

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE CEMENTO ALUMINOSO EN LAS CARACTERÍSTICAS TEXTURALES DE CERÁMICOS DE ZrO_2

Y. L. Bruni ^{(1) (2)}, L. B. Garrido ^{(1) (3)}, E.F. Aglietti ^{(1) (2) (3)}

(1) CETMIC (Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CIC-CONICET La Plata, ARGENTINA.

(2) Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata, ARGENTINA

(3) CONICET-CCT- La Plata, Buenos Aires, Argentina.

E-mail: aglietti@cetmic.unlp.edu.ar

RESUMEN

La zirconia presenta una amplia gama de aplicaciones tecnológicas constituyéndose en uno de los materiales de mayor importancia a nivel industrial y científico en la actualidad. En cuanto a su aplicación para la producción de filtros se busca mediante el procesamiento obtener un material de porosidad controlada y alta permeabilidad capaz de ser operado a altas temperaturas. El objetivo de este estudio es el desarrollo de cerámicos porosos basados en zirconia a partir de la sinterización de una mezcla de zirconia con diferentes adiciones de cemento de alta alúmina (10 y 15 % molar de CaO en ZrO_2) buscando examinar la influencia de las diferentes composiciones y distintas temperaturas de sinterizado en las características texturales tales como porosidad, distribución y tamaño de poros y permeabilidad.

Los cerámicos se obtuvieron aplicando la técnica de prensado uniaxial y posterior sinterización de estas mezclas.

*El análisis por DRX de las muestras mostró que los productos sinterizados se componen mayoritariamente de las fases de zirconia monoclinica (*m*- ZrO_2) y estabilizada como fase tetragonal (*t*- ZrO_2) y/o cúbica (*c*- ZrO_2).*

Para ambas muestras el incremento de la temperatura de sinterizado derivó en un aumento del contenido de la fase de zirconia estabilizada. El mismo efecto se evidenció al aumentar en la composición la proporción de cemento aluminoso.

La porosidad y la permeabilidad disminuyeron con el aumento de la temperatura de sinterizado, sin presentar variaciones importantes con el cambio de composición. Este resultado se explica por las características físicas similares de los dos tipos de cerámico.

Tópico 4: Materiales Cerámicos

Palabras clave: zirconia, cemento aluminoso, porosidad, permeabilidad.

1. INTRODUCCIÓN

El óxido de zirconio o zirconia (ZrO_2) es un material muy usado para la fabricación de una gran variedad de cerámicos porosos. Estos materiales presentan interesantes aplicaciones incluyendo por ejemplo sensores, filtros para líquidos y gases, soporte para reacciones catalíticas, aislante térmico para procesos de alta temperatura, componentes livianos estructurales. En el campo de la filtración el tratamiento de gases de combustión y contaminantes ponen en relieve la importancia ecológica de estos filtros, justificando el estudio de desarrollos tendientes a mejorar su tecnología. En este aspecto un factor determinante del carácter multifuncional de los filtros es la permeabilidad [1,2], parámetro que puede ser ajustado durante el procesamiento del cerámico adecuando variables como morfología, tamaño y volumen de poros.

Los cerámicos porosos a base de zirconia combinan excelentes propiedades de superficie con buena resistencia mecánica, al choque térmico y a la corrosión a altas temperaturas. Es por este motivo que dichos materiales encuentran actualmente gran aplicación en el campo antes mencionado.

En el presente trabajo se elaboraron cerámicos a partir de una mezcla de óxido de zirconio monoclinico y un cemento de alta alúmina con contenido de 30% de CaO.

Se estudió la influencia de las distintas composiciones y de las distintas temperaturas de sinterizado en la porosidad, distribución y tamaño de poros y la permeabilidad de los cerámicos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de los cerámicos.

Se utilizó como materia prima para la elaboración de los cerámicos un material comercial de óxido de zirconio (ZrO_2) monoclinico con un diámetro medio de partícula de 6 μm . El cemento adicionado, conocido comercialmente como Secar 71, presenta en su composición gran porcentaje de Al_2O_3 y de CaO como se detalla en la tabla que sigue:

Tabla 1. Composición química del cemento aluminoso.

