



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

---

***Tesis presentada para optar al grado de Doctor de la  
Facultad de Ciencias Exactas***

**PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES  
CERÁMICOS REFRACTARIOS DEL SISTEMA  $ZrO_2$ - $CaO$ - $MgO$ - $SiO_2$**

---

***Raúl Fernando Nicolás Booth***

***Directores: Dr. Esteban F. Aglietti***

***Ing. Liliana B. Garrido***

***Año: 2017***

*Dedicado a mi mamá*

## Agradecimientos

*Quiero agradecer a todas las personas me han ayudado en esta etapa de mi vida en especial a mis directores Liliana y Esteban por brindarme tanto afecto, darme la posibilidad de crecer como profesional y desearme siempre lo mejor desde el primer día que llegué al CETMIC.*

*Al Conicet por el financiamiento*

*A la Universidad Nacional del Chaco Austral por todo el apoyo recibido todos estos años.*

*A mi hermana y mi papá por bancarme siempre en todos los aspectos de mi vida, gracias, muchas gracias!*

*A Nora Okulik por el apoyo y el afecto de siempre.*

*A Carmen Baudín y Pilar Pena por haberme brindado todo su conocimiento y su ayuda durante mi estancia en el Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC-ICV).*

*A Abilio Silva por los ensayos de desgaste*

*A mi compañera de la vida Patry por haberme hecho el aguante tantos años gracias por estar a mi lado.*

*A Nieves Garzón por haberme brindado toda su ayuda durante mi estancia en Madrid. Mil gracias Nieves, tu trato tan maternal quedará por siempre en mis recuerdos*

*A mis eternos amigos de la guitarra y de toda la vida, Leo y Vinchu*

*A mi primo Ezequiel por el afecto y la amistad de siempre*

*A Mati Stabile por las innumerables veces que me ha brindado su ayuda en diversos estudios.*

*A todos mis compañeros y a todo el personal del Cetmic, gracias por el afecto y la buena onda de siempre.*

## RESUMEN

En la presente tesis doctoral se han desarrollado materiales cerámicos refractarios de  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$  incluyendo “fases adicionales” tales como circónia cúbica, merwinita y monticellita cuyas proporciones varían según el tipo de mezcla de origen y temperatura de sinterizado. Los cerámicos se obtuvieron a partir de sinterización reactiva de mezclas de dolomita y  $\text{ZrO}_2$ . Puesto que la dolomita, es un mineral abundante en nuestro país y no muy utilizado, los materiales podrían obtenerse a bajo costo. En este estudio, se utilizaron dos muestras de dolomitas nacionales provenientes de las zonas de Zapala, (Neuquén) y de Olavarría (Buenos Aires), la diferencia principal que presentan entre sí, es su grado de pureza. Asimismo, se emplearon dos tipos de  $\text{ZrO}_2$  en fase monoclinica ( $m\text{-ZrO}_2$ ), cuyas diferencias radican en el grado de pureza (principalmente el contenido de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), como así también en el tamaño inicial de partícula. Esto hace que los cerámicos obtenidos presenten diferencias muy marcadas. La presencia de las impurezas mencionadas juega un rol fundamental en el diseño y desarrollo del refractario en cuestión y por eso en varios capítulos se estudia en detalle el sistema cuaternario  $\text{ZrO}_2\text{-CaO-MgO-SiO}_2$  con el objeto de entender debidamente la reacción de formación de los compuestos que se obtienen entre dolomita y  $\text{ZrO}_2$ , y el efecto que producen las impurezas.

En el primer capítulo se incluye una introducción general relacionada con los conceptos y definiciones acerca de lo que es un cerámico refractario y los requerimientos que se buscan en él. Asimismo, se hace una revisión bibliográfica de los tipos de refractarios más usados en los hornos de cemento, los problemas que genera los refractarios con cromo, y los nuevos materiales que se desarrollaron hasta la actualidad, los cuales se denominan amigables con el medio ambiente. De allí, surge como una solución posible el uso de refractarios de  $\text{MgO-CaZrO}_3$ , para los que se mencionan algunos métodos de obtención y entre ellos el de sinterización reactiva de dolomita y  $\text{ZrO}_2$  que es el usado en el presente estudio.

En el capítulo 2 se hace una descripción general de los materiales de partida y de las técnicas aplicadas tanto en la caracterización de las materias primas como así también de los cerámicos obtenidos. Además, se detallan los métodos usados para la evaluación de propiedades físicas, elásticas y mecánicas de los cerámicos en cuestión.

En el capítulo 3 se presentan los resultados de la caracterización realizada a las materias primas utilizadas en la formulación de los cerámicos, utilizando diversas técnicas tales como: análisis químico mediante Fluorescencia de rayos X, análisis mineralógico mediante difracción de Rayos X (cabe mencionar que esta técnica también se utilizó para la determinación de las fases obtenidas en los cerámicos), estudio macro y microestructural a través de microscopía óptica de luz reflejada (MOLR), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica (AFM) para el análisis de desgaste. A los materiales de partida también se les

determinó la distribución de tamaño de partícula inicial (DTP) y el comportamiento junto con las transformaciones térmicas se analizaron por análisis termogravimétrico (ATD-TG). Asimismo, se muestra la ruta de procesamiento y se ubican las composiciones en los diagramas de equilibrios de fases. Teniendo esto como base, se determinan las fases esperadas en los cerámicos como así también la posible formación de fases líquidas.

En el capítulo 4 se considera la preparación de cerámicos de  $\text{CaZrO}_3$ -MgO-fase adicional a partir sinterización reactiva de dos mezclas equimolares constituidas de dolomita DB y DN con m- $\text{ZrO}_2$  electrofundida, ambas con elevado tamaño de partícula inicial (denominadas  $\text{DB}_g\text{Z}_g$  y  $\text{DN}_g\text{Z}_g$ ). El estudio comprende: análisis térmico por ATD-TG, dilatometría a velocidad de calentamiento constante, identificación de fases presentes por DRX, cuantificación de las mismas por el método de Rietveld, estudio microestructural por MEB-EDS, determinación de propiedades mecánicas (módulo de Young dinámico) y de ruptura por flexión (MOR), medidas de densidad y propiedades texturales por porosimetría de intrusión de mercurio. Finalmente, se realizan comparaciones entre las propiedades de los diversos cerámicos originados con las diferentes dolomitas tales como densidad, porosidad, composición de fases presentes, microestructura y propiedades mecánicas cuyos resultados se destacan en las conclusiones parciales.

