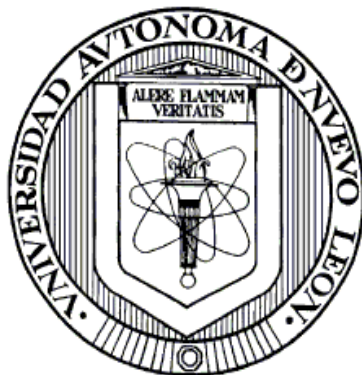


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



OPTIMIZACIÓN EN EL PROCESO DE SINTERIZADO DE COMPÓSITOS DE
MATRIZ ARCILLOSA CON ESCORIA METALÚRGICA

Por

MIRTALA SANTANA ROSALES

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en
Procesos Sustentables

JULIO, 2011

OPTIMIZACIÓN EN EL PROCESO DE SINTERIZADO DE COMPÓSITOS DE
MATRIZ ARCILLOSA CON ESCORIA METALÚRGICA

Aprobación de la Tesis:

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés
Director de Tesis

Dr. Oscar Francisco Huerta Guevara
Co-Director de Tesis

Dra. Anabel Álvarez Méndez
Evaluadora de Tesis

Dr. Erardo Mario Elizondo Villareal
Evaluador de Tesis

Dr. Jorge Ibarra Rodríguez
Evaluador de Tesis

Dra. María Teresa Garza González
Subdirectora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Mirtala Santana Rosales

Fecha de graduación: Julio 2011

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Optimización en el proceso de sinterizado de compósitos de matriz arcillosa con escoria metalúrgica.

Número de páginas: 120

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables.

Área de Estudio: Procesos Sustentables

Propósito y Método de estudio: En este estudio, compósitos de matriz arcillosa con escoria metalúrgica fueron obtenidos a partir de la optimización del proceso de sinterizado para la generación de materiales cerámicos, con propiedades adecuadas para su empleo como material de construcción como baldosas y tejas. Se analizó la composición química, características estructurales y comportamiento térmico de las materias primas utilizando FRX, DRX y ATD//TG respectivamente. Se establecieron las condiciones óptimas de tratamiento determinando la mayor densidad aparente y el menor coeficiente de expansión térmica lineal. Dichos resultados fueron corroborados con la determinación de la resistencia mecánica de los materiales obtenidos.

Conclusiones y contribuciones: Es posible obtener compósitos cerámicos por medio de la sustitución parcial con escoria metalúrgica hasta contenidos de 25% en peso de escoria. Se encontró que contenidos de escoria en el rango de 40-30% en peso promueven una mayor densificación en los compósitos desarrollados. Se encontró también que los materiales cuyo contenido de escoria exceden el 40% presentan una mayor tendencia a la deformación cuando la temperatura de tratamiento supera los 1000°C. Los materiales desarrollados presentan, en general, valores de resistencia mecánica marcadamente superiores a los de las baldosas comerciales. El método de optimización empleado permitió determinar los valores óptimos de parámetros de procesamiento para los compósitos de matriz arcillosa con escoria metalúrgica.

FIRMA DEL ASESOR: _____
Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Problemática de los Desechos en la Industria de los Materiales.....	1
1.2 Desechos de la Industria Metalúrgica	2
1.3 Cuerpos Cerámicos de Matriz Arcillosa	3
1.3.1 Materias Primas	4
1.3.1.1 Arcilla.....	4
1.3.1.2 Escoria.....	6
1.3.2 Producción de Artículos Cerámicos.....	7
1.3.2.1 Caracterización de las Materias Primas.....	8
1.3.2.2 Proceso Cerámico	8
1.3.3 Sinterización	9
1.3.4 Aplicaciones.....	14
1.4 Optimización	15
1.4.1 Conceptos Básicos.....	15
1.4.2 Métodos más Comunes	16
1.4.3 Optimización Multivariable sin Restricciones	20

Capítulo	Página
2. ANTECEDENTES.....	21
2.1 Sinterizado de Arcillas	21
2.2 Compósitos por Sustitución con Escoria Metalúrgica	23
2.3 Optimización en el Proceso Cerámico	24
3. HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIÓN	29
3.1 Hipótesis	29
3.2 Objetivos.....	29
3.2.2 Objetivos Particulares	30
3.3 Metas	30
3.4 Aportación.....	31
4. MÉTODOS Y MATERIALES.....	32
4.1 Caracterización de Materias Primas	33
4.1.1 Arcilla	33
4.1.2 Escoria.....	35
4.2 Elaboración de los Compósitos	36
4.2.1 Prensado y Secado.....	37
4.3 Sinterización	39
4.4 Determinación de las Condiciones de Transferencia de Calor	40
4.5 Dilatometría	44
4.6 Densidad Aparente	45

Capítulo	Página
4.7 Absorción de Agua.....	47
4.8 Contracción de las Muestras Sinterizadas.....	48
4.9 Optimización	48
4.10 Resistencia a la Flexión	52
4.11 Caracterización Microestructural de los Compósitos Obtenidos	55
4.11.1 Microscopía Óptica de Luz Reflejada	57
4.11.2 Microscopía Electrónica de Barrido	58
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
5.1 Caracterización de Materias Primas	59
5.1.1 Arcilla	59
5.1.2 Escoria	62
5.2 Trituración, Molienda y Clasificación de Tamaño de Partícula	64
5.3 Prensado y Secado.....	65
5.4 Sinterización	65
5.4.1 Determinación de las Condiciones de Transferencia de Calor en las Muestras Generadas	66
5.4.2 Influencia de la Temperatura en el Proceso de Sinterizado	68
5.4.3 Influencia de la Composición en el Sinterizado.....	69
5.4.4 Determinación de la Contracción para las Muestras Obtenidas.....	71
5.4.5 Determinación de la Densidad de las Muestras Sinterizadas	72

Capítulo	Página
5.4.6 Caracterización de Propiedades Mecánicas	74
5.4.7 Determinación del Coeficiente de Expansión Térmica Lineal como Función de la Composición y la Temperatura.....	76
5.5 Caracterización Microestructural de los Compósitos Obtenidos	77
5.5.1 Difracción de Rayos-X	77
5.5.2 Microscopía Óptica de Luz Reflejada.....	81
5.5.3 Microscopía Óptica	82
5.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	84
5.6 Modelación del Programa de Sinterizado	89
5.7 Validación de los Valores Óptimos con el CETL.....	92
5.8 Determinación de la Temperatura Óptima de Sinterización Contra el Método Tradicional.....	93
6. CONCLUSIONES	94
7. PROSPECTIVA	97
8. REFERENCIAS	99
9. APÉNDICES	103
APÉNDICE A.- DIAGRAMA DE BLOQUE PARA EL PERFIL DE TEMPERATURA.....	104
APÉNDICE B.- CAPACIDAD CALORÍFICA.....	107
APÉNDICE C.- CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.....	111

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I.	Métodos de Investigación de Operaciones	17
II.	Porcentaje en Peso de los Compósitos Arcilla-Escoria.....	37
III.	Probetas Analizadas por MOLR y MEB	56
IV.	Composición de la Arcilla	59
V.	Composición de la Escoria.....	62
VI.	Porcentaje de Absorción de Agua de las Probetas	68
VII.	Porcentaje de Contracción a lo Ancho de las Probetas	71
VIII.	Porcentaje de Contracción a lo Largo de las Probetas	72
IX.	Densidad Aparente de las Probetas.....	73
X.	Resistencia a la Flexión de las Probetas	75
XI.	Coeficiente de Expansión Térmica Lineal	76
XII.	Análisis por EDS de la Muestra A	85
XIII.	Análisis por EDS de la Muestra B	86
XIV.	Análisis por EDS de Diferente Zona en la Muestra B.....	87
XV.	Análisis por EDS de la Muestra C	88
XVI.	Rango de Temperaturas Donde se Presenta el CETL.....	93

Tabla		Página
XVII.	Comparación de las Características Técnicas de Teja y Baldosa Comercial contra el Compósito Óptimo Obtenido	96
XVIII.	Capacidad Calorífica de las Probetas Sinterizadas	115
XIX.	Especificaciones de las Probetas para Medir la Conductividad Térmica	112
XX.	Constante de Conductividad para 4 Probetas Diferentes	116

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Estructura de una Arcilla	5
2. Sinterizado Ideal Molecularmente	11
3. Sinterizado Real.....	12
4. Etapas del Sinterizado	12
5. Mínimo de $f(x)$ es Igual al Máximo de $-f(x)$	18
6. Etapa I: Síntesis de los Compósitos.....	32
7. Etapa II: Análisis de Datos y Optimización.....	33
8. Roca de Arcilla P-MS	34
9. Escoria Metalúrgica.....	35
10. Molde Múltiple	38
11. Molde Individual	38
12. Cronograma de Calentamiento para Sinterizar a 1000°C	40
13. Colocación de Termopares a lo Largo de la Probeta	41
14. Tarjeta Electrónica	42
15. Canastilla	42
16. Medición de la Transferencia de Calor en la Probeta	43
17. Método de Arquímedes. a) Equipo de Medición para Calcular la Densidad Aparente; b) Pastilla Suspendida en Mercurio	46

Figura	Página
18. Ajuste para 3 Puntos (Lineal vs. Cuadrática)	50
19. a) Dispositivos para el Ensayo de Flexión en 4 Puntos; b) Diseño del Ensayo de Flexión en 4 Puntos	54
20. Máquina de Ensayos Universales	55
21. Microscopio Óptico de Luz Reflejada.....	57
22. Curvas de ATD-TG de 100% Arcilla.....	60
23. Curvas de ATD-TG del Compósito 75% Arcilla-15% Escoria	61
24. Curvas de ATD-TG del Compósito 50% Arcilla-50% Escoria	62
25. Curvas de ATD-TG de la Escoria Metalúrgica	63
26. Distribución Promedio de Tamaño de Partícula para la Escoria	64
27. Probetas Sinterizadas. a) Temperatura 900°C; b) Temperatura 1000°C; c) Temperatura 1100°C.....	66
28. Perfil de Temperatura en la Sinterización de una Pastilla de 100% Arcilla	67
29. Densidad vs. Composición de Arcilla	69
30. Resistencia a la Flexión vs. Composición de Arcilla	70
31. CETL vs. la Composición de Arcilla	70
32. Densidad de los Compósitos.....	73
33. Muestras Sinterizadas a 1200°C.....	74
34. Resistencia a la Flexión vs. la Temperatura	75
35. Patrones de Difracción de los 11 Compósitos Sinterizados a 900°C	77

Figura	Página
36. Patrones de Difracción de los 11 Compósitos Sinterizados a 1000°C	78
37. Patrones de Difracción de los 11 Compósitos Sinterizados a 1100°C	79
38. Patrones de Difracción de los 11 Compósitos Sinterizados a 1200°C	80
39. Fotografías del Compósito A de las 3 Temperaturas de Sinterización con Aumento de 10X. a) 900°C; b) 1000°C; c) 1100°C	81
40. Fotografías del Compósito B de las 3 Temperaturas de Sinterización con Aumento de 10X. a) 900°C; b) 1000°C; c) 1100°C	81
41. Fotografías del Compósito C de las 3 Temperaturas de Sinterización con Aumento de 10X. a) 900°C; b) 1000°C; c) 1100°C	82
42. Muestra A Sinterizada a 1100°C	83
43. Muestra B Sinterizada a 1100°C	83
44. Muestra C Sinterizada a 1100°C.....	84
45. Micrografía de la Muestra A 100% Arcilla Sinterizada a 1100°C	85
46. Micrografía de la Muestra B Sinterizada a 1100°C	86
47. Micrografía de Diferente Zona en la Muestra B Sinterizada a 1100°C	87

Figura	Página
48. Micrografía de la Muestra C Sinterizada a 1100°C	88
49. Superficie de Respuesta en 3D (CA, T, ρ)	90
50. Gráfica Densidad vs. Temperatura	91
51. Determinación de la Temperatura óptima de Sinterización Contra el Método Tradicional	94
52. Determinación de la Temperatura de Sinterización por el Método Tradicional	95
53. Pantalla del Diagrama de Bloque para el Perfil de Temperatura	106
54. Determinación de la Capacidad Calorífica de las Probetas Sinterizadas	109
55. Medición de Temperatura en la Plancha de Calentamiento y en la Placa de Aluminio con Termopares.....	114
56. Medición de Temperatura de la Probeta y la Placa de Aluminio para Calcular la Conductividad Térmica de la Probeta	116

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Problemática de los Desechos en la Industria de los Materiales

El rápido proceso de industrialización y urbanización de las últimas décadas ha incrementado la generación de materiales de desecho a una gran velocidad, y debido a que los lugares donde se acostumbra disponer de estos residuos normalmente se encuentran a la intemperie, se han generando problemas de contaminación y salud en los alrededores de estos sitios. Entre estos desechos, se encuentran las escorias metalúrgicas, las cuales representan uno de los muchos tipos de residuos industriales que resultan de los procesos metalúrgicos ferrosos y no ferrosos. La producción mundial de escoria alcanza cifras que van desde 175 hasta 225 millones de toneladas anuales¹. En México, la industria siderúrgica genera más de 4 millones de toneladas anuales de escorias², muchas de las cuales se encuentran confinadas a cielo abierto, por lo que es conveniente el estudio de nuevas técnicas que permitan el aprovechamiento de este tipo de desechos.

En las últimas décadas la investigación en la síntesis de nuevos materiales se ha enfocado al desarrollo de tecnologías que generen cada vez menos cantidad de residuos y que permitan la reutilización de éstos, tanto urbanos como industriales, ayudando de esta manera a resolver los problemas ambientales asociados a su generación.

1.2 Desechos de la Industria Metalúrgica

En la actualidad se utilizan diversos procesos metalúrgicos para la obtención y recuperación de metales; de manera natural, los minerales como el aluminio, el cobre, el hierro y otros metales se encuentran impuros, a menudo en su forma oxidada y mezclados con silicatos de otros metales. Durante la fundición, al exponer la mena a altas temperaturas, se producen residuos como las impurezas que se separan del metal fundido. El conjunto de estos compuestos que se separan se llaman escorias, con estos procesos se trata de obtener el menor contenido de metal valioso posible, y que tengan un valor posterior para otros procesos industriales.

En un proceso de fundición, la escoria puede ser definida como una fase que contiene sustancias inútiles de un mineral y que inevitablemente estará en cualquier operación pirometalúrgica que involucre sistemas fundidos³.

1.3 Cuerpos Cerámicos de Matriz Arcillosa

Uno de los materiales cerámicos usados ampliamente como materia prima es la arcilla. Este material se encuentra de forma natural en gran abundancia, con frecuencia se utiliza tal como es extraído de la mina sin ninguna mejora en la calidad. Otra razón de su popularidad radica en la facilidad con que se pueden manufacturar diversos productos: cuando se mezclan agua y arcilla en proporciones adecuadas se obtiene una masa plástica que es muy fácil de moldear, la pieza conformada se seca para eliminar parte de la humedad y finalmente se sinteriza a una temperatura elevada para mejorar su resistencia mecánica.

La mayoría de los productos a base de arcilla entran en dos grandes clasificaciones: elementos estructurales de arcilla y porcelanas⁴. Entre los elementos estructurales de arcilla se incluyen ladrillos de construcción, baldosas y tuberías de aguas residuales. Las porcelanas ó cerámicas blancas, adquieren su color después de la sinterización a altas temperaturas. En este grupo se incluyen la porcelana fina, productos de alfarería, vajillas, porcelana china y accesorios para sanitarios. Además de la arcilla, muchos de estos productos también contienen ingredientes no plásticos, que influyen en los cambios que tienen lugar durante los procesos de secado y sinterización, así como en las características de la pieza terminada.

1.3.1 Materias Primas

1.3.1.1 Arcilla.

La arcilla es una materia prima que presenta múltiples aplicaciones tecnológicas. Se utiliza tanto para la elaboración de cerámica tradicional como para nuevos materiales⁵.

Es un material complejo constituido por aluminosilicatos hidratados, comúnmente acompañados de otros minerales tales como hierro, calcio, magnesio y titanio. Presenta diversas coloraciones según las impurezas que contiene, siendo blanca cuando es pura. Surge de la descomposición de rocas que contienen feldespato, originada en un proceso natural que dura miles de años. Estructuralmente están constituidos por planos tetraédricos de SiO_4 y octaedros AlO_6 como se muestra en la Figura 1. La combinación de estos planos forma diferentes tipos de estructuras arcillosas que a su vez dan origen a paquetes, que al combinarse generan las placas de mineral arcilloso⁶.

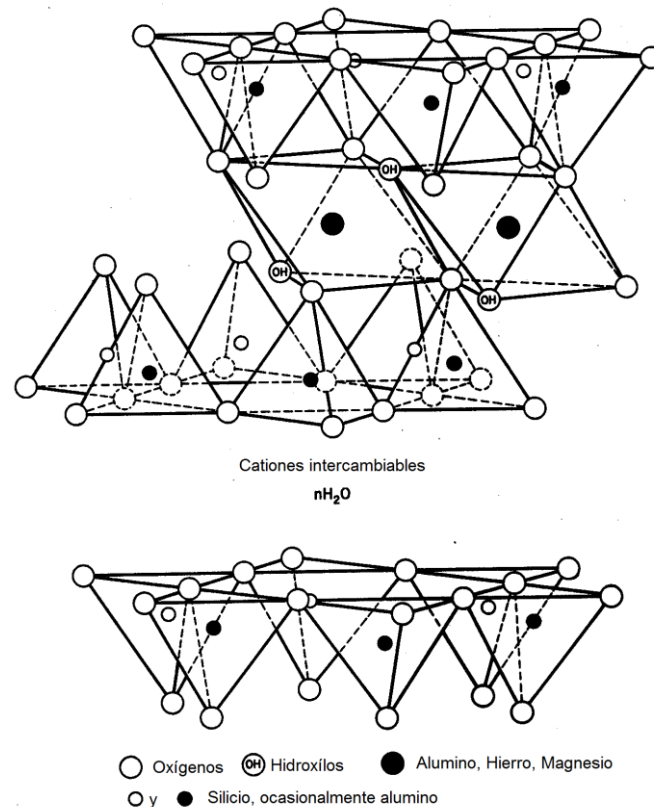


Figura 1. Estructura de una Arcilla.

Las propiedades más importantes de las arcillas son⁷:

- **Plasticidad:** Por la cual mediante la adición de agua, la arcilla adquiere la forma deseada, debido a la forma de grano y la atracción química entre las partículas.
- **Refractariedad:** Las arcillas resisten los aumentos de temperatura manteniendo sus propiedades mecánicas y químicas sin sufrir variaciones, aunque cada tipo de arcilla tiene una temperatura de sinterización.

- Porosidad: El grado de porosidad varía según el tipo de arcilla. Esta depende de la mayor o menor consistencia compacta que adopta el cuerpo cerámico después de la sinterización.
- Color: Las arcillas presentan diversas coloraciones después del sinterizado debido a la presencia de óxido de hierro y carbonato cálcico.

1.3.1.2 Escoria.

Escoria es una fase que contiene sustancias inútiles de un mineral, que se encuentran presentes en cualquier proceso metalúrgico que involucre fundiciones³. Se pueden considerar como una mezcla de óxidos metálicos; sin embargo, pueden contener sulfuros de metal y átomos de metal en forma de elemento. Aunque la escoria suele utilizarse como un mecanismo de eliminación de residuos en la fundición del metal, también pueden servir para otros propósitos, como ayudar en el control de la temperatura durante la fundición y minimizar la reoxidación del metal líquido final antes de pasar al molde.

Los procesos de fundición ferrosos y no ferrosos producen distintas escorias. Por ejemplo, la fundición del cobre y el plomo, no ferrosa, está diseñada para eliminar el hierro y la sílice que suelen darse en estos minerales y se separa en forma de escoria basada en silicato de hierro. Por otro lado, la escoria de las acerías, en las que se produce una fundición ferrosa, se diseña para minimizar la pérdida de hierro y por tanto contiene principalmente calcio, magnesio y aluminio.

Otro tipo de escoria son las provenientes de extracción de cobre, las cuales deben poseer las siguientes características para asegurar la máxima eficiencia durante la operación pirometalúrgica³:

- La escoria debe encontrarse completamente líquida a la temperatura de fusión del metal.
- Debe ser fácilmente manejable durante el proceso; es decir, baja viscosidad.
- Las escorias que van a descarte deben contener las mínimas cantidades del metal, disuelto o en suspensión.
- Las escorias, como en cualquier sistema metalúrgico, pueden representarse por diagramas de fases.

Existen diversas aplicaciones de la escoria, como por ejemplo, tienen muchos usos comerciales y raramente se desecha. A menudo se vuelve a procesar para separar algún otro metal que contenga. Los restos de esta recuperación se pueden utilizar como basalto para el ferrocarril y como fertilizante. Se ha utilizado como material para pavimentación y como una forma económica y duradera de fortalecer las paredes inclinadas de los rompeolas.

1.3.2 Producción de Artículos Cerámicos

El proceso de fabricación de materiales cerámicos lo constituyen una serie de operaciones bien definidas y secuenciadas que se describen a continuación.

1.3.2.1 Caracterización de las Materias Primas.

Las técnicas más comunes para la caracterización de las materias primas son los análisis térmicos que facilitan información sobre su comportamiento en función de la temperatura como el análisis térmico diferencial acoplado con análisis Termogravimétrico (ATD/TG).

Otra de las técnicas empleadas es la fluorescencia de rayos-X (FRX), para conocer la composición química de la muestra en forma de óxidos.

La difracción de rayos-X, método de polvos (DRX), sirve para la caracterización mineralógica de las muestras a analizar.

1.3.2.2 Proceso Cerámico.

El proceso cerámico incluye diferentes etapas. La primera de ellas es la trituración de las materias primas, la cual aumenta la superficie específica y promueve la aparición de plasticidad⁸.

La siguiente etapa es la conformación de las piezas, es decir, la presión aplicada originando deformaciones y reduciendo la porosidad intragranular.

La etapa más importante es la sinterización durante la cual los enlaces atómicos ceden y se inicia la formación de la fase amorfa, parte de la cual funde y se va introduciendo en los intersticios reduciendo el volumen de poros^{8,9}.

1.3.3 Sinterización

La Organización Internacional para la Estandarización (ISO, por sus siglas en inglés) define sinterización como el tratamiento térmico de un polvo o compacto a temperatura inferior a la de fusión del principal constituyente, con el propósito de aumentar su resistencia a través de la unión de las partículas.

F. Thümmler la define como un proceso de transporte de masa térmicamente activado que conduce al reforzamiento entre las partículas y/o el cambio de la porosidad y su geometría acompañada de una reducción de la energía libre. En el proceso, puede tener lugar una fase líquida.

La sinterización cerámica es un proceso de densificación. El calor que llega a la pasta sirve para desencadenar todo un conjunto de reacciones, entre las que cabe distinguir⁹:

- Reacciones químicas
- Eliminación de porosidad
- Transformaciones cristalinas polimórficas
- Producción de microgrietas
- Creación de porosidad.

El proceso de sinterizado se inicia con reacciones en estado sólido: rotura de enlaces químicos, descomposición de minerales y formación de puentes de

unión. Más tarde se inicia la generación de líquido, ya que una parte de los componentes funden.

Todo esto conduce a una densificación de la masa, en donde el cuerpo adquiere una rigidez que le confiere las propiedades cerámicas características como resistencia: a altas temperaturas, a la corrosión y a los efectos de la erosión que causan los agentes atmosféricos, a casi todos los agentes químicos y el gran poder de aislamiento térmico y eléctrico.

El sinterizado es esencialmente la eliminación de poros entre las partículas originales (acompañado de la contracción del material cerámico compactado) combinado con el crecimiento de grano y un enlace fuerte entre las partículas adyacentes.

A través del sinterizado se logra:

- Consolidar la pieza en verde
- Disminuir la porosidad al unir las partículas de polvo entre sí
- Densificar la pieza
- El crecimiento de granos al unirse las partículas de polvo

El sinterizado no comienza por lo regular hasta que la temperatura del producto exceda $1/2$ o $2/3$ de la temperatura de fusión, la cual es suficiente para causar una significativa difusión atómica para el sinterizado en estado sólido, o una difusión y flujo viscoso cuando una fase líquida está presente o es producida por una reacción química.

Los cambios del material en el calentamiento antes del sinterizado incluirán:

- Secado
- Descomposición de adiciones orgánicas
- Vaporización de químicos que contienen agua de cristalización
- Pirólisis de materiales orgánicos
- Cambios en el estado de oxidación
- La descomposición de carbonatos y sulfatos

Las partículas se sinterizan porque ocurren eventos a nivel atómico que minimizan la energía superficial. Por tanto, los factores que promueven el sinterizado son el tamaño de partícula, la temperatura y el tiempo.

