

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



# **“Desarrollo de agujas cerámicas para refuerzo en hormigones refractarios”**

Trabajo Final de Grado de Licenciatura en Química

**Axel Javier Cimas**

**2018**



Realizada en:

**Centro de Tecnología de los recursos Minerales y  
Cerámica (CETMIC)**

CCT- La Plata – CONICET – CICPBA

**Director: Dr. Alberto Scian**

**Tutora: Ing. Anabella Mocciaro**

# Índice

Índice de figuras .....	4
1. Resumen .....	7
2. Objetivos .....	8
2.1 Objetivo general.....	8
2.2 Objetivos específicos .....	8
3. Introducción.....	9
3.1 Hormigones refractarios.....	9
3.2 Mullita .....	11
4. Métodos de caracterización utilizados para materias primas y productos.....	15
4.1 Difracción de rayos X (DRX).....	15
4.2 Distribución del tamaño de partícula.....	16
4.3 Análisis térmico diferencial y termo gravimétrico (ATD-TG) .....	17
4.4 Pérdida por calcinación (PPC).....	18
4.5 Análisis químico.....	19
4.6 Densidad y porosidad por el método Arquímedes .....	19
4.7 Módulo de rotura a la flexión en tres puntos (MOR) .....	20
4.8 Variación lineal permanente (VLP) .....	21
4.9 Resistencia a la rotura por compresión.....	22
4.10 Índice de plasticidad ( $I_p$ ).....	23
5. Selección y caracterización de las materias primas .....	27
5.1 Diagrama de rayos X de materias primas.....	27

5.2 Análisis térmico diferencial y térmico gravimétrico de las materias primas. .....	30
5.3 Análisis químico de las arcillas Tincar Super y Arcamin .....	33
5.4 Pérdida por calcinación de materias primas .....	34
5.5 Distribución de tamaño de partícula de la mezcla Tincar Super-gibbsita y Arcamin-gibbsita .....	34
6. Evaluación de las propiedades de los materiales cerámicos obtenidos por prensado.....	38
7. Elaboración de las agujas cerámicas .....	41
8. Elaboración de hormigones reforzados.....	43
9. Conclusiones.....	46
10. Referencias .....	48

# **Índice de figuras**

Figura 1: Esquema de la ley de Bragg. ....	15
Figura 2: Termograma esquemático para una reacción de descomposición en un sólo paso. ....	18
Figura 3: Esquema de probeta soportada sobre dos apoyos donde se le ejerce una carga vertical (ensayo de resistencia a la flexión en tres puntos). ....	21
Figura 4: Esquema de probeta siendo sometida a cargas verticales (ensayo de resistencia a la compresión). ....	22
Figura 5: Aparato de Casa Grande para la medición del límite líquido de una muestra. ....	25
Figura 6: Diagramas de rayos X de la arcilla Tincar Super. ....	27
Figura 7: Diagrama de rayos X de la arcilla Arcamin. ....	28
Figura 8: Diagrama de rayos X de gibbsita. ....	29
Figura 9: Análisis térmico diferencial y termo gravimétrico de la arcilla Tincar. ....	30
Figura 10: Análisis térmico diferencial y termo gravimétrico de la arcilla Arcamin. ....	31
Figura 11: Análisis térmico diferencial y termo gravimétrico de gibbsita. ....	32
Figura 12: Molino de bolas y base giratoria. ....	35
Figura 13: Mezcla de arcilla con gibbsita a utilizar molida. ....	35
Figura 14: Gráfico de distribución de tamaño de partícula de la mezcla TSG y AG luego de la molienda. ....	36
Figura 15: Diagrama de rayos X de las barras TSG a 1500 y 1550°C. ....	39
Figura 16: Diagrama de rayos X de las barras AG a 1500 y 1550°C. ....	39
Figura 17: Extrusora (abierta para observación de sus partes) utilizada para el conformado de las agujas cerámicas. ....	41

Figura 18: Agujas cerámicas de mullita.....	42
Figura 19: Agujas metálicas de acero inoxidable. ....	42
Figura 20: Barras de hormigón reforzadas con agujas metálicas y cerámicas.....	43

# Índice de tablas

Tabla 1: Propiedades de la mullita. ....	14
Tabla 2: Análisis químico de las arcillas Tincar Super y de la arcilla Arcamin. ....	33
Tabla 3: Porcentaje de pérdida por calcinación de arcilla Arcamin, arcilla Tincar Super y gibbsita.....	34
Tabla 4: Valores de distribución de tamaño de partícula de la mezcla TSG y la mezcla AG.....	36
Tabla 5: Valores de MOR, densidad, porosidad y VLP de las barras TSG y AG. .	40
Tabla 6: Valores de densidad y VLP de probetas de hormigón reforzado con agujas cerámicas y reforzado con agujas metálicas.....	44
Tabla 7: Valores de resistencia a la compresión de probetas de hormigón reforzado con agujas cerámicas y reforzado con agujas metálicas. ....	45
Tabla 8: Valores de MOR de probetas de hormigón reforzado con agujas cerámicas y reforzado con agujas metálicas. ....	45

## **1. Resumen**

Los hormigones refractarios tienen ciertas propiedades como resistencia a altas temperaturas, a diversas exigencias termomecánicas, al choque térmico, etc. lo que permite que sean utilizados en variadas aplicaciones industriales [1].

Con el fin de aumentar las propiedades termomecánicas de los hormigones refractarios, en ciertos casos se utilizan agujas metálicas como refuerzo. Las agujas actúan como elemento soporte en el rango de temperaturas en el cual los hormigones sufren el mayor deterioro de su resistencia mecánica (400-850°C). El acero inoxidable a temperaturas mayores que 750°C o por la exposición prolongada a altas temperaturas comienza a deteriorarse, por lo que deja de cumplir la función de soporte adecuadamente [2].

Por este motivo se evaluó la posibilidad de utilizar agujas cerámicas de mullita como refuerzo en los hormigones en reemplazo de las metálicas.

Para esto se realizaron probetas de hormigón reforzado con agujas cerámicas de mullita y probetas de hormigón reforzado con agujas metálicas y se compararon sus propiedades mecánicas y texturales. Las técnicas empleadas fueron variación lineal permanente (VLP), densidad, resistencia a la compresión y módulo de rotura a la flexión en 3 puntos.

En base a los resultados obtenidos se observó que el uso de agujas cerámicas presenta una mejora de un 37% en la resistencia mecánica a la flexión y en el caso de la resistencia a la compresión se alcanzó una mejoría de 65%. Esto se debe a la pérdida de resistencia mecánica de las agujas metálicas por la oxidación de las mismas a altas temperaturas.



## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo general**

Desarrollo de agujas cerámicas de mullita a partir de arcilla caolinítica y alúmina para refuerzo de hormigones refractarios.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Conformar probetas por prensado uniaxial de mezclas de arcilla-alúmina (mezclas estequiométricas) y evaluar sus propiedades mecánicas y texturales.
- Determinar la temperatura y tiempo óptimo de calcinación para alcanzar un alto grado de la fase mullita.
- Seleccionar aquella formulación que obtuvo las mejores propiedades mecánicas para el extrudado de las agujas metálicas.
- Extrudar en formato cilíndrico y con diámetros iguales o mayores, a las fibras metálicas utilizadas en la actualidad como refuerzo de hormigones, la mezcla de arcilla y alúmina seleccionada anteriormente.
- Calcinar dichos extrudados a temperaturas y tiempos definidos para obtener una alta conversión a mullita.
- Estudiar el comportamiento de las fibras cerámicas incorporadas en hormigones refractarios a 815°C y 1400°C y comparar su performance con hormigones reforzados con agujas metálicas.

### **3. Introducción**

#### **3.1 Hormigones refractarios**

Los hormigones refractarios son mezclas formadas por materias primas granuladas, aditivos y agentes ligantes. La industria del refractario distingue cuatro clases fundamentales dentro de las que se encuentran:

1) MCC: médium cement castable u hormigón de contenido medio en cemento. Este hormigón presenta un contenido de CaO (óxido de calcio) mayor a 2,5%. Es el denominado hormigón convencional.

2) LCC: low cement castable u hormigón de contenido bajo de cemento. Este hormigón presenta un contenido de CaO comprendido entre un mínimo de 1% y un máximo de 2,5%. Este hormigón y los siguientes se denominan también tixotrópicos.

3) ULCC: ultra low cement castable u hormigón de contenido ultrabajo en cemento. Este hormigón presenta un contenido de CaO comprendido entre un mínimo de 0,2% y un máximo de 1%.

4) NCC: no cement castable. Este hormigón presenta un contenido de CaO menor o igual a 0,2% [3].

Los hormigones refractarios de tipo convencional MCC (medio o alto tenor de cemento) alcanzan su mínima resistencia mecánica en un rango de temperatura aproximado entre 600°C y 1000°C, que es la temperatura a la cual el agua de los hidratos cementíceos que actuaba como agente ligante se libera y comienza a producirse los primeros puntos de liga cerámica a altas temperaturas.

Por los choques térmicos, impactos mecánicos o incluso vibraciones del proceso o de la instalación se pueden generar fisuras y/o grietas en el hormigón,

con lo cual para aumentar las propiedades mecánicas de los hormigones refractarios se los refuerza con fibras metálicas.

Las fibras de metálicas, también denominadas agujas, son fibras de acero que suelen tener un diámetro que oscila entre 0,1 y 0,4 mm y una longitud entre 15 y 30 mm. Las fibras son de textura rugosa y perfil irregular para facilitar la unión con el refractario. El porcentaje de fibras empleado normalmente suele ser el 2% o 3% en peso lo que equivale para la mayoría de las masas en un 1% del volumen. Se fabrican en determinadas calidades, siendo las más empleadas la calidad 18/8 o acero inoxidable AISI 304 y la calidad 25/20 o acero inoxidable AISI 310.

