

ESTUDIO DE COMPOSICION DE FASES Y COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE MATERIALES REFRACTARIOS DE Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2

**G.I. Vázquez Carbajal¹, J.L. Rodríguez Galicia¹, J.C. Rendón Ángeles¹, J. López Cuevas¹,
C.A. Gutiérrez Chavarría^a**

¹Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, CINVESTAV-Unidad Saltillo, MEXICO.
e-mail (autor de contacto): givazquez@hotmail.com

RESUMEN

Los materiales tipo AZS han sido ampliamente utilizados debido a que su uso prolonga el periodo de reparación intermedia y mejora subsecuentemente la calidad del vidrio. De esta manera, debido a sus características y propiedades son ampliamente utilizados en la industria vidriera. Los materiales refractarios tipo AZS han sido estudiados dentro del sistema ternario Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 , empleando diferentes relaciones de alúmina-circón correspondientes a composiciones localizadas dentro de dos campos primarios de cristalización de dicho sistema. El procesamiento de las mezclas se efectuó mediante molienda, prensado y sinterización reactiva a diferentes temperaturas (1450, 1550 y 1650°C). Se realizaron evaluaciones de densidad en verde y posteriormente en muestras sinterizadas, utilizando el principio de Arquímedes. La caracterización se llevó a cabo mediante las técnicas de DRX para el análisis e identificación de las diferentes fases cristalinas presentes, así como por medio de MEB con el propósito de observar la microestructura y evaluar las fases formadas para las diferentes relaciones de alúmina-circón; así mismo, se realizó un estudio de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) en el MEB, para analizar la composición de las fases presentes en la microestructura. se realizaron la evaluación de las propiedades mecánicas tales como el módulo de Young (E), determinado mediante la técnica de ultrasonido y por ensayos de flexión en tres puntos; por ultimo se evaluó el módulo de ruptura a flexión (MRF); este último también se realizó empleando ensayos de flexión en tres puntos. El comportamiento de las densidades en verde varió significativamente con respecto a las muestras sinterizadas, mostrando valores más altos para la formulación ubicada en el campo primario de cristalización del corindón. Los patrones de Difracción de Rayos X revelaron las fases predichas en el diagrama para cada una de las formulaciones, variando en cuanto a la cantidad de cada fase formada. La caracterización por MEB mostró diferencias microestructurales, así como la formación de fases predichas como ZrO_2 , $Al_6Si_2O_{13}$ y Al_2O_3 en cada una de las formulaciones sinterizadas.

Tópico: Tópico 4: Materiales Cerámicos

Palabras Clave: Refractarios AZS, Circón, Módulo de Young, Módulo de Ruptura.

1. INTRODUCCION

El comportamiento mecánico de un material cerámico es un factor clave en aplicaciones tecnológicas, estructurales e incluso no estructurales, puesto que esta es una propiedad crítica que está asociada con la vida útil del material, a consecuencia directa de un óptimo procesamiento y conformado de la materia prima ^[1]. El presente trabajo de investigación tiene como objetivo principal el diseño y desarrollo de materiales que sean más resistentes y con mejor comportamiento mecánico durante su ciclo de vida útil. La adición de $ZrSiO_4$ promueve la densificación del refractario cuando este material se disocia en ZrO_2 y SiO_2 , debido a la formación de una fase vítrea (SiO_2), la cual puede promover la densificación durante la sinterización mediante la formación de una fase líquida transitoria. Con el reforzamiento de la mullita con circón se incrementa la resistencia a altas y bajas temperaturas. Sin embargo, el circón no sufre de ninguna transformación estructural hasta los 1675°C, aproximadamente, pero la existencia de algunas impurezas en la materia prima, puede reducir la temperatura de descomposición ^[2]. Los materiales refractarios obtenidos en el presente trabajo fueron estudiados mediante la evaluación microestructural entre las diferentes fases cristalinas, formadas durante el tratamiento térmico, mediante estudios de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. Finalmente se evaluaron las propiedades mecánicas tales como el módulo de Young obtenido por diferentes técnicas y el módulo de ruptura a flexión.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las materias primas utilizadas en el presente trabajo fueron α -alúmina marca Sasol y circón marca American Smurfit-Stone, las cuales tienen un tamaño de partícula promedio de $20\mu\text{m}$, la composición de estas dos materias primas se muestran en la Tabla 1 y 2 respectivamente.