Un sinterizado ideal debe de presentar un empaquetamiento compacto como se ilustra en la Figura 2:

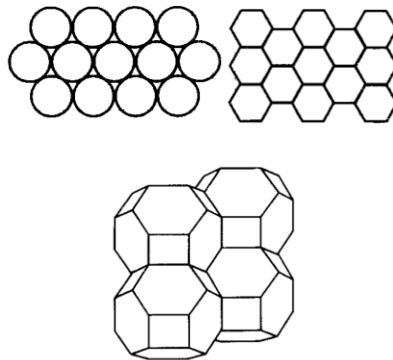


Figura 2. Sinterizado Ideal Molecularmente.

La evolución microestructural de un sinterizado real se ilustra en la Figura 3, en donde como etapa inicial está el contacto de granos del polvo, como etapa intermedia está la formación del cuello y su crecimiento en donde ocurre la

densificación y se eliminan los poros, y la etapa final es el resultado del crecimiento de grano.

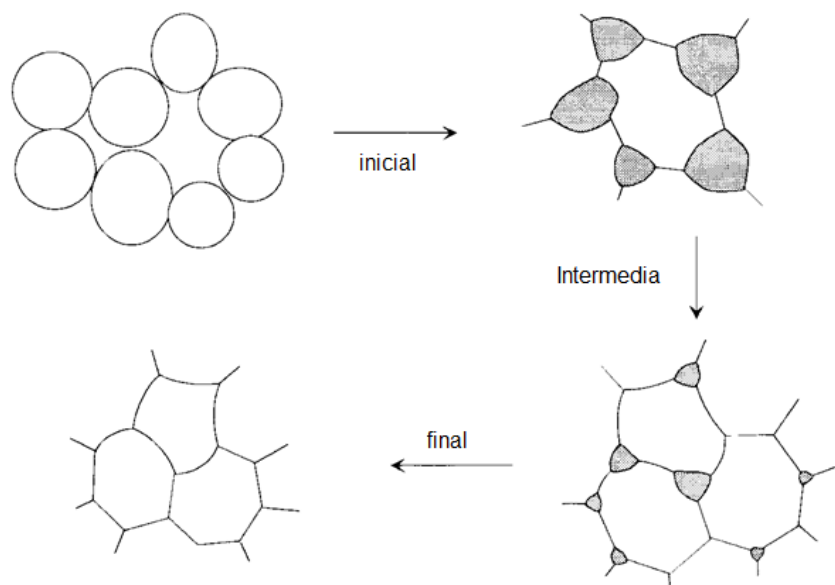


Figura 3. Sinterizado Real.

Por lo anterior, se resume que las etapas del sinterizado son 3:

- 1.- Formación de cuellos (Etapa inicial)
- 2.- Cambios en la geometría y encogimiento del compacto (Etapa intermedia)
- 3.- Poros aislados y eliminación de la porosidad (Etapa final)

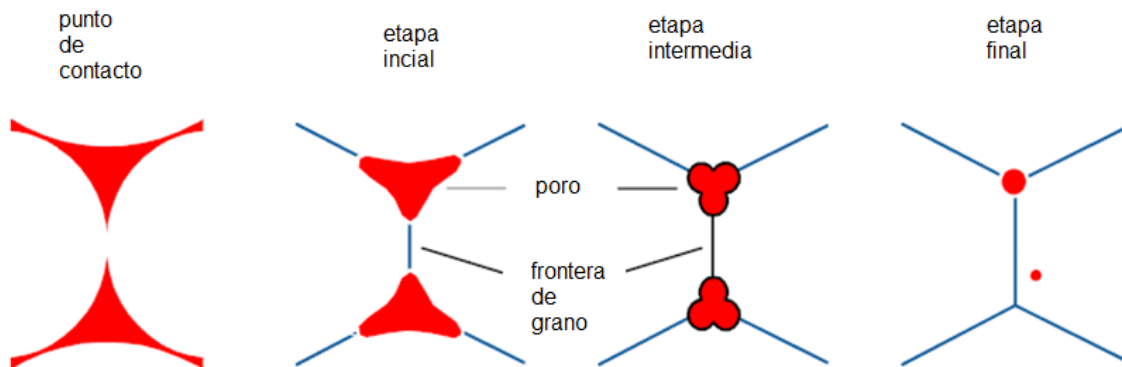


Figura 4. Etapas del Sinterizado.

La Figura 4 ilustra diagramas esquemáticos de los cambios de estructura de poros durante la sinterización, a partir de partículas en el punto de contacto. El volumen de poros disminuye y el poro se vuelve más pequeño, hasta ser reemplazado por el límite de grano.

Los criterios que se deben cumplir para que ocurra el sinterizado son:

- Un mecanismo de transporte de material debe de estar presente.
- Un medio de origen o fuente de energía para activar y mantener el transporte de material.

Los primeros mecanismos de transporte son difusión y flujo viscoso.

El calor es la primera fuente de energía debido al contacto entre partícula - partícula y la tensión superficial.

La sinterización se produce por transporte de masa; la principal fuerza motriz es la reducción de la energía libre superficial.

Fuerzas motrices de la sinterización:

1. La reducción de energía libre superficial $\Delta G_s < 0$
2. La tensión de vapor sobre zonas cóncavas
3. La concentración de vacantes en cuellos

El sinterizado forma enlaces sólidos entre partículas cuando éstas son calentadas. Los enlaces reducen la energía superficial mediante la eliminación de la superficie libre, con la eliminación secundaria de áreas de límite de grano

vía crecimiento de grano. Con un calentamiento más extenso, es posible la reducción del volumen del poro, conduciendo a la contracción del compactado.

La temperatura necesaria para inducir el enlace mediante el sinterizado y la posterior densificación depende del material y el tamaño de partícula.

1.3.4 Aplicaciones

En la industria moderna hay infinidad de materiales cerámicos de los que no se conoce su aplicación en la vida cotidiana.

Desde el punto de vista estructural se encuentran los materiales para construcción (ladrillo, baldosa, teja o azulejo), las cerámicas de alta resistencia mecánica, vajilla y productos afines, envases, artículos sanitarios y de laboratorio, ladrillos refractarios. El gres cerámico común es empleado en pavimentos, la porcelana tiene una multitud de aplicaciones en el hogar como las pilas de cocina, vajillas, etc.; y en la industria se encuentra en las toberas de reactores, aislante en transformadores, etc.

Desde sus aplicaciones funcionales se analiza su comportamiento eléctrico (aisladores, capacitores, superconductores, etc.), su comportamiento en electrónica (materiales de estado sólido, ferroeléctricos y ferromagnéticos; termistores; ferritas), su función óptica (vidrios ópticos, fibras ópticas, láseres de estado sólido, materiales cerámicos para optoelectrónica), biológica, térmica, tribológica y nuclear¹⁰.

1.4 Optimización

1.4.1 Conceptos Básicos

La optimización comprende el uso de métodos específicos para determinar la solución más rentable y eficiente a un problema o diseño de proceso. Esta rama de las matemáticas es una de las principales herramientas cuantitativas en la toma de decisiones industriales. Una gran variedad de problemas en el diseño, análisis, construcción y operación de plantas químicas (así como de otros procesos industriales) pueden ser resueltos por medio de la optimización, teniendo posiblemente un número infinito de soluciones.

La optimización se refiere a la selección de la mejor solución de entre un conjunto de soluciones determinadas a partir de un método cuantitativo. Existen *softwares* que hacen los cálculos necesarios para obtener una respuesta factible y rentable¹¹. Para obtener información útil usando una herramienta computacional se requiere de un análisis crítico del proceso o diseño, una visión acerca de cuáles son los objetivos de rendimiento adecuados, las restricciones (operacionales, de costo o de seguridad entre otras) y el uso de la experiencia, a veces llamado juicio ingenieril¹¹.

Optimización es la acción de obtener el mejor resultado bajo ciertas circunstancias. En el diseño, construcción y mantenimiento de cualquier sistema ingenieril, se tienen que tomar decisiones tanto tecnológicas como de gestión

etapa por etapa, siendo el objetivo final de todas esas decisiones, dicho de manera breve y sencilla, minimizar el esfuerzo requerido o maximizar el beneficio deseado. Ya que el esfuerzo requerido o el beneficio deseado en muchas situaciones prácticas se puede expresar como una función de ciertas variables, la optimización puede ser definida, desde el punto de vista matemático, como el proceso de encontrar las condiciones que den el valor máximo o el mínimo de una función.

1.4.2 Métodos más Comunes

La búsqueda de métodos óptimos son también conocidos como técnicas de programación matemática y en general son estudiadas como parte de la investigación de operaciones.

La investigación de operaciones es una rama de las matemáticas relacionadas con la aplicación de métodos y técnicas científicas para la toma de decisiones y problemas con el establecimiento de las mejores soluciones. La Tabla I lista varias técnicas de programación matemática. Cabe resaltar que no son las únicas.

Tabla I. Métodos de Investigación de Operaciones.

Técnicas de Programación Matemática	Técnicas de Proceso Estocástico	Métodos Estadísticos
Métodos de Cálculos	Teoría de Decisión	Análisis de Regresión
Cálculo de Variaciones	Estadística	Análisis por Grupo,
Programación No lineal	Procesos de Markov	Reconocimiento de
Programación Geométrica	Teoría de Queueing	Patrones
Programación Cuadrática	Teoría de Renewal	Diseño de Experimentos
Programación Lineal	Métodos de	Análisis Discriminativo
Programación Dinámica	Simulación	(Factor Análisis)
Programación Entera	Teoría de la	
Programación Separable	Confiabilidad	
Programación Multiobjetivo		
Métodos Computacionales:		
CPM y PERT		
Teoría de Juego		
Algoritmos Genéticos		
Redes Neuronales		

Las técnicas de programación matemática son útiles para encontrar el mínimo de una función de diversas variables en un determinado conjunto de restricciones. Las técnicas de procesos estocásticos pueden ser utilizadas para

analizar problemas descritos por un conjunto de variables aleatorias con distribuciones de probabilidad conocidas.

Si se requiere encontrar el máximo de una función en la Figura 5, se puede observar que si el punto x^* corresponde al valor mínimo de la función $f(x)$, el mismo punto también corresponde al valor máximo del negativo de la función, $-f(x)$. Por lo tanto, la optimización puede tomar el significado de minimización desde el máximo de una función que puede ser encontrado mediante la búsqueda del mínimo del negativo de la misma función. No hay un único método disponible para resolver todos los problemas de optimización eficientemente. Por lo tanto una serie de métodos de optimización han sido desarrollados para resolver diferentes problemas de optimización.

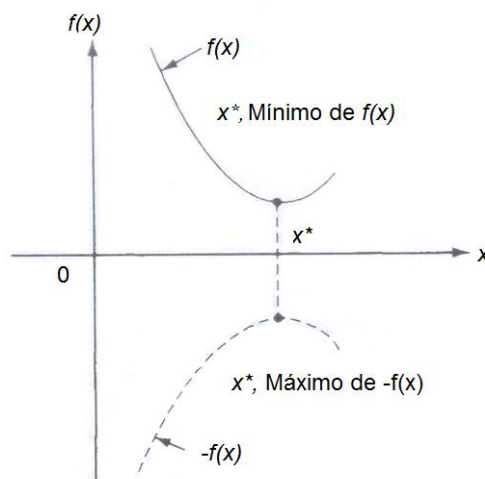


Figura 5. Mínimo de $f(x)$ es Igual al Máximo de $-f(x)$.

Formular el problema es quizá el paso más crucial en la optimización, para ello se requiere identificar los elementos esenciales de una declaración verbal o conceptual de una aplicación determinada y su organización en la forma prescrita matemáticamente, es decir,

- 1.- La función objetivo (Criterio económico)
- 2.- El modelo de proceso (Restricciones)

La función objetivo representa factores tales como ingresos, costos, energía y rendimiento en términos de las variables clave del proceso que ha sido analizado. El modelo de proceso y las restricciones describen la interrelación de las variables clave.

La notación que se usa para cada categoría de problemas de optimización es:

Minimizar: $f(x)$	Función objetivo
Sujeto a: $h(x) = 0$	Restricciones de igualdad
$g(x) \geq 0$	Restricciones de desigualdad

donde x es el vector de n variables (x_1, x_2, \dots, x_n) , $h(x)$ es un vector de ecuaciones de dimensión m_1 , y $g(x)$ es un vector de desigualdad de dimensión m_2 . El número total de restricciones es $m = (m_1 + m_2)$.

1.4.3 Optimización Multivariable sin Restricciones

A continuación se consideran las condiciones suficientes y necesarias para el mínimo o el máximo de una función sin restricciones de diversas variables o multivariables.

Teorema [Necesidad \rightarrow]

Si $f(x)$ tiene un punto extremo (máximo o mínimo) en X^* y si la primera derivada parcial de $f(X)$ evaluada en X^* existe, entonces

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x_1} \right|_{X=X^*} = \left. \frac{\partial f}{\partial x_2} \right|_{X=X^*} = \dots = \left. \frac{\partial f}{\partial x_n} \right|_{X=X^*} = 0$$

Teorema [Suficiencia \leftarrow]

Una condición suficiente para que un punto estacionario X^* sea extremo es que la matriz de segundas derivadas parciales (Hessiano) de $f(X)$ evaluada en X^* sea:

- i) Definida positiva cuando X^* es un mínimo.
- ii) Definida negativa cuando X^* es un máximo.

Cabe resaltar que el uso de las técnicas de optimización en los procesos actuales de síntesis y producción de nuevos materiales no está aún muy difundido, debido a que es difícil lograr una combinación eficiente de las dos temáticas, ya que mientras una sigue la lógica, es decir el razonamiento formal, la otra se guía por el método tradicional, el empirismo de la vieja escuela.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Sinterizado de Arcillas

La cerámica se define como el arte y la ciencia de la manufactura y empleo de artículos sólidos constituidos esencialmente por materiales inorgánicos no-metálicos. Durante el procesamiento habitual de los cerámicos, son compactados polvos cristalinos o no cristalinos y después sinterizados a una temperatura suficientemente alta para desarrollar propiedades útiles¹².

Durante el proceso de sinterizado pueden ocurrir cambios inicialmente debido a la descomposición o transformación de fase en algunas de las fases originales presentes. Así, durante el calentamiento de un compactado poroso de grano fino, comúnmente pueden ocurrir tres cambios principales: 1) un incremento en el tamaño de grano, 2) un cambio en la forma de los poros, 3) un cambio en el tamaño y número de poros, usualmente originando una disminución en la porosidad. En muchos cerámicos se presentan reacciones en estado sólido que forman nuevas fases, transformaciones polimórficas, descomposición de compuestos cristalinos para formar nuevas fases o gases, y

una variedad de otros cambios los cuales frecuentemente son de gran importancia en casos particulares¹³.

Se han realizado estudios de procesamiento cerámico de arcillas para potencializar su uso como elaboración de piezas cerámicas, tal es el caso del trabajo de Muñoz *et al.*⁵ que en el 2007 determinaron las características de un material arcilloso estableciendo una metodología para definir las condiciones más adecuadas para conformar piezas cerámicas. Desde la caracterización de la materia prima partiendo por fluorescencia de rayos-X (FRX), difracción de rayos-X (DRX), y análisis térmico diferencial acoplado con análisis termogravimétrico (ATD/TG), hasta el estudio de las diferentes etapas del procesamiento cerámico poniendo atención a la dosificación de la pasta cerámica, el prensado de las piezas, su secado y sinterización controlando variables como presión de conformado, pérdida de peso, tiempo de secado, densidad en verde y temperatura de sinterización. Encontraron que independientemente de la composición de las pastas, para obtener piezas más densificadas, es necesario sinterizar a temperaturas mayores a 1000°C considerando que a 950°C se presentó desdensificación de la muestra ocasionada, por un fenómeno de tipo “Ostwald ripening” en la porosidad⁵.

El fenómeno de Ostwald ripening consiste en el crecimiento y disolución simultáneos de partículas en un medio, tendiendo a minimizar la superficie de energía libre por disolución de cristales pequeños y crecimiento de otros mayores, según un mecanismo de transporte de masa en disolución.

La incorporación de materiales de desecho provenientes de diferentes ramas industriales, a cuerpos cerámicos de matriz arcillosa han sido estudiados con anterioridad: Vieira *et al.* lograron obtener una fase de mullita por sinterización de desechos provenientes de industrias de tratamiento de superficies de aluminio, obteniendo materiales compósitos de mullita y α -alúmina en una matriz vítrea, con resistencia a la flexión por encima de 100 MPa después de un sinterizado a 1285°C¹⁴.

2.2 Compósitos por Sustitución con Escoria Metalúrgica

Kumar *et al*¹⁵ encontraron que es posible una sustitución de hasta un 40% en peso de ceniza volante, escoria ferrosa y no ferrosa en la composición de materia prima para baldosas y azulejos sin deterioro de sus propiedades, presentando valores de dureza y resistencia mecánica incluso superiores a los establecidos por el estándar de la Unión Europea. Además demostraron que la ceniza volante puede ser empleada para la elaboración de baldosas de granito sintético.

Incluso en la industria de la construcción, los compósitos basados en desechos metalúrgicos permiten la obtención de nuevos materiales con mejores propiedades y menos costo, como los obtenidos por Escalante *et al.*¹⁶, quienes desarrollaron morteros cementantes a partir de una mezcla de yeso fluorado, escoria de alto horno y metacaolín, cuyo proceso de hidratación contribuyó a la

formación de una fase de ettringita, la cual incrementó de manera significativa los valores de resistencia a la compresión de dichos morteros.

2.3 Optimización en el Proceso Cerámico

No obstante el desarrollo de los materiales cerámicos comprende una ciencia bastante antigua, el uso de los conocimientos y herramientas modernas de mejora, como lo son los procesos de optimización, no ha alcanzado su más alto desarrollo. Por ello se hace necesaria la generación de conocimiento que pone de manifiesto las ventajas de optimizar por medios analíticos, los valores de las variables que intervienen en la fabricación de nuevos materiales cerámicos.

La poca práctica en el empleo de las técnicas de optimización en el campo de la cerámica hace difícil su seguimiento bibliográfico, sin embargo, en el 2009 el grupo de investigación de Leo Chau-Kuang Liao empleó técnicas de control moderno y optimización dinámica para la determinación de valores óptimos en algunas variables de procesamiento cerámico, tomando como base el comportamiento de respuesta a factores como composición de materia prima, temperatura y tiempo de procesamiento, para propiedades como la densidad, el coeficiente de expansión térmica lineal y la resistencia mecánica de los cerámicos investigados¹⁷.

En el 2005 Leo Chau-Kuang Liao et al.¹⁸ utilizan la optimización dinámica para el proceso de quemado de un aglutinante polimérico que fue evaluada en

un cuerpo cerámico cúbico con diferentes porosidades y atmósferas. Fueron estimadas rampas óptimas de calentamiento de los procesos de eliminación del ligante para reducir al mínimo el tiempo de desgaste, por un modelo que se basaba en la cinética química del polímero y el transporte de masa del gas volátil generado por el quemado del polímero en el interior del cuerpo cerámico. Utilizaron una simulación numérica para calcular la distribución de presión formada por el gas volátil que afectaba a la generación de los defectos de cerámica. Los resultados mostraron que la máxima presión fue encontrada en el centro del cuerpo a través en el periodo de quemado del ligante. El proceso debía ser bien controlado para evitar la formación de una acumulación de presión grande, especialmente para las muestras con pequeñas porosidades, durante las etapas iniciales del quemado del aglutinante.

Utilizando el método de regresión lineal Abdrakhimova *et al.*¹⁹ en el 2006, establecieron que el porcentaje en peso óptimo de ceniza volante es de 47%-48% de un compuesto de circon-ilmenita. Las probetas de dimensiones 100 x 100 x 10 mm fueron producidas por un moldeo semiseco bajo una presión de 20 MPa, además de tener un proceso de secado en verde y sinterizadas a 1080°C.

El método de regresión lineal se utilizó para estudiar la correlación entre el contenido de ceniza volante y la resistencia mecánica a la flexión de las probetas. Este método hizo posible identificar el efecto de los cambios de una variable sobre otra variable. El modelo se construyó a partir de los resultados experimentales.

Debido a que la presión en el prensado y la temperatura de sinterización se mantuvieron constantes, se nombró como el parámetro X a la variable dependiente, al contenido de la ceniza volante rango que va de 10%-70%. El parámetro Y (variable independiente) era la resistencia a la flexión variando de (36.8 MPa-45.4 MPa).

Para intensificar la correlación entre los datos experimentales y los datos obtenidos del modelo, analizaron ecuaciones de regresión de segundo a sexto orden. Eligieron el modelo de la regresión de cuarto orden, que obtuvo el valor más cercano a 1 del coeficiente de correlación ($R^2=0.914$). Haciendo una interpretación gráfica basada en el modelo, indicaron el punto de inflexión que correlaciona con la máxima resistencia a la flexión que corresponde a un contenido de ceniza volante de (47-48%).

La resistencia mecánica en seco y la densidad fueron empleadas en el 2005 por Correia *et al.*²⁰ como los parámetros de control en el desarrollo y producción de azulejos cerámicos para pavimento y revestimiento. Fueron procesados diez compósitos a partir de tres materias primas (una mezcla de arcilla, feldespato potásico y arena de cuarzo) bajo condiciones fijas similares a las empleadas en la industria cerámica (molienda húmeda, prensado uniaxial a 47 MPa, sinterizado a $110\pm 5^\circ\text{C}$) y finalmente se procedió a su caracterización. El empleo de esta metodología permitió el cálculo de modelos de regresión relacionando la resistencia mecánica y la densidad con el contenido en la mezcla de partida de las materias primas.

La resistencia mecánica fue determinada por el modulo de ruptura en tres puntos de los ensayos de flexión, y la densidad aparente de las probetas se determinó utilizando el método de Arquímedes por inmersión en mercurio.

Los datos de resistencia, densidad y composición se utilizaron para obtener un modelo estadísticamente relevante y así obtener una superficie de respuesta (cálculos realizados con STATISTICA-StatSoft Inc, 2000), obteniendo que para valores altos de resistencia y densidad, el rango de composición de la arcilla fue de 50 - 75% en peso.

La palabra optimización comúnmente se emplea para referirse a encontrar el mejor entre un conjunto de elementos. Cuando se habla formalmente de optimización matemática se requiere indispensablemente de una ecuación o modelo que represente las variables de decisión (función objetivo) y de las restricciones del problema.

Un problema de optimización trata entonces de tomar una decisión óptima para maximizar o minimizar un criterio determinado.

Un ejemplo de emplear la palabra optimización sin utilizar un modelo, es el trabajo de Tereshchenko *et al.*²¹ titulado "Optimización de composición de granito cerámico", en donde el contenido de cuarzo y de feldespato en la mezcla de composición del granito fue optimizado, y el efecto de temperatura de sinterización fue estudiado.

Una mezcla de caolinita, feldespato y cuarzo fue preparada, moldeada a 25 MPa y sinterizada en un rango de 1130°C -1230°C.

A lo que en este trabajo se llamó optimización fue que por medio del uso de técnicas experimentales (propiedades fisicoquímicas) del método tradicional de la cerámica, se eligió la mejor composición de feldespato para el compuesto utilizado.

Midiendo la absorción de agua, la densidad aparente, la porosidad cerrada y abierta, se obtuvo que el mejor valor de contenido en peso del feldespato era de 31-32% debido a que con este porcentaje fueron obtenidos los valores máximos de densidad de la muestra, un grado máximo de sinterabilidad, y los valores mínimos de absorción de agua.

El rango de temperatura en donde la propiedades de las muestras no se deterioraban era de 1160-1200°C, eligiendo la temperatura de sinterización de 1190°C como la mejor.

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIÓN

3.1 Hipótesis

Las condiciones óptimas del proceso de sinterizado de compósitos cerámicos de matriz arcillosa con escoria metalúrgica pueden ser definidas a partir de la determinación de la densidad y el coeficiente de expansión térmica lineal de muestras obtenidas por monococción.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo General

Encontrar la relación de la composición arcilla – escoria y la temperatura de sinterización óptimas en una matriz arcillosa con escoria metalúrgica para obtener la mayor densidad y el menor coeficiente de expansión térmica lineal.

3.2.2 Objetivos Particulares

- Determinar el intervalo de composición de la relación arcilla-escoria para la obtención de los compósitos propuestos.
- Investigar el efecto de la temperatura de sinterización en las propiedades mecánicas de los compósitos generados.
- Caracterización de las fases cristalinas presentes en los cerámicos de matriz arcillosa desarrollados.

3.3 Metas

- Obtener los valores de densidad y coeficiente de expansión térmica lineal de los materiales obtenidos.
- Obtener un modelo matemático que describa los valores de densidad.
- Optimizar las variables de procesamiento (composición y temperatura) para la sinterización de los compósitos propuestos en función de la densidad y validar los resultados a partir del coeficiente de expansión térmica lineal.

3.4 Aportación

Generar el conocimiento técnico – científico que permita el aprovechamiento de residuos provenientes de industrias metalúrgicas para la fabricación de nuevos materiales.

