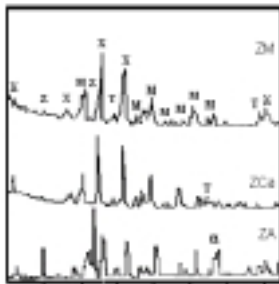


Efecto del MgO y CaO en la producción de cerámicos mullita-ZrO₂

Enrique Rocha Rangel, Elizabeth Refugio García
Departamento de Materiales, UNAM-Azc.
Av. San Pablo #180, Col. Reynosa, México, D.F. 02200.
enrocha@yahoo.com



ABSTRACT

A mixture constituted of ZrSiO₄ and Al₂O₃ with additions of either MgO or CaO was produced in air without application of pressure by the reaction-sintering method at 1600°C for 2h. X-ray diffraction analysis showed that after the sintering stage there is present a mullite-ZrO₂ product with some content of tetragonal-ZrO₂. Sample with MgO got to retain a major quantity of tetragonal-ZrO₂. A semiquantitative analysis of the diffraction patterns establish that sample without additives present a low reaction state, whereas the “mullitization” reaction progress is completed for samples with additives. On the other hand, density measurements set up that the sample with MgO densifies better than sample with CaO and sample without additives. Finally, sample with MgO also present the higher elevated values of mechanical properties.

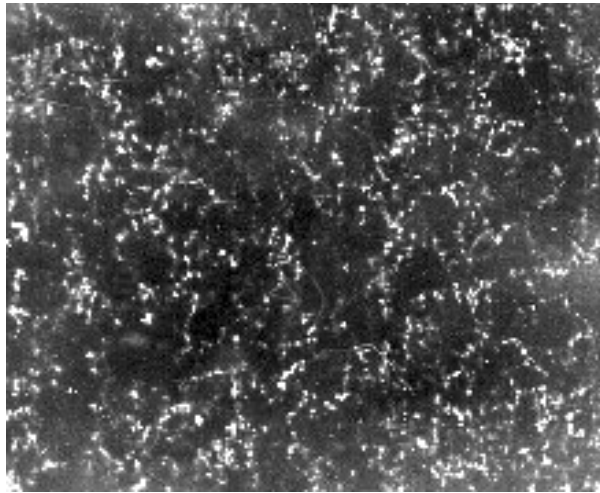
KEYWORDS

MgO, CaO, Production, Ceramics, Mullite-ZrO₂, Phases stabilizers.

INTRODUCCIÓN

La mayoría de los cerámicos tradicionales tienen mullita como parte de su composición de fases final, debido a que para su fabricación se hace uso normalmente de aluminosilicatos minerales. La microestructura de estos materiales contiene una pequeña cantidad de fase vítrea la cual tiene bajo punto de fusión.

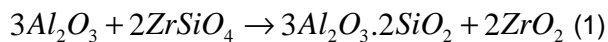
La importancia de la mullita no fue reconocida hasta hace pocos años, cuando el comportamiento mecánico a elevada temperatura (1200°C) de la misma libre de la fase vítrea fue estudiado.¹ De este estudio resultó que la mullita es un material en potencia para aplicaciones estructurales. Como la mayoría de los cerámicos la mullita carece de un valor importante de su tenacidad a la fractura (K_{IC}) por lo que algunos autores han sugerido el uso de ZrO₂ como un material de refuerzo de la misma.²⁻⁶ Sin embargo, para que la ZrO₂ actúe como un material de refuerzo de la mullita debe encontrarse presente en su forma tetragonal ya que se ha documentado que el mecanismo a través del cual la ZrO₂ refuerza la matriz de mullita es el de la transformación de ZrO₂-tetragonal a ZrO₂-monoclínica cuando el material es sometido a esfuerzos.⁶⁻⁸ La retención de la ZrO₂-tetragonal no es sencilla a temperatura ambiente ya que ésta es una fase



Microestructura de un material compuesto mullita-zirconia con adiciones de óxido de magnesio. Fase blanca zirconia, fase oscura mullita.

estable a temperaturas mayores a 1200°C, siendo la forma monoclinica la que persiste a bajas temperaturas. Diversos autores⁹⁻¹⁰ han sugerido el uso de aditivos como estabilizadores de la ZrO₂-tetragonal a temperatura ambiente dentro de los cuales se tienen los siguientes: CaO, MgO, CeO e Y₂O₃.