Tabla 1. Composición Química (%) de la alúmina.

Al_2O_3	CO_2	SiO_2	SO_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	Cl	CaO	ZrO_2
99.44	0.400	0.080	0.010	0.010	0.007	0.007	0.006	0.006

Tabla 2. Composición Química (%) del circón.

ZrO_2	SiO_2	HfO_2	Al_2O_3	PXC	TiO_2	Fe_2O_3
58.72	37.1	2.059	1.06	0.24	0.228	0.18

En el presente trabajo se partió del diseño de composiciones y microestructuras mediante el estudio del sistema ternario Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 mostrado en la Figura 1^[3]. En esta Figura se ha trazado una línea de composición invariante, la cual parte del vértice de la alúmina y atraviesa diferentes campos de cristalización del sistema hasta unirse con la composición estequiométrica del circón (ZrSiO_4). En la Tabla 3 se muestran las relaciones entre Al_2O_3 y ZrSiO_4 utilizadas en este trabajo.

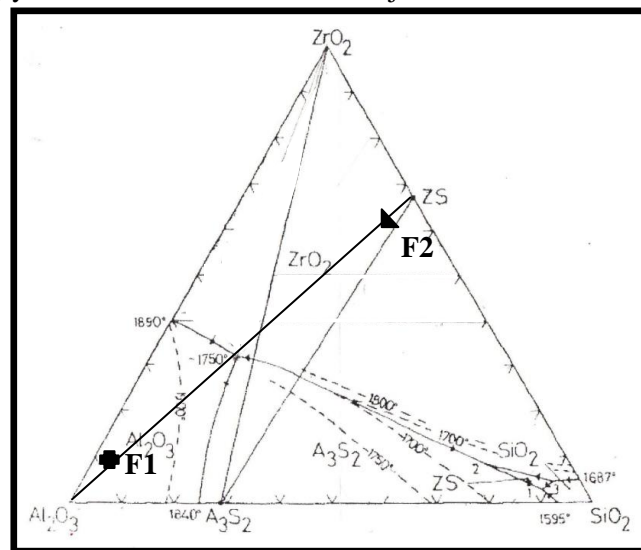


Figura 1. Sistema Ternario ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 ^[3].

Tabla 3. Relaciones alúmina-circón para las formulaciones del sistema ternario Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2

Formulación	Al_2O_3 (% en peso)	ZrSiO_4 (% en peso)
1	90	10
2	7	93

Los polvos fueron sometidos a molienda en un molino de atrición, prosiguiendo con el prensado axial (55Mpa), utilizando una prensa CARVER INC. Modelo 4350 con una capacidad de 11 Ton para la obtención de preformas rectangulares, previo a la etapa de sinterización a diferentes temperaturas (1450, 1550 y 1650°C). Las muestras fueron sinterizadas en un horno de alta temperatura marca Thermoline modelo 46200, los parámetros de operación del horno fueron: velocidad de calentamiento y velocidad de enfriamiento de 2°C/min., tiempo de permanencia de 5 hrs. Las fases cristalinas en las muestras sinterizadas fueron analizadas por la técnica de Difracción de Rayos X, utilizando un difractor marca Philips, modelo

X'pert PW3040, con un goniómetro vertical, radiación $K\alpha$ del cobre, con $\lambda=1.5418\text{\AA}$, voltaje de trabajo de 40KV, corriente de prueba de 30mA y una velocidad de barrido de 0.02 ($^{\circ}2\theta/\text{seg}$), en el intervalo de 10 a 80 ($^{\circ}2\theta$). Las densidades de las muestras fueron medidas por inmersión en mercurio usando el principio de Arquímedes. El módulo elástico fue medido usando ensayos ultrasónicos, empleando la técnica de pulso eco, para realizar esta prueba se empleó un sistema de inspección ultrasónica (Poch 4, marca Perametrics) los valores obtenidos se compararon con los calculados a partir de las curvas esfuerzo-deformación en base a los ensayos de flexión en tres puntos. La determinación de la resistencia a la ruptura se realizó a partir de ensayos por flexión en tres puntos, utilizando un equipo hidráulico marca MTS 810 (Material Test System) con una celda de 10Ton de capacidad aplicando una velocidad de desplazamiento del cabezal de 0.5mm/min, de acuerdo a la norma ASTM C1161-94 ^[4]. El análisis de las diferentes fases formadas después del tratamiento térmico fue estudiado por Microscopia Electrónica de Barrido, se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Phillips, modelo XL30 ESEM, con un filamento de tungsteno, equipado con un microanalizador marca EDAX, modelo Genesis. Las condiciones de operación fueron: voltaje de aceleración de 25KV, distancia de trabajo de 8mm y tiempo de análisis de 30seg.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Solidificación de muestras