Este proyecto está dirigido a la optimización del procesamiento de nuevos materiales compósitos de matriz arcillosa con escorias provenientes de procesos de beneficio de plata, plomo y oro, que presenten fases cristalinas que les confieran propiedades mecánicas adecuadas para su uso como material para aplicaciones arquitectónicas.

CAPÍTULO 4

MÉTODOS Y MATERIALES

La metodología desarrollada en este trabajo se divide en dos etapas. La primera es la síntesis de compósitos que consistió en la caracterización de materias primas y el proceso de sinterizado; la segunda etapa es el análisis de datos y la optimización de las variables.

En el siguiente diagrama de flujo, Figura 6, se ilustra detalladamente la síntesis de compósitos, Etapa I.



Figura 6. Etapa I: Síntesis de los Compósitos.

La etapa II, el análisis de datos y la optimización se describe en la Figura

7.

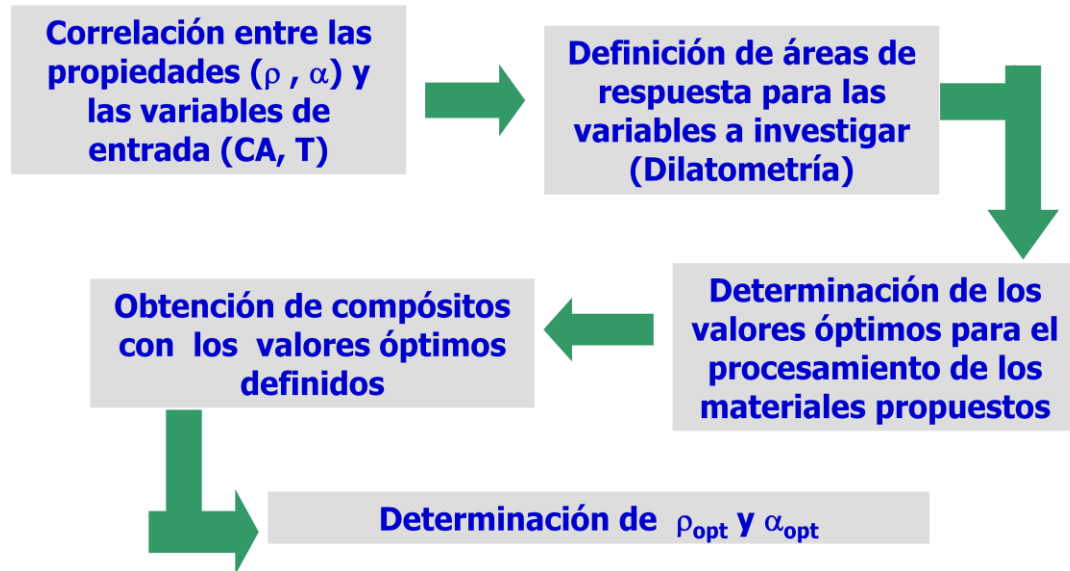


Figura 7. Etapa II: Análisis de Datos y Optimización.

4.1 Caracterización de Materias Primas

4.1.1 Arcilla

La arcilla P-MS de desecho, proveniente del Grupo Materias Primas de México, extraída de la parte norte de la sierra de San Luis Potosí, México; (Figura 8), pasó por un proceso de molturación completo que abarcó la trituration de la roca con un martillo de bola, de uso común como herramienta para la construcción, a continuación las piezas se hicieron pasar por un molino para granos y especias de mesa, Molino del Rey MSL 1J con 1 HP, después fueron molturadas por un molino vibratorio Rocklabs Benchmill 1A-50 para obtener un tamaño de partícula menor.



Figura 8. Roca de Arcilla P-MS.

Por último se tamizaron los dos kilos de polvo de arcilla obtenidos de la molturación, se hicieron pasar a través de las mallas número 50, 80 y 100 para obtener el tamaño de partícula deseado $\leq 150 \mu\text{m}$.

La composición química de la arcilla fue analizada mediante la técnica de fluorescencia de rayos-X (FRX), en un equipo Diffractometer Cubix Pro PW3800 con una configuración theta-2theta con una fuente de cobre y una potencia de 2.2 kW (CEMEX; Monterrey, Nuevo León). Para ésto se calculó su porcentaje de ignición en donde se pesaron 2 gramos y se colocaron en un horno Vulcan 3-550 a 950°C durante dos horas. La muestra se preparó para este análisis tomando 12 gramos que fueron sometidos a 200°C durante 3 horas.

4.1.2 Escoria

La escoria metalúrgica, proveniente de una empresa de beneficio de plata y plomo de la ciudad de Torreón, Coahuila, México; sólo fue molturada por el molino vibratorio ya que el tamaño de partícula inicial, como se muestra en la Figura 9, era menor al de la arcilla. Se tamizaron los dos kilos de escoria, los cuales se hicieron pasar a través de las mallas número 50, 80, 100 y 200, para así obtener un tamaño de partícula $\leq 75 \mu\text{m}$.



Figura 9. Escoria Metalúrgica.

La composición química de la escoria metalúrgica fue analizada mediante la técnica de fluorescencia de rayos-X (FRX), en un equipo Bruker S4 Pioner (CINVESTAV; Saltillo, Coahuila).

Los procesos fisicoquímicos que se presentan en la arcilla, la escoria y en 2 diferentes compósitos: 75% arcilla- 25% escoria y 50% arcilla- 50% escoria, al aumentar la temperatura y los valores de temperatura de transición vítrea y cristalización fueron determinados por análisis térmico diferencial con análisis termogravimétrico acoplado (ATD-TG), en un equipo TA Instruments SDT 2960. Los análisis fueron llevados a cabo dentro del rango de temperatura desde 25°C hasta 1150°C para 100%, 75% y 50% arcilla. El rango para la escoria fue de 25°C hasta 1300°C. Dichos análisis se realizaron con una rampa de calentamiento de 10°C/min, en crisoles de platino, alúmina como material de referencia y una atmósfera de aire extra seco de 100 mL/min.

La caracterización mineralógica tanto de la arcilla como de la escoria se realizó mediante difracción de rayos-X (DRX), método de polvos, con un equipo Siemens D5000 con radiación CuK_α . El voltaje de trabajo y la corriente del tubo fueron 35 kV y 35 mA, respectivamente. Los patrones de difracción generados se compararon con los estándares del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) de la base de datos del equipo.

4.2 Elaboración de los Compósitos

Se prepararon los compósitos de arcilla-escoria partiendo con 100% arcilla hasta tener una relación 1:1 en peso.

La Tabla II muestra el porcentaje en peso de los 11 compósitos preparados.

Tabla II. Porcentaje en Peso de los Compósitos Arcilla-Escoria.

Número de Compósito	Arcilla % peso	Escoria % peso
1	100	0
2	95	5
3	90	10
4	85	15
5	80	20
6	75	25
7	70	30
8	65	35
9	60	40
10	55	45
11	50	50

4.2.1 Prensado y Secado

Para el conformado de las pastillas de dimensiones 10 x 70 x 3 mm aproximadamente, se mezclaron 5 gramos del compuesto, adicionando 11.2% en peso de agua como aglutinante con el fin de obtener una mezcla homogénea. Posteriormente se colocó en un molde múltiple, como el que se ilustra en la Figura 10, al cual se le aplicó la técnica de formado usada comúnmente en los cerámicos que consiste en una compactación uniaxial del polvo. La presión que se le aplicó fue 13.79 y 27.58 MPa con una permanencia de 1 minuto y 41.37 MPa por 2 minutos. La prensa utilizada fue una Carver 4350-L.



Figura 10. Molde Múltiple.

Para las pastillas de dimensiones 30 x 70 x 3 mm aproximadamente, se mezclaron 25 gramos del compuesto con un 4.48% peso de agua, colocándose en un molde individual, (Figura 11), con las mismas condiciones de prensado.

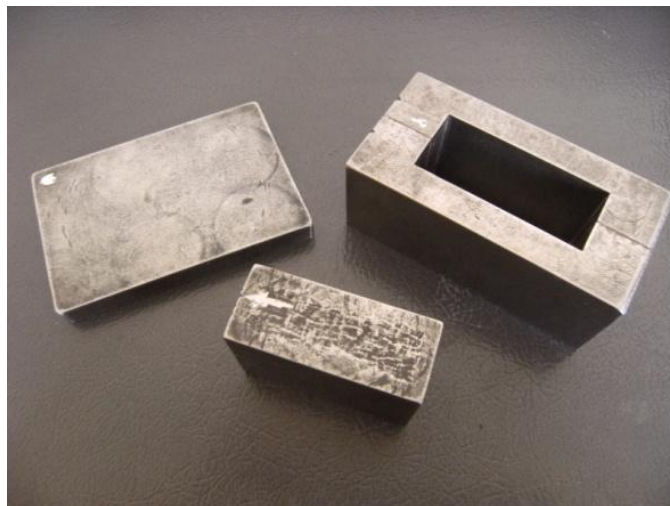


Figura 11. Molde Individual.

Una vez obtenidas las pastillas, se llevó a cabo un proceso de secado, el cual consistió en colocarlas en una estufa Felisa 291A a una temperatura de 100°C durante 12 horas, con el fin de eliminar el contenido de agua absorbida y evitar fisuras en las probetas debido a cambios bruscos de temperatura.

4.3 Sinterización

Después del secado se procedió al proceso de sinterizado de las pastillas. Para realizar el estudio de sinterabilidad de las piezas se diseñó un cronograma de calentamiento teniendo en cuenta los resultados de ATD/TG de las materias primas, ésto para garantizar que todos los procesos fisicoquímicos que ocurrieran en el sistema, se dieran de manera controlada y se alcanzara la mayor densificación de la muestra. Por lo que las temperaturas de operación fueron 900°C, 1000°C y 1100°C con una estancia de 3 horas y una rampa de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min. El cronograma para la temperatura de 1000°C se ilustra en la Figura 12.

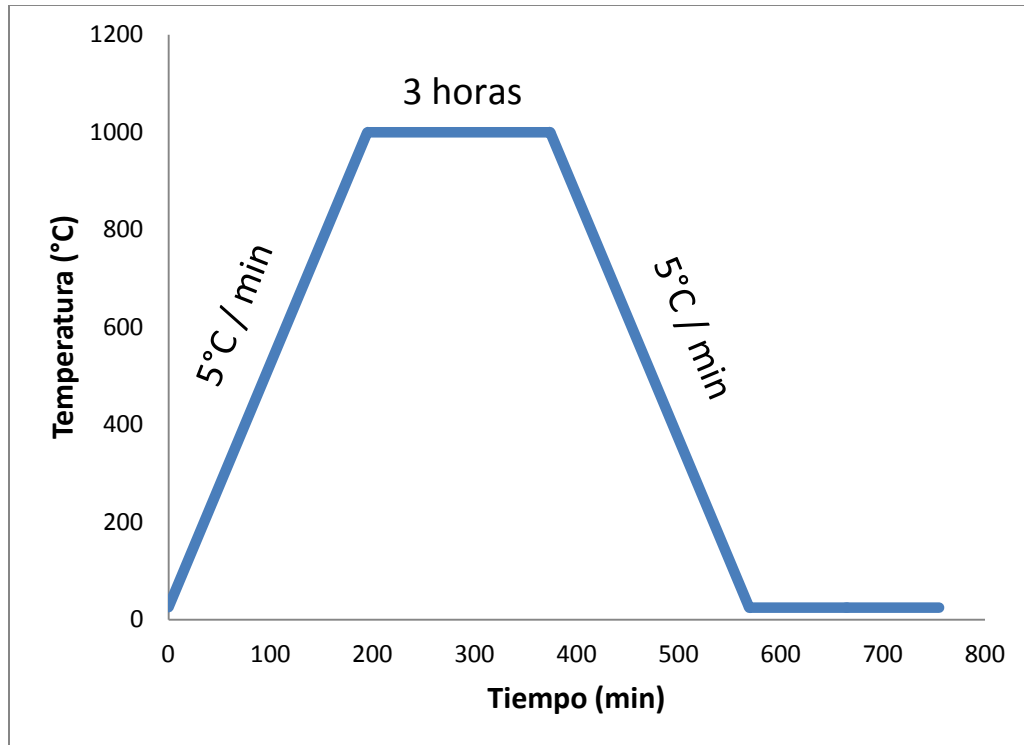


Figura 12. Cronograma de Calentamiento para Sinterizar a 1000°C.

4.4 Determinación de las Condiciones de Transferencia de Calor

Como se mencionó en el Capítulo 3, una de las metas era optimizar las variables de procesamiento, composición y temperatura.

Para optimizar la variable temperatura se contaba con la ecuación que utilizaron Leo Chau-Kuang Liao *et al.*¹⁸ la cual describe que la temperatura dentro de un cerámico se distribuye no isotérmicamente desde una perspectiva de transporte de calor.

Ecuación que pretendía ser resuelta analíticamente sólo en dos dimensiones debido a que para la aplicación de este trabajo no es de relevancia el espesor de

la probeta. Con dicha ecuación se buscaba conocer el rango de temperatura de sinterización a la que estaban sujetos la composición y la temperatura óptima.

Para cerciorarse que este modelo se ajustaba a las probetas elaboradas, se trabajó con la probeta de dimensiones de 30 x 70 x 3 mm y se le hicieron 8 perforaciones separadas por un centímetro a lo largo de ésta, y 4 perforaciones a lo ancho separadas cada centímetro, como se ilustra en la Figura 13.

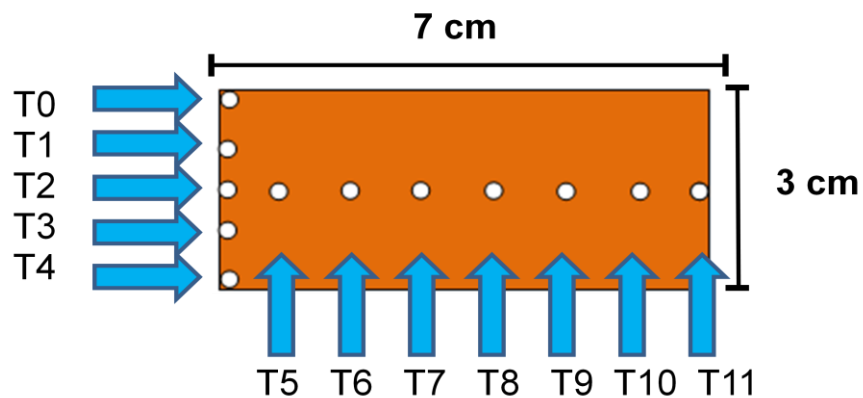


Figura 13. Colocación de Termopares a lo Largo de la Probeta.

Dichas perforaciones se realizaron para colocar 12 termopares tipo K con espesor de 1/16 pulgada en cada una de estas perforaciones.

Los termopares se conectaron a una tarjeta modelo NI 9213, la cual cuenta con 16 canales de lectura y compensación de temperatura (Figura 14).

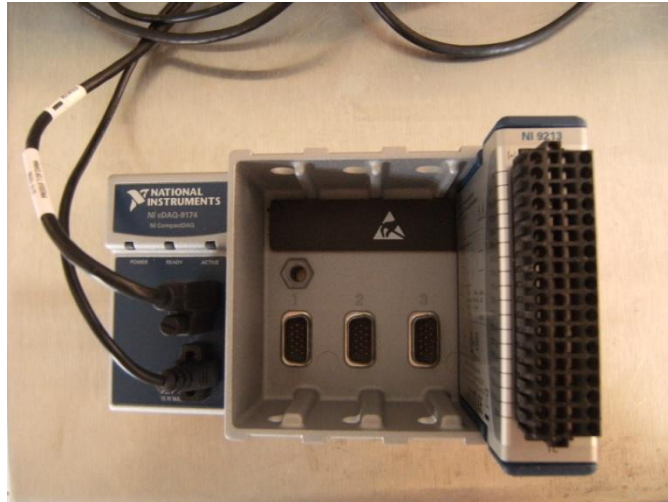


Figura 14. Tarjeta Electrónica.

Para sostener los termopares se fabricó una canastilla de acero inoxidable para que los termopares quedaran fijos en la posición deseada como se ilustra en la Figura 15.



Figura 15. Canastilla.

La medición de la transferencia de calor se hizo en el horno Vulcan en donde se colocó la probeta perforada con la canastilla sujetando a los termopares como se ilustra en la Figura 16.

La temperatura de sinterización fue 1000°C con una permanencia de 3 horas y una rampa de calentamiento y enfriamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

La composición de la probeta era 100% arcilla.



Figura 16. Medición de la Transferencia de Calor en la Probeta.

4.5 Dilatometría

Las baldosas cerámicas tienen coeficientes de dilatación similares a otros materiales de construcción pero pueden estar sometidas a oscilaciones de temperatura mucho mayores²².

El coeficiente de expansión térmica lineal de las baldosas cerámicas es similar al de los soportes convencionales sobre los que se coloca (forjados, cerramientos y particiones de ladrillo, soleras de hormigón, etc.), por lo que no se generan especiales tensiones de fisura más allá de las originadas por gradientes térmicos entre capas.

Se utilizó la norma ISO-10545-8 que recoge el método de ensayo para medir el coeficiente de expansión térmica lineal de una baldosa cerámica, en el intervalo de temperaturas comprendido entre la temperatura ambiente y 1150°C.

El ensayo se efectuó en un Dilatómetro Netzsch 402 EP, que sometía a la probeta a un proceso de calentamiento de 10°C/min, hasta alcanzar los 1150°C. El coeficiente de expansión térmica lineal (α) se obtuvo con la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

donde (L_0) es la longitud de la probeta a temperatura ambiente, (ΔL) es el incremento de longitud de la probeta entre la temperatura ambiente y 1150°C y (ΔT) es el incremento de la temperatura.

Para este análisis las probetas requirieron de una longitud menor a la del molde por lo que tuvieron que ser cortadas con una cuchilla afilada después de ser prensadas y antes del secado, esto quiere decir en verde, debido a que son muy frágiles antes y después del secado. Las dimensiones de estas probetas fueron 10 x 35 x 3 mm.

Esta técnica se aplicó a los 11 compósitos.

4.6 Densidad Aparente

La medición de la densidad aparente (ρ) de las piezas obtenidas del proceso de sinterizado a las 3 temperaturas de estudio, se determinó por inmersión en mercurio basándose en el principio de Arquímedes, sumergiendo la muestra en un recipiente con mercurio y midiendo el empuje de la muestra sumergida en el fluido (Figura 17).



Figura 17. Método de Arquímedes. a) Equipo de Medición para Calcular la Densidad Aparente; b) Pastilla Suspendeda en Mercurio.

Esta técnica está basada en la medida del volumen aparente de las muestras seccionadas por el método de desplazamiento de mercurio.

Los valores individuales de densidad aparente de los distintos fragmentos proporcionan información sobre la distribución de la densidad aparente en el seno de una pieza y el valor medio de las densidades aparentes de todos los trozos también revela las diferencias de porosidad que pueden existir entre las compósitos.

Las principales ventajas del método de inmersión en mercurio son su facilidad de uso y su elevada precisión (error absoluto de $\pm 4 \text{ kg/m}^3$)²³.

La ecuación para calcular la densidad aparente se describe a continuación:

$$\rho = \frac{P_1 * \rho_{Hg}}{P_1 + E}$$

donde (ρ) es la densidad aparente del material (g/m^3), (P_1) es el peso del material en seco (g), (E) es el empuje de la muestra sumergida en el fluido (g) y (ρ_{Hg}) es la densidad del mercurio (g/m^3) a la temperatura de medición.

Las 11 probetas sinterizadas con dimensiones de 10 x 70 x 3 mm, para cada una de las tres temperaturas de sinterización utilizadas en este trabajo se requirieron con una menor longitud, debido a las condiciones del equipo utilizado para hacer la prueba de densidad aparente, lo cual se logró con una cortadora de diamante Struers Minitom.

Se realizaron dos corridas para esta prueba de densidad aparente, por cada composición y se tomó el promedio de la densidad.

4.7 Absorción de Agua

Las muestras sinterizadas a las diferentes temperaturas se pesaron (P_1) y se colocaron en agua a temperatura ambiente por 24 horas, se retiró con un paño húmedo el exceso de agua de la superficie de la pieza y se pesó nuevamente (P_2). El porcentaje de absorción de agua se obtuvo por la ecuación:

$$\% \text{ Absorción} = 100 * \left(\frac{P_2 - P_1}{P_1} \right)$$

4.8 Contracción de las muestras sinterizadas

Se midió con un vernier la dimensión de la probeta después del prensado, es decir en verde (L_2) y la de la pieza sinterizada (L_1). Con la diferencia entre las dos medidas multiplicadas por 100 y dividida por la dimensión de la muestra en verde (L_2) se obtuvo:

$$\% \text{ Contracción} = 100 * \left(\frac{L_2 - L_1}{L_2} \right)$$

4.9 Optimización

El objetivo de este trabajo es producir una pastilla con la mayor densificación y la menor contracción, variando la composición arcilla - escoria y la temperatura de sinterización. Para ello, con los datos de densidad que se encontraron a partir del método de Arquímedes, se obtuvo un modelo matemático lineal de tercer orden, que se basa en el método de mínimos cuadrados.

El método de mínimos cuadrados se utiliza para calcular los valores de los coeficientes en un modelo de datos experimentales. En la estimación de los valores de los coeficientes, ya sea para un modelo basado empírica o teóricamente, se tiene que tener en cuenta que el número de conjuntos de datos debe ser igual o mayor que el número de coeficientes en el modelo.

Para la determinación de un modelo matemático a partir de datos obtenidos en procesos experimentales, mediante mínimos cuadrados lineales, se tiene la siguiente definición:

$$\hat{y} = \sum_{j=1}^p \beta_j x_j$$

Modelo Lineal en los Coeficientes

donde \hat{y} son los datos estimados, β_j son los coeficientes del modelo, x_j son las variables involucradas en la determinación de y .

Para compensar los errores involucrados en la estimación a partir de los datos experimentales, el número de conjuntos de datos debe ser mayor que el número de coeficientes (p) en el modelo.

El error de estimación se define como la diferencia entre los datos reales (y) y los datos estimados (\hat{y}).

$$e = y - \hat{y}$$

Otra forma de expresar el error de estimación es:

$$e = \sum_{i=1}^n \left(y_i - \sum_{j=1}^p \beta_j x_{ij} \right)^2$$

donde y son los datos reales, β_j son los coeficientes del modelo, x_j son las variables involucradas en la determinación de y , e es el error de estimación, n es el número de datos y p es el número de coeficientes en el modelo.

Sirvan como ejemplos de una regresión lineal por el método de mínimos cuadrados los siguientes casos²⁴:

- Regresión Lineal:

$$\hat{y} = \beta_1 + \beta_2 x; \quad x_1 = 1, x_2 = x$$

- Regresión cuadrática:

$$\hat{y} = \beta_1 + \beta_2 x + \beta_3 x^2; \quad x_1 = 1, x_2 = x, x_3 = x^2$$

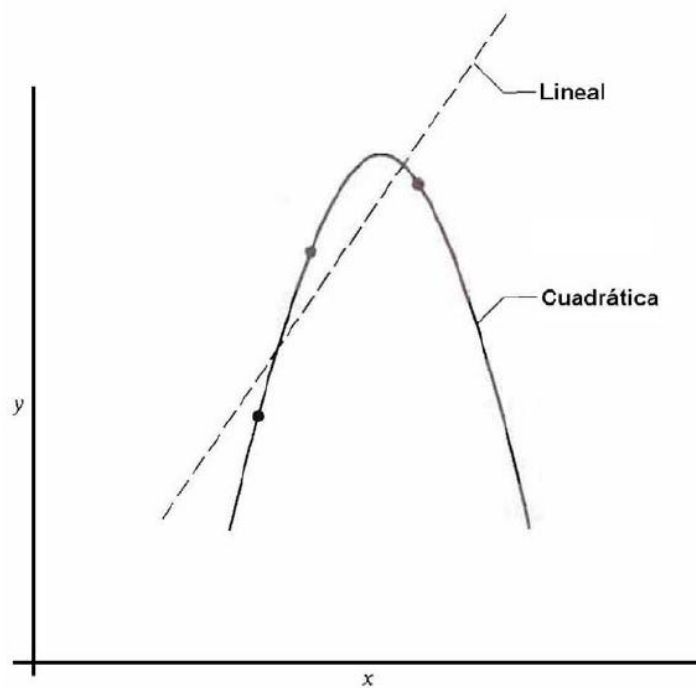


Figura 18. Ajuste para 3 Puntos (Lineal vs Cuadrática).

Por ejemplo, con tres datos de y contra x , se puede estimar al menos los valores de tres coeficientes. La Figura 18 ilustra cómo es que los datos se

pueden ajustar, para este caso, a modelos de primer y de segundo orden, viendo que para este ejemplo la regresión cuadrática es la que se ajusta mejor.

El método de mínimos cuadrados, como su nombre lo indica, minimiza el error de estimación y con ésto se logra determinar “la mejor” \hat{y} (dato estimado) que tiende al valor de y (dato real).

