Obtención de materiales de magnesia – circonato cálcico – silicato dicálcico por sinterización reactiva de mezclas de dolomita – circón. Estudio del procesamiento

JOSÉ LUIS RODRÍGUEZ¹, PILAR PENA CASTRO²

¹CINVESTAV-IPN, Ctra. Saltillo-Myt. Km.13, 25000, Saltillo (Coahuila México)

²Instituto de Cerámica y Vidrio. C.S.I.C. 28500-Arganda del Rey, Madrid, España

Se ha estudiado la interdependencia entre la densidad en verde y el tamaño de partícula en la sinterización reactiva de mezclas de circón – dolomita. El tamaño del polvo se ha determinado con un analizador de partícula por láser y se ha controlado variando el tiempo de molienda en un molino de atrición. Se ha observado que para un mismo método de consolidación la densidad de los compactos, en verde, esta relacionada con la distribución de tamaño de partícula. La densidad en verde y el grado de aglomeración influyen sobre la sinterización de la mezcla de polvos. Los datos experimentales indican que compactos con similar densidad en verde y menor número de aglomerados presentan un mejor comportamiento durante la sinterización. Se ha probado que los parámetros significativos en el proceso son el tamaño de partícula y/o aglomerado y características de la mezcla tales como homogeneidad y grado de compactación.

Palabras clave: procesamiento, sinterización reactiva, dolomita, magnesia, circonato cálcico, microestructura.

Synthesis of magnesia - calcium zirconate – dicalcium silicate materials by reaction sintering of dolomite – zircon mixtures. Processing study

The interdependence of green density and particle size and their influence on the reaction sintering behaviour of zircon - dolomite powder mixtures were investigated. Powder size was controlled by attrition-milling for different times and was defined as the average size obtained by laser particle size analysis. Green compact density was shown to be related to the powder particle size distribution for identical consolidation conditions. Both the green density and the degree of powder agglomeration affect the sinter behaviour over the entire process. The experimental results showed that compact with similar green density and which contained fewer coarse particles had a better sintering behaviour. The most important controlling parameters are characteristics of the raw materials as particle or agglomerate particle size and particle size distribution, homogeneity and compaction of the raw materials and sintering temperature.

Keywords: processing, reaction sintering, dolomite, magnesia, calcium zirconate, microstructure.

1.- INTRODUCCIÓN

Actualmente los hornos de clínquerización de cemento se utilizan no solo para la producción de clínquer sino que en muchos casos junto con el crudo de cemento se añaden, como fuente de energía, residuos contaminantes tales como caucho o materia orgánica de composiciones variadas. Este doble uso hace necesaria la utilización de refractarios de calidad capaces de resistir el ataque de agentes cada vez mas corrosivos procedentes de los productos de desecho incinerados en este tipo de hornos. Una buena alternativa a los materiales de magnesia espínela que se utilizan actualmente son los materiales compuestos de magnesia - circonato cálcico por su elevada refractariedad y previsible buenas propiedades mecánicas.

La utilización de minerales naturales es una alternativa atractiva para la producción de materiales estructurales de bajo costo. Entre las distintas materias primas naturales capaces de aportar magnesio y circonio se han elegido la dolomita $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ y el circón (ZrSiO_4). El circón y la dolomita no son compatibles a alta temperatura por lo que por sinterización reactiva de mezclas de dolomita/circón es posible

obtener materiales de magnesia-circonato cálcico según la reacción:

En trabajos anteriores (1,2) se ha demostrado que el proceso de sinterización reactiva de mezclas de dolomita/circón es un método idóneo para la obtención de materiales compuestos de $\text{MgO-CaZrO}_3\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ susceptibles de ser utilizados como refractarios para el contacto con el clínquer de cemento, por lo que se ha considerado de gran interés profundizar en el estudio del procesamiento de este tipo de materiales.

Definimos como procesamiento al conjunto de operaciones de: mezclado, homogeneizado, compactación, sinterización, mecanizado, etc., necesarias para la obtención de un material cerámico adecuado para una aplicación predeterminada.

