

# EFECTO DE $\alpha$ -ALÚMINA Y GIBBSITA EN LA SÍNTESIS DE MATERIALES REFRACTARIOS BASADOS EN EL SISTEMA $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $MgO$ - $CaO$

María Cristina Grasselli, Ruth Florencia Retta, Luis Gustavo Gomes Pereira

CIFICEN Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro, Av. Del Valle 5737, B7400JWI Olavarría, Argentina.

[cgrassel@fio.unicen.edu.ar](mailto:cgrassel@fio.unicen.edu.ar)

## Introducción

Los materiales cerámicos compuestos poseen ventajas funcionales respecto a los monofásicos. La selección de una fase matriz con granos de otras fases que mejoren sus propiedades se ha convertido en un método apropiado de producción de materiales para alta temperaturas y aplicaciones ingenieriles. Entre estos, se encuentran los refractarios compuestos basados en el sistema  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ - $MgO$ - $SiO_2$ , cuyo estudio ha adquirido relevancia en los últimos años.

Los minerales naturales constituyen una alternativa rentable para la producción de estos materiales. El circón (ZS), la  $\alpha$ -alúmina ( $\alpha A$ ) y la dolomita (D) se encuentran entre las materias primas que aportan circonio, aluminio y magnesio, más utilizadas en la preparación de refractarios. La gibbsita (G), se ha empleado en menor escala, mostrando ser una fuente económica y adecuada de alúmina.

Teniendo en cuenta el interés en aumentar la explotación de dolomitas argentina, cuyos yacimientos principales se encuentran en la Provincia de Buenos Aires, en trabajos previos se ha probado su aptitud para sintetizar refractarios compuestos basados en los sistemas  $MgO$ - $CaO$ - $Al_2O_3$ ,  $MgO$ - $CaO$ - $ZrO_2$  y  $MgO$ - $CaO$ - $ZrO_2$ - $SiO_2$  [1].

## Objetivo

En este trabajo se presentan estudios realizados a fin de comparar el comportamiento de  $\alpha$ -alúmina y gibbsita como materias primas para obtener materiales basados en el sistema  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -( $MgO$ , $CaO$ ), por reacción en fase sólida con circón y dolomitas bonaerenses.

## Parte Experimental

Las materias primas utilizadas fueron: alúmina calcinada (BDH N° 27082), gibbsita (Alcoa C-30; 99,9%); circón (Kreutzonit). y dolomita (Polysan M. R., Sierras Bayas, Bs. As., Argentina).

Los materiales se prepararon por reacción en fase sólida de las mezclas DZSA (con 23, 36 y 41 % p/p de D, ZS y  $\alpha A$ ) y DZSG (con 15, 31 y 54 % p/p de D, ZS y G), bajo la forma de pastillas prensadas a 200 MPa, entre 180-1350°C, en horno mufla con atmósfera de aire. Las proporciones de materias primas se establecieron considerando su composición química y el diagrama de fases  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -( $MgO$ , $CaO$ ).

Se aplicaron en forma complementaria las técnicas de DRX y FTIR, para seguir las transformaciones.

La caracterización por difracción de rayos X de las muestras policristalinas finamente pulverizadas se realizó empleando un difractómetro Philips PW 3710 con ánodo de Cu y monocromador de grafito. La identificación de las fases se realizó por comparación de los correspondientes diagramas de polvo con los patrones de difracción de la base de datos mantenida por el JCPDF.

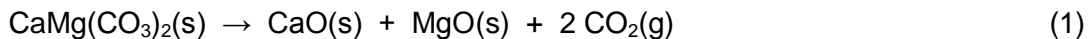
Los espectros FTIR se midieron con un equipo Magna 550, Nicolet, con óptica de Csl, aplicando técnica de "pellets" de KBr.

## Resultados

La composición química de la dolomita permitió estimar su composición porcentual (% peso): 81.55%  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , 8.56%  $\text{CaCO}_3$ , 6,56%  $\text{SiO}_2$  y 3,29% de otros compuestos inorgánicos. Los resultados DRX confirmaron la presencia de Q y C como impurezas de D;  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  mayoritaria en la alúmina calcinada, con baja proporción de  $\beta$ -alúmina; y fase única en circón y gibbsita. Complementariamente, los espectros FTIR mostraron las bandas correspondientes a los grupos estructurales de cada mineral, confirmando la composición mineralógica de las materias primas encontrada por DRX.

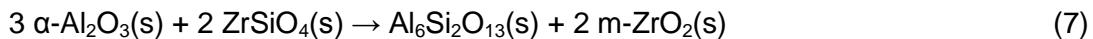
La evolución de las fases con la temperatura obtenida a partir de DRX (Fig. 1 (a)) indica que:

- En ambas preparaciones se producen las transformaciones:



a partir de 600, 950 y 1200°C, respectivamente.

- En DZSG, se llevan a cabo:



a partir de 600, 950, 1200 y 1250°C, respectivamente.

- En DZSA a 1200 °C comienzan:



Por FTIR se confirman estas evidencias y se detectan fases con baja cristalinidad. Así, se observa una absorción en  $3643 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Ca-OH}$ ) desde 600°C hasta 1000°C en DZSA, y hasta 1200°C en DZSG, probando la formación de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  por reacción del CaO proveniente de D con la humedad atmosférica. Asimismo, en  $1443 \text{ cm}^{-1}$  permanece la banda diagnóstica de D ( $\nu\text{CO}_3^{-2}$ ), hasta las citadas temperaturas.