El acero inoxidable resiste temperaturas de hasta 750°C, a partir de esta temperatura la oxidación del material aumenta rápidamente al mismo tiempo que disminuye drásticamente la resistencia mecánica del mismo. Sin embargo, es a partir de los 650°C donde empieza a sufrir toda una serie de cambios y de precipitación de carburos en la periferia de los granos [2]. Aun utilizando fibras de acero inoxidable de tipo 310 (las más refractarias) comienza el deterioro de las mismas ya a 850°C.

Es por este inconveniente que surge la idea de elaborar un reemplazo cerámico para las agujas metálicas. Esto es un área de vacancia en cuanto al conocimiento científico actual y por lo cual no hay estado del arte ni antecedentes de su utilización.

El objetivo de la presente tesina es desarrollar una tecnología para el reemplazo de las fibras metálicas comúnmente utilizadas en la formulación de hormigones refractarios por cilindros-agujas cerámicos de mullita ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) tipo fibras, de diámetros iguales o ligeramente superiores a los utilizados en sus símil metálicos.

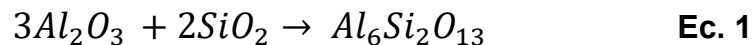
El reemplazo de agujas cerámicas por sistemas similares de materiales cerámicos compuestos por mullita ampliaría el rango de refuerzo de los hormigones debido a que los materiales de mullita son refractarios y además compatibles con la

composición del hormigón, con lo cual se formaría una liga cerámica que brindaría resistencia mecánica al material.

### 3.2 Mullita

La mullita es la única fase cristalina estable en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  a altas temperaturas y a presión atmosférica normal. Su composición química estequiométrica corresponde a  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  y cristaliza en el sistema ortorrómbico, presentando soluciones sólidas con contenidos de alúmina que varían. Características como la simetría ortorrómbica y la estructura atómica son probablemente las causas por las cuales la mullita presenta frecuentemente una cristalización de forma acicular [4].

La reacción de formación de la mullita es la descrita en la ecuación 1.

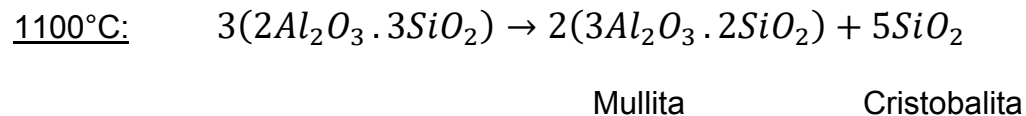
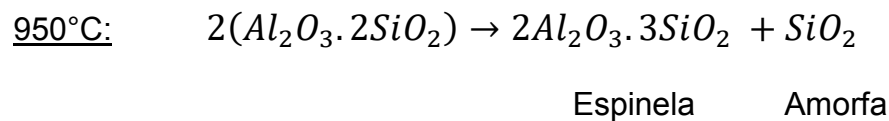
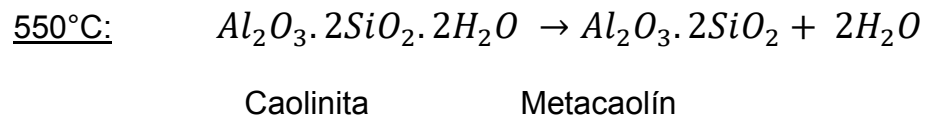


Su estructura se puede considerar derivada de la sillimanita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), sustituyendo aleatoriamente silicios por aluminios en posiciones tetraédricas y eliminando los átomos de oxígeno necesarios para compensar la disminución de carga positiva [5].

La mullita se considera como el silicoaluminato de mayor tenor de alúmina, seguido por el grupo de la Silimanita: Cianita, Silimanita y Andalucita, estos tres minerales tienen formas polimórficas del silicato de aluminio anhidro ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) y se encuentran ampliamente en la naturaleza [6] aunque tienen igual composición química y poseen diferente estructura, se forman mediante procesos de metamorfismo de las rocas sedimentarias con altos contenidos de alúmina a diferentes temperaturas y presiones [7].

Según los trabajos de Brindley y Nakahira donde se ha estudiado por técnicas de rayos X las transformaciones que sufre un cristal de caolinita ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) a diferentes temperaturas, han demostrado que cuando el metacaolín se calienta a  $925^\circ C - 950^\circ C$  se transforma en una fase cúbica con estructura tipo espinela llamada  $\gamma-Al_2O_3$  con orientación reticular similar al material de origen. Esta fase contiene defectos reticulares lo cual hace inestable su estructura. Para que esta espinela de alúmina-sílice con estructura  $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  se transforme en mullita ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) los autores supusieron que la eliminación de sílice necesaria para este proceso habría sido progresivo y ocurriría por difusión de iones silicio conjuntamente con la redistribución de los iones aluminio facilitada por las vacancias catiónicas de la estructura de la espinela alúmina-sílice [8].

Este proceso puede resumirse en las siguientes reacciones:



El  $SiO_2$  libre generado, si se pone en contacto con  $Al_2O_3$  en cantidad estequiométrica para formar mullita reacciona nuevamente obteniéndose mullita secundaria [9]. En el presente trabajo se adicionará a la arcilla caolinítica una cantidad de Gibbsita ( $Al(OH)_3$ ) como promotor de  $Al_2O_3$  necesaria para esta

reacción. La cantidad a agregar se hará en función del análisis químico de la arcilla utilizada con el objeto de obtener la mayor conversión posible a mullita total.

La importancia de la formación de mullita en los productos refractarios, se debe a que ésta da propiedades como baja dilatación a altas temperaturas, resistencia mecánica, resistencia al choque térmico que se atribuye a la forma de agujas entrecruzadas de la mullita además del ya mencionado bajo coeficiente de dilatación, resistencia a la abrasión mecánica y estabilidad química [10] [11] [12]. Es de suma importancia en los materiales refractarios la microestructura, la cual depende de las materias primas, impurezas presentes, del tratamiento que se utilizó para la elaboración del material refractario como el tratamiento mecánico de molienda, el mezclado de los componentes, la temperatura de calcinación, el tiempo del procesamiento, atmosfera del horno, entre otros factores [13] [14]. En la Tabla 1 se muestran algunas de las propiedades de la mullita [15]:

Propiedad	Mullita
Composición	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Sistema cristalino	Ortorrómico
Temperatura de fusión(°C)	1850
Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )	3,17
Peso atómico (g/mol)	425,9
Coeficiente de dilatación (C <sup>-1</sup> )	$4,5 \cdot 10^{-6}$
Coeficiente de conductividad térmica (1000°C) (Kcal.m <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> .°C <sup>-1</sup> )	6
Resistencia a la compresión (1500°C) (MPa)	200

**Tabla 1: Propiedades de la mullita.**

Estas propiedades hacen que la mullita sea un material de interés tecnológico y de gran aplicación en procesos industriales a elevadas temperaturas y presiones [15].

La mullita está aumentando su importancia en la electrónica, óptica y aplicación en altas temperaturas debido a su baja constante dieléctrica y su buena transparencia en el medio infrarrojo y excelente resistencia a la fluencia.

Los usos clásicos de la mullita incluyen refractarios para la industria metalúrgica y procesos que requieren alta temperatura, mezcladores de metal caliente y baja frecuencia de hornos de inducción. También se utiliza con frecuencia como losas y soportes en los moblajes de hornos de cocción de cerámica, así como para los revestimientos de reactores de alta temperatura.

En la última década, el empleo potencial de la mullita incluye su uso como matriz para el desarrollo de piezas especiales para alta temperatura, revestimientos protectores, componentes de turbinas y otras aplicaciones que requieren altas temperaturas de servicio [16] [17] debido a su gran resistencia a la fluencia y resistencia a la compresión en esas condiciones.

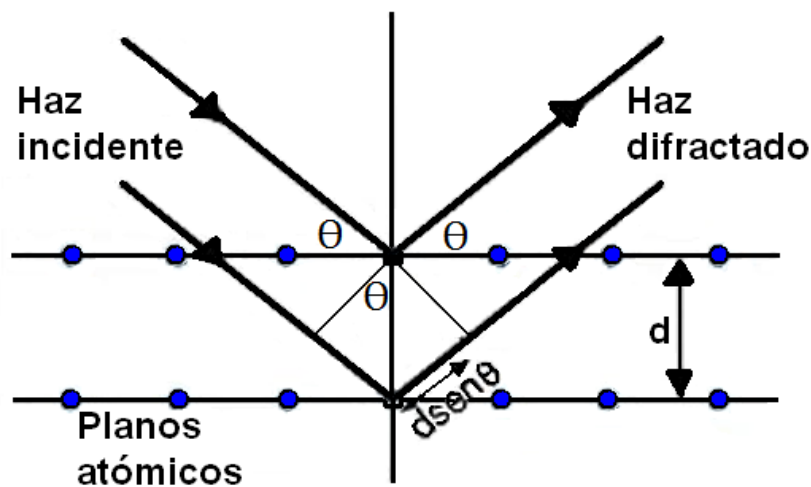
La resistencia a la flexión y a la fluencia se ven afectadas a altas temperaturas en presencia de fases vítreas o en la presencia de bordes de grano de fase vítrea. Sin embargo la mullita retiene más del 90% de su fuerza expuesta a 1500°C [18] [19] [20] con una excelente resistencia al choque térmico y una baja conductividad térmica [21] [22].

Las propiedades de la mullita descritas anteriormente permiten suponer que al incorporarse en forma de fibras a los hormigones, permitirían que éste pueda seguir manteniendo sus propiedades al ser sometido a altas temperaturas donde las fibras metálicas fallan.

## 4. Métodos de caracterización utilizados para materias primas y productos

### 4.1 Difracción de rayos X (DRX)

Es una técnica analítica no destructiva donde se incide un haz monocromático de rayos X desde diferentes ángulos sobre un sólido. Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con longitud de onda de  $\sim 1 \text{ \AA}$  que se encuentran en el espectro de radiación entre los rayos gama y ultravioleta. Los rayos X se originan cuando partículas de alta energía, por ejemplo electrones acelerados a través de un potencial de aproximadamente 30 KV, colisionan con un blanco metálico.