Durante el procesamiento cerámico, las características de los polvos de partida se modifican en cada etapa de forma que las propiedades finales del material dependen de todos y cada uno de los pasos previos. Si se representa el procesamiento

como una cadena, el producto final contendrá términos que representan todos los eslabones del proceso, así como las particularidades de los materiales de partida. Por tanto, cualquier cambio en las características de estos materiales o en cualquier etapa del procesamiento producirá un cambio en las propiedades del producto final. Las primeras aproximaciones científicas al procesamiento cerámico se deben a J. A. Pask (3) y P. F. Messer (4).

Según Messer para el completo entendimiento de un procesamiento, es necesario establecer las posibles correlaciones entre las variables de procesamiento y las propiedades del producto final, tal como se muestra en la figura 1.

Las relaciones entre las variables de procesamiento y las propiedades de comportamiento, no pueden establecerse de forma directa, sino que deben realizarse a través de las propiedades características (microestructura). En cualquier caso, para entender la relación entre el procesamiento y el comportamiento, es necesario conocer como afectan las propiedades características a las propiedades de comportamiento. Por tanto, la conexión directa es por sí misma inadecuada. Como ejemplo de esto último, es bien conocido que un polvo con unas características definidas durante la molienda sufre una reducción en el tamaño de partícula, d , aumento en su superficie específica, S_e , deterioro en su estructura cristalográfica, etc, que lo puede apartar notablemente de las características de partida.

La correlación entre una variable de procesamiento y una propiedad característica, requiere que se consideren como parámetros, tanto las demás variables de procesamiento como las propiedades características de los materiales de partida. Debido a la gran cantidad de datos, que pueden ser necesarios para buscar las relaciones entre las variables de procesamiento y las propiedades características, el entendimiento de las mismas generalmente se efectúa de una manera cualitativa.

Las correlaciones entre las propiedades características y las propiedades de comportamiento, no son habitualmente simples. La relación entre una variable de comportamiento y una característica, será válida únicamente cuando se cumpla una de las siguientes condiciones: a) la propiedad característica es la única que varía, b) el efecto en el comportamiento de la propiedad característica variable es predominante, siendo despreciables los posibles cambios en las demás propiedades características.

En este trabajo se aborda el estudio del proceso de sinterización reactiva en mezclas dolomita/circón profundizando en el efecto de parámetros de procesamiento como: tamaño de partícula y/o aglomerado y compactación sobre el comportamiento durante la densificación del compacto.

2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

Las materias primas utilizadas en este trabajo han sido las siguientes. Circón (Zircosil, Cookson Ltd), que contiene como impurezas mas importantes HfO_2 (0.1 % en peso) e Y_2O_3 (0.11 % en peso). Este polvo tiene un tamaño medio de partícula (por difracción láser) de $1.23 \mu\text{m}$ y una superficie específica de $12 \text{ m}^2/\text{g}$ (por B.E.T.). Una dolomita finamente molida (Prodomasa, España) que es una de las dolomitas más puras del mundo con un análisis químico de 30.29 % en peso de CaO y 22.05 % en peso MgO , que presenta como impurezas mas significativas SiO_2 (0.018 % en peso) y Al_2O_3 (0.011 % en peso). Este material tiene un tamaño de partícula de $4.9 \mu\text{m}$ (por difracción láser) y una superficie específica de $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ (por B.E.T.).

Figura 1: Relación entre las variables de procesamiento, la microestructura y las propiedades de los materiales cerámicos.

Figura 2. Diagrama de flujo con los distintos caminos de procesamiento estudiados.

Se ha estudiado el procesamiento de mezclas dolomita /circón con la estequiometría correspondiente a la reacción {1}.

En el diagrama de flujo de la figura 2 se muestran los diferentes caminos de procesamiento seguidos para la obtención de los materiales.

Suspensiones con un 50% en sólidos de cada una de las materias primas y de la mezcla de ambas se han sometido a un proceso de molienda en dos molinos de atrición con bolas de circona estabilizada con calcio. Se ha utilizado un molino de laboratorio con alcohol isopropílico como medio de molienda en el cual se mantenía la muestra el tiempo de molienda fijado. También se ha utilizado un molino continuo a escala semi - piloto con agua destilada como medio de molienda. En este molino la suspensión se hace pasar sucesivas veces a través de la cámara de molienda mediante una bomba peristáltica. El grado de molienda se ha caracterizado

por el tamaño y la distribución de partícula de las materias primas y de la mezcla de estas durante el proceso de molienda. El tamaño de partícula se ha determinado mediante un analizador de partícula de pulso láser en un equipo Malvern (modelo Mastersizer S, Reino Unido).