El cálculo de las constantes del modelo (β), se obtiene a partir de las siguientes ecuaciones:

$$y = x\hat{\beta} + e$$

donde e es error aleatorio en los datos e y es el vector medido de las variables dependientes.

La función objetivo a minimizar tiene la forma de:

$$f = e^T e = (y - x\beta)^T (y - x\beta)$$

Minimizar f con respecto a β involucra la diferenciación de f con respecto a $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_p$ y hacer todas las derivadas parciales iguales a cero, después de realizar lo antes mencionado se obtiene la siguiente ecuación:

$$x^T x \hat{\beta} = x^T y$$

Que tiene la solución formal a través de algebra matricial:

$$\hat{\beta} = (x^T x)^{-1} x^T y$$

Una vez obtenido el modelo mediante el método de mínimos cuadrados, se procede a la búsqueda del óptimo, para ello se hizo uso de la función “*fsolve*” de

MATLAB²⁵®, que consiste en resolver sistemas de ecuaciones no lineales para obtener la composición arcilla – escoria y la temperatura óptimas que permiten tener la máxima densificación. Cabe mencionar que el modelo se basa en una sola ecuación por lo que no fue necesario el desarrollo de un sistema de ecuaciones no lineales.

El modelo propuesto es:

$$\begin{aligned}\hat{\rho} &= f(\beta, x) \\ x &= [1 \quad CA \quad T \quad CA^2 \quad T^2 \quad CA^3 \quad T^3]^T \\ \beta &= [\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_7]^T \\ x &\in \mathfrak{R}^7\end{aligned}$$

donde $\hat{\rho}$ es la densidad estimada por modelo, CA es la composición de arcilla real y T es la temperatura de sinterización real.

Por otro lado, con las pruebas de dilatometría, se obtuvo el CETL para cada composición y este sirvió para validar los resultados de composición arcilla-escoria y temperaturas óptimas.

4.10 Resistencia a la Flexión

El comportamiento esfuerzo-deformación de las cerámicas frágiles no se evalúa con un ensayo de tracción; en primer lugar, porque es difícil preparar y ensayar probetas que tengan la geometría requerida. En segundo lugar, es difícil sujetar mecánicamente los materiales frágiles sin fracturarlos, y tercero, los cerámicos se fracturan con solo 0.1% de deformación aproximadamente, lo que requiere que las probetas sujetas a tracción estén perfectamente bien alineadas

con objeto de evitar la presencia de esfuerzos flexionantes, los cuales no se calculan fácilmente. Por lo tanto, con mucha frecuencia se emplea un ensayo de flexión transversal que es más adecuado, en el cual se flexiona hasta la fractura una probeta en forma de barra con sección transversal rectangular, empleando una técnica de carga de cuatro puntos Norma C1161 de la ASTM, "Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature".

En el punto de aplicación de la carga, la superficie superior de la probeta se somete a un estado de compresión, mientras que la superficie inferior se somete a tracción. El esfuerzo se calcula a partir del espesor de la probeta, el momento flexionante y el momento de inercia de la sección transversal rectangular. El esfuerzo de tracción máximo (tal como se determina el uso de estas expresiones para esfuerzo) se presenta en la superficie inferior de la probeta directamente abajo del punto de aplicación de la carga. Ya que la resistencia a la tracción de los cerámicos es aproximadamente un décimo de la resistencia a la compresión, y ya que la fractura ocurre en la cara a tracción de la probeta, el ensayo de flexión es un sustituto razonable del ensayo a tracción⁴.

El esfuerzo a la fractura con el uso del ensayo de flexión se conoce como la resistencia a la flexión, módulo de ruptura, resistencia a la fractura o resistencia a la flexión, un importante parámetro mecánico en los cerámicos frágiles. Para una sección transversal rectangular, la resistencia a la flexión (σ_{fs}) es igual a:

$$\sigma_{fs} = \frac{3F_f L}{2bd^2}$$

donde (F_f) es la carga de fractura, (L) es la distancia entre puntos de apoyo, (b) es el ancho de la probeta y (d) es el espesor de la probeta.

Las probetas utilizadas para esta técnica son las 11 composiciones sinterizadas a cada una de las temperaturas de trabajo, con dimensiones de 10 x 70 x 3 mm.

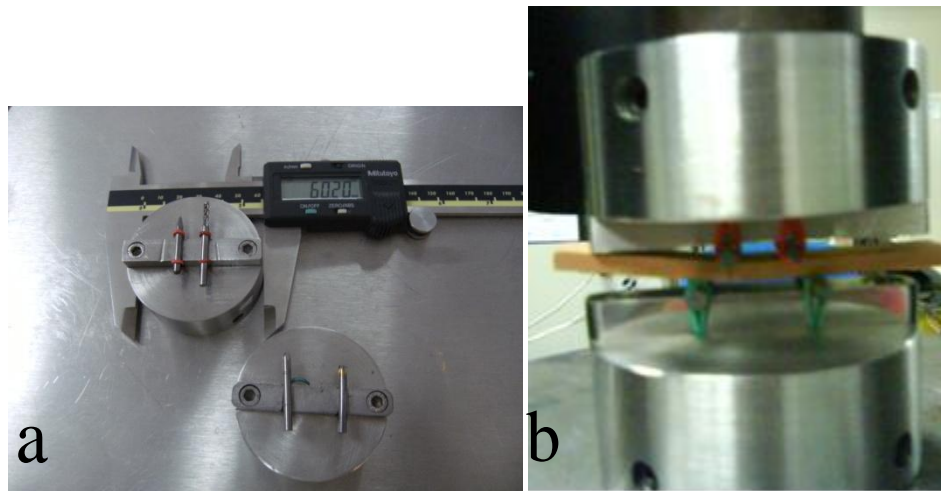


Figura 19. a) Dispositivos para el Ensayo de Flexión en 4 Puntos; b) Diseño del Ensayo de Flexión en 4 Puntos.

La medición de la resistencia a la flexión tuvo lugar en una máquina universal para ensayos Shimadzu AG Autograph AG-x 300 kN ilustrada en la Figura 20 (FIME, UANL); con una velocidad de 2 mm/min de la cruceta hasta la rotura. Para cada serie de mediciones se utilizaron 2 cuerpos de ensayos, es decir dos muestras por cada composición y temperatura de sinterización.



Figura 20. Máquina de Ensayos Universales.

4.11 Caracterización Microestructural de los Compósitos Obtenidos.

En cualquier estudio de materiales, la forma correcta de proceder con una caracterización microestructural de las probetas es empezar por el nivel macroscópico, antes de estudiar los detalles microscópicos, y utilizar la microscopía óptica y electrónica, no como técnicas competitivas, sino complementarias.

Las probetas que se analizaron por medio de microscopía óptica y electrónica fueron probetas en forma de disco, con un peso de 0.80 gramos, un diámetro aproximado de 10.25 mm, espesor de 4.50 mm y prensadas

uniaxialmente a 7.35 MPa durante 3 minutos. La Tabla III muestra las composiciones en peso de 9 muestras sinterizadas a las 3 temperaturas de operación y de composiciones 100% Arcilla, 75% Arcilla y 50% Arcilla.

Tabla III. Probetas Analizadas por MOLR y MEB.

Compósitos	900°C	1000°C	1100°C
A	Arcilla 100%	Arcilla 100%	Arcilla 100%
B	Arcilla-Escoria 3:1	Arcilla-Escoria 3:1	Arcilla-Escoria 3:1
C	Arcilla-Escoria 1:1	Arcilla-Escoria 1:1	Arcilla-Escoria 1:1

Las muestras A, B y C sinterizadas a 1100°C, se montaron en frío en una resina epóxica, las cuales se dejaron reposar y posteriormente se pulieron hasta acabado espejo para eliminar la superficie y ver sin ningún defecto lo que ocurre dentro de la pastilla. Esto se logró con una lijadora circular Struers (FIME, UANL) y el número de las lijas que se utilizaron van desde la más áspera hasta el paño, tales como 80, 120, 320, 400, 500, 1000, 1200, 2400 y un paño con alúmina en polvo. Para que las muestras quedaran con calidad espejo se tomó especial cuidado al momento de hacer cambio de lija girándolas con un ángulo de 90°.

Posteriormente, las muestras se recubrieron por la parte superior con una capa de oro con una evaporadora, Denton Vacuum-Desk II para ser vistas en el MEB (FIME, UANL).

4.11.1 Microscopía Óptica de Luz Reflejada

El microscopio óptico de luz reflejada (MOLR) consiste en un haz paralelo de rayos procedentes de una fuente luminosa adecuada, que se refleja en un vidrio plano inclinado para que, a través del objetivo, alcance la probeta metálica. Una fracción de la luz incidente sobre la superficie de la probeta es reflejada por ella, y vuelve a pasar a través del objeto dando una imagen ampliada del área iluminada. La luz continúa hacia arriba a través del reflector de vidrio plano y se amplifica una vez más al pasar por el sistema superior de lentes, denominado ocular. En la Figura 21 se muestra el esquema de un MOLR.

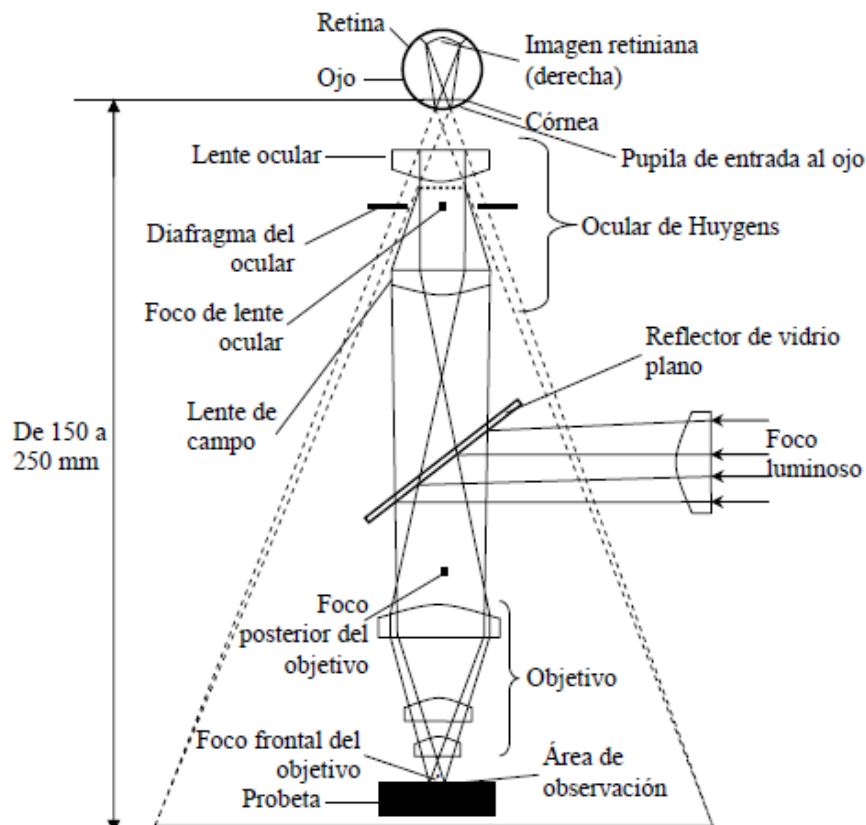


Figura 21. Microscopio Óptico de Luz Reflejada.

Dos microscopios fueron utilizados para observar las 9 probetas sinterizadas mencionadas en la Tabla III. Uno de ellos fue un Iroscope M40 y el segundo microscopio óptico de luz reflejada, un Clemex-Nikon FX 35WA (FIME, UANL).

4.11.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) permite un estudio detallado del proceso de sinterización a diferentes temperaturas. Además de la evaluación cualitativa de los cambios morfológicos, esta técnica también permite mediciones cuantitativas, especialmente del número de partículas, su tamaño y distribución, la determinación del volumen total de la fase separada, etc. El equipo que se utilizó fue marca FEI modelo NANOSEM 200 y se encuentra en el CIIDIT, UANL, Apodaca, Nuevo León.

Las muestras que se analizaron por medio del microscopio electrónico de barrido fueron A (100% arcilla), B (75% arcilla - 25% escoria) y C (50% arcilla – 50% escoria) sinterizadas a 1100°C.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de Materias Primas

5.1.1 Arcilla

El Porcentaje de Ignición de la arcilla es de 2.96%. Los datos del análisis por FRX se observan en la Tabla IV que muestra la composición de la arcilla, utilizada en este trabajo, que es expresada como porcentaje en peso.

Tabla IV. Composición de la Arcilla.

Óxido	% Peso	Óxido	% Peso	Óxido	% Peso
SiO₂	68.87	CaO	0.44	SrO	0.02
Al₂O₃	14.97	WO₃	0.26	ZrO₂	0.02
Fe₂O₃	5.50	P₂O₅	0.17	Rb₂O	0.02
K₂O	2.68	BaO	0.10	PbO	0.01
MgO	1.73	MnO	0.08	*PPI	2.96
Na₂O	1.49	Co₃O₄	0.05	Suma	100
TiO₂	0.60	HgO	0.03		

Como se observa en la Tabla IV, la arcilla tiene un alto contenido de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , y fueron estos óxidos los considerados como mayoritarios.

La arcilla en verde tiene una coloración gris pero cuando es sinterizada cambia a color cobrizo, ésto debido a la presencia de la oxidación de uno de los componentes mayoritarios, el hierro.

La curva de ATD-TG de la muestra 100% arcilla (Figura 22) no presenta cambios significativos con respecto a la pérdida de peso mientras aumenta la temperatura. A partir del incremento de temperatura la arcilla tiene una pérdida de porcentaje en peso debido a la presencia del agua de esta arcilla higroscópica. También se observa que de 700°C en adelante, la muestra deja de perder peso y se mantiene constante.

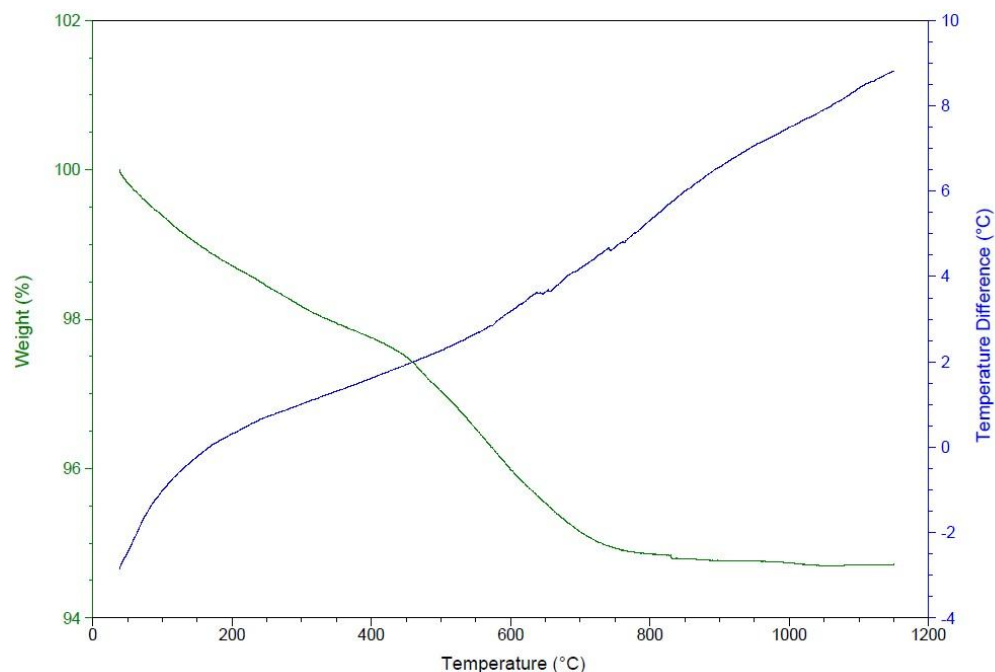


Figura 22. Curvas de ATD-TG de 100% Arcilla.

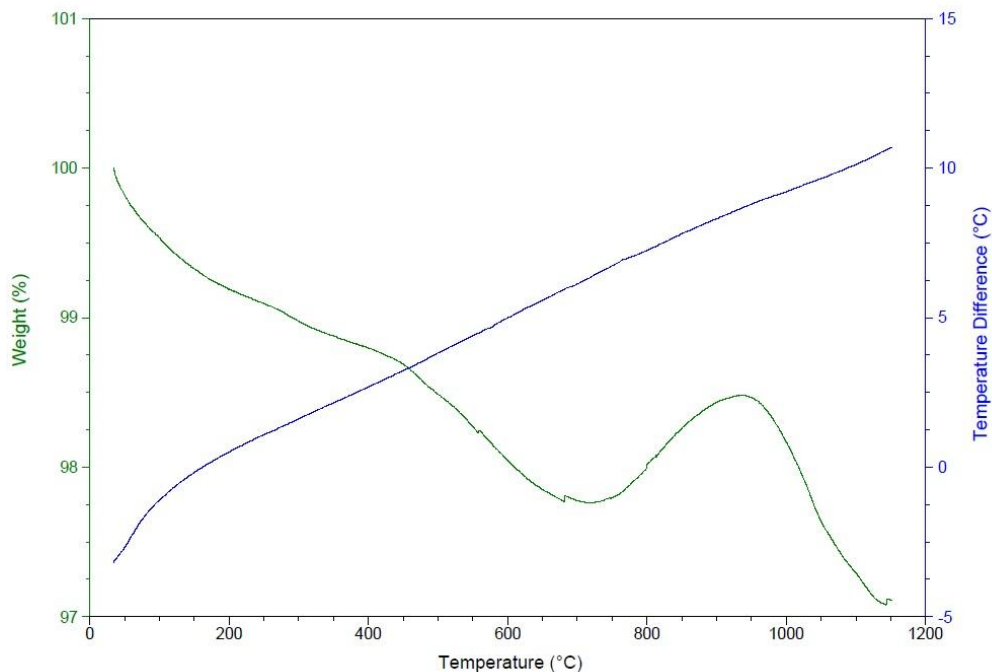


Figura 23. Curvas de ATD-TG del Compósito 75% Arcilla-15% Escoria.

Al incorporar la escoria y formar el compósito arcilla-escoria, se observa en los termogramas (Figura 23 y 24) que a 940°C el compósito sufre una transición debido a la oxidación del hierro debido a que la arcilla y la escoria contienen Fe_2O_3 . La Figura 23 contiene 15% en peso de escoria y la Figura 24, 50%, incremento que se nota en los dos termogramas ya que la curva crece, indicando un aumento de peso.

La presencia del óxido férrico se corrobora con los resultados del análisis de Fluorescencia de Rayos X, que se muestran en la Tabla V.

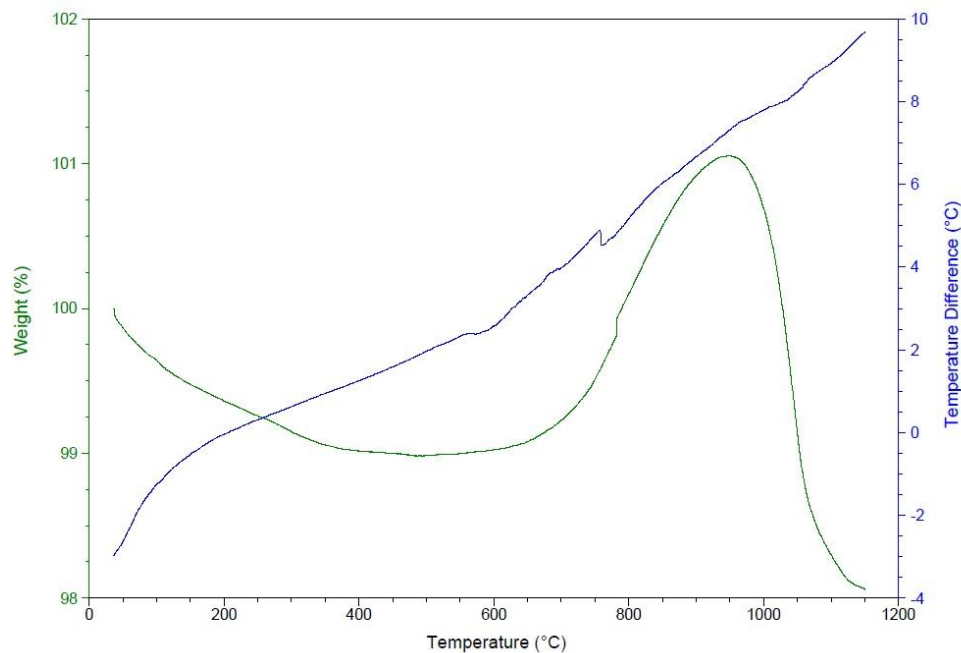


Figura 24. Curvas de ATD-TG del compuesto 50% arcilla-50% escoria.

5.1.2 Escoria

La Tabla V muestra la composición (expresada como porcentaje en peso) de la escoria metalúrgica, obtenida mediante FRX.

Tabla V. Composición de la Escoria.

Óxido	% Peso	Óxido	% Peso	Óxido	% Peso
FeO	32.91	K ₂ O	0.93	MoO ₃	0.14
CaO	18.04	CuO	0.79	SeO ₂	0.09
ZnO	17.59	MgO	0.70	As ₂ O ₃	0.07
SiO ₂	17.38	MnO	0.50	Cr ₂ O ₃	0.06
SO ₃	5.55	TiO ₂	0.33	SrO	0.06
Al ₂ O ₃	3.16	BaO	0.27	ZrO ₂	0.01
PbO	1.21	P ₂ O ₅	0.19	Suma	99.97

Como se observa en la Tabla V, la escoria tiene un alto contenido de FeO, CaO, ZnO y SiO₂, y fueron estos óxidos los considerados como mayoritarios. Para estudiar los procesos fisicoquímicos que ocurren en la escoria al aumentar la temperatura, ésta se analizó mediante ATD-TG y DRX. La Figura 25 muestra los resultados del análisis.

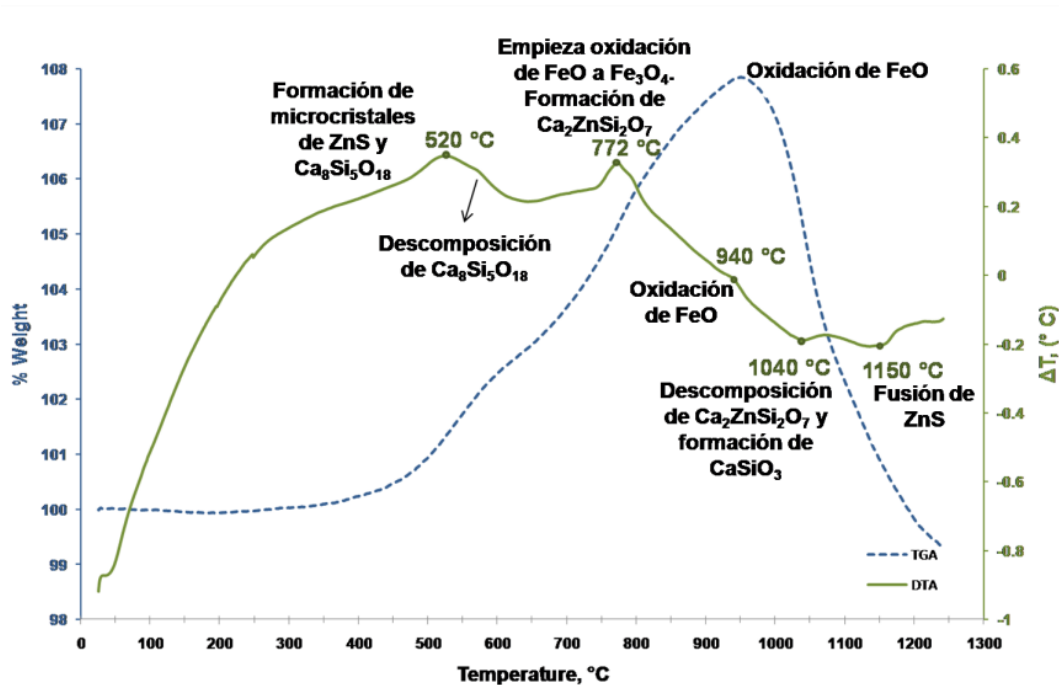


Figura 25. Curvas de ATD-TG de la Escoria Metalúrgica.

Como se observa en la Figura 25, la escoria presenta tres picos exotérmicos a 520, 772 y 940 °C, y dos picos endotérmicos a 1040 y 1150 °C. Además puede observarse un aumento en peso de aproximadamente 8 % que empieza a llevarse a cabo a partir de los 400 °C, llegando a un máximo a los 940 °C y cayendo por debajo de 99.5 % a los 1230 °C.

5.2 Trituración, Molienda y Clasificación de Tamaño de Partícula

Debido a que la arcilla P-MS es higroscópica se complicó el procedimiento para determinar su distribución de tamaño de partícula, por lo cual sólo pudo ser tamizada hasta un tamaño de partícula $\leq 150 \mu\text{m}$.