Las preformas fueron sinterizadas a 1450-1650°C. Las densidades aparentes de las muestras en verde y de las muestras tratadas térmicamente se muestran en la Figura 2. El porcentaje de porosidad en verde esta en un rango entre 28-33% con respecto a la densidad teórica. Los polvos correspondientes a cada una de las formulaciones presentaron diferencias en sus valores de densidad, debido principalmente a la relación alúmina-circón añadida a las mezclas. Estos resultados coinciden con lo descrito en la literatura ^[5], en donde se afirma que al formarse un compacto de polvos, antes de ser sinterizado o quemado, éste, está compuesto por una serie de granos individuales separados entre sí por una porosidad de entre 25 y 60% en volumen. Esta porosidad depende tanto del material como del método de procesamiento empleado ^[5]. Para ambas composiciones la densidad aumento conforme se incremento la temperatura de sinterización (1650°C). Ya que conforme se incrementa la temperatura, la densificación aumenta. Este efecto se debe principalmente a que se alcanza la temperatura invariante del sistema disminuyendo la porosidad, así como un incremento en la reactividad entre las partículas, provocado por el efecto de la disminución del tamaño de partícula durante la molienda de alta energía, así como también a que existe una distribución homogénea de las partículas que conforman la microestructura, lo que permite una mejor reacción ^[6,7,8]. Las composiciones con mayor contenido de alúmina tuvieron una mayor densificación debido a la reacción que existe entre la alúmina y la sílice proveniente del circón para formar mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) logrando una mejor sinterización, menor porosidad y una mayor densidad. En las formulaciones denominadas F2 las cuales contienen más del 50% en peso de circón se observó que presentan una mayor cantidad de poros, esto con respecto a las muestras con mayores porcentajes de alúmina.

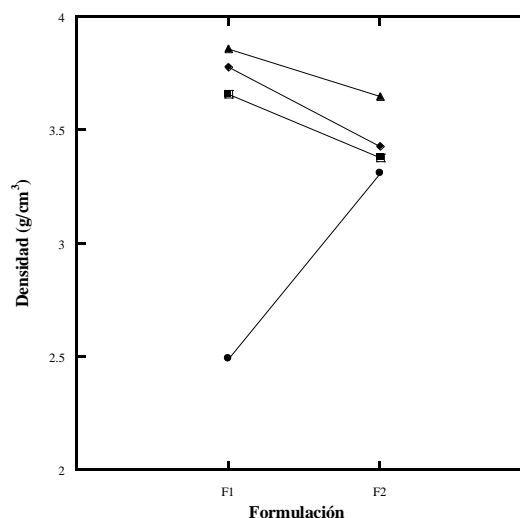


Figura 2. Gráfico comparativo de Densidades en las diferentes muestras

●-Densidad en verde, ■-Tratamientos a 1450°C, ◆-Tratamientos a 1550°C y ▲-Tratamientos a 1650 °C.

Análisis de DRX

Los patrones de DRX de las muestras sinterizadas (1450, 1550 y 1650°C) se muestran en la Figura 3, en donde se puede apreciar la diferencia en el contenido de fases. El patrón de difracción de estas formulaciones muestra la presencia de 4 fases cristalinas: Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ y ZrSiO_4 . Las fases cristalinas identificadas pertenecen a diferentes sistemas cristalinos. Las cuatro fases presentan diferentes redes cristalinas, la Al_2O_3 es romboédrica, la ZrO_2 es monoclinica, el ZrSiO_4 es tetragonal, y la $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ es ortorrómbica. En general, a 1450 y 1550°C la alúmina es la fase que se presenta en mayor proporción debido a la relación alúmina/circón empleada en la mezcla. También se pueden observar los picos principales correspondientes a la formación de la mullita, así como los picos que corresponden a la ZrO_2 . A medida que la temperatura se incrementa hasta 1650°C, las fases detectadas por difracción de rayos X son las predichas por el diagrama ternario Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 en el triángulo de compatibilidad en donde se ubica esta composición, las cuales son: Al_2O_3 , ZrO_2 y $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$.

