

# Sinterización y microestructura de borato de aluminio

M. F. Hernández

CETMIC: Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CIC-CONICET) Cno Centenario y 506, M.B. Gonnet, Argentina.

florenciahernandez@cetmic.unlp.edu.ar

Director: N. M. Rendtorff

CETMIC: Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CIC-CONICET) Cno Centenario y 506, M.B. Gonnet, Argentina.

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

Grupo colaborador: E. F. Aglietti, G. Suárez

CETMIC: Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CIC-CONICET) Cno Centenario y 506, M.B. Gonnet, Argentina.

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

Tópico: Cerámicos

## Resumen

La formación boro-aluminatos  $Al_4B_2O_9$  y  $Al_{18}B_4O_{33}$  a partir de alúmina y óxido de boro ocurre a elevadas temperaturas ( $\approx 1000^\circ C$ ). Estos materiales presentan interesantes propiedades refractarias y resistencia a la corrosión. El objetivo del presente trabajo es desarrollar materiales del sistema  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ ; estudiar las variables críticas y describir la microestructura desarrollada de los mismos.

Se estudiaron tres formulaciones porcentuales (C1:13%; C2:20%; C3:26 %  $B_2O_3$ ). Se llevó adelante el análisis térmico diferencial y termo-gravimétrico con el objeto de corroborar la formación del borato. Luego probetas prensadas uniaxialmente, fueron sinterizadas a cuatro temperaturas por encima de la temperatura de formación. Se evaluó la sinterabilidad mediante el seguimiento de las propiedades texturales por el método de Arquímedes, luego se corroboró el grado de formación mediante la difracción de rayos X, por último la caracterización de las microestructuras desarrolladas mediante la microscopía electrónica de barrido. Se lograron procesar una serie de materiales con interesantes propiedades. Se pudieron establecer estrategias de procesamiento de materiales porosos ( $\approx 50\%$ ) cuya única fase cristalina es el  $Al_{18}B_4O_{33}$  con una microestructura del tipo whisker de diámetros entre 0.5 y  $1 \mu m$  y una relación de forma mayor a 20:1.

**Palabras clave:** borato de aluminio, microestructura, whiskers.

**Keywords:** aluminum borate, microstructure, whiskers.

## 1. Introducción

La formación de boro-aluminatos (BA)  $Al_4B_2O_9$  y  $Al_{18}B_4O_{33}$  a partir de alúmina y óxido de boro ocurre a elevadas temperaturas ( $\approx 1000^\circ C$ ). Estos materiales presentan interesantes propiedades refractarias y resistencia a la corrosión. Son usualmente utilizados como refuerzos de aluminio, debido a la tendencia a presentar morfologías aciculares del tipo whisker [1]. Asimismo hay reportados vías de procesamiento de este tipo de materiales con aplicaciones en refractarios y otro tipo de materiales estructurales, aislantes y filtros [2].

El borato de aluminio es un material cerámico notable con alto módulo elástico y resistencia a la tracción, excelente resistencia a la corrosión, y la estabilidad química. Los whiskers de borato de aluminio tienen mayor potencial en materiales compuestos, los whiskers reforzados son más resistentes a la oxidación que los observados en los correspondientes monocristales, debido a una reducción en el número de defectos por unidad de longitud (en comparación con estructuras más grandes) que conducen a una falla mecánica [2].

El diagrama de fases  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$  se muestra en la figura 1.

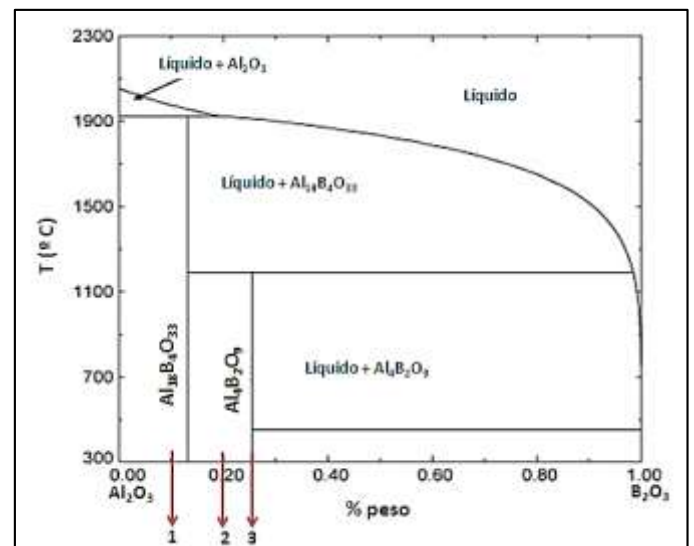


Figura 1. Diagrama de fases  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$

El objetivo del presente trabajo es desarrollar materiales del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ; estudiar las variables críticas y describir la microestructura desarrollada de los mismos.