La densidad y la distribución de tamaño de poro de las muestras en verde y después del proceso de sinterización se han determinado mediante inmersión en mercurio, utilizando el principio de Arquímedes, y por porosimetría de mercurio en un porosímetro Micromeritics (modelo Autopore II 9215, Norcross, G.A. USA) respectivamente.

La composición mineralógica de las muestras antes y después del proceso de molienda y después de los distintos tratamientos térmicos se ha determinado mediante difracción de rayos X en un difractómetro Siemens (modelo Kristalloflex D5000, Alemania).

Superficies de fractura y superficies pulidas y atacadas térmicamente de las muestras sinterizadas a 1740 °C/2h se han caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido con microanálisis por dispersión de energías en un microscopio Zeiss (modelo DSM-950, Alemania).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Efecto del tamaño de partícula y/o aglomerado.

3.1.1. ESTUDIO DEL PROCESO DE MOLIENDA DE PARTÍCULAS DE CIRCÓN, DOLOMITA Y MEZCLAS CIRCÓN/DOLOMITA.

La información existente en la literatura sobre la cinética de molienda en polvos cerámicos es relativamente escasa, por esta razón se ha realizado un estudio sistemático del efecto de la molienda sobre la distribución de tamaño de partícula de la dolomita y del circón que se han usado como materias primas, así como de la mezcla de ambos.

Se prepararon suspensiones con el 50% en sólidos de cada una de las materias primas naturales utilizadas, dolomita y circón, que fueron procesadas de la misma forma independientemente. Se utilizaron dos procesos de molienda: a) molienda en molino de atrición a nivel laboratorio en el cual se molió cada una de las materias primas por separado durante un tiempo máximo de ocho horas, y b) molienda en un molino de atrición a nivel piloto (molino continuo), se realizaron hasta 8 ciclos (aproximadamente 2 horas) de molienda. Las mezclas S1 y S2 solo fueron procesadas en el molino de atrición continuo.

Después de todos los procesos se realizó la medida del tamaño de partícula mediante láser, los resultados de las diferentes medidas se presentan en las figuras 3 y 4.

En la figura 3 se observa como en ambos molinos la dolomita sufre una molienda progresiva, la disminución del tamaño de partícula tiene lugar hasta un tiempo de molienda de 200 minutos ó 5 ciclos, después el material prácticamente no sufre ningún cambio. Los resultados se muestran en la tabla I. Los resultados de la molienda del circón en ambos equipos se muestran en las figuras 4 (a) y (b).

A la vista de los resultados obtenidos se deduce que el polvo de circón antes de la molienda contenía aglomerados que se rompen fácilmente en la primera etapa de molienda en ambos molinos, posteriormente no sufre ningún cambio. El circón después de la molienda presenta un habito en el tamaño de partícula monomodal con un tamaño medio de partícula d_{50} de 0.76 μm y una distribución muy estrecha.

TABLA I. CARACTERIZACIÓN GRANULOMÉTRICA Y SUPERFICIE ESPECÍFICA (Ss) DE LAS MATERIAS PRIMAS Y COMPOSICIONES ESTUDIADAS DESPUÉS DE LA ETAPA DE MOLIENDA.

Tipo de Molienda	Cantidad molida	Tiempo hrs.	material	d_{10} mm	d_{50} mm	d_{90} mm	Ss (m^2/g)
Molino de atrición pequeño	20 g.	8	Dolomita	0,30	1,00	3,51	4,6
			Circón	0,30	0,92	2,19	8,8
Molino continuo	2 Kg.	2	Dolomita	0,32	1,18	3,61	6,2
			Circón	0,19	0,76	2,01	6,2
Molino continuo	2 Kg.	2	S1	0,30	3,45	13,69	2,42
			S2	0,22	1,00	5,00	5,6

Figura 3: Efecto del tiempo de molienda sobre el tamaño de partícula de la dolomita, a) molino de atrición pequeño; b) molino de atrición continuo.

Figura 4: Efecto del tiempo de molienda sobre el tamaño de partícula del circón (a) molino de atrición pequeño, (b) molino de atrición continuo.