Nombre comercial	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	Na_2O (%)	SiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	TiO_2 (%)
Secar 71	68	30	<0,5	0,2-0,6	0,1-0,2	0 < 0,4

A partir de estas materias primas se prepararon dos mezclas de diferente composición: una mezcla 10% molar y otra 15 % molar de CaO en ZrO_2 .

Los cerámicos conformados por estas mezclas se obtuvieron mediante la técnica de prensado uniaxial en forma de discos de 3 cm de diámetro por 5 mm de espesor para luego sinterizarse a 1300, 1400 y 1450^oC.

DRX, porosimetría de mercurio, absorción de agua, permeabilidad.

2.2 Análisis por DRX.

La difracción por Rayos X se llevó a cabo utilizando un difractómetro Philips modelo PW3710 con radiación de Cu-K α y filtro de Ni en la región de $2\theta = 5-80$. A partir de los resultados obtenidos por DRX se determinó semicuantitativamente la proporción relativa de la fase m- ZrO_2 utilizando el método de Garvie y Nicholson [3] para mezclas de zirconia estabilizada y monoclinica. Este método permite calcular la fracción de la fase m- ZrO_2 integrando el área de los picos representativos de las fases monoclinica y estabilizada.

2.3 Características texturales.

Las propiedades estructurales tales como la porosidad abierta y distribución de tamaño de poros tienen un efecto importante en las propiedades del material y dependen del procesamiento.

Por porosimetría de intrusión de mercurio se determinó la distribución de tamaños de poros y radio medio de poro de los cerámicos sinterizados a las temperaturas antes mencionadas. Las mediciones se llevaron a cabo en el porosímetro Carlo Erba 2000, Italia. La densidad aparente y la porosidad se determinaron por el método de absorción de agua.

2.4 Medida de la permeabilidad.

La caracterización de la permeabilidad frente al N_2 se llevó a cabo a temperatura ambiente haciendo pasar dicho gas a través de los cerámicos sinterizados a 1300, 1400 y 1450^oC, en un equipo descrito anteriormente [4]. Se midió la diferencia de presión a través del cerámico en función del caudal que lo atraviesa, siendo el área de flujo y el espesor de la muestra magnitudes conocidas.

El rango de medida para la diferencia de presión fue de 0 a 10⁵ Pa y se midió con un manómetro de Hg; la presión de salida se midió con un manómetro de agua. Para las medidas de caudal se utilizó un caudalímetro de burbuja de 50 cm³.

Los datos experimentales de presión y caudal obtenidos se analizaron según la ley de Darcy [5] considerando flujo laminar de fluidos compresibles a través de un medio poroso granular:

$$\frac{P_1^2 - P_2^2}{2P_2L} = \frac{\mu}{k_1} v_s \quad (1)$$

Donde: μ es la viscosidad del fluido [Pa.s]; v_s es la velocidad que representa la relación entre el flujo volumétrico [Q] y el total de área [A] transversal al flujo [m/s]; L es el espesor del disco cerámico [m];

k_1 es la constante de permeabilidad darciana o viscosa [m²]; P_1 y P_2 son respectivamente los valores absolutos de presión medidos a la entrada y a la salida del medio poroso [Pa].

Con los datos obtenidos experimentalmente y el empleo de la Ley de Darcy se obtuvo para cada cerámico un valor de la constante de permeabilidad. Estos valores se compararon con los valores teóricos obtenidos a partir de la ecuación de Ergun [2,5], que representa a la constante k_1 en función de parámetros característicos de medios granulares no consolidados conformados por partículas esféricas:

$$k_1 = \frac{\varepsilon^3 d_p^2}{150(1-\varepsilon)^2} \quad (2)$$

Donde ε es la porosidad (fracción de volumen de poros) y d_p es el diámetro equivalente de partícula del medio poroso [m].

El diámetro de partícula se puede estimar a partir de la definición de radio hidráulico para partículas esféricas que conforman el lecho poroso:

$$d_p = 1,5 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} d_c \quad (3)$$

Donde d_c [m] es el diámetro medio de poros de la estructura.

