

30



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

"SINTESIS, PROPIEDADES Y APLICACIONES
DE LOS OXIDOS DE ALUMINIO"

284262

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N :
NORMA ELIZABETH PEREZ GUTIERREZ
JOSE GABRIEL POLANCO RAMOS

ASESOR: M. en C. ANA LETICIA FERNANDEZ OSORIO



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Síntesis, Propiedades y Aplicaciones de los Oxidos
de Aluminio"

que presenta la pasante: Norma Elizabeth Pérez Gutiérrez
con número de cuenta: 8904282-7 para obtener el TÍTULO de:
Ingeniera química

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXÁMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

ATENTAMENTE.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 30 de Marzo de 199 9

- PRESIDENTE I.Q. Ana Leticia Fernández Osorio *Ana Leticia Fernández Osorio*
- VOCAL I.Q. Guadalupe Franco Rodríguez *Guadalupe Franco Rodríguez*
- SECRETARIO I.Q. Graciela Delgadillo García *Graciela Delgadillo García*
- PRIMER SUPLENTE I.Q. Gilberto Atilano Amaya Ventura *Gilberto Atilano Amaya Ventura*
- SEGUNDO SUPLENTE Q. Ofelia Vázquez Vega *Ofelia Vázquez Vega*



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE



ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"síntesis, Propiedades y Aplicaciones de los Oxidos
de Aluminio"

que presenta el pasante: José Gabriel Polanco Ramos
con número de cuenta: 8429868-9 para obtener el TÍTULO de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXÁMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

ATENTAMENTE.
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 30 de Marzo de 199 9

- PRESIDENTE I.Q. Ana Leticia Fernández Osorio *Ana Leticia Fernández Osorio*
- VOCAL I.Q. Guadalupe Franco Rodríguez *Guadalupe Franco Rodríguez*
- SECRETARIO I.Q. Graciela Delgado García *Graciela Delgado García*
- PRIMER SUPLENTE I.Q. Gilberto Atilano Amaya Ventura *Gilberto Atilano Amaya Ventura*
- SEGUNDO SUPLENTE Q. Ofelia Vázquez Vega *Ofelia Vázquez Vega*

¿Que busco?

esa es una pregunta.

He tratado muchas veces

de buscar a Dios

y a la justicia.

Soy un pobre diablo

que anda

entre el cielo y el infierno.

Soy una gente

que lo quiere todo

y que no ha alcanzado nada.

Durante meses o años,

busco

la justicia, el pan, la comida,

la sal, la mujer,

y hay momentos,

breves momentos,

en que he querido buscar a Dios...

nunca lo he encontrado,

el día que lo encuentre

me quedo callado.

AGRADECIMIENTOS

A MIS PADRES:

POR INCULCARMEL AMOR A LOS LIBROS, AL ESTUDIO Y AL
TRABAJO.

A MIS HERMANOS:

POR QUERERME DESINTERESADAMENTE.

A GABRIEL:

POR BRINDARME SIEMPRE SU APOYO Y CARIÑO EN LOS MOMENTOS
FÁCILES Y DIFÍCILES

A RAFAEL GARCIA NAVA:

POR CREER EN MI Y PROPORCIONARME SU CONOCIMIENTO Y
FILOSOFÍA COMPLETAMENTE ALEJADA DE LA MEDIOCRIDAD.

A RUBEN COSIO:

POR SER TAN BUEN MAESTRO Y ACEPTAR SOLO LO MEJOR.

A MIS AMIGOS DE GENERACION:

PORQUE ME AYUDARON A CRECER JUNTO CON ELLOS

A ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO:

POR REGALARME PARTE DE SU CONOCIMIENTO Y AYUDARME A
SUBIR ESTE ESCALÓN EN MI VIDA.

AGRADECIMIENTOS

MAMA:

GRACIAS POR TU AMOR Y DEDICACIÓN, TU EJEMPLO Y SACRIFICIOS ME ENSEÑÓ EL CAMINO PARA SUPERARME Y TENER GRANDES LOGROS.

PAPA:

GRACIAS POR DARME LA VIDA Y APOYARME CUANDO LO NECESITE.

ELIZABETH:

TU ME AYUDASTE AL HACER QUE ME ESFORZARA MAS, CUANDO NECESITE APOYO TU ME APOYASTE EN LOS MOMENTOS DIFÍCILES, SIEMPRE TE RECORDARÉ COMO UNA PERSONA MUY ESPECIAL Y CON MUCHO CARIÑO.

A MIS HERMANOS:

LES DOY LAS GRACIAS POR ESTAR PRESENTES EN MI VIDA EN LOS DÍAS DIFÍCILES Y EN LOS MOMENTOS DE TRIUNFO.

A MI ABUELO GABRIEL:

SIEMPRE ESTAS PRESENTE EN MIS PENSAMIENTOS, AUNQUE YA NO ESTÉS CON NOSOTROS, TE RECUERDO CON CARIÑO Y COMO UNA GRAN PERSONA.

A MIS ABUELAS CARMEN Y ANTONIA:

GRACIAS POR RECIBIRME SIEMPRE CON ALEGRÍA, POR DARME ESOS MOMENTOS DE FELICIDAD CUANDO ESTOY CON USTEDES.

A MARIO Y LINA:

GRACIAS POR BRINDARME SU AMISTAD ES ALGO QUE VALORO MUCHO.

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I. Estructuras cristalinas de los óxidos e hidróxidos de aluminio.	2
1.1. Tipos de alúminas	2
1.2. Alúminas trihidratadas	3
1.2.1. Gibbsita	3
1.2.2. Bayerita	4
1.3. Alúminas monohidratadas	6
1.3.1. Bohemita	6
1.3.2. Diáspora	7
1.4. Corindón	8
1.5. Beta alúminas	12
1.6. Gama alúmina	16
CAPITULO II. Propiedades y aplicaciones.	18
2.1. Propiedades	18
2.1.1. Propiedades mineralógicas	18
2.1.2. Propiedades mecánicas	21
2.1.3. Propiedades térmicas	33
2.1.4. Propiedades eléctricas	40
2.1.5. Propiedades ópticas	46
2.1.6. 2.1.6. Propiedades químicas	51
2.2. Aplicaciones	54

2.2.1. Refractarios	55
2.2.2. Abrasivos	63
2.2.3. Aplicaciones eléctricas	66
2.2.4. Cementos	70
2.2.5. Vidrio	74
2.2.6. Revestimientos	77
2.2.7. Cermets	80
2.2.8. Aerotransporte	83
2.2.9. Fibras, agujas y filamentos	86
2.2.10. Aplicaciones diversas	90
CAPITULO III. Métodos de preparación	93
3.1. Bauxita	93
3.2. Preparación industrial	94
3.2.1. Proceso húmedo alcalino	95
3.2.2. Proceso húmedo ácido	98
3.2.3. Proceso alcalino en horno	100
3.2.4. Proceso carbotérmico en horno	100
3.3. Alúminas amorfas y en gel	103
3.4. Preparación de alúminas trihidratadas	105
3.4.1. Gibbsita	105
3.4.2. Bayerita	106
3.5. Preparación de alúmina monohidratadas	107
3.5.1. Bohemita	107
3.5.2. Diáspora	109

3.6. Transición de alúminas	109
3.6.1. Mecanismos de deshidratación	109
3.6.2. Secuencia de transición	111
3.7. Alfa alúmina	113
3.7.1. Preparación de alfa alúmina	113
3.7.2. Factores que afectan las transiciones	114
3.8. Beta alúmina	116
3.9. Sinterización	116
3.9.1. Introducción	116
3.9.2. Atmósfera de sinterización	121
3.10. Moldeado de alúmina cerámica	122
3.10.1. Introducción	122
3.10.2. Prensado con calor	125
CAPITULO IV. Trabajo Experimental.	127
4.1. Síntesis de α -alúmina	127
4.2. Identificación de estructuras	127
4.3. Microscopía de barrido (SEM)	128
CAPITULO V. Discusión de resultados	135
5.1. Mecanismo de reacción	135
5.2. Difracción de Rayos X	141
5.3 Microscopía electrónica de barrido	141
CONCLUSIONES	142
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	143

INTRODUCCION

La importancia de las alúminas radica en que es uno de los materiales más ampliamente usados y estudiados. La relativa abundancia, bajo costo y disponibilidad del compuesto con altos grados de pureza son las principales ventajas que hacen a este recurso tan conveniente para múltiples aplicaciones comerciales, entre las cuales se encuentran: refractarios, abrasivos, cerámicos, semiconductores, vidrios, partes automotrices, aislantes, bujías, soportes catalíticos, fibras, herramientas, gemas sintéticas y cerámicos biomédicos, entre otras.

Dichas aplicaciones dependen de sus propiedades, entre las que resaltan, de manera general, su estabilidad y la retención de su estructura aún a altas temperaturas. La gran variedad de propiedades que exhiben los óxidos de aluminio se deben al polimorfismo que presenta el compuesto Al_2O_3 . A saber se conocen 23 estructuras cristalinas. Las características mencionadas se encuentran a su vez en función de la estructura cristalina que presenta el óxido de aluminio.

Los objetivos de este trabajo son:

- a) Mencionar las propiedades y aplicaciones a nivel industrial de los óxidos de aluminio.
- b) Sintetizar el óxido de aluminio denominado α -alúmina, por el método de coprecipitación en solución acuosa.
- c) Identificar su estructura mediante difracción de rayos X.
- d) Obtener su tamaño de partícula y composición química mediante microscopía electrónica de barrido.

CAPITULO I

ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LOS OXIDOS E HIDROXIDOS DE ALUMINIO

1.1.-TIPOS DE ALUMINAS

Los óxidos de aluminio, llamados alúminas, se presentan en 23 formas cristalinas, incluyendo las formas hidratadas.

Los óxidos de aluminio hidratados existen en las formas: trihidratada $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y monohidratada $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y la forma anhidra se denota como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. (Ver figura 1.1).

Los nombres minerales de estos compuestos, de acuerdo al sistema americano, son:

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Gibbsita
$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Bayerita
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Bohemita
$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Diáspora
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Corindón

Este sistema de nomenclatura utiliza, para las fases hidratadas, letras griegas, que se asignan basándose en la abundancia en la naturaleza de la fase en cuestión; así, son llamadas alfa las fases más abundantes (gibbsita y bohemita) y beta las menos abundantes (bayerita y diáspora).

Las propiedades físicas y químicas de los óxidos de aluminio están determinadas por las estructuras cristalinas que presentan.

Las modificaciones cristalinas de la alúmina son, sin excepción, clasificadas como iónicas. Para el arreglo de iones en la red, el número de coordinación de los cationes es de suprema importancia. El catión Al^{3+} presenta número de coordinación 6, y se localiza en los intersticios de los grupos aniónicos octaédricos. El principio de coordinación de Pauling se satisface dentro de cada octaedro. Los octaedros se enlazan compartiendo caras, aristas o vértices. Dichos octaedros son deformados por los cationes, el octaedro vacío es más grande que el octaedro lleno con un ion de aluminio, ya que en este último existe un balance de fuerzas electrostáticas atractiva y repulsiva.

Las estructuras de las fases de alúmina se muestran en la tabla 1.1.

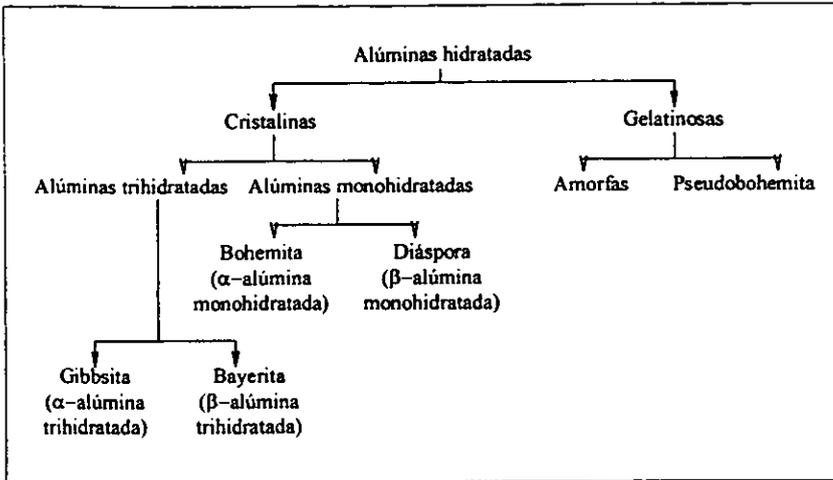
1.2.-ALUMINAS TRIHIDRATADAS

1.2.1.-GIBBSITA $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Toma su nombre del mineralogista americano G. Gibbs. La disponibilidad de especímenes grandes bien cristalizados ha permitido que su estructura sea determinada con mucha precisión.

En la gibbsita el aluminio presenta una estructura de coordinación octaédrica, cada grupo comparte tres aristas, los átomos metálicos ocupan dos tercios de los intersticios octaédricos [Gitzen, 1970].

En la figura 1.2 se muestra la forma idealizada [Wells, 1975]. El arreglo estructural de la gibbsita consiste en una doble capa de iones hidroxilos de empaquetamiento compacto encerrando los átomos de aluminio dentro de sus intersticios, cada átomo de aluminio es encerrado por tres aniones arriba y tres aniones abajo y así formar el octaedro aniónico. No hay iones de aluminio en el plano que se encuentra entre las dobles capas adyacentes.



Figural.1 Clasificación de alúminas hidratadas.
Ref: [Gematz, 1985]

El apilamiento es deformado levemente para generar la red monoclinica cuyos parámetros de red son:

$$a = 8.641 \text{ \AA}$$

$$b = 5.070 \text{ \AA}$$

$$c = 9.720 \text{ \AA}$$

1.2.2.-BAYERITA $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

La bayerita se encuentra clasificada como un sistema de empaquetamiento compacto hexagonal, lo que genera una red monoclinica con los siguientes parámetros de red:

$$a = 4.716 \text{ \AA}$$

$$b = 8.679 \text{ \AA}$$

$$c = 5.060 \text{ \AA}$$

TABLA 1.1
ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS ALUMINAS

Fase	Fórmula	Sistema Cristalino	Parámetros de red unitaria			Ángulo
			Angstroms			
			a	b	c	
Alúminas Hidratadas						
Gibsita	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	8.641	5.070	9.720	85°26'
Bayerita	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	4.716	8.679	5.060	90° 07'
Bohemita	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ortorrómbico	2.868	12.227	3.700	
Diáspora	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ortorrómbico	4.396	9.426	2.844	
Alúminas de transición						
Chi		Cúbico	7.95			
Eta		Cúbico (espinela)	7.90			
Gama		Cúbico (espinela)	7.95	7.95	7.79	
Delta		Tetragonal	7.967	7.967	23.47	
Jota		Ortorrómbico	7.73	7.78	2.92	
Teta		Monoclínico	5.63	2.95	11.86	103°42'
Capa		Ortorrómbico	8.49	12.73	13.39	
Corindón	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Romboedral	4.758		12.991	
Beta Alúminas						
	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal	5.58		22.45	
	$\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal	5.58		22.67	
	$\text{MgO} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal	5.56		22.55	
	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal	5.54		21.83	
	$\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal	5.56		21.95	
	$\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal	5.58			
Zeta Alúmina	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	Cúbico	7.90			

Ref: [Gitzen, 1970].

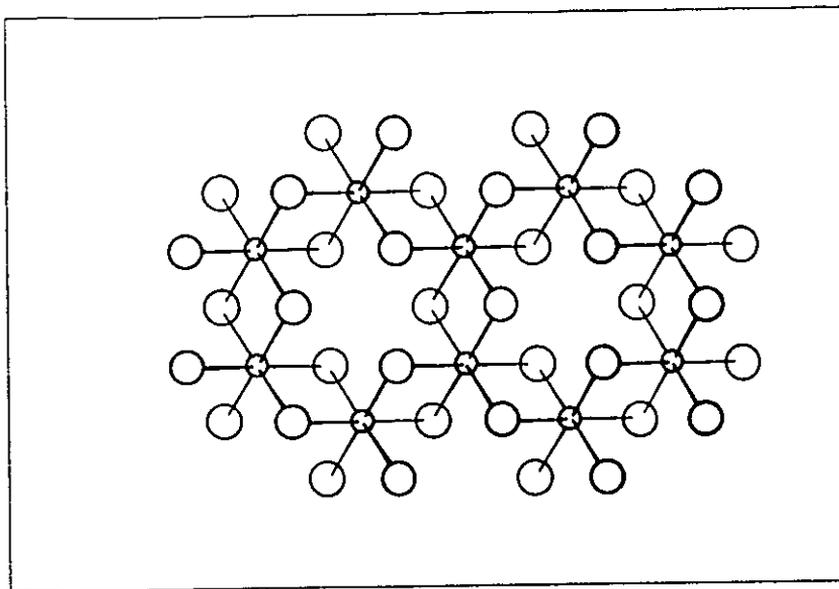


Figura 1.2 Parte de una capa idealizada de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Los círculos grandes representan grupos hidroxilos arriba con círculos remarcados (en negrita) y abajo con línea tenue del plano de los átomos de aluminio (círculos pequeños).

Las dos alúminas trihidratadas tienen esencialmente la misma estructura, diferenciándose en los parámetros de red.

1.3.-ALUMINAS MONOHIDRATADAS

1.3.1.-BOHEMITA $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

El número de coordinación del aluminio en la bohemita es de seis y su estructura se determinó como un sistema cristalino ortorrómbico, sus parámetros de celda unitaria son:

$$a = 2.868 \text{ \AA}$$

$$b = 12.227 \text{ \AA}$$

$$c = 3.700 \text{ \AA}$$

Los iones de hidrógeno unen los oxígenos entre las cadenas adyacentes de octaedros y los enlaces O–H–O no son simétricos, sus longitudes son 2.47 Å y 2.69 Å [Wells, 1975].

1.3.2.-DIASPORA β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

La diáspora forma cadenas de octaedros que comparten aristas [Hyde-Handersson, 1989]. Lo anterior se muestra en la figura 1.3.

Las cadenas dobles del tipo rutilo pueden ser enlazadas compartiendo vértices para formar la diáspora. En la figura 1.4 se aprecian dichas cadenas. Los átomos de hidrógeno, indicados como pequeños círculos negros, actúan como lazos uniendo a los oxígenos de cada una de las cadenas de octaedros con las cadenas de octaedros adyacentes. Los enlaces O–H–O, de longitud 2.65 Å, son mostrados como líneas discontinuas en la figura 1.5, el átomo de hidrógeno se encuentra ligeramente fuera de la línea recta que une un par de átomos de oxígeno. El agua molecular no está presente. Se determinó que la posición de los iones H forman un ángulo de 12.1° con la línea de los centros de los dos diferentes tipos de átomos de oxígeno [Wells, 1975].

Para la diáspora se estableció la simetría ortorrómbica, sus parámetros de red se muestran a continuación:

$$a = 4.396 \text{ \AA}$$

$$b = 9.426 \text{ \AA}$$

$$c = 2.8844 \text{ \AA}$$

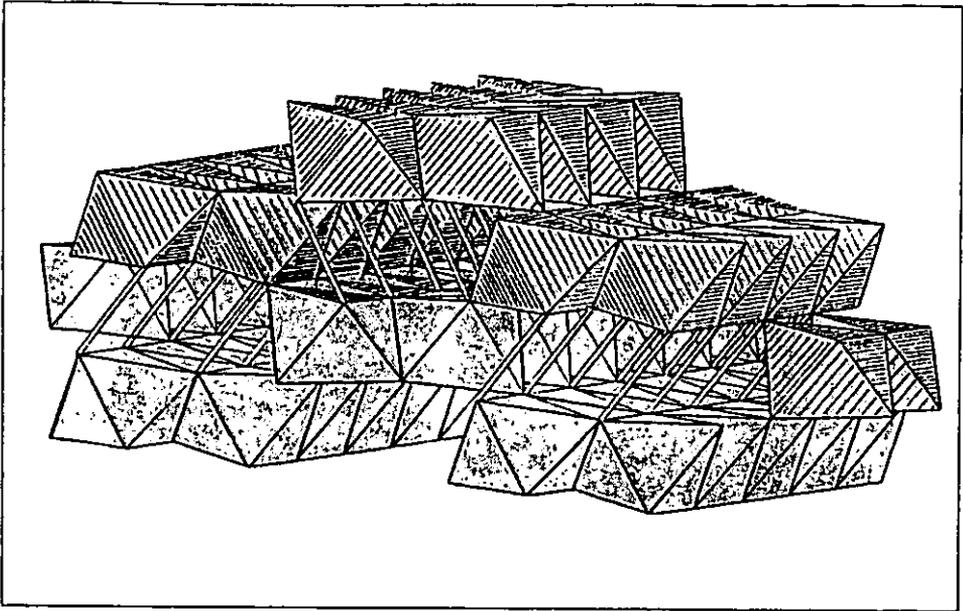


Figura 1.3 Estructura de diáspora ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)

1.4.- α -ALUMINA

CORINDON $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Es la fase más estable de las alúminas, se denota como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se le llama corindón [Munro, 1997], el corindón es un mineral común en rocas ígneas y metamórficas [Gernatz, 1985].

En el corindón (α -alúmina), los átomos de oxígeno relativamente grandes (diámetro iónico de 2.8\AA) se ordenan en capas empacadas que forman octaedros; en los espacios entre las capas de oxígenos se encuentran los átomos de aluminio que son mucho más pequeños (1.1\AA) pero sólo ocupan dos tercios de los huecos octaédricos [Nassau,1985]. La estructura es sorprendentemente compleja, porque existen vértices, aristas y caras

compartidas en los grupos de coordinación AlO_6 [Wells, 1975]. Dicha estructura se observa en la figura 1.6.

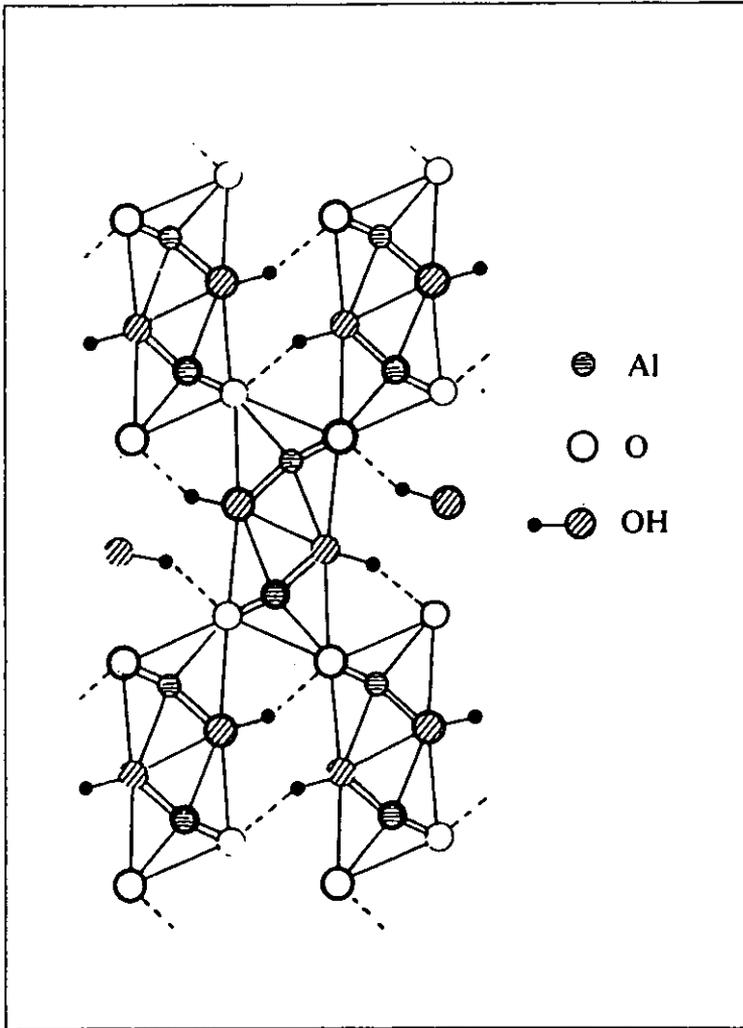


Figura 1.4 Elevación de la estructura de diáspora

La estructura del corindón es fácilmente derivada de la estructura tipo rutilo por medio de una translación paralela, la figura 1.7 muestra como las placas de rutilo se enlazan para compartir caras, como indican las líneas punteadas, y así formar la estructura del corindón.

Si estas placas se enlazaran compartiendo aristas se seguiría formando la estructura del rutilo como se aprecia en la figura 1.8.

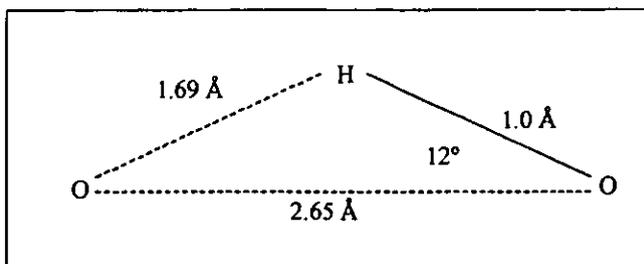


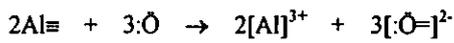
Figura 1.5

El sistema cristalino del corindón fue determinado como romboédrico, con parámetros de celda unitaria:

$$a = 4.759 \text{ \AA}$$

$$c = 12.991 \text{ \AA}$$

El enlace Al-O en Al_2O_3 se considera 60% iónico y 40% covalente, considerándose predominantemente iónico aunque el componente covalente sea suficientemente grande para proporcionar una estructura rígida al monocristal [Nassau, 1985]. Por consiguiente, si consideramos a este compuesto como enlazado iónicamente, con dos aluminios cada uno cediendo sus tres electrones externos para ocupar las dos posiciones abiertas en cada uno de los tres oxígenos la descripción sería la siguiente:



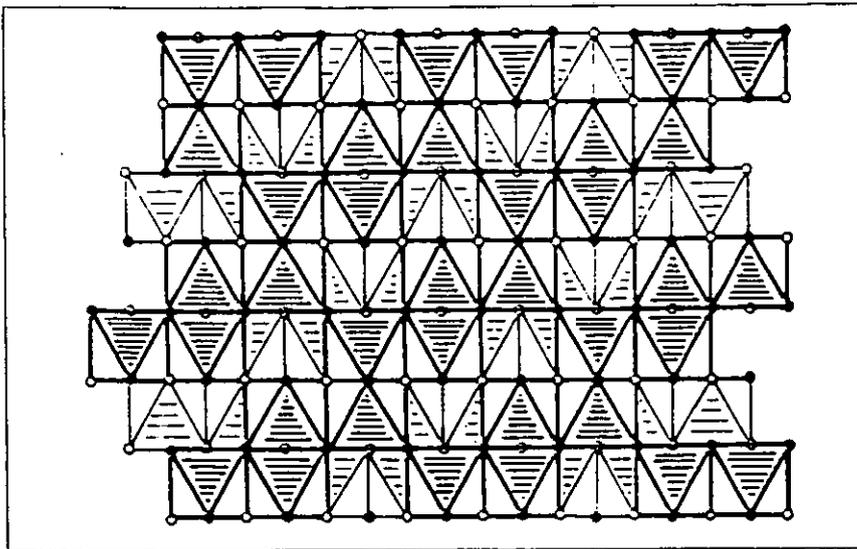


Figura 1.6 Estructura idealizada de corindón $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

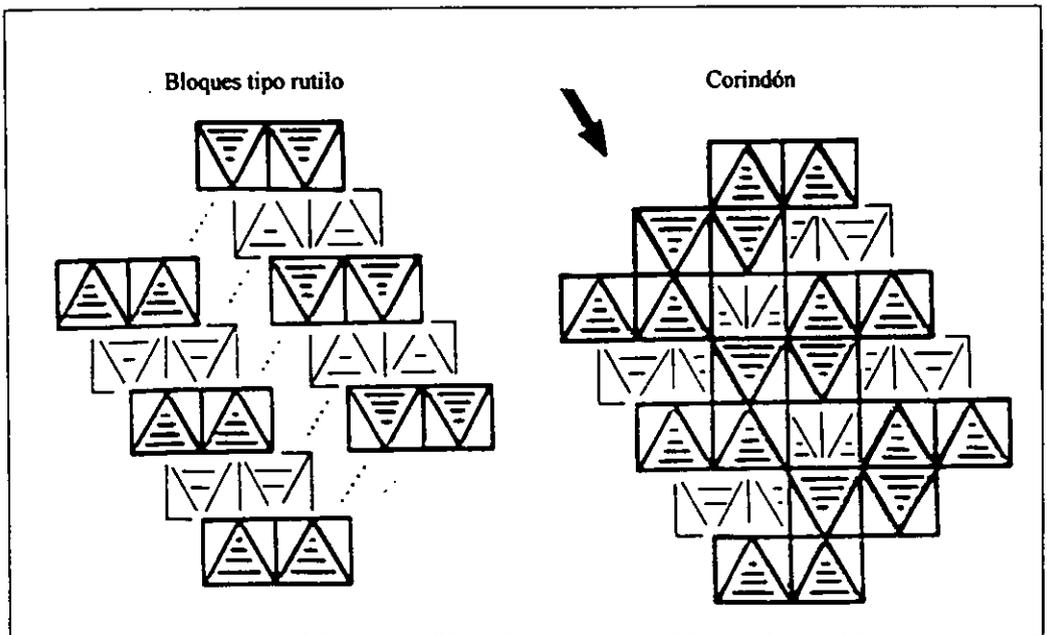
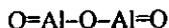


Figura 1.7 Los bloques tipo rutilo (izquierda) se unen compartiendo caras para formar la estructura del corindón (derecha).

Alternativamente, esta es una imagen del enlace covalente:



El corindón presenta gran dureza y alto punto de fusión ($T=2051 \pm 9.7^\circ\text{C}$) [Hyde-Andesson, 1989].

Las formas cristalinas de alúmina que presentan impurezas, se consideran gemas preciosas. Si bien la α -alúmina pura carece de color, las impurezas producen marcados efectos en ella, por ejemplo: cuando se tiene Al_2O_3 con Cr^{3+} como impureza se obtiene el rubí rojo, con Fe^{3+} , Fe^{2+} y Ti^{4+} el zafiro azul, con Cr^{3+} y Ti^{3+} esmeralda oriental verde, con Cr^{3+} y Ti^{4+} amatista oriental violeta y con Fe^{3+} topacio oriental amarillo. El rubí y el zafiro son producidos industrialmente en gran escala. Cuando el corindón tiene calidad de gema es llamado zafiro blanco [Rodgers, 1994].

1.5.- β - ALUMINAS $\text{M}_2\text{O} \cdot n \text{Al}_2\text{O}_3$

Beta alúminas es el nombre para una familia de compuestos de fórmula general $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ [West,1992], donde n puede ser seis u once y M es un catión alcalino o alcalinotérreo como son: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} . El catión externo es ahora hecho parte del nombre [Gitzen, 1970], como ejemplo está el más importante miembro de la familia: el sodio- beta - alúmina, el cual es conocido desde hace muchos años como subproducto en la industria de fabricación del vidrio, su estructura se muestra en la figura 1.9.

Las beta alúminas presentan una estructura cristalina inusual, formada de capas de iones oxígeno apilados en tres dimensiones, pero cada cinco capas tienen tres cuartas partes de

oxígenos ausentes. Los grupos de cuatro capas de oxígenos contienen iones Al^{3+} en huecos octaedrales y tetraedrales, y se mantienen separados por un rígido enlace Al-O-Al, este átomo O constituye la quinta capa [Greenwood, 1968]. Los iones Na^+ residen en estas capas deficientes de oxígeno y son capaces de moverse muy fácilmente porque hay más sitios disponibles en las capas mencionadas, además de que los iones Na^+ poseen un radio menor que los iones O^{2-} . Estos cationes pueden ser intercambiados por otros que también muestran gran movilidad [West, 1992]. La presencia de los cationes es esencial para la estabilidad de la estructura [Wells, 1975]. La estequiometría de la estructura es mostrada capa por capa en la figura 1.10.

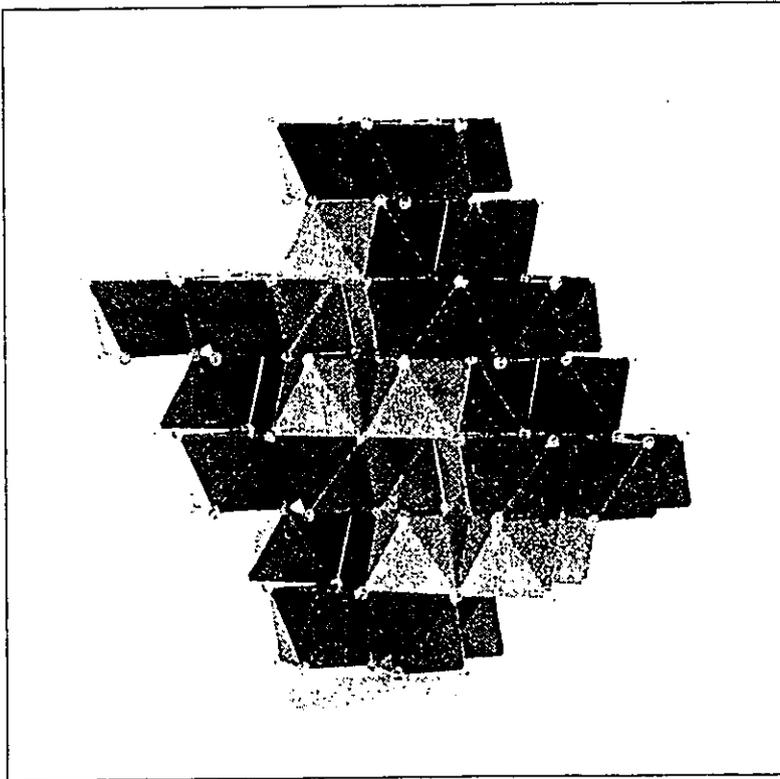


Figura 1.8 En los extremos se aprecia el modelo octaedral de Al_2O_3 . La parte central pertenece a la estructura tipo rutilo.

