihidróxidos, Gibbsita y Bayerita, éstas siguen sus respectivos patrones de transformación en función del tamaño de la partícula y de la humedad (ver tabla 7.5) por lo que respecta a la Bayerita, para que ésta se transforme en alúmina eta, se requiere, que sea de granulometría fina (Me.Leod, C. T., 1985) [32] y de que haya un medio seco durante la deshidroxilación, lo que se puede lograr llevándola a cabo en corriente de un gas seco ó al vacío. En caso contrario (tamaño de partícula $> 0 = 10 \text{ \AA}$), se favorece la formación de las fases boehmitica que genera la fase de alúmina gamma en lugar de la eta. En el caso de que haya cristalitos de granulometría intermedios, es decir $10 < \text{tamaño del cristal} < 100$ micrones se debe esperar como producto resultante de la deshidroxilación, una mezcla de alúmina eta y alúmina gamma.

No obstante que los esquemas de transformaciones térmicas de las fases precursoras de trihidratos en la Tabla 7.5, son los que comúnmente se encuentran en la literatura, también se sabe que la gibbsita, por ejemplo, puede transformarse,

aunque sea parcialmente, en boehmita (Rouquerol J., et al., 1975) [33]. Tales transformaciones tienen lugar en condiciones hidrotérmicas dentro de los cristalitos de la gibbsita con bajas presiones de vapor de agua. Sabemos que, además de estas series de transformaciones térmicas de los HA y OHA, existen otras diferentes, por ejemplo: Krivoruchko, et al. 1983 [34] señalan que la alúmina eta se forma a partir de la pseudoboehmita compuesta de fibrillas finas formadas al crecer juntas dos agujas de boehmita con un espesor de 4-5 μm , lo que se logra con un tiempo de envejecimiento del precipitado de HA amorfo de 6 horas en autoclave a 200°C.

Tabla 7.5 Series de transformaciones térmicas de los hidróxidos de aluminio y de las fases de transición de la alúmina (McLeod C.; 1985) [32].

Condiciones	Condiciones que Favorecen la vía "a"	Condiciones que Favorecen la vía "b"
Presión	1 atm.	1 atm.
Atmósfera	Aire húmedo	Aire seco
Vel. de Calentamiento	1°C/min.	1°C/min.
Tamaño de Partícula	100 μm	10 μm



Nota: Las áreas comprendidas dentro de los cuadros indican los intervalos de estabilidad relativa de las fases de transición.

Por otra parte el envejecimiento de los HA a 12 horas conduce a la formación de la boehmita compuesta de plaquetas de 20-200 nm de espesor mientras que, tiempos de envejecimiento de 24-48 horas favorecen la formación de plaquetas de boehmita acicular que crecen juntas en la dirección [0,2,0]. En estos últimos casos, la fase deshidroxilada que se obtiene térmicamente es la alúmina activada dependen también del carácter de agregación de los cristales de boehmita de la misma forma y distribución de tamaño similar, es decir, la morfología cristalina de la boehmita, además de la composición atómica de los hidróxidos de aluminio iniciales, el carácter agregación y las condiciones del tratamiento térmico, resulta ser factores determinantes de la estructura y distribución atómica de los óxidos de Al(III). Por lo tanto, es necesario controlar la morfología y las otras características determinantes de los precursores de los óxidos de M(III) activos, no solo para el control de su textura sino para conformar el ordenamiento aniónico que modifica la acción catalítica de la alúmina activada (Krivoruchko et al., 1983) [34].

7.3 Pseudomorfismo de las Transformaciones (oxi-hidróxidos de Al (III)→ Alúmina Activada.

En muchos casos en las transformaciones fase precursora → fase resultante no se observa variación sustancial de la textura de las partículas secundarias, es decir, que el tamaño de las partículas primarias y el carácter de su empaquetamiento en las partículas secundarias, al suceder el cambio de fase, prácticamente no se modifican. A este fenómeno se le denomina “pseudomorfismo”, mediante el cual la fase activada (deshidroxilada) “hereda” la textura de la fase precursora del (oxi) – hidróxido de aluminio (III) (Kefeli, L. M. et al., 1965) [35].

7.4 Estructuras de las fases de Boehmita, pseudoboehmita, α -alúmina y fases intermedias.

Estructura de las fases **boehmita** y pseudoboehmita (*PB*). La estructura de la boehmita consiste de capas dobles en las cuales los iones oxígeno forman un empaquetamiento cúbico. Estas capas están compuestas de cadenas formadas por moléculas dobles de AlOOH que se extienden en la dirección del eje a [36-38]. Los iones hidroxilo de una capa doble están localizados sobre la depresión entre iones OH en las capas adyacentes. Las dobles capas están unidas por puentes de hidrogeno entre iones hidroxilo y planos vecinos. La distancia promedio O-O de los puentes de hidrógeno es 0.27 nm [1].

El término **pseudoboehmita** fue compuesto por Calvet y colaboradores por el año de 1953 para designar al gel obtenido por transformación o envejecimiento de geles amorfos, o también directamente por precipitación de una sal de aluminio o aluminato de sodio en condiciones adecuadas de pH y temperatura. Los geles en general son estructural y composicionalmente heterogéneos; las áreas ordenadas a largo alcance pueden estar embebidas en una matriz amorfa. La pseudoboehmita generalmente contiene más de 15% en peso de agua correspondiente a la composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

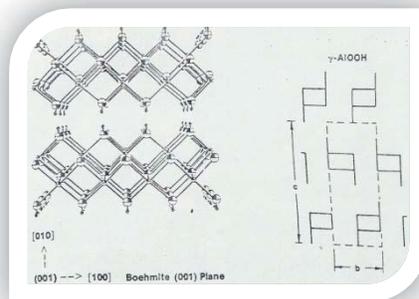


Fig. 7.5 La estructura de Boehmita.

El agua absorbida en la superficie de una partícula está ligada por puentes de hidrogeno o dipolos. La distribución de la primera capa de agua quimisorbida es significativa debido al tamaño de partícula del oxi-hidróxido gelatinoso, con tamaño ideal de 10 nm. Otra consecuencia del tamaño pequeño de partícula (el cual puede ser equivalente a sólo unas pocas capas (AlOOH) en las direcciones cortas de cristalitos aciculares) y la gran relación superficie-masa, es que la superficie de la partícula puede estar unida por puentes de hidrógeno de agua químisorbida.

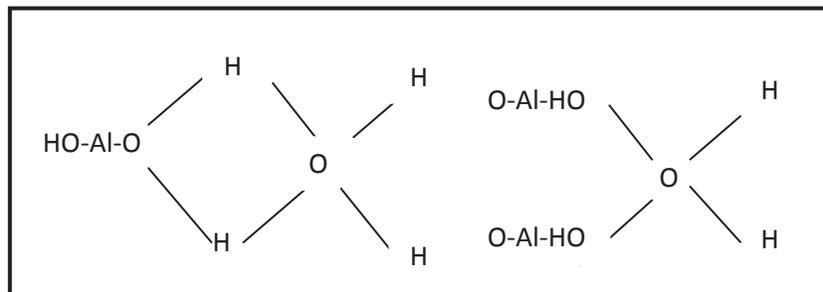


Fig. 7.6 Representación de la estructura de la pseudoboehmita.

7.4.1 Obtención de la Pseudoboehmita.

La pseudoboehmita se puede obtener a partir del procesamiento del mineral alunita por el proceso "UG" [9,10], mediante desulfatación alcalina de las sales básicas del proceso o de la desulfatación alcalina de $Al_2(SO_4)_3$ neutro en solución amoniacal [11]. La reacción que se produce al poner en contacto la solución del sulfato de aluminio en la solución amoniacal es:



Esta parte del proceso es uno de los más importantes, ya que depende del buen control de las variables para producir la fase buscada, variaciones en las

condiciones de reacción pueden conducir a la formación de otros cristales tales como bayerita, gibbsita o nostrandita.

La técnica que se utiliza para la formación de esta fases es "el proceso sol-gel", es una técnica vía húmeda para elaborar materiales cerámicos y vítreos. Mediante esta técnica, una suspensión de partículas coloidales puede ser gelificada para formar un sólido. Este proceso, también permite sintetizar materiales de alta pureza y homogeneidad aplicando una técnica diferente a la mezcla convencional de óxidos. Aprovechando que se parte de disoluciones, se pueden dispersar favorablemente las semillas de alfa y gamma alúmina antes de la precipitación.

7.5 Influencia de la adición de semillas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre la transformación teta a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Como se mencionó anteriormente las propiedades dependen fuertemente de la microestructura. La alúmina, generalmente presenta una estructura en forma de plaquetas de varias micras, esto hace que el material sea menos resistente respecto a uno de la misma composición química pero con una microestructura más fina. Esta microestructura se puede controlar mediante la siembra de alfa-alúmina que disminuye la barrera de energía de nucleación durante la transformación teta a alfa-alúmina. Después de la nucleación la transformación ocurre rápidamente mediante crecimiento [12]. El paso de nucleación puede ser eliminado por la adición de núcleos al sistema.

En el proceso de consolidación (sinterización) de la alúmina a partir tanto de polvos de alfa - Al_2O_3 como de xerogeles de fases precursoras de alúmina, se tiene el problema de la formación de la estructura porosa vermicular, característica de la alúmina, que no desaparece inclusive por arriba de los 1600°C , originando bajas densificaciones durante la sinterización [39-40].

El sembrar durante el tratamiento hidrotérmico de coprecipitación favorece la formación de óxidos y previene la formación de oxihidróxidos de alúmina [16]. S. D. De la Torre et al, sinterizaron mediante Spray-Plasma polvos de gamma- Al_2O_3 y delta- Al_2O_3 derivados de pseudoboehmita y sembrados con alfa- Al_2O_3 , las muestras sembradas y sinterizadas a 1500°C revelaron una porosidad de $\sim 0.015\%$, pero la microestructura resultó ser heterogénea debido a que se presentaron granos muy grandes en forma de listones (platelets), lo cual hace que las propiedades de resistencia disminuyan. J. Zarate et al [17] desarrollaron un método cíclico, donde a partir de la misma pseudoboehmita obtuvieron semillas de alfa-alúmina y estas fueron sembradas en pseudoboehmita para controlar la microestructura. Con este procedimiento lograron controlar la microestructura de esta forma, se ha mostrado que la temperatura de formación de la fase alfa-alúmina puede variar en un intervalo de temperatura muy amplio $250 - 1200^\circ\text{C}$, en tanto que su temperatura de sinterización oscila entre 1450 y 1600°C .

7.6 Procesamiento Cerámico.

Los pasos fundamentales del procesamiento cerámico se muestran en el diagrama de bloques de la figura 7.7, en esta parte se describen las principales características de los procesos cerámicos y sus diferentes alternativas con el fin dar una mejor idea de las razones por las cuales se eligió en particular el proceso de colada de Barbotinas [21].



Fig. 7.7 Procesamiento Cerámico.

7.6.1 Procesamiento de Polvos.

Para llevar a cabo el procesamiento de polvos cerámicos [21] es necesario tomar en cuenta algunos parámetros importantes tales como selección de la materia prima, el tamaño de los polvos y la homogenización.

7.6.1.1 Criterios de Selección de la Materia Prima.

El criterio de selección de polvos cerámicos [21] depende de las propiedades requeridas en el producto terminado. La pureza, la distribución del tamaño de partícula, la reactividad y la forma polimórfica pueden afectar las propiedades finales y que deben ser consideradas desde el inicio.

a) Pureza

El efecto de las impurezas dependen de: la química del material base y de las impurezas y las condiciones de servicio del componente (el tiempo, la temperatura, la fuerza y del medio ambiente). La presencia de inclusiones no afecta

apreciablemente, pero ocasionan grietas que pueden concentrar fuerzas y disminuir la resistencia a la tensión del material. El efecto de la fuerza depende del tamaño de la inclusión comparado con el tamaño del grano del cerámico, de la expansión térmica relativa, de las propiedades elásticas del material base y de las inclusiones. Los efectos de impurezas modifican las propiedades mecánicas, ópticas, magnéticas y eléctricas.

Las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas son cuidadosamente controladas para cada aplicación específica, frecuentemente mediante la adición controlada de un dopante. Para variar o modificar las propiedades iniciales de un material, generalmente se adiciona un dopante el cual es un compuesto que adicionado en pequeñas cantidades induce los cambios requeridos en el material, las impurezas son controladas cuidadosamente utilizando dopantes con alta pureza (grado reactivo).

b) Distribución de Tamaño de Partícula y Reactividad.

La distribución del tamaño de partícula [21], es importante, de acuerdo a la técnica de consolidación o formado que se vaya a requerir. El objetivo principal de la consolidación es alcanzar el máximo empaquetamiento de las partículas y uniformidad de las partículas, y así mismo, durante la densificación resulten un mínimo encogimiento y porosidad retenida. Un solo tamaño de partícula no nos puede producir un buen empaquetamiento, y para ello, es necesario contar con un rango de tamaños de partícula.

Para lograr la máxima resistencia se requiere un control en la distribución de tamaño de partículas. La resistencia, es controlada por defectos del material. Un defecto crítico se puede dar en los límites de la resistencia del componente final, cuando una partícula es mucho más grande que otras en la distribución. Similarmente, un hueco grande resultante de la mala distribución de tamaño o bien

de partículas con tamaño similar puede ser no eliminado durante la sinterización y llegar a ser un defecto limitante de resistencia. Por lo tanto, si nuestro objetivo es tener una alta resistencia, es necesario contar con tamaños de partículas pequeñas. Sin embargo, existen muchas aplicaciones donde la resistencia no es el principal objetivo, como por ejemplo los refractarios que contienen partículas grandes y alta porosidad.

En la densificación de un polvo compacto a alta temperatura, la principal fuerza impulsora es el cambio en la energía libre de la superficie. Muchas partículas con alto valor de área superficial tienen alta energía libre y de este modo tienen una fuerte termodinámica de conducción, la cual decrece al decrecer sus áreas de superficie. Varias partículas pequeñas de aproximadamente 1 micra ó menores, pueden ser compactadas en una forma porosa y sinterizadas a altas temperaturas para obtener densidades muy cercanas a la teórica.

La distribución del tamaño de partícula y la reactividad son importantes en la determinación de la temperatura y el tiempo para llegar a la temperatura de sinterización. Comúnmente los polvos más finos y con un área de superficie mayor requieren menor tiempo y de temperatura más baja para alcanza la densificación. Esto tiene un efecto importante en la resistencia, cuando se requiere un largo periodo de tiempo para alcanzar la temperatura, el resultado es un incremento en el crecimiento de grano y una menor resistencia. Para optimizar la resistencia es deseable que los polvos puedan ser densificados rápidamente con un crecimiento de grano mínimo.

c) Forma Polimórfica.

Muchos de los materiales cerámicos [21] se encuentran en la naturaleza en diferentes formas polimórficas. Pero para la mayor parte de las aplicaciones es

preferible tener la forma polimórfica más estable, en el caso de la alúmina la forma estable es la alfa-alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [29].

7.6.1.2 Tamaño de los Polvos.

Las materiales primas no están disponibles en la naturaleza con la distribución de tamaño de partícula óptima. El ceramista debe favorecer el proceso dando las especificaciones adecuadas a las materias primas. Para llevar a cabo esto, se usan algunos de los siguientes procesos:

- ☀ Tamizado
- ☀ Clasificación por aire
- ☀ Elutriación
- ☀ Molienda en molino de bolas
- ☀ Molienda por atrición
- ☀ Molienda por desgaste
- ☀ Molienda vibratoria
- ☀ Molienda de energía de fluido
- ☀ Molienda de martillo
- ☀ Precipitación
- ☀ Liofilización
- ☀ Lazer
- ☀ Plasma
- ☀ Calcinación

En el siguiente subtema se describirá a cerca de la molienda por atrición, ya que es el método empleado en este trabajo para lograr una distribución homogénea de tamaño de partícula.

7.6.1.3 Molienda de Bolas.

La molienda de bolas es uno de los métodos más usados para la distribución de tamaño de partícula. Este método consiste en colocar los polvos que se van a moler en un recipiente cilíndrico cerrado con un medio de molienda (bolas, cilindros cortos o varillas) y rotar el cilindro horizontalmente sobre uno ejes en media cascada. Las partículas cerámicas se mueven entre el medio y la pared del molino y estas son efectivamente quebradas. La velocidad de molienda es determinada mediante el tamaño relativo, si la gravedad específica del medio es alta, efectúa una reducción del tamaño más rápidamente que si fuera baja. Los medios de molienda más utilizados son: Carburo de tungsteno (WC), acero, ZrO_2 , Al_2O_3 y SiO_2 . Su gravedad específica va en ese orden decreciente.

7.6.1.4 Molienda por atrición.

La figura 7.8 se muestra el esquema de un molino atrición. Es similar al molino de bolas, es cilíndrico y contiene bolas para poder llevar acabo la molienda. Las bolas pequeñas son movidas por agitación con un agitador que contiene varios brazos montados a una barra axial. Herbell et al., and Claussen and Jahn [41-42], reportaron que el molino de atrición tiene una velocidad de molienda más rápida que el molino de bolas, es más eficiente para lograr tamaños de partícula finos y se obtiene menor contaminación. Además, la molienda por atrición puede ser llevada a acabo en seco, mojado, o con un vacío o gas inerte de la atmosfera.

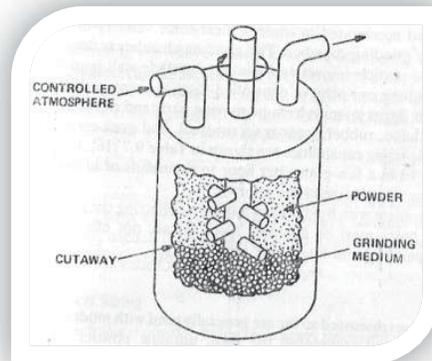


Fig. 7.8 Molino Atrición.

Stanley et al. [43], tienen descrito una diferente configuración del molino por atrición, principalmente éste lleva a cabo la molienda en un medio húmedo. Consiste de un cilindro rotatorio de barras verticales. El material es mezclado con agua u otro fluido como medio de molienda. Los materiales tales como ZrO_2 , Al_2O_3 y SiO_2 tienen un tamaño de grano submicrométrico en unas pocas horas, comparado a 30 horas por molienda vibratoria y más tiempo con un molino con bolas. El principal problema con la molienda por atrición es la contaminación y la dificultad de separar los polvos del medio.

7.6.1.5 Homogenización.

Para que pueda existir una buena uniformidad en una suspensión, los polvos requieren un tratamiento especial o un procesamiento previo a la compactación, la cual se puede llamar preconsolidación. Que consiste en adicionar los aditivos específicos para cada proceso de formado en particular, los cuales deben de ser mezclados con los polvos cerámicos, esto se logra mediante la homogeneización de los mismos. La tabla (7.6) resume algunas consideraciones especiales de preconsolidación para algunos procesos de formado.

Tabla 7.6.- Pasos para algunos Procesos de Formado.

Prensado	Colada De Barbotinas	Moldeado Por Inyección
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Adición de ligantes. ✓ Adición de un lubricante. ✓ Adición de agentes de sinterización. ✓ Preparación de un polvo de flujo libre mediante spray dryer o granulación. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Preparación de la suspensión. ✓ Adición de ligantes. ✓ Adición de defloculante. ✓ Control de pH. ✓ Control de viscosidad ✓ Control en el porcentaje de sólidos. ✓ Deareado. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Adición termoplástica. ✓ Adición de plastificantes. ✓ Adición de agente mojante. ✓ Adición de lubricante. ✓ Adición de agente de sinterización. ✓ Deareado. ✓ Granulación o peletización.

Los pasos de preconsolidación son esenciales para minimizar las fallas de fabricación que puedan ocurrir después del procesamiento.

7.6.1.6 Aditivos.

Estos son indispensables por diversas razones y dependen del proceso de formado específico.

1. Los ligantes son adicionados para proporcionar suficiente fuerza en verde y permitir la manipulación en el maquinado en verde u otras operaciones antes de la densificación.
2. Los lubricantes son adicionados para disminuir la fricción partícula-partícula y partícula-recipiente durante la compactación.
3. Los agentes de sinterización son adicionados para activar la densificación.
4. Los defloculantes, los plastificantes, los agentes mojantes y termoplásticos son adicionados para producir las propiedades reológicas necesarias para el proceso de formado.

Tabla 7.7.- Funciones de los Aditivos en Cerámicos.

ADITIVO	FUNCIÓN
Ligante	Da fuerza al cuerpo en verde
Lubricante	Libera el molde, hay desplazamiento interpartícula.
Plastificante	Ayuda en la reología, mejora la flexibilidad de las partículas del ligante permitiendo la deformación plástica de los gránulos.
Defloculante	Controla el pH, controla la carga partícula-superficie, dispersión o coagulación.
Agente Mojante	Reduce la tensión superficial.
Agente de relación de agua	Retiene el agua durante la aplicación de presión.
Agente antiestático	Controla la carga.
Agente antiespumante	Previene la espuma.
Estabilizador de espuma	Fortalece la espuma deseada.
Agente separador	Desactiva los iones no deseados.
Fungicida y bactericida	Estabiliza la degradación por envejecimiento.
Agente de sinterización	Ayuda a la densificación.