De los datos anteriores podemos deducir que en la etapa de molienda, el tiempo de permanencia de las mezclas en la cámara del molino, será función del tamaño de partícula de la dolomita ya que su proceso de molienda es el que controla el proceso. La granulometría y la superficie específica final de cada una de las materias primas al final de la etapa de molienda se expone en la Tabla I.

Como se puede observar en la tabla I el tiempo empleado en la molienda en el molino continuo para obtener 2 kg., de material es muy inferior que el empleado en el molino de atrición pequeño para obtener 20 gramos de material y los resultados son similares. A la vista de estos resultados se eligió como método de homogeneización y molienda para las mezclas de dolomita/circón el molino continuo.

Se ha preparado una suspensión con 50% de sólidos de la mezcla estequiométrica. Se ha agregado la cantidad óptima de un álcali polielectrolito libre 0,5% en peso (Dolapix CE64, Alemania) el cual le da la estabilidad máxima a la suspensión acuosa de dolomita y circón^{9,10}. La mezcla de los polvos de circón/dolomita produce una distribución granulométrica bimodal con una cantidad significativa de partículas de tamaños gruesos, por lo que resulta necesaria la molienda de la mezcla.

La molienda se realizó en el molino de atrición continuo, el efecto de la molienda en la distribución de tamaño de partícula /aglomerado de la mezcla dolomita - circón fue medido por difracción de rayo láser y se muestra en Figura 5. El proceso de molienda consistió en el paso de la suspensión través de la cámara del molino con bolas de molienda varias veces consecutivas. En la Figura se observa claramente como el tamaño de aglomerado disminuye con las diferentes pasadas.

La variación en el tamaño de partícula de la suspensión después de pasar cinco y seis veces por la cámara del molino de atrición (aproximadamente 2 horas de molienda) es muy pequeña, por lo que se estableció como una molienda óptima el paso de la suspensión por el molino de atrición seis veces, así se obtuvo el lote denominado S2 (serie 2). Esta muestra se ha estudiado en paralelo con la S1, la cual contiene la misma proporción de dolomita-circón, pero se ha homogeneizado mediante el paso por la cámara del molino de atrición una sola vez y sin bolas de molienda.

Según los resultados expuestos en la figura 5 la granulometría de la muestra S1 tiene una distribución de tamaño de partícula bimodal, con un tamaño medio de 3,45 μm y el 90% del volumen se encuentra por debajo de 13,69 μm .

La muestra S2 también presenta una distribución de tamaño de partícula bimodal con un tamaño medio de 1,0 μm y el 90% del volumen es menor a 5,00 μm . Vale la pena mencionar que el máximo de las curvas a $\approx 0,3\mu\text{m}$ en la muestra S1 y en la S2, corresponde a las partículas del polvo de circón y el valor máximo de 7 y 2 μm en la muestra S1 y S2 respectivamente corresponden a las partículas de dolomita, de acuerdo con esta figura en el proceso de molienda el polvo que se muele es el de la dolomita, por lo tanto los agregados duros corresponde a los granos gruesos de dolomita, el polvo de circón presentaba aglomerados blandos, que se han roto fácilmente durante las primeras etapas de molienda.

La superficie específica de las dos muestras estudiadas S1 y S2 es 2,42 m^2/g y 5,6 m^2/g respectivamente Tabla I.

El proceso de molienda no solo afecta al tamaño de partícula y la superficie específica de ambos polvos sino que también altera significativamente la cristalinidad de la dolomita,

Figura 5. a) Distribución granulométrica del polvo de dolomita y circón, b) variación del tamaño de partícula de la mezcla circón/dolomita con la molienda, c) distribución granulométrica del polvo de las series S1 y S2.

en la figura 6 se muestran los difractogramas de las muestras S1 y S2 adquiridos bajo las mismas condiciones experimentales. Como se puede ver en estos difractogramas la molienda da lugar a una disminución en la intensidad de los picos de difracción de la dolomita que es mas acusada en las reflexiones (104) y (113) y tiene lugar con el consiguiente aumento en la anchura de los picos, mientras que los picos relacionados con el circón permanecen prácticamente sin cambio. Este efecto también ha sido observado por L. Hernan y col. (5) y J.M. Criado y col. (6), los mencionados autores también han observado que para tiempos de molienda muy elevados la dolomita llega a descomponerse en los carbonatos de calcio y magnesio.