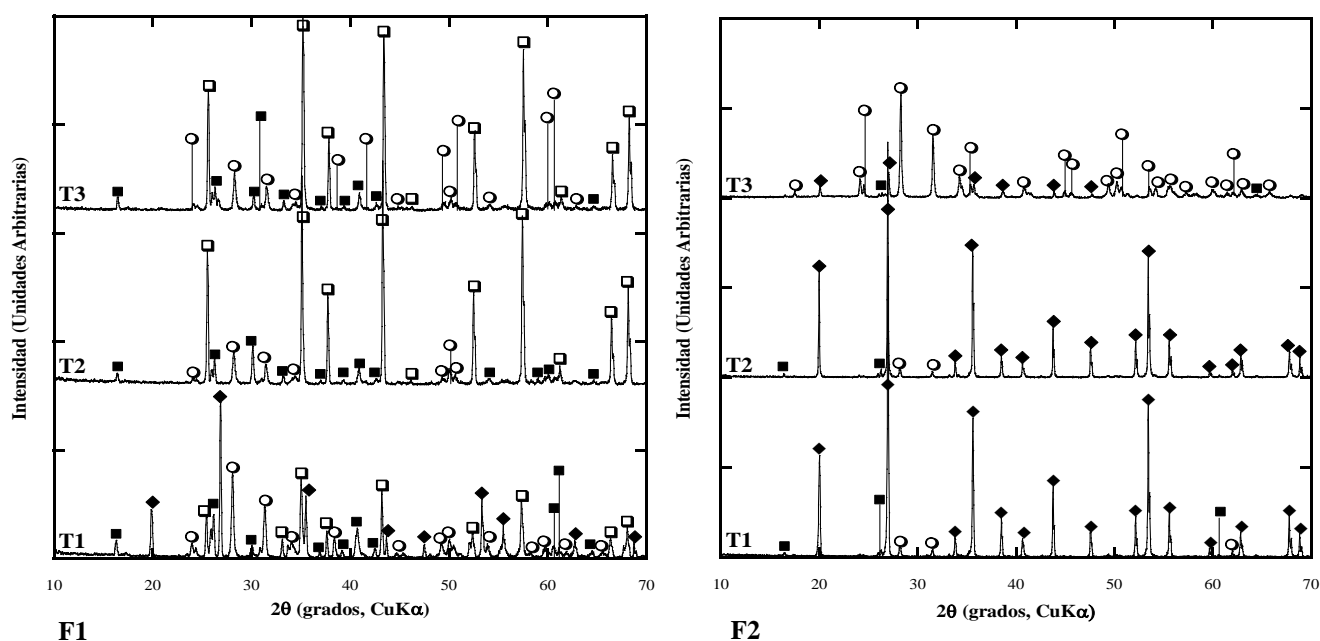


Figura 3. Patrones de Difracción de Rayos X de las formulaciones F1 y F2, sinterizadas a T1-1450, T2-1550 y T3-1650°C. (□ Al_2O_3 , ○ ZrO_2 , ◆ ZrSiO_4 , ■ $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)

En la formulación F2 se puede observar que los picos difractados indican la presencia de 4 fases cristalinas: Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ y ZrSiO_4 . La temperatura de sinterización a 1450°C no es suficiente para que se produzca la reacción completa entre la Al_2O_3 y el ZrSiO_4 y se lleve a cabo la formación de mullita y ZrO_2 , así como las fases que predice el diagrama ternario, debido a que se está muy por debajo de las temperaturas invariantes del sistema. Al incrementar la temperatura a 1550°C, el circón no presenta cambios significativos con respecto al tratamiento a 1450°C. La formación de ZrO_2 y mullita es menor y no se detecta la presencia de alúmina, debido a su composición y ubicación en el diagrama, ya que el porcentaje añadido reacciona con el circón para formar la mullita y la circona, presentes en el patrón de difracción de rayos X., a 1650°C las fases predominantes en el difractograma de rayos X son la circona y el circón.

