

Resistencia de los materiales cerámicos a los cambios bruscos de temperatura

LUIS FERRER OLMOS
Doctor en Ciencias Químicas
Departamento de Silicatos.
Universidad de Valencia

RESUMEN

Se hace una breve revisión de los factores que influyen sobre la resistencia al choque térmico de los materiales cerámicos. Entre ellos se destacan la dilatación térmica, la resistencia mecánica y la conductividad térmica.

También se dedica atención a los métodos empleados para apreciar la resistencia al choque térmico de refractarios y porcelanas.

Por último se agrupan algunos productos cerámicos importantes teniendo en cuenta sus coeficientes de dilatación térmica.

SUMMARY

A brief review is made of factors such as thermal expansion, mechanical strength and thermal conductivity, which greatly affect the thermal shock resistance of ceramic materials.

Attention is also given to the methods used to estimate the thermal shock resistance of refractories and whitewares.

The main ceramic products are grouped according to their thermal expansion coefficients.

I.—Introducción.

El calor que atraviesa una probeta cerámica cuando se calienta una de sus caras, puede originar un calentamiento súbito que obligue a dilatar el material cerámico, provocando tensiones que lo deterioren o lo rompan.

Este fenómeno se conoce por *choque térmico*, siendo importante en muchos casos que el material cerámico soporte cambios bruscos de temperatura sin sufrir agrietamientos, roturas o la pérdida de la resistencia mecánica, debido a tensiones no compensadas, producidas por dilataciones locales o por diferencias en el comportamiento de las fases (vítrea y cristalina). El estudio del choque

térmico es de extraordinaria importancia en muchos refractarios que han de experimentar, en servicio, cambios térmicos bruscos: porcelanas de laboratorio, bujías para motores, porcelanas electrotécnicas y en muchos otros usos industriales.

II.—Factores que afectan a la resistencia al choque térmico.

Antes de considerar aquellas fórmulas que nos dan una medida convencional de la resistencia al choque térmico, veamos qué factores influyen sobre ella, así como la importancia de cada uno de ellos.

Aparte del volumen y diseño de la pieza, existen por lo menos cinco propiedades intrínsecas del material que conducen a su buena o mala resistencia térmica. Estas son: La elasticidad y resistencia mecánica, la relación de Poisson, el coeficiente de dilatación térmica, la conductividad térmica y la estructura de las fases componentes.

Como criterio de medida de resistencia al choque térmico se suele emplear la variación de la resistencia mecánica, la cual puede realizarse por pruebas de tensión, torsión, cizalla o corte, flexión, compresión e impacto. En general, se emplea como medida de la resistencia al choque térmico la resistencia a la flexión, que suele ser el doble aproximadamente que la resistencia a la tracción.

El módulo de elasticidad de los materiales cerámicos densos varía generalmente poco con la temperatura. Los materiales cerámicos son muy quebradizos y obedecen a la ley de Hooke.

El coeficiente de dilatación térmica es, probablemente, el factor que ejerce mayor influencia en la resistencia al choque térmico. Puede definirse como un coeficiente lineal o de volumen:

$$\alpha_l = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} ; \quad \alpha_v = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$$

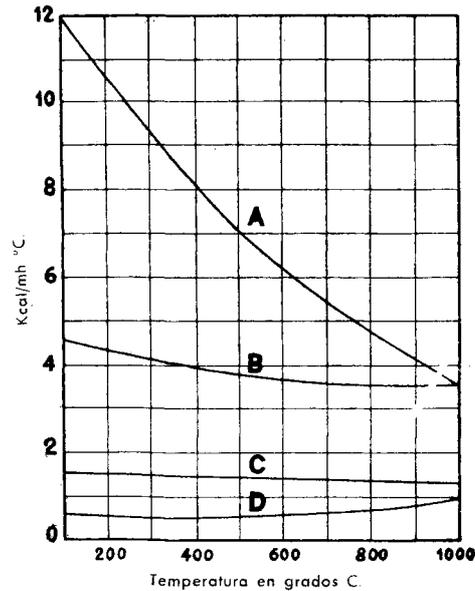
Otro factor importante es la conductividad térmica. La transmisión del calor por conducción varía con la temperatura, como puede apreciarse en la figura para ciertos materiales refractarios, pero en muchas ocasiones puede considerarse constante para intervalos de temperaturas no muy grandes.