*Figura 1: Esquema de la ley de Bragg.*

El método consiste en la medición de la intensidad de la difracción del rayo incidente al generarse interferencias constructivas según la ley de Bragg en función del ángulo de incidencia, Figura 1 [23] [24].



$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Ec.2}$$

Dónde:

$\lambda$ : longitud de onda del rayo,

d: distancia entre planos cristalinos de la sustancia

$\theta$ : ángulo de incidencia.

La posición angular en que aparecen las interferencias constructivas definirá según la ley de Bragg los espaciados entre los planos de las redes cristalinas presentes, mientras que la cantidad volumétrica presente de cada especie se verá reflejada en la intensidad del pico de difracción visualizado en el espectro, el cual es proporcional al área bajo la curva del mismo. Estos picos luego son analizados mediante fichas para comparar la muestra con bibliografía y así determinar de qué sustancia o sustancias se trata [25] [26] [27].

En el presente trabajo se utilizó para caracterizar las materias primas un equipo Philips PW-3710 con radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda= 0.154$  nm) y filtro de níquel a 40 kV y 35 mA desde 0° a 70°. Para la identificación de las fases cristalinas se utilizó el programa X'Pert High Score Plus.

## **4.2 Distribución del tamaño de partícula**

La difracción láser mide las distribuciones de tamaño de partícula a partir del fundamento de que las partículas dispersan luz en todas direcciones con un patrón de intensidad que depende del tamaño de partícula.

La variación angular de la intensidad de la luz dispersada cuando un rayo láser pasa a través de una muestra de partículas dispersas es analizada utilizando la teoría de Mie de la dispersión de la luz.

La partícula se considera como una esfera uniforme y permite transformar los datos de medida de las distribuciones de intensidades a medidas de volumen. De este modo genera un diagrama donde se puede ver el porcentaje de partículas presentes en la muestra según su tamaño.

Se midió la distribución de tamaño de partícula de las materias primas molidas usando difracción láser con un analizador de tamaños Mastersizer 2000 Malvern Instruments.

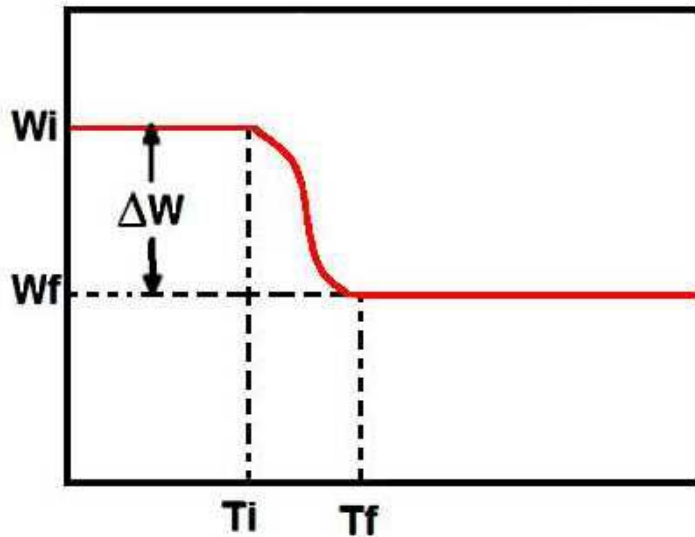
### **4.3 Análisis térmico diferencial y termo gravimétrico (ATD-TG)**

El **ATD (Análisis térmico diferencial)** es una técnica en donde la temperatura de la muestra se compara con una referencia constituida por un material inerte mientras se someten ambos materiales a un cambio de temperatura a una velocidad programada.

Esta técnica permite identificar cambios entálpicos tanto endotérmicos como exotérmicos que sufre la muestra ocasionadas por fusión, descomposición, cambios en la estructura del cristal o reacciones químicas. Debido a que en estas transformaciones se generan diferencias de temperatura entre muestra y el material de referencia las cuales son plasmadas en un diagrama [28] [29].

La **termo gravimetría (TG)** es una técnica en la que la masa de la muestra es controlada midiendo el cambio del peso contra el tiempo o la temperatura mientras que la temperatura de la muestra va variando.

Inicialmente la muestra tiene un peso constante  $W_i$  a una temperatura  $T_i$ , pero cuando comienza a descomponerse, adquiere un valor  $W_f$  a una temperatura  $T_f$ . Bajo estas condiciones de calentamiento, la descomposición tiene lugar usualmente sobre un rango de temperatura de  $T_i$  a  $T_f$  como se muestra en la figura 2 [30] [31].



**Figura 2: Termograma esquemático para una reacción de descomposición en un sólo paso.**

Se han utilizado estos métodos (ATD y TG) para evaluar los cambios entálpicos y másicos de las transformaciones físicas y/o químicas que ocurren durante el calentamiento de la muestra. El ATD/TG de las muestras se realizó en forma simultánea desde temperatura ambiente hasta 1300°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de aire y con alúmina como material de referencia. El equipo utilizado para estas técnicas fue un Rigaku Evo plus II con crisol de platino.

#### **4.4 Pérdida por calcinación (PPC)**

Este ensayo se realiza a partir del peso de la muestra a analizar ( $P_{sc}$ ) y luego se calcina la muestra a 1000°C en horno eléctrico con una velocidad de calentamiento de 5°C/min con una hora de permanencia en la temperatura final.

La pérdida por calcinación se expresa en forma porcentual mediante la diferencia de peso entre la muestra sin calcinar y el peso de la muestra calcinada ( $P_c$ ) según la siguiente ecuación:

$$PPC\% = (P_{sc} - P_c) \times 100 \quad \text{Ec.3}$$

#### **4.5 Análisis químico**

Para la caracterización de cualquier compuesto, el análisis químico permite determinar la composición química del material en estudio, así como la presencia o no de impurezas. Por otra parte, también posibilita inferir la influencia que dicha composición pueda tener en el comportamiento del mismo. El análisis químico se realizó por fluorescencia de rayos x.

#### **4.6 Densidad y porosidad por el método Arquímedes**

Se basa en el método de Arquímedes el cual permite el cálculo de la densidad aparente y porosidad abierta de cualquier material cerámico. La densidad aparente es la relación entre el volumen de la pieza y el peso de la misma considerando en el volumen tanto los poros abiertos como los poros cerrados y el volumen del material sólido neto.

Consiste en pesar una probeta conformada del material en estudio (peso de masa seca) y someterla a vacío dentro de un recipiente con agua logrando así introducir el agua en los poros abiertos del material. Luego se procede a pesar en una balanza la muestra húmeda (peso de masa húmeda) y además el peso de la probeta sumergida en agua. Se realizaron estas mediciones bajo lineamiento de norma IRAM 12510 [32].

Mediante los resultados obtenidos se puede obtener la porosidad y la densidad aparente ( $\delta$ ) de la probeta sabiendo que:

$$\text{Porosidad \%} = \frac{(P_w - P_s) / \delta_l}{(P_w - P_{sum}) / \delta_l} \times 100 \quad \text{Ec.4}$$

$$\delta = \frac{(P_s)}{(P_w - P_{sum}) / \delta_l} \quad \text{Ec.5}$$

Dónde:

$P_w$ : peso de masa húmeda (g)

$P_s$ : peso de masa seca (g)

$P_{sum}$ : peso de masa sumergida (g)

$\delta_l$ : densidad el líquido (g/cm<sup>3</sup>)

#### 4.7 Módulo de rotura a la flexión en tres puntos (MOR)

El módulo de rotura a la flexión en tres puntos es una técnica que permite evaluar la resistencia mecánica de un material. Se basa en la medición de la carga o tensión máxima ejercida para obtener la rotura de una probeta prismática, para ello la probeta del material a ensayar se coloca sobre sobre dos apoyos separados por el 80% de la longitud y se aplica en la mitad de la probeta, una carga gradualmente creciente hasta la rotura (figura 3). Se realizaron las mediciones bajo lineamiento de norma IRAM 12511 [33].

$$MOR = \frac{3 WL}{2 bd^2} \quad \text{Ec.6}$$

Dónde:

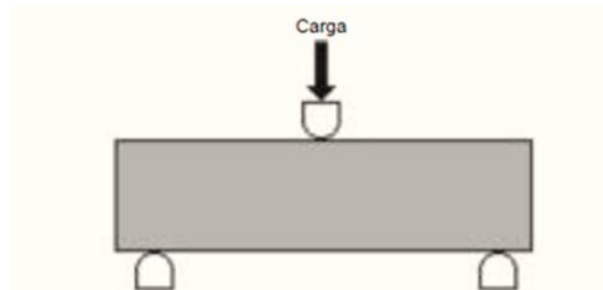
MOR: resistencia a la flexión ( $\text{N}/\text{mm}^2$ )

W: carga (N)

L: luz entre apoyos (mm)

b: ancho (mm)

d: espesor (mm)



***Figura 3: Esquema de probeta soportada sobre dos apoyos donde se le ejerce una carga vertical (ensayo de resistencia a la flexión en tres puntos).***

#### **4.8 Variación lineal permanente (VLP)**

Por medio de este ensayo se determina la expansión o contracción lineal de un material luego de someterlo a una temperatura previamente definida durante cierto tiempo. En este caso el ensayo se realizó por triplicado, las probetas se sometieron a  $110^{\circ}\text{C}$ ,  $815^{\circ}\text{C}$  y  $1400^{\circ}\text{C}$  durante cinco horas y se midió su variación lineal a partir de la ecuación 6 y bajo lineamiento de la norma IRAM 12516 y 12541 [34] [35].

$$VLP\% = \frac{(L_f - L_o)}{L_o} \times 100 \quad \text{Ec.7}$$

Donde:

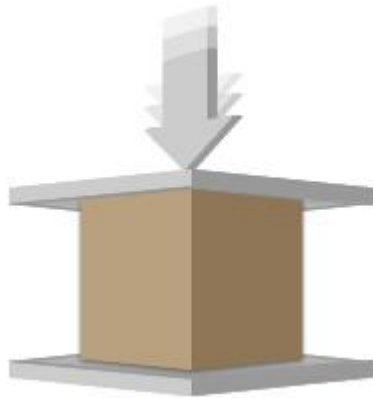
L<sub>f</sub>: longitud final de probeta

L<sub>o</sub>: longitud inicial de probeta

#### 4.9 Resistencia a la rotura por compresión

Consiste en aplicar una carga axial a una probeta conformada del material en estudio y se genera una compresión creciente hasta rotura de la pieza midiendo el valor de carga máxima aplicada sobre la superficie en cuestión (Figura 4) pudiendo calcular esta resistencia a partir de la relación entre la carga y las dimensiones de la superficie de la probeta donde se aplica la carga como indica en la ecuación 8.