En cambio para la escoria se realizó un análisis granulométrico que indica que el 38% del material en cada una de ellas tiene un tamaño de partícula igual o menor a $300 \mu\text{m}$, un 23% de la escoria tiene un tamaño de partícula igual o menor a $180 \mu\text{m}$, el 18% de la escoria tiene un tamaño de partícula igual o menor a $150 \mu\text{m}$ y la fracción restante, el 21% (tamaño de partícula $\leq 75 \mu\text{m}$) corresponde a partículas de geometría menores, que le permitió pasar a través de la malla 200.

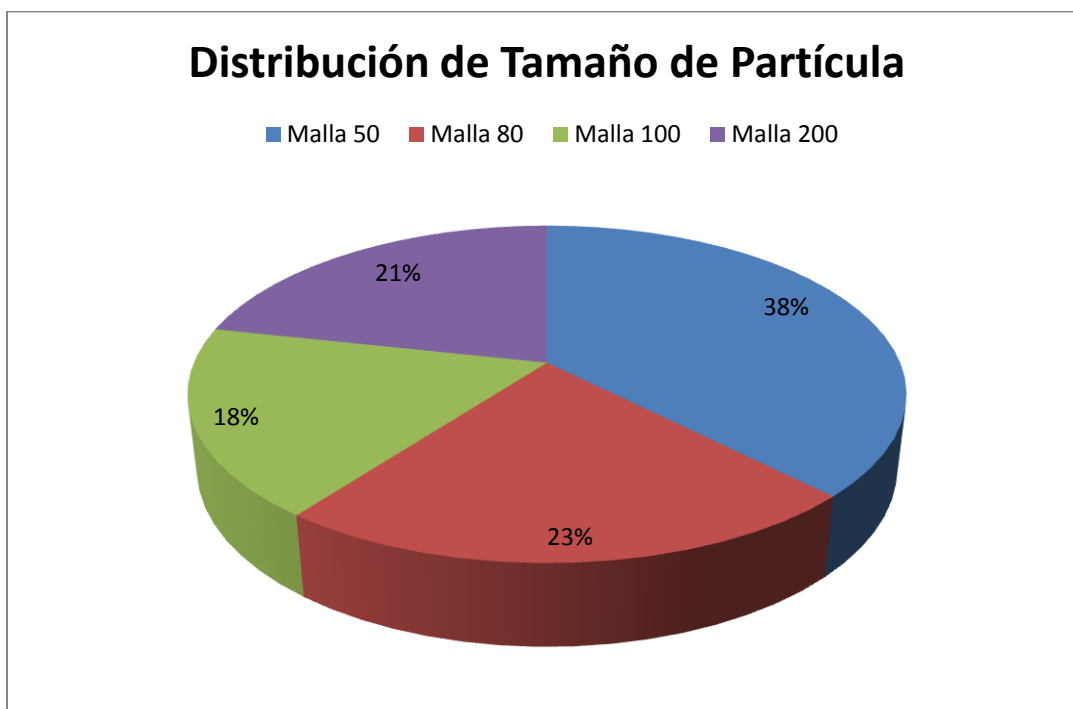


Figura 26. Distribución Promedio de Tamaño de Partícula para la Escoria.

5.3 Prensado y Secado

Durante el conformado de las probetas de los compósitos arcilla-escoria, fue necesario utilizar agua como aglutinante debido a que cuando se le agregaba acetona, la mezcla tenía una consistencia plástica mucho mayor que cuando se usaba agua e impedía su conformado.

Una de las etapas importantes en el proceso de sinterización, como ya se mencionó, es el secado previo a la sinterización de las probetas; si esta etapa no se realiza adecuadamente, cualquier cambio brusco de temperatura ocasiona fisuras en las piezas y/o una deficiente densificación.

5.4 Sinterización

En la Figura 27 se observan las probetas sinterizadas a las 3 temperaturas de operación, las once composiciones partiendo de 100% en peso de arcilla y variando de 5 en 5 hasta obtener un compósito 50% arcilla - 50% escoria (se encuentran por duplicado cada probeta).

A primera vista se observa el cambio de color de acuerdo al incremento tanto del contenido de escoria como de temperatura, ésto debido a la oxidación de hierro. También es importante observar la contracción que sufren las probetas sinterizadas a 1100°C a partir de un contenido de 25% en peso de escoria, ésto es debido a que a esa temperatura y con ese contenido de escoria empieza a fundirse y difundirse sobre la matriz arcillosa.

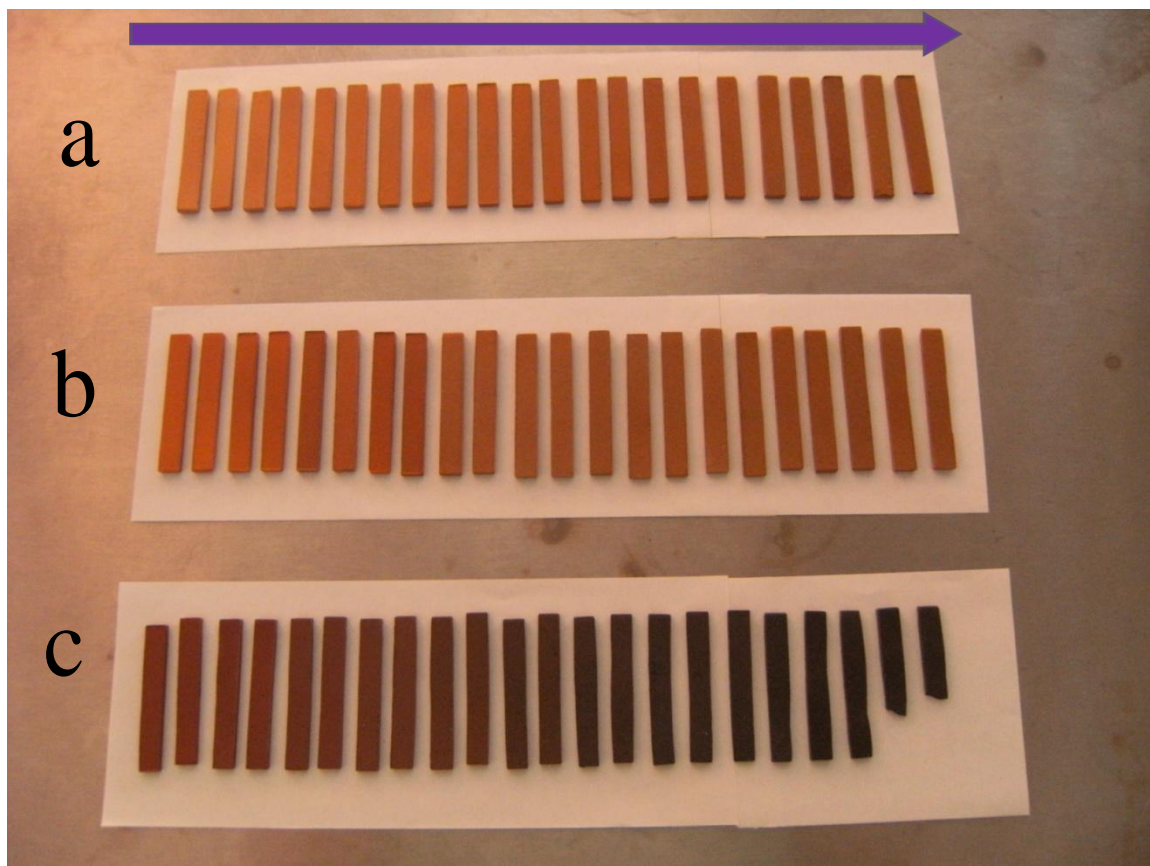


Figura 27. Probetas Sinterizadas. a) Temperatura 900°C; b) Temperatura 1000°C y c) Temperatura 1100°C.

5.4.1. Determinación de las Condiciones de Transferencia de Calor en las Muestras Generadas

La Figura 28 ilustra el cronograma de calentamiento para la sinterización de una muestra de composición 100% arcilla hasta una temperatura de 1000°C, representado como la línea "IDEAL". Las líneas restantes representan los valores de temperatura registrados en diferentes puntos de la muestra.

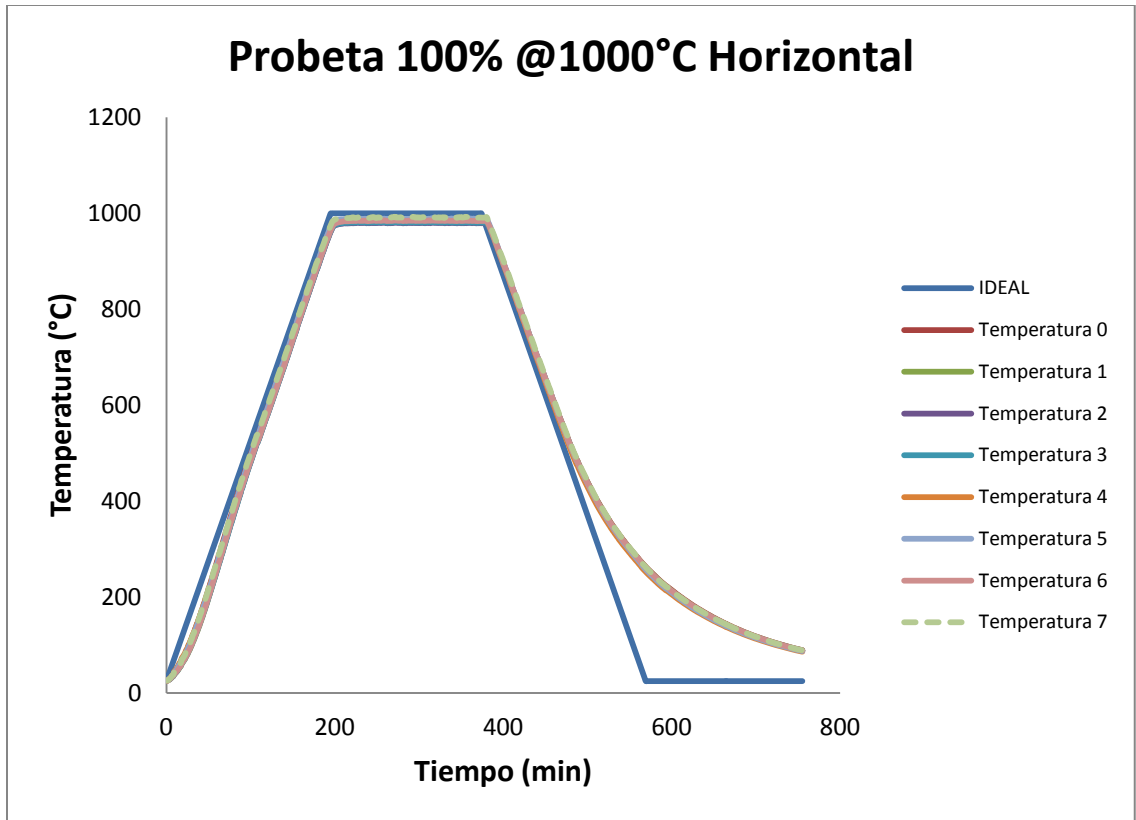


Figura 28. Perfil de Temperatura en la Sinterización de una Pastilla de 100% Arcilla.

De lo anterior se desprende que no existe diferencia significativa de temperatura, en la permanencia de 3 horas de sinterización, ocasionada por la geometría de la muestra, en el proceso de transferencia de calor hacia el interior de la misma, si la pastilla es lo suficientemente delgada.

Es importante mencionar que en donde sí existe una diferencia de temperatura notable es en la zona de enfriamiento, pero esta etapa no es de relevancia en el proceso de sinterización para los materiales desarrollados en este trabajo. La causa de la desviación en la velocidad de enfriamiento es debido a las características de aislamiento térmico del equipo utilizado, el cual

ocasiona que por debajo de los 400°C, la cámara del horno se enfríe por convección natural.

Por lo que se decide proponer un modelo (véase sección 5.6), que relacione directamente la densidad en función de la composición y la temperatura aplicada expresado de otra forma: $\rho = f(CA, T)$.

5.4.2 Influencia de la Temperatura en el Proceso de Sinterizado

A mayor temperatura de sinterización menor es la porosidad de la muestra, y por consecuencia también resulta menor el porcentaje de absorción de agua en las probetas, como se observa en la Tabla VI. Esto es debido a que a 900°C la pastilla no sinteriza completamente, generando una mayor porosidad que en las probetas sinterizadas a 1100°C, ya que a mayor contenido de escoria menor es el porcentaje de absorción.

Tabla VI. Porcentaje de Absorción de Agua de las Probetas.

Composición % peso Arcilla	Temperatura 900°C % Absorción	Temperatura 1000°C % Absorción	Temperatura 1100°C % Absorción
100	17.1	14.3	4.9
95	17.1	14.2	6.5
90	16.1	14.5	6.9
85	15.5	14.9	6.0
80	15.2	14.8	3.6
75	14.7	15.5	1.2
70	14.2	14.4	0.8
65	15.3	15.2	0.5
60	12.8	14.5	0.2
55	13.7	14.5	0.2
50	13.5	13.0	0.1

5.4.3 Influencia de la Composición en el Sinterizado

El estudio de la densidad contra la composición de arcilla para cada temperatura de sinterización se ilustra en la Figura 29, en donde las mayores densificaciones de las probetas se obtienen a 1100°C. La disminución de los valores de densidad en probetas sinterizadas a 1200°C se debe a un fenómeno llamado “hinchamiento”, que consiste en la deformación de las piezas las cuales se hacen más ligeras con una porosidad alta y por lo tanto tienen una menor densidad. Debido a éste fenómeno la resistencia mecánica también disminuye.

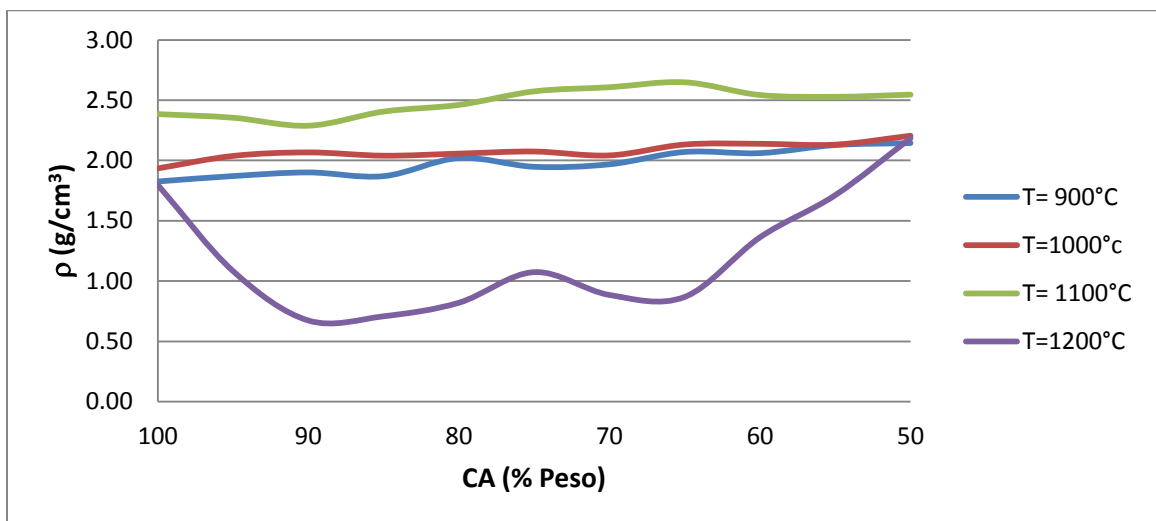


Figura 29. Densidad vs Composición de Arcilla.

Al hacer una representación gráfica como se ilustra en la Figura 30, de la resistencia a la flexión en cuatro puntas contra el porcentaje en peso de la composición de arcilla de las probetas sinterizadas a las 3 temperaturas de operación, se observa que las probetas que tienen una mayor resistencia a la ruptura son las sinterizadas a 1100°C.

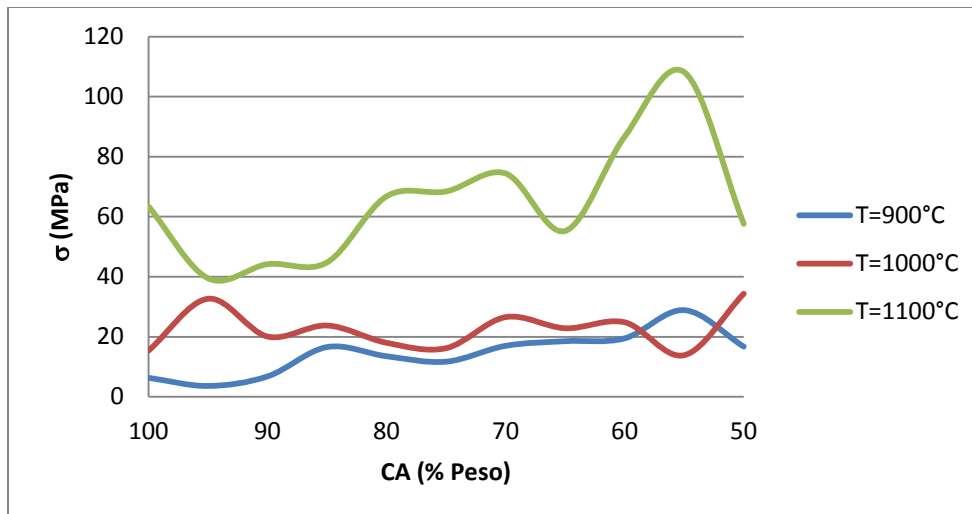


Figura 30. Resistencia a la Flexión vs. Composición de Arcilla.

La influencia que tiene el coeficiente de expansión térmica lineal contra el porcentaje en peso de la composición de arcilla, es que a una temperatura de 1100°C se mantiene constante y que a 900°C a medida que el porcentaje de arcilla va disminuyendo, el CETL se incrementa.

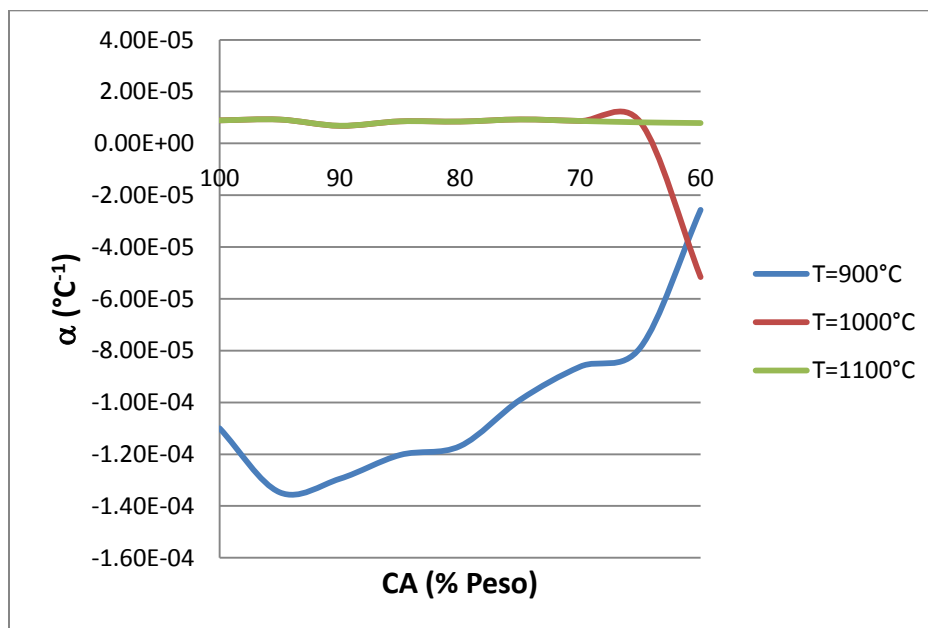


Figura 31. CETL vs. la Composición de Arcilla.

5.4.4 Determinación de la Contracción para las Muestras Obtenidas

Todo cuerpo cerámico que es sometido a un proceso de sinterización sufre cambios que van desde la expansión hasta la contracción y ésto se debe a que las partículas que se encuentran en la pieza conformada en verde a pesar de que están juntas no se mezclan entre sí. Ésto empieza a ocurrir cuando la temperatura va en aumento, en ese periodo las partículas empiezan a fundirse y se difunden a través de la matriz arcillosa.

Este fenómeno se ve reflejado en la medición de la contracción a lo largo y ancho de las pastillas, es decir cuando están en verde y ya después de sinterizadas. Ver Tablas VII y VIII.

Los valores negativos indican que hay una expansión en las probetas. Las probetas tratadas a 900°C son las que tienen mayor porcentaje de expansión debido, como antes se mencionó, a que todavía no alcanzan su temperatura de sinterización.

Tabla VII. Porcentaje de Contracción a lo Ancho de las Probetas.

Composición % peso Arcilla	Temperatura 900°C		Temperatura 1000°C		Temperatura 1100°C	
	% Contracción	Ancho	% Contracción	Ancho	% Contracción	Ancho
100	-0.4941		0.6572		5.9967	
95	1.7479		-0.5217		5.0555	
90	-2.7058		0.0960		5.2603	
85	-2.1226		1.5284		6.3092	
80	-0.6343		0.5419		5.3776	
75	-1.5549		-0.5399		5.8295	
70	-1.8847		-1.1122		6.5586	
65	-0.3416		2.1758		9.2100	
60	0.9736		1.5696		2.9126	
55	1.6744		0.7597		1.9825	
50	-1.9902		0.3829		-	

Tabla VIII. Porcentaje de Contracción a lo Largo de las Probetas.

Composición % peso arcilla	Temperatura 900°C % contracción Largo	Temperatura 1000°C % contracción Largo	Temperatura 1100°C % contracción Largo
100	-0.3458	1.0342	6.3229
95	-0.3966	1.0856	5.6018
90	-0.1910	1.0431	5.7203
85	0.0989	1.2725	5.8766
80	-0.0919	0.9696	6.2443
75	0.0142	0.9502	7.6487
70	-0.2054	0.6796	10.2223
65	0.0354	0.1773	8.5844
60	0.0071	0.2484	6.9759
55	0.0071	0.7077	6.7120
50	0.1696	0.4101	-

5.4.5 Determinación de la Densidad de las Muestras Sinterizadas

Cuando un cerámico alcanza su óptima temperatura de sinterización, éste tiene una mayor densificación lo que le da propiedades mecánicas ideales para la aplicación que se le quiera dar. Si se observa en la Tabla IX las probetas que alcanzaron una mayor densificación fueron las sinterizadas a 1000°C y 1100°C.

Las probetas sinterizadas a 900°C tienen valores menores de densidad debido a que a esa temperatura aún no se encuentran sinterizadas completamente, por lo que son más frágiles y muy porosas.

Las probetas sinterizadas a 1200°C a pesar de tener globalmente los valores menores de densidad, se observan casos en donde composiciones de 100, 55 y 50 % en peso de arcilla tienen valores cercanos a las probetas sinterizadas a 900°C.

Tabla IX. Densidad Aparente de las Probetas.

Composición % peso arcilla	Temperatura 900°C ρ (g/cm ³)	Temperatura 1000°C ρ (g/cm ³)	Temperatura 1100°C ρ (g/cm ³)	Temperatura 1200°C ρ (g/cm ³)
100	1.8264	1.9346	2.3852	1.7970
95	1.8711	2.0371	2.3549	1.0826
90	1.9010	2.0664	2.2885	0.6739
85	1.8704	2.0391	2.4063	0.7090
80	2.0195	2.0564	2.4617	0.8213
75	1.9476	2.0736	2.5741	1.0747
70	1.9679	2.0417	2.6084	0.8855
65	2.0698	2.1315	2.6495	0.8694
60	2.0603	2.1374	2.5438	1.3633
55	2.1268	2.1304	2.5290	1.7126
50	2.1431	2.2041	2.5467	2.1839

La Figura 32 es la representación gráfica de la Tabla IX, que ilustra que con la temperatura de sinterización a 1100°C se obtienen los mayores valores de densidad.

