



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO: Química

Trabajo de Tesis Doctoral:

Incorporación de Boro en cerámicos tecnológicos del sistema Al_2O_3 - SiO_2 . Procesamiento y propiedades.

Tesista: Lic. María Florencia Hernández

Director: Dr. Nicolás M. Rendtorff

Co-director: Dr. Esteban F. Aglietti

Año: 2018

Incorporación de Boro en cerámicos tecnológicos del sistema Al_2O_3 - SiO_2 . Procesamiento y propiedades.

María Florencia Hernández

Trabajo de tesis doctoral
para optar por el grado de
DOCTORA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
de la Universidad Nacional de La Plata

La presente tesis fue realizada en el **CETMIC**,
Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica.

Director:
Nicolás M. Rendtorff
Co-director:
Esteban F. Aglietti

La Plata, Argentina

2018

Dedicatoria

A mi abuela Olguita.

Agradecimientos

Quiero agradecer a Universidad Nacional de La Plata y a la Facultad de Ciencias Exactas por la formación académica, pública y gratuita que me brindo.

A los organismos que financiaron esta tesis doctoral, mediante el proyecto Fonarsec-Nano Petro 2012 CONICET - YTEC.

A mi director, Nicolás Rendtorff, principalmente por confiar en mí, por transmitirme su dedicación y entusiasmo hacia la investigación científica.

A todo el equipo de trabajo, Nico, Esteban, Gus, Susana, Mati Gauna, Flor Serra, Sofi, Violini, Palmer y Rami por la buena predisposición ante todo, siempre colaborando y ayudando para que todo salga de la mejor manera, fueron una parte fundamental de esta tesis, de mi formación académica y personal.

A el cuerpo de becarios, personales de apoyo, investigadores, las chicas de limpieza, gracias por la calidez humana y por hacer del CETMIC el mejor lugar de trabajo.

A Flor Yarza, mi compañera de la carrera en la etapa final, gracias por el apoyo, los abrazos y el cariño.

A mis amigos de siempre, mis hermanos del alma, Rochu, Fer, Romi, Choli, Chechu, Fede, Bruno y Bauti por su amistad, respeto y cariño.

A mi mamá por darme la oportunidad de estudiar lo que quise, por el apoyo, el ejemplo y la incondicionalidad. A mis hermanos Santi, Aye, Justi y Facu, gracias por estar siempre, por las risas y enojos, alegrías y tristezas, por todo... A Antonia, por llegar a nuestro hogar, por la alegría y felicidad que nos da todos los días.

A Andrés, por la paciencia, por apoyarme en todas las decisiones que tomo y por su amor.

A mi abuela Ana Julia, por estar a mi lado, por la complicidad, por sus constantes enseñanzas, valores y el amor de siempre.

Resumen

Motivados por la importancia de los yacimientos de sales de Boro del Noroeste Argentino en el presente trabajo de tesis nos hemos propuesto estudiar diversas estrategias de incorporación de Boro en materiales cerámicos; abordando materiales refractarios - estructurales y cerámicos triaxiales. Mediante diversas técnicas termo-analíticas hemos podido describir los procesos químicos y físicos característicos que suceden durante el procesamiento térmico de estos tipos de materiales.

Estableciendo estrategias sencillas de procesamientos de boratos de aluminio a partir de alúmina y ácido bórico, se evaluaron los aspectos estructurales, microestructurales, y el comportamiento mecánico; en función de los resultados obtenidos se establecieron potenciales aplicaciones estructurales, aislantes o filtrantes que emplean solo alúmina y ácido bórico como fuente de óxido de Boro.

Se estudió el comportamiento térmico, sinterabilidad y propiedades del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ basado en dos arcillas caoliníticas, y distintas fuentes de Boro, que comprendieron al ácido bórico, bórax, colemanita y ulexita. Se estableció un rango óptimo de adición de las fuentes de Boro a la formulación del material cerámico, logrando orientar distintos aditivos de origen borásico en las formulaciones de la cerámica triaxial basada en arcillas caoliníticas, estableciendo sus características fundentes en función de las temperaturas óptimas de maduración y las propiedades que confiere cada aditivo al material cerámico en función de su composición química. También se estudió la estabilidad de la incorporación de Boro a un sistema cerámico, a través de fuentes no oxídicas, como el carburo de Boro (B_4C) y el nitruro de Boro (BN), abordando fundamentalmente las influencias en el comportamiento térmico bajo atmósferas inertes.

Con el estudio realizado se logró generar conocimiento básico y aplicado sobre la fabricación de borato de aluminio, por reacción sinterización de alúmina y ácido bórico; describir las reacciones y procesos químicos que ocurren durante los pretratamientos y el procesamiento térmico de boratos como fundentes secundarios o primarios en reemplazo de feldespato, utilizando materias primas nacionales y aportando a la cadena de valor agregado del Boro.

Por lo que este estudio sienta las bases para futuras investigaciones o implementaciones, alrededor de los sistemas abordados, donde se deberán ajustar las variables de acuerdo con el fin del mismo.

Dedicatoria	iii
Agradecimientos	iv
Resumen	v
Primera parte. Objetivos - Introducción - Materiales y métodos	x
Objetivos generales y particulares	xi
Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Introducción	2
1.2. Definición del problema. Motivaciones	2
1.3. Antecedentes recientes	4
1.3.1. Borato de aluminio	4
1.3.2. Boro en cerámicos triaxiales	5
1.3.3. Elementos de sostén	7
1.4. Materiales del sistema alúmina – óxido de Boro	8
1.4.1. Cerámicos estructurales	10
1.4.2. Materiales porosos aislantes, refractarios	11
1.4.3. Compuestos cerámicos (Compositos)	12
1.5. Materiales del sistema Alúmina - Sílice, descripción y aplicaciones	13
1.5.1. Arcillas caoliníticas	17
1.5.2. Comportamiento térmico de una arcilla caolinítica	19
1.5.3. Cerámica triaxial	21
1.5.4. Hipótesis del refuerzo de mullita	23
1.6. Aspectos relevantes de los materiales cerámicos a partir de arcillas	23
1.6.1. Difracción de rayos X (DRX)	23
1.6.2. Microestructura de un material cerámico	24
1.7. Yacimientos de Boro en el mundo y en Argentina	26
1.7.1. Distribución de Boro en el mundo	26
1.7.2. Yacimientos de Boro en Argentina	27
1.8. Potenciales aplicaciones de materiales del sistema $Al_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3$	27
1.8.1. Fundentes o mineralizadores en cerámica triaxial	28
1.8.2. Materiales a base de Boro para aplicaciones nucleares	28
1.8.3. Elementos de sostén trazables en la fractura hidráulica	30
Capítulo 2. Materiales y métodos. Metodología experimental	32
2.1. Introducción	33
2.2. Técnicas experimentales y métodos de caracterización de las materias primas y materiales	34
2.2.1. Técnicas de análisis térmico. Termogravimetría (TG)	34
2.2.2. Análisis térmico diferencial (ATD)	34
2.2.3. Dilatometría (TMA)	35
2.2.4. Distribución del tamaño de partícula	36
2.2.5. Fluorescencia de rayos X	36
2.2.6. Método de Arquímedes para la medición de la densidad	37
2.2.7. Difracción de rayos X (DRX)	38
2.2.8. Método de Rietveld para cuantificación de fases	39
2.2.9. Método de Le Bail para estimación de fase vítrea	40
2.2.10. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	41

2.2.11. Porosimetría de mercurio	42
2.2.12. Dureza Vickers (Hv)	44
2.2.13. Compresión diametral	44
2.3. Materias primas	44
2.3.1. Arcillas caoliníticas empleadas APM y Tincar	45
2.3.1.1. Análisis químico por fluorescencia de Rayos X	45
2.3.1.2. Análisis mineralógico por DRX- Rietveld	46
2.3.1.3. Análisis térmico. Termogravimetría (TG)	47
2.3.1.4. Análisis térmico diferencial (ATD)	49
2.3.1.5. Distribución de tamaño de partícula	50
2.3.2. Alúmina calcinada A2G	51
2.3.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	51
2.3.2.2. Distribución de tamaño de partícula	51
2.3.3. Fuentes oxídicas de Boro (FOB): Ácido bórico, bórax, colemanita y ulexita	52
2.3.3.1. Análisis químico por fluorescencia de Rayos X	52
2.3.3.2. Análisis mineralógico por DRX	53
2.3.3.3. Análisis térmico	54
2.3.4. Fuentes no oxídicas de Boro (FNOB): Carburo y nitruro de Boro.	55
2.4. Método de procesamiento de los materiales	56
2.4.1. Mezclado y homogenización	57
2.4.1.1. Molienda por atrición	57
2.4.1.2. Molienda en molino planetario	57
2.4.2. Prensado uniaxial	58
2.4.3. Sinterización	58
Segunda parte. Resultados	60
Capítulo 3. Estrategias de procesamiento de borato de aluminio: $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$	62
3.1. Introducción	63
3.2. Procesamiento de materiales del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$	64
3.2.1. Comportamiento y análisis térmico del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$	64
3.2.2. Evolución de las propiedades texturales en función de la composición y la temperatura	66
3.2.3. Fases cristalinas formadas en función del contenido de H_3BO_3 y la temperatura	67
3.2.3.1. Difracción de rayos X de las mezclas de alúmina-ácido bórico después de los tratamientos térmicos	67
3.2.3.2. Fases cristalinas de los materiales desarrollados a partir del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$	69
3.2.4. Microestructura de los materiales obtenidos por microscopía electrónica de barrido	71
3.2.4.1. Análisis microestructural, microscopía electrónica de barrido (SEM), y efecto de la composición	71
3.2.4.2. Análisis microestructural, microscopía electrónica de barrido (SEM), y efecto de la temperatura para la composición C3	72
3.2.4.3. Análisis microestructural a través de la porosimetría de intrusión de mercurio	74
3.2.5. Evaluación de la compresión diametral de los materiales desarrollados a 1200 °C	75
3.3. Comportamiento mecánico y microestructura de materiales porosos, compuestos de borato de aluminio C3: $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ y C1: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$	77

3.3.1. Distribución de tamaño de poros	79
3.3.2. Análisis textural y microestructural	80
3.3.3. Comportamiento frente a la compresión diametral	82
3.4. Procesamiento de materiales estructurales densos basados en borato de aluminio	86
3.4.1. Caracterización y adecuación del material de partida	86
3.4.2. Comportamiento y análisis térmico de borato de aluminio (ATD – TG – TMA) como material de partida	89
3.4.3. Evolución del sinterizado en función de la temperatura	91
3.4.4. Análisis de fases resultantes luego del tratamiento térmico (DRX)	94
3.4.5. Microestructura electrónica de barrido de los materiales obtenidos (SEM)	94
3.4.6. Dureza Vickers de borato de aluminio ($Al_{18}B_4O_{33}$) sinterizado	96
3.5. Conclusiones parciales	97
Capítulo 4. Comportamiento térmico, sinterabilidad y propiedades del sistema cerámico $Al_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3$ a partir de arcillas y ácido bórico	100
4.1. Introducción	101
4.2. Comportamiento térmico del sistema $Al_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3$ a partir de arcillas y ácido bórico (ATD –TG– TMA)	102
4.2.1. Termogravimetría (TG)	102
4.2.2. Análisis térmico diferencial (ATD)	110
4.2.3. Dilatometría (TMA)	113
4.3. Evolución de las propiedades texturales en función del contenido de ácido bórico y de la temperatura de sinterización	120
4.4. Análisis de fases resultantes en función de la temperatura y contenido de ácido bórico	122
4.5. Análisis microestructural de los materiales obtenidos a 1300 °C	130
4.5.1. Distribución de volumen y tamaño de poros	130
4.5.2. Imágenes SEM de los materiales obtenidos a 1300 °C	131
4.6. Conclusiones parciales	138
Capítulo 5. Comportamiento térmico, sinterabilidad y propiedades de cerámicos del sistema $Al_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3$ a partir de arcillas y fuentes oxídicas de Boro	140
5.1. Introducción	141
5.2. Comportamiento térmico del sistema $Al_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3$ a partir de arcillas y fuentes oxídicas de Boro (ATD –TG– TMA)	141
5.2.1. Termogravimetría (TG)	142
5.2.2. Análisis térmico diferencial (ATD)	148
5.2.3. Dilatometría (TMA)	150
5.3. Evolución del sinterizado en función de la FOB y la temperatura	156
5.4. Análisis de fases resultantes en función de la temperatura, la arcilla empleada y la FOB	160
5.5. Análisis microestructural de los materiales desarrollados a 1300 °C	166
5.5.1. Distribución de volumen y tamaño de poros a 1300 °C	166
5.5.2. Micrografías SEM de los materiales obtenidos a 1300 °C	168
5.6. Conclusiones parciales	172
Capítulo 6. Estudio del comportamiento térmico del sistema $Al_2O_3 - SiO_2 - B_4C/BN$ basado en arcilla y fuentes no oxídicas de Boro	174
6.1. Introducción	175
6.2. Comportamiento térmico del sistema $Al_2O_3 - SiO_2 - FNOB$ (ATD - TG - TMA)	175

6.2.1. Análisis térmico de la arcilla APM en atmósferas de aire, nitrógeno y argón	175
6.3. Comportamiento térmico de las mezclas arcilla APM – FNOB	180
6.3.1. Termogravimetría de las mezclas arcilla APM – FNOB (TG)	180
6.3.2. Análisis térmico diferencial (ATD)	185
6.3.3. Comportamiento dilatométrico de las mezclas arcilla APM – FNOB	188
6.4. Evolución de las propiedades texturales	192
6.5. Difracción de rayos X de los materiales obtenidos a 1400°C en función del contenido de FNOB	192
6.6. Conclusiones parciales	195
Capítulo 7. Conclusiones finales	196
Tercera parte. Publicaciones - Abreviaturas - Referencias	200
Publicaciones	202
Abreviaturas	204
Referencias	206

Primera parte.
Objetivos – Introducción – Materiales y métodos

Objetivos generales

- Generar conocimiento que pueda aportar a la cadena de valor agregado de boratos naturales y nacionales.
- Establecer estrategias de diseño de materiales de interés tecnológico pertenecientes a los sistemas de estudio $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$.
- Estudiar diversas estrategias de incorporación de Boro en materiales cerámicos; abordando materiales refractarios - estructurales y cerámicos triaxiales.
- Describir los procesos químicos y físicos característicos que suceden durante el procesamiento térmico de estos tipos de materiales.
- Establecer el rol que cumple el Boro y la respectiva fuente de Boro (fusibles y/o refractarios) en cada uno de estos sistemas. Así como las propiedades que les transfiere a los respectivos materiales. En particular, evaluar la capacidad fundente de los distintos boratos en los materiales obtenidos.

Objetivos particulares

- Establecer estrategias sencillas de procesamiento de boratos de aluminio (BA): $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$. Estudiar aspectos estructurales y microestructurales, el comportamiento térmico, la sinterabilidad y el comportamiento mecánico de estas fases. Establecer las posibles aplicaciones de los cerámicos desarrollados.
- Estudiar el comportamiento térmico, sinterabilidad y propiedades de cerámicos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ mediante la adición de ácido bórico (H_3BO_3) a arcillas caoliníticas industriales. Describir los procesos químicos y físicos característicos que suceden durante el procesamiento térmico de estos tipos de materiales, así como las fases resultantes y las microestructuras desarrolladas.
- Estudiar el comportamiento térmico, sinterabilidad y propiedades de cerámicos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{FOB}$ (FOB- Fuente Oxídica y fusible de Boro: bórax, colemanita y ulexita) a partir de arcillas caoliníticas industriales. Describir los procesos químicos y físicos característicos que suceden durante el procesamiento térmico de estos tipos de materiales, así como las fases resultantes y las microestructuras desarrolladas.
- Estudiar el comportamiento térmico, sinterabilidad y propiedades de cerámicos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{FNOB}$. (FNOB- Fuente No Oxídica y refractaria de Boro: Carburo de Boro y Nitruro de Boro) a partir de una arcilla caolinítica.

1.1. Introducción

En este capítulo se intenta dar contexto al estudio realizado en la presente tesis, marcando la problemática y las motivaciones que llevan a realizar dicho estudio.

Sabemos que contamos con recursos naturales estratégicos en nuestro país, como lo son los minerales de Boro, claro que de la forma que se extrae, se exporta a granel y a bajo costo, por lo cual es necesario generar conocimiento básico y aplicado sobre las reacciones y procesos químicos que ocurren durante los pretratamientos y el procesamiento térmico alrededor del sistema cerámico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$. Se abordó el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ a partir de alúmina calcinada y ácido bórico obteniéndose fases de borato de aluminio pertenecientes a los cerámicos estructurales, porosos y compositos. Por otro lado, se lo abordó partir de arcillas y fuentes naturales de Boro y refinadas de estas, donde actúan como fundentes secundarios o primarios en reemplazo de feldespato, formando parte de la cerámica triaxial. Finalmente se estudia el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_4\text{C} / \text{BN}$ que tiene como objetivo el potencial uso de cerámicos con alta absorción de neutrones.

Para el mejor entendimiento se realizó una búsqueda bibliográfica para dar cuenta del estado del arte de estos sistemas, se describen los materiales pertenecientes al sistema alúmina – sílice ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) y dentro de este, la importancia de la fase mullita, que será fundamental en las propiedades tecnológicas del material.

Se detallan particularidades de los cerámicos triaxiales y compositos (clasificación por su composición), estructurales y porosos aislantes (clasificación por su función).

Se especifican los procesos térmicos típicos que transcurren durante el calentamiento de una arcilla caolinítica, para luego discutir en capítulos venideros resultados con estos.

Ubicamos los yacimientos de Boro en el mundo y en particular en Argentina, con valores de producción y exportación de estos.

Se enfatiza en las potenciales aplicaciones de materiales cerámicos con contenido de Boro para dar cuenta de la importancia en complejizar la cadena de valor agregado los recursos ya mencionados.

1.2. Definición del problema. Motivaciones

La Puna Sudamericana posee las terceras reservas mundiales de boratos, después de Turquía y la costa oeste de Estados Unidos, estos producen preferentemente ulexita ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), colemanita ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e hidroboracita ($\text{CaMgB}_6\text{O}_8(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). En

nuestro país los principales yacimientos de Boro tienen lugar en el NOA, sobre todo en las provincias de Salta y Jujuy. En la localidad salteña de Tincalayu, dentro del Salar del Hombre Muerto, se encuentra una de las tres minas de Bórax más grandes del mundo (Antonio Ros Moreno 2009). Contando con este recurso natural en nuestro territorio y sabiendo que el mismo se exporta en forma de *commodity* (en toneladas métricas), la motivación principal de este estudio se centra en generar conocimiento básico para complejizar la cadena de valor agregado los boratos a través de materiales con contenido de Boro.

Los métodos de incorporación de compuestos de Boro a los materiales cerámicos, se realizarán a través de: el estudio del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$, que comprende a los **cerámicos estructurales** que se realiza a partir de alúmina calcinada y ácido bórico, con potenciales aplicaciones en **cerámicos porosos y compositos cerámicos**; por otro lado aborda la **cerámica triaxial** que comprende la utilización de arcillas en la formulación, estudiando de esta manera el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$; donde la fuente oxídica de Boro (ácido bórico, bórax, colemanita y ulexita) actúa como fundente y es una potencial materia prima, que reemplaza a los feldespatos.

Finalmente, el estudio del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_4\text{C}/\text{BN}$ que se enmarca en la cerámica triaxial, utilizando compuestos de Boro no oxídicos, carburo y nitruro de Boro, estos tienen elevado contenido de Boro en relación con el peso total del compuesto. Este último sistema tiene como objetivo el desarrollo de *smart proppants* con el potencial uso de **cerámicos con elevada absorción de neutrones**.

Un requisito esencial para la viabilidad económica de los materiales cerámicos preparados por vía húmeda es la formación de suspensiones acuosas de baja viscosidad y altas concentraciones de sólidos. Por lo cual, aditivos como defloculantes deben actuar como agentes que promuevan la dispersión de las partículas en las suspensiones, logrando bajas viscosidades con bajas proporciones de agua y posteriormente, implican gastos energéticos de la evaporación de agua en la fase de atomización de estas suspensiones. Teniendo en cuenta los requisitos para las suspensiones procesadas por vía húmeda, resulta esencial que estas composiciones muestren comportamientos reológicos que sean compatibles con los requisitos antes mencionados. En este contexto, existen varias arcillas con un alto contenido plástico que normalmente sólo tienen un uso limitado en las composiciones de cerámicos destinadas a este proceso (Almeida Prado et al. 2007), ya que se sabe que algunos minerales no forman con facilidad suspensiones estables con altas concentraciones de sólidos y bajos niveles de viscosidad. Además, las materias primas utilizadas en la formulación de los cerámicos para el proceso de vía húmeda se limitan a aquellas que consisten de minerales que son insolubles en agua a temperatura ambiente, ya que su disolución (aunque parcial) puede afectar el equilibrio de las cargas superficiales de las partículas e incidir negativamente en las propiedades

reológicas de las suspensiones (Smiles 2008). En estos últimos años, se han realizado varios estudios con vistas a evaluar la viabilidad de elaborar materiales cerámicos por vía seca (Melchiades et al. 2010). En la elaboración por vía seca, el comportamiento reológico ya no es un requisito fundamental para la formulación del cerámico, ya que su preparación no incluye la formación de suspensiones. Esta diferencia puede permitir el uso de arcillas muy plásticas y minerales que son solubles en agua en composiciones de cerámicos destinados específicamente para esta vía de fabricación.

La presente tesis se motiva por diversas razones de interés académico y tecnológico, como la posibilidad de utilizar materias primas nacionales como aditivos para la fabricación de materiales cerámicos basados en arcillas y alúmina. En particular boratos (ácido bórico H_3BO_3 , bórax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, colemanita $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y ulexita $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Para lo cual es necesario generar conocimiento básico y aplicado sobre las reacciones y procesos químicos que ocurren durante los pretratamientos y el procesamiento térmico de este tipo de materiales como fundentes secundarios o primarios en reemplazo del feldespato. Y estudiar las propiedades tecnológicas de los materiales elaborados mediante estas rutas de procesamiento.

1.3. Antecedentes recientes

1.3.1. Borato de aluminio

El borato de aluminio $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ es una fase perteneciente al sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$, para el que se han supuesto dos composiciones ligeramente diferentes: Al_5BO_9 ($5\text{Al}_2\text{O}_3: \text{B}_2\text{O}_3$) y $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ ($9\text{Al}_2\text{O}_3: 2\text{B}_2\text{O}_3$). La fórmula $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ derivó de los resultados del análisis químico cuando los datos de la estructura cristalina aún no estaban disponibles. Las investigaciones estructurales posteriores indicaron una composición real de Al_5BO_9 . Sin embargo, $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ se acepta como la estequiometría correcta suponiendo que el Boro adicional reemplaza al 9% de aluminio (Fisch et al. 2011a). Por lo tanto, algunas incertidumbres permanecen en la estequiometría real de estas fases, especialmente cuando la única técnica de caracterización es la difracción de rayos X (Fischer and Schneider 2008; Fisch et al. 2011a).

El borato de aluminio $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ presenta una configuración microestructural típica de agujas. Debido a esta característica y propiedades tales como alta refractariedad (hasta $1300\text{ }^\circ\text{C}$), alto módulo elástico, resistencia a la tracción, resistencia a la corrosión y estabilidad química (Suganuma et al. 1991a; El-Hakam and El-Sharkawy 1998), es que se fomentan las aplicaciones particulares de estos materiales.

Los materiales nano estructurados como nanotubos, nano alambres, nano hilos, fibras y agujas han sido investigados debido a sus interesantes propiedades eléctricas, ópticas, mecánicas y usados en campos de fotónica y bioquímica (Alivisatos 1996; Lieber 1998). Estos materiales con propiedades como alto módulo elástico, resistencia a la tracción y baja expansión térmica, podrían ser utilizados como refuerzos en materiales compuestos para aumentar la resistencia mecánica y la resistencia al desgaste (Alivisatos 1996; Gudiksen et al. 2002; Pan et al. 2010).

Además de la reacción de sinterización de alúmina y óxido bórico (Cheng et al. 2004; Li et al. 2004; Peng et al. 2006), se han propuesto y estudiado algunas rutas sintéticas, incluyendo el método de flujo (Elssfah et al. 2007), evaporación térmica (Ma et al. 2002), la cristalización de sales fundidas (Peng et al. 2013), las rutas sol-gel y los precursores químicos (Gönenli and Tas 2000; Wang et al. 2008; Zhou et al. 2009; Gupta et al. 2012), y la ruta de síntesis de combustión (Wang et al. 2008). Además de la alúmina, se propuso el aluminio metálico como fuente de aluminio (Liu et al. 2003; Yu et al. 2011).

Sin embargo, estos métodos requieren altas temperaturas de procesamiento, que llevan a elevados consumos de energía y necesidad de catalizadores en algunos casos.

Debido a la alta superficie que se genera por el crecimiento de las agujas de borato de aluminio, se reportaron propiedades catalíticas de esta fase para algunas reacciones tecnológicas (Peil et al. 1989; Ray 1992; Ohji and Fukushima 2012).

Las propiedades físicas y químicas de esta fase, así como la microestructura generada, que implica porosidades de $\approx 50\%$, fomentan la aplicación de materiales de borato de aluminio en cerámicos estructurales, en comparación con otros, como la alúmina, la zirconia y la mullita, entre otras. Y en aplicaciones que impliquen elevada porosidad del material.

1.3.2. Boro en cerámicos triaxiales.

Se realizó una búsqueda bibliográfica donde se incorpora compuestos basados en Boro a distintas formulaciones cerámicas fundamentalmente en reemplazo de feldespatos.

Se encontraron diversos estudios e investigaciones que tienen como objetivo disminuir la temperatura de cocción de distintos cerámicos mediante el uso de aditivos. De acuerdo con la literatura, hay varios estudios que emplean la sustitución de feldespato de potasio con vidrio de soda-lima (Bragança and Bergmann 2005; Oluseyi et al. 2013), desechos de vidrio (Koca et al. 2012), escoria de alto horno (Dana and Das 2004; Siddiqui et al. 2014), bentonita (H et al. 2015), vidrios silicato - alcalinos (Karamanov et al. 2006) y wollastonita (Turkmen et al. 2015).

La temperatura de sinterización observada para estos reemplazos, es alrededor de $\approx 100^\circ\text{C}$ menor que el cerámico a base de feldespato, convirtiéndolos en una alternativa (Iqbal 2008).

Los minerales que contienen óxido de Boro se pueden considerar tecnológicamente como importantes materias primas alternativas ya que tienen un carácter formador de vidrio y se han utilizado en la industria cerámica para reducir el punto de fusión, disminuir la viscosidad y la expansión térmica de la fase vítrea y, por lo tanto, aumentar la resistencia térmica, la resistencia mecánica y la estabilidad química de los materiales (Ediz and Yurdakul 2009; Kichkailo and Levitskii 2011).

Hoy en día, los boratos comerciales, especialmente la colemanita, encuentran una amplia variedad de aplicaciones en la industria cerámica (Yildiz 2004). La colemanita se usa principalmente en las industrias de fibra de vidrio, vidrio y cerámica. Se realizó un estudio donde se incorporan boratos como fritas cerámicas en formulaciones en base a la cerámica triaxial, se exploraron porcentajes de 1 a 2% de B_2O_3 . Se comprobó que la adición de 1 % de B_2O_3 aumenta el módulo de ruptura sin afectar otras propiedades del material. Por otro lado la frita de borato disminuyó la velocidad inicial de disolución respecto del feldespato, y reaccionó con la mullita presente a 1200 °C para formar una solución sólida de mullita-borato que se produjo en una red acicular (Mostafa et al. 2002).

Se realizaron esteatitas cerámicas a partir de talco, arcilla y carbonato de bario con adición de óxido de Boro (B_2O_3). Se encontró que el B_2O_3 es un fundente útil para densificar polvos de esteatita del sistema MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - BaO . Se obtuvieron cerámicos altamente densos y cristalinos, junto con pequeñas cantidades de fase vítrea residual después de la sinterización a baja temperatura (1200 °C). El flujo viscoso de B_2O_3 promovió la eliminación de poros y el aumento de la densificación, la resistencia a la flexión de las cerámicos aumentó con el contenido de B_2O_3 (Soykan 2007).

También se incorporaron desechos del refinamiento de minerales de Boro a una formulación de arcilla para sanitarios, estos desechos contienen B_2O_3 y óxidos alcalinos. Se encontraron mejoras en propiedades físicas y mecánicas: reducción de la temperatura de cocción, baja porosidad y mayor resistencia mecánica; atribuyéndose estas a la presencia de Boro y alto contenido de óxidos alcalinotérreos de los residuos (Kurama et al. 2006 Christogerou et al. 2010; Kavas et al. 2011). También, desechos de refinamientos de bórax y colemanita se han utilizado principalmente en remplazo total o parcial de feldespatos (Kurama et al. 2007; Ediz and Yurdakul 2009) ambos coinciden que es ventajoso para la industria cerámica de revestimiento por su reducción en la temperatura de sinterización y el menor costo de la materia prima.

1.3.3. Elementos de sostén

El petróleo y el gas no convencionales (*Shale gas & shale oil*) se presentan como un recurso estratégico para la República Argentina por el volumen de yacimientos encontrados en diversos lugares del país (Sbroiavacca 2016; Mariana Matranga). Un problema dentro de las operaciones de fractura hidráulica en general y en particular con la utilización de elementos de sostén (ES) es el diagnóstico del pozo, es decir la descripción lo más precisa posible, de la geometría del pozo y ramificaciones de la fractura realizada. Para un mejor entendimiento, en la figura 1.1 se presenta un esquema de la fractura hidráulica (Thomas W. Merrill).

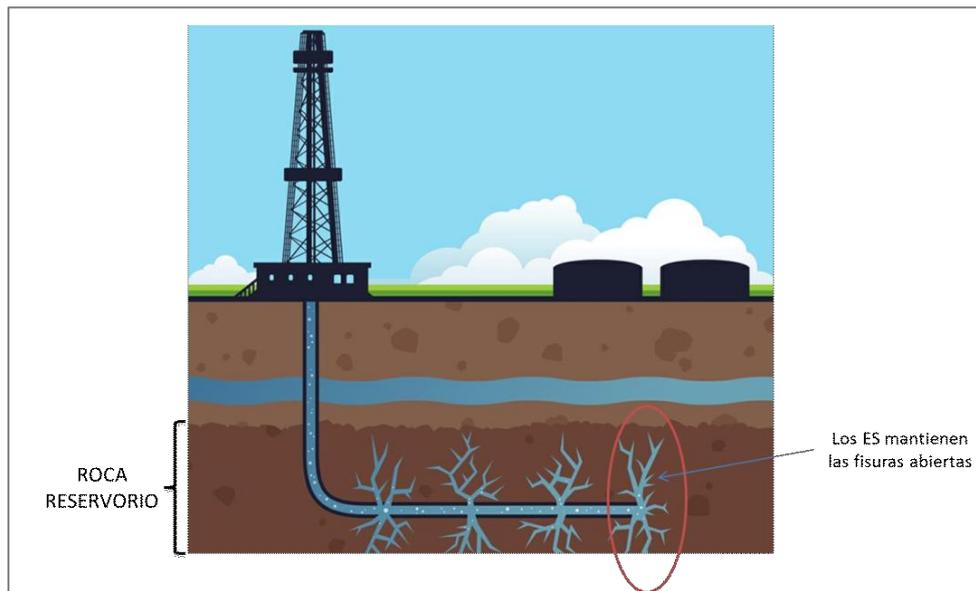


Figura 1.1 Esquema de la operación de fractura hidráulica

El proceso de fracturación implica inyectar un fluido a una presión lo suficientemente alta como para romper la roca reservorio, donde se alojan los hidrocarburos (los hidrocarburos están acumulados en poros y fisuras de una roca sedimentaria, estas tienen poros muy pequeños y son muy poco permeables por lo que impiden la liberación del combustible). Luego se bombean las suspensiones de ES a la fractura inducida para mantenerla abierta, de modo que la producción de hidrocarburos del pozo pueda mejorarse significativamente (Liang et al. 2016).

Se han desarrollado muchos ES diferentes en la industria del petróleo y gas, de varios tipos (cerámicos, poliméricos, etc.), tamaños, formas y aplicaciones (Liu et al. 2015; Liang et al. 2016). El ES es de extrema importancia ya que proporciona la conductividad a largo plazo de la fractura, por ello debe cumplir con rigurosas especificaciones como: distribución de tamaño de grano, esfericidad, redondez, resistencia a la compresión, solubilidad en ácido, turbidez y conductividad hidráulica ya deben soportar altas temperaturas, condiciones rigurosas de ambientes profundos y gran estrés.

Después de la estimulación del pozo, es muy importante conocer la morfología de la fractura y la distribución de los ES. Y es en este contexto donde se tiene potenciales aplicaciones nuestro estudio; recientemente se han propuesto métodos para identificar los ES en fracturas de formación inducida (Patente de los Estados Unidos 8.234.072 B2, US 8.648.309) y aplicados (Mulkern et al. 2010; Saldungaray et al. 2014; Liu et al. 2015; Ortiz et al. 2016; Liang et al. 2016; Zhang et al. 2017). Estos métodos requieren la incorporación de un elemento de elevada captura de neutrones térmicos, como gadolinio o samario, en la formulación del ES durante el proceso de elaboración. Esto se logra incorporando a la formulación del ES el compuesto en forma de polvo (Patente de los Estados Unidos 8.234.072 B2). Las propiedades físicas del ES marcado por el átomo de elevada captura de neutrones térmicos (por ejemplo, resistencia al choque y conductividad) no se vieron afectadas por la adición de Gd_2O_3 a baja concentración (0,025% a 1% en peso del ES) (Patente de los Estados Unidos 8.234.072 B2). En otras palabras, la incorporación de tierras raras en la formulación de los ES aumenta la sección eficaz de captura de neutrones térmicos de los materiales y los hace detectables por la disminución del flujo de neutrones térmicos, o debido al aumento de los rayos gamma emitidos (gamma puntual).

El Boro se encuentra en la décima posición respecto a todos los elementos de la tabla periódica, en función de la sección eficaz de absorción de neutrones, este presenta dos isotopos, el ^{10}B y el ^{11}B con 19,9 y 80,1 % de abundancia respectivamente, es decir, al agregar una determinada cantidad de un compuesto de Boro en la formulación de un ES, solo el 19,9 % del Boro presente, tendrá elevada sección eficaz de absorción de neutrones. Como aspecto favorable, se destaca una amplia variedad de compuestos de Boro comercialmente disponibles, y la compatibilidad en la formulación de los materiales cerámicos.

En base a la información anterior, la incorporación de compuestos con Boro en las formulaciones cerámicas tendría una potencial aplicación como elementos de sostén.

1.4. Materiales del sistema alúmina – óxido de Boro

El diagrama de fases binario alúmina, óxido de Boro ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$) se muestra en la figura 1.2 y fue descrito completamente hace cincuenta años (Gielisse and Foster 1962). Dos boratos de aluminio son estables en el sistema binario: $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ y $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. Mientras que el primero es estable hasta 1900 °C, el segundo lo es hasta 1100 °C. La formación de boratos de aluminio (BA) a partir de alúmina y óxido de Boro comienza alrededor de los 700 °C. En la región de mayor contenido B_2O_3 ($\text{B}_2\text{O}_3 > 25\%$ en peso) la primera fase líquida aparecerá a temperaturas alrededor 450 °C, que corresponde al punto de fusión del óxido puro.

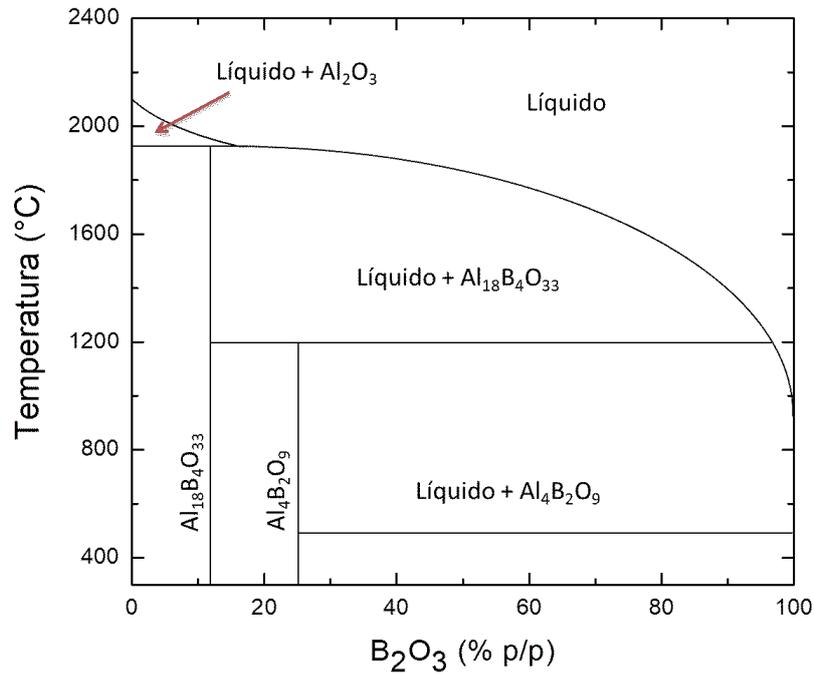


Figura 1.2 Diagrama de fase del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (Gielisse and Foster 1962).

Los materiales basados en estas fases también presentan alta refractariedad como inercia química en algunos entornos (Ray 1992); estas fases también presentan notables propiedades catalíticas para algunas reacciones tecnológicas (Peil et al. 1989; El-Hakam and El-Sharkawy 1998; Wang et al. 2008).

La conductividad térmica del borato de aluminio está entre 6 y 4 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ en el rango de temperatura ambiente a 1000 °C. Estos presentan un módulo de Young de ≈ 400 GPa, resistencia a la tracción de ≈ 8 GPa y la dureza (Mohs) de 7.

Finalmente, los coeficientes de expansión térmica son ≈ 4.5 y ≈ 1.9 ($\times 10^6$ $^\circ\text{C}^{-1}$) en las direcciones axial y radial respectivamente.

La utilización de agujas de borato de aluminio para el refuerzo de aleación a base de aluminio es la principal aplicación de estas fases. También se han propuesto para el refuerzo de aleaciones de magnesio (Yoshida et al. 1999).

Se estudiaron vitro-cerámicos con boratos de aluminio como fase cristalina, mostrando las propiedades tecnológicamente adecuadas. Además, los boratos de aluminio se han usado como materiales refractarios, aislantes o filtrantes (Suganuma et al. 1991b; Wang and Chen 1991; Yoshida et al. 1999; Wang et al. 2008; Lee et al. 2010).

La producción de este tipo material con morfología tipo aguja es de considerable interés como refuerzo de materiales cerámicos para usos estructurales de elevadas prestaciones,

demostrando que son efectivos para aumentar la resistencia mecánica del composito. (Feng et al. 2008; Lee et al. 2010)

1.4.1. Cerámicos estructurales

Desde hace décadas, los materiales cerámicos están experimentando un gran auge como candidatos idóneos para un amplio abanico de aplicaciones estructurales, donde propiedades de comportamiento tales como módulo de elasticidad o de Young, dureza y tenacidad a la fractura son de gran importancia tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas incluso en ambientes agresivos. Estos cerámicos son una parte importante de los denominados cerámicos de avanzada o de alta tecnología.

El módulo de Young es una propiedad característica de cada material, y su valor depende de la porosidad, de la densidad de grietas, de las características microestructurales, de la temperatura de medida y por supuesto de la composición (Wachtman 2012; Palmero 2015). En la figura 1.3 se muestra la resistencia mecánica de los materiales en función de la densidad, cuando se aplica una determinada tensión (carga por unidad de área). El gráfico muestra el límite de elasticidad en tracción para todos los materiales, excepto para los cerámicos que se muestra resistencia a la compresión (su resistencia a la tracción es mucho menor), mas allá de las especificidades, el cuadro es útil para identificar materiales para componentes que requieran alta resistencia combinada con bajo peso.

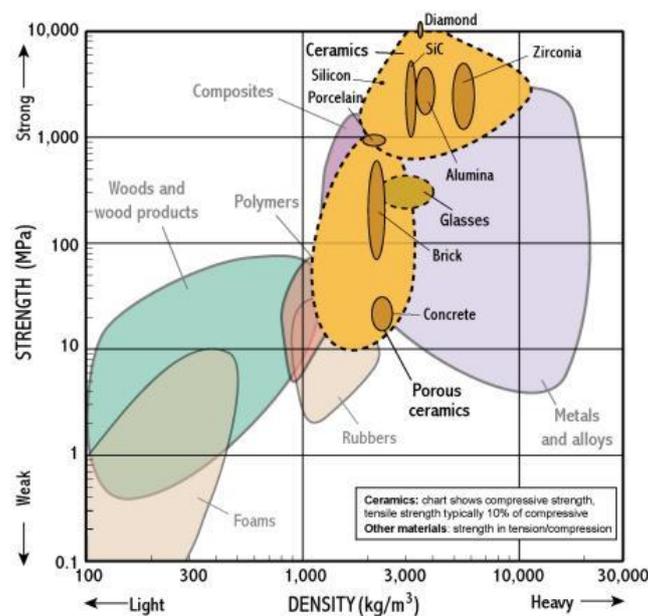


Figura 1.3 Resistencia mecánica en función de la densidad de los materiales; modificado de (http://www-materials.eng.cam.ac.uk/mpsite/interactive_charts/strength-density/basic.html)

Sin embargo, las potenciales aplicaciones de los materiales cerámicos están condicionadas por su fragilidad, que da lugar a fracturas catastróficas y a una baja resistencia al choque térmico. Este pobre comportamiento mecánico se debe frecuentemente a los defectos internos introducidos durante el procesamiento, que provienen de inhomogeneidades presentes en el material en verde. Para minimizar la introducción y/o propagación de estos defectos, se han desarrollado en los últimos años diversas estrategias y técnicas de fabricación específicas de materiales cerámicos (Evans and Langdon 1976; Niihara 1991; Wachtman 2012).

1.4.2. Materiales porosos aislantes, refractarios.

Los materiales cerámicos porosos son un segmento importante de la industria cerámica actual. En los últimos años, han recibido gran atención como materiales estructurales livianos, aislantes térmicos y soportes de catalizadores, entre otros (Ohji and Fukushima 2012; Hammel et al. 2014). Particularmente los materiales cerámicos ofrecen muchas ventajas distintas sobre otros materiales como polímeros o metales; las propiedades de dureza, inercia química, resistencia al choque térmico, resistencia a la corrosión y al desgaste, y baja densidad son las cualidades que son esenciales para muchas aplicaciones (Stuart et al. 2006; Colombo 2006; Gass et al. 2015).

Los procesos de fabricación de materiales cerámicos porosos han sido objeto de mucha consideración, para acomodar y satisfacer la amplia gama de demandas de propiedades para aplicaciones específicas. Los parámetros relacionados con la estructura de poro, como el tamaño, la forma, la distribución y la conectividad, juegan con la funcionalidad resultante del material cerámico poroso. Por ejemplo, los poros pueden ofrecer propiedades aislantes a alta temperatura, capturar impurezas en un filtro, facilitar el crecimiento de tejido en un bio-filtro, o proporcionar la estructura para el refuerzo en un compuesto de cerámica y metal. Estos materiales pueden diseñarse para que posean las propiedades requeridas para una aplicación particular, a través de la modificación y optimización de las técnicas de procesamiento, y se pueden adaptar para que posean las propiedades deseadas mediante el control de la microestructura (Colombo 2006).

A continuación, en la figura 1.4 se muestra un gráfico sobre las aplicaciones de los materiales porosos en función de la porosidad total y el tamaño de poro.

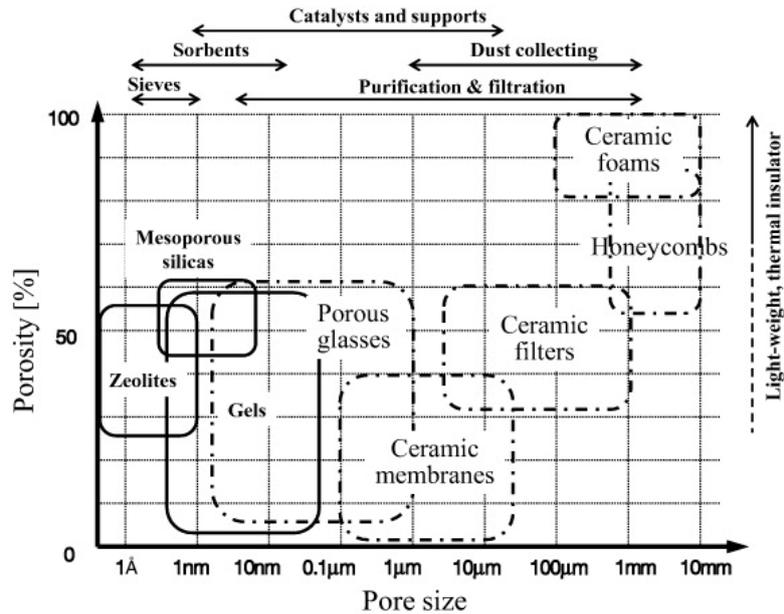


Figura 1.4 Aplicaciones de los materiales en función del porcentaje de porosidad y el tamaño de poro. (Okada et al. 2011)

En los últimos años, varios investigadores revisaron el tema de los materiales porosos. Destacando los principios de la formación de este tipo de materiales, ampliación de las síntesis y aplicaciones de materiales inorgánicos porosos, sobre los métodos de procesamiento, materiales porosos que imitan estructuras naturales, y materiales cerámicos que contienen porosidad jerárquica (Guzman 2003; Studart et al. 2006; Colombo et al. 2010; Luyten et al. 2010; Okada et al. 2011; Hammel et al. 2014; Dorokhova et al. 2017)).

1.4.3. Compuestos cerámicos (Compositos)

Durante las últimas décadas, aumentó significativamente el uso de materiales cerámicos en diversas aplicaciones de ingeniería. Estas aplicaciones incluyen componentes estructurales en turbinas de gas, componentes en naves espaciales, piezas de automóviles, materiales para herramientas de corte, etc. Los cerámicos se ven favorecidos en estas aplicaciones sobre otros materiales, es decir, metales y polímeros, porque tienen algunas propiedades importantes. Estos incluyen una excelente resistencia a altas temperaturas, una significativa resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión. Sin embargo, algunas propiedades desfavorables de los materiales cerámicos han limitado su aplicación generalizada; estos incluyen fragilidad, conductividad térmica relativamente baja, baja tenacidad y resistencia a la fractura, baja resistencia a la fluencia, fatiga y choque térmico. Sin embargo, los efectos de estas propiedades desfavorables de los materiales cerámicos se pueden superar mediante ingeniería

microestructural. Entre las diferentes estrategias utilizadas, el desarrollo de materiales compuestos de cerámica, combinando las propiedades de dos o más materiales con efectos sinérgicos, ha sido particularmente exitoso (Yoshida et al. 1999; Strokova et al. 2016).

La ventaja de los materiales compuestos (compositos) es que se generan amplias interfaces en la microestructura cuando se agrega un material cerámico a otro material (Maitra 2014). Como resultado, se introduce una gran cantidad de inhomogeneidades en la microestructura; estas se introducen para modificar las propiedades térmicas y mecánicas del compuesto (Hondrum 1992). En general, la falla de un material cerámico en una aplicación se debe a la propagación de grietas inducidas por la tensión de un extremo del material al otro. Las inhomogeneidades introducidas en la microestructura son una obstrucción efectiva para evitar la propagación de grietas a través del material. Por ejemplo, la incorporación de fibras, agujas o granos alargados puede unir las caras de grietas detrás de la punta de la grieta, mientras que la incorporación de una fase secundaria puede desviar la grieta mediante la expansión de volumen inducida por la tensión.

El concepto de nano-compuestos estructurales de cerámica fue propuesto por Niihara en 1991 (Niihara 1991) y puede ser visto como la adopción del enfoque nano-compuesto para la adaptación microestructural de compuestos cerámicos estructurales.

Existen numerosos métodos de sinterización de materiales compuestos, y amplias mejoras en las propiedades obtenidas (Studart et al. 2006; Palmero 2015), es por esto que se encuentra en este campo un espacio para aportar al desarrollo de este tipo de materiales.

1.5. Materiales del sistema Alúmina - Sílice, descripción y aplicaciones

El sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ fue estudiado desde hace muchos años y abordado desde diversos aspectos, la cerámica perteneciente a este sistema comprende diferentes actividades y disciplinas, tales como: artesanales, artísticas, industriales, arqueológicas y científicas, donde el punto en común es la materia prima.

Este sistema ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) presenta un particular interés, quizás sea uno de los más estudiados en cerámica pero aún no aclarado totalmente debido a las dificultades experimentales que presenta su estudio en condiciones de equilibrio, por lo que pueden existir discrepancias en la bibliografía (Mari 1998).

En el diagrama de fases binario $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (figura 1.5), la mullita no aparece como una línea vertical, sino en un intervalo de composición, entre Al_2O_3 y SiO_2 (Carty and Senapati 1998). Los cristales de mullita pertenecen al sistema ortorrómbico, y en el intervalo indicado

existe como solución sólida con contenidos variables de alúmina, según el método de preparación.

La importancia práctica de este diagrama radica en que la mullita es un material con propiedades excepcionales para diversas aplicaciones como por ejemplo: en refractarios sílice-alúmina, y en general en todos los materiales basados en silico aluminatos (Souza et al. 2004; Lee et al. 2008).

Además, la mullita es el principal producto de descomposición térmica de la caolinita y otros minerales de arcillas, y cristaliza a partir de las fases vítreas formadas por feldespatos fundidos en forma acicular, por lo que es una potencial fase de refuerzo en la matriz cerámica (se explicará en detalle más adelante).

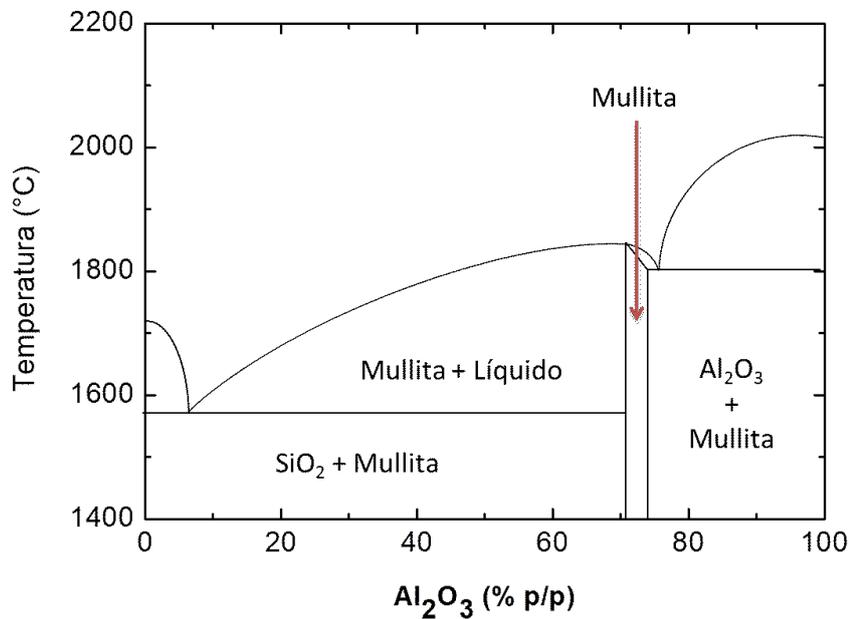


Figura 1.5 Diagrama de fase binario $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

La mullita ha alcanzado gran importancia como material tanto en la cerámica tradicional como en la cerámica fina o de avanzada. Esto es principalmente debido a sus propiedades térmicas y mecánicas (Fischer and Schneider 2008). Las propiedades mecánicas de la mullita y de los sistemas polifásicos que la contienen son excelentes, dada la forma y el entrecruzamiento de sus cristales aciculares (figura 1.6).



Figura 1.6 Micrografía de Mullita.

No posee una composición determinada, por el contrario, la mullita tiene el siguiente rango de composición, $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$. Con $0.2 < x < 0.9$ (55 – 90 % mol de Al_2O_3), como se observa en diagrama de fases de la figura 1.5, sin embargo, en el presente trabajo hemos considerado la estequiometría $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, para todos los cálculos estequiométricos. Se puede considerar que las propiedades mecánicas no se verán influidas por el rango de concentración antes descrito.

La importancia de la mullita a nivel científico y tecnológico puede ser explicada por lo siguiente:

- Su alta estabilidad térmica y sus propiedades favorables como baja expansión térmica y conductividad, alta resistencia al creep y estabilidad frente a la corrosión, junto con una buena resistencia mecánica y tenacidad a la fractura (tabla 1.1).
- El hecho que las materias primas para su formación (bauxitas, cuarzo, arcillas, silimanita, andalucita, etc....) están disponibles en la corteza terrestre, sumado a que las arcillas permiten diversos procesos de conformado de piezas para lograr formas y estructuras variadas.
- El amplio rango de relación $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$.
- La capacidad de incorporar otros cationes a su estructura.

Tabla 1.1 Propiedades de la alúmina (Al_2O_3) y la mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

Composición	Al_2O_3	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Punto de Fusión ($^{\circ}\text{C}$)	2050	≈ 1830
Densidad (g/cm^3)	3,96	$\approx 3,2$
Coefficiente de expansión térmica ($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	8	$\approx 4,5$
Coefficiente de conductividad térmica ($\text{Kcal. m}^{-1} \text{h}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	26	6
Resistencia mecánica (MPa)	500	≈ 200
Tenacidad a la Fractura K_{IC} ($\text{MPa. m}^{1/2}$)	$\approx 4,5$	$\approx 2,5$
Composición	Al_2O_3	$\text{Al}_{4+2x} \text{Si}_{2-2x} \text{O}_{10-x}$ $0.2 < x < 0.9$

Básicamente se puede clasificar a los cerámicos policristalinos de mullita en:

- Cerámicos monolíticos de mullita.
- Cerámicos multifásicos con mullita.
- Cerámicos compuestos con mullita como matriz.

Los cerámicos monolíticos de mullita han sido utilizados ampliamente: tanto en cerámica tradicional como cerámicos de avanzada. Las aplicaciones específicas consisten en: vajilla, porcelana, cerámicas para la construcción, materiales refractarios, sustrato para convertidores catalíticos, electrónica, etc.

Varios tipos de mullita, dependiendo de su vía de procesamiento o síntesis se han descrito como relevantes para los materiales cerámicos:

- Mullitas sinterizadas: Producidas a partir de tratamientos térmicos de materias primas, esencialmente vía reacciones químicas en estado sólido. En general tienden a tener relaciones estequiométricas 3/2. (Pereira et al. 2014)
- Mullitas Fundidas: Producidas a partir de cristalización de fundidos de aluminosilicatos. Tienden a ser ricas en alúmina cercanas a la composición 2/1. (Meloyan 1974)
- Mullitas químicas: Producidas a partir de tratamientos térmicos de precursores orgánicos e inorgánicos. La composición de éstas depende fuertemente de los materiales de partida y del

tratamiento térmico en sí, incluso se ha llegado a composiciones con altísimo contenido de alúmina ($x > 0.8$) (Zeng et al. 2010; Roy et al. 2015; Schneider et al. 2015).

1.5.1. Arcillas caoliníticas

En Argentina, los depósitos de caolín son residuales o sedimentarios (Caligaris et al. 2001). Los más extendidos son residuales y se encuentran en la región conocida como Patagónica. La mayoría de los depósitos residuales formados por procesos hidrotermales o meteóricos se encuentran en las rocas volcánicas ácidas de la provincia de Chon Aike (Jurásico medio, Cretácico inferior). Sin embargo, existen otros de menor importancia que se han formado en rocas más antiguas. Los depósitos sedimentarios, resultantes de la erosión de los residuales, se encuentran en la secuencia fluvial del Cretácico Formación Baqueró, Valle del Río Chubut (Cretáceo y menor), y en la cuenca Neuquén, probablemente derivada de rocas volcánicas del Triásico erosionado. Todos estos depósitos proporcionan las materias primas para casi todo el cuerpo de cerámica fabricado en la provincia de Buenos Aires, lo que implica entre 1300 y 2300 km de transporte, lo que aumenta enormemente el costo del producto final.

En la provincia de Buenos Aires, las Sierras Septentrionales contienen una gran cantidad de canteras de depósitos de arcilla explotadas para varias aplicaciones industriales. La mayoría de los depósitos de caolín son residuales derivados de la erosión de rocas neopterozoicas de basamento ígneo metamórfico conocidas como Complejo Buenos Aires, que se cubre discordantemente por sedimentos siliciclásticos de la Formación Balcarce (ortoconglomerados y cuarcitas con intercalaciones de arcilla) (Cravero et al. 1997; Zalba et al. 2016).

Las arcillas caoliníticas representan una importante materia prima en el mercado nacional (Caligaris et al. 2001), estas están compuestas principalmente por caolinita y cuarzo, y otras fases como: illita, mica, feldespatos y óxido de hierro como impurezas. Por otro lado, el caolín, es un mineral más viscoso que la arcilla común, ya que contiene caolinita en porcentajes mayores (50 – 70 %) utilizado ampliamente en la industria sanitaria, de porcelanas, etc ...

La importancia de las arcillas caoliníticas en el desarrollo de la ciencia cerámica moderna se puede apreciar mejor si se considera su amplia influencia en la cerámica, la ciencia de los materiales y la mineralogía (Chakraborty 2014a)). Estas arcillas han sido ampliamente utilizadas en diferentes aplicaciones tecnológicas durante miles de años, y la mayoría incluyen un tratamiento térmico. Las transformaciones térmicas de esta familia de materias primas han sido ampliamente estudiadas (Carty and Senapati 1998; Iqbal and Lee 2000; Carbajal et al. 2007; Lee et al. 2008; Lisiane et al. 2012).

La caolinita ($\text{K: Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) está clasificada como un filosilicato dioctahédrico 1 : 1 (1 capa de tetraedros y una de octaedros) y es el componente principal del grupo de minerales de caolín. La estructura básica de la caolinita es una placa hexagonal, formada de capas alternadas bidimensionales de sílice y alúmina, como se muestra en la figura 1.7.

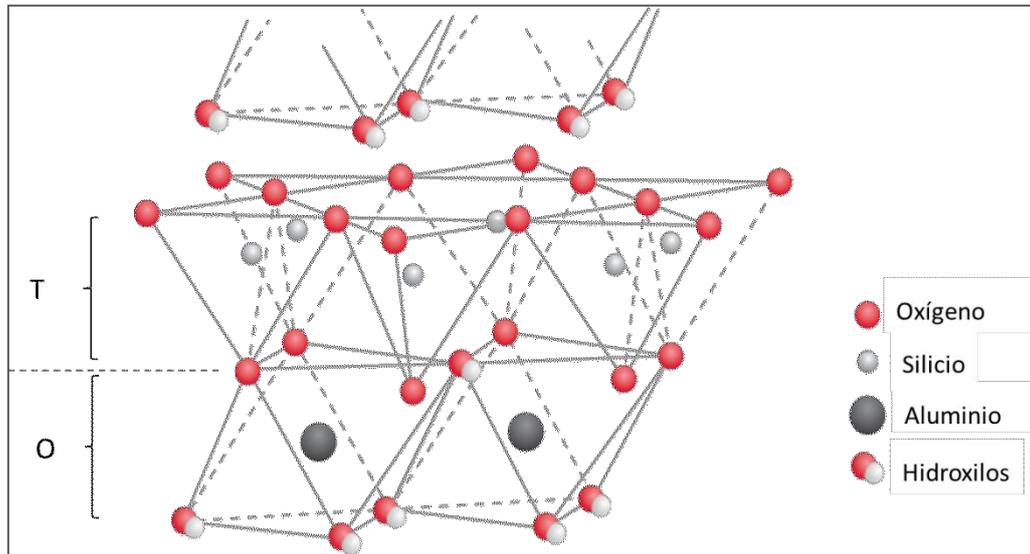


Figura 1.7 Estructura de la caolinita

La capa de sílice consiste en tetraedros interconectados, compuestos de átomos de silicio en coordinación con átomos de oxígeno, que forman una capa hexagonal simétrica compuesta de dos superficies; la primera está formada por tres de los oxígenos del tetraedro y la segunda con el oxígeno restante, los átomos de silicio están localizados entre las dos superficies. La capa de alúmina está compuesta de aluminio octaédrico interconectado para formar una capa bidimensional. Los átomos de aluminio están octaédricamente coordinados con átomos de oxígeno y grupos hidroxilos. Sólo $2/3$ partes de los arreglos octaédricos contienen aluminio, para mantener la neutralidad eléctrica de la estructura. Los hidroxilos están arreglados para formar una capa compacta de simetría hexagonal.

La estructura básica se forma de la combinación de las capas de sílice y alúmina en una delgada placa hexagonal, el espesor de estas capas es de 0.22 nm con un espaciamiento entre ellas de $\approx 0,70$ nm. Los puentes de hidrógeno entre las superficies alternantes de oxígeno e hidroxilos, conforman la unión de las capas. (Klein et al. 1993; Chakraborty 2014b).

1.5.2. Comportamiento térmico de una arcilla caolinítica

En esta sección se describe el comportamiento térmico de una arcilla caolinítica, es decir, sus procesos y transformaciones cuando es sometida a un programa de calentamiento, seguidas a través de la termogravimetría (TG) y el análisis térmico diferencial (ATD).

La figura 1.8 muestra el análisis termogravimétrico (TG), y su derivada (dTG), típico de una arcilla caolinítica con contenido de cuarzo (como se encuentra generalmente en la naturaleza) en el rango de temperatura comprendido entre 25 y 1400 °C. Se pueden observar las dos pérdidas de masa características de este tipo de arcilla, la primera ocurre por debajo de 150 °C, es de ($\approx 2\%$) y corresponde a la pérdida de agua superficial. La segunda pérdida de masa ($\approx 7\%$) que se observa corresponde a la deshidroxilación de la caolinita (K) en metacaolinita (MK), (también una pérdida de agua) detallada en la ecuación 1.1. Este análisis, permite identificar la temperatura de esta transformación, ya que no hay otra pérdida (o ganancia) de masa en este rango de temperatura.

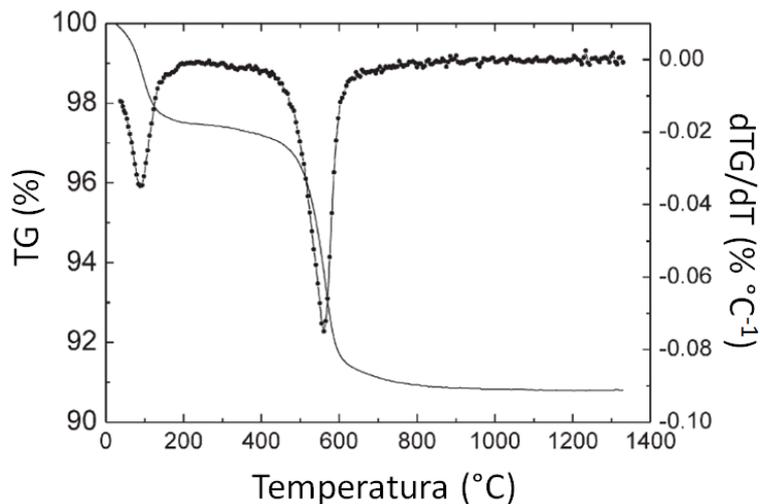


Figura 1.8 Análisis termogravimétrico (TG) y su respectiva derivada (dTG/dT) correspondiente a una arcilla caolinítica

La figura 1.9 muestra la curva del análisis térmico diferencial (ATD) de una típica arcilla caolinítica con contenido de cuarzo, donde se pueden identificar secuencialmente dos picos endotérmicos y dos exotérmicos.

La pérdida de agua superficial presenta un proceso endotérmico, centrado en 150 °C. Luego, se observa una amplia banda endotérmica centrada a 565 °C, correspondiente a la reacción de deshidroxilación de la caolinita, que se solapa con la transformación alotrópica del cuarzo $\alpha \rightarrow \beta$ con menos energía involucrada, este es el pico más importante del análisis termico

diferencial. Las temperaturas observadas corresponden a los TG y a lo reportado previamente por Chakraborty (Chakraborty 2014a).

A continuación se observa un pico exotérmico centrado en $986\text{ }^\circ\text{C}$; esto corresponde a la transformación de metacaolinita (MK) en un aluminosilicato de tipo espinela (SAS) (Ecuación 1.2). A mayores temperaturas se midió un segundo pico exotérmico, mas pequeño y ancho, en el rango de $1200 - 1300\text{ }^\circ\text{C}$, este es correspondiente con la formación de mullita (Mi). A mayores temperaturas y asistida por la fase vítrea, tiene lugar el crecimiento de la mullita secundaria (Mii) en forma de agujas. De nuevo, las temperaturas detectadas corresponden a las observadas para similares materiales (MacKENZIE et al. 1985; Okada et al. 1986; Sanz et al. 1988).

De hecho, este último pico consiste en un par de picos superpuestos centrados a $1230\text{ }^\circ\text{C}$ y $1250\text{ }^\circ\text{C}$ que puede corresponder a ambas vías de mullitización (transformaciones en estado sólido y cristalización) descrito en las ecuaciones 1.3 y 1.4 (Fischer and Schneider 2008; De et al. 2014).

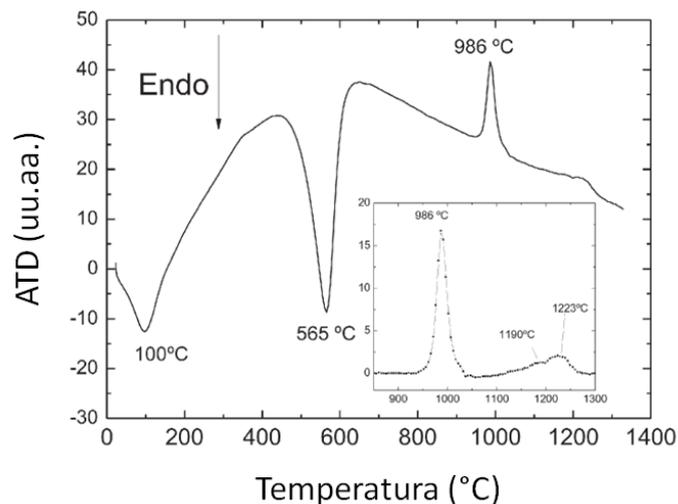
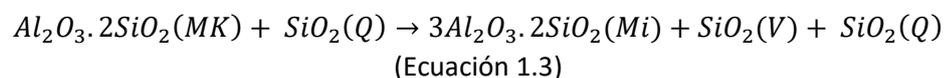
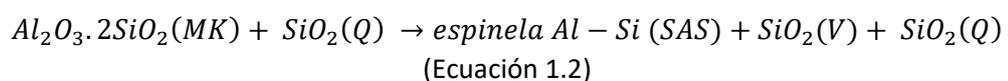
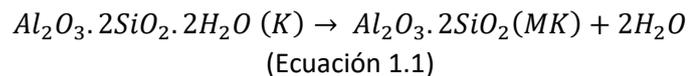
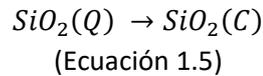
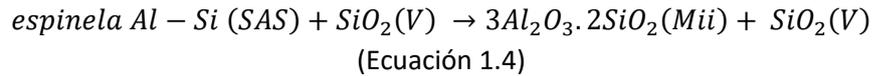


Figura 1.9 Análisis térmico diferencial (ATD) correspondiente a una arcilla caolinítica

Las ecuaciones a continuación ilustran estos sucesivos procesos detectados por TG - ATD.





1.5.3. Cerámica triaxial

La cerámica triaxial representa un importante sector industrial argentino. Se encuentran diseminadas a lo largo y ancho de este país empresas productoras de diversos productos cerámicos que pueden ser clasificados como cerámica triaxial (Quaranta et al. 2001).

Los materiales basados en la cerámica triaxial se han estudiado extensivamente, y comprenden entre otros, cerámica de vajilla, revestimiento, aislantes, refractarios, etc. Estos se basan en mezclas de:

- Arcilla de grano fino (comúnmente caolín, cuya fase arcillosa es la caolinita: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$).
- Fundentes, que generalmente son feldespatos.
- Cuarzo como relleno según el diagrama de la figura 1.10.

Realizada la mezcla, y luego de un procesamiento adecuado, se la somete a un tratamiento térmico. La arcilla proporciona plasticidad, lo que permite la formación de forma y actúa como aglutinante para los otros componentes del cuerpo cuando están en estado verde (Akpınar et al. 2017a) .

Los feldespatos son minerales aluminosilicatos alcalinos de bajo punto de fusión y sirven para reducir la temperatura a la que se forma el líquido viscoso. La fase líquida reacciona con otros constituyentes corporales y penetra gradualmente en la microestructura, lo que lleva a su densificación. Los feldespatos de mayor interés comercial son el feldespato potásico ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), el feldespato de sodio ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) y el feldespato de calcio ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).