El capítulo 5 presenta el mismo orden de análisis que el capítulo 4 sólo que en este caso la m- $\text{ZrO}_2$  obtenida por electrofusión fue sustituida por una m- $\text{ZrO}_2$  de grado analítico con un tamaño de partícula submicrónico. Igualmente, se aplican las mismas técnicas para la caracterización de ambas mezclas de partida, el procesamiento de los cerámicos y su caracterización. Asimismo, se llevan a cabo las comparaciones que nuevamente revelan las diferencias entre los cerámicos obtenidos.

En el capítulo 6 se estudia el desarrollo de materiales cerámicos densos de  $\text{CaZrO}_3$ -MgO-fase adicional, por reacción sinterización partiendo de las mezclas de dolomitas DB y DN con m- $\text{ZrO}_2$  de origen comercial con tamaño submicrónico y de elevada pureza, en este caso sometidas a una molienda intensiva. Estos materiales se procesaron y se analizaron parcialmente durante una estadía en el ICV (Instituto de Cerámica y Vidrio) de Madrid, luego se completó su caracterización en el CETMIC. A priori, las mezclas se sometieron a un proceso de molienda de alta energía utilizando un molino de atrición por diferentes tiempos, determinando a intervalos de 1 h la variación de su granulometría. Los compactos en verde se sinterizaron a 1350, 1400 y 1450 °C y se determinó la influencia de la temperatura de sinterizado. El objetivo principal fue encontrar un ciclo de cocción óptimo que permitiese alcanzar la reacción completa entre dolomita y  $\text{ZrO}_2$  y conseguir cerámicos de MgO- $\text{CaZrO}_3$ -fase adicional con altas densidades a temperaturas relativamente bajas. Por ello, se detalla el método utilizado para diseñar el ciclo térmico óptimo mediante la combinación de las técnicas de ATD/TG, dilatometría a velocidad de calentamiento constante (RCC) y dilatometría a velocidad de contracción constante (RCS). En

relación a las propiedades mecánicas, se evaluaron la dureza Vickers, resistencia a la compresión diametral y la probabilidad de falla por la distribución de Weibull. Finalmente, se realiza la comparación entre ambos materiales y se resume en las conclusiones parciales los logros alcanzados en este capítulo.

El capítulo 7 comprende la determinación de la resistencia al desgaste de los cerámicos obtenidos con las formulaciones descritas en el capítulo 6 donde se contrasta el comportamiento de los mismos en diferentes condiciones de ensayos, el estudio abarca la obtención de los coeficientes de fricción (COF), desgaste específico (k) y rugosidad junto con un completo análisis microestructural obtenido por MEB-EDS y AFM para el cálculo de rugosidad.

El capítulo 8 está referido a los ensayos y la determinación de la resistencia a la corrosión de estos cerámicos poniéndolos en contacto con un cemento típico a 1450°C. Se comparan ambos tipos de cerámicos, se analizan los mecanismos de ataque por clínquer aplicables a estos materiales de acuerdo con la bibliografía consultada, y se presentan conclusiones derivadas de dichos estudios.

En el capítulo 9 se establecen las conclusiones finales de la tesis.

## OBJETIVOS GENERALES

Desarrollar materiales cerámicos basados en  $\text{MgO-CaZrO}_3$  con elevada densidad a partir de la sinterización reactiva de la mezcla dolomita y  $m\text{-ZrO}_2$  con posibles aplicaciones en la industria del acero y cemento. Para ello es necesario determinar las propiedades estructurales, térmicas, mecánicas y la resistencia química de los materiales y establecer su potencial para aplicaciones estructurales. En la elaboración de estos materiales se usaron diferentes dolomitas nacionales de manera de contribuir al uso y desarrollo de nuestros recursos minerales.

## OBJETIVOS PARTICULARES

- Elaborar cerámicos refractarios de  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ -fase adicional a partir de la reacción- sinterización entre Dolomita (mineral natural) y  $m\text{-ZrO}_2$  con posible aplicación como refractarios en los hornos de cemento como así también procesos siderúrgicos en el que dichos materiales estén en contacto con escorias.
- Desarrollar materiales a partir de dolomitas de origen nacional y dos variedades  $\text{ZrO}_2$ .
- El empleo de una materia prima mineral como es la dolomita, que presenta una composición variable según su origen, para determinar el efecto de las impurezas presentes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , alcalinos, etc.)
- Estudiar la síntesis de circonato de calcio y otras fases del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-CaO-MgO-SiO}_2$  y su control textural y estructural.
- Caracterizar los materiales obtenidos desde el punto de vista de las fases formadas y la evolución de las propiedades texturales, microestructurales a través de DRX, ATD-TG, MEB, dilatometría y porosimetría.
- Establecer el método de procesamiento más adecuado para la obtención de un cerámico basado en  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$  incluyendo el ciclo térmico óptimo de modo que cumplan los requerimientos propios para la aplicación como material estructural.
- Correlacionar variables de microestructura con resistencia mecánica y evaluar los resultados alcanzados en cuanto a la optimización del comportamiento del cerámico como tal.
- Evaluar la resistencia al desgaste y también estudiar el comportamiento frente al ataque por cemento fundido (1400-1450 °C) utilizando un cemento Portland típico.

## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES/ REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>2</b>
1.1. Introducción .....	2
1.2. Refractarios en hornos de cemento .....	2
1.3. Refractarios amigables con el medioambiente .....	4
1.4. Dolomita: estructura, propiedades y uso en refractarios .....	5
1.5. Zirconia ( $ZrO_2$ ) .....	7
1.6. Materiales del sistema $ZrO_2$ -CaO-MgO-SiO <sub>2</sub> - Generalidades.....	9
1.7 Cerámicos de $CaZrO_3$ -MgO: Métodos de preparación .....	9
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>12</b>
<b>MATERIAS PRIMAS, TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y MÉTODOS</b> .....	<b>13</b>
2.1. Introducción .....	13
2. 2. Materias primas .....	13
2.2.1. Óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ).....	13
2.2.2 Dolomitas .....	13
2.2.2.1. Dolomita Buenos Aires (DB).....	14
2.2.2.2. Dolomita Neuquén (DN) .....	15
2.3. Técnicas experimentales y métodos de caracterización de las materias primas y materiales .....	15
2.3.1. Difracción de rayos X.....	15
2.3.2. Método de Rietveld para cuantificación de fases .....	17
2.3.3. Caracterización macro y microestructural .....	18
2.3.3.1. Microscopía óptica de luz reflejada (MOLR).....	19
2.3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB) Microanálisis mediante espectrómetro dispersivo de energía (EDS) .....	19
2.3.3.3. Preparación de las muestras .....	20
2.3.4. Método de Arquímedes para la medición de la densidad .....	21
2.3.5. Porosimetría de mercurio .....	22
2.3.6. Técnicas de análisis térmico.....	23



2.3.6.1	Análisis térmico diferencial (ATD) .....	23
2.3.7.2.	Análisis termogravimétrico (ATG) .....	24
2.3.7.3.	Dilatometría .....	24
2.3.8.	Medición de la distribución de tamaños de partícula .....	25
2.3.9.	Medida de la superficie específica (BET) .....	26
2.3.10.	Ensayos mecánicos .....	27
2.3.10.1.	Módulo de elasticidad dinámico (E) .....	27
2.3.10.2.	Dureza Vickers (Hv) .....	29
2.3.10.4.	Compresión diametral .....	30
2.3.10.5.	Desgaste .....	31
2.3.11	Ensayos de corrosión .....	34
2.4.	Método de procesamiento de los materiales .....	34
2.4.1.	Mezclado y homogenización .....	34
2.4.2.	Molienda por atrición .....	35
2.4.3.	Prensado uniaxial .....	35
2.4.4.	Sinterización .....	36
2.4.4.1.	Sinterización a velocidad de contracción constante .....	37
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>		<b>39</b>
<b>CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS .....</b>		<b>40</b>
3.1	Introducción .....	40
3.2	Caracterización de las materias primas .....	40
3.2.1.	ZrO <sub>2</sub> electrofundida (Yellow zirconia, Shandong Gaoha, Refractories Technology Co Ltd) .....	40
3.2.1.1	Análisis químico .....	40
3.2.1.2	Fases cristalinas-DRX .....	41
3.2.1.3	Microestructura (MEB-EDS) .....	41
3.2.1.5	Análisis térmico por ATD-TG .....	43
3.2.2	Caracterización de la m-ZrO <sub>2</sub> grado analítico (Saint Gobain-Zir Pro) .....	44
3.2.2.1	Análisis químico .....	44
3.2.2.2	Fases cristalinas (DRX) .....	44
3.2.2.5	Análisis térmico (ATD-TG) .....	46
3.2.3.	Dolomita Buenos Aires (DB) .....	46
3.2.3.2	Análisis químico .....	48
3.2.3.4.	Distribución de tamaños de partícula (DTP) y superficie específica .....	49
3.2.3.5.	Microestructura (MEB) .....	50
3.2.3.6.	Análisis térmico (ATD-TG) .....	51
3.2.4.	Dolomita Neuquén (DN) .....	52
3.2.4.1.	Descripción megascópica/ mineralógica por microscopía .....	52
3.2.4.2.	Análisis Químico .....	54
3.2.4.3	Fases cristalinas (DRX) .....	54
3.2.4.4	Distribución de tamaño de partícula (DTP) y superficie específica .....	54
3.2.4.3.	Análisis térmico (ATD-TG) .....	55
3.3.	Materiales estudiados: descripción y formulación de las mezclas, ubicación en el diagrama de equilibrio y fases esperadas .....	56

3.3.1. Ubicación de las composiciones en el sistema $ZrO_2$ -CaO-MgO .....	57
3.3.1.1 Sistema $ZrO_2$ -CaO-MgO .....	58
3.4. Conclusiones parciales.....	61
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>62</b>
<b>ESTUDIO DE LAS MEZCLAS <math>DB_gZ_g</math> Y <math>DN_gZ_g</math> – BAJA MOLIENDA .....</b>	<b>63</b>
4.1. Introducción .....	63
4.2. Cerámicos de $CaZrO_3$ -MgO obtenidos a partir de dolomita DB y $ZrO_2$ electrofundida ( $DB_gZ_g$ ).....	63
4.2.1. Distribución de tamaño de partícula (DTP) .....	63
4.2.2. Análisis Térmico (ATD-TG).....	64
4.2.3. Dilatometría y curva de densificación dinámica .....	65
4.2.4. Fases cristalinas presentes en los cerámicos .....	67
4.2.5. Cuantificación de las fases y evolución con la temperatura de sinterizado.....	69
4.2.6. Análisis microestructural.....	70
4.2.7. Densidad aparente y porosidad total .....	73
4.2.8. Porosimetría por mercurio .....	74
4.2.9. Caracterización mecánica.....	74
4.2.9.1. Resistencia mecánica de los cerámicos- Módulo de Elasticidad .....	75
4.2.9.2 Módulo de flexión (MOR) .....	77
4.3 Cerámicos de $CaZrO_3$ - MgO obtenidos a partir de dolomita DN y $ZrO_2$ electrofundida ( $DN_gZ_g$ ).....	78
4.3.1 Distribución de tamaño de partícula (DTP) .....	78
4.3.2 Analisis Térmico Diferencial (ATD/TG).....	78
4.3.3 Dilatometría.Curva de densidad dinámica.....	79
4.3.4. Fases cristalinas presentes en los cerámicos (DRX) .....	80
4.3.5. Cuantificación de las fases y evolución con la temperatura de sinterizado.....	81
4.3.6. Análisis microestructural.....	83
4.3.7. Densidad aparente y porosidad total .....	87
4.3.8 Porosimetría por mercurio.....	88
4.3.9 Caracterización mecánica.....	89
4.3.9.1 Módulo de elasticidad dinámico .....	89
4.3.9.2 Módulo de ruptura a la flexión (MOR) .....	90
4.4 Análisis de resultados. Comparación entre propiedades de ambos materiales. ....	90
4.6 Conclusiones parciales.....	96
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>98</b>
<b>ESTUDIO DE LAS MEZCLAS <math>DB_gZ_f</math> Y <math>DN_gZ_f</math> - BAJA MOLIENDA.....</b>	<b>99</b>
5.1 Introducción .....	99