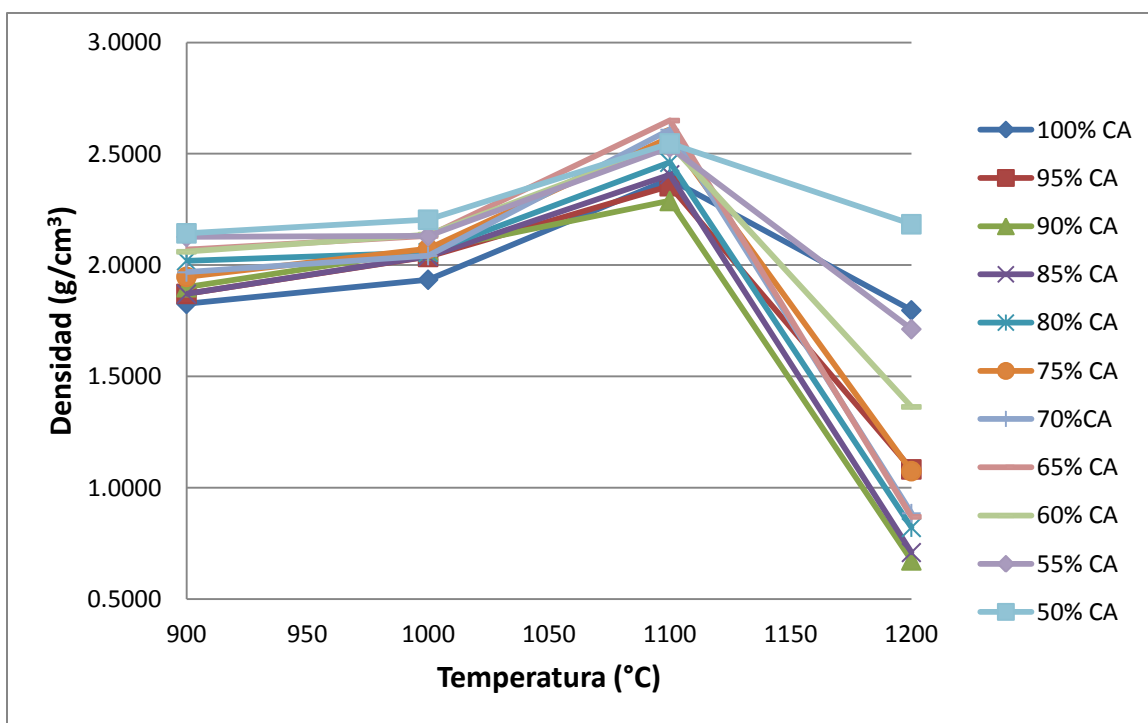


Figura 32. Densidad de los Compósitos.

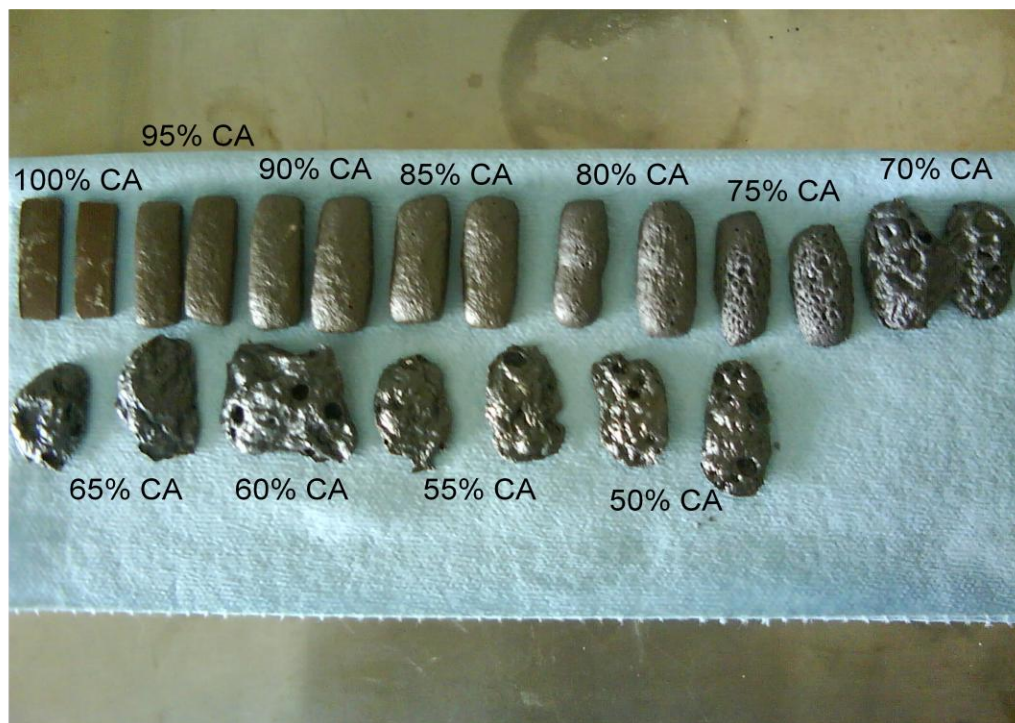


Figura 33. Muestras Sinterizadas a 1200°C.

Las probetas sinterizadas a 1200°C que se ilustran en la Figura 33, muestran una deformación estructural, es decir una expansión debido al fenómeno de hinchamiento. El cambio de color rojizo a negro se da por el cambio de fase y a partir de la composición de 65% de arcilla, desaparece el óxido de silicio.

5.4.6 Caracterización de Propiedades Mecánicas

A pesar de que los cerámicos son frágiles, las pastillas que presentaron una mayor resistencia a la flexión fueron las sinterizadas a 1100°C y esto es debido a que a esta temperatura y a mayores concentraciones de escoria, las probetas muestran un ceramizado que no alcanzan aquéllas sinterizadas a

1000°C ni mucho menos las de 900°C, por eso es que a mayor temperatura de tratamiento térmico se advierte un incremento en las propiedades mecánicas de los compósitos producidos.

Tabla X. Resistencia a la Flexión de las Probetas.

Composición %peso arcilla	Temperatura 900°C σ_{fs} (MPa)	Temperatura 1000°C σ_{fs} (MPa)	Temperatura 1100°C σ_{fs} (MPa)
100	6.3645	15.4216	63.4454
95	3.6580	32.7112	39.4976
90	6.8476	20.1121	44.2143
85	16.6252	23.7931	44.8075
80	13.5499	18.0341	66.8118
75	11.7484	16.2483	68.4395
70	17.0339	26.6035	74.4251
65	18.5732	22.8776	55.2839
60	19.5137	24.8714	86.7515
55	28.9083	13.9083	108.1919
50	16.7537	34.3912	57.6400

La resistencia a la flexión contra la temperatura para cada composición, se ilustra en la Figura 34.

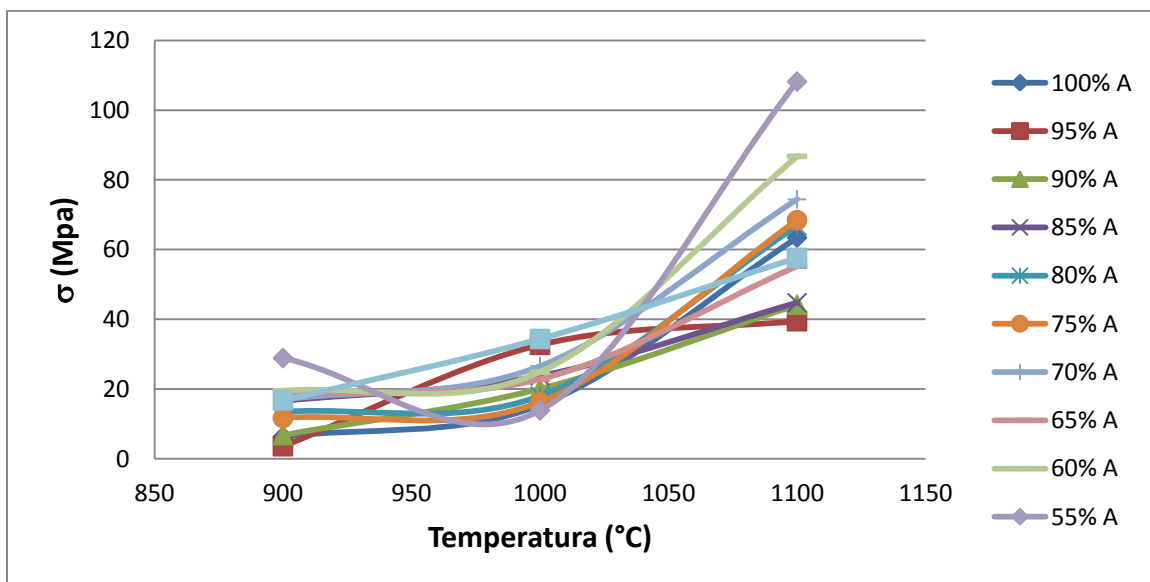


Figura 34. Resistencia a la Flexión vs. la Temperatura.

5.4.7 Determinación del Coeficiente de Expansión Térmica Lineal como Función de la Composición y la Temperatura

El menor coeficiente de expansión térmica lineal es lo que se busca en un cerámico con buenas propiedades mecánicas.

Los valores negativos que aparecen en la Tabla XI para la temperatura de 900°C, se deben a que las probetas a esa temperatura aun no manifestaban un proceso de expansión lineal, lo cual es indicativo de que a esas condiciones se experimentaba contracción por sinterización de las muestras.

Para las temperaturas de 1000°C y 1100°C se observa en la Tabla XI que los valores para el coeficiente de expansión térmica lineal son menores y además iguales, debido a que a partir de 1000°C el cuerpo cerámico presenta el mismo comportamiento de expansión.

Tabla XI. Coeficiente de Expansión Térmica Lineal.

Composición % peso arcilla	Temperatura 900°C α (°C⁻¹)	Temperatura 1000°C α (°C⁻¹)	Temperatura 1100°C α (°C⁻¹)
100	-1.10E-04	8.89E-06	8.89E-06
95	-1.35E-04	9.19E-06	9.19E-06
90	-1.29E-04	6.76E-06	6.76E-06
85	-1.20E-04	8.50E-06	8.50E-06
80	-1.17E-04	8.41E-06	8.41E-06
75	-9.89E-05	9.23E-06	9.23E-06
70	-8.61E-05	8.64E-06	8.64E-06
65	-7.87E-05	8.11E-06	8.11E-06
60	-2.56E-05	-5.16E-05	7.82E-06

5.5 Caracterización Microestructural de los Compósitos Obtenidos

5.5.1 Difracción de Rayos – X

Los 11 compósitos sinterizados a las 3 temperaturas de operación y 1200°C fueron analizados por medio de DRX, para conocer los cambios de fases que ocurrieron.

Los difractogramas de las 11 composiciones para cada temperatura se comparan para observar de manera detallada la aparición o desaparición de fases.

Las fases que se presentan en las probetas sinterizadas a 900°C son: cuarzo (SiO_2) α , Maghemita (Fe_2O_3), óxido de aluminio α, δ (Al_2O_3), y Magnetita (Fe_3O_4).

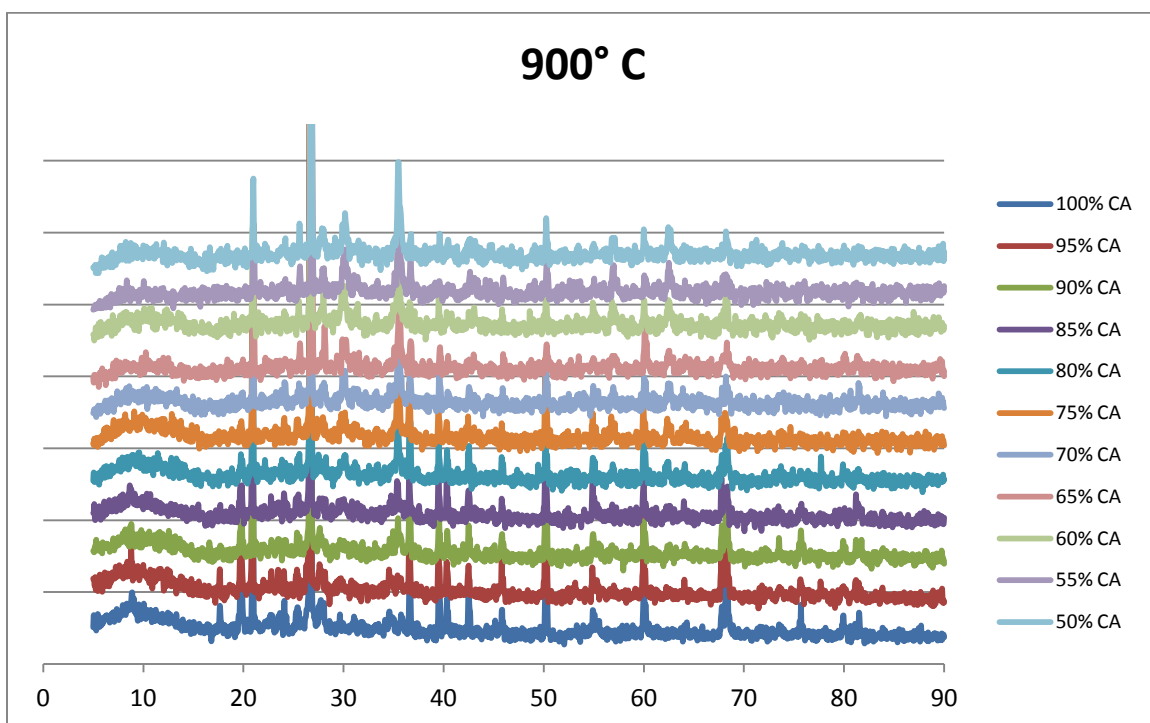


Figura 35. Patrones de Difracción de los 11 Compósitos Sinterizados a 900°C.

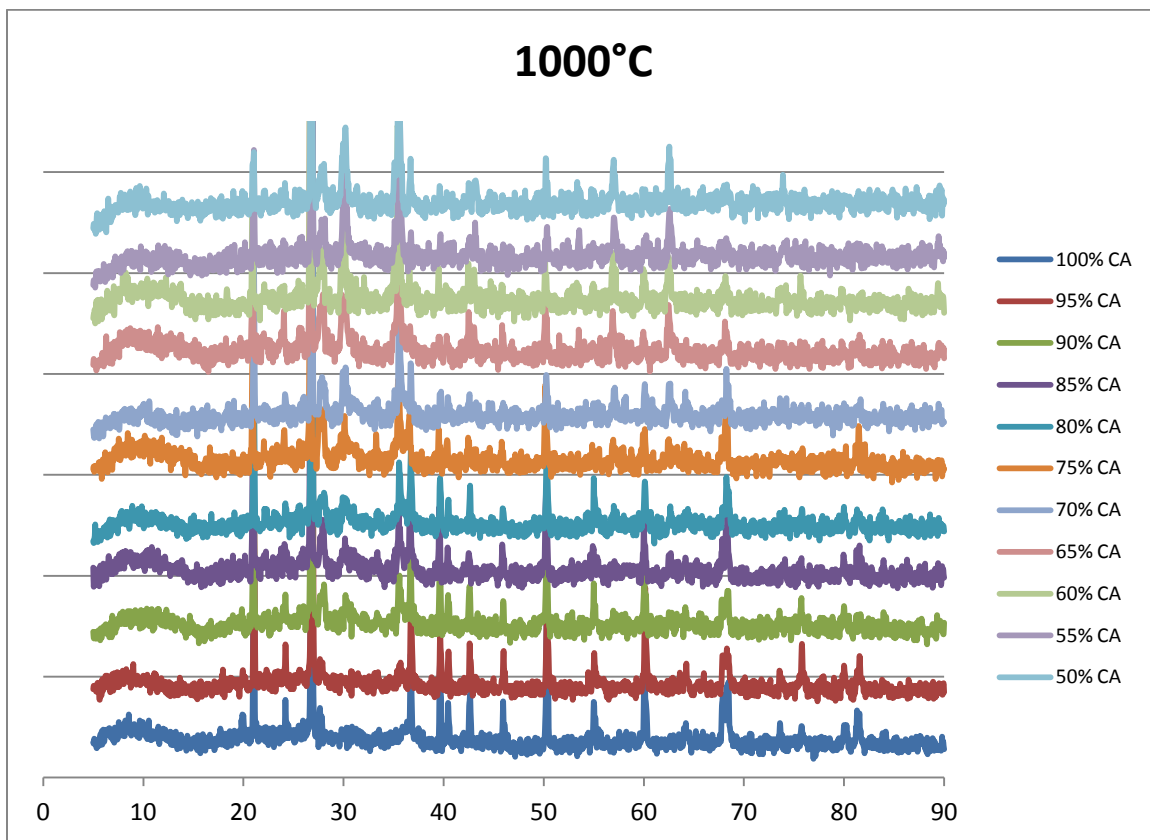


Figura 36. Patrones de Difracción de los 11 Compósitos Sinterizados a 1000°C.

Las fases que permanecen en las probetas sinterizadas a 1000°C son: cuarzo (SiO_2) α , Maghemita (Fe_2O_3), aparecen fases nuevas como la Kyanita (Al_2SiO_5), Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_3$).

Para la temperatura de sinterización de 1100°C las fases que se presentan son las siguientes: cuarzo (SiO_2) α , Maghemita (Fe_2O_3), Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_3$), Kyanita (Al_2SiO_5).

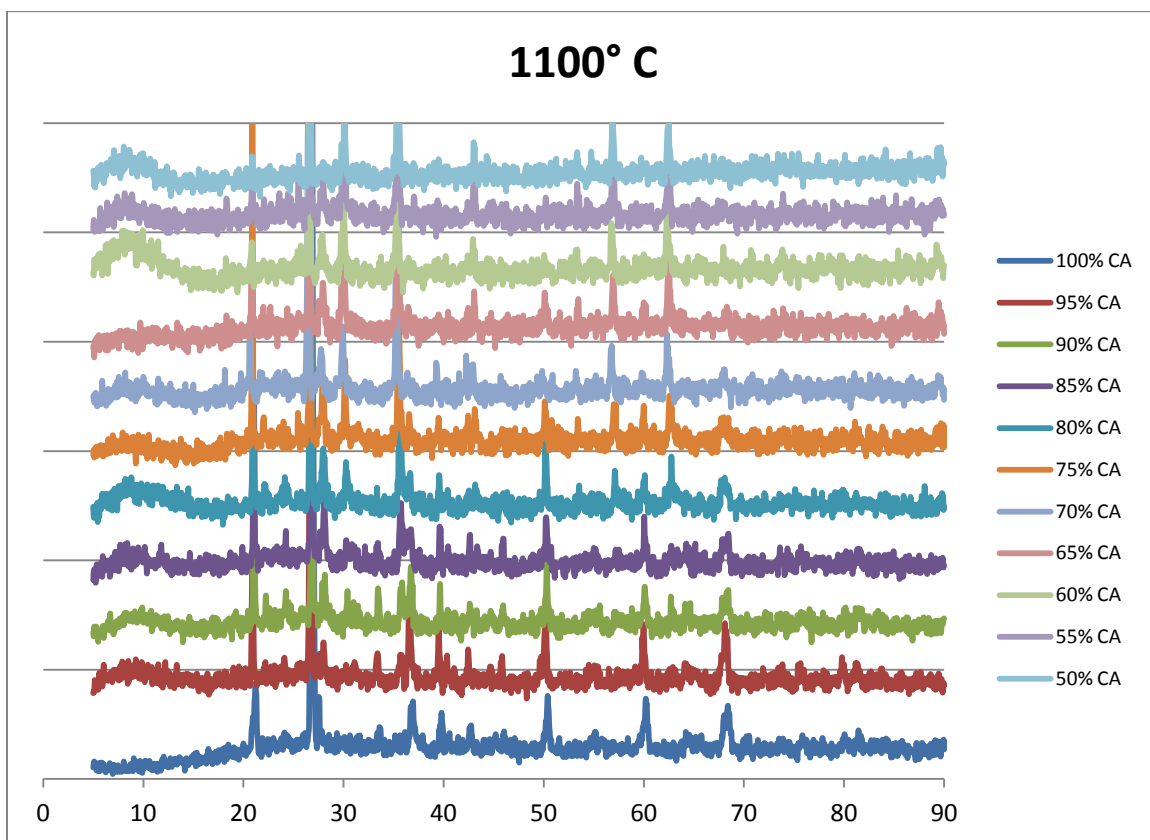


Figura 37. Patrones de Difracción de los 11 Compósitos Sinterizados a 1100°C.

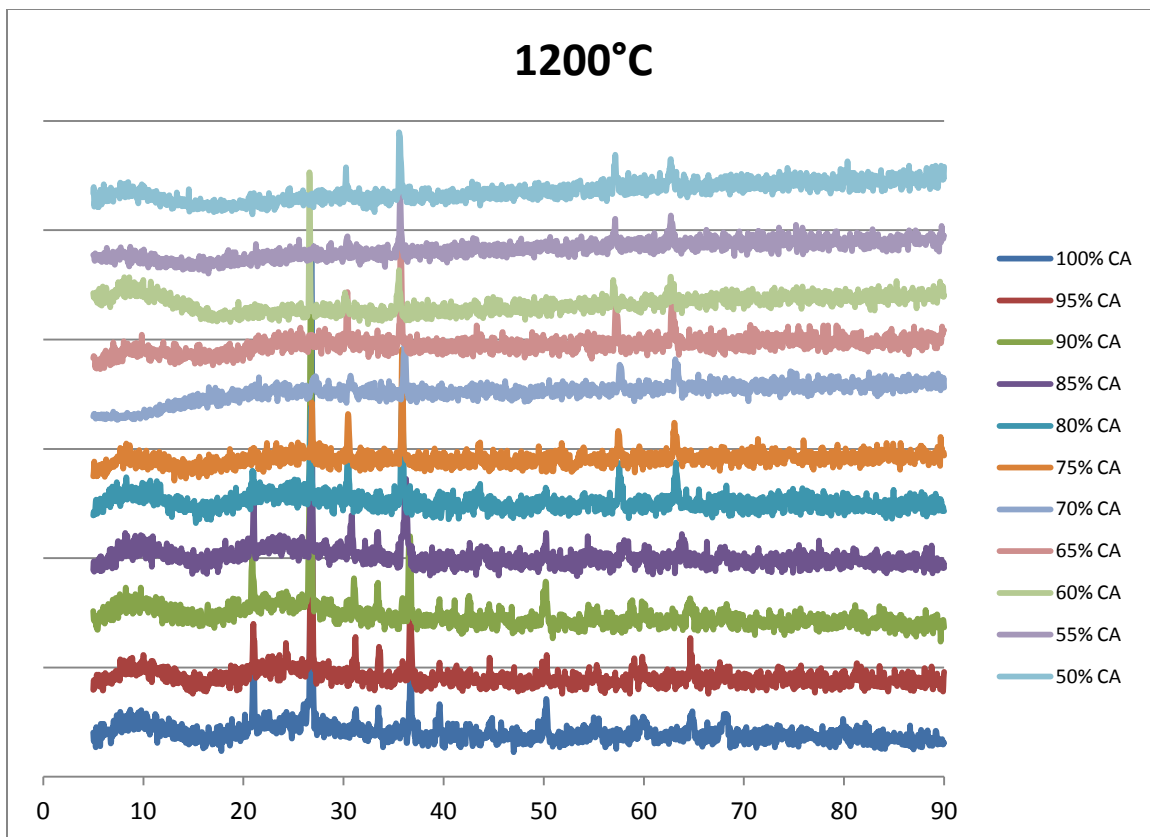


Figura 38. Patrones de Difracción de los 11 Compósitos Sinterizados a 1200°C.

A una temperatura de sinterización de 1200°C las probetas continúan con fases como el cuarzo (SiO_2) α , Maghemita (Fe_2O_3), desaparecen: la Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_3$) y la Kyanita (Al_2SiO_5) y aparece la Kilchoanita $\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_3\text{O}_{10})$.

5.5.2 Microscopia Óptica de Luz Reflejada

La Figura 39 muestra el efecto de la temperatura en el compuesto A (100% arcilla) con aumentos de 10X, en donde se observa cómo es que a mayor temperatura los poros se van cerrando.

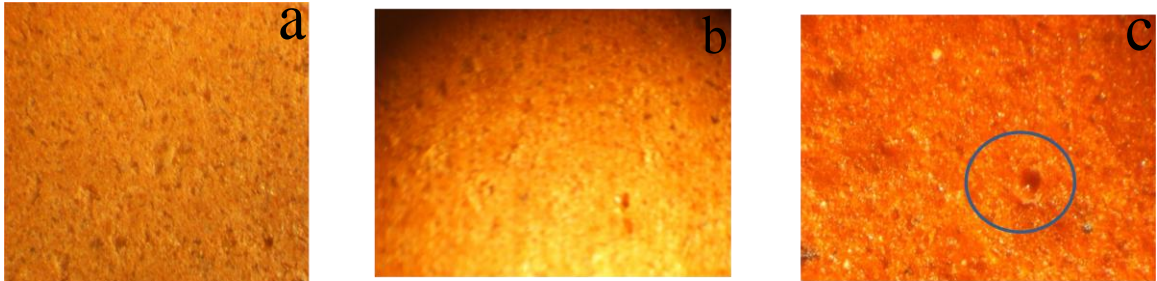


Figura 39. Fotografías del Compósito A de las 3 Temperaturas de Sinterización con Aumento de 10X. a) 900°C; b) 1000°C; c) 1100°C.

El efecto de la temperatura en el compuesto B (75% arcilla) ilustrado en la Figura 40 muestran poros cerrados por la presencia de la escoria (granos negros) y del óxido férrico (granos rojos).