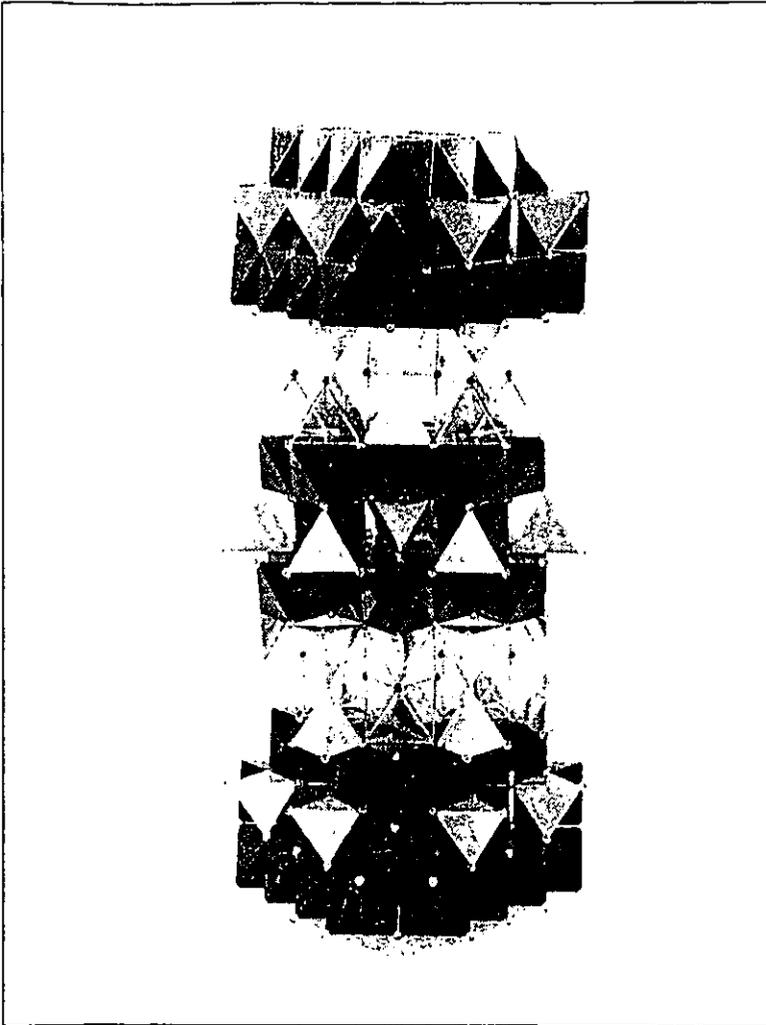


Figura 1.9 Estructura de $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ (β -alúmina).

Todas las beta alúminas tienen estructura de espinela, que consta de cadenas de octaédros con algunos tetraédros intermedios (Un modelo de la estructura espinela se presenta en la figura 1.11). Los átomos de aluminio están en los huecos octaédricos y los del metal externo en los huecos tetraédricos, otro ejemplo se encuentra en el magnesio-beta-alúmina, que es formado por apilamiento de 32 átomos de oxígeno, 16 átomos de

aluminio ocupando la mitad de los intersticios octaédricos disponibles y 8 átomos de magnesio en huecos tetraédricos; la estructura es descrita mediante la figura 1.12: las cadenas de octaedros compartiendo aristas, paralelas a cada una de las otras en el mismo nivel y perpendiculares en niveles adyacentes, son enlazadas entre niveles adyacentes por compartición de caras. Los tetraedros y octaedros son enlazados entre cadenas compartiendo vértices. [Hyde - Andersson, 1989].

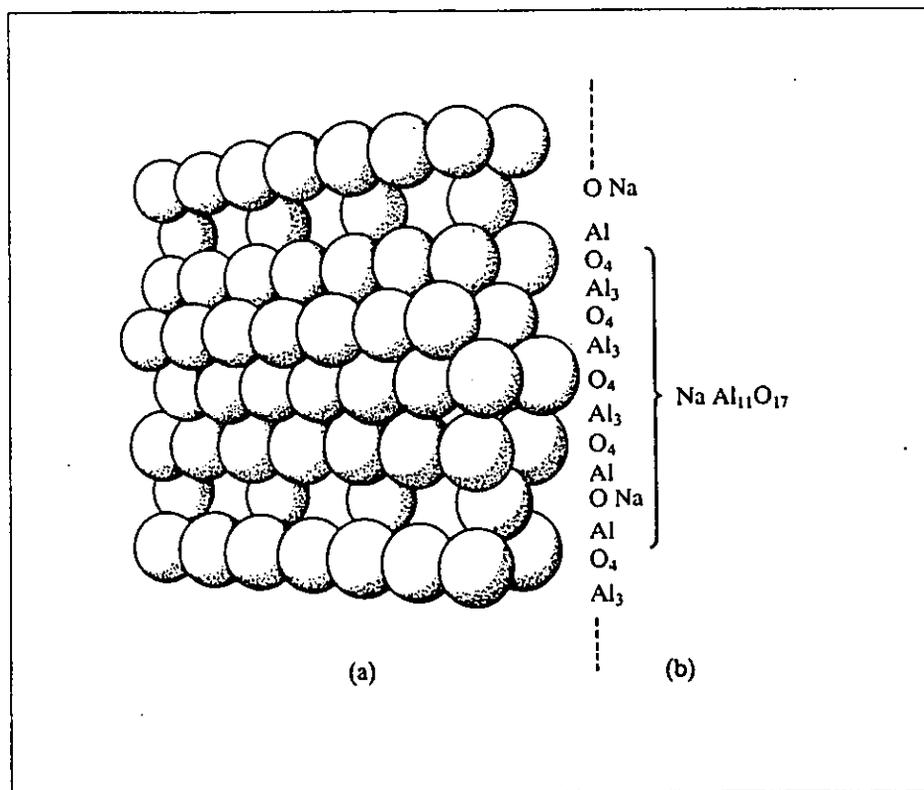


Figura 1.10 (a) Capas de oxígeno en β -alúmina. (b) Proporción de átomos en cada capa de la estructura.

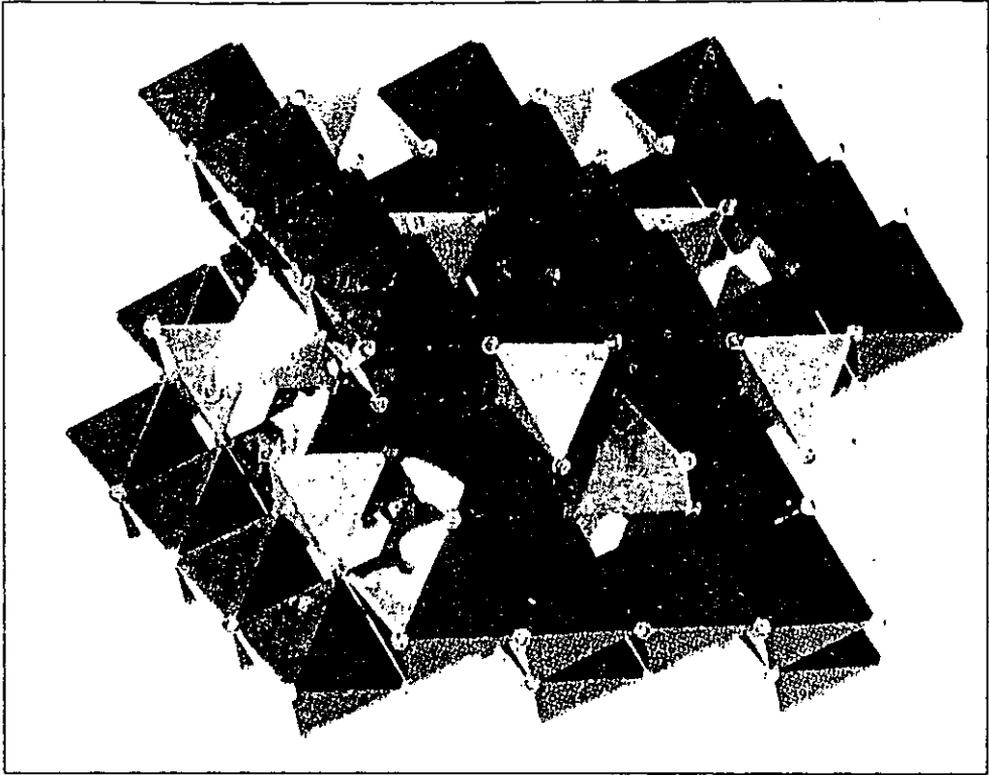


Figura 1.11 Modelo de la estructura espinela.

1.6.- γ -ALUMINA

La gama alúmina presenta una estructura espinela defectuosa, en la cual no son suficientes los cationes para ocupar la fracción usual de huecos tetraédricos y octaédricos, está compuesta por 32 átomos de oxígeno y sólo $21 \frac{1}{3}$ de átomos de metal dispuestos al azar: ocho átomos de aluminio están en huecos tetraédricos, $13 \frac{1}{3}$ de átomos de aluminio están en huecos octaédricos y $2 \frac{2}{3}$ de huecos octaédricos se encuentran vacíos, los vacíos ocurren exclusivamente en sitios octaédricos.

Una deshidratación rápida de gibbsita genera la celda cúbica de la gama alúmina, que además tiene H_2O fuertemente ligada en forma de iones hidroxilos (localizados en la superficie) y muestra la fórmula $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

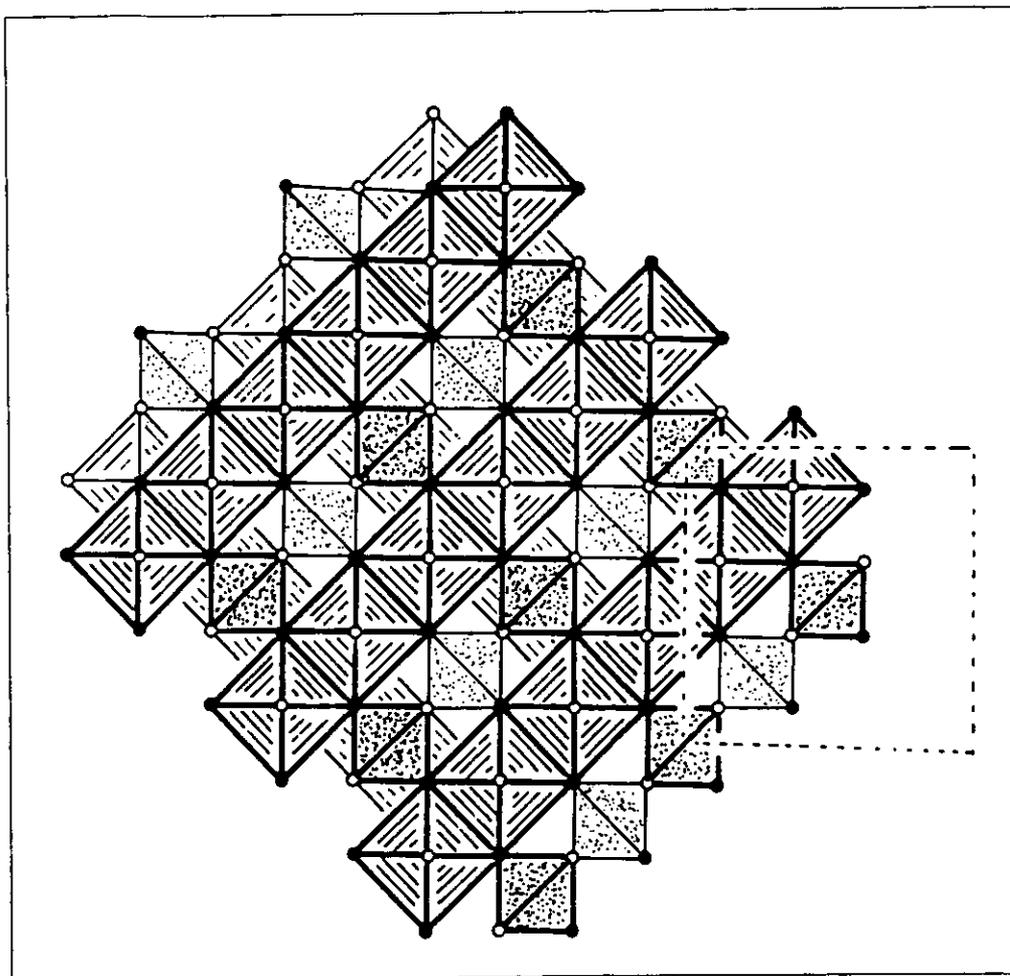


Figura 1.12 Estructura idealizada de la espinela $\text{MgO} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$

CAPITULO II

PROPIEDADES Y APLICACIONES

2.1.PROPIEDADES

2.1.1.-PROPIEDADES MINERALOGICAS.

AREA SUPERFICIAL

Las pastas de alúmina gelatinosa muestran área superficial alta y elevada capacidad de absorción de vapor de agua y otras fases gaseosas simplemente secando a cerca de 120°C. El área superficial inicial obtenida para geles inestables fue de 1100 m²/g , pero al almacenarse dichos geles pierden área hasta llegar a alrededor de 500 m²/g. Los geles que han sido deshidratados a temperatura ambiente, con la fórmula Al₂O₃·3H₂O, no mostraron evidencia de estructura cristalina hidratada a través de rayos X. Al secar estos geles a temperatura ambiente pierden agua hasta tener la forma Al₂O₃·1.1-1.9H₂O.

Se calculó el cambio en el área superficial de las alúminas hidratadas con la temperatura de deshidratación por periodos de calentamiento de una hora. La bohemita gelatinosa, secada a 140°C, presentó inicialmente un área superficial de 340m²/g, comenzando la pérdida de área superficial en 400°C. La bohemita cristalina, obtenida por el método hidrotérmico tiene un área superficial cristalina de cerca de 2.5m²/g desarrollando un pico de 120m²/g a 500°C. La gibbsita fina cristalina y la bayerita desarrollan 425 y 380 m²/g respectivamente, pero se registró una caída en el área superficial por encima de 400°C. El área superficial de alfa alúmina, obtenida por calcinación, es usualmente menor a 1m²/g y la producida hidrotérmicamente obtuvo entre 40 y 70m²/g , con tamaño de poro entre 50 y

100Å. La diáspora calentada arriba de 600°C presentó un área superficial de 85m²/g , y diámetro de partícula entre 300 y 800Å.

POROSIDAD

La porosidad, y en este caso especial la permeabilidad afectan significativamente las propiedades de la alúmina cerámica. La porosidad es generada en estructuras de alúmina sinterizada, por varias razones, algunas de las cuales son: para mejorar la permeabilidad a gases y líquidos, para incrementar el aislamiento térmico de refractarios. La porosidad alta, más allá del 50% por volumen, puede ser desarrollada por calcinación de mezclas de alúmina Bayer a altas temperaturas. La porosidad uniformemente distribuida es alcanzada cociendo tierra fina de alúmina en un intervalo de 1000 a 1400°C.

Las propiedades relacionadas con cuerpos porosos son la difusión gaseosa y líquida, el índice de refracción, la elasticidad y las conductividades térmica y eléctrica.

Entre las aplicaciones de alúmina sinterizada en la cual la porosidad es indeseable están los tubos de vacío y utensilios cerámicos para tornos.

La bayerita fina presenta un diámetro de poro de 14 Å a 400°C y 144 Å a 1100°C, con área superficial de 431m²/g y 33m²/g respectivamente.

Los poros se hacen menores con el incremento de calor. La bohemita gelatinosa presenta un diámetro de poro de 60Å a temperatura ambiente y la bayerita fina de 14Å; ambas alcanzan al máximo tamaño de poro a 1100°C, obteniendo 140Å y 144Å respectivamente y acompañados de una gran pérdida del área superficial. Para el diámetro de poro de la gibbsita se determinó un máximo en 26 Å.

Se investigó la permeabilidad de los tubos formados por extrusión de alúmina sinterizada con porosidad total de 4 a 9% y pureza de 99.3 a 99.8% de Al₂O₃, estos tubos

fueron impermeables a oxígeno, nitrógeno y argón a temperaturas por abajo de 1500°C. Entre 1500 y 1750°C los especímenes mostraron apreciable penetración de oxígeno. En una investigación de alúmina como un revestimiento para protección a alta temperatura sobre grafito y metales refractarios, se concluyó que el zafiro es la mejor barrera para oxígeno de entre todos los óxidos refractarios. La permeabilidad grande es esencial, sin embargo, para permitir el fácil acceso de absorbente a la estructura del microporo.

CAPACIDAD DE ABSORCION

La absorción es el fenómeno de atracción y fijación de moléculas gaseosas y líquidas en la superficie de un sólido, una propiedad que poseen todos los sólidos en algún grado. La absorción resulta de un desbalance de fuerzas en la superficie, o de valencias insatisfechas en la superficie de las moléculas. La capacidad de absorción depende de la fuerza atractiva del absorbente y de la cantidad de área superficial disponible.

La fuerte acción desecante de la alúmina activada es conocida por lo menos desde 1879. Las propiedades que hacen a las alúminas activadas particularmente adecuadas para uso desecante son:

La habilidad para desarrollar una gran área superficial durante su formación o deshidratación; un alto grado de inercia química; resistencia al ablandamiento, hinchazón y desintegración cuando es inmerso en agua u otros líquidos; alta resistencia a golpes y abrasión; y la habilidad para regresar a la forma original altamente absorbente por un adecuado tratamiento térmico.

Se encontró que la alúmina activada tiene un área superficial de entre 180 a 370 m²/g y un radio de poro de 25 a 55 Å, posee una alta capacidad de absorción para separar helio, neón e hidrógeno. También se sabe que la absorción entre 0 y 50°C es plenamente

reversible y la alúmina no sufre un cambio permanente. El servicio puede ser sostenido a través de cientos de ciclos.

Los tipos comerciales de alúmina activada se prepararon por deshidratación masiva de alúmina trihidratada o por formación de geles amorfos. Un tipo especial de alúmina activada indica visualmente cuando el absorbente es consumido, este grado es usado en equipo médico, tanques de almacenamiento, equipo de control neumático y eléctrico, en desecadores de laboratorio, para prevenir el deterioro de aceites usados en transformadores, interruptores de circuitos de aceite y equipo hidroeléctrico con circulación continua del aceite a través de filtros de relevo en los cuales la alúmina absorbe humedad y ácidos y previene la corrosión de partes metálicas.

2.1.2.- PROPIEDADES MECANICAS DE LA ALUMINA

CONSIDERACIONES GENERALES

El α -alúmina sinterizado monocristalino y policristalino tiene notables propiedades mecánicas en comparación con porcelanas convencionales y otros óxidos cerámicos sencillos. Ninguno de los refractarios de óxidos sencillos contendientes (BeO, CaO, CeO, MgO, TiO₂, UO₂, Nb₂O₅, SnO₂, ThO₂, ZrO₂, y óxidos de tierras raras) se parecen a la alúmina sinterizada pura con respecto al esfuerzo debido al doblado y a la tensión a temperatura ambiente, y sólo el ZrO₂, y ThO₂, son comparables en el esfuerzo debido a la compresión. A casi 1000°C, la alúmina es muy superior a los óxidos mencionados en el esfuerzo debido a la tensión, y es excedido solo por BeO y MgO en el esfuerzo debido al doblado, y es igualado en estabilidad por el ZrO₂ en el esfuerzo debido a la compresión. Muchas de las ventajas características del esfuerzo soportado son retenidas en menor grado por el contenido de alúmina en porcelanas.

TABLA 2.1

PROPIEDADES MINERALOGICAS DE ALUMINAS

Fase	Indice de refracción	Densidad calculada
		g/ml
Alúminas hidratadas		
Gibbsita	1.568	2.42
Bayerita	1.583*	2.53
Bohemita	1.649	3.01
Diáspora	1.702	3.44
Corindón		
Al ₂ O	1.7604	3.96-3.98
AlO·Al ₂ O ₃	1.77-1.80	3.84
Beta alúminas		
Sodio beta	1.635-1.650	3.25-3.33
Potasio beta	1.642	
	1.640	
Magnesio beta	1.629	
Calcio beta	1.752	
	1.754	3.731
Bario beta	1.694	3.69
Zeta alúmina		
Litio zeta	1.735	3.61

*Promedio

Ref.[Gitzen, 1970]

Ref.[Gernatz, 1985]

El interés en las propiedades mecánicas proviene de varias de las aplicaciones modernas siendo posible la sustitución de partes refractarias metálicas por alúminas cerámicas en ciertos equipos, o la fabricación de formas que soportan grandes esfuerzos mecánicos, dureza o resistencia al choque térmico. Varias de estas estructuras son clasificadas como cerámicos vidriados.

Las pruebas mecánicas de particular importancia incluyen: de flexión, compresión, tensión, y rigidez; módulo de grosor; fatiga, deslizamiento, resistencia al choque térmico, detección de defectos y dureza.

ESFUERZO DEBIDO A LA COMPRESION, DOBLADO, TENSION Y TORSION

El esfuerzo debido al doblado en los tipos de alúmina sinterizada es usualmente determinado con distintos tamaños, pudiendo alcanzar el espécimen de alúmina un tamaño de aguja de casi 80 milésimas de pulgada hasta $\frac{3}{4}$ de pulgada de sección transversal. El microtamaño fue sugerido para permitir determinaciones en especímenes cortados en secciones de tal forma que los esfuerzos soportados den un valor particular diferente dependiendo de las condiciones de tamaño y orientación en la forma. Se recomendó una proporción de ancho y largo del espécimen mayor de 10:1. Los especímenes de microtamaño usualmente reciben pulimento de superficie para eliminar los defectos. La mejor forma del espécimen es teniendo una barra cilíndrica de 6.5 a 8.6 milímetros de diámetro.

El esfuerzo debido al doblado decrece de manera exponencial con el incremento de la porosidad; un 10% de incremento del volumen causa un 50% de disminución en el valor

inicial del esfuerzo que soporta. La presión aplicada perpendicularmente a la dirección de los poros produce menos esfuerzo que la que se aplica paralela a la dirección de la presión.

La medición del esfuerzo debido a la flexión consiste esencialmente en soportar la probeta de alúmina sobre dos apoyos y aplicar una carga a la mitad de la probeta entre los soportes. El esfuerzo debido a la flexión de la alúmina sinterizada es afectado por el tamaño del cristal, el material cristalino fino soporta el mayor esfuerzo.

Se investigó la influencia de la temperatura en el esfuerzo debido a la flexión tanto del corindón monocristalino y policristalino. Una pérdida de fuerza del espécimen monocristalino ocurrió entre 300 y 600°C, el cual fue recuperada a 1000°C, esto fue atribuido al relevo del esfuerzo por la deformación plástica microscópica.

El esfuerzo de compresión es elevado para la mayoría de los materiales cerámicos y se requieren potentes maquinas mecánicas o hidráulicas para ensayarlo. Los platos deben estar diseñados para producir carga axial.

Se utilizan probetas de alúmina de forma rectangular, cúbica o cilíndrica, teniendo cuidado de que las caras de apoyo sean planas y perpendiculares a la dirección de aplicación de la presión. Cuando se emplean ladrillos enteros, existen métodos normalizados para el llenado de los canales e irregularidades en general con un mortero adecuado, pasta de cemento, laca y escayola. Se utilizan también rellenos de cartón de fibra, cartón de amianto, fieltro alquitranado para techos, etc. [Singer, 1971].

Como en el caso del esfuerzo debido a la flexión, el esfuerzo debido a la compresión depende de la temperatura, el valor a temperatura ambiente es de casi 425,000 psi decreciendo a 128,000 psi a 1000°C y solo 7100 psi a 1600°C. El esfuerzo soportado a 1000°C es bastante impresionante, en comparación con el esfuerzo soportado de la estructura común de metal, con el cual la alúmina podría competir en aplicaciones de alta temperatura. La influencia de la porosidad en el esfuerzo debido a la compresión fue

medida en cubos de 1.2 cm variando la porosidad de 3 a 60% del volumen. El arreglo espacial de los poros fue aleatorio, cuando los poros son paralelos a la dirección de la presión aplicada soporta un mayor esfuerzo que cuando son perpendiculares a esta dirección. El esfuerzo debido a la compresión disminuye con el incremento de la porosidad en la misma manera exponencial que fue descrita para el esfuerzo debido a la flexión [Lankford, 1977].

Se determinó el esfuerzo debido a la tensión de la alúmina sinterizada en barras delgadas, de 2 a 4 mm de diámetro, expandidas en los extremos para un fácil agarre. Las barras fueron hechas de forma alargada para evitar el error que resulta de la deformación axial. Tales especímenes delgados pueden ser no homogéneos resultado de un desigual tratamiento térmico o una marcada influencia de la superficie de cristalización. Se obtuvo un esfuerzo debido a la tensión de alrededor de 37,500 psi a temperatura ambiente, el cual disminuye gradualmente a 33,800 psi a 1050°C. El esfuerzo debido a la tensión después de eso decrece rápidamente a casi 1560 psi a 1460°C. En comparación, el níquel que es un ejemplo de un metal de alta temperatura, tiene casi dos veces el esfuerzo debido a la tensión a temperatura ambiente, y de 1400 psi a solo 700°C.

El esfuerzo debido a la tensión obtenido para alúmina policristalina, fue igual a 71,000 psi a 30°C. Los especímenes exhibidos soportan menos esfuerzo a una temperatura mayor a la ambiente, recobrándose gradualmente por calentamiento a casi 800°C e inusualmente se incrementa el esfuerzo que soporta a 88,000 psi a temperatura de 1100°C.

En la determinación del esfuerzo debido a la torsión, un momento de torsión es aplicado en una barra cilíndrica, fija en un extremo, o un igual y opuesto momento de torsión es aplicado. El máximo esfuerzo es llamado esfuerzo torsional o módulo de ruptura en la torsión.

El esfuerzo debido a la torsión decrece de manera lenta teniendo un valor de casi 29,400 psi a 25°C y 29,300 psi a 500°C. En la región de temperatura mayor de 800°C, el esfuerzo debido a la torsión decrece rápidamente teniendo un valor de 3350 psi a 1500°C.

ESFUERZO DEBIDO AL IMPACTO

La mayoría de los productos cerámicos han de resistir en algún momento fuerzas dinámicas, por lo cual es necesario efectuar ensayos dinámicos. Teóricamente podría encontrarse el esfuerzo debido al impacto en compresión, tensión, cizallamiento y flexión transversal, pero son impracticables los ensayos de impacto por tensión y cizallamiento.

Los ensayos de esfuerzo debido a la flexión por impacto se realizan en una máquina de péndulo. En esta, se deja caer a lo largo de un arco determinado un peso, suficiente para romper la probeta, y se mide su energía residual por su elevación al otro lado. Las probetas tienen la forma de varillas o barras y se soportan en un ángulo ajustable en la base del recorrido del péndulo.

Los ensayos de esfuerzo debido a la compresión por impacto presentan la dificultad del efecto acumulado. Para estos ensayos, se colocan pequeños cubos en una placa base resistente y se deja caer sobre ellos un peso desde alturas crecientes. En este caso interviene también un factor personal respecto al momento en que se produce el "fallo", que no es tan claro como la rotura de una varilla [Singer, 1971].

Una pobre resistencia al impacto de los cerámicos vidriados limita su uso práctico. Los factores que afectan el esfuerzo que soportan los óxidos policristalinos son la porosidad, el poder corrosivo del aire húmedo, y defectos en la superficie. La experiencia con vidrio muestra la importancia de la superficie y la de reducir las ralladuras en el esfuerzo aplicado hasta la fractura.

Se midió el esfuerzo debido al impacto de la alúmina sinterizada formada en molde y por extrusión basado en la pérdida de peso al impactar a alturas predeterminadas cubos de 0.5 pulgadas hasta la fractura. El esfuerzo aplicado para ambos tipos de formado fue de casi 43,000 psi.

Se determinó la influencia de la temperatura en la resistencia al impacto en cilindros de alúmina sinterizada formada en molde teniendo un 8% de porosidad total. Cilindros de un diámetro de 0.5 pulgadas, fueron sostenidos transversalmente a una distancia de la base del cilindro de 4.5 pulgadas, impactando una cara en un péndulo que tiene una velocidad de casi 41 pulgadas por segundo al impacto. La energía de impacto es de cerca de 1.2 pulg-lb a temperatura ambiente, disminuyendo solo ligeramente en la región de 700 a 1000°C, después de lo cual baja a cerca de 0.5 pulg-lb, y continua decreciendo lentamente hasta 0.3 pulg-lb a 1600°C.

MODULO DE ELASTICIDAD, Y RIGIDEZ

El módulo de elasticidad (módulo de Young) puede ser determinado por medición de la deflexión de un rayo de luz al aplicar cargas dentro de los límites elásticos.

Más recientemente, se aplican el método de frecuencia resonante sónica y ultrasónica, y las técnicas de pulso ultrasónico. Substancialmente los mismos resultados son obtenidos por cada método a temperatura baja e intermedia.

Se determinó el módulo de elasticidad a porosidad cero de la alúmina policristalina obteniéndose un valor de $59.29 \cdot 10^6$ psi o 4084 kilobar, y $57.59 \cdot 10^6$ psi o 3972 kilobars, basado en las determinaciones de las constantes elásticas del zafiro monocristalino

El módulo elástico es esencialmente independiente del tamaño de grano dentro del orden de 1 a 100 micras, y a una temperatura menor de 1500°C.

La curva que relaciona la elasticidad y la temperatura para la alúmina policristalina es similar a la que se obtuvo en los esfuerzos debido a la flexión y la compresión. Un decremento de manera relativamente lento y lineal sobre los 800°C, seguido por un rápido decremento no lineal a altas temperaturas.

El módulo de rigidez (módulo de corte) puede ser visualizado en la distorsión resultante de la compresión en diagonal del espécimen y el alargamiento en otros. La determinación es fácilmente realizada con el empleo de un cilindro de torsión.

El módulo de rigidez de la alúmina policristalina cambia con la temperatura en la misma manera que el módulo de elasticidad, esta decrece lineal y lentamente alrededor de 800°C, seguido de una rápida disminución a alta temperatura. El cambio con el incremento de porosidad es también similar.

Se calculó el módulo de rigidez a cero porosidad para la alúmina policristalina formada con prensado en frío, y prensado con calor. En promedio un valor de $23.68 * 10^6$ psi fue obtenido, concordando también con el promedio del valor calculado de la constante del monocristal el cual fue de $23.43 * 10^6$ psi.

CARACTERISTICAS DE LA PLASTODEFORMACION

La plastodeformación es la lenta y progresiva deformación del material con el tiempo ante un esfuerzo constante aplicado. Los fenómenos relacionados incluyen la disminución de esfuerzo, y la relajación en la superficie del límite de grano del material policristalino.

El material vidriado de óxido de aluminio se deforma a temperatura ambiente a una presión de 30,000 atm.

Se estableció que la alúmina policristalina tuvo superior resistencia a la plastodeformación con presión hidrostática que el magnesio, torio, zirconio, y mullita

($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). La alúmina probablemente tuvo la mejor resistencia a la plastodeformación (alrededor de $0.13 \cdot 10^{-5}$ a 1300°C , y 1800 psi) que todos los óxidos, pero es excedido a altas temperaturas por materiales covalentes tales como el carburo de silicio y grafito. Se midió la deformación bajo cierta carga para la alúmina-silice con una composición que abarca de un 39 a 99% de Al_2O_3 , y de 0.5 a 4.7% de fundente. La temperatura de deformación bajo una carga controlada se incrementa con el aumento del contenido de Al_2O_3 .

La alúmina policristalina tiene una plastodeformación que varía linealmente con el esfuerzo entre 1500 y 1800°C con una energía de activación de 130 kcal/mol. La alúmina sin calcinar se deforma linealmente en un intervalo en el cual es dependiente de la carga aplicada: a 1300°C el intervalo fue lineal para cargas de 200 a 2300 g/mm^2 ; a 1400°C para cargas de 135 a 200 g/mm^2 ; a 1500°C para cargas de 35 a 100 g/mm^2 ; y a 1600°C para cargas mayores de 25 g/mm^2 [Munro, 1997].

CHOQUE TERMICO

La baja resistencia al choque térmico en comparación con los metales refractarios limita la utilidad de los óxidos cerámicos vidriados. El esfuerzo térmico es particularmente nocivo durante un rápido enfriamiento, en el cual el exterior frío del cerámico desarrolla un esfuerzo debido a la tensión que resulta por el cambio de volumen de las diferentes partes de la estructura. Puesto que el esfuerzo debido a la compresión de los cerámicos puede ser casi ocho veces el esfuerzo debido a la tensión, la falla por el esfuerzo debido a la compresión no es importante.

La resistencia al choque térmico puede estar en función de: (1) las propiedades físicas de la alúmina, (2) el intervalo de temperatura de prueba, y (3) la distribución de temperatura dentro del espécimen.