Se midió bajo lineamiento de norma IRAM 12511 [33].



**Figura 4:** Esquema de probeta siendo sometida a cargas verticales (ensayo de resistencia a la compresión).

$$R_d = \frac{2P}{\pi h d} \quad \text{Ec.8}$$

Dónde:

$R_d$ : resistencia a la compresión (N/mm<sup>2</sup>)

P: Carga máxima de rotura (N)

h: altura de la probeta (mm)

d: diámetro de la probeta (mm)

#### **4.10 Índice de plasticidad ( $I_p$ )**

Para saber el índice de plasticidad de una muestra se deben medir el Límite Líquido ( $L_l$ ) y el Límite Plástico ( $L_p$ ) de la muestra siendo la diferencia entre éstos el Índice de plasticidad. Este método se utilizó bajo lineamiento de la norma IRAM 10501/ 165302.

$$I_p = L_l - L_p \quad \text{Ec.9}$$

##### **4.10.1 Límite plástico:**

El ensayo se realizó bajo lineamiento de la norma IRAM 10502 donde la muestra se le añade agua y se la mezcla con una espátula hasta tener una masa plástica y uniforme. Luego se toma una porción y se hace rodar por una superficie generando pequeños cilindros, los cuales deben tener aproximadamente 3 mm de diámetro y no deben presentar fisuras. Si la composición no llegara a cumplir este requerimiento se vuelve a proceder nuevamente al amasado y rodado eliminando gradualmente o agregando el agua del sistema hasta poder generar cilindros sin presencia de fisuras [36].

Luego de generar lo cilindros se pesan en balanza (peso de masa húmeda) y se colocan en estufa a 105°C hasta peso constante (peso de masa seca).



El límite plástico se obtiene aplicando la siguiente ecuación:

$$L_p = \frac{(P_w - P_s)}{P_s} \times 100 \quad \text{Ec.10}$$

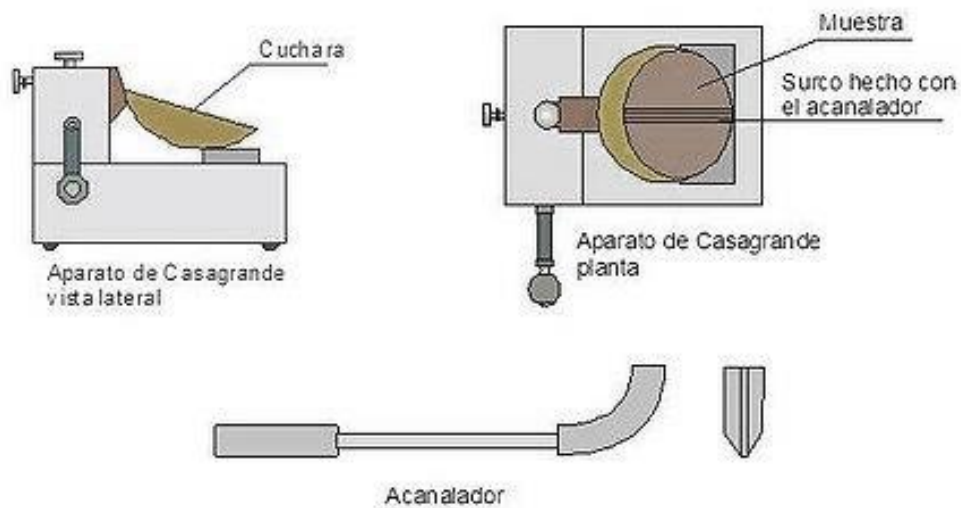
Siendo:

$P_w$ : peso de masa húmeda (g)

$P_s$ : peso de masa seca (g)

#### **4.10.2 Límite líquido:**

La determinación del límite líquido por el Método de Casa Grande se basa en agregar agua a la muestra a estudiar hasta obtener una masa de contextura plástica y uniforme. Luego se la coloca en un aparato como el que se muestra en la figura 5, que contiene una cuchara asegurando que el plano de simetría de la muestra coincida con la de la cuchara. Se genera un surco y girando la manivela del equipo se realizan golpes, los cuales se cuentan los necesarios para que los dos bordes de la muestra se junten. El número de golpes debe ser tal que se requieran entre 20 y 30 golpes para la unión de los bordes de la muestra [37].



**Figura 5: Aparato de Casa Grande para la medición del límite líquido de una muestra.**

Del lugar donde se juntan los bordes de la muestra se toma una porción y se la pesa húmeda (peso de masa húmeda) y luego se la coloca en una estufa a 105°C hasta peso constante sabiendo así su peso en masa seca, calculándose así la humedad de la misma (Ec. 12).

El límite líquido se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$L_l = H \times \left(\frac{N}{25}\right)^{0,12} \quad \text{Ec.11}$$

Donde N es el número de golpes requeridos para unir los bordes y H es la humedad, la cual como ya se mencionó se determina empleando la fórmula siguiente:

$$H = \frac{P_w}{P_s} \times 100 \quad \text{Ec.12}$$

Donde:

$P_w$ : peso de masa húmeda (g)

$P_s$ : peso de masa seca (g)

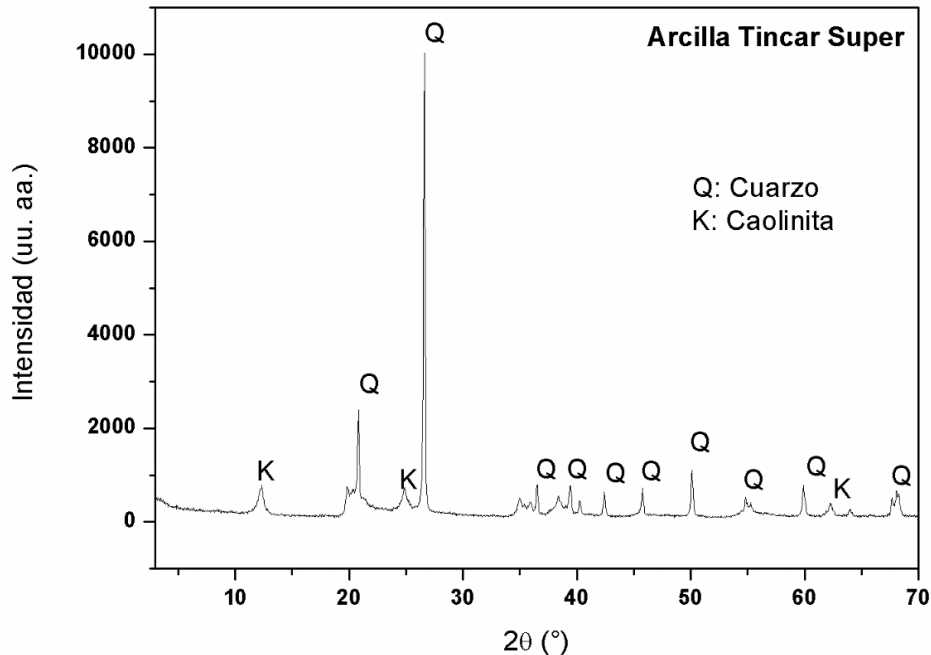
Muestras con alto  $I_p$  son muy trabajables plásticamente entre las humedades definidas por el  $L_l$  y  $L_p$ , mientras que las que poseen bajo  $I_p$  poseen un rango de humedad de trabajo estrecho, y por ende poco deseable en procesos de conformado por extrusión.

## **5. Selección y caracterización de las materias primas**

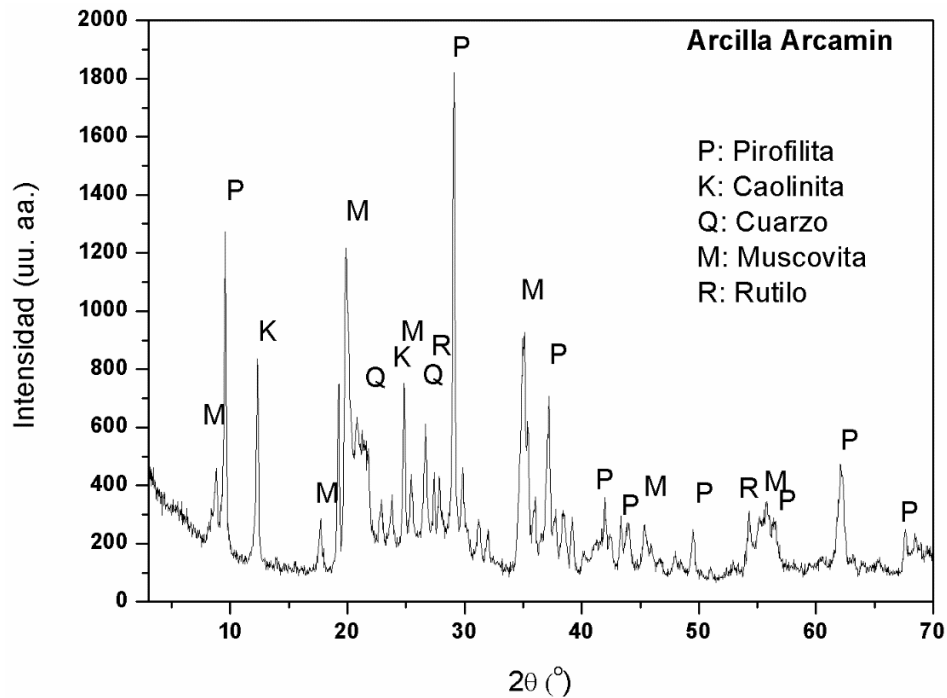
Para fabricar las agujas cerámicas de mullita se analizaron dos tipos de arcilla: arcilla Tincar Super proveniente de la provincia de Santa Cruz y arcilla Arcamin originaria de la provincia de Buenos Aires. Las arcillas se mezclaron con Gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) de tal manera que la relación  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  sea de 3:2 con el objetivo de obtener mullita estequiométrica.