En la figura 7 se ha representado la variación con la presión de la densidad y distribución de tamaño de poro de los compactos de ambos lotes, S1 y S2, después del prensado isostático (50-200 MPa). En esta figura se pueden observar diferencias significativas de comportamiento entre las dos mezclas, la serie S1 compacta mejor que la serie S2 como se puede ver en la mayor densidad en verde a las diferentes presiones. La densidad en verde más alta de la muestra S1 es debida a que la compactación de mezclas de polvos con granulometría bimodal y con tamaños de partícula muy diferentes es máxima ($d_{\text{dolomita}}/d_{\text{circón}} \approx 13$). La muestra S2 es más porosa que la muestra S1 pero su tamaño medio de poro y la distribución de tamaño de poro se desplaza hacia menores tamaños Figuras 7 (a, b).

Figura 6: Efecto de la molienda sobre la cristalinidad de una mezcla de partículas de dolomita-circón.

3.1.2 EFECTO DE TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LAS MATERIAS PRIMAS SOBRE EL TRATAMIENTO TÉRMICO

El análisis por DRX de las muestras S1 y S2, compactadas a 200 MPa y sinterizadas a diferentes temperaturas durante 2 horas, muestra la presencia de pequeñas cantidades de cal libre (CaO) en la muestra S1 aún después del tratamiento térmico a 1740°C temperatura máxima de sinterización de esta composición (7).

Los parámetros microestructurales de las dos muestras tratadas térmicamente durante 2 horas a 1740°C se estudiaron por microscopía electrónica de barrido y porosimetría de mercurio. En la figura 8 se presentan la microestructura típica de MEB por la técnica de electrones retrodispersados, de la superficie pulida y atacada térmicamente de las muestras tratadas a 1740°C, 2 horas. Durante el análisis microestructural de ambas muestras se han observado fuertes diferencias en la porosidad, la muestra S1 tiene 25% de poros con un tamaño medio de 2,25 μm . La muestra S2 a esta temperatura esta prácticamente densa ($\approx 2\%$ de porosidad). A altos aumentos figura 8 (c) y (d), las muestras S1 y S2 presentan una microestructura que esta compuesta por tres tipos de fases cristalinas:

Una fase continua, de color gris con un tamaño de grano de 2-4 μm , que tiene pequeñas grietas trans-granulares que

Figura 7: Variación de la densidad en verde y de la distribución de tamaño de poro con la presión de compactación.

Figura 8: Microfotografías obtenidas por microscopía electronica de barrido mediante electrones retrodispersados, de superficies pulidas y atacadas térmicamente de las muestras S1 y S2 tratadas a 1740°C 2h a) muestra S1-200, b) muestra S2-200, c) detalle de la microestructura de la muestra S1-200 y d) detalle de la muestra S2-200.

según los datos obtenidos por DRX y microanálisis de EDX corresponde a la fase β - Ca_2SiO_4 .

Partículas redondeadas y con maclas de color gris oscuro, con un tamaño de 1–2 μm , que corresponden a partículas de periclasa como se ha confirmado por EDX.

Granos redondeados de color blanco con un tamaño de grano entre 1–2 μm localizados en los límites de grano o puntos triples, que de acuerdo a los datos de DRX y el microanálisis de EDX corresponden a CaZrO_3 .

En la muestra homogénea, S2, después del tratamiento térmico a 1740°C se obtienen materiales prácticamente densos (98% de la teórica) con una microestructura homogénea y completamente reaccionada con granos de 1–2 μm MgO y CaZrO_3 distribuidos en una matriz de silicato dicálcico. El pequeño tamaño de partícula de los polvos de circon y dolomita así como la gran porosidad inicial permiten una fácil descarboxilación de la muestra, pérdida del 37 % en peso de la composición, lo que origina una porosidad interconectada a temperaturas de sinterización intermedias, no se observa la presencia de segregaciones de cal libre y/o circonato cálcico.

Durante el tratamiento térmico la muestra S1, con una porosidad, en verde, menor y un tamaño de poro mayor que el de la S2, el elevado empaquetamiento de las materias primas puede originar dificultades en la salida del CO_2 originado durante la descarboxilación de la dolomita, pérdida de 37 % en peso, de tal forma que se genera una microporosidad interconectada y reacciones incompletas en el entorno de las

partículas gruesas (8) de dolomita.