Los rellenos (como el cuarzo) son materiales de alta temperatura de fusión que son químicamente resistentes a temperaturas de calcinación comerciales (1300 °C). Reducen la tendencia del cuerpo a deformarse, distorsionarse o contraerse cuando se calcina a temperaturas que producen cantidades sustanciales de vidrio viscoso. La disolución del cuarzo depende de su tamaño: es decir, la disolución de cuarzo más grueso es más lenta que la de los granos finos (Iqbal and Lee 2000; Dana and Das 2004)

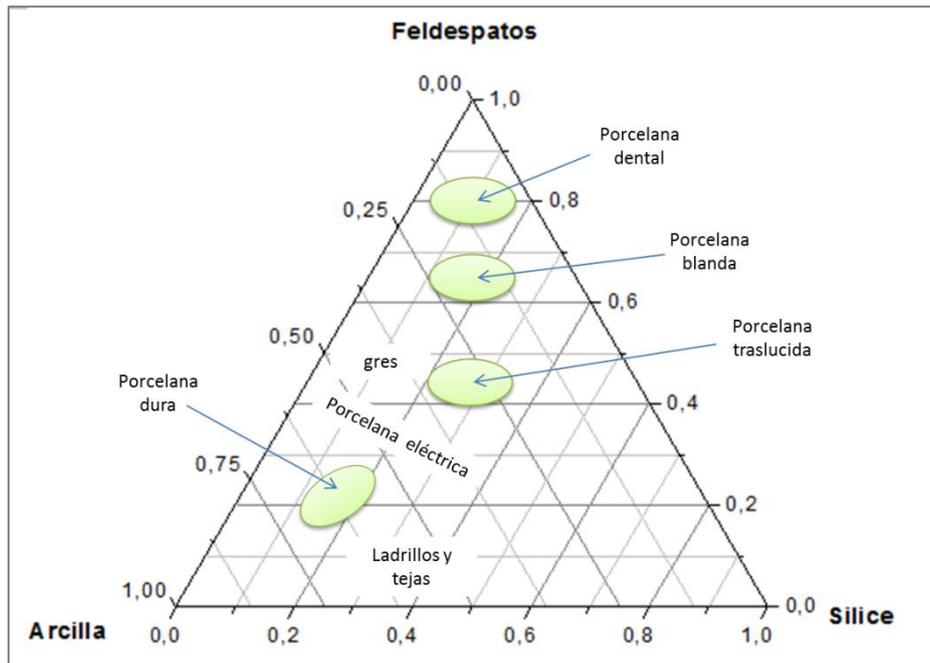


Figura 1.10 Diagrama de la cerámica triaxial.

Luego de someter la mezcla (arcilla, cuarzo y feldespato) a un determinado programa térmico, donde tiene fuertes implicancias la rampa de calentamiento, comienzan los procesos y transformaciones que (explicados en detalle en la sección anterior) básicamente consisten en la deshidratación de la caolinita (K) que pierde su agua de cristalización transformándose en metacaolinita (MK) esta reacción ocurre a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, para el caso de arcillas con impurezas, puede suceder a menores temperaturas. Luego a $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ a partir de la metacaolinita (MK) se forma pre mullita, que se trata de una espinela metaestable de silicio y aluminio (SAS), que a mayores temperaturas ($\approx 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) se transforma en mullita (M) y cristobalita (C) – fase vítrea (V). El contenido de feldespato es esencial para la formación de una fase vítrea que a la temperatura de cocción llena totalmente todos los poros sin que la pieza se deforme; de aquí la preferencia por los feldespatos sódicos, dada su menor viscosidad en estado fundido.

El cuarzo presente inicialmente en la formulación tiene una transformación alotrópica ($\alpha \rightarrow \beta$) a $573\text{ }^{\circ}\text{C}$ que implica una expansión del cuerpo cerámico. Por otra parte, no todo el cuarzo inicial se disuelve, los granos más grandes quedarán formando parte de la microestructura final, mientras que los más chicos formarán parte de la fase vítrea o de la cristobalita.

Por lo que el material resulta un compuesto formado por una matriz vítrea con cristales de mullita, cuarzo y cristobalita (Mari 1998; Iqbal and Lee 2000; Correia et al. 2004).

1.5.4. Hipótesis del refuerzo de mullita

Una de las teorías más antiguas sobre la resistencia de los cuerpos cerámicos basados en arcillas, es la hipótesis de refuerzo de la mullita, propuesta por primera vez por Zoellner (Zoellner 1908). Postula la resistencia de un cuerpo cerámico (basado en arcilla) dependiente únicamente del enredo de las finas agujas de mullita. Las versiones posteriores de esta hipótesis han indicado que la fuerza aumenta al aumentar el contenido de mullita. A temperaturas más altas, las agujas de mullita se vuelven más gruesas, lo que conduce a un número menor de agujas más grandes. Las agujas más grandes no se entrelazan tan eficientemente como las más pequeñas, lo que resulta en una disminución de la fuerza. Por lo tanto, la temperatura de cocción y la generación de la cantidad correcta de agujas de mullita del tamaño adecuado son vitales para lograr la resistencia deseada.

Además, la mullita secundaria, debido a su morfología acicular y menor diámetro de la aguja, podría aumentar la fuerza más que la mullita primaria. (Zoellner 1908; Carty and Senapati 1998; Torrecillas et al. 1999; Schneider et al. 2008)

1.6. Aspectos relevantes de los materiales cerámicos a partir de arcillas.

A continuación, se detallarán dos aspectos de relevancia en el campo de los materiales cerámicos a partir de arcillas; la difracción de rayos X y la microscopía electrónica de barrido. Este sistema cerámico se trata de un complejo material heterogéneo, que partiendo de una arcilla caolinítica, con cuarzo e impurezas, y posteriormente sometiéndola a tratamientos térmicos, se obtienen al menos cuatro fases (mullita, cuarzo, cristobalita y fase vítrea). El método de Rietveld – Le Bail ha sido de gran importancia para poder cuantificar la fase vítrea presente ya esta no se trata de una fase cristalina.

Por otro lado, la microscopía electrónica de barrido ha sido de gran utilidad como herramienta complementaria a la difracción de rayos X, ya que a partir de esta se puede discriminar entre mullita primaria y secundaria y determinar las influencias de los aditivos propuestos, observar morfología y tamaños de poros y el cuarzo presente.

1.6.1. Difracción de rayos X

Se sabe que los procesos de transformaciones térmicas de la caolinita (K) en las arcillas caoliníticas consisten en una deshidroxilación en metacaolín (MK) entre 500 y 600 °C, seguido de la formación de un aluminosilicato de tipo espinela (SAS) alrededor de los 980 °C, y

finalmente el desarrollo de mullita (M) a temperaturas más altas (1200 - 1300 °C) (Sainz et al. 2000; Chakraborty 2014c).

La caracterización estructural de estos materiales generalmente se basa en estudios de difracción de rayos X (DRX); las características y estructuras de la caolinita (K) y la mullita (M) están bien definidas debido a su naturaleza cristalina, pero como consecuencia de la baja cristalinidad de la metacaolinita (MK) y la pre mullita (SAS), no es posible una caracterización precisa de estas fases utilizando esta técnica.

La deshidroxilación de caolinita (K) ocurre a través de un proceso de difusión, con la formación de un producto amorfo identificado como metacaolinita (MK); este proceso se completa por encima de los 650 ° C. La metacaolinita sigue teniendo orden de corto alcance hasta ≈ 980 °C. Por lo cual, se utilizó la técnica de difracción de rayos X para identificar las fases cristalinas y la fase vítrea resultantes luego de los tratamientos térmicos propuestos.

1.6.2. Microestructura de un material cerámico

Como se mencionó anteriormente, un material cerámico se obtiene a partir de un programa de calentamiento, que es optimizado dependiendo el tipo de materias primas y producto final que se quiera obtener.

Durante la cocción, a partir de una arcilla caolinitica, cuarzo y en ocasiones feldespatos, las materias primas reaccionan y se forman nuevas fases cristalinas (Iqbal and Lee 2000; Martín-Márquez et al. 2009). La caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), y minerales de feldespato sufren diferentes reacciones químicas; como resultado, parte del cuarzo en la mezcla original de materias primas permanece en la composición final y la mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) se desarrolla como un producto final de la transformación de metacaolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) originada por la pérdida de grupos hidroxilo en materiales caolíniticos de acuerdo con las siguientes reacciones (ecuaciones 1.1 a 1.5).

Además, las impurezas en la composición cerámica de partida podrían dar como resultado el desarrollo de una fase líquida durante la cocción, que podría variar tanto la temperatura de formación como el porcentaje de las diferentes fases. En consecuencia, la secuencia detallada de las diferentes reacciones químicas que tienen lugar durante la cocción es compleja, ya que depende de varios factores, tales como la composición y características de las materias primas, de las condiciones de elaboración y del programa térmico.

La mayoría de las reacciones que ocurren durante la etapa de cocción del cerámico son procesos gobernados cinéticamente. Sin embargo, los ciclos térmicos utilizados en la producción son rápidos; entonces el equilibrio termodinámico es inalcanzable. Por lo tanto, es

frecuente que el producto cocido contenga feldespato residual (en el caso de tener en la formulación inicial) y cristales de cuarzo que no se hayan transformado por completo al calentarse. Como resultado, la microestructura del cuerpo también cambia durante la cocción. La figura 1.11 esquematiza la microestructura típica de un cuerpo cerámico luego de la etapa de cocción. Luego de la cocción a más de $1200\text{ }^\circ\text{C}$, la microestructura muestra las características típicas de un cuerpo cerámico bien cocido en el que se han producido todas las transformaciones físicas y reacciones químicas entre las materias primas originales (Martín-Márquez et al. 2010). En este estado, el cuerpo cerámico muestra una microestructura típica de grano y enlace con partículas gruesas de cuarzo unidas por una matriz más fina que consta de cristales de mullita y una fase vítrea (Lee and Rainforth 1994).

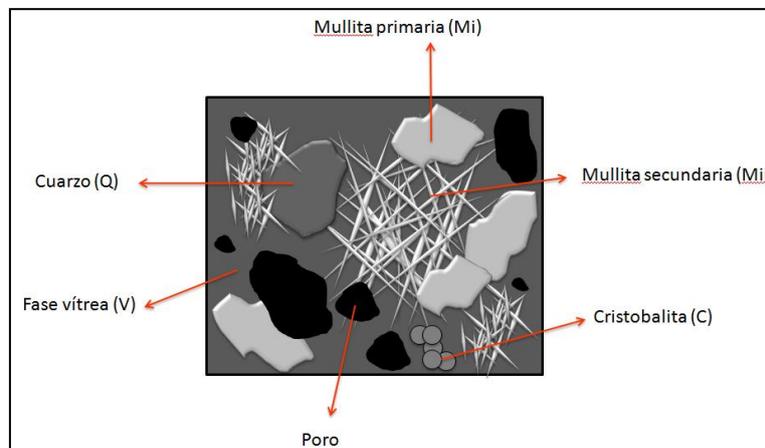


Figura 1.11 Esquema de una microestructura típica de un cerámico realizado a partir de una arcilla caolinítica.

Dependiendo de la micro-región a partir de la cual se desarrollan, los cristales de mullita tienen diferentes formas y tamaños en la microestructura calcinada a temperaturas por encima de los $1200\text{ }^\circ\text{C}$, la descomposición de restos de arcilla pura conduce a cristales globulares ($< 0.5\text{ }\mu\text{m}$) denominados mullita primaria (Mi) ya que se forman a las temperaturas más bajas (Chen et al. 2000; Andrini et al. 2016), mientras que las regiones en las que las partículas de feldespato estaban bien mezcladas con arcilla caolinítica o donde el feldespato ha pasado por aglomerados de arcilla, forman cristales alargados en forma de aguja denominados mullita secundaria (Mii). Los cristales de mullita primarios globulares o de baja proporción (relación $\text{alúmina: sílice } 1-3: 1$) formados de arcilla de caolinita pura, están rodeados por una matriz altamente viscosa que inhibe el crecimiento de estos cristales y muestran una baja relación de aspecto ($1-3: 1$). Los cristales de mullita derivados de restos de arcilla penetrada por feldespato encuentran un ambiente menos viscoso. Su crecimiento es más fácil, por lo que

logran una alta relación de aspecto (3-10: 1). Finalmente, las agujas de mullita formadas a partir de áreas de mezclas de arcilla fina, feldespato y cuarzo muestran una relación de aspecto muy alta (30-40: 1) ya que están rodeadas por un líquido más fluido enriquecido en álcalis, lo que favorece el crecimiento rápido de cristales.

Según la notación de Iqbal y Lee (Iqbal and Lee 1999, 2000; Lee and Iqbal 2001), estos cristales corresponden a la mullita primaria tipo I (bajo aspecto (1-3: 1)), mullita secundaria tipo II (alta relación de aspecto (3-10: 1) y Tipo III (muy alta relación de aspecto (30-40: 1) agujas de mullita secundarias.

Por lo tanto, la microestructura de un cuerpo cerámico estándar consiste en granos de cuarzo, cristobalita, cristales de mullita primaria, cristales de mullita secundaria, una fase amorfa rica en sílice y porosidad.

1.7. Yacimientos de Boro en el mundo y en Argentina

1.7.1. Distribución de Boro en el mundo

Los boratos a escala mundial se encuentran limitados a regiones circunscriptas espacialmente, donde concurren una serie de factores tales como volcanismo activo, clima árido y cuencas endorreicas. Esas regiones son: el sudoeste de Estados Unidos y norte de México, noroeste de Turquía, sur de Rusia, la zona del Tibet (comprendiendo parte de China e India) y centro - oeste de América del Sur (Argentina, Chile y Perú) (Mariela Cecilia Daher 2006).

Nuestro país se encuentra entre el 2do y el 3er puesto de la producción mundial de Boro (figura 1.12), que se emplea principalmente en la fabricación de fibra de vidrio aislante y perborato de sodio, aunque también puede utilizarse en aplicaciones mecánicas especiales, en el ámbito aeroespacial, en la generación nuclear y en la industria textil. La oferta local de 700 toneladas métricas (Tnm) anuales sólo palidece ante la de Turquía (3.000 Tnm), al tiempo que supera a la de Chile (450 Tnm), Rusia (250 Tnm), China (160 Tnm), Bolivia (130 Tnm) y Kazajstán (30 Tnm) (Redacción 2014).

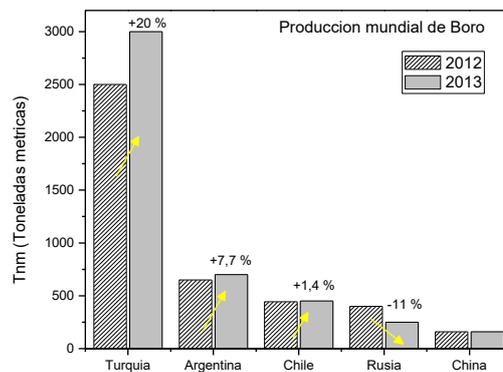


Figura 1.12 Producción mundial de Boro (El inversor energético y minero – fuente USGS)

1.7.2. Yacimientos de Boro en Argentina

La Puna Sudamericana posee las terceras reservas mundiales de boratos, después de Turquía y la costa oeste de Estados Unidos; estos producen preferentemente Ulexita, Bórax, Colemanita e Hidroboracita.

En el noroeste argentino (NOA) se encuentran los principales yacimientos de boratos de Sudamérica, sobre todo en las provincias de Salta y Jujuy. Las regiones donde se encuentran los yacimientos son Quebrada y Puna, principalmente en el Departamento de Susques, también en el Departamento de Rinconada, Cochino y Tumbaya. En la localidad salteña de Tincalayu, dentro del Salar del Hombre Muerto, se encuentra una de las tres minas de Bórax más grandes del mundo (Mariela Cecilia Daher 2006). En la zona, el borato se encuentra extendido en la superficie de las minas por lo que su extracción es generalmente manual junto con palas mecánicas de fácil manejo.

Su explotación e industrialización transformó a la región en un importante centro de producción y exportación de boratos crudos, de sus concentrados, calcinados, fritas y refinados que son exportados a 34 países de los 5 continentes. La importancia y el valor comercial de cada uno de ellos, depende del contenido de óxido de Boro ($\% \text{B}_2\text{O}_3$) y de la facilidad para concentrarlos y/o purificarlos. Por esta razón los refinados, productos puros, poseen mayor precio que los calcinados (anhídridos y en ciertos casos fundidos como "fritas"). El desafío actual, y basándose en los precios de comercialización de la oferta regional de boratos, es evaluar la conveniencia económica de emplear los mismos como materia prima para la obtención de productos del Boro de alto valor agregado, no producidos en el país, y cuyo precio es tan dependiente del grado de pureza como del destino específico que fija las especificaciones técnicas a cumplir.

1.8. Potenciales aplicaciones de materiales del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$.

El Boro es un elemento químico semiconductor y de características metaloides que abunda en el mineral bórax (Cotton and Wilkinson 1972). El Boro que se obtiene de otros materiales como la colemanita y la ulexita, es convertido frecuentemente en bórax, que es el principal producto comercial. El bórax se utiliza principalmente en la manufactura de fibras de vidrio para aislamientos y de textiles. También se emplea en jabones y detergentes como antiséptico y preservativo; en medicina; como disolvente de óxidos metálicos en soldadura y como fundente en diversos trabajos de laboratorio y esmaltado. El Boro elemento se emplea como desoxidante y en aleación con metales no ferrosos; en rectificadores y válvulas de control y

como absorbente de neutrones en las pantallas de los reactores atómicos; en los combustibles para proyectiles cohetes y como aditivo en los combustibles de motores. El carburo de Boro se utiliza como abrasivo.

1.8.1. Fundentes o mineralizadores en cerámica triaxial

Los agentes fundentes desempeñan un papel fundamental en las pastas de arcilla, debido a la necesidad de obtener bajos niveles de porosidad en el producto acabado. La baja porosidad se logra mediante la formación de altos volúmenes de fase líquida durante la cocción, que son el resultado de la fusión progresiva de los minerales fundentes usados en la composición del soporte cerámico. Por lo tanto, los agentes fundentes, que son determinantes a la hora de definir la temperatura de cocción del producto (Zanelli et al. 2011) .

Los boratos, a su vez, pueden ser alternativas interesantes a emplear en los cerámicos, ya que el B_2O_3 permite la formación de fases vítreas con viscosidad reducida a baja temperatura y es un formador de red vítrea (Angelopoulos et al. 2008).

Los aditivos de sinterización tienen un gran potencial para ser utilizados en refractarios para mejorar sus propiedades termo mecánicas a temperaturas intermedias (600 - 1200 °C) (Braulio et al. 2011; Luz et al. 2017). Los compuestos a base de Boro se señalan como opciones adecuadas para este propósito ya que experimentan transformaciones de fase (es decir, descomposición, oxidación, etc.) a temperaturas relativamente bajas, que pueden conducir a la generación de fase líquida rica en Boro y a la sinterización transitoria en fase líquida. (Giovannelli Maizo et al. 2017).

1.8.2. Materiales a base de Boro para aplicaciones nucleares

La absorción neutrónica está relacionada con la capacidad de un átomo a incorporar neutrones en su núcleo. El núcleo de los átomos está compuesto por neutrones y protones, si este núcleo es bombardeado por neutrones, posee una determinada probabilidad de incorporarlo, esta probabilidad está relacionada con la sección eficaz de absorción de neutrones.

Por ello, debido a la elevada sección eficaz de absorción de neutrones, el Boro y sus compuestos encuentran una amplia aplicación en la industria nuclear. Se han desarrollado procesos para la producción de Boro, sus compuestos y componentes para su aplicación como barras de control, cierre en reactores nucleares, sensores para recuento de neutrones, formas para blindaje de neutrones, etc. (Cotton and Wilkinson 1972; Subramanian and Suri 2004; Jain et al. 2008).

El Boro tiene dos isótopos principales, ^{10}B y ^{11}B , y la eficacia del Boro como absorbente de neutrones se debe a las secciones de alta absorción del isótopo ^{10}B . La absorción de neutrones de Boro natural que contiene $\sim 19\%$ ^{10}B es suficientemente alta (760 barn) en el rango de energía de neutrones bajos para que sea un candidato excelente para su uso en reactores térmicos (Jain et al. 2008).

El Boro se encuentra en la décima posición con respecto a todos los elementos de la tabla periódica en cuanto a la sección eficaz de absorción de neutrones, a continuación se ordenan en el gráfico de la figura 1.12 y se marca la posición del Boro, cabe aclarar que la escala de sección eficaz es logarítmica.

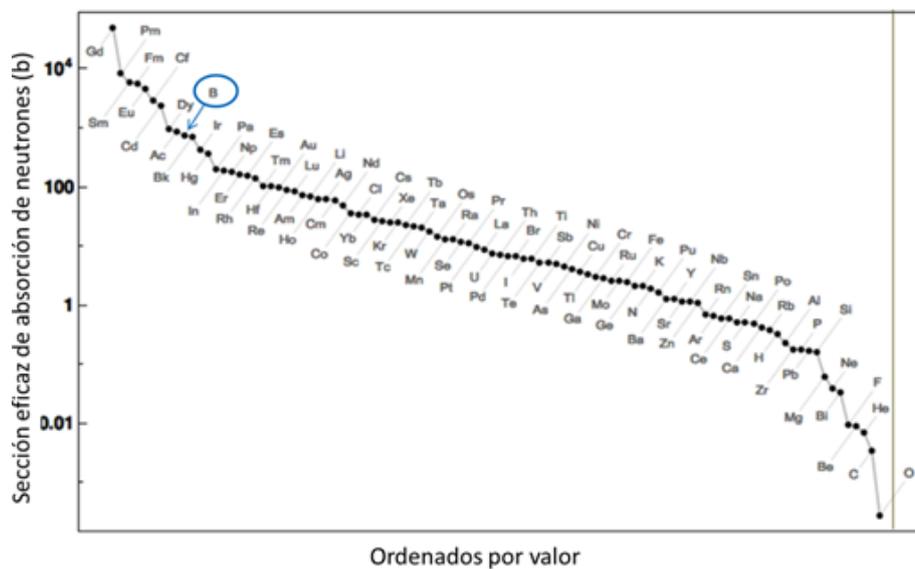


Figura 1.12 Elementos de la tabla periódica ordenados por sección eficaz de captura de neutrones.

La ventaja que presenta el Boro es que contamos con yacimientos en nuestro país, es decir tenemos disponibilidad nacional y comercial de estos, además del menor costo de los mismos. Algunas de las aplicaciones actuales del Boro y sus compuestos en la industria nuclear son las siguientes: el ácido bórico se usa como veneno en el moderador, refrigerante de los reactores de investigación. El ácido bórico y el polvo de carburo de Boro se han utilizado en el hormigón para la construcción de reactores. El Boro elemental enriquecido (^{10}B) como se utiliza como detector de neutrones (Jain et al. 2008). El carburo de Boro en matriz de aluminio, carburo de Boro en caucho de silicona, ácido bórico en polietileno se utilizan como escudos de neutrones en reactores y almacenamiento de materiales nucleares e instrumentación nuclear (Suri et al. 2010).

Los carburos de Boro y boruros metálicos refractarios además tienen una atractiva combinación de propiedades tales como baja densidad, alto punto de fusión, dureza, inercia química y excelentes características térmicas y eléctricas que los hacen potenciales materiales para muchas aplicaciones avanzadas (Spohn 1993; Suri et al. 2010; Luz et al. 2017).

1.8.3. Elementos de sostén trazables en la fractura hidráulica

Como se mencionó anteriormente el petróleo y el gas no convencionales (*Shale gas & shale oil*) se presentan como un recurso estratégico para la República Argentina (Sbroiavacca 2016; Mariana Matranga); un problema dentro de las operaciones de fractura hidráulica en general y en particular con la utilización de proppants (elementos de sostén) es el diagnóstico del pozo, es decir la descripción, lo más precisa posible, de la geometría del pozo. En la fractura hidráulica se emplean elementos de sostén (*proppants*) para mantener la permeabilidad de la roca reservorio durante la extracción. Estos consisten en granos (esféricos) monomodales de una fracción de milímetro de diámetro. Los hay naturales (arenas) y cerámicos, poliméricos, la figura 1.13 muestra una imagen de estos:



Figura 1.13 Elementos de sostén de distintas naturalezas
(https://www.rigzone.com/training/insight.asp?insight_id=319)

Combinando, la necesidad de implementación de tecnología de elementos de sostén, que puedan ser detectados por herramientas de Logging utilizadas para el diagnóstico de pozos (Ej. “Neutron compensated Log”), la elevada sección eficaz de absorción de neutrones que presenta el Boro y que además contamos con recursos nacionales de minerales de Boro, hacen que este estudio tenga potenciales aplicaciones en este campo de materiales.

Donde el Boro protagoniza la funcionalidad de los materiales, además de cumplir con otras prestaciones, lo que llevaría darle el valor agregado a la cadena del Boro nacional.

Capítulo 2
Materiales y métodos. Metodología experimental

2.1. Introducción

La metodología de estudio utilizada en la presente tesis consistió en la obtención de materiales cerámicos mediante la incorporación de Boro, por diversas fuentes.

La primera etapa se centró en la obtención de una fase refractaria de Boro, Borato de aluminio (BA), por reacción sinterización de ácido bórico y alúmina en cantidades estequiométricas según el diagrama de fase binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$. Se realizó un estudio del comportamiento térmico, se evaluaron sus propiedades estructurales, texturales y mecánicas.

La segunda etapa consistió en la incorporación de Boro a través de ácido bórico, a dos arcillas caolínicas comerciales, realizando un barrido en la cantidad de Boro incorporada (1, 3 y 5 %) y en la temperatura de sinterización (1100 – 1400 °C) de las mezclas finales. A los materiales obtenidos se realizaron estudios del comportamiento térmico y la evaluación de las propiedades tecnológicas.

Una vez realizado el estudio de la incorporación de óxido de Boro (B_2O_3) a partir de ácido bórico, la tercera etapa tuvo como objetivo incorporar Boro a los materiales a través de otras fuentes, dos minerales: el Bórax que también aporta óxido de sodio, la Colemanita, que aporta óxido de calcio y la Ulexita incorpora óxidos de calcio y sodio.

Para abordar esta diferencia de aportes de distintos óxidos dependiendo que fuente de se utilice, y centrarnos en el estudio de la incorporación de Boro; la cantidad de mineral agregada está relacionada con la proporción de óxido de Boro que tenga en su composición. De esta manera se normalizó la incorporación a las formulaciones a un 1% de B que es equivalente a un 3,22% de B_2O_3 .

Finalmente se estudió el comportamiento térmico de los materiales por adición de fuentes no Oxídicas de Boro (FNOB), carburo de Boro (B_4C) y nitruro de Boro (NB).

En lo que respecta a las materias primas utilizadas, exceptuando las dos últimas, todas son de disponibilidad comercial y nacional, de esta manera se alienta el mayor valor agregado a materias primas nacionales y una potencialidad en su uso.

A continuación, la figura 2.1 esquematiza de una manera simple la estructura de la tesis en lo que respecta a los subsistemas estudiados.

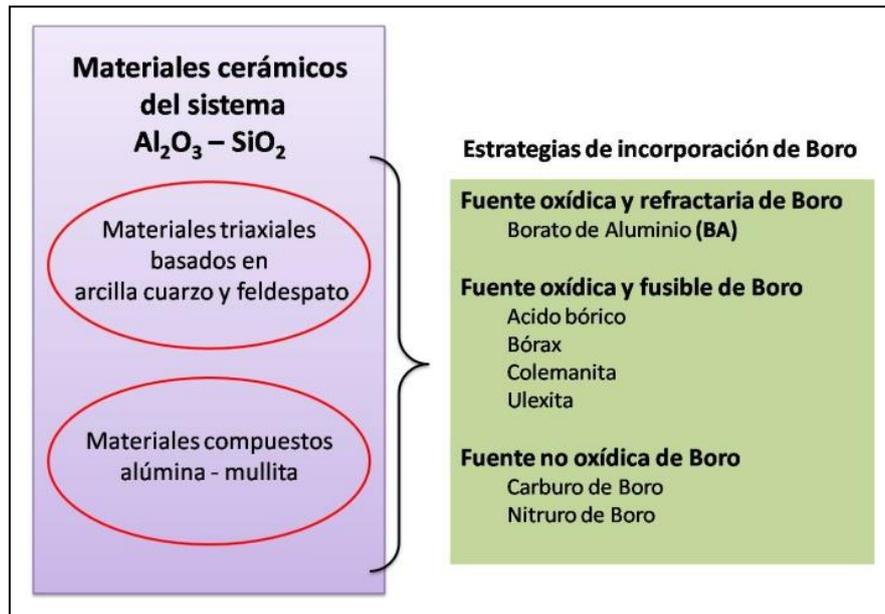


Figura 2.1 Esquema general de los sistemas estudiados en la tesis.

2.2. Técnicas experimentales y métodos de caracterización de las materias primas y materiales

2.2.1. Técnicas de análisis térmico. Termogravimetría (TG)

Mediante esta técnica se observa la evolución del peso de una muestra frente a la temperatura y permite evaluar las posibles ganancias o pérdidas de peso de la misma causadas por deshidratación, descomposición, absorción, entre otras. El equipo que realiza el ensayo se denomina termobalanza o analizador termogravimétrico y las curvas obtenidas con esta técnica se llaman curvas termogravimétricas o curvas TG, en las cuales se representa el peso en el eje de ordenada y la temperatura en el eje de abscisa. Gráficamente, es posible representar una curva termogravimétrica normal (TG) es decir, trazar la pérdida de masa en función de la temperatura y también la derivada de la curva termogravimétrica (dTG), esta última permite diferenciar procesos con mayor claridad.

El equipo de análisis térmico simultáneo utilizado (Rigaku Thermo Plus EVO2 TG 8121) unifica el ATD y el TG realizando la medida de la variación de peso y la diferencia de temperatura con un inerte al mismo tiempo, durante un programa de temperatura. Las velocidades de calentamiento empleadas fueron de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.2.2. Análisis térmico diferencial (ATD)

El análisis térmico diferencial es la técnica que registra la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia en función del tiempo o de la temperatura, mientras la

temperatura de la muestra cambia según un programa establecido, en una atmósfera específica. Se designa sustancia de referencia a un material térmicamente inerte que no presenta cambios en el rango de temperaturas del experimento. Este material de referencia debe además presentar una conductividad térmica y capacidad calorífica similar a los de la muestra y no reaccionar con el porta-muestras o termopar. La medida de ATD tiene importancia cuando la sustancia estudiada presenta transformaciones químicas y/o físicas con intercambio calórico a lo largo del tratamiento térmico. De esta manera, cuando a una determinada temperatura se produce una reacción que libera o absorbe energía, la muestra se calentará o enfriará respecto a la sustancia inerte, hasta que terminada la reacción volverán a equilibrarse. Esta diferencia de temperaturas entre las dos sustancias es registrada en un gráfico donde se observará una línea de base idealmente recta (cuando no se produzca reacción en la muestra) interrumpida por picos a un lado y a otro de la misma según la reacción sea endotérmica o exotérmica. Por convención, en el gráfico obtenido en un ensayo de ATD, las reacciones endotérmicas se observan con picos hacia la parte negativa de la escala ($\Delta T < 0$) y los exotérmicos hacia la positiva ($\Delta T > 0$). El equipo usado para el análisis térmico diferencial corresponde a la marca Rigaku Thermo Plus EVO 2 TG 8012.

2.2.3. Dilatometría (TMA)

Las variaciones dimensionales de los materiales cuando se someten a un determinado tratamiento térmico se estudiaron por dilatometría. Además, teniendo en cuenta que toda reacción que implique un cambio de fases o aparición de líquido causa cambios volumétricos en las muestras, con esta técnica se realizó el seguimiento dinámico de los procesos de reacción y de sinterización que tienen lugar durante el ciclo térmico de los compactos en verde obtenidos.

Las medidas se realizaron hasta 1400 °C sobre probetas prismáticas con caras planas y paralelas de dimensiones entre 3,5 mm de lado y entre 18 y 20 mm de largo a velocidades de calentamiento comprendidas en el rango de 5 °C/min. La expansión térmica lineal de la muestra viene dada por la siguiente ecuación

$$\frac{\Delta L_m}{L_m} = \frac{\Delta L_{ap}}{L_{ap}} + \frac{\Delta L_{sop}}{L_{sop}} \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

Donde los subíndices m, ap y sop se refieren a la expansión de la muestra, aparente y del soporte, respectivamente y L, indica la longitud. La expansión del soporte se determinó mediante la calibración con una barra de alúmina pura, cuya expansión térmica es conocida.

El equipo usado para el análisis dilatométrico corresponde a la marca Rigaku Thermo Plus EVO 2 TMA 8311.

La dilatación de un material viene dada mediante el coeficiente de dilatación (α), que expresa el incremento de volumen de un cuerpo en función de la temperatura y se define como el aumento de longitud (Δl), dividido por la longitud inicial (L_0) al experimentar la muestra un aumento de temperatura (ΔT).

$$\frac{\Delta L}{L_0} \times \Delta T (-1) = \alpha \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

2.2.4. Distribución del tamaño de partícula

El tamaño de partícula de las materias primas comerciales utilizadas como reactivo se determinaron por el método de difracción láser, la cual es comúnmente llamada dispersión de luz de un láser de bajo ángulo (LowAngle Láser Light Scattering, LLALS) (Allen, 1998). Este método se fundamenta en el principio físico de la dispersión de las ondas electromagnéticas frente a la presencia de partículas. Cuando un haz luminoso incide sobre un conjunto de partículas suspendidas en aire o en cualquier otro medio transparente, como el agua o un solvente, el haz en parte es dispersado, en parte es absorbido y en parte es transmitido.

Las partículas dispersan luz en todas las direcciones con un patrón de intensidad que depende de su tamaño y del ángulo de observación. A la vez cada partícula presenta la propiedad de dispersar la luz frontalmente con un ángulo de difracción inversamente proporcional a su tamaño.

A partir de la distribución de la intensidad de la luz dispersada es posible calcular la distribución de tamaño de partícula. Como resultado se obtiene un diámetro de partícula correspondiente a la difracción láser de una partícula esférica con un diámetro equivalente a la partícula objeto de estudio.

Para efectuar la medición de la distribución de tamaño de partícula se utilizó el equipo Malvern Master sizer 2000 cuya tecnología permite medir tamaños de partícula desde 0,02 hasta 2000 μm .

2.2.5. Fluorescencia de rayos X

El bombardeo de una muestra mediante el empleo de una fuente de haz de rayos X, genera dos fenómenos: excitación y emisión. La excitación se produce con el choque del fotón incidente con un electrón de las capas internas de un átomo, produciendo la expulsión de

dicho electrón a niveles superiores; mientras que la emisión se debe al electrón en estado excitado que vuelve a su estado fundamental, lo que produce un salto de electrones de niveles externos para cubrir huecos, liberando energía en forma de emisiones electromagnéticas características.

La técnica de fluorescencia de rayos X emplea las emisiones de fluorescencia de éstos electrones excitados, las que poseen determinada longitud de onda característica del elemento al que pertenecen, dando además la posibilidad de cuantificar el elemento a partir de la intensidad de la emisión.

Los análisis cuali-cuantitativos fueron realizados por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X, empleando un Espectrómetro Dispersivo en Energía Shimadzu, modelo EDX-800HS, empleando el método de parámetros fundamentales sobre muestras secas a 110 °C.

La pérdida por calcinación (PPC) fue realizada en horno mufla a 1000 °C durante una hora.

2.2.6. Método de Arquímedes para la medición de la densidad

La densidad de los cerámicos se midió por el método de Arquímedes (ASTM C373-88-2006). El método consistió en medir el peso de la muestra seca, el peso de la muestra con la porosidad ocupada por el líquido de trabajo y finalmente el empuje de la muestra sumergida en líquido.

Se miden tres parámetros de cada una de las probetas:

P_{sat} : *Peso saturado con fluido*

P_{sum} : *Peso sumergido*

El volumen aparente queda expresado por:

$$V_{ap} = \frac{P_{sat} - P_{sum}}{\delta_{liq}} \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

La porosidad abierta porcentual es:

$$P_{\%} = \frac{(P_{sat} - P_{seco}) / \delta_{liq}}{V_{ap}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

La densidad aparente δ_{ap} expresa como:

$$\delta_{ap} = \frac{P_{seco}}{P_{sat} - (P_{sum} - \delta_{liq})} \quad (\text{Ecuación 2.5})$$

Donde δ_{liq} es la densidad del líquido empleado a la temperatura de trabajo.

2.2.7. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica de enorme utilidad en el campo de la ciencia de los materiales dado que permite identificar, cuantificar y caracterizar las fases cristalinas presentes en un sólido. Los cristales están conformados por átomos regularmente espaciados a distancias similares a la longitud de onda de esta radiación. Debido a esta propiedad cuando un haz de rayos X incide sobre los planos de un cristal, dos ondas en fase son dispersadas por los átomos del cristal en una dirección definida por el ángulo con respecto al plano hkl, es decir, los planos reticulares actúan como espejos de la radiación incidente. Los rayos X reflejados por dos planos sucesivos de la familia hkl sufren interferencia constructiva si la diferencia de camino de la radiación es un número entero de longitudes de onda, tal como lo define la ley de Bragg:

$$2d_{hkl} \text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (\text{Ecuación 2.6})$$

Donde d_{hkl} es el espaciado interplanar, θ es el ángulo de incidencia y λ es la longitud de onda de la radiación. Las direcciones de difracción están determinadas solamente por la forma y tamaño del cristal y permiten caracterizar a cada sustancia.

En el diagrama de rayos X quedan definidos los picos correspondientes a cada una de las fases presentes en la muestra analizada con su posición (2θ) e intensidad. La intensidad de los picos se relaciona con la cantidad de cada fase presente y con la disposición de los átomos en la celda (unidad de la estructura cristalina).

La aplicación de esta técnica puede tener muchas otras finalidades algunas de ellas se mencionan a continuación:

- Determinación de la estructura cristalina
- Determinación de defectos y desorden cristalino
- Determinación de soluciones sólidas a través de la medida de los parámetros de red
- Medida del tamaño del cristal
- Identificación de fases y/o análisis mineralógico cualitativo
- Análisis cuantitativo de fases.

La identificación de las fases presentes se realiza comparando el difractograma obtenido experimentalmente con los almacenados en la base de datos del International Centre for Diffraction Data: Powder Diffraction File-2 (ICDD PDF-2) (www.icdd.com) donde se encuentra compilada una vasta cantidad de difractogramas de diferentes de sustancias cristalinas. Otra manera posible de identificar las fases representadas en el difractograma es mediante el uso de programas de búsqueda, que a partir del difractograma obtenido y de un archivo de

tarjetas PDF propio, permite identificar los picos presentes, siendo sin embargo fundamental el criterio del analista.

Procedimiento: Las muestras en forma de polvo, se analizaron por difracción de rayos X utilizando el difractómetro Philips 3020 modelo PW 10, con radiación K α -Cu ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) y filtro de Ni a 35 kV y 40 mA. El barrido se realizó en el intervalo de 2θ desde 3° a 70° en pasos de $0,02^\circ (2\theta)$ y 2 seg/paso.

2.2.8. Método de Rietveld para cuantificación de fases

El método consiste en ajustar punto a punto, las intensidades (y_i^{obs}) correspondientes al difractograma experimentales, con las calculadas (y_i^{cal}) en base a un determinado modelo de estructura cristalina considerando efectos ópticos de difracción, factores instrumentales y otras características de la muestra. Los parámetros intervinientes en la ecuación del modelo utilizado son refinados hasta obtener el mejor ajuste de cuadrados mínimos para los y_i pertenecientes al difractograma. La cantidad a minimizar es el residual R_y , definido según la siguiente ecuación.

$$R_y = \sum w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2 \quad (\text{Ecuación 2.7})$$

El objetivo es efectuar refinamientos por cuadrados mínimos hasta que se consigue el mejor ajuste posible entre el difractograma experimental y uno calculado a partir de parámetros tales como estructura cristalina de las fases presentes, efectos ópticos de difracción, factores instrumentales y otras variables. El diagrama de difracción consta de valores de intensidad numéricos, y_i registrado para cada uno de los incrementos i del mismo (Rietveld 1969).

Con el peso estadístico $w_i = \frac{1}{y_i^{obs}}$

La sumatoria es sobre todos los puntos del diagrama de rayos X, con las intensidades calculadas aplicando la ecuación.

$$y_i^{cal} = \sum S_p \sum L_k / F_k / \varphi_k (2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (\text{Ecuación 2.8})$$

Donde S_p es el factor de escala de la fase p , k representa los índices de Miller para una reflexión de Bragg, L_k contiene los factores de Lorentz, Polarización y multiplicidad, φ_k es la función del perfil de la reflexión, P_k es la función de orientación preferencial, A es un factor de absorción, F_k es el factor de estructura de la k -ésima reflexión de Bragg e y_{bi} es la intensidad del fondo en el punto i .

El análisis cuantitativo se realiza a partir de los factores de escala refinados para cada fase (S_i) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$W_i = \frac{S_i(ZMV)_i/\tau_i}{\sum_p (S_p(ZMV)_p/\tau_p)} \quad (\text{Ecuación 2.9})$$

Donde, W_i es la fracción en peso de la fase i , la suma se extiende sobre todas las fases presentes y S_i , Z_i , M_i , V_i y τ_i son el factor de estructura, el número de moléculas por celda unidad, el peso molecular, el volumen de la celda y el factor de corrección por absorción másica de las partículas para la fase i , respectivamente.

Para realizar la cuantificación de las fases por el método de Rietveld, los difractogramas obtenidos, fueron analizados con el programa FULLPROF versión 2014 (Rodríguez-Carvajal 1990).

Los datos cristalográficos de inicio para cada fase fueron extraídos de bibliografía y bases de datos de estructuras cristalinas (COD, ICDD) (www.crystallography.net; www.icdd.com). La secuencia de refinamiento se comenzó con el ajuste del corrimiento en 2θ por desplazamiento vertical de la muestra. Posteriormente se refinaron secuencialmente para cada fase: los factores de escala, las constantes de celda, los parámetros para el cálculo del ancho de altura mitad (FWHM), los coeficientes de la función de pico (pseudo Voight), y la orientación preferencial, con la función de March.

2.2.9. Método de Le Bail para estimación de fase vítrea

Por otra parte, el método de Rietveld (Rietveld 1969) ha demostrado ser una herramienta eficaz para realizar análisis cuantitativo de fases en diversos materiales (Bish and Howard 1988; Conconi et al. 2014). El análisis cuantitativo se realiza a partir de los factores de escala refinados para cada fase (S_i) de acuerdo con la ecuación 2.8.

Para realizar el análisis de Rietveld, debe conocerse la estructura cristalina para cada fase presente en la muestra. Por lo tanto, en sí mismo, no permite incluir fases amorfas o no cristalinas. Sin embargo, diversos autores han implementado la cuantificación de estas fases utilizando el refinamiento de Rietveld en forma eficaz. De la Torre (De La Torre et al. 2001) aplicó el método a muestras con agregado de un estándar interno 100% cristalino, en cantidad conocida, y determinó las condiciones experimentales que afectan la incertidumbre de la determinación de fase amorfa utilizando diferentes estándares internos. Le Bail (Le Bail 1995) demostró que era posible incluir el vidrio de sílice en el refinamiento a través de un modelo estructural con defectos cristalinos derivado de la α -carnegieite. Por último, Ward (Ward and

French 2006) compara dos técnicas de Rietveld en cenizas volátiles. Una por agregado de estándar interno en cantidad conocida y otra introduciendo la fase amorfa en el programa de refinamiento mediante la incorporación de patrones experimentales de fases no cristalinas como meta caolín o tridimita incorporado en el programa.

Le Bail utilizó el método de Rietveld para refinar la estructura de vidrio de sílice adoptando un modelo estructural con fallas debido al tamaño muy pequeño de los cristales (Carnegieite con el grupo espacial ortorrómbico P212121), tratando todas las fases como cristalinas y llamada la aproximación: Método Rietveld para un material desordenado (RDM). De su trabajo, se puede concluir que, dada una fase amorfa, su estructura se puede modelar a partir de uno de sus polimorfos cristalinos, si se conoce. Esto significa que el patrón de difracción calculado obtenido de la estructura nanocristalina, donde el orden de largo alcance está ausente, reproduce el experimental con buena aproximación (Le Bail 1995). Lutterotti aplicó el método Le Bail para el vidrio de sílice para determinar la fracción amorfa en materiales cerámicos que contienen una fase vítrea. Utilizó el modelo cúbico con el grupo espacial P213, obteniendo los mismos resultados de ajuste que Le Bail con el ortorrómbico. Otros autores aplicaron la misma metodología, pero utilizando diferentes polimorfos cristalinos de sílice. En este trabajo, el modelo cúbico utilizado por Lutterotti fue seleccionado para describir el vidrio de sílice. Si bien el IS es un método de cuantificación indirecta, este método es directo; estrictamente, se supone que uno acepta la idea de que una estructura cristalina seleccionada puede representar un modelo medio para un vidrio, o un material nanocristalino. En otras palabras, la intensidad de XRD (área de banda) es proporcional a la cantidad de vidrio. Los parámetros de la celda y el ancho máximo se refinan utilizando un conjunto de datos recogidos de la sílice amorfa pura y estos valores se fijan luego al refinar las muestras estudiadas (Serra et al. 2013; Conconi et al. 2014).

2.2.10. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (sus siglas en inglés: SEM Spectroscopy Electron Microscopy) es una herramienta muy útil para realizar microanálisis de materiales orgánico e inorgánico en un amplio margen de aumentos. Complementa a la microscopía óptica en cuanto al estudio microestructural, al cubrir el rango comprendido entre $1\mu\text{m}$ y los $0,1\text{nm}$ que es la resolución de un microscopio electrónico de transmisión convencional.

Su fundamento está basado en que un haz de electrones energéticos interactúa con los átomos de la muestra, produce señales que pueden ser usadas para obtener información de diferente naturaleza en una microsonda o microscopio electrónico analítico.

Las señales de mayor interés en (SEM) son los electrones secundarios y los retro dispersados, ya que estos varían de acuerdo con las diferencias topográficas en la superficie.

La emisión de electrones secundarios está confinada a un volumen cercano al área de impacto del haz, permitiendo tomar imágenes de resolución relativamente alta.

La técnica EDS, habitualmente llamada microsonda electrónica, de radiación por bombardeo de electrones sobre la muestra, permite el análisis elemental y aporta información sobre las composiciones cualitativa y cuantitativa en regiones tan pequeñas como una micra de diámetro de la muestra.

Las muestras fueron metalizadas con Au, y se examinaron utilizando un microscopio JCM 6000 PLUS. Con el fin de observar las características microestructurales mediante SEM se requiere de un tratamiento previo de pulido en la muestra, para lograr este objetivo se siguió el siguiente procedimiento:

- Includo: Las muestras sinterizadas se incluyeron en baquelita.
- Desbastado: El proceso de desbastado se realiza utilizando polvos abrasivos de carburo de silicio de distinta granulometría relativamente gruesa previo a la etapa de pulido.
- Pulido: Esta etapa se realiza utilizando pastas de diamante desde 15 hasta $0,5\mu\text{m}$, el objetivo es ir reduciendo la granulometría de la pasta mientras la muestra se observa al microscopio y se verifica que no queden rayas, de manera de pulir cada vez más fino.
- Etching químico: Con el fin de diferenciar el borde de grano de las diferentes fases, se ha realizado el etching químico sobre las muestras sinterizadas y pulidas. El tratamiento consiste en agregar unas gotas de ácido moderado / fuerte (HCl, HF) sobre la superficie pulida y dejarlo actuar de 5 a 10 segundos, luego la muestra se lava con agua.

2.2.11. Porosimetría de mercurio

La porosimetría de mercurio es una técnica indirecta que se utilizó para la caracterización textural de materiales porosos (Pospech y col. 1989). El análisis por intrusión de mercurio permite determinar:

- Tamaño y cantidad de poros
- Densidad de piezas o polvo
- Superficie específica

El mercurio es un metal líquido que no moja, es decir, que presenta alta tensión interfacial y por lo tanto se necesita someterlo a presión para lograr que penetre en el sistema poroso. El

método mencionado consiste en inyectar mercurio a presión y registrar el volumen de mercurio absorbido por los poros en contacto con la atmósfera. A medida que la presión aumenta, el mercurio va introduciéndose en los poros cada vez más pequeños. Sin embargo, la penetración nunca es perfecta, ya que se necesitaría una presión infinita para llenar todos los poros completamente y esta condición provocaría alteraciones en la estructura de los poros en la muestra. Por lo tanto, por intrusión de mercurio se pueden determinar tamaños de poros entre 0.002 y 1000 μm, lo cual asegura trabajar a presiones que no afectan a la estructura porosa (en general se aplica presión en un rango de 2000 hasta 4000 Kg/cm²).

Para obtener la curva de distribución y tamaños de poros se aplica la ecuación de Washburn que relaciona el tamaño de poro con la presión de mercurio aplicada

$$r = \frac{-2 \sigma \cos(\theta)}{P} \quad (\text{Ecuación 2.10})$$

Dónde:

r: Radio del poro r

P: Presión aplicada en Kg/cm²

θ: Ángulo de contacto sólido-líquido

σ: Tensión superficial del mercurio (dinas/cm).

La ecuación correlaciona el radio de poro en forma inversa a la presión ejercida. A medida que la presión aumenta, el mercurio va introduciéndose en los poros cada vez más pequeños.

De acuerdo con las características del ensayo debe tenerse en cuenta que:

- Sólo se consideran poros abiertos, accesibles al mercurio.
- Al asumir un modelo de poros cilíndricos se determina un tamaño de poros aparente que es el de un poro ideal cilíndrico equivalente.
- Se determina el tamaño de los conductos por los que los poros tienen acceso a la superficie del material, y no el tamaño de los poros situados en su interior.

La mayor significación de dichos resultados se da cuando se trabaja en términos relativos. Así, cuando se comparan materiales de la misma naturaleza, aunque la distribución de tamaños puede estar más o menos desplazada en valores absolutos, el resultado siempre es correcto en términos relativos.

Para la realización del ensayo se utilizó un porosímetro de mercurio de la marca Thermoscientific modelo Pascal 440.

2.2.12. Dureza Vickers (Hv)

La dureza de los cerámicos se evaluó utilizando el método de Vickers según norma ASTM C-1327 utilizando el durómetro Buehler, Identamet 1100 Serie Test Macro Vickers modelo 1950-1126. El ensayo correspondiente consiste en presionar un indentador de diamante sobre la superficie pulida del cerámico a una determinada carga y durante cierto tiempo de modo que al remover la carga aparezca lo que se conoce como “impronta” o huella de geometría piramidal, cuya dimensión establece la resistencia de cada material a ser deformado.

Considerando la carga aplicada, el tiempo de aplicación de dicha carga y midiendo con microscopio las diagonales de la impronta producto de la indentación, se puede calcular mediante la siguiente fórmula la dureza del material (H_v). Los cerámicos en este caso se midió la dureza de cada cerámico previamente incluido en resina y pulido, aplicando una carga de 0,5 Kgf durante 15 segundos. Los valores de dureza informados corresponden al promedio de 15 indentaciones por cada probeta.

2.2.13. Compresión diametral

La resistencia a la compresión diametral, también conocida como el test brasilero, se determinó sobre probetas en forma de discos (7 por cada composición y temperatura) de 7 ± 0,3 mm en diámetro (D) y 5 ± 0,2 mm de espesor (T), con una relación e/D ≈ 0,7 obtenidas mediante sinterización a diversas temperaturas. Los discos fueron colocados entre dos placas de acero inoxidable usando cartones para distribuir las cargas. La carga fue aplicada usando una velocidad de desplazamiento del bastidor de carga de 0,5 mm/min en una máquina universal con una celda de carga de 5 KN (INSTRON 5985 USA). Los datos de carga/desplazamiento fueron obtenidos cada 100 ms.

La resistencia, σ_d , de cada probeta fue calculada usando la siguiente ecuación:

$$\sigma_d = \frac{2L}{\pi DT} \quad (\text{Ecuación 2.10})$$

Donde L es la carga final, D es el diámetro inicial, T es el espesor de la muestra en forma de disco.

2.3. Materias primas

A continuación, se realizará un estudio de caracterización de las materias primas empleadas en la presente tesis.

2.3.1. Arcillas caoliníticas empleadas APM y Tincar.

Las arcillas son materiales que por su versatilidad y abundancia fueron milenariamente utilizados en diversas aplicaciones. Con el desarrollo del conocimiento científico, se pudo asignar a ciertas características fisicoquímicas sus propiedades específicas y además introducir modificaciones en su estructura con el objetivo de optimizar su aplicabilidad.

A continuación, se realizó una caracterización de las arcillas empleadas en la presente tesis, la arcilla APM y la arcilla Tincar, el proveedor de estas es PG- La Toma SA; la primera proveniente de la provincia de Neuquén y la segunda de Santa Cruz.

2.3.1.1. Análisis químico por fluorescencia de Rayos X

Los análisis cuali-cuantitativos fueron realizados por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X, empleando un Espectrómetro Dispersivo en Energía Shimadzu, modelo EDX-800HS, empleando el método de parámetros fundamentales sobre muestras secas a 110 °C.

La pérdida por calcinación (PPC) fue realizada en horno mufla a 1000 °C durante una hora.

Tabla 2.1 Análisis químico por fluorescencia de rayos X (%).

Arcilla	PPC	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	CaO
APM	10,39	52,709	29,733	3,704	0,791	1,311	0,134	0,874	0,221
Tincar	7,63	61,82	27,55	0,79	0,66	0,76	-----	0,39	0,28

La tabla 2.1 muestra las composiciones químicas evaluadas para las arcillas utilizadas. Los resultados, en ambos casos se encontraron, dentro de los valores esperables y fueron comparables con las fichas técnicas de los productos analizados. Se destaca el moderado contenido de alúmina en las materias primas.

El contenido de álcali (alcalinos y alcalino terreros) menor al 3% lo que demuestra la refractariedad de estos materiales de partida. Por otro lado, el alto contenido de hierro identificado en la arcilla APM podría ser de interés ya que este es promotor de la sinterización y mullitización de los materiales arcillosos durante el tratamiento térmico a elevadas temperaturas.

El ensayo de pérdida por calcinación a 1000 °C (30 min.) de las muestras secas a estufa (100 °C) muestra valores aceptables. Este valor puede ser correlacionado con el contenido de caolinita, pero la evaluación de esta fase se realizó mediante el ensayo de DRX-Rietveld que es una metodología más precisa para la cuantificación de fases cristalinas.

2.3.1.2. Análisis mineralógico por DRX- Rietveld

Los patrones de difracción junto con la identificación de las fases son presentados en las figuras a continuación (figuras 2.4 y 2.5).

En ambos casos se identificaron los picos de difracción de cuarzo y la caolinita, los cuales fueron acompañados en el caso de la arcilla APM por otros tipos de arcillas (illíticas) y diversos feldespatos. La tabla 2.2 muestra los resultados de la cuantificación DRX - Rietveld donde se destaca el alto contenido de arcillas (caolinita más illita) de la arcilla APM (78 %).

Tabla 2.2. Composición mineralógica (% p/p) de las materias primas.

Muestra de arcilla	Cuarzo	Caolinita	Illita	Plagioclasa	Feld-K
APM	23	65	9	1	1
Tincar	41	59	-	-	-

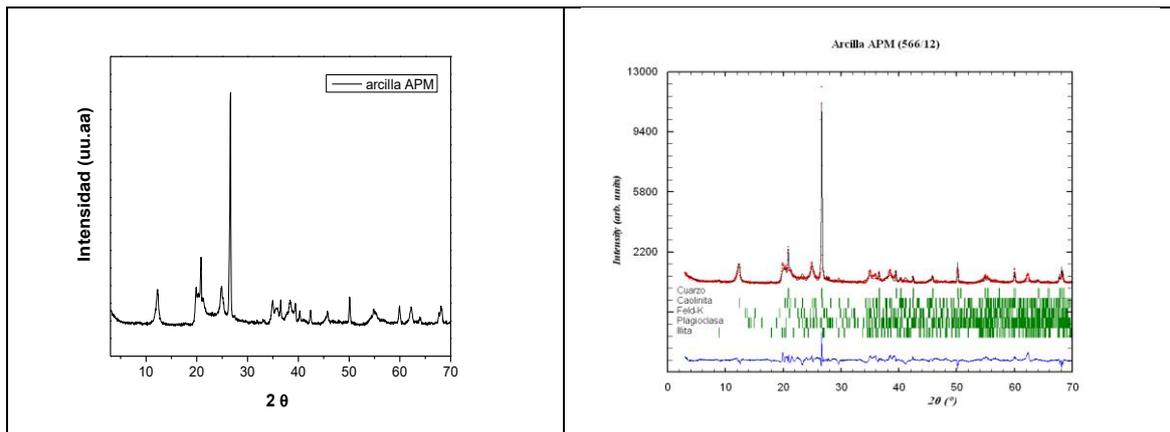


Figura 2.4 Difractograma y gráfico del refinamiento de Rietveld de la arcilla APM.

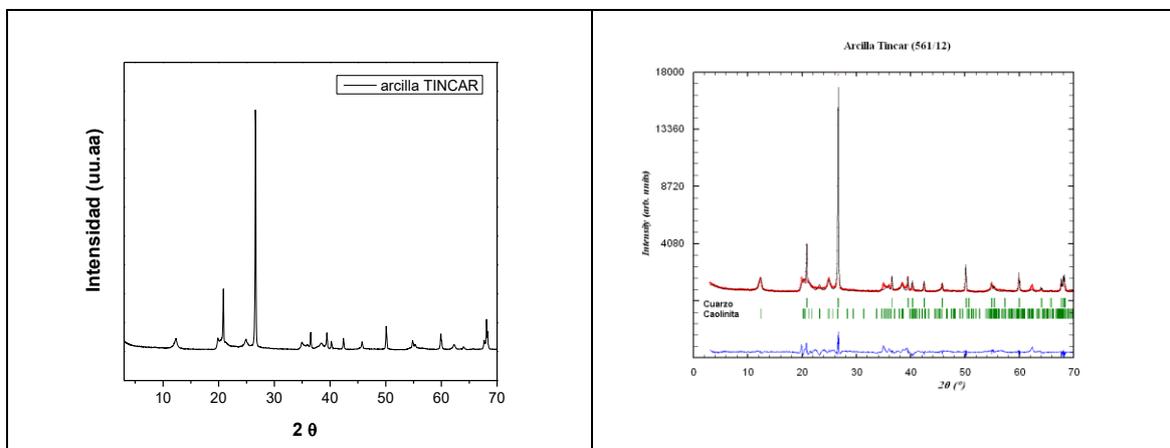


Figura 2.5 Difractograma y gráfico del refinamiento de Rietveld de la arcilla Tincar

2.3.1.3. Análisis térmico. Termogravimetría (TG)

Las figuras 2.6 y 2.7 muestran los gráficos del análisis termogravimétrico realizado a las arcillas. Se complementa al TG con el gráfico de dTG que es la derivada del primero. Este permite identificar las temperaturas a las que suceden los procesos con pérdidas de masa e identificar procesos que se solapan.

El comportamiento (TG) típico de una arcilla caolinítica consiste en un primera pérdida de masa asociada al agua adsorbida entre los 50 – 100 °C, luego se mantiene estable hasta los 500 °C – 600°C donde sucede la descomposición de la caolinita (silicoaluminato hidratado) en metacaolín (silicoaluminato deshidratado de baja cristalinidad y alta actividad química). Luego la masa se mantiene constante al aumentar la temperatura hasta los 1200 °C o más. Si hubiera algún carbonato, estos se descompondrían a partir de los 800 °C y serían fácilmente detectables por TG.

Ambas pérdidas de masa (escalones en el TG) se corresponden con sendos picos (negativos) en el dTG.

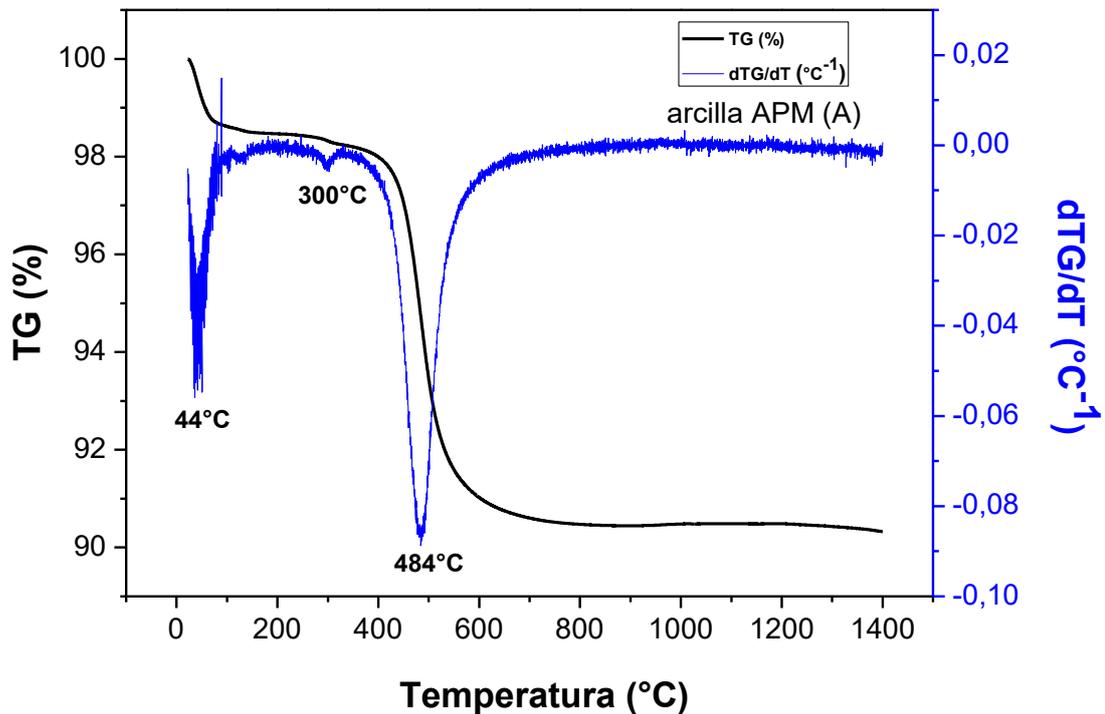


Figura 2.6 Termogravimetría (TG) y dTG de la arcilla APM.

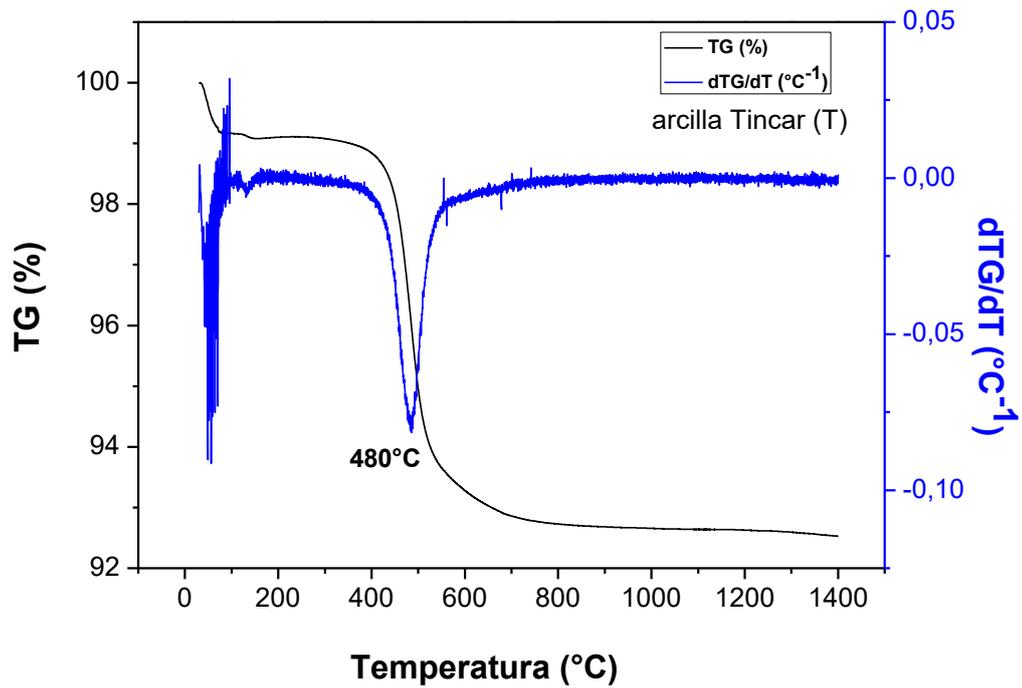


Figura 2.7 Termogravimetría (TG) y dTG de la arcilla Tincar.

Las dos arcillas estudiadas presentaron un TG y su correspondiente dTG típicos de una mezcla de caolinita y cuarzo. Cabe destacar que las pérdidas de masa luego del proceso de pérdida de agua química se correspondieron con la cuantificación de caolinita realizada por DRX-Rietveld. De manera similar, la formación de pre mullita se correlacionó con el contenido de caolinita: la arcilla con mayor cantidad de caolinita (APM) presentó un pico más agudo y de mayor área en este proceso.

2.3.1.4. Análisis térmico diferencial (ATD)

Así como el TG es capaz de detectar e identificar los procesos que involucran pérdidas (o ganancias) de masa, el ATD permite detectar los procesos que tienen asociados un intercambio de energía con el medio.

El sistema caolinita-cuarzo presenta además de los dos procesos descritos la transformación del cuarzo (de α a β) que sucede a los 573°C y la transformación del metacaolín a una fase de aluminio y silicio (tipo espinela) también de baja cristalinidad conocida como pre-mullita que sucede alrededor de los 980°C . El primero se manifiesta con un pico endotérmico y el segundo es un proceso exotérmico. Desafortunadamente, en el ATD, la transformación del cuarzo se solapa con la pérdida de agua química de la arcilla y no pudo ser detectada pero la formación de la pre-mullita sí es claramente detectada y evaluada por el DTA.

Los análisis térmicos diferenciales de las arcillas empleadas se muestran en las figuras 2.8 y 2.9.

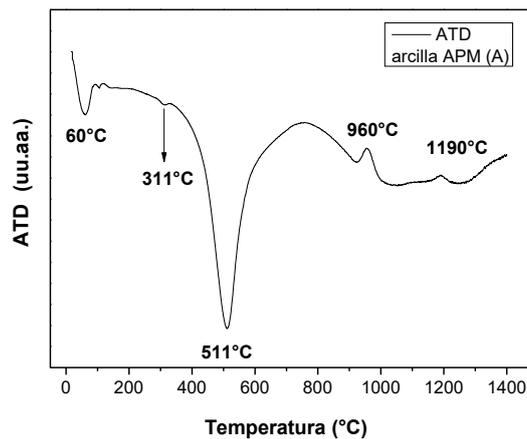


Figura 2.8 Análisis térmico diferencial de la arcilla APM

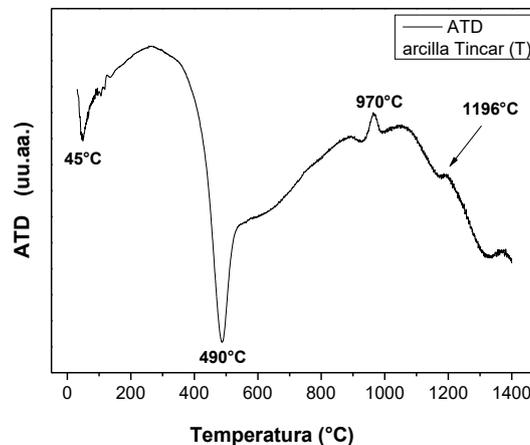


Figura 2.9 Análisis térmico diferencial de la arcilla Tincar.

2.3.1.5. Distribución de tamaño de partícula

Los gráficos de la figura 2.12 muestran las curvas acumulativas resultantes del análisis de distribución de tamaño de partícula de las arcillas estudiadas, ambas presentaron tamaños de partículas similares (D_{50} entre 2 - 4 μm). Sí se observó un cierto grado de aglomeración a la hora de dispersarlas en agua (tendencia típica de las arcillas) es por eso que los valores de D_{90} son algo mayores de los esperados.

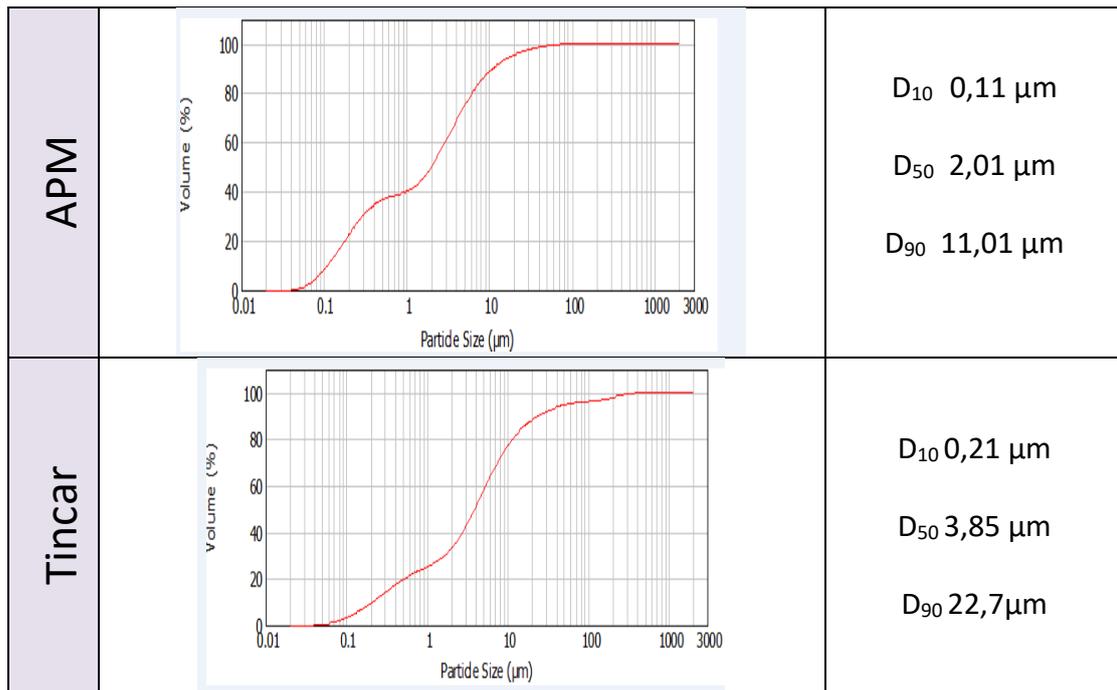


Figura 2.12 Distribución de tamaño de partícula de las arcillas

En base a toda la caracterización, la arcilla Tincar es una excelente arcilla plástica caolinítica del tipo (ball clay). Con elevado contenido de alúmina ($\approx 27\%$) y más de un 60 % de caolinita, que además es la única fase arcillosa.