En los espectros FTIR de ambos materiales a 1350°C (Fig. 1b) se distinguen bandas entre  $750\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden  $\alpha\text{A}$  ( $\nu\text{AlO}_6$  "condensados"), destacándose en  $650$  y  $600 \text{ cm}^{-1}$  las diagnósticas [1]; y absorciones en  $754$ ,  $580$  y  $500 \text{ cm}^{-1}$  que son características de  $\text{m-ZrO}_2$  (m-Z).

Las bandas entre  $1200\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones Si-O-Si y Si-O-Al características de  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (F) (DZSA) y  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (Mu) (DZSG).

A 1350 °C, la composición final del sistema DZSA es: m-Z, F,  $\alpha\text{A}$ , MA y Z\*, con una proporción p/p estimada por DRX de: 43, 24, 16, 13, 4%, respectivamente; y la de DZSG es: m-Z,  $\alpha\text{A}$ , MA, CZ, Mu y Z\* con % p/p respectivos de: 39, 30, 17, 8, 5, y 1%.

Estos resultados permiten afirmar que:

- La descomposición de D (ec.1) se completa a 1000°C o 1200°C, dependiendo del empleo respectivo de  $\alpha$ -alúmina o gibbsita.

- La formación de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (MA) ocurre a menor temperatura en DZSG (ec.5) por su semejanza estructural con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

- El CaO aportado por la D forma  $\text{CaZrO}_3$  (CZ), termodinámicamente estable en DZSG, mientras que en DZSA se estabiliza  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , concordando con la compatibilidad de fases para el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-(MgO,CaO)}$ .

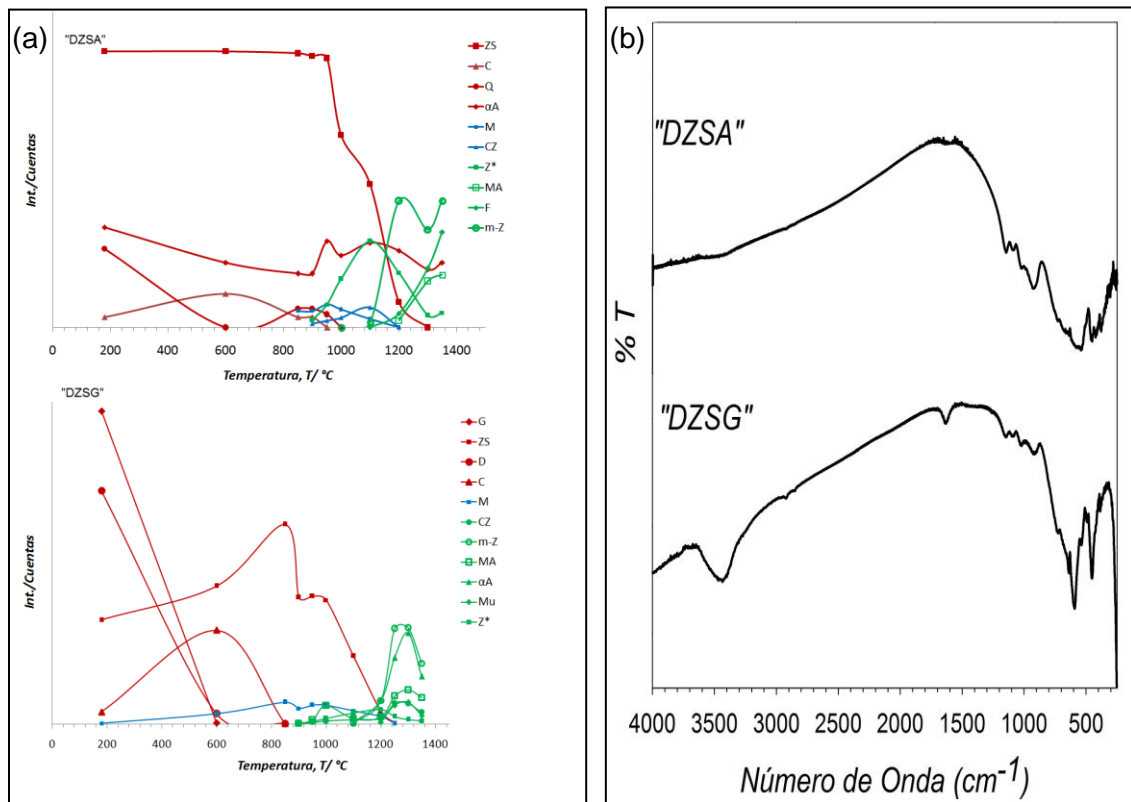


Figura 1. (a) Evolución de las fases con la temperatura, obtenida por DRX.  
(b) FTIR producto final

## Conclusiones

Las mezclas reactivas dolomita/circón/ $\alpha$ -alúmina y dolomita/circón/gibbsita en relación molar 1:2:4 y 1:2:8, respectivamente; sinterizan a 1350 °C presentando distinta composición mineralógica. La alúmina calcinada produce un material compuesto constituido mayoritariamente por las fases  $\text{m-ZrO}_2$  y  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , acompañadas por  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZrO}_2(\text{ss})$ ; estimándose una proporción p/p de 43, 24, 16, 13, y 4%, respectivamente. A partir de gibbsita, las fases principales son  $\text{m-ZrO}_2$  y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , junto a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  y  $\text{ZrO}_2(\text{ss})$ ; con aproximadamente 39, 30, 17, 8, 5, y 1% p/p.

## Referencias

1. Lavat, A, Grasselli, M.C., Giuliadori Lovecchio, E., Cap. 10, Advances in Ceramics - Characterization, Raw Materials, Processing, Properties, Degradation and Healing, Costas Sikalidis (Ed.), . InTech, 183-204 (2011).