La selección del ligante depende grandemente del número de variables, incluyendo la necesidad de la fuerza en verde, la facilidad de maquinado, la compactibilidad con los polvos cerámicos y la naturaleza del proceso de consolidación.

Las gomas, las ceras, las resinas termoplásticas y las resinas termofraguadas no son solubles en agua y no son recomendadas para colada de barbotinas, pero son excelentes para una mezcla caliente, usada para moldeado por inyección. Los ligantes orgánicos pueden ser calcinados a bajas temperaturas y proporcionan una mínima contaminación, en cambio los ligantes inorgánicos se convierten en parte de la composición. Los defloculantes [28] orgánicos no atacan el yeso y se remueven

completamente durante el secado o el quemado, no dejando cenizas. Para arcillas secas, las cantidades adecuadas de defloculante son de 0.05 a 0.2% en peso de acuerdo a la arcilla de que se trate, los caolines no deben tener más de 0.1%.

Existe una gran variedad de ligantes disponibles, algunos de ellos son:

- **Orgánicos.-** Alcohol polivinílico, ceras, celulosas, dextrinas, resina termoplástico, resinas termofraguadas, hidrocarburos clorinados, alquinos, lignitas, cauchos, gomas, almidones, harinas, caseína, gelatinas, proteínas, albúminas, betunes, acrílicos, etc.
- **Inorgánicos.-** Vidrios, bentonitas, silicatos de Mg-Al, silicatos solubles, silicatos orgánicos, sílice coloidal, alúmina coloidal, fosfatos, borofosfatos, etc.

Para su selección depende de un gran número de variables, incluyendo la necesidad de la resistencia en verde, la facilidad del maquinado, la compatibilidad con los polvos cerámicos, y naturaleza de los procesos de consolidación. Los ligantes orgánicos pueden ser quemados a bajas temperaturas, resultando una contaminación mínima, mientras que los ligantes inorgánicos llegan a formar parte de la composición.

7.6.2 Procesos de Formado.

Existen diferentes técnicas de formado de materiales cerámicos, entre algunos de los cuales se pueden citar el prensado, colado de barbotinas o slip casting, colado en cinta o tape casting, extrusión. Cada uno tiene sus ventajas y desventajas, el prensado muchas veces se limita a formas simples, al igual que el colado en cinta, en el caso de colada de barbotinas pueden obtenerse formas más caprichosas. Es bien conocido que la dispersión de los sólidos en una barbotina influye en la microestructura en verde y por consiguiente la sinterización de los cuerpos [18].

Las partículas no se empaquetan eficientemente cuando se realiza la colada con una suspensión floculada, por lo cual, resulta una densidad en verde baja y una temperatura de sinterización mayor o tiempos mayores de sinterización isotérmica para alcanzar alta densidad. Trabajos previos sobre sinterización de alúmina a 1550°C muestran que el colado con una suspensión floculada resulta un cuerpo con un tamaño promedio de grano grande y una distribución amplia durante el estado final de sinterización [19]. Sin embargo, un estudio de evolución microestructural para cuerpos de alúmina colados con suspensiones defloculadas y sinterizados a 1350°C, no muestra diferencia en la evolución de la longitud promedio de los interceptos entre los granos, o la distribución del tamaño de grano durante el estado de sinterización intermedio y final [20].

Lo homogéneo en el espesor de los cuerpos colados mediante barbotinas (suspensiones) depende también del grado de dispersión (defloculación), por lo que en este trabajo una vez que se tengan los polvos precursores de alúmina se procederá a la obtención de una barbotina adecuada para un colado homogéneo de los crisoles. Posteriormente, se procederá mediante dilatometría térmica a la determinación del ciclo térmico para el sinterizado de los crisoles. Cuando los polvos han sido clasificados de acuerdo a su tamaño, preconsolidados y homogeneizados son compactados en las formas deseadas mediante prensado, colada de barbotina, moldeado por inyección, por compresión, extrusión y métodos de formado de cinta, para ser densificados posteriormente.

Solo daremos a conocer el método de colada de barbotinas, ya que es el que se utilizó para la realización de este trabajo.

7.6.2.1 Colada.

La colada de cerámicos [21] se efectúa mediante una operación a temperatura ambiente en la cuál, las partículas cerámicas suspendidas en un líquido son coladas en un molde poroso que remueve el líquido dejando un compacto particular en el molde, existen variaciones para este proceso dependiendo de las propiedades de la suspensión, del molde y del procedimiento utilizado. La más común se denomina colada por barbotina. El principio y los controles de la colada por barbotinas son parecidos a aquellos de otras técnicas particulares de colada de cerámicos.

7.6.2.2 Colada de Barbotinas.

La colada de cerámicos [21] se efectúa mediante una operación a temperatura ambiente en la cuál, las partículas cerámicas suspendidas en un líquido son coladas en un molde poroso que remueve el líquido dejando un compacto particular en el molde, existen variaciones para este proceso dependiendo de las propiedades de la suspensión, del molde y del procesamiento utilizado. La más común se denomina colada por barbotinas.

La colada de barbotinas más comercial se lleva a cabo con partículas cerámicas suspendidas en agua y vaciadas en moldes de yeso poroso. La fluidez de la barbotina depende de la repulsión entre partículas, la viscosidad mínima esta determinada por la cantidad total de arcillas coloidales y de su naturaleza. Las condiciones óptimas [28] para una barbotina deben encontrarse experimentalmente para cada caso en particular. Se dice que si la barbotina es agitada con una varilla de vidrio, el hueco dejado por ella durante la agitación debe cerrarse inmediatamente y si se saca la varilla, la barbotina debe escurrir continuamente y formar pequeñas gotas que no deben adherirse a la superficie de la varilla. Para una arcilla el factor básico en la defluculación es la presencia de partículas coloidales que son susceptibles a la acción de aditivos químicos.

Las características que debe tener una buena barbotina son: una alta fluidez en un contenido de sólidos máximo, aunque no siempre es buena para colada una barbotina completamente defloculada, ya que tiende a pegarse al molde. La fluidez y la viscosidad adecuadas de la barbotina son controladas experimentalmente y después de esto debe investigarse su relación con el tiempo. Algunas de las reacciones que ocurren cuando una barbotina aparentemente se ve bien formada después de dejarla reposar por 24 horas son: que se forme una capa espesa en la superficie, que se espese toda la barbotina o bien que al agitarla disminuya su viscosidad.

7.6.2.2.1 Procesamiento de Polvos en la Colada de Barbotinas.

El procesamiento por colada de barbotinas comúnmente involucra acondicionamiento del tamaño de partícula, para lograr una distribución de tamaño de partícula que proporcione el empaquetamiento y uniformidad adecuados durante la colada.

El acondicionamiento del tamaño de partícula se combina en un paso con la preconsolidación, o sea, la adición de ligantes, agentes humectantes, defloculantes y aditivos para densificación, además de la preparación de la barbotina.

7.6.2.2.2 Preparación de la Barbotina.

La preparación de la barbotina normalmente se efectúa en un molino de bolas en el cual se lleva a cabo una molienda húmeda. Después de la molienda, la barbotina es cribada y en algunas ocasiones es pasada por un separador magnético para remover la contaminación de fierro. Se requiere un ajuste de la viscosidad, después de esto, la barbotina está lista para el envejecimiento, el deareado o la colada. Para comprender la preparación de una barbotina se deben entender algunos conceptos de reología.

Reología: es el estudio de las características de flujo de la materia, influyen la suspensión de partículas sólidas en un líquido y se describe cuantitativamente en términos de viscosidad.

La viscosidad es la medida [22] de la fricción del fluido, la fuerza de fricción puede interpretarse como la energía requerida para mover un objeto que se frota sobre otro. La viscosidad puede ser considerada como la fricción interna resultante cuando una capa de fluido se mueve en relación con otra capa. Un material altamente viscoso es uno que posee una fricción interna grande y éste no escurrirá ni fluirá con tanta facilidad como un material de menor viscosidad.

De acuerdo a la definición de Isaac Newton:

$$\frac{F}{A} = N \frac{dv}{dx}$$

Donde:

N = es la constante para cada material dado, y recibe el nombre de viscosidad.

dv/dx = es el gradiente de la velocidad a la cual se mueven las capas intermedias una con respecto a la otra y determina el esfuerzo cortante que experimenta el líquido al ser trabajado, esta se conoce como velocidad de corte.

F/A = indica la fuerza por unidad de área requerida para producir la fuerza cortante y es llamado esfuerzo cortante.

De acuerdo a la ecuación anterior [23], si la representación gráfica del esfuerzo cortante del fluido contra la velocidad de corte es una línea recta que pasa por el origen, los fluidos reciben el nombre de Newtonianos, en algunos casos la curva de flujo puede no ser lineal ni pasar por el origen y este comportamiento se conoce como no Newtoniano, que puede ser: pseudo-plástico, dilatante, plástico o

tixotrópico. El comportamiento *pseudo-plástico* muestra una disminución en la velocidad cuando aumenta la velocidad de corte, el comportamiento *dilatante* muestra un incremento en la velocidad cuando se incrementa la velocidad de corte. Cuando tenemos que aplicar una fuerza al material antes de producir cualquier movimiento, esta fuerza se llama valor de cadencia. Si hay una disminución en la viscosidad con el incremento de la velocidad de corte tenemos un comportamiento *plástico*. El comportamiento *tixotrópico* se da cuando tenemos un efecto de histéresis, o sea que la viscosidad a cualquier velocidad de corte en partícula dependerá de la cantidad de esfuerzo cortante que ha soportado previamente el fluido.

Cuando se tienen concentraciones bajas de partículas esféricas no ocurre interacción entre las partículas o entre las partículas y el líquido y se aplica a la relación de Einstein:

$$\frac{n}{n_0} = 1 + 2.5V$$

Donde:

n = viscosidad de la suspensión.

n_0 = viscosidad del fluido que suspende.

V = fracción en volumen de partículas sólidas.

Esta relación ideal [24] nos dice que la viscosidad final está controlada esencialmente por la fracción en volumen de sólidos. Cuando se habla de sistemas reales, la fracción en volumen de sólidos tiene el principal efecto, pero también influyen el tamaño, las cargas superficiales y la forma de las partículas. Al disminuir el tamaño de las partículas hay un aumento en la viscosidad, esto es debido a que aumenta la interacción partícula-partícula. Por otra parte las fuerzas de atracción de Van der Waals en las superficies de las partículas son generalmente lo suficientemente fuertes para afectar otra superficie dentro de un rango de 20 \AA^0 . Aún

en una suspensión relativamente diluida puede ocurrir una considerable atracción partícula-partícula y su efecto puede aumentar cuando el tamaño medio de las partículas disminuya o se incremente el porcentaje de partículas submicrónicas. Esta atracción partícula-partícula aumentará la viscosidad mediante el incremento de la fuerza requerida para mover una partícula sobre otra. Para esto es importante conocer el potencial electrocinético de las partículas, ya que al aumentar la fuerza entre las partículas aumentará la viscosidad de la suspensión.

De acuerdo a su forma, las partículas no esféricas especialmente las cilíndricas y las planas se aproximan mucho más unas a otras en una suspensión que las partículas esféricas de un volumen equivalente. Para las suspensiones con alto contenido de sólidos, la atracción partícula-partícula resulta en la formación de aglomerados. Algunas veces estos aglomerados actúan como partículas esféricas, lo que da como resultado una disminución de la viscosidad.

En otros casos, en especial para contenido de sólidos alto, los aglomerados pueden interactuar unos con otros incrementando la viscosidad. La dispersión y la aglomeración de las partículas cerámicas en un fluido están afectadas fuertemente por el potencial eléctrico en la superficie de la partícula, los iones absorbidos y la distribución de iones en el fluido adyacente a la partícula. Debido a esto es importante medir el potencial electrocinético "Potencial Z" de las partículas en suspensión, lo cual nos indicará que tan sensible es la barbotina para formar flóculos, esto también nos da una idea de que tan estables permanecen las partículas en la suspensión. En la preparación de una barbotina para colada, son consideraciones críticas la estructura química y electrónica del sólido, el pH del fluido y la presencia de impurezas.

7.6.2.2.3 Control del Proceso de Colada.

La dispersión total de polvos se controlará cuidando cada uno de los aspectos necesarios para que la suspensión tenga propiedades de flujo óptimas. De acuerdo a St. Pierre [25], algunos de los parámetros críticos que se deben controlar cuidadosamente son los siguientes:

- ☀ Constancia de propiedades.
- ☀ Viscosidad.
- ☀ Velocidad de sedimentación.
- ☀ Libertad para las burbujas de aire.
- ☀ Velocidad de colada.
- ☀ Propiedades de drenado.
- ☀ Encogimiento.
- ☀ Propiedades de liberación (del molde).
- ☀ Resistencia.

Para cada producto terminado se requiere un conocimiento detallado del trabajo, con especificaciones disponibles y certificación de los procedimientos para las necesidades relativas de cada uno de los criterios antes mencionados. Es deseable que el ingeniero tenga conocimiento de los efectos en las propiedades, del uso de los componentes y de su integración. En un sistema comúnmente tiene que existir interacción entre el usuario y el fabricante para resolver un problema de calidad. La constancia de propiedades se refiere a la reproductibilidad de la barbotina y su estabilidad como función del tiempo. La barbotina debe ser reproducida fácilmente y se prefiere que no sea sensible a ligeras variaciones en el contenido de sólidos y composición química o al tiempo de almacenamiento. La viscosidad debe ser lo suficientemente baja para lograr una velocidad de colada razonable. Una colada demasiado lenta puede traer como consecuencia variaciones de espesor y densidad, debido al asentamiento. Una colada demasiado rápida puede tener como resultado que se tapen las paredes (en una colada por drenado), la falta de control

en el espesor o el bloqueo de los conductos filtrantes del molde. La barbotina no debe atrapar aire ni sufrir reacciones químicas que produzcan burbujas de aire durante el colado. Las burbujas de aire presentes en la barbotina serán incorporadas en la colada y pueden ser defectos críticos en la densificación del material.

Cuando se ha completado la colada, la pieza empieza a secar y a encoger en el molde. Este encogimiento es necesario para lograr liberarla del molde. Si el colado se pega al molde, será dañado cuando se remueva y se retire. La liberación del molde puede aumentarse cubriendo sus paredes con un agente liberador, tal como un silicón o aceite de oliva. Sin embargo, debe reconocerse que el recubrimiento puede alterar la velocidad de colada. La resistencia del cuerpo colado debe ser adecuada para permitir que sea removido del molde, secado y manipulado antes de la operación de quemado, comúnmente se incluye en la barbotina una pequeña cantidad de ligante (<1%). Con el ligante presente, se logra una resistencia comparable a la de un gis de pizarrón. Los ligantes orgánicos son los más usados ya que estos hacen un buen trabajo, uno de los mejores es el Alcohol Polivinílico. La resistencia obtenida es adecuada para manipular y para el maquinado en verde si se requiere. Además existen una serie de problemas que pueden presentarse en una industria al elaborar la barbotina, aún cuando esta se haya estudiado previamente a nivel laboratorio, esto puede ser debido a irregularidades en la composición de las materias primas o el agua que siempre es un factor variante, sobre todo si se utiliza agua reciclada del mismo procesos, al menos que está sea desmineralizada.

7.6.2.3 Preparación del Molde.

El molde para la colada de barbotinas debe tener una porosidad controlada de tal forma que pueda remover el fluido de la barbotina mediante una acción de capilaridad. El molde también debe ser de bajo costo, el material para moldes más utilizado es el yeso [26].

Los moldes de yeso se preparan mezclando agua con yeso en polvo. Esta mezcla se vacía en un molde patrón que permite que el yeso fragüe, produciendo una superficie porosa del molde duplicando los contornos del patrón. Para formas complejas, el molde se hace en segmentos, cada uno de los cuales es ajustado para que pueda moverse después de la colada, sin dañar la delicada forma colada.

El yeso (hemihidrato) es yeso parcialmente hidratado:



La reacción es reversible; la adición del agua al yeso hemohidratado resulta en la precipitación de cristales muy finos en forma de agujas de yeso, los que se entrelazan para formar el molde. La reacción se satisface químicamente por la adición de 18% de agua, pero comúnmente se necesita más agua para dar una mezcla con fluidez adecuada para hacer el molde. Esta agua extra llena las posiciones entre los cristales de yeso durante la precipitación lo que da como resultado una porosidad capilar muy fina después de que el molde de yeso ya consolidado se seca. Esta porosidad es la que drena el agua de la barbotina durante el formado de la pieza colada. La cantidad de porosidad puede ser controlada por la cantidad de agua en exceso agregada durante la fabricación del molde de yeso. Para la colada de barbotinas normal se utiliza del 70 al 80% de agua. La velocidad de fraguado del yeso puede variar ampliamente por las impurezas.

7.6.2.3.1 Colada en el Molde.

Una vez que se ha fabricado el molde, se ha secado apropiadamente y que se ha preparado una barbotina óptima puede efectuarse la colada. Existen diversas formas de hacer el vaciado o colada y esto depende de la complejidad de los componentes y otros factores, algunos de ellas son:

 Colada simple en un molde de una pieza.

- ☀ Colada simple en un molde de varias piezas.
- ☀ Colada por drenado.
- ☀ Colada sólida.
- ☀ Colada con vacío.
- ☀ Colada con centrífuga.
- ☀ Colada con pernos (pins) no absorbentes o ejes insertados dentro del molde.

En la **colada por drenado**, la barbotina es vertida en el molde y el agua es succionada cuando la barbotina se pone en contacto con el molde, dejando un depósito de partículas empacadas que crece en la barbotina desde las paredes del molde. La barbotina se deja en el molde hasta obtener el espesor deseado, tiempo en el cual la barbotina remanente se drena del molde.

La **colada sólida** es idéntica a la colada por drenado excepto que la barbotina se agrega continuamente hasta que se logra una pieza colada sólida.

La **colada a vacío** puede hacerse en las dos versiones ya sea por drenado o en sólido. El exterior del molde se somete a vacío en todo su alrededor. En algunos casos esto incrementa la velocidad de colada y/o la uniformidad mejorando el aspecto económico y la calidad.

La **colada centrífuga** incluye la rotación del molde con el fin de aplicar mayores cargas gravitacionales de las normales y asegurarse de que la barbotina llena completamente el molde. Esto es benéfico especialmente en la colada de formas complejas.

Los moldes de colada pueden diseñarse con formas considerablemente aguadas y complejas de detalles. Un buen ejemplo son las bien conocidas figurillas de Hummel. Un ejemplo más ingenieril es el de un combustor anular de una pieza de SiC fabricada por la compañía Norton. Para esto se requirió de un molde multipiezas

con un segmento de yeso saliente, un mandril interior de yeso, un bloque base de yeso contorneado, y picos no-absorbentes para formar los hoyos. Después fue colada la forma del combustor que fue lograda con buen rango de tolerancia de las especificaciones finales mediante la colada por drenado.

7.6.3 Sinterización.

La densificación de un material compacto particular [2] es técnicamente conocida como sinterización. La sinterización es la eliminación de poros entre las partículas iniciales que está acompañada de un encogimiento del componente, al mismo tiempo se da el crecimiento y la unión de las partículas adyacentes. De acuerdo con Kingery, para que se lleve a cabo la sinterización, es necesario que existan las siguientes condiciones:

- 1) Presencia de un mecanismo de transporte de material.
- 2) Presencia de una fuente de energía para activar y mantener el transporte de material.

Los principales mecanismos de transporte son la difusión y el flujo viscoso. El calor es la fuente principal de energía, junto con los gradientes de energía debidos al contacto partícula-partícula y a la tensión superficial. Aunque los materiales cerámicos han sido usados y densificados por siglos, el conocimiento científico y el control de sinterización se han desarrollado durante los últimos 70 años. Actualmente, una forma de estudio de la sinterización se realiza mediante graficación de la densidad o los datos de encogimiento como una función del tiempo. El examen de la microestructura resultante, se define utilizando el microscopio electrónico de barrido y el microscopio electrónico de transmisión, entre otras técnicas.

La sinterización puede ser realizada por varios mecanismos. Como se muestra en la tabla 7.8, cada mecanismo puede trabajar sólo o en combinación con otro para llevar a cabo la densificación.

Tabla 7.8.- Diferentes Mecanismos de Sinterización

Tipos De Sinterización	Mecanismos De Transporte Del Material	Energía De Conducción
En fase vapor	Condensación-Evaporación	Diferencia en la presión de vapor
En estado sólido	Difusión	Diferencia en la energía libre o el potencial químico
En fase líquida	Difusión y flujo viscoso	Presión capilar y tensión superficial
En líquido reactivo	Flujo viscoso y precipitación de la solución	Presión capilar y tensión superficial

7.6.3.1 Problemas de Sinterización.

Una mala sinterización tiene efecto perjudicial en las propiedades del material. Los problemas de sinterización son detectados principalmente durante la manufactura, otros son detectados durante el procesamiento o en la inspección de control de calidad. Algunos de los problemas más comunes en sinterización son los siguientes: combado, sobrequemado, residuos de ligantes, reacciones de descomposición y transformaciones polimórficas, aunque estas últimas son causadas más bien por la ruta de enfriamiento, después de la sinterización [31].