Esta materia prima presenta un bajo contenido de hierro y/o álcali. Proviene de la provincia de Santa Cruz y existe una gran disponibilidad en el mercado

La arcilla APM es una excelente arcilla plástica del tipo caolinita – illitica. Con elevado contenido de alúmina ($\approx 27\%$) y más de un 70 % de fases arcillas.

Esta materia prima proveniente de la provincia de Neuquén, presenta un bajo contenido de álcali y un considerable contenido de hierro. Por poseer feldespatos, presentará un interesante rango de maduración al sinterizado que le permitiría ser utilizada como única materia prima para la elaboración de elementos cerámicos densos a temperaturas intermedias (1300°C).

2.3.2. Alúmina calcinada A2G

La alúmina es un material cerámico con excelentes propiedades fisicoquímicas, las cuales dependen en gran medida de la síntesis y ruta de procesamiento. Las propiedades mecánicas de la alúmina están en función del buen control microestructural, tipo y forma de reforzamiento, entre otras. En este trabajo se utilizó una alúmina calcinada, comercial A2G. Como se mencionó antes, esta fase fue utilizada como fase de síntesis junto con el ácido bórico para formar borato de aluminio y luego en las siguientes etapas como fase de refuerzo de la estructura cerámica, favoreciendo de esta manera la formación de mullita (Baudín 2014).

2.3.3.1. Difracción de rayos X

La figura 2.13 muestra el patrón de difracción de la alúmina A2G, en él se identificó alúmina Al_2O_3 con fase corindón y diaoyudaoite ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{12}$).

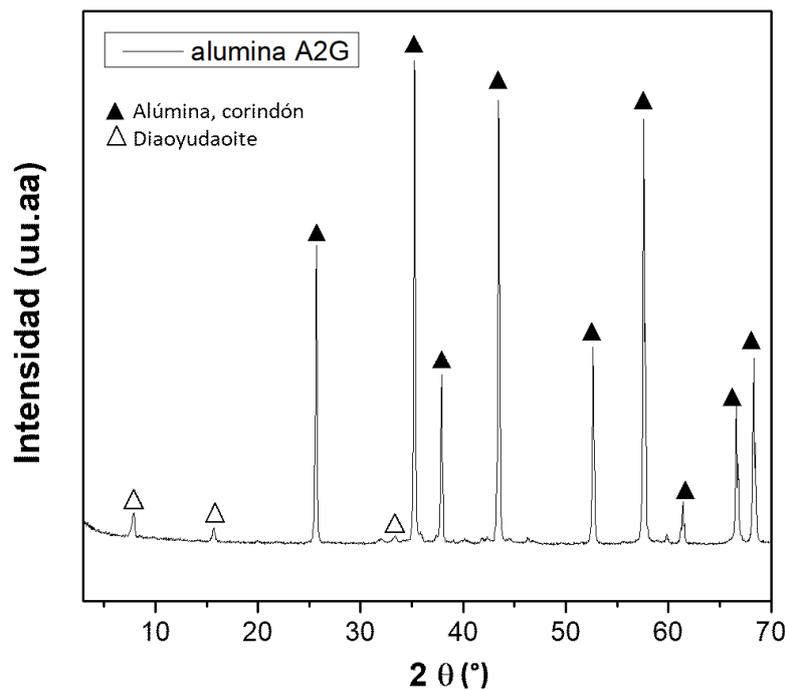


Figura 2.13 Difractograma de la alúmina calcinada comercial A2G.

2.3.3.2. Distribución de tamaño de partícula

El gráfico de la figura 2.14 muestra la curva acumulativa resultante del análisis de distribución de tamaño de partícula de la alúmina calcinada empleada, A2G, la curva de distribución presenta un tamaño de partícula bimodal centrados en 0,6 y 5 μm . El D_{50} fue de 3,89 μm .

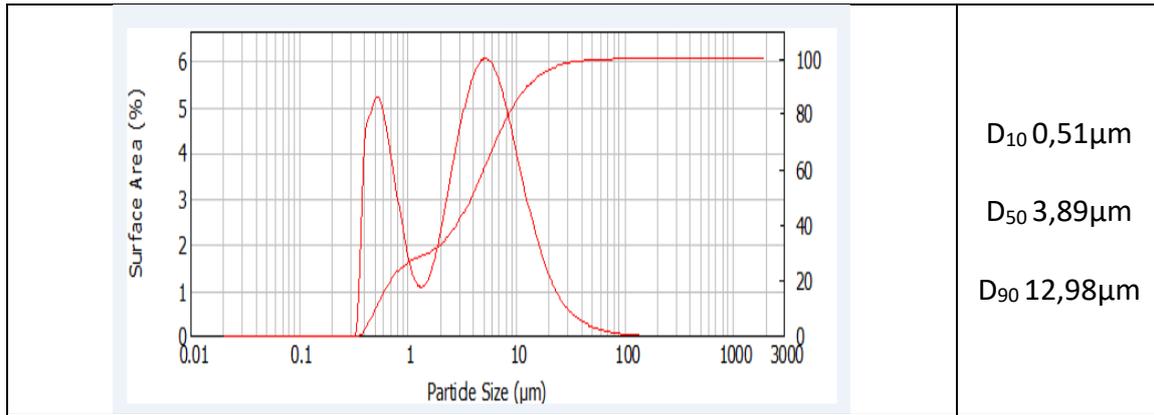


Figura 2.14 Distribución granulométrica de la alúmina empleada (A2G)

2.3.3. Fuentes oxídicas de Boro (FOB): Ácido bórico, bórax, colemanita y ulexita.

En esta sección se estableció una metodología para caracterizar boratos naturales y sintéticos utilizados como materia prima en el procesamiento de los materiales cerámicos.

Se analizaron dos boratos sintéticos o refinados, ácido bórico y bórax, y dos boratos naturales, colemanita y ulexita. Las técnicas analíticas utilizadas para la caracterización han sido: espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (ATD).

Los minerales de Boro encontrados han sido: colemanita y ulexita, y además se han identificado: calcita, dolomita, cuarzo, celestina y oropimente (As_2S_3). En la caracterización térmica se estudiaron las pérdidas de peso y las transformaciones térmicas características de las muestras objeto de estudio, cuando eran sometidas a un ciclo de calentamiento controlado.

2.3.3.3. Análisis químico por fluorescencia de Rayos X

En las tablas 2.3 y 2.4 se muestran los análisis químicos de los boratos naturales empleados, colemanita y ulexita.

Cabe señalar que, en los boratos naturales, colemanita y ulexita, se han encontrado además de los elementos propios del mineral puro, Boro, sodio y calcio, otros elementos en bajas proporciones, las impurezas más significativas halladas han sido: Si, Fe, Mg, As, Sr y S.

Tabla 2.3 Análisis químico por fluorescencia de rayos X de la colemanita.

Determinación (en g%)	PPC	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	SO_3	SrO	Fe_2O_3	K_2O	As_2O_3
colemanita	28,06	49,314	11,544	2,871	2,727	1,815	1,625	1,301	0,595	0,149

Tabla 2.4 Análisis químico por fluorescencia de rayos X de la ulexita.

Determinación (en g%)	PPC	CaO	Na_2O	SiO_2	SrO	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	As_2O_3	SO_3
Ulexita	4,17	63,508	21,986	5,174	2,337	1,065	0,843	0,329	0,025	0,023

2.3.3.4. Análisis mineralógico por DRX

Los difractogramas de las fuentes oxídicas de Boro se muestran a continuación, en todos los casos se observan los picos de las fases correspondientes (figura 2.15).

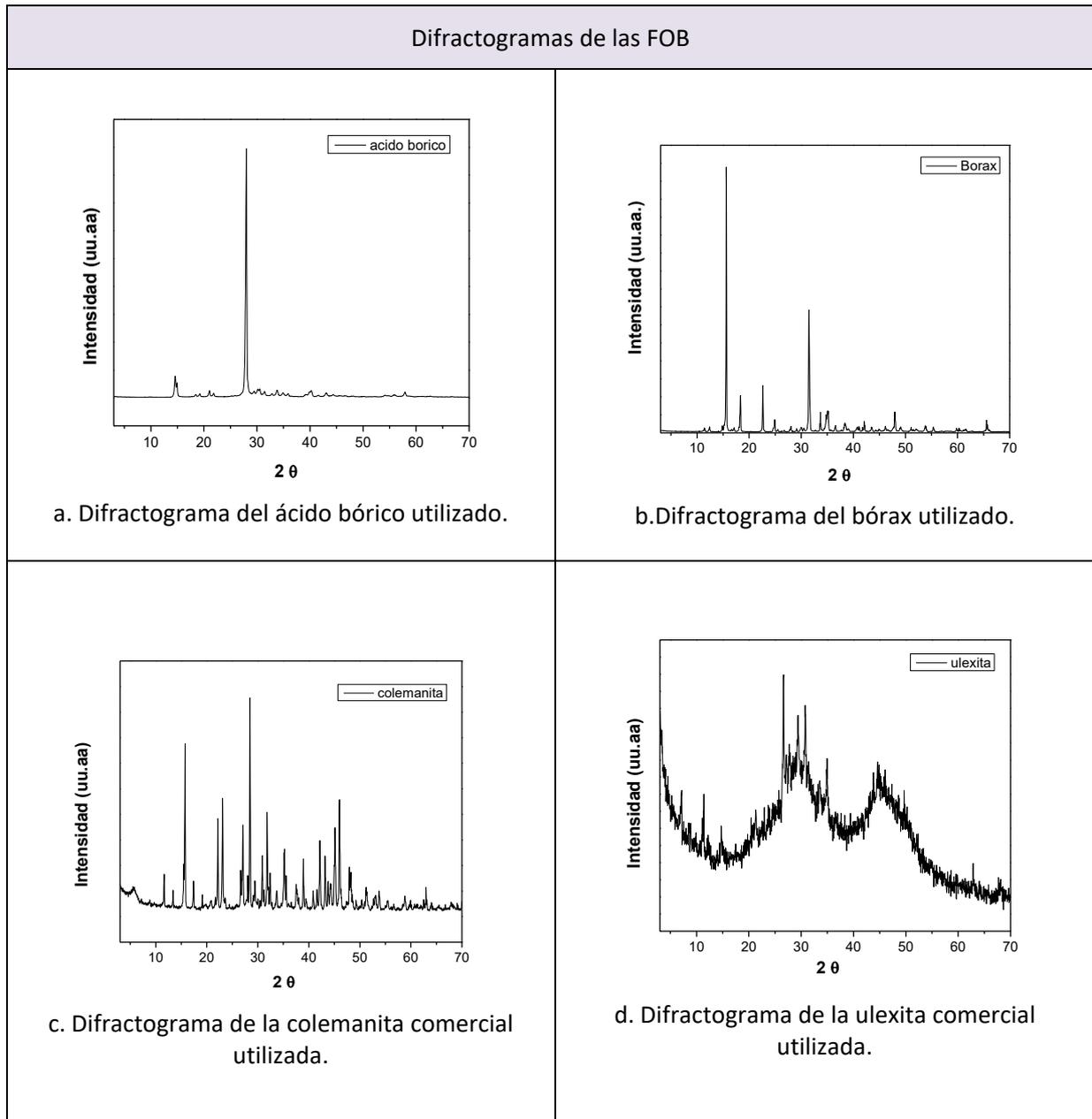


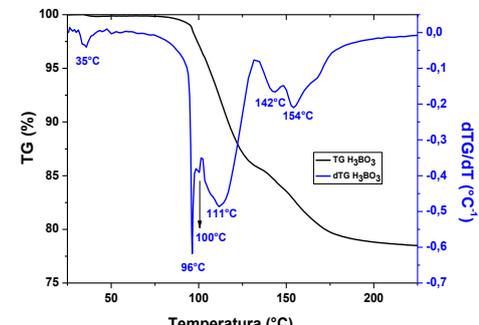
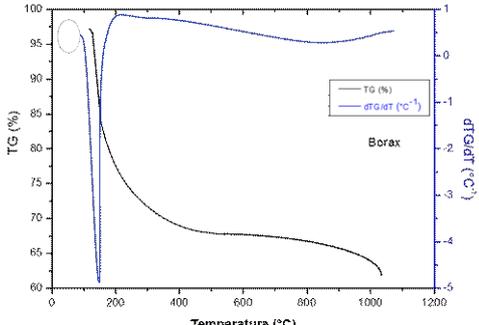
Figura 2.15 Patrones de difracción de los boratos estudiados a. Ácido bórico – b. bórax – c. colemanita – d. ulexita

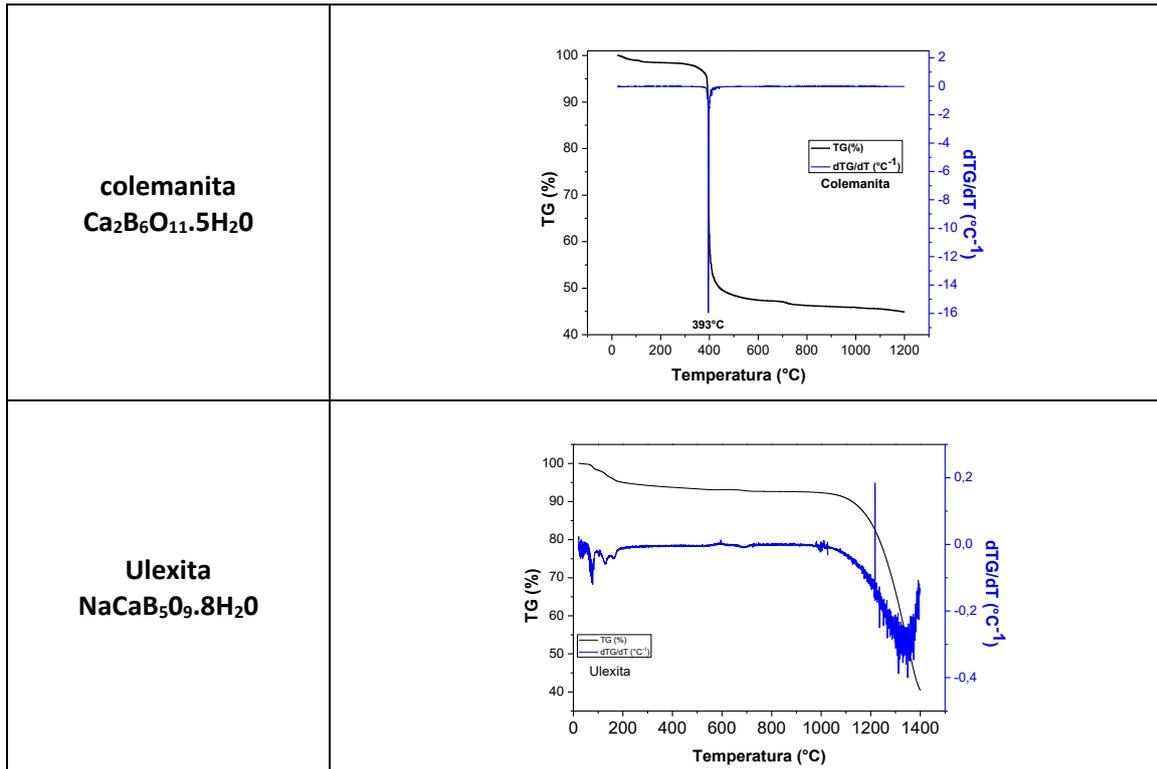
2.3.3.5. Análisis termogravimétrico (TG) y análisis térmico diferencial (ATD)

Se realizó un estudio del comportamiento térmico de las fuentes oxídicas de Boro. En la tabla 2.5 se muestran los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico de cada una de las muestras. En los boratos sintéticos estudiados la pérdida de agua de cristalización se produce entre 25 - 500 °C, lo cual coincide con los valores teóricos. En el caso de los boratos naturales la pérdida de agua de constitución depende de la mineralogía de éstos. En el caso de la ulexita la pérdida se produce a temperaturas inferiores a 350 °C, mientras que, en la colemanita, dicha pérdida tiene lugar entre 300 y 500 °C. En lo que respecta a los procesos térmicos que sufren los boratos, son de tres tipos: deshidrataciones, cristalizaciones y fusiones (Gazulla et al. 2005; Bayca 2009; Akpinar et al. 2017a).

Cabe destacar el gran porcentaje de agua que contienen los boratos.

Tabla 2.5 Análisis termogravimétrico de las fuentes de Boro utilizadas

Fuente de Boro	Termogravimetría (TG)
<p style="text-align: center;">Ácido bórico H_3BO_3</p>	
<p style="text-align: center;">Bórax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$</p>	



2.3.4. Fuentes no oxídicas de Boro (FNOB): Carburo y nitruro de Boro.

Las fuentes no oxídicas de Boro, carburo de Boro B_4C y nitruro de Boro BN fueron obtenidas por: Proveedor MK nano. A continuación se describe la ficha técnica que aporta el grado de pureza y el tamaño de partícula.

El carburo de Boro comercial empleado presento un tamaño de partícula de 50 nm y 99% de pureza. Por otro lado, el tamaño de partícula del nitruro de Boro utilizado fue de 50 μm y la pureza de 99%.

2.4. Método de procesamiento de los materiales

La técnica de procesamiento empleada fue el conformado por prensado uniaxial y la sinterización directa.

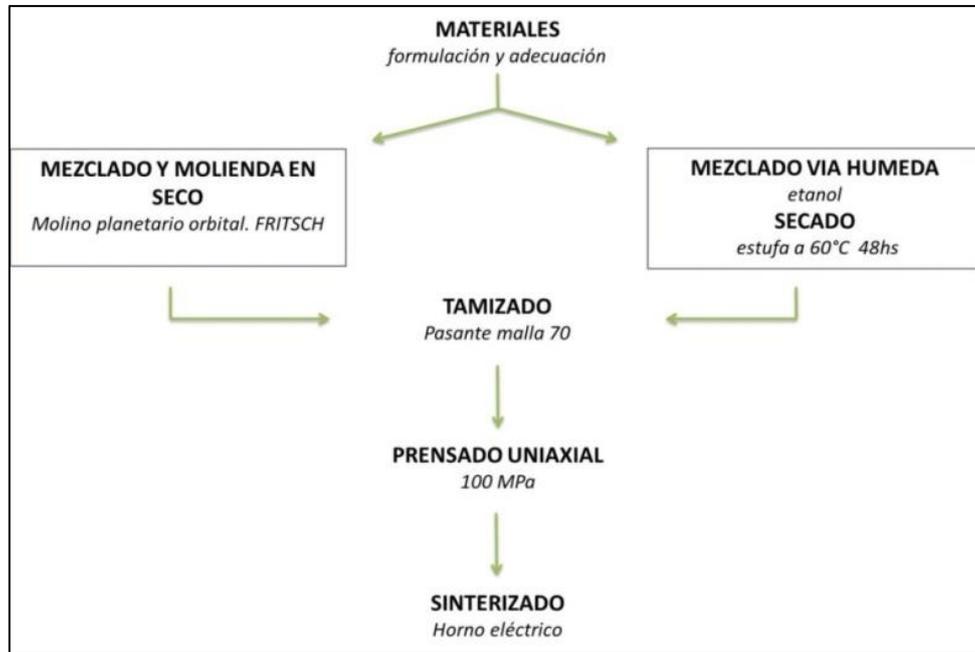


Figura 2. 16 Procesamiento de los materiales a escala laboratorio.

Las materias primas fueron caracterizadas mediante análisis químico, distribución de tamaño de partícula, difracción de Rayos X (DRX) y el método de refinamiento estructural de Rietveld.

La caracterización física de los materiales se realizó mediante la evaluación de densidades, porosidades y dilatometría.

La caracterización de las fases cristalinas y microestructura mediante DRX, SEM, porosimetría de intrusión de mercurio y el método de Rietveld.

Se estudiaron y evaluaron propiedades mecánicas (compresión diametral) de los materiales elaborados.

La figura 2.16 muestra un diagrama de flujo que esquematiza y lista la metodología de estudio y la figura 2.17 las técnicas empleadas para el control del procesamiento de los cerámicos modelos y la caracterización de los cerámicos resultantes.

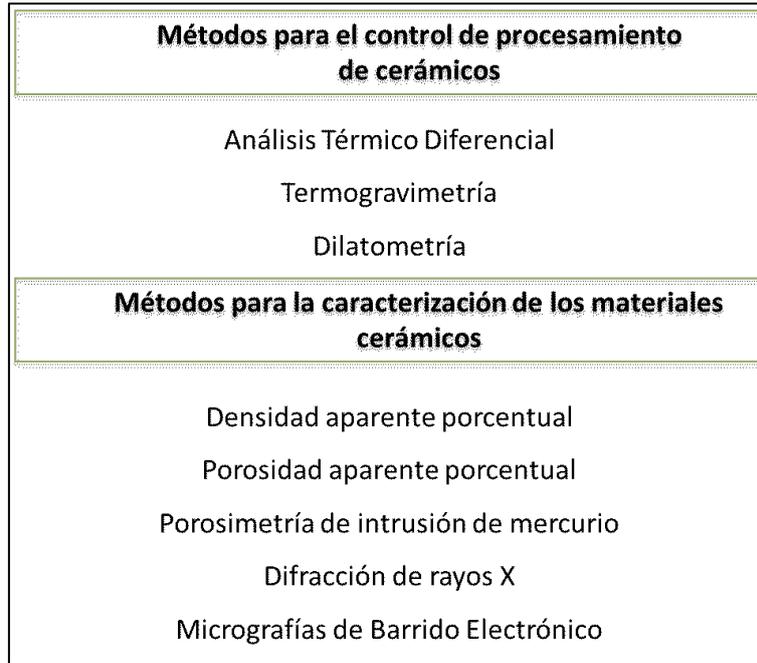


Figura 2. 17 Métodos para el control de procesamiento y caracterización de los materiales cerámicos

2.4.1. Mezclado y homogenización

2.4.1.1. Molienda por atrición

Con el objetivo disminuir el tamaño de partícula del material de partida se procedió a su molienda por atrición en vía húmeda.

El molino de atrición usado tiene un volumen de molienda efectivo de 78 cm^3 que es la tercera parte del volumen del molino (234 cm^3), el 30 % lo ocupan las bolas de molienda de zirconia y el resto el material a moler, así como el medio de molienda (alcohol Isopropílico), en el caso de los materiales de zirconia. En este caso la velocidad de rotación fue 800 rpm, el objetivo de aumentar la velocidad es producir mayor impacto entre las esferas de zirconia, las mezclas fueron sometidas a este régimen durante 4 h durante el cual se tomaron muestras a cada hora para medir su distribución de tamaño de partículas.

Cabe aclarar que el molino atrición se usó para el procesamiento de los materiales de la sección 3.3 Procesamiento de materiales estructurales densos basados en borato de aluminio

2.4.1.2. Molienda en molino planetario

El molino planetario empleado es un molino de bolas planetario de hasta 1100 RPM. Marca Fritsch modelo 7- Premium Line, Alemania. Tanto las jarras de (85 ml) como los elementos molidores (10 mm de diámetro, 10 unidades) empleados fueron de zirconia tetragonal (Gauna

et al. 2017). Todas las moliendas de 10 gramos, fueron realizadas en seco; debido a la solubilidad de los boratos tanto en agua como en algunos solventes orgánicos (Perry and Green 2008; Demirkiran 2008). En particular se realizaron tratamientos a 450 RPM de 10 minutos. Con pausas cada 10 minutos para homogenizar las muestras, con espátula.

2.4.2. Prensado uniaxial

El prensado es un proceso mediante el cual los polvos cerámicos confinados en un molde rígido son compactados mediante la aplicación de presión.

En el prensado uniaxial, la presión se aplica en una única dirección mediante un pistón o émbolo rígido. Es un proceso de elevada capacidad de producción y fácil de automatizar. Las etapas generales en el prensado son:

- Llenado del molde
- Compactación y conformado de la pieza
- Extracción de la pieza

Los polvos cerámicos deben tener una distribución granulométrica y de tamaño de partícula tal que den lugar al menor número posible de huecos entre ellos, después de la compactación mediante prensado. Con ello se consigue la máxima densidad en verde (Díaz Rodríguez y col. 2009).

En nuestro caso se utilizaron las granulometrías de origen o provenientes del proceso de molienda.

El conformado de mezcla de los polvos de:

Alúmina -ácido bórico (Capítulo 3)

Arcillas – ácido bórico (Capítulo 4)

Arcillas – FOB (Capítulo 5)

Se realizaron mediante prensado uniaxial, las mezclas se colocaron en un molde cilíndrico provisto de un embolo lográndose la compactación mediante la aplicación de una presión de 100 MPa. De este modo se obtuvieron compactos con geometría de discos de 1,5 cm de diámetro.

2.4.3. Sinterización

El sinterizado es esencialmente un proceso físico que consiste en el tratamiento térmico con o sin aplicación de presión externa de un polvo (aglomerado de partículas finas) de modo de producir un cuerpo cerámico denso y resistente.

La temperatura del tratamiento térmico debe ser eficaz para estimular los mecanismos de transporte de materia que conllevan a la densificación requerida. Durante dicho proceso es posible que ocurra también reacción química entre los componentes del sistema tal es el caso de las mezclas de alúmina y ácido bórico.

En el estudio del sinterizado de un material cerámico resulta fundamental entender cómo influyen determinadas variables de proceso, siendo las principales: la temperatura, la presión aplicada, el tamaño de partícula y la atmósfera gaseosa del equipo donde se realiza el proceso. Estas variables pueden ser controladas. Sin embargo, otras variables que resultan difíciles de controlar inciden igualmente de manera significativa en el sinterizado, como es el caso de las características del polvo (por ejemplo, grado de pureza) y el empaquetamiento de partículas. Las mezclas previamente compactadas por prensado uniaxial se sinterizaron en horno eléctrico programable, Thermolyne, provisto de elementos calefactores de Si_2Mo .

Se realizaron diferentes programas de acuerdo con el sistema abordado, la rampa de calentamiento utilizada fue de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, las temperaturas máximas comprendieron el rango de 1100 a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ en todos los casos, lo que varió fue el tiempo de permanencia en la temperatura máxima (la meseta). Para el caso del procesamiento de los materiales de borato de aluminio (Capítulo 3, sección 3.2 y 3.3) la permanencia fue de 1h, luego para el estudio de la sinterabilidad de los materiales de borato de aluminio (Capítulo 3, sección 3.4) la meseta formo parte de la variable de procesamiento, entre 2, 5 y 10 h.

Finalmente, para los sistemas basados en arcilla (Capítulos 4, 5 y 6) la permanencia fue de 30 minutos. El enfriamiento fue natural en todos los casos.

Segunda parte

Resultados

Capítulo 3.

Estrategias de procesamiento de borato de aluminio: $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$

3.1. Introducción

En los últimos años, nano-estructuras unidimensionales como nanorods, nanohilos y nanotubos (Lieber 1998), han atraído gran interés debido a sus propiedades únicas y aplicaciones prometedoras en electrónica, fotónica, bioquímica, etc. (Lee et al. 2010; Zhang et al. 2010; Hou et al. 2017; Bak et al. 2018; Segawa and Hirotsaki 2018). Teniendo en cuenta el importante papel desempeñado por los compuestos cerámicos que son reforzados con agujas tradicionales, en las aplicaciones comerciales actuales (Feng et al. 2008; Martínez-Hernández et al. 2010; Chen et al. 2017), las fibras de SiC son particularmente interesantes y se usan ampliamente para fortalecer materiales compuestos quebradizos. Sin embargo, las nanoestructuras de SiC tienen algunos inconvenientes, tales como la sensibilidad a la oxidación a altas temperaturas, alto costo, etc. Por lo tanto, ha habido un interés considerable en desarrollar nuevos materiales “*nanowhisker*” con buenas propiedades y más económicos. Los nanowhiskers de borato de aluminio cumplen con estas expectativas en base a sus excelentes propiedades mecánicas, estabilidad a la temperatura, bajo coeficiente de expansión térmica, inercia química y un costo significativamente menor en comparación con las fibras de SiC.

Se adoptaron diversos métodos para sintetizar agujas de borato de aluminio, como el crecimiento catalítico, las evaporaciones térmicas, sol gel (Liu et al. 2003; Gupta et al. 2012; Peng et al. 2013). Sin embargo, estos métodos se asociaron con altas temperaturas de procesamiento, el empleo de catalizadores, que conducen a problemas en la producción a escala y un alto consumo de energía.

En este capítulo se estudió la formación de agujas de borato de aluminio por reacción-sinterización a partir de ácido bórico y alúmina. Se estudiaron tres formulaciones (C1: 13; C2: 19,5 y C3: 26% en peso de B_2O_3) basadas en el diagrama de fase binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (figura 3.1). La composición C1 comprende a la estequiometría del $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$, la C3 al compuesto $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, mientras que la C2 es una composición intermedia entre ambos compuestos.

Para confirmar la formación de boratos, se realizó el análisis térmico diferencial y el análisis termogravimétrico. Posteriormente, se elaboraron probetas en forma de disco prensadas uniaxialmente a cuatro temperaturas por encima de la temperatura de formación. Las propiedades texturales de los materiales resultantes se evaluaron mediante el método de Arquímedes, esto permitió evaluar el seguimiento de los procesos de sinterización. El grado de formación de borato se confirmó mediante difracción de rayos X y el método de Rietveld. Las microestructuras desarrolladas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido y porosimetría de intrusión de mercurio, finalmente se evaluó el comportamiento frente a la compresión diametral.

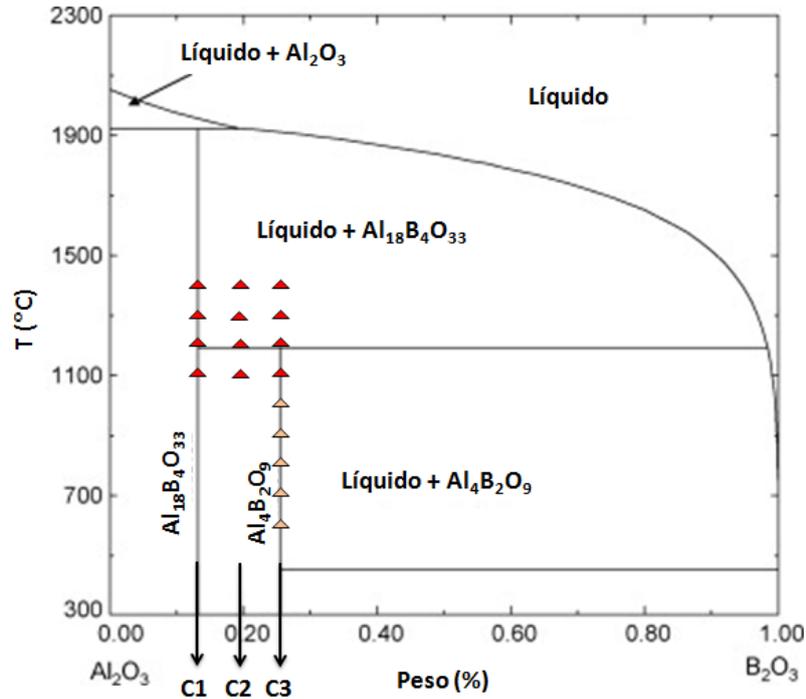


Figura 3.1 Diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$, donde se ubican los materiales desarrollados con triángulos rojos.

3.2. Procesamiento de materiales del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$.

3.2.1. Comportamiento y análisis térmico del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$.

Las medidas de análisis térmico diferencial (ATD) se llevaron a cabo simultáneamente con la termogravimetría (TG). La figura 3.2 muestra las curvas de ATD de los polvos mezclados, donde las relaciones son de 13, 19,5 y 26 % en peso de B_2O_3 en alúmina, nombradas C1, C2 y C3 respectivamente en base al diagrama de fases (figura 3.1).

Los dos picos iniciales endotérmicos y consecutivos situados en el rango de temperaturas entre 100 y 160 $^{\circ}\text{C}$ se atribuyen a la deshidratación y posterior fusión del ácido bórico. Más adelante, entre 650 y 900 $^{\circ}\text{C}$ se observan dos señales térmicas amplias y difíciles de identificar asociadas con las formaciones de borato de aluminio en las tres composiciones. Un segundo diagrama con una escala ampliada se muestra en el lado derecho de la figura 3.2 para ilustrar estas señales.

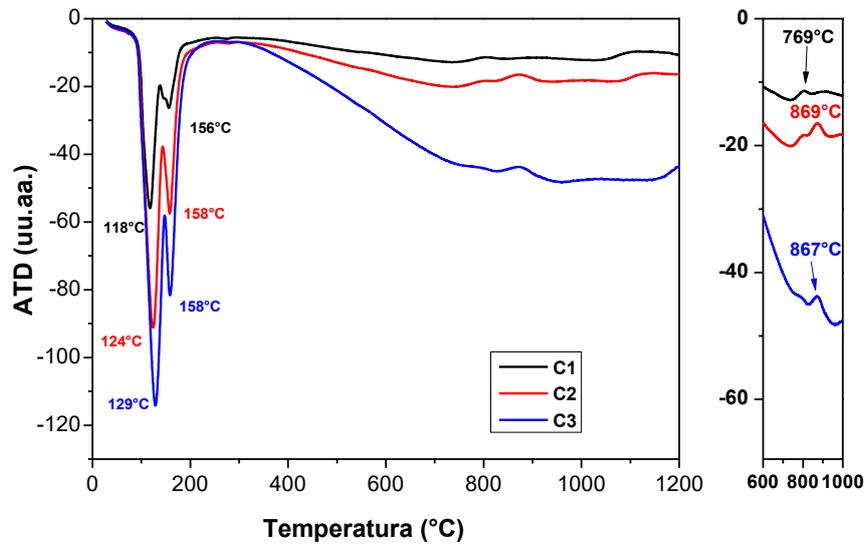


Figura 3.2 Curvas de análisis térmico diferencial (ATD) de las composiciones C1, C2 y C3 y escala ampliada en el lado derecho.

La curva TG de las tres proporciones estudiadas se muestra en la figura 3.3 como era de esperar, la pérdida de masa de varias etapas se puede observar en las tres curvas. Estas pérdidas de masa corresponden a la pérdida de agua y son proporcionales a la cantidad de ácido en las mezclas. No se observó ningún otro cambio importante en el termograma. Podría decirse que la cantidad de evaporación de óxido de Boro durante el tratamiento térmico es nula o insignificante hasta 1150 °C.

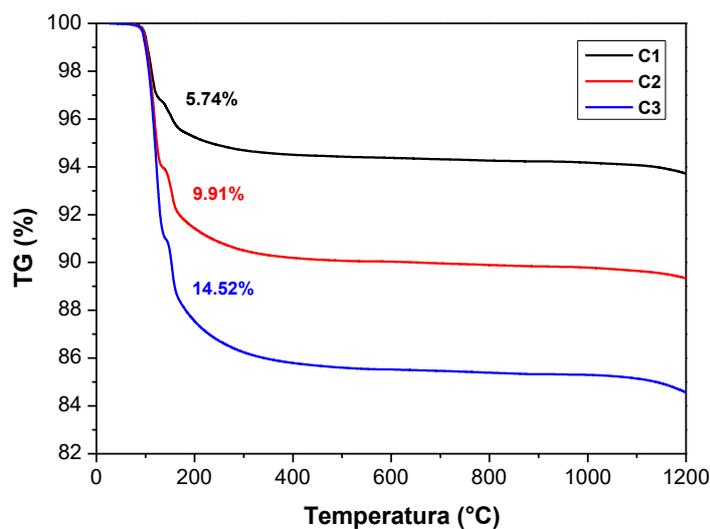


Figura 3.3 TG de las mezclas de ácido alúmina-ácido bórico (composiciones C1, C2 y C3); pérdidas de masa corresponden a la descomposición del ácido bórico.

3.2.2. Evolución de las propiedades texturales en función de la composición y la temperatura.

Se realizaron discos de 1,5 cm de diámetro por prensado uniaxial (100 MPa), el sinterizado se realizó en horno eléctrico, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min durante una hora.

Los materiales obtenidos luego del tratamiento térmico presentaron bajo grado de sinterización, que es consistente con lo reportado en la literatura; se obtienen materiales de alta porosidad debido a la formación de agujas de borato de aluminio [(Suganuma et al. 1991a; Ray 1992; Yoshida et al. 1999; Cheng et al. 2004; Li and Chang 2006; Peng et al. 2006). Con el fin de estudiar el comportamiento de sinterización y la microestructura desarrollada en esta familia de materiales, se realizaron tres ensayos diferentes. En primer lugar, la densidad volumétrica que se calculó a partir de la relación masa: volumen. Luego, se comparó la contracción diametral; la estabilidad dimensional de las probetas permitió esta medición; el tercer ensayo fue el análisis típico de Arquímedes. Los valores de porosidad abierta se enumeran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Porosidad abierta de los materiales estudiados, por el método de Arquímedes.

Temperatura de sinterización(°C)	Porosidad abierta (%)		
	C1	C2	C3
1100	42,0	37,4	46,5
1200	43,5	38,9	47,0
1300	39,3	36,0	45,4
1400	40,7	40,0	47,0

Los valores de los parámetros de sinterización (tablas 3.1 y 3.2) revelan que el tratamiento térmico de las mezclas de ácido bórico – alúmina no puede definirse como un proceso de sinterización estricto. Por lo tanto, se obtendrá una microestructura porosa, y la microestructura estará relacionada con el tamaño de partícula de los polvos de partida (por debajo de 2,5 μm en ambos casos). Esta microestructura porosa será una característica clave para las posibles aplicaciones de esta familia de materiales. Las densidades volumétricas logradas (tabla 3.2) estuvieron entre 1,69 y 1,94 g/cm^3 . Los valores obtenidos siguieron la secuencia $\text{C1} > \text{C2} > \text{C3}$ en el rango estudiado (1100-1400 °C). El valor para cada composición no se vio afectado por la temperatura máxima de sinterización en el rango explorado. De hecho, la desviación fue inferior a 0.05 g/cm^3 . Los valores de porosidad abierta (tabla 3.1); están entre

35% y 50% dentro de los rangos de composición y temperatura estudiados. Los valores de contracción y densidad volumétrica no se vieron significativamente afectados por la temperatura final del tratamiento térmico. Particularmente, la porosidad abierta presentó la siguiente secuencia: $\text{C3} > \text{C1} > \text{C2}$. Las mezclas estequiométricas con un mayor contenido de Boro mostraron la mayor porosidad, casi el 50%.

Tabla 3.2 Contracción relativa y densidad volumétrica de los materiales estudiados.

Temperatura de Sinterización (°C)	Contracción relativa (%)			Densidad volumétrica (g/cm ³)		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3
1100	2,3	2,4	2,4	1,87	1,77	1,70
1200	2,0	2,3	2,3	1,93	1,76	1,78
1300	2,3	2,5	2,5	1,91	1,77	1,75
1400	1,5	2,5	2,4	1,94	1,78	1,69

3.2.3. Fases cristalinas formadas en función del contenido de H_3BO_3 y la temperatura.

3.2.3.1. Difracción de rayos X de las mezclas de alúmina-ácido bórico después de los tratamientos térmicos.

Con el fin de elucidar la formación de borato, se realizó un análisis de difracción de rayos X de las muestras en función de la temperatura de sinterización, solo para la composición de C3. La figura 3.4 muestra los patrones de DRX de las muestras registradas en el rango de 600- 1400 °C. En general, los picos identificados corresponden a la alúmina (corindón, PDF 00-046-1212) y los dos boratos de aluminio $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ (PDF 00-032-0003) y $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ (PDF 01-079-1477) (Mazza et al. 1992; Lührs et al. 2012). También se detectó algo de ácido bórico (PDF 00-030-0199) después de tratamientos térmicos a baja temperatura (600 y 700 °C). Se detectó óxido bórico B_2O_3 (PDF 01-076-1655) en el material sinterizado a 800 °C.

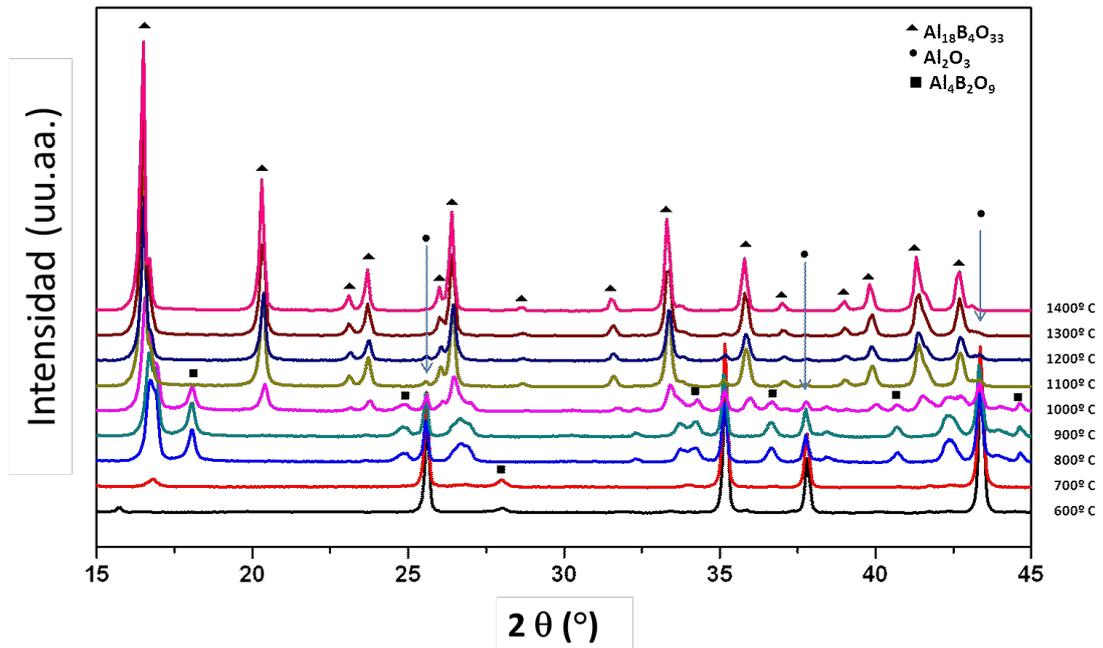


Figura 3.4 Difractogramas de la composición C3 de 600 a 1400 °C.

Las muestras a 800 y 900 °C presentaron alúmina y solo uno de los boratos ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$). Después de los tratamientos a 1000 °C, pudieron detectarse los picos de ambos boratos ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ y $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$). Finalmente, los materiales sinterizados a temperaturas más altas solo mostraron los picos de difracción de $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ junto con algo de alúmina sin reaccionar. La ausencia de la típica banda amorfa evidencia la falta de una cantidad importante de óxido de Boro amorfo no reaccionado en el material resultante (Rice 1998; Atasoy 2010). Se observan picos de alúmina; esto puede explicarse por una alta concentración local de alúmina que podría estar fuera de la condición de equilibrio en el diagrama de fases, como se esperaba, o por la pequeña evaporación de óxido de Boro, y por las discrepancias estequiométricas para los boratos de aluminio descritos en trabajos recientes (Fischer and Schneider 2008; Fisch et al. 2011b).

Con el fin de ilustrar la desaparición de la alúmina y las formaciones de borato después de los diferentes tratamientos térmicos, se muestra en la figura 3.5 los picos principales de estas fases. Como puede observarse la formación de los boratos comienza entre 600 y 700 °C, la fase de alúmina decrece a expensas del gradual crecimiento de los boratos, $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ y $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$.

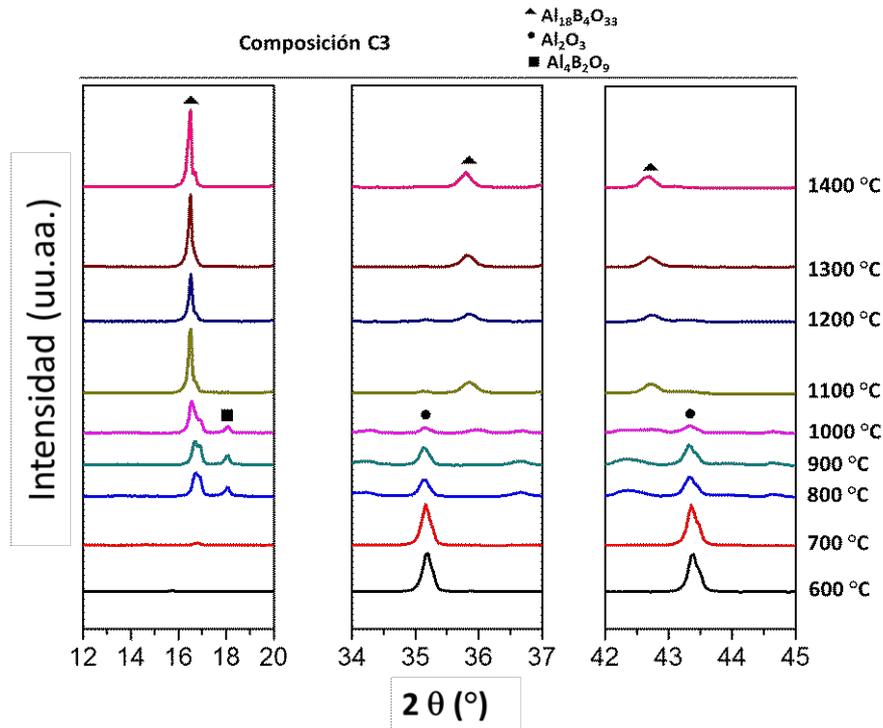


Figura 3.5 Patrones de difracción de rayos X, mostrando los picos principales de cada fase.

El mecanismo propuesto implica la disolución de alúmina en el fundido de óxido de Boro, y la cristalización consecutiva de los boratos ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ y $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$) en la morfología de aguja. Aparentemente, el primer borato ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$) es un intermedio en la evolución térmica de la mezcla C3. La cinética de esta reacción se describió parcialmente en otro trabajo (Suganuma et al. 1991a). La formación del intermediario estaría relacionada con la viscosidad de la masa fundida a base de Boro; a temperaturas más altas, las viscosidades más bajas permitirían la disolución y la cristalización de los boratos durante el tratamiento térmico, que se realizó a 5 °C / min y con un tiempo de permanencia de 60 minutos.

3.2.3.2. Fases cristalinas de los materiales desarrollados a partir del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$

Se realizó el refinamiento de Rietveld en los patrones de difracción de rayos X para las tres composiciones abordadas (C1, C2 y C3) en el rango de 1100-1400 °C. Los parámetros de Rwp (factor R de perfil ponderado) obtenidos en los 12 refinamientos fueron en todos los casos, inferiores a 15.0, lo que indica la bondad de los refinamientos. La cuantificación de las fases se expone en la figura 3.6. Las estructuras refinadas corresponden a los códigos PDF en la sección 3.1.3.1. Fisch y col. descubrieron que las estequiometrías reales podrían diferir de ellas (Fisch et al. 2011b). Pero en este análisis, esas diferencias fueron descuidadas para evaluar todo el proceso de formación. C2 y C3 presentaron un comportamiento similar, mientras que el

comportamiento observado para C1 fue diferente. Para C2 y C3, se logró una alta formación de $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ (más del 90%). La cantidad de Al_2O_3 y $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ sin reaccionar fue baja y en general disminuyó con la temperatura máxima. Además, la conversión de C3 fue ligeramente mayor que la de C2. Sin embargo, en C1 se cuantificó una cantidad importante (alrededor del 60%) de alúmina sin reaccionar. La formación de $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ fue solo aproximadamente del 40%. Solo se detectaron trazas de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ para los materiales C1 a 1100 y 1200 ° C. Dado que las estequiometrías reales de estos boratos de aluminio permanecen indeterminadas, se pudieron encontrar algunas discrepancias entre la proporción inicial de Boro-alúmina y las proporciones evaluadas (suponiendo una estequiometría perfecta). El objetivo del análisis realizado fue ilustrar el progreso de la formación de borato de aluminio.

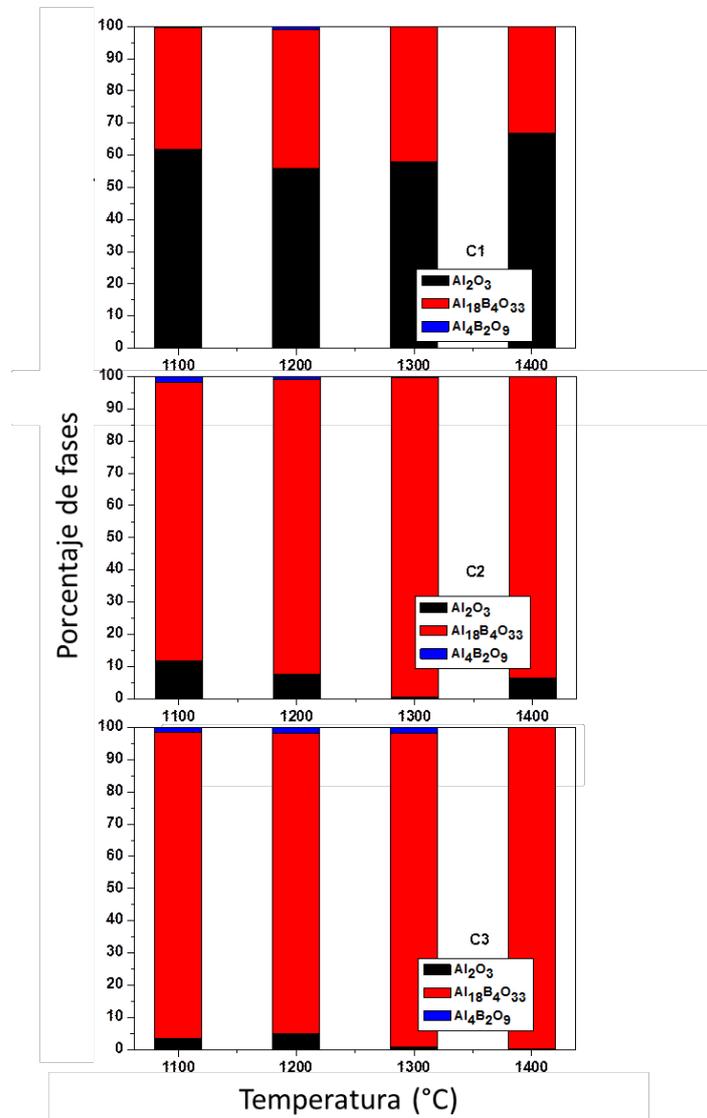


Figura 3.6 Cuantificación de las fases cristalinas de los materiales desarrollados, el efecto de la composición inicial y la temperatura de calcinación.

3.2.4. Microestructura de los materiales obtenidos por microscopía electrónica de barrido.

3.2.4.1. Análisis microestructural, microscopía electrónica de barrido (SEM), y efecto de la composición.

La porosidad de los materiales se encuentra en el rango del 35 – 50% y se vio afectada por la composición inicial, siguiendo la secuencia $C3 > C1 > C2$. La figura 3.7 muestra las imágenes SEM de los materiales C1, C2 y C3 calcinados a 1200 °C con cuatro aumentos diferentes. La morfología del tipo aguja se puede identificar en los tres materiales. En este caso, el efecto de la relación alúmina: Boro es evidente; algunas partículas de alúmina sin reaccionar son embebidas en la matriz de agujas de los materiales C1; no así para el material C3 con el mayor contenido de Boro. El espesor de la aguja resultante se vio afectado después del tratamiento térmico y también por la composición de partida; los materiales que tenían menos Boro disponible presentaron agujas más delgadas.

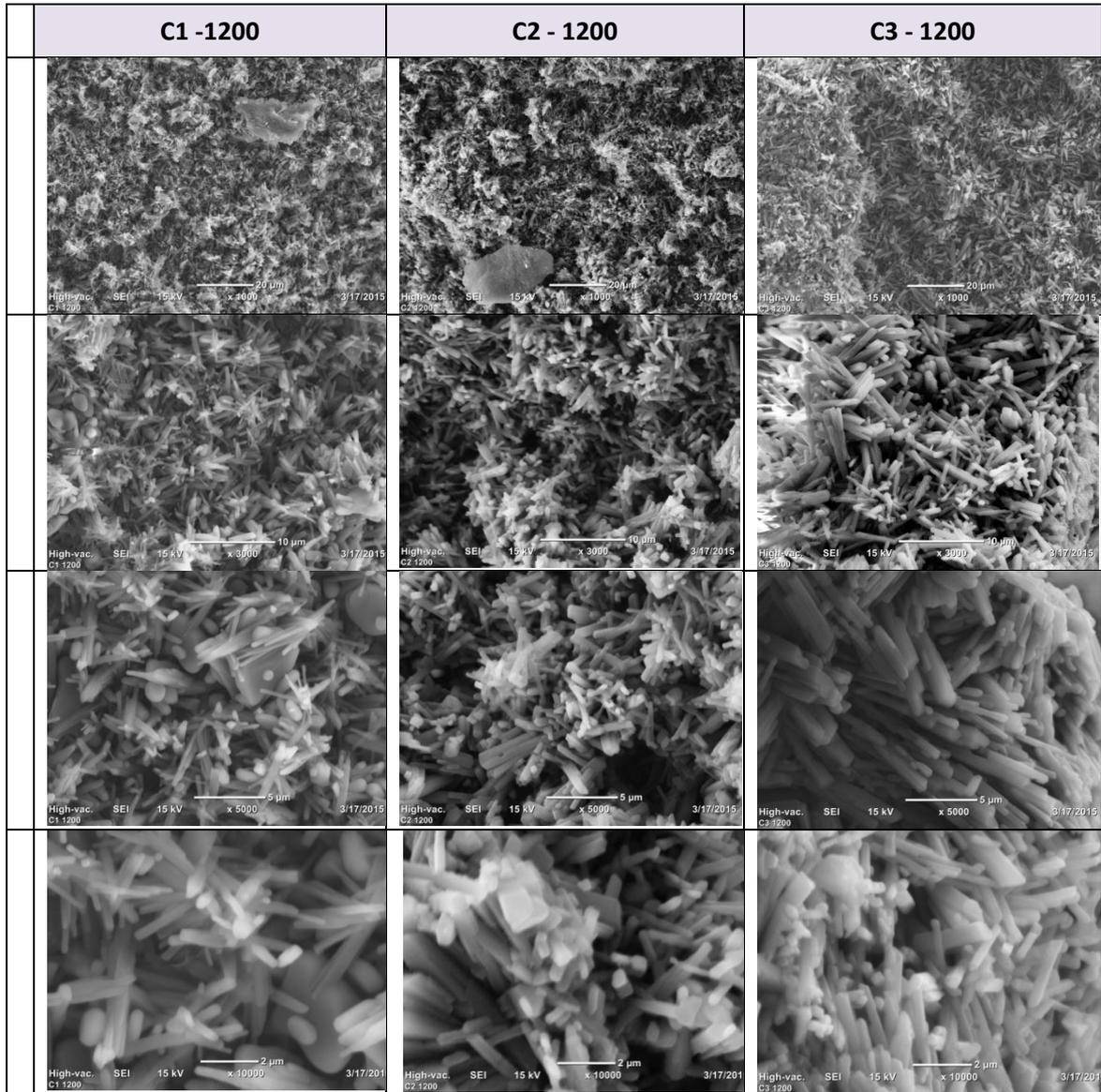


Figura 3.7 Imágenes SEM de los materiales C1, C2 y C3 a 1200°C y diferentes magnificaciones.

3.2.4.2. Análisis microestructural, microscopía electrónica de barrido (SEM), y efecto de la temperatura para la composición C3.

Las imágenes SEM de los materiales desarrollados a partir de la composición C3, sinterizados en el rango de 1100 a 1400 °C, se representan en la figura 3.8. Se puede observar la microestructura con presencia de porosidad evaluada por el método de Arquímedes (basados en estos resultados, se llevó adelante la molienda y sinterización de este material sección 3.3). A partir de estas imágenes, se pudo caracterizar la microestructura formada. Es evidente que se desarrolló la morfología tipo aguja en todos los materiales, la relación en el aspecto largo: ancho fue de al menos 20:1

La porosidad abierta medida corresponde al espacio que se genera entre las agujas. El grosor de la aguja fue relativamente homogéneo para cada material. Esta morfología fue reportada previamente (Ray 1992; Li et al. 1998; Yoshida et al. 1999; Li and Chang 2006; Peng et al. 2013; Huang et al. 2015) para boratos de aluminio y es consistente con la formación de borato observada después del análisis DRX.

Sin embargo, de los dos boratos identificados por DRX, no se logró diferenciarlos por el análisis microestructural; las partículas de alúmina sin reaccionar también fueron difíciles de observar en este material ya que su contenido era minoritario.

Las agujas no mostraron una dirección preferencial. Con respecto a morfología de las nano agujas, luego del tratamiento térmico a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ se desarrollaron en forma rectangular con secciones angulares, teniendo además una tendencia a superponerse entre sí.

Después de los tratamientos a térmicos a temperaturas superiores ($1200 - 1400\text{ }^\circ\text{C}$) la morfología se fue alisando gradualmente hasta formar agujas más grandes con sección redondeada. La relación de aspecto largo: ancho disminuyó cualitativamente con el aumento de temperatura de sinterización. Sin embargo, el espesor observado en todos los casos fue submicrónico.

El proceso de sinterización siempre fue local; la contracción de la muestra observada fue solo alrededor del 2%.

La configuración de la microestructura de las agujas entrelazadas conduce a un buen comportamiento mecánico, y esto, junto con una alta porosidad (50%) fomenta la aplicación de aislamiento térmico. Los materiales cerámicos porosos resultantes también pueden tener posibles aplicaciones de filtración. Finalmente, las microestructuras tienen alta área específica y podrían emplearse para catálisis heterogénea y usos de adsorción.

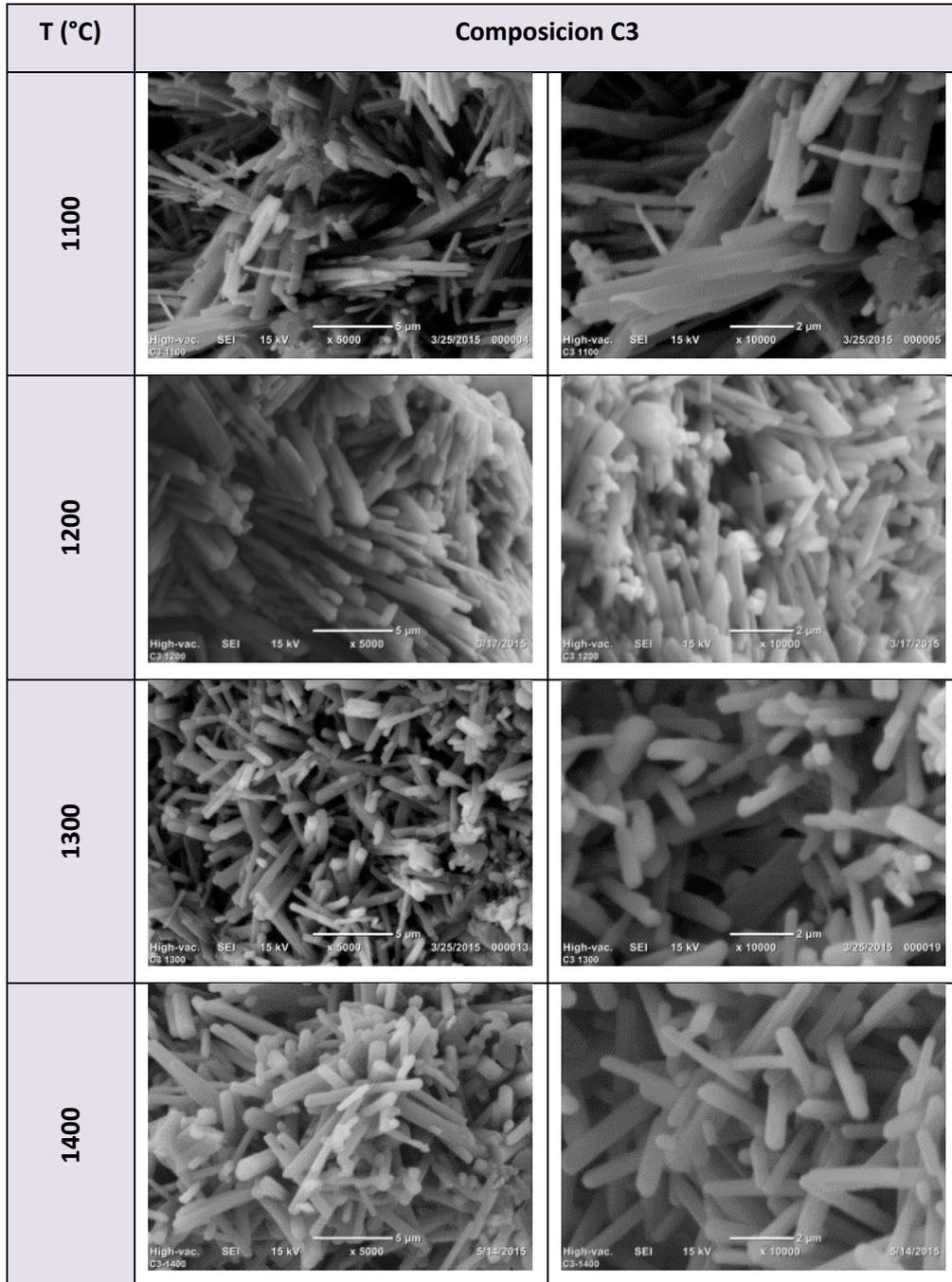


Figura 3.8 Imágenes SEM de la composición C3 a diferentes temperaturas.

3.2.4.3. Análisis microestructural a través de la porosimetría de intrusión de mercurio

Para analizar la microestructura de los materiales, se realizó la porosimetría de intrusión de mercurio a los materiales obtenidos a 1200 °C.

Las curvas obtenidas para estos cerámicos se representan en la figura 3.9.

Se observa que los tres materiales poseen un similar diámetro medio de poro, d_{50} , que se encuentra entre 500 y 600 nm. El material C1 -1200 presentó una distribución de tamaño de poro estrecha, mientras que los otros dos, C2-1200 y C3-1200, una distribución más amplia, debido al intertrabado de agujas de borato de aluminio.

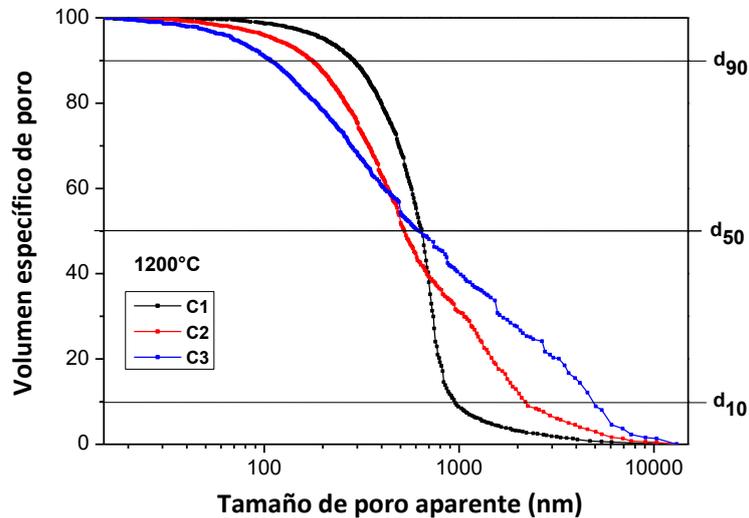


Figura 3.9 Distribución de tamaño de poros para los materiales obtenidos a 1200°C en función de la composición.

3.2.5. Evaluación de la compresión diametral de los materiales desarrollados a 1200 °C.

Para evaluar la posible aplicación de estos materiales porosos, se llevó a cabo una caracterización mecánica simple. Este comportamiento se verá afectado indudablemente por la microestructura desarrollada, con alta porosidad (alrededor del 50%) y el parcial sinterizado de agujas (de diámetro submicrónico), de tamaño homogéneo y sin orientación preferencial.

La caracterización mecánica se llevó a cabo para los materiales a partir de las tres composiciones estudiadas (C1, C2 y C3) sinterizados a 1200 ° C.

Se utilizaron siete muestras por material para la prueba de compresión. La resistencia a la compresión diametral (σ_d) se calculó a partir de estrés máximo (Ec. 2.10)) y el módulo elástico diametral (E_d) fue calculado a partir de la pendiente de la sección lineal final de la tensión-deformación de las curvas.

Las resistencias medias diametrales (σ_d) y la desviación se enumeran en tabla 3.3. La pendiente del rango lineal se calculó a partir de un ajuste lineal adecuado; la bondad del ajuste (R^2) fue superior a 99,5 en todos los casos. Las pendientes medias (E_d) junto con las desviaciones correspondientes también se muestran en la tabla 3.3. El E_d se relaciona con el módulo elástico

de Young del material y, como toda propiedad mecánica, se vería fuertemente afectada por la microestructura y particularmente por la porosidad del material, que, como se describe, es importante en estos materiales porosos (Rice 1996; Gómez et al. 2016). Como se esperaba para esta microestructura compleja en valores absolutos los E_d obtenidos están por debajo de la rigidez informada de los cristales de borato.

Evidentemente, la resistencia lograda alienta el uso de estos materiales para aplicaciones estructurales, especialmente debido a su relativa baja densidad y alta porosidad.

Tabla 3.3 Compresión diametral de los materiales sinterizados a 1200°C.

Composición	σ_d	Error	E_d	Error
	(MPa)		(MPa)	
C1	4.7	±0.6	270	±125
C2	16.2	±1.2	840	±150
C3	12.6	±1.3	860	±260

3.3. Comportamiento mecánico y microestructura de materiales porosos, compuestos de borato de aluminio C3: $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ y C1: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$.

La composición C2 es análoga en propiedades y comportamiento a la composición C3 ya que estas, presentan como fase mayoritaria borato de aluminio ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$), y C1 se trata de un compuesto alúmina – borato de aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$). En esta sección se evalúa y compara el comportamiento mecánico de dos tipos de materiales (C1 y C3); se compararon materiales cerámicos porosos monofásicos (C3: $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$) con cerámicos compuestos porosos (C1: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$) a 1200 y 1300°C.

En función a las variables de composición y temperatura los materiales se nombran de la siguiente manera: C1 – 1200; C1 – 1300; C3 – 1200; y C3 – 1300.

Los cuatro materiales presentan tamaño de grano comparable y porosidades aparentes análogas: en diámetro medio de poro ($\approx 0,7 \mu\text{m}$) y en fracción de volumen ($\approx 45\%$). El comportamiento mecánico se estudió mediante la prueba de compresión diametral a baja velocidad de desplazamiento y se explicó en términos de la textura, las características de la microestructura evaluadas por la porosimetría de intrusión de mercurio y la microscopía electrónica de barrido.

Las propiedades del conjunto de materiales estudiados se resumen en la tabla 3.4. La densidad aparente es de alrededor de $1,9 \text{ g/cm}^3$ para los materiales compuestos C1-1200 y C1 – 1300; y alrededor de $1,8 \text{ g/cm}^3$ para los materiales C3 -1200 y C3 - 1300.

El método de procesamiento y las propiedades que se exhiben en la tabla se encuentran detallados en la sección anterior.

Tabla 3.4 Propiedades de los materiales estudiados (C1 -1200; C1 – 1300; C3 – 1200 y C3 - 1300)

Muestra	Configuración microestructural	Temperatura de sinterización (°C)	Cont. inicial B ₂ O ₃ (% P/P)	Densidad volumétrica (g/cm ³)	Porosidad abierta (%)	Contenido de fases cristalinas (%)			Conductividad térmica efectiva* λ (W/m K)
						Al ₂ O ₃	Al ₁₈ B ₄ O ₃₃	Al ₄ B ₂ O ₉	
C1-1200	Composito Poroso	1200	13,0	1,93	43,5	55,8	43,1	1,1	6,4
C1-1300		1300		1,91	39,3	58	42,0	Trazas	6,9
C3 -1200	Monofase porosa	1200	26,0	1,78	47,0	5	93,3	1,7	2,9
C3 -1300		1300		1,75	45,4	0,7	97,4	1,9	2,7

*La conductividad térmica fue estimada mediante la ecuación: $\lambda = \sum \lambda_i V_i$ (Ecuación 3.1)

V_i : fracciones volumétricas evaluadas por el método de Rietveld

λ_i : conductividad térmica de cada fase cristalina

3.3.1. Distribución de tamaño de poros

Las distribuciones de tamaño de poro evaluadas se pueden observar en la figura 3.10 y la tabla 3.5 muestran los percentiles de tamaño de poro. El tamaño medio de poro es el mismo para los cuatro materiales estudiados (≈ 700 nm). Este hecho sostiene la hipótesis de comparación de todo el comportamiento llevada a cabo en este estudio. El ancho de distribución logrado es mayor para los materiales de una sola fase (C3). La distribución de C3-1200 es ligeramente más estrecha que C3-1300, casi por debajo de la micra. Vale la pena señalar que el tamaño de los poros es en todos los casos mayor a 100 nm. Esto aporta información importante para posibles aplicaciones de microfiltración. Por otro lado, se puede observar la aparición de una fracción de macroporos (2-5 μm) en los materiales C3: 20% para C3-1200 y 10% para C3-1300. De esto se puede deducir que la mayor coalescencia térmica (espesamiento) de las agujas de borato de aluminio da como resultado una disminución de la macroporosidad. No hay diferencias importantes entre C1-1200 y C1-1300.

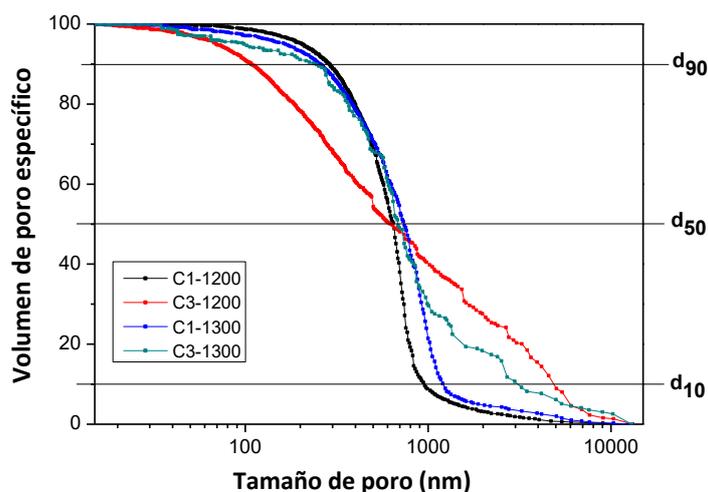


Figura 3.10 Distribución de tamaño de poros abiertos de los materiales estudiados por porosimetría de intrusión de mercurio.