<b>5.2 Cerámicos de CaZrO<sub>3</sub>-MgO obtenidos a partir de dolomita DB (baja molienda) y m-ZrO<sub>2</sub> pura (DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>).....</b>	<b>99</b>
5.2.1 Distribución de tamaño de partícula de la mezcla .....	99
5.2.2 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG).....	100
5.2.3 Dilatometría y curva de densificación dinámica .....	101
5.2.4 Fases cristalinas presentes en los cerámicos - Efecto del aumento de la temperatura de sinterizado .....	102
5.2.5 Cuantificación de las fases y evolución con la temperatura de sinterizado .....	103
5.2.6 Microestructura .....	105
5.2.7 Densidad aparente y porosidad total.....	110
5.2.8 Porosimetría por mercurio.....	110
5.2.9 Propiedades mecánicas .....	111
5.2.9.1 Módulo de elasticidad dinámico.....	111
5.2.9.2 Módulo de ruptura a la flexión (MOR) .....	112
<b>5.3 Cerámicos de CaZrO<sub>3</sub>-MgO obtenidos a partir de dolomita DN y m-ZrO<sub>2</sub> pura (DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>).....</b>	<b>113</b>
5.3.1 Distribución de tamaño de partícula de la mezcla .....	113
5.3.2 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG).....	113
5.3.3 Dilatometría y curva de densificación .....	114
5.3.4 Fases cristalinas presentes en los cerámicos- Efecto del aumento de la temperatura de sinterizado .....	115
5.3.4.2 Cuantificación y evolución de las fases .....	116
5.3.5 Microestructura .....	117
5.3.6 Densidad aparente y porosidad total.....	120
5.3.7 Porosimetría de mercurio .....	121
5.3.8 Propiedades mecánicas .....	122
5.3.8.1 Módulo de elasticidad dinámico.....	122
<b>5.4 Análisis de resultados. Comparación entre propiedades de ambos materiales DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> y DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> .....</b>	<b>124</b>
<b>5.5. Conclusiones parciales.....</b>	<b>129</b>
 <b>CAPÍTULO 6 .....</b>	 <b>131</b>
 <b>CERÁMICOS DENSOS DEL SISTEMA CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> .....</b>	 <b>132</b>
6.1 Introducción .....	132
6.2. Cerámicos obtenidos a partir de mezclas molidas de dolomitas DB y DN con ZrO <sub>2</sub> pura .	133
6.2.1. Efecto de la molienda en las propiedades (DTP, DRX) .....	133
6.2.2 Compactación, ATD/TG, dilatometría, curva de densificación y diseño de ciclo térmico .....	134
6.2.3 Efecto de la temperatura de sinterizado en fases cristalinas formadas, microestructura y densificación de los materiales compuestos .....	141
6.2.3.1 Análisis de las fases presentes por DRX en ambos cerámicos .....	141
6.2.3.2.1 Microestructura de los cerámicos DB <sub>f</sub> Z <sub>f</sub> y DN <sub>f</sub> Z <sub>f</sub> .....	146
6.2.3.2.2 Análisis microestructural de las mezclas DN <sub>f</sub> Z <sub>f</sub> .....	152
6.2.3.3 Densidad y porosidad .....	156

6.3 Propiedades mecánicas.....	156
6.3.1 Dureza Vickers .....	156
6.3.2 Compresión diametral y distribución de Weibull .....	157
6.4 Análisis de resultados: Comparación entre propiedades de materiales obtenidos con DB <sub>f</sub> Z <sub>f</sub> y DN <sub>f</sub> Z <sub>f</sub> .....	159
6.4.1 Proceso de reacción sinterización .....	160
6.4.2 Fases y microestructura.....	160
6.4.3 Propiedades mecánicas .....	164
6.5 Conclusiones parciales.....	166

## **CAPÍTULO 7..... 167**

### **ESTUDIO DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE DE LOS MATERIALES DENSOS DE CaZrO<sub>3</sub>-MgO..... 168**

7.1 Introducción .....	168
7.2 Desgaste por deslizamiento de materiales compuestos del sistema ZrO <sub>2</sub> , MgO-CaZrO <sub>3</sub> usando contrapartes de acero y ZrO <sub>2</sub> .....	168
7.2.1 Rugosidad media y perfiles de altura .....	168
7.2.2. Coeficiente de fricción COF .....	171
7.2.3 Desgaste específico (k) .....	172
7.2.4 Microestructura .....	173
7.2.4.1 Análisis microestructural muestra DB <sub>f</sub> Z <sub>f</sub> .....	174
7.2.4.2 Análisis microestructural DN <sub>f</sub> Z <sub>f</sub> .....	177
7.3 Análisis de resultados.....	180
7.3.1 Coeficiente de fricción (COF), desgaste específico (k), rugosidad y velocidad de deslizamiento para ambos cerámicos.....	180
7.3.2 Comparación del análisis microestructural de los cerámicos DB <sub>f</sub> Z <sub>f</sub> y DN <sub>f</sub> Z <sub>f</sub> .....	181
7.4 Conclusiones .....	182

## **CAPÍTULO 8..... 184**

### **ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE CERÁMICOS DENSOS DE CaZrO<sub>3</sub>-MgO FRENTE AL ATAQUE POR CLINQUER DE CEMENTO..... 185**

8.1 Introducción .....	185
8.2 Clínquer de cemento: definición, composición química, reacciones dentro del horno rotatorio.....	186
8.3 Métodos de ensayos de corrosión por clínquer de cemento aplicados a los cerámicos formulados y sinterizados a 1450°C-2 h.....	187
8.4. Ensayo dinámico.....	190
8.5 Ensayo estático .....	192