7.7 Técnicas utilizadas para la Caracterización.

Durante el desarrollo de esta tesis se hicieron diferentes análisis y caracterizaciones de los polvos y de los crisoles obtenidos. A continuación se explica en que consisten cada uno de ellos.

7.7.1 Análisis Dilatométrico.

El análisis dilatométrico permite conocer los cambios dimensionales que sufren los materiales durante su calentamiento, estos cambios son ocasionados generalmente por transformaciones de fase en el material, pérdida de masa o bien por un proceso de sinterización. La figura 7.9 es un dilatómetro marca THETA DILATRONIC, el cual fue utilizado durante el desarrollo experimental.



Fig. 7.9 Dilatómetro.

7.7.2 Difracción de rayos X (DRX).

Esta técnica esta basada en las propiedades de difracción que presentan los materiales cristalinos cuando se les hace incidir un haz de RX y en que cada sustancia analizada produce un patrón de difracción característico.

Principios del método: los rayos X comprenden a la radiación electromagnética cuya longitud de onda λ es tal que $0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$. Cuando esta radiación electromagnética incide sobre un plano cristalográfico, el fenómeno de interferencia de los rayos X originado por la red cristalina se puede representar de la siguiente manera.

Los rayos que parten de ánodo del tubo, rayos primarios, inciden sobre el cristal. Las partículas materiales del cristal, por efecto de estos rayos primarios, empiezan a oscilar y a emitir rayos de la misma longitud de onda, pero de intensidad menor, denominados secundarios todas las fuentes coherentes interfieren, de alguna manera, para dar una onda resultante correspondiente a la familia de planos atómicos. La onda difractada en una dirección dada, resulta de las ondas provenientes de cada uno de los átomos. La onda difractada en una dirección dada, resulta de las ondas provenientes de cada uno de los átomos del cristal; si todas las ondas elementales están en fase sobre un plano perpendicular a la dirección considerada, sus amplitudes se suman y la intensidad resultante es grande.

El resultado del bombardeo electromagnético es un patrón de difracción que es característico para cada átomo y depende de la naturaleza del mismo. El patrón contiene picos característicos, midiendo su intensidad y la forma se puede conocer el grado de cristalinidad del material analizado. Este método se basa en la ley de Bragg;

$$2d \sin \theta = \lambda n$$

Esta ecuación permite evaluar las distancias entre planos haciendo incidir un haz de rayos X, siempre y cuando se conozca la longitud de onda de la radiación utilizada ($\lambda_{\text{Cu}}=1.54\text{\AA}$). de esta manera, la técnica de difracción de rayos X se utiliza para obtener información acerca de la estructura y composición de un material cristalino. La figura 7.10 es un difractómetro marca SIEMENS modelo D-500.



Fig. 7.10 Difractómetro de rayos X.

7.7.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

El objetivo central del análisis de MEB fue caracterizar la microestructura tanto de los polvos como de los crisoles, determinado su morfología. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundario. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más. La figura 7.11 es un microscopio marca JEOL modelo JMS-6400.



Fig. 7.11 Microscopio electrónico de barrido.

7.7.4 Medición de Tamaño de Partícula.

La técnica que se utiliza es de fotesedimentación de una suspensión de bajo contenido de partículas, que se mantienen suspendidas mediante vibración ultrasónica efectuada antes del llenado de la celda de medición. El equipo puede realizar las mediciones por centrifugación o por gravitación, en esta tesis las mediciones se llevaron a cabo por el medio de centrifugación de partículas.

La calibración del analizador se hace con un blanco, este es agua destilada y desionizada; el agua también será el líquido dispersante de las partículas. Los datos que se introducen al equipo para hacer la medición son: la viscosidad del medio dispersante, la densidad del medio dispersante, la densidad de la muestra, los diámetros máximo y mínimo esperados, los intervalos de medición y la velocidad de centrifugación, que es ajustada de acuerdo al tiempo en el cual se lleva a cabo la medición del tamaño de partícula, este tiempo no debe ser muy grande. La viscosidad del medio dispersante, en este caso es agua y es de 1 centipoise y la densidad es de 1 gr/cm^3 , la densidad de la muestra es de 3.98 de acuerdo a bibliografía.

Para las mediciones se prepararon suspensiones muy diluidas; para una mejor dispersión y distribución de partículas, la suspensión se somete a vibración, en un vibrador ultrasónico HORIBA con 20 watts de potencia y 20 kilohertz, el vibrador en forma de lápiz es introducido en un vaso de precipitados donde se encuentra la suspensión. El tiempo de vibración no debe ser mayor de 60 seg., ya que esto puede ocasionar un cambio en las propiedades del material o el rompimiento de las partículas. Posteriormente, se llenan las celdas de medición con la suspensión, se coloca la celda con el blanco y la celda de la muestra en el analizador, el equipo, realiza la medición en el tiempo estipulado para la muestra y en el registrador se obtienen los resultados de distribución de tamaño de partícula, porcentaje acumulativo y porcentaje de frecuencia de tamaños.



Fig. 7.12 Equipo Analizador de Partículas.

7.7.5 Densidad Aparente y Porosidad Aparente.

La densidad aparente y porosidad aparente o abierta, son unas de las propiedades principales de los materiales cerámicos como ladrillos refractarios, conformados, etc. Estas propiedades son usadas comúnmente en la evaluación y comparación de productos de calidad y como parte de un criterio para la selección y uso de algunos

productos cerámicos sobre una variedad de aplicaciones industriales. Los métodos de pruebas estándares de la ASTM son utilizados para determinar estas propiedades y otras como absorción de agua y gravedad específica aparente.

- La densidad, ρ , de un cuerpo se define como la masa por unidad de volumen. Similarmente, el peso específico se define como el peso por unidad de volumen. Para un cuerpo homogéneo (es decir, aquel para el cual sus propiedades son iguales en todas sus partes), la densidad es una característica de la sustancia de la que el mismo está compuesto. La densidad es una típica magnitud intensiva, es decir, una magnitud que no depende de la cantidad de materia que compone al cuerpo, sino sólo de su composición.
- Densidad aparente. La relación entre la masa en el aire de un volumen dado, incluyendo sus poros saturables y no saturables, (pero sin incluir los vacíos entre las partículas) y la masa de un volumen igual de agua destilada libre de gas a una temperatura establecida.
- Densidad aparente (SSS). La relación entre la masa en el aire de un volumen dado, incluyendo la masa del agua dentro de los poros saturables, (después de la inmersión en agua durante aproximadamente 24 horas), pero sin incluir los vacíos entre las partículas, comparado con la masa de un volumen igual de agua destilada libre de gas a una temperatura establecida.

Ecuaciones utilizadas para el cálculo de la densidad aparente:

- Volumen exterior, V (cm^3) - Se obtiene sustrayendo el peso suspendido del peso saturado, ambos en gramos:

$$V, \text{cm}^3 = (W - S)(1\text{gr}/\text{cm}^3)$$

- Volumen de poros abiertos y porciones inaccesibles-

$$\text{Volumen de poros abiertos, cm}^3 = (W - D)(1\text{gr/cm}^3)$$

$$\text{Volumen de porciones inaccesibles, cm}^3 = (D - S)(1\text{gr/cm}^3)$$

- Porosidad aparente, (P)- Esta se expresa como un porcentaje de la relación del volumen de los poros abiertos en el espécimen a su volumen exterior:

$$P, \% = [(W - D)/V] * 100$$

- Absorción de agua, (A)- La absorción de agua se expresa como el porcentaje de la relación del peso del agua absorbida del espécimen seco:

$$A, \% = [(W - D)/D] * 100$$

- Densidad Aparente, B (g/cm^3)- Es el cociente de su peso en seco dividido por el volumen exterior, incluyendo poros:

$$B, \text{g/cm}^3 = (D/V)(1\text{gr/cm}^3).$$

7.7.6 Densidad Relativa o Verdadera.

Esta densidad es obtenida directamente de las mediciones mediante el método de Arquímedes, la cual toma en cuenta sólo la cantidad de masa del espécimen y unidad de volumen, sin considerar porosidades, abierta o cerrada. La medida de la densidad supone cuantificar la masa del cuerpo utilizando una balanza y haciendo las correcciones correspondientes. La medida del volumen se hace geoméricamente en el caso de sólidos regulares, o por desplazamiento de agua al sumergirlo cuando

el sólido es insoluble en agua. En este último caso hay que tener en cuenta la corrección de la densidad del agua con la temperatura. El picnómetro permite medir la densidad relativa o verdadera de un líquido o sólido respecto al agua por comparación entre el peso del picnómetro lleno de líquido o sólido en estudio y el peso del aparato lleno de agua destilada.

8.- JUSTIFICACIÓN

El avance tecnológico de nuestro país requiere producir materiales avanzados indispensables para el desarrollo del país, la mayoría de ellos se importan a costos elevados, por lo que en este proyecto plantea el uso de una ruta viable para la obtención de crisoles de alúmina, debido a que esta es un material con excelentes propiedades como: buena resistencia al choque térmico, alta resistencia al desgaste, buena tenacidad y dureza. La alúmina se usa para la elaboración de diverso cuerpos cerámicos como: crisoles, resistencias para muflas, películas protectoras de la corrosión, hornos de fundición, tubos y cubiertas de termopares. La materia prima utilizada para la obtención de la fase precursora (pseudoboehmita) el sulfato de aluminio grado industrial.

9. OBJETIVOS.

General

- ❖ Elaborar crisoles de alúmina utilizando como materia prima pseudoboehmita obtenida a partir de sulfato de aluminio grado industrial.

Específicos

- ❖ A partir de la síntesis de la pseudoboehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), obtener polvos precursores de alfa-alúmina que sirvan para el formado por colado de barbotinas de los crisoles de alúmina. Controlando la temperatura durante la síntesis para obtener la fase de la pseudoboehmita.
- ❖ Sembrar la pseudoboehmita con semillas de alfa-alúmina para tener un mejor control microestructural y mayor densificación.
- ❖ Determinar las condiciones para obtener una barbotina con fluidez mediante la adición de aditivos dispersantes variando el porcentaje. Y el tiempo de molienda en la alúmina.
- ❖ Mediante dilatometría, determinar las condiciones de calcinación de la pseudoboehmita y la sinterización de los crisoles.
- ❖ Caracterizar los polvos y los crisoles sinterizados mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB).
- ❖ Determinar la densidad aparente de los crisoles obtenidos mediante el método de Arquímedes.

10. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se describe el procedimiento experimental desarrollado en este proyecto, el cual se divide en dos etapas generales. En la primera de ellas se lleva a cabo la síntesis de la alúmina. La segunda etapa del proyecto tiene que ver con la formación de los crisoles de alúmina, realizando tres rutas diferentes para llevar a cabo la mejor formación de los crisoles y la más económica.

Primeramente, se hará una breve descripción de las materias primas utilizadas para la preparación de los polvos precursores, así como, para las suspensiones y, posteriormente, los tratamientos que fueron sometidos para llevar a cabo la formación de los crisoles de alúmina.

10.1 Primera etapa del desarrollo experimental de la síntesis de la α -alúmina.

En la figura 10.1 se presenta esquemáticamente la metodología experimental seguida en la primera etapa de esta tesis, en ella se hace referencia a las caracterizaciones a las cuales fueron sometidas.

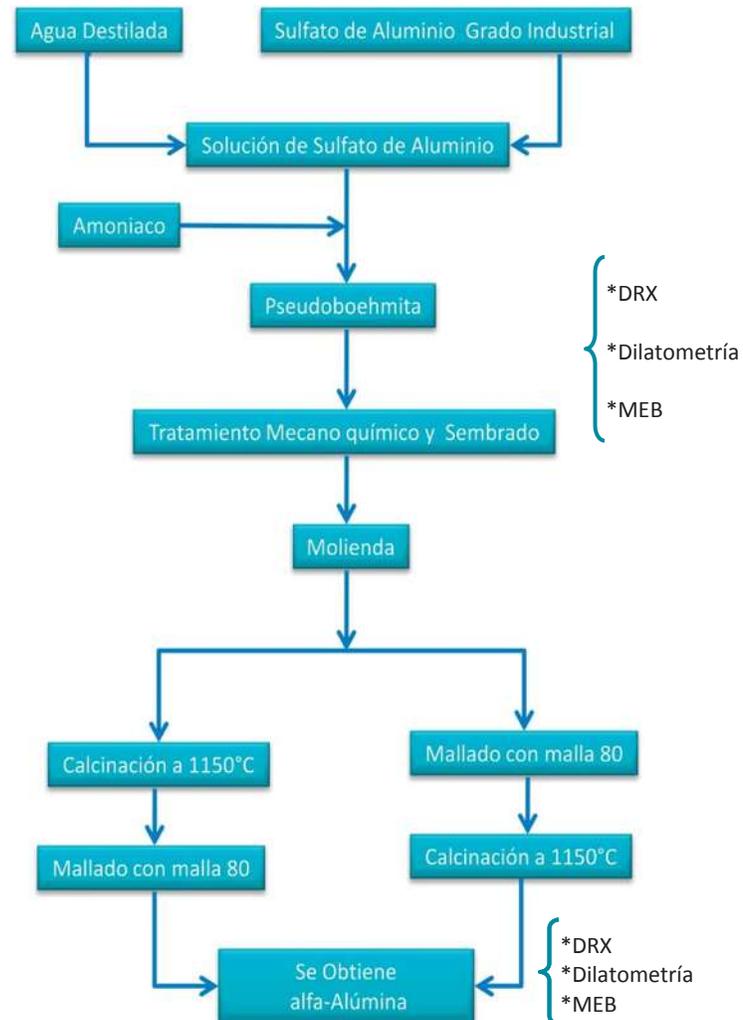


Fig. 10.1 Diagrama de bloques de la primera etapa del proceso experimental para obtener la pseudoboehmita (α -alúmina).

NOTA: *Caracterizaciones que se hicieron en esa parte del proceso.

10.1.1 Materia Prima.

La materia prima empleada es el sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) grado industrial, se preparó una solución saturada de esta sal, utilizada para la síntesis de la pseudoboehmita. Esta sal debe estar libre de humedad por lo que se metió a una estufa de secado a 100°C por 12 horas.

10.1.2 Preparación de la Solución Precursora.

Se pesan 200 gr., de la sal de sulfato de aluminio por litro de agua destilada. Se calienta el agua a 70°C y se mezclan vigorosamente con un agitador mecánico por 2 horas manteniendo la temperatura constante. A esta concentración la solución es saturada. Esta solución se deja en reposo por 3 días para que se sedimente el sulfato de aluminio que no se disolvió. Posteriormente se decanta para eliminar los residuos. Para el proceso se preparo una solución de 10 l. En la fig. 10.2 se muestran la solución antes y después de decantar.



Fig. 10.2 Solución de sulfato de Aluminio sin decantar y decantada.

10.1.3 Proceso de obtención de la fase precursora (Pseudoboehmita).

La pseudoboehmita se obtiene mediante desulfatación alcalina de las sales básicas del proceso o de la desulfatación alcalina de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ neutro en solución amoniacal [11]. En la figura 10.3, se muestra el proceso para obtener la pseudoboehmita.



Fig. 10.3 Proceso de obtención de pseudoboehmita

El proceso consiste en lo siguiente:

En un matraz de tres bocas se le adiciona $\frac{1}{4}$ de agua destilada con respecto a la cantidad que se vaya a gotear de la solución de sulfato de aluminio obtenida anteriormente, en este caso se utilizó un volumen de 250 ml de agua destilada, la cual se calienta a 50°C , y en otra parrilla se calienta 2000 ml de agua destilada en un matraz. Se coloca en otro matraz de 1000 ml la solución de sulfato de aluminio y se introduce la manguera de la bomba peristáltica la cual realizará el goteo de la solución, el extremo de esta manguera se coloca en la boca de en medio del matraz

de tres bocas. En la boca del lado izquierdo se coloca el termómetro y en la boca del lado derecho se coloca la manguera que inyecta gas amoníaco. En donde va colocado un termómetro se adaptada una entrada especial a la cual se conecta una manguera la cual es colocada en el matraz de 2000 ml con la finalidad de que el exceso de amoníaco no sea desperdiciado, se obtendrá agua amoniacal saturada, como se muestra en la figura 10.4.



Fig. 10.4 Agua amoniacada y agua destilada

Cuando el agua del matraz de tres bocas llega cerca de los 50°C, y el matraz de 2000 ml cerca de 60°C, se abre la llave del gas amoníaco y este es inyectado al matraz de tres bocas, esto provoca una reacción exotérmica la cual eleva la temperatura hasta 70°C, el burbujeo de gas debe ser controlado de tal manera que no sea retenido en el agua. Durante este proceso el agua debe ser agitada. Se deberá comprobar que el agua contenida en el matraz de 2000 ml no sea absorbida hacia el matraz de tres bocas. Se deberá alcanzar un pH > 10 con el burbujeo con gas amoníaco a la solución. Cuando se alcanza la temperatura de 70°C y un pH > 10 se inicia el goteo de la solución de sulfato de amoníaco con una velocidad de nivel 2, al contacto con el agua amoniacal saturada se torna turbia de color blanco, como se puede observar en las figuras 10.5 y 10.6, durante el goteo se deberá vigilar que la

temperatura se mantenga estable a 70°C para asegurar que se este obteniendo pseudoboehmita. Para el volumen de 1000 ml de solución de sulfato de aluminio el tiempo apropiado es de 45 min.

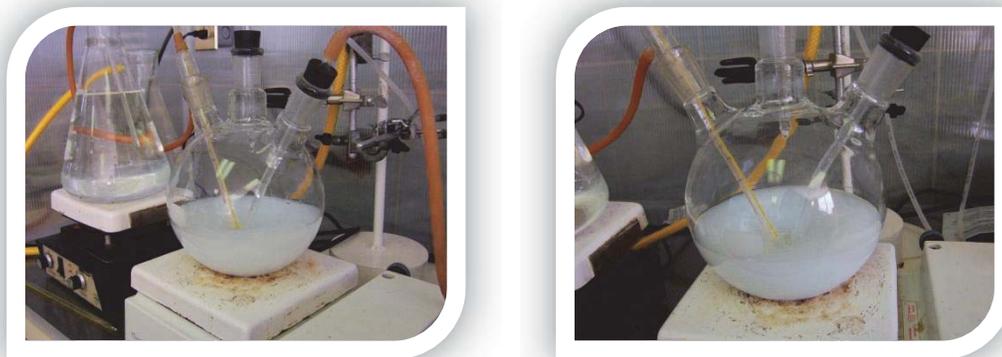
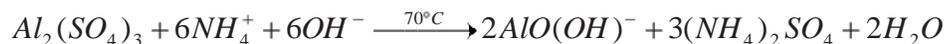


Fig. 10.5 y 10.6 Calentamiento, agitación e inyección de amoniaco para la obtención de pseudoboehmita

En esta parte del proceso, se lleva a cabo una reacción de hidrólisis selectiva, la cual requiere que los reactantes involucrados estén sujetos a una agitación vigorosa permanente, para asegurar una reacción uniforme y un contacto íntimo de estos. La reacción que ocurre cuando el gas es inyectado en el agua es:



Al gotear la solución la reacción que ocurre es:



La reacción produce un sol de óxido hidratado de aluminio el cual se manifiesta en el matraz cuando su contenido toma un aspecto lechoso (ver figura 10.7). Es recomendable no olvidar que esta parte del proceso es la más importante de controlar y observar, puesto que es el punto clave para obtener las propiedades de

pseudoboehmita buscadas. Variaciones en las condiciones de reacción conducen a la formación de otros cristales tales como bayerita, gibbsita o nostrandita, en lugar de pseudoboehmita.

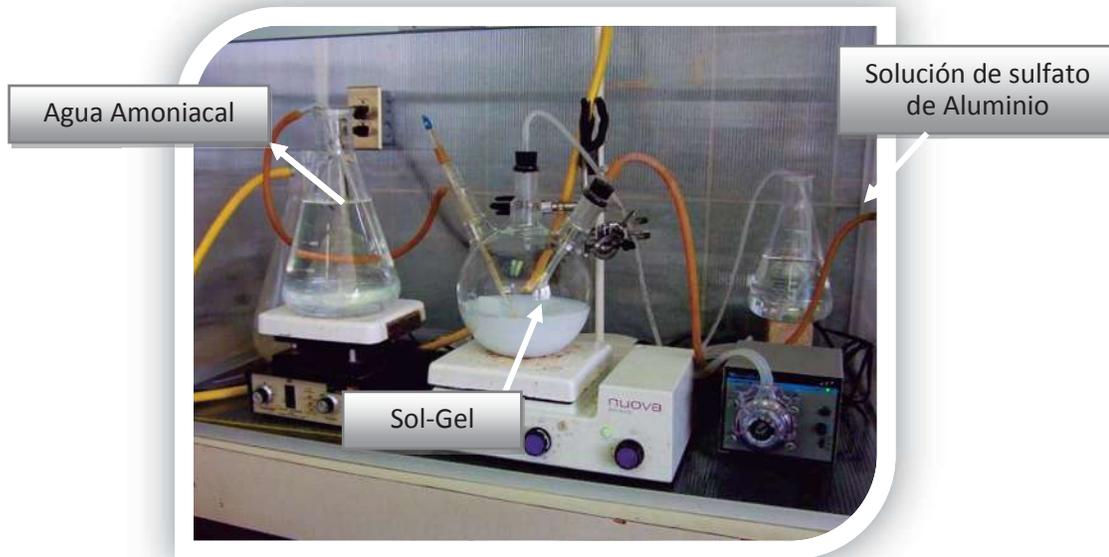


Fig. 10.7 Estructura del Proceso.