Combinando las ecuaciones (2) y (3) y considerando que d_c es el diámetro de poro medido por porosimetría de mercurio, se obtuvieron valores teóricos de la constante de permeabilidad.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 DRX.

En la figura 1 se muestran superpuestos los difractogramas de las muestras sinterizadas a las distintas temperaturas.

El análisis por DRX de las mezclas 10 % y 15% molar mostró que los productos sinterizados se componen mayoritariamente de las fases de zirconia: monoclinica (m - ZrO_2) y estabilizada (t - y c - ZrO_2).

Se identificó como impureza una fase propia del cemento: el dialuminato de calcio, ($CaAl_4O_7$) conocido en la literatura también como CA_2 , cuya composición es 21,7% de CaO y 78,3 % de Al_2O_3 en peso. Los picos característicos de esta fase se encuentran a $2\theta = 25.5^\circ$; 29° ; 32.6° y 33.15° .

Analizando los difractogramas se observó para ambas mezclas un incremento considerable de la fase de ZrO_2 estabilizada y de la cantidad de CA_2 al aumentar la temperatura de sinterizado y a la vez una disminución de la fase de ZrO_2 monoclinica.

A la misma temperatura de sinterizado, se observó un mayor contenido de la fase de ZrO_2 estabilizada y de CA_2 en la mezcla 15% molar respecto de la mezcla 10% molar. Esto se explica por el mayor contenido de cemento y por lo tanto de CaO en dicha composición en comparación con la otra.

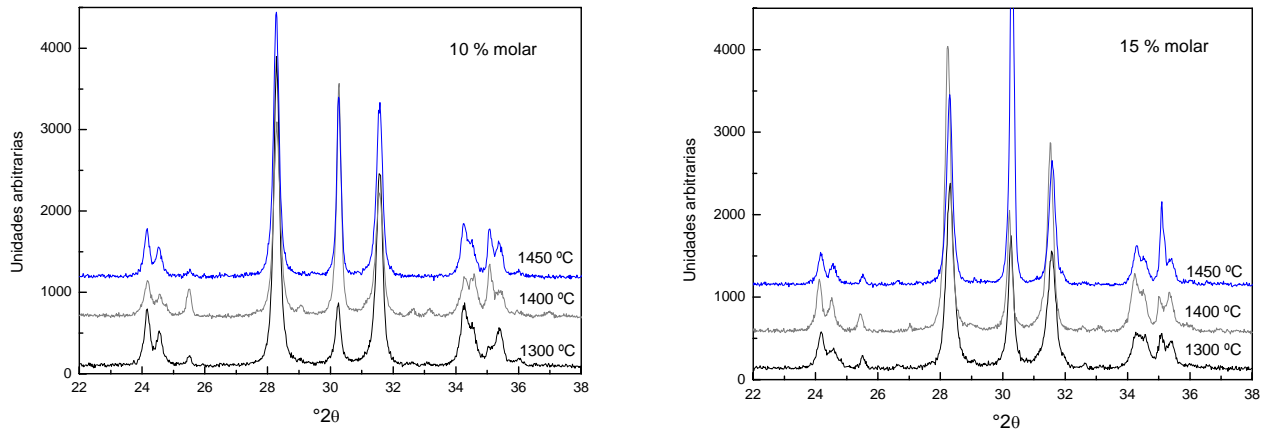


Figura 1. Difractogramas de las muestras sinterizadas a distintas temperaturas.

Los resultados obtenidos tras el análisis por el método de Garvie y Nicholson verificaron lo observado por DRX: la fracción de la fase monoclinica disminuye con la temperatura de sinterizado (ver figura 2).

Expresado como porcentaje relativo al contenido total de zirconia a la temperatura de 1300° C se observa para la muestra 10 molar un 90% de fase m-ZrO₂ y para la muestra 15 molar un 73% de la misma fase.

A la temperatura de 1450° C para la muestra 10 molar el porcentaje relativo de m-ZrO₂ disminuye a 76% y para la muestra 15% molar disminuye a 49%. En síntesis se observó un porcentaje de disminución de la fase de m-ZrO₂ del 14% para la muestra de composición 10% molar y del 24% para la composición 15% molar en el rango de temperatura evaluado (1300-1450° C).