Inicialmente se caracterizaron las materias primas para determinar su composición y fases cristalinas. Se realizó el ensayo de pérdida por calcinación (PPC), se analizaron las fases cristalinas por difracción por rayos X (DRX), y se realizaron los respectivos análisis térmico diferenciales (ATD) y termo gravimétricos (TG).

### **5.1 Diagrama de rayos X de materias primas**



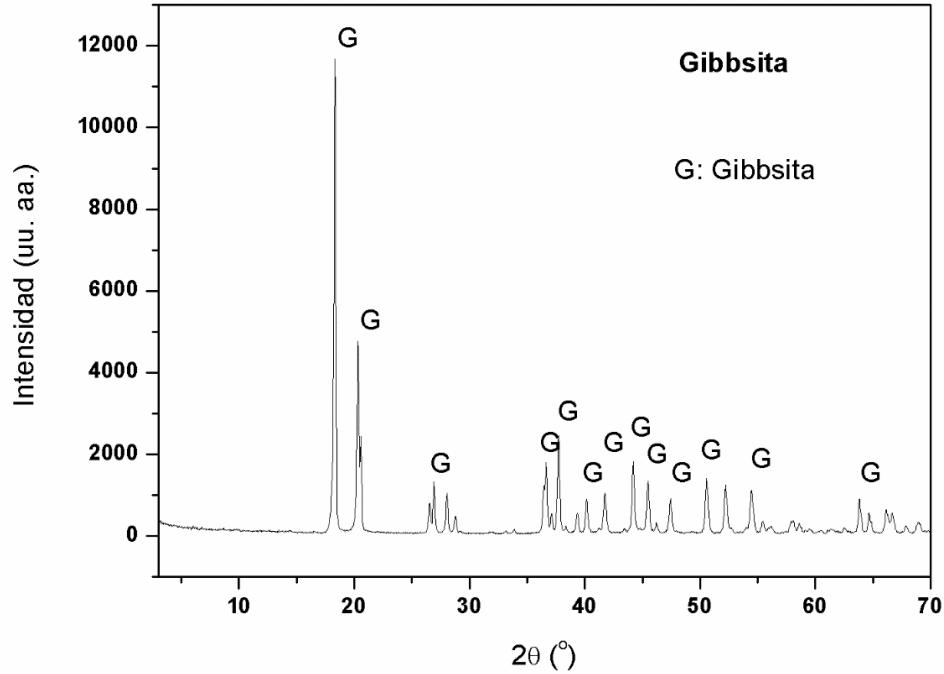
**Figura 6: Diagramas de rayos X de la arcilla Tincar Super.**



**Figura 7: Diagrama de rayos X de la arcilla Arcamin.**

En el diagrama de la arcilla Tincar Super (Figura 6) las fases cristalinas que se indentificaron fueron caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) y cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ); mientras que para la arcilla Arcamin (Figura 7) se observó la presencia de las fases pirofilita ( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), caolinita  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), muscovita ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ) y rutilo ( $\text{TiO}_2$ ).

En el DRX de la gibbsita, que se muestra en la figura 8, se identificó que la única fase cristalina es el hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  como se indica a continuación.



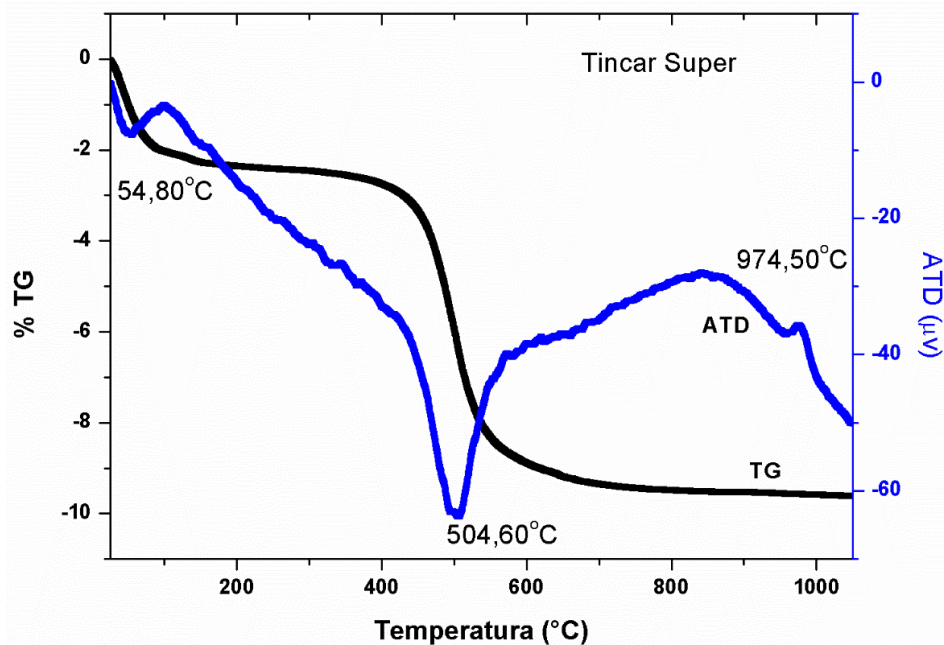
**Figura 8: Diagrama de rayos X de gibbsita.**

El número de las tarjetas de la identificación de los minerales por DRX fueron los siguientes (JPDF):

Fase cristalina	Número de tarjeta
Mullita	01-083-1881
Gibbsita	01-070-2083
Pirofilita	01-071-1051
Caolinita	01-080-0885
Muscovita	01-072-1503
Rutilo	01-072-1148
Cuarzo	01-0702315

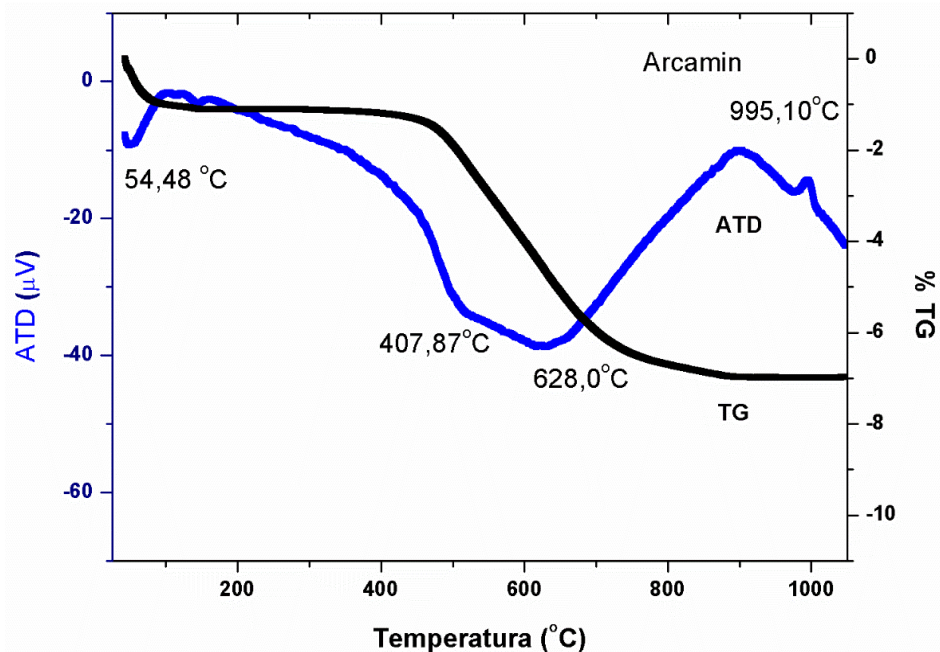
## 5.2 Análisis térmico diferencial y térmico gravimétrico de las materias primas.

El ATD-TG de la arcilla Tincar Super mostrado en la figura 9 presentó dos picos endotérmicos en la curva ATD uno a 54,80°C y otro a 504,60°C. Ambos picos se correlacionan con pérdidas de masa en la curva TG. La primera pérdida de masa fue de -2,14% y se debe al agua superficial presente en la arcilla. La segunda pérdida fue de -6,92% y es debida a la deshidroxilación de la caolinita (pérdida de agua estructural). A su vez en el segundo pico endotérmico de la curva de ATD se encuentra solapado a la deshidroxilación de la caolinita la transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  del cuarzo. En la curva ATD de la arcilla Tincar Super además se observó un pico exotérmico a 974,50°C que se relaciona con la formación de la espinela ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) previo a la mullitización.