La presencia en la muestra S1 de partículas gruesas de dolomita y/o circon, mayores de 20 μm , da lugar a la formación de áreas ricas en sílice en las que se pueden formar fases líquidas a temperaturas de 1550 °C, el CO_2 formado durante la descomposición de la calcita no es soluble en estas fases líquidas, lo que puede explicar el aumento de tamaño de los poros presentes en la muestra. Las mencionadas fases líquidas, correspondientes al punto invariante $\text{MgO-CaZrO}_3\text{-Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ⁷, difundirán por capilaridad por los poros reaccionando con el resto de la muestra.

3.2. Influencia de la densidad en verde y el tamaño inicial de poro sobre la microestructura y la densidad de las muestras tratadas térmicamente.

En la figura 9 se representa la densidad aparente de las muestras S1 y S2 prensadas entre 50 y 200 MPa y tratadas a 1740°C 2 horas. En esta figura se ve claramente que el tamaño inicial de poro tiene una influencia significativa en el comportamiento durante la sinterización de las mezclas carbonatadas. La muestra S2 con densidades en verde bajas y con un tamaño de poro menor densifica a 1740°C, independientemente de la densidad en verde inicial. Por el contrario la muestra S1 presenta diferencias significativas de densidad en función de la densidad en verde (Figuras 9 y 10).

Figura 9: Efecto de la presión sobre la densidad de las muestras S1 y S2 tratadas a 1740°C

Figura 10: Micrografías obtenidas por MEB de superficies de fractura de muestras de la serie S1 tratada térmicamente a 1740°C a) muestra prensada a 50 MPa b) muestra prensada a 150 MPa y c) muestra prensada a 200 MPa.

En la figura 10 se muestran microestructuras típicas de superficies de fractura de compactos de la muestra S1 prensados a 50, 100 y 150 MPa y tratados térmicamente a 1740°C 2h. En todas ellas se puede observar la presencia de aglomerados o segregaciones rodeados de una grieta, la porosidad de la zona no segregada varía de forma muy significativa, en las muestras prensadas a baja presión las zonas del compacto formadas por las partículas más finas están bien densificadas, Fig. 10 a, mientras que en la muestra prensada a 200 MPa se detecta la formación de una gran cantidad de poros con un tamaño medio de $\approx 1 \mu\text{m}$.

La formación de grietas entorno a las partículas gruesas de dolomita se explica si se tiene en cuenta que una vez que la calcita, procedente de la disociación de la dolomita, se ha descompuesto, los agregados porosos de cal y magnesita sinterizan más rápido que el resto de las partículas del compacto dando lugar a un proceso de sinterización diferencial. Las diferencias entre las velocidades de densificación originan grietas alrededor de los agregados que no se pueden cerrar en ciclos térmicos posteriores, fig 10, es conocido el hecho de que diferencias en el tamaño de partícula de los polvos dan lugar a retrasos en la sinterización de los compactos y a la formación de grietas alrededor de las partículas gruesas. Los aglomerados blandos de circón dan lugar a segregaciones con partículas gruesas y densas de circonato cálcico.

Los aglomerados, relativamente grandes de circón y dolomita presentes en la muestra S1 originan segregaciones químicas y microestructuras porosas y heterogéneas así como grietas ocasionadas por las diferencias en la velocidad de sinterización entre las zonas del compacto con partículas finas y las partículas gruesas. Las partículas de dolomita dan lugar a segregaciones homogéneas de partículas nanométricas de cal y magnesita rodeadas de poros, los aglomerados de circón dan lugar a la formación de grandes partículas de CaZrO_3 rodeados de partículas de Ca_2SiO_4 , Figuras 8 y 10.

3. 3. Influencia del Método de Sinterización.

A la vista de los resultados obtenidos en el procesamiento de mezclas de dolomita/circón sin moler, falta de homogeneidad de la muestra y elevada porosidad aún en probetas sinterizadas a 1740°C, se consideró la necesidad de experimentar otros caminos de procesamiento. Para eliminar estos defectos se ha estudiado una ruta alternativa en la que el material se reacciona previamente pero a una temperatura lo más baja posible con objeto de facilitar el proceso de molienda necesario para obtener materiales con microestructuras densas y homogéneas.