Se determinó el choque térmico en esferas de alúmina por radiación de calor. Los valores calculados y experimentales de la máxima temperatura de radiación en el cual el cuerpo puede ser sujeto sin fractura a un 95% del nivel de esfuerzo, son por ejemplo, para las esferas de 3 pulgadas de diámetro de 1255 y 1250 K, respectivamente, y para esferas de 1.25 pulgadas de diámetro de 1564 y 1644 K, respectivamente. Se usaron también anillos ahuecados, que tenían 2 pulgadas de diámetro exterior por una pulgada de diámetro interior, por ½ pulgada de alto. Un lote de estos anillos fueron probados, calentando el interior y enfriando el exterior en una cámara calorimétrica. Incrementando el gradiente lentamente, ocurrió la falla.

Se investigó el efecto de la porosidad en la resistencia al choque térmico de la alúmina sinterizada en condiciones controladas representando solo esta variable. Dentro del intervalo de 4 a 50% de porosidad, la resistencia al esfuerzo térmico fue decreciendo con el incremento de porosidad; la resistencia al esfuerzo térmico a un 50% de porosidad fue solo de alrededor de un tercio del estimado a porosidad cero [Gitzen, 1970].

FATIGA

La energía absorbida durante el esfuerzo cíclico de un cuerpo en su mayor parte es absorbida en regiones locales de esfuerzo concentrado. La falla ocurre en un nivel crítico de esfuerzo. La resistencia límite es el mayor esfuerzo que puede ser aplicado repetidamente sin causar una falla. La fractura por fatiga del tipo cíclico es rara en cerámicos.

La fatiga estática, o fractura retardada, es más común en cerámicos. Se investigó la fragilidad por humedad, u otros factores que afecten la falla retardada de alúmina policristalina y monocristalina. La alúmina policristalina que tiene un tamaño promedio de cristal de 30 micras no decrece significativamente en el esfuerzo debido al doblado (de 33,300 a 28,000 psi) después de un rociado con vapor a 180°C por 52 horas. El esfuerzo tolerado por el monocristal no fue afectado por exposición de nitrógeno a 1000°C, o hidrogeno a 800°C.

Ambos tipos de corindón (policristalino y monocristalino) exhiben una fuerte fractura retardada característica que depende de la atmósfera, temperatura, y el intervalo de deformación. En una atmósfera normal el efecto fue dependiente del tiempo en el cual el esfuerzo fue aplicado. Dentro de una carga constante, el promedio de tiempo de fractura se incrementa de un segundo a casi 11 días cuando el esfuerzo es reducido un 22%.

DUREZA Y ABRASIVIDAD DE ALUMINA

La dureza fue definida como la resistencia de la capa superficial de un cuerpo a la penetración por el efecto de una fuerza externa mecánica concentrada en un área limitada del cuerpo. Una clara comprensión de la dureza de una serie de minerales existió por lo menos 200 años antes de que Mohs ideara su escala arbitraria alrededor de 1820. En la escala Mohs, el corindón tiene un valor de 9.0 y el diamante de 10. La escala tuvo después una revisión en el que se muestra que el cuarzo tiene un valor de 8, topacio 9, gránate 10, circón 11, corindón 12, carburo de silicio 13, carburo de boro 14, y diamante 15 o 15.1.

La evaluación de dureza se hace con diferentes pruebas de indentación en la superficie, basándose en la relación entre dureza y la carga requerida para producir una definitiva

indentación. Los métodos difieren en la forma de la máquina para la prueba de dureza por indentación con diamante y en la carga.

Se utilizó para el ensayo de indentación una pirámide de diamante. En este, un indentador de pirámide de diamante de cuatro caras se desplaza hasta ponerse en contacto con la muestra bajo condiciones y carga controladas. El tamaño de la impresión resultante da una medida de la "dureza" de la superficie objeto del ensayo. Se efectúan ensayos con varias cargas diferentes y se construye un gráfico representando el cuadrado de la longitud diagonal de la indentación en función de la carga. Dicho gráfico es lineal si la composición es constante a través de toda la profundidad ensayada y su pendiente da el número D.P.H. ("diamond pyramid hardness"). El ensayo D.P.H. puede aplicarse a volúmenes minúsculos de alúmina, siendo elegido el punto por el microscopio incorporado en el equipo. De este modo puede evitarse cualquier fallo o defecto y medirse una propiedad verdaderamente básica de la superficie [Singer, 1971].

Se puede hacer una distinción entre las determinaciones de macrodureza y microdureza realizadas con el diamante de indentación. Se requiere de 10 a 20 Kg de carga para determinar la macrodureza, la determinación es más o menos independiente del valor de la carga. En la determinación de microdureza la indentación es usualmente en un monocristal. y con cargas de casi 5 a 100 gramos, la dureza es dependiente de la carga [Sargent, 1986].

Se obtuvo una dureza para α -alúmina de casi 3000 kg./mm^2 , y un valor promedio de indentación con alúmina abrasiva de 2050 con una carga de 100 gramos, en comparación con 820 para el cuarzo, 1340 para topacio, 2480 para carburo de silicio, 2760 para carburo de boro, y 8000 a 8500 para diamante.

Se obtuvo solo 2000 a 2200 kg./mm^2 para beta alúmina en comparación con los 3000 de la alfa alúmina para la prueba de microdureza. Se obtuvo una microdureza de 2500 kg./mm^2 para alúmina policristalina sinterizada a partir de alúmina pulverizada (0.3 micras)

calentada por 16 horas a 1830°C. Cuando se sinteriza con 0.05 a 0.25 en peso de MgO, la dureza fue de casi 2550 kg./mm² y la dureza en la superficie del cristal fue de alrededor de 2800 a 2900 kg./mm².

La abrasividad es medida basándose en la pérdida de peso al impactar la superficie del espécimen. Se determinó la resistencia a molerse de abrasivos sintéticos moliendo a un tamaño de arena uniforme (2000 a 125 micras) con esferas de acero. El orden en que decrece la resistencia para varios abrasivos de 2000 micras fue: carburo de silicio obscuro, corindón café, corindón blanco, carburo de boro, y carburo de silicio ligero.

El método de impacto es el recomendado para determinar la tenacidad de abrasivos, usando muestras de un tamaño de 160 a 200 gramos.

2.1.3.-PROPIEDADES TERMICAS

CONSTANTES TERMOFISICAS Y TERMOQUIMICAS

El punto de fusión de alfa alúmina es de 2051 ± de 9.7°C y el punto de ebullición de 3530°C, se determino utilizando un método confiable en un crisol de tungsteno (que no reacciona con alúmina) y en vacío.

Se estableció que el calor de formación de alfa alúmina es claramente independiente de la temperatura, el valor del calor de formación más digno de confianza fue de 404.4 Kcal/mol, y fue obtenido en 1957.

La viscosidad encontrada a 2200°C es sólo de 13 poises y la tensión superficial calculada fue 690 dinas/cm.

CALOR ESPECIFICO

La variación en el calor específico para alfa alúmina ha sido determinada por muchos investigadores y los datos de la tabla 2.2 son los más aceptados en el rango de temperatura de 400 a 1200°K.

EXPANSION TERMICA

Se reportó que la expansión térmica de zafiro natural monocristalino fue de 7 a 15%

Para alúmina fundida (99% Al_2O_3); alúmina sinterizada (99% Al_2O_3) y alúmina fundida con arcilla (88% Al_2O_3), los coeficientes de expansión fueron $(10.2, 9.6 \text{ y } 87) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ respectivamente en un rango de 25 a 1500°C.

Se calculó la expansión térmica para diversos especímenes de alúmina sinterizada, con diferentes contenidos de alúmina, cuando la temperatura variaba de 73 a 273°K, (En esta región el coeficiente de expansión térmica fue de $2 \text{ a } 4 \times 10^{-6}$ y a 373°K de $6 \text{ a } 8 \times 10^{-6}$), el espécimen con casi 100% de alúmina tuvo el más alto coeficiente de expansión térmica y el más bajo coeficiente lo presentó el espécimen con menor contenido la misma. El coeficiente de expansión no fue afectado por el tamaño del cristal o por las técnicas de fabricación. Los ejemplos mostraron estabilidad en peso y parámetros de red, pero desarrollaron expansión permanente cuando se calienta arriba de 1500°C. Un ambiente oxidante durante el calentamiento inicial causa una expansión permanente y corresponde a los más altos valores para el coeficiente, de modo semejante, una atmósfera reductora causa una contracción permanente y bajos valores para el coeficiente. Un ladrillo con 99% de Al_2O_3 tiene una expansión lineal de alrededor de 1.2 % para 1300°C.

CONDUCTIVIDAD TERMICA

La conductividad térmica de alfa alúmina es relativamente alta para materiales cerámicos, lo cual ayuda a explicar que sean tan resistentes a choques térmicos.

La variación de la conductividad térmica, en alúmina, con la temperatura se comporta de manera similar a la de los dieléctricos. Aparentemente la conducción del calor se lleva a cabo principalmente por vibración de la celda de los cristales en unidades cuantificadas llamadas fonones.

Se encontró un pico de muy alta conductividad, alrededor de 15 cal/seg cm °K para zafiro cristalino a cerca de 40°K. El valor de conductividad térmica a 1000°C fue de 0.018 cal/seg cm °F.

Se sabe que la conductividad térmica de alúmina sinterizada decrece significativamente conforme el tamaño de grano fue decreciendo de 10 a 4 a 2 micras a temperatura de 100 a 1000°C.

A bajas temperaturas en los cuerpos porosos, los poros vacantes o llenos de gas dan una más baja conductividad térmica en comparación con cuerpos sin poros.

La conductividad térmica se incrementa cuando aumenta el contenido de alúmina de 0.0034 cal/seg cm °C a 150°C para 60% de Al₂O₃ hasta 0.0137 para 99% de Al₂O₃.

DIFUSIVIDAD TERMICA

La difusividad térmica es definida como el radio de la conductividad térmica por el producto de calor específico y densidad.

La difusividad térmica en alúmina se determinó como sigue: 0.091 cm²/seg a 25°C, 0.0063 a 1500°C y 0.0294 a 1800°C.

TABLA 2.2
PROPIEDADES TERMICAS

Propiedad	Valor	
Punto de fusión $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2051.0 \pm 9.7°C	
Punto de ebullición $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3530°C (3800 \pm 200°K)	
Presión de vapor	T °K	Atm
	2309	8.7×10^{-6}
	2325	1.03×10^{-5}
	2370	1.66×10^{-5}
	2393	1.68×10^{-5}
	2399	2.15×10^{-5}
	2459	3.78×10^{-5}
	2478	5.81×10^{-4}
	2487	9.10×10^{-5}
	2545	2.00×10^{-4}
2565	1.29×10^{-4}	
2605	1.91×10^{-4}	
Calor de formación a 298.16°K	Kcal/mol	Entropía a 298.16°K Kcal/mol
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-612.8
$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-609.4	
Fase amorfa	-304.2	
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-471.8	23.15
$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	8.43
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-400.4	12.16
Entalpía (E+PV) en Kcal/mol $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-5.3 Kcal/mol a 705°C	
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\Delta H_{298.16^\circ\text{K}}^\circ$)	$0.03550922T - 4.0884 (10^{-7})T^2 - 11.23206 \log_{10}T + 19.63341$ (a)	
	$0.03549846T - 3.9085 (10^{-7})T^2 - 11.2306 \log_{10}T + 17.23778$ (b)	
	$0.03031602T + 8.3979 (10^{-7})T^2 + (2.81406 \times 10^3/T) - 12.87764$ (c)	

TABLA 2.2
CONTINUACION

Propiedad	Valor	
Calor específico (cal/g°K) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$0.2694 + 6.43 \times 10^{-4}t$ (d) 0.2855 a 25°C	
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$0.348264 - 8.019 \times 10^{-6}T - 47.8423/T$ (d,e)	
	°K	cal/g°K
	400	0.22545
	500	0.24857
	600	0.26372
	700	0.27431
	800	0.28205
	900	0.28789
	1000	0.29240
	1100	0.29595
	1200	0.29877
	1318	0.2783
	1510	0.3364
	1660	0.3814
	1787	0.4196
	2575	0.4680
Difusividad (cm ² /seg) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	°C	cm ² /seg
	25	0.091
	100	0.055
	200	0.043
	400	0.024
	800	0.018
	1000	0.015
	1500	0.0063 a 0.0108
	1600	0.0106 a 0.0184
	1700	0.0130 a 0.0224
	1800	0.0170 a 0.0294
Calor de fusión (Kcal/mol) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	26.00 a 298.16°K	
Calor de sublimación (Kcal/mol) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	456.0 a 298.16°K	

TABLA 2.2
CONTINUACION

Propiedad	Valor			
Calor de vaporización (Kcal/mol) α -Al ₂ O ₃	150.10 a 1950°C 443.0 a 25°C 729.0 a 2220-2333°C en vacío			
Expansión térmica lineal (X 10 ⁻⁶ /°C) α -Al ₂ O ₃	Monocrystal			Policristalina
	Rango de temp. °C	Orientación 0°	Eje C 90°	
	-273 a 0	1.95	1.65	1.89
	-73 a 0	4.39	3.75	4.10
	0 a 127	6.26	5.51	6.03
	327	7.31	6.52	6.93
	527	7.96	7.15	7.50
	927 (f)	8.65	7.80	8.08
	1127	8.84	7.96	8.25
1327	8.98	8.12	8.39	
1527	9.08	8.20	8.49	
1727	9.18	8.30	8.58	
β -Al ₂ O ₃	25 a 200°C – 5.1 a 5.7 X 10 ⁻⁶ /°C 600 a 700°C – 6.0 a 7.6 X 10 ⁻⁶ /°C			
Conductividad térmica (cal/seg cm °C) α -Al ₂ O ₃ (densa)	Temperatura °C		Cal/seg cm °C	
	-263		3	
	-253		9	
	-233		14	
	-223		12	
	25		0.086	
	100		0.069	
	300		0.038	
	500		0.025	
	700		0.018	
	900		0.015	
	1100		0.014	
	1300		0.014	
	1500		0.013	
1700		0.014		
1900		0.015		

TABLA 2.2
CONTINUACION

Propiedad	Valor	
Conductividad térmica (cal/seg cm °C) α -Al ₂ O ₃ (23.4% de porosidad)	Temperatura °C	Cal/seg cm °C
	25	0.055
	100	0.049
	300	0.029
	500	0.018
	700	0.013
	900	0.012
α -Al ₂ O ₃ (48.7% de porosidad)	1100	1.008
	25	0.0397
	100	0.0312
	300	0.0191
	500	0.0104
	700	0.0070
	900	0.0062
1100	0.0070	

(a) Rango 400 a 1200°K

(b) Rango 678 a 1330°K

(c) Rango 1290 a 1673°K

(d) $T = \text{°Kelvin} = 273.16 + \text{°C}$; $t = \text{°Centígrados}$

(e) Rango de ecuación 400 a 1200°K

(f) Dato obtenido por extrapolación

Ref. [Gitzen, 1970]

2.1.4.- PROPIEDADES ELECTRICAS DE LA ALUMINA

INTRODUCCION

Las notables propiedades de aislamiento eléctrico de la alúmina fueron aplicadas primero en el desarrollo técnico de alúmina sinterizada como aislante de las bujías. Se preparó un aislante cuya composición fue substancialmente alúmina pura. Un criterio común para calcular la resistividad fue la determinación de la temperatura T_e en la cual la resistencia de un cubo de aislante de un centímetro decrece un megohm. Otras mediciones eléctricas significativas en su mayoría en aplicaciones de alta frecuencia son la determinación de la constante dieléctrica, factor de potencia, factor de pérdida y la intensidad dieléctrica o voltaje de ruptura.

Las excelentes propiedades aislantes de la alúmina son particularmente dependientes de su gran refractividad, sobresaliente fuerza e inercia química de los componentes.

CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE LA ALUMINA

Algunos investigadores determinaron la variación en las propiedades eléctricas de la alúmina con el cambio de la temperatura, tanto del espécimen monocristalino como el policristalino. Se clasificó el corindón como un aislante a temperatura ambiente, y un conductor electrolítico a altas temperaturas, mostrando una notable polarización. Posteriores investigaciones, fueron emprendidas con una marcada variación en pureza, porosidad, historia térmica, condiciones de ambiente durante la prueba (aire, vapor de agua, vacío), métodos de prueba (AC, DC), entre otros. Por lo tanto es bastante comprensible el porqué los datos de diferentes investigadores muestran grandes diferencias para el alfa alúmina monocristalino y policristalino (figura 2.1)

La conductividad dada en $(\text{ohm cm})^{-1}$ es el recíproco de la resistividad. Cuando el logaritmo de la conductividad eléctrica es graficado contra el recíproco de la temperatura absoluta, generalmente se obtiene una línea recta, la pendiente de ésta es proporcional a la energía de activación.

A temperatura ambiente la conductividad de la alúmina es extremadamente baja, alrededor de $10^{-17} (\text{ohm cm})^{-1}$. En común con otros aislantes, la conductividad aumenta con el incremento de la temperatura. A temperaturas elevadas el aislante adquiere las características de un semiconductor. La energía de activación reportada varía de alrededor de 0.25eV a más de 5eV, aunque generalmente se tiene un valor de 2.8eV.

La resistencia eléctrica de la alúmina sinterizada a temperaturas elevadas se incrementa con el aumento de oxígeno en la atmósfera, y puede concluirse que la conducción es un proceso de oxidación. Se midió la resistencia eléctrica en vacío de alúmina muy pura (menos de 0.03% de impurezas totales) el cual tuvo un sinterizado al vacío, comparando los resultados de mediciones hechas en especímenes menos puros (alrededor de 0.065 de pureza) que tuvieron un sinterizado en horno de gas. El material puro tuvo una curva lineal con una energía de activación de 2.5eV. Los especímenes de menor pureza produjeron una curva que exhibe un cambio en alrededor de 1100°C. A menos de 1100°C la energía de activación fue de 2.38eV; a una temperatura de 1100°C ésta fue de 2.5eV; la conductividad a más de 1100°C fue designada intrínseca (depende principalmente de la temperatura) que implica una semiconducción substancialmente por la transferencia del electrón. La conducción intrínseca generalmente con impurezas controladas, se cree que ocurre a menos de 1100°C. Se describió la conducción como iónica a temperaturas menores de 830°C, y electrónica a altas temperaturas.

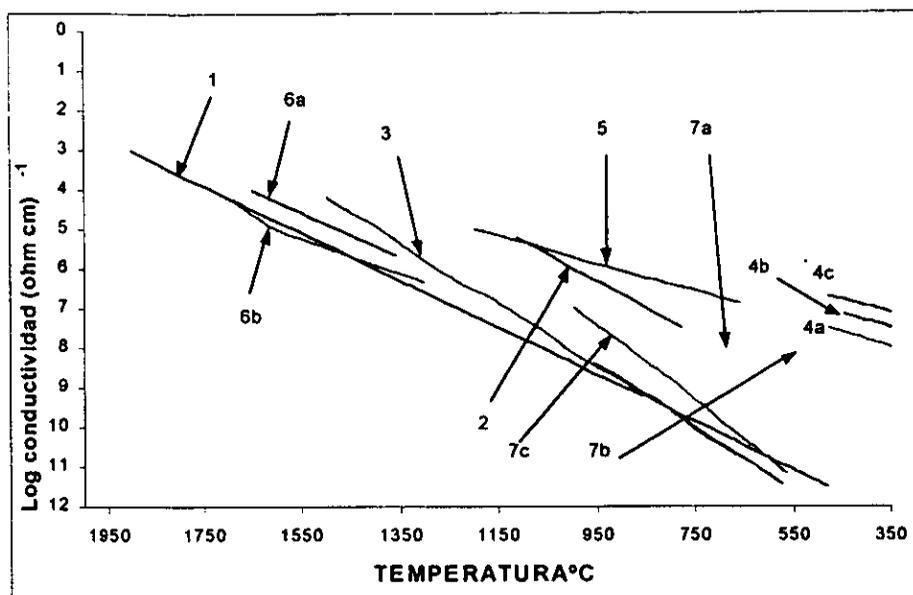


Figura 2.1.- Variación de la conductividad con la temperatura.

- (1) zafiro monocristalino de Linde Air products.
- (2) zafiro monocristalino hecho por Wactman recocido a 1800°C por cuatro horas, probado en aire.
- (3) Heldt, alúmina sinterizada en vacío con 99.97% de Al_2O_3 , probado en vacío.
- (4) Hartmann; alúmina, a, b, c, son pruebas repetidas en vacío, incrementando la conductividad.
- (5) Henster, alúmina con porosidad de 27%, espécimen con tratamiento ácido, probado en aire.
- (6) Pappis, moldeado isostático de polvos de alúmina Linde, sinterizado a 1900°C por 7 horas con 3% de porosidad; (a) en oxígeno a una atmósfera; (b) en oxígeno a 10^{-5} atmósferas.
- (7a) Coors Porcelain Company, alúmina AD-995.
- (7b) Coors Porcelain Company, alúmina AD-85.
- (7c) Coors Porcelain Company, alúmina AD-99C.

Se investigó el efecto del aire y vacío en la resistencia. Cuando la alúmina fue removida del vacío y envejecida en el aire la resistencia decrece, siendo menor en alta humedad. A temperatura ambiente, la resistencia en aire fue de 10^9 ohms, a 10^{-1} mmHg es de 10^{12} ohms, y en vacío seguido de calentamiento a 1500°C , y enfriado a temperatura ambiente, fue de 10^{14} ohms.

Se midió la conductividad eléctrica de alúmina policristalino y el monocristalino en un intervalo de temperatura de 1300 a 1750°C , y en oxígeno con una presión parcial de 1 a 10^{10} atmósferas. A una atmósfera la energía de activación fue de 2.97eV y una conductividad de tipo p; con 10^{-5} atmósferas la energía de activación fue de 2.62eV con una temperatura menor de 1627°C teniendo 5.5eV como máximo, obteniéndose una conductividad del tipo intermedio; y a 10^{-10} atmósferas la energía de activación fue de 2.84eV a menos de 1627°C y 5.8eV como máximo, siendo la conductividad del tipo N. Se concluyó que la conductividad del α -alúmina no es el resultado de un proceso simple en un extenso intervalo de temperatura y de presión parcial de oxígeno.

El interés en β -alúmina como electrolito sólido es que los iones de Na^+ son muy móviles a temperatura ambiente y mayores. Otros cationes pueden ser intercambiados por los iones Na^+ teniendo buena movilidad.

La β -alúmina es un conductor bidimensional. Los iones alcalinos son capaces de moverse libremente dentro del plano de conducción pero no pueden penetrar al bloque de espinela. La conductividad es mayor y la energía es menor para los iones de sodio y iones de plata en la β -alúmina. Con el incremento de tamaño del catión (K^+ , Tl^+), la conducción llega a ser más difícil, los cationes mayores no puede moverse con facilidad dentro de los planos de conducción. Los iones Ag^+ y Na^+ parecen tener el tamaño óptimo, aunque es pequeño el Li^+ β -alúmina tuvo alta energía de activación y baja conductividad. En este

caso, los iones Li^+ parecen ocupar sitios en las paredes del plano de conducción; siendo Li^+ pequeño, es un catión altamente polarizado.

Un comportamiento simple en la β -alúmina es característica de los electrolitos sólidos en general y también de muchos óxidos complejos, silicatos, etc., los cuales no son particularmente conductores iónicos. Es un notable hecho que muchos materiales con estructuras monocristalinas, tales como NaCl, exhiben una conducta compleja de conductividad mientras que los materiales con estructuras complejas y estequiométricas, tales como β -alúmina exhiben un comportamiento de conductividad simple. Esta conducta simple es observada independientemente de la magnitud de σ (conductividad eléctrica), la β -alúmina tiene un valor de σ (conductividad eléctrica) a 300°C de $10^{-1}\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, y a 180°C un valor de $10^{-8}\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [West, 1992].

CONSTANTE DIELECTRICA Y FACTOR DE PERDIDA DE LA ALUMINA

La constante dieléctrica (k) o la permitividad relativa de materiales aislantes cristalinos se caracteriza por la combinación electrónica, iónica, y la orientación del dipolo que causa la polarización del aislante en un campo eléctrico. Para un campo alterno, la polarización muestra una retardación de fase de la carga de corriente.

Un método común para medir la constante dieléctrica es por sustitución de la forma geométrica específica en el puente capacitivo del circuito.

La constante dieléctrica y el factor de pérdida dieléctrico son importantes en la alúmina cerámica usada principalmente en elementos de aislamiento electrónico, capacitores y ventanas transparentes de radar [Singer, 1971].

Los valores obtenidos de constante dieléctrica fueron de 20.6 para la alúmina amorfa hidratada y para la α -alúmina monohidratada, 9.4 para beta alúmina hidratada, y 8.7 para α -alúmina hidratada. Calentando, el valor se incrementa o decrece en la dirección de 12.3

El promedio de la constante dieléctrica se encuentra entre 8.4 y 8.9 para varios tipos comerciales, nominalmente con 95% Al_2O_3 en el intervalo de temperatura de 250 a 850°C.

INTENSIDAD DIELECTRICA

La intensidad dieléctrica es el máximo gradiente de potencial que puede existir en un dieléctrico sin que ocurra el rompimiento eléctrico. Se obtuvo un valor $2 * 10^6$ v/cm (5000v/mil) para la intensidad dieléctrica de alúmina a 50cps. Se midió la ruptura de películas delgadas de 100 a 2000Å de espesor con un pulso rectangular de 30 microsegundos. Las mediciones a 198, 300 y 373 K dieron un voltaje de ruptura de $1.36 * 10^7$, $1.62 * 10^7$, y $1.85 * 10^7$ v/cm, respectivamente.

Un incremento en el área de los cristales individuales de mas de 0.02 mm^2 (140 micras de diámetro) incrementa el voltaje de ruptura de 70 kv/cm (175v/mil) a 170 kv/cm (425 v/mil).

El aislante eléctrico de alta alúmina fabricado comercialmente obtuvo un valor de intensidad dieléctrica de alrededor de 200 a 600 v/mil, dependiendo en la composición de alúmina y en el grado de sinterización.

2.1.5.- PROPIEDADES OPTICAS DE LA ALUMINA

INDICE DE REFRACCION DE LA ALUMINA

La fase de alúmina pura, en general, aparece como incolora o polvos blancos. A excepción del corindón artificial, ninguno esta disponible comercialmente en monocristal de tamaño suficiente para su uso en componentes de instrumentos ópticos. El índice de refracción es usado como forma de identificación de las diversas fases de alúmina [Singer, 1971].

Algunas de las fases de alúmina calcinada e hidratadas tienen buena opalescencia o propiedades de pigmentación ocultas, por este motivo tiene un mayor índice de refracción que el promedio. Otros factores, característicos de todos los polvos, también afectan significativamente las propiedades de pigmentación. La reflectancia máxima es generalmente alcanzada con un tamaño de partícula de 0.4 a 0.7 micras, el máximo brillo del color es alcanzado con partículas de alrededor de 5 micras. La alúmina trihidratada, con un índice de refracción de 1.57 a 1.58, no tiene una pronunciada opacidad en el medio usual de suspensión para pigmentos.

El corindón sintético está disponible en tamaños de dos pulgadas o mayores para usarse en ventanas, lentes, y otros equipos ópticos en el cual la transparencia y un moderado índice de refracción son significativos, y para su uso en altas temperaturas o en donde se involucra la acción abrasiva o corrosiva.

Se midió el índice de refracción de zafiro con cierta longitud de onda variando el índice de refracción de 1.8336 con una longitud de onda de 0.2652 micras, a un índice de refracción de 1.5864 con una longitud de onda de 5.577 micras para el rayo ordinario, corregido a 24°C.

El índice de refracción y dispersión de luz por un material dieléctrico es explicado en términos del movimiento de dipolo eléctrico. El material dieléctrico contiene portadores de carga que puede desplazar o retardar las ondas de luz. La interacción de la radiación dieléctrica y la electromagnética causa un incremento en el índice de refracción con la disminución de la longitud de onda en el intervalo visual (dispersión normal), pero decrece en la región de la frecuencia natural donde ocurre la resonancia (dispersión anómala), la aplicación de un esfuerzo (debido a la tensión) incrementa el índice de la alúmina cuando es perpendicular a la dirección del esfuerzo, y disminuye cuando es paralela a la dirección del esfuerzo. El corindón es relativamente incompresible, alrededor de 9% a 300 kbars [Gitzen, 1970].

TRANSMISION, EMISIVIDAD, Y ABSORCION DE LA ALUMINA

Se derivó la constante óptica del corindón con valores de reflectancia en la región de 0.67 a 3.3 micras. Se atribuyeron los grandes cambios observados de la reflectancia de alúmina sinterizada y otros óxidos sinterizados en temperaturas menores de 1550°C a la pérdida de trazas de agua, decreciendo la rugosidad de la superficie (aumento de reflectancia), y la disminución del espécimen (disminución de reflectancia). La rugosidad superficial y porosidad fue la principal causa de las grandes discrepancias en los valores reportados de emisividad de la alúmina, pero la variación de rugosidad superficial de 20 μ pulgadas a 200 μ pulgadas, y una variación de porosidad de 9.7% a 30% afecta la emisividad solo ligeramente.

Los primeros investigadores determinaron la emisividad de polvos policristalinos y estructuras masivas usadas en aislantes térmicos. Se mostró que la emisividad total de la alúmina va disminuyendo de 98% a temperatura ambiente, 80% a 400°C, 50% a 750°C,

30% a 1000°C y 18% a 1600°C. La alúmina policristalina tuvo una sustancial emisividad a elevadas temperaturas, especialmente en la longitud de onda azul, la cual fue atribuido a que el centro de la emisión se localiza en los límites del cristal. Se estableció la relación entre la emisividad y el decremento en el tamaño de cristal, la emisividad se incrementa en un tamaño crítico de 1 a 2 micras. A elevadas temperaturas, la emisividad total fue de alrededor de 10% del cual se concluyó que la alúmina es sustancialmente un cuerpo blanco. El rubí es transparente a temperatura ambiente, pero es casi un cuerpo negro a altas temperaturas, teniendo una emisividad de 80% a 1100°C. Es notable que la emisividad monocromática a 0.655 fue de 15% a una temperatura de 1000 a 1600°C.

La transmisividad de zafiro fue independiente de la temperatura mas allá de 3 micras de longitud de onda dentro del intervalo de temperatura de 30 a 1200°C. La transmitancia fue de casi 99% a 2 micras para especímenes de un espesor de 2mm, descendiendo gradualmente a casi 97% a 3.6 micras, después del cual es dependiente de la temperatura. Se obtuvo una emisividad de casi 75% en zafiro de 3 mm de espesor, substancialmente sin cambios dentro de la región infrarroja de 1.0 a 4.4 micras. El zafiro es altamente transparente en la región de 100 a 250 micras, con un descenso de transmisividad hasta un valor de cero cerca de 110 micras.

FOSFORESCENCIA, FLUORESCENCIA, Y TERMOLUMINISCENCIA

La alúmina pura no es fluorescente ni fosforescente. La termoluminiscencia, es inducida por la irradiación con rayos gama, depende de la cantidad de hidratación y la estructura del cristal. Se encontró que la intensidad aumenta con la temperatura de calcinación. Se aplicó este método en la investigación de defectos en el arreglo cristalino en la alúmina cerámica,

los cuales son influenciados por impurezas. Curvas de brillo fueron obtenidas en discos de alúmina conteniendo menos de 100ppm de impurezas, preparado por disolución de aluminio metálico de pureza de 99.999% en HCl, precipitado con NH_4OH , y calcinado a 1300°C , el producto de alta pureza fue molido (en recipientes de plástico con esferas de poliestireno), secado por prensado y calentado de 1850 a 1960°C en aire. Se halló que las impurezas iónicas no son solo un instrumento para crear un anión y catión libre, sino también para actuar directamente como sitios para atrapar electrones o por captura en huecos positivos. Los electrones atrapados parecen ser la principal medio para la termoluminiscencia.

ESPECTRO OPTICO DE LA ALUMINA

Se aplicó la espectroscopia de infrarrojo en el análisis del mineral de bauxita, mostrando cuatro distintas fases de alúmina hidratada; la bohemita, gibbsita, bayerita, y diáspora las cuales poseen un grupo hidroxil, con diferentes patrones de absorción de O-H en la región de tensión y deformación, lo que permite su identificación. El patrón infrarrojo de O-H observado en los hidratos puros fue usado en la identificación de la composición de la fase en una variedad de minerales de bauxita y de arcillas con diáspora. Se investigó la absorción de gibbsita durante la deshidratación térmica, la absorción de gibbsita y el análogo de deuterio, $\text{Al}(\text{OD})_3$ en la región del espectro de 2.7 a 23.8 micras. Las bandas de 9.9 , 10.5 y 11 micras gradualmente pierden intensidad durante la deshidratación y desaparece con una estructura menor de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La banda de 9.35 de bohemita muestra primero a $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, y la banda 8.7 a $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Con un calentamiento mayor de las condiciones anhidras (500°C), el espectro se vuelve más tenue alrededor de 8 micras y más absorbitiva mas allá de 11 micras. El espectro conserva las características de bohemita

disminuyendo de intensidad cuando se tiene $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$, pero cuando se tiene $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ los vestigios de la banda O-H desaparece. Se concluyó que el enlace Al-O fue parcialmente covalente.