En este trabajo se realiza un estudio acerca de la influencia que tiene el empleo de pequeñas cantidades de MgO y CaO en la estabilización de la fase tetragonal de la ZrO₂ que emerge al producir cerámicos base mullita partiendo de mezclas de mineral de ZrSiO₄ y Al₂O₃. Asimismo, se observa el efecto en las propiedades mecánicas de los cerámicos mullita-ZrO₂ obtenidos por el método de sinterización-reacción de las mezclas antes mencionadas de acuerdo a la reacción siguiente:



EXPERIMENTACIÓN

Tres mezclas de polvo fueron preparadas, la composición de las mismas fueron las siguientes: 54.5% en peso de ZrSiO₄ y 45.5% en peso Al₂O₃ para la primera, la siguiente fue de 54% peso de ZrSiO₄, 45% peso de Al₂O₃ y 1% peso de CaO y la tercer mezcla contenía 53.4% en peso de ZrSiO₄, 44.6% en peso de Al₂O₃ y 2% en peso de MgO. A estas mezclas de polvo en lo sucesivo se les llamará muestra ZA, ZCa y ZM respectivamente.

La mezcla de polvo fue colocada en un molino del tipo planetario y molida en seco durante 6 horas

con elementos de ZrO₂ como medio de molienda. Con los polvos molidos se prepararon por prensado uniaxial muestras cilíndricas de 2cm de diámetro x 0.3 cm de espesor usando presiones de 300 MPa. A continuación las pastillas fueron sometidas a un tratamiento térmico para la formación y sinterización del producto.

El ciclo de calentamiento seguido para el tratamiento de las muestras se muestra en la figura 1. Las muestras sinterizadas se caracterizaron por diferentes técnicas. Las fases presentes en el producto se determinaron por difracción de rayos-X. La microestructura se observó mediante microscopía óptica. La densidad y porosidad tanto de las muestras en verde como sinterizadas se midió por el método de Arquímedes. La dureza de los productos se determinó con ayuda de un microdurómetro Vickers, del ensayo de indentación se calculó el factor de intensidad de esfuerzos K_{1c} usando la relación propuesta por Evans.¹¹ La resistencia del material se midió mediante ensayos de flexión en 3 puntos.

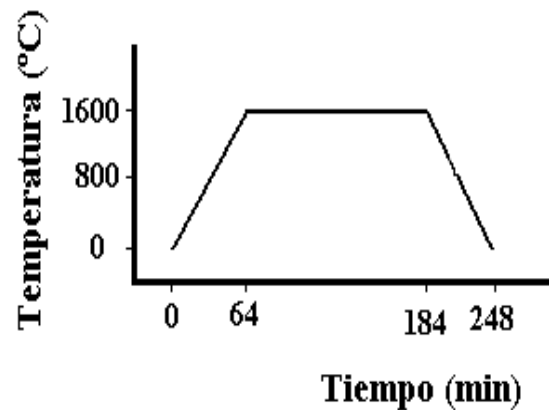


Fig. 1. Ciclo de calentamiento aplicado a las muestras compactadas.

RESULTADOS

Densidad y porosidad abierta

En la tabla I se presentan los resultados de las mediciones de densidad y porosidad abierta de las muestras en verde y sinterizadas a 1600°C por 2 h. En esta tabla se observa el aumento de densidad y la disminución de porosidad de las muestras al pasar del estado en verde al sinterizado. Sin embargo, la densificación alcanzada por las muestras es muy pobre en todos los casos. Las muestra ZCa y ZM al-

Tabla I. Densidad y porosidad de las muestras en verde y sinterizadas a 1600°C por 2 h.