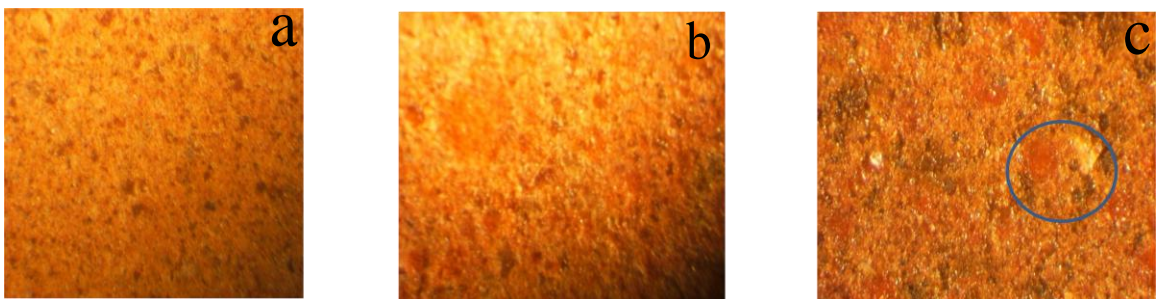


Figura 40. Fotografías del Compósito B de las 3 Temperaturas de Sinterización con Aumento de 10X. a) 900°C, b) 1000°C, c) 1100°C.

Para el compuesto C (50% arcilla) el efecto de la temperatura se ilustra en la Figura 41, en donde se observa que la presencia de escoria en la matriz arcillosa está difundida a través de los poros cerrados de ésta.



Figura 41. Fotografías del Compósito C de las 3 Temperaturas de Sinterización con Aumento de 10X. a) 900°C, b) 1000°C, c) 1100°C.

5.5.3 Microscopía Óptica

Para tratar de complementar las fotografías tomadas con el MOLR se utilizó un microscopio de mayor resolución, en donde se analizaron las 3 composiciones (100,75 y 50% en peso de arcilla) sinterizadas a 1100°C.

La muestra A, es decir la probeta de composición 100% arcilla sinterizada a 1100°C que se exhibe en la Figura 42, ilustra cómo la arcilla está completamente fundida, que no existen poros y con un tamaño de grano aproximado de 50 μm .

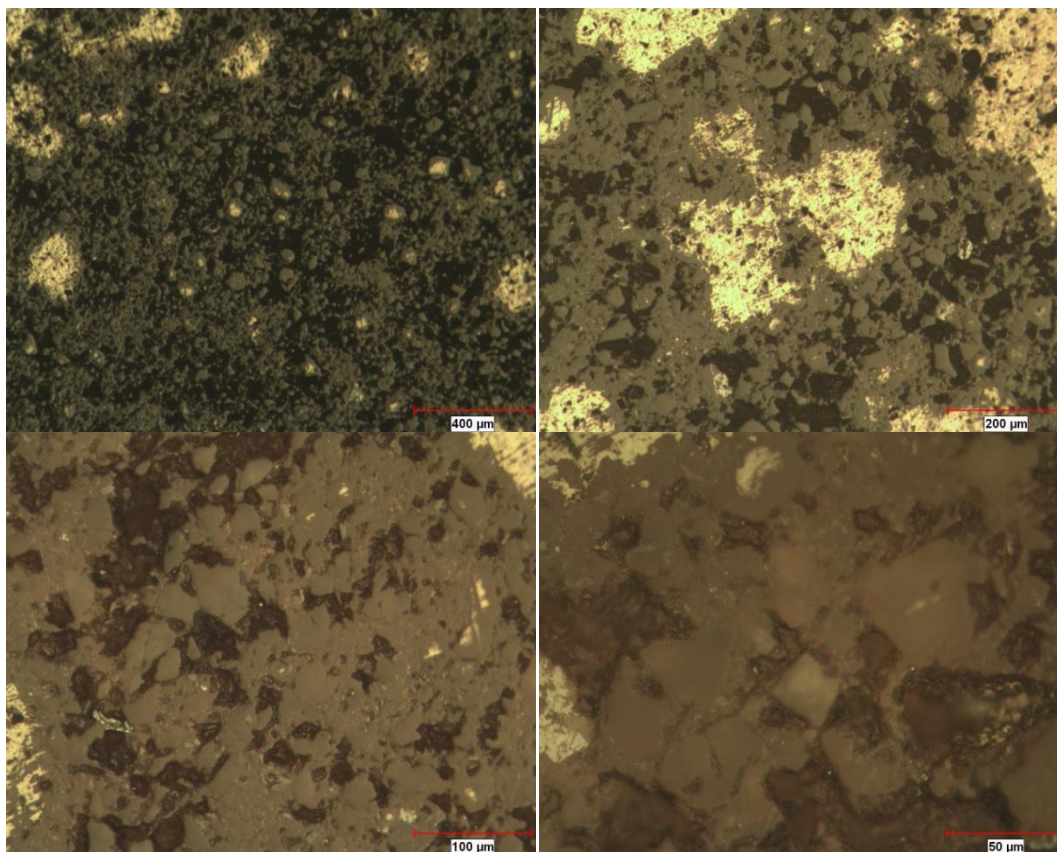


Figura 42. Muestra A Sinterizada a 1100°C.

El compuesto B conformado de 75% arcilla y 25% escoria se ilustra en la Figura 43, en donde se observa la presencia de granos mayores a 200 μm los cuales a su vez contienen granos de escoria.

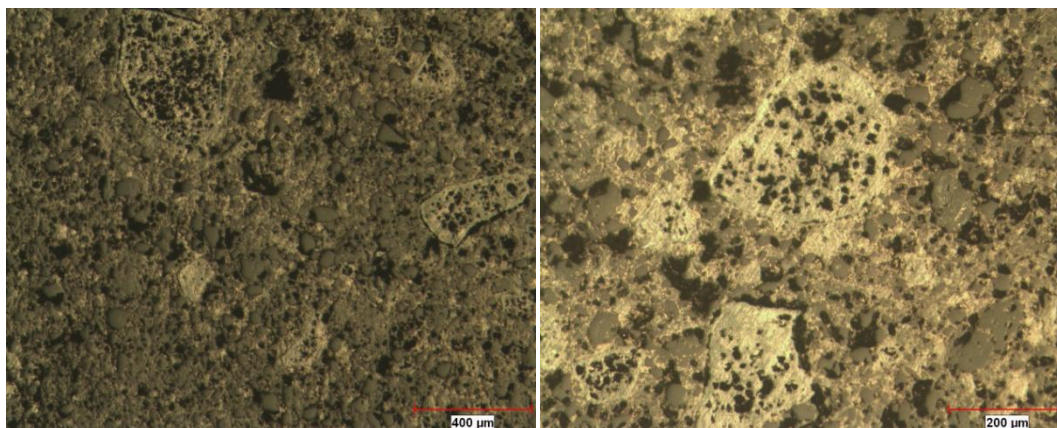


Figura 43. Muestra B Sinterizada a 1100°C.

En el compuesto C (50% arcilla -50% escoria) se observa (Figura 44), una mayor presencia de escoria al igual que poros cerrados de la fusión de la arcilla con la escoria.

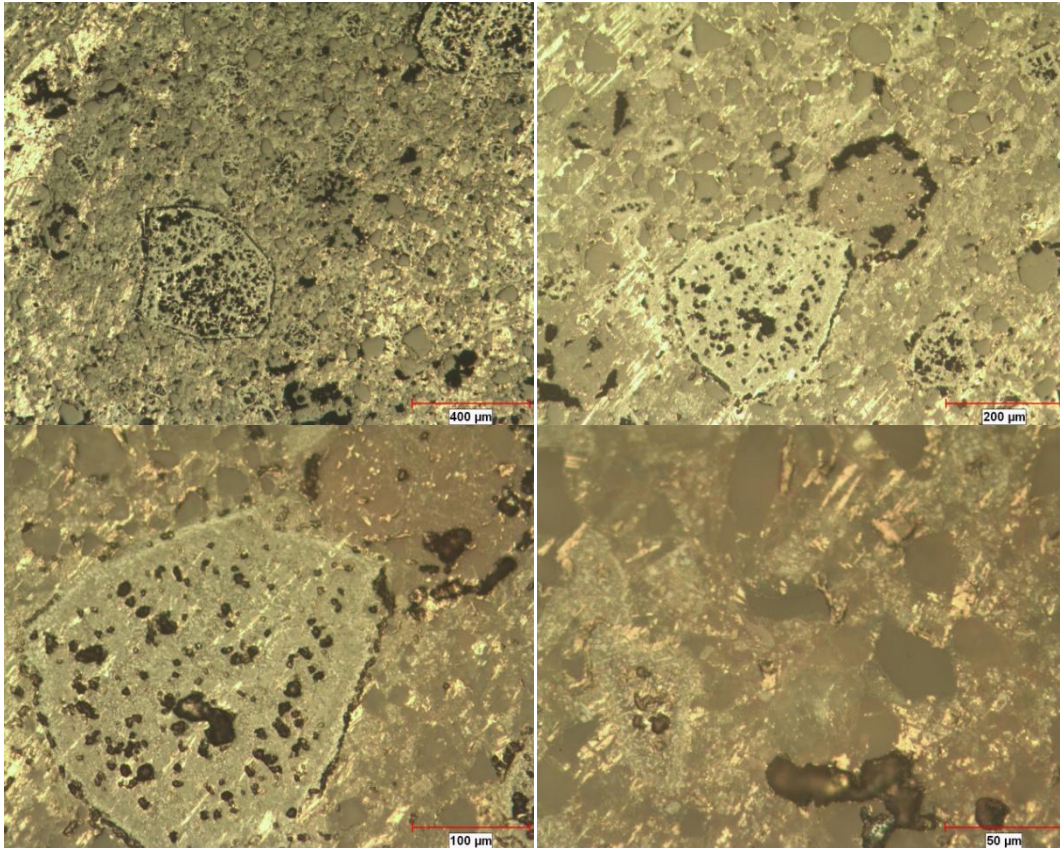


Figura 44. Muestra C Sinterizada a 1100°C.

5.5.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las 3 muestras que se analizaron en el microscopio óptico se analizaron por medio de MEB, cuyas micrografías se muestran a continuación:

La muestra A, 100% arcilla corrobora los resultados de FRX en donde se demuestra que la arcilla está compuesta mayoritariamente de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 .

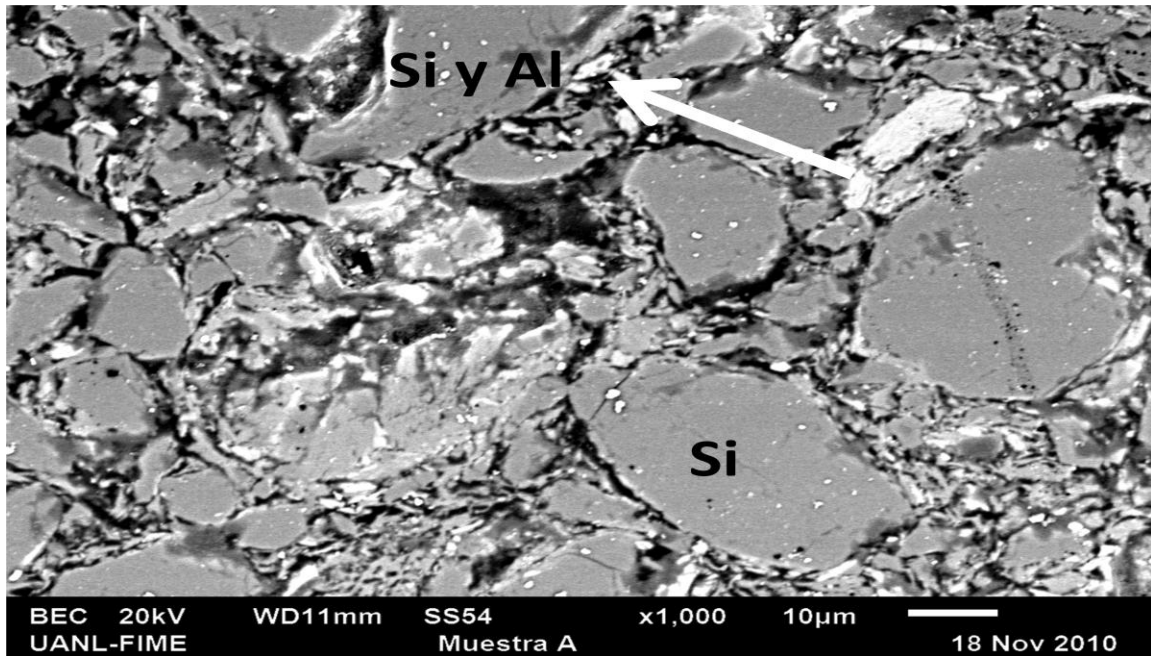


Figura 45. Micrografía de la Muestra A 100% Arcilla Sinterizada a 1100°C.

El resultado de un análisis elemental por área de la Figura 45 muestra el siguiente análisis por EDS:

Tabla XII. Análisis por EDS de la Muestra A.

Elemento	% Peso
Si	34.48
Al	11.83
K	1.21
Mg	1.11
Fe	0.82

Na	0.80
-----------	------

La muestra B con un 25% de escoria muestra diferentes fases como se ilustra en la Figura 46, a las cuales se les hizo un análisis por EDS que se ilustra en la Tabla XIII.

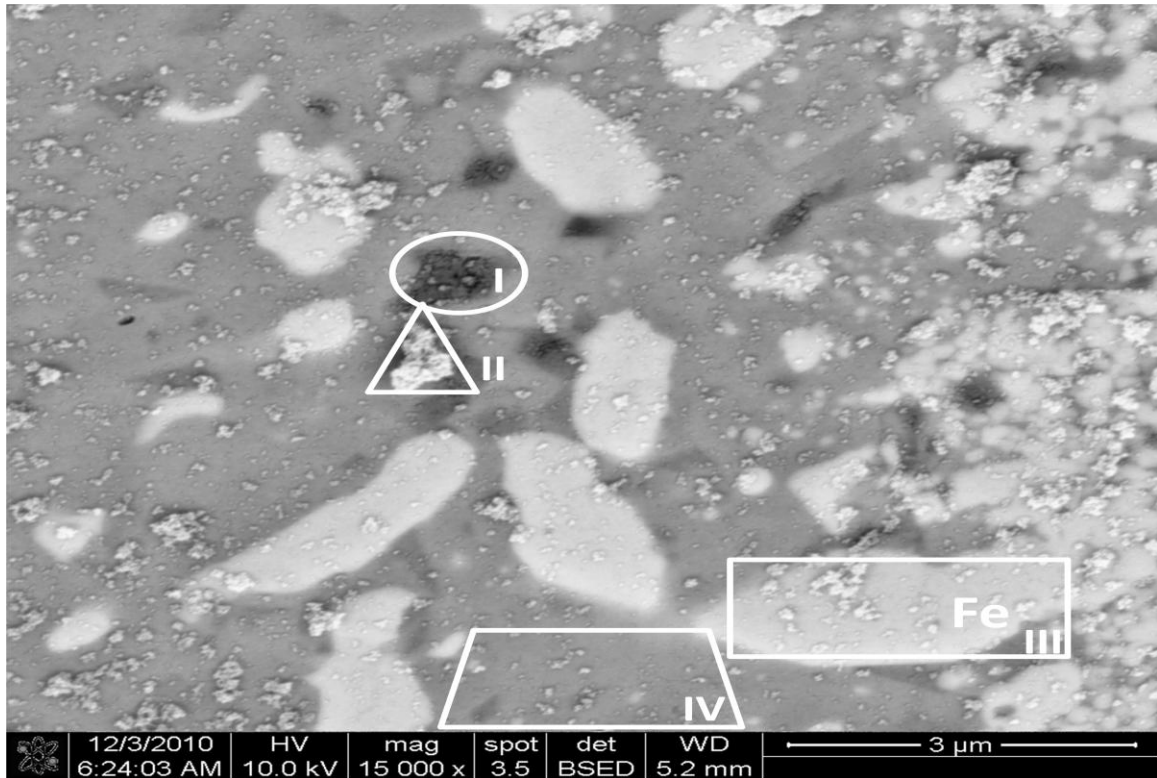


Figura 46. Micrografía de la Muestra B Sinterizada a 1100°C.

Tabla XIII. Análisis por EDS de la Muestra B.

Elemento	I	II	III	IV
	Composición % peso			
Fe	14.86	15.76	43.54	25.60
Na	2.63	2.11	13.40	4.02
Si	18.05	17.52	4.39	19.22
Al	8.00	7.28	2.63	2.80

Ca	12.89	12.83	2.48	14.00
P	1.76	1.99	2.28	-
Mg	1.88	0.75	-	-

Una micrografía con la misma magnificación que la anterior pero tomada desde otro punto, del mismo compuesto B, se muestra en la Figura 47, en donde se observa la presencia mayoritaria de aluminio, que es lo que tiene forma de nubes blancas.

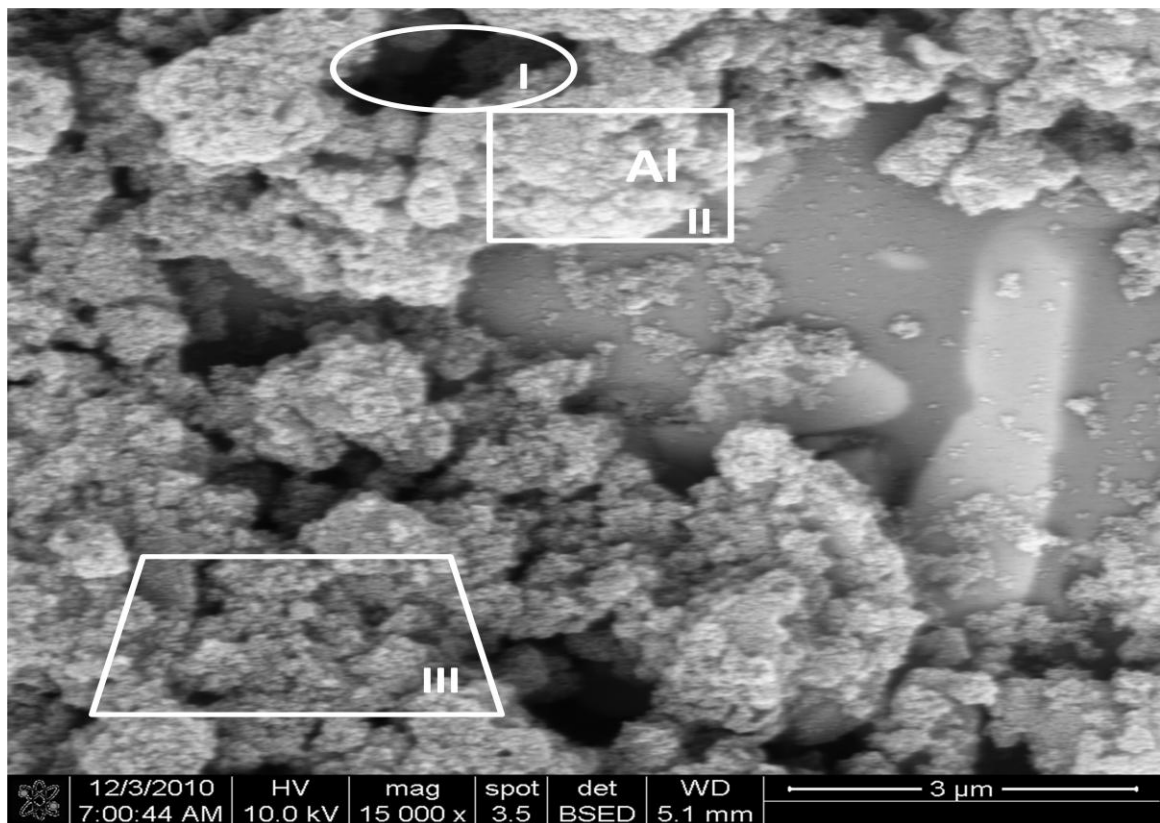


Figura 47. Micrografía de Diferente Zona en la Muestra B Sinterizada a 1100°C.

El análisis de EDS de esta micrografía se ilustra en la Tabla XIV.

Tabla XIV. Análisis por EDS de Diferente Zona en la Muestra B.

Elemento	I	II	III
----------	---	----	-----

	Composición % peso		
Al	20.03	36.30	40.37
Fe	21.93	10.33	3.07
Si	12.68	4.18	4.71
P	-	3.74	1.39
Ca	11.14	3.23	4.20
Na	3.94	3.09	2.47

La micrografía de la muestra C, compuesto 50% arcilla - 50% escoria, se ilustra en la Figura 48, en donde se observa una veta de plata; esto debido a que la escoria proviene de una industria minera dedicada a la extracción de plomo y plata. Así mismo se observa la presencia de poros, que son las zonas negras.



Figura 48. Micrografía de la Muestra C Sinterizada a 1100°C.

El análisis EDS de las zonas marcadas en la micrografía de la muestra C, se observa en la Tabla XV.

Tabla XV. Análisis por EDS de la Muestra C.

Elemento	I	II	III	IV	V
Composición % peso					
Ag	-	-	60.92	-	-
Fe	9.23	7.77	3.52	3.49	43.13
Al	-	2.28	1.48	44.40	3.38
P	-	-	1.27	-	-
Si	6.66	5.00	0.95	-	9.11
Na	1.62	1.58	0.76	-	8.75
Mg	0.29	-	0.45	-	-
Mo	1.68	-	-	6.75	3.45
Ca	5.21	3.71	-	-	5.91

5.6 Modelación del Programa de Sinterizado

Como se mencionó en la sección 4.6 el objetivo de este trabajo es producir una pastilla con la mayor densificación y la menor contracción, manipulando la composición arcilla - escoria y la temperatura de sinterización.

Debido a que hay relación entre la densidad y la contracción, basta con trabajar con uno de ellos para obtener el modelo matemático a optimizar.

Por lo que se propuso un modelo de primer orden:

$$\hat{\rho} = \beta_1 + \beta_2 \cdot CA + \beta_3 \cdot T$$

donde $\hat{\rho}$ es la densidad estimada, β_1 , β_2 y β_3 son los coeficientes del modelo, CA es la composición de arcilla y T es la temperatura.

Este ajuste tuvo un error global del 15.19%, por lo que se propuso un modelo de segundo orden:

$$\hat{\rho} = \beta_1 + \beta_2 \cdot CA + \beta_3 \cdot T + \beta_4 \cdot CA^2 + \beta_5 \cdot T^2$$

Ajuste que redujo el error de estimación a 12.29% pero que aún se consideró alto, por lo que se volvió a proponer un nuevo orden, el tercero:

$$\hat{\rho} = \beta_1 + \beta_2 \cdot CA + \beta_3 \cdot T + \beta_4 \cdot CA^2 + \beta_5 \cdot T^2 + \beta_6 \cdot CA^3 + \beta_7 \cdot T^3$$

Que arrojó un error de estimación global de aproximadamente el 6%.

Se buscó un ajuste de cuarto orden para obtener un error menor al 5% debido a que este porcentaje es el que comúnmente se acepta en la industria. El modelo tenía la forma:

$$\hat{\rho} = \beta_1 + \beta_2 \cdot CA + \beta_3 \cdot T + \beta_4 \cdot CA^2 + \beta_5 \cdot T^2 + \beta_6 \cdot CA^3 + \beta_7 \cdot T^3 + \beta_8 \cdot CA^4 + \beta_9 \cdot T^4$$

Sin embargo su error de estimación volvió a incrementarse de manera significativa con un 43.2%, por lo que se decidió trabajar con el modelo de tercer orden.

Los datos de densidad con las temperaturas y las composiciones se transcribieron a un código del programa MATLAB para que resolviera el modelo antes mencionado y graficara la superficie de respuesta.

El código se encuentra en el Apéndice .