COLORACION EN LA ALUMINA

El alumbre tuvo aplicación desde tiempos ancestrales como mordente para fijación de tintes nativos y en el desarrollo de brillo. Las sales básicas de aluminio, hidróxido de aluminio gelatinoso, y alúmina Bayer trihidratada parcialmente deshidratada sirven como un efectivo portador para fijar fuertemente tintes orgánicos. La intensidad de fijación del tinte es muy débil en alúmina Bayer hidratada y en bohemita hidrotérmica, pero alcanza una activación máxima alrededor de 350°C a 400°C , y entonces gradualmente decrece y prácticamente desaparece al convertirse en α -alúmina. Esta forma de alúmina de gran superficie además adsorbe y fija las sales solubles del colorante metálico (Fe, Co, Cr, etc.) por precipitación de hidróxidos y óxidos de superficie activa.

Pigmentos cerámicos térmicamente estables son producidos por calentamiento de mezclas de los colorantes de óxidos metálicos con alúmina a temperatura suficiente para obtener color, aparentemente por solución sólida.

La formación de espinela es un método efectivo para obtener una gama de colores brillantes de los óxidos metálicos, estos se usan en tinturas cerámicas y pigmentos. Algunos de los colores obtenidos directamente con la alúmina espinela incluyen: $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, azul oscuro; $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, verde claro; $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, negro; $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, azul; ; $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, violeta. La sustitución parcial de estos con espinela producida con otros óxidos metálicos bivalentes y trivalentes incrementa el espectro de color.

Se investigaron varios colores incluyendo cromo alúmina rosa. A temperaturas de calcinación de 1300°C con 3% de dicromato de potasio, algunas composiciones exitosas (concentraciones dadas en partes) fueron las siguientes, rosa obscuro, Al₂O₃ 20, ZnO 40, y Be₂O₃ 40; rosa obscuro, Al₂O₃ 20, ZnO 40, y Be₂O₃ 20, y SiO₂ 17.23; rojo ladrillo, Al₂O₃ 60, CaO 20, y Be₂O₃ 20. El azul mate contiene la composición Al₂O₃ 64.5, ZnO 32.25, y CoO 3.25, siendo calentado a 1200°C.

2.1.6.-PROPIEDADES QUIMICAS DE LA ALUMINA

El comportamiento químico de alúmina de interés cerámico general incluye la resistencia de alúmina sinterizada al ataque de varios reactivos, particularmente a altas temperaturas, incluyendo fenómenos químicos que ocurren arriba de 1000°C. En el diagrama de fase las regiones con elevada cantidad de alúmina son de particular interés en la interpretación de la influencia de aditivos en el comportamiento del material sinterizado y propiedades refractarias de alúmina policristalina.

REACCIONES QUIMICAS HUMEDAS DE ALUMINA SINTERIZADA

La alfa alúmina impermeable policristalina fue marcadamente resistente a la corrosión química húmeda, sólo se disuelve cuando se encuentra en una mezcla de ácidos calientes finamente dividida. Como una regla, las fases más pobres en alúmina y las alúminas hidratadas mostraron incremento en la reactividad química y decremento en la densidad. Los ácidos H₂SO₄, HCl, HNO₃, H₃PO₄ y una solución de NaOH disolvieron sólo 0.02% de un crisol de 30x35 mm en un tiempo de 6 horas.

Se han realizado experimentos para alúmina sinterizada, con referencia a la resistencia al ataque, donde se intentó demostrar su conveniencia en contenedores y crisoles, para reacciones térmicas.

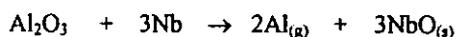
Los crisoles perdieron un poco de peso en calentamientos sucesivos y en muchos casos después del tratamiento con ácido y varios calentamientos se quebraron, como resultado de un ataque intercrystalino. En general, el ataque por óxidos alcalinos es muy agresivo, pero el óxido de sodio puede muy bien ser contenido en alúmina hasta 1350°C.

REACCIONES DE LOS ELEMENTOS QUIMICOS CON ALUMINA

Se estableció que, a más de 500°C, el litio fundido ataca a la alúmina agresivamente; el potasio en un menor grado y el sodio en grado todavía menor.

El aluminio forma Al_2O con alúmina a 1100°C y AlO a 1600°C. El carbón reduce a la alúmina al carburo Al_4C_3 a 1310°C y a 2400°C se completa la conversión. El hidrógeno y el fluoruro atacan a la alúmina sinterizada a 1600 y 1700°C respectivamente. El tantalio reacciona sólo ligeramente con alúmina fundida en vacío o en atmósfera inerte libre de agua.

La principal reacción entre el niobio y la alúmina es:



y las reacciones secundarias son:



y



En ciertos casos la alúmina forma soluciones sólidas, que presentan la forma general $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot \text{XAl}_2\text{O}_3$, bajo condiciones muy drásticas de temperatura como se menciona a continuación:

Con berilio a 1800°C forma $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$

Con bismuto a más de 1400°C forma $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$

Con cerio a 800°C forma $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$

Con fierro a 1750°C forma $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Con vanadio a 500°C y gama alúmina forma $\text{V}_5\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

2.2.- APLICACIONES

De la producción total del mineral bauxita, el 85% se usa para aplicaciones metalúrgicas, 5% en aplicaciones no metalúrgicas y sólo el 10% es empleada para aplicaciones no metálicas en forma de diversas alúminas. Numerosos grados de alúmina de alta pureza son manufacturados a partir de este mineral, incluyendo alúmina hidratada, activada, de baja alcalinidad, y fundida.[Alcoa World Alumina and Chemicals, 1997]

Los principales mercados, en la industria cerámica, para alúmina son refractarios, abrasivos y cerámicos.

Los refractarios con base de alúmina son usados virtualmente en todas las industrias, incluyendo la ferrosa, cerámicos, vidrios, química, refinera, automotriz, etc. La industria de los refractarios es la industria no metalúrgica más grande que consume alúmina. Las alúminas tabular, sinterizada y fundida son los principales compuestos a partir de los cuales se elaboran los refractarios de extra alta alúmina.

La alúmina se usa en escapes de titanato de aluminio para motores Porsche. Otros usos automotrices para cerámicos estructurales de alúmina son bombas mecánicas para agua de mar, compresores de aire acondicionado, tableros más durables para circuitos de microprocesadores y sustratos para convertidores catalíticos.

La alúmina también es aprovechable en la industria automotriz como un refuerzo en Compuestos con Matriz Metálica (MMC) de aluminio y magnesio. Estos materiales parecen ser la próxima generación de materiales estructurales para vehículos de peso ligero, incluyendo el sistema de frenado, eje de conducción, cilindros y bloques de motor.

El producto de la más alta calidad es indispensable para aplicaciones como sustratos electrónicos y vidrios con despliegue de cristal líquido (LCD), estos últimos son usados en pantallas y monitores para computadoras y televisores portátiles [McZura et-al, 1996].

En la figura 2.2 se aprecian con detalle las diferentes aplicaciones de las alúminas obtenidas por el proceso Bayer.

2.2.1.- ALUMINA EN REFRACTARIOS

INTRODUCCION

La alúmina presenta gran refractividad, además es de los óxidos más estables en la atmósfera, siendo uno de los más baratos y accesibles en forma pura.

Los refractarios hechos de bauxita calcinada o diáspora pueden ser clasificados como refractarios de alto contenido de alúmina, se distinguen de los refractarios de extra alta alúmina hechos de alúmina sinterizada densa (alúmina tabular) o de alúmina granular fundida. Los refractarios de alúmina que contienen 80% de Al_2O_3 y del que se acerca al 90% de Al_2O_3 pueden ser hechos de bauxita. Es poco económico rebajar la bauxita o alúmina Bayer para obtener refractarios de bajo contenido de Al_2O_3 , en vista de las excelentes propiedades alcanzadas con un bajo contenido de fundente en refractarios de alta alúmina.

REFRACTARIOS DE ALTA ALUMINA

Los refractarios de alúmina fundida son preferiblemente usados cuando se tiene alta temperatura y en apoyos de gran carga (muelles y soportes). El corindón tiene alta resistencia a toda la escoria común. Se calentó una mezcla moldeada de alúmina hidratada con 7 a 30% de arcilla no calcinable conteniendo de 60 a 75% de SiO_2 a temperaturas arriba de $1260^{\circ}C$. Se adicionó suficiente arcilla que contribuye con el 2 a 8% de SiO_2 al cuerpo calentado, compuesto de granos de alúmina fundida. La fuerza flexional fue más alta que cuando el ladrillo es hecho de granos de alúmina fundida pura.

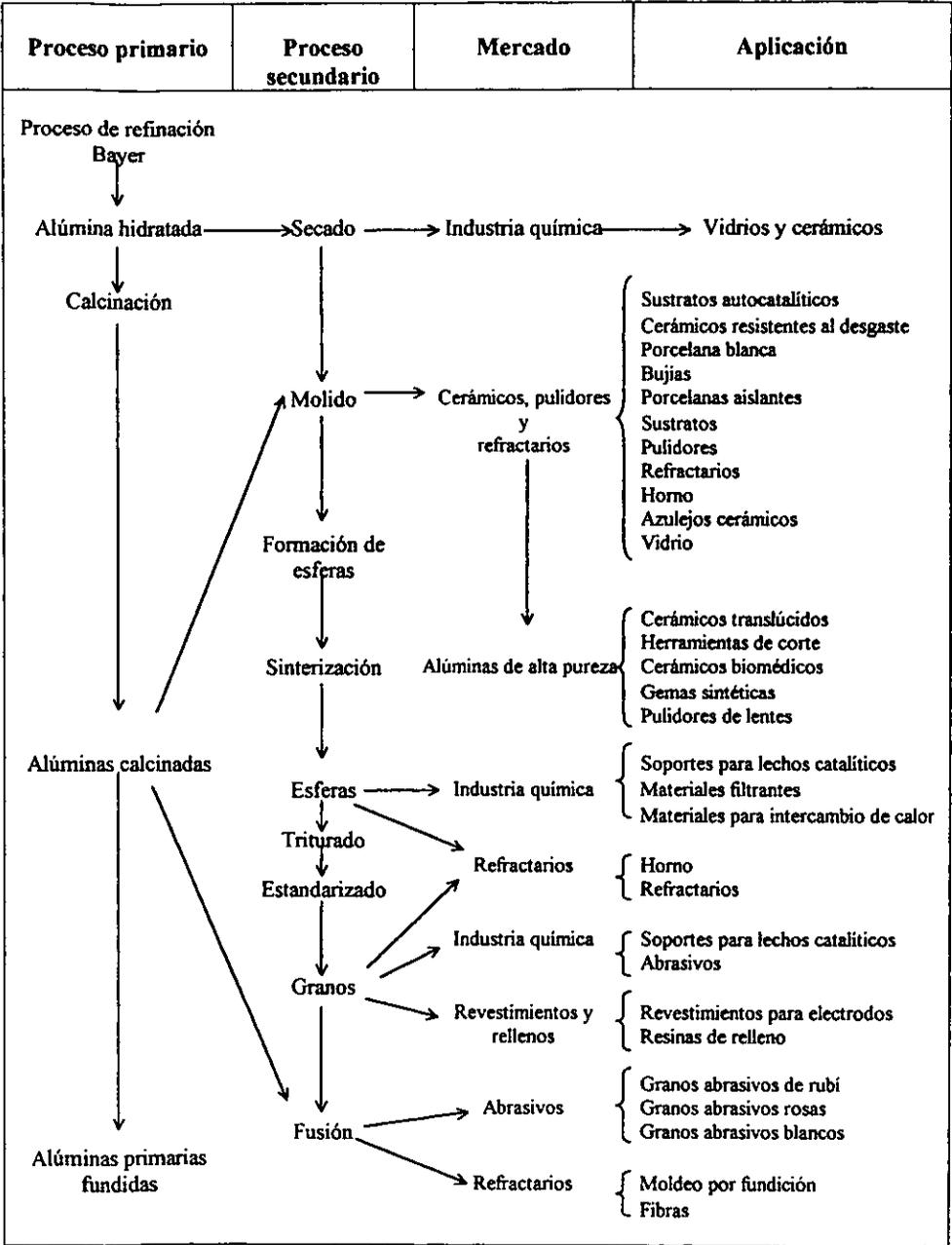


Figura 2.2
[McZura et-al, 1996]

Se usaron refractarios de alta alúmina de silimanita (fibrolita $\text{SiO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}$), mullita, y mullita-corindón para revestimientos de altos hornos. Este revestimiento tuvo una baja porosidad y baja penetración de gas teniendo un volumen estable de 1550 a 1600°C.

Se obtuvieron refractarios de carburo de silicio revestido con alúmina u óxidos de hierro y alúmina como capa protectora. Se evaluaron casi 140 marcas de ladrillos de alta alúmina con un contenido de 60 a 99% de Al_2O_3 incluido el ladrillo de mullita. Los resultados que muestran muchas marcas de ladrillos de alta alúmina no fueron buenos como algunas marcas de ladrillos de arcilla refractaria actualmente disponibles [Austin, 1988].

Los refractarios de espinela fundida moldeada conteniendo beta alúmina fueron desarrollados para usarse en contacto con magnesio metálico fundido. Los refractarios se prepararon de aluminio metálico, sosa comercial, y magnesita calcinada baja en sílice. La alcalinidad requerida fue de alrededor de 6 veces la cantidad de sílice presente. Los refractarios de espinela resisten bien el Fe_2O_3 fundido en horno de hogar abierto. Una pequeña cantidad de Fe_2O_3 previene peladura o agrietamiento del refractario.

Los refractarios de mullita fundida moldeada, producida a partir de bauxitas que contienen óxido de hierro tienen uso en ciertas zonas de hornos que contiene baño de vidrio. Una composición conveniente contiene de 70 a 80% de mullita, 12% de corindón y de 13 a 18% de vidrio.

Se discutió el uso de refractarios moldeados por fusión y otros tipos de refractarios para la construcción de hornos de vidrio. Los refractarios moldeados por fusión compuestos de β -alúmina contienen alúmina saturada con sodio. Este tipo de refractarios tuvo una excelente resistencia al choque térmico, refractividad, resistencia alcalina, y baja conductividad térmica. Se tienen las desventajas de baja resistencia abrasiva y pobre

resistencia a remanentes de lotes fundidos. Su uso fue recomendado en revestimientos en las puertas de entrada de alimentación.

ARCILLA ENLAZADA CON ALUMINAS REFRACTARIAS, REFRACTARIOS DE MULLITA

Los refractarios de alúmina-sílice aumenta en refractividad con el aumento del contenido de alúmina.

Los refractarios enlazados con arcilla con alto contenido de alúmina, son preparados de arcillas con diáspora, pero con el agotamiento de los depósitos de Missouri, se hizo necesario recurrir a la bauxita calcinada y alúmina de plantas tipo Bayer, calcinada, sinterizada y aluminas fundidas.

La mullita impura es preparada por calcinación en horno rotatorio de cianita (distena $\text{SiO}_4\text{-Al}_2\text{O}$) nativas de India y Africa. La mullita pura de cristal fino es preparado por sinterizado en una razón estequiométrica de, $3\text{Al}_2\text{O}_3$ con 2SiO_2 , o preferentemente con un exceso insignificante de Al_2O_3 , usando alúmina Bayer calcinada y caolin de conveniente pureza [Cheremisinoff, 1990].

Se prepararon refractarios conteniendo mullita obtenida de alúmina Bayer grado técnico y de varios tipos de arcillas rusas. Los refractarios de mullita que contienen alrededor de 60% de Al_2O_3 fueron preparados por molido en húmedo de alúmina de grado técnico (7.96%, SiO_2 ; 88.86%, Al_2O_3), mezclado con arcilla en la base de 58.5% arcilla con 41.5% alúmina, formando ladrillos y calentando de 1570 a 1580°C. El ladrillo prensado, es calentado a 1450°C durante 1.5 horas teniendo una disminución de 0.7%, la disminución de tamaño por recalentamiento a 1600°C fue de 0.4%, y de 1650 a 1680°C, 0.8%; la densidad

fue de 2.31 g/ml; la porosidad aparente fue de 17.8%; y la deformación inicial dentro de una carga ocurre a 1480°C [Singer, 1971].

Los refractarios de mullita tienen aplicaciones típicas en hornos de arco, calentadores industriales, crisoles de hornos, tanques de vidrio, hornos cerámicos, hornos de hierro y acero, etc., con un punto de fusión de 1820°C. La mullita tiene un alto punto de reblandecimiento, un bajo coeficiente de expansión, buena resistencia al choque térmico y erosión por escoria, insignificante tendencia a la vitrificación, alta capacidad de soportar cargas de apoyo, y neutralidad química. Se usaron mullita y circón para formar bloques de tanques por moldeo de pasta maleable.

Se recomendó el uso de ladrillos enlazados con mullita y mortero en hornos rotatorios para obtener un revestimiento monolítico refractario. El mortero fue compuesto de 90% de una mezcla pulverizada que contiene 88% alúmina y 10% arcilla, 10% arcilla en bruto y 5% de silicato de sodio (densidad de 1.45 g/ml). Se revisaron las propiedades de los refractarios de alta alúmina, usados en hornos rotatorios modernos. Los buenos refractarios del tipo no fortificado tienen un rango de 82 a 93% de mullita. Los tipos fortificados (adición de alúmina pura) contienen 70% o más de mullita (20% alfa alúmina). Las mullitas fortificadas tienen un incremento de la resistencia a la carga por soporte, y resistencia al astillamiento [Piatti, 1973].

ESPINELA Y ALUMINA-CROMITA

La alúmina reacciona con magnesita para formar $MgO \cdot Al_2O_3$, el producto final es una familia de compuestos análogos, llamados espinela, muchos de los cuales se encuentran en la naturaleza. Algunas de estas espinelas son producidas comercialmente por síntesis usando el proceso de alúmina Bayer.

La espinela ($MgO \cdot Al_2O_3$) es fabricada exitosamente por los procesos acostumbrados en cerámica los cuales son vaciado, extrusión, o prensado en frío, seguido por sinterizado de alrededor de 1650 a 1850°C para cristalizarla.

Se le atribuye a los refractarios de espinela una buena resistencia contra el óxido de hierro fundido en hornos de hogar abierto y en hornos rotatorios con cemento-ladrillo refractario para fabricar cemento portland. Después de 361 calentamientos en hornos de hogar abierto, la espinela se mantiene mejor que los ladrillos de magnesia-cromo en el techo.

Piedras preciosas monocristalinas moldeadas como barras, filamentos, y guías de filamentos, son preparadas por el proceso de fusión en flama de la espinela. Pueden ser deformados y retorcidos, después de un calentamiento hasta obtener una forma plástica.

La mezcla de alúmina Bayer y cromita nativa es también usada en refractarios. Los revestimientos de alúmina-cromita conteniendo solo de 10 a 12% de Cr_2O_3 desarrollan las mejores propiedades refractarias. El mineral de cromita conteniendo mas de 10% de SiO_2 no fue conveniente para su uso en hornos de vidrio.

Los revestimientos de cromita-alúmina tuvieron el doble de estabilidad que los ladrillos de cromita, debido a la mejor homogeneidad del material y la ausencia de uniones. Estos revestimientos aplicados sobre la base de aluminato de calcio en la zona de sinterizado de los hornos rotatorios para la manufactura de cemento proporcionan más estabilidad que la alcanzada con los revestimientos de talco.

EQUIPO REFRACTARIO

Se utilizó alúmina en la composición de recipientes refractarios y de equipo tales como cucharones, taponés, crisoles, moldes, abrevaderos, protección de tubos termoacoplados

aislantes, etc. Son también usados en intercambiadores de calor en la forma de polvos, guijarros, y esferas.

Se describió la producción de cerámicos de alúmina y alta alúmina sinterizada, incluyendo crisoles de laboratorio, recipientes de combustión y tubos pirométricos de porcelana. En muchos casos cerámicos de tamaño pequeño son hechos por moldeo de pasta maleable o extrusión, y calentado a temperaturas menores de 1700°C.

Esferas cerámicas o guijarros fueron utilizados como empaque de torres que funcionan a altas temperaturas en varias operaciones, tales como generación de vapor, recuperación de aceite, fraccionamiento de petróleo crudo, etc. La forma de esferas fue preferida para poder meter y sacar rápidamente el medio de intercambio de calor de la cámara de reacción, haciendo el proceso tan continuo como sea posible. Las propiedades requeridas del medio de intercambio es buena capacidad térmica; alta refractividad, inercia química, y buena resistencia al choque térmico y resistencia al impacto, favoreciendo a la alúmina como un adecuado medio. Se prepararon esferas de alúmina de alta pureza para cerámicos de servicio pesado en un lecho de guijarros de calentamiento, el cual sirve a una temperatura de 1930°C. El moldeo isostático fue el método preferido de formado. Se diseñó un calentador de guijarros en el cual los guijarros refractarios fueron transportados continuamente de una cámara de calentamiento a una cámara de intercambio de calor, para el propósito de precalentar aire a 1260°C o vapor a 980°C [Kirk-Othmer, 1992].

La alúmina es usada como soporte durante el calentamiento en la preparación de cajas refractarias para cocer loza. Se manufacturaron cuerpos cerámicos para usarse como soportes conteniendo mínimo 90% de Al_2O_3 , los cuales requieren calentamiento a temperaturas de por lo menos 1700°C, la masa sinterizada consiste esencialmente de 80 a 90% alúmina y el restante de circón. Se adicionó alrededor de 1% de TiO_2 a la alúmina de grado técnico (98.8% de Al_2O_3) para la preparación de tubos de diámetro pequeño y de

alrededor de 4 a 6.5 pies de longitud. Los tubos (38% de porosidad) fueron calentados a 1600°C. Se fabricaron grandes cilindros de alúmina, de 48 pulgadas de longitud, 20 pulgadas de diámetro exterior, y una pulgada de espesor para su uso en el magnético incluido en el estelerator, el cual es un dispositivo que sirve para investigaciones sobre las reacciones nucleares controladas. Consiste esencialmente en un tubo de vidrio que contiene gases ionizados y que esta rodeado por bobinas magnéticas. Los gases son llevados a temperaturas de millones de grados Kelvin por medio de la estricción del plasma. El máximo calor se contiene bien dentro de las paredes del tubo.

REFRACTARIOS PARA ALUMINIO Y OTROS USOS NO FERROSOS

Se recomendaron los ladrillos de alto contenido de alúmina (50% Al_2O_3) para hornos metalúrgicos no ferrosos. Los ladrillos con 60% de alúmina fueron usados en el hogar de tostadores y 70% de ladrillos de alúmina fueron usados en diferentes tipos de hornos principales [Piatti, 1973].

El punto de fusión de aluminio es de 660°C, pero la destrucción del refractario resulta por mojarse y por penetración del aluminio fundido, junto con oxidación y reacción térmica de óxidos tales como sílice.

Las propiedades de cerámicos de nitruro enlazado con carburo de silicio, alúmina moldeada por fusión, y cerámicos de alta temperatura, son aplicados para productos de fibras cerámicas en la industria del aluminio. Las fibras cerámicas (alrededor de 50% alumina-50% sílice) tienen buena resistencia al ataque metálico y es usado en muchas aplicaciones en metales fundidos.

AGLOMERANTE PARA REFRACTARIOS DE ALUMINA

La alúmina pura es menos satisfactoria que las composiciones de bajo contenido de alúmina en los sistemas $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ y $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{ZrO}_2$, como refractario en contacto con rocas fundidas de fosfato. La alúmina es muy reactiva con el ion fosfato.

Los refractarios de alúmina que contienen de 70 a 80% Al_2O_3 fueron empleados en hornos básicos de calentamiento de aceite, enlazado con cemento de alto contenido de alúmina. Una de las primeras aplicaciones fue como revestimientos moldeados para puertas de hornos. Un método de preparación de artículos, como por ejemplo, ladrillos, son hechos con una mezcla de 4 partes de óxido de aluminio molido y sinterizado (corindón natural, esmeril, etc.), una parte de cemento con alto contenido de alúmina, y agua que proporciona una consistencia satisfactoria para el moldeo.

Se fabricó un revestimiento de horno hecho de concreto refractario consistente de una mezcla de un relleno inerte con cemento aluminoso aglomerante comprimido con 60 a 75% de alúmina, alrededor de 20 a 40% de CaO , y menos de 2% de óxido de hierro.

2.2.2.-ALUMINA COMO MATERIAL ABRASIVO

INTRODUCCION

La dureza y abrasividad en el corindón nativo han sido usadas desde la antigüedad en la elaboración de herramientas para molido y pulido de metales y materiales cerámicos, así como joyas de menor dureza. La alúmina calcinada ordinaria, resultante del proceso Bayer, se emplea en el acabado de metales, particularmente de superficies duras de acero inoxidable y chapados de cromo, hierro maleable y bronce duro.

La adición de 5% de TiO_2 incrementa las propiedades abrasivas, y 5% de Cr_2O_3 aumenta la tenacidad.

La mejor aplicación de granos sueltos de alúmina, de tamaño muy fino, es el pulido óptico, molido fino y pulido de platos de vidrio, la velocidad de remoción se incrementa cuando aumenta el tamaño del cristal, pero la superficie de las piezas se hace más rugosa. Los tamaños ordinarios de grano son usados en sierras para canteras de granito y mármol, granos para litograbados, operaciones de limpieza, en pisos antiderrapantes y estructuras para ruedas.

GRANOS ABRASIVOS SUELTOS

Para ciertas operaciones de esmerilado se necesita alúmina fundida especial, más pura y quebradiza que la ordinaria. El grano se convierte en ruedas de esmeril o piedras de moler, para lo cual se aglutina con mezclas de resinas sintéticas. Otro producto importante es el papel abrasivo.

Los gránulos de alúmina fundida sirven para dar a los pisos propiedades de resistencia contra el desgaste y resbalones [Kirk-Othmer, 1992].

La alúmina Bayer trihidratada se emplea como pulidor dental.

Las bolas de alúmina sinterizada son empleadas para acondicionar los platos de aluminio, cuando se van a grabar, porque los hace receptivos a la tinta. Muchos tipos de abrasivos son usados para la limpieza de superficies para pintarlas y repintarlas por mantenimiento.

RUEDAS DE MOLINOS

Las ruedas abrasivas son producidas con alúmina Bayer y alúmina fundida y son usadas en herramientas para moler, en molinos cilíndricos, taladros estriados, cuchillería, afiladores de agujas y terminado en grabados.

HERRAMIENTAS DE CERAMICA

Una de las primeras aplicaciones para alúmina sinterizada fue construir un cuerpo resistente al desgaste y eficaz para usar en herramientas, moldes, cilindros y taladros.

Algunas herramientas cortadoras consisten de alúmina sinterizada y óxido de cromo, su principal cualidad es la dureza a altas temperaturas. Las herramientas de alúmina cerámica retienen su dureza en el punto de fusión del acero.

Una estructura de corindón superfuerte contiene entre 99 y 99.2% de Al_2O_3 , en un tamaño de cristal de 1 a 3 micras, densidad igual a 3.96 g/ml, esfuerzo debido a la flexión arriba de 64,000 psi y esfuerzo de fractura de más de 710,000 psi. Las herramientas hechas con esta composición se usaron para operaciones de terminado. Los crisoles de este material tienen una resistencia química extremadamente alta.

Las propiedades deseadas en herramientas de corte incluyen: alto esfuerzo debido a la compresión, dureza, resistencia a la abrasión y al calor; y las herramientas cerámicas resisten estas condiciones bien.

Se encontró que la dureza de los instrumentos cerámicos decrece marcadamente entre la temperatura ambiente y 400°C, pero al pasar este punto la tendencia se reduce y arriba de 700°C la dureza excede a la de las herramientas de carburo.

Los utensilios de alúmina, en comparación con los de diamante, son más económicos y dejan un mejor terminado en superficies.

Se examinó la superficie de molido de herramientas cerámicas y se encontró que la vida útil de las aristas depende principalmente del tamaño del grano de la superficie abrasiva. La resistencia a la abrasión aumenta cuando decrece el tamaño del cristal menor a 4 micras.

Los enseres cortantes hechos de óxido de larga vida fueron manufacturados en escala comercial por calentamiento a presión de alúmina Bayer con adición de magnesia a 800°C

La gama alúmina sirve en la fabricación de equipos para cortar, guías de filamentos, boquillas y moldes [Gitzen, 1970].

2.2.3.-APLICACIONES ELECTRICAS

AISLANTES PARA BUJIAS

El temprano desarrollo de aislantes para bujías con alúmina sustancialmente pura requirió del moldeo de arcilla en soluciones altamente ácidas.

Para la manufactura de bujías se emplean las porcelanas de alta alúmina con un rango de concentración de 80 a 99% de Al_2O_3 , que presentan esfuerzos debidos a la flexión de 30,000 a 40,000 psi y cuya resistividad, a temperatura ambiente, fue de 10^{17} ohm-cm. La constante dieléctrica se incrementa cuando aumenta el contenido de alúmina en los especímenes.

Las propiedades eléctricas de los especímenes conteniendo MnO_2 fueron superiores a las de otros cuerpos a los que se les habían agregado otros aditivos como óxidos de fierro, titanio, magnesio y cobalto.

Las composiciones más comerciales para aislantes eléctricos del tipo de alta alúmina, han sido basadas en el proceso Bayer de alcalinidad reducida (menos de 0.2% de Na₂O) y cuando se les adiciona MnO₂ y TiO₂ son también excelentes aislantes de alta frecuencia.

Los aislantes para bujías, como se producen actualmente en Estados Unidos, contienen entre 85 y 92% de Al₂O₃. Algunos aditivos pueden introducirse durante el molido. Las bujías son formadas generalmente por moldeo isostático de una suspensión.

Para cierto tipo de bujías (bujías de baja tensión) se requiere un cuerpo semiconductor preformado, con una composición de 20 a 95% de alúmina y el resto de cobre.

Para la preparación de aislantes para bujías, usadas en motores de automóviles, se usa corindón fundido, alúmina Bayer, caolín, pedernal, cal, magnesia, silimanita y vidriados preparados. Los aislantes son probados a 12 y 15 Kv. El esfuerzo debido a la tensión promedio fue de 10,700 psi y la interrupción del voltaje efectivo alrededor de 18.7 Kv/mm, la resistencia específica a 600°C esta entre $(1.37 \text{ a } 1.75) \times 10^7$ ohm-cm.

ELEMENTOS PARA TUBOS DE ELECTRONES, AISLANTES DE ALTA FRECUENCIA.

Con el reconocimiento de las superiores propiedades como aislante de alta frecuencia de la alúmina policristalina, la disponibilidad de alúmina Bayer en grados convenientes y el desarrollo de composiciones básicas, prácticas y económicas y de vidriados apropiados, un rápido incremento en el uso de alúmina en esta aplicación ha tenido lugar en los años recientes.

Se describe el desarrollo de porcelana blanca con aplicaciones eléctricas conteniendo alúmina y berilia, sus mejores características mecánicas y térmicas son particularmente

importantes para ingeniería de microondas y para sellar partes metálicas con el coeficiente de expansión correcto.

Un primer uso electrónico de alúmina fue como cátodo aislante en tubos de electrones, este componente sirve para aislar los circuitos del tubo de la resistencia de tungsteno del calentador, estabilizando así la emisión de electrones; la alúmina Bayer y la alúmina fundida fueron satisfactorias.

Se preparó un cátodo termoiónico mezclando 60% de óxidos alcalinotérreos y el resto de óxido de aluminio. La intensidad dieléctrica de cátodos de alúmina fundida fue independiente de la temperatura debajo de 1050°C, pero tuvo una marcada influencia a más altas temperaturas.

Las principales ventajas que la cerámica provee son: resistencia a la vibración y larga vida útil en vacío.

Las partes cerámicas porosas son convenientes para soportes de electrodos calientes debido a su baja conductividad térmica y a su facilidad para liberar gases durante su manufactura. La mayoría de los aislantes, usados como cubiertas en tubos de vacío, son cilíndricos, muchos diseños pueden ser realizados por extrusión.

La alúmina es ampliamente usada para cubiertas de tubos de electrones y para ventanas de tubos. Para microondas se usan principalmente partes cerámicas de alta alúmina; 70% de los tubos para trabajo a alta temperatura usan ventanas cerámicas y 95% de todos los tipos de cátodos son cerámicos.

AISLANTES DE PORCELANA DE ALUMINA

Desde un punto de vista práctico, los aislantes eléctricos cerámicos tienen diversas ventajas en comparación con los dieléctricos orgánicos (plásticos). Entre ellas están:

propiedades eléctricas superiores, alta fuerza mecánica, ausencia de deformación a temperaturas ordinarias, una gran resistencia a cambios en el ambiente circundante y sellado impermeable con los metales usados como conectores conductores o soportes.

La adición de alúmina a las porcelanas, de bajo contenido de alúmina, no contribuye marcadamente a las propiedades eléctricas, pero si ayuda ventajosamente a la fuerza mecánica, esto mejora la calidad del aislante porque reduce su tamaño equivalente. La porcelana eléctrica investigada contiene poco menos de 23% de alúmina Bayer, presente como partículas finas en una matriz de vidrio, y en ella la expansión térmica global aumenta cuando se incrementa la cantidad de alúmina, mientras que la translucidez es reducida debido al fino tamaño de partícula y al alto índice de refracción de la alúmina. La fuerza fue incrementada más del 200% cuando se añadió 40% de alúmina; las adiciones de alúmina Bayer en concentraciones más altas del 60% de la composición son utilizadas para aislantes de alta tensión para la de transmisión de energía eléctrica a grandes distancias. Sin embargo, el rango de adiciones se extiende hasta más allá de 85%.

Existen muchas aplicaciones, por ejemplo: forros para transformadores, y espaciadores de cable, estos últimamente sirven para sostener la geometría de alambres de alta tensión rígidamente y para soportar el cable para líneas con carga de 34.5 Kv.