Tabla 3.5 Diámetros de tamaño de poro de los materiales estudiados.

Muestra	d_{10} (nm)	d_{50} (nm)	d_{90} (nm)
C1 - 1200	960	643	300
C1 - 1300	1230	736	250
C3 - 1200	4960	643	110
C3 - 1300	3120	694	250

3.3.2. Análisis textural y microestructural

Como ya se mencionó, los valores de porosidad abierta de los materiales son comparables: $\approx 40\%$ para el C1 y $\approx 45\%$ para los materiales C3. La figura 3.11 muestra las imágenes SEM de los materiales C1-1200, C1-1300, C3-1200 y C3-1300 a dos magnificaciones diferentes. Se realizaron observaciones de fractura libre, recubiertas de oro. La morfología de aguja se puede identificar en los cuatro materiales.

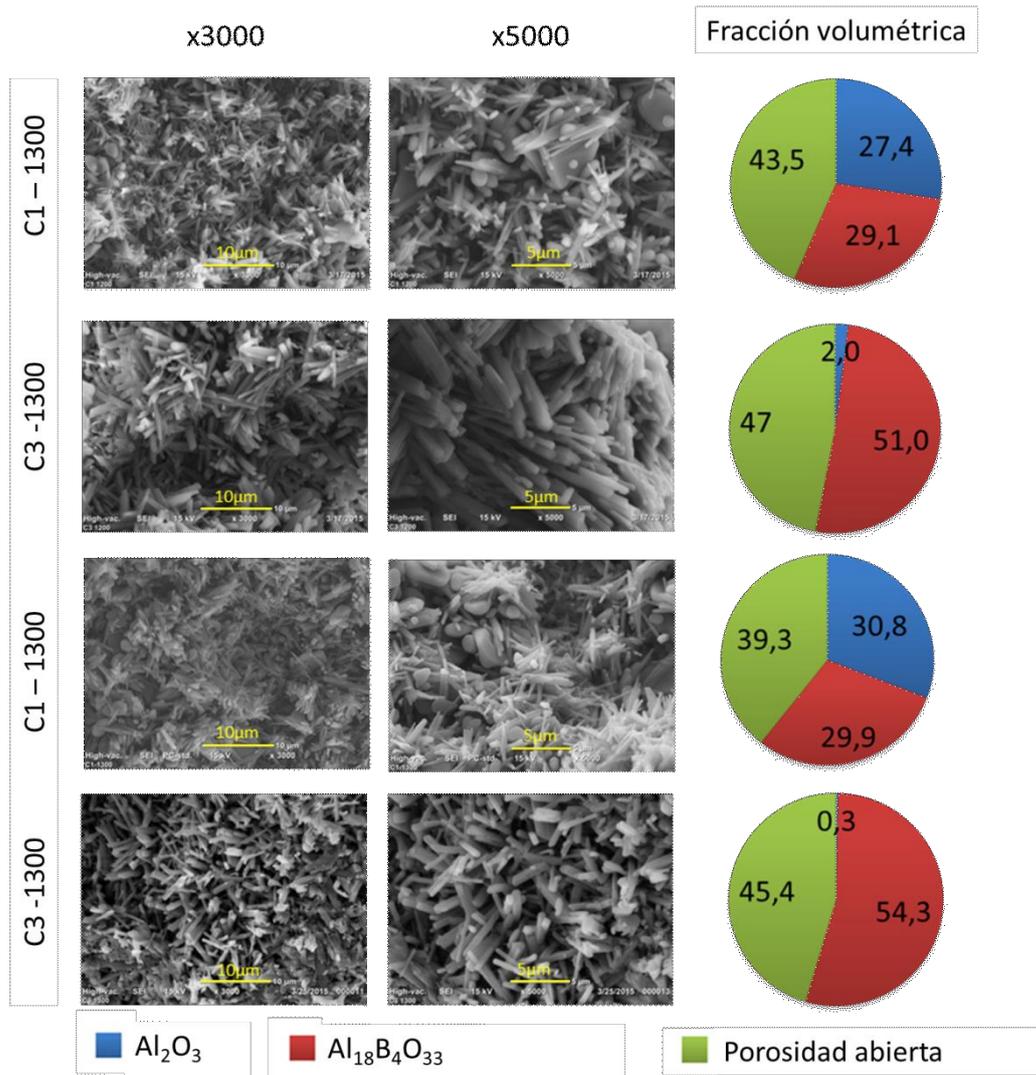


Figura 3.11 Microestructura y fracciones volumétricas de los materiales.

El efecto de la relación inicial de alúmina: Boro es evidente; una cantidad importante de partículas de alúmina redondeadas sin reaccionar se embeben en una matriz de agujas para los materiales C1. De hecho, hay un 50 % de alúmina en términos de fracción de volumen. Después de la cuantificación de las fases por el método de Rietveld, junto con las cifras de

porosidad abierta, se estimó la composición de la fracción de volumen de los materiales estudiados, que también se compara en la figura 3.11. Estos se estimaron asumiendo densidades teóricas de $3,95 \text{ g/cm}^3$ y $2,95 \text{ g/cm}^3$ para la alúmina y el borato de aluminio respectivamente. Los resultados observados están en concordancia con la microestructura observada.

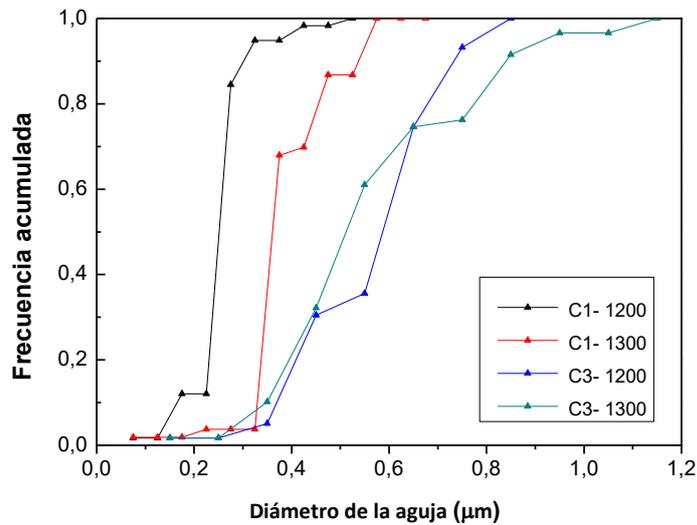


Figura 3.12 Distribución del tamaño del diámetro de las agujas de los materiales estudiados

En la figura 3.12, se evaluó el grosor de las agujas a partir de las imágenes SEM, mostradas en la figura 3.11. Ni la longitud de los granos de alúmina ni las agujas fueron posibles de evaluar con precisión. Los diámetros de aguja pertenecientes al material C3 (alrededor de $0,6 \mu\text{m}$) son equivalentes para los dos ciclos térmicos realizados. El diámetro de la aguja de los materiales C1 es aproximadamente la mitad de la obtenida en los materiales C3. El grosor de las agujas fue aumentando con la temperatura máxima del ciclo térmico en C1. El tamaño de grano de alúmina en el C1 está en el rango de $2-5 \mu\text{m}$ que está dentro del rango de tamaño de partícula de alúmina inicial, mostrando que las partículas de alúmina sin reaccionar no están involucradas en la formación química de la aguja de borato. El diámetro de la aguja en función de la distribución del tamaño medio de poro se representa gráficamente en la figura 3.13.

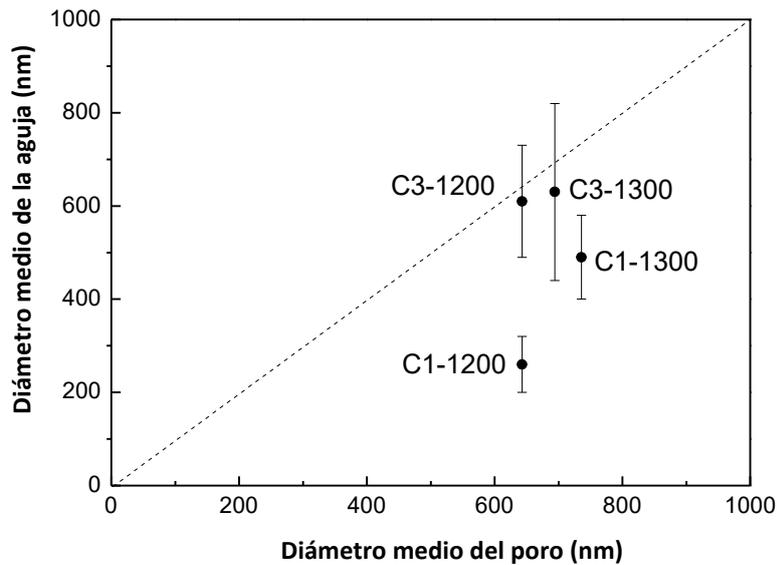


Figura 3.13 Diámetro medio de la aguja (D_a) en función del diámetro medio del poro (D_p); las líneas $D_a = D_p$ se traza en guiones.

Es bien conocido que en las microestructuras cerámicas el tamaño medio de poro generalmente se correlaciona con la distribución del tamaño de partícula. Este es definitivamente el caso de los materiales C3, donde el grosor de la aguja es equivalente a la distribución del tamaño de poro evaluada por la intrusión de mercurio (figura 3.10). Aparentemente, esto no está correlacionado con la longitud de la aguja, que es al menos veinte veces más grande que el diámetro. Por otro lado, los tamaños de granos de borato y alúmina de C1 varían en un orden de magnitud, que muestra el efecto de la presencia de partículas redondeadas de alúmina sin reaccionar de 2-5 μm . Del análisis textural - microestructural realizado (Secciones 3.1.2 y 3.1.4) se puede sostener que los parámetros microestructurales (porosidad – diámetro medio de poro) son equivalentes para las dos configuraciones microestructurales antagónicas (C1 y C3).

3.3.3. Comportamiento frente a la compresión diametral

En la figura 3.14 se muestran las curvas de tensión-deformación típicas para los materiales C1 y C3 a 1200 y 1300 $^{\circ}\text{C}$. La región inicial de las curvas tensión-deformación (figura 3.14) muestra un segmento no lineal que podría estar relacionado con varios factores: la disposición de la muestra en el sistema de carga, la distribución de la carga en la región de contacto de la carga y/o las deformaciones elásticas del sistema de carga (Sandoval et al. 2009, 2010). En esta región inicial, ϵ fue de hasta 0.0025 para los materiales calcinados a 1200 $^{\circ}\text{C}$ y hasta 0.0125 para los materiales calcinados a 1300 $^{\circ}\text{C}$. Para ambos materiales de C1 después de esta

primera región, se observó una respuesta casi lineal hasta la caída repentina de la carga debido al comportamiento frágil en el que la muestra colapso.

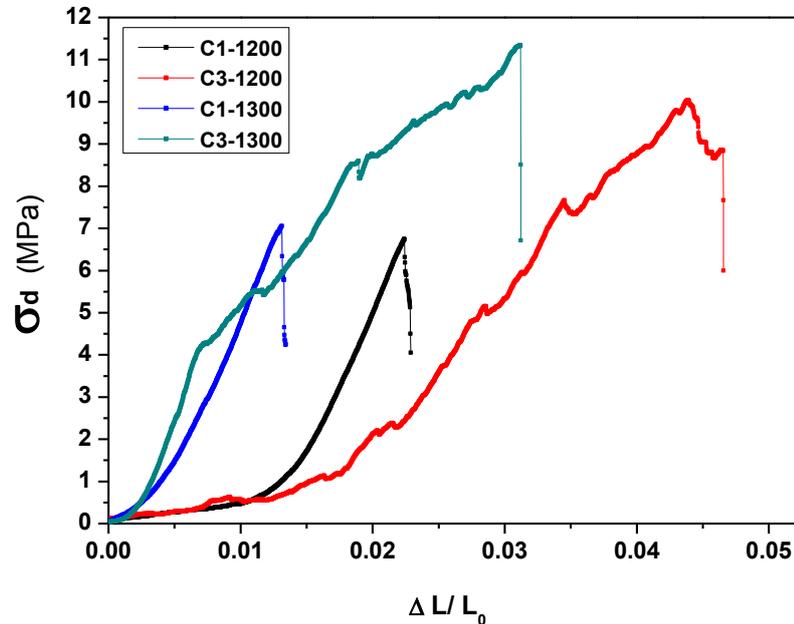


Figura 3.14 Ejemplos de las curvas de tensión – deformación diametral de los materiales C1 y C3 a 1200 y 1300 °C.

Por lo tanto, la microestructura porosa compuesta de granos de alúmina entrelazados con agujas presenta un comportamiento frágil, como la cerámica de alúmina (Hardy and Green 1995; Guazzato et al. 2004). La resistencia alcanzada fue de casi 7 MPa para ambas muestras estudiadas, calcinadas a 1200 y 1300 °C. Los valores de dispersión observados estaban dentro del rango esperable y fueron ligeramente más altos para el material C1-1300. A partir de estas mediciones, puede sostenerse que la resistencia mecánica de este material, C1, es equivalente dentro del error experimental. Esto podría explicarse por la microestructura similar de estos materiales descritos anteriormente. Por otro lado, ambos materiales C3 presentaron una característica diferente. Estos presentaron una desviación del comportamiento de fragilidad lineal. Particularmente, estos presentaron varias discontinuidades incluso a esfuerzos más bajos. Las pruebas se llevaron a cabo a una velocidad de desplazamiento constante relativamente lenta. Las discontinuidades medidas pueden explicarse por el colapso local de las agujas entrelazadas; que son de tamaño del micrón, descritos en la sección anterior. La integridad global de las muestras de disco se mantuvo hasta el repentino colapso final. Después de cada discontinuidad, se observó una ligera disminución en la pendiente de tensión de las curvas. Esta pérdida de consistencia confirma el deterioro local. De esto se puede

concluir que el comportamiento definitivamente no sería reversible. No se observó ningún efecto importante de la temperatura de calcinación y el grosor de las agujas. Los valores alcanzados son similares o dentro del error experimental. Sin embargo, el esfuerzo máximo evaluado fue más alto en todos los casos si se compara con la otra configuración microestructural. La resistencia lograda para los materiales C3 fue al menos un 30% mayor que los materiales C1, particularmente un 50% más alta para los materiales calcinados a 1300 °C. Las desviaciones observadas fueron inferiores al 11%, lo que demuestra la bondad de esta caracterización mecánica. Este hecho junto con la conductividad térmica más baja (tabla 3.6) alentaría las aplicaciones de aislamiento de este tipo particular de material. Vale la pena señalar que, aunque el comportamiento del esfuerzo no fue estrictamente lineal, se empleó para la estimación de la pendiente la última sección de la curva de deformación - esfuerzo. En general, la resistencia evaluada (E_d) presenta valores muy bajos en comparación con otros materiales cerámicos; este resultado distintivo se explica por la alta porosidad presente, combinada con la microestructura de agujas interconectadas. La E_d evaluada para ambos materiales de C1 es equivalente para los dos materiales evaluados. Esto se espera debido a que la composición de las fases y las microestructuras son semejantes.

Tabla 3.6 Compresión diametral. Valores de resistencia mecánica y módulo de Young aparente.

Muestra	σ_d (MPa)	Desviación estándar	Error relativo (%)	E_d (MPa)	Desviación estándar	Error relativo (%)
C1 -1200	6,9	± 0,6	9,2	630	± 90	14,1
C1 -1300	6,4	± 1,2	18,0	590	± 70	12,2
C3 - 1200	8,8	± 0,9	10,6	870	± 330	38,6
C3 -1300	9,9	± 0,9	9,2	980	± 340	33,2

El módulo de Young de un único cristal de $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ es de 400 GPa (Suganuma et al. 1991a), y el de la alúmina es de ≈ 300 GPa. Estas son alrededor de $5 \cdot 10^5$ veces la resistencia de la presente microestructura porosa de agujas interconectadas. La rigidez calculada de C3 es ligeramente mayor que los materiales compuestos que contienen alúmina (C1). Sin embargo, en desplazamientos cortos se puede observar fácilmente que la pendiente puede ser mayor para C3. Como ya se ha descrito, estas discontinuidades posteriores van acompañadas de disminuciones en la pendiente de la tensión local. Los valores de dispersión observados para E_d

también son elocuentes; mientras que la dispersión de la pendiente para el C1 está por debajo del 15% con el comportamiento frágil, es casi del 40% para los materiales porosos con agujas (C3) no frágiles, lo que muestra la complejidad del comportamiento.

Finalmente hay una correlación lineal directa entre los dos parámetros mecánicos evaluados E_d y σ_d . La figura 3.15 muestra la gráfica de ajuste lineal entre los parámetros evaluados para ambos materiales calcinados a dos temperaturas diferentes. El valor de resistencia es aproximadamente cien veces la resistencia diametral de estas muestras de forma de disco. El valor real del ajuste lineal realizado se puede observar en la figura 3.15.

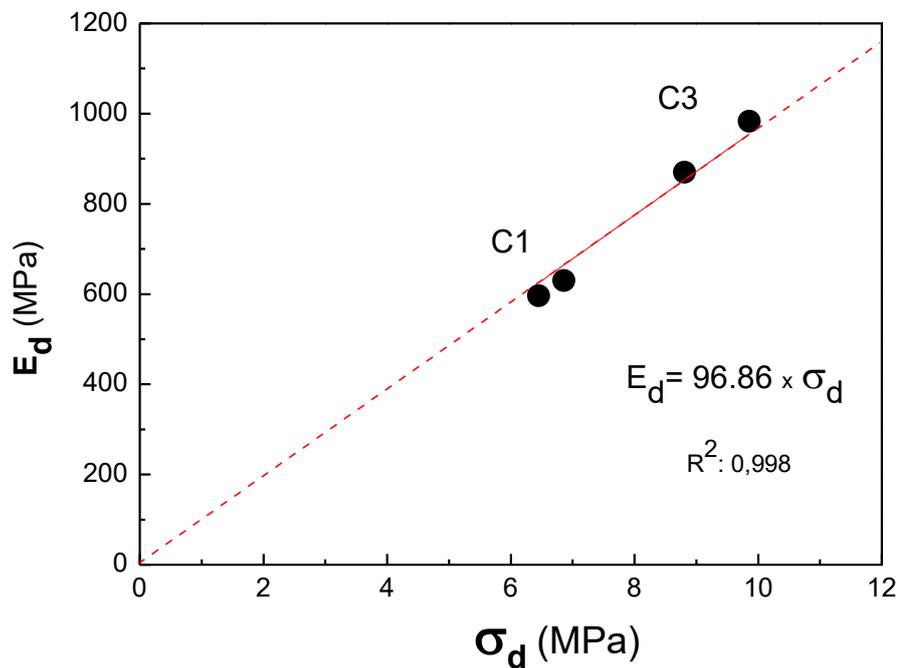


Figura 3.15 Módulo elástico aparente (E_d) en función de la resistencia a la compresión diametral (σ_d) y ajuste lineal.

3.4. Procesamiento de materiales estructurales densos basados en borato de aluminio.

Los materiales densos de borato de aluminio ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$) se procesaron mediante una ruta simple de sinterización, por molienda de polvos de borato de aluminio obtenidos por reacción-sinterización de alúmina calcinada y ácido bórico fino (sección 3.1).

Se adecuó el material de partida, mediante molienda atrición; se determinaron las características de sinterización; esta comienza alrededor de los $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y está limitado por la descomposición térmica ($T > 1300\text{ }^\circ\text{C}$) del borato de aluminio al óxido de Boro, que a esta temperatura se volatiliza. Se desarrolló una microestructura angular de granos sinterizados.

Los resultados obtenidos alientan la aplicación estructural de los materiales de borato, los resultados también aportan información importante del comportamiento térmico del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ que se propone como fase de fraguado (unión) a temperaturas intermedias ($700 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$) de moldes refractarios de alúmina y/o espinela.

3.4.1. Caracterización y adecuación del material de partida

El borato de aluminio ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$) que se estudia y procesa a continuación se obtuvo a partir de la reacción térmica de alúmina calcinada y ácido bórico a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, se trata del material obtenido anteriormente C3 – 1200 (sección 3.1) a partir de aquí se simplifica la nomenclatura utilizada a BA, (es decir C3 – 1200 → BA).

El polvo obtenido (BA inicial) se molió en un molino de atrición con bolas de zirconia de 1 mm de diámetro en alcohol isopropílico con 880 rpm .

Las muestras obtenidas se analizaron mediante dispersión láser para evaluar la evolución de la distribución del tamaño de partícula con el tiempo de molienda. El polvo de partida y el polvo de partida molido se analizaron mediante difracción de rayos X. Posteriormente, el polvo molido también se observó mediante microscopía electrónica de barrido.

La figura 3.16 muestra la evolución del tamaño de partícula. El polvo inicial presentó una clara distribución bimodal con una cantidad importante de partículas con un diámetro aparente de alrededor de $30\text{ }\mu\text{m}$ y una segunda proporción con diámetros de alrededor de $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$. También se detectaron aglomerados grandes ($D \approx 100\text{ }\mu\text{m}$) en el polvo inicial.

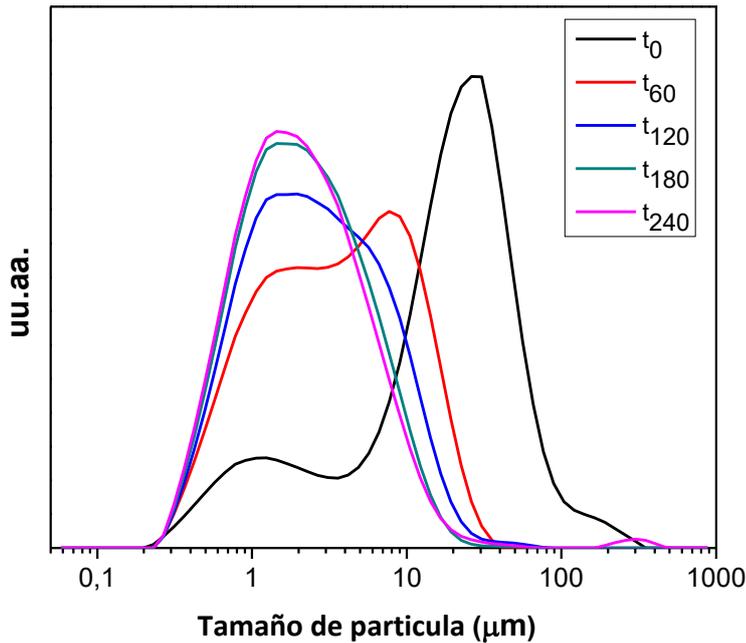


Figura 3.16 Distribución de tamaño de partícula de borato de aluminio (BA) en función del tiempo de molienda.

Después de 60 minutos de tratamiento, los aglomerados grandes desaparecieron y la fracción de 30 μm evolucionó a una fracción de tamaño de 10 μm , esta fracción permaneció siendo la más importante en proporción relativa. Esta fracción estuvo acompañada por un aumento importante en la fracción de 1 μm .

Después de 120 minutos de tratamiento, la fracción pequeña fue más importante y esta muestra se complementó con una fracción de tamaño de $\approx 7 \mu\text{m}$.

Después de 180 minutos de tratamiento, la distribución del tamaño de partícula es aparentemente monomodal y centrada a 2 μm . El tratamiento de molienda adicional (240 minutos) no afectó a la distribución del tamaño de partícula. Debido a esto, se eligió el tratamiento 180 para el estudio de sinterización.

La figura 3.17 muestra los patrones DRX del polvo inicial no molido (BA) y el que fue molido 180 minutos (BA después de la molienda). En ambos casos se observan los picos principales del borato de aluminio ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$) (PDF 00-032-0003), acompañados de una pequeña reflexión correspondiente al $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ (PDF 01-079-1477). No se observaron cambios importantes en la forma y el ancho de los picos. Esto se puede explicar si la reducción del tamaño de partícula no comprende la disminución del tamaño del cristal, como cuando las agujas se rompen transversalmente. En la figura 3.17 se observan los difractogramas del borato de aluminio

inicial y el mismo luego de la molienda atrición, se puede ver en este último una pequeña contaminación de la muestra con ZrO_2 , que proviene de los elementos moledores.

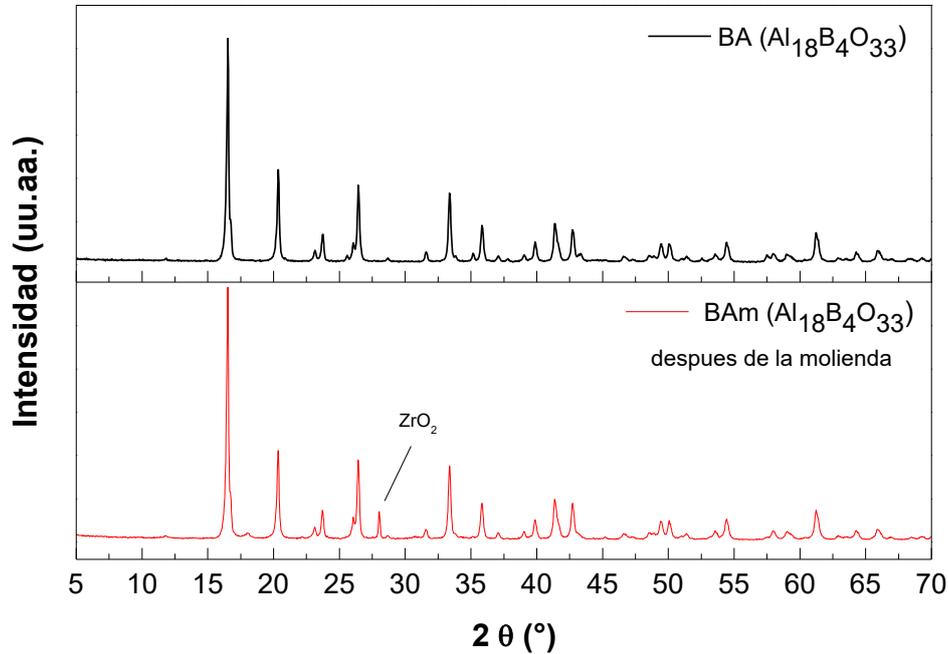


Figura 3.17 Difractograma del polvo inicial (BA) y luego de 180 minutos de molienda (BAm).

La figura 3.18 muestra la imagen SEM del polvo de borato de aluminio molido (BAm) en el molino de atrición luego de 180 minutos; una ampliación digital de la imagen SEM se muestra a la izquierda. El tamaño de partícula observado es concordante con los resultados de dispersión láser. El polvo de borato inicial (BA) consistía en agujas con un diámetro de $1\ \mu\text{m}$ y una relación de aspecto largo: ancho superior a 20 (sección 3.1). Los granos de polvo molido presentan forma de barra, la relación de aspecto está entre 2 y 4. Los extremos de barra son irregulares. Y la forma observada sostiene el mecanismo de rotura de las agujas es transversal.

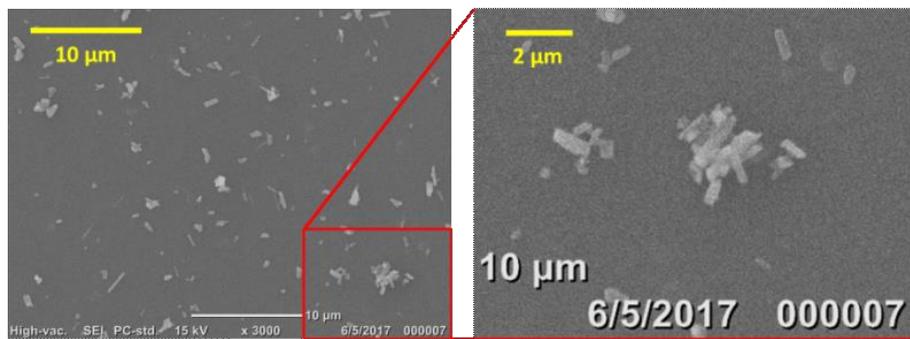


Figura 3.18 Imagen SEM de dispersión después de la molienda (BAm).

3.4.2. Comportamiento y análisis térmico de borato de aluminio (ATD – TG – TMA) como material de partida

La figura 3.19 muestra las curvas ATD -TG. Se pueden observar cuatro pérdidas de masa:

a. $\leq 100^\circ\text{C}$; b. $\approx 340^\circ\text{C}$; c. 520°C ; d. $>1250^\circ\text{C}$.

Para observar los fenómenos involucrados en estas pérdidas de masa, se calcinaron muestras, sin permanencia (a $200, 400, 600$ y 1200°C) y se analizaron mediante difracción de rayos X, identificadas como Q200, Q 400, Q600 y Q 1200, respectivamente. Los patrones DRX se muestran en la figura 3.20.

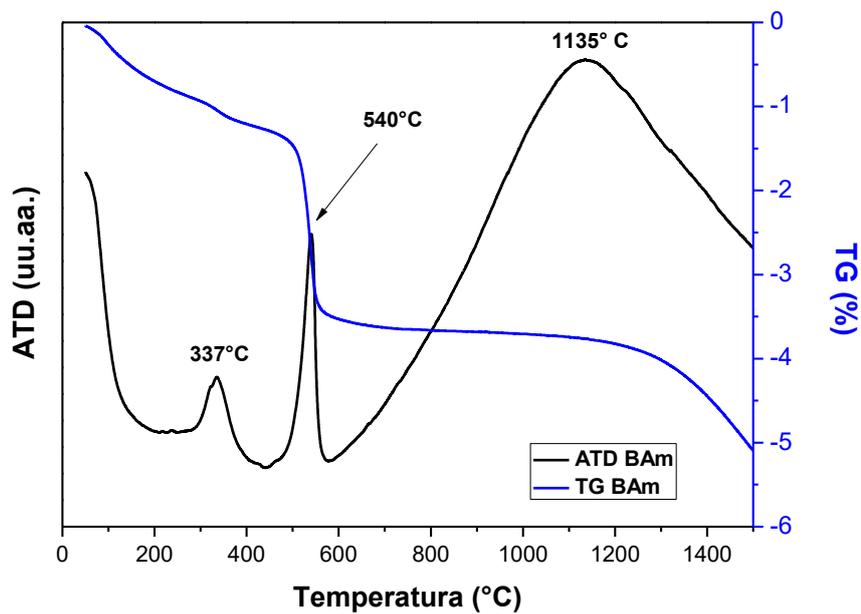


Figura 3.19 Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimetría (TG) del polvo C3 molido.

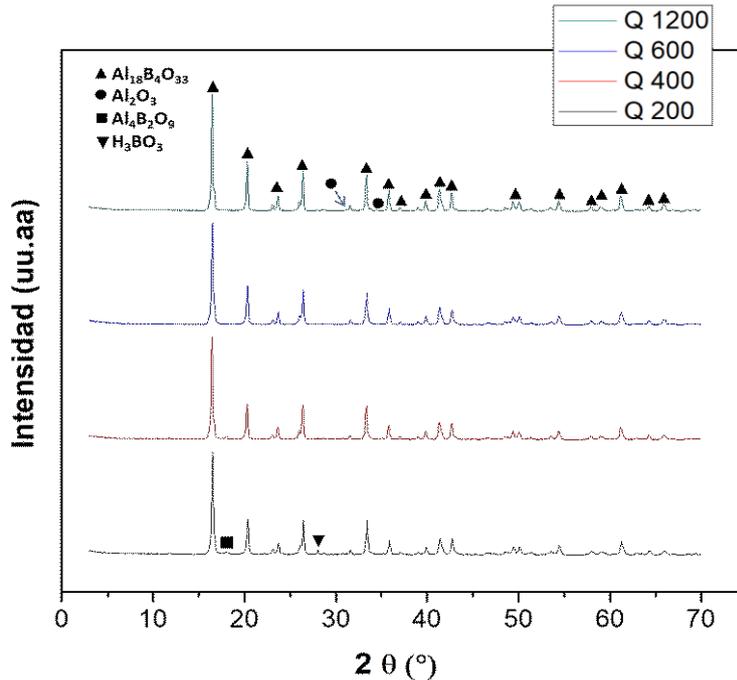


Figura 3.20 Patrones de difracción del polvo molido (180) calcinado a diferentes temperaturas (200, 400, 600, 1200 °C)

La pérdida de masa visible por debajo de 100 °C (a. ≤ 100 °C) \approx 1% p/p, puede asociarse a la pérdida de agua superficial. Luego alrededor de 340 °C (b. ≈ 340 °C) se puede observar una pequeña ($\approx 0,5\%$) pérdida atribuible a cierta descomposición térmica de ácido bórico residual, supuestamente formada después la hidratación de algún óxido bórico activo de la humedad atmosférica o durante el tratamiento de molienda en alcohol isopropílico. Una pérdida de masa importante del 2% en peso puede detectarse a 520 °C (c. 520 °C), esto corresponde a la descomposición de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ en $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ y B_2O_3 (Gazulla et al. 2005). Finalmente, se detectó una pérdida de masa gradual que comienza a 1250 °C (d. >1250 °C); esto corresponde a la descomposición del térmica $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$.

Los dos procesos intermedios (descomposiciones H_3BO_3 y $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$) están acompañados por picos exotérmicos en la curva del ATD. La cantidad de pérdida de óxido de Boro a 520 °C corresponde a un contenido inicial de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ de 10 % en el polvo molido de partida.

La figura 3.21 muestra la curva de contracción y su derivada (TMA y dTMA). Estos muestran claramente que el polvo comienza a sinterizarse a ≈ 900 °C. Esto es gradual hasta 1200 °C; $\Delta L \approx 5\%$. Posteriormente se observó una tasa de sinterización constante ($\approx -3,5 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) entre 1200 y 1290 °C. La tasa de contracción disminuye gradualmente de -3,5 a -2,7 hasta 1350 °C. A esta temperatura, la descomposición del borato cobra importancia y la tasa de contracción

permanece constante hasta 1410 °C. La contracción se detiene abruptamente a esta temperatura. Este rango carece de interés porque la descomposición es importante. El rango de sinterización de borato debe caer por debajo de estas temperaturas (1300 °C).

Finalmente, cabe señalar que se puede observar un pico pequeño (sin importancia) en la curva dTMA, centrada a 540 °C, esto corresponde al pico ATD exotérmico asociado a la descomposición residual de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$.

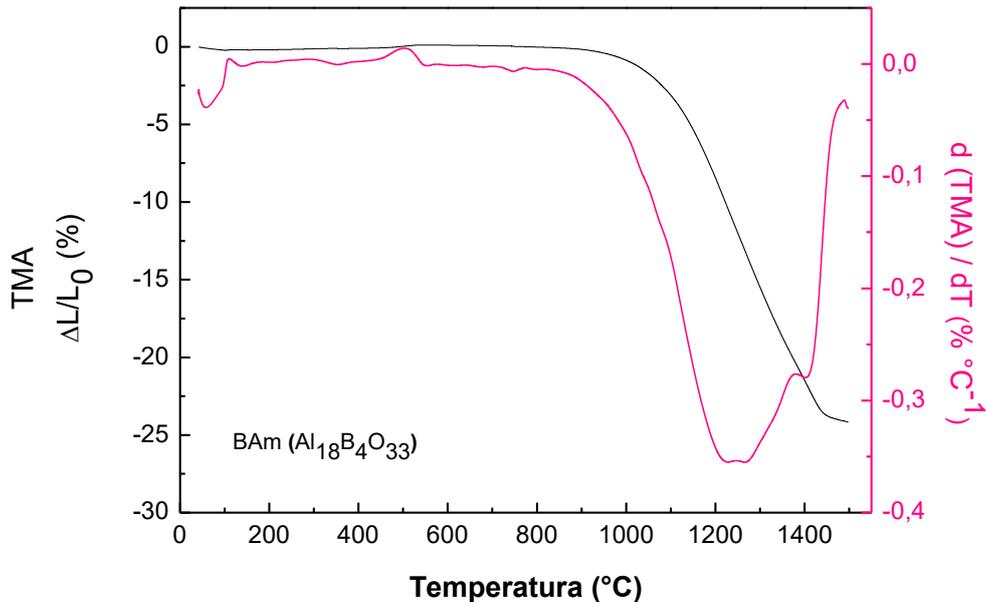


Figura 3.21 Dilatometría, curvas de TMA y dTMA del polvo BAm.

3.4.3. Evolución del sinterizado en función de la temperatura

El comportamiento de sinterización también se evaluó mediante la prueba de sinterización por batch. Se sinterizaron y analizaron tres muestras de forma de disco en cada condición de sinterización. Los resultados de densidad y porosidad se muestran en la tabla 3.7. Se estudiaron la temperatura máxima de sinterización y el tiempo de permanencia. Ambos parámetros de sinterización fueron proporcionales a la temperatura máxima de sinterización, la porosidad disminuyó y la densidad aumentó gradualmente con la temperatura de sinterización en el rango de 1200-1350 °C (figura 3.22).

La porosidad aparente alcanzada es de alrededor de 10 y 20%, teniendo en cuenta que el grado de compactación inicial fue del 50% (sección 3.1). Los valores de densidad aparente obtenidos están por debajo de la densidad teórica específica del borato ($2,96 \text{ g / cm}^3$). En una

segunda instancia, se exploró el tiempo de permanencia para programas de sinterización hasta $1300\text{ }^\circ\text{C}$; dos, cinco y diez horas. La figura 3.23 muestra la porosidad alcanzada como una función del tiempo de permanencia

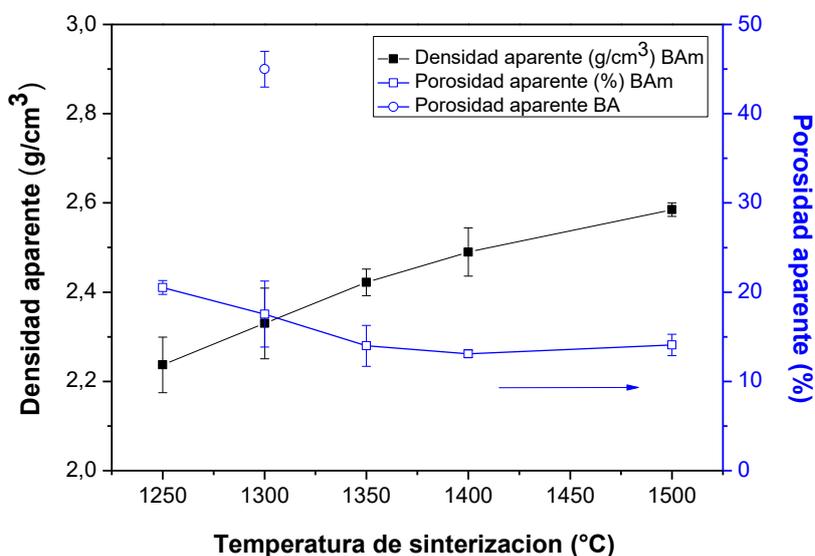


Figura 3.22 Densidad y porosidad aparente de los materiales obtenidos a partir de BAm en función de la temperatura de sinterización con 2 horas de permanencia. Se adiciona el valor de porosidad del material BA a modo comparativo.

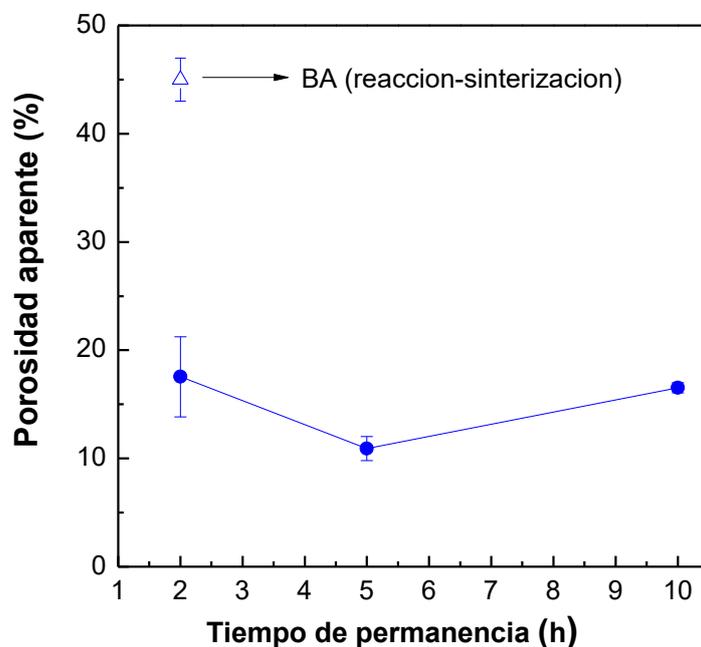


Figura 3.23 Porosidad aparente de los materiales BAm sinterizados a $1300\text{ }^\circ\text{C}$, en función del tiempo de permanencia (círculos en negrita). También se muestra la porosidad aparente del material BA (triángulo hueco).

Tabla 3.7 Densidad y porosidad aparente de los materiales estudiados

Muestra	Temperatura de sinterización (°C)	Tiempo de permanencia (h)	Densidad (g/cm^3)	Error Densidad (%)	Densidad relativa (%) (teórica: 2,96)	Porosidad (%)	Error Porosidad (%)	Fases presentes	
								$\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$	Al_2O_3
BAm - 1250	1250	2	2,237	0,062	75,8	20,528	0,762	xxxx	-
BAm - 1300	1300	2	2,33	0,079	78,9	17,542	3,736	xxxx	-
BAm - 1300	1300	5	2,515	0,02	85,2	10,913	1,086	xxxx	-
BAm - 1300	1300	10	2,48	0,02	84,0	16,525	0,469	xxxx	x
BAm - 1350	1350	2	2,422	0,003	82,1	13,991	2,297	xx	xx
BAm - 1400	1400	2	2,49	0,054	84,4	13,103	0,423	-	xxxx
BAm - 1500	1500	2	2,585	0,015	87,6	14,091	1,201	-	xxxx

3.4.4. Análisis de fases resultantes luego del tratamiento térmico (DRX)

En la figura 3.23 se observan, los difractogramas de los materiales obtenidos en función de la temperatura de sinterización con 2 h de permanencia.

Se vió que a 1200 y a 1300 °C permanece la fase borato de aluminio como tal, a 1300 °C comienza la disociación ya que se detecta el pico principal de la alúmina. Finalmente, a 1400 y 1500 °C solo queda la alúmina ya que el Boro se evaporó en su totalidad. Lo que afirma que el rango de temperatura óptima es ≤ 1300 °C.

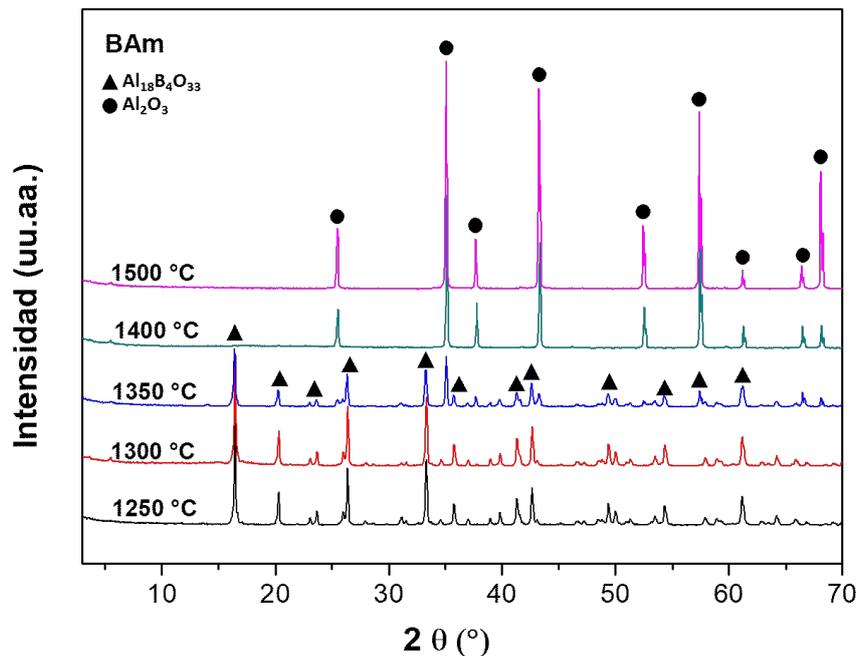


Figura 3.23 Patrones de difracción del material BAm en función de la temperatura de sinterización.

3.4.5. Microestructura electrónica de barrido de los materiales obtenidos (SEM)

La figura 3.24 muestra imágenes SEM de materiales de borato de aluminio (BAm) calcinados a 1300 °C con diferentes tiempos de permanencia: 2, 5 y 10 horas. Se emplearon tres ampliaciones: x500, x5000 y x10000. Para una mejor descripción del grano, se realizó un revelado (etching) con ácido (HCl) para las imágenes x5000 y x10000.

En las imágenes x500 se puede observar la densificación homogénea, se pueden identificar en los tres materiales observados macro-poros ($\approx 5-15$ μm). Esto podría ser consecuencia de la baja compactación en verde, lograda por prensado uniaxial (100 MPa).

La microestructura desarrollada consiste en una distribución densa de granos de borato de aluminio, donde los procesos de sinterización están avanzados. Solo algunos de estos granos

presentan la morfología típica de agujas. Los otros granos son angulares o subangulares y presentan una esfericidad media. La apariencia de la aguja como granos es menor para el tratamiento de 10 horas, mostrando que durante la permanencia los granos en forma de aguja se sinterizan y transforman en granos más redondeados. Se observó por DRX la descomposición incipiente de borato para este material, la fase de alúmina resultante presenta un tamaño de grano más fino.

En general, se observa una distribución del tamaño de grano mayor que el tamaño de grano inicial (figura 3.18), que muestra que con estos tratamientos térmicos los polvos molidos compactados sufren sinterización acompañada de crecimiento de grano.

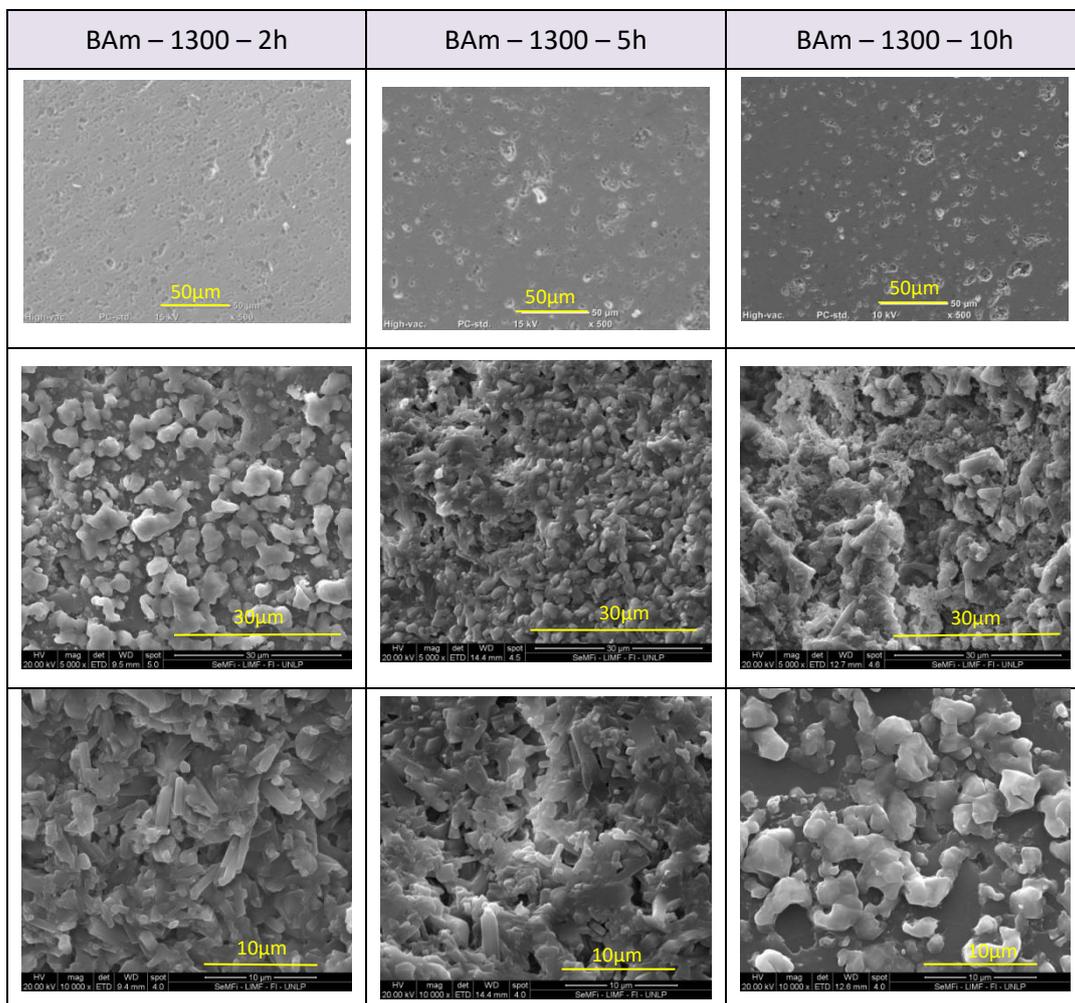


Figura 3.24 Imágenes SEM de los materiales obtenidos a 1300 a con diferentes tiempos de permanencia en la meseta. Se muestran diferentes magnificaciones (x500; x5000; x10000)

3.4.6. Dureza Vickers de borato de aluminio ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$) sinterizado

La tabla 3.8 muestra la dureza Vickers evaluada (Hv) de los materiales de borato en diferentes programas de sinterización; los materiales disociados no fueron evaluados. La dureza lograda fue entre 4 y 7 GPa. La incertidumbre evaluada es inferior al 10% en todos los casos. La mayor dureza corresponde a los materiales más densificados. La mejor dureza se logró con el material sinterizado a 1300 °C con permanencia de 5 y 10 horas. El primero fue el óptimo en términos de densificación y el segundo corresponde a la descomposición térmica del borato.

Los valores de dureza de las agujas de $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ reportadas son de 12.8 GPa (Tao et al. 2007). Se encontró que las nano agujas $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ tienen mayor dureza que las correspondientes a $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. En general, se acepta que las agujas exhiben mayor rigidez y resistencia que el material bulk. Su resistencia es cercana al valor teórico máximo esperado de la teoría de la elasticidad (Suganuma et al. 1991c). Esto se debe a que las agujas están casi libres de defectos internos, debido a su pequeño diámetro. En este caso, la dureza bulk es aproximadamente la mitad de la dureza de las agujas. El efecto de porosidad también debe tenerse en cuenta; la presencia de porosidad en los materiales desarrollados ciertamente disminuirá esta propiedad.

Tabla 3.8 Valores de dureza Vickers en función de la temperatura de sinterización y el tiempo de permanencia.

Material	Temperatura de sinterización (°C)	Tiempo de permanencia (Horas)	Dureza Vickers (Hv)	Error
			(GPa)	
Efecto de la temperatura de sinterización				
BAm – 1250 -2h	1250	2	4.21	±0.41
BAm – 1300 -2h	1300	2	4.53	±0.19
BAm – 1350 -2h	1350	2	6.95	±0.26
Efecto del tiempo de permanencia				
BAm – 1300 -2h	1300	2	4.53	±0.19
BAm – 1300 -5h	1300	5	6.12	±0.25
BAm – 1300 -10h	1300	10	6.56	±0.14

3.5. Conclusiones parciales

Para mayor claridad, se presentarán las conclusiones parciales agrupadas en las tres partes que se diagramó el capítulo.

Respecto a la formación de boratos de aluminio a partir de ácido bórico y alúmina:

Se obtuvieron una serie de materiales de borato de aluminio porosos ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$) a partir de una simple mezcla directa de alúmina y ácido bórico mediante una ruta de procesamiento sencilla y económica. Los materiales presentaron alta porosidad (alcanzando aproximadamente el 50%) y agujas parcialmente interbloqueadas (de diámetro submicrónico), homogéneas en tamaño y morfología (aspecto largo: ancho 20: 1), sin orientación preferencial. Se confirmó la formación de borato y se estudió mediante análisis térmico y difracción de rayos X; la formación comenzó a alrededor de 1000 °C y se completó para materiales sinterizados por encima de 1200 °C. El borato $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ resultó ser un intermediario. Algunas de las propiedades microestructurales, como la forma y grosor de la sección de la aguja, se vieron afectadas por las dos variables de procesamiento estudiadas. Los tratamientos térmicos por encima de 1300 °C no se recomiendan por la volatilización del óxido de Boro.

Respecto al comportamiento mecánico y microestructura de materiales porosos, compuestos de borato de aluminio $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ y borato de aluminio – alúmina $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$:

Se evaluó el comportamiento mecánico de la microestructura compleja porosa de agujas intertrabadas. En particular se estudiaron dos tipos de materiales, uno monofásico: borato de aluminio (C3) y un compuesto binario formado por borato de aluminio – alúmina (C1). La rigidez aparente (≈ 800 MPa) fue mucho menor que el valor del grano de borato de aluminio (400 GPa). Esto revela el efecto de la microestructura en el comportamiento mecánico, que está relacionado con la baja densidad relativa desarrollada en los presentes materiales basados en borato de aluminio.

Los materiales porosos monofásicos (C3) presentaron resistencias mecánicas más altas que los materiales compuestos (C1). Dentro de las configuraciones microestructurales respectivas, el grosor de la aguja no afectó significativamente el comportamiento y los parámetros mecánicos. Se observó y describió un comportamiento frágil bien definido en el material compuesto. Por otro lado, el material poroso monofásico (C3) $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ presentó un comportamiento distintivo con discontinuidades locales sin pérdida de integridad en el comportamiento de la tensión diametral, y logró una resistencia hasta 50% mayor que el compuesto correspondiente.

La caracterización mecánica reveló un comportamiento no completamente frágil de los materiales desarrollados. La pendiente de las curvas esfuerzo-deformación, en la configuración diametral, presentó valores bajos; nuevamente esto se explica por la baja densidad relativa, la microestructura de la aguja, el tamaño y la distribución de los poros. La resistencia a la compresión diametral fue superior a 10 MPa, que junto con las otras características descritas fomentan la aplicación estructural de los materiales desarrollados.

Por lo tanto, en base a la información recopilada, los materiales cerámicos de borato de aluminio se pueden diseñar para aplicaciones estructurales, aislantes o filtrantes que emplean solo alúmina y ácido bórico como fuente de óxido de Boro.

Respecto al procesamiento de materiales estructurales densos basados en borato de aluminio ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$):

Se procesaron los materiales de borato de aluminio mediante una simple ruta de sinterización de molienda de polvos de borato de aluminio, obtenidos por reacción térmica de alúmina calcinada y ácido bórico fino.

La molienda atrición demostró ser adecuada para disminuir el tamaño de polvo de borato inicial con forma de agujas. Se logró la pérdida de la forma de la aguja después de 180 minutos de molienda. El polvo molido inicial presentó contenido de $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ($\approx 10\%$), que se descompuso en $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ y B_2O_3 a baja temperatura ($\approx 540^\circ\text{C}$).

Se determinaron las características de sinterización del polvo. Esto comienza alrededor de los 1000°C y está limitado por la descomposición térmica ($T > 1300^\circ\text{C}$) del borato resultando en alúmina y óxido de Boro, que a esta temperatura se volatiliza.

Se desarrolló una microestructura de granos sinterizados subangulares. El tamaño de grano fue de $5\mu\text{m}$. Se lograron materiales relativamente densos (10% de porosidad). La dureza Vickers de $\approx 6\text{ GPa}$ representa el primer dato de dureza del material de borato de aluminio denso.

Los resultados obtenidos alientan nuevamente la aplicación estructural de los materiales de borato, los resultados también aportan información importante del comportamiento térmico del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ que se propone como fase de fraguado (ligante) a temperaturas intermedias ($600\text{-}1100^\circ\text{C}$) de hormigones refractarios de alta alúmina y / o espinela.

Capítulo 4.

*Comportamiento térmico, sinterabilidad y propiedades del sistema
cerámico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ a partir de arcillas y ácido bórico*

4.1. Introducción

El óxido de Boro está presente en la formulación de numerosos vidrios y cerámicos comerciales (Soykan 2007). Actúa como fundente y formador de redes, lo que permite la formulación de materiales con combinaciones de propiedades que de otro modo no podrían obtenerse. El óxido de Boro juega un papel clave como flujo a baja temperatura cuando los niveles alcalinos están limitados por otras propiedades o circunstancias. Por lo tanto, el óxido de Boro reduce la temperatura de fusión, transformación y vitrificación, pero a diferencia de los álcalis de sodio y potasio, produce vidrios con alta resistencia química, baja expansión térmica y baja conductividad eléctrica (Koca et al. 2012; Hou et al. 2016). En cerámica, el óxido de Boro facilita la expansión térmica del esmalte y la temperatura de fusión se ajusta a las características del cuerpo cerámico. Por esta razón, el óxido de Boro es ampliamente utilizado en las fritas que se producen para esmaltes y revestimientos de cerámica, así como para vajillas, además de jugar un papel decisivo en la formulación de materiales cerámicos y las propiedades que se quieran lograr.

En el presente capítulo se estudian los materiales del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ a partir de ácido bórico y dos arcillas caoliníticas (APM y Tincar). Las mezclas con diferentes adiciones de ácido bórico a las arcillas se realizaron en un molino planetario, posteriormente se realizaron probetas en forma de discos (de 1,5 cm de diámetro) por prensado uniaxial y se sinterizaron en horno eléctrico en el rango de temperaturas 1100 a 1400 °C.

Con respecto a las arcillas utilizadas vale la pena recordar que la Tincar se trata de una arcilla compuesta por caolinita como única fase arcillosa y alto contenido de cuarzo, mientras que la APM contiene caolinita e illita, como fases arcillosas, cuarzo y otros minerales accesorios que actúan como fundentes.

El análisis se centró en el estudio del comportamiento térmico mediante la termogravimetría, el análisis térmico diferencial, y la dilatometría; el efecto de las principales variables de procesamiento (temperatura de sinterizado y cambio de composición) en el grado de sinterizado de los materiales, la microestructura resultante de los mismos a través de la microscopía electrónica de barrido y la porosimetría de intrusión de mercurio. Finalmente, el análisis de fases obtenidas en función de la temperatura y la composición. Esto brinda información importante para el diseño de materiales cerámicos basados en estas materias primas.

Particularmente en este capítulo se aborda el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ donde la fuente de Boro es ácido bórico, y esta es la forma más “simple” de incorporar Boro al sistema, ya que su

deshidratación da como resultado óxido de Boro (B_2O_3) y agua sin adición de otros óxidos como se estudiará más adelante con fuentes naturales/minerales de Boro.

4.2. Comportamiento térmico del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ a partir de arcillas y ácido bórico (ATD –TG– TMA)

En esta sección se estudia y describe el efecto de la adición de 1, 3 y 5 % de Boro atómico (que corresponde a 5,72; 17,15 y 26,80 % de ácido bórico), en los procesos térmicos típicos de las dos arcillas caoliníticas propuestas.

Todos los análisis térmicos (TG - ATD - TMA) de las mezclas se realizaron en atmósfera de aire hasta 1400 °C y una rampa de calentamiento de 5°/min, similar a la de uso industrial.

A continuación, en la tabla 4.1 se encuentran detalladas las cantidades de ácido utilizado en cada formulación y la nomenclatura utilizada en cada caso. Si bien el análisis térmico de las arcillas se realizó en la sección de las materias primas, se incorporan en esta para poder comparar y discutir con el aditivo propuesto.

Tabla 4.1 Nomenclatura de los materiales en base a su composición porcentual (% p/p).

Material	Arcilla APM	Arcilla Tincar	Boro atómico	Ácido bórico H_3BO_3	Óxido de Boro
A	100	-	0	0	0
A – Ac 1	94,28	-	1	5,72	3,22
A – Ac 3	82,85	-	3	17,15	9,66
A – Ac 5	71,4	-	5	28,6	16,10
T	-	100	0	0	0
T – Ac 1	-	94,28	1	5,72	3,22
T – Ac 3	-	82,85	3	17,15	9,66
T – Ac 5	-	71,4	5	28,6	16,10

Se realizó el análisis térmico de las mezclas elaboradas (tabla 4.1) que comprendió la termogravimetría, análisis térmico diferencial y dilatometría hasta 1400 °C.

4.2.1. Termogravimetría (TG)

Durante el tratamiento térmico existen reacciones químicas en fases sólidas (muchas veces aceleradas por la formación de fases líquidas transitorias) que implican tanto la descomposición como la formación de sustancias, a través de transformaciones estructurales

con aspectos cinéticos particulares. Se trata en todos los casos de reacciones heterogéneas con cinéticas complicadas y muy dependientes de la temperatura (Mari 1998).

Uno de estos casos lo constituyen las reacciones sucesivas que se producen durante la calcinación de arcillas.

La primera etapa, se trata de la pérdida de humedad, este tipo de agua no forma parte de la estructura de la arcilla, los valores pueden variar hasta un $\approx 2\%$ y la temperatura de dicha pérdida se encuentra entre 40 y 120 °C.

A continuación, tiene lugar la descomposición de la caolinita (K), que pierde el agua de cristalización y se transforma en metacaolinita (MK). Esta reacción se revela por un pico endotérmico a 600 °C en la curva de análisis térmico diferencial, para el caso de la caolinita pura bien cristalizada, cuando existen impurezas y/o fundentes este proceso ocurre a menores temperaturas, como se observará a continuación.

Luego la metacaolinita pura (MK) funde a 1595 °C, dando una mezcla de mullita (M), cristobalita (C) y sílice amorfa (V) (diagrama de fase binario $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ figura 1.5).

En arcillas naturales donde la caolinita está acompañada de impurezas o con el agregado de aditivos a la arcilla, esta reacción tiene lugar en 900 – 1000 °C, porque estas catalizan la reacción.

En lo que respecta al aditivo de sinterización propuesto en esta sección, el ácido bórico, presenta una deshidratación secuencial entre 90 – 170 °C para dar lugar al óxido de Boro, que actúa como fundente en las mezclas propuestas.

Todos estos procesos y transformaciones se encuentran detallados y con las ecuaciones que los representan en la tabla 4.2. La termogravimetría y su correspondiente derivada (TG y dTG/dT) de las mezclas estudiadas en esta sección, se muestran en las figuras 4.1 y 4.2 con arcilla APM y Tincar respectivamente.

Realizando un análisis secuencial con la temperatura, se detallan los procesos y transformaciones involucradas en el sistema en estudio que tengan o no asociados pérdidas de masa en tabla 4.2.

Tabla 4.2 Procesos, transformaciones y temperaturas asociadas al análisis térmico del sistema arcilla – ácido bórico.

Proceso asociado	Temperatura (°C)	TG	ATD
a. Pérdida de agua superficial	40 - 120	Si	Endotérmico (↓)
b. Deshidratación del ácido bórico i. $H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O$ ii. $4 HBO_2 \rightarrow H_2B_4O_7 + H_2O$ iii. $H_2B_4O_7 \rightarrow 2 B_2O_3 + H_2O$	90 - 170	Si	Endotérmico (↓)
c. Pérdida de masa de arcilla complementaria en APM	300 - 320	Si	Endotérmico (↓)
d. Transformación alotrópica del cuarzo ($\alpha \rightarrow \beta$)	573	No	Endotérmico (↓)
e. Deshidratación de la caolinita (K) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2 H_2O$	450 - 570	Si	Endotérmico (↓)
f. Formación de premullita (SAS) y mullita primaria (Mi) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(MK) \rightarrow \text{espinela Al - Si (SAS)}$ $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(MK) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(Mi)$	980	No	Exotérmico (↑)
g. Formación de mullita secundaria (Mii) $\text{espinela Al - Si (SAS)} + SiO_2(V) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(Mii) + SiO_2(V)$	1200	No	Exotérmico (↑)
h. Pérdida de Boro $B_2O_3 \rightarrow B_2O_3 \uparrow$	1250-1400	Si	Endotérmico (↓)

En primer lugar, en todos los termogramas se observa la pérdida de agua superficial que proviene de la arcilla alrededor de los 40 - 120 °C.

Luego en el rango de 90 a 170 °C se observan las pérdidas de masa secuenciales que corresponden a la deshidratación en etapas del ácido bórico, estas son consistentes con el contenido de ácido inicial en las mezclas y con los valores teóricos (Kokunešoski et al. 2014).

Luego de la deshidratación secuencial del ácido bórico, entre 450 – 570 °C tiene lugar la deshidratación de la caolinita en metacaolinita.

Para la arcilla APM (A), la temperatura de deshidratación de la caolinita fue 480 °C y para la arcilla Tincar (T) de 487 °C, esto es consistente con lo mencionado anteriormente, que las impurezas u otras fases presentes en la arcilla, disminuyen la temperatura de deshidratación de la caolinita pura (600 °C).

Con el aumento de temperatura, la masa se mantiene constante hasta los 1400 °C para las arcillas. El comportamiento térmico de las arcillas empleadas es similar a otras arcillas caolínicas (Bellotto et al. 1995; Carty and Senapati 1998; Carbajal et al. 2007; Ortega et al. 2010; Chakraborty 2014a; De et al. 2014).

En los casos de las muestras con ácido bórico se observa una pérdida de masa adicional que corresponde a la evaporación del óxido de Boro (B_2O_3) (Gazulla et al. 2005) que comienza alrededor de los 1250 – 1300 °C haciéndose más evidente en las muestras que lo contienen en mayor proporción A – Ac3, A – Ac5, T – Ac3 y T – Ac5.

A continuación, en las tablas 4.3 y 4.4, se explicitan las pérdidas de masa en el sistema arcilla – ácido bórico y la temperatura asociada a dicho proceso.

Tabla 4.3 Pérdidas de masa del sistema arcilla APM – ácido bórico

Proceso asociado	Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)			
		A	A – Ac1	A – Ac3	A – Ac5
a. Pérdida de agua superficial	40 – 100	1,06	2,17	2,4	2,00
b. Deshidratación del ácido bórico	90 - 170	-	1,34	4,20	7,53
i. $H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O$			0,44	1,00	1,77
ii. $4 HBO_2 \rightarrow H_2B_4O_7 + H_2O$			1,25	1,40	2,92
iii. $H_2B_4O_7 \rightarrow 2 B_2O_3 + H_2O$					
c. Pérdida de masa de arcilla complementaria en APM	300 -320	0,72	0,58	0,40	0,28
d. Transformación alotrópica del cuarzo ($\alpha \rightarrow \beta$)	573	-	-	-	-
e. Deshidratación de la caolinita (K)	450 – 570	8,11	7,8	7,62	6,57
$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2 H_2O$					
f. Formación de premullita (SAS) y mullita primaria (Mi)	980	-	-	-	-
$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(MK) \rightarrow \text{espinela Al – Si (SAS)}$ $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(MK) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(Mi)$					
g. Formación de mullita secundaria (Mii)	1200	-	-	-	-
$\text{espinela Al – Si (SAS)} + SiO_2(V) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(Mii) + SiO_2(V)$					
h. Pérdida de Boro	1250 –1400	-	1,3	1,41	2,51
$B_2O_{3(l)} \rightarrow B_2O_{3(g)}$					

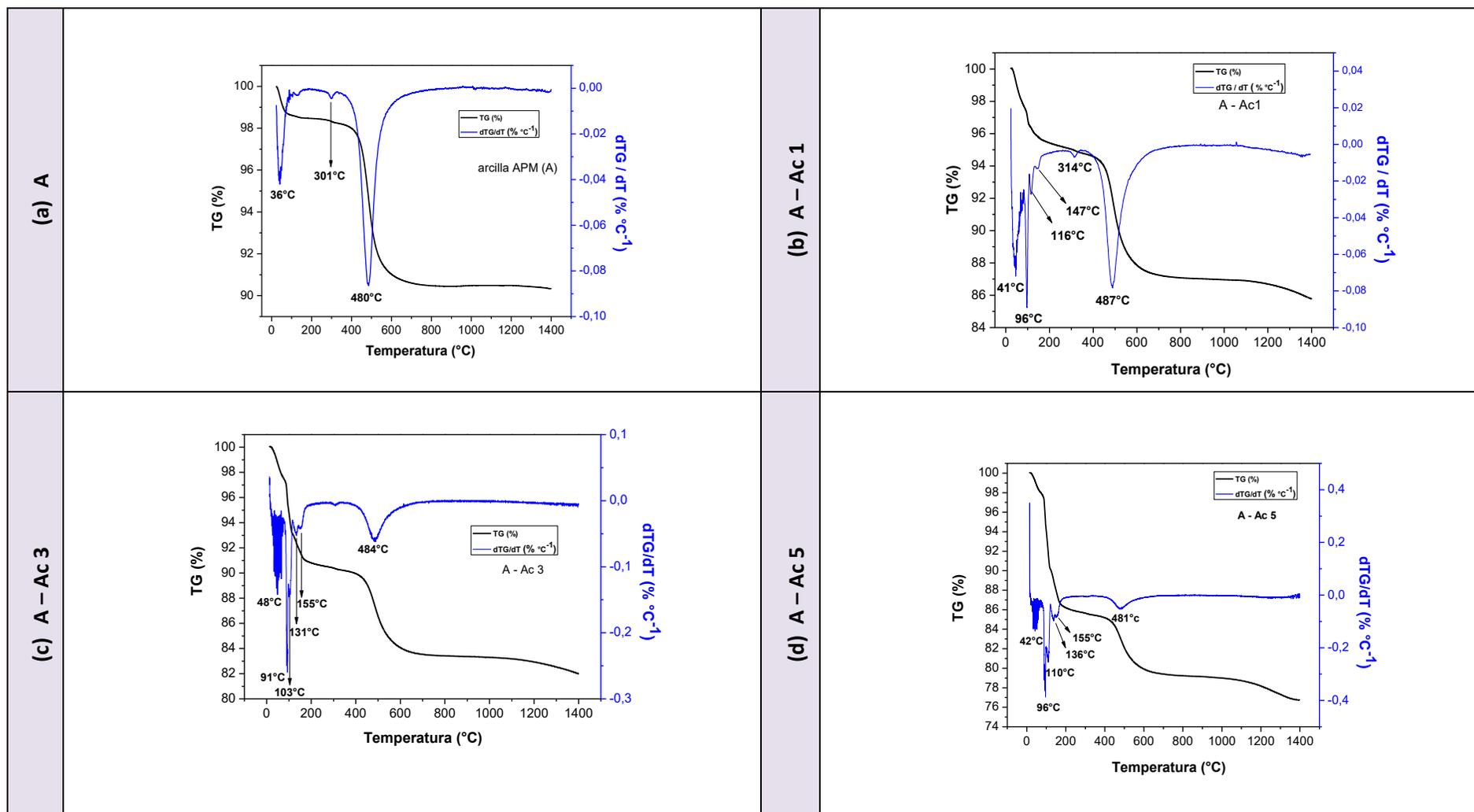


Figura 4.2 Termogravimetría de la arcilla APM (a), y las mezclas con 1,3 y 5 % de Boro respectivamente (b, c y d).