Dentro de los procesos de conformado de los refractarios son habituales procesos en los que primero se lleva a cabo un tratamiento térmico o calcinación (dolomita, magnesita), el producto obtenido se vuelve a compactar y se sinteriza para obtener el producto final (doble calcinación de la dolomita, magnesita).

En la serie denominada S3, los polvos y la estequiometría de partida son los mismos del lote de la serie 1. En esta serie el compacto se ha tratado simulando el proceso habitual en el procesamiento de magnesitas y dolomitas.

La muestra denominada S3, obtenida por prensado a 200 MPa de la mezcla S1, se trató térmicamente a 1200°C durante 2 horas con una velocidad de calentamiento de 2°C/min y velocidad de enfriamiento de 5°C/min. Después del tratamiento térmico, se molió en un molino de anillos de carburo

de wolframio, con el fin de romper el compacto y obtener un polvo con un tamaño de partícula que se pudiera introducir en el molino de atrición a escala laboratorio (20 g de muestra). El polvo obtenido se molió en el molino de atrición con agitación durante 400 minutos en medio alcohólico. El efecto de la molienda sobre el tamaño de partícula del polvo se muestra en la figura 11 en este gráfico se puede observar que el tamaño de partícula disminuye con el tiempo de molienda, pero después de 350 minutos de molienda, el tamaño de partícula alcanza un tamaño de $\approx 1 \mu\text{m}$ y a 400 minutos este tamaño permanece sin cambio, en la distribución correspondiente a $D(v, 0.9)$ ocurre un fenómeno similar, el tamaño de partícula se mantiene en un promedio de $\approx 4 \mu\text{m}$. A pesar de que la distribución granulométrica indica que el tamaño de partícula es de $1 \mu\text{m}$, es posible encontrar partículas de tamaños superiores a $15 \mu\text{m}$.

El polvo obtenido después de la molienda, se seco, se granuló, se prensó isostáticamente a 200 MPa y se sinterizó a 1740°C durante 2 horas, la velocidad de calentamiento fue más rápida que la utilizada en los tratamientos térmicos de las muestras sin reaccionar, puesto que la descomposición de la dolomita y la reacción ya eran completas, la velocidad de calentamiento utilizada en la muestra S3 fue de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y la velocidad de enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

En la figura 12 (a) se muestra una vista general de la superficie pulida y atacada térmicamente de la muestra S3. La densidad de la muestra es elevada, $\approx 93\%$ de la teórica y se observan inhomogeneidades distribuidas en toda la superficie de la muestra. En la fotomicrografía b) se presenta un detalle de la microestructura con uno de los defectos. Los aglomerados de partículas de color blanco con forma subangular corresponden a partículas de cal libre que se han hidratado en

Figura 11: Efecto de la molienda sobre el tamaño de partícula de la serie S3 después del proceso de reacción a 1200°C .

contacto con la humedad atmosférica. En la figura c) se observa un detalle de los aglomerados de cal y de la superficie de la muestra y en la figura d) se observa el detalle de los defectos formados por partículas de circonato cálcico y pequeños poros de forma esférica en baja proporción.

Las observaciones realizadas por MEB indican que a pesar de que la muestra fue prereaccionada y molida hasta un tamaño medio de partícula menor a $1 \mu\text{m}$ las inhomogeneidades procedentes de la primera parte del proceso, permanecen en la microestructura, la única diferencia entre la muestra S1 y la S3 es la más alta densidad de esta muestra.

Figura 12: Micrografías de aspectos típicos de la microestructura de superficies pulidas y atacadas térmicamente de muestras de la serie S3 sinterizadas a $1720^\circ\text{C}/2\text{h}$.

El hecho de encontrar una menor porosidad en la muestra S3 confirma que gran parte de la porosidad que se encuentra en la muestra S1 se debe a la porosidad generada por la salida del CO₂ formado durante la descomposición de la dolomita en la muestra S1, las inhomogeneidades químicas son producto del tamaño de partícula de las materias primas, y a que el proceso de molienda (400 minutos de molienda por atrición) no ha roto las segregaciones presentes en la muestra después del proceso de reacción a 1200 °C, los defectos encontrados en las muestras S1 y S3 son muy similares.