El coeficiente de conductividad térmica de un material viene definido por la cantidad de calor (calorías) que en un segundo avanza un centímetro. Estos coeficientes se suelen expresar en Kcal/mh (kilocalorías/metrohora), siendo para la porcelana del orden de 0,9 y para los refractarios aluminosos de 0,1 a 1,1.

En general, los materiales cerámicos no son homogéneos, presentando numerosos poros, por lo que no puede hablarse de una verdadera conducción del calor, ya que en estas cavidades hay transmisión de calor por radiación y convec-

Variación de la conductividad térmica en función de la temperatura, para los siguientes materiales refractarios:

- A.—Carburo de silicio.
- B.—50 % de carburo de silicio.
- C.—Sillimanita.
- D.—Aluminoso con 40 % del Al_2O_3 .



ción. La radiación térmica llega a tener importancia a temperaturas elevadas, pero habitualmente se suele considerar la transmisión de calor como una conducción únicamente.

Normalmente, los materiales cerámicos constituyen sistemas heterogéneos. La proporción relativa de fases continua y discontinua tiene considerable influencia, siendo extraordinariamente difícil, si no imposible, determinar el influjo de las propiedades físicas de cada una de ellas para conocer la resistencia al choque térmico del material. Hemos visto anteriormente la variación de volumen que experimenta el material a consecuencia de la dilatación térmica, pero a este efecto hay que añadir la variación de las propiedades estructurales que sufren algunos componentes al alcanzar ciertas temperaturas.

Además de los factores intrínsecos del material, volumen y forma de la pieza, influye notablemente el modo de realizarse el calentamiento y el enfriamiento. Cuando el intervalo de temperatura es pequeño, la máxima diferencia de ésta que el material puede resistir es proporcional a

$$\Delta T_{\max} = \frac{K \cdot S}{E \cdot \alpha} (1 - \mu),$$

en la que K es la conductividad térmica, S la resistencia a la tensión, E el módulo de elasticidad y μ la relación de Poisson. Cuando el intervalo es grande, se puede aplicar la siguiente fórmula :

$$\Delta T_{\max} = \frac{S}{E \cdot \alpha} \left(1 + \frac{4K}{AH} \right),$$

donde A es el factor de forma y H el coeficiente de transferencia calorífica.

III.—Métodos para determinar la resistencia al choque térmico.

Los primeros que determinaron la "dureza térmica" θ , fueron Winkelman y Schott, en 1894, mediante la expresión :

$$\theta = \frac{SK}{E \alpha}.$$

Esta relación simple se aplica para pequeños intervalos de temperatura, siendo el problema general más complejo. Posteriormente, Karkhanavala y Scholes establecieron para varillas de vidrio de diferentes composiciones, la siguiente fórmula:

$$\theta = \frac{(1 - \mu)}{E \alpha} [1 + 3(0,6)]^{r/r_1},$$

siendo r el radio de la varilla en mm. y r_1 el denominado radio unidad.

Actualmente, para el vidrio suele utilizarse de ordinario la expresión :

$$\theta = \frac{S}{E \alpha} \sqrt{\frac{K}{pc}},$$

en la que p es el peso específico y c el calor específico. En la Tabla I se indican los valores numéricos de los calores específicos y en la Tabla II los coeficientes de dilatación de los materiales cerámicos más usuales.