Muestra	Verde		Sinterizadas	
	Densidad (gr/cm ³)	Porosidad abierta (%)	Densidad (gr/cm ³)	Porosidad abierta (%)
ZA	1.75	44	3.15	18.96
ZCa	2.35	40	3.25	12.37
ZM	2.86	38	3.32	8.12

canzan valores de densidad similares. Mientras, que el valor de la densidad de la muestra ZA es más bajo. De los valores de porosidad abierta obtenidos por cada una de las muestras queda claro que los cuerpos cerámicos obtenidos son muy porosos, principalmente los productos ZA y ZCa. Aunque, la densidad de la muestra ZM es mayor, no se puede considerar que valores de porosidad de 8.12% sean característicos de un cuerpo denso. Por lo que de la densificación alcanzada por estas muestras no se puede esperar un buen valor de la resistencia de las mismas.

Difracción de Rayos X

Los resultados de DRX de las muestras sinterizadas a 1600°C durante 2 h. se presentan en la figura 2.

Para la muestra ZA se observa que a ángulos de $2\alpha = 27^\circ$ aparece un pico muy intenso que corresponde al $ZrSiO_4$. Asimismo, a 43.4° se tiene presente el pico principal de la Al_2O_3 . Aunque, en este patrón de difracción también se tiene la presencia de algunos picos de mullita entre los cuales destacan a $2\alpha = 26^\circ$ y 26.5° los principales picos de este compuesto. Por la intensidad de los picos antes mencionados en esta muestra se puede comentar que el avance de la reacción de «mullitización» aunque ha comenzado el mismo ha sido muy incipiente. A $2\alpha = 28.2^\circ$ y 31.4° aparecen los picos principales de la ZrO_2 -monoclínica mientras que a $2\alpha = 30.3^\circ$ se tiene un pico poco intenso que corresponde a la ZrO_2 -tetragonal.

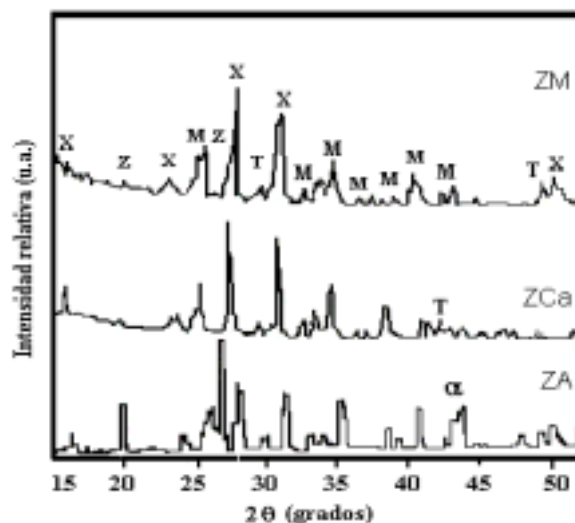


Fig. 2. Patrones de difracción de las muestras sinterizadas a 1600°C por 2 h.

M: mullita, Z: zircon, T: ZrO_2 tetragonal, X: ZrO_2 monoclinica y α : Al_2O_3

De todo esto se tiene que el avance de la reacción para esta muestra además de que es mínimo, la ZrO_2 que se forma por la descomposición del $ZrSiO_4$ resulta ser principalmente monoclinica. Para el caso de las muestras ZCa y ZM se observa en el patrón de difracción respectivo que la reacción de «mullitización» se ha completado ya que no se alcanzan a observar los picos correspondientes al $ZrSiO_4$ y la Al_2O_3 en ambas muestras, teniendo un compuesto formado por mullita y ZrO_2 . De acuerdo a la intensidad de la ZrO_2 tetragonal en estos dos patrones de difracción la muestra ZM retienen una mayor cantidad de esta que la muestra ZCa.