RESISTENCIAS Y SEMICONDUCTORES

La alúmina es usada como la base no conductora o soporte para revestimientos semiconductores; o también como una mezcla homogénea compuesta con materiales conductores para admitir varios grados de resistividad en el flujo de electricidad.

Los resistores eléctricos formados tienen alúmina como la principal fase, con una fase de cristales de óxido de titanio y algún otro óxido, los cuales forman un cuerpo refractario eléctricamente conductor.

En los cristales de alúmina, se observó el fenómeno de adquisición de carga eléctrica por fricción con un metal.

La alúmina es el componente de ciertos cuerpos semiconductores que son usados en la industria de la aviación. Los materiales cerámicos han sido usados en motores eléctricos y transformadores. Entre estas aplicaciones se incluyen revestimientos, concretos refractarios, cementos, encapsulantes cerámicos y láminas aislantes. La alúmina también es empleada como un sustrato para la deposición de resistores, capacitores y conductores de redes en las plantas modernas de ensamble de computadoras comerciales y en la impresión de circuitos en pastillas.

Los puntos favorables de la alúmina son su alta fuerza mecánica, inercia química, superficie lisa, buena conductividad térmica y aislamiento eléctrico.

2.2.4.-CEMENTOS

La alúmina es el principal constituyente de los cementos de aluminato de calcio y de aluminato de bario.

CEMENTOS DE ALUMINATO DE CALCIO

Generalmente se preparan por calentamiento de una mezcla de caliza y bauxita [Taylor, 1978]. Cierta cantidad de cemento de alta pureza es fabricada con 80% de alúmina Bayer y muy pequeñas cantidades de óxidos de silicio, fierro y titanio, este cemento tiene aplicaciones refractarias a más de 1800°C.

Usando mezclas de alúmina pulverizada y cal para formar crisoles resistentes a alta temperatura se ha realizado una subsecuente búsqueda de un cemento que no se desintegra con el agua de mar (ni con sulfatos de plomo).

Algunos datos obtenidos en muestras típicas comerciales de cemento de aluminato de calcio son mostrados en la tabla 2.3.

Tabla 2.3

PROPIEDADES DE CEMENTOS DE ALUMINATO DE CALCIO

Análisis	Cementos de alta Pureza		Cementos de pureza intermedia		Cementos de baja pureza
Al ₂ O ₃ total	80.0	74.0	53.2	66.6	41.0
CaO total	17.8	24.0	35.0	23.0	35.2
Fe ₂ O ₃ total	0.4	0.3	1.5	0.7	10.0
SiO ₂ total	0.1	0.2	5.7	4.1	7.9
MgO total	0.2	0.2	0.5	0.5	1.6
Grav. Especif. g/ml	3.35	3.0	3.0	3.04	3.11

Ref. [Gitzen, 1970]

Excepto por la fase 2CaO · Al₂O₃, todas las fases de aluminato de calcio pueden ser preparadas haciendo reaccionar CaO y Al₂O₃ a una temperatura de entre 900 a 1600°C. Los cementos comerciales están principalmente compuestos de aluminato monocálcico (CaO · Al₂O₃), pero 12CaO · 7Al₂O₃ y CaO · 2Al₂O₃ están usualmente presentes.

La refractividad del cemento se incrementa con el aumento del contenido de alúmina.

Las propiedades principales del cemento son: la resistencia al ataque del ácido sulfúrico, un tiempo normal y controlable de colocación, el rápido endurecimiento de la mezcla y la retención de gran fuerza después de un calentamiento a elevadas temperaturas.

El alcance de los usos cerámicos de los cementos de aluminato de calcio es tan diverso que sólo los usos generales y algunos ejemplos pueden ser citados:

1.- Cemento puro y argamasa. Los cementos puros son usados para el sellado del centro de bujías. Los componentes de los aislantes de porcelana son unidos con argamasa de cemento y base de porcelana. El cemento es usado para sellar los costados de taladros de diamante.

2.- Aplicaciones no refractarias de concretos y argamasa. Aquí entran aplicaciones como reparación de puentes, locaciones industriales, comerciales o militares, vaciado de pilares para, construcción o reparación de plataformas marinas, sellado de compuertas flotantes, concreto en minas.

El cemento de aluminato de calcio es usado para hacer tubos de concreto para tarjas resistentes al medio ácido o para acarrear efluentes ácidos, en la unión de ladrillos para hacer túneles de ferrocarril y como soportes para resistencias eléctricas de alambre.

3.- Concretos refractarios de aluminato de calcio. Estos concretos son preparados con cemento de aluminato de calcio normal y de alta pureza (además de varios tipos de agregados disponibles). El uso del concreto refractario se encuentra en creciente aumento para hornos, cañones de chimeneas, puertas y pisos de hornos, compuertas de tiro en chimeneas y reparaciones en general.

Los concretos preparados con agregados como por ejemplo cromo, magnesio o alúmina densa son estables a 1600°C. Sus ventajas son: buena refractividad, baja conductividad térmica, está listo para su uso en 24 horas, facilidad de vaciado en cualquier tamaño y

forma. La refractividad de la combinación del cemento y el agregado puede exceder la del cemento simple.

Las mezclas de cemento Portland (20-30 % en peso de β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 50-70% de $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 5-12% de $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ y 5-12% de $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) y cemento de aluminato de calcio proveen rápido fraguado, son más fuertes que el cemento Portland y no se desintegran con el agua de mar [West, 1992].

Se recomiendan los cementos de alta alúmina como aglutinante para concretos usados en hornos para coque y altos hornos para acero.

Se encontró que los concretos refractarios, que son convenientes para servicio a temperaturas de entre 1320 a 1540°C en producción de acero, tienen poca resistencia al ataque de alcalinos

El concreto refractario tiene resistencia eléctrica más alta que los óxidos de metales con los cuales fue hecho. Añadiendo 2.25% en peso de algún carbonato alcalinotérreo al cemento usado en la preparación de concretos refractarios se incrementa la fuerza del concreto.

Los cementos con alto contenido de alúmina alcanzan su máxima fuerza en dos años, después de esto declina lentamente.

CEMENTOS DE ALUMINATO DE BARIO

Los cementos que contienen bario tienen la ventaja, sobre los tipos comunes comerciales, de tener poder superior para absorber la radiación.

Este tipo de cemento requiere generalmente alúmina pura o bauxita para su preparación, por lo que es una aplicación potencial de la alúmina. La conversión de una mezcla 1:1 de BaSO_4 y Al_2O_3 se lleva a cabo entre 1200 y 1400°C.

El aluminato de bario preparado por sinterización de mezclas de alúmina pura y carbonato de bario, es soluble en agua, sin embargo, la presencia de sílice influye la solubilidad.

Los cementos de aluminato de bario se funden a 1730°C. Debido a su alta densidad proveen una buena protección contra los rayos X y gama

Se encontró que reemplazando parte de cal por 3% de óxido de bario en la mezcla de materias primas para preparar aluminato de calcio, la fuerza se incrementa en un 10%.

La refractividad de $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ es mucho más alta que $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, por ello se concluyó que el cemento de aluminato de bario es el aglutinante más conveniente para concretos refractarios.

2.2.5.- ALUMINA EN VIDRIO

INTRODUCCION

La alúmina entra en la composición del vidrio en una gran variedad de formas.

La alúmina hidratada probablemente representa la fuente de mayor volumen de material Bayer usada en la industria del vidrio debido a su ausencia de impurezas como por ejemplo el óxido de hierro, pero actualmente diversos grados de alúmina Bayer calcinada entran también en la manufactura del vidrio, sin mencionar a la alúmina usada para hacer refractarios.

La sustitución de alúmina Bayer hidratada por feldespatos ($\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$) en platos de vidrio para hornear reduce el contenido de hierro de 0.15 a 0.09% causando que el tinte verdoso casi desaparezca y se incremente la claridad en 1.5%.

Cerca del 90% de todos los vidrios producidos contienen al menos 2% de Al_2O_3 , los vidrios duros de aluminosilicatos resistentes para cocinar a fuego directo y para tubos de combustión contienen cerca del 20%.

La alúmina tiene una marcada influencia en las propiedades del vidrio, mejora su resistencia al agua y al ácido. Para vidrios duros se llevan a cabo usualmente grandes adiciones de mezclas de alúmina hidratada y feldespato con una proporción de 10:1. Para algunos sistemas se evita la desvitrificación añadiendo 6% de alúmina [Singer, 1971]; el término desvitrificación significa literalmente una pérdida de las características vidriosas teniendo macro o microcristales presentes en la fase vítrea [Parmelee, 1973].

La resistencia química y a la corrosión fue incrementada añadiendo alúmina al vidrio. La alúmina aumenta el esfuerzo de tensión de los vidrios de sosa-cal-silicato, uniformemente a bajas concentraciones de cerca de 1%. La función de alúmina en vidrios de plomo-silicato es facilitar la reducción del plomo.

La alúmina también ayuda a reducir la opacidad.

VIDRIOS DESVITRIFICADOS CONTENIENDO ALUMINA

Los vidrios desvitrificados son llamados “vidrios cerámicos” (U.S.A.), “vitrocerámicos” (Europa), “sitals” (U.R.S.S.).

En general ellos representan la conversión de artículos de vidrio preformado por nucleación o cristalización. La desvitrificación es usualmente indeseable en vidrio porque proporciona un efecto adverso en transparencia y otras propiedades, pero ha sido usada por muchos años para producir vidrio rubí, vidrio ópalo y últimamente vidrios fotosensitivos, los cuales representan las aplicaciones controladas del proceso.

El presente interés en los vidrios desvitrificados se da por la habilidad para producir cerámicos policristalinos con la finura de partículas casi ideal, dispersas homogéneamente en una matriz vídiosa y sin defectos de porosidad y crecimiento en formas policristalinas convencionales sinterizadas.

Se prepararon cerámicos cristalinos o semicristalinos de alta fuerza mecánica y buenas propiedades dieléctricas por tratamiento térmico de vidrios que contenían de 2 a 20% de TiO_2 como nucleador, y por lo menos un 50% de vidrio cristalizante hecho con SiO_2 y Al_2O_3 y algún otro óxido. Después de un recalentamiento en condiciones controladas, casi a la temperatura de deformación ocurre la cristalización de otras fases aparte del óxido de titanio.

El Pyroceram 9606 es una marca de vidrio usado en misiles guiados y en aislantes eléctricos.

Materiales similares con temperatura de ablandamiento mayor a $1500^{\circ}C$ son usados principalmente en utensilios de cocina. Un cuerpo semicristalino desvitrificado a la temperatura de entre 1150 y $1200^{\circ}C$ obtuvo un esfuerzo debido a la flexión de 21,000 psi.

VIDRIOS CON BORO

La alúmina aparece en altas concentraciones en por lo menos un tipo de vidrio con poca sosa y borosilicato.

Una mezcla contiene 58% en peso de SiO_2 , 19% de Al_2O_3 , 12% de MgO y 5% de B_2O_3 , tiene aplicaciones en equipos químicos y tubería para líquidos corrosivos.

Las dificultades en la fundición de estos vidrios han sido sobrepasadas con el uso de bloques refractarios fundidos.

Se estableció que la adición de menos del 6% de Al_2O_3 a vidrios libres de boro, causa un incremento en el índice de refracción.

La alúmina cohibe la volatilidad de B_2O_3 para vidrios de tierras alcalina-borato.

Los vidrios en el sistema $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ conteniendo arriba del 30% en mol de Al_2O_3 son recomendados para procesos de electrovacío, basándose en su favorable coeficiente de expansión, resistencia eléctrica y caída dieléctrica, pero se descomponen a 350°C , liberando vapor de agua y productos de descomposición que no se pueden sacar del sistema de vacío.

VIDRIOS OPTICOS

Se encontró que pequeñas cantidades de Al_2O_3 son necesarias para prevenir la desvitrificación de vidrios ópticos de borosilicato. Los cuales son susceptibles a la decoloración por irradiación de rayos X, gama o electrones.

Añadiendo Al_2O_3 a vidrios de pedernal se impidió la cristalización.

Se han preparado vidrios de TeO_2 conteniendo arriba del 10% de Al_2O_3 , los cuales fueron completamente transparentes a la radiación infrarroja.

Se desarrollo un vidrio con opacidad fototérmica conteniendo 2-25% de Al_2O_3 [Gitzen, 1970].

2.2.6.-ALUMINA EN REVESTIMIENTOS

INTRODUCCION

La alúmina tiene aplicación como revestimiento en forma de películas, vidriados, esmaltes, recubrimiento químicos y recubrimientos de flama pulverizada sobre metales,

cerámicos y otros materiales. Existen muchos propósitos para los revestimientos, entre los cuales están: decoración, prevención de corrosión, sellado cuando hay gran porosidad, protección contra la erosión, abrasión, calor y acción mecánica. Los revestimientos han llegado a ser de primordial interés para usos en motores de avión y de cohetes en donde la temperatura es muy alta y las velocidades son supersónicas, en este caso los materiales convencionales presentaban muchas limitaciones. Los recubrimientos también son usados para proteger de la oxidación a ciertos metales a altas temperaturas, los metales de más interés y sus puntos de fusión son niobio (2420°C), molibdeno (2620°C), tantalio (2995°C) y tungsteno (3410°C).

VIDRIADOS Y ESMALTES

La alúmina es uno de los componentes de vidriados y esmaltes. Se han desarrollado revestimientos cerámicos (esmaltes) para cisternas gastadas de acero templado utilizadas en aeroplanos, consistente de mezclas semicalcinadas protectoras de alta refractividad y alta expansividad térmica, mezclada con un refractario de relleno para protección a 680°C.

Una buena composición de vidrio resistente al ataque de ácidos y alcalinos contiene alrededor de 12% de Al_2O_3 .

La introducción de alúmina opaca los esmaltes, pero un exceso imparte un acabado mate.

REVESTIMIENTOS CON PULVERIZADOR DE FLAMA.

La técnica de pulverización con flama para aplicar recubrimientos refractarios de óxido de aluminio se utiliza sobre superficies de magnesio, aluminio, hierro, acero y titanio.

La técnica se lleva a cabo de la siguiente manera: un polvo refractario muy fino es soplado a través de una flama la cual lo funde y esto causa que se adhiera al artículo.

Las cubiertas son porosas y no dan una completa protección contra la oxidación, pero imparten un grosor uniforme de sólo 0.025 pulgadas.

Alternando, en los recubrimientos con pulverizador de flama, capas de metal y de óxidos metálicos cerámicos se obtuvo un mejoramiento de la protección en altas temperaturas.

La alúmina pulverizada por flama toma formas altamente refractarias, compactas, fuertes e impermeables. Este método se utiliza para la fabricación de cuerpos de alúmina con las siguientes propiedades 8 a 12% de porosidad, 0.125 pulgadas de espesor y eficiencia global de revestimientos de 50%. Cuando el revestimiento se aplicó sobre metales la eficiencia fue más alta y la porosidad más baja que cuando se aplicó sobre cerámicos.

PINTURAS FUNDIDAS O REVESTIMIENTOS APLICADOS CON ESPATULA.

El método de aplicar pastas cerámicas en metales se utiliza para formar revestimientos protectores. En electrodos de carbón se usan con el propósito de prevenir quemaduras rápidas.

Para proteger moldes metálicos contra la oxidación excesiva y contra la pérdida de los detalles de la superficie durante el tratamiento térmico, se recubren con una capa de entre 1/64 a 1/32 de pulgada, compuesta de entre 7 y 16 partes de Al_2O_3 , 29 a 60 de óxido de silicio y 3 a 7.5 de óxido de sodio y se aplica en forma de aerosol o pintura.

Un metal reforzado con un recubrimiento cerámico es resistente a temperaturas de 1930°C cuando el refractario de alúmina contiene algo de fosfato.

REVESTIMIENTOS ELECTROLITICOS.

Se realizó una codeposición de más del 50% en volumen de partículas de alúmina finamente dividido disperso en otro metal por un proceso de electrodeposición, este resistente recubrimiento alargó grandemente la vida de instrumentos, herramientas cortantes y otras superficies usadas.

REVESTIMIENTOS DE ALUMINA PARA AISLANTES ELECTRICOS.

La alúmina se usa para aislar embobinados eléctricos o elementos calientes. Se utiliza también, mezclada con algún otro producto que baje el punto de fusión (como titanio o sílice), aplicado en forma de aerosol para aislar bobinas de hornos de cobre y resistencias.

Los materiales para los cuales la alúmina sirve como aislante incluyen: aislantes en ranuras de motores en buques, cementos, adhesivos y conductores anodizados de aluminio.

2.2.7.-ALUMINA EN CERMETS Y POLVO METALURGICO

INTRODUCCION

La palabra “cermet” fue inventada para designar estructuras compuestas de una mezcla de un metal y un cerámico. Los cermets fueron originalmente investigados con la esperanza de que la mezcla de metales y cerámicos desarrollaran las propiedades más deseadas de ambos, esto es, la refractividad e inercia química de los cerámicos junto con la ductibilidad y resistencia al impacto de los metales [Piatti, 1973].

La alúmina ha figurado visiblemente en el desarrollo de cermets como la fase cerámica en varias combinaciones con metales refractarios y con otros no refractarios.

Los sistemas de óxido muestran una pequeña ganancia en fuerza, comparada con la del óxido por sí mismo, pero muestran un mejoramiento intermedio en resistencia al choque térmico.

Los cermets tienen aplicación en dos áreas importantes, primera: herramientas como las de cementos de carburo, moldes para dados, taladros de roca, y herramientas para estirado de alambres; y segunda: partes estructurales para servicio a alta temperatura en el cual la resistencia a la oxidación es un criterio importante.

CERMETS DE CROMO-ALUMINA

Se encontró una composición óptima conteniendo 30% de Cr^{3+} disperso en alúmina, el tamaño de partícula de ambos componentes debe ser más fino que 10 micras, este cermet resultado muy apropiado para servicio a alta temperatura, presenta buena resistencia al impacto y al choque térmico, alto módulo de ruptura y lenta oxidación durante el servicio [Singer, 1971].

Los esfuerzos debido a la tensión, compresión y resistencia a la flexión son adecuados para partes de motores de propulsión a chorro que trabajan a 980°C. La fuerza no fue afectada adversamente en una prueba de 100 horas de oxidación en aire a 1510°C. La resistencia al choque térmico, en aire, fue más grande para alúmina sinterizada. El cermet fue extremadamente rígido pero frágil, y la resistencia al choque mecánico fue muy baja.

Cierta composición con 72% de cromo y 28% de alúmina, parece ser muy prometedora en aplicaciones para turbinas de aeronaves. Se observó que la presencia de óxido de cromo en la alúmina favorece la difusión y adherencia entre el cromo y la alúmina.

Se mejoró un cermet con gran resistencia al choque térmico y con muy alta fuerza a elevada temperatura por la presencia de una pequeña cantidad de un óxido parcialmente reducible (molibdeno o tungsteno); el componente cerámico, alúmina, también puede contener pocas cantidades de óxido de otros elementos (titanio, niobio o tantalio).

CERMETS DE HIERRO-ALUMINA

Se han preparado cermets a partir de aleaciones parcialmente oxidadas de Fe-Al.

Los esfuerzos debido a la tensión presentan un máximo cuando se usa entre 3 y 5% en peso de Al_2O_3 . Los cermets ricos en óxido tienen pobre fuerza de impacto, pero resistencia al desconchamiento a elevadas temperaturas.

Se sabe que las aleaciones conteniendo arriba del 16% en peso de Al_2O_3 son dúctiles, estas estructuras tienen más alto rendimiento en fuerza y mejor resistencia global que el hierro puro.

Un polvo sinterizado, utilizado en anillos de metal para pistones en una máquina de combustión interna, se caracteriza por su alta resistencia al desgaste y es formado de una mezcla sinterizada con aproximadamente 0.3-3% de carbón, 1.5-6% de alúmina cristalina y el resto de hierro.

Las propiedades de los cermets de óxido dependen principalmente de las características de la fase óxido, ello explica la superioridad de los cermets de las series de la alúmina en cuanto a la fuerza mecánica y resistencia al choque térmico.

ALEACIONES ALUMINA-ALUMINIO

El polvo metalúrgico de aleaciones alúmina-aluminio fue originado como resultado de la alta fuerza inusualmente observada en productos formados de polvo de aluminio, las propiedades de estos materiales son predominantemente metálicos.

Los productos pueden ser formados por compactación, extrusión, fraguado, aplanado, etc.

Las aplicaciones tienen lugar principalmente en aeroplanos y partes automotrices.

El aluminio pulverizado ha sido también recomendado para usarse como aglutinante en abrasivos cerámicos.

A diferencia de otros cátodos, los fabricados con cermets pueden ser llevados a elevadas temperaturas para imprimir un voltaje directamente a través de las terminales.

2.2.8.- ALUMINA EN CERAMICOS DE AEROTRANSPORTE

INTRODUCCION

La mayor aplicación de la alúmina sinterizada es en materiales cerámicos para el aerotransporte, por ejemplo en alabes de turbinas y accesorios de motor de propulsión, trabajando a temperaturas mayores de 1200°C. Se utilizaron revestimientos cerámicos para tubos de motor de gas, de cermets con alúmina, níquel o cromo, y en las pruebas de refractarios para recubrimientos de motores de cohetes y toberas. La línea potencial de desarrollo es en: (1) formas de cerámica sólida para partes que resisten altas temperaturas, y (2) revestimientos cerámicos como protección de metales de alta temperatura contra la corrosión, junto con otros óxidos refractarios, tales como BeO, CaO etc. Se usaron polvos metalúrgicos de mezclas de metales y cerámicos, incluyendo cermets para aspas de turbinas

teniendo mayor cantidad de cerámicos en el casquillo e incrementando el contenido de metal alrededor de la base.

ACCESORIOS PARA TURBINA DE GAS

Los cerámicos y las composiciones de metal-cerámico tienen utilidad en la fabricación de aspas en las turbinas de gas a temperaturas mayores a las que se someten las aleaciones de las aspas, aunque las velocidades fueron bajas. Se obtuvo un cermet que contiene 56% de Al_2O_3 , 4% Cr_2O_3 , 30% Cr, y 10% Mn, prensado a 28,000 psi, y sinterizado a 1700°C , siendo especialmente utilizado en alabes de turbinas o toberas de motor en plantas de energía.

Algunas de las aplicaciones de los revestimientos son en metales de alta temperatura el cual parece más conveniente que la completa sustitución del metal por el cerámico en plantas de poder para aeroplanos. Los metales inconel (78% Ni, 15% Cr, 7% Fe) y stellite (aleación de W, Co y Cr) revestidos con vidrio de composición $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, fueron protegidos contra temperaturas de 1000 a 1150°C . Estos recubrimientos no se adhieren a otras aleaciones de alta temperatura y aceros inoxidable. Se investigaron 34 materiales cerámicos, incluyendo tres revestimientos de alúmina en acero inoxidable, como recubrimientos de toberas de motores de cohetes en laboratorio. El motor fue operado a una temperatura en la combustión de alrededor de 2480°C a 200 psig. La vida funcional del motor con varias toberas experimentales, fue de un intervalo que va de menos de 15 segundos a 107 segundos. Los revestimientos de alúmina en acero inoxidable resisten de 15 a 30 segundos, en comparación con los 60 segundos de las toberas hechas completamente de carburo de silicio recristalizado, boruro de circonio y berilia (BeO). Es importante hacer

notar que la erosión en el caso del recubrimiento de alúmina probablemente resulta de la fusión del acero inoxidable a causa de la falta de aislamiento térmico del revestimiento.

Se emplearon fibras de molibdeno metálico como refuerzo para la alúmina cerámica. La mayor dificultad fue que las fibras del metal de refuerzo no se encogen con la alúmina durante el calentamiento; las fibras se contraponen a la presión de formado y al sinterizado. El prensado con calor fue la única solución probable, pero este método proporciona solo pocas formas simples. El agrietamiento no se observó en la alúmina cerámica que contiene solo 5% en peso de fibras de molibdeno. Esta fue una evidencia del incremento de resistencia a la falla por choque térmico cíclico, con determinados cambios en el esfuerzo de flexión y el módulo de elasticidad. El reforzamiento metálico se utilizó en láminas y en placas de alúmina sinterizada para su aplicación en cubiertas protectoras cerámicas. La estructura fue producida por prensado con calor de 1275 a 1450°C, con aditivos de sinterizado. Aleaciones de inconel, acero inoxidable, titanio, molibdeno y acero se usaron como los componentes metálicos. Las ventajas del refuerzo metálico fueron mostradas en las pruebas de impacto. La absorción de impactos de los especímenes reforzados depende en el espesor y el tipo de metal, pero en algunos casos fue diez veces mayor o más que con el cerámico solo.

CUBIERTAS PROTECTORAS Y EQUIPO PARA COHETES

Cuando la velocidad de naves aéreas se aproxima a Mach 1 (velocidad del sonido), la cubierta protectora de plástico para encerrar el equipo de la antena de radar empieza a enfrentar dificultades con la fricción del aire, el impacto de polvo y gotas de lluvia en la atmósfera. Velocidades de 733 pie/seg. causa serios daños en el plástico. Los impactos de gotas de lluvia a velocidades de alrededor de 6600 pie/seg, no desgasta significativamente

la superficie de la alúmina sinterizada, pero puede fracturarla. Las placas de zafiro o alúmina prensada con calor de 0.125 pulgadas de espesor pueden sobrevivir las colisiones con gotas de agua de 0.2 cm sin daños a velocidades tan altas como 11,000 pies/seg. (Mach 10).

Son seleccionados unos cuantos materiales cerámicos sinterizados (mayormente alta alúmina) y vidrios cerámicos especiales (Pyroceram) para ventanas transparentes que encierra equipo de radar en naves aéreas y misiles teledirigidos estrechos.

La más satisfactoria protección para las placas de respaldo de cohetes para la reentrada a la atmósfera las cuales soportan temperaturas de 1760°C, fue alternando capas hechas por pulverizado con flama de molibdeno y alúmina. Una potencial aplicación de los materiales cerámicos es en armaduras de avión.

La alúmina formada por pulverizado con flama tuvo éxito en la prevención de la erosión de titanio y aluminio en los componentes de toberas de cohetes en por lo menos un calentamiento. Los cermets que contienen alúmina fueron unos de los menos afectados de 22 materiales refractarios investigados a velocidades a Mach 2 en aviones de reacción teniendo una temperatura de 2095°C [Gitzen, 1970].

2.2.9.-FIBRAS, AGUJAS Y FILAMENTOS.

INTRODUCCION

De mucho interés ha sido el desarrollo y la aplicación de fibras cerámicas, en particular de fibras sintéticas continuas y agujas, debido a su alto esfuerzo de tensión (ver tabla 2.4).

Las fibras que se utilizan para reforzar las estructuras son probablemente la solución a algunos problemas en aviones hipersónicos y en misiles.

Las fibras de vidrio de sílice con alto contenido de alúmina se aplican en gran cantidad en vidrios especiales, aislamientos y reforzamientos de plásticos.

TABLA 2.4
ESFUERZO DE TENSION DE FIBRAS CERAMICAS (1000 PSI)

Temperatura, °C	α -Al ₂ O ₃
20	900
250	880
500	800
800	750
1000	570
1500	300
1900	150

Ref. [Gitzen, 1970]

FIBRAS DE ALUMINA

Las fibras policristalinas se pueden desarrollar por extrusión de pastas de alúmina a través de máquinas.

El esfuerzo de tensión de estructuras policristalinas es bastante baja, particularmente si el tamaño del cristal se aproxima al diámetro de la fibra en cuanto a magnitud se refiere.

Las fibras que se producen mediante la técnica de deposición de vapor, son casi libres de defectos, el esfuerzo que soporta es de alrededor de 1;000,000 psi o más alto. Se encontró que el esfuerzo de tensión depende del diámetro de la fibra, debido a la gran probabilidad de agrietamiento que existe con el incremento de tamaño. El esfuerzo de tensión de las fibras varía inversamente con el área superficial.

Las impurezas (TiO_2 y SiO_2) parecen ser necesarias para obtener un buen crecimiento de agujas.

Se ha reportado el uso de agujas de alúmina en la fabricación de ventanas electromagnéticas a temperatura de 1370°C .

En una fibra de alta carga que se encuentra en una matriz cerámica (50% en volumen), la fuerza de la matriz y el filamento alcanza altos valores. El diámetro crítico fue por debajo de 50 micras, en este tamaño las cuarteaduras fueron raras.

Se propuso el uso de las fibras de alúmina para la producción de agujas compuestas de metal y alúmina de gran fuerza y resistencia al calor, de estos últimos se han investigado sus posibles aplicaciones en vehículos espaciales.

El refuerzo para resina epóxica (agujas con 14% en volumen de alúmina) desarrolla un esfuerzo debido a la tensión de 140,000 psi, las fibras cortas la refuerzan hasta 50,000 psi y las continuas a alrededor de 250,000 psi, mientras que el del plástico original es de 12,000 psi.

FIBRAS DE VIDRIO

Las fibras cerámicas para aplicaciones refractarias pueden contener cerca del 50% de Al_2O_3 , estos productos tienen buen valor aislante en forma de lana suelta o lana en laminas.

El material está disponible como fibras cortas, hilos, hilados, fieltros y papeles. Con las fibras pueden prepararse bloques, tablas y concretos refractarios.

Las formas a granel y laminada han sido usadas como refuerzo de tensión en grandes unidades durante la soldadura, como amortiguador de vibraciones de máquinas, y en soporte de aislamiento de hornos. Se sugieren diversas aplicaciones para aislantes térmicos,

acústicos y eléctricos, además de usos en filtros, juntas y empaques. En los filtros, las fibras de 4, 8 y 20 micras de diámetro proveen 99% de eficiencia a 760°C.

Los principales mercados para fibras de vidrio con alto contenido de alúmina son aislantes, textiles y refuerzos en plásticos.

El óxido de aluminio entra significativamente en la composición de los tipos especiales de fibra, como en la fibra de vidrio borosilicato de aluminio, usada para textiles, cortinas y tapices. Las fibras compuestas de aluminosilicatos y alcalinotérreos, desarrollan esfuerzos de tensión mayores a 750,000 psi.

Las fibras de vidrio pueden ser formadas con un diámetro externo de 15 micras y diámetro interno de 9 micras, pero a veces algo de su fuerza es sacrificada para obtener ligereza y flexibilidad.

Las fibras cerámicas continuas soportan 10 o 20% más esfuerzo debido a la tensión que las mejores hebras, su fuerza utilizable es casi igual a la de la fibra de vidrio y adicionalmente provee un incremento en la elasticidad muchas veces mayor que la contribuida por la fibra de vidrio.

GUIAS PARA FILAMENTOS

Las formas cerámicas de lazos son usadas para cambiar la dirección de filamentos textiles durante su formación o entrelazado.

La alúmina sinterizada tiene una alta resistencia al desgaste y a la reacción química de soluciones ácidas y alcalinas que se usan durante la formación de las fibras sintéticas.

Las guías de alúmina sinterizada tiene un tiempo de vida útil 100 veces mayor al de las guías de porcelana de alúmina [Gitzen, 1970].

2.2.10.-DIVERSAS APLICACIONES DE LA ALUMINA

ARTICULOS CERAMICOS RESISTENTES AL DESGASTE

La alúmina sinterizada es aplicada como recubrimiento en ejes de moldes, revestimiento en molinos, protección de martillos y troqueles. También es utilizada en la fabricación de giroscopios de precisión para controles direccionales de aerotransportes.

El alto contenido de alúmina en una fase vidriosa con óxido de manganeso es muy resistente a la erosión y se usa en boquillas con sobrecarga. Morteros y trituradores son también formados con alúmina policristalina.

Las bolas de corindón de 0.02 a 0.5mm de diámetro se utilizan en cojinetes de bolas en miniatura.

ALMACENAJE DE OZONO

El almacenaje y transportación de gas ozono bajo presión se lleva a cabo en un contenedor empacado con esferas porosas huecas de alúmina para prevenir explosiones e incrementar la estabilidad evitando la descomposición.

MODIFICADORES DE COLOR

La alúmina es usada como diluyente para reducir el color de cerámica teñida.

RELLENOS

Las alúminas hidratadas y calcinadas son aprovechadas como rellenos para resinas epóxicas, resinas orgánicas y cementos. También tienen uso en equipo eléctrico, resinas endurecidas con calor y en cojinetes resistentes al agua.

ALUMINA EN GRASAS

Se recurre a una mezcla de alúmina y sílice coloidal para formar cuerpos muy grasos y aceites lubricantes.

APLICACIONES EN PROTESIS

Las cerámicas dentales están compuestas de 60-95% de Al_2O_3 , tiene un esfuerzo debido a la tensión de 15,000 psi y esta resistencia a la ruptura es suficiente para reemplazar al oro y al platino. Han sido desarrolladas estructuras artificiales de hueso preparadas con porcelanas de alto contenido de alúmina de gran compatibilidad con los tejidos del cuerpo humano debido a su inercia química.

Se fabricaron muestras de alúmina con una fuerza de 330 Mpa usando 4-5% en volumen de polvo de aluminio y tamaño de partícula de 6 μm [Kim, 1997].

APLICACIONES CROMATOGRÁFICAS

La alúmina es también usada en el caso especial de adsorción llamada cromatografía, en la cual la identificación y separación de iones adsorbidos es usualmente basada en una inspección visual. Mientras que el método ha sido aplicado por muchos años en la

separación de un gran número de compuestos orgánicos, la principal aplicación de interés cerámico ha sido restringida a la separación y purificación de sales inorgánicas. debido a sus características de absorción en presencia de agua.