Caracterización Microestructural

Las imágenes de MEB de las muestras tratadas térmicamente a las diferentes temperaturas se muestran en las figuras 4 y 5. A 1450°C en las micrografías se puede observar un mínimo de porosidad y una microestructura homogénea conformada por partículas de color gris claro de ZrSiO_4 . Se puede observar que los tamaños de las partículas subangulares de circón oscilan entre 10 y 40µm. La mullita comienza a formarse entre la interfase formada por las partículas de circón y la alúmina. A 1550°C la micrografía presenta cristales de ZrO_2 formados alrededor de las partículas de circón, con tamaños de partícula del orden de nanómetros (aproximadamente 500-900nm). La mullita está presente en mayor cantidad en los alrededores de las partículas de circona. Por ultimo a 1650°C se observa la presencia de tres fases cristalinas predichas por el

diagrama ternario: Al_2O_3 , ZrO_2 y $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$. La alúmina constituye la fase matriz, la circonita se encuentra distribuida homogéneamente en toda la microestructura y presenta tamaños de partícula nanométricos; se puede apreciar que la mullita se encuentra embebida en la fase matriz.

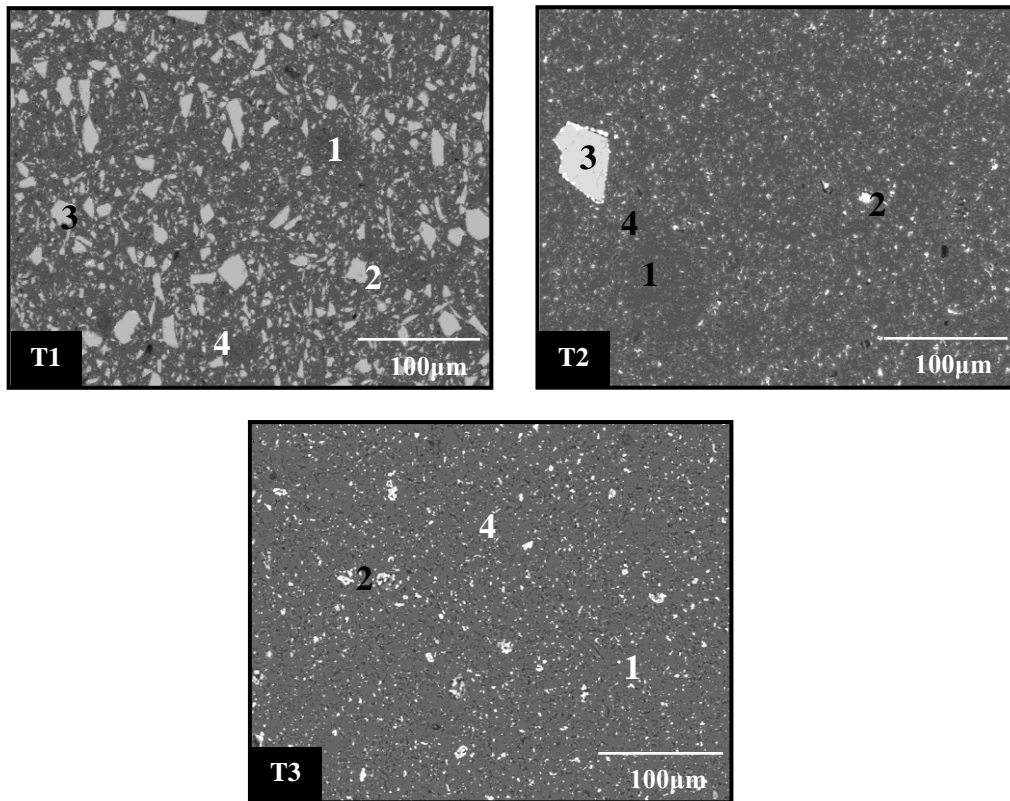
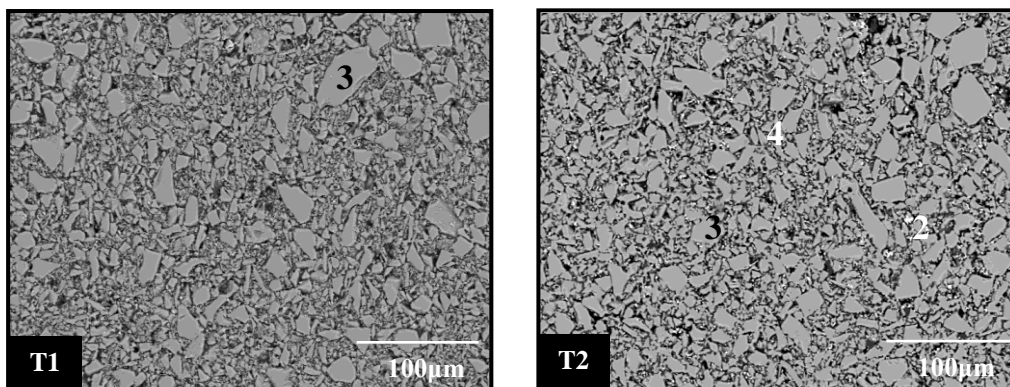