A la vista de los resultados obtenidos en las tres series estudiadas (S1, S2 y S3) podemos afirmar que la molienda previa de las materias primas, serie S2, origina materiales prácticamente densos y homogéneos mientras que una molienda similar posterior a una calcinación a 1200 °C, serie S3, origina materiales bastante densos pero con segregaciones de cal y circonato cálcico.

Por otro lado en la muestra sin moler, homogeneizada, es posible obtener materiales con un grado de sinterización aceptable si se compacta a presiones menores a 150 MPa series S1-50 y S1-100.

La sinterización reactiva de mezclas de circón/dolomita tiene lugar a velocidades de densificación lentas originadas por los cambios microestructurales que acompañan a la reacción (37 % pérdida de peso y reacciones expansivas). Si el tamaño de partícula es mayor que $\approx 5 \mu\text{m}$ se pueden obtener materiales heterogéneos con equilibrios químicos a nivel local.

4. CONCLUSIONES

La sinterización reactiva de mezclas de circón dolomita es un método viable e innovador para la obtención en un solo ciclo térmico de materiales de MgO - CaZrO₃ - Ca₂SiO₄.

Los parámetros significativos en este proceso son: la homogeneidad de la mezcla, el tamaño de partícula de las

materias primas y la densidad de los compactos en verde.

Para una misma técnica de consolidación la densidad de los compactos en verde esta relacionada con la granulometría de los polvos de partida.

La densidad en verde y el grado de aglomeración afectan al comportamiento durante la sinterización.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda económica recibida de la CICYT, España, a través del proyecto MAT 2000-0941, y del proyecto cooperativo CSIC/CONACYT 99MX0023. Uno de los autores agradece la concesión de una beca al CONACYT México.

BIBLIOGRAFIA

1. J.L. Rodríguez, M.A. Rodríguez, S. de Aza, P. Pena. "Reaction sintering of zircon-dolomite mixtures". J. European Ceramic Soc. 21, 343-354 (2001)
2. J.L. Rodríguez, S. de Aza, P. Pena. "Agglomerate and particle size effects on reaction sintering of zircon-dolomite mixtures". Trans. Brit. Ceramic Soc. , 100, 4, in press (2001)
3. J. A. Pask. Amer. Ceramic. Soc. Annual Meet. (1979)
4. P.F. Messer. "Ceramic processing. A systematic approach". Trans. Brit. Ceram. Soc., 82, 6,190-192, (1983).
5. L. Hernan, G. Martínez, J. Morales, J.L. Tirado. , "Efectos mecanoquímicos producidos por la molienda de la dolomita". Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 22 (3) 149-156 (1983)
6. J.M. Criado, J. González García y J. Morales, "Influencia del tratamiento mecánico en el mecanismo de descomposición térmica de la dolomita". Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 15 (2) 87-91 (1976)
7. De Aza, P. S., Richmond, C., and White, J., "Compatibility Relationships of Periclase in the System CaO-MgO-ZrO₂-SiO₂". Trans and J. Brit. Ceram. Soc. 73(4) 109 – 116 (1974).
8. Kwon, S., Messing, G.L., "Sintering of mixtures of seeded bohemite and ultra-fine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ". J. Am. Ceram. Soc. 83 (1) 82-88 (2000).

Recibido: 27.06.01

Aceptado: 22.10.01

46° - CONGRESSO BRASILEIRO

46° - MEETING OF THE BRAZILIAN CERAMIC SOCIETY

ABC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA

26 a 29 de Mayo – 2002

1ª Circular

Petición de Trabajos (Call for Papers)

Fecha limite para entrega de resúmenes
(Submission of Abstracts): 05.11.2001 – (Dead Line)

Fecha limite para entrega de trabajos completos.
(Submission of complete papers whose abstracts have been accepted): 04.01.2002

El 46° CBC y la 7ª FIEPAC
(Feria Internacional de Equipos, Productos y Arte Cerámica)
tendrá lugar de 26 a 29 de Mayo, en la ciudad de Sao Paulo – Brasil.
Sede del congreso: Centro de convenciones ITM-Expo.
Dirección : Av. Ing. Zuccolo, 555, - Villa Leopoldina Sao Paulo.

Más información
www.abceram.org.br
Teléfono +55-(11)- 3768-71-01 ó 4284.