Un análisis semicuantitativo para determinar el grado de descomposición del zircon (X1), el avance de la reacción de «mullitización» (X2) y el grado de retención de ZrO_2 tetragonal (X3), se lleva a cabo empleando las ecuaciones 2, 3 y 4 respectivamente.

$$X1 = \frac{I_{m-z(1,1,1)} + I_{m-z(1,1,1)} + I_{t-z(1,1,1)}}{I_{m-z(1,1,1)} + I_{m-z(1,1,1)} + I_{t-z(1,1,1)} + I_z(2,0,0)} \quad (2)$$

$$X2 = \frac{I_m(2,1,0)}{I_m(2,1,0) + I_z(2,0,0)} \quad (3)$$

$$X3 = \frac{I_{t-z(1,1,1)}}{I_{m-z(1,1,1)} + I_{m-z(1,1,1)} + I_{t-z(1,1,1)}} \quad (4)$$

Donde:

I = Área integrada de los picos correspondientes a los Índices de Miller que se dan en las diferentes ecuaciones y que corresponden a los picos principales de cada fase considerada.

Im=mullita.

Iz=zircón

Im-z=ZrO₂-monoclínica

It-z=ZrO₂-tetragonal.

En la tabla II se presenta el avance de la descomposición del ZrSiO₄ y de la «mullitización» calculados mediante el uso de las ecuaciones (2) y (3) respectivamente. De aquí se tiene para la muestra ZA que el progreso del ZrSiO₄ resulta mayor que el progreso de la «mullitización» lo que indica que esta reacción no ocurre en una sola etapa, por lo que de acuerdo a estos datos, primero se da la descomposición del ZrSiO₄ y después a mayor temperatura inicia la formación de mullita. Estas dos reacciones como ya se mencionó anteriormente, no se completan y quedan lejos de completarse sobre todo la formación de mullita en donde no se alcanza ni siquiera el 0.5 de la fracción de la mullita que se podría formar. El comportamiento de las muestras ZCa y ZM difiere en el sentido de que hay reacción total, es decir todo el ZrSiO₄ se descompuso y toda la mullita posible de formar ocurrió. Probablemente el MgO y el CaO formen una fase líquida que funde en el intervalo de temperaturas de descomposición de ZrSiO₄ y formación de mullita lo que favorece a la difusión para que la reacción global ocurra. En la Tabla 2 también se presenta la retención de la ZrO₂-tetragonal en estas muestras calculada a partir de la ecuación (4). De donde se tiene que para la muestra ZA sólo se retiene el 10.5% de ZrO₂-tetragonal. Para

Tabla II. Avance de las reacciones de descomposición de ZrSiO₄

Muestra	X1	X2	X3
ZA	06	0.27	10.5%
ZCa	1	1	11.3%
zcE	1	1	19.8%

la muestra ZCa aunque el contenido de ZrO₂-tetragonal aumenta a 11.5%, este valor no es significativo, por lo que el uso de CaO no resultó ser muy bueno para el propósito perseguido. No ocurre así cuando se emplea MgO como agente estabilizador de la ZrO₂ ya que el contenido de la misma en su forma tetragonal para la muestra ZM es del 19.8% una cantidad importante que puede influir positivamente en la tenacidad a la fractura del material.