Al terminar el goteo la bomba peristáltica es conectada a un vaso de precipitados que contiene agua destilada, esta es goteada a mayor velocidad, con el objeto de limpiar la manguera, mientras se mantiene agitando la solución a una temperatura de 70°C .

El sol que se formó se filtra con un embudo Buchner, para separarlo. Se vacía la solución del matraz de tres bocas de manera homogénea en el embudo como se muestra en la figura 10.8.



Fig. 10.8 Proceso de filtración del gel

Mientras se realiza el filtrado, el agua amoniacal saturada contenida en el matraz de 2000 ml es ajustada a una temperatura de 70°C y un pH > 10, esta agua es utilizada para lavar la torta de gel y eliminar el sulfato que todavía tenga esta. Se pone a calentar 2000 ml de agua destilada con ayuda de una parrilla.

Al realizar el filtrado se forma una torta, la cual se lava con agua amoniacal preparada a las mismas condiciones de pH y temperatura usadas en la filtración y en cantidad suficiente (aproximadamente la mitad de la cantidad que se goteó), posteriormente se enjuaga con agua caliente a 70° para quitar el amoniaco presente, es repartida sobre la torta de manera homogénea, evitando que esta se levante cuando todavía no termina de extraer el agua y agrietarse cuando ya no tenga tanta agua. Esto es con la finalidad de asegurar que el sulfato es eliminado homogéneamente en toda la torta manteniendo el mismo espesor y evitando que por las grietas se vaya el agua amoniacal saturada. Si aparecen las grietas, son cerradas a presión con ayuda de una espátula de acero inoxidable.

Ya terminado el lavado con agua amoniacal saturada, se procede a realizar lavados con agua desionizada caliente, se realizan 5 lavados de 200 ml. Se debe procurar también que la torta no sea levantada por el agua y que no se agriete.

A las últimas gotas del filtrado se les hace la prueba de sulfatos mezclándolas con una solución de cloruro de bario al 5% en un tubo de ensayo. La presencia de turbiedad indica que hay sulfatos en la torta de pseudoboehmita y se procede a un repulpe, el cual consiste en dispersar la torta resultante en suficiente agua caliente y amoniacal (temperatura entre 65–70°C y pH > 10), manteniendo las condiciones de operación alrededor de 15 minutos; se vuelve a lavar la solución con agua amoniacada y después con agua destilada, se hace la prueba de sulfatos, si sale positiva se vuelve a repulpar y lavar hasta que la prueba resulte negativa. Entonces, la torta se lleva a secar a 80°C y posteriormente hacerle la prueba de agua estructural. En la figura 10.9 podemos observar como sale la torta de la pseudoboehmita después del secado.



Fig. 10.9 Torta de pseudoboehmita secada a 80°C

Una vez obtenida la pseudoboehmita seca, se muele en un mortero hasta obtener un polvo fino, se caracterizó mediante difracción de rayos X, análisis de dilatometría y microscopía electrónica de barrido. Además, se realizó un balance de masa al proceso para conocer su rendimiento.

10.1.4 Preparación de las semillas de α - Al_2O_3 .

La α - Al_2O_3 utilizada como siembra es una alúmina de alta pureza (>99.99%) marca TAIMICRON TM-10 con un área superficial específica de $10 \text{ m}^2/\text{gr}$ y una densidad de $3.92 \text{ gr}/\text{cm}^3$. Los pasos que se siguieron para separar las partículas más finas fueron los siguientes:

- ❖ Se colocaron 20 gr de α - Al_2O_3 de alta pureza en 1000 ml de agua destilada, ajustando a un pH de 2.2 con HNO_3 .
- ❖ La suspensión se agitó ultrasónicamente durante 15 min (fig.10.10) y se dejó reposar durante 10 días.
- ❖ Por medio de decantación se separaron las partículas que estaban en el fondo.

En la suspensión obtuvo un tamaño de partícula de $0.16 \mu\text{m}$. La distribución del tamaño de partícula se determinó en un equipo marca HORIBA CAPA-300.



Fig. 10.10 Suspensión de α - Al_2O_3 en ultrasonido.

10.1.5 Tratamiento Mecano-químico y sembrado.

Para poder llevar a cabo el tratamiento mecano-químico se utilizó: polvos de pseudoboehmita, ácido nítrico, agua destilada y las semillas de α -alúmina como se muestra en la figura 10.11.



Fig. 10.11 Material para llevar a cabo el proceso Mecano-químico.

Para tratamiento mecano-químico se hicieron los cálculos para 200 y 300 meq de HNO_3 /mol de alúmina siendo los siguientes:

Para 200 meq de HNO_3 .

$$\frac{\text{HNO}_3}{\text{mol Al}_2\text{O}_3} = 200 \text{ meq}$$

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{w}{PM} = \frac{1.6451 \text{ gr}}{101.96 \text{ gr/mol}} = 0.0161 \text{ mol}$$

Donde:

$n_{Al_2O_3}$ = Moles de α -alúmina.

w = Peso de α -alúmina seca.

PM = Peso molecular de α -alúmina.

meq = Miliequivalentes químicos.

$$n_{eq} = NV$$

Donde: n_{eq} = Número de equivalentes químicos.

N = Normalidad

V = Volumen

$$meq = \left(\frac{n_{Al_2O_3}}{1000} \right) (200)$$

$$meq = \left(\frac{0.0161 \text{ mol}}{1000} \right) (200) = 0.00323$$

$$gr \text{ HNO}_3 = meq \left(\frac{gr}{eq} \right)$$

$$gr \text{ HNO}_3 = meq * PM$$

$$gr \text{ HNO}_3 = 0.00323(63.02) = 0.2034 \text{ gr}$$

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Donde: ρ = Densidad del HNO_3 .

m = Peso del HNO_3 .

V = Volumen de HNO_3 .

$$\rho_{\text{HNO}_3} = 1.4 \text{ gr/cm}^3$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{0.2034 \text{ gr}}{1.4 \text{ gr/cm}^3} = 0.1453 \text{ cm}^3$$

Los 0.1314 ml de HNO_3 serían si el ácido estuviera al 100%, pero sin embargo, no es así, el ácido se encuentra al 62.2% de concentrado. Por lo tanto, el volumen real de HNO_3 es de **0.2324 ml**. Los cálculos se hicieron de igual manera para 300 meq.

El tratamiento mecano-químico consiste en adicionar HNO_3 a la pseudoboehmita en una relación de 300 meq $\text{HNO}_3/\text{mol Al}_2\text{O}_3$ basado en la cantidad que daría de α -alúmina, de acuerdo a los resultados anteriores. Al comenzar a adicionar el ácido y el agua, la pseudoboehmita va adquiriendo un aspecto gelatinoso. Una vez que fue homogenizada bien toda la pseudoboehmita, se le agrega 2.5% de las semillas obtenidas ($0.16 \mu\text{m } \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) en base a la cantidad de pseudoboehmita, dispersando todo. Como se puede ver en las siguientes figuras 10.12 y 10.13.



Fig. 10.12 Tratamiento mecano-químico y Fig. 10.13 Tratamiento agregando la siembra.

Se pone en agitación y calentamiento ($70\text{-}80^\circ\text{C}$) la suspensión por 30 min, para tener una mejor dispersión. Por último se agita por 5 min con el agitador ULTRA-Turrax marca IKA-WERKE en el nivel 3 (13500 rpm), como se muestra en la figura 10.14.

La suspensión se vacía en un refractario, como se ilustra en la figura 10.15, se introduce en la estufa a una temperatura de 100°C para vaporar toda el agua, lo cual se puede observar en las figuras 10.16 una vez ya seco.

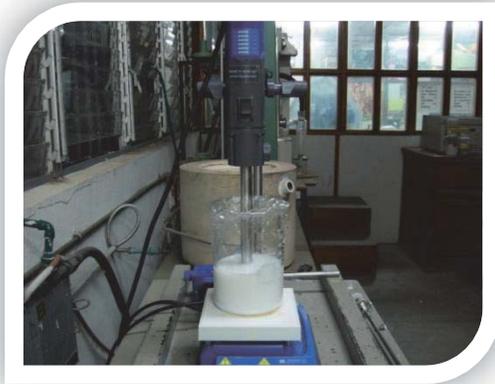


Fig. 10.14 Suspensión con siembra en agitación mecánica y

Fig. 10.15 Suspensión con siembra lista para evaporar.



Fig. 10.16 Pseudoboehmita con siembra después de haberse evaporado el agua.

10.1.6 Molienda.

El proceso de molienda de la pseudoboehmita después del tratamiento mecano-químico, se muele la pseudoboehmita en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino a malla # 80, para partir de un tamaño de partícula uniforme. A los polvos se les hizo análisis dilatométrico.

10.1.7 Calcinación.

Los hidróxidos de aluminio, sufren cambios volumétricos, provocados por la pérdida de masa y transformaciones de fase que se presentan durante su calentamiento. Estas características que presentan todos los hidróxidos de aluminio ocasionan que cuando estos son sinterizados de forma directa, sea necesario una temperatura alta de sinterización para eliminar la porosidad intergranular [13], desarrollada durante el calentamiento, y así obtener una alta densificación.

Aún, cuando en la sinterización directa de fases metaestables se han reportado algunas estrategias mediante las cuales se ha eliminado el desarrollo de una microestructura de poro vermicular y la reducción de a temperatura, tales como el sembrado de semillas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [15], estas aún presentan algunas desventajas para su aplicación en un proceso práctico, estas desventajas tienen que ver con la significativa contracción y el exagerado crecimiento de grano producido en estos materiales. Un método más efectivo es el control de la morfología de las partículas de los hidróxidos precursores [27]. Por otra parte la pérdida de masa y la gran contracción implica contar con un excelente control del ciclo de sinterización, para evitar la formación de fisuras y poder controlar las dimensiones para producir materiales con propiedades homogéneas.

Todas estas dificultades condujeron a decidir calcinar previamente los polvos de pseudoboehmita con la finalidad de poder transformados parcial o totalmente a la fase estable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Para determinar la temperatura y el tiempo de calcinación de la pseudoboehmita se tomaron en cuenta los resultados de la caracterización por dilatometría térmica. La calcinación se llevo a cabo a una temperatura de 1150°C por un período de una hora y una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, el equipo utilizado para la calcinación fue una mufla marca VULCAN (fig. 10.17).



Fig. 10.17 Mufla marca VULCAN.

A la pseudoboehmita se le realizo un estudio por dilatometría para determinar los cambios dimensionales asociados a sus transformaciones de fase durante el calentamiento. De esta forma es posible conocer el rango de temperaturas en el cual alcanza la fase estable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Para realizar este estudio se formaron pastillas de $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$. El equipo utilizado para el análisis fue un dilatómetro marca THETA DILATRONIC, que utiliza un monocristal de zafiro como referencia. El análisis fue realizado en un rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta 1300°C con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tanto de la pseudoboehmita como de la α -alúmina se analizaron por rayos X en un difractómetro marca SIEMENS modelo D-500 para identificar las fases presentes. Se utilizó radiación monocromática de cobre a 40 KV y 40 mA, barriendo las muestras en un rango 2 theta de 2° a 70° con una velocidad de $2^\circ/\text{min}$.

Para observar las muestras por microscopia electrónica se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JMS-6400. Se analizaron los polvos de pseudoboehmita, así como, los de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ las cuales a su vez fueron metalizadas previamente aplicándoles una capa de oro en un evaporador marca EDWARDS.

10.2 Segunda etapa del desarrollo experimental para la obtención de crisoles.

En esta sección se describirá el procesamiento para la formación de los crisoles con la α -alúmina obtenida anteriormente, así como la caracterización realizada a los cerámicos de alúmina producidos, mediante tres rutas diferentes, como se muestra en la figura 10.18.

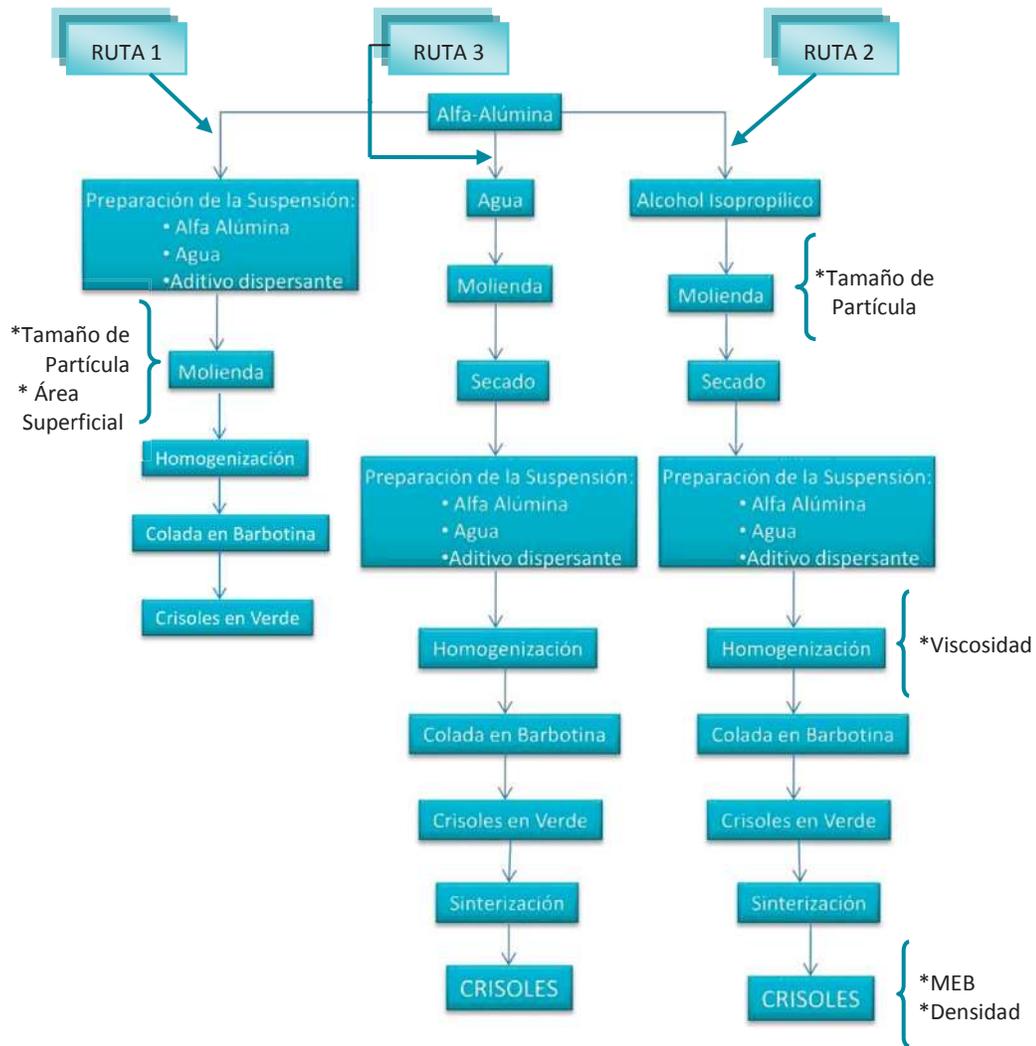


Fig. 10.18 Diagrama de bloques de la segunda etapa experimental para la obtención de crisoles.

NOTA: *Caracterizaciones que se hicieron en esa parte del proceso.

10.2.1 Procesamiento mediante la Ruta 1:

10.2.1.1 Formación de la Barbotina.

Con la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida, se preparó una suspensión al 40% en peso en sólidos y el 0.1% en peso del ligante (polimetacrilato de sodio Darvan 7). Esta suspensión estuvo en agitación por 30 min



Fig. 10.19 Formación de la barbotina.

10.2.1.2 Molienda y Homogenización.

La suspensión fue vaciada a un molino de atrición para llevar a cabo la molienda durante 3 hrs (fig. 10.20), midiendo su tamaño de partícula a cada hora. Después la suspensión fue vaciada y retiradas las bolas con las que se molió la suspensión. Esta suspensión estuvo en agitación por 30 min para homogenizar (fig. 10.21) y poder llevar a cabo la colada de barbotinas.



Fig. 10.20 Molienda por atrición y Fig. 10.21 Suspensión en homogenización.

10.2.1.3 Preparación del Molde.

Para la elaboración del molde, se preparó una mezcla de yeso de París, agregando inicialmente 36 ml de agua en 200 gr de yeso y añadiendo más agua hasta tener una mezcla homogénea entre el 20-30% de sólidos.

Esta mezcla fue colada sobre el molde en forma de crisol, cubriendo el perímetro del molde una base de plástico, el molde y el plástico base fueron impregnadas con aceite para evitar que se peguen al yeso, también se cuidó de que no se formaran burbujas al momento de hacer la colada, esto se hizo para evitar imperfecciones en el molde. El molde y el plástico base fueron removidas en cuanto el yeso se consolidó. Después de esto y para que el yeso pudiera ser utilizado se dejó secar durante 48 horas a temperatura ambiente (fig. 10.22), el molde de yeso no debe ser calentado para evitar grietas o la ruptura total.



Fig. 10.22 Moldes listos para colar.

10.2.1.4 Colada de Barbotinas.

La suspensión bien homogenizada, fue vaciada en los orificios de los moldes de yeso para llevar a cabo la colada de barbotinas. El crisol fue removido del molde en cuanto se encontraba formado y poco densificado, o sea cuando se formaba un pequeño espacio entre la pared del molde y el contorno del crisol. Esto es lo que se conoce como formado en verde. Una vez removidos los crisoles de los moldes de yeso, se percato de que había un problema de formado, ya que los crisoles se observaron delgados de la pared y muy gruesos del fondo, por lo que se decidió optar por otra ruta.



Fig. 10.23 Colada de Barbotina

10.2.3 Procesamiento mediante las Rutas 2 y 3:

Las rutas 2 y 3 fueron similares en su procedimiento, el único cambio fue el solvente utilizado en la molienda. Para la ruta 2 se utilizó alcohol Isopropílico y para la ruta 3 se utilizó agua.

10.2.3.1 Molienda.

La molienda se realizó en un molino de atrición durante tres horas (fig. 10.24). Preparando la mitad del volumen del molino con una relación bolas/muestra de 1.2 y un 20% en volumen de sólidos. Como antes ya mencionado en la ruta 2, se utilizó alcohol Isopropílico y en la ruta 3 agua para poder llevar a cabo la molienda.

Una vez transcurrido las tres horas de molienda se vació en unos refractarios (fig. 10.25) y se colocó en una estufa a 80°C para evaporar el solvente.



Fig. 10.24 Molienda húmeda y Fig. 10.25 Alúmina molida después de secado.

Mediante el equipo marca HORIBA CAPA-300 se analizó el tamaño de partícula a cada hora de los polvos molidos y se realizó la observación microscópica mediante el microscopio JEOL 6400 se analizó su morfología, también se determinó el área superficial específica BET en el equipo QUANTASOBR Jr.

10.2.3.2 Formación de la Barbotina y Medición de Viscosidad.

Con los polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos de la molienda, se preparó una suspensión conteniendo el 40% en peso en sólidos, esta suspensión fue homogenizada y defloculada con polimetacrilato de sodio (Darvan 7), como se muestra en la figura 10.26.

Las mediciones de viscosidad de la suspensión se hicieron variando el % en peso del ligante Darvan 7 en un rango de 0.1 a 1% en peso, respecto a la alúmina, la variación de corte fue de 20, 50 y 100 rpm. Para obtener los valores adecuados de viscosidad de las muestras, se hicieron los cálculos correspondientes para cada eje, con la variaciones de corte mencionadas.

Los experimentos de medición de viscosidad se llevaron a cabo en un viscosímetro Brookfield [22] el cual está diseñado para dar un registro continuo de viscosidad, proporcionando una lectura directa de ésta en centipoises. El equipo proporciona una medida del torque ejercido debido a la viscosidad del fluido en un eje que gira en el fluido a una velocidad seleccionada. Un retrosensor de fluido está conectado a un transmisor reológico que convierte el torque del resorte en una presión de aire (0.34 a 0.24 psi.) en forma lineal y transmite los cambios de presión a un indicador-registrador. Las combinaciones de eje y velocidades proporcionan la medida en un amplio grado de viscosidades. La calibración del aparato se llevó a cabo con un aceite estándar de viscosidad 500 marca Brookfield, que tiene una

viscosidad de 495 centipoises a 25°C, esta calibración se llevo a cabo para todos los tamaños de los ejes y las diferentes velocidades de corte.