## 2. Parte experimental

Las materias primas utilizadas fueron Alúmina A2G (ALCOA) y Ácido bórico comercial (BORAX ARGENTINA S.A.) el ácido fue reducido de tamaño en un molino de disco y aro de muy alta energía, Herzog (HSM-100) durante 5 s y luego pasado por un tamiz malla 200 para igualar los tamaños de partícula y poder realizar una mezcla homogénea.

Previo al desarrollo de los cerámicos se llevó adelante una caracterización de los materiales de partida que comprendió: un análisis estructural basado en la difracción de rayos X (Philips, 3kW.X'PERT) y el estudio del comportamiento térmico mediante el ensayo simultáneo termogravimétrico y térmico diferencial (Rigaku TG 8121).

Una vez realizado el acondicionamiento de las materias primas, fue realizada la mezcla de los polvos vía húmeda (etanol) y luego secada en estufa a  $110^\circ\text{C}$ . Se realizaron pastillas en forma de disco por prensadouniaxial, de 1,5 cm de diámetro de 1,0 g. alcanzando una presión de 100 MPa. La sinterización de las piezas se realizó en un horno eléctrico a diferentes temperaturas, de  $1100^\circ\text{C}$  a  $1400^\circ\text{C}$ .

Se estudiaron en base al diagrama de fase (figura 1) tres formulaciones (figura 1 y tabla 1), que fueron sinterizadas a cuatro temperaturas por encima de la temperatura de formación.

Las propiedades texturales (densidad y porosidad aparente) fueron determinadas con el Método de Arquímedes.

Se determinó el comportamiento térmico de las mezclas mediante el análisis simultáneo termogravimétrico y térmico diferencial (TG-ATD)

Se determinaron las fases cristalinas resultantes luego del tratamiento térmico, mediante Difracción de Rayos X (DRX).

El análisis microestructural, fue determinado por imágenes SEM (JEOL CM-6000 NeoScope).

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1 Caracterización de las materias primas.

A continuación, en la figura 2, se muestra el espectro DRX del ácido bórico comercial, donde se observan picos correspondientes a Sassolite y Sassoline ambas fases cristalinas pertenecientes al  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; en el espectro de la alúmina, se observaron los picos esperables, de la alfa alúmina.

Se llevó a cabo, en paralelo un estudio térmico del ácido, sometiéndolo a una caracterización termogravimétrica y térmico diferencial, figura 3.

En cuanto a los procesos térmicos que sufren los boratos sintéticos son pocos, ya que están compuestos por una única fase cristalina [3], e implican generalmente la deshidratación que suele ocurrir en etapas. A continuación se detallan las etapas y se muestran las reacciones químicas, las cuales fueron identificadas en el análisis térmico simultáneo.

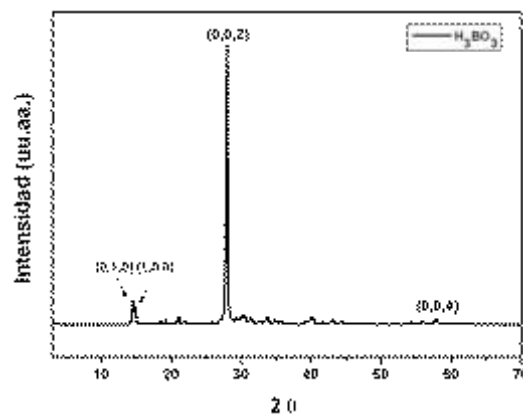


Figura 2. Difractograma del ácido bórico comercial.