Tabla 4.4 Pérdidas de masa del sistema arcilla Tincar – ácido bórico

Proceso asociado	Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)			
		T	T – Ac1	T – Ac3	T – Ac5
a. Pérdida de agua superficial	40 - 100	0,9	1,07	1,81	1,74
b. Deshidratación del ácido bórico	90 - 170	-	1,77	2,77	3,37
i. $H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O$			1,18	1,98	5,54
ii. $4 HBO_2 \rightarrow H_2B_4O_7 + H_2O$			0,35	3,17	3,95
iii. $H_2B_4O_7 \rightarrow 2 B_2O_3 + H_2O$					
c. Pérdida de masa de arcilla complementaria en APM	300 -320	-	-	-	-
d. Transformación alotrópica del cuarzo ($\alpha \rightarrow \beta$)	573	-	-	-	-
e. Deshidratación de la caolinita (K) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2 H_2O$	450 - 570	6,46	6,00	5,63	4,75
f. Formación de premullita (SAS) y mullita primaria (Mi) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(MK) \rightarrow \text{espinela Al – Si (SAS)}$ $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(MK) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(Mi)$	980	-	-	-	-
g. Formación de mullita secundaria (Mii) $\text{espinela Al – Si (SAS)} + SiO_2(V) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(Mii) + SiO_2(V)$	1200	-	-	-	-
h. Pérdida de Boro $B_2O_{3(l)} \rightarrow B_2O_{3(g)}$	1250 - 1400	-	1,66	2,54	3,55

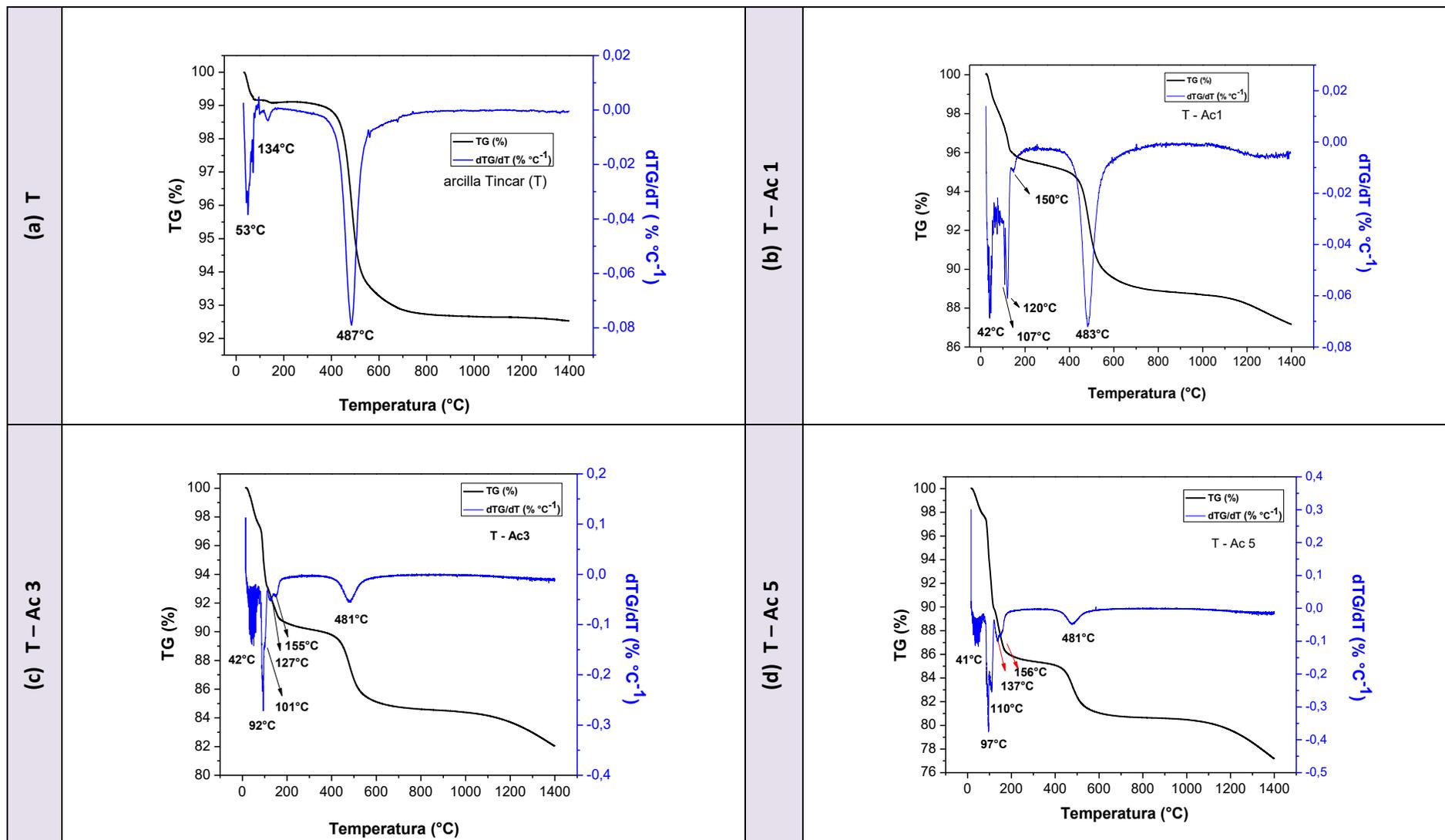


Figura 4.2 Termogravimetría de la arcilla Tincar (a), y las mezclas con 1,3 y 5 % de Boro respectivamente (b, c y d).

4.2.2. Análisis térmico diferencial (ATD)

En las figuras 4.3 y 4.4 se muestran los análisis térmicos diferenciales de las mezclas realizadas con ácido bórico y las arcillas APM y Tincar.

Las curvas de color negro representan a las arcillas sin aditivo, ambas presentan el comportamiento térmico típico de una arcilla caolinítica, descrita en detalle en el capítulo 1.

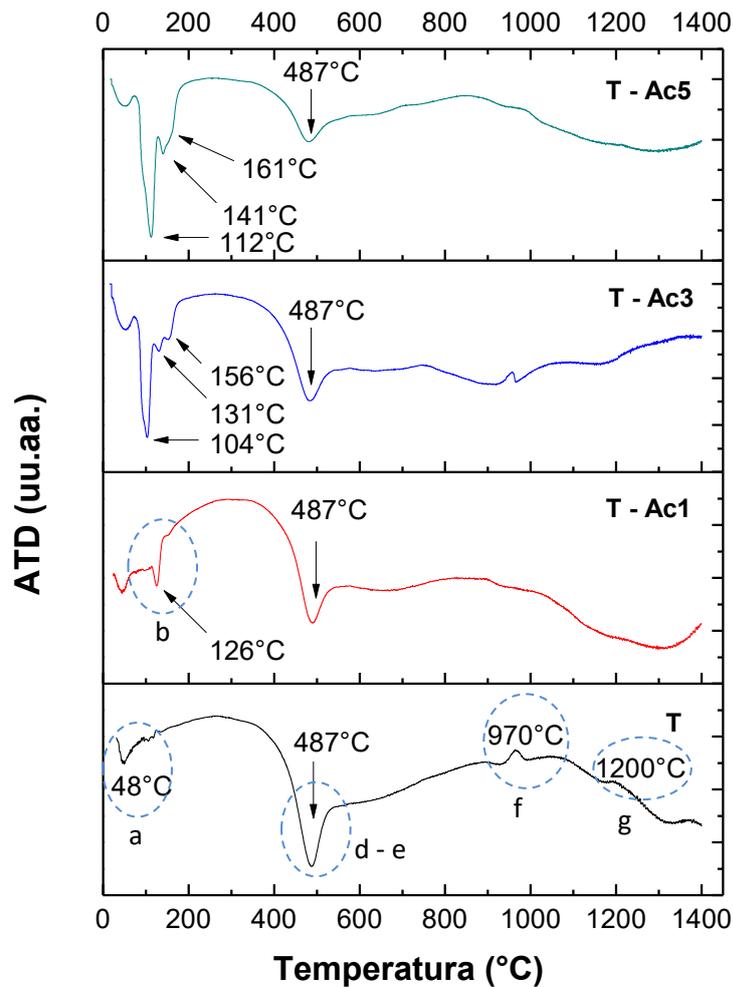


Figura 4.3 Análisis térmico diferencial de las mezclas a partir de arcilla Tincar y ácido bórico, las letras indican el proceso o transformación involucrado a la temperatura marcada.

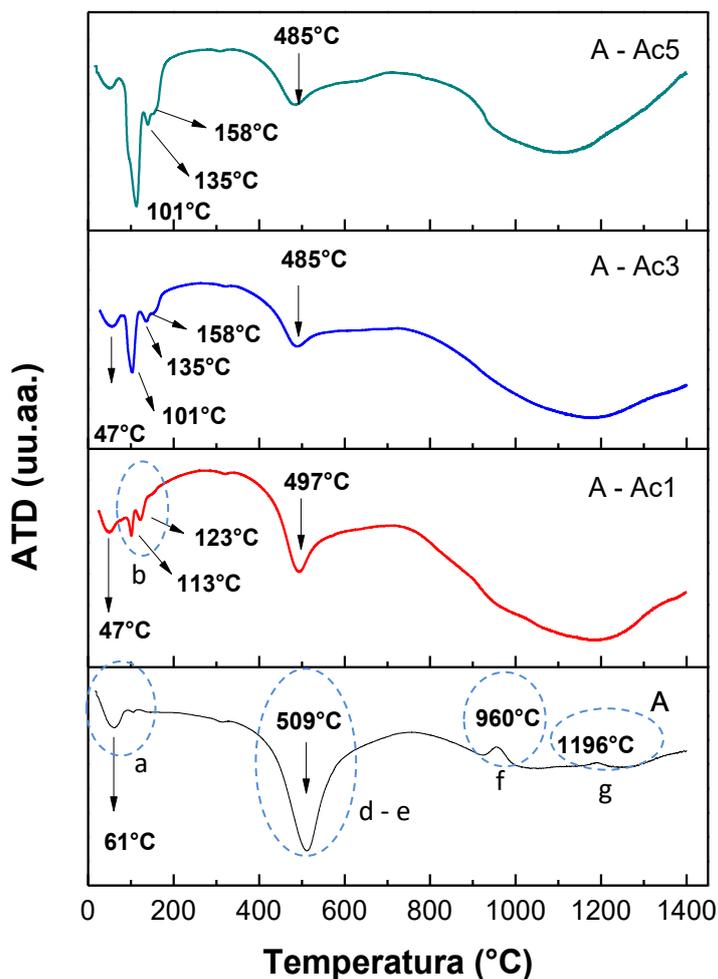


Figura 4.4 Análisis térmico diferencial de las mezclas a partir de arcilla APM y ácido bórico, las letras indican el proceso o transformación involucrado a la temperatura marcada.

En la siguiente tabla 4.5 se realiza un breve resumen de los procesos y transformaciones que ocurren y se visibilizan en señales térmicas en el ATD del sistema arcilla – ácido bórico, las letras identifican los procesos que luego se marcaran en los gráficos de análisis térmico diferencial.

Tabla 4.5 Resumen de los procesos y transformaciones presentes en el sistema arcilla – ácido bórico.

Proceso asociado	Temperatura (°C)	Tipo de proceso
a. Pérdida de agua superficial	50	Endotérmico (↓)
b. Deshidratación del ácido bórico	90 – 170	Endotérmico (↓)
c. Pérdida de masa de arcilla complementaria a la APM	300 – 310	Endotérmico (↓)
d. Transformación de cuarzo $\alpha \rightarrow \beta$	573	Endotérmico (↓)
e. Deshidratación de la caolinita $\text{K} \rightarrow \text{MK}$	480 – 550	Endotérmico (↓)
f. Formación de espinela Si – Al (SAS) Formación de mullita primaria (Mi)	980	Exotérmico (↑)
g. Formación de mullita secundaria (Mii)	980	Exotérmico (↑)
h. Pérdida de Boro	1250 - 1400	Exotérmico (↑)

En todas las mezclas con adición de ácido, se observa el primer pico (endotérmico) asociado a la pérdida del agua superficial, además de este, se ven tres picos consecutivos y endotérmicos que pertenecen a la deshidratación del ácido bórico, también seguida a través de la termogravimetría, esta señal es proporcional al contenido inicial de ácido de cada mezcla.

En cuanto al proceso de deshidratación de la caolinita para dar metacaolinita, se deduce que el contenido progresivo de ácido, no afecta este proceso de la arcilla, esta temperatura para la arcilla es de 487 °C y para el resto de las mezclas fue igual, cuando se utiliza la arcilla Tincar, en la arcilla APM la temperatura de deshidratación de la caolinita es de 487 °C, con el agregado de ácido esta temperatura aumenta levemente a 497 °C (A - Ac1) y luego disminuye a 485 °C (A – Ac3 y A – Ac5).

En cuanto a la formación del pre mullita, el pico exotérmico característico alrededor de los 980 °C se identifica claramente en T – Ac 3; en el resto se observan hombros o señales anchas cercana a esta temperatura lo que indica el rol del óxido de Boro en el mecanismo de la formación de la premullita (SAS).

4.2.3. Dilatometría (TMA)

La variación de dimensiones al variar la temperatura es una propiedad inherente a todos los cuerpos, y presenta en cada uno de ellos características propias que pueden llegar a veces a diferenciarle de los demás. La medida de estas variaciones, indica además los cambios de estructura que eventualmente tengan lugar durante el calentamiento de un material determinado y, en algunos casos, la existencia de mezclas y la aparición de reacciones entre los materiales que las forman.

Como ya se mencionó en las secciones anteriores, los componentes de los cuerpos cerámicos experimentan deshidrataciones y transformaciones de fases durante el tratamiento térmico (Zanelli et al. 2011) que implican:

- La descomposición de los minerales arcillosos que conduce a la formación de componentes amorfos que, a partir de aproximadamente $1000\text{ }^\circ\text{C}$, dan lugar a mullita y una fase viscosa.
- Formación de fase vítrea, comenzando aproximadamente a partir de $1050\text{ }^\circ\text{C}$
- Disolución progresiva de cuarzo en la fase vítrea.

Las figuras 4.5 y 4.6 ilustran a través de la dilatometría, las transformaciones que ocurren en el proceso de sinterización de las dos arcillas caoliníticas en estudio. Se pueden distinguir cinco zonas.

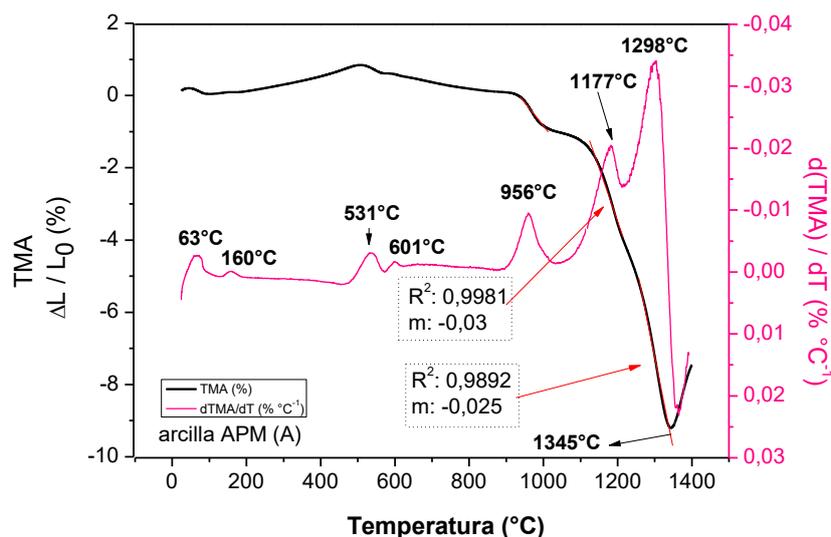


Figura 4.5 Curva dilatométrica y su derivada (TMA y dTMA/dT) de la arcilla APM.

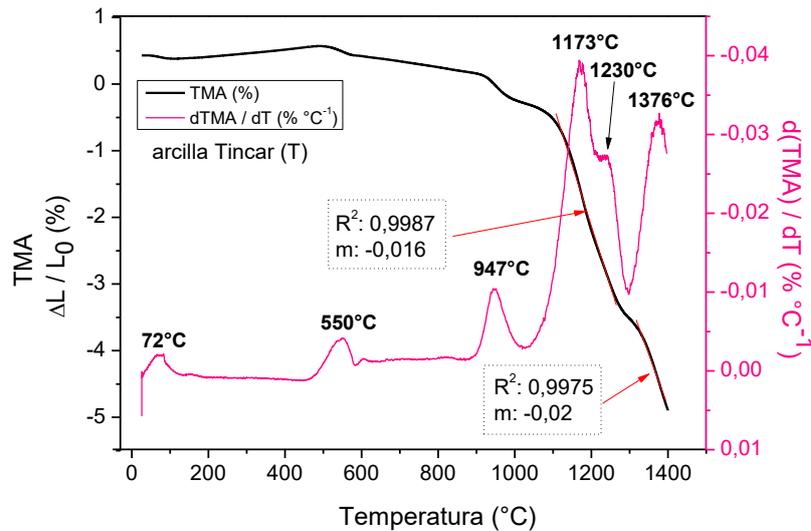


Figura 4.6 Curva dilatométrica y su derivada (TMA y dTMA/dT) de la arcilla Tincar.

La primera a bajas temperaturas, entre 50 - 100 °C, corresponde a una leve expansión ($\approx 0,5\%$) por la pérdida de humedad superficial, al estar la probeta prensada, el agua se encuentra ocluida en el interior de ella y provoca esta mínima expansión.

Ente 500 – 600 °C se observa la deshidratación de caolinita (K) en metacaolinita (MK) y la transformación alotrópica del cuarzo la misma acompañada de una contracción entre 0,5 y 1 % lo que hace volver la probeta a su estado inicial. A partir de esta temperatura (500 °C) se puede observar una inflexión y las muestras comienzan una etapa de contracción menor hasta ≈ 950 °C, donde se puede observar una contracción sigmoideal abrupta del 1%, que puede asociarse al pico de formación de espinela ATD (figura 4.3).

Después de esto, se puede observar una ligera etapa de contracción que finaliza a 1080 °C; a esta temperatura comienza la sinterización viscosa de la arcilla (Zanelli et al. 2011).

A partir de 1100 °C aproximadamente, el comportamiento de las arcillas comienza a diferenciarse.

Para la arcilla APM se puede observar dos tasas de contracción diferentes, la primera alrededor de $-3 \cdot 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ hasta 1250 °C y la segunda tasa, levente mayor, a $-2,5 \cdot 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ hasta 1340 °C; y llegando al mínimo de la curva de TMA en 1345°C.

Por otra parte, la arcilla Tincar, presenta dos tasas de contracción diferentes luego de los 1100 °C, que se reflejan en la curva de la derivada del TMA; $-1,6 \cdot 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ hasta 1240 °C; y finalmente a $-2 \cdot 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ hasta los 1400 °C, que fue la temperatura a la que llegó el ensayo por cuestiones técnicas, y hasta los 1400 °C la curva dilatométrica (TMA) no llegó al mínimo.

Estas zonas involucran el crecimiento de la mullita, cerramiento de poros y disolución parcial de cuarzo.

La diferencia en la composición de las arcillas, es decir, la APM formada por caolinita, illita, cuarzo, y óxidos accesorios, mientras que la Tincar formada por caolinita y cuarzo, hace que el comportamiento térmico de estas sea diferente. La APM al contener óxidos accesorios, juegan el papel de los feldespatos en la cerámica triaxial, lo que lleva a formar un vidrio alrededor de los $1100\text{ }^\circ\text{C}$ y más adelante formar a partir de este vidrio, mullita secundaria en forma de agujas (Mii), esta formación no tiene lugar en la arcilla Tincar, y esta hipótesis se hará más evidente con el análisis de las fases resultantes luego de los tratamientos térmicos y del análisis microestructural.

A continuación, en las figuras 4.7 y 4.8 se exponen las curvas $d\text{TMA}/dT$, divididas por tipo de arcilla y cada una con los agregados de ácido bórico. Se eligió esta curva, ya que a través de sus máximos explicita los puntos de inflexión en la curva de TMA.

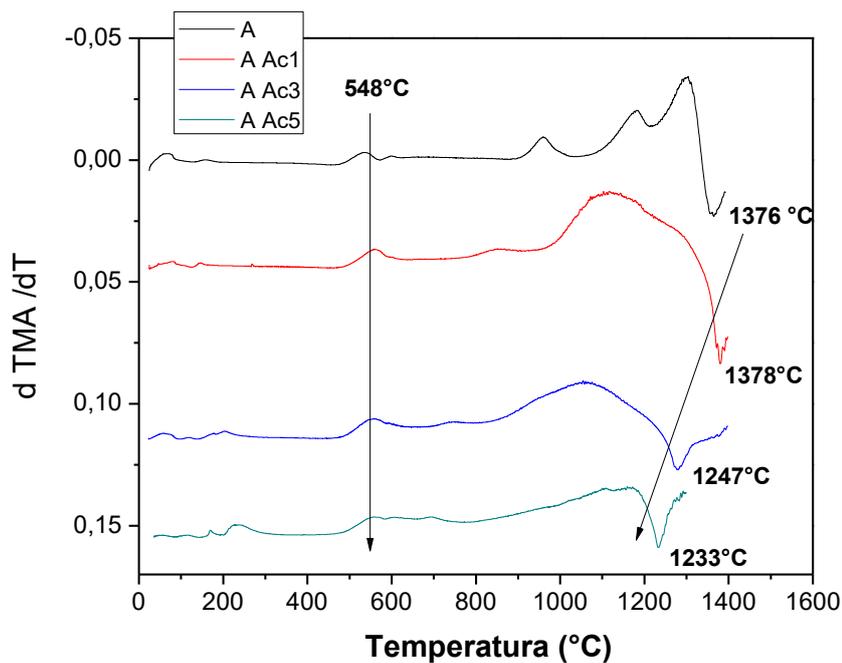


Figura 4.7 Derivadas de la curva TMA ($d\text{TMA}/dT$) para la arcilla APM y los agregados progresivos de ácido bórico.

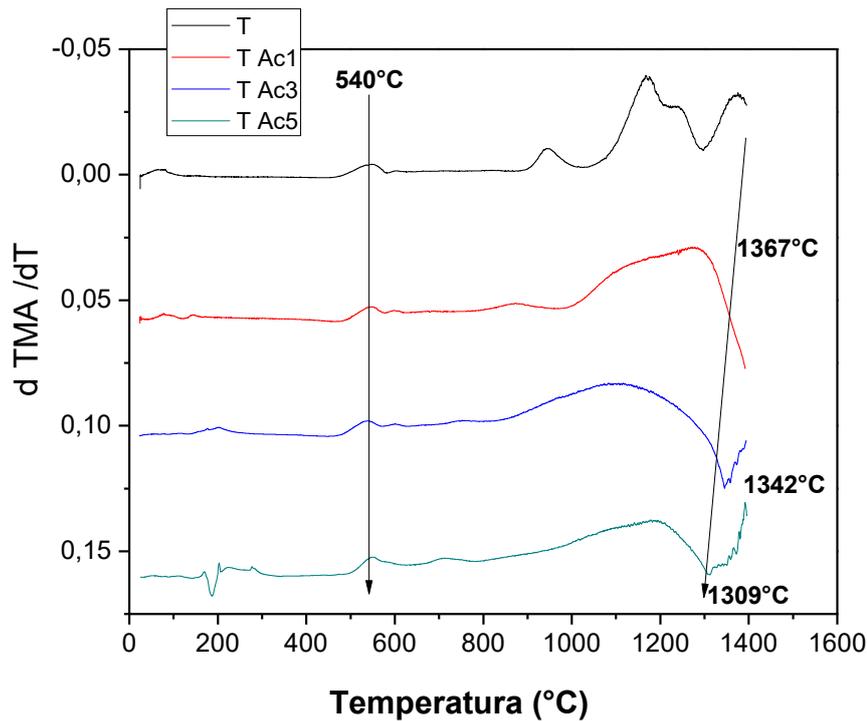


Figura 4.8 Derivadas de la curva TMA (dTMA/dT) para la arcilla Tincar y los agregados progresivos de ácido bórico.

A través de estas curvas se puede observar que el comportamiento de las mezclas se mantiene similar al de la arcilla hasta los 500 – 600 °C, la temperatura de transformación del cuarzo permanece invariante con el agregado de ácido, lo cual era algo esperable. A medida que aumenta la temperatura, los procesos y transformaciones antes descritos para las arcillas, donde estos se diferencian entre sí con máximos en la curva dTMA/dT, ahora se adelantan (a temperaturas inferiores) y ya no se distinguen como procesos separados, sino que colapsan en uno. Esto se hace evidente en las curvas donde en el rango de 900 a 1200 °C para la secuencia de arcilla APM y 1000 a 1250 °C para la arcilla Tincar, se puede observar una envolvente cada vez más ancha con el incremento de ácido que abarca todos los procesos en un mismo estadio. En la figura 4.9 se grafica la temperatura mínima de la curva de TMA en función del contenido de Boro en la formulación inicial. Se observa que esta disminuye apreciablemente con el contenido de ácido, y esta disminución es más notoria en la arcilla APM con respecto a la Tincar.

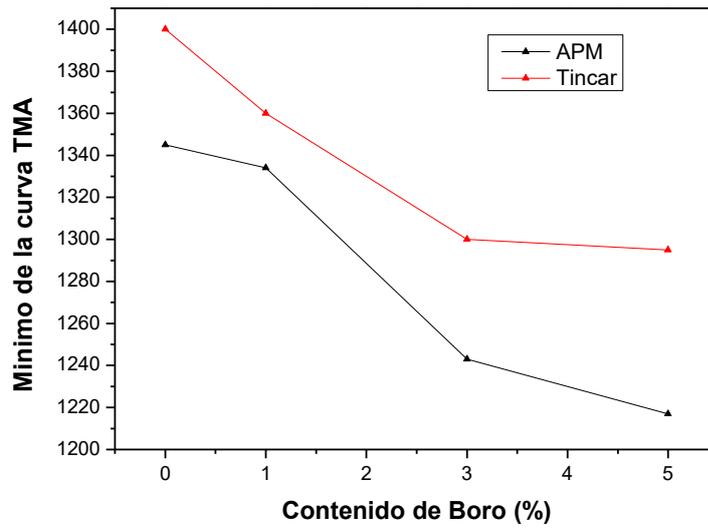


Figura 4.9 Temperatura mínima de la curva de TMA en función del contenido de Boro (0, 1, 3 y 5%).

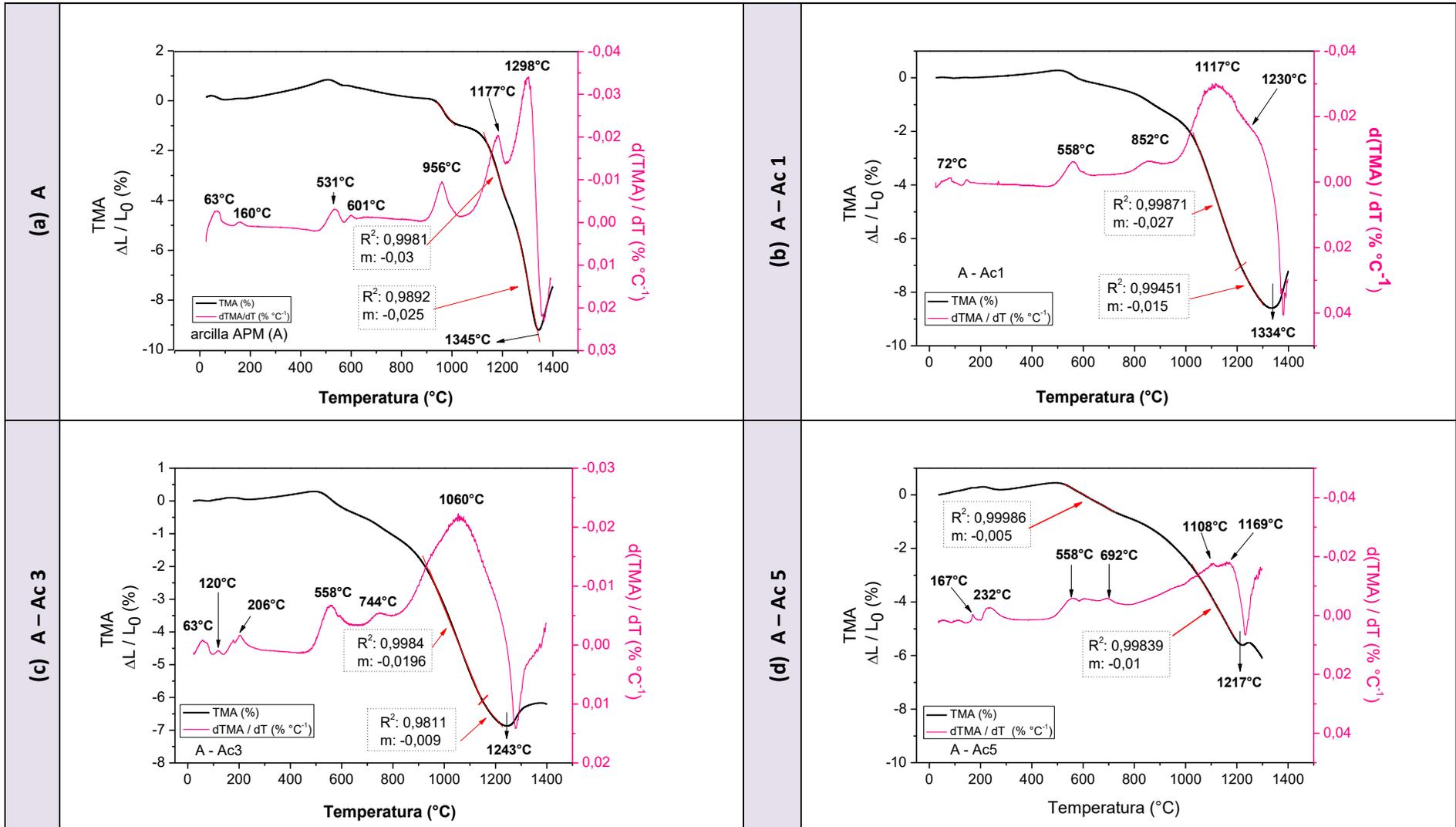


Figura 4.10 Curvas dilatométricas de las mezclas arcilla APM (a), y las mezclas con 1,3 y 5 % de Boro respectivamente (b, c y d)

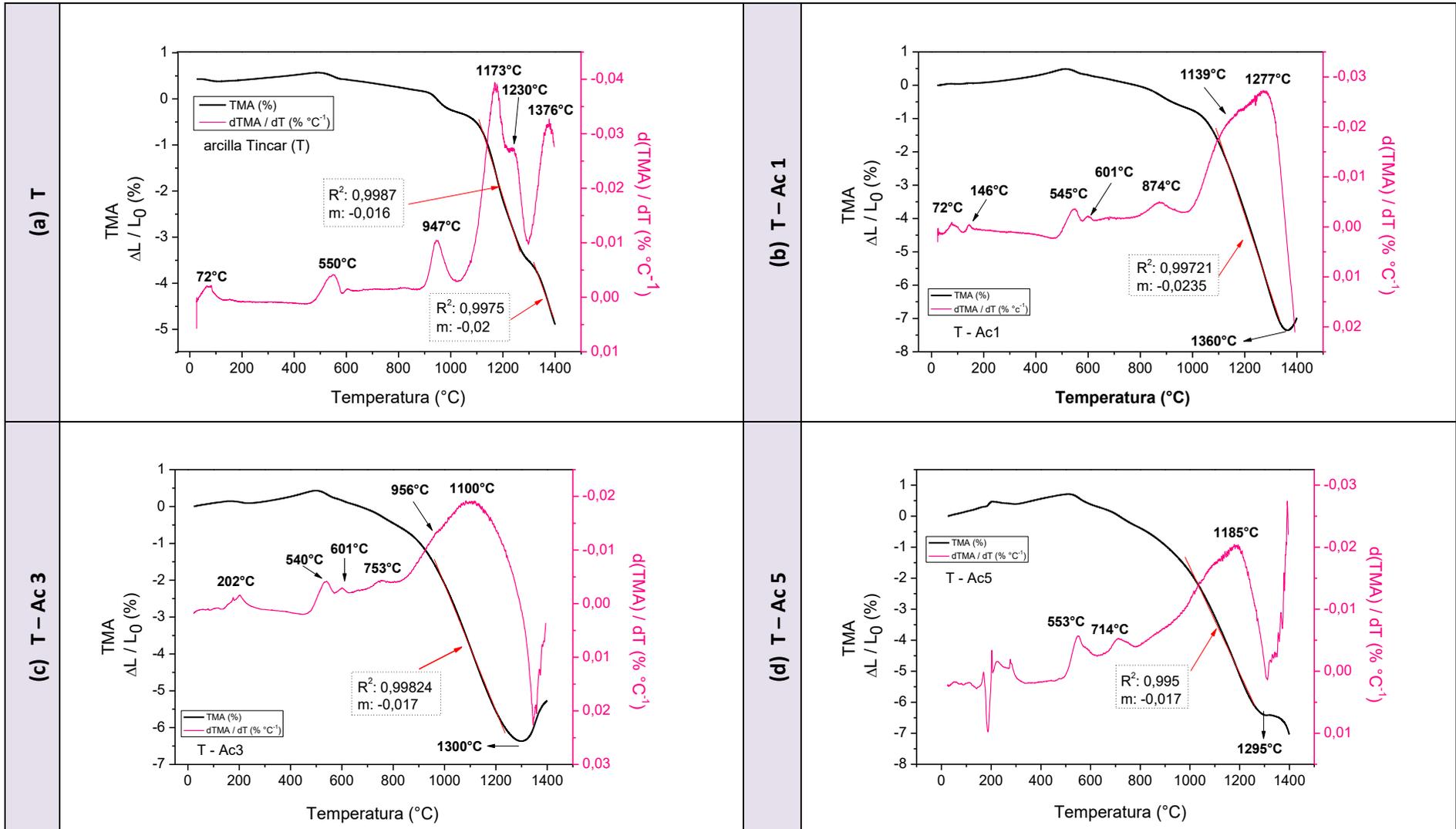


Figura 4.10 Curvas dilatométricas de las mezclas arcilla Tincarcilla (a), y las mezclas con 1,3 y 5 % de Boro respectivamente (b, c y d)

4.3. Evolución de las propiedades texturales en función del contenido de ácido bórico y de la temperatura de sinterización.

La medida más directa de la sinterización que mejor representa el nivel alcanzado es la densidad de los materiales evaluada por el método de Arquímedes. En las figuras 4.12 y 4.13 se muestra la densidad aparente alcanzada en función de la cantidad de ácido bórico y la temperatura de sinterización para los materiales obtenidos con arcilla APM Y Tincar respectivamente.

Se observa un cambio gradual en la densidad de los materiales, cuanto mayor es la cantidad de ácido bórico menor es la densidad lograda independientemente de la arcilla utilizada; a excepción del material T – Ac1 donde la densidad es ligeramente mayor que la correspondiente a la arcilla sola T.

Se vio por otro lado que la temperatura máxima de sinterización no afecta en gran medida la densidad de los materiales que contienen 3 y 5 % de Boro (A –Ac3; A –Ac5; T –Ac3 y T –Ac5), no así con los que contienen 1% de Boro (A –Ac1 y T –Ac1) donde la mayor densidad lograda se encuentra a 1200 y 1300 °C. Estableciéndose estas temperaturas como las óptimas de sinterización para este sistema de materiales.

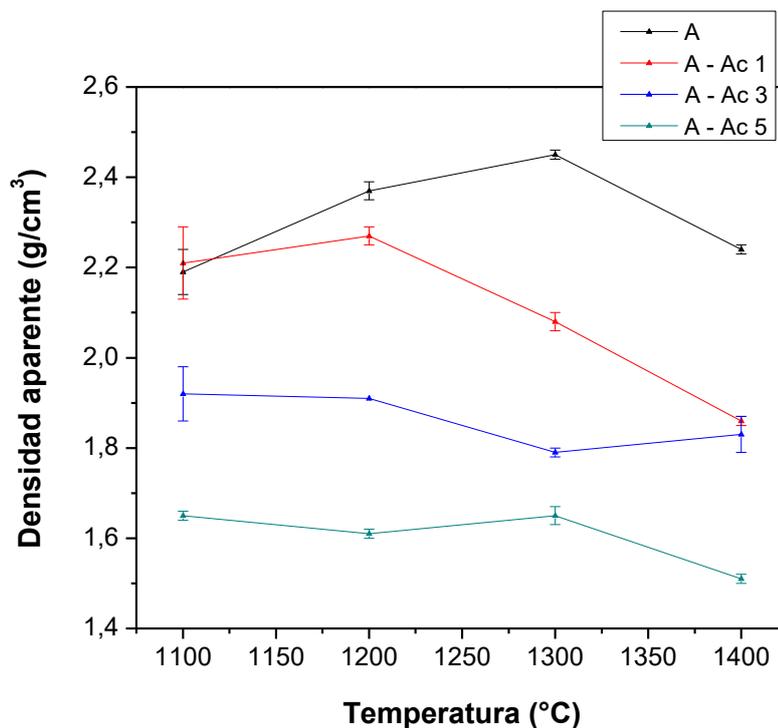


Figura 4.12 Densidad aparente de los materiales obtenidos con arcilla APM en función del contenido de H_3BO_3 y de la temperatura de sinterización.

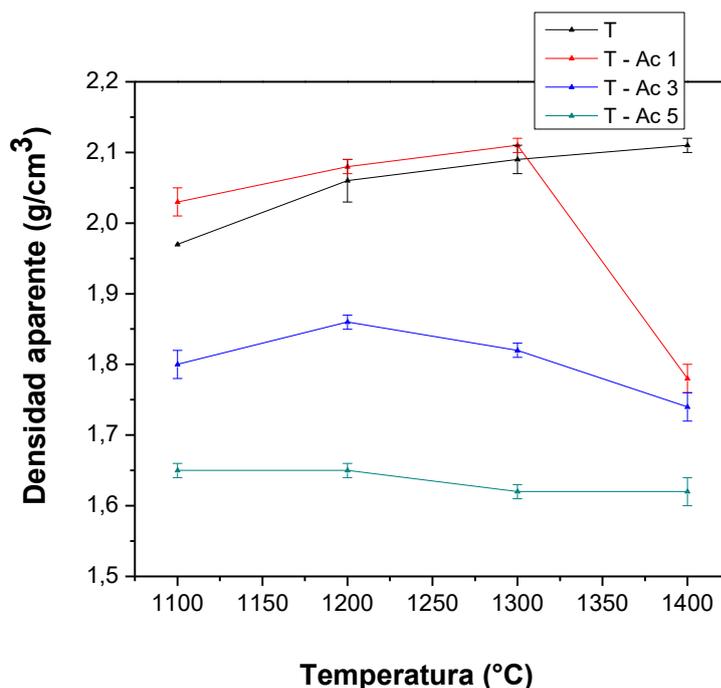


Figura 4.13 Densidad aparente de los materiales obtenidos con arcilla Tincar en función del contenido de H_3BO_3 y de la temperatura de sinterización.

La porosidad es un parámetro importante para considerar en los materiales ya que va a ser relevante en propiedades mecánicas y en potenciales aplicaciones tecnológicas.

En los materiales obtenidos a partir de arcilla APM, la porosidad en todos los casos fue inferior al 20%. Para el caso del material sin aditivo, la menor porosidad fue de $\approx 4\%$ a 1300 °C, para A - Ac1 las temperaturas de mínima porosidad ($\approx 5\%$) fueron 1200 y 1300 °C (consistente con los datos de máxima densidad).

Los materiales con 3 y 5 % de Boro no presentaron un comportamiento tendencioso, si bien los valores de menor densidad se alcanzaron para ambos a 1200 °C siendo estos de 3 y 7 % respectivamente.

Tabla 4.6 Porosidad porcentual P (%) de los materiales obtenidos a partir de arcilla APM en función del contenido de ácido bórico y la temperatura de sinterización.

Temperatura (°C)	A		A - Ac 1		A - Ac 3		A - Ac 5	
	P (%)	Err (%)	P (%)	Err (%)	P (%)	Err (%)	P (%)	Err (%)
1100	17,99	1,15	14,12	2,80	9,43	1,14	9,65	4,93
1200	10,15	2,85	5,41	0,79	3,30	0,67	7,00	3,82
1300	3,70	1,57	5,72	3,83	15,54	0,37	13,47	1,56
1400	5,63	2,57	10,47	0,59	8,36	3,21	18,63	0,02

Los cerámicos obtenidos a partir de arcilla Tincar presentaron un comportamiento con una tendencia más clara, en todos los casos la adición de ácido bórico logro menor porosidad que el material obtenido a solamente partir de arcilla (T) en el rango de 1100 a 1300 °C. Para el material T – Ac1 el mínimo de porosidad se obtiene a 1300 °C igualmente para el T – Ac3 (≈ 4%) finalmente para el T – Ac5 a 1200 °C con aproximadamente 7 % de porosidad.

Se observó que ciertos materiales no presentaron una respuesta recíproca entre la densidad y la porosidad, es decir que las máximas densidades correspondan a mínimas porosidades, esto se puede explicar a través de la formación de porosidad cerrada y la técnica utilizada por el método de Arquímedes solo contempla la porosidad abierta.

Tabla 4.7 Porosidad porcentual P (%) de los materiales obtenidos a partir de arcilla Tincar en función del contenido de ácido bórico y la temperatura de sinterización.

Temperatura (°C)	T		T – Ac 1		T – Ac 3		T – Ac 5	
	P (%)	Err (%)	P (%)	Err (%)	P (%)	Err (%)	P (%)	Err (%)
1100	24,52	3,01	19,63	0,15	12,49	0,15	12,46	3,44
1200	20,82	2,25	12,35	1,66	5,01	1,66	6,69	2,43
1300	14,19	2,37	4,3	1,47	3,77	1,47	10,28	3,57
1400	10,38	1,33	14,79	1,66	7,53	1,66	12,53	1,02

4.4. Análisis de fases resultantes en función de la temperatura y contenido de ácido bórico

Se realizó la identificación y cuantificación de las fases resultantes, para las dos arcillas propuestas y las mezclas de estas con ácido bórico, luego del tratamiento térmico a 1200 y 1300 °C.

Las fases cristalinas identificadas y cuantificadas para las doce muestras fueron mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), cristobalita (SiO_2), cuarzo (SiO_2) y ácido bórico (H_3BO_3). En la tabla 4.8 se detallan las fases identificadas y la letra asignada para su identificación en los difractogramas.

Tabla 4.8 Fases identificadas, formula química y tarjeta cristalográfica utilizada.

Fase	Letra asignada	formula	Tarjeta pdf
Cuarzo	Q	SiO_2	01-079-1910
Mullita	M	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	01-079-1275
Cristobalita	C	SiO_2	01-082-0512
Ácido bórico	HB	H_3BO_3	00-006-0297
Fase vítrea	V	SiO_2	Método Le Bail

Se realizará un análisis por tipo de arcilla, en función de las variables de procesamiento, es decir, contenido de ácido y temperatura de sinterización. Y luego se discutirá entre los tipos de arcilla.

En los patrones de difracción resultantes, figuras 4.14, 4.15 para los materiales a partir de arcilla APM a 1200 y 1300 °C respectivamente y 4.16 y 4.17 para los realizados a partir de arcilla Tincar, se puede observar la típica banda amorfa centrada alrededor de 25° en 2θ , que es más notoria en la arcilla APM con respecto a la Tincar, por las peculiaridades ya mencionadas entre ambas. Esta se incrementa al aumentar la temperatura de 1200 a 1300°C.

Es bien sabido que la gran mayoría de los sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Me}_2\text{O}_3$ (Me: metal) se caracterizan por sus capacidades de formación de vidrio (Mazza et al. 1992).

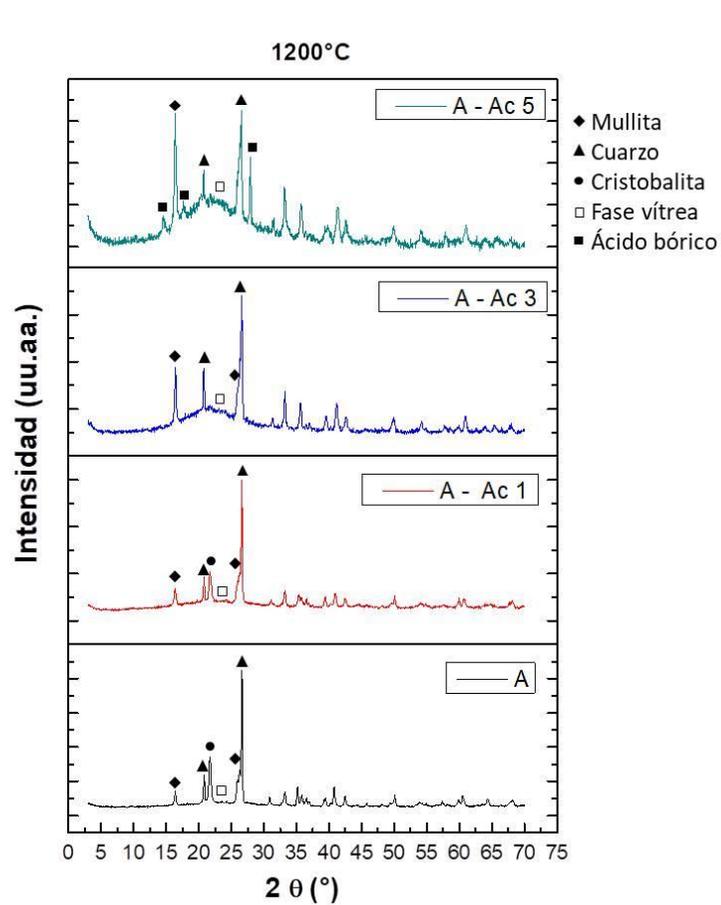


Figura 4.14 Difractogramas de los materiales obtenidos a partir de arcilla APM y ácido bórico a 1200 °C

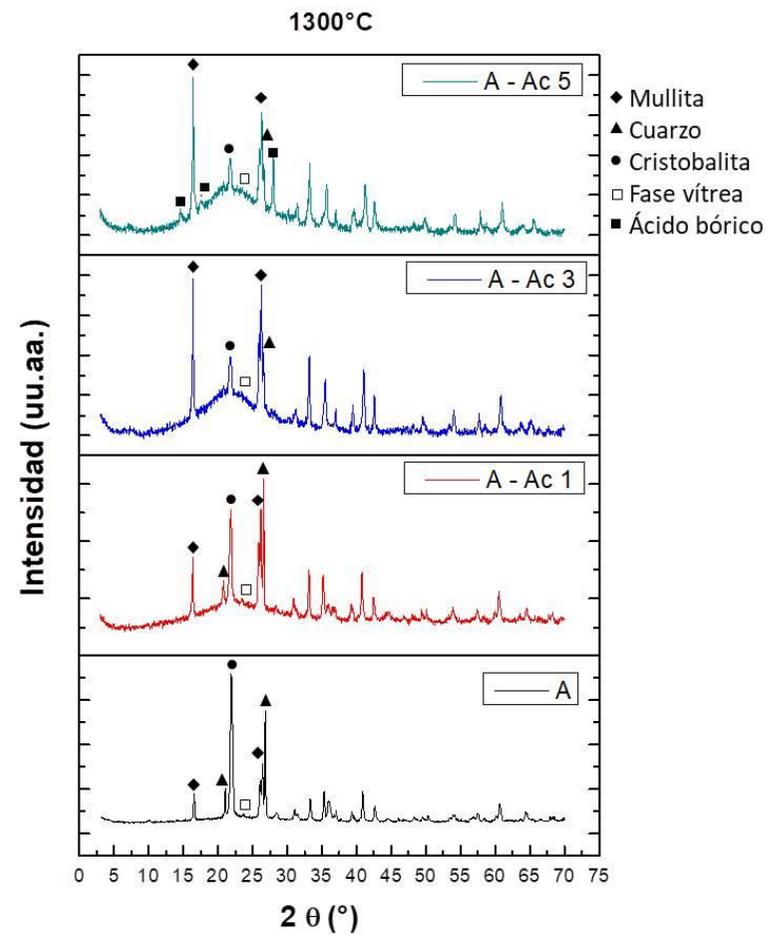


Figura 4.15 Difractogramas de los materiales obtenidos a partir de arcilla APM y ácido bórico a 1300 °C.

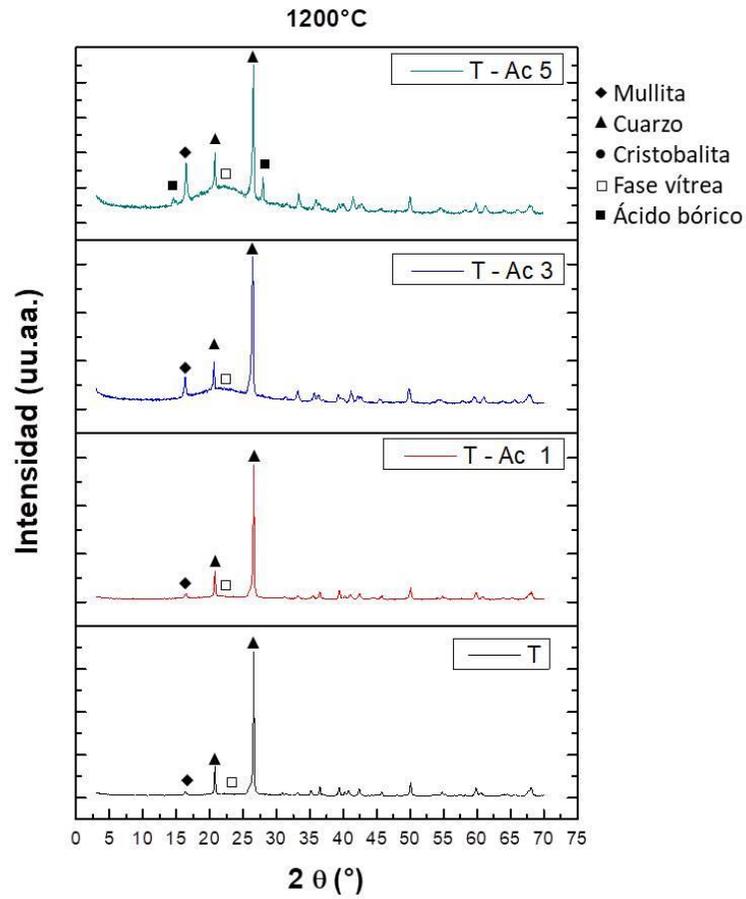


Figura 4.16 Difractogramas de los materiales obtenidos a partir de arcilla Tincar y ácido bórico a 1200 °C

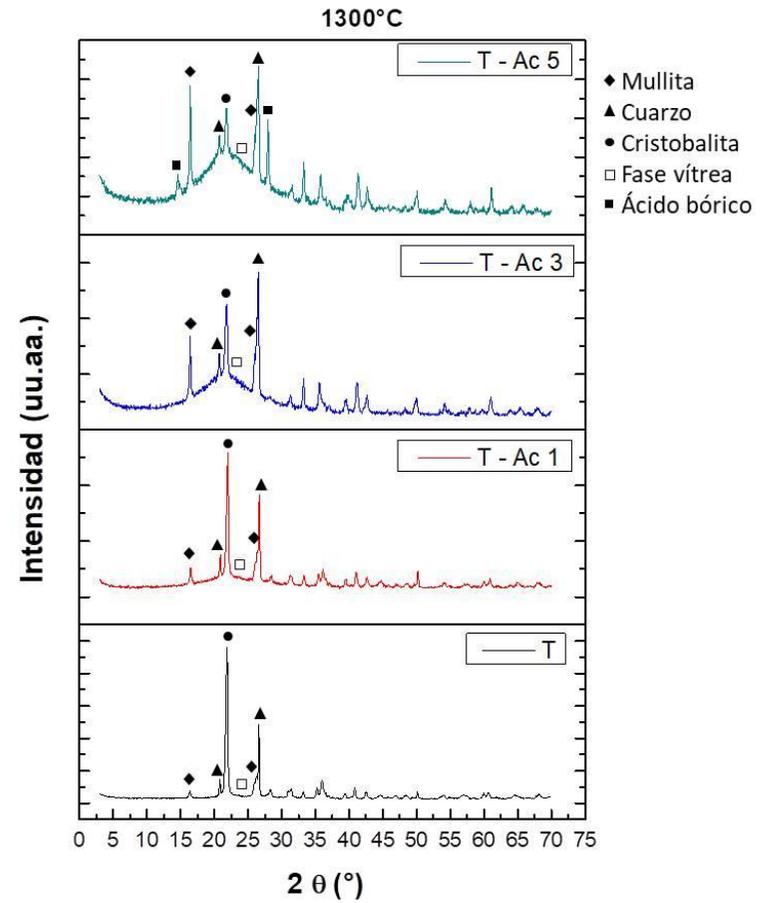


Figura 4.17 Difractogramas de los materiales obtenidos a partir de arcilla Tincar y ácido bórico a 1300 °C.

Los resultados de los refinamientos por el método de Rietveld – Le Bail y las tarjetas PDF utilizadas para cada fase se muestran y comparan en la Tabla 4.9. Las desviaciones estándar globales estimadas se derivaron de la desviación estándar estimada en los factores de escala individuales, para las fases respectivas, se presentan en la tabla también. En los casos de los materiales con apreciable contenido de cristobalita, la forma del pico no pudo ser ajustada satisfactoriamente por una sola contribución de fase, por lo cual se propusieron dos estructuras distintas de cristobalita para el refinamiento de Rietveld. Esto se presentó anteriormente para materiales similares (Butler y Dyson, 1997; Madsen et al., 1991).

La coexistencia de dos fases diferentes de cristobalita se puede explicar en base a sus orígenes; una producida a partir de la descomposición térmica de caolinita y la otra proviene de la transformación térmica del cuarzo inicial presente en el mineral de arcilla.

Los resultados de las cuantificaciones junto con la bondad del ajuste, Rwp, se muestran en la Tabla 4.9. Los valores de Rwp son adecuados y similares a los alcanzados en materiales similares (Bonetto et al. 2003; Serra et al. 2013; Conconi et al. 2014; Andriani et al. 2016)). Los errores relativos de las cuantificaciones fueron en todos los casos menores al 5 %.

No se detectaron fases cristalinas que contengan Boro, exceptuando los materiales con 5% de Boro que presentaron un exceso de ácido bórico en la formulación inicial y se detectó luego del tratamiento térmico.

Los diagramas de barras (figuras 4.18 y 4.19) permiten observar que la proporción de mullita inicial en la arcilla APM es del 40 % y esta disminuye a 33, 26 y 12 % con el agregado de 1, 3 y 5 % de Boro a 1200 °C a expensas del aumento de la fase vítrea, vale la pena aclarar que el incremento de ácido bórico en la formulación de las mezclas, implica la disminución del contenido de arcilla, que es la fuente de la caolinita, responsable de la formación de mullita.

La tendencia de disminución de la mullita con el agregado de ácido, ahora a 1300°C, es similar, aunque en valores absolutos la disminución es ligeramente menor.

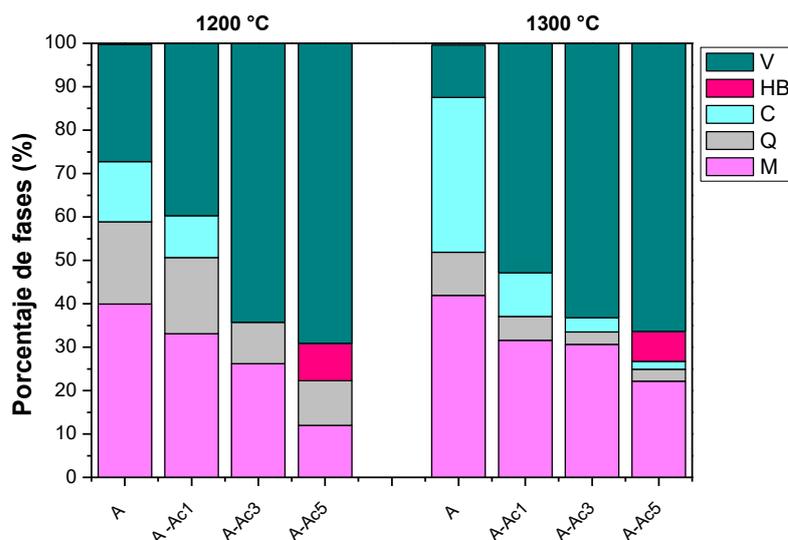


Figura 4.18 Contenido de fases cristalinas y fase vítrea en función de la adición de ácido bórico para los materiales obtenidos a partir de arcilla APM después del sinterizado a 1200 y 1300 °C.

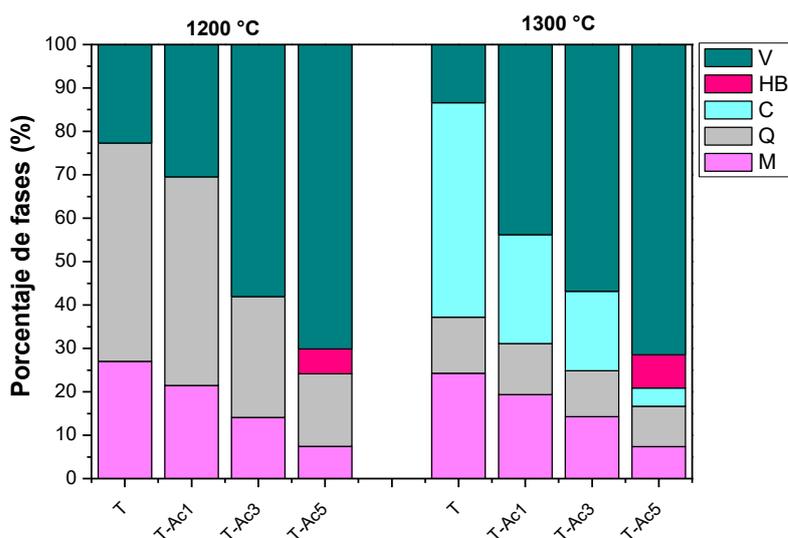


Figura 4.18 Contenido de fases cristalinas y fase vítrea en función de la adición de ácido bórico para los materiales obtenidos a partir de arcilla APM después del sinterizado a 1200 y 1300 °C

Para el sistema abordado a través de la arcilla Tincar, los porcentajes de mullita son bastante menores, 27 y 24 % para 1200 y 1300 °C respectivamente con respecto a la arcilla APM, otra vez el agregado de ácido bórico disminuye el contenido de esta fase e incrementa notablemente el contenido de fase vítrea.

Es bien sabido que la fase mullita rige las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos a base de arcilla (Carty and Senapati 1998; Bonetto et al. 2003; Romero and Pérez 2015; Chen et al. 2017).

Como consecuencia, las fases basadas en sílice: (cuarzo, cristobalita y fases vítreas) se ven afectadas por la adición estudiada.

El mismo comportamiento que se observó con la mullita, ocurre con las fases basadas en óxido de silicio (cuarzo y cristobalita). Fijada la temperatura, independientemente de la arcilla analizada el incremento de ácido bórico disminuye el porcentaje de las fases de cuarzo y cristobalita a expensas del aumento de la fase vítrea.

Lo que se modifica al cambiar de arcilla, son los contenidos relativos de las fases (tabla 4.9), pero presentan la misma tendencia.

A continuación, se presentan las fases cristalinas presentes en los materiales del sistema arcilla - ácido bórico que se evaluaron mediante la difracción de rayos X. El análisis está dividido por el tipo de arcilla utilizada, y la temperatura de sinterización.

Además del efecto de la temperatura, la composición contiene progresivamente más óxido fundente, por lo que la viscosidad disminuye y la velocidad de densificación aumenta.

Tabla 4.9 Cuantificación de las fases presentes por el método de Rietveld – Le Bail (% p/p)

		Cuarzo (Q)	Cristobalita (C)	Mullita (M)	Ácido bórico (HB)	Fase vítrea (V)
1200	A	18,92	13,86	39,94	-	26,38
	A – Ac1	17,59	9,60	33,08	-	39,73
	A – Ac3	9,51	-	26,21	-	64,28
	A – Ac5	10,33	-	11,97	8,60	69,09
1300	A	9,96	35,65	41,91	-	12,07
	A – Ac1	5,48	10,07	31,59	-	52,87
	A – Ac3	2,87	3,26	30,66	-	63,21
	A – Ac5	2,72	1,83	22,17	6,88	66,41
1200	T	50,30	-	27,00	-	22,70
	T – Ac1	48,06	-	21,49	-	30,45
	T – Ac3	27,84	-	14,09	-	58,07
	T – Ac5	16,69	-	7,45	5,75	70,11
1300	T	12,91	49,44	24,28	-	13,58
	T – Ac1	11,80	25,06	19,33	-	43,82
	T – Ac3	10,58	18,31	14,29	-	56,82
	T – Ac5	9,31	4,22	7,35	7,67	71,45

4.5. Análisis microestructural de los materiales obtenidos a 1300 °C.

4.5.1. Distribución de volumen y tamaño de poros

Las figuras 4.19 y 4.20 muestran las curvas de distribución de volumen y tamaño de poro de los materiales cerámicos obtenidos a partir de arcilla APM y Tincar, con distintos agregados de ácido bórico a 1300 °C respectivamente. El volumen de poros fue normalizado en todos los casos.

Se observa una distribución monomodal de tamaño de poros para el material obtenido a partir de arcilla APM (A) cuyo d_{50} es de 300 nm. Con el primer agregado de ácido A – Ac 1 el d_{50} disminuye a 200 nm pero la distribución de tamaño de poro ahora es bimodal, con mayor cantidad de poros grandes (d_{90} 3500 nm) con respecto a el material A – Ac 3 la distribución de poros se corre hacia tamaños mayores ($d_{50} \approx 3000$ nm) con una incipiente distribución bimodal, donde los poros de menor tamaño presentan una amplia distribución y los de mayor tamaño una más estrecha. Finalmente el material A – Ac 5 presenta una distribución monomodal con un d_{50} similar al del material sin aditivar (A) pero una curva más amplia, derivando en una distribución más ancha.

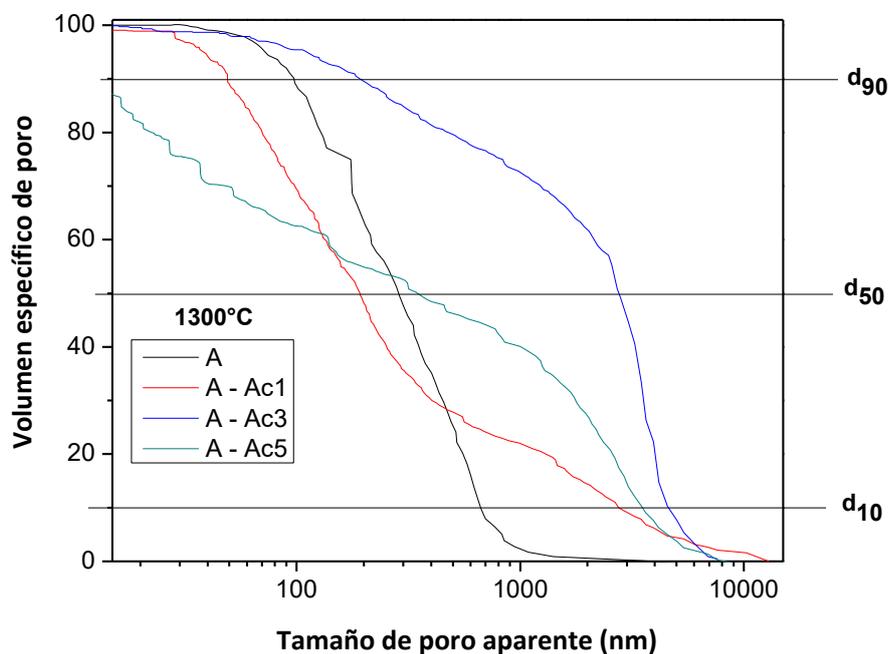


Figura 4.19 Distribución de tamaño de poro para los materiales obtenidos a partir de arcilla APM en función del contenido de ácido bórico a 1300 °C.

Para los materiales obtenidos a partir de arcilla Tincar a 1300 °C la tendencia general de la distribución de tamaño de poros es similar a los obtenidos a partir de arcilla APM.

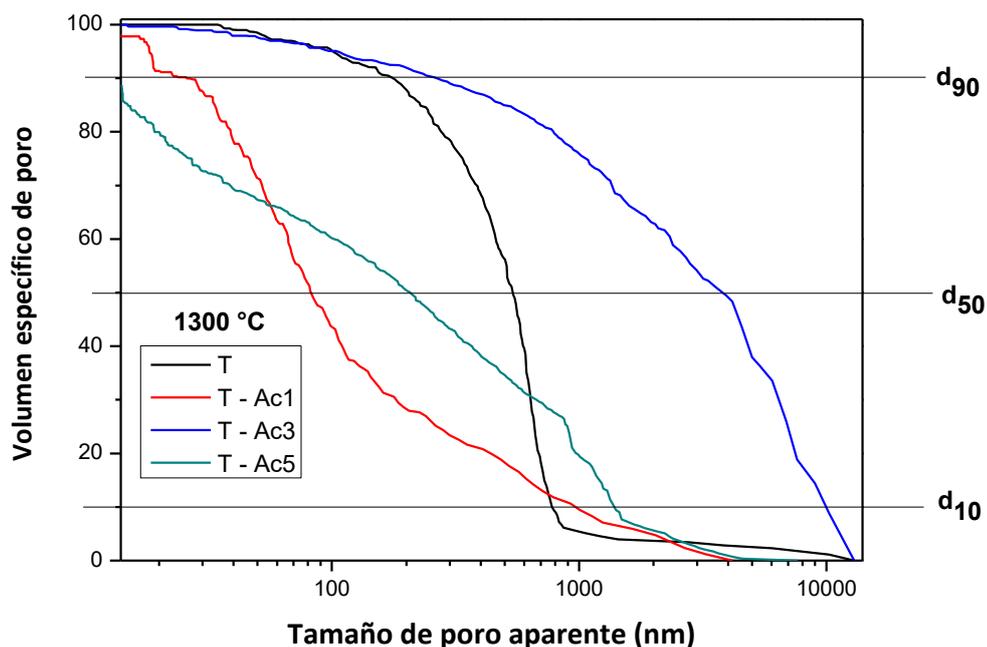


Figura 4.20 Distribución de tamaño de poro para los materiales obtenidos a partir de arcilla Tincar en función del contenido de ácido bórico a 1300 °C.

4.5.2. Imágenes SEM de los materiales obtenidos a 1300°C

A continuación, en las micrografías SEM de la figura 4.21 se muestran los materiales obtenidos solo a partir de las arcillas a 1300 °C. La fila de la izquierda pertenece al material elaborado con arcilla APM (A -1300) y la fila de la derecha con Tincar (T - 1300), se muestran diferentes aumentos para ambos.

La preparación de las muestras para su posterior observación en el microscopio consistió en la inclusión de las probetas en baquelita, pulido en carburo de silicio y luego con pastas diamantadas, a continuación se realizó un tratamiento de etching químico con ácido fluorhídrico sobre la muestra pulida para relevar los bordes de grano de la microestructura.

Se observa una marcada diferencia entre los materiales A -1300 y T - 1300, en el primero es fácil identificar, probablemente debido al etching químico, la mullita primaria, la secundaria, el cuarzo y los poros. En cuanto al material T - 1300 se puede distinguir una superficie más densa, con menos porosidad y en este caso no se observa mullita secundaria en forma de agujas, pero si se ve mullita primaria y cuarzo.

Esta diferencia confirma la hipótesis de que la mullita secundaria se forma a partir de un vidrio rico en alúmina a 1200 °C aproximadamente, se supone que los óxidos accesorios que contiene la arcilla APM forman la fase vítrea y de esta cristaliza la mullita secundaria (Mii) fácil de

identificar ya que su hábito cristalino es en forma de agujas. Por otro lado en la sección anterior, mediante la cuantificación por el método de Rietveld se registraron apreciables diferencias en el porcentaje de mullitización, pero mediante DRX no se puede diferenciar entre la mullita primaria (Mi) y la secundaria (Mii), cuestión que queda resuelta con el análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido.

Las microestructuras observadas son equivalentes a las microestructuras ampliamente reportadas en la literatura (Iqbal and Lee 2000; Lee et al. 2008; Chakraborty 2014d).