10.2.3.3 Colada de Barbotinas.

Las suspensiones ya preparadas, fueron vaciadas en los orificios de los moldes de yeso para llevar a cabo la colada de barbotinas, como se muestra en las figura 10.26 y 10.27, las suspensiones contienen un 40% de sólidos y se adiciono el 0.7% de Darvan 7 de acuerdo a los resultados obtenidos en los experimentos de reología. El crisol fue removido del molde en cuanto se encontraba formado y poco densificado, o sea cuando se formaba un pequeño espacio entre la pared del molde y el contorno del crisol. Esto es lo que se conoce como formado en verde. Los crisoles fueron secados durante 24 horas a temperatura ambiente. Para liberar los aditivos orgánicos utilizados, se procedió a calcinarlos un horno marca VULCAN (fig. 10.28), a una temperatura de 500°C a una velocidad de secado de 5°C/min, permaneciendo 5 min, después de las cuales los crisoles se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente.



Fig. 10.26 Colada de Barbotinas y Fig. 10.28 Horno Vulcan



Fig. 10.27 Crisoles en formación.

10.2.3.4 Sinterización de los Crisoles.

Los crisoles ya consolidados fueron colocados en un horno KANTHAL de alta temperatura (fig. 10.29), la velocidad de calentamiento del horno fue de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar una temperatura de 1600°C . La sinterización de los crisoles se llevo a cabo durante 1 hora a 1600°C . En la figura 10.30 se muestran los crisoles una vez sinterizados. La velocidad de enfriamiento del horno fue de $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ inicialmente, disminuyendo su velocidad con el enfriamiento hasta llegar a la temperatura ambiente. A los crisoles sinterizados se les analizo la morfología por MEB.



Fig. 10.29 Crisoles en sinterización y Fig. 10.30 Crisoles Sinterizados.

Los crisoles que se les determino la densidad aparente, la densidad verdadera y la porosidad aparente mediante el principio de Arquímedes, determinando los siguientes parámetros:

1. **Peso en seco**, se denota con la letra (D)- Los crisoles de prueba deben mantener un peso constante, pueden ser calentados de 105-110° C para determinar su peso, o puede omitirse este procedimiento cuando se conoce el peso de las muestras de prueba o bien cuando se toman directamente de un horno.

Se colocan los crisoles de prueba en agua y se pusieron en ebullición por 5 horas. Durante el periodo de ebullición se mantienen cubiertos totalmente con agua, y no es permisible el contacto con el fondo del contenedor, como se muestran en la figura 10.31. Después del periodo de ebullición se enfriaron los crisoles a temperatura ambiente aún cubiertos totalmente con agua por 24 horas antes de ser pesados.



Fig. 10.31 Crisoles en Ebullición.

2. **Peso sumergido**, se denota con la letra (S)- Se determino el peso sumergido después de la ebullición mientras son suspendidos en agua. Este peso es acompañado por los crisoles suspendidos en un alambre de cobre doblado colgado de un brazo de la balanza. La balanza debe ser previamente tarada

con el alambre colocado e inmerso en agua a la misma profundidad como se usará cuando el espécimen sea colocado, como se muestra en la figura 10.32.



Fig. 10.32 Crisol sumergido en agua.

3. **Peso saturado**, se denota con la letra (W)- Después de determinar el peso suspendido, se secó ligeramente cada crisol con una tela de algodón para remover todas las gotas de agua de la superficie y así se determinó el peso saturado, (W). El secado excesivo puede causar error separando o sacando el agua de los poros del crisol.



Fig. 10.33 Crisol Saturado de agua.

11-12. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan en forma gráfica y descriptiva los resultados experimentales obtenidos en el procesamiento de alúmina a partir de pseudoboehmita sembrada para la obtención de crisoles.

11.1 Primera etapa del desarrollo experimental.

Se parte de una solución acuosa de sulfato de aluminio cuya concentración es de 0.1805 g/ml y cuyo porcentaje de insolubles fue de 2.6%

11.1.1 Balance de Masa del proceso de obtención de la pseudoboehmita:

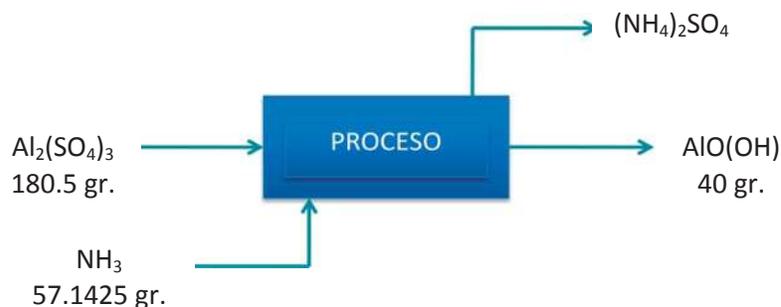
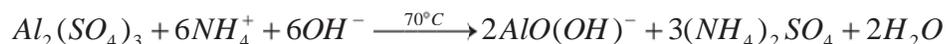


Fig. 11.1 Diagrama de bloques del balance de masa del proceso de obtención de la pseudoboehmita.

La reacción que ocurre en el proceso es:



Pesos moleculares:



La concentración de la solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ es de 0.1805 gr/ml.

$$0.1805 \frac{\text{gr de Al}_2(\text{SO}_4)_3}{\text{ml de solución}} * \frac{1000 \text{ ml desolución}}{\text{gr de Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 180.5 \text{ gr Al}_2(\text{SO}_4)_3$$

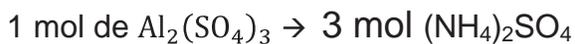
$$180.5 \text{ gr de Al}_2(\text{SO}_4)_3 * \frac{1 \text{ mol}}{342.15 \text{ gr}} = 0.5275 \text{ mol Al}_2(\text{SO}_4)_3$$

Estequiometría de la reacción:

$$180.5 \text{ gr Al}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ alim} * \frac{119.96 \text{ gr}}{1 \text{ mol AlO}(\text{OH}) \text{ prod}} * \frac{1 \text{ mol Al}_2(\text{SO}_4)_3}{324.15 \text{ gr alim}} = 63.2845 \text{ gr prod}$$

Se producen estequiométricamente **63.2845 gr** de pseudoboehmita.

$$\frac{63.2845 \text{ gr}}{119.96 \text{ gr/mol}} = \mathbf{0.5275 \text{ mol de pseudoboehmita.}}$$



Se producen **1.5826 mol** de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

En el siguiente esquema se muestran los resultados anteriores:

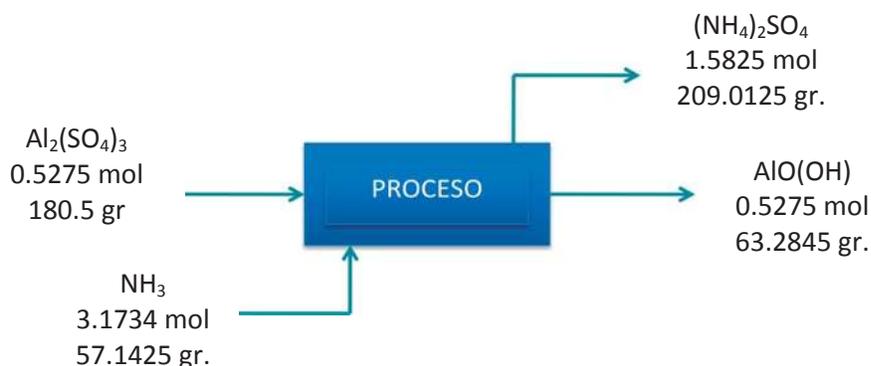


Fig.11.2 Diagrama de bloques del balance.

Para el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:

$$n_{\text{Al}_2} = 2(26.9815) = 53.963 \text{ gr/mol} = 15.77\% \rightarrow (0.5275)(.1577) = 0.0832$$

$$n_{\text{S}} = 3(32.064) = 96.192 \text{ gr/mol} = 28.11\% \rightarrow (0.5217)(0.2811) = 0.1466$$

$$n_{\text{O}_4} = 12(16) = 192 \text{ gr/mol} = 56.11\% \rightarrow (0.5217)(0.5611) = 0.2927$$

Para el $(\text{NH}_4)^-$:

$$n_{\text{N}} = 14.0067 \text{ gr/mol} = 77.75\% \rightarrow (0.7775)(3.1734) = 2.4673$$

$$n_{\text{H}_4} = 4(1) = 4 \text{ gr/mol} = 22.21\% \rightarrow (0.2221)(3.1734) = 0.7048$$

Para el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:

$$n_{\text{N}} = 2(14.0067) = 28.0134 \text{ gr/mol} = 21.21\% \rightarrow (0.2121)(1.5825) = 0.3356$$

$$n_{\text{H}_4} = 8(1) = 8 \text{ gr/mol} = 6.06\% \rightarrow (0.0606)(1.5825) = 0.0959$$

$$n_{\text{S}} = 32.064 \text{ gr/mol} = 24.28\% \rightarrow (0.2428)(1.5825) = 0.3842$$

$$n_{\text{O}_4} = 4(16) = 64 \text{ gr/mol} = 48.46\% \rightarrow (0.4846)(1.5825) = 0.7669$$

Para el $\text{AlO}(\text{OH})$:

$$n_{\text{Al}} = 26.9815 \text{ gr/mol} = 44.98\% \rightarrow (0.4498)(0.5275) = 0.2373$$

$$nO = 2(16) = 32 \text{ gr/mol} = 53.35\text{gr/mol} \rightarrow (0.5335)(0.5275) = 0.2814$$

$$nH = 1 \text{ gr/mol} = 1.67\% \rightarrow (0.0167)(0.5275) = 0.0088$$

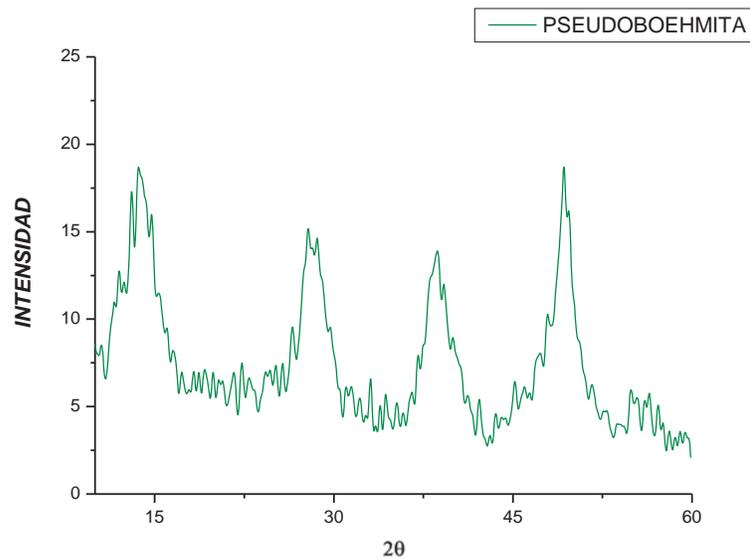
$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{63.2845}{40} * 100 = \mathbf{63.21\%}$$

Este rendimiento se considera aceptable, ya que no es un reactivo químicamente puro del que se parte para obtener la pseudoboehmita.

11.1.1 Caracterización de la Pseudoboehmita.

11.1.1.1 Análisis de Difracción de Rayos X.

En la figura 11.3 se presentan los resultados del análisis de DRX realizado a la muestra de pseudoboehmita. De acuerdo al difractograma obtenido del polvo de pseudoboehmita muestra picos de difracción pronunciados y anchos, las reflexiones como se menciona en la literatura, son similares a las de la boehmita. La diferencia radica precisamente en la forma de los picos de difracción. La pseudoboehmita ha sido definida como una boehmita parcialmente cristalizada, de ahí la forma achatada de los picos de difracción. Es evidente que está es la única fase presente.



11.1.1.2 Análisis Dilatométrico.

Como se observa en la figura 11.4, hay un poco de diferencia en el % de encogimiento de la pseudoboehmita sola y con siembra, su comportamiento es muy parecido, por lo que, se obtiene aproximadamente a la misma temperatura el cambio de fase $\theta \rightarrow \alpha$ -Alúmina, pero la velocidad de transformación si es más notable, debido a la pendiente mayor en el caso de la muestra con siembra. Al ser calcinada la pseudoboehmita sufre una notable contracción causada por la pérdida de masa, antes mencionada y por las transformaciones de fase que se presentan durante su calentamiento. En la grafica pueden distinguirse varios cambios en la velocidad de contracción a determinadas temperaturas, estos cambios son identificados por la modificación en la pendiente de la curva y están relacionados directamente con las transformaciones de fase.

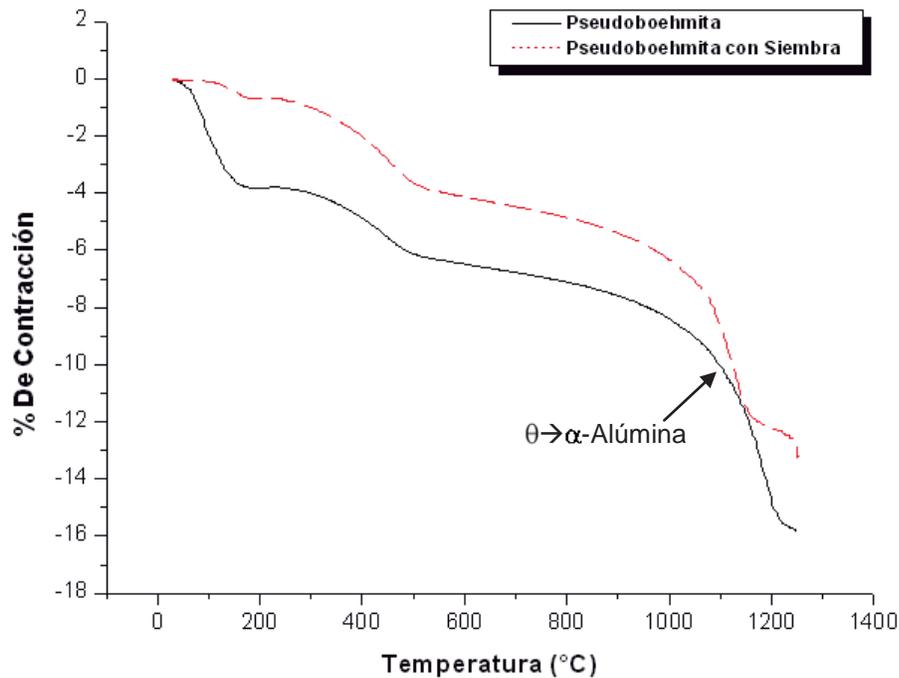


Fig. 11.4 Dilatograma de Pseudoboehmita.

De 40 a 450°C el material se contrae con una determinada velocidad. A 450°C hay un cambio en la pendiente de la curva, el material se contrae a una mayor velocidad hasta aproximadamente 580°C. Este incremento en la velocidad de contracción a estas temperaturas es ocasionado por la transformación de la pseudoboehmita a la fase gamma alúmina según se menciona en la literatura [32].

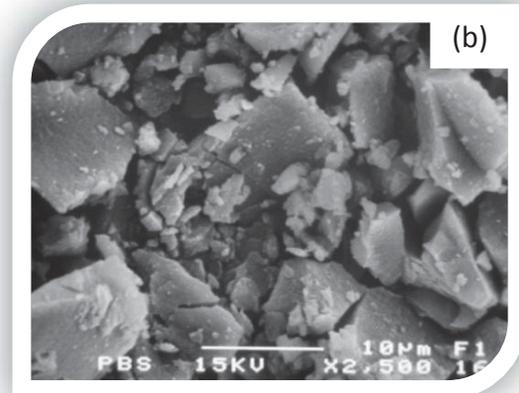
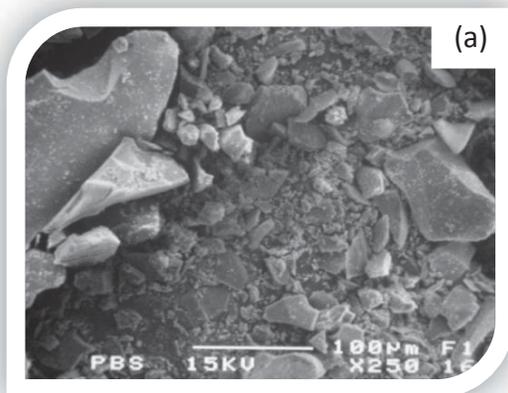
Otro punto importante se presenta a 1150°C a partir del cual la contracción se comporta de una manera casi lineal con el aumento de la temperatura hasta alrededor de los 1150°C 1200°C, para las muestras con siembra y sin siembra, respectivamente, en este rango se tiene el mayor porcentaje de contracción y esto esta relacionado con el cambio de la fase de θ a α -Al₂O₃ referido en la literatura con el cual la densidad del material aumenta considerablemente.

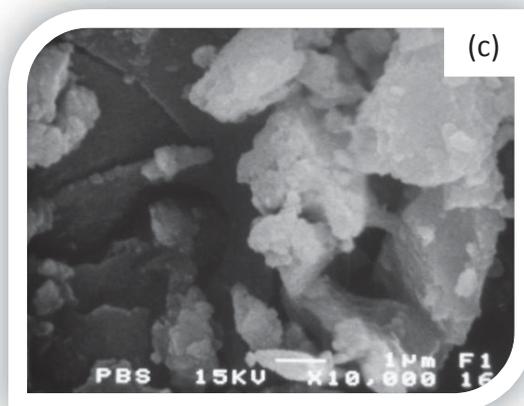
De este análisis se puede determinar que si se quiere transformar la pseudoboehmita a la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se debe calcinar el material a una temperatura superior a 1150°C y mantenerse a dicha temperatura durante un determinado tiempo.

11.1.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Para conocer la morfología de la pseudoboehmita se tomo una muestra y se llevo al Microscopio Electrónico de Barrido, la cual nos permitió conocer su forma, tamaño de partícula y si hay, presencia de aglomeraciones.

En la figura 11.5(a) muestra una imagen a 250x donde se puede observar claramente que los granos de la pseudoboehmita son irregulares esto se debe a que la forma de molienda fue solo en un mortero de ágata. En la figura 11.5(b) muestra una imagen a 2,500x donde se pude apreciar mucho mejor la morfología que presentan los polvos de pseudoboehmita. Y la figura 11.5(c) muestra una imagen a 10,000x donde se puede observar que a ese acercamiento las partículas de pseudoboehmita son de tamaño submicrónico.





Figs. 11.5 (a), (b) y (c) Micrografías de Pseudoboehmita

11.1.2 Caracterización de Pseudoboehmita con Siembra.

Determinación de humedad de la pseudoboehmita:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{2.0106 - 1.9317}{2.0106} = 3.924 \approx 4\%$$

Porcentaje de pérdidas por calcinación:

$$\text{Calcinación} = \frac{1.9317 - 1.6451}{1.9317} = 14.84 \approx 15\%$$

De acuerdo a los resultados de la tabla 11.1 se puede que la diferencia no es significativa entre los miliequivalentes empleados, sin embargo se observaba una mejor dispersión de los polvos con 300 meq de HNO_3 , por la cual se decide emplear 300 meq de HNO_3 .

Tabla 11.1 Resultados para 200 y 300 meq de HNO₃ agregado a la pseudoboehmita.

	200 meq HNO ₃	300 meq HNO ₃
gr. de HNO ₃	0.2034	0.3050
Volumen de HNO ₃	0.1453	0.2179
Volumen real de HNO ₃	0.2324	0.3486

11.1.2.1 Análisis de Difracción de Rayos X.

En la figura 11.6 se presentan los resultados del análisis de DRX de la pseudoboehmita con las semillas de siembra (0.16 μm $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), y como se puede observar, es muy semejante al patrón de difracción de la pseudoboehmita pura, ya que, los picos se ven bien pronunciados y anchos por lo que se puede considerar que no hubo alteraciones en su composición ya que no hay presencia notable de las semillas agregadas.