Existen diferentes factores que influyen en la retención de la ZrO₂-tetragonal entre estos los principales son: el tamaño de partícula, la cantidad de ZrO₂ en el sistema y la forma de la misma. De tal manera que si la ZrO₂ presenta tamaños mayores a 1mm y formas irregulares es difícil la retención de su forma tetragonal. Por otro lado, también se tiene que cuando hay altas concentraciones de la misma en el sistema esta se transforma a su forma monoclínica. Este último punto explica en parte el bajo contenido de ZrO₂-tetragonal en la muestra ZCa en donde todo el ZrSiO₄ se descompone formando la mayor cantidad posible de ZrO₂ en el sistema lo que provoca su transformación. En el caso de la muestra ZM en donde también hubo descomposición total del ZrSiO₄ y por consecuencia una gran cantidad de ZrO₂ formada se tiene que ha sido reportado que el MgO forma una solución sólida con la misma por lo cual es posible retener esta en su fase tetragonal.¹⁰

Existen dos factores que afectan el tamaño de la ZrO₂, uno de ellos es el tamaño original de la partícula de ZrSiO₄ a partir del cual se forma la ZrO₂ es decir que el efecto de la molienda sobre el ZrSiO₄ es importante y un estudio en donde se modifiquen los tiempos de molienda sería interesante ya que así se podría determinar el efecto de esta variable sobre la retención de la ZrO₂ tetragonal. Y el otro igualmente importante es el resultado del crecimiento de partícula durante la etapa de sinterizado. Así, se tiene que de acuerdo con esto para mejorar la retención de ZrO₂-tetragonal se debe tratar de reducir el tamaño de partícula durante la molienda, lo que seguramente ayudará a mejorar el avance de la reacción, ya que las distancias para que la difusión ocurra serán menores, esto también seguramente ayudará a disminuir el tiempo y la temperatura de sinterización, lo que impedirá en parte el crecimiento de grano durante esta etapa.

Microestructura

En la figura 3 se observan las microestructuras tomadas mediante microscopía óptica a 100X de los compósitos mullita-ZrO₂ aquí fabricados. En general las 3 microestructuras son similares presentando una matriz oscura que corresponde a la mullita con una dispersión homogénea de partículas blancas que corresponderían a la ZrO₂. Sin embargo, la formación de la ZrO₂ en la muestra ZM es mejor y más clara, mientras que en las otras dos muestras se observa la formación de ZrO₂, aunque estas microestructuras son menos nítidas. A través de estas fotos no es posible observar las regiones de ZrSiO₄ y Al₂O₃ en las muestras de ZA que el patrón de difracción de rayos-X correspondiente sugiere que se encuentran presentes. Probablemente por la existencia de estos dos componentes la resolución de la microestructura no es tan buena como en el caso de la muestra ZM. Igualmente a pesar de que las muestras fueron atacadas térmicamente durante 1 hora a 1500°C los límites de grano de la mullita y la ZrO₂ no se revelan en las microestructuras aquí presentes. Por lo tanto, el tamaño de las partículas de ZrO₂ no se pudo determinar. No obstante si alcanza a percibirse en

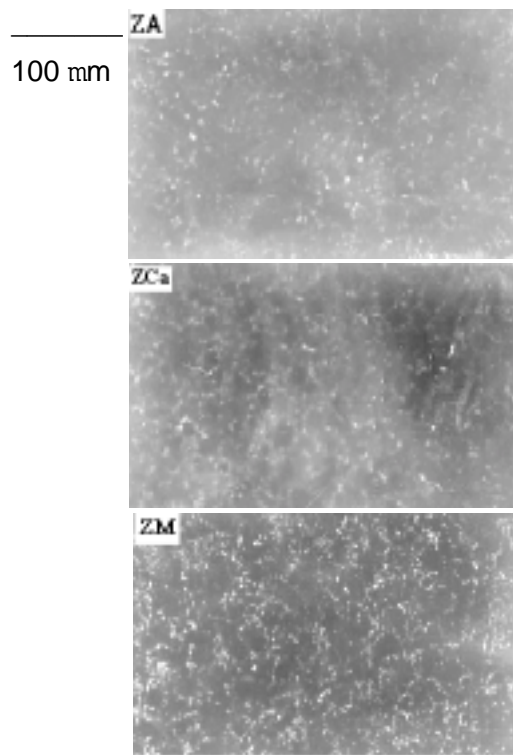


Fig. 3. Microestructuras de las muestras sinterizadas a 1600°C por 2h.