Como material de empaque la alúmina tiene una buena estabilidad química a niveles moderadamente altos de pH, lo cual da una natural ventaja para separaciones en este rango de pH.

MEMBRANAS

Algunas membranas compuestas de películas de alúmina activada tienen un espesor menor a 20 μm . Estas membranas presentan mejor estabilidad mecánica y térmica que las orgánicas [Kirk-Othmer, 1992]. Las membranas de alúmina se prueban actualmente como recubrimientos para detectores de gases en la atmósfera [Frietsch, 1997].

CAPITULO III

METODOS DE PREPARACION

3.1.- BAUXITA

Bauxita es un término que se aplica por lo general a menas compuestas principalmente de los óxidos hidratados de aluminio. Estos minerales son gibbsita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y bohemita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Las bauxitas contienen el trihidrato, el monohidrato o una mezcla de ambos tipos de alúmina con algunas impurezas los cuales son principalmente óxidos de hierro, silicio y titanio. Una bauxita (trihidrato) típica puede tener la siguiente composición aproximada: agua combinada, 30%; alúmina, 58%; óxido férrico, 5%; sílice, 5%; óxido de titanio, 2% [Kirk-Othmer, 1992].

Los minerales nativos aluminosos, corindón, esmeril, y las arcillas, son utilizados en operaciones cerámicas desde la antigüedad. Sin contar estas materias primas, la bauxita es la principal fuente de alúmina para propósitos cerámicos. La minería de bauxita comienza en Villeveyras, Francia en 1873, desde entonces se ha extendido alrededor del mundo, particularmente en las áreas tropicales, en el sur de los EE.UU; en las Guayanas, en las islas caribeñas y en Brasil, a lo largo de las costas del oeste de Africa, en las ciudades Mediterráneas, India, Indonesia, Australia, Rusia y China [Gernatz, 1985].

La bauxita del sur de América es sujeta a operaciones de limpieza hidráulica para remover la sobrecarga y contaminación de arena. Los depósitos mineros son entonces mezclados en un grado apropiado basándose en análisis químicos, para varios usos. Las principales impurezas incluidas son SiO_2 , Fe_2O_3 , y TiO_2 .

La bauxita es usada directamente en adsorbentes, abrasivos y refractarios, aparte de su uso en la preparación de metal. Para estas aplicaciones, debe ser clasificada, secada y calcinada, parcialmente a 980°C para usarse como abrasivo, y más completamente a 1540°C para su uso como refractario.

La bauxita de Britania (Demerara) y las de Guayanas Holandesas (Surinam) son particularmente usadas en la fabricación de cerámicos, porque en estos se tienen bajos contenidos de hierro y silicio.

3.2- PREPARACION INDUSTRIAL DE ALUMINA

La mayor aplicación de alúmina pura es en la producción de aluminio metálico. El grado metalúrgico de la alúmina Bayer es la fuente más barata de alúmina de alta pureza disponible.

Los procesos generales, exclusivos de los procesos metalúrgicos para extraer el metal directamente, incluyen los siguientes:

1. Proceso húmedo alcalino: a) Autoclave Bayer, b) Torre de filtración
2. Proceso húmedo ácido. a) H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , sales ácidas.
3. Procesos alcalinos en horno: a) Na_2CO_3 , $CaCO_3$ o mezclas, b) Sulfatos, cloruros u otras sales y agentes reductores
4. Proceso carbotérmico en horno.

3.2.1- PROCESO HUMEDO ALCALINO.

El proceso húmedo alcalino en particular el proceso Bayer, es el más económico de los métodos modernos. Es el más apropiado para bauxita con un contenido bajo de sílice, gibbsita y bohemita.

En el proceso Bayer la bauxita se machaca y lava en las minas para quitarle la arcilla y luego se seca para facilitar y economizar el transporte. En las plantas de proceso se pulveriza muy bien la bauxita. La bauxita pulverizada es digerida en un autoclave con una solución de hidróxido de sodio y carbonato de sodio, conteniendo un floculante (fécula) y añadiendo cal para obtener sosa y para que actúe como filtro auxiliar.

La reacción que ocurre al agregar cal y carbonato de sodio para la caustización es la siguiente:



El proceso requiere de una concentración de cerca de 100 a 120g de NaOH por litro y una presión de 40 a 50 psi (aproximadamente a 145°C) para disolver la gibbsita ($3\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ o Al(OH)_3) contendida y obtener un licor estable supersaturado de aluminato de sodio. La reacción que se tiene primero con la sosa en la digestión es:



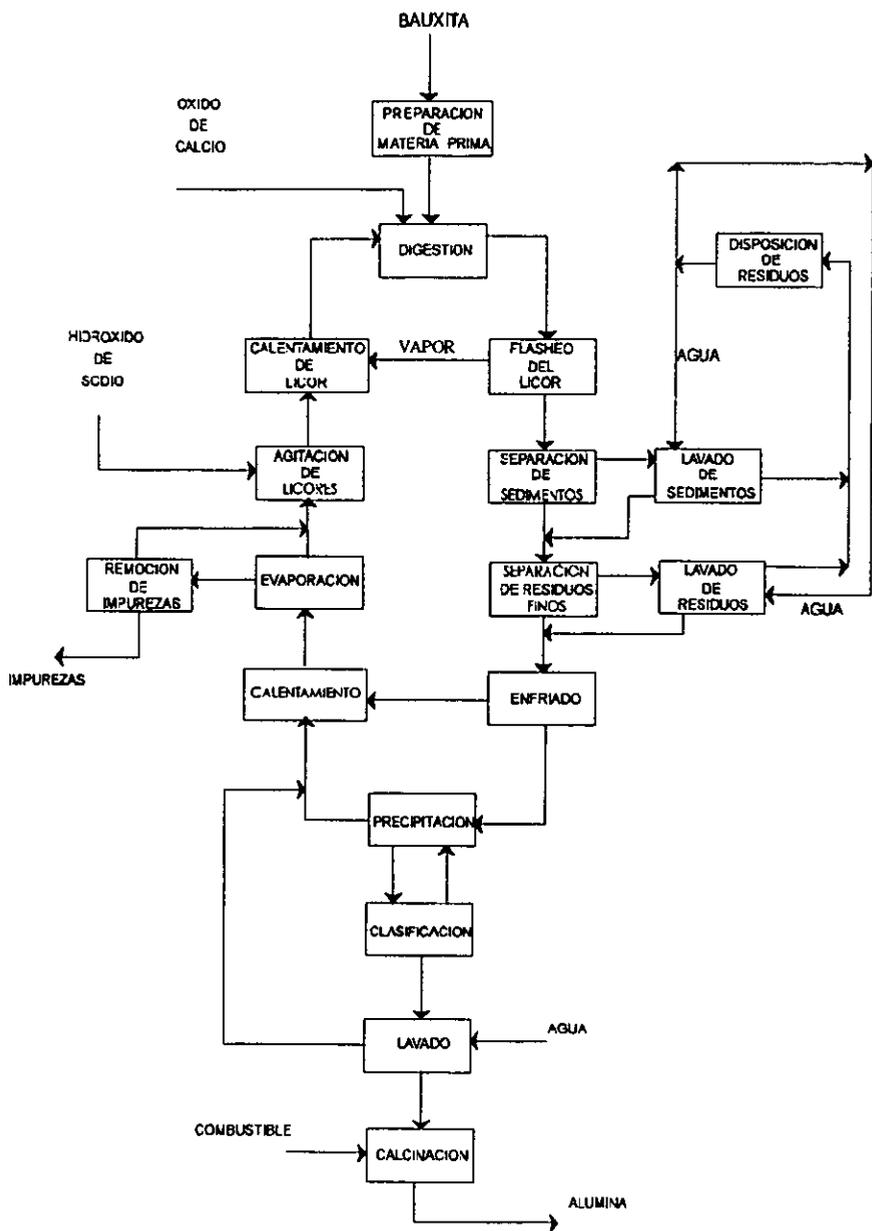
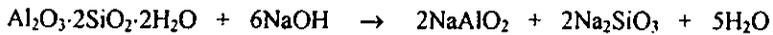


FIGURA 3.1 - DIAGRAMA DEL PROCESO HUMEDO ALCALINO (PROCESO BAYER)

La segunda reacción importante en la digestión es la desilicación, teniendo una reacción con la caolinita:



Los licores tienen una proporción de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}$ de cerca de 0.8 por peso siendo estable en contraste con la autoprecipitación teniendo una temperatura de clarificación o separación de residuos sólidos de alrededor de 105°C .

La bauxita europea bohemita y particularmente algunas bauxitas duras griegas, requieren condiciones más drásticas de digestión. La digestión se lleva a cabo usualmente a 280-700 psi y arriba de 300g de NaOH por litro. Un proceso continuo requiere para su operación de 285°C (1400 psi) para obtener una buena recuperación de alúmina.

Después de la digestión la suspensión es enfriada por intercambio de calor flash cerca del punto de ebullición a presión atmosférica y el sólido (lodo rojo) es separado por sedimentación y filtración. La composición del lodo rojo principalmente es óxido de hierro, titanio, cal carbonatada y productos desilicados. Los productos desilicados representan principalmente sosa y alúmina perdida por combinación con sílice para formar compuestos zeolíticos, siendo la composición aproximada de la estructura de la zeolita, $\text{Na}_x\text{Al}_y\text{Si}_z\text{O}_{24}$. El licor clarificado (crudo o cargado) es enfriado por intercambio de calor con licor agotado a 55°C , y una porción de la alúmina disuelta es precipitada sembrando alúmina trihidratada fina, esto causa que el ion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ se descomponga a $\text{Al}(\text{OH})_3$, de este modo se invierte la reacción que previamente tuvo lugar en el digestor. Por otra parte el calor removido al enfriar la solución es usado para calentar la corriente fría en el proceso. La gibbsita es la fase normalmente precipitada, por lo que se le designa trihidrato Bayer. El precipitado

trihidratado es separado del licor agotado, lavado y en su mayoría, es calcinado para aplicaciones cerámicas. La reacción de calcinación es:



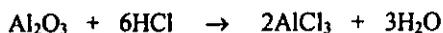
El licor agotado más sucio es evaporado y regresado al proceso. La separación completa del hidrato en el licor crudo puede ser realizada por gasificado con dióxido de carbono, pero esto requiere caustización completa con una operación externa separada, En este proceso por separado se mezcla con Na_2CO_3 para formar NaAlO_2 soluble en agua, al gasificar con dióxido de carbono, se forma $\text{Al}(\text{OH})_3$ y la solución de Na_2CO_3 es regenerada.

Las condiciones de siembra, temperatura, agitación y tiempo de duración de precipitación son controladas para obtener una separación más económica del trihidrato Bayer, y la más ventajosa distribución de tamaño de partícula para las operaciones subsiguientes. Los factores que afectan la pureza y la textura del precipitado trihidratado también influyen en la calidad de la alúmina calcinada [Alcoa World Alumina and Chemicals, 1997].

3.2.2.- PROCESO HUMEDO ACIDO.

El proceso húmedo ácido hasta ahora no a sido aprovechado para alúminas cerámicas debido a la economía del proceso húmedo alcalino. Las dificultades han sido mayormente por corrosión de equipo, la pobre recuperación de ácido para reutilizarlo, y el alto contenido de hierro y otras impurezas en el producto. El proceso ácido puede ser más adaptable para arcillas de bajo contenido de hierro, caolín, y bauxitas con alto contenido de sílice. Esta generalmente tiene una pequeña contaminación de sílice en procesos ácidos.

El proceso húmedo ácido sigue en general la siguiente metodología. La arcilla es preparada por pulverizado y tostado a casi 1000 K. La arcilla tostada es lixiviada en una solución ácida, usualmente en el punto de ebullición a presión atmosférica. La reacción que sucede al agregar la solución ácida es:



Los residuos silíceos son separados usando la sedimentación y filtración como en el proceso Bayer. Una pequeña cantidad de sales de hierro permanece en la solución clarificada. Estas sales son removidas por extracción con un compuesto orgánico que forma un complejo con el hierro pero no con las sales de aluminio. La solución orgánica es decantada de la fase acuosa y es tratada para separar las sales de hierro, regenerando el extractante orgánico.

Las sales de aluminio hidratadas son recobradas de la solución acuosa, usualmente por evaporación y enfriando se ocasiona la cristalización. El HCl gaseoso es absorbido en la solución siendo regenerados, el ácido para lixiviado y el precipitado $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En todo el proceso húmedo ácido las sales hidratadas se descomponen a Al_2O_3 por calentamiento a 1300 K. El agua y el radical ácido son sacados, el ácido es absorbido y reciclado [Gernatz, 1985].

Otro proceso involucra la cocción de arcilla para hacerla soluble en ácido sulfúrico diluido y convertir el ácido silícico resultante a hidrosilicato de calcio antes de separar el sulfato de aluminio purificado. Alternativamente, la arcilla puede ser tostada con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ adicionando Na_2SO_4 a 400-550°C y lixiviando en una solución al 0.5% de H_2SO_4 , hidrolizándolo con un tratamiento adicional de la pulpa con una solución alcalina, alcanzando un rendimiento de 94 a 96% de Al_2O_3 . La pérdida de amoníaco probablemente

ocurre arriba de 400°C. Se uso una mezcla de $H_2SO_4-(NH_4)_2SO_4$ como solución de lixiviado y obtuvo un rendimiento de 68.4% por hidrólisis de NH_3 . También se extrajo alúmina de arcilla por disolución de ésta en ácido nítrico, y obtuvo un producto libre de hierro por adición de cloruro de calcio a la solución filtrada, y por separación de hierro con metilisobutilcetona.

3.2.3.- PROCESO ALCALINO EN HORNO.

El proceso en horno fue aparentemente el mejor suceso en competencia con el proceso Bayer en operaciones de tonelaje. Algunos métodos de horneado requieren procesamiento húmedo como paso de purificación. La mena es fundida o sintetizada con un álcali o tierra carbonatada alcalina u óxido, o mezclas, para producir el aluminato correspondiente. El producto es entonces extraído y purificado por procedimientos húmedos alcalinos similar al proceso Bayer. Sulfuros, sulfatos o cloruros pueden ser sustituidos por los óxidos. El proceso Pedersen es de este tipo. Una mezcla de hierro mineral, coque, cal y bauxita, u otros materiales de aluminio son fundidos para producir aluminato de calcio-escoria fundida con un contenido de 30-50% de Al_2O_3 y solo 5 a 10% de SiO_2 . Poco sulfuro, y alto grado de hierro es obtenido como subproducto.

3.2.4.- PROCESO CARBOTERMICO EN HORNO

En el proceso carbotérmico el mineral es fundido en contacto con carbón bajo ciertas condiciones para separar las impurezas como metales fundidos, siendo los residuos de alúmina de una pureza suficientemente alta. Los métodos de separación húmedos pueden ser evitados. Los procesos Hall y Haglund son de este tipo, y son intentados mayormente para producir alúmina de grado metalúrgico. El proceso Haglund es económicamente

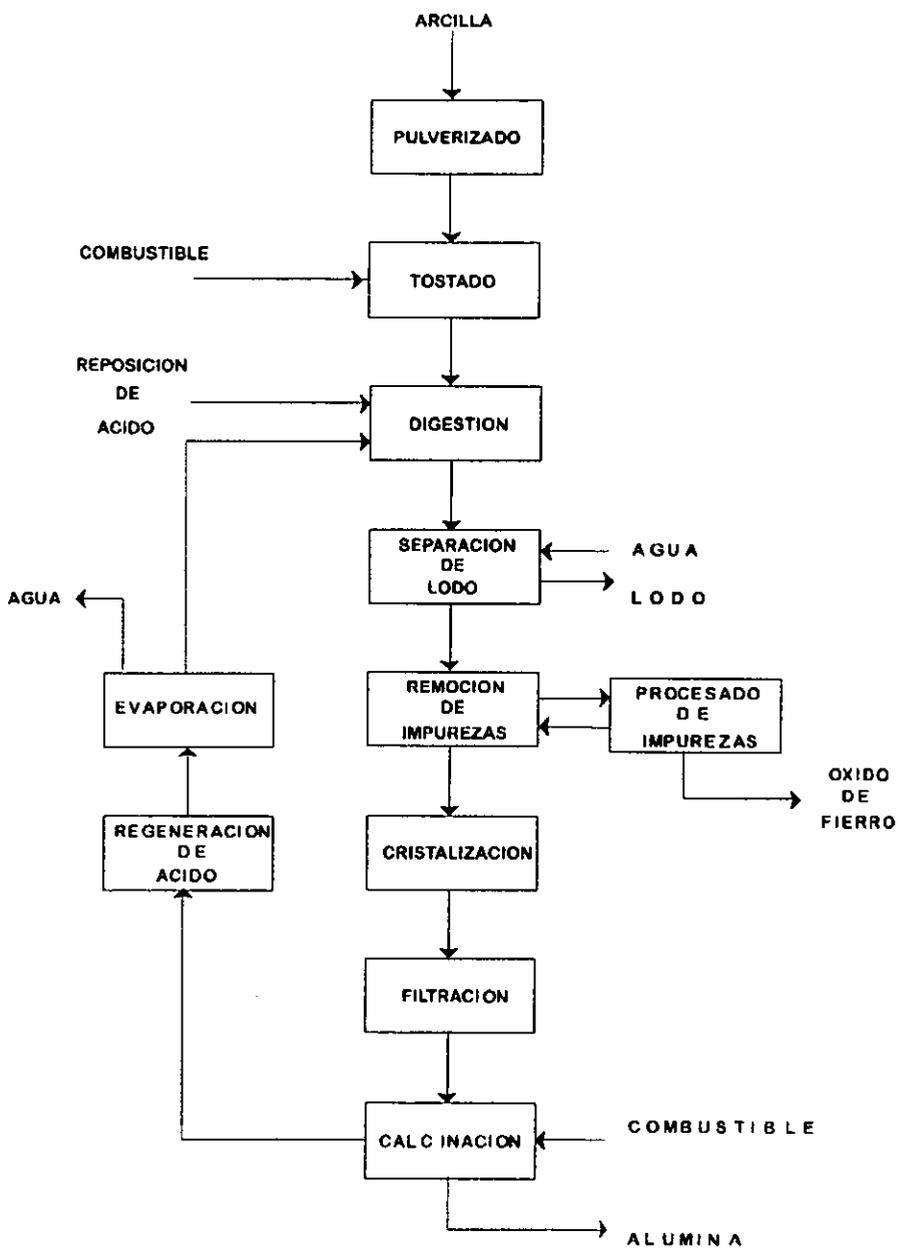


FIGURA 3.2.- DIAGRAMA DEL PROCESO HUMEDO ACIDO

operable cuando su subproducto ferrosilicón esta en demanda. El proceso Hall no se usa actualmente.

Procedimientos similares han sido desarrollados para purificar alúmina fundida preparada de bauxita en el horno eléctrico para abrasivos. Una mezcla de bauxita, coque y virutas de hierro es fundida en un horno Higgins o un horno tipo Hutchins. Ambos hornos constan de un contenedor de acero, enfriado con agua que contiene la carga, dentro de la cual los electrodos de carbón son situados. La cubierta del horno Higgins es un cono truncado, abierto en ambos lados y con un diámetro más pequeño arriba. La cubierta encaja sobre un bloque redondo de carbón. En el fin de un ciclo de horneado, la cubierta puede ser levantada hacia afuera. El horno Hutchins es de forma de crisol y cerrado en el fondo. El producto enfriado es macizo y se requiere que se mueva para obtener el tamaño deseado. Se pueden obtener otros tipos de grano con una adición de sulfato en la fusión. El producto consiste de simples cristales de oxido de aluminio en una matriz soluble en agua.

La fundición de oxido de aluminio blanco es preparada de un grado especial de alúmina calcinada por el proceso Bayer. No se requiere reducción para quitar las impurezas. En la producción Batch la fusión usualmente es hecha en hornos tipo Hutchins. Las impurezas sin color de β -alúmina migran hacia el centro del lingote, y puede separarse manualmente por inspección visual.

Se desarrollo un proceso de síntesis usando una mezcla de sosa comercial con alto contenido de sílice. La combinación del proceso Bayer estándar y la del proceso de síntesis aplicado a los residuos del proceso Bayer (lodo rojo), se hizo practica para la utilización de grandes reservas de un bajo grado de bauxita en EE.UU.

3.3.- ALUMINAS AMORFAS Y EN GEL

Los hidróxidos de aluminio gelatinosos son de interés debido a su importancia técnica en preparación de adsorbentes y catalizadores. Sorprendentemente, son aceptados solo para uso limitados en otras partes, como por ejemplo, como aditivos en la composición de plastificantes para formar alúmina sintética en loza de barro. Se investigó varios tipos de geles, en muchos casos, precipitados de alumbre o solución de sulfato de aluminio con amoníaco a temperaturas menores de 60°C. se distinguen tres tipos de geles, los cuales fueron llamados α , β y γ . Sin envejecer la C_α es amorfo para los rayos X, siendo realmente soluble en 0.1% de HCl, y desecado cerca de 35% de agua cuando es tratado con acetona y éter seco. La C_α se transforma dentro de unas cuantas horas a C_β cuando es envejecido en agua. El C_β contiene bandas difusas de bohemita, peptiza en HCl diluido, y se disuelve lentamente. Envejeciendo por uno algunos cientos de horas en agua, o por unas cuantas horas en amoníaco diluido, se convierte el C_β en C_γ y en una mezcla conteniendo bohemita y trihidróxidos cristalinos, siendo casi insoluble en HCl diluido.

Los geles pueden ser preparados por neutralización de otras sales de alúmina (por ejemplo el cloruro o el nitrato) en la dirección alcalina con hidróxido de amonio o álcalis. Pueden también ser preparados por neutralización de una solución de aluminato de sodio en la dirección ácida por adición de dióxido de carbono, bicarbonato de sodio o un ácido. Se obtuvo precipitaciones rápidas de aluminato con CO_2 a 0°C y son inicialmente amorfas, pero eventualmente se transforma a bayerita. Los precipitados en un rango de temperatura de cerca de 60°C forman bayerita. Los geles pueden ser formados por reacción de agua con superficies "activadas" de aluminio.

Los geles en forma de fibras se producen por acción de mercurio y humedad. Un método de producción de geles potencialmente de muy alta pureza, con respecto a los contaminantes iónicos, consiste en destilar trietil aluminio, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ en agua. Alternativamente, el trietil aluminio puede ser vaporizado en una atmósfera de nitrógeno. Los geles opalescentes se preparan por este método y almacenado por dos meses embebido con agua de hidratación a 17°C obteniendo una composición aproximadamente de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en seco. El isopropilato de aluminio, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$, también se usa para preparar geles hidrolizados muy puros.

El método de preparación de los geles puede ser influenciados por la morfología. El gel esta compuesto de pequeñas partículas esféricas de 30 \AA de diámetro vistas bajo el microscopio. Se observó que estas esferas se combinan para formar fibras en precipitados de nitrato de aluminio con amoniaco. Envejeciendo estas fibras se ordenaron para formar laminas rectangulares. Estas fibras naturales fueron adheridas en seco a 80°C y emparejados calentado a 350°C . Calentando adicionalmente y en particular con vapor, las fibras granulares gradualmente desaparecieron para mostrar superficies listonadas. Se observó a las fibras en la transición C_α dentro de dos horas de envejecimiento. Después de 24 horas, mas cristales fueron dispuestos en fibras de 200 a 500 \AA de diámetro y de un largo interminable. Se consideró que las fibras que estaban compuestas de bohemita, pero en realidad contenia algo de bayerita. Un envejecimiento adicional reordena a las fibras a formas "somatoids". un nombre dado por Kohl-Schütter para describir las características de las partículas en C_γ .

Se obtuvieron fibras de alúmina formadas en la superficie de aluminio amalgamado. Este material esta compuesto de paquetes largos, fibras frágiles de hidróxido de aluminio.

Envejeciendo rápidamente en agua se formaron productos morfológicamente análogos al obtenido en el gel C_α .

3.4.- PREPARACION DE ALUMINAS TRIHIDRATADAS

3.4.1.- GIBBSITA, α - $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, ALFA ALUMINA TRIHIDRATADA.

La gibbsita, alfa alúmina trihidratada se encuentra rara vez en la naturaleza en forma de depósitos cristalizados puros, aunque esta es la fase predominante de las bauxitas americanas.

Los trihidratos cristalinos pueden prepararse por envejecimiento de suspensiones acuosas de hidróxido de aluminio amorfo. La precipitación debe hacerse en condiciones de temperatura, concentración y calidad para favorecer directamente la formación de gibbsita. Un método conveniente de laboratorio para obtener gibbsita consiste en la neutralización parcial de una solución de aluminato de sodio teniendo una densidad de 1.32 g/ml por adición rápida de dióxido de carbono a 50-80°C [Gitzen, 1970].

La gibbsita fina, muy pura es obtenida directa y lentamente por hidrólisis espontánea de una solución alcalina de aluminato a temperatura ambiente. Los monocristales pueden ser granos de tamaño grande si la precipitación continua durante meses.

La autoprecipitación de licores supersaturados de aluminato de sodio (80g de Al_2O_3 /l, 120g de NaOH/l) a 50-60°C en presencia de semillas de alúmina trihidratada fina es conocido como el proceso Bayer. Este proceso produce mas de dos tercios de la carga, pero el método no es muy conveniente para la preparación en laboratorio.

La gibbsita libre de alcalinos es obtenida por hidrólisis de trietilato de aluminio $Al(OC_2H_5)_3$ en presencia de 1-20% de etanolamina, $NH_2C_2H_4OH$ a 20-60°C y por un lento

envejecimiento del gel formado durante varios meses. El producto contiene solo 0.001% de Na_2O , 0.001% de CaO , 0.12-0.23% de N y solo trazas de materia orgánica.

Se obtuvo una gibbsita de alta pureza por precipitación de hidróxido de aluminio, lavando el precipitado para obtener una masa conteniendo un 35% en peso de Al_2O_3 , la suspensión es envejecida por dos días a 60°C . La masa es inmersa en un medio alcalino conteniendo hidróxido de amonio o aminas a 120°C por suficiente tiempo para permitir el crecimiento del cristal a cerca de 100 a 200 Å.

3.4.2. BAYERITA, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, BETA ALUMINA TRIHIDRATADA.

La bayerita puede producirse por carbonación moderadamente baja de soluciones de aluminato de sodio a $30\text{-}35^\circ\text{C}$. Es difícil obtener bayerita pura por este camino debido a la presencia de bohemita, gibbsita y álcali absorbido. El método de envejecimiento de geles amorfos precipitados obtenido de sales de aluminio con hidróxido de amonio en frío usualmente no da un patrón uniforme en la difracción de rayos X.

El tratamiento de aluminio o alcolatos de aluminio con agua a una temperatura menor de 40°C es favorable para preparar bayerita. Con una cierta modificación que involucra la reacción de agua con aluminio finamente dividido o amalgamado en hojuelas puede prepararse a escala laboratorio. Se obtuvo patrones solo de bayerita por este método, envejeciendo el producto a temperatura ambiente durante una semana a un pH de 7.9.

Se obtuvo bayerita con una pureza de 96%, tratando bohemita, gibbsita o alúmina gelatinosa amorfa en una solución acuosa de 1 a 10 molar de hidróxido tetrametilamonio a menos de 40°C y precipitando con dióxido de carbono a menos de 40°C .

Se prepararon geles por hidrólisis de s-butilo de aluminio disuelto en benceno, usando mezclas controladas de agua y etanol para proveer solo cerca de dos veces el agua teórica

para hidrólisis. Los geles envejecidos por 72 horas en el licor madre tuvo la composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.8-1.9\text{H}_2\text{O}$, revelando un patrón difuso de rayos X conformada de la fase reactiva llamada pseudobohemita. La bayerita apareció dentro de las 6 semanas. Envejeciendo en agua rápidamente, la bayerita apareció dentro de la primera semana, pero varias semanas adicionales fueron requeridas para alcanzar la composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.04\text{H}_2\text{O}$. Se concluyo que la pseudobohemita resulta de la condensación de los grupos OH , pero la bayerita se forma por el proceso de disolución y recristalización [Gitzen, 1970].

3.5.- PREPARACION DE LAS ALUMINAS

MONOHIDRATADAS

3.5.1.- BOHEMITA, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ALFA ALUMINA

MONOHIDRATADA.

La bohemita se encuentra en la naturaleza en la bauxita europea. Puede ser preparada por envejecimiento de geles de hidróxido de aluminio, por deshidratación térmica de gibbsita, bayerita, o hidróxidos de aluminio amorfo, y por rehidratación de los óxidos. Aunque los productos de estas difieren en las trayectorias de transición pueden ser substancialmente el mismo patrón de difracción de rayos X, pero difieren marcadamente en propiedades. Esto es atribuido a lo fácil de la preparación de bohemita con gran área superficial o actividad, de casi $15 \text{ m}^2/\text{g}$ para el producto hidrotérmico y de casi $400 \text{ m}^2/\text{g}$ para algunos de los geles envejecidos.

El hidróxido de aluminio fibroso fue formado a temperatura ambiente por tratamiento de hojuelas de aluminio amalgamado (99.99% Al) con vapor de agua. Después es envejecido el material amorfo durante veinte horas, el producto fue secado en vacío siendo la

composición correspondiente $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$, y teniendo un área superficial de casi 400 m^2/g . El patrón de difracción de rayos X de pseudoboheimita fue reconocido, pero cuando el tiempo de envejecimiento fue extendido a 290 horas, las líneas de bayerita empezaron a aparecer.

Un muy conveniente método para preparar un depósito cristalizado de boheimita de baja área superficial es por conversión hidrotérmica de alúmina Bayer trihidratada en agua o en solución de hidróxido de sodio diluido de 150 a 300°C. La carga de trihidrato Bayer tiene una concentración de 400g/l. El trihidrato Bayer usualmente proporciona una pequeña cantidad de alcalinidad que ayuda a la conversión. Alrededor de 6 horas son requeridas para la conversión a 180°C en agua, pero el producto tiene un exceso de agua (Aproximadamente $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.125\text{H}_2\text{O}$).

Se dio un proceso para boheimita que comprende un calentamiento de aluminio metálico finamente dividido en agua de 250 a 375°C. También se obtuvo boheimita por electrólisis de una solución de sulfato de aluminio y cloruro de aluminio a un pH de 4.0. Se estabilizó el gel precipitado de boheimita y se previno la peptización por gaseo de la suspensión acuosa con dióxido de carbono.

La boheimita preparada por deshidratación térmica de Bayer trihidratada y bayerita alrededor de 150 a 500°C probablemente contiene una mezcla de otras fases, la cual depende del tamaño de partícula, el rango de calentamiento, la presión atmosférica, y las impurezas presentes.

3.5.2.- DIASPORA, β -Al₂O₃-H₂O, BETA ALUMINA

MONOHIDRATADA.

La diáspora se encuentra raramente en forma de depósitos cristalizados en algunas fuentes rusas. Se encuentra mas abundantemente con pedernal de arcilla en depósitos en Missouri, y en depósitos nodulares con alto contenido de hierro en el centro de Pennsylvania. El mayor uso en cerámicos es en ladrillos refractarios. Debido a un gradual agotamiento de la calidad refractaria de la diáspora, este reemplaza a la bauxita calcinada. La diáspora es poco usado en el proceso Bayer de purificación porque tiene una pobre solubilidad.

La preparación de diáspora sintética requiere de digestión hidrotérmica de hidróxido de aluminio en agua a alta presión y en presencia de una semilla de diáspora en el cual crece. La diáspora es la fase estable entre 280 y 480°C, y una presión de agua arriba de 140 atmósferas, siendo una muy formidable clase de condiciones para su probable preparación comercial.

3.6.- TRANSICION DE ALUMINAS

3.6.1.- MECANISMOS DE DESHIDRATAACION

La transición de alúminas incluye el grupo de fases que se encuentran entre la bohemita y el corindón. El grupo originalmente fue designado libremente gama alúmina, y no se encuentra en la naturaleza, pero todos fueron preparados por transformación térmica, y en algunos casos, por transformación hidrotérmica de los hidróxidos de aluminio, y por oxidación. Aunque designados óxidos, algunos son probablemente hidratos. Estas

estructuras tienen en el presente usos cerámicos, particularmente como absorbente, catalizadores, revestimientos, y abrasivo suaves.

La alúmina Bayer trihidratada se transforma a bohemita, gama y alfa alúmina. La bayerita se transforma en bohemita, y a alfa alúmina. La bohemita hidrotérmica se transforma en gama, y finalmente a alfa alúmina. La identificación fue basada primariamente en las diferencias en los patrones de rayos X.

Antes de proceder con los métodos de preparación de la transición de fases, parece deseable revisar primero las investigaciones de los procesos de deshidratación

Se determinó el equilibrio del contenido de agua vs temperatura de los trihidratos y monohidratos de alúmina (figura 3.3). Largos Periodos (semanas) fueron necesarios para establecer un equilibrio en algunas porciones en el intervalo de temperatura de 100 a 400°C; en otras porciones el tiempo fue relativamente corto. La gibbsita casi deshidrato el contenido del agua a 165°C, y la bayerita a 120°C, cuando ambos tienen una presión de 100mmHg. En la región de deshidratación que está por debajo del contenido residual de agua, correspondiente a la fase $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la gibbsita y la bayerita se deshidrataron teniendo un contenido de agua menor que la bohemita hidrotérmica o diáspora para la misma condición de deshidratación

Se confirmó que para periodos de calentamiento de 20 horas, el contenido de agua disminuye uniformemente en intervalos de 70°C para $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 100°C en vacío (o 150°C a una atmósfera) hasta tener $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La deshidratación fue esencialmente completa a 400°C en vacío y 500°C a presión atmosférica. La gibbsita cuando se deshidrata en aire o en vacío alrededor de 230°C, se convierte en una mezcla de bohemita y alúmina imperfectamente cristalina. la bohemita y más o menos sólidos amorfos se producen

simultáneamente o sucesivamente a 230°C, y la composición concuerda con la fase $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.69\text{H}_2\text{O}$.