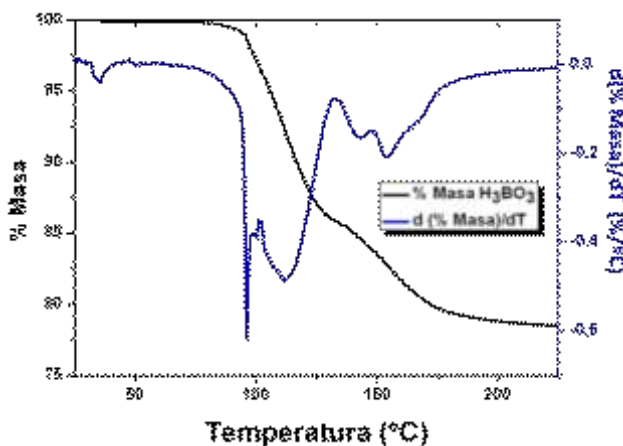
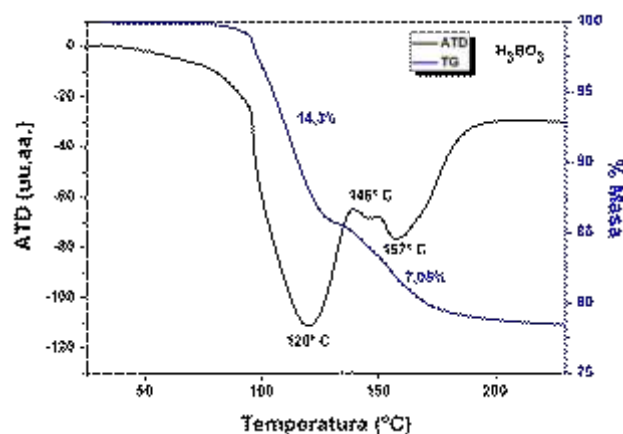
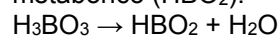
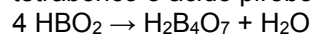


Figura 3. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico del ácido bórico.

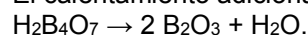
El ácido bórico es un potencial aditivo con capacidades fusibles, cuando se calienta por encima de  $170^\circ\text{C}$ , se deshidrata, formando ácido metabórico ( $\text{HBO}_2$ ):



El ácido metabórico funde a aproximadamente  $236^\circ\text{C}$ , y cuando se calienta por encima de aproximadamente  $300^\circ\text{C}$  se deshidrata más, formando ácido tetrabórico o ácido pirobórico ( $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ):



El calentamiento adicional conduce a trióxido de boro.



### 3.2. Análisis térmico. ATD-TG

Se llevó adelante el análisis térmico diferencial de las tres composiciones realizadas, el mismo se ve en la figura 4. Pueden observarse dos picos consecutivos endotérmicos correspondientes a la deshidratación y fusión del ácido bórico, que se incrementan a medida que aumenta el contenido de ácido en la mezcla. Respecto a la formación del borato de aluminio, puede observarse que ocurriría en 2 etapas consecutivas. Las pérdidas de masa observadas (Termogravimetría - figura 5) son correspondientes con la estequiometría de las formulaciones, ya que aumenta la cantidad de ácido desde C1 a C3 (Tabla 1).

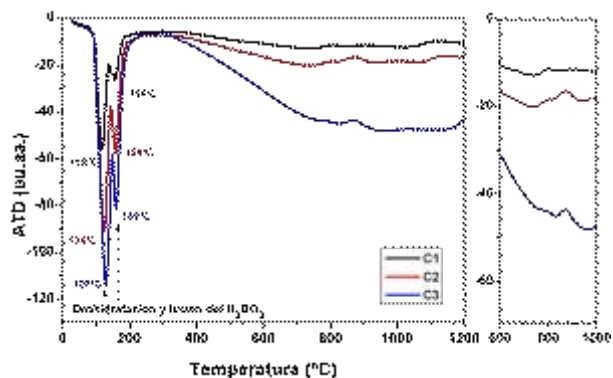


Figura 4. Análisis térmico diferencial de las composiciones C1, C2 y C3.

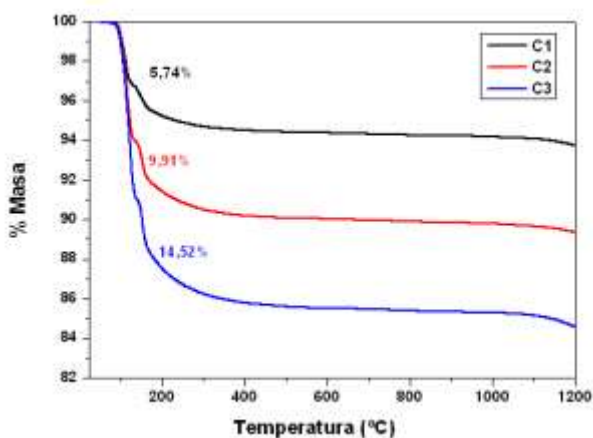


Figura 5. Termogravimetría de las composiciones ensayadas.