TABLA I.—Calores específicos (en Kcal/Kg. °C.)

| MATERIA | TEMPERATURA | | | | | | |
|--------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 100° | 200° | 400° | 500° | 800° | 1000° | 1300° |
| Cuarzo | 0,160 | 0,233 | 0,270 | 0,291 | 0,277 | 0,288 | 0,288 |
| Cristobalita | 0,211 | 0,243 | 0,260 | | 0,270 | 0,293 | 0,299 |
| Mullita | 0,115 | 0,161 | 0,167 | 0,170 | 0,175 | 0,185 | |
| Corindón | 0,199 | | | 0,240 | | 0,261 | |
| Carburo de silicio | 0,190 | 0,233 | 0,277 | | 0,275 | 0,129 | |
| Periclasa | 0,234 | 0,247 | | 0,259 | 0,277 | 0,280 | 0,291 |
| Circona | 0,120 | | | 0,130 | | 0,157 | 0,170 |
| Alúmina pura | 0,206 | | 0,212 | 0,240 | 0,250 | | 0,271 |

TABLA II.—Coeficientes de dilatación lineal (en °C × 10⁻⁶)

| | | |
|--------------------|----------------------|-------------|
| Mullita | 3,6 (150°) | 5,6 (650°) |
| Corindón | 6,7 (100°) | 7,6 (500°) |
| Carburo de silicio | 4,7 (de 20 a 1.000°) | |
| Periclasa | 11,7 (100°) | 12,8 (575°) |
| Circona | 6,0 (100°) | 8,3 (500°) |
| Alúmina | 7,9 (200 a 800°) | |

Para los materiales refractarios se puede emplear, en primera aproximación, la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{S \cdot \% \text{ chamota}}{E \alpha}$$

Como se aprecia, junto a las constantes físicas aparece una medida cerámica que indica la importancia del contenido en chamota.

Un método industrial para comprobar la resistencia al choque térmico en ladrillos refractarios, consiste en introducir las muestras secas en un horno a 850 °C y transcurridos 40 minutos sacarlas rápidamente e introducir las en una cuba con agua corriente, repitiendo la operación y observando el número de ciclos que permanecen inalteradas.

En los productos vidriados se suele emplear el método de Harkort. Los materiales se calientan a 100 °C durante veinte minutos, extrayéndolos y enfrián-

dolos como en la operación anterior. Los ciclos se repiten aumentando cada vez 25 °C, hasta que aparezcan grietas sobre la superficie del vidriado. Los mejores vidriados resisten hasta los 200 °C. Como es natural, las tensiones producidas en los productos vidriados tienen su origen en el diferente coeficiente de dilatación del cuerpo cerámico y del vidriado adherido.

La porcelana vitrificada se prueba generalmente según las normas alemanas DIN, que prescriben un calentamiento progresivo de 50 en 50 °C, con inmersiones en agua a 20 °C durante cinco minutos, y repitiendo tres veces cada ciclo. La norma ASA (J. A. N. I-10) americana, señala veinte ciclos de agua hirviendo a fría empleando probetas cilíndricas de 12 mm. de diámetro por 60 mm. de altura.

IV.—Materiales cerámicos de alto coeficiente de dilatación.

Entre los materiales cerámicos de alto coeficiente de dilatación figuran la periclase, de gran interés en la industria metalúrgica y hornos de inducción. También la zircona estabilizada, de extraordinaria resistencia a los agentes químicos, tiene coeficiente de dilatación del mismo orden ($6-10 \times 10^{-6}$). En este grupo podemos incluir el corindón, la espinela y el óxido de torio, así como el óxido de berilio que, a pesar de poseer una dilatación lineal de $8,8 \times 10^{-8}$, tiene una alta conductividad térmica que lo hace utilizable en muchos casos.

V.—Materiales de coeficiente de dilatación intermedio.

La mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), tan interesante como material refractario, posee un coeficiente de dilatación de $3,6 \times 10^{-6}$ a 150 °C, que es del mismo orden que el del carburo de silicio, si bien éste tiene una conductividad térmica elevada que le da, por tanto, una gran resistencia al choque térmico. El circon también podemos clasificarlo en este grupo.

La porcelana feldespática en sus diferentes proporciones de materia arcillosa, cuarzo y feldespato, puede incluirse en el grupo de coeficiente de dilatación intermedio, teniendo gran importancia la sílice libre que posee, así como la naturaleza del fundente feldespático, que en caso de ser sódico posee mayor dilatación térmica que si lo es potásico.

También podemos mencionar otros compuestos, como la anortita y el silicato de bario y aluminio.

VI.—Materiales de bajo coeficiente de dilatación.