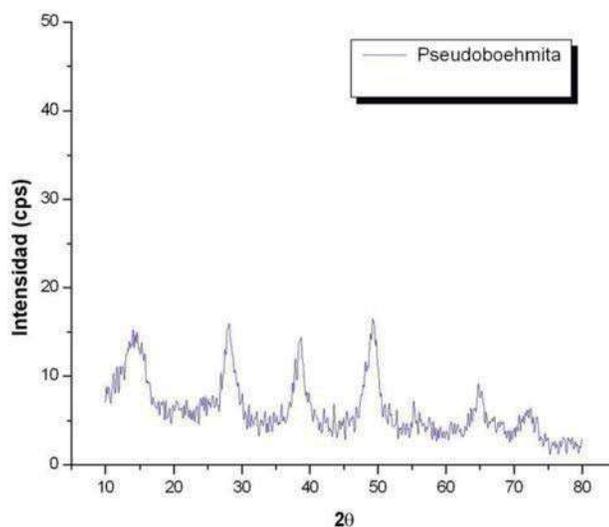


Fig. 11.6 Diffractograma de DRX de Pseudoboehmita con tratamiento mecano-químico

11.1.2.2. Análisis Dilatométrico.

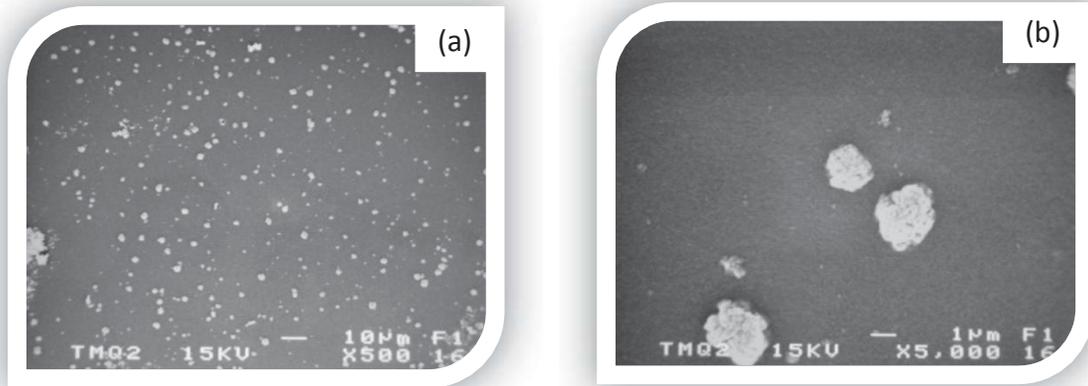
De acuerdo a la figura 11.4 se puede ver que de igual manera el comportamiento de la curva en el análisis de Dilatometría, de la pseudoboehmita pura es muy semejante al de la pseudoboehmita con siembra, por lo que, se obtiene la misma temperatura de transformación de 1150°C.

11.1.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

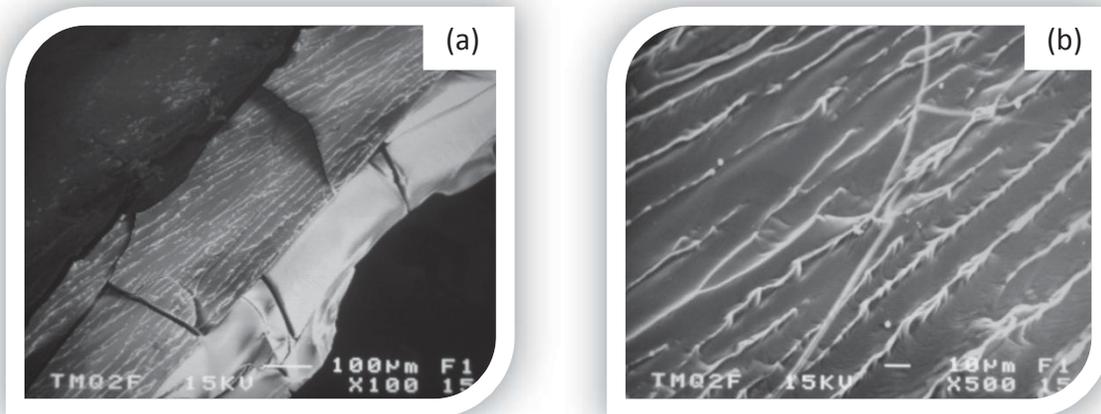
A los polvos de pseudoboehmita como ya se mencionó se les hizo un tratamiento mecano-químico con ácido nítrico a 200 y 300 meq y adicionándole las semillas (0.16 μm $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) como siembra de alúmina de alta pureza. Y las muestras secas y sin triturar obtenidas de este tratamiento se analizaron por MEB, tanto su parte plana, como su parte fracturada.

A 200 meq de HNO_3 .

Las figuras 11.7 (a) y (b) muestran las micrografías de la parte plana del tratamiento mecano-químico de la pseudoboehmita a 200 meq de ácido nítrico a un acercamiento de 500 y 5,000x, en la cual, se pudo observar claramente que hay granos de pseudoboehmita que no se alcanzaron a dispersar por completo, debido a que, eran bastante grandes y muy duras para disolverse por completo. Y las figuras 11.8 (a) y (b) son las micrografías de su parte fracturada de la misma muestra con un acercamiento de 100 y 500x.



Figs. 11.7 (a) y (b) Micrografías de Pseudoboehmita con tratamiento mecano-químico a 200 meq parte plana

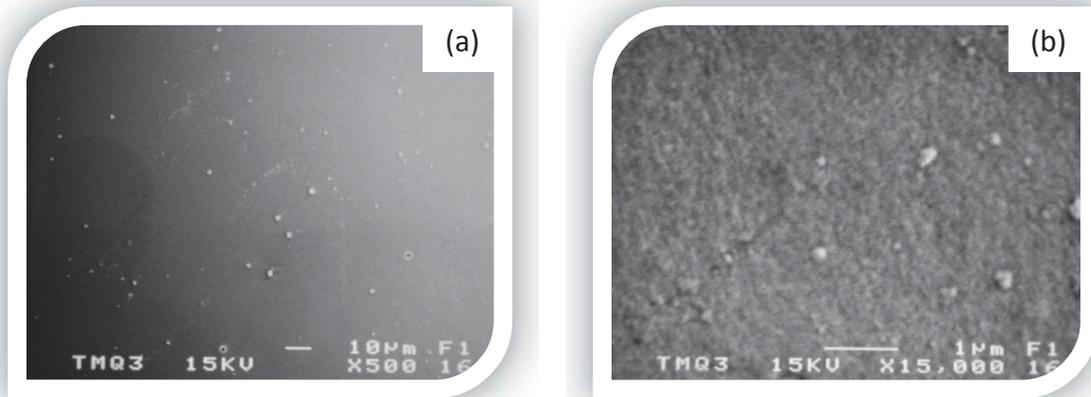


Figs. 11.8 (a) y (b) Micrografías de Pseudoboehmita con tratamiento mecano-químico a 200 meq parte fracturada

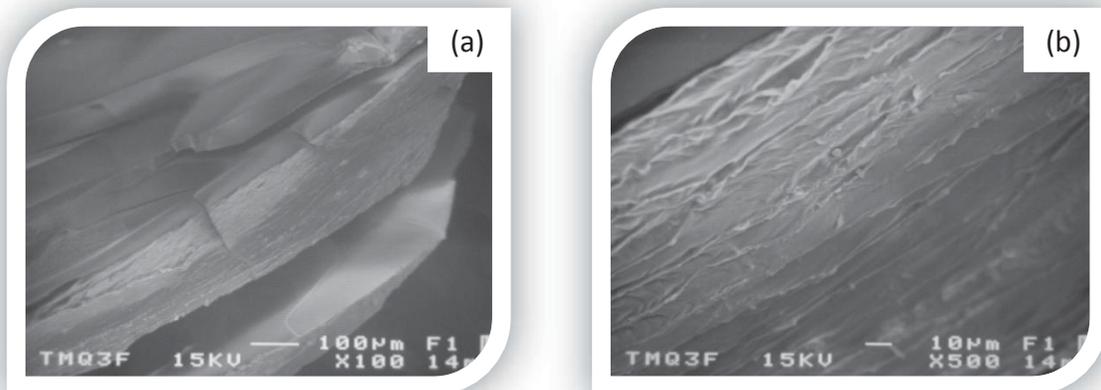
A 300 meq de HNO_3 .

La figura 11.9(a) muestra la micrografía de la parte plana del tratamiento mecano-químico de la pseudoboehmita a 300 meq de ácido nítrico a un acercamiento de 500x, en la cual, se observa que la dispersión fue mejor que la anterior, ya que se

observan menos aglomerados de pseudoboehmita que no fueron dispersos. En la figura 11.9(b) se muestra la micrografía con un acercamiento de 15,000x en la que se puede ver claramente que la superficie esta homogénea y se observan los gránulos que no fueron dispersos. Las figuras 11.10(a) y (b) son las micrografías de su parte fracturada de la misma muestra con un acercamiento de 100 y 500x.



Figs. 11.9 (a) y (b) Micrografías de Pseudoboehmita con tratamiento mecano-químico a 300 meq parte plana.



Figs. 11.10 (a) y (b) Micrografías de Pseudoboehmita con tratamiento mecano-químico a 300 meq parte fracturada.

Con los resultados anteriores se comprueba mediante MEB microscópica que efectivamente la dispersión se lleva mejor acabo con 300 meq, lo cual se confirma la decisión tomada anteriormente de trabajar con 300 meq de ácido nítrico.

11.1.3 Análisis de las semillas de α - Al_2O_3 utilizadas como siembra.

11.1.3.1 Distribución de Tamaño de Partícula de la Suspensión para Siembra.

La suspensión que se utilizó como siembra después de los 10 días de reposo obtuvo la siguiente distribución:

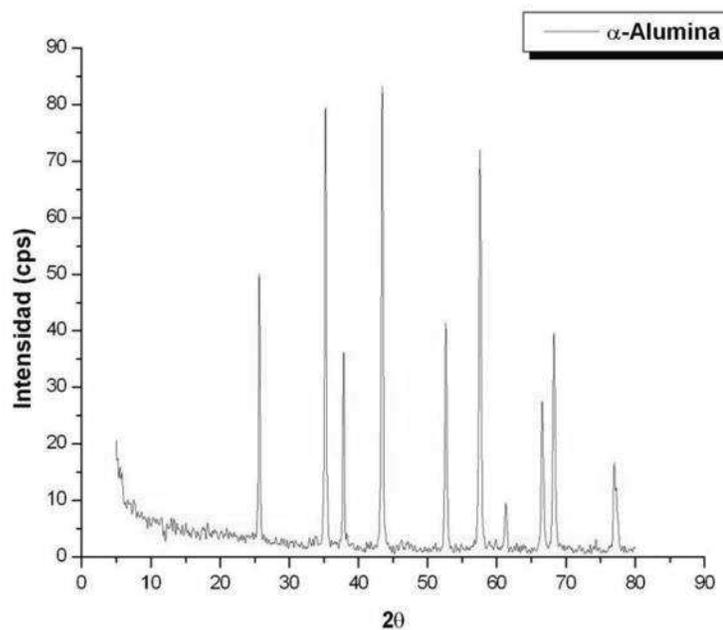
Tabla 11.2 Distribución de Tamaño de Partícula de la Suspensión para Siembra

Diámetro (μm)	% F	Diámetro (μm)	% F
1.00-0.95	0.00	0.50-0.45	0.80
0.95-0.90	0.10	0.45-0.40	0.70
0.90-0.85	0.50	0.40-0.35	1.60
0.85-0.80	0.00	0.35-0.30	1.80
0.80-0.75	0.70	0.30-0.25	4.70
0.75-0.70	0.00	0.25-0.20	6.70
0.70-0.65	0.50	0.20-0.15	9.90
0.65-0.60	0.00	0.15-0.10	38.10
0.60-0.55	0.40	0.10-0.05	33.20
0.55-0.50	0.30	0.05-0.00	0.00
Diámetro medio	0.16 μm		

11.1.4 Caracterización de α -Alúmina.

11.1.4.1 Análisis de Difracción de Rayos X.

En la fig. 11.11, se presentan el difractograma de rayos X realizado a la pseudoboehmita calcinada a 1150°C, el cual se observa la total la transformación que sufrió la pseudoboehmita a la fase α -Al₂O₃.



11.1.4.2 Análisis dilatométrico.

De acuerdo a la figura 11.12 se puede confirmar que efectivamente la temperatura de cambio de fase de la pseudoboehmita a α -Al₂O₃ ocurrió a los 1100°C como se presenta en el dilatograma de la pseudoboehmita, y la temperatura de sinterización se da a partir de los 1300°C en adelante.

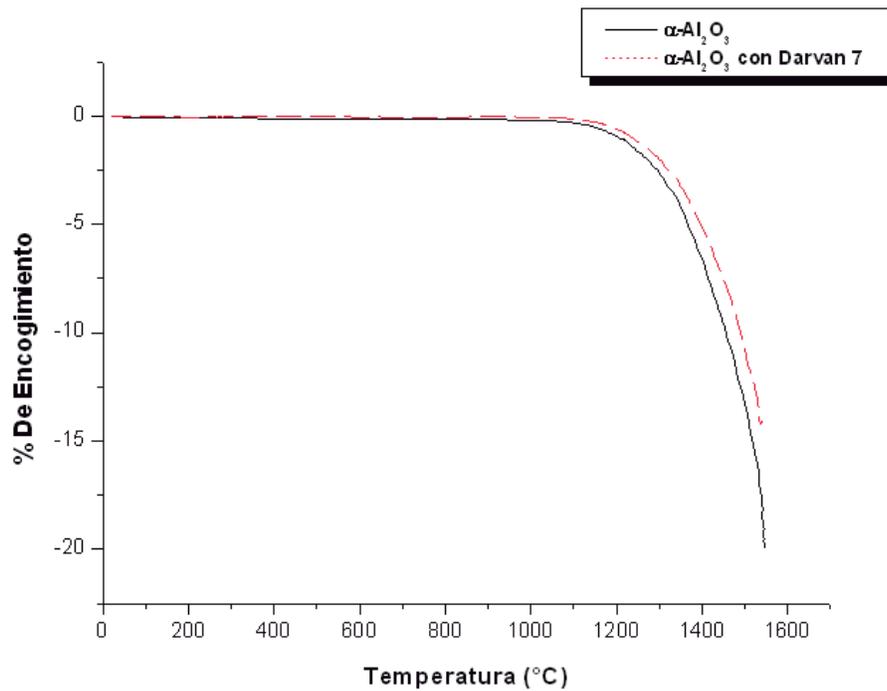
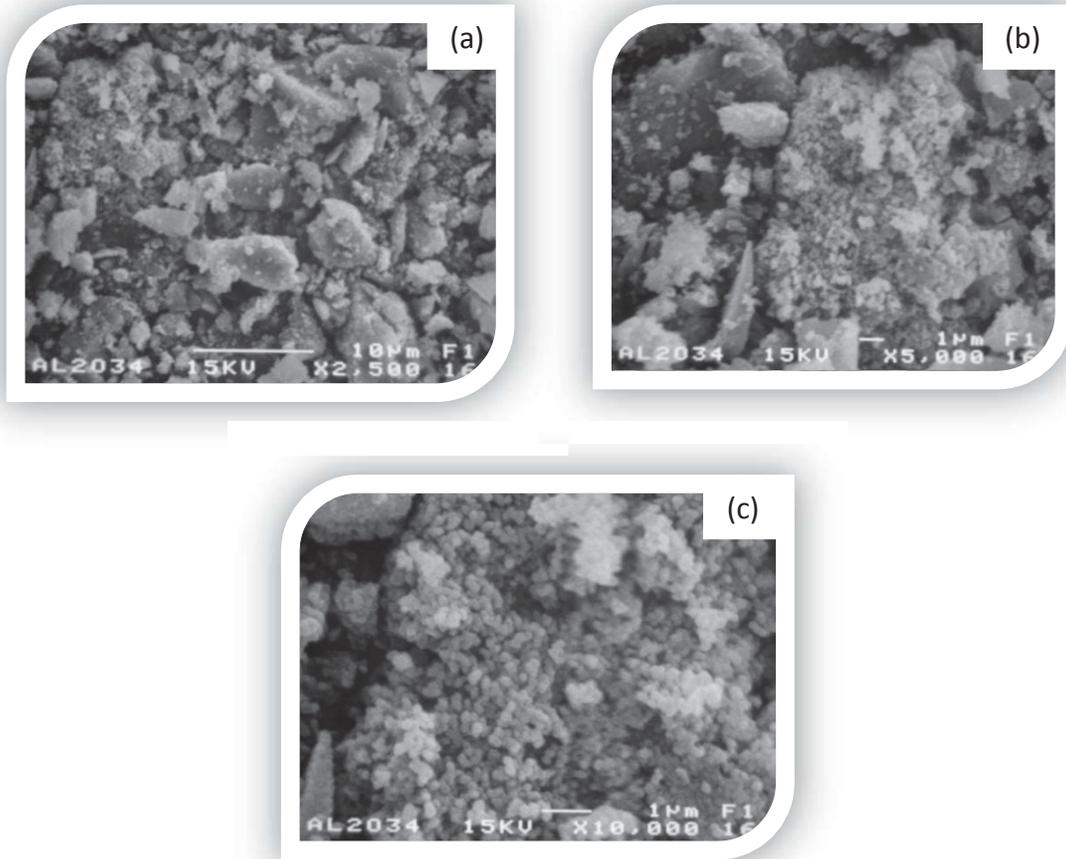


Fig. 11.12 Dilatograma de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con y sin Darvan 7.

11.1.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

En las figuras 11.11(a), (b) y (c), se presentan las microestructuras de los polvos de pseudoboehmita calcinadas a 1150°C por 1 hora, para transformarla a la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Aquí se muestran tres micrografías a diferentes aumentos. En cada una se va observando una variedad de tamaños de agregados de partículas irregulares y de tamaño de varias micras. En la figura 11.11(c) tiene un acercamiento de 10,000x, donde se observan las partículas primarias de forma semiesférica y con tamaño submicrométrico.



Figs. 11.13(a), (b) y (c) Microscopías de los polvos de la pseudoboehmita en la fase α - Al_2O_3 .

11.2 Segunda etapa del desarrollo experimental.

11.2.1 Procesamiento Mediante la Ruta 1.

11.2.1.1 Distribución de Tamaño de Partícula.

De la α - Al_2O_3 que se obtuvo, se tamizó con una malla # 80 para partir de un tamaño de partícula uniforme, se tomó una muestra y se dispersó en agua hasta verse lo suficientemente diluida para poder medir su tamaño de partícula de dicho polvo, se

utilizó un analizador automático de partículas HORIBA. La distribución de tamaño de partícula que se obtuvo fue la siguiente:

Tabla 11.3 Distribución de Tamaño de Partícula de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Diámetro (μm)	% F	Diámetro (μm)	% F
1.00-0.95	0.00	0.50-0.45	0.30
0.95-0.90	5.90	0.45-0.40	0.00
0.90-0.85	6.10	0.40-0.35	0.00
0.85-0.80	7.50	0.35-0.30	5.30
0.80-0.75	11.40	0.30-0.25	8.20
0.75-0.70	11.60	0.25-0.20	1.90
0.70-0.65	12.80	0.20-0.15	0.00
0.65-0.60	6.90	0.15-0.10	0.00
0.60-0.55	11.20	0.10-0.05	0.00
0.55-0.50	10.90	0.05-0.00	0.00
Diámetro medio	0.72 μm		

Molienda y Homogenización

11.2.1.2. Distribución de tamaño de Partícula

Una vez que se preparo la suspensión para la colada se molió en un molino de atrición por tres horas y se tomo una muestra a cada hora para medir su tamaño de partícula, siendo la siguiente distribución:

Tabla 11.4 Distribución de Tamaño de Partícula de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante las 3 horas de molienda (ruta 1).

Molida por 1 hora		Molida por 2 hora		Molida por 3 hora	
Diámetro (μm)	% F	Diámetro (μm)	% F	Diámetro (μm)	% F
1.00	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00
1.00-0.90	8.50	1.00-0.90	3.90	1.00-0.90	3.70
0.90-0.80	15.50	0.90-0.80	13.70	0.90-0.80	8.30
0.80-0.70	16.00	0.80-0.70	11.40	0.80-0.70	13.40
0.70-0.60	11.90	0.70-0.60	19.60	0.70-0.60	16.50
0.60-0.50	13.90	0.60-0.50	16.70	0.60-0.50	16.70
0.50-0.40	10.60	0.50-0.40	11.70	0.50-0.40	10.50
0.40-0.30	14.80	0.40-0.30	12.90	0.40-0.30	13.60
0.30-0.20	8.80	0.30-0.20	10.10	0.30-0.20	12.20
0.20-0.00	0.00	0.20-0.00	0.00	0.20-0.00	0.00
Diámetro medio	0.62 μm	Diámetro medio	0.59 μm	Diámetro medio	0.58 μm

☀ Colada de Barbotinas.

11.2.1.3 Mal formación de crisoles.

En las figuras 11.14 y 11.15, se muestran los resultados de los crisoles con problemas de formado. Esto es característico de una mala barbotina con problemas de una distribución incompleta de las partículas, por lo que se tiene una mala defloculación que hace que al momento de la colada los agregados gruesos se vayan rápidamente al fondo formándose una desproporción en el espesor respecto a las paredes del crisol. Debido a eso, esta ruta no es viable para el formado de crisoles.



Fig. 11.14 y 11.15 Crisoles mal formados.

11.2.2 Procesamiento mediante las Rutas 2 y 3:

☀ Molienda.

Durante la molienda se tomaron muestras a cada hora, para analizar el tamaño de partícula y ver su comportamiento que va teniendo. La siguiente tabla muestra la distribución que se obtuvo.