**Figura 9:** Análisis térmico diferencial y termo gravimétrico de la arcilla Tincar.

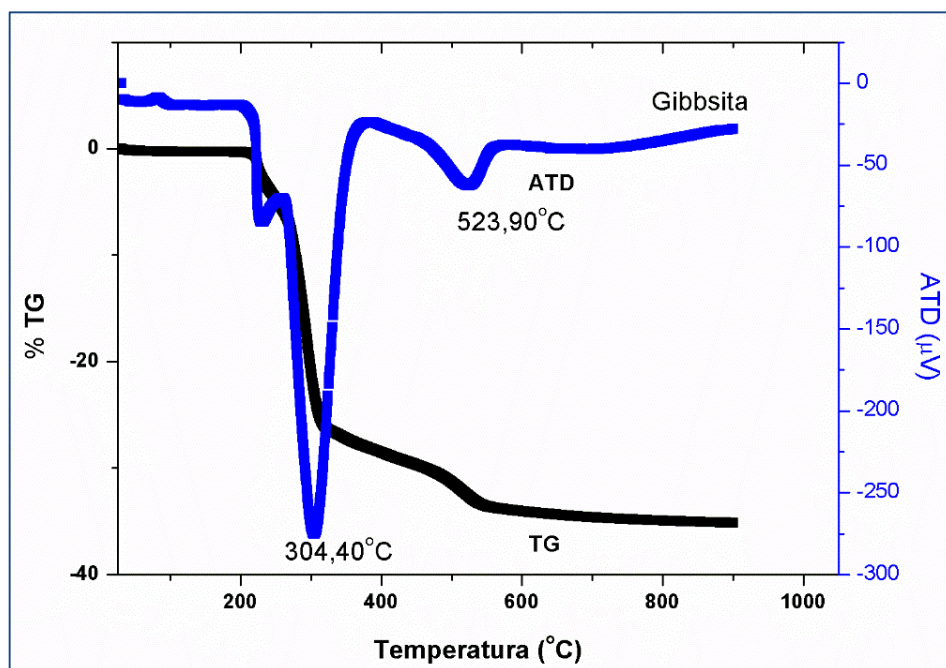
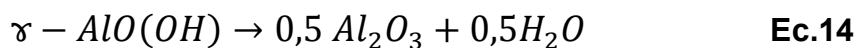
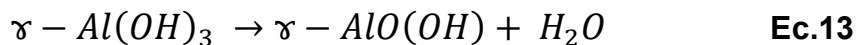
La arcilla Arcamin (Figura 10) presentó tres picos endotérmicos en la curva de ATD, el primero a 54,48°C y el segundo a 407,87°C y el tercero a 628,0°C, estando estos últimos solapados. Estos picos se relacionan con pérdidas de masa en la curva de TG una de 0,88% y otra de 5,80%. Al igual que en la arcilla Tincar Super el primer pico endotérmico se asocia con la liberación del agua superficial y el segundo y tercer pico endotérmico a la deshidroxilación de la caolinita y pirofilita, ambos silicoaluminatos con diferente ordenamiento cristalino. En estos picos endotérmicos, además se encuentra solapada la transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  del cuarzo. En la curva ATD de la arcilla Arcamin también se observa un pico exotérmico, como en la arcilla de la Tincar Super, en este caso a 995,10°C debido a la formación de espinela.



**Figura 10: Análisis térmico diferencial y termo gravimétrico de la arcilla Arcamin.**



Las curvas de ATD y de TG para la Gibbsita (figura 11) mostraron dos picos endotérmicos a 304,40 °C y 523,90°C. La primera pérdida másica correspondiente a los 304,40°C se debe a la conversión de  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> a  $\gamma$ -AlO(OH), mientras que la segunda pérdida de masa correspondiente a los 523,90°C se debió a la conversión desde  $\gamma$ -AlO(OH) a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfo como indican las ecuaciones 13 y 14 [38].



**Figura 11: Análisis térmico diferencial y termo gravimétrico de gibbsita.**

### 5.3 Análisis químico de las arcillas Tincar Super y Arcamin

Para cuantificar el contenido de los óxidos en cada arcilla se procedió a realizar el análisis químico de éstas como lo indica la tabla 2. Se observó que el porcentaje de alúmina es mayor en la arcilla Arcamin (35,08%) que en la Tincar Super (21,10%). Esto se relaciona con lo observado en el difractograma de la arcilla Arcamin en el cual se observaron picos intensos de dos fuentes de alúmina (caolinita y pirofilita), mientras que la arcilla Tincar Super presentó mayor porcentaje de sílice (65,70%). Además la arcilla Arcamin presentó mayor porcentaje de potasio y titanio que se ve reflejado en el DRX con la presencia de rutilo (fase cristalina de  $TiO_2$ ) y muscovita (mica de alto contenido de potasio).

	Tincar Super	Arcamin
$SiO_2$	65,70%	51,76%
$Al_2O_3$	21,10%	35,08%
$K_2O$	0,68%	3,15%
$CaO$	0,26%	0,15%
$Fe_2O_3$	0,85%	0,42%
$MgO$	0,22%	0,81%
$TiO_2$	0,43%	1,41%
Otros	2,92%	0,21%

**Tabla 2: Análisis químico de las arcillas Tincar Super y de la arcilla Arcamin.**

## 5.4 Pérdida por calcinación de materias primas

Materia prima	Perdida por calcinación (PPC) %
Arcilla Arcamin (Bs As)	8,91
Arcilla Tincar Super	9,64
Gibbsita	34,54

**Tabla 3: Porcentaje de pérdida por calcinación de arcilla Arcamin, arcilla Tincar Super y gibbsita.**

De los ensayos por pérdida por calcinación se muestra que el porcentaje de agua presente en las arcillas era de 8,91% para la arcilla Arcamin y 9,64% para la Tincar Super, mientras que la gibbsita tenía un contenido de 34,54% de agua.

## 5.5 Distribución de tamaño de partícula de la mezcla Tincar Super-gibbsita y Arcamin-gibbsita

Con el valor de PPC de la gibbsita y los porcentajes de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) determinados con el análisis químico se calcularon las cantidades estequiométricas para obtener mullita.

Se realizaron dos mezclas, para la primera se utilizó 31,30% de arcilla Tincar Super y 68,60% de gibbsita (mezcla TSG); y para la segunda 40,70% arcilla Arcamin y 59,20% de gibbsita (mezcla AG).



**Figura 12: Molino de bolas y base giratoria.**



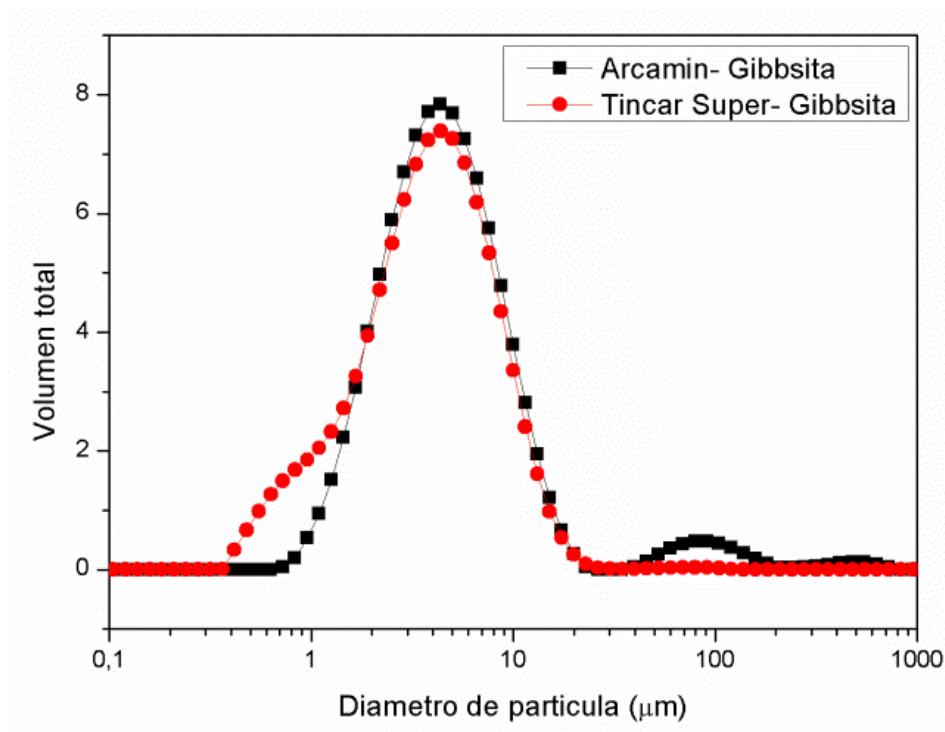
**Figura 13: Mezcla de arcilla con gibbsita a utilizar molida.**

Inicialmente las mezclas se molieron en molino de bolas de porcelana (figura 12 y 13) por vía húmeda durante 48 horas. Para la molienda se utilizó una relación de 1/3 de volumen de bolas de porcelana, 1/3 de volumen de mezcla agua con sólido y 1/3 vacío. Además, se adicionó 0,2% de dispersante Poliacrilato de sodio (Dolopix PC 67) para facilitar la molienda y evitar aglomeración del material.

En la tabla 4 se muestran los valores de diámetros máximos de partícula  $d_{0,1}$ ,  $d_{0,5}$  y  $d_{0,9}$  mientras que en la figura 14 se muestra la distribución de tamaño de partícula de las mezclas AG y TSG luego de la molienda.

	TSG	AG
$d_{0,1}$	1,07	1,75
$d_{0,5}$	3,58	4,14
$d_{0,9}$	8,57	10,55

**Tabla 4: Valores de distribución de tamaño de partícula de la mezcla TSG y la mezcla AG.**



**Figura 14: Gráfico de distribución de tamaño de partícula de la mezcla TSG y AG luego de la molienda.**

Se observó que para la mezcla TSG la distribución tiene menor tamaño de partícula que en la mezcla AG. También se observó una curva bimodal en la mezcla AG correspondientes a los rangos de 1-10  $\mu\text{m}$  y, en menor proporción, en el rango de 50-110 $\mu\text{m}$ .

En la mezcla TSG se observó un porcentaje de partículas correspondientes a un diámetro de un rango de 0,4 a 1  $\mu\text{m}$ , sin embargo la media del tamaño se corresponde, al igual que en la mezcla AG, a un rango perteneciente entre 1-20 $\mu\text{m}$ .

## **6. Evaluación de las propiedades de los materiales cerámicos obtenidos por prensado.**

Para seleccionar cuál de las dos mezclas (AG -TSG) utilizar para la fabricación de las agujas cerámicas se realizaron barras prismáticas de 5 mm x 5 mm x 70 mm por prensado uniaxial con el fin de evaluar las propiedades mecánicas y texturales de los materiales y encontrar la temperatura de sinterizado adecuada.

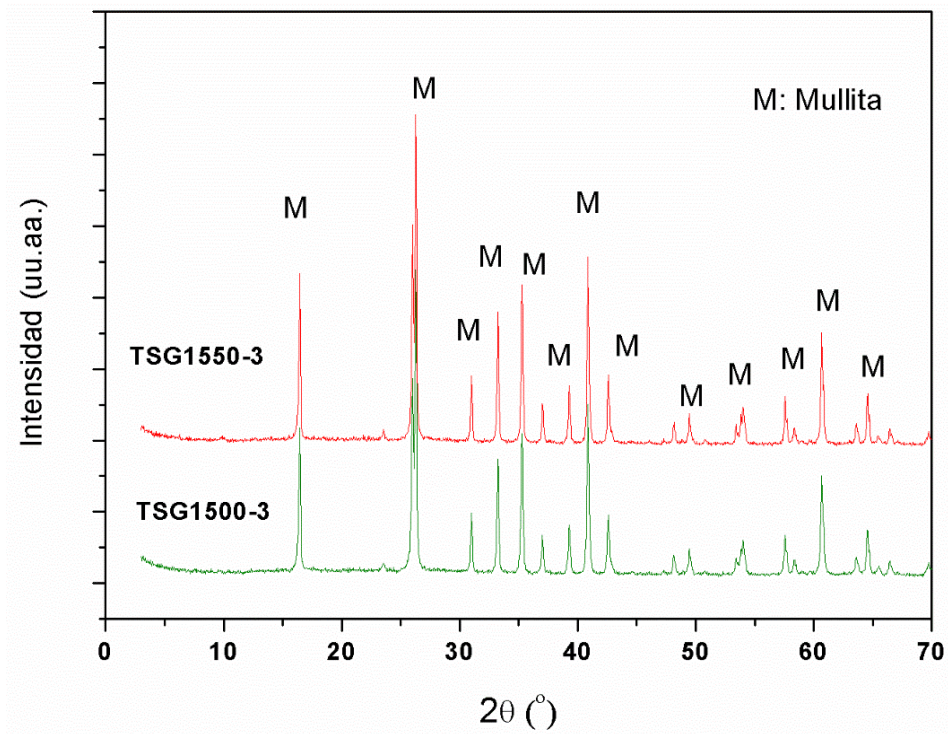
Las barritas se prensaron en seco uniaxialmente a 40 MPa. Para la mezcla TSG se adicionó un 2% de una solución de un alcohol de alto peso molecular al 10%. Esta solución se adicionó a la mezcla para facilitar el prensado y mejorar la resistencia en verde de las barras.

Las barras de TSG y AG se sinterizaron en horno eléctrico durante 3 horas a 1500°C y 1550°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

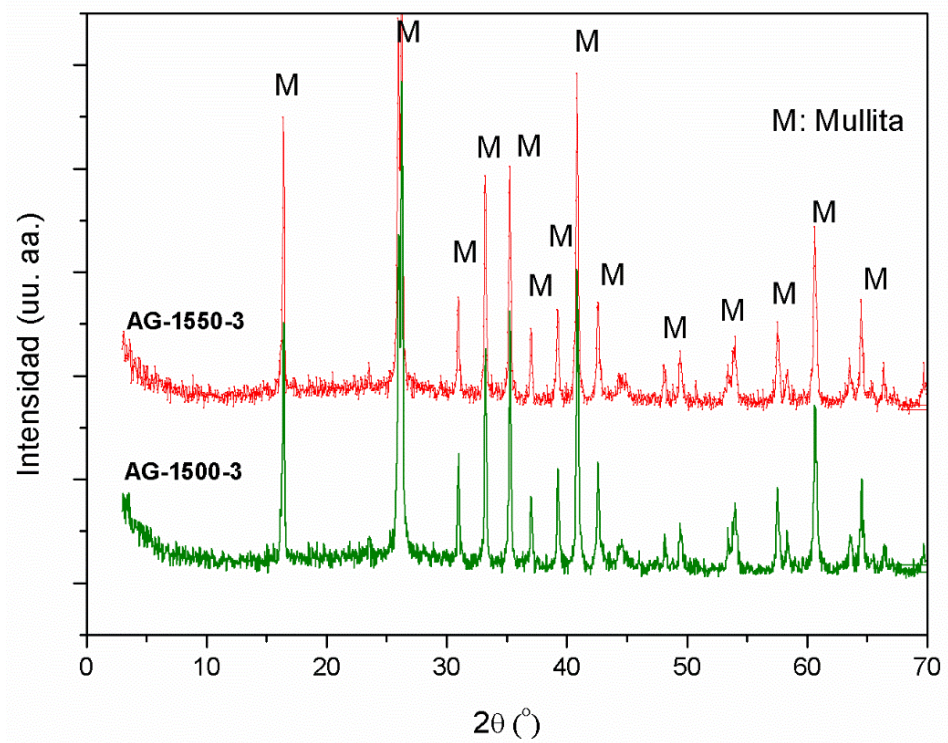
Los materiales obtenidos luego de sinterizados se caracterizaron por DRX, módulo de rotura la flexión en tres puntos (MOR), densidad y porosidad por el método de Arquímedes y variación lineal permanente por calentamiento (VLP).

En la figura 15 y 16 se muestran los DRX de las barras realizadas con las dos mezclas y sinterizadas a 1500°C y 1550°C. Se observó que la fase cristalina presente en todos los casos es mullita, apreciándose que dichos picos se vuelven más intensos a mayor temperatura de sinterizado. Esto se debe al proceso de cristalización que sufre el material al ser calcinado a mayor temperatura (proceso de sinterización).





**Figura 15: Diagrama de rayos X de las barras TSG a 1500 y 1550°C.**



**Figura 16: Diagrama de rayos X de las barras AG a 1500 y 1550°C.**



Debido a los valores de densidad, porcentaje de porosidad, MOR y variación lineal permanente de las barras sinterizadas a las dos temperaturas de trabajo mostrados en la tabla 5 se pudo establecer que a mayor temperatura para todas las barras el porcentaje de porosidad disminuyó con el aumento de densidad y la contracción del material (valores negativos de VLP) evidenciando el proceso de sinterización del material.

	TSG		AG	
	1500°C	1550°C	1500°C	1550°C
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2,09	2,60	2,52	2,79
Porosidad (%)	29,36	13,38	10,07	1,46
MOR (MPa)	5,61	10,28	50,62	77,79
VLP (%)	-18,53	-22,13	-18,70	-19,39

**Tabla 5: Valores de MOR, densidad, porosidad y VLP de las barras TSG y AG.**

En las barras de la mezcla TSG se generaron tensiones en el prensado, produciéndose fisuras luego de su calcinación. Esto se debió a la baja plasticidad de la mezcla afectando a la resistencia mecánica del material final reflejándose en valores bajos de MOR y porcentajes mayores de porosidad con respecto a la mezcla AG.

En base a las propiedades de los materiales obtenidos y considerando lo descrito anteriormente acerca de la baja plasticidad de la mezcla TSG se decidió utilizar la mezcla AG para la obtención de las agujas cerámicas por extrudado.

## **7. Elaboración de las agujas cerámicas**

El método elegido para conformar las agujas fue el extrudado el cual consiste en forzar el paso de la pasta con una consistencia plástica (elevada viscosidad), mediante la aplicación de una presión, a través de una matriz metálica perforada. Se obtiene un producto lineal con una sección transversal controlada, que luego se corta a la longitud requerida por el producto a obtener. Es un método de conformado continuo muy efectivo utilizado industrialmente, que usa un equipamiento simple el cual se muestra en la figura 17.



***Figura 17: Extrusora (abierta para observación de sus partes) utilizada para el conformado de las agujas cerámicas.***

A la mezcla seca se le adicionó 60% de agua debido a los valores de límite líquido y límite plástico obtenidos por el método Casagrande. Estos valores fueron 68% y 48% respectivamente.

Luego de extrudadas las agujas de 2 mm de diámetro, se cortaron a tamaños deseados, se secaron a 110°C y se sinterizaron a 1550°C durante 3 horas mostrándose el producto final en la figura 18, resultando las mismas luego de

calcinadas con un diámetro de 1,5 mm. En la figura 19 se muestra las agujas metálicas utilizadas actualmente para el refuerzo de hormigones.



**Figura 18: Agujas cerámicas de mullita.**



**Figura 19: Agujas metálicas de acero inoxidable.**

## **8. Elaboración de hormigones reforzados.**

El hormigón que se utilizó fue un producto comercial (Carboxite 66-B) que se caracteriza por ser un producto tipo MCC según lo descrito en la introducción, el cual fue desarrollado para soportar requerimientos extremos de resistencia mecánica y térmica a medianas y altas temperaturas como en paredes de hornos pozo, bloques quemadores, etc. En industria cerámica se utiliza para pisos de vagonetas.

Para el estudio de las propiedades del material reforzado se realizaron probetas de hormigón donde, considerando la densidad teórica de la mullita ( $3.17 \text{ g/cm}^3$ ), se agregó 1,5% en peso de agujas cerámicas y agua hasta tener una consistencia adecuada. También se realizaron probetas de hormigón reforzados con fibras metálicas, para ello se adicionó 3% en peso de agujas metálicas y agua en cantidad necesaria para la conformación de las probetas. La diferencia en porcentaje es debido a la diferencia de densidades entre el metal y la mullita.

Los hormigones se fraguaron durante 24 horas a temperatura ambiente, luego se desmoldaron y se llevaron a estufa a  $110^\circ\text{C}$  (figura 20). Posteriormente se calcinaron a  $850^\circ\text{C}$  y  $1400^\circ\text{C}$  durante 5 horas con una velocidad de  $2^\circ\text{C/min}$ .



***Figura 20: Barras de hormigón reforzadas con agujas metálicas y cerámicas.***

Para caracterizar los hormigones se midió variación lineal permanente (VLP) a 110, 815 y 1400°C, densidad, resistencia a la compresión a 815°C y 1400°C, y módulo de rotura a la flexión en 3 puntos (MOR) a 1400°C. (Los valores de resistencias mecánicas fueron realizados luego de los tratamientos térmicos indicados pero con las probetas a temperatura ambiente).

En la tabla 6 se observa que por encima de 815°C la densidad es mayor para los hormigones reforzados con agujas metálicas que en los hormigones reforzados con agujas cerámicas, disminuyendo los valores con el aumento de temperatura debido a la posible expansión por mullitización secundaria, siendo mayor en las que contienen fibra metálica por la expansión del metal previo a su deterioro térmico y luego a 1400°C la expansión de las agujas metálicas.

	Hormigón reforzado con agujas cerámicas			Hormigón reforzado con agujas metálicas		
	110°C	815°C	1400°C	110°C	815°C	1400°C
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2,56	2,51	2,27	2,52	2,63	2,39
VLP (%)	-0,39	-0,16	2,58	-0,09	0,08	4,05

**Tabla 6: Valores de densidad y VLP de probetas de hormigón reforzado con agujas cerámicas y reforzado con agujas metálicas.**

	Hormigón reforzado con agujas cerámicas		Hormigón reforzado con agujas metálicas	
	815°C	1400°C	815°C	1400°C
Resistencia a la compresión (MPa)	25,38	19,78	17,53	11,79

**Tabla 7: Valores de resistencia a la compresión de probetas de hormigón reforzado con agujas cerámicas y reforzado con agujas metálicas.**

En la tabla 7 se muestra que la resistencia a la compresión para ambas temperaturas es mayor en los hormigones reforzados con las agujas cerámicas y a 1400°C los valores de MOR (tabla 8) son mayores para los hormigones con agujas cerámicas que en los reforzados con agujas metálicas evidenciando el deterioro por oxidación del acero y la mejoría en las propiedades.

	Hormigón reforzado con agujas cerámicas	Hormigón reforzado con agujas metálicas
	1400°C	1400°C
Resistencia a la flexión (MPa)	6,09	4,50

**Tabla 8: Valores de MOR de probetas de hormigón reforzado con agujas cerámicas y reforzado con agujas metálicas.**

## **9. Conclusiones**

- Se desarrollaron mezclas de arcilla caolinítica y gibbsita como precursores de mullita al ser calcinada a 1500°C y 1550°C y se evaluaron sus propiedades mecánicas y texturales.
- Se seleccionó a la mezcla Arcamin-gibbsita (AG) para el extrudado de las agujas cerámicas por la plasticidad que presentó la mezcla y los altos valores de resistencia mecánica de los materiales sinterizados a 1550°C.
- Con la mezcla precursora (AG) se extrudaron cilindros-aguja de 2 mm de diámetro los que calcinadas a 1550°C resultaron en un diámetro de 1,5 mm, las cuales fueron luego utilizados como material de refuerzo en un hormigón refractario comercial.
- Se confeccionaron probetas de un hormigón comercial, unas adicionadas con fibras cerámicas desarrolladas y otras con fibras metálicas comerciales de acero inoxidable.
- Se evaluaron las propiedades termomecánicas en forma comparativa, observándose una mejor performance para el material adicionado con fibras cerámicas. La resistencia a la compresión a 815°C y 1400°C aumentó cuando se utilizaron agujas cerámicas en lugar de agujas metálicas. A 815°C la mejora fue de 44,78% y a 1400°C fue de 67,77%.

- La resistencia a la flexión a 1400°C de las probetas de hormigón reforzadas con agujas cerámicas fue 35,33% mayor que en las probetas reforzadas con agujas metálicas.
- Es factible esperar que la diferencia en los valores de MOR cuando el ensayo se realiza en caliente sea aún mayor que los obtenidos, ya que a temperaturas de 815°C el refuerzo metálico semi deteriorado se encuentre en la zona de deformación plástica, mientras que el refuerzo cerámico aún se encontraría en la zona elástica.
- El uso de este tipo de cilindro-aguja cerámico es novedoso y no existen antecedentes en la literatura.



## **10. Referencias**

1. Hipedinger NE, Scian AN, Aglietti EF., Magnesia–phosphate bond for cold-setting cordierite-based refractories. *Cement and Concrete Research*, 32(5), 675–682 (2002).
2. Lau A, Anson M. Effect of high temperatures on high performance steel fibre reinforced concrete. *Cement and Concrete Research*,36(9):1698–1707 (2006).
3. Tellería RI. Hormigones refractarios. *Técnica Industrial*. 263, 57-59 (2006).
4. A.L. Cavalieri AL, Peña A, De Aza S. Mullita: Naturaleza de fusión y rango de solución sólida. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 29(3), 171-176 (1990).
5. Tcheichvili L., Butschkowskyi M., Un aporte al problema de la mullita, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 14(1), 9-22 (1975).
6. Aksay I.A., Dabbs D.M., Sarikaya M., Mullite for structural, electronic, and optical applications, *Journal of the American Ceramics Society*. 74 (10), 2343-2358 (1991).
7. Sainz M.A., Tomba A.G., Camerucci M.A., Caballero A., Obtención de Mullita de elevada pureza a partir de materias primas naturales. *Minerales del grupo de la Silimanita. II Jornada de Ciencia de los Materiales Vol I.*, 517 – 520 (1993).
8. Rossini A.R., Arazi S.C. ,Krenkel T.G., Mullitización de mezclas de arcilla caolinítica e hidróxido de aluminio. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 9 (5) 579-591 (1970).
9. Liu K., Thomas G., Caballero A., Moya J.S., De Aza S., Mullite formation in kaolinite -  $\alpha$ -alumina. *Acta Metallurgica et Materialia Vol 42 (2)*, 489-495 (1994).
10. Schneider,H., K. Okada, J. A. Pask, *Mullite and Mullite Ceramics*. Chichester: J. Wiley. 251. (1994)

11. Villar, M. P., L. Gago-Duport, R. Garcia, Comportamiento de mullitas a alta temperatura: Estudio mediante difracción de rayos X, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 43, 135-137, (2004).
12. Jain, D.C., Mullite, The American Ceramic Society Bulletin, 109-110, (1998).
13. Jovani, M., J.J. Alonso, J. J. Manglano, Estudio por microscopia electronica de barrido (S.E.M) de pastas cerámicas refractarias y de la mullita en ellas formada, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio V., 18, 85-92., (1979).
14. Skoog, A.J., R.E. Moore, Refractory of the past for the future: Mullite, and its use as a bonding phase, The American Ceramic Society Bulletin, 67, 1180-1184, (1988).
15. Dokko, P.C: Pask, J.A, Mazdiyasi, K: Journal of the American Ceramic Society 60, 2-4, 150-155, (1977).
16. Tummala, R. R., Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s, Journal of the American Ceramic Society, 74 (5), 895-908, (1991).
17. Prochazka, S. and Klug, F. J., Infrared-Transparent Mullite Ceramic, Journal of the American Ceramic Society, 66 (12), 874-880 (1983).
18. Kanzaki, S., Tabata, H., Kumazawa, T. and Ohta, S., Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite, Journal of the American Ceramic Society, 68 (1), C6-C7. (1985).
19. Ismail, M. G. M. U., Nakai, Z. and Minegishi, K., Synthesis of Mullite Powder and Its Characteristics, International Journal of High Technology Ceramics, 2 (2), 123-134, (1986).
20. Ismail, M. G. M. U., Nakai, Z. and Somiya, S., Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Prepared by the Sol-Gel Method, Journal of the American Ceramic Society, 70 (1), C7-C8, (1987).

21. Becher, P. F., Microstructural Design of Toughened Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (2), 255-269, (1991).
22. Somiya, S. and Hirata, Y., Mullite Powder Technology and Applications in Japan, *The American Ceramic Society Bulletin*, 70 (10), 1624-1632, (1991).
23. Jenkins R., Snyder R. L., *Introduction to X- ray powder diffractometry*, Jhon Wiley & Soncs. Inc. (1996).
24. Klug H.P., y Alexander L.E., *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. John Wiley & Sons, New York., 716 (1974).
25. Bish D.L., y Reynolds R.C., Sample preparation for X-ray diffraction, in: *modern powder. Diffraction, Reviews in Mineralogy*, 20. Mineralogical Society of America, Washington, D.C. 73-99 (1989).
26. Moore D.M. y Reynolds R.C., *X-ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, 2nd edition, Oxford University Press, New York. (1997).
27. Rahaman M.N., *Ceramic processing and sintering*, taylor & francis group, 2ed., 163 (1995).
28. Mackenzie R. C., *The differential thermal investigation of clays*. Mineralogical Society of London, 124 (1957).
29. Mackenzie R.C., *Differential Thermal Analysis*, Academic Press. London and New York (Academic Press). 1, 393 – 414 (1970).
30. Smothers W.J., y Chiang Yao., *Differential thermal analysis: Theory and practice*. Ohem. Publ. Co., (1958).
31. West, A.R., *Solid State chemistry and its Applications*. John Wiley & Sons, 639-647 (1984).
32. Norma IRAM 12510. *Métodos de determinación de los pesos específicos, porosidad y absorción de agua*. (1969).
33. Norma IRAM 12511. *Método de determinación de la resistencia a la rotura por compresión y por flexión en frío*. (1971).

34. Norma IRAM 12516., Método de determinación de la variación lineal permanente por recalentamiento. Instituto Argentino de Racionalización de materiales.

35. Norma IRAM 12541., Método de determinación de la variación lineal permanente por calentamiento de hormigones refractarios. Instituto Argentino de Racionalización de materiales.

36. Norma IRAM 10 502., Métodos de determinación del límite plástico e índice de plasticidad. Instituto Argentino de Racionalización de materiales. (1968).

37. Norma IRAM 10 501., Métodos de determinación del límite líquido y del índice de fluidez. Instituto Argentino de Racionalización de materiales. (1968).

38. Zhu B., Fang B., Li X., Dehydration reactions and kinetic parameters of gibbsite. *Ceramic International* 36. 2493-2498. (2010).