La relativa cantidad de cada fase presente y el contenido de agua fue determinada basándose en termogravimetría (TGA), calorimetría, y métodos químicos

Se dedujo que la gibbsita se descompone por dos mecanismos (1) a gama alúmina directamente, y (2) a bohemita, con la subsecuente descomposición a gama alúmina, aunque algunos investigadores consideraron que la gibbsita y bayerita se descomponen directamente a alúmina anhidra, y la subsecuente rehidratación forma parcialmente bohemita.

3.6.2.-SECUENCIA DE TRANSICION

Las siguientes secuencias de transición son generalmente aceptadas, aunque existe cierta confusión acerca de la identificación con rayos X. Las secuencias son afectadas principalmente por los materiales, el grosor del cristal, calidad térmica, impurezas.

TRANSICIONES DE GIBBSITA.

En vacío y en aire, el material fino; la gibbsita se transforma a alfa alúmina (1150°C). En aire, la gibbsita común: cambia a bohemita (60 a 300°C), de bohemita a gama (500 a 850°C), y finalmente a alfa alúmina (1050°C).

TRANSICIONES DE BAYERITA

Las transiciones de bayerita son substancialmente del mismo tipo que las transiciones de la gibbsita.

TRANSICIONES DE BOHEMITA

La bohemita fina (pseudobohemita, 350 m²/g): se transforma de bohemita, a alfa alúmina a 350°C.

La bohemita hidrotérmica común (menos de 15 m²/g) preparada con hidróxido de aluminio gelatinoso, gibbsita, bayerita: se transforma de bohemita a gama (360 a 860°C), a alfa alúmina.

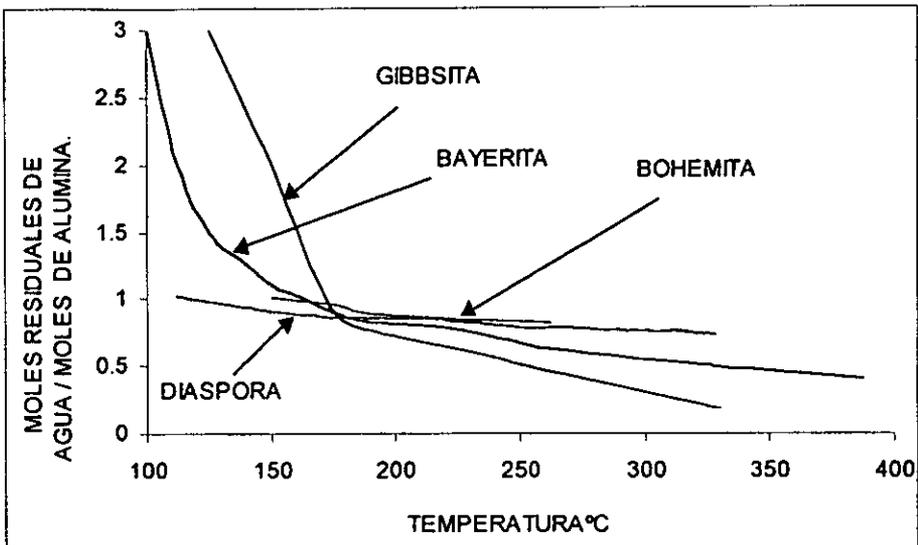


FIGURA 3.3.- EQUILIBRIO DE DESHIDRATACION POR CALENTAMIENTO DE ALUMINAS HIDRATADAS

TRANSICIONES DE DIASPORA.

La diáspora se transforma a corindón sin productos intermedios, alrededor de 450 a 600°C. Se observó que la arcilla de diáspora forma corindón y gama alúmina a 400°C, pero entre 400 y 750°C hay una expansión gradual en el tamaño de la celda unitaria del

corindón, siendo determinado por rayos X. Tras un calentamiento térmico continuo a altas temperaturas, la celda unitaria se reduce gradualmente a sus dimensiones verdaderas.

GAMA ALUMINA.

La gama alúmina puede tener una estructura cubica al calentar la alúmina Bayer trihidratada o con bohemita hidrotérmica a 500°C.

Se sugirió que la estructura cristalina de la gama alúmina es probablemente debido a la presencia de casi 3.4% de agua en el enrejado (un mol de H₂O por 5 moles de Al₂O₃) ocupando todo el espacio abierto en el enrejado de la espinela. El agua adicional puede reaccionar con la superficie hasta la formula superficial que puede ser descrita como AlO-OH, mientras que la estructura interna es HAl₂O₈.

Se preparó gama alúmina con un tratamiento hidrotérmico de bohemita a 500°C y 50 atmósferas de presión durante 20 horas previamente hidratada en aire a 700°C.

Se preparó gama alúmina por vaporización en arco eléctrico con un electrodo de alúmina-carbón conteniendo una mezcla de alfa y gama alúmina con material carbonatado.

3.7.- ALFA ALUMINA.

3.7.1.- PREPARACION DE ALFA ALUMINA.

La principal fuente de α-alúmina es del corindón nativo y de la producción derivada de la bauxita.

El principal método de preparación de α-alúmina es por calcinación de hidróxido de aluminio, transición de alúminas, y sales de aluminio, y solidificación de fundidos. Los métodos menos comunes son: síntesis hidrotérmica a alta temperatura, y cocción de

aluminio en oxígeno. La alfa alúmina puede ser preparada con un rango extenso de propiedades, siendo afectadas por el tamaño del cristal, crecimiento del cristal y pureza. El tamaño de cristales está dentro de un rango de alrededor de 0.03 micras a 30,000 micras. La forma de los cristales se encuentra en toda la gama de maneras de crecimiento, en placas delgadas o agujas y barbas teniendo varias aplicaciones industriales [Cotton, 1981].

El más importante método para preparar alfa alúmina para propósitos de cerámica, y para metales, es la calcinación de alúmina Bayer trihidratada.

La temperatura establecida de formación de alfa alúmina en la transición de fases varía desde un rango de 1100 a 1150°C y de 1200 a 1300°C. Se preparó corindón de pureza fina conteniendo menos de 4 ppm de Na₂O con metilato de aluminio calcinado, AlO(C₂H₅)₃, a 1200°C. Se hizo reaccionar sales de aluminio y carbonato solubles en agua obteniendo óxido calcinado microporoso.

Se obtuvieron cristales relativamente grandes de alfa alúmina a 450°C y 300 atm de presión de vapor. Las dimensiones de los cristales dependen del tamaño de grano del hidróxido de aluminio de partida. Casi el 65% del material cristalizado por presión es bohemita, 10% es diáspora, y solo un 20% es corindón. Se determinó que la solubilidad de equilibrio de corindón es independiente de la presión.

3.7.2.-FACTORES QUE AFECTAN LAS TRANSICIONES DE ALUMINA

Algunos de estos factores son: el material de partida, tamaño de partícula, la extensión de desorden o actividad, gases en la atmósfera de calcinado, impurezas, y aditivos que fomenten o supriman el crecimiento del cristal, o afecten otras propiedades.

Las impurezas alcalinas en el aglomerado trihidrato Bayer generalmente aumentan en cantidad aumentando el tamaño del aglomerado y con un prolongado envejecimiento en el licor de precipitado. Estas impurezas y otros factores influyen en el tamaño del cristal del producto calcinado.

Se observó que la alúmina Bayer trihidratada, secada en aire a 105°C, siempre contiene una pequeña cantidad de bohemita. Los iones potasio y sodio en el enrejado incrementa la temperatura de transición de gama alúmina a alfa alúmina. La temperatura de transición es normalmente de casi 1150°C para alúmina Bayer, pero puede ser menor de 1050°C para alúmina reactiva conteniendo menos de 0.08% de Na₂O. Sin embargo la estabilidad de la bohemita es independiente del contenido de álcali.

Se produjo alúmina cristalina fina por adición de un 10% de (NH₄)₂PO₄ a la alúmina Bayer trihidratada y por calcinación de una a cinco horas de 1000 a 1300°C. El hierro trivalente reduce la temperatura de transición de gama alúmina a alfa alúmina.

Los fluoruros, cloruros y bórax aceleran el crecimiento del cristal de alfa alúmina. Se mostró que una atmósfera de HCl induce la formación de alfa alúmina a 850°C, mientras que el SO₃, HBr, Cl₂, NO₂ y SO₂ producen solo gama alúmina. Se convirtió alúmina amorfa a alfa alúmina por calentamiento en una atmósfera que contiene óxidos de nitrógeno y una pequeña cantidad de nitrato de sodio a solo 400°C. La adición de ácido bórico sólido inhibe la formación de corindón.

La temperatura de transición de gama alúmina a alfa alúmina fue reducida por adición de un 10% de MgO, NiO, CuO, MnO₂, Fe₂O₃, TiO₂, o SiO₂.

3.8.- BETA ALUMINA

La beta alúmina es la fase observada como impureza en la alúmina fundida blanca, representando la fracción de baja fusión del lingote. La sosa en la alúmina Bayer de la primera carga emigra a esta fracción. La fracción de beta alúmina es usualmente separada de la alúmina fundida a causa de la relativa pobre dureza de la alfa alúmina. La principal utilidad en cerámica en el presente es en moldes refractarios de fundición. Se preparó beta alúmina activa para catalizadores por calentamiento de una mezcla de gama alúmina con casi un 5% de Na_2O y nitrato de sodio a 1050°C durante seis horas.

La beta alúmina se obtuvo con el trihidrato Bayer (0.87% de Na_2O) calentado a 1300°C . Agregando la razón correcta de carbonato de sodio a la alúmina, la conversión puede ser iniciada a 900°C y es completada a 1200°C . El exceso de reactivo Na_2O forma normalmente $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ el cual funde a 1650°C . Si no hay un exceso de Na_2O presente, la beta alúmina se transforma a alfa alúmina a 1730°C . El sodio beta alúmina se convierte a alfa alúmina a 1300°C en vacío o en hidrógeno, pero a 1650°C requiere aire o argón.

Se preparó potasio beta alúmina de 1640 a 1700°C , y magnesio beta alúmina de 1600 a 1800°C .

3.9.- SINTERIZACION

3.9.1.- INTRODUCCION

sinterización es la reacción entre partículas sólidas individuales de una sustancia para dar un producto duro, menos poroso y de un tamaño del espécimen menor. La sinterización se lleva a cabo por el calor, pero tiene lugar a una temperatura inferior al punto de fusión.

El proceso presenta gran importancia en la fabricación de artículos cerámicos a partir de óxidos refractarios puros.

La investigación de la reacción de sinterización en un compuesto demuestra que el gran número de pequeñísimas partículas cristalinas del compuesto es reemplazado por grandes cristales entrelazados en el producto. Parece ser que los cristalitos pueden reaccionar entre si hasta llegar a convertirse en un cristal único. Pero como el proceso se inicia en numerosos puntos, se producen algunos contactos en los cuales las orientaciones relativas no son adecuadas para que los dos cristales ahora adyacentes puedan convertirse en uno solo. Por lo tanto el producto no es un monocristal.

La razón principal por la cual ocurre la sinterización radica en la estructura básica de los cristales. Se ha indicado cómo en todas las estructuras, cada átomo debe estar rodeado por ciertos otros de modo específico para neutralizar las cargas y las fuerzas de valencia. Esto ocurre en el interior de un cristal perfectamente ordenado; en cambio, en la superficie, el medio que rodea a los átomos esta desorganizado, haciéndola insaturada y reactiva. La disminución del área superficial representa, por lo tanto, una disminución de energía y da lugar así a un estado más estable.

El mecanismo real de la sinterización no esta completamente aclarado, pero depende de los siguientes factores. Cada caso particular es por supuesto diferente y así pueden predominar distintos factores.

- Todos los átomos de los sólidos oscilan alrededor de una posición media. La amplitud aumenta con la temperatura y eventualmente puede llegar a ser suficientemente grande para que un átomo penetre en el campo de otro y no pueda volver a su propia posición media.
- La presión real en los puntos de contacto puede ser suficiente para formar un enlace químico que vendrá seguido por movimientos de los átomos. Tal reacción depende del

contacto entre los átomos disimilares. Ciertos cationes de baja polarizabilidad y alta densidad de campo no aparecen en la superficie de los cristales de sus óxidos, por ejemplo SiO_2 , MgO , Al_2O_3 ; absorben iones de oxígeno en exceso los cuales están respaldados por una capa de cationes formando así una doble capa eléctrica que provoca la repulsión entre las partículas. Esta se rompe solamente a temperaturas elevadas o por adición de ciertas impurezas, los denominados “mineralizadores”. Otros cationes tales como los iones zinc y férrico pueden deformarse de tal modo que aparezcan en la superficie de los cristales de sus óxidos. Con estos contactos, la presión puede iniciar la sinterización.

- Cuando una estructura presenta algún defecto que ocasione una posición vacante, un átomo puede penetrar en ella, dejando una posición libre en su camino; ésta puede, a su vez ser ocupada, de tal modo que una posición vacante se mueve a través del cristal mientras que los átomos se desplazan en la dirección opuesta.

Defectos de red se presentan muy fácilmente cuando el catión puede, o bien tener mas de una valencia, por ejemplo el hierro, o atraer electrones, por ejemplo, Zn^{2+} forma Zn^- y Zn .

Otros óxidos que contienen iones de tipo gas noble pueden inducirse a la formación de estructuras defectuosas por introducción de otros iones del mismo tamaño pero de diferente carga, por ejemplo, Fe^{3+} por Mg^{2+} o F^- , en las cuales la carga nula puede lograrse solamente dejando lugares vacantes.

- Los átomos se dirigen hacia posiciones intersticiales transitoriamente, es decir que recorren otros cuyas posiciones medias radican en los puntos normales de la red. Esto lleva consigo que átomos semejantes se entrecrucen y requiere una energía considerable, especialmente para aquellos de alta densidad de campo y baja polarizabilidad, por lo que

una tal emigración es más difícil para el magnesio que para el zinc y solamente ocurre a altas temperaturas. El movimiento intersticial es probablemente el método principal de transporte de materiales a altas temperaturas, siendo posiblemente el único que explica el rápido movimiento implicado en la sinterización.

La contracción que se produce cuando se sinteriza una pasta prensada en seco de baja porosidad se debe en parte a la ocupación de algunos de los poros residuales, pero también a la eliminación de las dobles capas eléctricas superficiales que repelían a las partículas adyacentes.

En la práctica la sinterización se ve grandemente afectada por la fuerza del material, sus tamaños de grano, sus formas y orientación relativa, y hasta cierto punto por su historia térmica previa. El método de moldeo y la presión aplicada tienen una importancia considerable.

La alúmina tiene notables propiedades para una variedad de aplicaciones cuando es preparada en forma maciza por el proceso de sinterización. Puede aparecer con una composición de un solo óxido o en combinación de varios óxidos cerámicos u otros materiales refractarios, incluyendo metales. La composición puede ser substancialmente cristalina o puede contener una fase vítrea. La composición puede variar en toda una gama de texturas, porosidad, transparencia, y otras propiedades. La versatilidad de la alúmina en estas aplicaciones depende en gran parte en su refractividad, dureza, inercia química, alta fuerza, y alta resistencia eléctrica, buena resistencia al choque térmico, y disponibilidad en forma muy pura y bajo costo [German, 1996].

El encogimiento del compuesto de corindón comienza a 1100°C (0.5%), alcanzando 10.5% a 1450°C. La sinterización efectiva comienza a 1400°C, y el desarrollo de cristal es observado a 1600°C. La temperatura de sinterización decrece disminuyendo el tamaño de partícula a menos de 0.5 micras de diámetro promedio.

La densidad del cerámico de corindón puro se incrementa con el aumento de la temperatura de calentamiento y es afectado por el tamaño de partícula de la materia prima, en este caso la densidad del cuerpo formado de corindón con un tamaño de partícula de una micra se incrementa a casi 3.0 g/ml a 1400°C con un máximo de 3.8 a 1600°C, y no es afectado por el incremento adicional en la temperatura de calentamiento a mas de 1850°C.

La densidad del cuerpo preparado de corindón con un tamaño de partícula de 5.6 micras se incrementa de 2.5 a 3.6 g/ml cuando la temperatura de calentamiento es incrementada de 1400 a 1850°C. La razón de crecimiento del cristal se vuelve significativo cuando la densidad del cuerpo calentado alcanza de 3.5 a 3.6 g/ml. En el calentamiento de corindón puro (99.8% de Al_2O_3) con un tamaño de partícula de una micra, la sinterización se completa a 1750°C, y el promedio de tamaño de cristal es inferior de 120 micras. El esfuerzo máximo debido al doblado, de 36,000 psi, fue obtenido en el producto calentado a 1650°C. Este dato no es considerado como el óptimo, porque otros factores significativos relativos a las condiciones de la materia prima no fueron considerados.

La sinterización en presencia de fase líquida es considerado como un conveniente proceso para obtener las propiedades deseables de porcelanas de alta alúmina con temperaturas reducidas de elaboración. Se investigó el mecanismo de este proceso. La tensión superficial de la fase líquida es la mayor fuerza manejada. La viscosidad de la fase líquida es una variable significativa. Tres procesos separados de densificación se cree que suceden los cuales son: Un rearrreglo de las partículas sólidas ocasiona un incremento de densidad; la precipitación de la solución en la cual el material es disuelto continuamente en el punto de contacto, permitiendo a los centros de las partículas acercarse; y finalmente la unión de las partículas sólidas [Song, 1990].

Se investigó el cambio en el esfuerzo que soporta hasta la fractura y el módulo de Young de las mezclas de vidrio con granos de alfa alúmina prensada con calor, dentro del

intervalo de concentración de 0 a 40% de alúmina. La mezcla alcanza un máximo de densidad de 600 a 700°C. Se concluyó en este trabajo que la elasticidad y el esfuerzo que soporta la composición es mayor que teniendo vidrio solo. La razón del aumento de elasticidad es independiente del tamaño de grano de la alúmina, e indica que la composición sólida funciona parcialmente en un sistema de tensión constante. El resultado desigual de distribución de esfuerzo se cree que es responsable del incremento del esfuerzo que soporta observado. Las diferencias en la expansión térmica del vidrio y la alúmina es siempre menor al esfuerzo que soporta y a la elasticidad (para grano común cristalino), la reducción es mas pronunciada cuando la expansión térmica del vidrio es mayor que de la inclusión cristalina. Esto es explicado por la observación de un sistema de grietas formadas durante el enfriamiento. Cuando la expansión térmica de los granos cristalinos es alta, las grietas tienden a seguir una línea paralela a la interfase del grano de vidrio, y encierra a los granos individuales; cuando la expansión térmica de los granos es baja, las grietas tienden a correr normalmente a la interfase y pasar de grano en grano, produciendo así más desorganización en el vidrio. Con la inclusión cristalina fina (alrededor de 10 micras), la reducción del esfuerzo que soporta y la tendencia a la formación de grietas es menor [Shimada, 1997].

3.9.2.- ATMOSFERA DE SINTERIZACION

La naturaleza de la atmósfera durante el sinterizado de la alúmina puede influenciar el intervalo de sinterización o la porosidad residual. La sinterización del óxido de aluminio a 1650°C es más rápida en hidrógeno o argón que en aire. El vapor de agua retarda la sinterización en comparación con el aire. El desarrollo de grano en la alúmina de 1600 a 1960°C es más efectivo con hidrógeno seco, seguido por el monóxido de carbono, argón y

aire. La porosidad interna en porcelana dental puede ser reducida por calentamiento en vacío, o en un gas difusible (helio, hidrogeno o vapor de agua), y por un calentamiento final y enfriamiento con presión. Esto demuestra que el gas de difusión controla el rango de contracción durante el estado final de calentamiento. Una baja densidad final resulta del calentamiento en nitrógeno o en dióxido de carbono a una atmósfera. El mecanismo de eliminación de poros de las porcelanas puede diferenciarse un poco de la estructura cristalina.

3.10.- MOLDEADO DE ALUMINA CERAMICA

3.10.1.- INTRODUCCION

Las pobres propiedades plásticas de los tipos disponibles de alúmina y la falta de conocimiento de sus propiedades físicas restringe el alcance de los métodos de moldeo. Algunos de los métodos disponibles son el moldeo de pasta maleable, secado y semisecado en el prensado en frío, extrusión, moldeo isostático, y el proceso Vermeuil. Los más recientes métodos desarrollados son el prensado con calor, laminado en caliente, pulverizado con flama, y el moldeo por fusión. Teniendo la alúmina como principal componente.

El proceso de moldeo fue arbitrariamente dividido dentro de la siguiente clasificación: Moldeo en frío, moldeo con calor, y moldeo por fusión.

El moldeo en frío incluye operaciones tales como: moldeo con troquel rígido; moldeo con troquel flexible (isostático, revestimiento de troquel polimérico); extrusión; compactación vibratoria; moldeo plástico (con ayuda de orgánicos); moldeo de pasta maleable; apisonado, y revestimiento superficial en suspensión (esmalto y recubrimiento por sumersión); rociado y revestimiento con pasta; rociado electrostático, y otros.

El moldeo con calor incluye muchos de los procesos que funcionan con operaciones de secado a altas temperaturas y presión, combinaciones de operaciones de moldeo, y sinterizado en muchos casos. El prensado isostático con calor puede aplicarse a especímenes con un volumen de 1.5 a 3 pulgadas a 2200°C y 40,000psi. Grandes instalaciones construidas, son capaces de moldear especímenes de 13 pulgadas por 4 pies, operando a 1550°C y 15,000 psi de presión con gas de helio. El laminado con calor de platos y láminas de cerámica pueden ser formados isostáticamente, precalentando a 1520°C con rodillos metálicos que tienen una cubierta cerámica de alúmina sinterizada.

El proceso de moldeo por fusión incluye las operaciones que generalmente se aplican al vidrio. Pero también se aplica en alúmina o en composiciones de alta alúmina, como por ejemplo en preparación de fibras (vidrio con alto contenido de alúmina); moldeo por fusión (abrasivos y refractarios de alúmina fundida, y moldes refractarios con alta alúmina); revestimiento hechos con pulverizado con flama; y cristalización de vidrio, formas autonucleadas por aspersión; crecimiento de monocristal por fusión en flama (Verneuil).

MOLDEO EN FRIO DE ALUMINA

Los cuerpos constituidos de arcillas u óxidos, cuando son secados con presión, aun contienen algo de agua. La principal causa de cohesión de estas partículas húmedas es la fuerza Coulomb entre los iones absorbidos en la superficie de las partículas. La cohesión se incrementa con el aumento de valencia (en el orden Na, Ba, La, etc.). Un resultado inesperado es la gran fuerza de cohesión del sistema húmedo, el menor encogimiento durante el secado y la baja densidad de compactación. Los iones de lantano proporcionan un aumento en el esfuerzo con una disminución de plasticidad. Un aumento en el esfuerzo

que soporta en el secado resulta cuando los iones de calcio de arcillas naturales fueron reemplazados por los iones de sodio [Singer, 1971].

La temperatura requerida para obtener la densidad deseada es afectada por la cantidad de aditivos, tamaños de partícula, moldeo por prensado, y el tiempo de aplicación de la temperatura de maduración. La fricción externa es la principal causa de gradiente de densidad en la dirección específica de compactación.

Se describió el mecanismo de moldeo de pasta maleable usando granos molidos de alúmina fundida fina. Se adiciona una apropiada cantidad de cualquier tipo de ácido o base, seguido de pulverizado y un tratamiento ácido para formar una suspensión en agua. El drenado y el moldeo de sólido fueron posibles por acidificación o alcalinización de la pasta maleable, entre un intervalo de pH de 3 a 12.5 y una densidad de 2.6 a 3.0. Se observó el efecto que tiene el tiempo de molienda en la distribución del tamaño de partícula, la concentración y el tamaño de partícula en la viscosidad de la pasta, y el efecto de la temperatura en la operación de moldeo. El moldeo en el intervalo ácido fue el más recomendable. El medio alcalino en la alúmina calcinada puede ser removida por lavado y calentamiento a 1300°C, y dos tercios es removido por la adición de 20% de HCl (1N). La viscosidad de la pasta fue máxima a un pH de 5 a 8, pero fue más conveniente para el moldeo un pH de 4 a 5, obtenido por adición de alrededor de 1% de $AlCl_3$ a la alúmina.

Se prepararon crisoles, recipientes de combustión, etc. por una simple operación de presión hidrostática, usando moldes de caucho para distribuir la presión uniformemente. El proceso isostático fue un desarrollo pionero en la fabricación bujías, usando moldes de caucho. El método fue aplicado a elementos de tubo de electrones, y en la fabricación de cubiertas protectoras cerámicas, y en esferas de molienda entre muchas aplicaciones.

El moldeo isostático es sustancialmente un proceso de moldeo seco (humedad menor de 0.2%), siendo necesario crear un flujo libre de las partículas para un fácil transporte al

molde, y esto fue hecho por ~~setado~~ por aspersión para formar partículas esféricas en el intervalo nominal de tamizado con malla 20 a 70. La presión usual aplicada en el moldeo isostático es de alrededor de 4000 a 5000 psi.

Se describió un método de fabricación de cuerpos cerámicos, el cual comprende, mezclado de material cerámico con material de unión polimérico termoplástico, darle forma, y calentar el molde en dos pasos. Uno involucra la despolimerización de las uniones para formar un material volátil el cual sale del cuerpo sin descomposición; el otro envuelve el sinterizado del material cerámico.

Se uso el moldeo por inyección de óxidos de un solo componente y múltiples en la composición de las bujías. En este proceso se mezcla una composición de alúmina, resina termoplástica, y plastificante, la cual es calentada a casi 150°C e inyectado dentro del troquel frío (enfriado con agua). La presión abre automáticamente al molde y el modelo preparado es expulsado. Se usa como material termoplástico, etilcelulosa, poliestireno, o cera, y el plastificante puede ser aceite de pino o solvente de resina. La cantidad de resina requerida para este proceso fue mayor y la disminución durante el calentamiento fue inusualmente alto, haciendo la técnica menos atractiva que otros métodos de moldeo para la manufactura de bujías.

3.10.2.- PRENSADO CON CALOR

El prensado con calor es un método de fabricación de autoenlace con materiales granulares de óxidos metálicos del grupo Al, Mg, Ti, Zr, y Cr, el cual comprende el paso de encerrar el óxido metálico refractario granular en el espacio del molde, calentando el material mientras se somete a presión dentro del molde a una temperatura cercana al punto de fusión, para compactarlo dentro de una masa integral, y en cuanto es compactado, se

enfria a un punto materialmente menor del punto de fusión. Se prepararon artículos moldeados de alúmina que tiene alta densidad el cual soporta grandes esfuerzos de compresión, y substancialmente sin porosidad por prensado con calor en moldes de grafito a temperatura de 1650 a 1800°C y una presión mínima de 500 psi, la mezcla consiste de 98.7% en peso de alúmina, 0.4 de magnesia (MgO), y 0.9 de óxido de cobalto. La alúmina usada tiene una pureza superior de 99%, y microcristalinidad (98% de estas partículas tienen un tamaño menor de 2.5 micras y 50% están dentro de un tamaño de 1 micra). El producto formado tuvo una densidad mínima de 3.95 g/ml. , y soporta un esfuerzo de compresión de 450,000psi [Singer, 1971].

Un método patentado es cuando se comprime con prensado con calor a una temperatura de 600 a 1000°C y una presión no menor de 10,000 psi, alúmina pulverizada para obtener un refractario, teniendo un promedio de diámetro de cristalito de menos de 0.1 micras. El prensado con calor es más conveniente para obtener cuerpos compactos (65% Al_2O_3) que recristalizan por sinterización a 600°C y una presión de 7100psi. Una temperatura mínima de 1550°C fue necesaria para alcanzar la densidad de 3.96 g/ml.

.Los gases atrapados en los poros causan la porosidad residual. Un método para reducir la porosidad residual del prensado con calor en la compactación de alúmina fue reemplazando el agua residual en los polvos por un solvente no polar pudiendo ser acetona, 2-propanol, 1-propanol, o butanol, pero no debe utilizarse metanol o etanol [Gitzen, 1970].

CAPITULO IV

TRABAJO EXPERIMENTAL

4.1.- SINTESIS DE α -ALUMINA

Para sintetizar α -alúmina se utilizó el método de coprecipitación en solución acuosa con pH controlado. Se utilizan los reactivos AlCl_3 marca productos químicos Monterrey con una pureza de 99.3% y NH_4OH de marca J. T. Baker con una pureza de 28.4% y una gravedad específica de 0.902.

Para ello se disolvieron 24.313g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 100ml en agua destilada, obteniéndose así una solución de cloruro de aluminio 1M.

Posteriormente, con agitación constante se varió el pH de esta solución, con unas gotas de solución de NH_4OH concentrada. Cuando se llega a un pH 7.5-8.0 se forma un gel de color blanco. Este gel se seca hasta evaporar toda el agua.

Se llevó a cabo una calcinación aplicando calor a una temperatura de 600°C durante 4 horas.

Después se elevó la temperatura a 1000°C durante cuatro horas. En la figura 4.1 se muestra el diagrama de bloques.

4.2.- IDENTIFICACION DE ESTRUCTURAS

Se tomaron espectros de difracción de rayos X del gel seco, del producto después de calcar, y del producto después de aplicar una temperatura de 1000°C durante cuatro horas. Los difractogramas se obtuvieron con un Difractómetro D5000, marca Siemens, con monocromador de grafito y con K_α de Cu cuya radiación tiene una longitud de onda de

1.5406Å. Se trabajó bajo las siguientes condiciones de operación: 30kV y 20 mA. Los difractogramas se obtuvieron para un intervalo de 2θ comprendido entre 2.5-70°. Los espectros de difracción se muestran en las figuras 4.2, 4.3 y 4.4.

4.3.- MICROSCOPIA DE BARRIDO (SEM)

Se obtuvieron micrografías de un microscopio marca Jeol modelo JSM6300. La figura 4.5 muestra las micrografías obtenidas.

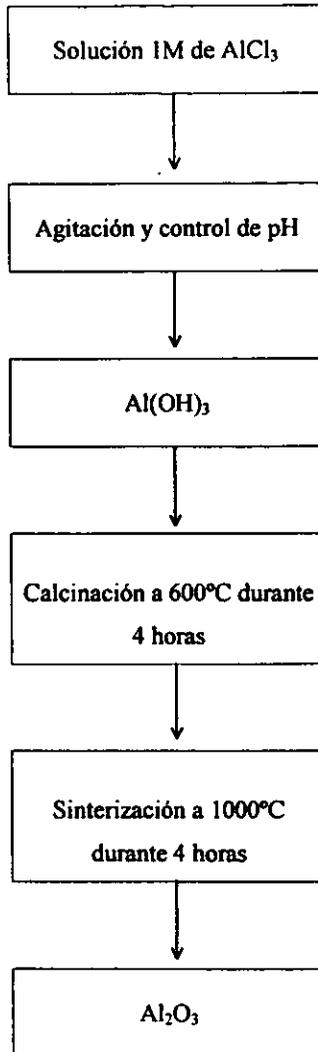


Figura 4.1.- DIAGRAMA DE BLOQUES.