11.2.2.1 Distribución de Tamaño de Partícula.

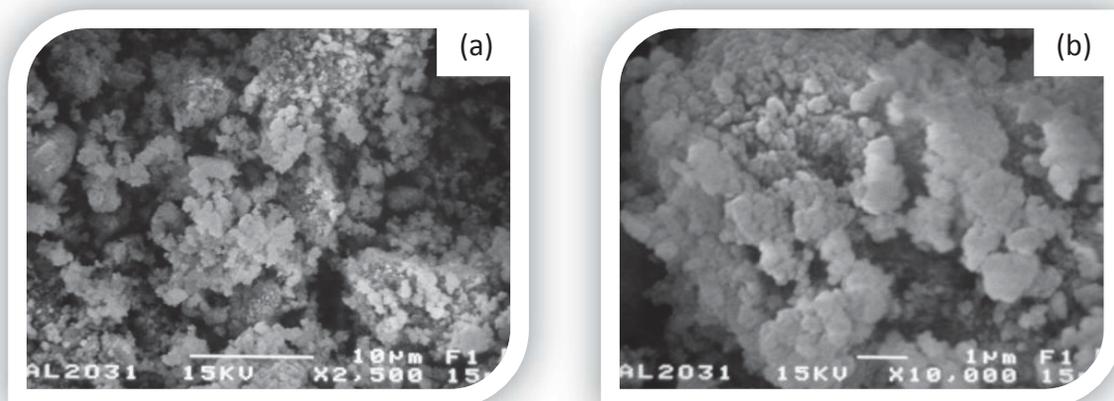
Tabla 11.5 Distribución de Tamaño de Partícula de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante las 3 horas de molienda.

Molida por 1 hora		Molida por 2 hora		Molida por 3 hora	
Diámetro (µm)	% F	Diámetro (µm)	% F	Diámetro (µm)	% F
1.00	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00
1.00-0.90	6.50	1.00-0.90	6.40	1.00-0.90	0.00
0.90-0.80	6.00	0.90-0.80	4.80	0.90-0.80	0.00
0.80-0.70	8.70	0.80-0.70	8.60	0.80-0.70	0.00
0.70-0.60	12.30	0.70-0.60	10.80	0.70-0.60	5.90

0.60-0.50	14.50	0.60-0.50	4.90	0.60-0.50	12.50
0.50-0.40	13.50	0.50-0.40	11.20	0.50-0.40	24.00
0.40-0.30	11.90	0.40-0.30	23.20	0.40-0.30	20.20
0.30-0.20	12.70	0.30-0.20	16.00	0.30-0.20	20.90
0.20-0.10	9.90	0.20-0.10	10.10	0.20-0.00	9.20
0.10-0.00	4.00	0.10-0.00	4.00	0.10-0.00	7.30
Diámetro medio	0.49 μm	Diámetro medio	0.38 μm	Diámetro medio	0.36 μm

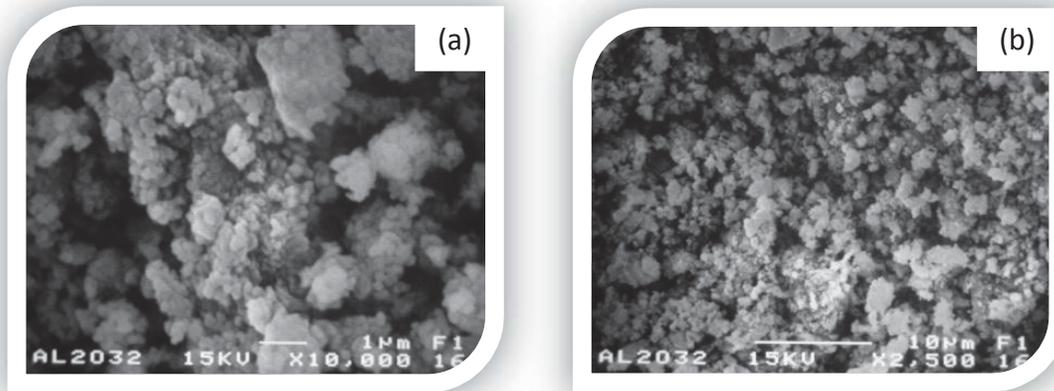
11.2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

El análisis microestructural obtenido por MEB de las muestras de polvos molidos con alcohol Isopropílico durante tres horas, demuestra una variabilidad de tamaños de partícula, que va desde aglomerados de tamaño submicrónico hasta aglomerados de varias micras de tamaño. En general, los aglomerados exhiben una forma rocosa y los tamaños de partículas de una forma esférica. En las figuras 11.16(a) y (b), se presentan las morfologías típicas de los aglomerados, las cuales fueron a 1 hora de molienda en el molino de atrición.

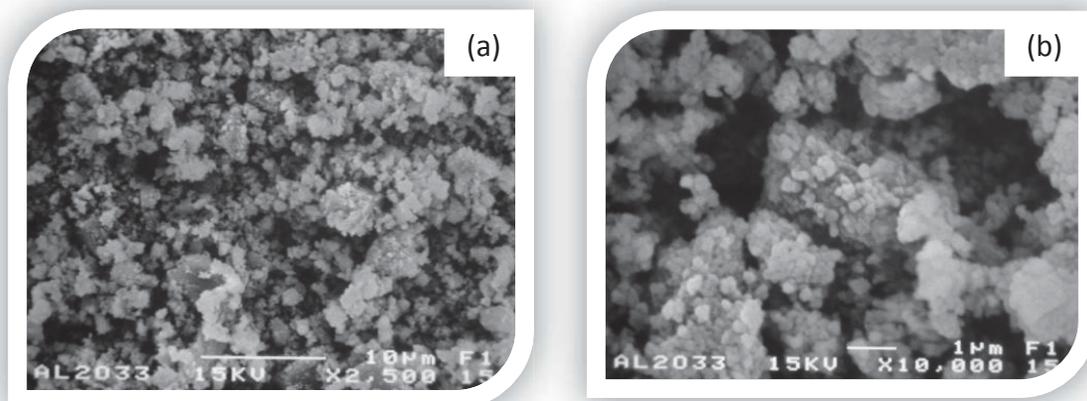


Figs. 11.16 (a) y (b) Micrografías de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ molidas por 1 hora.

En las figuras 11.17(a) y (b), podemos analizar la morfología de los aglomerados causados por tener un tiempo de molienda de 2 horas, en la que se observa que el tamaño de los aglomerados son más homogéneos y las partículas conservan su misma forma esférica y son de tamaño submicrónico.



Figs. 11.15(a) y (b) Micrografías de α - Al_2O_3 molidas por 2 hora.



Figs. 11.18(a) y (b) Micrografías de α - Al_2O_3 molidas por 3 hora.

En las figuras 11.18(a) y (b), se presentan las micrografías correspondientes a las muestras que tuvieron tres horas de molienda. Se observa que se sigue manteniendo una dispersión homogénea de los aglomerados, con una ligera reaglomeración, debido a que, las partículas son más pequeñas y por lo tanto tienden a aglomerarse para disminuir su energía superficial.

11.2.2.3 Determinación de Área Superficial Específica.

En la tabla 11.6, se presentan los resultados de área superficial específica de los polvos molidos a 1, 2 y 3 horas, respectivamente. Como se puede observar que a medida en que aumenta el tiempo de molienda el valor de área superficial disminuye, esto se debe a que el tamaño de partícula se va reduciendo, por lo que se van formando más aglomeraciones y de esta manera se manifiesta en el área superficial específica. Ya que entre más pequeño sea el tamaño de partícula mayor será el área superficial específica.

Tabla 11.6 Área Superficial Específica de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a diferentes tiempos de molienda.

Tipo	Área Superficial Específica (m^2/gr)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ inicial	15.4
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ molida por 1 hora	14.5
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ molida por 2 horas	12.4
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ molida por 3 horas	10.3

Formación de la Barbotina y Medición de Viscosidad.

11.2.2.4 Viscosidad.

Debido a que no dio buenos resultados la ruta 1, se decidió optar por otra ruta. En la que durante la formación de la barbotina se midió la viscosidad en un rango de 0.1 a 1% del ligante para encontrar el punto factible de una buena barbotina. Este análisis se le realizó a los polvos de α -alúmina molidos con alcohol Isopropílico y con agua. En la figura 11.19, se presentan los resultados obtenidos.

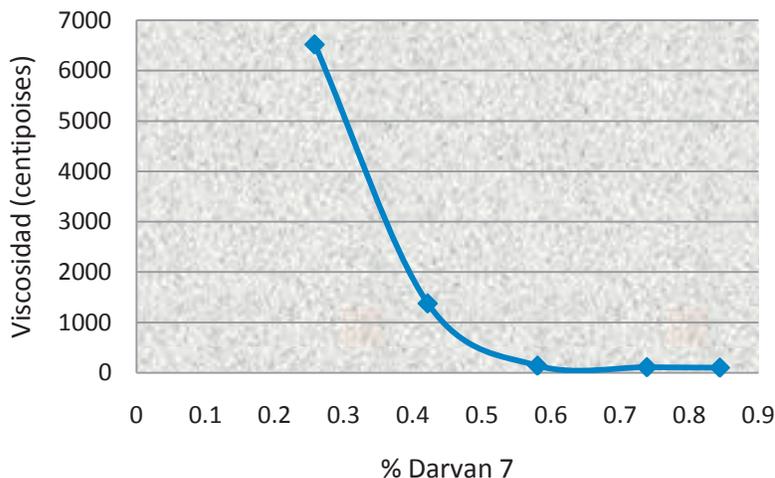


Fig. 11.19 Grafico del Comportamiento de la viscosidad en la barbotina

Observando el gráfico se puede apreciar que a partir del 6% en peso del ligante la viscosidad empieza a tener una tendencia horizontal, por lo que se decide a utilizar el 0.7% en peso del ligante, ya que se requiere tener una barbotina con buena fluidez utilizando los menos posible de ligante.

11.2.3 Caracterización de Crisoles.

11.2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

En las figuras 11.20 y 11.21, se presentan las micrografías de los crisoles sinterizados a 1600°C, (a) de su microestructura superficial y (b) microestructura fracturada. Se observó en general que la morfología esta compuesta por partículas subcrónicas semiesféricas y también se observa la presencia de porosidad intergranular del orden submicrométrico y de varias micras.

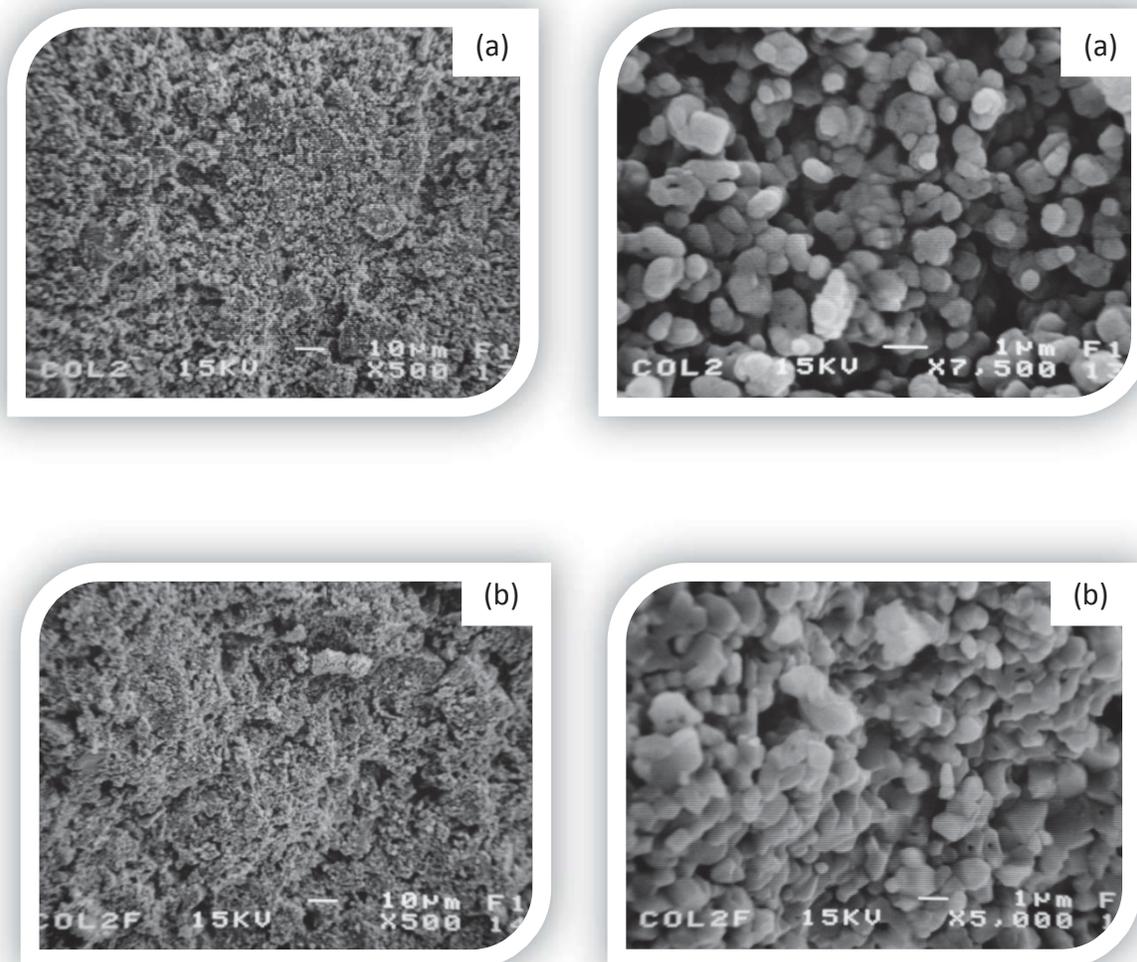


Fig. 11.20 y 11.21 Micrografías de los crisoles sinterizados (molienda con alcohol Isopropílico); (a) Parte plana y (b) parte fracturada

En las figura 11.22 y 11.23 se observa las micrografías de las muestras sinterizadas a 1600°C y la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ molida con agua. En estas se puede apreciar una microestructura conformada por agregados de granos de tamaño submicrométrico bien sinterizados con poca porosidad submicrométrica comparado con la obtenida en los crisoles formados con polvos molidos en alcohol. Por lo que se puede concluir respecto a la morfología que los crisoles formados con polvos molidos en medio acuoso presentan mejores propiedades superficiales para el proceso de formado y sinterizado.

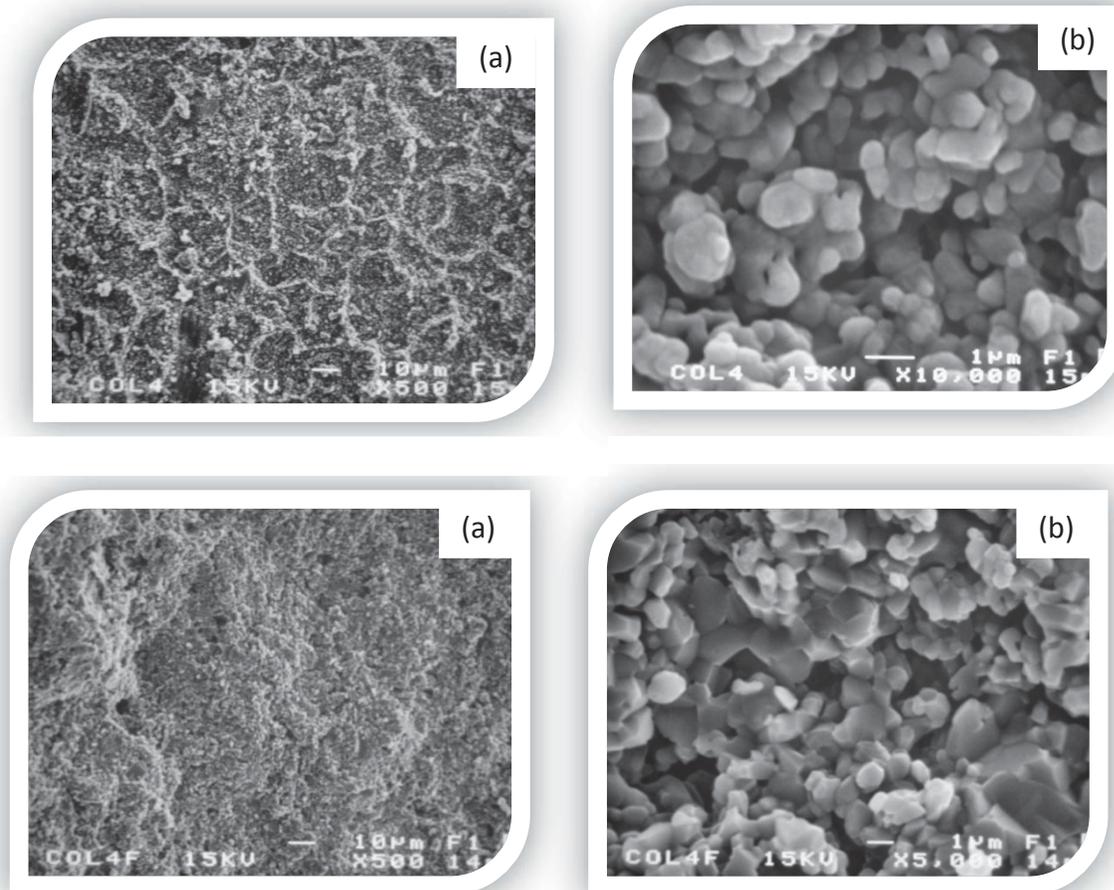


Fig. 11.22 y 11.23 Micrografías de los crisoles sinterizados (molienda con agua); Parte plana y (b) parte fracturada

11.2.3.2 Densidad Aparente y Verdadera.

Los resultados condensados se muestran en la tabla 11.7, de las diferentes coladas que se hicieron en la experimentación.

Tabla 11.7 Resultados condensados de Densidad aparente y Densidad verdadera.

No. De Colada (crisoles)	% Porosidad aparente	% Absorción de Agua	Densidad aparente (gr/cm ³)	Densidad Relativa o verdadera (gr/cm ³)
1ra. Colada (Molienda con Alcohol Isopropílico)				
Crisol 1	26.6993	10.1815	2.6223	3.5775
Crisol 2	24.2600	8.8264	2.7486	3.6289
Crisol 3	24.3023	8.9590	2.7126	3.5835
2da. Colada (Molienda con Alcohol Isopropílico)				
Crisol 1	20.8861	7.2537	2.8794	3.6395
Crisol 2	19.1143	6.5066	2.9377	3.6319
Crisol 3	18.6251	6.3722	2.9229	3.5919
3ra. Colada (Molienda con Alcohol Isopropílico)				
Crisol 1	12.8955	4.4439	2.9019	3.3315
Crisol 2	12.0247	3.8728	3.1049	3.5293
Crisol 3	12.3865	3.9453	3.1396	3.5835
Promedio			2.8855	3.5664
4ta. Colada (Molienda con Agua)				
Crisol 1	12.5558	4.4357	2.8306	3.2371
Crisol 2	12.6270	4.0461	3.1209	3.5718
Crisol 3	13.9552	4.7068	2.9649	3.4457
5ta. Colada (Molienda con Agua)				
Crisol 1	12.7956	4.2013	3.0457	3.4926
Crisol 2	12.3179	3.9013	3.1573	3.6010
Crisol 3	13.9350	4.4483	3.1326	3.6398
Crisol 1	12.6768	3.9976	3.1711	3.6314
Promedio			3.0355	3.5105

De acuerdo a los resultados anteriores podemos comprobar que efectivamente existe mayor porosidad en los crisoles que fueron formados con polvos molidos con alcohol que con los de agua, esto se aprecia claramente con las densidades aparente y verdadera.

11.2.4 Procesamiento con Alúmina comercial.

Este procesamiento se hizo de la misma manera que los procesamientos anteriores y se hizo de manera preliminar a la experimentación anterior, analizando su tamaño de partícula, su morfología (MEB), su densidad aparente y verdadera y su área superficial.

11.2.4.1 Distribución de Tamaño de Partícula.

Se le midió el tamaño de partícula a los polvos de la alúmina comercial obteniendo la siguiente distribución:

Tabla 11.8 Distribución de Tamaño de Partícula de α -Al₂O₃ Comercial

Diámetro (µm)	% F	Diámetro (µm)	% F
2.00	0.00	1.10-1.00	5.10
2.00-1.90	5.70	1.00-0.90	0.00
1.90-1.80	2.80	0.90-0.80	0.00
1.80-1.70	9.70	0.80-0.70	0.00
1.70-1.60	18.40	0.70-0.60	0.00
1.60-1.50	8.10	0.60-0.50	0.00
1.50-1.40	12.60	0.50-0.40	0.00
1.40-1.30	12.10	0.40-0.30	0.00
1.30-1.20	10.70	0.30-0.20	0.00
1.20-1.10	14.80	0.20-0.00	0.00
Diámetro medio	1.46 µm		

11.2.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

El análisis microestructural obtenido por MEB de las piezas en verdes y sinterizadas a partir de la alúmina comercial se muestran en las figuras 11.24-11.27 (a) parte plana y (b) parte fracturada. En las figuras 11.24 y 11.25, se presentan las morfologías de las piezas en verde en donde se aprecian aglomerados muy semejantes a los de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ procesada pero con un tamaño de partícula mayor con morfología irregular.