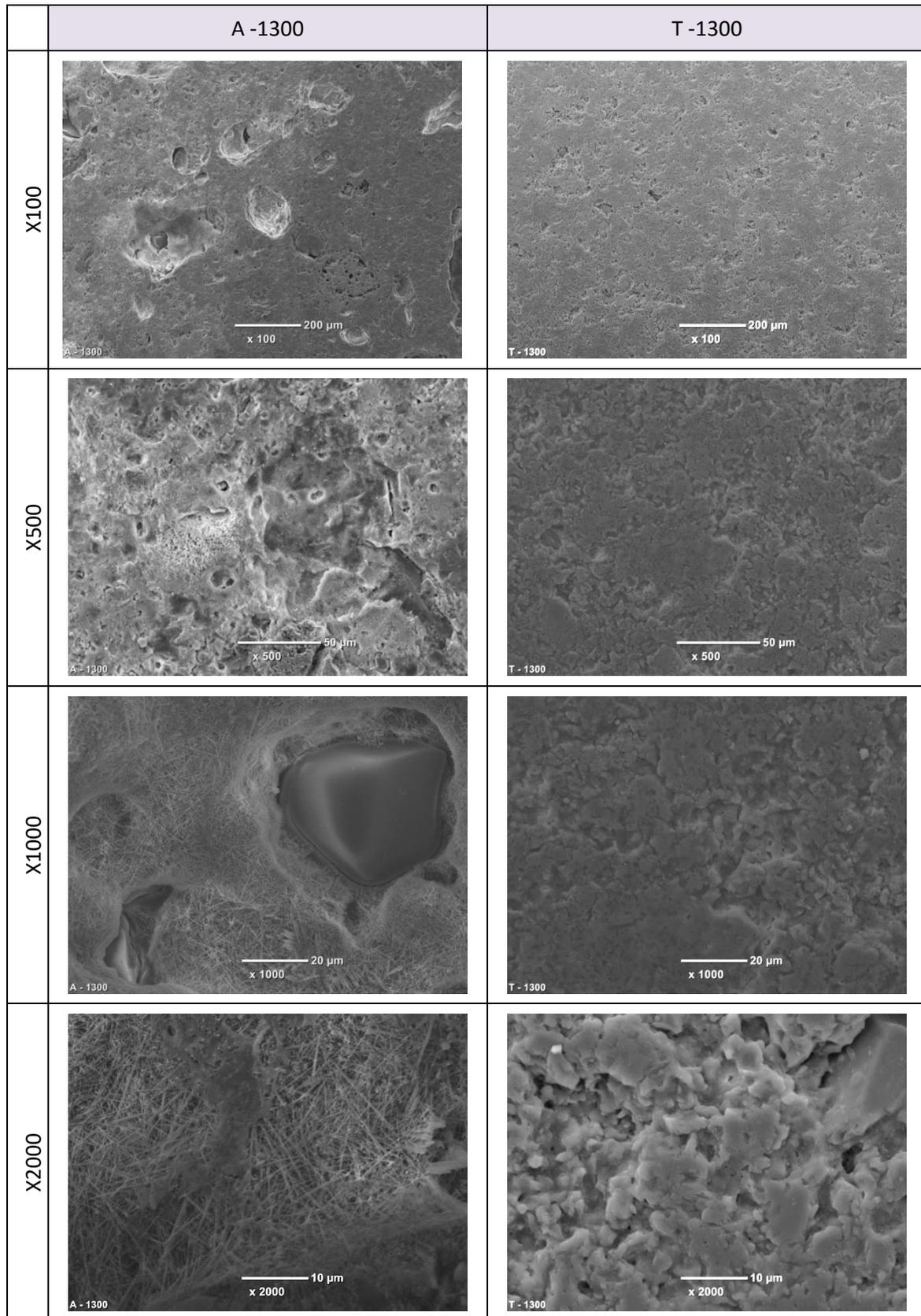


Figura 4.21 Micrografías SEM de los materiales obtenidos a partir de arcilla APM y Tincar a 1300°C.

Hay que tener en cuenta dos hechos importantes: a) no todo el cuarzo inicial se disuelve, parte de los granos más grandes quedarán tal cual, y b) la viscosidad de la fase vítrea irá variando con la temperatura y con el contenido progresivo de ácido, y las transformaciones de fases de las demás especies presentes en el sistema.

Alrededor de los ≈ 980 °C se forma metacaoliníta (MK), luego a temperaturas mayores comienza la formación de la metacaoliníta a mullita primaria y cristobalita (1100 – 1250°C).

La mullita secundaria se forma a temperaturas superiores por reacciones en fase líquida, de un vidrio rico en alúmina, los cristales de mullita obtenidos por este mecanismo son generalmente más alargados.

Finalmente, al descender la temperatura, el líquido solidifica formando una fase vítrea con cristales de mullita, atravesando el intervalo de transformación y “congelándose” así la estructura.

La resistencia mecánica es tanto más elevada cuanto más entrecruzados estén entre si los cristales de mullita en la matriz vítrea, ya que el comportamiento es el de un material compuesto.

En la siguiente figura, 4.22, se muestran las micrografías (SEM) de los materiales obtenidos a partir de arcilla APM y los distintos agregados de ácido bórico a 1300 °C, A Ac1 – 1300; A Ac3 – 1300 y A Ac5 – 1300.

La microestructura observada es en general, similar a la del material descrito, A – 1300, el rol del ácido bórico en los materiales obtenidos a partir de la arcilla APM, incrementa la fase vítrea y la porosidad.

La microestructura general que se observa en la figura 4.22, corresponde a granos de cuarzo, mullita primaria (Mi) que se observa como agregados de cristales pequeños procedentes de la caolinita, cristales de mullita secundaria (Mii) en forma de aguja, provenientes de la masa fundida rica en alúmina que contiene entre otros el óxido de Boro, que proviene de la deshidratación del ácido bórico. Esta discrepancia entre el origen de la mullita primaria y secundaria, también se sustenta en el análisis microestructural previo de los materiales obtenidos a través de las arcillas sin ningún tipo de aditivo; la arcilla APM contenía una mínima cantidad de feldespato y óxidos accesorios que redujeron la temperatura de ablandamiento del vidrio y este dio lugar a la formación de mullita secundaria; de manera contraria, la arcilla Tincar contenía solo caolinita y cuarzo, y la microestructura del cerámico obtenido a partir de esta arcilla no formo mullita secundaria.

Por otro lado, las agujas de mullita secundaria, presentan diferentes aspectos, y se han categorizado en tipo II y III en función del aspecto largo : ancho (Iqbal and Lee 1999, 2000; Lee and Iqbal 2001).

En general se observa, cerámicos con una superficie porosa, con poros irregulares y de variados tamaños que oscilan entre 100 y 150 μm .

A medida que se incrementa el aumento de las micrografías comienza a observarse las fases identificadas a través de difracción de rayos X.

A modo recordatorio se aclara que las muestras luego de ser incluidas y pulidas, se les realizó un revelado químico para poder observar la microestructura sin que la fase vítrea interfiera en esta.

Se observa una menor relación de aspecto largo ancho de la mullita secundaria en los materiales con agregado de ácido bórico con respecto al correspondiente cerámico sin ácido (T -1300). Por otro lado, no se identifica una orientación preferencial de estas, se observan entrelazadas y distribuidas al azar.

Se observa el cuarzo, la mullita primaria (Mi) y mullita secundaria (Mii) esta última es diferente a la del material A – 1300, se observan agujas de menor longitud en todos los casos. Los granos corresponden a las fases cristalinas detectadas por DRX.

Los macroporos redondeados ($\approx 100\mu\text{m}$) se complementan con una microporosidad que solo se observa en mayores aumentos. En general, las microestructuras de las cerámicas obtenidas a partir de arcilla APM no se vieron afectadas de manera importante por la adición de ácido bórico. La cantidad de macroporos se incrementó mediante la adición de ácido.

En la figura 4.23 se muestran las micrografías correspondientes a los materiales desarrollados a partir de arcilla Tincar y ácido bórico a 1300°C.

Se observa una notoria diferencia entre el material sin ácido, T – 1300, y los que sí tienen con esta arcilla como base: T Ac1 – 1300, T Ac3 – 1300 y T Ac5 – 1300.

Ahora se obtiene una microestructura similar a la de los materiales obtenidos a partir de arcilla APM, es evidente el rol del ácido bórico en estos materiales desarrollados a partir de arcilla Tincar, el ácido bórico es el promotor y formador de la fase vítrea, a partir de este cristaliza la mullita secundaria en forma de aguja que se puede observar en las tres composiciones abordadas. Este proceso de formación de fase vítrea también es concordante con los resultados obtenidos a través de la dilatometría ya que con la arcilla Tincar sola, no se llega al mínimo de la curva de TMA (por lo menos hasta los 1400 °C) y cuando se adiciona ácido bórico este punto se hace evidente y con los sucesivos agregados, se desplaza a menores temperaturas (figura 4.9).

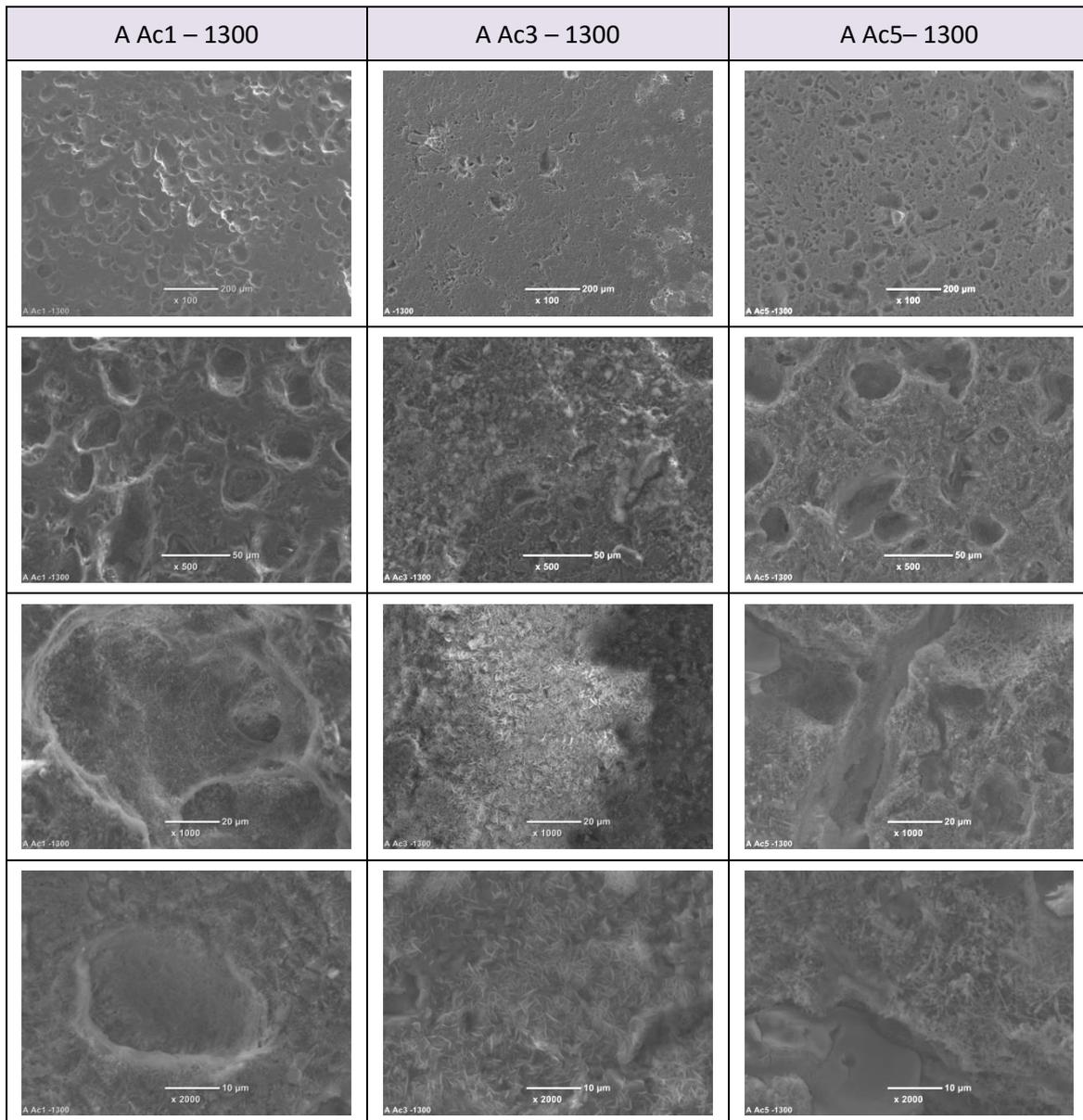


Figura 4.22 Micrografías SEM de los materiales obtenidos a partir de arcilla APM y ácido bórico (1,3 y 5% de B) a 1300°C.

Por otra parte, se observa en la microestructura, cuarzo, mullita primaria y mayor cantidad de poros; también se puede ver una tendencia de aumento del tamaño de poro con el incremento de ácido.

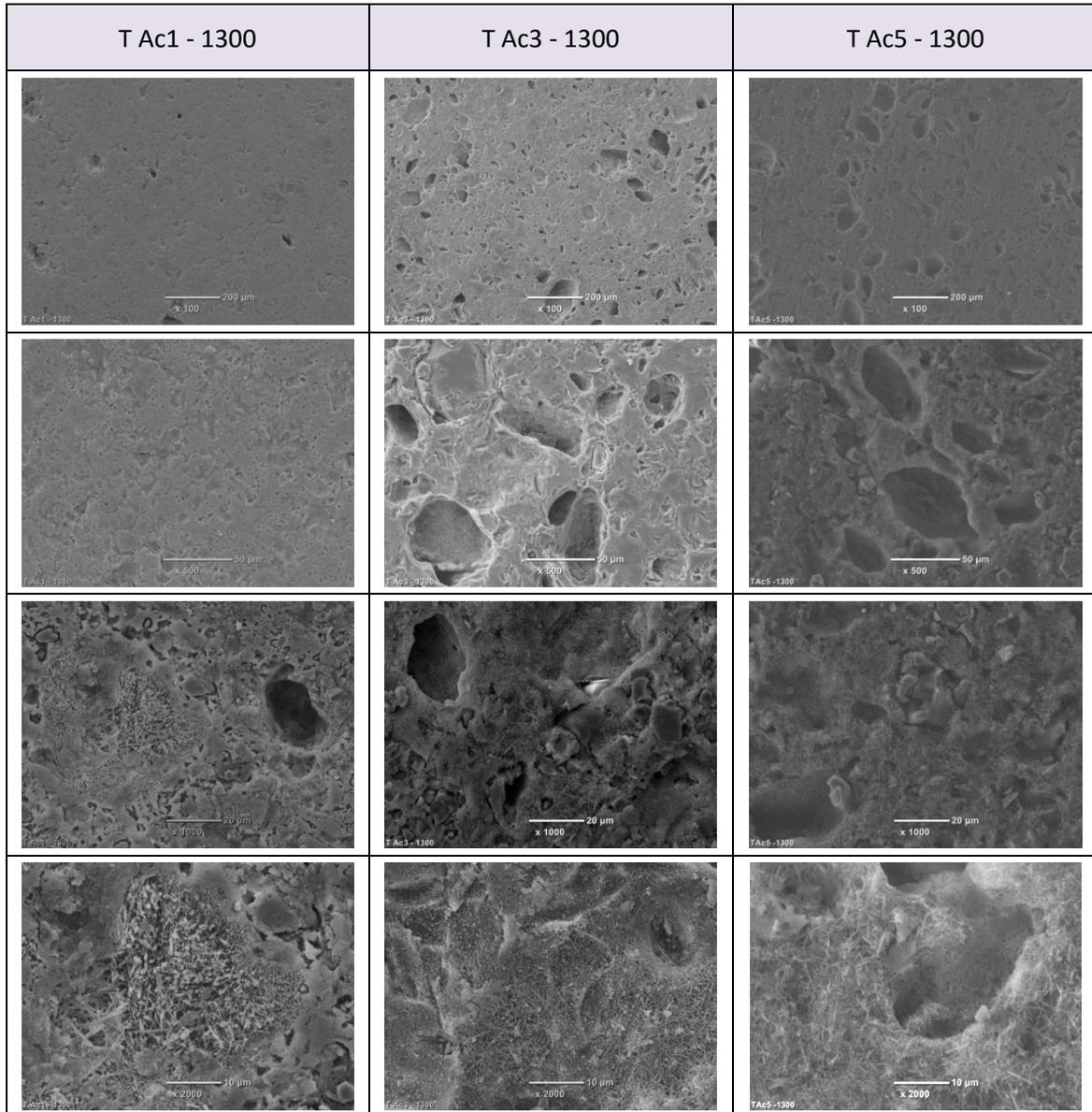


Figura 4.22 Micrografías SEM de los materiales obtenidos a partir de arcilla Tincar y ácido bórico (1, 3 y 5% de B) a 1300 °C.

4.6. Conclusiones parciales

Se logró describir el comportamiento térmico del sistema Al_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3 a través de las mezclas propuestas: arcilla - ácido bórico. Estudiándose dos arcillas industriales. Se establecieron los parámetros térmicos relevantes del sistema en estudio a partir de la termogravimetría, el análisis térmico diferencial y la dilatometría.

De estos análisis se observa que el agregado de ácido bórico, no interfiere en la temperatura de deshidratación de la caolinita en la arcilla, pero si, se observó una diferencia en las señales correspondientes a la formación de pre mullita ($\approx 980^\circ\text{C}$) y mullita ($1100 - 1250^\circ\text{C}$) en los análisis térmicos diferenciales de ambas arcillas, esta señal se ensancha y no se identifica como tal, dando cuenta de la interferencia del óxido de Boro en el mecanismo de formación de esta fase.

Las temperaturas óptimas de maduración de las mezclas obtenidas a partir del mínimo de la curva dilatométrica con arcilla APM bajaron de 1345 a 1217°C para la APM y de 1400 a 1295 para la arcilla sin feldespato. Evidentemente el agregado progresivo de ácido logro disminuir la temperatura de maduración a través de la formación de una fase líquida durante la cocción del cerámico.

Se obtuvieron una serie de materiales cerámicos a partir de una mezcla directa y en seco de arcilla y ácido bórico mediante una ruta de procesamiento sencilla. En general los materiales presentaron una porosidad abierta menor al 20 % con los agregados progresivos de ácido. Las propiedades texturales evaluadas, revelaron una disminución de la densidad aparente con el agregado de ácido, en el rango de temperaturas $1100 - 1400^\circ\text{C}$.

A través de la difracción de rayos X y con la cuantificación realizada a partir del método de Rietveld - Le Bail se comprobó que todos los materiales presentan las mismas fases principales (cuarzo, cristobalita, mullita, fase vítrea y ácido bórico) diferenciándose entre sí principalmente por el contenido de estas.

Los materiales obtenidos a partir de arcilla APM, presentaron mayor grado de mullitización con respecto a los obtenidos con arcilla Tincar, lógicamente la arcilla APM contenía varias impurezas, incluidos los álcalis (feldespatos) y compuestos con hierro, estas condujeron a la formación de líquidos locales con silicio, que promovieron la formación de mullita secundaria y una mejor densificación.

En los materiales obtenidos con ambas arcillas, al variar la temperatura de 1200 a 1300°C se produce un ligero aumento del porcentaje de mullita, favorecida por la fase vítrea resultante.

El aumento progresivo de ácido bórico en las formulaciones aumenta la fase vítrea de la misma manera alcanzando valores cercanos al 70%. Cabe destacar que el aumento de temperatura promueve la fase cristobalita.

También se corroboró la presencia de ácido bórico en los materiales formulados con 5% de Boro (A – Ac5; T – Ac5), entre 6 - 9 % de ácido bórico, producto de la posible rehidratación de parte del óxido de Boro presente en la fase vítrea.

La porosimetría de intrusión de mercurio muestra que los diámetros de tamaño de poro están en el rango de macroporosidad (tamaño medio de poro $>$ a 50 nm). Los tamaños medios de poro (d_{50}) se encontraron en el rango de 0,2 - 3,8 μm para todos los materiales evaluados a 1300°C. Para los materiales con 1 % de Boro (A – Ac1 y T – Ac1), las curvas de distribución de tamaño de poro se reducen respecto de los materiales sin aditivar; de manera contraria los agregados de 3 y 5 % de Boro presentaron una distribución de tamaño de poro más ancha y un incremento del d_{50} .

Finalmente, todos los materiales desarrollados a 1300 °C presentaron una microestructura típica, pudiéndose diferenciar claramente la mullita primaria de la secundaria, cuarzo, fase vítrea y poros presentes.

Está claro que el contenido de mullita está limitado por la cantidad inicial de caolinita en la arcilla, ahora bien, el agregado de ácido tiene una influencia significativa en la morfología del grano y el proceso de densificación al modificar la composición y la viscosidad de la fase líquida durante la cocción. Es por esto por lo que la adición del aditivo se hizo más evidente en los materiales obtenidos con la arcilla Tincar, cuya composición mineralógica comprendió caolinita y cuarzo mientras que la APM presentaba además de estos, una pequeña fracción de feldespato.

En el conjunto de materiales obtenidos a partir de arcilla APM, la mullita secundaria presentó menor relación de aspecto largo: ancho que el respectivo material sin el aditivo. Los cerámicos formulados con arcilla Tincar presentaron una mayor relación de aspecto que los realizados a partir de arcilla APM.

Este estudio brinda información para el diseño de materiales basados en materias primas de arcillas y ácido bórico como aditivo de sinterización, siendo que se podrían optimizar las formulaciones y los ciclos térmicos de los mismos en función del servicio o funcionalidad del material que se quiera obtener. Evidentemente no se recomienda la utilización de ácido bórico por encima del 3% p/p ya que se observó parcial rehidratación.

Capítulo 5

Comportamiento térmico, sinterabilidad y propiedades de cerámicos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ a partir de arcillas y fuentes oxídicas de Boro

Boro

(FOB: Fuente Oxídica de Boro: bórax, colemanita y ulexita)

5.1. Introducción

Los aditivos de sinterización tienen un gran potencial para ser utilizados en materiales cerámicos para mejorar sus propiedades tecnológicas (600 - 1200 °C). Los compuestos a base de Boro se señalan como opciones adecuadas para este propósito ya que experimentan transformaciones de fase (es decir, descomposición, oxidación, etc.) a temperaturas relativamente bajas, que pueden conducir a la generación de fase líquida rica en Boro y a la sinterización transitoria en fase líquida (Bayca 2009; Kichkailo and Levitskii 2011; Kokunešoski et al. 2014; Akpinar et al. 2017a). Teniendo en cuenta estos aspectos, el presente estudio tiene como objetivo evaluar el papel de tres fuentes oxídicas de Boro [Bórax: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (B), colemanita: $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (C) y ulexita: $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (U)] sobre el comportamiento térmico de dos tipos de arcillas caoliníticas, APM y Tincar.

Para poder comparar los resultados entre las distintas fuentes de Boro, se elaboraron mezclas arcilla - FOB con idéntica cantidad de Boro atómico 1%, que es 3,22 % de óxido de Boro B_2O_3 ; los óxidos complementarios a cada FOB serán los que marquen las diferencias.

Las mezclas fueron molidas-mezcladas en molino orbital; se determinó el comportamiento térmico de las mezclas mediante el análisis termogravimétrico, térmico diferencial y dilatométrico (TG - ATD – TMA). Luego los polvos fueron prensados uniaxialmente en probetas en forma de disco (1,5 cm de diámetro) y finalmente se realizó la sinterización en horno eléctrico en el rango de 1100 a 1400 °C.

Después de los ciclos térmicos, se evaluaron las propiedades texturales (porosidad y densidad) de los materiales desarrollados en el rango de 1100 - 1400°C. Se identificaron y cuantificaron las fases cristalinas resultantes luego de los tratamientos térmicos a 1200 y 1300 °C, siendo de relevante importancia el grado de mullitización; por último, se observó la microestructura de los materiales obtenidos por microscopía electrónica de barrido y porosimetría de intrusión de mercurio.

5.2. Comportamiento térmico del sistema Al_2O_3 – SiO_2 – B_2O_3 a partir de arcillas y fuentes oxídicas de Boro (ATD –TG– TMA)

Los agentes fundentes desempeñan un papel fundamental para los materiales cerámicos en estudio, debido a la necesidad de obtener bajas porosidades en el producto final. La baja porosidad se logra a través de la formación de una mayor cantidad de fases líquidas durante la cocción, que resultan de la fusión progresiva de los minerales fusibles utilizados en la composición del cuerpo cerámico. Por lo tanto, los agentes fundentes, que son determinantes en la definición de la temperatura de cocción del producto y son responsables de la

deformación pirolástica que sufre el cuerpo cerámico durante la cocción y afectan fuertemente las características microestructurales resultantes del cerámico (Melchiades et al. 2012).

Por lo tanto se puede lograr mejoras, con la disminución de la temperatura de sinterización y esto es posible mediante el cambio de la fase vítrea constituyente (Iqbal 2008). Además, las iniciativas se han centrado en el uso de materiales alternativos, de disponibilidad nacional, en lugar del agente fundente utilizado convencionalmente en la industria, como los feldespatos.

Para evaluar el desempeño de los aditivos de sinterización propuestos, en la siguiente sección, se describe y detalla el comportamiento de las mezclas compuestas por arcilla y distintas fuentes oxídicas de Boro, una sintética (bórax) y dos naturales (colemanita y ulexita).

Lo que se observa es una superposición de los procesos propios de cada arcilla y los de cada fuente de Boro en particular.

En lo que respecta a los procesos térmicos que sufren los boratos, son de tres tipos: *deshidrataciones, cristalizaciones y fusiones* (Gazulla et al. 2005). Las deshidrataciones se registran a través de la termogravimetría ya que implican una pérdida de masa, en cuanto a las cristalizaciones y fusiones se harán evidentes en el análisis térmico diferencial, recordando que, la proporción de los boratos en la mezcla es entre 6 y 8 % lo que hace que estos procesos estén disminuidos en intensidad de señal.

5.2.1. Termogravimetría (TG)

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, las arcillas contienen humedad superficial, y esta se ve reflejada en la termogravimetría entre los 40 y 120 °C.

Luego se observa las pérdidas de agua de cristalización de los boratos; en los boratos sintéticos (Ácido bórico y Bórax) estudiados la pérdida de agua de cristalización se produce entre 25 - 500°C, lo cual coincide con los valores teóricos.

En el caso de los boratos naturales se observa un mayor número de procesos térmicos debido a la complejidad estructural y mineralógica de éstos. La temperatura correspondiente a la deshidratación para la ulexita se encuentra entre 45 y 150 °C y para la colemanita entre 350 y 400 °C.

Después de las deshidrataciones de los boratos, tiene lugar la deshidratación de la caolinita (K) para dar metacaolinita (MK). Se observa en todas las mezclas realizadas, la temperatura asociada a este proceso, para la arcilla APM fue 480 °C, con la adición de los boratos esta temperatura tuvo un leve aumento; con la incorporación de bórax fue de 505 °C, mientras que para la colemanita y la ulexita fue de 562 y 553 °C respectivamente.

Incorporación de Boro en cerámicos tecnológicos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Procesamiento y propiedades.

En la arcilla Tincar la deshidratación de la caolinita fue a 487 °C, mientras que para las mezclas con bórax, colemanita y ulexita fue de 545, 550 y 551 °C.

Lo que demuestra la influencia de las FOB en esta temperatura de deshidratación.

A continuación, se muestran en tablas, las termogravimetrías correspondientes a cada muestra estudiada, en ellas se detallan las pérdidas de masa y las temperaturas asociadas a cada pérdida.

Tabla 5.1 Procesos, transformaciones y temperaturas asociadas al análisis térmico del sistema arcilla – FOB.

Proceso asociado	Temperatura (°C)	TG	ATD
a. Pérdida de agua superficial	40 – 100	Si	Endotérmico (↓)
b. Deshidratación de la fuente oxídica de Boro (FOB)			
i. Deshidratación del Bórax	90 - 170	Si	Endotérmico (↓)
ii. Deshidratación de la colemanita			
iii. Deshidratación de la ulexita			
c. Pérdida de masa de arcilla complementaria en APM	300 -320	Si	Endotérmico (↓)
d. Transformación alotrópica del cuarzo ($\alpha \rightarrow \beta$)	573	No	Endotérmico (↓)
e. Deshidratación de la caolinita (K)			
$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2 H_2O$	450 – 570	Si	Endotérmico (↓)
f. Transformaciones de las FOB			
g. Formación de premullita (SAS) y mullita primaria (Mi)			
$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(MK) \rightarrow \text{espinela Al - Si (SAS)}$ $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(MK) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(Mi)$	980	No	Exotérmico (↑)
h. Formación de mullita secundaria (Mii)			
$\text{espinela Al - Si (SAS)} + SiO_2(V) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(Mii) + SiO_2(V)$	1200	No	Exotérmico (↑)
i. Pérdida de Boro			
$B_2O_{3(l)} \rightarrow B_2O_{3(g)}$	1250 1400	Si	Endotérmico (↓)

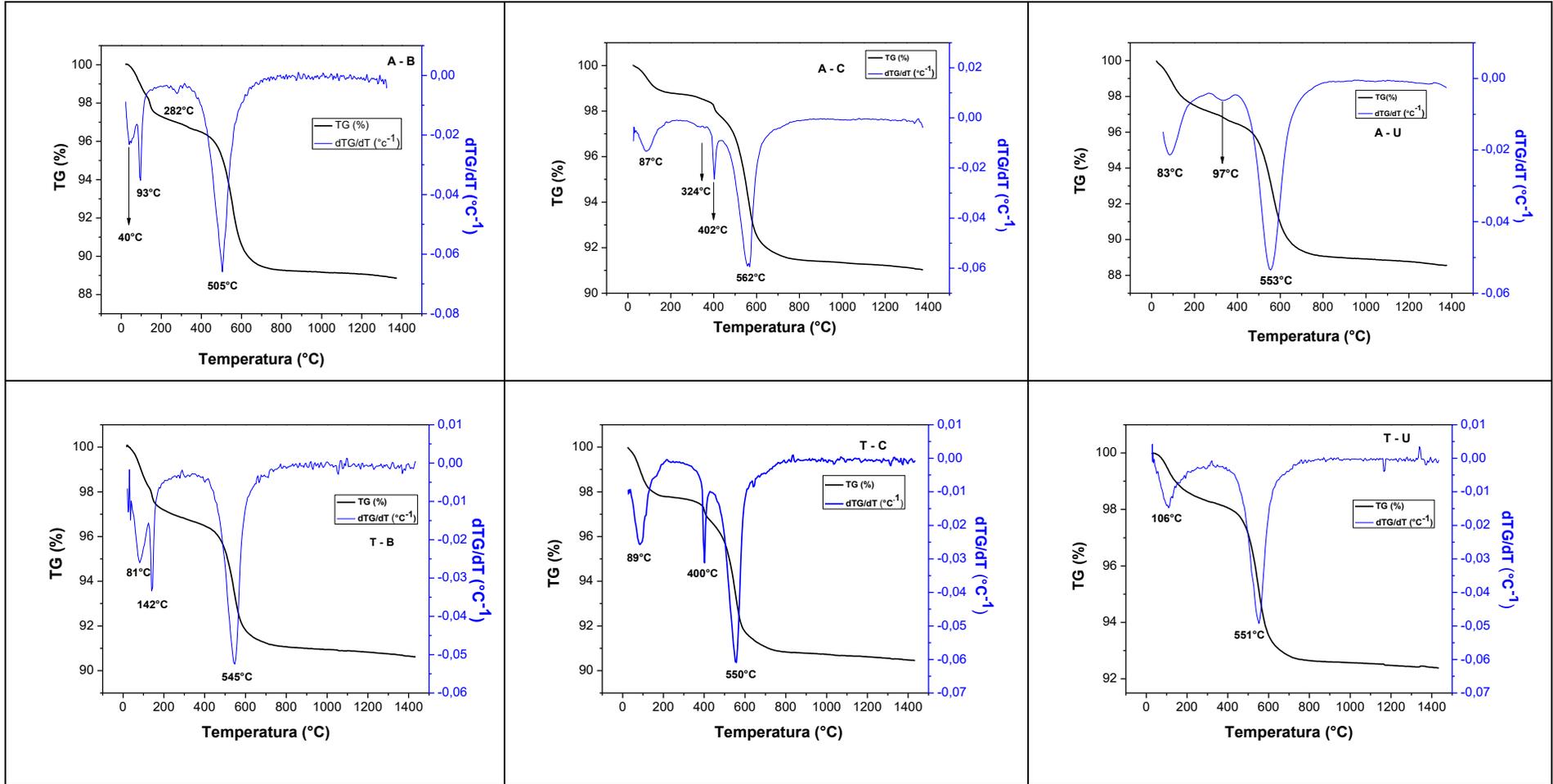
Tabla 5.2 Pérdidas de masa asociadas al sistema arcilla APM – FOB.

Proceso asociado	Temperatura (°C)	A - B	A - C	A - U
a. Pérdida de agua superficial	40 – 100	0,62	1,24	2,37
b. Deshidratación de la fuente oxídica de Boro (FOB)	90 - 170			
i. Deshidratación del Bórax		1,97	-	-
ii. Deshidratación de la colemanita		-	1,00	-
iii. Deshidratación de la ulexita		-	-	1,26
c. Pérdida de masa de arcilla complementaria en APM	300 -320	1,00	0,98	0,74
d. Transformación alotrópica del cuarzo ($\alpha \rightarrow \beta$)	573	-	-	-
e. Deshidratación de la caolinita (K) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2 H_2O$	450 – 570	7,17	6,4	8,08
f. Formación de premullita (SAS) y mullita primaria (Mi) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(MK) \rightarrow \text{espinela Al - Si (SAS)}$ $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(MK) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(Mi)$	980	-	-	-
g. Formación de mullita secundaria (Mii) $\text{espinela Al - Si (SAS)} + SiO_2(V) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(Mii) + SiO_2(V)$	1200	-	-	-
h. Pérdida de Boro $B_2O_3 \rightarrow B_2O_3 \uparrow$	1250 1400	0,4	0,32	0,37

Tabla 5.3 Pérdidas de masa asociadas al sistema arcilla Tincar – FOB.

Proceso asociado	Temperatura (°C)	A - B	A - C	A - U
a. Pérdida de agua superficial	40 – 100	1,34	1,9	1,64
b. Deshidratación de la fuente oxídica de Boro (FOB):				
i. Deshidratación del Bórax	90 - 170	1,46	-	-
ii. Deshidratación de la colemanita		-	1,32	-
iii. Deshidratación de la ulexita		-	-	1,26
c. Pérdida de masa de arcilla complementaria en APM	300 -320	-	-	-
d. Transformación alotrópica del cuarzo ($\alpha \rightarrow \beta$)	573	-	-	-
e. Deshidratación de la caolinita (K) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2 H_2O$	450 – 570	6,25	6,05	5,78
f. Formación de premullita (SAS) y mullita primaria (Mi) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(MK) \rightarrow \text{espinela Al - Si (SAS)}$ $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(MK) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(Mi)$	980	-	-	-
g. Formación de mullita secundaria (Mii) $\text{espinela Al - Si (SAS)} + SiO_2(V) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(Mii) + SiO_2(V)$	1200	-	-	-
h. Pérdida de Boro $B_2O_3 \rightarrow B_2O_3 \uparrow$	1250 1400	0,34	0,31	0,12

Figura 5.1 Termogravimetría (TG) y dTG del sistema arcilla APM y Tincar con adición de bórax, colemanita y ulexita.



4.1.1. Análisis térmico diferencial

En el análisis térmico diferencial de las mezclas se observa los típicos procesos de cada arcilla caolinítica, y los procesos térmicos de cada borato.

Realizando un análisis secuencial con el incremento de temperatura, se observa en todos los casos la pérdida de agua superficial, luego las deshidrataciones típicas para cada borato ya descritos en el análisis termogravimétrico.

A continuación, alrededor de los 450 - 570 °C la deshidratación de la caolinita en metacaolinita. La re-cristalización de los boratos naturales, que se observa en marcados procesos exotérmicos en torno a los 700 °C, la colemanita recristaliza transformándose en CaB_2O_4 , mientras que la Ulexita recristaliza en CaB_2O_4 y NaB_3O_5 . Solo logró detectarse el proceso que tiene que ver con la re-cristalización de la colemanita mostrando un hombro entre 670 y 780 °C para ambas arcillas (Gazulla et al. 2005; Akpinar et al. 2017b)

En lo que respecta a los ATD nuevamente se corroboraron los procesos químicos sufridos por las FOB y si se observó el adelantamiento del pico de formación de pre-mullita (espinela) de los 980 °C (Carty and Senapati 1998) en todos los casos evidenciando que el mecanismo de formación de esta fase se ve influenciado por la presencia del óxido de Boro (formando vidrio (SiO_2 - B_2O_3)). El máximo adelantamiento observado fue a 900 °C en las fórmulas con ulexita como aditivo de sinterización (A-U y T-U), luego con bórax (A - B y T - B) y finalmente con colemanita (A -C y T - C); para ambas arcillas.

Por otra parte, la señal en el ATD, correspondiente a la formación de mullita (≈ 1200 °C), no se identifica en las mezclas con los aditivos ensayados. Confirmando nuevamente la interferencia en el mecanismo de formación de la mullita.

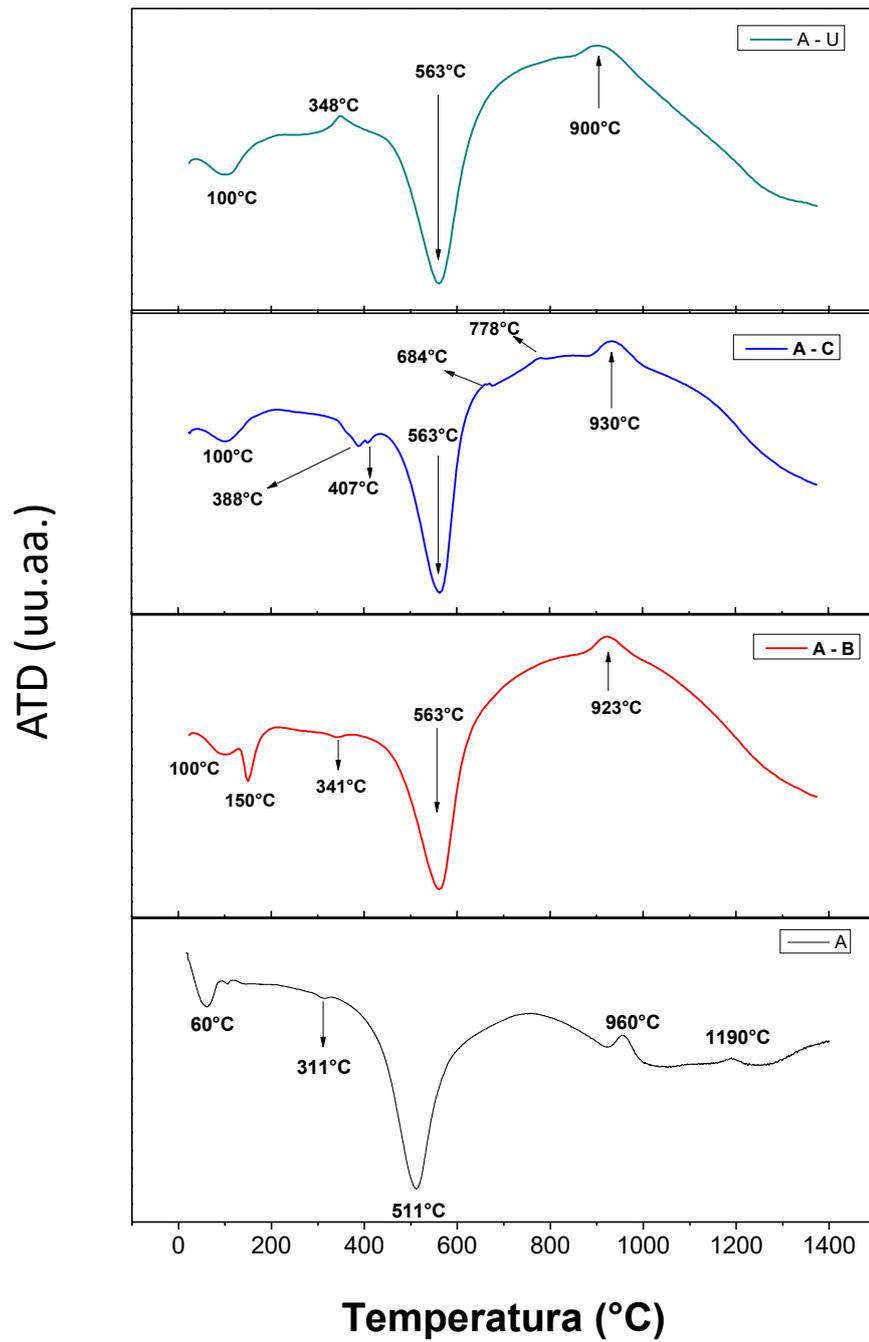


Figura5.2 Análisis térmico diferencial del sistema arcilla APM – FOB

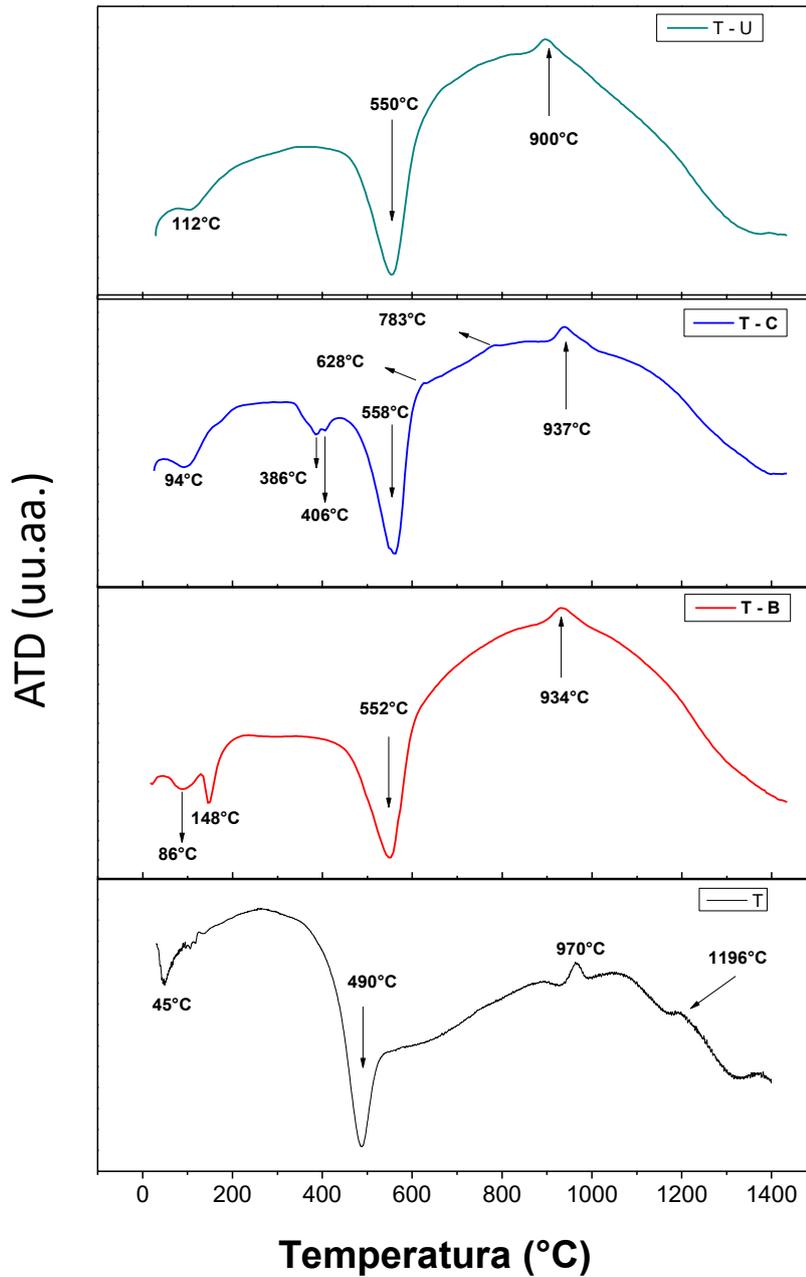


Figura 5.3 Análisis térmico diferencial del sistema arcilla Tincar – FOB.

5.2.2. Dilatometría

A continuación, en las figuras 5.4 y 5.5 se muestran las curvas de dTMA/dT para los sistemas estudiados a partir de arcilla APM y Tincar respectivamente.

A través de estas curvas se puede comparar los procesos involucrados para la arcilla y cada aditivo en particular.

El primer análisis corresponde a las mezclas realizadas con arcilla APM (figura 5.4), se observa para esta arcilla (curva negra) los máximos diferenciados entre sí, y estos corresponden con procesos y transformaciones ya descritos en el Capítulo 4.

En general se observa que con la incorporación de las FOB los procesos no se pueden identificar fácilmente en la última etapa de contracción, se ve como, lo que correspondía a dos tasas de sinterización en la arcilla, ahora colapsa en una sola tasa, con una menor pendiente.

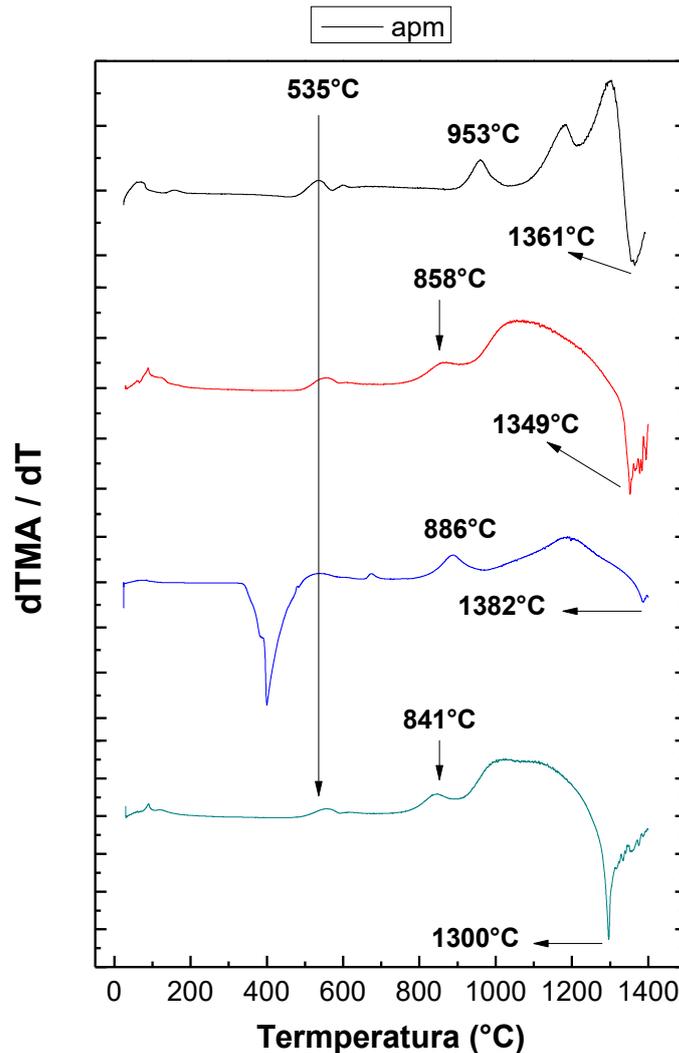


Figura 5.4 Curvas dilatométricas de las mezclas: arcilla APM - bórax, colemanita y ulexita (A-B, A-C y A-U)

Este mismo análisis se refleja en los sistemas con arcilla Tincar. Las mezclas realizadas con colemanita, presentan un caso particular, a los 400 °C se ve claramente un pico negativo, que corresponde a una expansión en la curva de TMA de las correspondientes mezclas, esta

característica también se evidencia en la termogravimetría y el análisis térmico diferencial, donde se observa la pérdida de agua de constitución de este mineral a dicha temperatura.

Cuando los minerales de Boro se exponen al calor, el mineral primero pierde agua cristalina, seguida por la transformación de material amorfo o la re-cristalización en nuevas fases (Eymir and Okur 2005). La estructura de la colemanita involucra moléculas de agua encerradas dentro de la estructura y el rápido aumento de la presión interna causa una pérdida explosiva de agua al aumentar la temperatura (Waclawska et al. 1988). Esta liberación repentina dentro de los microporos induce una alteración de la probeta alrededor de los 400°C (Gazulla et al. 2005).

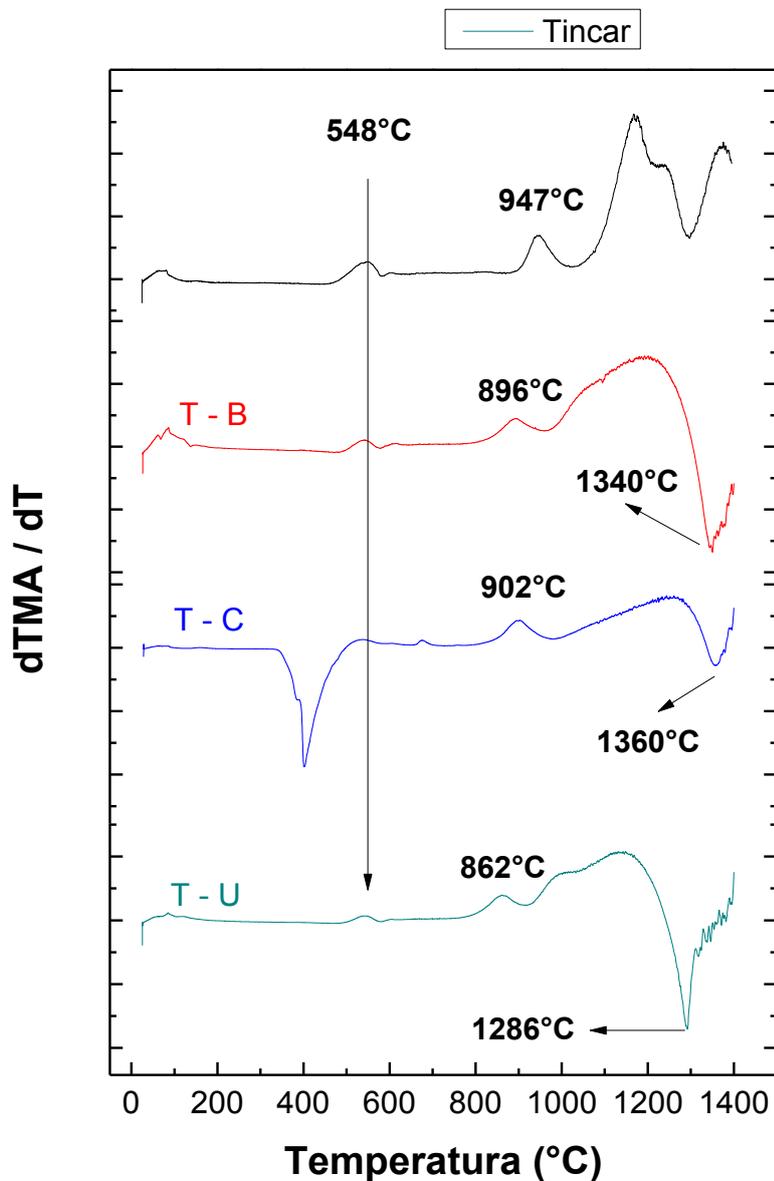


Figura 5.5 Curvas dilatométricas de las mezclas: arcilla Tincar - bórax, colemanita y ulexita (T-B, T-C y T-U)

En la figura 5.6 se grafica la temperatura mínima alcanzada en la curva dilatometría (TMA) en función de la arcilla y la FOB utilizada. Como se mencionó anteriormente, el mecanismo de la sinterización está gobernado por el flujo viscoso de cada FOB utilizada. Se observa la misma tendencia de los mínimos alcanzados para cada FOB independientemente de la arcilla utilizada.

La Ulexita logro la menor temperatura de sinterización alrededor de los 1250 °C con una tasa de sinterización de -0,027 y -0,029 para la arcilla APM y Tincar respectivamente, donde además de aportar B_2O_3 , también incorpora óxido de sodio y calcio (Na_2O y CaO).

El bórax logro una temperatura mínima de 1300 °C y las tasas de sinterización fueron -0,0244 y -0,0251 para las mezclas con arcillas (APM y Tincar respectivamente), con la incorporación adicional de óxido de sodio (Na_2O).

Finalmente, la colemanita resulto la más refractaria de las tres FOB, la temperatura mínima de la curva TMA fue 1355°C y la tasa de sinterización -0,0447 para la arcilla APM, para la Tincar la mínima temperatura fue de 1330 °C y la tasa -0,03926. La colemanita aporta óxido de calcio (CaO).

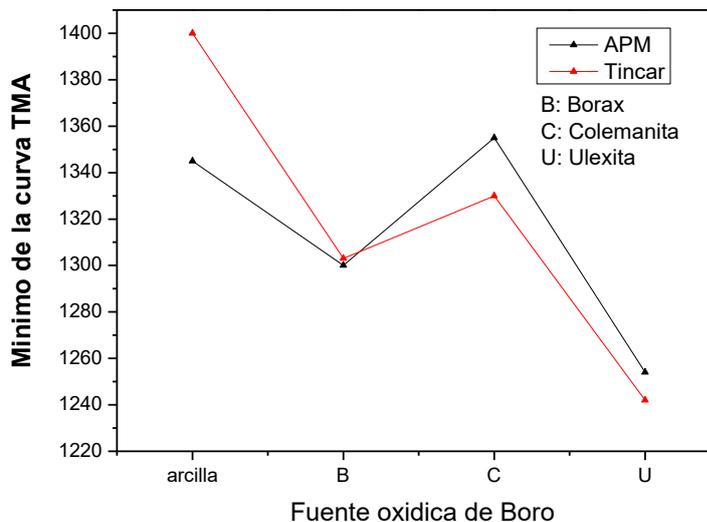


Figura 5.6 Temperatura mínima de la curva de TMA en función del contenido de Boro.

En base a la descripción de arriba, se concluye que la adición de las FOB es más notoria cuando se utiliza arcilla Tincar, ya que esta, no sinterizó completamente a los 1400 °C (el mínimo de la curva de TMA para esta arcilla debe estar a temperaturas mayores de 1400°C), tomando los 1400 °C como referencia, la ulexita logra disminuir 150 °C, el bórax 100 °C, y la colemanita 45°C la temperatura de sinterización del material cerámico.

Para la arcilla APM se mantiene la misma tendencia ($U > B > C$) que para la Tincar, solo que esta arcilla presenta su mínimo de curva TMA en $1345\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que la disminución de las temperaturas óptimas de sinterización son menores en valor absoluto. La ulexita logra disminuir $90\text{ }^\circ\text{C}$, el bórax $45\text{ }^\circ\text{C}$, y la colemanita incrementa $10\text{ }^\circ\text{C}$ la temperatura mínima de sinterización de estas mezclas.

Los aditivos de sinterización reaccionan con los otros constituyentes de las mezclas durante el calentamiento para dar lugar a las fases vítreas. La fase vítrea resultante llena la porosidad en la microestructura y conduce a la densificación del cuerpo; que se evidencia con el mínimo de la curva dilatométrica

Este análisis permite elucubrar sobre los óxidos accesorios que acompañan a cada FOB. La viscosidad relativa de la fase vítrea formada en caso tendría la siguiente tendencia de acuerdo con los valores obtenidos de las curvas TMA y $d\text{TMA}/dT$: la combinación Na_2O y CaO dada por la ulexita es menor que Na_2O aportado por el bórax, y este menor que el CaO aportado por la colemanita.

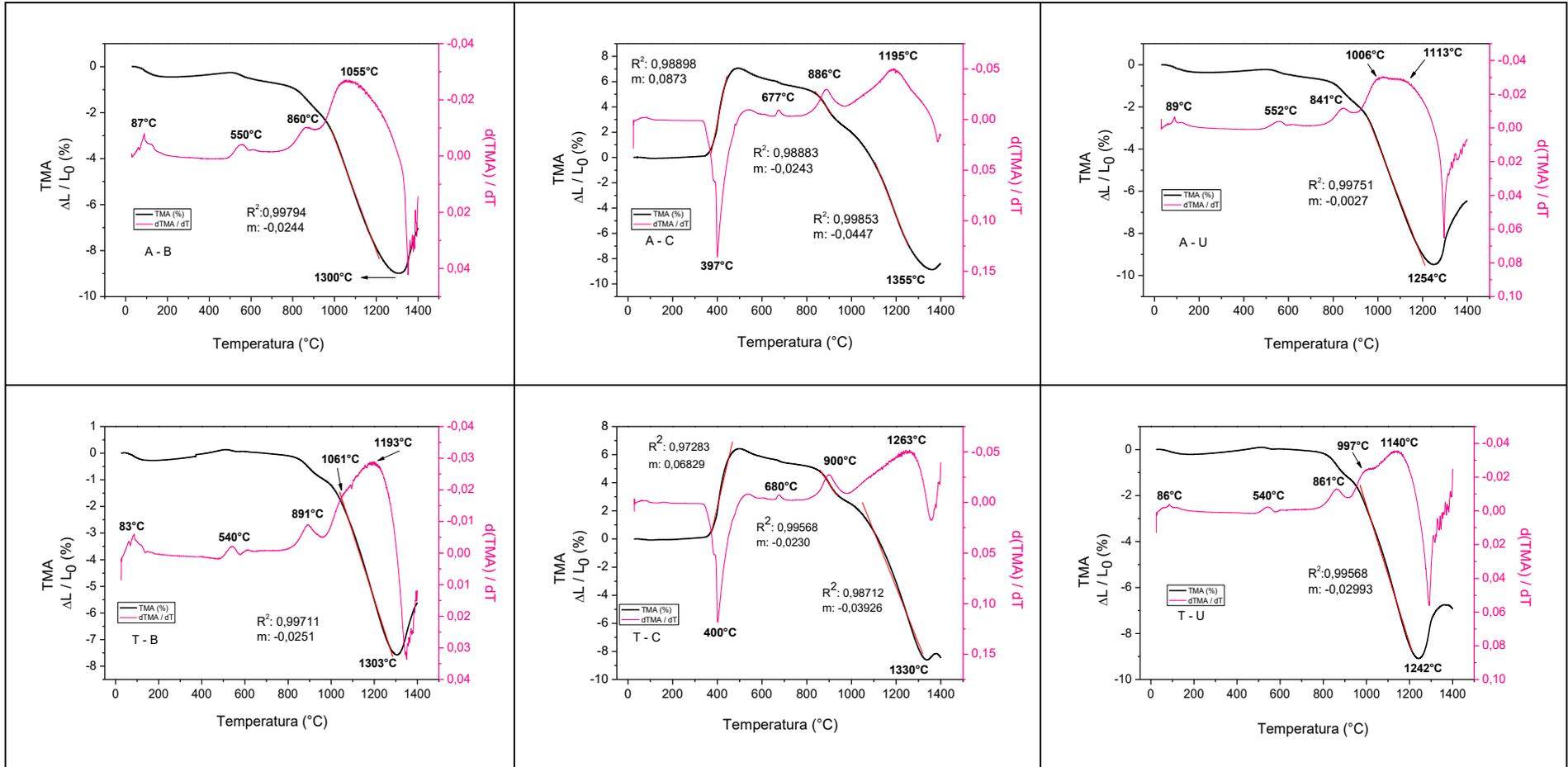


Figura 5.7 Curvas dilatométricas y sus derivadas, de las mezclas arcilla APM más las fuentes oxídicas de Boro (primer fila).
Y las correspondientes a la arcilla Tincar (segunda fila)

5.3. Evolución del sinterizado en función de la FOB y la temperatura

La evolución de las propiedades texturales (densidad y porosidad) con la temperatura máxima de calcinación se suele utilizar como parámetros de sinterabilidad. La densidad de estos materiales se encontrará entre 1,8 y 2,3 g/cm^3 . Luego el cambio de la porosidad durante el procesamiento será importante partiendo de los iniciales 30 - 40%. La norma ISO 13006 clasifica a los materiales cerámicos en gres porcelánico si su porosidad (o absorción de agua) es menor a 3%.

Se determinó la densidad y la porosidad aparente a todas las muestras sinterizadas en el rango de 1100 – 1400 °C, mediante el método de Arquímedes. Los resultados se muestran en las figuras 5.8 y 5.9.

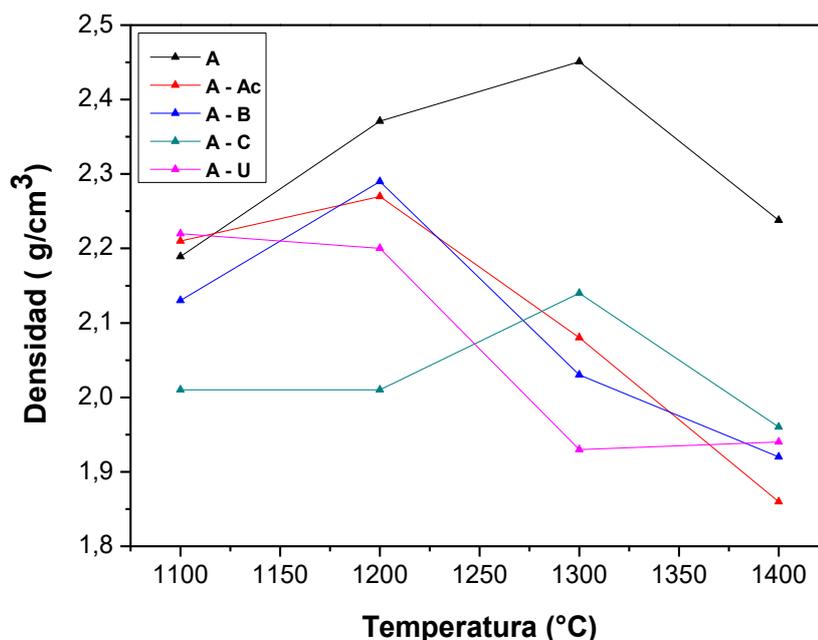


Figura 5.8 Densidad aparente de los materiales obtenidos con arcilla APM en función de la FOB utilizada y de la temperatura de sinterización.

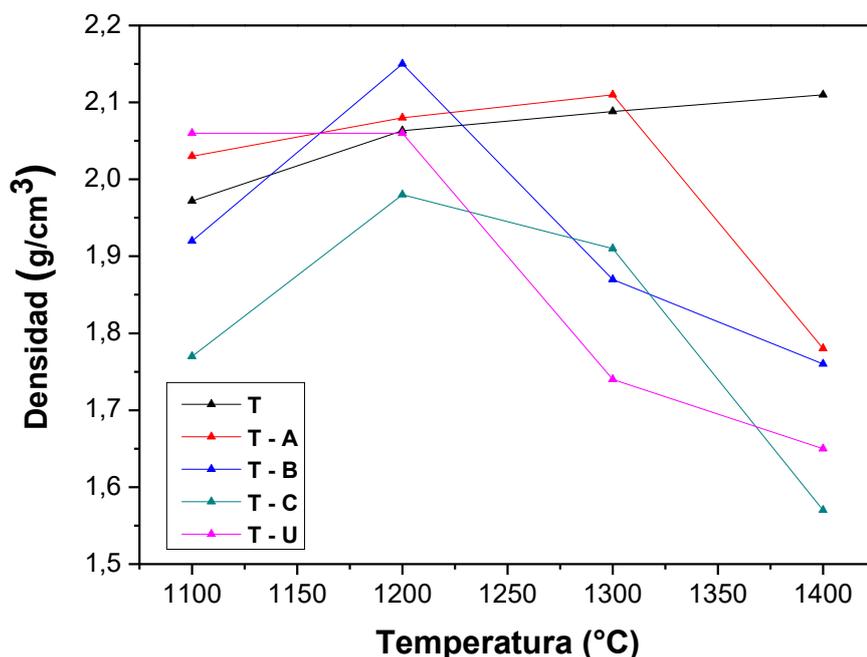


Figura 5.9 Densidad aparente de los materiales obtenidos con arcilla Tincar en función de la FOB utilizada y de la temperatura de sinterización.

La porosidad de los materiales es creciente en el siguiente sentido según la arcilla utilizada y la temperatura de calcinación:

Tabla 5.4 Orden creciente de las FOB de acuerdo con la porosidad alcanzada en el material final.

Arcilla	1200 °C	1300 °C
APM →	$B \approx U < Ac < A < C$	$B < U < A < Ac < C$
Tincar →	$B \approx U < Ac < C < T$	$B < Ac < U < C < T$

En general la tendencia es $B < U < A < C$; ya que el mejor grado de sinterización se logra con la mínima porosidad, podemos ordenar a los FOB de la siguiente manera según su poder fundente $B > U > A > C$. Teniendo en cuenta que el Bórax es un borato de sodio, la Ulexita borato de sodio y calcio; y la colemanita de calcio; podemos decir que el poder fundente se atribuye a que el óxido de sodio presente en el Bórax y en la ulexita hace a la fase vítrea menos viscosa y logra el mejor sinterizado, con niveles de porosidad entre 0,25 y 2,26% que se encuentran en el rango adecuado para su consideración como gres porcelánico. Con respecto al ácido bórico este presenta un comportamiento intermedio y en el extremo de máxima porosidad, la

colemanita, que al contener óxido de calcio hace la fase vítrea más viscosa, obteniéndose al final un material más duro y poroso (refractario).

La vitrificación demuestra un alto nivel de fusión que conduce a casi cero (< 3,0 %) porosidad abierta y una mayor cantidad de fase vítrea (> 40%) en la microestructura de los materiales cerámicos (Iqbal and Lee 2000; Lee and Iqbal 2001; Martín-Márquez et al. 2009).

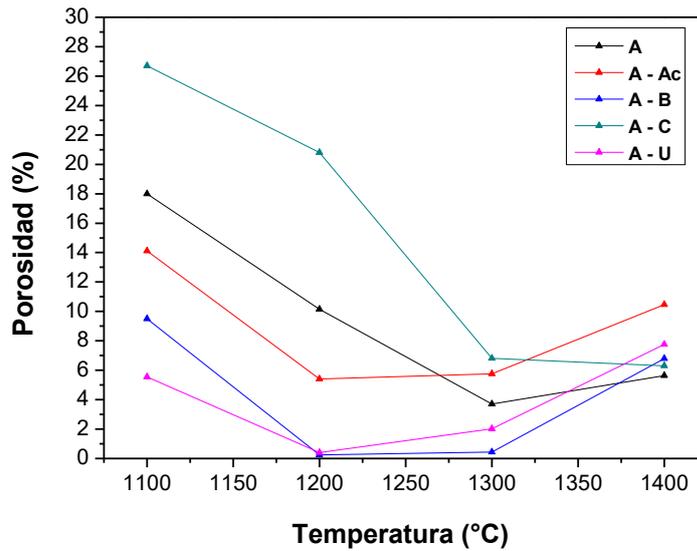


Figura 5.10 Porosidad aparente de los materiales obtenidos con arcilla APM en función de la FOB utilizada y de la temperatura de sinterización.

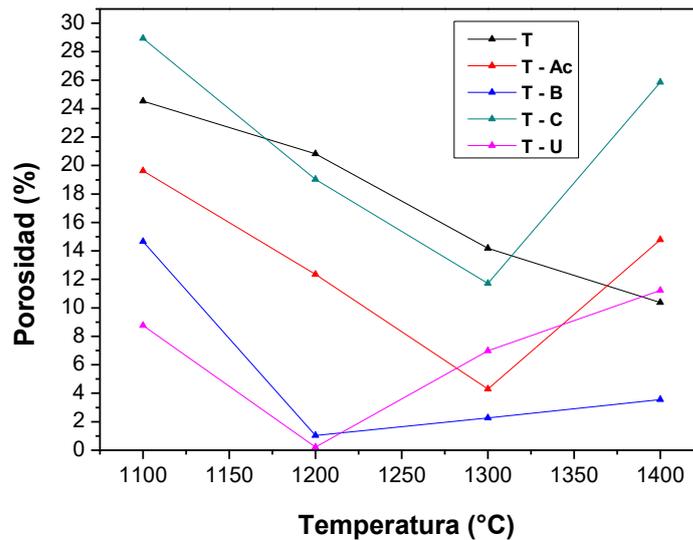


Figura 5.11 Porosidad aparente de los materiales obtenidos con arcilla Tincar en función de la FOB utilizada y de la temperatura de sinterización.

Este comportamiento puede explicarse con un análisis Seger (Mari 1998):

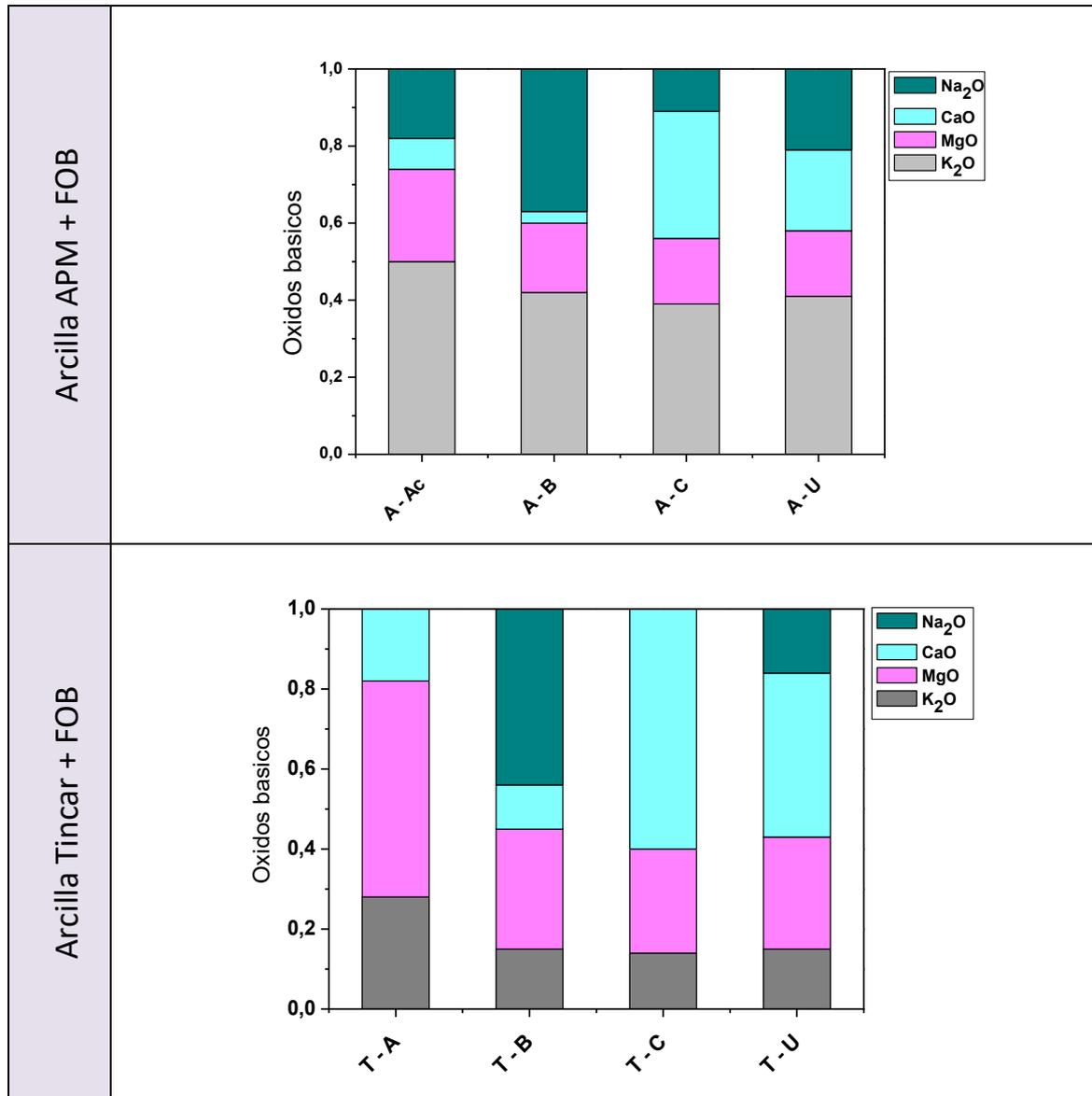


Figura5.12 Análisis Seger de los óxidos que componen la arcilla más la respectiva FOB.