### 3.3. Propiedades texturales

Tabla 1: Composiciones estudiadas, densidad teórica % y porosidad %.

Composición	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Densidad Teórica (%)	Porosidad (%)
C1	87	13	63,2	39 - 42
C2	80	20	56,5	36 - 40
C3	74	26	50,9	45 - 47

La tabla 1 muestra las composiciones estudiadas y los valores de las propiedades texturales arrojados por el método de Arquímedes. Cabe destacar que estos

últimos no se vieron afectados por la temperatura máxima del programa de sinterización, mostrando que el grado de sinterización es constante en el rango estudiado (1100-1400°C). El bajo grado de sinterización es concordante con lo reportado en la literatura, se obtienen materiales de elevada porosidad debido a la formación de agujas de BA.

### 3.4. Análisis de fases – DRX

La figura 6 muestra los patrones de difracción de los tres materiales sinterizados a 1200°C, se observa un alto grado de conversión y la presencia de pequeños picos de difracción correspondientes a la alúmina residual (figura 7).

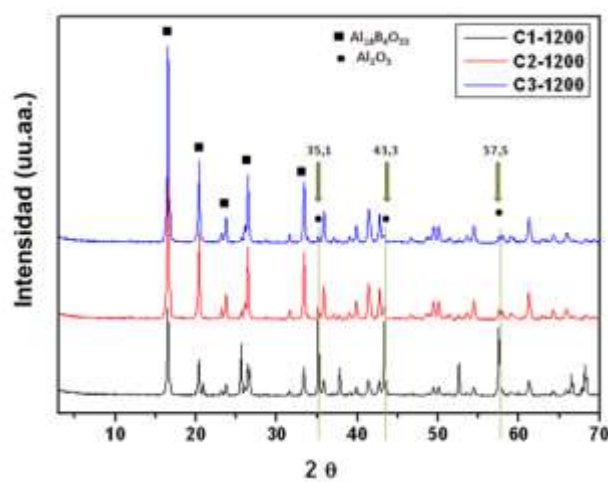


Figura 6: Patrones de difracción de los materiales sinterizado a 1200°C (C1, C2, C3).

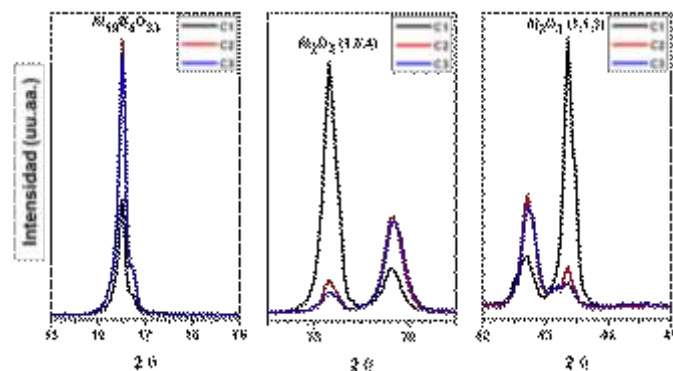
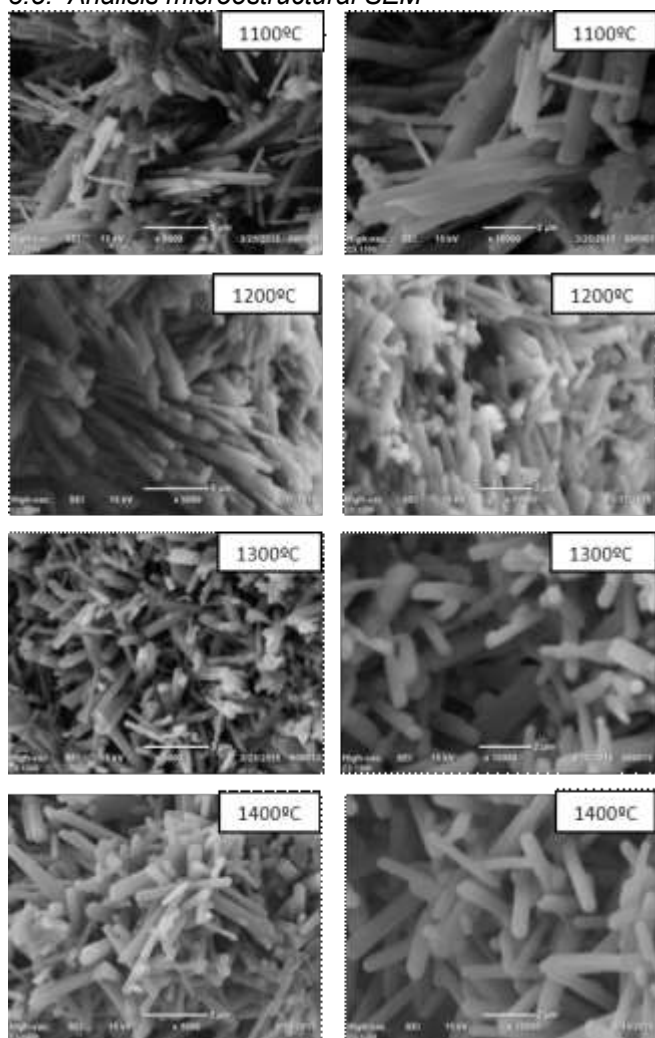