Pertenece a este grupo la cordierita, que es uno de los materiales cerámicos de mayor resistencia al choque térmico, teniendo un coeficiente de dilatación de $1-2 \times 10^{-6}$, a diferencia del silicato magnésico o esteatita que lo posee del orden de 8×10^{-6} . De manera especial hay que evitar la formación de mucha clinosteatita por exceso de cocción, ya que perjudica notablemente la resistencia térmica. Hemos de incluir en este grupo los materiales de berilio y silicato aluminico, así como a la sílice fundida y al vidrio "Vycor", que presentan coeficientes de $0,5$ a 1×10^{-6} . Finalmente citaremos a los titanatos de aluminio y los silicatos de litio y aluminio que pertenecen a este grupo de baja dilatación térmica.

BIBLIOGRAFIA

- 1.—KINGERY, W. D., "Factors Affecting Thermal-Stress Resistance of Ceramic Materials", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 38, 2 (1955).
- 2.—HUMMEL, F. A., "Ceramic for Thermal Shock Resistance", *Ceramia Ind.*, 65 87 (1955).
- 3.—BUESSEM, V. R., "Thermal Shock Testing", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 38, 1 (1955).
- 4.—HUMMEL, F. A., "Observations on the Thermal Expansion of Crystalline and Glassy Substances", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 33, 102 (1950).
- 5.—AUSTIN, J. B., "Thermal Expansion of Nonmetallic Crystals", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 35, 243 (1952).
- 6.—GILLAM, D. G.; ROMBEIN, L., "Accurate Determination of Thermal Conductivities", *Acta Chem. Scand.*, 9, 641 (1955).
- 7.—BLEMOND, A. G., "La Resistance de la Porcelaine Chimique aux Changements de Temperature et les Methodes pour les Mesures", *Ind. Ceram.*, 434 (1952).
- 8.—FERRER OLMOS, L., "Resistencia al choque térmico en los materiales cerámicos", *Revista de Ciencia Aplicada*, 74, 238 (1960).



HARSHAW / POULENC / COIFFE S A

En el mundo
del color para

**CERAMICA
VIDRIERIA
MATERIAS
PLASTICAS**

**Pigmentos minerales
Colorantes cerámicos
Esmaltes cerámicos
Esmaltes para vidrio
Oros y platas líquidos, Lustres
Conos fusibles**

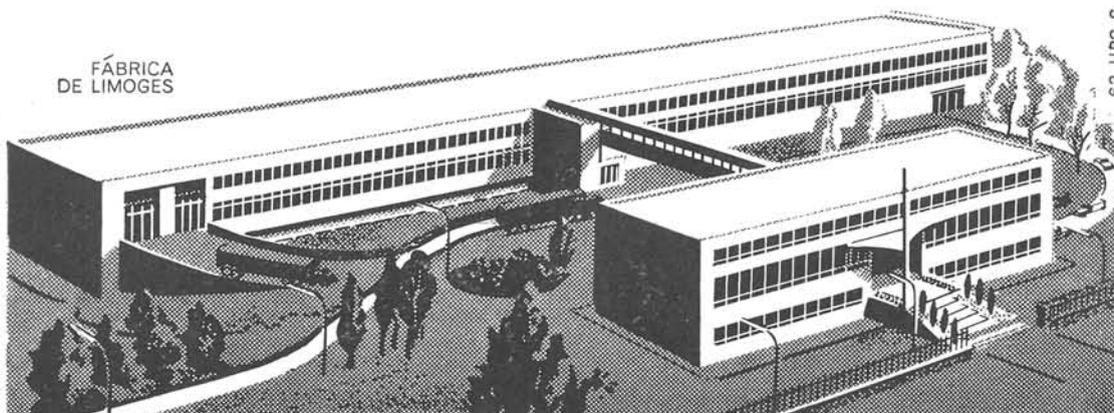
un nombre

Avenue J. F. Kennedy
LIMOGES
TELÉFONO 32-18-17
TELEX 58-925 LIMOGES
B. P. N° 208 LIMOGES



Representados por:

JAVIER COLL E HIJO
Córcega 269 - BARCELONA (8)
TELÉFONO 227-15-55
TELEGRAMAS JACOLL



FÁBRICA
DE LIMOGES