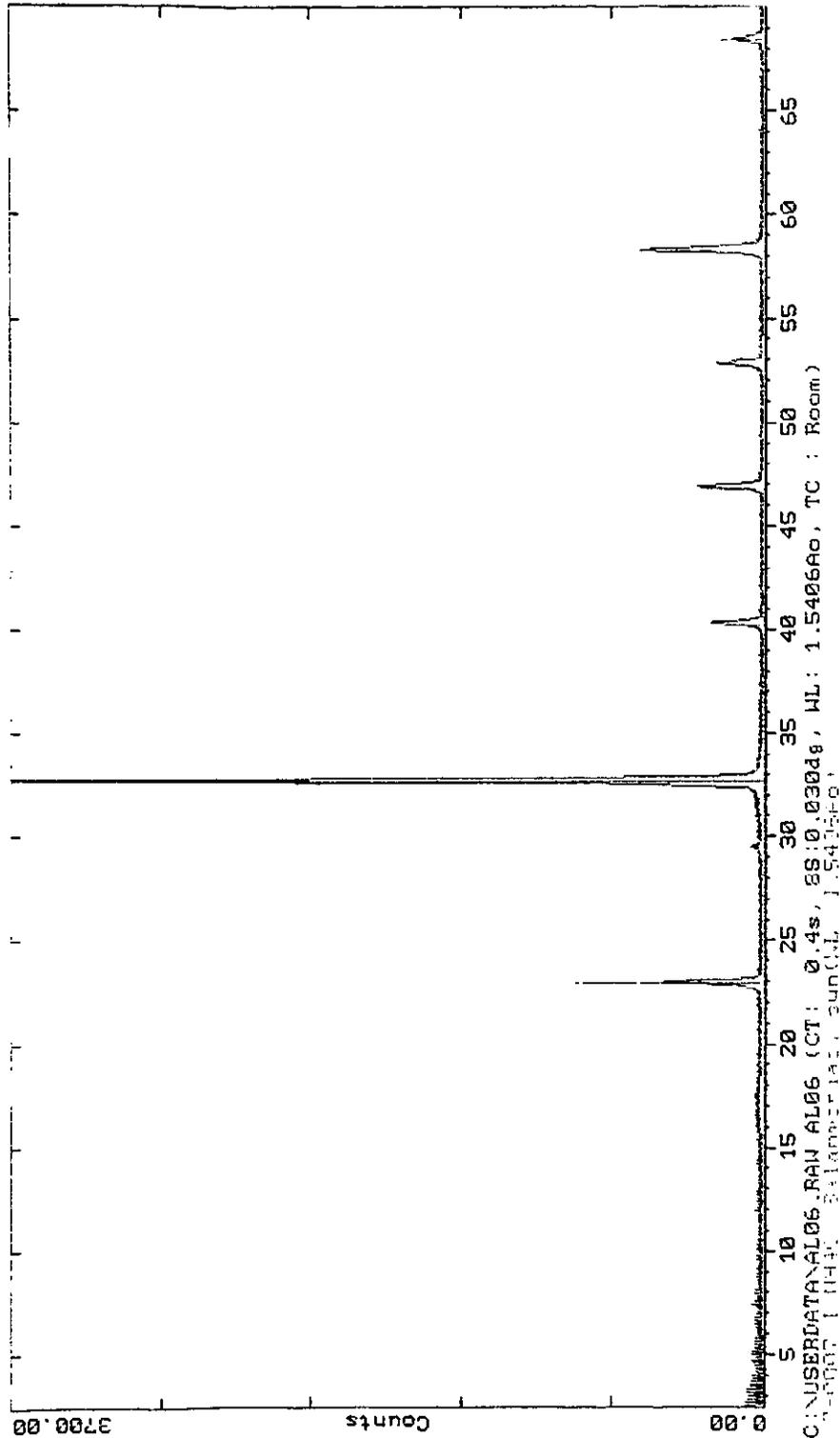


FIGURA 4.2 DIFRACTOGRAMA DEL GEL SECO DE OXIDO DE ALUMINIO

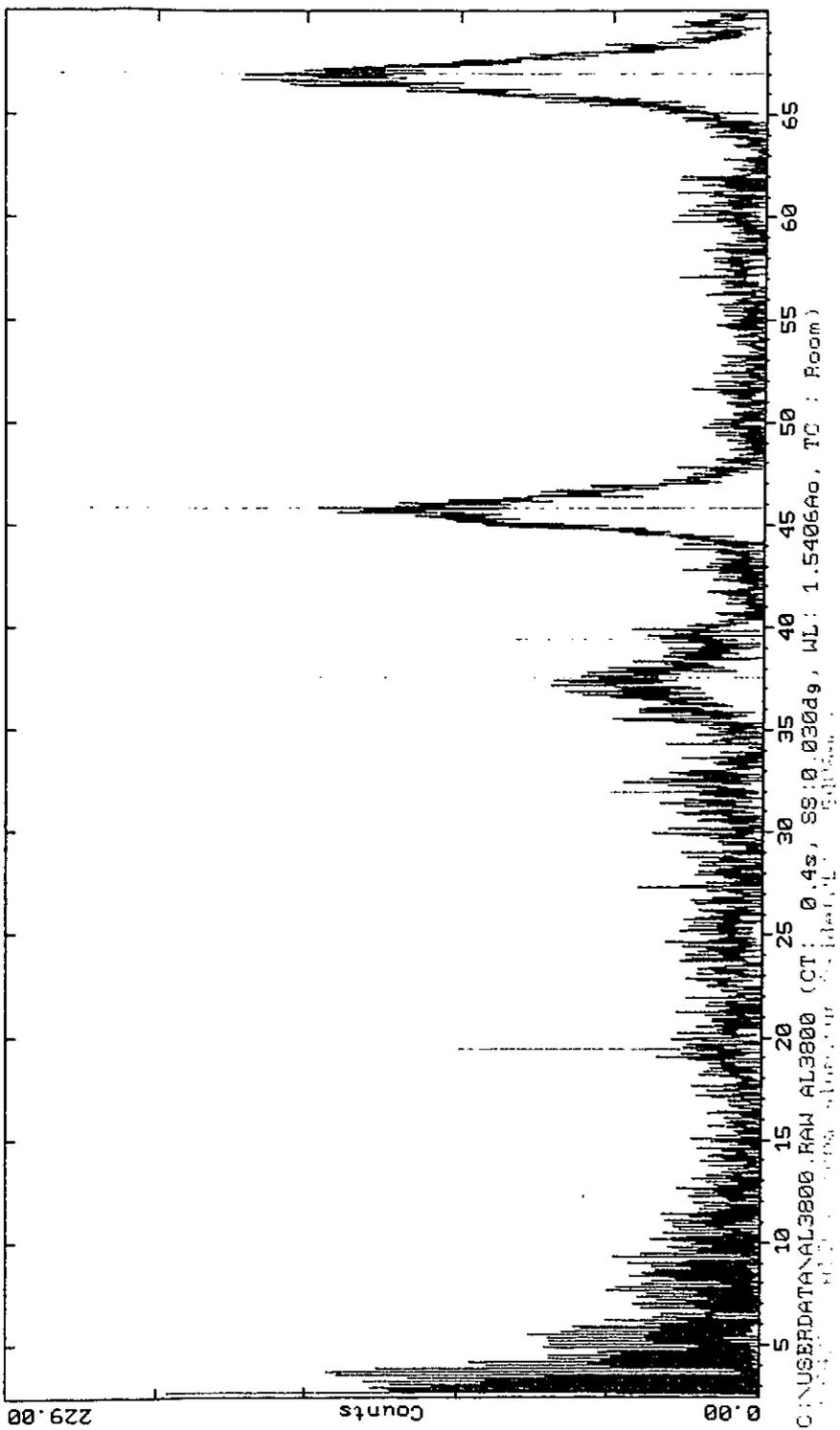


FIGURA 4.3 DIFRACTOGRAMA DE OXIDO DE ALUMINIO CALCINADO A 600 °C

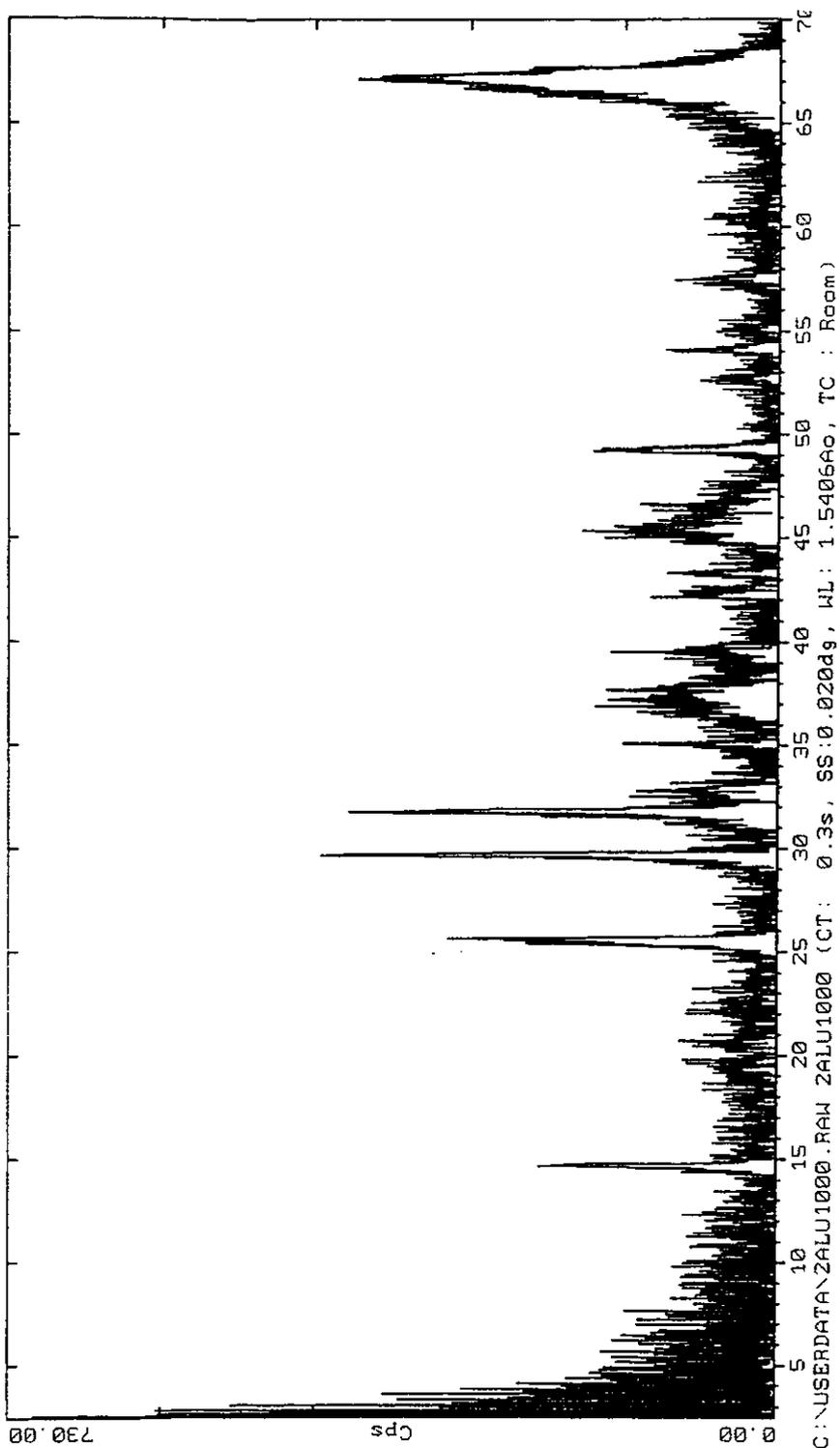
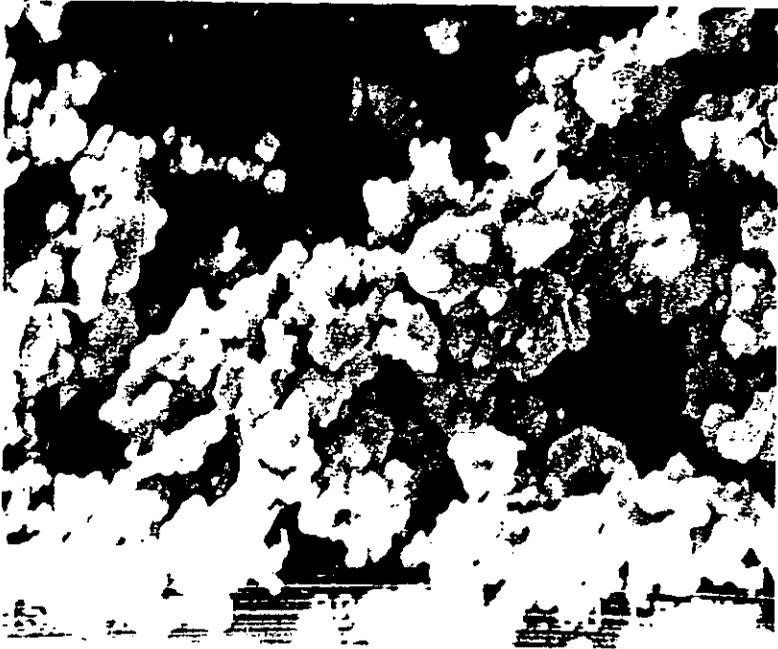
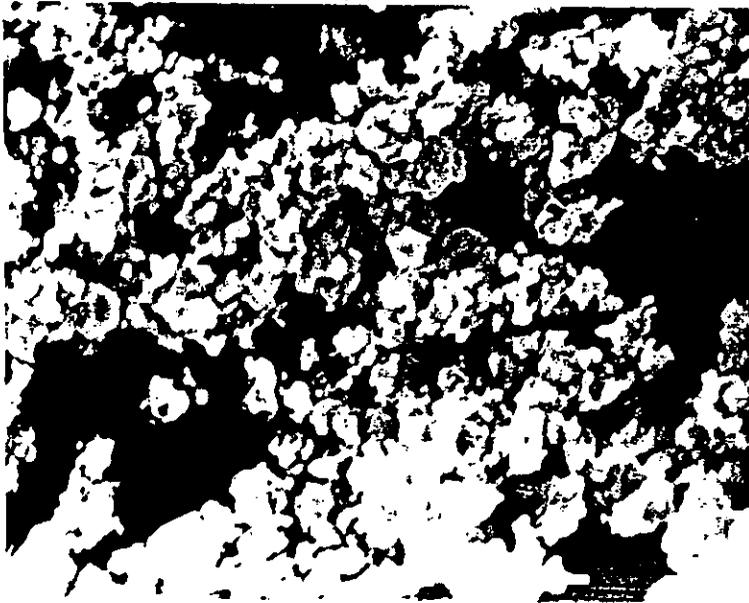


FIGURA 4.4 DIFRACTOGRAMA DE OXIDO DE ALUMINIO SINTERIZADO A 1000 °C

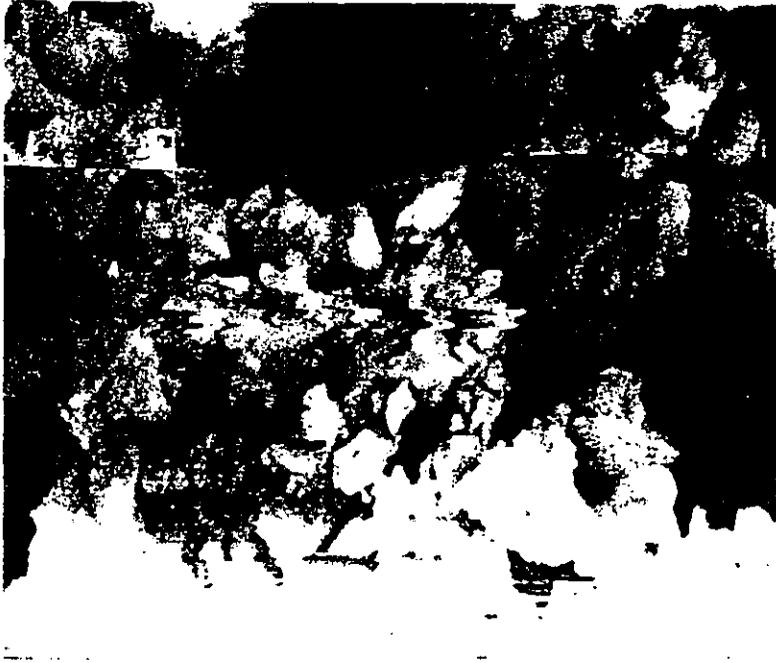


(A)



(B)

FIGURA 4.5 MICROGRAFIA ELECTRONICA DE BARRIDO



(C)

(A) ACERCAMIENTO A 10 MICRAS

(B) ACERCAMIENTO A 10 MICRAS

(C) ACERCAMIENTO A 1 MICRA

FIGURA 4.5 MICROGRAFIA ELECTRONICA DE BARRIDO
CONTINUACION

CAPITULO V

DISCUSION DE RESULTADOS

5.1.-MECANISMO DE REACCION

Se partió de cloruro de aluminio en solución 1M. Cuando se llevó a cabo el control del pH con hidróxido de sodio concentrado no se obtuvo el compuesto deseado, es decir, alúmina. Por lo tanto se procedió a repetir el experimento controlando el pH con hidróxido de amonio y esta vez comprobamos mediante la difracción de rayos x que efectivamente se obtuvo alúmina.

De acuerdo con el pH de 3.0 obtenido inicialmente en la solución acuosa de cloruro de aluminio 1M se observa en el diagrama de zonas de predominio de la figura 5.1 que tenemos en solución el ion Al^{3+} .

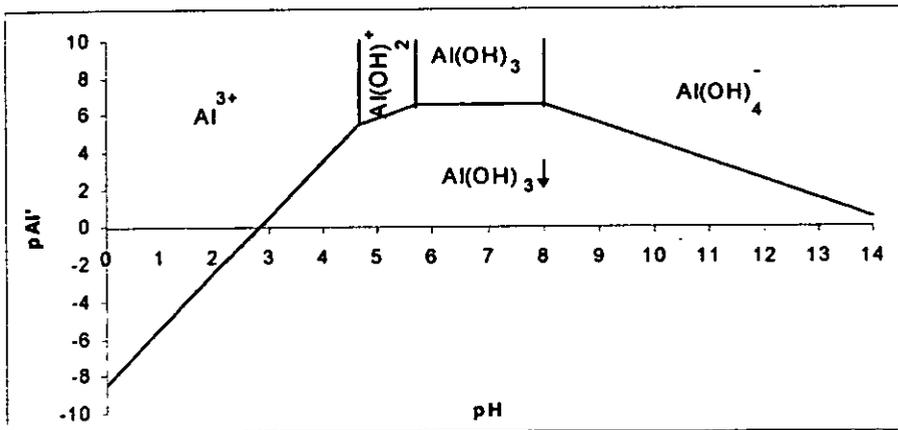


Figura 5.1.- DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO

Al llevar la solución de un pH de 3 a un pH de 8 mediante la solución alcalina de hidróxido de amonio concentrado se llevó a cabo la siguiente reacción:

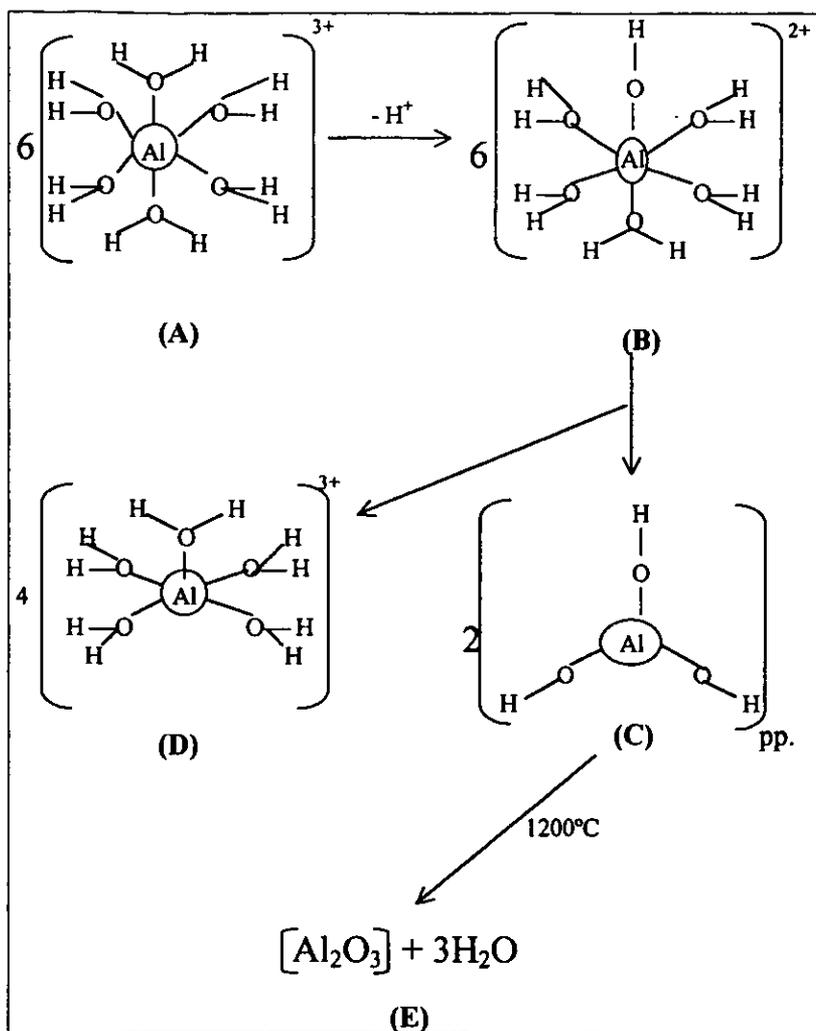


Figura 5.2.

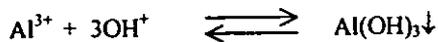
(A) Ion de aluminio hidratado

(B) Ion hidroxilo

(C) Hidróxido de aluminio precipitado

(D) Subproducto de reacción

(E) Oxido de aluminio



El mecanismo de reacción propuesto es el que se muestra en la figura 5.2.

MECANISMO DE HIDRATACION

HIDRATRACION DE CATIONES

Cuando se escriben reacciones químicas de iones en solución, muy frecuentemente se escriben como si fueran partículas en solución, por ejemplo, se escribe el ion aluminio como Al^{3+} . Sin embargo existen reacciones definidas entre los iones y el solvente, en este caso agua, que producen los llamados iones hidratados, son una consecuencia de la naturaleza polar del agua, su átomo de oxígeno es más electronegativo que los hidrógenos, cada enlace H-O es un enlace covalente polar en el cual los electrones están más cerca del oxígeno que del hidrógeno de tal manera que la parte negativa de esta molécula es atraída por el catión positivo, como se ve en la figura 5.3.

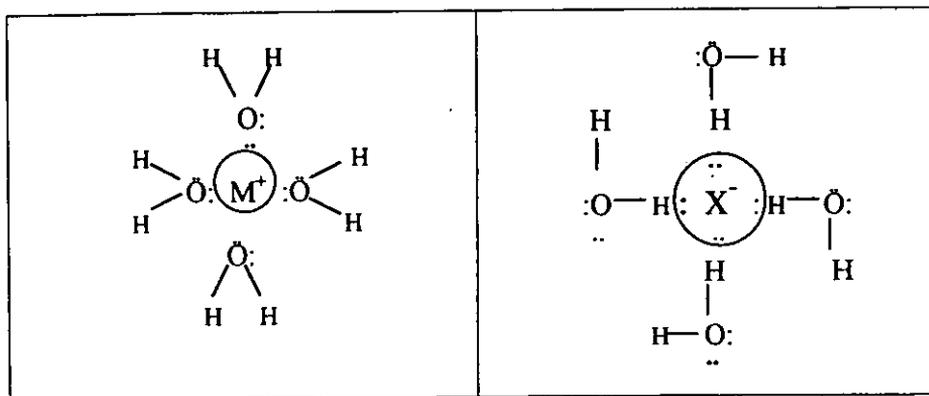
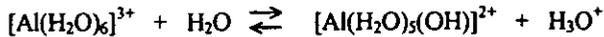


Figura 5.3.- CATION Y ANION HIDRATADOS

El catión en contacto con el agua forma iones hidratados que liberan grandes cantidades de energía llamada de hidratación.

Si la atracción del ion metálico por la parte negativa del dipolo de la molécula de agua es muy fuerte, la molécula de agua se ve afectada, los pares de electrones de la molécula de agua son empujados hacia el ion metálico, puede haber una disociación completa, como se ve en la figura 5.4. Se puede representar este equilibrio para el ion aluminio con la ecuación:



teniendo una constante de acidez (pKa) de 5.0

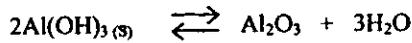
Una segunda reacción importante, es cuando una tercera molécula de agua se hidroliza en el ion hidratado, produciendo más iones hidronio provocando un aumento de cationes que contienen más de un grupo hidroxilo. Estos cationes hidroxilo experimentan una variedad de reacciones químicas, pero la más significativa reacción es usualmente cuando se generan hidróxidos insolubles.

El ion aluminio parcialmente hidrolizado producido en la ecuación anterior fácilmente puede dar lugar a un precipitado gelatinoso de hidróxido de aluminio:



El hidróxido de aluminio precipita a un pH que es aproximadamente igual al valor de la pKa del ion metálico.

A menudo el hidróxido de aluminio insoluble pierde moléculas de agua para dar un óxido insoluble, el cual es representado por la siguiente ecuación para el caso del aluminio:



Para permitirnos predecir con un mínimo de cálculos cuales especies son los más abundantes alrededor de cierto pH, esta información puede ser expresada en la forma de diagramas de predominio como se muestra en la figura 5.1.

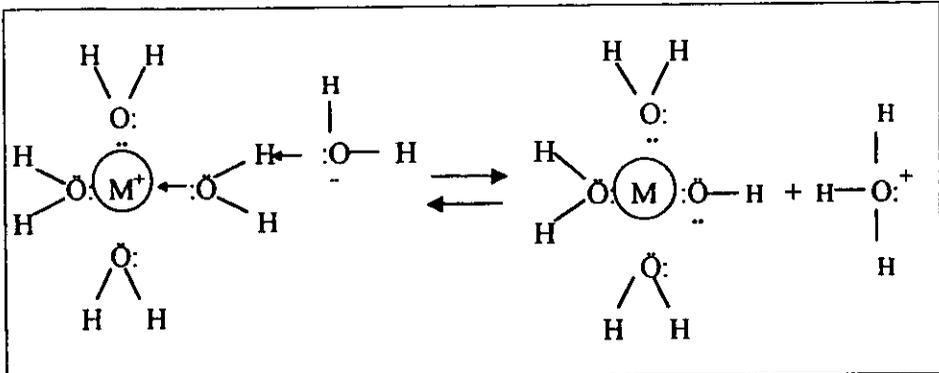
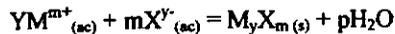


FIGURA 5.4.- HIDROLISIS DE UN CATION HIDRATADO

PRECIPITACION

La principal ecuación termodinámica en reacciones de precipitación (o su reverso, el proceso de disolución de una sal iónica) es:



Para obtener un precipitado, dependerá del cambio en energía libre de Gibbs, ΔG° para la reacción:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Para muchas reacciones a temperatura ambiente, el término de entropía $-T\Delta S^\circ$, es muy pequeño comparado con la entalpía, ΔH° y puede despreciarse.

Se ha encontrado que hay una pequeña evolución de calor, o absorción, relacionado con la precipitación o disolución de una sal iónica.

Existen datos termodinámicos de algunas sales (valores experimentales de ΔG° , ΔH° , $-T\Delta S^\circ$ y solubilidades). El término $-T\Delta S^\circ$ corresponde a un incremento en el desorden de un sistema, el cual no siempre es esperado en una reacción que produce un sólido cristalino.

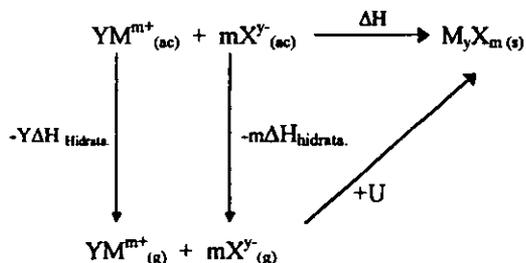
Latimer ha sugerido que el cambio en entropía en reacciones de precipitación es independiente del tipo de sólido cristalino formado.

La entalpía de precipitación de una sal iónica está relacionada con:

1. El catión hidratado es deshidratado y convertido en catión gas
2. Lo mismo con el anión
3. Catión y anión gaseosos forman un sólido iónico.

Este proceso es mostrado en la ley de Hess “el cambio en entalpía para la reacción total debe ser igual a la suma de los cambios de entalpía para cada paso”.

IMPORTANCIA DE LA ENERGIA DE RED



El cambio en entalpía se llama energía de red y se debe a la atracción de cargas opuestas en un sólido cristalino.

5.2.- DIFRACCION DE RAYOS X.

En la figura (4.2) se observa el difractograma de gel seco, en el cual no se percibió el $\text{Al}(\text{OH})_3$ ↓ debido a que presenta una estructura amorfa, sin embargo se detectó la presencia del NH_4Cl formado como subproducto.

En la figura (4.3) se aprecia el difractograma posterior a la calcinación, aquí se pudieron identificar reflexiones que corresponden a la γ -alúmina.

La figura (4.4) pertenece a la muestra que se calcinó a 1000°C , y en ella se pueden identificar las reflexiones que corresponden a la α -alúmina.

5.3.- MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

De los datos de la microscopía electrónica de barrido se obtuvo un tamaño de partícula de $4.2\ \mu\text{m}$, en una muestra que presentó alta homogeneidad. Y el análisis químico mostró que efectivamente que el producto sintetizado fue Al_2O_3 . Obteniéndose una composición química de 40% aluminio y 60% de oxígeno.

CONCLUSIONES

- Se logró obtener la α -alúmina a partir del método de coprecipitación en solución acuosa partiendo de AlCl_3 , controlando el pH.
- Se logró identificar las estructuras cristalinas de γ -alúmina y α -alúmina mediante difracción de rayos X.
- Se determinó su tamaño de partícula así como su composición química mediante la microscopía electrónica de barrido.
- Se mencionaron sus aplicaciones dentro de la tecnología actual en función de sus propiedades observándose que es uno de los materiales con mayor aplicación en la industria.
- Se pudo obtener un precipitado de Hidróxido de aluminio controlando el pH de la solución obteniéndose el mismo a un pH alcalino, aplicando la técnica mencionada dentro de este trabajo en el capítulo 3.3.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Alcoa World Alumina and Chemicals Corporation; "Alcoa World Alumina Curtails Alumina Production"; Pittsburgh, 1997.
- Austin T. George; "Manual de Procesos Químicos en la Industria"; Tomo I, Ed. McGraw Hill Interamericana de México S.A. de C.V.; México D.F., 1988.
- Cheremisinoff, Nicholas P.; "Handbook of Ceramic and Composites"; Ed. Marcel Dekker Inc., Nueva York, 1990.
- Cotton F. Albert; "Química Inorgánica Avanzada"; Ed. Limusa, México D.F., 1981.
- Frietsch, Markus; "Selectively Permeable Alumina-Membranes for Metal Oxide Gas Detectors"; Tesis doctoral, 1997
- German R. M.; "Sintering Theory and Practice"; Ed. Wiley-Interscience; New York, 1996.
- Gematz Wolfgang; "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry"; Vol I; Ed. VCH Publishers, Florida, 1985.
- Gitzen, W. H.; "Alumina as a Ceramic Material"; American Ceramic Society, Columbus, OH, 1970.
- Greenwood, N. N.; "Ionic Crystals, Lattice Defects and Non Stoichiometry"; Butler Worths, London, 1968.

- Hyde, B. G.; "Inorganic Crystal Structures"; Ed. John-Wiley and Sons Inc., U.S.A., 1989
- Kim, Hyun-Min; "Shrinkage-Free, Alumina-Glass Dental Composites via Aluminum Oxidation"; Departamento de Química de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad de Kyoto, Kyoto Japón, 1997
- Kirk, Raymond E.; "Enciclopedia de Tecnología Química"; Vol II; Ed. Hispanoamericana, México, D.F., 1992.
- Lankford J; "Compressive Strength and Microplasticity in Polycrystalline Alumina"; J. Mater. Sci., vol 12, 1977.
- Lee M. H. et al; " Distribution of Tetrahedral and Octahedral Al Sites in Gamma-Alumina"; Chemical Physics Letters, Vol 265, No. 6, pp 673 676, 1997.
- MacZura, George, et al; "Minerals Review"; The American Ceramic Society Bulletin, Columbus, OH, Vol 75, No. 6. 1996.
- Messing Gary L. y Kumagai Masato; "Alumina Abrasive Grains Produced by Sol-Gel Technology"; Ceramic Bulletin vol 70 No.10, 1991.
- Messing Gary L. y Kumagai Masato; "Low Temperature Sintering of α -alumina Seeded Bohemite Gels"; Ceramic Bulletin vol 73 No.10, 1994.

- Munro, Ronald G.; “Evaluated Material Properties for a Sintered α -Alumina”; J. Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, Vol 80, No. 8, pp 1919-1928, 1997.
- Nassau, Kurt; “The physics and chemistry of colour”; Ed. John Wiley; New York, 1985.
- Piatti, Luigi; “Enciclopedia de la Tecnología Química”; Tomo 4, Ed. Urmo Bilbao, España, 1973.
- Parmelee, Cullen W.; “Ceramic Glazes”; 3ª edición, Cahners Publishing Company Inc.; U.S.A., 1973
- Rodgers Glen E.; “Introduction to Coordination, Solid State, and Descriptive Inorganic Chemistry”; Ed. Mc Graw Hill; U.S.A., 1994.
- Rojas H. Alberto; “Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico”; Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa; México D.F. 1993.
- Sargent P. M.; “Use of the Indentation Size Effect on Microhardness for Material Characterization”; Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering, ASTM STP 889; Ed P: J. Blau and B.R. Lawn. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1986.
- Seabaugh M. Matthew; “Texture Development by Templated Grain Growth in Liquid Phase-Sintered α -Alumina”; J. Am. Ceram: Soc., vol 80, No 5, pp 1181-1188, 1997.

- Shimada Masahiko; "Fabrication of Translucent Al₂O₃ by High Pressure Sintering"; Ceramic Bulletin, Columbus, OH. Vol 56, No. 6, pp 556-5557, 1977.
- Singer Felix; "Enciclopedia de la Química Industrial"; Tomos 9,10 y 11, Vol I, II, III, Ed. Urmo Bilbao; España, 1971.
- Smith M. Robert; "Critical Stability Constant"; Vol 4, Ed. Division of Plenum Publishing Corporation; New York U.S.A. 1989.
- Song H.; "Origin and Growth Kinetic Thermal Grains in Liquid-Phase-Sintered Alumina"; J. Am. Ceram. Soc.;vol 7, No. 8, pp 2077-1085, 1990.
- Taylor, H. F. W.; "Enciclopedia de la Química Industrial"; Tomo 1, Vol I, Ed. Urmo Bilbao, España, 1978.
- Wells, A. F; "Structural Inorganic Chemistry"; Ed. Oxford University Press, Nueva York, 1991.
- West, Anthony R.; "Solid State Chemistry and its Applications"; Ed. John Wiley and Sons Ltd., Gran Bretaña, 1992.
- Wulfsberg, Gary; "Principies of Descriptive Inorganic Chemistry"; Ed. Brooks/Cole Publishing Co., 1987.