Tabla III. Propiedades mecánicas de los productos sinterizados.

Muestra	HV (GPa)	K _{IC} (MPam ^{-1/2})	σ (MPa)
ZA	543	1.68	170
ZCa	793	1.73	177
ZM	932	2.49	205

las fotografías que esta fase de ZrO₂ es mucho más fina que la matriz de mullita. Por otro lado, tampoco es factible distinguir la porosidad presente en las diferentes muestras lo que sugiere que el tamaño de los poros en las mismas es muy pequeño.

Propiedades mecánicas

En la tabla III se presentan los resultados de las propiedades mecánicas obtenidas en los productos sinterizados a 1600°C por 2h. Los valores de tenacidad a la fractura (K_{IC}) y resistencia a la flexión en tres puntos (σ) reportados⁵⁻⁷ para mullita pura son de 2MPam^{1/2} y 200MPa respectivamente, de aquí se tiene que en las muestras ZA y ZCa ambos valores no se mejoraron en absoluto. La muestra ZM presenta mayor grado de densificación y mayor contenido de ZrO₂-tetragonal, lo que se ve reflejado en sus mejores valores de σ y K_{IC} respectivamente. Diferentes mecanismos han sido sugeridos como responsables del reforzamiento de compuestos cerámicos con adiciones de ZrO₂, siendo la transformación inducida por esfuerzos,^{5,13} hasta ahora el más ampliamente aceptado. En este caso el incremento de la tenacidad está dado por:¹⁴

$$\Delta K_c = 0.22 V_f e^t E \bar{\sigma} h / (1 - \nu) \quad (5)$$

Donde: V_f = concentración en volumen de partículas de ZrO₂ transformable, e^t = transformación de esfuerzos dilatacionales ocasionado por la transformación ZrO_{2-t} ↔ ZrO_{2-m}, E = módulo de Young del compuesto, ν = relación de Poisson y h = ancho de la zona de transformación.

La ecuación anterior muestra que los incrementos de la tenacidad a la fractura dependen de la magnitud de las propiedades mecánicas de la matriz. Para incrementar las propiedades de la matriz particularmente el módulo de Young, entre otros factores es necesario obtener cuerpos con baja porosidad y por consiguiente densos.

Por otro lado, de las tabla II y III se tiene que el avance de la reacción igualmente repercute en la mejora de las propiedades mecánicas, mismo caso de la muestra ZM. La dureza en estas muestras también resulta ser mayor cuando se hace uso de MgO como aditivo. Por lo tanto, es de esperar que mejores propiedades se puedan obtener si se incrementa la densidad del compuesto, se retiene mayor cantidad de ZrO_2 tetragonal y se completa la reacción de mullitización.

De todo esto se puede comentar que si se mejoran y controlan mejor algunas condiciones del procesamiento, como sería trabajar con tamaños de partícula inicial más finos, (para mejorar el contacto entre partículas y así aumentar la densificación del producto y además para aumentar la retención de ZrO_2 tetragonal), modificar el ciclo de calentamiento haciéndolo más lento para dar mayor tiempo a que la reacción de formación del producto y la sinterización del mismo ocurra, se podrán obtener productos con mejores características físicas y mecánicas de las aquí obtenidas.

CONCLUSIONES

- De los resultados obtenidos en el estudio presente se puede concluir que cuando se hace uso de MgO se logra estabilizar una buena parte de ZrO_2 tetragonal al producir cerámicos mullita- ZrO_2 partiendo de mezclas de $ZrSiO_4$ y Al_2O_3 . La retención de esta ZrO_2 en su forma tetragonal permite que la tenacidad a la fractura del cerámico fabricado sea mejorada.

- El avance de la reacción de mullitización y la densificación del producto en conjunto se manifiestan en mejoras de la resistencia del cerámico obtenido, caso muestra con adiciones de MgO.