Cuando comparamos entre las dos arcillas, la mejor sinterabilidad se logra con la arcilla APM, ya que está en su composición contiene más óxidos fundentes entre ellos Na_2O .

Entre los diferentes FOB, gobierna la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ en cuanto a la sinterabilidad. La relación $\text{K}_2\text{O}/\text{MgO}$ se mantiene aproximadamente constante, ya que estos óxidos provienen netamente de la arcilla, vemos entonces que gobierna la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$, siendo el Na_2O el más activo como fundente, lo que es coherente con los datos obtenidos del orden de carácter fundente de los FOB: $B > U > A > C$.

5.4. Análisis de fases resultantes en función de la temperatura, la arcilla empleada y la FOB

Se realizó el refinamiento por el método de Rietveld – Le Bail para los materiales obtenidos después de tratamientos térmicos de 1200 y 1300 °C, las fases cristalinas resultantes comprenden a la mullita, las fases de sílice (cuarzo y cristobalita) acompañadas por un importante contenido de fase amorfa de composición mayoritaria de SiO_2 .

Los difractogramas de los materiales se muestran en las figuras 5.13, 5.14, 5.15 y 5.16.

Cuando se utiliza arcilla APM el grado de mullitización es mucho mayor que cuando se utiliza Tincar que es consistente con el análisis químico de las arcillas, y entre los distintos FOB, todos presentan un rango similar exceptuando a la colemanita que es ligeramente menor.

La fase cristobalita que podría afectar a las propiedades mecánicas del material es mayoritaria en la arcilla Tincar (T) y en las FOB es creciente en el siguiente sentido $C < B < U$; para el caso de la arcilla APM (A) el orden creciente es: $C < B < U$ a 1300 °C.

El cuarzo también se presenta mayoritariamente en el caso de utilizar T, y en las FOB en el orden creciente $U < C < A < B$ (T); $U < C < B < A$ (A). Los resultados observados para ambas fases de sílice también se corresponden con el contenido de sílice inicial en las arcillas estudiadas.

La tabla 5.5 y gráficos de barra 5.17 y 5.18 muestran la cuantificación de cada fase; Los errores relativos de las cuantificaciones fueron en todos los casos menores al 5 %.

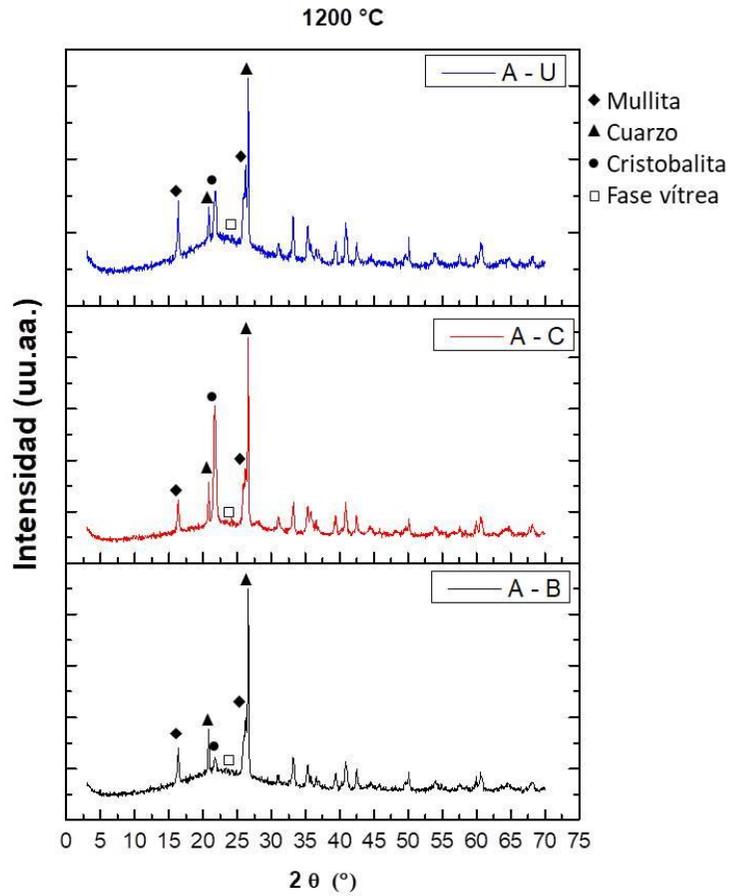


Figura 5.13 Difractogramas de los materiales obtenidos a partir de arcilla APM y las tres fuentes de Boro, calcinadas a 1200 °C.

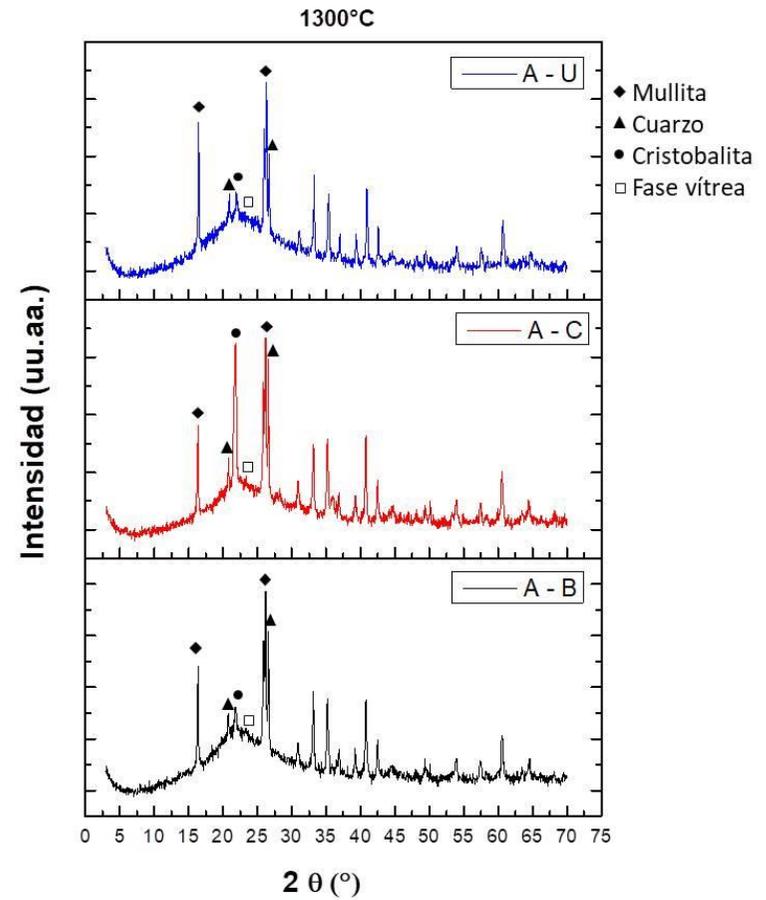


Figura 5.14 Difractogramas de los materiales obtenidos a partir de arcilla APM y las tres fuentes de Boro, calcinadas a 1300 °C.

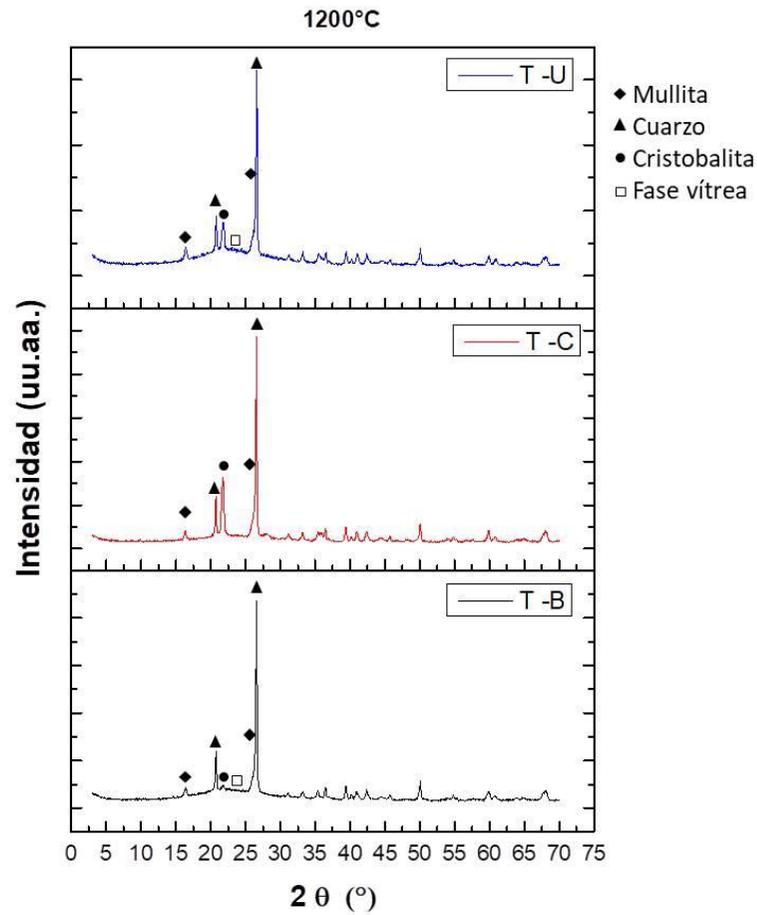


Figura 5.15 Difractogramas de los materiales obtenidos a partir de arcilla Tincar y las tres fuentes de Boro, calcinadas a 1200 °C.

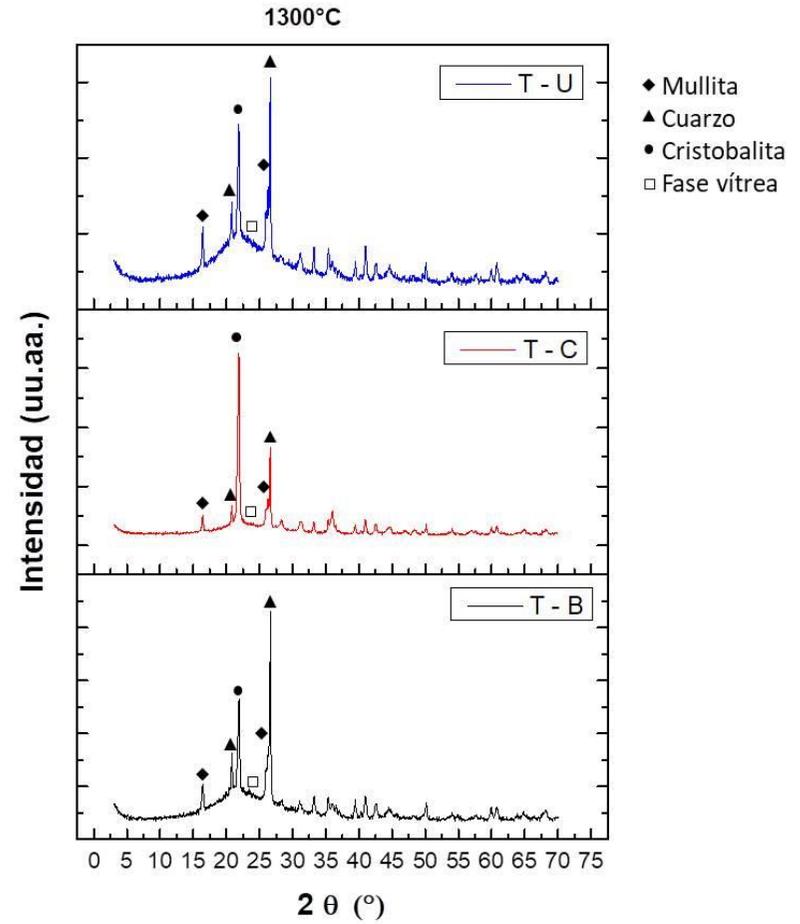


Figura 5.16 Difractogramas de los materiales obtenidos con arcilla Tincar y las tres fuentes de Boro, calcinadas a 1300 °C.

Tabla 5.5 Cuantificación de las fases presentes por el método de Rietveld – Le Bail (% p/p)

		Cuarzo (Q)	Cristobalita (C)	Mullita (M)	Fase vítrea (V)
1200	A – B	11,00	1,26	28,94	58,80
	A – C	11,81	21,01	28,53	38,65
	A – U	6,46	4,60	25,89	63,05
1300	A – B	1,87	0,46	27,34	70,34
	A – C	3,91	9,9	28,99	57,20
	A – U	2,26	0,49	25,28	71,98
1200	T – B	32,11	1,17	15,79	50,93
	T – C	31,56	20,26	17,98	30,20
	T – U	19,42	7,06	12,50	61,03
1300	T – B	10,33	11,00	14,90	63,76
	T – C	8,87	33,41	17,85	39,87
	T – U	50,92	9,85	12,19	72,05

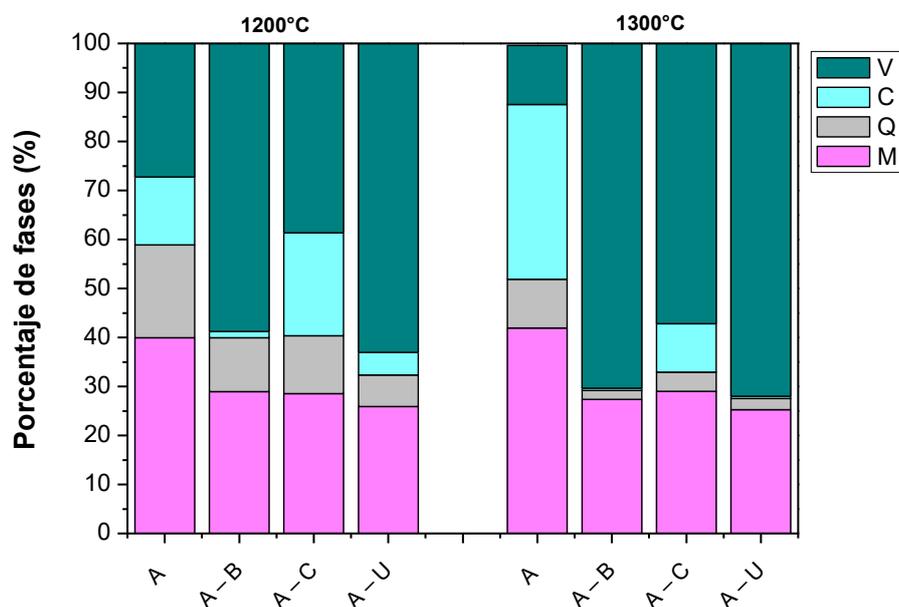


Figura 5.17 Contenido de la fase cristalina y vítrea en función de la adición de la fuente de Boro utilizada para los materiales obtenidos a partir de arcilla APM después del sinterizado a 1200 y 1300 °C.

Se puede observar para el conjunto de materiales obtenidos a partir de arcilla APM a 1200 °C que el agregado de FOB produce un incremento de fase vítrea a expensas de la disminución de

cuarzo y cristobalita fundamentalmente, aunque se observa una ligera disminución de la mullita, respecto del material sin FOB (A -1200).

De las tres fuentes oxídicas de Boro estudiadas, la que presenta menos fase vítrea en el material cerámico final es la colemanita.

A 1300 °C el cerámico A -1300 presenta un aumento notorio de la fase cristobalita, a expensas del cuarzo y la fase vítrea, y la mullita se mantiene prácticamente constante al pasar de 1200 a 1300 °C.

Con respecto a la influencia de las FOB a esta temperatura, se observa un incremento de la fase vítrea en los tres materiales cerámicos (A – B 1300; A – C 1300; A – U 1300). A – B y A –U tienen un comportamiento similar, en estos la cristobalita presente a 1200 °C pasa a formar parte de la fase vítrea en su totalidad y también se observa una disminución de cuarzo en ambos.

La colemanita es la fuente oxídica de Boro que menos fase vítrea genera, por otra parte, queda en su composición final cuarzo y cristobalita. La presencia de cristobalita en el material A – C 1300 resulta un aspecto distintivo con los otros dos materiales abordados (A – B y A – U).

Otro aspecto para destacar es que el contenido de mullita es independiente de la FOB utilizada, la mullitización tiene que ver con el porcentaje de caolinita de la arcilla empleada.

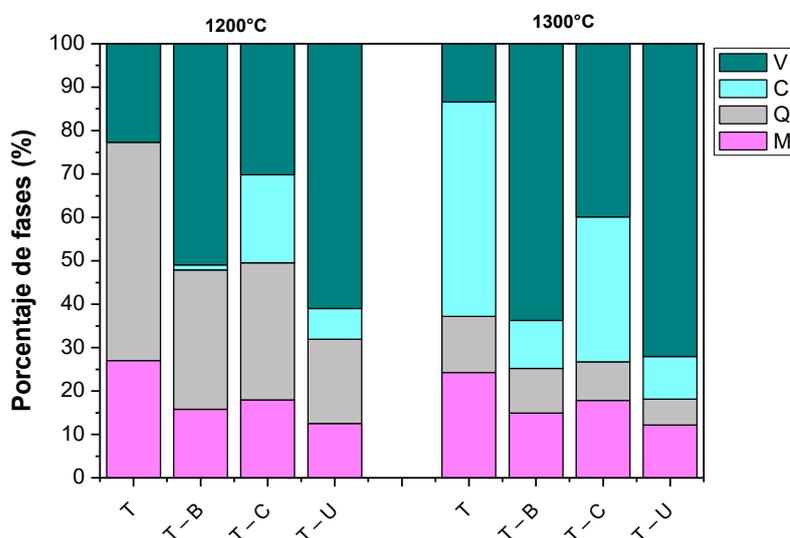


Figura 5.18 Contenido de la fase cristalina y vítrea en función de la adición de la fuente de Boro utilizada para los materiales obtenidos a partir de arcilla Tincar después del sinterizado a 1200 y 1300 °C.

El cerámico obtenido a partir de arcilla Tincar a 1200 °C (T - 1200) presenta 50% de cuarzo, 25 % de mullita y 25 % de fase vítrea, es notable el contenido de cuarzo en este material (se

corresponde con el análisis químico y cuantificación por Rietveld de esta arcilla). Cuando se aumenta la temperatura a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ tiene lugar la transformación alotrópica de cuarzo a cristobalita.

Para el conjunto de materiales obtenidos a partir de arcilla Tincar a 1200 y 1300 , se evidencia un comportamiento similar al descrito con la arcilla APM en cuanto a las fuentes oxidada de Boro empleadas: el bórax y la ulexita son las FOB que mayor cantidad de fase vítrea incorpora en el material correspondiente (T - B y T - U). La colemanita genera menos cantidad de fase vítrea y estabiliza a la cristobalita.

En lo que tiene que ver con el aumento de temperatura, es decir entre los materiales a 1200 y $1300\text{ }^\circ\text{C}$, los tres aumentan la fase vítrea y la cristobalita y disminuyen la fase de cuarzo.

Como comentarios finales, se puede concluir que, el tipo de arcilla (contenido de caolinita, cuarzo y óxidos accesorios) empleada es quien determina la cantidad de mullita en los materiales finales, la fuente de Boro empleada no tiene injerencias en esta fase.

En lo que tiene que ver con las FOB en el material cerámico, se observa una tendencia análoga entre el bórax y la ulexita, la colemanita tiene un comportamiento bien distintivo de estas dos, independientemente de la arcilla utilizada, genera menos fase vítrea y “estabiliza” la cristobalita. Esta última tiene que ver con las fases resultantes, en los gráficos de barras de las figuras 5.17 y 5.18 es bien notorio. Para el caso del conjunto de materiales a partir de arcilla APM a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, se ve como el material A - C contiene mayor cantidad de cristobalita que A - B y A - U, incluso más que el material sin aditivos (A - 1200). Ahora bien, si pasamos a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ con la misma arcilla se observa claramente como A - B y A - U no contienen cristobalita, pero si el material A - C. Al cambiar de arcilla, ahora la Tincar, el análisis es el mismo solo que en mayores cantidades de cristobalita.

Ahora, las tres FOB incorporan óxido de Boro, además de este el bórax incorpora óxido de sodio, la colemanita óxido de calcio y la ulexita óxido de sodio y calcio.

Se logró describir el comportamiento bien distintivo de los materiales desarrollados a partir de bórax (con sodio como átomo accesorio) y el de los obtenidos con colemanita (Ca) como aditivos de sinterización en dos arcillas caolínicas, por otra parte, la ulexita contiene tanto sodio como calcio en su composición, por lo que se esperaría un comportamiento intermedio entre estos, sin embargo los materiales obtenidos con ulexita presentaron un comportamiento análogo a los de bórax, en cuanto a fases resultantes luego de los tratamientos térmicos y propiedades texturales por lo que en la relación Na_2O vs CaO , predominan las propiedades del Na_2O .

5.5. Análisis microestructural de los materiales desarrollados a 1300 °C

5.5.1. Distribución de volumen y tamaño de poros a 1300 °C

Con el objeto de observar las diferencias microestructurales de los materiales elaborados con las distintas FOB en equivalentes condiciones de procesamiento se llevó adelante el estudio comparativo de la porosimetría por intrusión de mercurio. Diferencias en la distribución y tamaño de poros evidenciarían posibles diferencias en los mecanismos de sinterización o diferencias en el grado de sinterización (o des-sinterización) de los materiales.

Las figuras muestran 5.19 y 5.20 las distribuciones de tamaño de poro de las muestras con arcilla APM y Tincar a 1300 °C con los cuatro FOB estudiados. En todos los casos se evidencia una disminución del tamaño medio de poro de los materiales con los agregados de aditivos de sinterización.

Para las distribuciones tamaño medio de poro de la figura 5.19, se observa que los aditivos de sinterización, modificaron los tamaños de poro en la región de 300 nm (A - 1300), hacia valores más pequeños, la secuencia obtenida en función a la FOB, fue la siguiente: A (≈ 290 nm) > A - Ac1 (≈ 195 nm) > A - C (≈ 170 nm) > A - U (≈ 128 nm) > A - B (≈ 80 nm) para los materiales obtenidos a partir de arcilla APM. También se observa una disminución del d_{90} en todos los materiales respecto al cerámico sin aditivos (A), aunque se invierte ligeramente la secuencia de las FOB.

En cuanto a los d_{10} (los tamaños de poros más grandes) se desplazan hacia tamaños mayores con los aditivos de sinterización en referencia al material A - 1300.

Los materiales A - B; A - C y A - U resultaron en una distribución de tamaño de poro bimodal.

En la figura 5.20 se muestra se muestra la distribución de tamaño de poro para el conjunto de materiales obtenidos con arcilla Tincar y las distintas FOB, nuevamente los aditivos de sinterización logran disminuir el tamaño medio de poro (d_{50}) respecto al material T - 1300. La secuencia fue la siguiente: T (≈ 550 nm) > T - C (≈ 310 nm) > T - B (≈ 140 nm) > T - U (≈ 98 nm) > T - Ac1 (≈ 80 nm), la misma secuencia se reproduce en los tamaños de poro más pequeños (d_{90}).

Los tamaños de poros mayores, representados con el d_{10} resultaron ser menores que el material T -1300, exceptuando al T - C que presento un d_{90} de 3570 nm y una distribución de tamaño de poro bimodal; estos hechos evidencian el menor grado de sinterización (presencia de macroporos) del T - C.

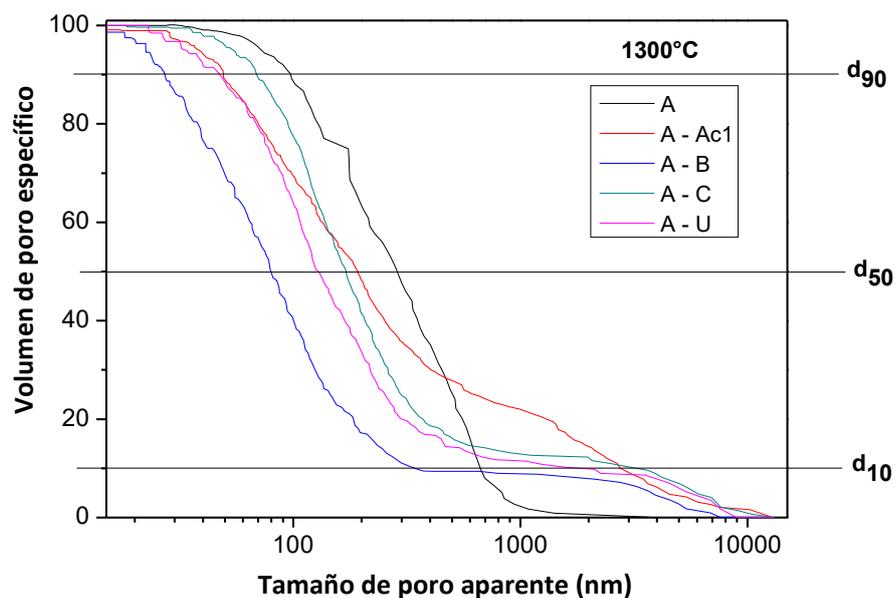


Figura 5.19 Distribución de tamaño de poros para los materiales obtenidos a partir de arcilla APM, con las diferentes FOB y a 1300 °C.

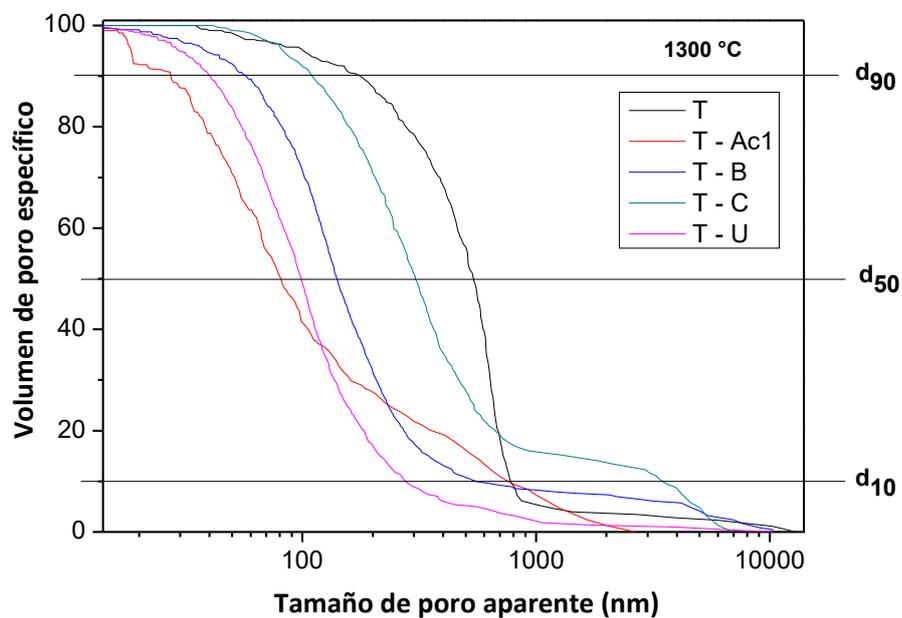


Figura 5.20 Distribución de tamaño de poros para los materiales obtenidos a partir de arcilla Tincar, con las diferentes FOB y a 1300 °C.

5.5.2. Micrografías SEM de los materiales obtenidos a 1300 °C

En la figura 5.21 se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido correspondientes a los cerámicos obtenidos a partir de arcilla APM y las distintas FOB, sinterizados a 1300 °C.

En los tres materiales se puede observar una clara porosidad entre 50 y 100 μm aproximadamente, la correspondiente al material con ulexita (A - U) se trata de una porosidad superficial, relativamente uniforme y no conectada con el interior del mismo; lo contrario ocurre con los materiales desarrollados con bórax (A - B) y colemanita (A - C), esto se visualiza mejor en las imágenes con menor aumento, dando una perspectiva general de los cerámicos.

A medida que se aumenta la magnificación, comienzan a hacerse evidentes las fases ya identificadas por la difracción de rayos X, que son: cuarzo (Q), mullita (M), cristobalita (C) y fase vítrea (V). También al aumentar la magnificación se hace notoria la distribución de tamaños de poros, aunque sigue en el rango antes mencionado.

La mullita primaria (Mi) y secundaria (Mii) fácilmente distinguible en este sistema, la primaria presenta su forma típica globular, mientras que la secundaria en forma de aguja se encuentra en distintos diámetros y anchos. Mientras que el material A - B contiene agujas de relación largo: ancho 10:1 aproximadamente, las que forman a los materiales A - C y A - U son menos uniformes, una proporción 10:1 y otras 3:10 siendo las últimas, con bordes más rectangulares.

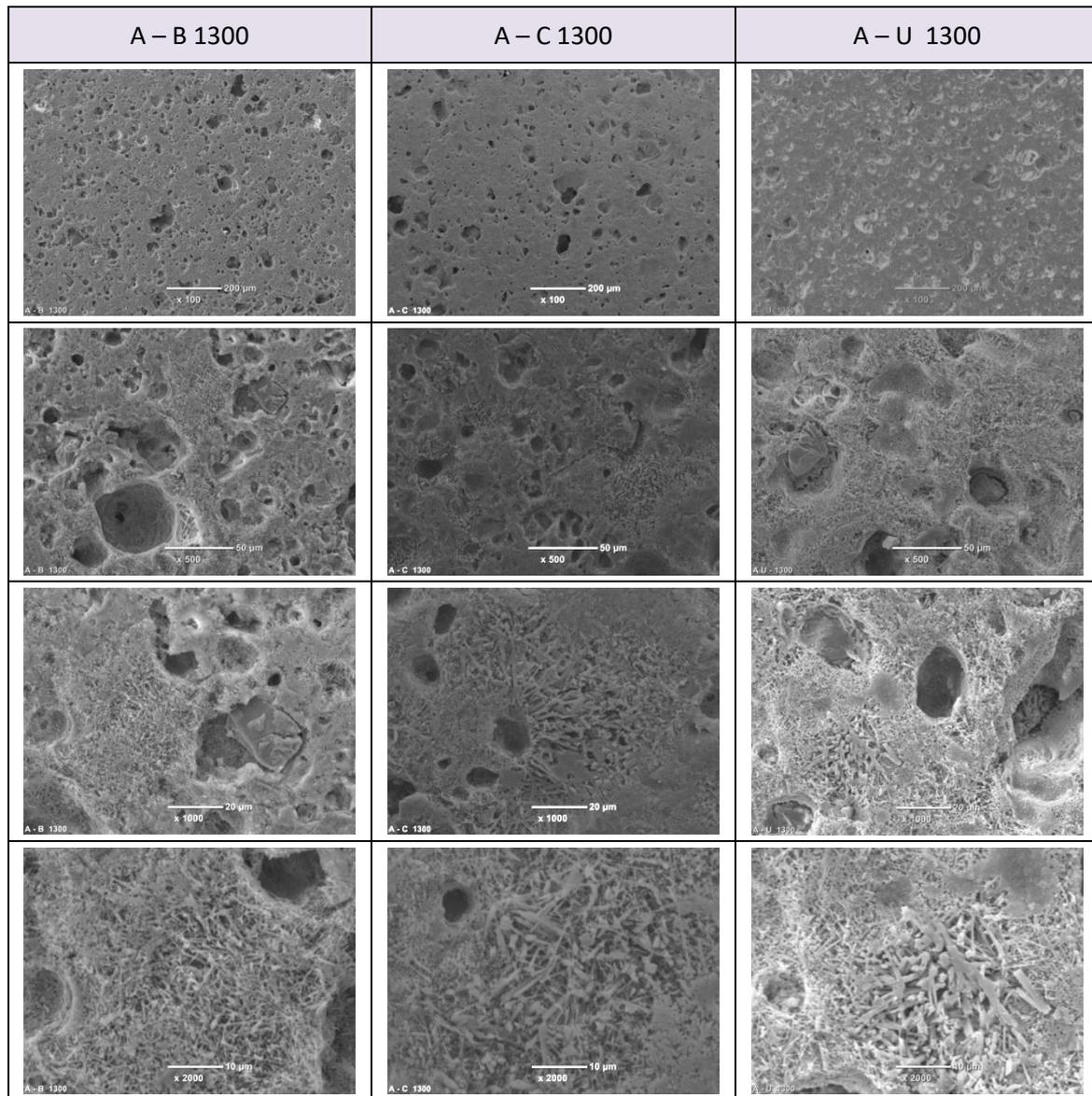


Figura 5.21 Micrografías SEM de los materiales obtenidos a partir de arcilla APM – Bórax, colemanita y ulexita (A – B, A – C y A - U) a 1300°C.

En las imágenes SEM (figura 5.22) se observa las microestructuras obtenidas en los materiales cerámicos desarrollados con arcilla Tincar, sinterizados a 1300 °C.

De manera general, se puede observar la porosidad de los materiales, además el tamaño de poro esta entre 20 y 150 μm , coherente con lo evaluado por intrusión de mercurio (sección anterior 5.5.1).

A medida que se incrementa la magnificación, comienza a observarse las incrustaciones de cuarzo, la mullita primaria y secundaria, y la cristobalita. Es evidente la formación de mullita

secundaria en el material T – B 1300, en el material T – C 1300, no es tan sencilla su identificación, lo cual tiene que ver con la menor formación de base vítrea de los tres materiales abordados en esta sección, y recordando que la mullita secundaria (en forma de aguja) cristaliza a partir de la fase vítrea rica en alúmina alrededor de los 1200 °C, y la ulexita presenta una situación intermedia entre estos.

Como se explicó en la sección anterior, a través de la cuantificación de las fases presentes en los materiales por el método de Rietveld, que las cantidades de mullita es independiente de la FOB empleada, aquí se hace una diferencia entre la mullita primaria y la secundaria, que provienen de distintos mecanismos de formación.

Se puede ver que las agujas de mullita para el material T – B 1300 tienen una relación aproximada de aspecto largo: ancho 20:1, mientras que en los otros materiales es difícil de visualizar esta relación, se observa que son menores en diámetro y largo.

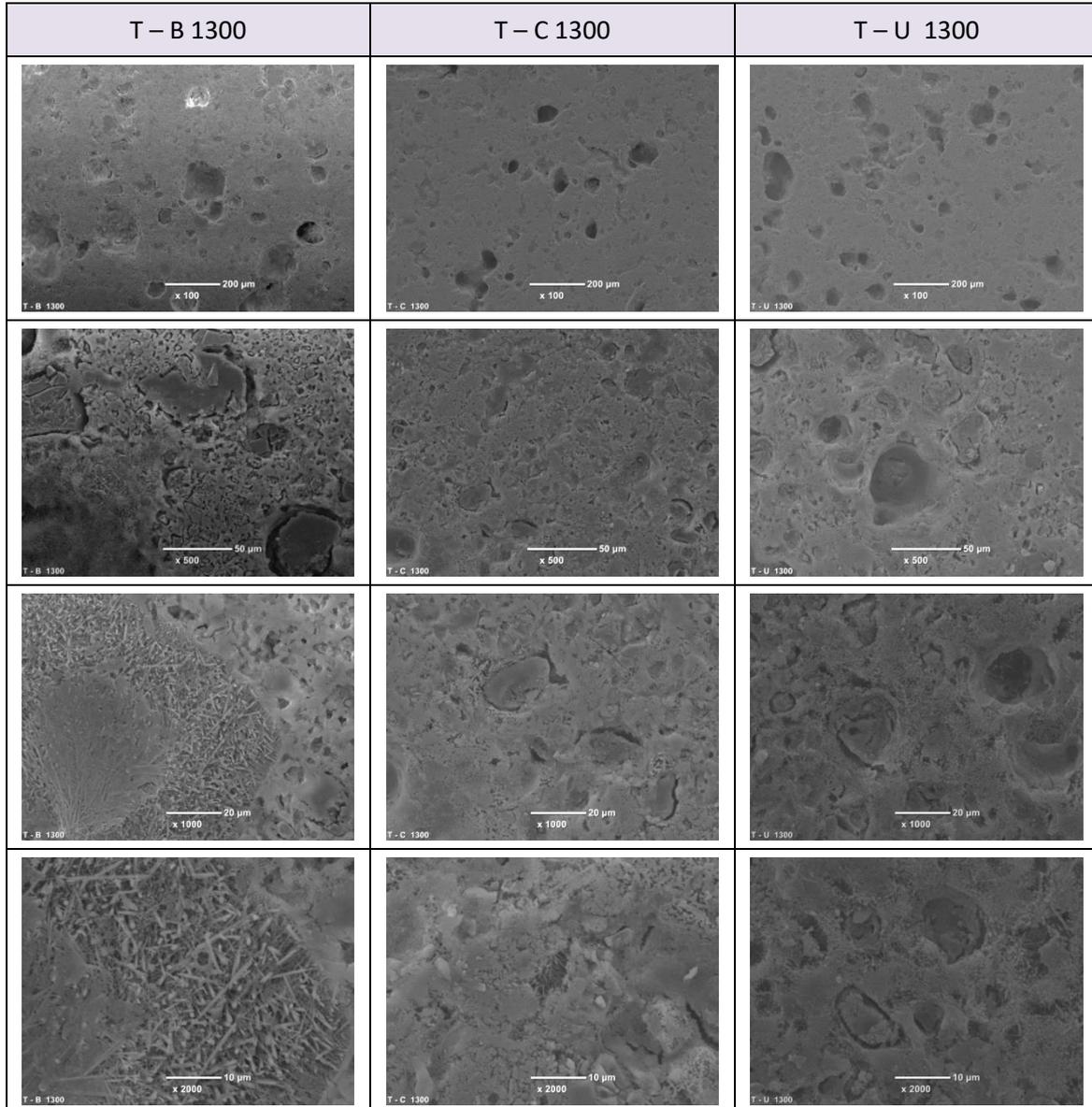


Figura 5.22 Micrografías SEM de los materiales obtenidos a partir de arcilla APM – Bórax, colemanita y ulexita (A – B, A – C y A - U) a 1300°C.

5.6. Conclusiones parciales

Se estudió los efectos de diferentes aditivos básicos, de origen nacional, en el comportamiento térmico, las propiedades texturales, la microestructura, las fases resultantes luego de los tratamientos térmicos, en materiales cerámicos basados en arcillas caoliníticas. Por lo que la metodología aplicada logró orientar un fundente de origen borásico y de disponibilidad nacional y comercial como remplazo de los feldespatos convencionales en la cerámica triaxial. En particular, se ha llevado adelante un estudio del efecto de la adición de distintas fuentes oxídicas de Boro, en el comportamiento térmico de dos arcillas caoliníticas. Los cuales fueron comparados con los comportamientos de las arcillas puras y con ácido bórico, el cual puede ser entendido como una fuente de Boro que no incorpora ningún otro óxido alcalino.

Las tres FOB seleccionadas presentan distintas características, en función de los átomos accesorios que los acompañan (calcio y sodio) ambos con fuertes características fundentes.

Se describió el comportamiento térmico de las mezclas, y se evidenció que el agregado de las FOB no influyó en la temperatura asociada a la deshidratación de la caolinita. Con respecto al pico exotérmico correspondiente a la formación de pre-mullita (SAS) (960 °C para la arcilla APM y 970 °C para la Tincar) sí se vio afectado, adelantándose con respecto a la arcilla sin aditivos. La secuencia de adelantamiento fue la misma independientemente de la arcilla empleada: ulexita > bórax > colemanita.

A través de la dilatometría se encontró la temperatura de maduración cercana a los 1300°C para las mezclas de arcilla con Bórax; 1330 – 1350 °C con colemanita y \approx 1250 °C con ulexita.

A partir de estos análisis, fue posible evaluar el poder fundente de las distintas fuentes borásicas en una matriz de arcilla. De las FOB utilizadas las que mostraron tener mejor poder fundente fueron el bórax y la ulexita alcanzando porosidad casi nula y máxima densidad en el rango óptimo de sinterizado que fue entre 1200 – 1300 °C siendo la colemanita la de menor poder fundente en las condiciones estudiadas.

Es evidente que el contenido de óxido de sodio en el Bórax y la ulexita disminuye la viscosidad del vidrio formado alrededor de los 1000 – 1050 °C razón por la cual se observa un notorio adelantamiento del pico de pre-mullita y una temperatura de maduración más baja con respecto a la arcilla sola.

La colemanita presenta un comportamiento intermedio, es decir, entre el bórax y la ulexita, y la arcilla sola que se explica por la menor fluidez de la fase vítrea con contenido de óxido de calcio. En otras palabras, de las fuentes de Boro estudiadas la colemanita resultó ser la más refractaria.

Se identificaron y cuantificaron las fases resultantes luego de los tratamientos térmicos a 1200 y 1300 °C por el método de Rietveld – Le Bail. El grado de mullitización resultó dependiente de la arcilla empleada y en menor medida de la FOB utilizada. Obteniéndose mayor mullita con la arcilla APM que con la Tincar, y esto tiene que ver con la diferencia en composición de las arcillas, y los mecanismos de formación de la mullita primaria (Mi) y secundaria (Mii).

Los aditivos de sinterización marcaron una significativa influencia en la morfología de grano de la mullita, haciéndose más notoria en los materiales obtenidos a partir de arcilla Tincar.

Finalmente se describió la microestructura de los materiales a 1300 °C, estos presentaron las fases identificadas por DRX: cuarzo, cristobalita, mullita primaria y secundaria, y fase vítrea.

Las mullitas identificadas a través de las imágenes SEM, presentan diferentes relaciones de aspecto ancho: largo, y esto tiene que ver con los diferentes orígenes de esta fase y la viscosidad de la fase vítrea donde se forman. La presencia de calcio hace más viscosa la fase vítrea lo cual resulta en morfologías de tipo bastón en vez de aguja.

Capítulo 6

Estudio del comportamiento térmico del sistema Al_2O_3 - SiO_2 - $\text{B}_4\text{C}/\text{BN}$

basado en arcilla y fuentes no oxídicas de Boro

(FNOB: Fuentes no oxídicas de Boro: carburo de Boro y nitruro de Boro)

6.1. Introducción

Existe una amplia variedad de aplicaciones nucleares de los materiales con Boro en su composición. La potencialidad de este tipo de materiales tiene que ver con la elevada sección eficaz de absorción de neutrones del Boro (Subramanian and Suri 2004; Lührs et al. 2013).

Los carburos de Boro y boruros metálicos refractarios además tienen una atractiva combinación de propiedades tales como baja densidad, alto punto de fusión y dureza, inercia química y excelentes características térmicas y eléctricas que los convierten en materiales potenciales para muchas aplicaciones avanzadas. La ventaja de estos compuestos de Boro (B_4C y BN), es que incorporan mayor proporción de Boro por mol de compuesto (Cotton and Wilkinson 1972; Eichler and Lesniak 2008; Suri et al. 2010).

En este capítulo se estudió la incorporación de fuentes no oxídicas de Boro, el carburo de Boro y nitruro de Boro, a una arcilla caolinítica ya empleada en los capítulos anteriores, la APM.

Se realizó un estudio del comportamiento térmico que comprendió la termogravimetría, el análisis térmico diferencial y la dilatometría bajo atmósferas inertes.

Finalmente se analizaron las fases resultantes luego del tratamiento térmico a $1400\text{ }^\circ\text{C}$.

6.2. Comportamiento térmico del sistema Al_2O_3 - SiO_2 - FNOB (ATD - TG - TMA)

En la siguiente sección se estudia el comportamiento térmico de una arcilla caolinítica frente a la incorporación de dos fuentes no oxídicas de Boro (FNOB), carburo de Boro (B_4C) y nitruro de Boro (BN), a la arcilla APM ya empleada en los sistemas anteriores.

Se realizaron tres agregados de cada aditivo a la arcilla: 1, 5 % y un porcentaje intermedio entre estos, 2,29 % para BN y 1,27 % para B_4C que corresponde a la cantidad que aporta un 1% de Boro atómico a la mezcla para poder luego correlacionarlo con los FNOB estudiados en el capítulo anterior.

6.2.1. Análisis térmico de la arcilla APM en atmósferas de aire, nitrógeno y argón.

Se realizó la termogravimetría para la arcilla APM en atmósferas de nitrógeno y argón, y se las comparó con la obtenida en atmósfera de aire. Este resultado se muestra en la figura 6.1. Este análisis previo se realizó con el fin de descartar la interacción entre la atmósfera inerte y la arcilla APM, ya que los análisis térmicos de las mezclas con BN fueron realizados en atmósfera de nitrógeno y las mezclas con B_4C en argón.

Como era de esperar, se observan los procesos típicos de la arcilla, la deshidratación de la caolinita para dar metacaolín, es coherente en las tres termogravimetrías, lo que varió ligeramente es el contenido de humedad inicial en la arcilla, también se observa la pérdida asociada a la arcilla complementaria de la APM este proceso se visualiza mejor en el dTG alrededor de los 300 °C (figura 6.2).

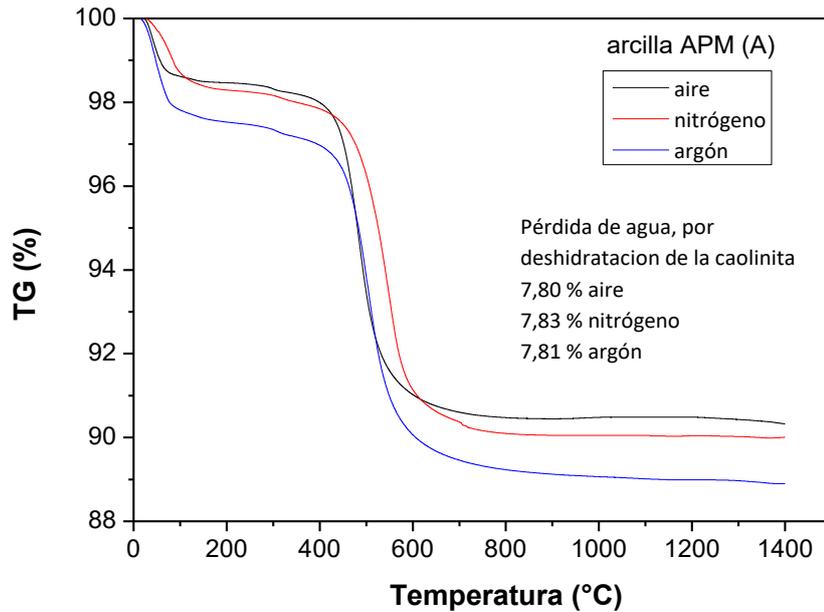


Figura 6.1 Curvas termogravimétricas correspondientes a la arcilla APM en atmósferas de aire, nitrógeno y argón.

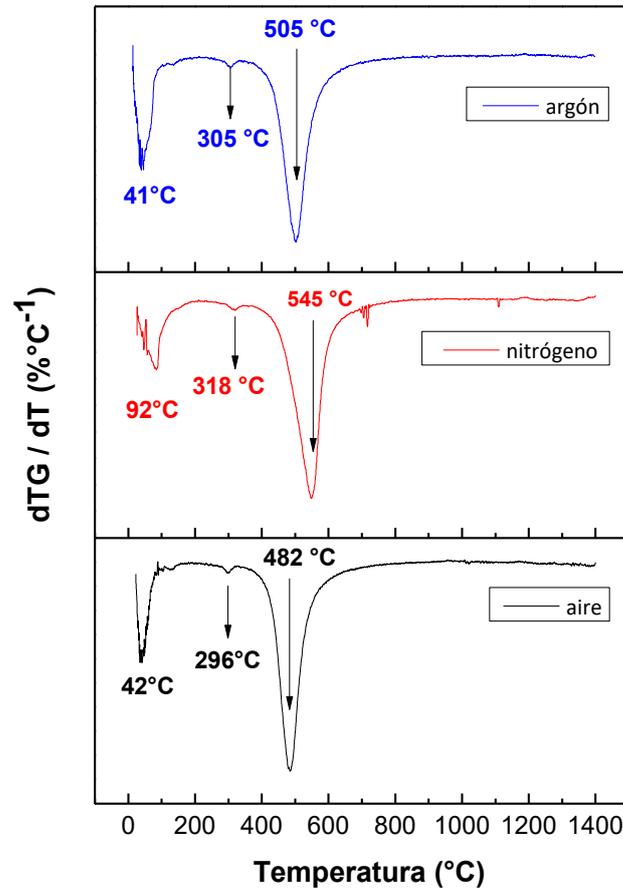


Figura 6.2 Curvas de las derivadas de TG con respecto a la temperatura (dTG/dT) para la arcilla APM en las diferentes atmósferas estudiadas.

A continuación, se muestra el análisis térmico diferencial de la arcilla APM en las diferentes atmósferas. Se encuentran todos los picos concordantes con los procesos ya mencionados de la arcilla, la pérdida de humedad superficial (40 – 100 $^{\circ}\text{C}$), la deshidratación de la caolinita (450 - 570), la formación de premullita (≈ 980 $^{\circ}\text{C}$) y la formación de mullita (≈ 1200 $^{\circ}\text{C}$).

Se observa que en atmósfera de nitrógeno el pico de la deshidratación de la caolinita se desplaza hacia mayores temperaturas.

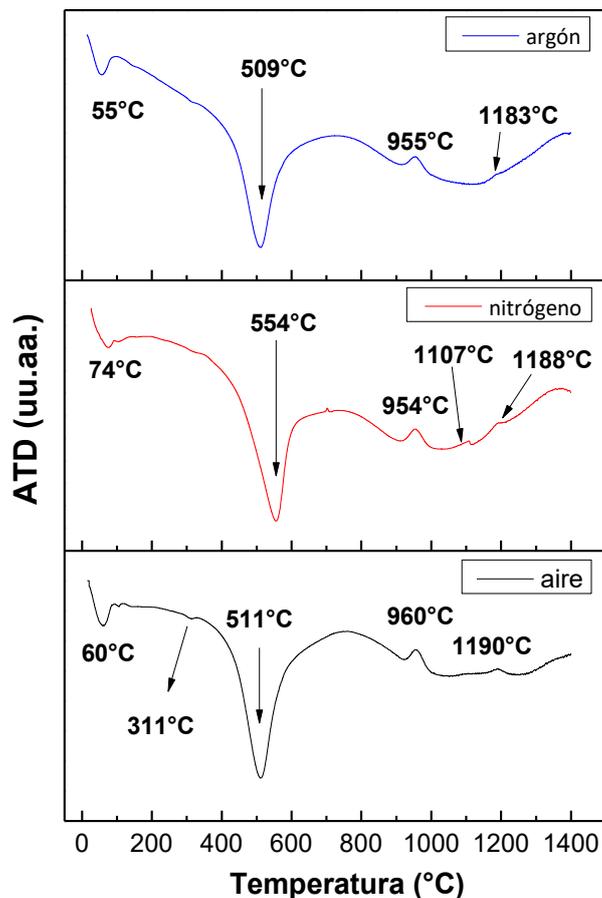


Figura 6.3 Curvas del análisis térmico diferencial de la arcilla APM en diferentes atmósferas, aire, nitrógeno y argón.

A continuación, se muestran las curvas derivadas de las dilatometrías de la arcilla APM, bajo dichas atmósferas (figura 6.4). Este ensayo, sí permite ver una diferencia en el comportamiento. Como primera observación, ya no está el mínimo de sinterización en la curva de TMA, se marca en los gráficos, las cuatro zonas de mayor relevancia.

La primera (570 °C) corresponde a una leve expansión y tiene que ver con el contenido de cuarzo de esta arcilla y la temperatura está asociada a la transformación alotrópica ($\alpha \rightarrow \beta$) del mismo. A los 980 °C comienza la sinterización y la formación de la premullita.

Luego, continua la sinterización a mayor velocidad, dicha tasa de cambio es de -0,042 para la atmósfera de nitrógeno y -0,052 para la de argón.

La última tasa de cambio hasta la temperatura ensayada es de -0,018 (nitrógeno) y -0,023 (argón). La contracción total es del $\approx 12\%$.

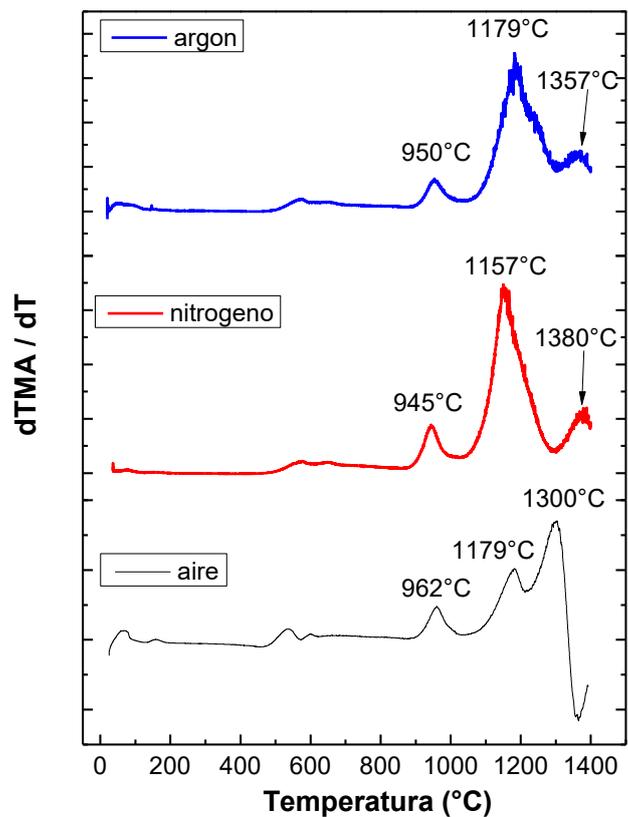


Figura 6.4 Dilatometrías de la arcilla APM bajo atmósferas de aire, nitrógeno y argón.

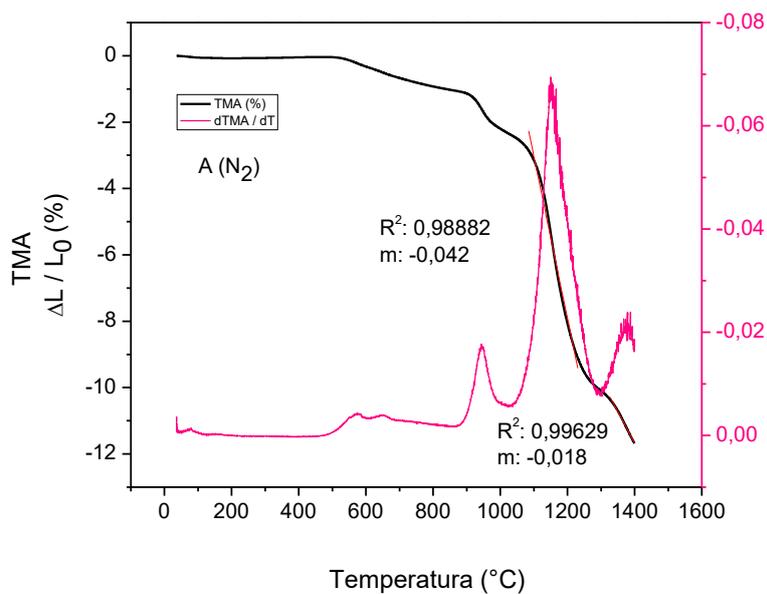


Figura 6.5 Dilatometría correspondiente a la arcilla APM en atmósfera de Nitrógeno.

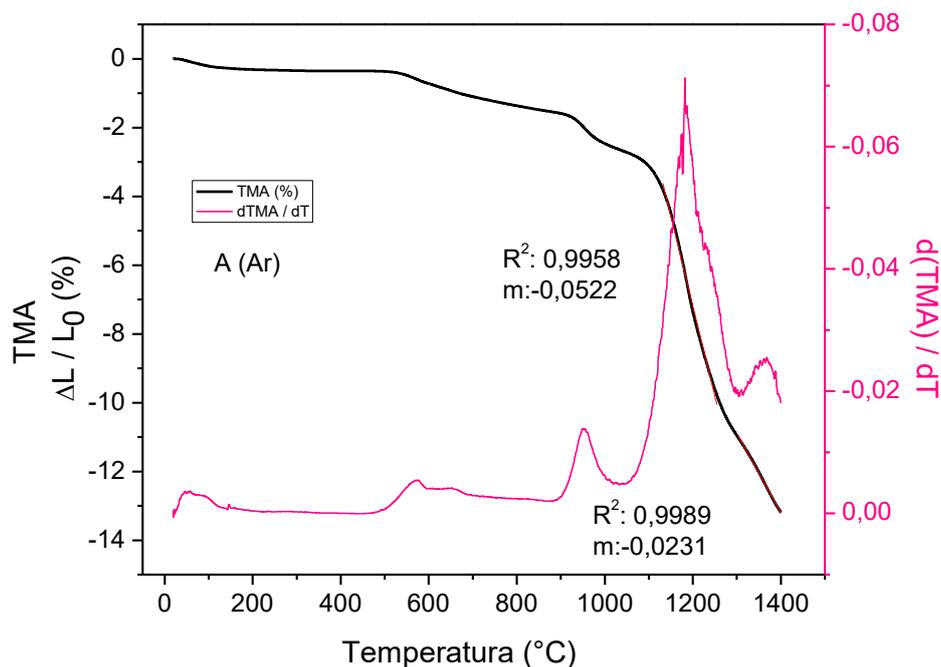


Figura 6.6 Dilatometría correspondiente a la arcilla APM en atmósfera de Argón.

6.3. Comportamiento térmico de las mezclas arcilla APM – FNOB

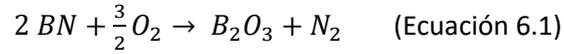
Luego de este previo análisis térmico de la arcilla en las diferentes atmósferas, se realizó la termogravimetría de las mezclas realizadas. En la tabla 6.1 se detallan los procesos de la arcilla, sumados a los de los FNOB estudiados

6.3.1. Termogravimetría de las mezclas arcilla APM – FNOB

La curva termogravimétrica, que describe el cambio de masa (% de masa inicial) de las mezclas arcilla APM - BN en función de la temperatura, se presenta en la figura 6.7.

Se puede observar las pérdidas de masa de la arcilla caolinítica a las temperaturas esperables, la pérdida de: agua superficial (40 – 100 °C); arcilla complementaria a la APM (≈ 300 °C) y la deshidratación de la caolinita (470 – 600 °C). Luego la masa se mantuvo constante hasta ≈ 1000 °C. La pendiente de la curva TG aumentó abruptamente en el rango de temperatura de 1000-1200 °C y finalmente alcanzó un punto de saturación (meseta), este proceso se hace más notorio a medida que aumenta la cantidad de aditivo. Este hecho se puede atribuir a la oxidación de BN y la posterior formación de trióxido de Boro (B_2O_3). A medida que el polvo se

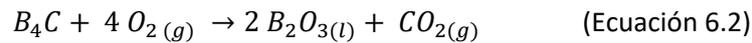
descompone, el Boro (B) reacciona con el oxígeno atmosférico (O_2) y produce B_2O_3 , mientras que se libera nitrógeno gaseoso (N_2) (Oda and Yoshio 1993); también se ha afirmado que puede liberarse una cierta cantidad de óxidos de nitrógeno (NO_x) [(Lavrenko and Alexeev 1986)]. El proceso puede describirse por la siguiente reacción química:



Más allá del rango 1200 - 1250 ° C, la fase de oxidación no se extendió más y, por lo tanto, el exceso de masa oxidada permaneció casi estable hasta el final de la medición. Al completar el análisis a 1400 ° C, se observa una leve pérdida, ocasionada a la evaporación del óxido de Boro.

El sistema, arcilla APM – B_4C se describe a continuación; en cuanto a las reacciones que implican a la arcilla, no se observan diferencias del sistema anterior.

Transcurrida la deshidratación de la caolinita, sucede la oxidación del B_4C entre 600 - 700 °C para formar el óxido correspondiente (Luz et al. 2017), mediante la ecuación:



Es evidente la formación del óxido de Boro, ya que las ganancias de masas registradas a través de la termogravimetría y expuestas en la tabla 6.2 corroboran dicha oxidación.

A partir de este análisis, se concluye que las atmósferas propuestas para cada aditivo de sinterización en la arcilla: nitrógeno para BN y argón para B_4C , no contenían la pureza necesaria, y traían aire en la corriente gaseosa, responsable de la oxidación de los FNOB.

Tabla 6.1 Procesos y transformaciones involucradas en el comportamiento térmico del sistema arcilla APM – FNOB.

Proceso asociado	Temperatura (°C)	TG	ATD
a. Pérdida de agua superficial	40 – 100	Si	Endotérmico (↓)
b. Pérdida de masa de arcilla complementaria en APM	300 -320	Si	Endotérmico (↓)
c. Transformación alotrópica del cuarzo (α→β)	573	No	Endotérmico (↓)
d. Deshidratación de la caolinita (K) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2 H_2O$	450 – 570	Si	Endotérmico (↓)
e. Oxidación del carburo de Boro (ganancia de masa) $B_4C + 4 O_{2(g)} \rightarrow 2 B_2O_{3(l)} + CO_{2(g)}$	≈ 700	Si	Exotérmico (↑)
f. Formación de premullita (SAS) y mullita primaria (Mi) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(MK) \rightarrow \text{espinela Al - Si (SAS)}$ $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(MK) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(Mi)$	980	No	Exotérmico (↑)
g. Formación de mullita secundaria (Mii) $\text{espinela Al - Si (SAS)} + SiO_2(V) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(Mii) + SiO_2(V)$	1200	No	Exotérmico (↑)
h. Oxidación del nitruro de Boro (ganancia de masa) $2 BN + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow B_2O_3 + N_2$	1100 - 1150	Si	Exotérmico (↑)

Tabla 6.2 Procesos que implican pérdidas y ganancias de masa en el sistema arcilla APM –FNOB.

Proceso asociado	Temperatura (°C)	A – N2	A –BN 1	A –BN 2,29	A –BN 5
a. Pérdida de agua superficial	40 – 100	1,7	2,00	1,61	1,00
b. Pérdida de masa de arcilla complementaria en APM	300 -320	0,34	0,41	0,46	0,30
d. Deshidratación de la caolinita (K) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2 H_2O$	450 – 570	7,83	7,76	7,43	7,27
h. Oxidación del nitruro de Boro (ganancia de masa) $2 BN + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow B_2O_3 + N_2$	1120 - 1150		0,36	0,74	1,76
			0,33	0,4	0,44
Proceso asociado	Temperatura (°C)	A – Ar	A - B4C 1	A – B4C 1,27	A –BN 5
a. Pérdida de agua superficial	40 – 100	2,5	2,3	1,98	1,47
b. Pérdida de masa de arcilla complementaria en APM	300 -320	0,41	0,24	0,16	0,23
d. Deshidratación de la caolinita (K) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2 H_2O$	450 – 570	7,81	6,76	6,6	5,73
e. Oxidación del carburo de Boro (ganancia de masa) $B_4C + 4 O_{2(g)} \rightarrow 2 B_2O_{3(l)} + CO_{2(g)}$	≈ 700		0,4	1,06	5,36

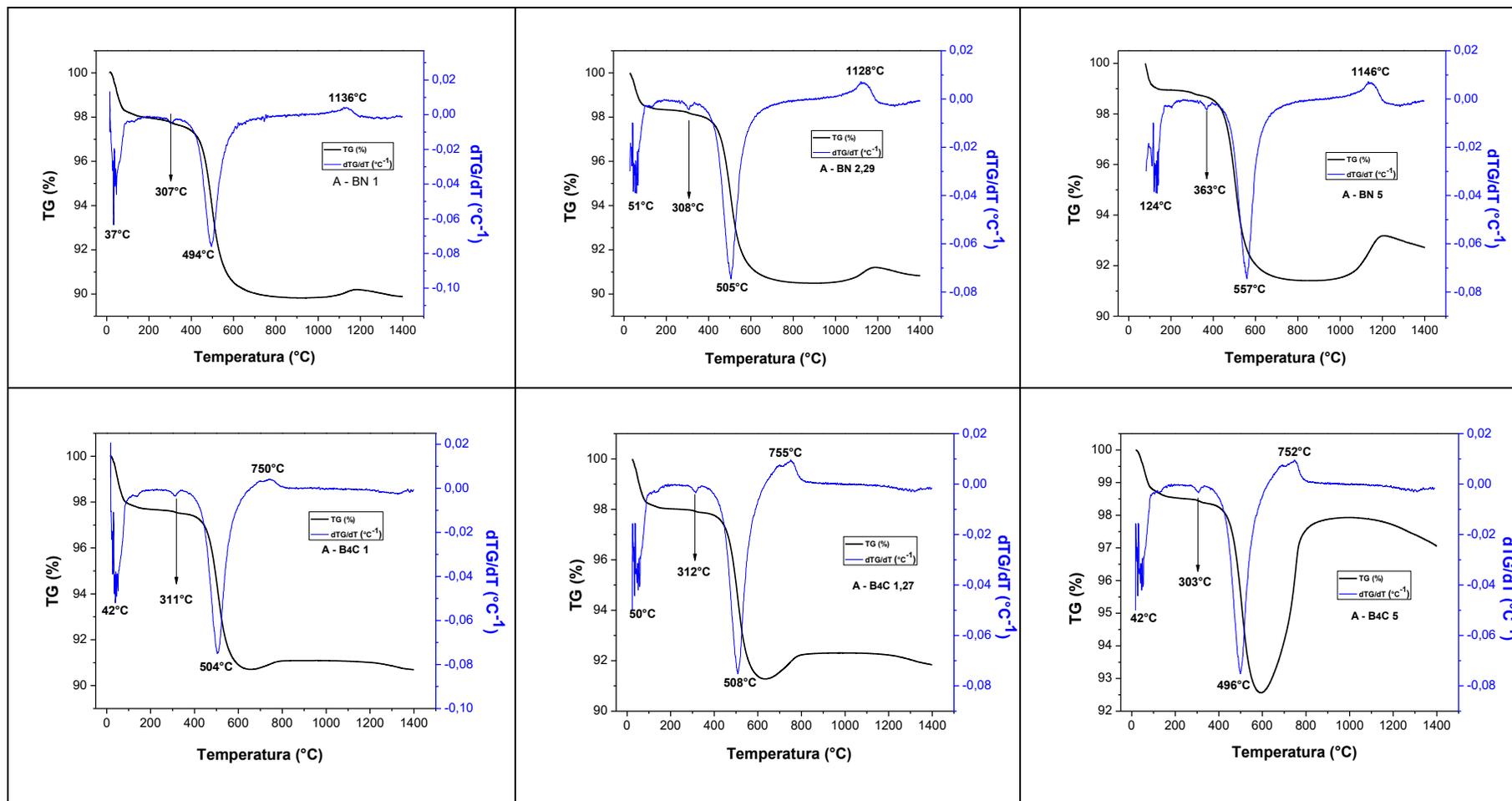


Figura 6.7 Termogravimetrías y dTG/dT de todas las mezclas realizadas, con las temperaturas de cada proceso. Mezclas de arcilla APM y nitruro de Boro (primera fila). Mezclas de arcilla APM y carburo de Boro (segunda fila).

6.3.2. Análisis térmico diferencial (ATD)

En los ATD, figuras 6.8 y 6.9, se identifican fenomenológicamente los procesos que implican intercambio energético. Se vuelven a observar los procesos identificados en los ensayos de TG (figuras 6.7). Se corrobora que las dos pérdidas de agua implican procesos endotérmicos (picos negativos). Se observa además que el proceso de pérdida de agua superficial (100-150 °C) implica un menor intercambio energético que el de la deshidroxilación de la caolinita (450 - 600 °C).

La adición de BN no modifica notoriamente la formación de la pre-mullita (pico exotérmico identificable a 980 °C). Luego, se puede sostener que la adición de BN ensancha la señal de ATD de la formación de mullita secundaria.

La adición de B_4C , a diferencia del anterior hace que la señal de la formación de la mullita primaria desaparezca. En cambio se observa una importante señal exotérmica a los 700 °C asociada a la reacción (ecuación 6.2) (Luz et al. 2017). Evidentemente la formación de óxido de Boro (B_2O_3) interviene en las reacciones subsiguientes.