Figura 7: Picos principales del borato de aluminio Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub> (16,5°) y de la alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (35,1 y 43,3°).

En los difractogramas puede observarse la formación del borato de aluminio y que esta fase es mayoritaria en la composición C2 y C3. En la figura 6 pueden verse también marcados con flechas los picos principales de la alúmina residual, que queda sin reaccionar y que es gradualmente menor desde C1 a C3, siendo C3 la composición con menor cantidad de alúmina. La falta de bandas en las líneas de base de los difractogramas evidencia la ausencia de fases amorfas de boro sin reaccionar, lo que evidenciaría una alta conversión del borato.

### 3.5. Análisis microestructural SEM



**Figura 8:** Imágenes SEM de los whiskers (x5000 izquierda-x10000 derecha).

Las microestructuras de SEM de los compactos sinterizados de 1100 a 1400°C para la composición C3 se muestran en la figura 8. Se encontraron whiskers ( $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ ) en todas las muestras sinterizadas en este rango de temperatura, éstos fueron coincidentes con los resultados indicados por la difracción de rayos X. Los diámetros medios de los whiskers aumentaron con el aumento de temperatura de sinterización desde 1100-1400°C, la relación de forma fue de al menos 20:1.

En cuanto a la morfología de los mismos puede observarse que a 1100°C los whiskers son angulosos y de sección rectangular. Éstos presentan una tendencia a superponerse. Al aumentar la temperatura esta morfología va desencadenando paulatinamente en agujas redondeadas de mayor diámetro; posiblemente los primeros whiskers superpuestos sinterizan en whiskers de mayor grosor.

La relación de aspecto disminuyó con el aumento de la sinterización con la temperatura.

Fue posible dilucidar también por imágenes SEM, la conversión incompleta del BA en las composiciones C1 y C2, observando granos de alúmina que es

coincidente con lo observado por difracción de rayos X.

### 4. Conclusiones

Se lograron estudiar las variables críticas del procesamiento del borato de aluminio (BA), pudiéndose establecer estrategias de procesamiento de materiales porosos ( $\approx 50\%$ ) cuya única fase cristalina es el  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ .

Se describió el comportamiento térmico (ATD-TG) y la conversión. Se lograron obtener materiales con las microestructura típica de whiskers de diámetros entre 0.5 y 1  $\mu\text{m}$  y una relación de forma mayor a 20:1, con interesantes potencialidades tecnológicas para la elaboración de materiales compuestos o refractarios.

### Referencias

- [1] H. Lührs, R. X. Fischer, H. Schneider. *Materials Research Bulletin* **47** (2012), 4031-4042.
- [2] C. Cheng, X.X. Ding, F.J. Shi, Y. Cheng, X.T. Huang, S.R. Qi, C. Tang. *Journal of Crystal Growth* **263** (2004), 600-604.
- [3] M. F. Gazulla, M.P. Gomez, M. Orduña, G. Silva. *Bol. Soc. Esp. Ceram* **44** (2005), 21-31.