Figura 4. Microestructuras de las formulaciones F1, sinterizadas a T1-1450°C, T2-1550°C y T3-1650°C.
1) Al_2O_3 , 2) ZrO_2 , 3) ZrSiO_4 , 4) $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$

En la micrografía de la formulación F2 tratada a 1450°C se puede observar una distribución homogénea de partículas subangulares de circonita con diferentes tamaños, que varían entre 5 y 50µm, en una matriz predominantemente de circonita. Al incrementar la temperatura se muestra una distribución homogénea de partículas de circonita rodeadas de mullita, con un tamaño de 40µm, así como partículas de ZrO_2 con un tamaño de partícula en el rango de 500-900nm, distribuidas heterogéneamente en la microestructura. Y por último al sinterizar a 1650°C se puede observar una mayor cantidad de circonita, distribuida homogéneamente en la microestructura. La fase de la mullita constituye la fase matriz en esta composición.



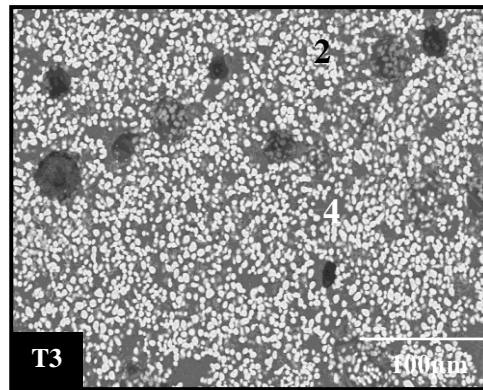


Figura 5. Microestructuras de las formulaciones F2, sinterizadas a T1-1450°C, T2-1550°C y T3-1650°C.
1) Al_2O_3 , 2) ZrO_2 , 3) $ZrSiO_4$, 4) $Al_6Si_2O_{13}$

Propiedades Mecánicas

Evaluación del Módulo de Young

En esta etapa se calculó el módulo de Young mediante la técnica de ultrasonido conocida como Pulso-Eco, obteniendo de esta manera la velocidad longitudinal de la onda ultrasónica para cada una de las composiciones de Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 . Los resultados de las mediciones del módulo de Young para las formulaciones se muestran en la Tabla 4. De manera general se puede observar que conforme se incrementa la temperatura hasta 1650°C también se incrementa el módulo de Young, esto corresponde a las formulaciones con mayores contenidos de alúmina, todo lo contrario sucede para las formulaciones con mayores porcentajes de circon. Los valores que se obtuvieron de las mediciones por ultrasonido fueron comparados con los calculados a partir de las curvas de esfuerzo-deformación en base a los ensayos de flexión en tres puntos, el cual nos proporciona la información necesaria para calcular la pendiente de la curva, la cual es el grado de deformación del material cuando se le aplica una carga. Los resultados se muestran en la Tabla 5. De manera general se puede apreciar que no existe una variación significativa entre los valores del módulo de Young obtenidos a partir de la técnica de ultrasonido y los obtenidos por ensayos mecánicos.

Tabla 4. Evaluación del Módulo de Young por ultrasonido

Formulación	Módulo de Young por Ultrasonido (GPa)	Módulo de Young por Ultrasonido (GPa)	Módulo de Young por Ultrasonido (GPa)
	Muestras a 1450°C	Muestras a 1550°C	Muestras a 1650°C
F1	132.3±1	253.51±10	273.01±6
F2	58.71±1	77.15±5	76.38±2

Tabla 5. Evaluación del Módulo de Young por ensayos mecánicos

Formulación	Módulo de Young por Ensayos Mecánicos (GPa)	Módulo de Young por Ensayos Mecánicos (GPa)	Módulo de Young por Ensayos Mecánicos (GPa)
	Muestras a 1450°C	Muestras a 1550°C	Muestras a 1650°C
F1	192±13	217.98±15	226.73±7
F2	50.6±8	113.63±10	77.03±2