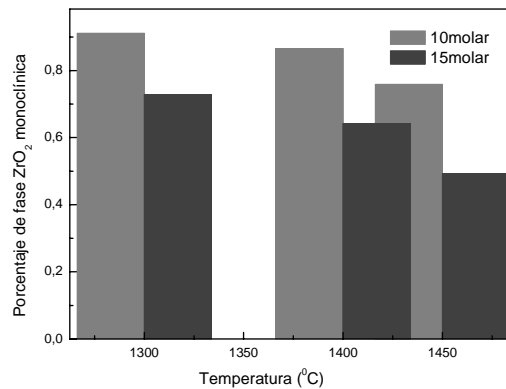


Figura 2. Contenido relativo de m-ZrO₂ en función de la temperatura de sinterizado

3.2 Características texturales.

La figura 3 muestra el efecto de la temperatura de sinterización en la porosidad y el tamaño de poros de los cerámicos. Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de sinterizado el radio medio de poro correspondiente al máximo de la distribución decrece, siendo del orden de 1,25; 1,03 y 0,78 μm para 1300, 1400 y 1450° C respectivamente. El radio de poro resultó ser similar para los dos tipos de cerámicos.

Del mismo modo se pudo observar que la porosidad abierta disminuyó con la temperatura de sinterizado desde 35% para 1300° C hasta 18% para 1450° C.

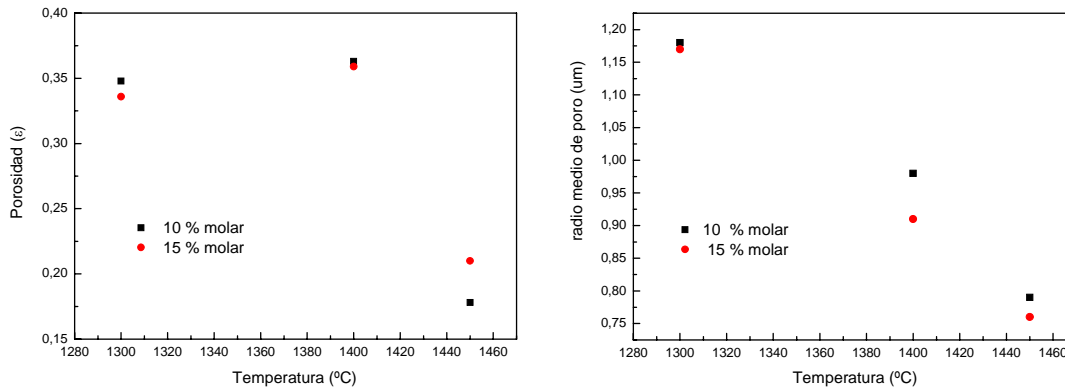


Figura 3. Porosidad y radio medio de poro en función de la temperatura de sinterizado.

3.3 Medida de la permeabilidad.

A partir de los gráficos obtenidos (figura 4) se determinó el valor de la constante de permeabilidad k_1 para los discos cerámicos de cada composición sinterizados a las distintas temperaturas.

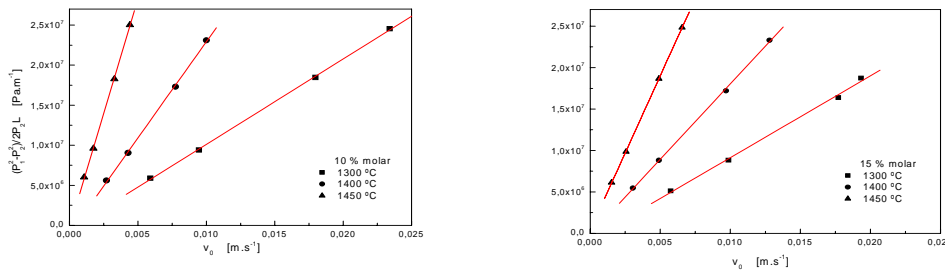


Figura 4. Permeabilidad de los cerámicos a las distintas temperaturas de sinterizado.