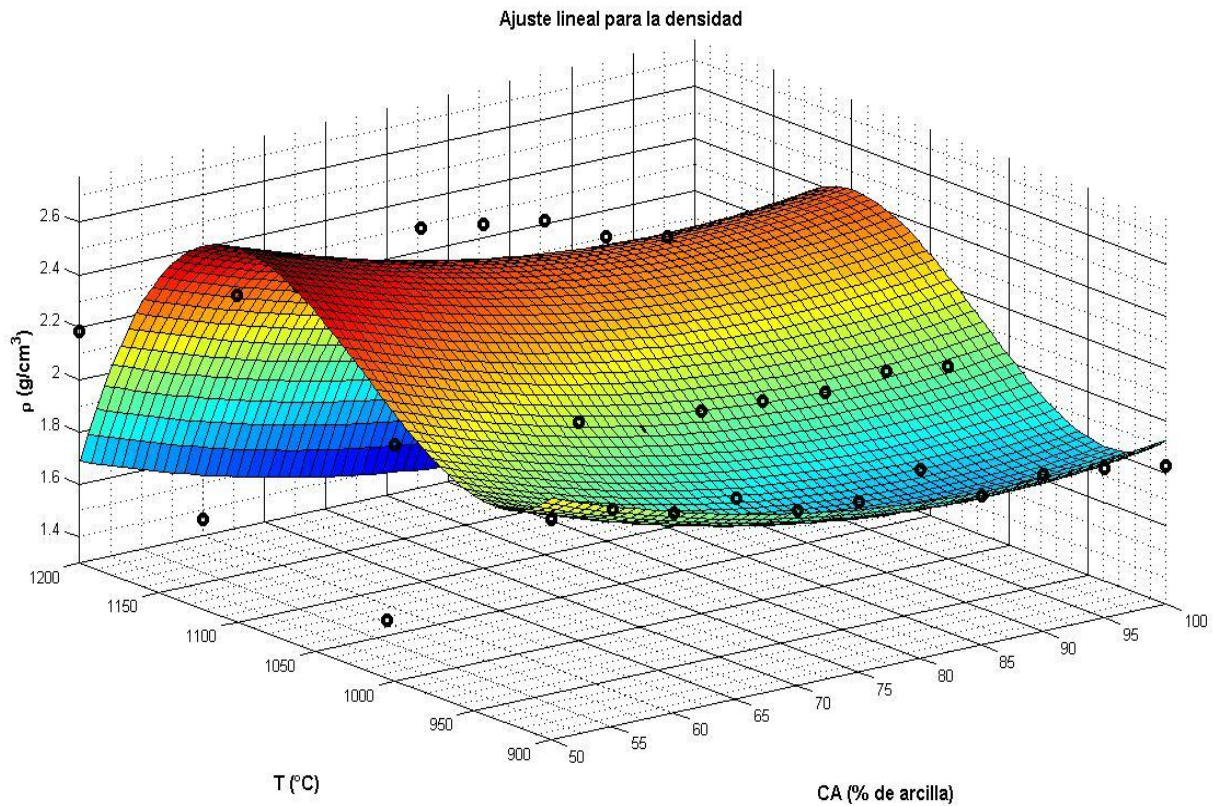


Figura 49. Superficie de Respuesta en 3D (CA,T, ρ).

En la gráfica 3D generada por el programa, Figura 49, a primera vista parece ser que hay datos que no se encuentran dentro de la superficie de respuesta, pero cabe recordar que la Figura está en 3D, por lo que si se va rotando lentamente, se observa que los datos sí se encuentran dentro de toda la superficie como se ilustra en la Figura 50.

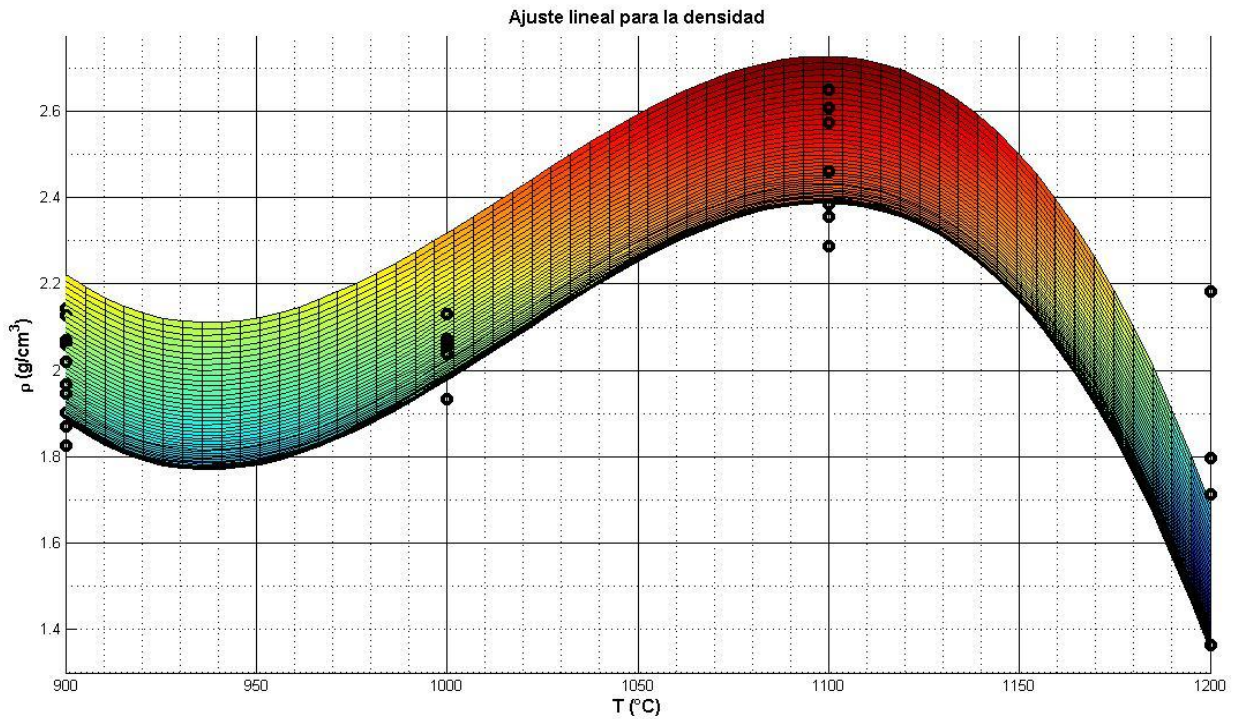


Figura 50. Gráfica Densidad vs. Temperatura.

A partir de este modelo matemático de tercer orden para la densidad, véase Figura 49, se observan dos extremos un máximo y un mínimo, siendo de interés en este trabajo, el máximo. Lo cual nos dice que la mayor densidad se encuentra alrededor de una temperatura de 1100°C.

La función “*fsolve*” que también se utilizó en el código para corroborar la gráfica, genera los siguientes resultados:

$$CA = 87.205$$

$$T = 1098.6$$

Ésto quiere decir que para obtener la mayor densificación en un rango de temperatura de 900°C a 1200°C y una composición de arcilla - escoria del 95%-5% hasta un 50%-50% en peso, la temperatura óptima es de 1098°C y la composición en peso de arcilla es 87% y 13% de escoria.

5.7 Validación de los Valores Óptimos con el CETL

Los resultados de las pruebas de dilatometría muestran los intervalos de temperatura en donde se presenta el CETL para cada composición, como se ilustra en la Tabla XVI.

Recordando que la composición óptima consta de un 87% en peso de arcilla y el restante, un 13% en peso de escoria sinterizada a 1098°C se obtiene la mayor densificación, por lo que si se observa la Tabla XII con una composición del 90% en peso de arcilla se obtiene el menor coeficiente de expansión térmica lineal. Sin olvidar también que la temperatura óptima de sinterización es de 1098°C, la cual se encuentra en el rango de temperaturas de la composición 90% arcilla. Ésto quiere decir que se logró el objetivo de obtener una muestra con la mayor densificación y la menor contracción.

Tabla XVI. Rango de Temperaturas Donde se Presenta el CETL.

Composición % peso arcilla	Temperatura inferior (°C)	Temperatura superior (°C)	Coeficiente de Expansión Térmica Lineal α (°C⁻¹)
100	960.93	1175.80	8.89E-06

95	950.09	1175.23	9.19E-06
90	944.64	1165.05	6.76E-06
85	949.30	1164.71	8.50E-06
80	945.28	1173.58	8.41E-06
75	949.98	1174.15	9.23E-06
70	961.24	1154.87	8.64E-06
65	953.98	1141.47	8.11E-06
60	1019.04	1152.00	7.82E-06

5.8 Determinación de la Temperatura Óptima de Sinterización contra el Método Tradicional.

Las Figuras 51 y 52 ilustran cómo es que sin utilizar un modelo matemático, la industria cerámica supone un valor "óptimo" de temperatura en la sinterización de las piezas cerámicas, ya que se basan en un rango en donde las condiciones que buscan son las adecuadas. Se puede observar que el cruce de las rectas de % absorción de agua y % de contracción se da después de 1100°C. Con el modelo matemático que se utilizó en este trabajo para optimizar la temperatura de sinterización se obtuvo que ésta es de 1098°C.

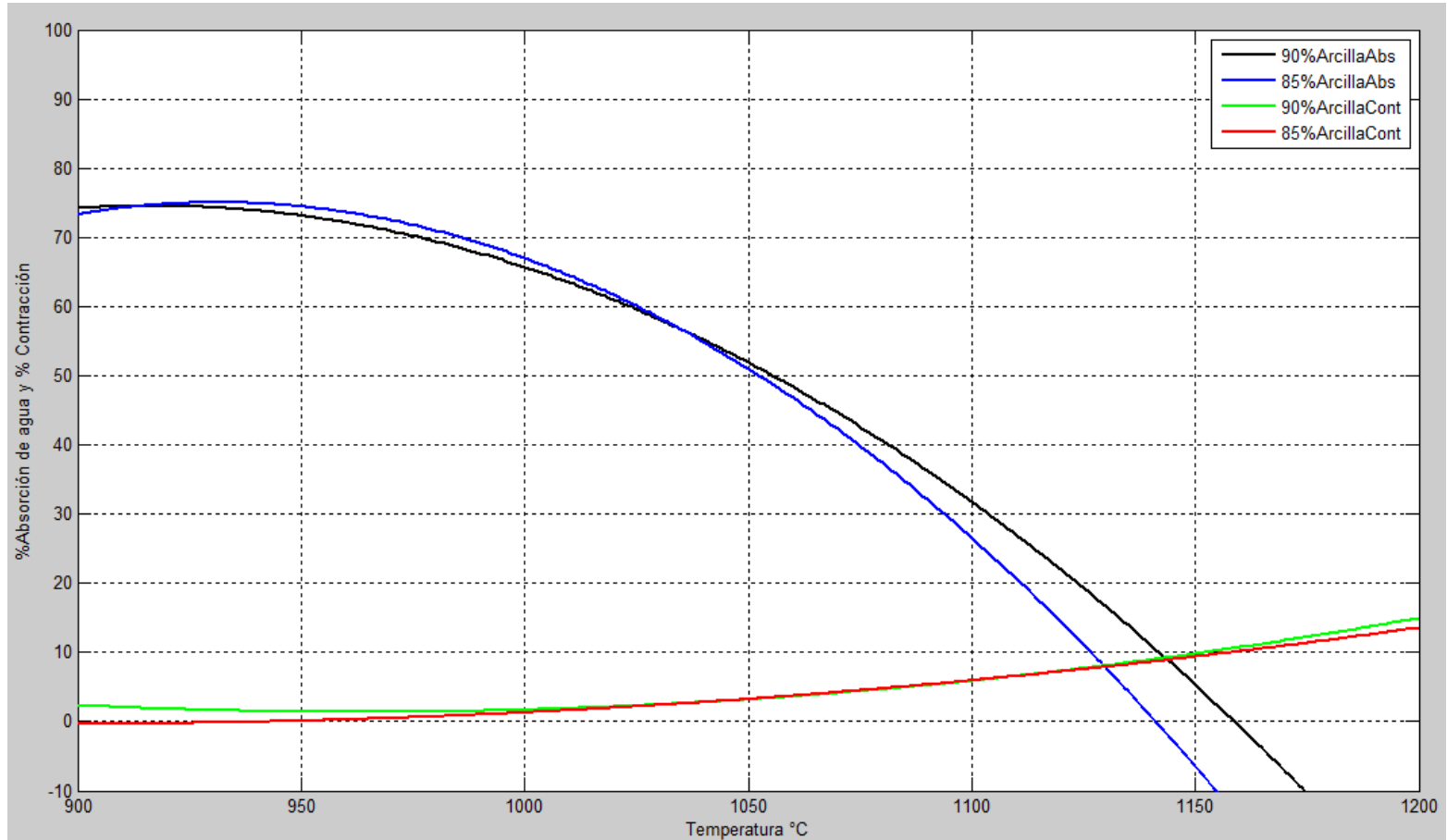


Figura 51. Determinación de la temperatura óptima de sinterización contra el método tradicional

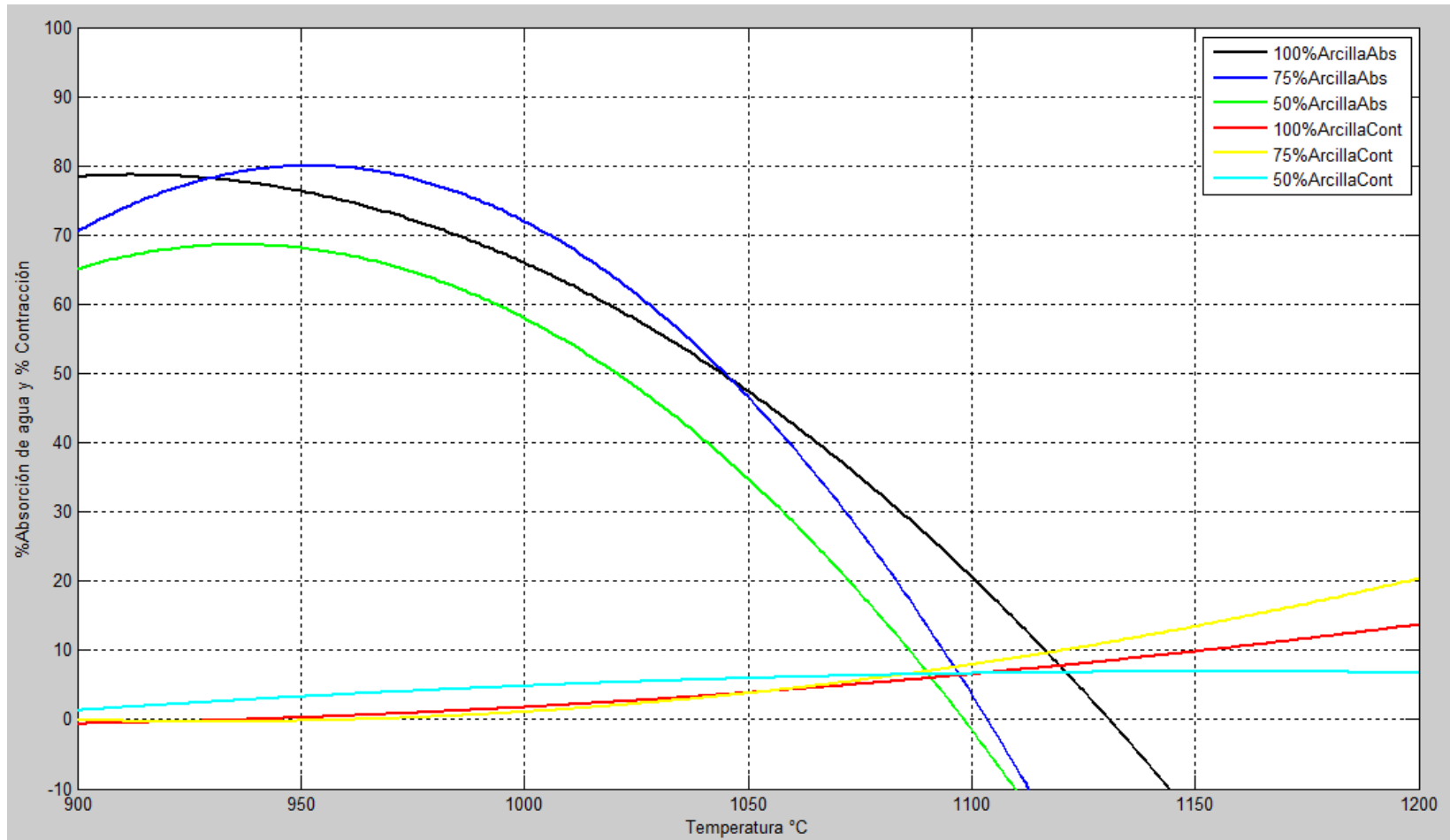


Figura 52. Determinación de la temperatura de sinterización por el método tradicional.

Tabla XVII. Comparación de las características técnicas de teja y baldosa comercial contra el compuesto óptimo obtenido.

Características técnicas	Teja	Baldosa	Compósito obtenido
Proceso de Fabricación	Monococción	Monococción	Monococción
Absorción de Agua (%)	39	10	6.9
Resistencia Mecánica (MPa)	11.7	29.4	44.2
Densidad (g/cm³)	2	2	2.29
Conductividad Térmica (W/m*K)	1	1	3.7
Calor Específico (J/Kg*K)	800	800	913.1

En la tabla XVII se observa que el compuesto óptimo obtenido supera a las propiedades físicas y químicas de una baldosa y una teja comercial por lo que en este trabajo resulta ser exitoso y puede llegar a competir en el mercado cerámico.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

La geometría rectangular propuesta (dimensiones: 10 x 70 x 3 mm) para este estudio no muestra un perfil de temperatura significativo durante el calentamiento en el proceso de sinterizado.

El aumento de temperatura favorece la densificación de los materiales obtenidos en el intervalo de 900-1100°C. Por encima del límite de temperatura superior, los materiales sufren un proceso de fusión que va de parcial a casi completa.

La introducción de escoria en la composición de los materiales arcillosos promueve una mayor densificación a temperaturas por debajo de los 1100°C, teniendo como consecuencia un incremento en las propiedades mecánicas (resistencia a la flexión) con respecto a las muestras de arcilla pura.

El incremento en la temperatura de sinterización y en el contenido de escoria en los compósitos desarrollados ocasiona la deformación de las piezas fabricadas por moldeo, como resultado de un proceso de fusión temprana.

Con la aplicación del método de mínimos cuadrados a los datos experimentales se logró generar un modelo de tercer orden para describir, con un margen aceptable de error de estimación global del 6%, la influencia de la temperatura y la composición en el proceso de densificación de los materiales propuestos durante el sinterizado.

Mediante el uso de herramientas de cómputo (Matlab) se lograron determinar los valores óptimos de composición y temperatura a partir del modelo matemático de 3er orden generado con los datos experimentales de densidad. Siendo éstos, una temperatura de sinterizado de 1098°C y una sustitución parcial de un 13% en peso de escoria metalúrgica (*i.e.* 87% arcilla, 13% escoria). Estos valores permiten la obtención de materiales compósitos cerámicos que reúnen los requisitos establecidos de máxima densificación y mínimo coeficiente de expansión térmica lineal.

Con la determinación de los valores óptimos de la temperatura de sinterización se logró una disminución de 50°C en la temperatura de procesamiento para la composición óptima (de acuerdo al método tradicional).

Los valores de resistencia mecánica obtenidos en los materiales reducidos a los valores óptimos, superan por 3.77 veces los valores comerciales para la teja común y hasta 1.5 veces los reportados para una baldosa cerámica común.

El tratamiento térmico a los valores de temperatura óptima, promueve la formación de una fase cristalina de Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), en los materiales desarrollados, la cual es causante de su alta resistencia mecánica.

Los materiales desarrollados representan una alternativa viable y costeable para la producción de cuerpos cerámicos para aplicaciones en construcción, así como la reducción de desperdicio (escoria) y los efectos consecuentes en el ambiente.

CAPÍTULO 7

PROSPECTIVA

Durante el presente estudio no se consideró al tiempo de tratamiento como una variable a optimizar. Sin embargo, es bien sabido que en la práctica resulta uno de los parámetros críticos que condicionan la viabilidad en la producción de cualquier material ya que incide directamente en los costos de manufactura. Así, se propone ampliar la investigación a fin de determinar la influencia de este parámetro en el desarrollo de las propiedades de explotación de los compósitos obtenidos, así como la determinación de los valores óptimos del tiempo de duración del proceso de sinterización a temperatura y composición óptimos.

Dentro de la consideración de factor tiempo, se deberá analizar el efecto de la velocidad de calentamiento para alcanzar la temperatura óptima de tratamiento, en el desarrollo de las propiedades fisicoquímicas de explotación deseables para los compósitos propuestos.

A fin de generar un modelo que represente de manera adecuada el fenómeno de transferencia de calor dentro del material, se propone llevar a cabo experimentos de monitoreo de temperatura en el interior de probetas con diferente relación de proporciones a las empleadas en este trabajo.

Por último se recomienda realizar pruebas de resistencia al ataque químico de los diferentes compósitos desarrollados a fin de establecer con mayor precisión el campo de su posible aplicación.

REFERENCIAS

1. Francis A. A., *Non-Isothermal Crystallization Kinetics of a Blast Furnace Slag Glass*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [7],1859–1863 (2005).
2. Norman SEMARNAT y CANACERO el uso industrial de las escorias siderúrgicas. Consulta: Septiembre 18, 2008; 11:30 hrs.
URL:<http://www.canacero.org.mx/archivos/comunicados/NORMAN%20CANACERO%20SEMARNAT%20USO%20ESCORIAS.pdf>
3. Loera D.F., Arias V., Coronado R.F., *La valoración de las escorias metalúrgicas como recursos industriales*. *J. Instituto de Investigación FIGMMG*, 7 [13], 26-30 (2004).
4. Callister W.D. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, Segunda Edición. Limusa Wiley. México (2009).
5. Muñoz J.A, Muñoz R.A, Mancill P., Rodríguez J.E *Estudio del procesamiento cerámico de las arcillas de la vereda “La Codicia” (Guapi, Colombia) para potencializar su uso en la elaboración de piezas cerámicas*. *J. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 42, 68-78. (2007).

6. Bernal I., Cabezas H., Espitia C., Mojica J., Quintero J.: *Análisis próximo de arcillas para cerámica*. Rev. Acad. Colomb. Cienc. 27 (105) 569-578, (2003).
7. Tufiño G., Vieira N., Lascano L., Guerrero V. *Propiedades térmicas de arcillas ecuatorianas para ser utilizadas como material refractario*. Escuela Politécnica Nacional, Quito Ecuador.
8. Elías X. *Optimización de procesos cerámicos industriales, Parte 1: Introducción al comportamiento de las pastas cerámicas*. Universidad Pontificia Bolivariana, Centro Nacional Producción Más Limpia, Fundación Universitaria Iberoamericana, Medellín (2001).
9. Elías X. *Optimización de procesos cerámicos industriales, Parte 3: La fabricación de los materiales cerámicos: Secado y Cocción*. Universidad Pontificia Bolivariana, Centro Nacional Producción Más Limpia, Fundación Universitaria Iberoamericana, Medellín (2001).
10. Singer F., Singer S.S. *Cerámica Industrial Volumen III Productos Cerámicos*. Ediciones Urmo, España (1971).
11. Edgar T. F., Himmelblau D.M, Lasdon L.S. *Optimization of chemical processes*. Segunda Edición. Mc. Graw-Hill. Singapur (2001).
12. Kingery, Bowen, Uhlmann, *Introduction to Ceramics*. Segunda Edición. Editorial John Wiley and Sons. New York USA (1976).
13. Randall M. G., *Sintering Theory and Practice*. Editorial John Wiley and Sons. New York USA (1996).

14. Vieira, M.T., Vieira, S.C., Ramos, M.T. *Mullitization kinetics from silica- and alumina-rich wastes*. J. Ceramics International, 33, 59-66 (2007).
15. Kumar S., Kumar R., Bandopadhyay A., *Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries*. Resources, Conservation and Recycling, 48, 301-314 (2006).
16. Escalante J.I., Fraire P.E., Gorokhovskiy A., *Composite systems fluorgypsum-blastfurnace slag-metakaolin, strength and microstructures*. Cement and Concrete Research, 36, 1048-1055 (2006).
17. Leo Chau-Kuang Liao and Rung-Kang Wu. *Optimal control of the sintering strain rate of Ytria-Stabilized Zirconia electrolytes for solid oxide fuel cells using a thermal-mechanical analyzer during the sintering process*. Industrial Engineering Chemical Research, 48, 7567-7573 (2009).
18. Leo Chau-Kuang Liao and Chi-Chong Chiu. *Optimal Heating Strategies of polymer binder burnout process using dynamic optimization scheme*. Industrial Engineering Chemical Research, 44, 4586-4593 (2005).
19. Adbrakhinova E.S. and Abdrakhimov V.Z. *Optimization of the content of light fraction ash in ceramic tile mixtures*. Glass and Ceramics, 63, 3-4 (2006).
20. Correia S.L., Hotza D., Segadaes A.M. *Optimising mechanical strength and bulk density of dry ceramic bodies through mixture design*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 44[1] 53-58 (2005).
21. Tereshchenko I.M., Pun'ko G.N., Serikova L.V., *Optimization of Ceramic Granite Compositions*. Glass and Ceramics, 57, 11-12 (2000).

22. *Dilatación Térmica Lineal*. Institut De Promoció Ceramica. Consulta Marzo 18, 2011; 12:40 hrs.
URL:http://www.ipc.org.es/guia_colocacion/info_tec_colocacion/los_materiales/baldosas/caract_fis_qui/termica_lineal.html
23. Mallof G., Llorens D., Boix J., Aguilera M., Foucard L., Arnau J.M., *Medida de la densidad aparente de baldosas cerámicas de forma rápida, inocua y no destructiva*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. España (2010).
24. Rao S. *Engineering optimization Theory and Practice*. Tercera Edición. Editorial John Wiley & Sons. USA (1996).
25. López C. *Matlab y sus aplicaciones en las ciencias y la ingeniería*. Primera Edición. Editorial Pearson Prentice Hall. España (2007).