8.5.1. Análisis macro estructural de la zona de reacción- par cemento/ $DB_iZ_f$ .....	193
8.5.2. Análisis por microscopia de barrido electrónico (MEB) .....	193
8.6.1 Análisis macro de la zona de reacción en el par cemento/matriz $DN_fZ_f$ .....	195
8.6.2 Análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	196
8.7 Discusión, Interacción de los cerámicos $DB_iZ_f$ y $DN_iZ_f$ con el clínquer de cemento .....	199
8.8 Conclusiones parciales .....	202
<b>CAPÍTULO 9 .....</b>	<b>203</b>
<b>CONCLUSIONES FINALES DE LA TESIS .....</b>	<b>204</b>
<b>GLOSARIO DE ABREVIATURAS Y NOMENCLATURAS .....</b>	<b>209</b>
<b>ANEXO .....</b>	<b>211</b>
Estudio del efecto del aumento del contenido relativo de dolomita en las mezclas $DB_gZ_g$ . .....	211
Efecto del aumento del contenido relativo de dolomita en las mezclas $DB_gZ_f$ y $DN_gZ_f$ .....	212
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>214</b>

## ***CAPÍTULO 1***

## INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES/ REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 1.1. Introducción

Los materiales refractarios son cerámicos diseñados para soportar una gran variedad de condiciones severas de servicio incluyendo altas temperaturas, líquidos y gases corrosivos, abrasión, esfuerzos mecánicos y térmicos. Los mismos son empleados por una amplia gama de industrias siendo las más importantes la metalúrgica, la del cemento y la del vidrio. Estos materiales son reemplazados cuando han alcanzado su tiempo de vida útil, por nuevos refractarios. En la mayoría de los casos, los usados se remueven y se disponen o confinan de acuerdo a ciertas normas aplicables (Bender y col. 1987). Desde el punto de vista tecnológico el desarrollo de refractarios es de tal interés que en Estados Unidos (uno de los mayores consumidores a nivel mundial), desde 1979 se los reconoce como materiales estratégicos.

El mayor consumidor de materiales refractario a nivel mundial es la industria del hierro y del acero con 65% de la producción total. Las industrias del vidrio, cemento y productos cerámicos consumen cada una el 8% de la producción total de refractarios.

En Argentina, datos obtenidos por ALAFAR para el año 2014 nos muestran que el consumo de refractarios básicos usados en las diferentes tipos de industrias fue de 29000 toneladas métricas (t). La principal característica a tener en cuenta es que de la cantidad consumida, el 95 % de las materias primas empleadas para su fabricación es importada. Este dato no es menor puesto que los refractarios básicos están hechos principalmente de dolomita y magnesita (MgO).

### 1.2. Refractarios en hornos de cemento

La industria del cemento es una industria estratégica debido a la demanda que genera la construcción y la obra pública. Actualmente los hornos de clinquerización de cemento se utilizan también para incinerar residuos contaminantes (cauchos, orgánicos de composición variada). Por lo tanto los refractarios utilizados en esta zona también deben ser capaces de resistir el ataque de agentes corrosivos procedentes de los productos de desecho incinerado en estos tipos de hornos.

En la síntesis del clinquer de cemento se utilizan como materias primas: calizas, arcillas y otros componentes que aportan alúmina y sílice. Las reacciones que tienen lugar entre las materias primas en el horno de clinquerización son muy complejas e involucran de forma muy activa al revestimiento refractario. Estas reacciones tienen lugar a temperaturas cercanas a 1450°C.

El desarrollo de los revestimientos refractarios para los hornos de cemento está estrechamente ligado al desarrollo de los hornos rotatorios. En los años 20 los hornos de cemento eran pequeños y su carga térmica específica era pequeña. Por lo tanto se podían utilizar ladrillos silicoaluminosos o de alta alúmina incluso en las

zonas calientes. El desarrollo de tecnologías más avanzadas para la producción del cemento estuvo acompañado de hornos de mayor tamaño en los cuales la carga térmica sobre el revestimiento del horno era cada vez mayor, lo que hizo necesario el desarrollo de nuevos refractarios capaces de soportar el aumento de las cargas térmicas. En este caso el problema fue resuelto introduciendo refractarios básicos basados en magnesia (Lee y col. 1998) (Sadik y col. 2016):

Los materiales de magnesia con segundas fases de silicato tienen un elevado coeficiente de dilatación y una baja resistencia al descascarado (spalling). El comportamiento a altas temperaturas de estos materiales depende del contenido absoluto de fase líquida y de su distribución entre las fases sólidas. Estas fases líquidas tienden a mojar los granos de periclasa (MgO) creando una película entre ellos que a modo de lubricante, facilita el deslizamiento intergranular dando lugar a la deformación del material a altas temperaturas.

Este problema fue resuelto al adicionar a estas mezclas óxido de cromo, de este modo se mejora entre otras propiedades las resistencia al choque térmico. Cuando se agrega al óxido de magnesio una cantidad mayor al 15 % de  $Cr_2O_3$ , entre los granos de periclasa se forman puentes de espinela ( $Cr_2O_3 + MgO = MgCr_2O_4$ ). Estos puentes dan lugar a uniones sólido-sólido entre granos de MgO-fase espinela o espinela-espinela. Dichos puentes refuerzan las propiedades mecánicas a alta temperatura de los materiales en cuestión y también mejoran su resistencia al ataque por escorias y clínquer fundido. Por otra parte la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de la fase espinela ( $MgCr_2O_4$ ) y la fase mayoritaria periclasa dan lugar a un sistema de microgrietas lo cual genera una disminución notable en el módulo de elasticidad trayendo como consecuencia un aumento significativo en la elasticidad del ladrillo refractario sin disminuir su resistencia mecánica.

El desgaste de los materiales refractarios de magnesia -espinela de cromo, en la zona de clínquerización de los hornos rotativos de cemento, se produce por diversas causas. Entre ellas merecen especial atención la abrasión física y el ataque químico por el clínquer fundido así como las tensiones termomecánicas originadas por el funcionamiento del horno (Wang y col. 2009, Jiang y col. 2015) .

Los materiales de magnesia-cromo presentan un comportamiento elastoplástico frente a tensiones mecánicas, lo que da lugar a una eliminación de tensiones sin formación de grietas al ser sometidos a tensiones mecánicas durante el calentamiento o por deformaciones de la carcasa del horno en servicio. Así pues, estos materiales se comportan de un modo aceptable frente a los requerimientos termomecánicos y la abrasión física, pero son fuertemente atacados por el clínquer de cemento utilizado en las construcciones esto se debe a la incompatibilidad entre la espinela de cromo con el silicato tricálcico y cal que forman parte del cemento. La fase espinela de cromo reacciona con estas fases formando cromita de calcio, la cual junto con las fases citadas forman compuestos de bajos puntos de fusión lo que facilita el ataque adicional por cloruros, sulfatos y álcalis presentes en el clínquer fundido (Jiang y col. 2015). Durante estas reacciones una parte del cromo trivalente,



no tóxico, no cancerígeno e insoluble se transforma en cromo hexavalente soluble y cancerígeno. La concentración de cromatos alcalinos solubles en los residuos de estos materiales una vez utilizados puede llegar a presentar valores de hasta un 0,4% en peso, pudiendo alcanzar en aquellos residuos procedentes de la zona en contacto con la carcasa metálica del horno valores cercanos al 8 % en peso (Galicia 2001).

Los controles medioambientales y las normas que regulan la salud laboral han llegado en algunos casos a evitar el consumo de refractarios de magnesia conteniendo cromo. La Agencia de Protección Medioambiental EPA, (Estados Unidos) limita de forma muy severa la manipulación de residuo con alto contenido de cromo, donde se estableció que residuos con concentraciones superiores a 5ml/l deben ser considerados peligrosos y debido a esto en la actualidad los materiales de magnesia cromo en países desarrollados están prácticamente fuera del mercado.

### **1.3. Refractarios amigables con el medioambiente**

En la actualidad los refractarios libres de cromo más estudiados y promisorios para ser usados en hornos de fabricación de clínquer de cemento como así también en los hornos de procesos siderúrgicos son los de magnesia-espinela de aluminio ( $MgAl_2O_4$ ) y de dolomita (Liu y col. 2014, Lavat y col. 2015) .

Si bien los refractarios de magnesia-espinela presentan poca solubilidad en sulfatos alcalinos (atmósfera presente en los hornos de clínquerización), este sistema al igual que en el caso de las espinelas de cromo, no es compatible con el silicato tricálcico ( $C_3S$ ) y la cal presente en el cemento (Bartha y col. 1999); esto permite la formación de fases líquidas a temperaturas cercanas a 1350°C. La formación de estos compuestos de bajo puntos de fusión facilitan el desgaste y la deformación en caliente del material en cuestión por lo que limitarían su uso en los hornos de producción de cemento.

Además de los materiales mencionados, en los últimos años se han desarrollado refractarios basados en nuevos sistemas tales como: magnesia-galaxita ( $MnO.Al_2O_3$ ), magnesia-hercinita ( $FeO.Al_2O_3$ ), magnesia-espinela-circonia, magnesia-circonia, magnesia-calcia-circona (Dávila del Toro 2009).

En trabajos anteriores (Galicia 2001, Rodríguez 2001) los autores describen los cambios térmicos y formación de fases que ocurren en materiales cerámicos hasta 1400 °C por reacción similar de dolomita con  $ZrSiO_4$  o  $ZrO_2$  como fuentes de Zr.

Todos estos materiales presentan nuevas y prometedoras alternativas para el desarrollo de cerámicos refractarios con uso potencial en la industria del acero y del cemento.

Tal como se mencionó precedentemente, en el estudio planteado en esta tesis se propone el uso de dolomitas procedentes de nuestro país como una contribución a la valoración y al uso eficiente de los minerales industriales de nuestra nación y más precisamente al uso de dolomitas nacionales para la fabricación de cerámicos

refractarios básicos pertenecientes al sistema MgO-CaO-ZrO<sub>2</sub>. En ese sentido, existen en la actualidad pocos antecedentes sobre mezclas formuladas a partir de dolomitas argentinas y m-ZrO<sub>2</sub>, composición estudiada en la presente tesis.

#### 1.4. Dolomita: estructura, propiedades y uso en refractarios

La dolomita es un mineral compuesto de carbonato de calcio y magnesio [CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], se denomina de esa forma en honor a su descubridor, el geólogo francés Déodat Gratet de Dolomieu. Se produce por una sustitución de intercambio iónico del calcio por magnesio en la roca caliza (CaCO<sub>3</sub>).

Como toda roca carbonatada, raramente son puras (monominerales), por lo que forman una serie de transición continua con las calizas, de manera que es posible encontrar cualquier relación Ca/Mg entre los términos de la calcita CaCO<sub>3</sub> y la dolomita CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (De Aza 1997).

Su densidad es de 2.86 g/cm<sup>3</sup> (Obregón y col. 2011) y su coeficiente de dilatación térmica ( $\alpha$  25-1000) es de  $3.2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (Fei 1995).

La estructura cristalina de la dolomita tiene simetría hexagonal (romboédrica, grupo espacial R3) es similar a la estructura de una calcita en la que las capas pares de calcio se sustituyen por capas de magnesio (Navrotsky y col. 1977).

De manera mas simple se puede ver como una serie de láminas alternadas de periodicidad Ca<sup>+2</sup>-CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> Mg<sup>+2</sup>- CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> ubicadas verticalmente al eje c.

Este alineamiento elimina el eje de simetría binario que intercepta los átomos de carbono en la estructura de la calcita.

Cada oxígeno del grupo carbonato se coordina con un calcio y un magnesio.

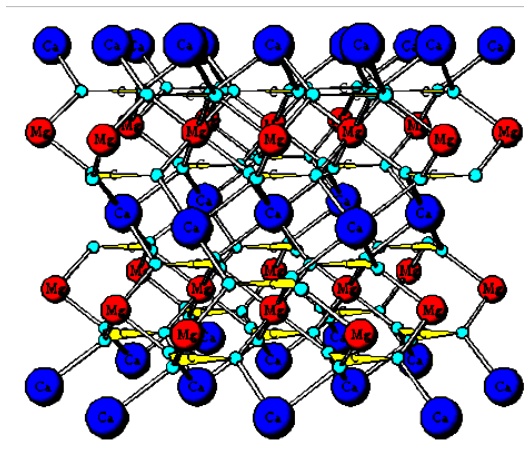


Fig. 1.1: Estructura cristalina de la dolomita

Los cationes están coordinados a seis oxígenos, cada uno da un grupo carbonato diferente.

En el grupo CO<sub>3</sub>, la distancia C-O, los ángulos C-O-C y la distancia O-O es consistente con la calcita, magnesita, y otros carbonatos romboédricos. La distancia mínima del átomo de oxígeno es de 0.018 Å (Effenberger y col. 1981).

La dolomita tiene innumerables aplicaciones industriales, desde los áridos para la construcción hasta la industria química básica, incluso se usa como roca ornamental (mármoles dolomíticos), en la fabricación de materiales cerámicos, vidrios, pinturas, cargas blancas, refractarios, fundentes siderúrgicos y como corrector de acidez en los suelos agrícolas (De Aza 1997, González-Barros y col. 1997).

Las especificaciones del mineral dependen del uso al que se destinen. En general se encuentran como impurezas sílice, óxido de hierro, y alúmina.

La dolomita cruda se consume normalmente molida. Las especificaciones industriales de la dolomita cruda se refieren por lo general al índice de blancura, composición y tamaño de grano. Se comercializa dolomita pulverizada, con distintos tamaño de partícula, y dolomita micronizada. La de más alto valor se obtiene por micronización, mediante un proceso complejo que exige varias etapas de trituración, molienda y separación granulométrica por cribado, ciclonado y filtrado.

La dolomita cruda se utiliza en la industria química, para la producción de cromatos y el refinado del azúcar. En la del vidrio, como estabilizante para disminuir la tendencia a la desvitrificación, en la industria cerámica, la dolomita en pequeñas cantidades actúa como fundente, y se usa también para la fabricación de fritas y esmaltes. En agricultura, se emplea para neutralizar suelos ácidos y como aporte de magnesio, como abrasivo, en el pulido de ciertos minerales.

Se distinguen otros productos comerciales como son: dolomita calcinada y dolomita calcinada a muerte, sinterizada o aglomerada.

La dolomita calcinada o cal dolomítica se produce en hornos verticales o rotatorios a una temperatura comprendida entre 600 y 900 °C. Es un material muy reactivo que se usa en siderurgia como fluidificante de escorias y para disminuir la agresividad de éstas sobre los refractarios básicos con que se recubren los hornos, en agricultura se usa como corrector de suelos y en la fabricación de celulosa, como aporte de magnesia. Para la obtención de magnesio metálico y en muchos otros procesos industriales.

La dolomita calcinada a muerte o dolomía sinterizada se produce por calcinación a temperaturas de 1600° a 1700°C durante el tiempo suficiente para que se formen cristales grandes de óxido de magnesio (periclasa) y de óxido de calcio.

La dolomía sinterizada se produce por doble calcinación, primero se calcina a baja temperatura (< 1000°C), después el producto se muele y peletiza y por último los pellets se calcinan a temperaturas > 1700 °C. La peletización facilita la sinterización.

Para este proceso se utiliza la mejor dolomita, en general con más de 39% de MgO y menos del 1% de impurezas.

La dolomita calcinada a muerte tiene unas especificaciones bastante estrictas, sobre todo respecto de los granos, tamaño de cristal, composición química y porosidad (Manning y col. 1995). La mayoría de la producción se destina a la fabricación de diversos tipos de refractarios básicos. A granel se utiliza en la solera de hornos eléctricos. En forma de ladrillos refractarios, alquitranados o aglomerados con resinas fenólicas, en acerías, cementeras, metalurgia del cobre y otras industrias de metalurgia no ferrosa.

Para aclarar los conceptos sobre la utilización del término dolomía, dolomita y doloma vamos a definirlos.

Dolomia: es la roca constituida mayoritariamente por carbonato doble de calcio y magnesio, que puede contener impurezas como sílice, alúmina y hierro.

Dolomita ( $CaMg(CO_3)_2$ ): es el mineral constituyente de rocas dolomíticas con un contenido teórico de 21,86 % en peso de MgO, 30,41 % de CaO y un 47,37 % de CO<sub>2</sub>.

Doloma (CaO.MgO): Es el material obtenido a partir de la dolomita mediante su calcinación a muerte o sinterización (~1700°C) para transformarlo en la forma más inerte, densa y estable posible.

El uso de dolomitas calcinadas (doloma) como refractario tiene como aspecto positivo el elevado punto de fusión ya que el eutéctico que presentan los óxidos que la forman, es superior a 2370 °C. En menor medida, el aspecto negativo principal que presenta es que los granos grandes de CaO resultantes del proceso de sinterización llevado a cabo, siguen siendo susceptibles a la hidratación. Esto representa un gran problema cuando el horno es enfriado hasta temperatura ambiente, por ejemplo al realizar tareas de mantenimiento, el contenido de humedad del aire hidrata con facilidad a estos refractarios produciendo la degradación completa del material. Por eso para no limitar su uso, es necesario que el CaO pueda reaccionar con otro óxido como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, etc y formar un compuesto que mantenga o mejore las propiedades requeridas para su uso (Ghosh y col. 2012, Lavat y col. 2015).

En este estudio emplearemos el término dolomita para referirnos a las dos materias primas utilizadas.

### **1.5. Zirconia (ZrO<sub>2</sub>)**

El elemento zirconio (Zr) se encuentra en la naturaleza en forma de óxido y como silicato. Se conocen tres óxidos de zirconio ZrO, ZrO<sub>2</sub> y ZrO<sub>3</sub> pero sólo el dióxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>), se encuentra como mineral natural conocido como baddeleyita (también se le conoce como zircita y brazilita). Este mineral contiene generalmente contaminantes tales como óxido de hafnio, sílica, óxido de hierro y titanio.

La baddeleyita (ZrO<sub>2</sub> monoclinica impura) originalmente fue extraída de los estados de Minas de Geraes y Sao Paulo, en Brasil. Sin embargo la fuente más común de obtención de la zirconia es el mineral zircón, compuesto de silicato de zirconio (ZrO<sub>2</sub>.SiO<sub>2</sub> o ZrSiO<sub>4</sub>) que existe en toda clase de rocas y del cual se encuentra gran cantidad en arenas de mar de playas ubicadas en Brasil, Florida, India, Sri Lanka, Australia y África Occidental. Por descomposición térmica y diversos tratamientos empleando productos químicos se obtiene ZrO<sub>2</sub> a partir del zircón (Ayala y col. 1990, Rodríguez 2001).