- Los aditivos aquí empleados no sólo permiten retener una cierta cantidad de ZrO_2 sino que a su vez favorecen la reacción de formación del producto.

- El empleo de CaO ayuda en el avance de la reacción de formación de mullita a través de la metodología aquí propuesta. Sin embargo, no favorece la densificación del producto final. Por lo tanto, las propiedades mecánicas del producto con contenidos de CaO resultaron ser muy pobres.

REFERENCIAS

1. M.R. Anseau, C. Leblud and F. Cambier, "Reaction Sintering (RS) of Mixed Zircon-Based Powders as a Route for Producing Ceramic Containing Zirconia With Enhanced Mechanical Properties", *J. Mater. Sci., Lett.*, 1983, 2, p 266-270
2. T. Koyama, S. Hayashi, A. Yasumori and K. Okada, "Contribution of Microstructure to the Toughness of Mullite/Zirconia Composites", *Ceram. Trans. Vol. 51*, 1995, pg. 695-700
3. P. Boch and J.P. Giry, "Preparation and Properties of Reaction-Sintered Mullite- ZrO_2 Ceramics", *Mater. Sci and Eng.*, 1985, 71, p 39-48
4. T. Koyama, S. Hayashi, A. Yasumori and K. Okada, "Preparation and Characterization of Mullite-Zirconia Composites from Various Starting Materials", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1994, 14, p 295-302
5. T. Koyama, S. Hayashi, A. Yasumori and K. Okada, "Microstructure and Properties of Mullite-Zirconia Composites Prepared From Alumina and Zircon Under Various Firing Conditions", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16, 1996, pg. 231-237.
6. T. Koyama, S. Hayashi, A. Yasumori and K. Okada, "Contribution of Microstructure to The Toughness of Mullite/Zirconia Composites", *Ceram. Trans. vol. 51*, 1995, p 695-700
7. A. Leriche, "Mechanical Properties and Microstructure of Mullite-Zirconia Composites", *Ceram. Trans. Vol. 6*, Mullite and Mullite Matrix Composites, editado por S. Somiya, R.F. Davis y J.A. Pask, 1991, p 541-552
8. S. Prochazka, J.S. Wallace and N. Claussen, «Microstructure of Sintered Mullite-Zirconia Composites», *J. Am. Ceram. Soc.* 1983, 66 (8), p C125-C127
9. J.S. Moya, "Reaction Sintered Mullite-Zirconia and Mullite-Zirconia-SiC ceramics", *Ceramic Transactions*, vol. 6, Mullite and Mullite Matrix Composites, 1991, p 495-507.
10. P. Peña, J.S. Moya, S. De Aza, E. Cardinal, F. Cambier, C. Leblud, M.R. Anseau and A. Leriche, "Effect of Magnesia Additions on the Reaction Sintered of Zirconia-Alumina to Produce Zirconia

- Toughened Mullite®, *J. Mater. Sci.* 1983, 2, p 772-774
11. A.G.Evans and E.A.Charles, “Fracture Toughness Determination by Indentation”, *J. Ame. Ceram. Soc.*, 1976, 59, p 371-372
 12. P.Boch, T.Chartier and J.P.Giry, “Zirconia-Toughened Mullite/The Role of Zircon Dissociation”, *Ceram. Trans Vol.6 Mullite and Mullite Matrix Composites*, editado por S.Somiya, R.F.Davies y J.A.Pask, 1990, p 473-494
 13. P.Descamps, S.Sakaguchi, M.Pooteman and F.Cambier, “High-Temperature Characterization of Reaction Sintered Mullite-Zirconia Composites”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1991, p. 2476-2481
 14. G.De Portu and J.W.Henney, “The Microstructure and Mechanical Properties of Mullite-Zirconia Composites”, *Br. Ceram. Trans. J.*, 83, 1984, p. 69-72.