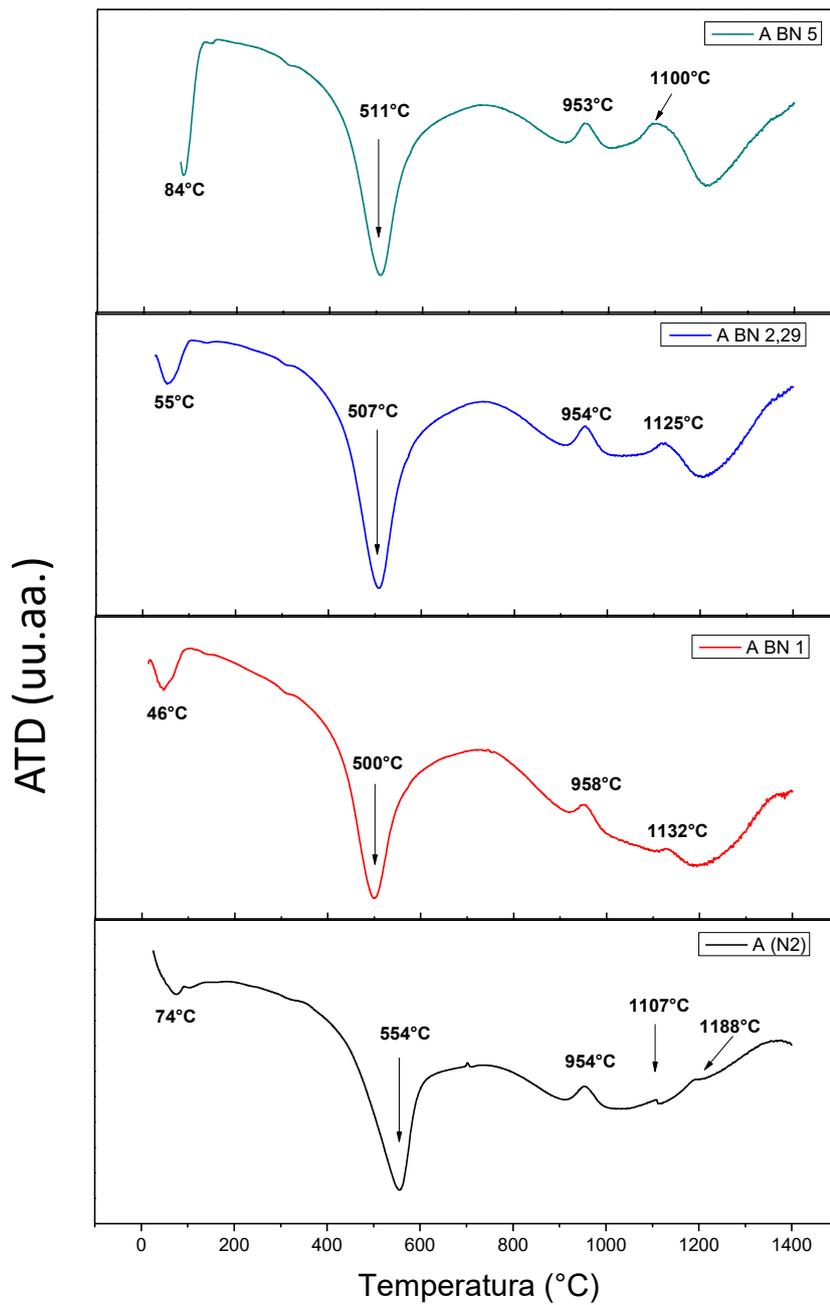


Figura 6.8 Análisis térmico diferencial (ATD) de las mezclas estudiadas arcilla APM – BN en atmósfera de Nitrógeno.

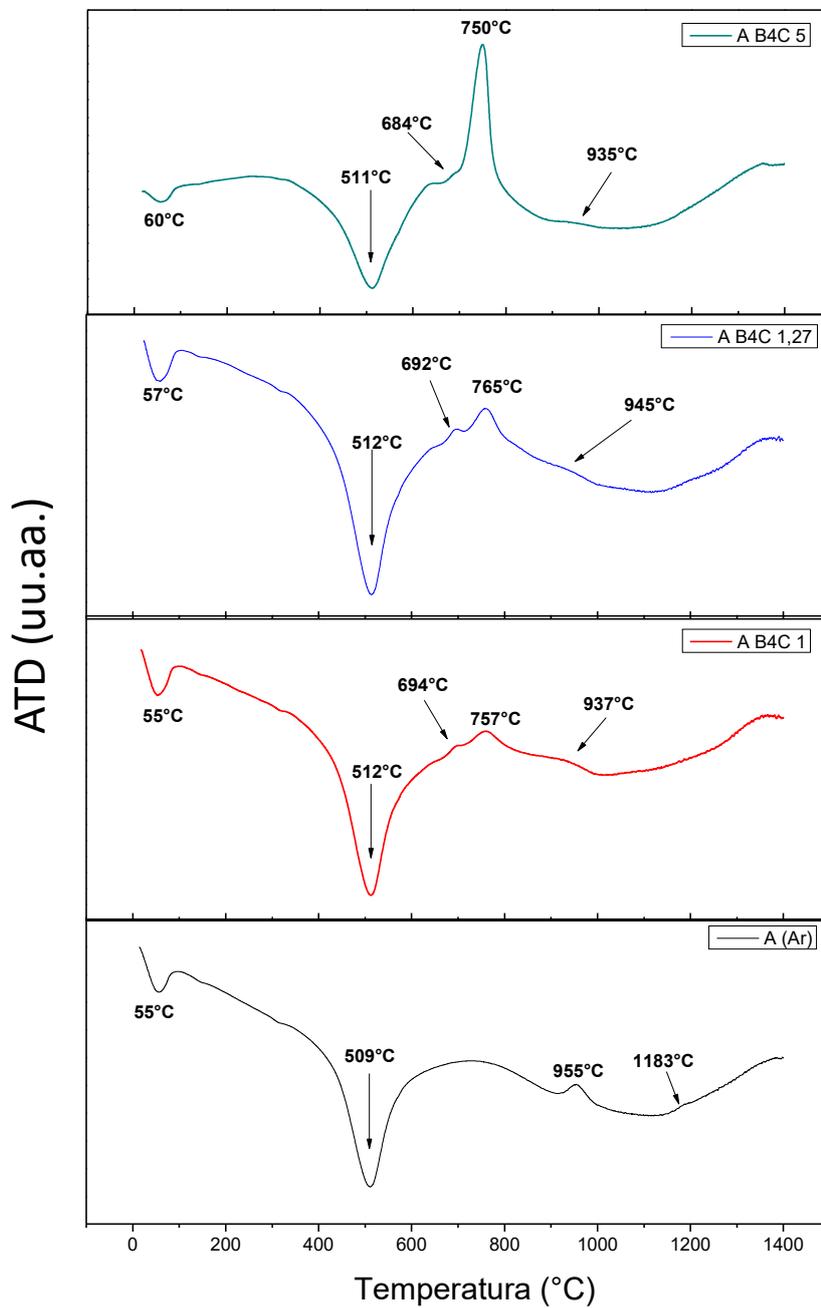


Figura 6.9 Análisis térmico diferencial (ATD) de las mezclas estudiadas arcilla APM – B₄C en atmósfera de Argón.

6.3.3. Comportamiento dilatométrico de las mezclas arcilla APM – FNOB

Se realizó la dilatometría de las mezclas arcilla APM – FNOB, nuevamente las que contenían BN en la formulación se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno, y las que contenían B_4C en atmósfera de argón.

A continuación, en la figura 6.10 se muestra el comportamiento dilatométrico a través de la derivada de la curva de TMA respecto de la temperatura. El análisis se complementa con los gráficos de la figura 6.12.

Se puede observar la contracción gradual entre los 600 y los 950 °C, luego de una pequeña contracción a los 980°C, comienza la principal sinterización por flujo viscoso.

Para A – BN 1, se observa luego de los 980 °C una contracción bien definida y esta contrae a una velocidad de -0,06 hasta los 1180 °C, luego de esta ocurre una leve expansión con una tasa de 0,0039 hasta \approx 1350 °C, finalmente continua la expansión cambiando la tasa a 0,02 hasta el final del programa térmico.

Para las mezclas A- BN 2,29 y A – BN5 el comportamiento dilatométrico difiere del A – BN1, se observa que la contracción por flujo viscoso tiene lugar a los 1124 y 1084 para A- BN 2,29 y A – BN5 respectivamente y las tasas de cambio -0,064 (A- BN 2,29) y un poco menor -0,036 para A – BN5. Esta etapa es más prolongada para la mezcla A- BN 2,29 que alcanza una contracción del \approx 9% hasta 1200 °C; para A – BN5 al culminar esta etapa, la contracción llega al 7 %.

Luego se observa en ambas mezclas, un estadio sin contracción ni expansión. Nuevamente este es más prolongado, en rango de temperatura, en A- BN 2,29 que en A – BN5.

Finalmente, continua la contracción en ambas mezclas, la tasa es -0,009 y -0,02 para A- BN 2,29 y A – BN5 respectivamente hasta los 1400 °C. La contracción final es de 10,5 % para las dos.

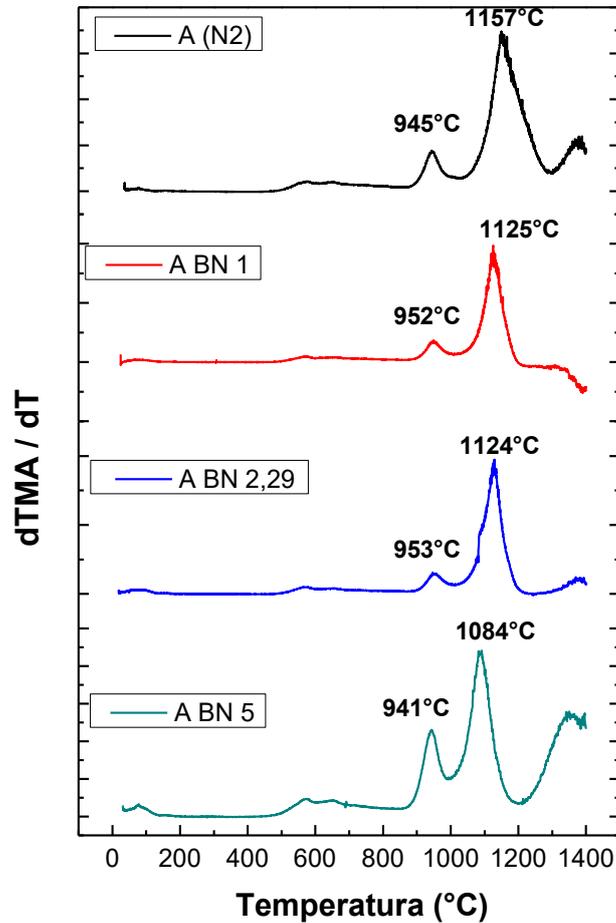


Figura 6.10 Curvas dTMA/dT de las mezclas: arcilla APM – BN

A continuación, se describe el comportamiento dilatométrico de las mezclas arcilla APM – B_4C en atmósfera de argón. Se puede ver en la figura 6.11, las curvas de dTMA/dT para los diferentes agregados de aditivo a la arcilla. En todas las mezclas ensayadas el comportamiento es el esperado hasta los 600 °C, luego una leve contracción tiene lugar alrededor de los 980 °C, que es difícil de identificar en la muestra A – B_4C 1,27. Luego comienza la sinterización por flujo viscoso, probablemente la oxidación del B_4C para dar B_2O_3 , colabore disminuyendo viscosidad del vidrio, logrando así una mejor densificación del cerámico. Las tasas de contracción son – 0,03; –0,034 y –0,04 para A – B_4C 1; A – B_4C 1,27 y A – B_4C 5 respectivamente.

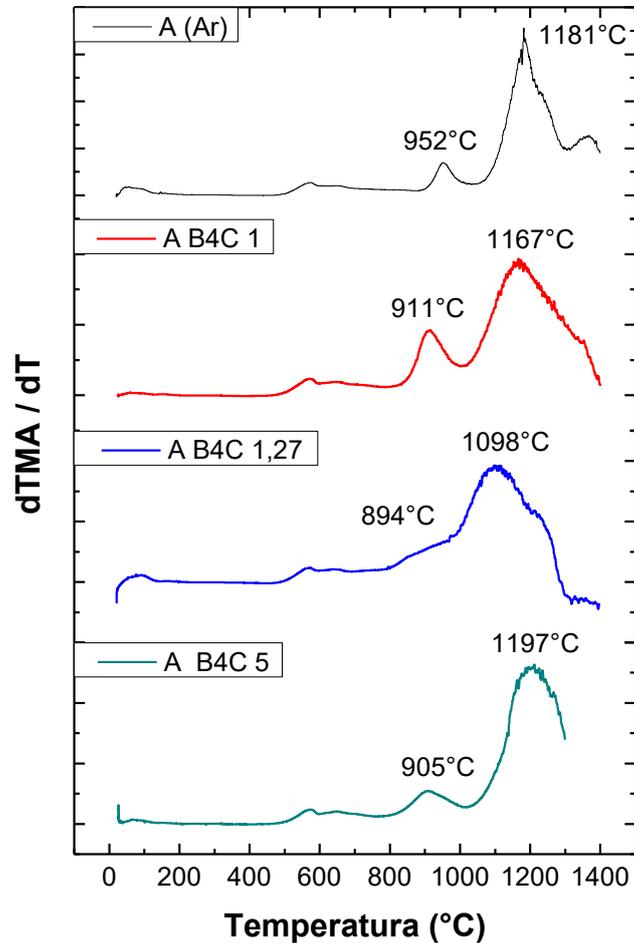


Figura 6.11 Curvas dTMA/dT de las mezclas: arcilla APM – B_4C

Mientras el B_4C , no modifica sustancialmente el mencionado comportamiento, el efecto de la adición de BN se hace importante por encima de los 1200 °C. Esto se explica por la formación de fases del tipo SIALON. La contracción se ve interrumpida.

La contracción de la arcilla es gradual entre los 600 y los 950 °C, luego de una pequeña contracción a los 980 °C, comienza la principal sinterización por flujo viscoso. El mecanismo de contracción seguido de sinterización de arcillas se encuentra ya bien descrito.

El comportamiento dilatométrico de las mezclas de arcilla con las FNOB (figuras 6.10 y 6.11), difiere en función del aditivo adicionado.

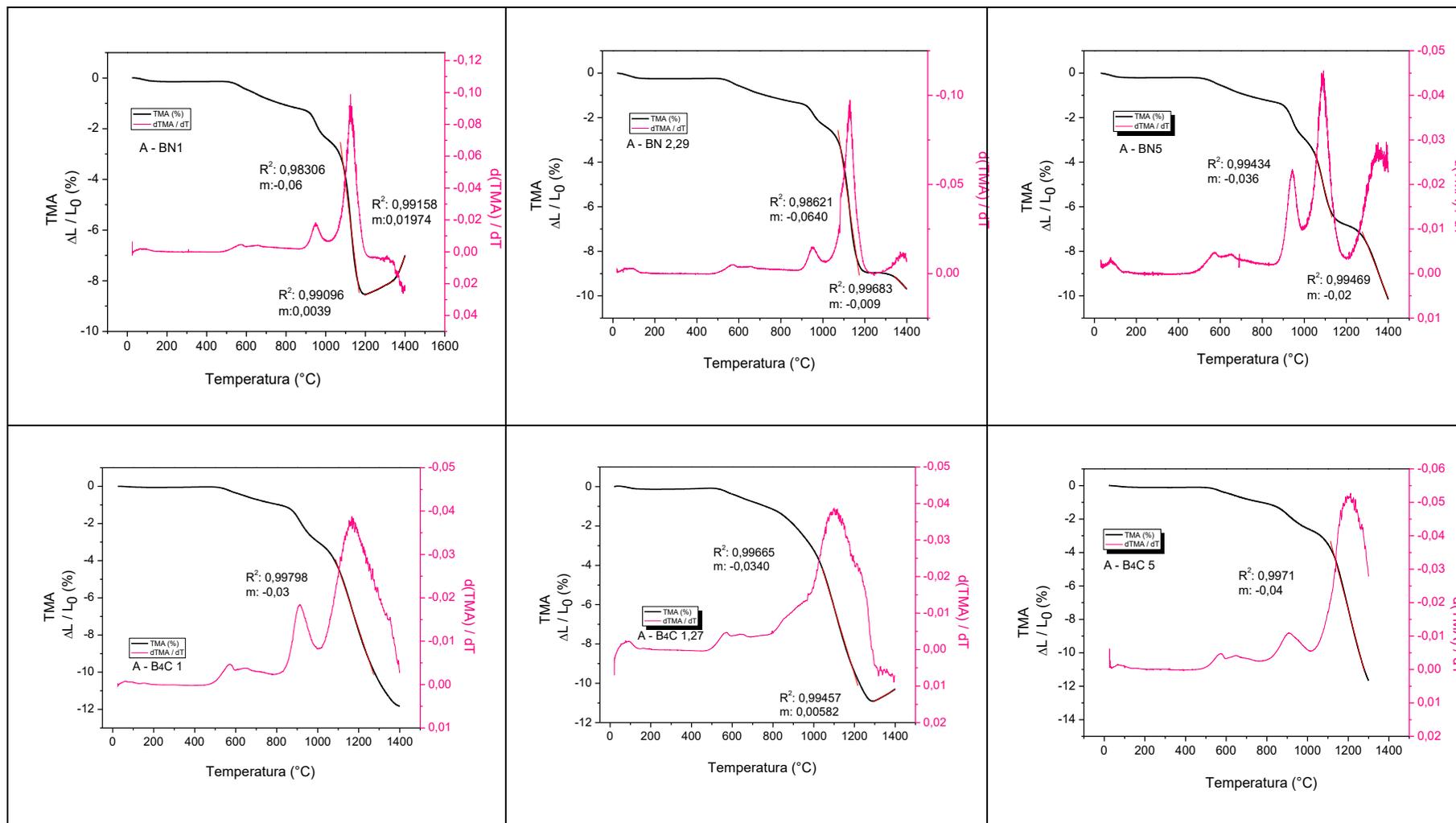


Figura 6.12 Curvas dilatométricas de todas las mezclas realizadas, Mezclas de arcilla APM y nitruro de Boro (primera fila). Mezclas de arcilla APM y carburo de Boro (segunda fila).

Una vez realizado el análisis térmico (TG - ATD - TMA) de las mezclas arcilla – FNOB y corroborando la oxidación de BN y B_4C , el resto del estudio de este capítulo comprendió el análisis textural y difracción de rayos X de las probetas a 1400 °C obtenidas luego del ensayo dilatométrico. Teniendo en cuenta que, el producto no deseado era la oxidación de estos aditivos de sinterización ya que conducen a la formación del óxido de Boro (B_2O_3), fácil de obtener a través de fuentes oxídicas de Boro más económicas.

6.4. Evolución de las propiedades texturales

Se estudió el efecto del tratamiento térmico en las propiedades texturales a 1400 °C, mediante el método de Arquímedes. Los resultados se muestran en la tabla 6.3. Las porosidades de los materiales basados en BN son algo mayores a las de B_4C . Mostrando una excesiva des-sinterización en las condiciones estudiadas.

Las densidades encontradas se encuentran todas dentro del rango esperado, posiblemente un poco por debajo debido a la presencia de macro porosidad resultado de la des-sinterización. Se hace necesaria la caracterización de estas mismas propiedades en cerámicos procesados a menor temperatura.

Tabla 6.3 Propiedades texturales de los cerámicos sinterizados a 1400 °C

Muestra	Densidad aparente (gr/cm ³)	Porosidad aparente (%)	Absorción de agua (%)
ABN0	2,44	3,316	1,361
ABN 1	1,96	17,045	8,681
ABN 2,29	2,14	10,907	5,096
ABN 5	2,25	9,392	4,176
AB4C0	2,48	1,381	0,557
AB4C1	2,26	3,668	1,62
AB4C 1,27	1,99	6,499	3,267
AB4C 5	2,4	1,207	0,503

6.4.1. Difracción de rayos X de los materiales obtenidos a 1400°C en función del contenido de FNOB

Finalmente se realizó la difracción de rayos X (figura 6.13), de los materiales obtenidos a 1400 °C, luego de la dilatometría. La identificación de fases permitió corroborar nuevamente la oxidación de los FNOB, haciéndose evidente en la banda amorfa que se visualiza en los difractogramas.

Incorporación de Boro en cerámicos tecnológicos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Procesamiento y propiedades.

Las fases identificadas fueron cuarzo, mullita y cristobalita, que son correspondientes con la arcilla utilizada.

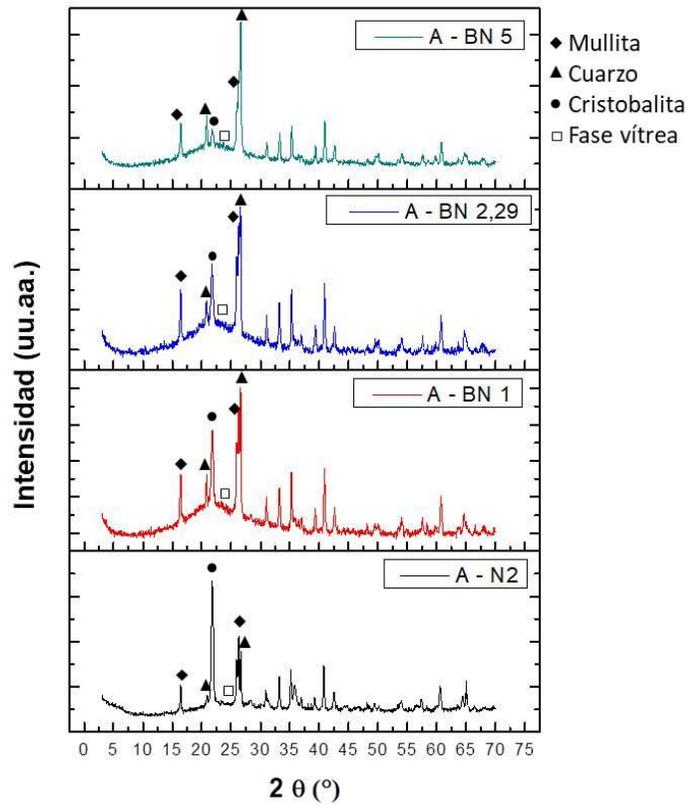


Figura 6. 13 Difractogramas de los materiales obtenidos a partir de arcilla APM y BN a 1400 °C.

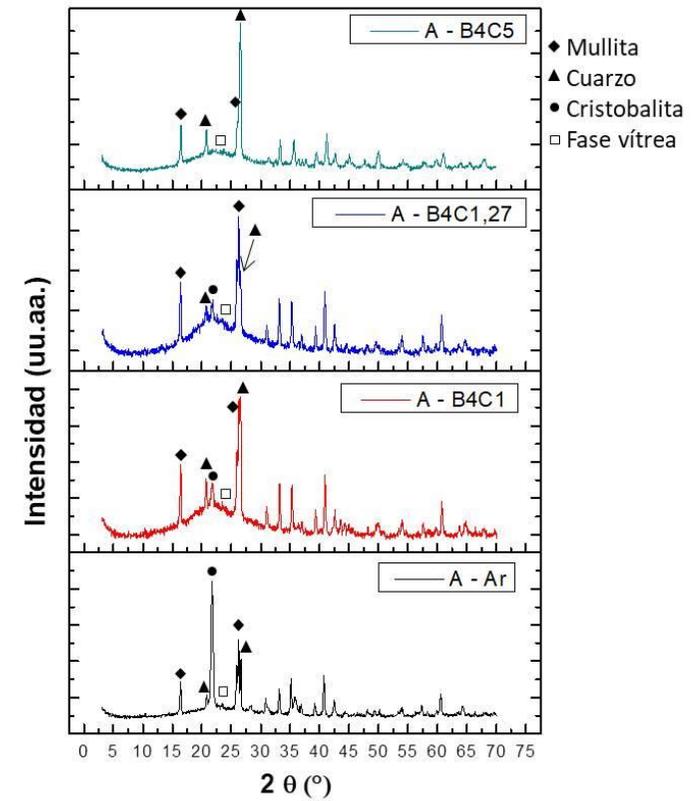


Figura 6. X Difractogramas de los materiales obtenidos a partir de arcilla APM y B4C a 1400 °C.

5.1. Conclusiones parciales

En el contexto del diseño de le trabajo de tesis se había planteado la posibilidad de incorporar átomos de Boro a materiales basados en arcillas mediante estos compuestos (BN y B_4C). Debido a que el contenido relativo de átomos de Boro era mayor (43,57 % y 78,27%). Teniendo en cuenta la naturaleza de estos compuestos es que se eligió llevar adelante los tratamientos térmicos en atmósfera inerte; siendo esta la única diferencia respecto a los capítulos anteriores en lo que respecta al diseño experimental.

En concreto se realizó un estudio del comportamiento térmico (TG-ATD-TMA) solo una de las arcillas caoliníticas empleadas en los capítulos anteriores (APM).

El cambio de atmósfera no cambió significativamente los parámetros térmicos establecidos con atmósfera de aire, para la arcilla sola. El comportamiento dilatométrico de la arcilla bajo estas atmósferas, si se vio afectado, y este no presenta el mínimo en la curva de TMA, dando cuenta que el rango óptimo de maduración se encuentra a temperaturas mayores a 1400 °C.

En lo que respecta a las mezclas arcilla APM – FNOB se evidenció mediante los análisis térmicos la oxidación de las fuentes no oxídicas de Boro, BN y B_4C a las temperaturas termodinámicas (700 y 1120 °C respectivamente), resultando en óxido de Boro y los gases correspondientes. A partir de esas temperaturas el resultante óxido de Boro se comportó de manera análoga al óxido aditivado en forma de ácido bórico, ampliamente estudiado en los capítulos anteriores (capítulos 4 y 5). La presencia de óxido de Boro también fue corroborada por la típica banda vítrea amorfa de los difractogramas realizados.

Este hecho no era el objetivo del presente estudio. Es evidente que las atmósferas logradas en las condiciones experimentales llevadas adelante no fueron adecuadas, presumiblemente el contenido de oxígeno fue suficiente para que las oxidaciones de los FNOB ocurran.

Si bien mediante las caracterizaciones llevadas adelante se logró describir los procesos termoquímicos de las mezclas los resultados no brindan información de gran utilidad en términos de los objetivos propuestos, es por esta razón que no se llevaron a delante los estudios microestructurales, ni se continuó con esta estrategia de incorporación de Boro. Cabe destacar que en efecto estos componentes podrían ser entendidos como fuentes indirectas de óxido de Boro, pero esto sería sin lugar a duda de naturaleza antieconómica.

Capítulo 7
Conclusiones finales

En el presente capítulo se intentarán condensar las conclusiones más relevantes de los capítulos anteriores, así como los resultados generales que emergen de un estudio englobador.

En lo que respecta al enfoque metodológico, las investigaciones se centraron en establecer la relación *procesamiento – estructura – propiedades - comportamiento* de nuevas estrategias de diseño de materiales de interés tecnológico. Se logró implementar una serie de técnicas que van desde la química, la termoquímica, la estructura y la microestructura de los sistemas abordados, evidenciando la jerarquía de las mismas y la complementariedad de estas, dando cuenta la relevancia de la dilatometría y la información que manifiesta, frente a los análisis en batch como la densidad y la porosidad aparente.

Se establecieron estrategias de diseño de materiales cerámicos pertenecientes al sistema Al_2O_3 – B_2O_3 a partir de una simple ruta de procesamiento a partir de alúmina y ácido bórico. Se obtuvieron una familia de materiales pertenecientes a este sistema con borato de aluminio ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$) como fase principal de la reacción, se determinó la temperatura de formación y se identificó al borato, $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, como un intermediario de reacción. Los materiales obtenidos presentaron $\approx 50\%$ de porosidad, debido a la particular microestructura del borato en forma de agujas. Se evaluó el efecto de la composición y la temperatura en las propiedades texturales y microestructurales de los materiales obtenidos.

Se llevó adelante un estudio del comportamiento frente a la compresión diametral de dos materiales cerámicos con configuraciones microestructurales antagónicas, obtenidos en la etapa anterior. La caracterización mecánica de estos materiales reveló un comportamiento frágil y definido para el composito, por otro lado, el material monofásico presentó un comportamiento distintivo con discontinuidades locales sin pérdida de la integridad alcanzando una resistencia 50 % mayor que el composito.

Se logró sinterizar la fase borato de aluminio, mediante una simple ruta de procesamiento, realizando una adecuación del material de partida. Se determinaron las características de sinterización del polvo, que comienza alrededor de los 1200 °C y está limitada por la descomposición térmica del borato de aluminio al óxido de Boro y la posterior evaporación del óxido ($T > 1300$ °C). Los materiales presentaron una microestructura de granos esféricos y subangulares, con 10% de porosidad. Se evaluó la dureza Vickers de los materiales obtenidos en función de la temperatura de sinterización y del tiempo de permanencia en la meseta del programa térmico, siendo la dureza Vickers de ≈ 6 GPa el primer dato de dureza del material de borato de aluminio denso.

Por lo tanto, en base a la información recopilada, los materiales cerámicos de borato de aluminio se pueden diseñar para aplicaciones estructurales, aislantes o filtrantes que emplean solo alúmina y ácido bórico como fuente de óxido de Boro.

En la segunda etapa se llevó adelante el estudio del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ abordado a través de la cerámica triaxial, empleando dos arcillas caoliníticas, cuatro fuentes oxídicas de Boro (que comprendieron el ácido bórico, el bórax, la colemanita y la ulexita) y dos fuentes no oxídicas de Boro (carburo y nitruro de Boro).

Para abordar los distintos sistemas propuestos, se realizó un estudio térmico profundo, que contemplo la termogravimetría, el análisis térmico diferencial y la dilatometría, estableciendo a través de estos el rol de cada aditivo de sinterización y los parámetros térmicos más relevantes de cada sistema. A partir de estos análisis se determinaron las reacciones presentes en cada subsistema, estableciendo las principales diferencias entre las dos arcillas empleadas y cada fuente de Boro estudiada.

Se establecieron condiciones de procesamiento adecuadas para su utilización como aditivos de las arcillas, identificándose el rango óptimo de adición de estos. Los materiales se procesaron por la ruta convencional, por vía seca que comprende etapas de molienda, prensado y reacción- sinterización a alta temperatura.

En base al comportamiento dilatométrico y las propiedades texturales, se logró ordenar los aditivos de sinterización en base al poder fundente en el rango óptimo de temperatura de sinterización.

Se identificó y cuantifico mediante el método de Rietveld – Le Bail las fases cristalinas presentes en los materiales obtenidos luego de los tratamientos térmicos a 1200 y 1300 °C. En particular el grado de mullitización, cuya relevancia esta acoplada a la resistencia mecánica de los materiales.

Se evaluó la microestructura de todos los materiales obtenidos a 1300°C, se identificó una microestructura heterogénea, compuesta por incrustaciones cuarzo, mullita (primaria y secundaria), cristobalita, fase vítrea y poros.

Se logró distinguir por imágenes SEM, la mullita primaria con aspecto globular formada directamente a partir de la caolinita, de la mullita secundaria promovida a través de la fase líquida generada por los distintos aditivos de sinterización borásicos; esta presento distintas relaciones de aspecto largo: ancho, en función del aditivo.

Con respecto al uso de las fuentes no oxídicas de Boro como aditivos de sinterización a una arcilla caolinítica, se lograron describir los procesos termo químicos presentes en las mezclas donde además se identificó la oxidación de estas, es por esta razón que no se llevaron a

delante los estudios microestructurales, ni se continuo con esta estrategia de incorporación de Boro.

Por lo tanto, en base al estudio realizado, se logró orientar distintos aditivos de origen borásico en las formulaciones de la cerámica triaxial basada en arcillas caoliníticas, estableciendo sus características fundentes en función de las temperaturas óptimas de maduración y las propiedades que confiere cada aditivo al material cerámico en función de su composición química.

Finalmente se logró generar conocimiento básico y aplicado sobre la fabricación de borato de aluminio, por reacción sinterización de alúmina y ácido bórico; describir las reacciones y procesos químicos que ocurren durante los pre-tratamientos y el procesamiento térmico de boratos como fundentes secundarios o primarios en reemplazo de feldespato, utilizando materias primas nacionales y aportando a la cadena de valor agregado del Boro.

Por lo que este estudio sienta las bases para futuras investigaciones o implementaciones, alrededor de los sistemas abordados, donde se deberán ajustar las variables de acuerdo con el fin del mismo.

Tercera parte
Publicaciones – Abreviaturas – Referencias

Publicaciones

A continuación, se detallan las publicaciones comprendidas en el presente trabajo de tesis:

Hernández, M. F; Suárez, G; Cipollone, M; Conconi, M. S; Aglietti, E. F., & Rendtorff, N. M. (2017). Formation, microstructure and properties of aluminum borate ceramics obtained from alumina and boric acid. *Ceramics International*, 43(2), 2188-2195.

Hernández, M. F., Suárez, G., Cipollone, M., Aglietti, E. F., & Rendtorff, N. M. (2017). Mechanical behavior and microstructure of porous needle: aluminum borate ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$) and Al_2O_3 - $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ composites. *Ceramics International*.

Hernández, M. F; Suárez, G; Baudin C; Pena, P; Aglietti E.F & Rendtorff N.M. Densification of lightweight aluminum borate ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$) ceramics by direct sintering of milled powders. (enviado a *Ceramics International*).

Hernández, M. F., Conconi, M. S., Cipollone, M., Herrera, M. S., & Rendtorff, N. M. (2017). Ceramic behavior of ball clay with Boric Acid addition.(en preparación).

Hernández, M. F., Conconi, M. S., Cipollone, M., Herrera, M. S., & Rendtorff, N. M. (2017). Ceramic behavior of ball clay with different Borate additions: borax, colemanita and ulexite. (en preparación).

Publicaciones en congresos

M.F. Hernández, A. Resi, M. Cipollone, M. Gauna, M.S. Conconi, G. Suárez, E. Aglietti, N.M. Rendtorff, Cambios estructurales y microestructurales en la molienda de colemanita en molino de alta energía, X Reunión Anual AACr 2014, Mar del Plata, Argentina, Noviembre 2014.

M.F. Hernández, A.F. Ressi, M.E. Cipollone, M.S. Conconi, G. Suárez, E.F. Aglietti, N.M. Rendtorff, Comportamiento térmico de mezclas arcilla-colemanita, IV Jornada de Química Inorgánica "Prof. Dr. Pedro J. Aymonino". La Plata, 20 y 21 de Octubre 2014.

M F. Hernández, G. Suárez, E F. Aglietti, N M. Rendtorff, Efecto de la adición de ácido bórico al comportamiento térmico de una arcilla caolinítica, 1ra JONICER-Jornadas Nacionales de Investigación en Cerámica, 23-24 de abril 2015, Buenos Aires, Argentina.

M.F. Hernández, G. Suarez, N.M. Rendtorff, E.F. Aglietti, Sinterización de nano-agujas de borato de aluminio, XVI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados, Nano 2016, 11 al 13 de mayo de 2016, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina (P98).

M.F. Hernández, M.E. Cipollone, M.S. Conconi, G. Suarez, E.F. Aglietti, N. M. Rendtorff, Incorporación de agujas de borato de aluminio ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$), en materiales cerámicos del sistema Al_2O_3 - SiO_2 basados en arcilla, 16° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2016, 22 al 25 de Noviembre 2016, Ciudad de Córdoba, Córdoba Argentina. (resumen). (T10-3555).

Abreviaturas

<i>Nomenclatura de las materias primas y de los cerámicos formulados</i>	
Mezcla de alúmina A2G – ácido bórico (13: 87 %p/p)	C1
Mezcla alúmina A2G – ácido bórico (19,5: 80,5 %p/p)	C2
Mezcla alúmina A2G – ácido bórico (26: 74 %p/p)	C3
Cerámico con $Al_{18}B_4O_{33}$ como única fase obtenido en la sección 3.2 (C3 – 1200)	BA
BA luego de la molienda atrición	BAm
Arcilla APM	A
Arcilla Tincar	T
Caolinita	K
Meta caolinita	MK
Pre mullita, espinela de Silicio y Aluminio	SAS
Mullita primaria	Mi
Mullita secundaria	Mii
Cuarzo	Q
Cristobalita	C
Fase vítrea	V
Fuente Oxídica de Boro	FOB
Fuente No Oxídica de Boro	FNOB
Mezcla de arcilla APM y ácido bórico	A – Ac
Mezcla de arcilla Tincar y ácido bórico	T – Ac
Mezcla de arcilla APM y bórax	A – B
Mezcla de arcilla APM y colemanita	A – C
Mezcla de arcilla APM y ácido bórico	A – U
Mezcla de arcilla Tincar y bórax	T – B
Mezcla de arcilla Tincar y colemanita	T – C
Mezcla de arcilla Tincar y ácido bórico	T – U
Mezcla de arcilla APM y nitruro de Boro	A – BN
Mezcla de arcilla APM y carburo de Boro	A – B4C
<i>Técnicas de análisis</i>	
Termogravimetría	TG
Derivada de la Termogravimetría con respecto a la temperatura	dTG/dT
Análisis térmico diferencial	ATD
Dilatometría	TMA
Derivada de la dilatometría con respecto a la temperatura	dTMA/dT
Difracción de Rayos X	DRX
Microestructura electrónica de barrido	SEM

Referencias

- Akpınar S, Evcin A, Özdemir Y (2017a) Effect of calcined colemanite additions on properties of hard porcelain body. *Ceram Int* 43:8364–8371. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.03.178
- Akpınar S, Evcin A, Özdemir Y (2017b) Effect of calcined colemanite additions on properties of hard porcelain body. *Ceram Int* 43:8364–8371. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.03.178
- Alivisatos AP (1996) Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science* 271:933–937. doi: 10.1126/science.271.5251.933
- Almeida Prado AC de, Del Roveri C, Rocha RR, et al (2007) Propriedades reológicas de matérias-primas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes provenientes da Formação Corumbataí (região de Rio Claro, SP). *Rem Rev Esc Minas* 60:
- Andrini L, Gauna MR, Conconi MS, et al (2016) Extended and local structural description of a kaolinitic clay, its fired ceramics and intermediates: An XRD and XANES analysis. *Appl Clay Sci* 124–125:39–45. doi: 10.1016/j.clay.2016.01.049
- Angelopoulos GN, Christogerou A, Kavas T, et al (2008) Boron waste as a flux in the heavy clay industry
- Antonio Ros Moreno RM (2009) Recopilación de Estudios sobre el Boro. In: *calameo.com*. <http://www.calameo.com/read/001407153a2940c476ce7>. Accessed 27 Feb 2018
- Atasoy A (2010) The aluminothermic reduction of boric acid. *Int J Refract Met Hard Mater* 28:616–622. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2010.06.001
- Bak JH, Cho DH, Shin S, et al (2018) Wear properties of hybrid ABO+BN+CNT/Al-Sn alloy matrix composites for engine bearing materials. *Met Mater Int* 24:205–215. doi: 10.1007/s12540-017-7236-1
- Baudín C (2014) Processing of Alumina and Corresponding Composites. In: *Comprehensive Hard Materials*. Elsevier Ltd., Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Madrid, Spain, pp 31–72
- Bayca SU (2009) Effects of the addition of ulexite to the sintering behavior of a ceramic body. *J Ceram Process Res* 10:162–166
- Bellotto M, Gualtieri A, Artioli G, Clark SM (1995) Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: Kaolinite dehydroxylation. *Phys Chem Miner* 22:207–217. doi: 10.1007/BF00202253
- Bish DL, Howard SA (1988) Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *J Appl Crystallogr* 21:86–91. doi: 10.1107/S0021889887009415
- Bonetto RD, Zalba PE, Conconi MS, Manassero M (2003) The Rietveld method applied to quantitative phase analysis of minerals containing disordered structures. *Rev Geol Chile* 30:103–115

- Bragança SR, Bergmann CP (2005) Waste glass in porcelain. *Mater Res* 8:39–44
- Braulio MAL, Morbioli GG, Pandolfelli VC (2011) Advanced Boron-containing Al_2O_3 -MgO refractory castables. *J Am Ceram Soc* 94:3467–3472. doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04608.x
- Caligaris RE, Quaranta NE, Caligaris MG, et al (2001) Raw materials for ceramic whitewares production in Argentina. *InterCeram Int Ceram Rev* 50:160–165
- Carbajal L, Rubio-Marcos F, Bengochea MA, Fernandez JF (2007) Properties related phase evolution in porcelain ceramics. *J Eur Ceram Soc* 27:4065–4069. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.096
- Carty WM, Senapati U (1998) Porcelain - Raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. *J Am Ceram Soc* 81:3–20. doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02290.x
- Chakraborty AK (2014a) Thermal Evolution of Kaolinite. In: *Phase Transformation of Kaolinite Clay*. Springer, New Delhi, pp 13–14
- Chakraborty AK (2014b) Introduction. In: *Phase Transformation of Kaolinite Clay*. Springer, New Delhi, pp 3–12
- Chakraborty AK (2014c) X-Ray Methods. In: *Phase Transformation of Kaolinite Clay*. Springer, New Delhi, pp 49–68
- Chakraborty AK (2014d) Electron Microscopy Study. In: *Phase Transformation of Kaolinite Clay*. Springer, New Delhi, pp 69–82
- Chen CY, Lan GS, Tuan WH (2000) Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. *Ceram Int* 26:715–720. doi: 10.1016/S0272-8842(00)00009-2
- Chen X, Li T, Ren Q, et al (2017) Mullite whisker network reinforced ceramic with high strength and lightweight. *J Alloys Compd* 700:37–42. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.01.075
- Cheng C, Ding XX, Shi FJ, et al (2004) Preparation of aluminum borate nanowires. *J Cryst Growth* 263:600–604. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2003.11.052
- Christogerou A, Kavas T, Pontikes Y, et al (2010) Evolution of microstructure, mineralogy and properties during firing of clay-based ceramics with borates. *Ceram Int* 36:567–575. doi: 10.1016/j.ceramint.2009.09.039
- Colombo P (2006) Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. *Philos Trans R Soc Math Phys Eng Sci* 364:109–124. doi: 10.1098/rsta.2005.1683
- Colombo P, Vakifahmetoglu C, Costacurta S (2010) Fabrication of ceramic components with hierarchical porosity. *J Mater Sci* 45:5425–5455. doi: 10.1007/s10853-010-4708-9
- Conconi MS, Gauna MR, Serra MF, et al (2014) Quantitative firing transformations of a triaxial ceramic by X-ray diffraction methods. *Ceramica* 60:524–531. doi: 10.1590/S0366-69132014000400010

- Correia S., Hotza D, Segadães A. (2004) Simultaneous optimization of linear firing shrinkage and water absorption of triaxial ceramic bodies using experiments design. *Ceram Int* 30:917–922. doi: 10.1016/j.ceramint.2003.10.013
- Cotton FA, Wilkinson G (1972) *Advanced inorganic chemistry: a comprehensive text*, 3d ed., completely rev. Interscience Publishers, New York
- Cravero F, Gonzalez I, Galan E, Dominguez E (1997) Geology, mineralogy, origin and possible applications of some Argentinian kaolins in the Neuquen basin. *Appl Clay Sci* 12:27–42. doi: 10.1016/S0169-1317(96)00035-X
- Dana K, Das SK (2004) Partial substitution of feldspar by B.F. slag in triaxial porcelain: Phase and microstructural evolution. *J Eur Ceram Soc* 24:3833–3839. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.02.004
- De A, Turrillas X, Rodriguez MA, et al (2014) Time-resolved powder neutron diffraction study of the phase transformation sequence of kaolinite to mullite. *J Eur Ceram Soc* 34:1409–1421. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.034
- De La Torre AG, Bruque S, Aranda MAG (2001) Rietveld quantitative amorphous content analysis. *J Appl Crystallogr* 34:196–202. doi: 10.1107/S0021889801002485
- Demirkiran N (2008) A study on dissolution of ulexite in ammonium acetate solutions. *Chem Eng J* 141:180–186. doi: 10.1016/j.cej.2007.12.012
- Dorokhova ES, Zhernovaya NF, Bessmertnyi VS, et al (2017) Control of the Structure of Porous Glass-Ceramic Material. *Glass Ceram Engl Transl Steklo Keram* 74:95–98. doi: 10.1007/s10717-017-9936-x
- Ediz N, Yurdakul A (2009) Development of body formulations using colemanite waste in porcelain tile production. *J Ceram Process Res* 10:758–769
- Eichler J, Lesniak C (2008) Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications. *J Eur Ceram Soc* 28:1105–1109. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.005
- El-Hakam SA, El-Sharkawy EA (1998) Structural characterization and catalytic properties of aluminum borates-alumina catalysts. *Mater Lett* 36:167–173
- Elssfah EM, Song HS, Tang CC, et al (2007) Synthesis of aluminum borate nanowires via a novel flux method. *Mater Chem Phys* 101:499–504. doi: 10.1016/j.matchemphys.2006.09.001
- Evans AG, Langdon TG (1976) Structural ceramics. *Prog Mater Sci* 21:171–425. doi: 10.1016/0079-6425(76)90006-2
- Eymir C, Okur H (2005) Dehydration of ulexite by microwave heating. *Thermochim Acta* 428:125–129. doi: 10.1016/j.tca.2004.11.003
- Feng YC, Geng L, Zheng PQ, et al (2008) Fabrication and characteristic of Al-based hybrid composite reinforced with tungsten oxide particle and aluminum borate whisker by squeeze casting. *Mater Des* 29:2023–2026. doi: 10.1016/j.matdes.2008.04.006

- Fisch M, Armbruster T, Rentsch D, et al (2011a) Crystal-chemistry of mullite-type aluminoborates $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ and Al_5BO_9 : A stoichiometry puzzle. *J Solid State Chem* 184:70–80. doi: 10.1016/j.jssc.2010.10.032
- Fisch M, Armbruster T, Rentsch D, et al (2011b) Crystal-chemistry of mullite-type aluminoborates $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ and Al_5BO_9 : A stoichiometry puzzle. *J Solid State Chem* 184:70–80. doi: 10.1016/j.jssc.2010.10.032
- Fischer RX, Schneider H (2008) Crystal chemistry of borates and Borosilicates with mullite-type structures: a review. *Eur J Mineral* 20:917–933. doi: 10.1127/0935-1221/2008/0020-1831
- Gass SE, Sandoval ML, Talou MH, et al (2015) High Temperature Mechanical Behavior of Porous Cordierite-based Ceramic Materials Evaluated Using 3-point Bending. *Procedia Mater Sci* 9:254–261. doi: 10.1016/j.mspro.2015.04.032
- Gauna MR, Rendtorff NM, Conconi MS, et al (2017) Fine zircon (ZrSiO_4) powder mechanical activation, a Perturbed Angular Correlation (PAC) analysis. *Ceram Int* 43:11929–11934. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.06.041
- Gazulla F, Gómez Tena MP, Orduña M, Silva G (2005) Chemical, mineralogical and thermal characterisation of natural and synthetic borates
- Gielisse PJM, Foster WR (1962) The system Al_2O_3 - B_2O_3 . *Nature* 195:69–70. doi: 10.1038/195069a0
- Giovannelli Maizo ID, Luz AP, Pagliosa C, Pandolfelli VC (2017) Boron sources as sintering additives for alumina-based refractory castables. *Ceram Int* 43:10207–10216. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.05.047
- Gómez S, Suárez G, Rendtorff N, Aglietti E (2016) Relation between mechanical and textural properties of dense materials of tetragonal and cubic zirconia. *Sci Sinter* 48:119–130. doi: 10.2298/SOS1601119G
- Gönenli IE, Tas AC (2000) Chemical preparation of aluminum borate whiskers. *Powder Diffr* 15:104–107. doi: 10.1017/S0885715600010927
- Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV (2004) Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. Pressable and alumina glass-infiltrated ceramics. *Dent Mater* 20:441–448. doi: 10.1016/j.dental.2003.05.003
- Gudixsen MS, Lauhon LJ, Wang J, et al (2002) Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. *Nature* 415:617–620. doi: 10.1038/415617a
- Gupta RK, Al-Ghamdi AA, Al-Hartomy OA, et al (2012) Synthesis and characterization of nanostructured aluminum borate by sol-gel method. *J Sol-Gel Sci Technol* 64:100–103. doi: 10.1007/s10971-012-2833-4
- Guzman IY (2003) Certain Principles of Formation of Porous Ceramic Structures. Properties and Applications (A Review). *Glass Ceram* 60:280–283. doi: 10.1023/B:GLAC.0000008227.85944.64

- H B, H C, A S (2015) Characterization of porcelain tableware formulation containing bentonite clay. *Int J Phys Sci* 10:38–45. doi: 10.5897/IJPS2014.4218
- Hammel EC, Ighodaro OL-R, Okoli OI (2014) Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. *Ceram Int* 40:15351–15370. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.06.095
- Hardy D, Green DJ (1995) Mechanical properties of a partially sintered alumina. *J Eur Ceram Soc* 15:769–775. doi: 10.1016/0955-2219(95)00045-V
- Hernández MF, Suárez G, Cipollone M, et al (2017) Formation, microstructure and properties of aluminum borate ceramics obtained from alumina and boric acid. *Ceram Int* 43:2188–2195. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.11.002
- Hondrum SO (1992) A review of the strength properties of dental ceramics. *J Prosthet Dent* 67:859–865. doi: 10.1016/0022-3913(92)90602-7
- Hou X, Zhang R, Fang D (2017) Novel whisker-reinforced Al_2O_3 - SiO_2 aerogel composites with ultra-low thermal conductivity. *Ceram Int* 43:9547–9551. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.04.043
- Hou Z, Cui B, Liu L, Liu Q (2016) Effect of the different additives on the fabrication of porous kaolin-based mullite ceramics. *Ceram Int* 42:17254–17258. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.08.020
- Huang Y, Xia Y, Long Q, et al (2015) Large-scale synthesis of aluminium borate nanowires by a simple molten salt method. *Ceram Int* 41:2607–2610. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.10.012
- Iqbal Y (2008) On the glassy phase in tri-axial porcelain bodies. *J Pak Mater Soc* 2:62–71
- Iqbal Y, Lee WE (2000) Microstructural evolution in triaxial porcelain. *J Am Ceram Soc* 83:3121–3127. doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01692.x
- Iqbal Y, Lee WE (1999) Fired Porcelain Microstructures Revisited. *J Am Ceram Soc* 82:3584–3590. doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02282.x
- Jain A, Anthonysamy S, Ananthasivan K, et al (2008) Characterization of electrodeposited elemental Boron. *Mater Charact* 59:890–900. doi: 10.1016/j.matchar.2007.07.008
- Karamanov A, Karamanova E, Ferrari AM, et al (2006) The effect of fired scrap addition on the sintering behaviour of hard porcelain. *Ceram Int* 32:727–732. doi: 10.1016/j.ceramint.2005.05.009
- Kavas T, Christogerou A, Pontikes Y, Angelopoulos GN (2011) Valorisation of different types of Boron-containing wastes for the production of lightweight aggregates. *J Hazard Mater* 185:1381–1389. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.059
- Kichkailo OV, Levitskii IA (2011) Effect of colemanite additions on sintering, properties, and microstructure of spodumene heatproof ceramic. *Glass Ceram Engl Transl Steklo Keram* 68:56–60. doi: 10.1007/s10717-011-9321-0

- Klein C, Hurlbut CS, Dana JD (1993) Manual of mineralogy. Wiley
- Koca C, Karakus N, Toplan N, Toplan HO (2012) Use of Borosilicate glass waste as a fluxing agent in porcelain bodies. *J Ceram Process Res* 13:693–698
- Kokunešoski M, Šaponjić A, Maksimović V, et al (2014) Preparation and characterization of clay-based porous ceramics with boric acid as additive. *Ceram Int* 40:14191–14196. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.06.007
- Kurama S, Kara A, Kurama H (2006) The effect of Boron waste in phase and microstructural development of a terracotta body during firing. *J Eur Ceram Soc* 26:755–760. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.07.039
- Kurama S, Kara A, Kurama H (2007) Investigation of borax waste behaviour in tile production. *J Eur Ceram Soc* 27:1715–1720. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.014
- Lavrenko VA, Alexeev AF (1986) High-temperature oxidation of Boron nitride. *Ceram Int* 12:25–31. doi: 10.1016/S0272-8842(86)80006-2
- Le Bail A (1995) Modelling the silica glass structure by the Rietveld method. *J Non-Cryst Solids* 183:39–42. doi: 10.1016/0022-3093(94)00664-4
- Lee HK, Zerbetto S, Colombo P, Pantano CG (2010) Glass-ceramics and composites containing aluminum borate whiskers. *Ceram Int* 36:1589–1596. doi: 10.1016/j.ceramint.2010.02.039
- Lee WE, Iqbal Y (2001) Influence of mixing on mullite formation in porcelain. *J Eur Ceram Soc* 21:2583–2586. doi: 10.1016/S0955-2219(01)00274-6
- Lee WE, Rainforth M (1994) Ceramic Microstructures: Property control by processing. Springer Science & Business Media
- Lee WE, Souza GP, McConville CJ, et al (2008) Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. *J Eur Ceram Soc* 28:465–471. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.009
- Li JX, Narita T, Ogawa J, Wadasako M (1998) In situ synthesis of porous ceramics with a framework structure of aluminium borate whisker. *J Mater Sci* 33:2601–2605. doi: 10.1023/A:1004309403901
- Li Y, Chang RPH (2006) Synthesis and characterization of aluminum borate ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$, $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$) nanowires and nanotubes. *Mater Chem Phys* 97:23–30. doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.06.023
- Li Y, Fan Z, Lu JG, Chang RPH (2004) Synthesis of Magnesium Borate ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$) Nanowires by Chemical Vapor Deposition Method. *Chem Mater* 16:2512–2514. doi: 10.1021/cm0496366
- Liang F, Sayed M, Al-Muntasheri GA, et al (2016) A comprehensive review on proppant technologies. *Petroleum* 2:26–39. doi: 10.1016/j.petlm.2015.11.001
- Lieber CM (1998) One-dimensional nanostructures: Chemistry, physics & applications. *Solid State Commun* 107:607–616. doi: 10.1016/S0038-1098(98)00209-9

- Lisiane NLS, Bartolomeu JS, Wherllyson PG, et al (2012) Influence of firing conditions on properties of red ceramic. *Mater Sci Forum* 727–728:721–726. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.721
- Liu J, Zhang F, Gardner RP, et al (2015) A method to evaluate hydraulic fracture using proppant detection. *Appl Radiat Isot* 105:139–143. doi: 10.1016/j.apradiso.2015.08.003
- Liu Y, Li Q, Fan S (2003) Self-catalytic growth of aluminum borate nanowires. *Chem Phys Lett* 375:632–635. doi: 10.1016/S0009-2614(03)00930-8
- Lühns H, Fischer RX, Schneider H (2012) Boron mullite: Formation and basic characterization. *Mater Res Bull* 47:4031–4042. doi: 10.1016/j.materresbull.2012.08.064
- Lühns H, Senyshyn A, King SP, et al (2013) Neutron diffraction and ^{11}B solid state NMR studies of the crystal structure of B-doped mullite. *Z Krist* 288:457–466. doi: 10.1524/zkri.2013.1595
- Luyten J, Mullens S, Thijs I (2010) Designing with Pores - Synthesis and Applications. *KONA Powder Part J* 28:131–142. doi: 10.14356/kona.2010012
- Luz AP, Gagliarde JH, Aneziris CG, Pandolfelli VC (2017) B4C mineralizing role for mullite generation in Al_2O_3 - SiO_2 refractory castables. *Ceram Int* 43:12167–12178. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.06.075
- Ma R, Bando Y, Sato T (2002) Nanowires of metal borates. *Appl Phys Lett* 81:3467–3469. doi: 10.1063/1.1517178
- MackENZIE KJD, BROWN IWM, MEINHOLD RH, BOWDEN ME (1985) Outstanding Problems in the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence Investigated by ^{29}Si and ^{27}Al Solid-state Nuclear Magnetic Resonance: I, Metakaolinite. *J Am Ceram Soc* 68:293–297. doi: 10.1111/j.1151-2916.1985.tb15228.x
- Maitra S (2014) Nanoceramic matrix composites: types, processing and applications. In: *Advances in Ceramic Matrix Composites*. Elsevier, pp 27–42
- Mari EA (1998) Los Materiales cerámicos: un enfoque unificador sobre las cerámicas tradicionales y avanzadas, los vidrios, los cementos, los refractarios y otros materiales inorgánicos no metálicos. Alsina
- Mariana Matranga MG Gas y petróleo no convencional: perspectivas y desafíos para su desarrollo en la Argentina | Voces en el Fenix. In: *Voces En El Fénix*. <http://vocesenelfenix.com/content/gas-y-petr%C3%B3leo-no-convencional-perspectivas-y-desaf%C3%ADos-para-su-desarrollo-en-la-argentina>. Accessed 26 Feb 2018
- Mariela Cecilia Daher (2006) Extracción e Industrialización de Boratos. - Una alternativa de desarrollo minero en la Puna Jujeña -. *Universidad empresarial siglo 21*
- Martínez-Hernández AL, Velasco-Santos C, Castaño VM (2010) Carbon nanotubes composites: Processing, grafting and mechanical and thermal properties. *Curr Nanosci* 6:12–39. doi: 10.2174/157341310790226270

- Martín-Márquez J, De LT, Aranda MAG, et al (2009) Evolution with temperature of crystalline and amorphous phases in porcelain stoneware. *J Am Ceram Soc* 92:229–234. doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02862.x
- Martín-Márquez J, Rincón JM, Romero M (2010) Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies. *J Eur Ceram Soc* 30:1599–1607. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.002
- Mazza D, Vallino M, Busca G (1992) Mullite-Type Structures in the Systems Al_2O_3 – Me_2O (Me = Na, K) and Al_2O_3 – B_2O_3 . *J Am Ceram Soc* 75:1929–1934. doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb07219.x
- Melchiades FG, Daros MT, Boschi AO (2010) Porcelain tiles by the dry route. *Boletín Soc Española Ceram Vidr* 49:221–226
- Melchiades FG, Dos Santos LR, Nastro S, Boschi AO (2012) Gres porcelánico esmaltado producido por vía seca: materias primas fundentes. *Bol Soc Esp Cerámica Vidr* 51:133–138. doi: 10.3989/cyv.192012
- Meloyan SS (1974) Industrial-scale production trials for electrofused mullite refractory with controlled annealing. *Refractories* 15:458–460. doi: 10.1007/BF01291211
- Mostafa AA, El-Maghraby A, Naga SM, Ibrahim DM (2002) Role of borate frit as co-flux in tile bodies. *Br Ceram Trans* 101:120–124. doi: 10.1179/096797802225003938
- Mulkern ME, Masnyk B, Kramer H, Sites J (2010) A Green Alternative for Determination of Frac Height and Proppant Distribution. Society of Petroleum Engineers
- Niihara K (1991) New design concept of structural ceramics. Ceramic nanocomposites. *J Ceram Soc Jpn Int Ed* 99:945–952
- Oda K, Yoshio T (1993) Oxidation kinetics of hexagonal Boron nitride powder. *J Mater Sci* 28:6562–6566. doi: 10.1007/BF00356394
- Ohji T, Fukushima M (2012) Macro-porous ceramics: Processing and properties. *Int Mater Rev* 57:115–131. doi: 10.1179/1743280411Y.0000000006
- Okada K, Isobe T, Katsumata K, et al (2011) Porous ceramics mimicking nature—preparation and properties of microstructures with unidirectionally oriented pores. *Sci Technol Adv Mater* 12:064701. doi: 10.1088/1468-6996/12/6/064701
- Okada K, Otsuka N, Otsuka J (1986) Characterization of Spinel Phase Formed in the Kaolin-Mullite Thermal Sequence. *J Am Ceram Soc* 69:C-251-C-253. doi: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb07353.x
- Oluseyi AK, Atul M, Das SK (2013) Effect of substitution of soda-lime scrap glass for K-feldspar in triaxial porcelain ceramic mix. *InterCeram Int Ceram Rev* 62:299–303
- Ortega A, Macías M, Gotor FJ (2010) The multistep nature of the kaolinite dehydroxylation: Kinetics and mechanism. *J Am Ceram Soc* 93:197–203. doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03328.x

- Ortiz AC, Hryb DE, Martínez JR, Varela RA (2016) Hydraulic Fracture Height Estimation in an Unconventional Vertical Well in the Vaca Muerta Formation, Neuquen Basin, Argentina. Society of Petroleum Engineers
- Palmero P (2015) Structural Ceramic Nanocomposites: A Review of Properties and Powders' Synthesis Methods. *Nanomaterials* 5:656–696. doi: 10.3390/nano5020656
- Pan HB, Zhao XL, Zhang X, et al (2010) Strontium borate glass: potential biomaterial for bone regeneration. *J R Soc Interface* 7:1025–1031. doi: 10.1098/rsif.2009.0504
- Peil KP, Galya LG, Marcelin G (1989) Acid and catalytic properties of nonstoichiometric aluminum borates. *J Catal* 115:441–451. doi: 10.1016/0021-9517(89)90048-1
- Peng LM, Li XK, Li H, et al (2006) Synthesis and microstructural characterization of aluminum borate whiskers. *Ceram Int* 32:365–368. doi: 10.1016/j.ceramint.2005.03.013
- Peng S, Jinwen H, Wenwei W, Xuehang W (2013) Preparation of aluminum borate whiskers by the molten salt synthesis method. *Ceram Int* 39:7263–7267. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.02.007
- Pereira D, Biasibetti GRS, Camerini RV, Pereira AS (2014) Sintering of Mullite by Different Methods. *Mater Manuf Process* 29:391–396. doi: 10.1080/10426914.2013.864400
- Perry RH, Green DW (eds) (2008) *Perry's chemical engineers' handbook*, 8th ed. McGraw-Hill, New York
- Quaranta NE, Caligaris RE, Caligaris MG, et al (2001) An Overview of Argentina's Ceramic Industries. *InterCeram Int Ceram Rev* 50:244–246
- Ray SP (1992) Preparation and Characterization of Aluminum Borate. *J Am Ceram Soc* 75:2605–2609. doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb05622.x
- Redaccion (2014) Proyectan quintuplicar la producción de boratos en el país. In: *Period. El Inversor Energ. Min.* <https://www.inversorenergetico.com.ar/proyectan-quintuplicar-la-produccion-de-boratos-en-el-pais/>. Accessed 27 Feb 2018
- Rice RW (1998) *Porosity of ceramics*. M. Dekker, New York
- Rice RW (1996) Evaluation and extension of physical property-porosity models based on minimum solid area. *J Mater Sci* 31:102–118
- Rietveld HM (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Crystallogr* 2:65–71. doi: 10.1107/S0021889869006558
- Romero M, Pérez JM (2015) Relation between the microstructure and technological properties of porcelain stoneware. A review. *Mater Constr* 65:e065. doi: 10.3989/mc.2015.05915
- Roy J, Das S, Maitra S (2015) Solgel-processed mullite coating - A review. *Int J Appl Ceram Technol* 12:E71–E77. doi: 10.1111/ijac.12230

- Sainz MA, Serrano FJ, Amigo JM, et al (2000) XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures. *J Eur Ceram Soc* 20:403–412
- Saldungaray P, Duenckel RJ, Palisch TT (2014) Reducing Hydraulic Fracturing HSE Footprint through the Application of a Non-Radioactive Method for Proppant Placement and Propped Fracture Height Assessment. Society of Petroleum Engineers
- Sandoval ML, Pucheu MA, Talou MH, et al (2009) Mechanical evaluation of cordierite precursor green bodies obtained by starch thermogelling. *J Eur Ceram Soc* 29:3307–3317. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.07.008
- Sandoval ML, Talou MH, Tomba M, Camerucci MA (2010) Mechanical testing of cordierite porous ceramics using high temperature diametral compression. *J Mater Sci* 45:5109–5117. doi: 10.1007/s10853-010-4472-x
- Sanz J, Madani A, Serratosa JM, et al (1988) Aluminum-27 and silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformation. *J Am Ceram Soc* 71:C418–C421
- Sbroiavacca ND (2016) SHALE OIL Y SHALE GAS EN ARGENTINA. ESTADO DE SITUACIÓN Y PROSPECTIVA. *Cuad Investig* 0:142–168
- Schneider H, Fischer RX, Schreuer J (2015) Mullite: Crystal Structure and Related Properties. *J Am Ceram Soc* 98:2948–2967. doi: 10.1111/jace.13817
- Schneider H, Schreuer J, Hildmann B (2008) Structure and properties of mullite—A review. *J Eur Ceram Soc* 28:329–344. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.017
- Segawa H, Hirosaki N (2018) Optical properties of zinc borate glasses dispersed with Eu-doped SiAlON for white LED applications. *Ceram Int* 44:4783–4788. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.063
- Serra MF, Conconi MS, Suarez G, et al (2013) Firing transformations of an argentinean calcareous commercial clay. *Ceramica* 59:254–261. doi: 10.1590/S0366-69132013000200010
- Siddiqui AR, Pal M, Bhattacharya D, Das SK (2014) Iron and steel slag: An alternative source of raw materials for porcelain ceramics. *Glob Nest J* 16:587–596
- Smiles DE (2008) Effects of solutes on clay–water interactions: Some comments. *Appl Clay Sci* 42:158–162. doi: 10.1016/j.clay.2008.01.006
- Souza GP, Rambaldi E, Tucci A, et al (2004) Microstructural variation in porcelain stoneware as a function of flux system. *J Am Ceram Soc* 87:1959–1966
- Soykan HS (2007) Low-temperature fabrication of steatite ceramics with Boron oxide addition. *Ceram Int* 33:911–914. doi: 10.1016/j.ceramint.2006.02.001
- Spohn MT (1993) Boron carbide. *Am Ceram Soc Bull* 72:
- Strokova N, Savilov S, Xia H, et al (2016) Sintered Carbon Nanomaterials: Structural Change and Adsorption Properties. *Z Für Phys Chem* 230:1719–1731. doi: 10.1515/zpch-2016-0783

- Studart AR, Gonzenbach UT, Tervoort E, Gauckler LJ (2006) Processing routes to macroporous ceramics: A review. *J Am Ceram Soc* 89:1771–1789. doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x
- Subramanian C, Suri AK (2004) Development of Boron based neutron absorber materials. *Met Mater Process* 16:39–52
- Suganuma K, Fujita T, Sasaki G, Suzuki N (1991a) Evaluation of strength and heat-resistance for aluminum-borate whisker reinforced AC8A aluminum alloy composite. *J Jpn Inst Light Met* 41:270–275. doi: 10.2464/jilm.41.270
- Suganuma K, Fujita T, Sasaki G, Suzuki N (1991b) Evaluation of strength and heat-resistance for aluminum-borate whisker reinforced AC8A aluminum alloy composite. *J Jpn Inst Light Met* 41:270–275. doi: 10.2464/jilm.41.270
- Suganuma K, Fujita T, Sasaki G, Suzuki N (1991c) Evaluation of strength and heat-resistance for aluminum-borate whisker reinforced AC8A aluminum alloy composite. *J Jpn Inst Light Met* 41:270–275. doi: 10.2464/jilm.41.270
- Suri AK, Subramanian C, Sonber JK, Murthy TSRC (2010) Synthesis and consolidation of Boron carbide: a review. *Int Mater Rev* 55:4–40. doi: 10.1179/095066009X12506721665211
- Tao X, Wang X, Li X (2007) Nanomechanical characterization of one-step combustion-synthesized Al₄B₂O₉ and Al₁₈B₄O₃₃ nanowires. *Nano Lett* 7:3172–3176. doi: 10.1021/nl071772x
- Thomas W. Merrill DMS The Shale Oil and Gas Revolution, Hydraulic Fracturing, and Water Contamination: A Regulatory Strategy
- Torrecillas R, Calderón JM, Moya JS, et al (1999) Suitability of mullite for high temperature applications. *J Eur Ceram Soc* 19:2519–2527. doi: 10.1016/S0955-2219(99)00116-8
- Turkmen O, Kucuk A, Akpınar S (2015) Effect of wollastonite addition on sintering of hard porcelain. *Ceram Int* 41:5505–5512. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.12.126
- Wachtman JJ (2012) *Structural Ceramics*. Elsevier
- Waclawska I, Stoch L, Paulik J, Paulik F (1988) Thermal decomposition of colemanite. *Thermochim Acta* 126:307–318. doi: 10.1016/0040-6031(88)87276-9
- Wang J, Ning G, Lin Y (2008) Chemical synthesis of Al₁₈B₄O₃₃ whiskers via a combustion method. *Mater Lett* 62:2447–2449. doi: 10.1016/j.matlet.2007.12.017
- Wang W-J, Chen Y-W (1991) Alumina-aluminum borates as solid acid catalysts. *Catal Lett* 10:297–304. doi: 10.1007/BF00772084
- Ward C, French D (2006) Determination of glass content and estimation of glass composition in fly ash using quantitative X-ray diffractometry. *Fuel* 85:2268–2277. doi: 10.1016/j.fuel.2005.12.026

- Yildiz Ö (2004) The effect of heat treatment on colemanite processing: A ceramics application. *Powder Technol* 142:7–12. doi: 10.1016/j.powtec.2004.03.006
- Yoshida M, Takeuchi S, Pan J, et al (1999) Preparation and characterization of aluminum borate whisker reinforced magnesium alloy composites by semi-solid process. *Adv Compos Mater* 8:259–268. doi: 10.1163/156855199X00254
- Yu Z, Zhao N, Liu E, et al (2011) Low-temperature synthesis of aluminum borate nanowhiskers on the surface of aluminum powder promoted by ball-milling pretreatment. *Powder Technol* 212:310–315. doi: 10.1016/j.powtec.2011.06.003
- Zalba PE, Morosi ME, Conconi MS (2016) *Gondwana Industrial Clays: Tandilia System, Argentina-Geology and Applications*
- Zanelli C, Raimondo M, Guarini G, Dondi M (2011) The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties. *J Non-Cryst Solids* 357:3251–3260. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.05.020
- Zeng CY, Hu JH, Fang MH, et al (2010) The phase, microstructure and properties of mullite ceramics prepared with different aluminum sources. *InterCeram Int Ceram Rev* 24–26
- Zhang J, Smith HD, Smith HD (2017) *Development and Field Testing of a Novel Technology for Evaluating Gravel Packs and Fracture Packs*. Society of Petroleum Engineers
- Zhang X-L, Liu Z-B, Zhao X, et al (2010) Nonlinear optical properties of hydroxyl groups modified multi-walled carbon nanotubes. *Chem Phys Lett* 494:75–79. doi: 10.1016/j.cplett.2010.05.079
- Zhou J, Su D, Luo J, Zhong M (2009) Synthesis of aluminum borate nanorods by a low-heating-temperature solid-state precursor method. *Mater Res Bull* 44:224–226. doi: 10.1016/j.materresbull.2008.03.023
- Zoellner A (1908) *Zur Frage der chemischen und physikalischen Natur des Porzellans*. Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin