

PERMEABILIDAD Y DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PORO  
EN MATERIALES REFRACTARIOS \*

Dr. Juan C. Varela

Dr. Angel Rossini

Tco. Quím. Ricardo G. Guerrero

\* IV Congreso Alafar, Mar del Plata, octubre de 1974.

---

## INTRODUCCION

---

Las variables tecnológicas de fabricación (tamaño de partículas, presión de moldeo, temperatura y tiempo de calcinación), influyen sobre las propiedades de los productos refractarios, por lo que resulta importante conocer en qué medida el manejo de dichas variables puede llegar a afectar la permeabilidad y el tamaño de poro.

Estas dos propiedades son de suma importancia en aquellos materiales refractarios expuestos a gases y líquidos corrosivos, y su conocimiento resulta un complemento indispensable de los valores de porosidad total y aparente, para el mejor entendimiento del rendimiento en servicio de estos materiales.

Aquí se ha realizado el estudio de estas dos propiedades como una función de variables tecnológicas de fabricación, en un rango establecido de acuerdo a las características del refractario elegido (40 % de alúmina aproximadamente) y de las condiciones con que normalmente se opera en la industria. Si bien los resultados no son de aplicación universal, permiten dilucidar la mecánica a seguir en un estudio de este tipo por las consecuencias que tales variables generan.

---

## MATERIAL UTILIZADO

---

Se trabajó sobre probetas refractarias cilíndricas de 5 x 5 cm compuestas con una mezcla de arcillas refractarias provenientes de la provincia de La Rioja (para chamota) y de la zona de Barker (provincia de Buenos Aires) y Norquincó (provincia de Río Negro), que dan plasticidad y liga cerámica a la mezcla, estudiadas anteriormente (1, 2, 3, 4).

Se prepararon dos mezclas "A" y "B", que sólo difieren

en el tamaño de partículas de la fracción gruesa (tabla I) tratando en ambos casos de lograr un buen empaquetamiento (5, 6).

La fracción gruesa e intermedia está constituida totalmente por chamota y la fracción fina responde a la siguiente composición: 50 % de arcilla Barker, 25 % de arcilla Norquincó y 25 % de Chamota.

Las probetas fueron moldeadas con una humedad del 5 %, variando la presión de moldeo (200, 300 y 400 kg/cm<sup>2</sup>), la temperatura de calcinación (1 350, 1 425 y 1 500°C), y el tiempo de calcinación (2, 4, 6, 10 horas).

---

#### TECNICA DE ENSAYO

---

Para la determinación de la permeabilidad y distribución del tamaño de poro se empleó el método de Zagar (7), que se basa en el pasaje de un flujo de aire a través de la muestra.

Para el ensayo fueron extraídos, de los extremos y el centro de cada probeta refractaria, tres discos de 1 cm de altura por 5 cm de diámetro, con los que se pudo obtener un promedio de valores para tal probeta.

Los ensayos se realizaron sobre muestra seca y sobre muestra saturada.

##### a) Muestra seca

Se realizan los ensayos de permeabilidad empleando la siguiente ecuación:

$$D_s = \frac{\eta \cdot L \cdot Q}{A \cdot \Delta P}$$

donde:

$\eta$  = viscosidad del aire:  $1,81 \times 10^{-4}$  poises a 20°C

T A B L A I

% de cada fracción	malla de la fracción	
	mezcla "A"	mezcla "B"
50 (grueso)	- 4	- 10
	+ 16	+ 16
10 (intermedio)	- 16	- 16
	+ 70	+ 70
40 (fino)	- 70	- 70

L = espesor de la probeta en cm

Q = caudal en  $\text{cm}^3/\text{seg.}$

A = área de la probeta en  $\text{cm}^2$

$\Delta P$  = diferencia de presión en dinas/ $\text{cm}^2$

$D_s$  = permeabilidad en perm

Definición de perm: flujo de  $1 \text{ cm}^3/\text{seg.}$  de un fluido de 1 poise de viscosidad, a través de un cuerpo de  $1 \text{ cm}^2$  de área transversal al flujo  $1 \text{ cm}$  de espesor, bajo una presión de  $1 \text{ dina}/\text{cm}^2$  (esta unidad es muy grande para los valores usuales en refractarios por lo que se usa el nano perm que es  $10^{-9}$  perm).

Durante el ensayo, se coloca la muestra sellada lateralmente en un recipiente que permite la entrada y salida de aire a ambos lados de la probeta. El ensayo consiste en medir la presión de aire en el portamuestra y el caudal de gas que atraviesa la muestra a esa presión. De la relación caudal y presión aplicada se calcula la permeabilidad. El término  $D_s$  que queda determinado por las características permeables de la muestra es equivalente a un coeficiente de difusión.

#### b) Muestra saturada

Mediante saturado con agua destilada, se consigue llenar todos los poros abiertos de la muestra, los que se desalojan durante el ensayo en función de la diferencia de presión de aire entre ambas caras de la probeta. En estas condiciones el poro de mayor radio se desaloja primero, respondiendo a la ecuación de capilaridad:

$$P = \frac{2 \sigma \cdot L \cdot \cos \varphi}{r}$$

donde:

$\sigma$  = tensión superficial del agua

$\cos \varphi$  = ángulo de contacto agua-refractario, que es aproximadamente igual a 0 por lo que el  $\cos \varphi$  es igual a 1.

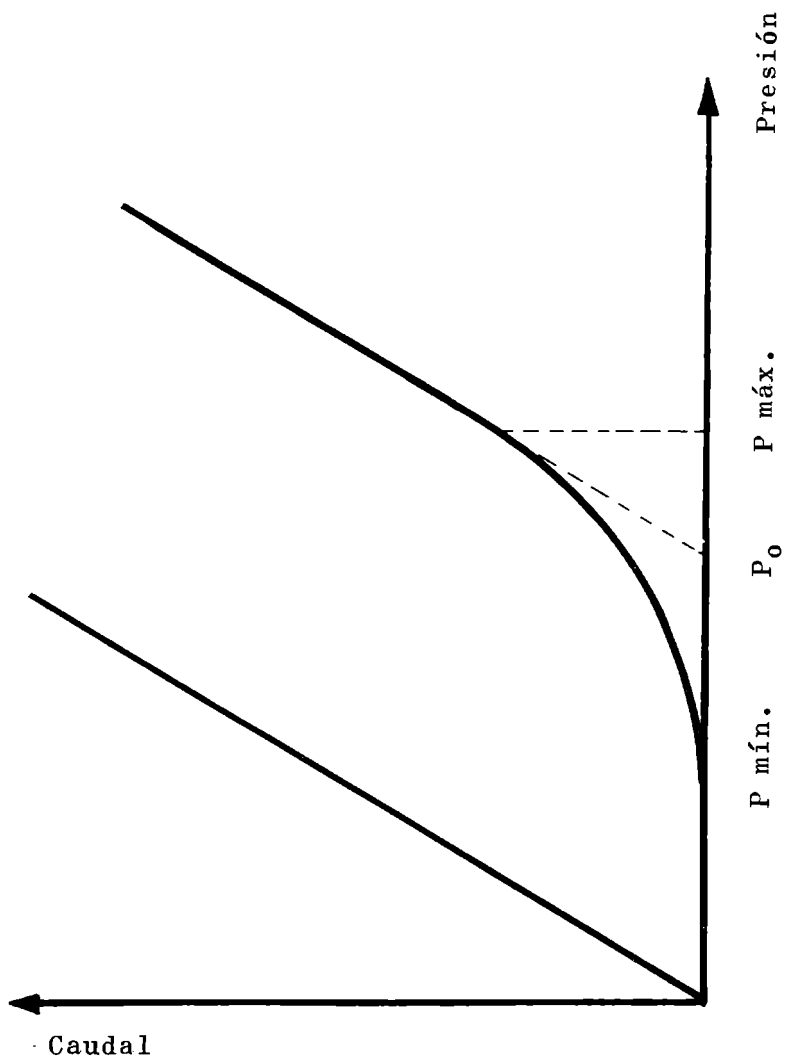


Figura 1

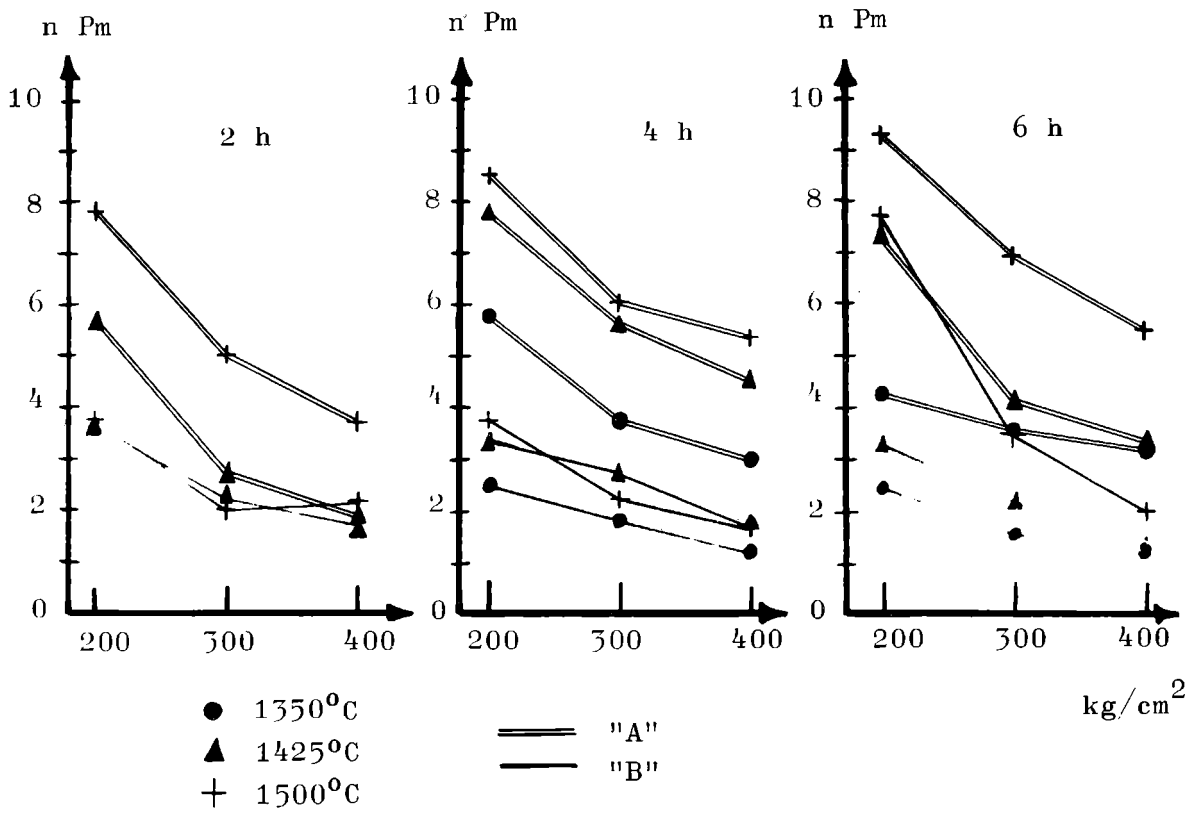


Figura 2

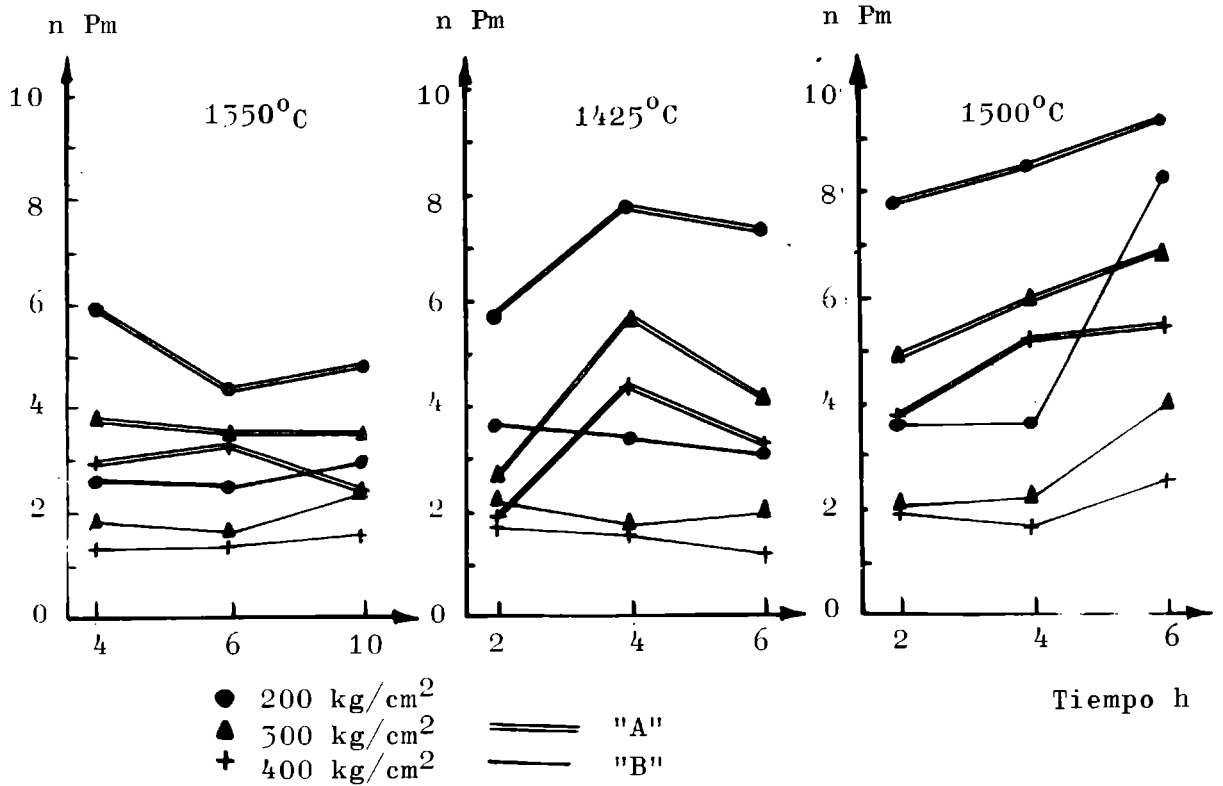


Figura 3



Se repite la dependencia de  $Q$  como función de la presión. Como ejemplo presentamos la figura 1. Los puntos que corresponden a la probeta seca se hallan sobre una recta, mientras que los puntos de la probeta saturada se hallan sobre una curva. De la pendiente de la recta del ensayo en seco se calcula  $D_s$  (ecuación 1). La curva de la probeta saturada indica que recién con un cierto valor de presión se establece la corriente de aire. La  $P_{\text{mín.}}$  corresponde de acuerdo a la ecuación (2) al capilar más grueso existente en la probeta. A un dado valor de presión, la curva se convierte en una recta que corre paralela a la de la muestra seca; en ese punto los capilares más finos se han liberado de agua y la probeta ha recuperado la permeabilidad original. A ese valor de presión  $P_{\text{máx.}}$  corresponde el poro mínimo.

De la velocidad de cambio de la pendiente de la curva se puede obtener la distribución de tamaño de poro.

---

## RESULTADOS

---

### 1. Permeabilidad

Ensayadas las distintas probetas, elaboradas de acuerdo a las variables tecnológicas indicadas más arriba logramos una serie de gráficos similares al I de la figura 1 para cada probeta, del cual se extrajeron los valores para calcular la permeabilidad correspondiente.

En las figuras 2, 3 y 4 podemos observar la influencia sobre la permeabilidad de las distintas variables aplicadas. Cada punto de dichos gráficos ha sido logrado con el promedio de por lo menos tres ensayos.

En la figura 2 tenemos las poligonales de permeabilidad en función de la presión de moldeo. Podemos observar la acción negativa de esta variable sobre la permeabilidad, influencia que es más pronunciada en las probetas gruesas "A" que en las finas "B".

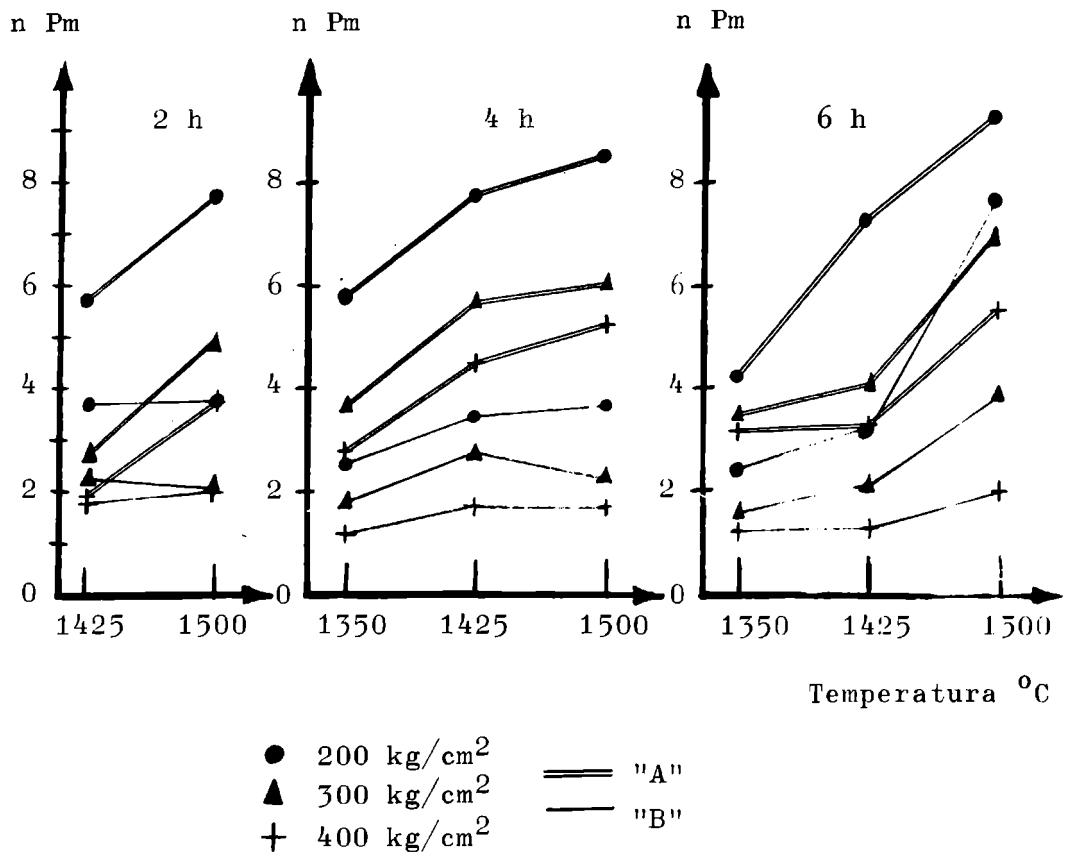


Figura 4

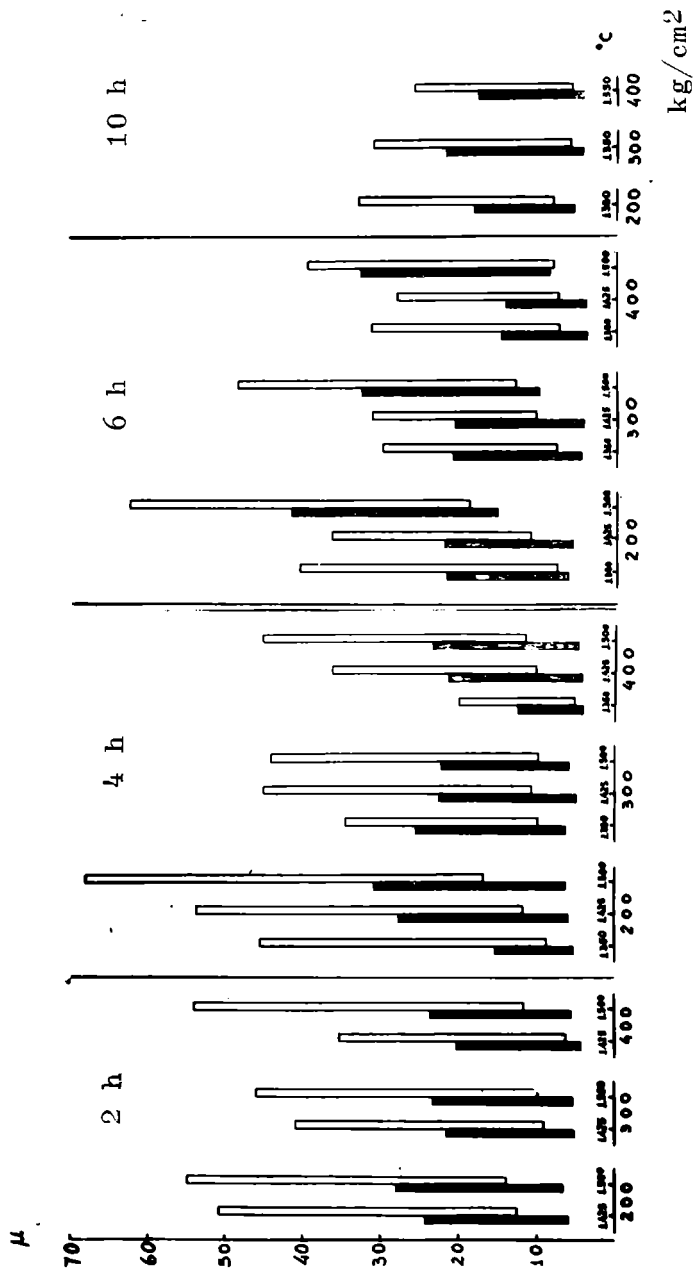


Figure 5

En la figura 3, permeabilidad en función del tiempo de calcinación, podemos observar que: a 1350°C prácticamente no existe efecto importante; a 1425°C, se presenta cierta dispersión en la muestra gruesa, consecuencia probablemente a un empaquetamiento no bueno como el de la muestra fina, la cual no presenta mayores efectos; a 1500°C, en ambas muestras hay un notable incremento de la permeabilidad con el tiempo de calcinación como una consecuencia de que a esta temperatura se hacen drásticos los efectos que sobre esta propiedad tienen evidentemente los procesos de sinterizado, aparición de fases fluidas, etc.

En la figura 4, permeabilidad versus temperatura, se puede observar el efecto notablemente positivo de esta variable, y por consiguiente de los procesos que acabamos de mencionar que ella genera. En todos los casos la permeabilidad crece con esta variable, principalmente en la mezcla gruesa por las razones de un más deficiente empaquetamiento que se mencionó más arriba.

## 2. Distribución de tamaño de poro

En las figuras 5, 6 y 7 se presentan los límites de tamaños de poros alcanzados en cada probeta, por influencia de las variables tecnológicas aplicadas.

En los tres casos se repite lo indicado para permeabilidad, magnificándose en cierta medida el efecto, de las variables usadas; mientras que la presión de moldeo resulta negativa produciendo una disminución del tamaño de poro, las otras dos producen un notable incremento del mismo.

---

## CONCLUSIONES

---

Comparando estos resultados con los de un trabajo anterior de densificación (7), gráficos 8, 9 y 10, donde la porosidad de las mismas probetas disminuye con la temperatura y teniendo en cuenta que no sólo el poro máximo crece, sino que también lo hace el poro mínimo, podemos arribar a las

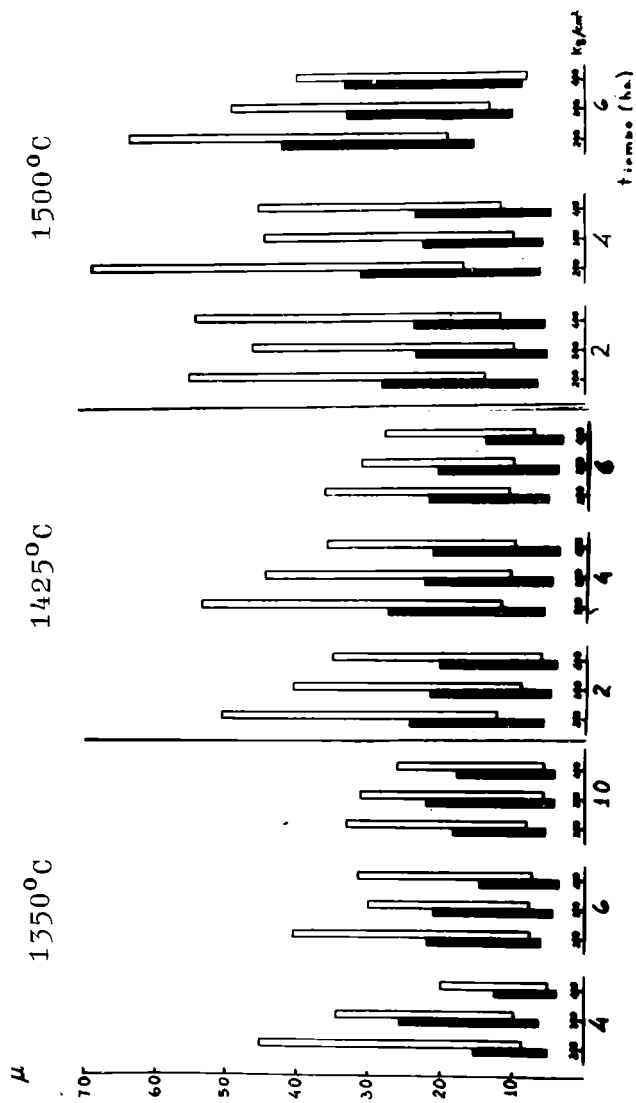


Figura 6

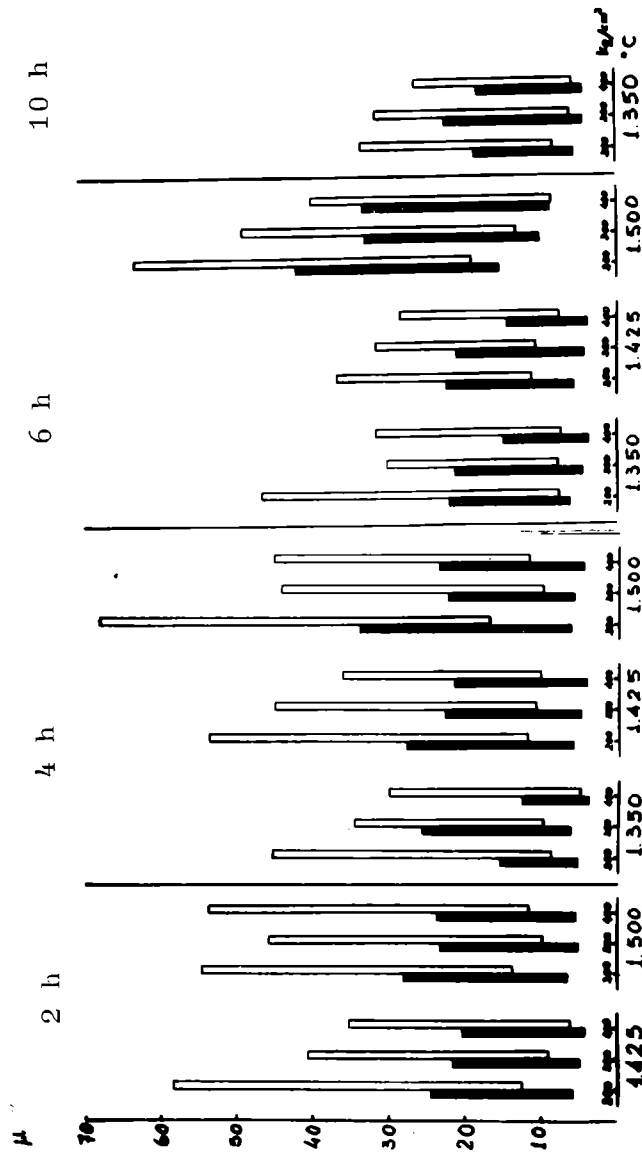


Figura 7

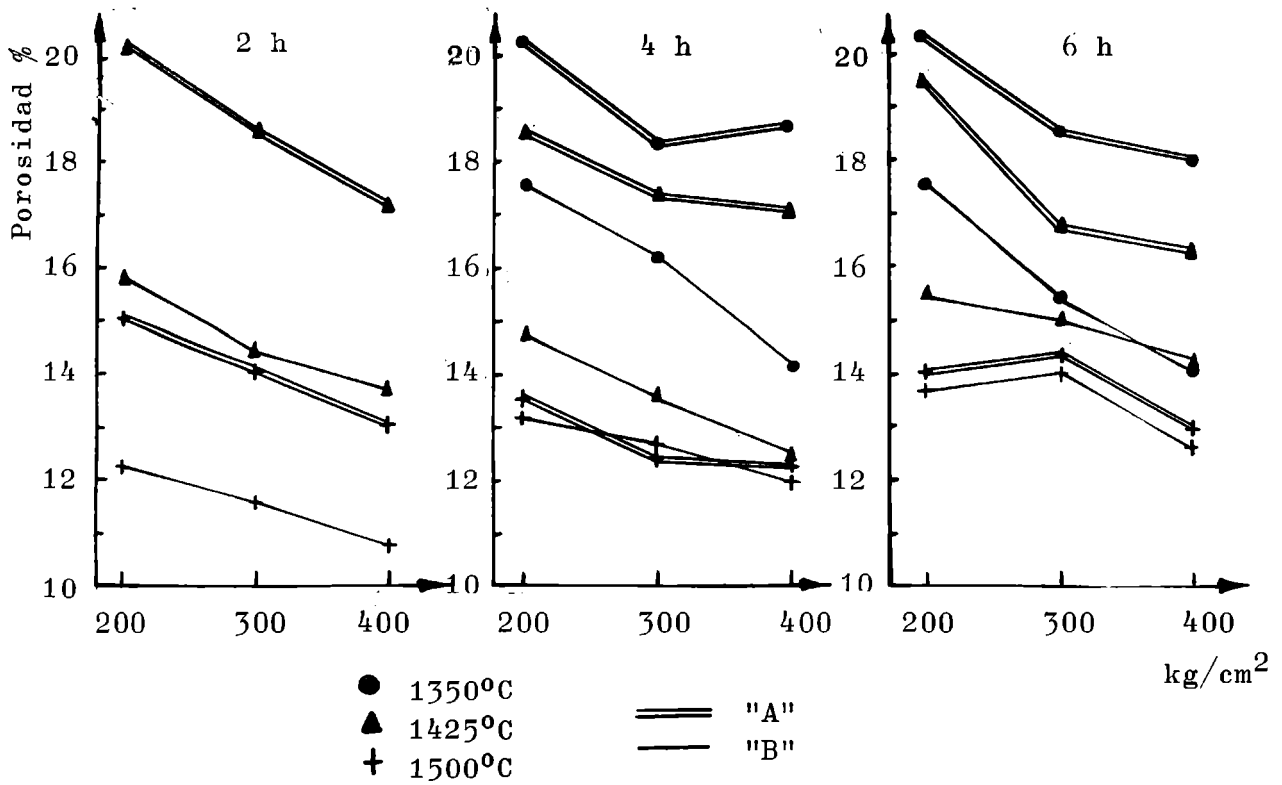


Figura 8

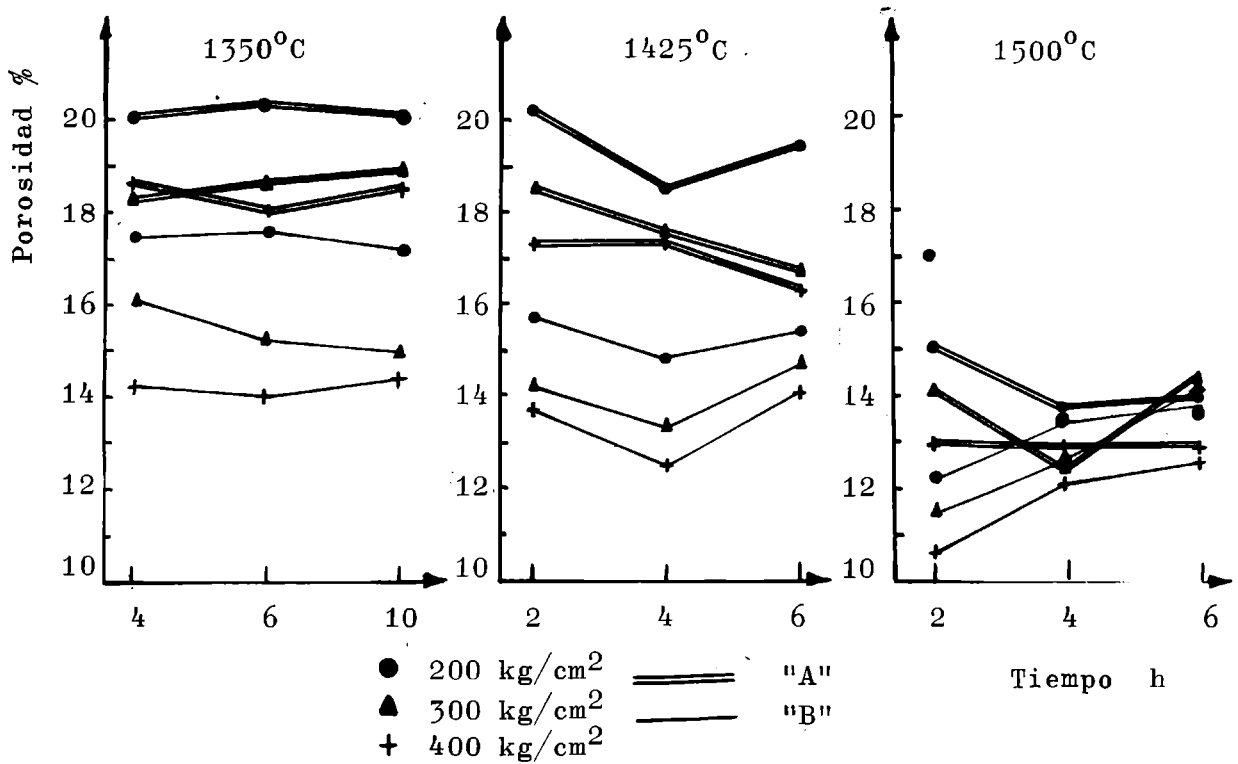


Figura 9

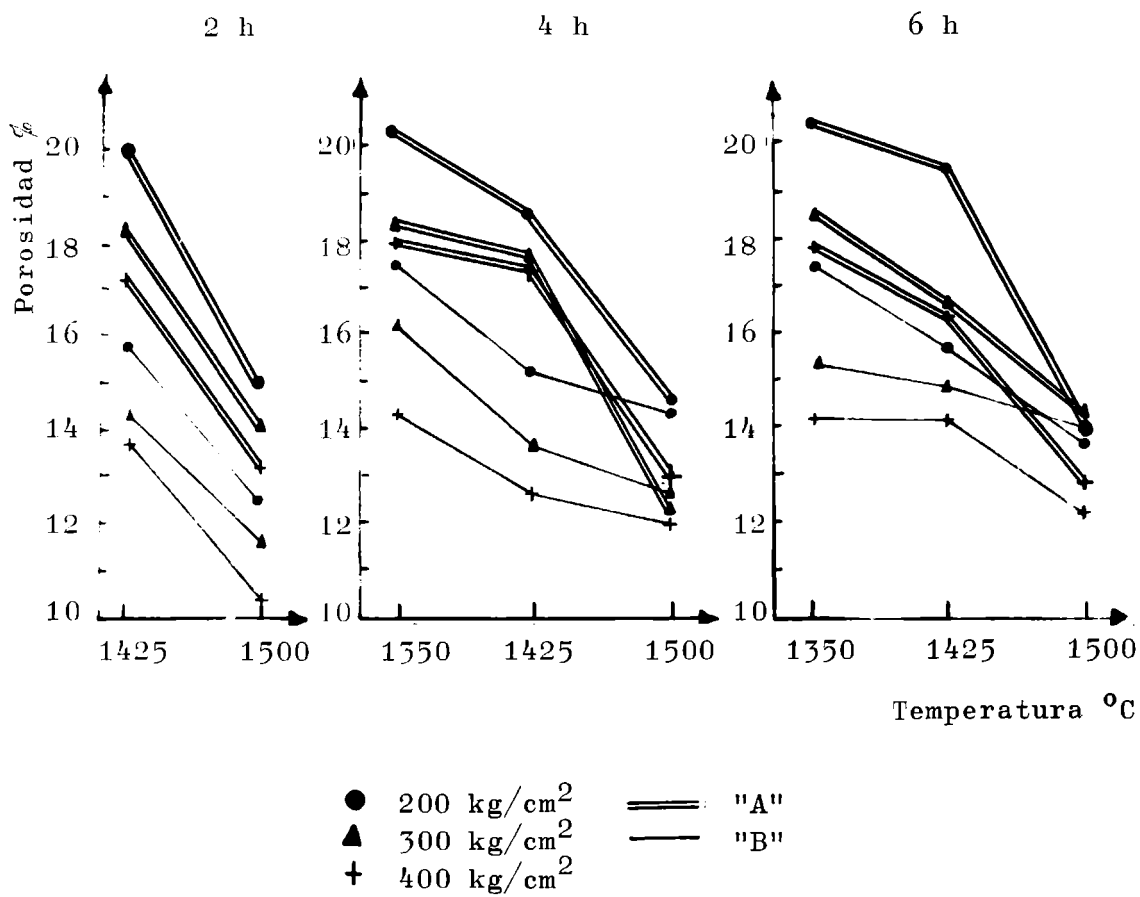


Figura 10



siguientes conclusiones:

1. La acción de sinterizado se realiza como consecuencia del transporte de poros chicos hacia poros mayores, lo que permite la formación de poros permeables de mayor magnitud a pesar de la contracción volumétrica de la muestra.

2. Esta contracción volumétrica (menor porosidad total) es debida a la eliminación de poros que han migrado hacia la superficie externa del refractario y a una ligera contracción del conjunto.

3. La mayor permeabilidad a pesar de la disminución del volumen total de poros, se debe a que el flujo gaseoso encuentra poros mayores que ofrecen menor resistencia.

4. La no aparición de poros mínimos menores indicaría además, que la presencia de arcillas expansivas, si bien pueden contribuir al aumento de la porosidad total (7) en el rango de variables aplicado, no incidiría en la porosidad permeable.

---

#### BIBLIOGRAFIA

---

1. Rossini A., Mennucci L., Figueras R. - Dilatometría de arcillas refractarias argentinas. LEMIT, Serie II, nº 141, 1969. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica, 9 (5), 1970.
2. Rossini A., Pereira E., Mennucci L. - Análisis térmico diferencial de kanditas argentinas. LEMIT, Serie II, nº 195, 1971.
3. Rossini A., Mennucci L., Figueras R. - Estudio de algunas variables en la densificación de arcillas refractarias argentinas. LEMIT, Serie II, nº 163, 1970. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica, 10, 1971.
4. Rossini A., Mennucci L., Devoto J. - Deformación bajo carga a elevadas temperaturas en materiales refractarios. LEMIT, Serie II, nº 196, 1971. Boletín de la Sociedad Es-

pañola de Cerámica y Vidrio, 12 (1), 1973.

5. Kingery W. D. - Introduction to Ceramics, John Wiley y Sons, Inc. New York, 1960.
6. Budnikov P. P. - The technology of ceramics and refractories. The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1964.
7. Varela J. C., Rossini A. - Estudio de variables tecnológicas en la densificación de materiales refractarios. LEMIT, Serie II, nº 285.