Para las dos composiciones de los discos cerámicos se pudo notar que la permeabilidad disminuye con la temperatura de sinterizado, lo cual puede apreciarse gráficamente dado que las pendientes de las rectas son inversamente proporcionales a la constante de permeabilidad (ver ecuación 1). Es decir, el valor de la constante de permeabilidad disminuye con el aumento de la temperatura de sinterizado.

Al comparar las constantes de permeabilidad para las dos mezclas a la misma temperatura de sinterizado, se observan valores similares. Los valores obtenidos de las constantes se detallan en la tabla 2.

Tabla 2. Valores de la constante de permeabilidad en función de la temperatura.

Molaridad (%)	k_1 (m ²)		
	1300 ^o C	1400 ^o C	1450 ^o C
10	1,7E-14	7,5E-15	3,1E-15
15	7,5E-14	8,2E-15	5,4E-15

Los valores de las constantes de permeabilidad (k_1) obtenidos a partir de la ecuación de Ergun se encontraron en un rango comprendido entre $7.3 \cdot 10^{-15}$ y $1.8 \cdot 10^{-14}$ m², siendo levemente mayores que los medidos experimentalmente. Esta desviación se debe a que dicho modelo se basa en la definición de un radio hidráulico que no resulta ser adecuado para describir la longitud característica del medio poroso, dada la complejidad que este presenta. El medio poroso real se presenta como una trama de conductos aleatoriamente interconectados sin forma definida, sensible a cambios en la microestructura porosa a medida que se compacta, y no como un conjunto de conductos paralelos de geometría cilíndrica como supone el modelo de Ergun. La longitud real del recorrido del fluido es mayor que la longitud del lecho. Por este motivo resulta sumamente difícil encontrar un

modelo que describa eficazmente la relación entre la permeabilidad, la porosidad y el tamaño de partículas y/o de de intersticios que conforman el espacio poroso.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo los cerámicos se prepararon por prensado y posterior sinterizado de una mezcla de zirconia monoclinica y cemento de alta alúmina con contenido de CaO. Se introdujo un cambio en la composición del cerámico variando la proporción de la fase de cemento.

En la composición de los cerámicos se encontraron mayoritariamente las fases de zirconia monoclinica (m- ZrO_2) y estabilizada como fase tetragonal (t- ZrO_2) y/o cúbica(c- ZrO_2).

Al aumentar la temperatura de sinterizado se observó un incremento en el contenido de la fase de zirconia estabilizada. El mismo efecto se observó al incrementar la cantidad de cemento en la composición, debido a la mayor proporción de CaO presente.

En cuanto a las propiedades texturales de los cerámicos estudiados, se observó que el aumento de la temperatura de sinterizado produjo una disminución del radio medio de poro y de la porosidad abierta, lo que generó a su vez una disminución de la permeabilidad. A la vez, se encontró que los valores de la constante de permeabilidad obtenidos experimentalmente resultaron inferiores a los calculados en base a la ecuación de Ergun, lo cual puede explicarse debido a que la longitud real del recorrido del fluido es mayor que la longitud definida por dicho modelo.

Por otra parte, no se apreciaron cambios importantes en las propiedades texturales frente al cambio de composición. Este resultado se explica por las características físicas similares de los dos tipos de cerámico.

REFERENCIAS

1. W.L. Vasconcelos, "Description of Permeability in Porous Ceramics", *Ceramica* 43 (1997), p.281-282.
2. M. D.M. Innocentini, V. R. Salvini, A. Macedo and V. C. Pandolfelli, "Prediction of Ceramic Foams Permeability Using Ergun's Equation"; *Mat. Res.*, 2 (1999), p. 283-289.
3. R. Garvie, and P.S Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems", *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (1972), p. 303-305.
4. C.Clar, A.N Scian, "Estudio del envejecimiento del gel de acetato básico de aluminio y su influencia en la permeabilidad de las membranas obtenidas"; *JORNADAS SAM/CONAMET/SIMPOSIO MATERIA* 2003.
5. R.B.Bird "Fenómenos de Transporte"; 1973, John Wiley and Sons, Inc.