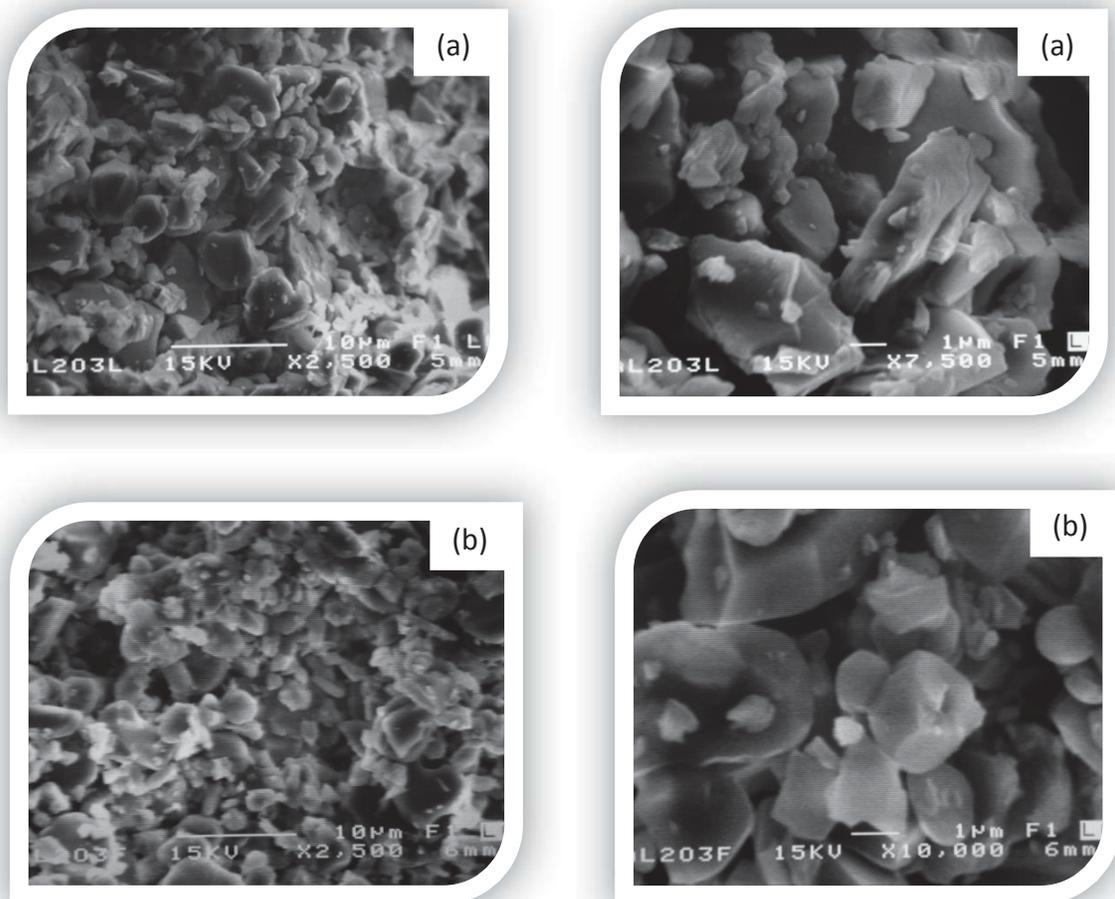


Fig. 11.22 y 11.23 Micrografías de Alúmina comercial piezas en verde;
(a) Parte plana y (b) parte fracturada

Analizando la microestructura de los crisoles sinterizados (figs. 11.26 y 11.27) se observa una pobre densificación con poco crecimiento de grano, esto debido a que durante el proceso de formado se logró un bajo empaquetamiento de las partículas y esto contribuye a que se tengan menos puntos de contacto y por lo tanto, menor densificación durante el proceso de sinterización. Esto sugiere que para lograr tener una mayor densificación con este tipo de alúmina se requieren un proceso adicional de molienda para lograr obtener menos tamaños de partícula o incrementar considerablemente la temperatura de sinterización y el tiempo de permanencia a temperatura elevada.

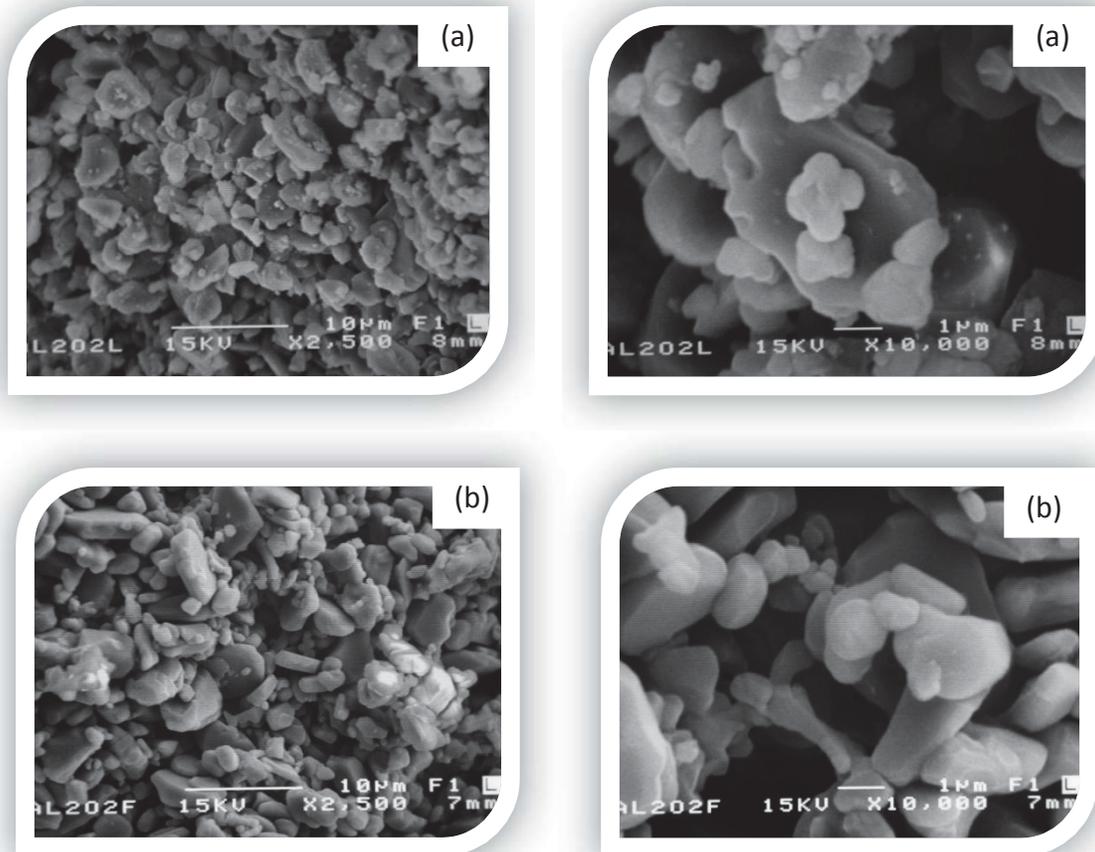


Fig. 11.24 y 11.25 Micrografías de Alúmina comercial piezas sinterizadas;
(a) Parte plana y (b) parte fracturada

11.2.4.3 Determinación de Área Superficial Específica.

Mediante la técnica de caracterización por área superficial específica se encontró que tiene un área superficial específica promedio de $0.613 \text{ m}^2/\text{gr.}$, las tres mediciones que se hicieron se muestran en la tabla 11.9. El área es muy baja comparada con los polvos obtenidos en las rutas 2 y 3, debido a que el tamaño de partícula es mayor y posiblemente, en el caso de los polvos obtenidos a partir de pseudoboehmita presentan cierta porosidad residual ya que la temperatura de obtención está justo en la transformación $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estos dos parámetros contribuyen a incrementar el área superficial específica.

Tabla 11.9 Área Superficial Específica de Alúmina comercial.

Tipo	Área Superficial Específica (m^2/gr)
Alúmina Comercial	0.575
	0.651
	0.613

11.2.4.4 Densidad Aparente y Verdadera.

En la tabla 11.10, se muestran los resultados una vez ya sinterizados de acuerdo con las ecuaciones mencionadas en el capítulo V. Haciendo una comparación con los datos obtenidos en las rutas 2 y 3, se puede concluir que usando la alúmina comercial se obtienen crisoles con una baja densidad, y por lo tanto una mayor porosidad que también se ve reflejada en la absorción de agua debido a la porosidad abierta.

Tabla 11.10 Resultados condensados de Densidad aparente y Densidad verdadera.

No. De Colada (crisoles)	% Porosidad aparente	% Absorción de Agua	Densidad aparente (gr/cm ³)	Densidad Relativa o verdadera (gr/cm ³)
Colada con Alúmina comercial				
Crisol 1	39.9219	17.9251	2.2271	3.7071
Crisol 2	41.4470	18.5098	2.2392	3.8242
Crisol 3	41.6435	18.8485	2.2094	3.7860
Crisol 4	39.6805	17.3594	2.2858	3.7895
Promedio			2.2404	3.7767

11.3 Análisis económico a nivel laboratorio.

Las cantidades utilizada de las materias primas para llevar a cabo las etapas del proceso de formación de los crisoles de α -alúmina fueron las siguientes:

- 3500 gr de sulfato de aluminio.
- 999.931 gr de amoniaco.
- 16 litros de agua destilada.

Sus costos son:

- \$150.00 el bulto de sulfato de aluminio de 50 kg.
- \$200.00 el tanque de amoniaco de 30 kg.
- \$120.00 el garrafón de agua destilada de 20 litros.

Por lo tanto, el costo unitario de los crisoles es:

\$20.57/crisol

Este costo no refleja la depreciación de los equipos empleados, el gasto de energía, así como la mano de obra. Ya que esta investigación se enfocó al procesamiento cerámico de los crisoles a nivel laboratorio. Sería interesante hacer un estudio a nivel planta piloto.

13. CONCLUSIONES.

1. A partir de sulfato de aluminio grado comercial se obtuvieron polvos precursores de pseudoboehmita obteniendo un rendimiento del 63% en la reacción.
2. Utilizando las semillas de alfa-alúmina en el sembrado de la pseudoboehmita se controló la microestructura.
3. Para llevar a cabo un proceso eficiente de colada de barbotinas es importante el control cuidadoso del tamaño de partícula, el contenido de sólidos y la viscosidad de la barbotina. Para cada sistema en particular es necesario realizar un estudio eficiente de estas variables como el que se llevó a cabo en este trabajo.
4. Cuando se lleva a cabo el procesamiento de la materia prima se debe cuidar que para preparar una buena barbotina es importante tener un amplio rango de distribución de tamaño de partícula y un porcentaje bastante alto de partículas submicrónicas, esto también es importante para obtener la máxima resistencia mecánica en el producto, en este trabajo el rango en el tamaño de partícula promedio fue de 0.36 a 0.45 micras.
5. Para obtener una barbotina con la máxima fluidez es necesario tener un control cuidadoso de la viscosidad. Para este trabajo se encontró que para el rango de concentraciones en la suspensión estudiadas, los valores de

viscosidad mínimos se encuentran a partir 0.6 % de ligante respecto a la alúmina.

6. El proceso de colada de barbotinas es utilizado con éxito para el formado cerámico de crisoles de alúmina y de otros materiales refractarios de alta tecnología y alto valor agregado, además de ser eficiente y de bajo costo.
7. De acuerdo a las micrografías obtenidas del análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB), se observaron que su morfología de los crisoles formados con los polvos molidos con alcohol Isopropílico tuvieron una mayor porosidad que los molidos con agua, por lo que, presentan mejores propiedades superficiales para el proceso de formado y sinterizado. Además de que también se comprueba con los resultados de densidad aparente y verdadera.
8. De las tres rutas que se exploraron, la primera ruta fue la menos conveniente debido a que no se tuvieron buenos resultados en la formación de los crisoles. En la segunda y tercera ruta se obtuvieron buenos resultados, ya que con las dos hubo excelentes formaciones de crisoles. Pero debido a los análisis de cada ruta, se puede concluir que la ruta más factible y económica es la tercera.
9. De acuerdo a los resultados obtenidos de la investigación experimental del proceso de formación de crisoles a nivel laboratorio, se concluye la posibilidad de llevar a cabo el desarrollo del proceso a nivel planta piloto para la producción de crisoles de alúmina. Ya que resultaría un proceso mucho más económico para su venta en comparación a su precio en el mercado.

14. RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS.

Las siguientes recomendaciones o sugerencias surgen de acuerdo a la investigación realizada y se presentan con la finalidad de llevar a acabo en el futuro una investigación más a fondo en este tema.

1. Se recomienda un estudio reológico más fino para poder optimizar el efecto del ligante usado en este o el uso de otro ligante.
2. En la calcinación de los polvos de pseudoboehmita para llegar a la fase de α -alúmina, se sugiere calcinar a temperaturas mayores, para disminuir la posible porosidad residual de las partículas.
3. Se sugiere, profundizar en el estudio de la cinética del proceso de sinterización, para obtener un mejor ciclo de sinterizado.
4. En la elaboración de los moldes, se recomienda que se elaboren en tres piezas, esto para que, al momento de sacar los crisoles sea más rápido y más fácil.

15. BIBLIOGRAFÍA.

1. Karl Wefers, "Oxides and Hidroxides of Aluminium", Alcoa Laboratorie, Aluminium Company of America (1996).
2. Walter H. Gitzen, "Alumina as a Ceramic Material", The American Ceramic Society, Special Publication No. 4, Westerville Ohio, (1998).
3. Andreas Krell, Paul Blank, Hongwei Ma., Thomas Hutzler and Manfred Nebelung, "Processing of High-Density Submicrometer Al_2O_3 for New Applications", J. Am. Ceram. Soc., 86[4] 546-53 (2003).
4. www.monografias.com/trabajos35/alúmina.
5. Jorge Fernandez Chiti, "Diagnostico de Materiales Cerámicos", Ediciones Condorhuasi, 1986.
6. Alexander Chediak J., (1996) "Ceramic Engineers in the 21 st Century", The American Ceramic Society Bulletin, Vol. 75, No. 1.
7. Journal of the Canadian Ceramic Society, Vol. 65, No. 1, pp 21-22, 1996.
8. Linsen B. G. "Estructura y Propiedades de los Absorbentes y Catalizadores", (traducción rusa), Edit. Mir., pp. 190 (1973).
9. Martínez Rosales José Merced, "Caracterización de Oxihidróxidos de Aluminio obtenidos a partir del PROD del proceso U.G." Universidad de Guanajuato, Guanajuato, 1986, pp 15-43.
10. López W. X., "Three Methods to produce alumina from alunite", Ligth Metals. Vol 2, pp 49-58 (1977).
11. Juárez M. H. y col., "Obtención de Pseudoboehmita a partir de Sulfato de Aluminio Comercial", Congreso Interamericano de Química Inorgánica de América del Norte, Guanajuato, Gto. (1993).
12. Messing G. L., Kumagai M. Shelleman R. A. and McArdle J.L., "Seeded transformation for microestructural control in Ceramic", Serence of Ceramic Chemical Processing L.L. Lench/D.R. Ulrich. John Wiley and Sons. p 259 (1986).
13. J. Tartaj, "Proceso de Nucleación Heterogenea de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre partículas, cristalográficamente adecuadas ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Bol. Soc. Esp. Ceram., 35[6], pp 429-32, (1996)
14. Kumagai M. and Messing G.L. J., "Enhanced densification of boehmita sol-gel by α -alúmina seeding", Am. Ceramic. Soc. 67, p 230, (1984).

15. Gary L. Messing and Masoto Kumagai, "Low-Temperature Sintering of α -Al₂O₃ Seeded Boehmite Gels", American Ceramic Society Bulletin, Vol. 73 No. 10, (1994).
16. Pramod K. Sharma, M. H. Jilavi, D. Burgard, R. Nass, and H. Schmidt, "Hydrothermal Synthesis of Nanosize α -Al₂O₃ from Seeded Aluminium Hydroxide", J. Am. Ceramic. Soc., 81[10], pp 2732-34, (1998).
17. J. Zárate, H. Juárez, M. E. Contreras, J. Tartaj, and H. Balmori, "Influence of α -Al₂O₃ Seeding on the Sinterability of Sol-Gel Derived Zirconia-Alúmina Composites", Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal (ATM), vol 3(1), p 25-32, (2001).
18. Richard J. McAfee and Ian Nettleship, "Effect of Slip Dispersión on Microestructure Evolution During Isothermal Sintering of Cast Alumina", J. Am. Ceramic. Soc. 89[4], 1273-79, (2006).
19. C.P. Cameron and B. Raj. "Befter Sintering Through Green-State Deformation Processing", J. Am. Ceramic. Soc., 73[7], (1990).
20. Nettleship and R. J. McAfee, "Microstructural Pathways for the Densification of Slip Cast Alumina", Meter. Sc. Eng. A352, 287-93, (2003).
21. W. Richerson David, "Modern Ceramic Engineering Properties Processing and se in Desing; Mercel Dekker Inc. New York and Basel.
22. Rheolog-Bookfield, "Manual del Viscosimetro", Departamento de Materiales Ceramicos.
23. G. Kelly Errol, Davis J. Spottisasood, "Introduccion al Procesamiento Ceramico", Noriega Edit. LIMUSA, (1990). Pp 89-90.
24. A.S. Michaels Clay Systems, in Ceramic Fabrication Processe, W. D. Kingery, ed., MIT Press, (1963), pp 23-31.
25. P.D.S. St. Pierre, Slip Casting nonday Ceramic, in Ceramic Fabrication Processes W.D. Kingery, ed. MIT Press, Cambridge, Mass 1963 p 45-51.
26. C. M. Lambe, "Preparation and use of Plaster Molds in Ceramic Fabrication Processes", (W.D. Kingera ed). MIT Press, Cambridge Mass 1963, pp 31-40.
27. H. Nagai, Y. Oshima, K. Hirano and A. Kato, "Sintering Behaviour of Aluminium Oxides Derived from Aluminium Hidroxides with Yarious Morphologies", Br. Ceramic. Trans. 92[3] 114-119 (1993).
28. Singer F. y Singer S.S., "Industrial Ceramic", vol II, tomo 10, cap 2, ediciones URMO, pp 124-141.

29. J. Zárate, G. Rosas and R. Pérez, "Structural Transformations of the Pseudoboehmite to α -alumina", *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal (ATM)*, Vol 7[2] 181-186 (2005).
30. W.D. Kingery, "Introduction to Ceramic", New York, 1976.
31. Kvashonskin V. I. et al., (1985), "Regularidades de la Sinterización y Control de la estructura porosa de los oxidos aluminio", *Kin. Kat.* Vol 26, No. 1, p. [214].
32. McLeod C. T., (1985), "Aluminas for to morrow's ceramics", *Ceramic Proceedings*, Sep.-Oct. p. 1233-1241.
33. Rouquerol J. Et. al., (1975), "Thermal de composition of gibbsite under low pressures Y. Formation of the boehmita phase", *J. of Catalysis*, Vol. 36, p. 99-110.
34. Krivoruchko O. P. et al., (1983). "Laws of formation of coprecipitated Al(III)-Cu(II) hydroxides". *Kinetika. Kataliz*; 24(2), p. 978-983.
35. Kefeli L. M. et al., (1985). Compendio "Metodos de Investigación de Catalizadores y reacciones catalíticas", Novosibirsk T. I., p. 240
36. Ewing, F. J., J. (1935), *Chem. Phys.*, 3 203-207.
37. Reichert, P.P. and Yost, W. J., *J. Chem. Phys.*, 14 (1946) 568-588.
38. Milligan, W. O. and McAtee, (1956), J. L., *J. Phys. Chem.* 60 237-277.
39. Kumagai M. and Messing GL. J (1984), "Enhanced densitication of boehmita sol-gels by α -alumina seeding", *Am. Ceram. Soc.* 67, C230.
40. Missing G.L., Kumagai M. Shelleman R.A. and McArdle J.L. (1986), "Seended transformations for microstructural control in ceramics", *Science of ceramic chemical processing*. L.L. Lench/DR. Ulrich. John Wiley and sons. p. 259
41. T,P. Herbell, T.K Glasgau, and H.C. Yeh, "Efect of attrition milling on the reaction sintering of silicon nitride, National Aeronauics and space administration, Lewis Res. Crr., NASA-tm-78965, 1978.
42. N. Claussen and J. Jahn, *Mechanical Properties of sintered and hot-presseed $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ composites*, *J. Am. Ceram. Soc.* 61, 94-95 (1978).
43. D. A. Stanley, L.Y. Sadler III, and D. R. Brooks, 1st *Proceedings of international conference on particle technology*, 1973.