Evaluación del Módulo de Ruptura a Flexión (MRF)

La finalidad de este estudio fue de determinar la resistencia máxima que soportan las probetas obtenidas a partir de las formulaciones mostradas en la Tabla 3 antes de fracturarse, empleando para esto la información proporcionada por los ensayos de flexión en tres puntos. Los resultados se muestran en la Tabla 6. A 1650°C en las muestras denominadas F1 se obtuvo una resistencia máxima de 293MPa en las composiciones con mayor contenido de alúmina. Esto coincide con lo reportado en la literatura ^[9] este comportamiento se puede atribuir principalmente a la reacción que se lleva a cabo entre la Al_2O_3 y el $ZrSiO_4$, y a que las muestras con mayor contenido de alúmina alcanzan una mejor sinterización, y por lo tanto una menor porosidad y una mayor densidad, lo que repercute al realizar los ensayos de flexión y la medición de esta propiedad.

Tabla 6. Valores del módulo de ruptura, para las composiciones con alúmina-circón

Formulación	MRF (MPa)	MRF (MPa)	MRF (MPa)
	Muestras a 1450°C	Muestras a 1550°C	Muestras a 1650°C
F1	142.85±6	246.85±11	293.33±11
F2	50.490±3	159.76±11	102.91±4

4. CONCLUSIONES

1. Las densidades obtenidas a 1450°C fueron 2-3% menores a las sinterizadas a 1550°C, a mayores temperaturas se ve favorecida la densificación en este sistema, disminuye la porosidad y existe una mayor reactividad entre las partículas, provocado por el efecto de la molienda.
2. El efecto de la temperatura es un parámetro importante, debido a que a temperaturas inferiores a 1550°C la reacción entre los componentes no es completa.
3. Los patrones de difracción de rayos X revelaron las fases predichas en el diagrama para las formulaciones sinterizadas a 1650°C. Las fases encontradas fueron: Al_2O_3 , ZrO_2 , $Al_6Si_2O_{13}$ y $ZrSiO_4$.
4. La caracterización por MEB mostró diferencias microestructurales, así como la formación de fases en cada una de las formulaciones sinterizadas a 1450, 1550 y 1650°C.
5. Las mediciones del módulo de Young concuerdan con el grado de densificación de las muestras, lo que repercute de manera directa en la medición de esta propiedad.
6. Los valores obtenidos del módulo de Young por ultrasonido y por ensayos mecánicos no muestran diferencias significativas en las muestras tratadas a las diferentes temperaturas.
7. La resistencia máxima del módulo de ruptura se obtuvo para la formulación con mayor contenido de alúmina y sinterizadas a 1650°C.

5. AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado, en especial al proyecto con clave FOMIX COAH-2003-CO2-03 de donde se obtuvieron los recursos para el desarrollo del presente trabajo.

6. REFERENCIAS

1. Mel M. Schwartz. Ceramic Joining Chief of Metals Engineering, Sikorsky Aircraft United Technologies; ASM International, USA, pp 41-48, (1990).
2. C. Aksel. Mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite-zirconia and alumina-mullite refractory materials by slip casting. *Ceramics International*, 29, [3], (2003), pp.311-316.
3. H.M Ondik, H.F McMurdie. Phase Diagrams for Zirconium + Zirconia Systems, The American Ceramic Society, 1st Edition, USA, pp.254-255, (1998).
4. Norma ASTM C 1161-94 Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature.
5. W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann. Introduction to Ceramics; 1976, John Wiley and Sons, A Wiley-Interscience Publication, 2nd Edition, New York, USA.

6. T. Asokan. "Exudation behaviour of heat treated $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ fusion cast refractories". *Journal of Materials Science Letters* 14, 18, pp.323-326, (1995).
7. T. Asokan. "Microstructural Features of fusion cast $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ refractories". *Journal of materials science letters*, 13, 5, pp.343-345, (1994).
8. M.H. Bocanegra Bernal, S. Diaz de la Torre. "Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics". *Journal of materials science*, 37, pp.4947-4971, (2002).
9. A. C. Mazzei, J. A. Rodrigues. Alumina-mullite-zirconia composites obtained by reaction sintering. *Journal of materials science*, 35, (2000), pp. 2807-2814.