Los sistemas que contienen  $ZrO_2$  son de gran interés en el desarrollo de cerámicos refractarios, debido a las muy buenas características que posee entre ellas su alto punto de fusión (2700°C), alta densidad, buenas propiedades mecánicas, termomecánicas y muy buena resistencia al ataque químico.

La  $ZrO_2$  presenta tres estados polimórficos (Schmid 1987, Zender y col. 1990), desde temperatura ambiente hasta 1000°C aproximadamente se encuentra en su forma monoclinica, con una densidad de 5,56 g/cm<sup>3</sup>. Entre 1000 y 1200°C ocurre su primera transformación de fase pasando de monoclinica a tetragonal, este cambio va acompañado con una contracción de volumen cercana al 7%, la misma presenta una densidad de 6,10 g/cm<sup>3</sup>. Por encima de 2300°C existe una tercera fase con estructura cristalina cúbica estable la cual existe hasta su punto de fusión de 2700°C, la misma tiene una densidad similar a la tetragonal. Por otra parte a altas presiones y muy bajas temperaturas se reportó la presencia de una estructura ortorrómbica, aunque debido a estas condiciones extremas es difícil de formar y en consecuencia es poco conocida (Narváez-Semanate y col. 2007).

En la figura 1.1 se muestran las estructuras cristalinas de los tres estados polimorfos de la  $ZrO_2$ .

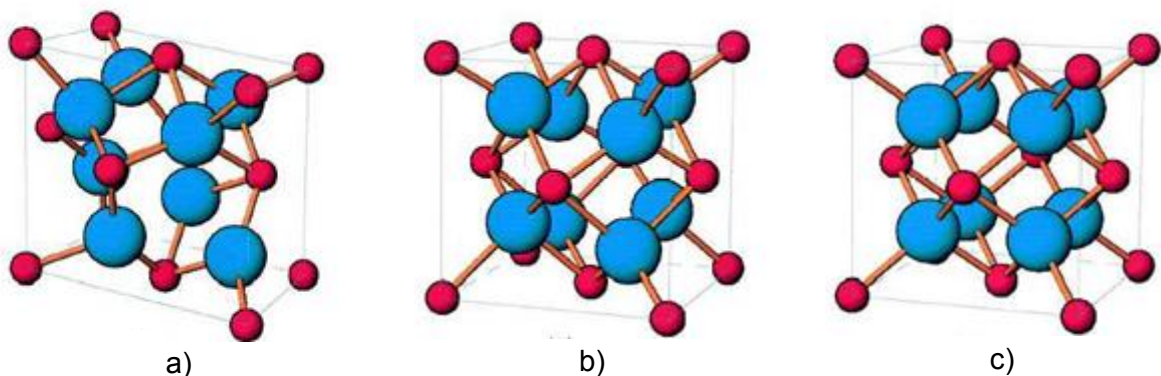


Fig. 1.2: Estructuras cristalinas de la  $ZrO_2$ : a) monoclinica, b) tetragonal, c) cúbica

Cabe mencionar que estos cambios de fases son reversibles durante el enfriamiento con presencia de histéresis. Sin embargo las variaciones de volúmenes causados por el polimorfismo que presenta este óxido, dificulta significativamente su uso durante la etapa de sinterización, por eso para que la  $ZrO_2$  pueda ser su usada a elevadas temperaturas, es conveniente que la misma este acompañada de óxidos como CaO, MgO e  $Y_2O_3$  que actúan como agentes estabilizantes. De esta manera se obtienen soluciones solidas estables de elevado punto de fusión permitiendo así su uso como cerámico refractario sin ningún inconveniente.

## 1.6. Materiales del sistema $ZrO_2$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> - Generalidades

Como se ha mencionado, los materiales pertenecientes al sistema MgO-CaO-ZrO<sub>2</sub> son candidatos promisorios para ser usados en la denominada zona caliente de los hornos de clinquerización y cucharas de colada. Estos materiales no sólo poseen elevada refractariedad y buenas propiedades mecánicas sino que también presentan un excelente comportamiento frente al ataque por corrosión (clinquer) y elevada resistencia al desgaste y al choque térmico, estas características los hacen propicios para su uso como cerámico refractario estructural.

La reacción entre zirconia y dolomita forma fases de MgO-CaZrO<sub>3</sub>-c-ZrO<sub>2</sub> y si la dolomita o zirconia están acompañadas de impurezas (principalmente sílice), entonces se forman fases minoritarias del tipo Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>, Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y CaMgSiO<sub>4</sub>. De modo que se pueden representar y diseñar materiales de MgO conteniendo CaZrO<sub>3</sub> como segunda fase sólida estable mediante el uso apropiado del sistema cuaternario MgO-CaO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Estudios previos realizados por (De Aza y col. 1974) a partir de los diagramas de equilibrio correspondientes al sistema cuaternario de estudio y varios subsistemas derivados de éste, pusieron de manifiesto que las fases formadas a partir de los óxidos que forman estos sistemas presentan elevada compatibilidad entre sí, las fases en cuestión son: MgO, CaZrO<sub>3</sub>, c-ZrO<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>, Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y CaMgSiO<sub>4</sub>.

Los distintos sistemas que surgen a partir de la combinación de las diversas fases recién mencionadas, presentan elevados puntos de fusión, como ejemplo podemos citar el punto de fusión invariante que se da en el sistema ZrO<sub>2</sub>-CaZrO<sub>3</sub>-MgO cercano a 1982°C (Lee y Moore 1998).

La ZrO<sub>2</sub> también es compatible con CaZrO<sub>3</sub> y MgO, la primera formación de líquido en el sistema ZrO<sub>2</sub>-CaZrO<sub>3</sub>-MgO se espera a que ocurra a elevada temperatura cercana a los 2000°C (Serena y col. 2004, Serena y col. 2005).

## 1.7 Cerámicos de CaZrO<sub>3</sub>-MgO: Métodos de preparación

Existen diversas maneras de obtener cerámicos de CaZrO<sub>3</sub>-MgO. La reacción en estado sólido a altas temperaturas de polvos de óxido de calcio y de magnesio con circonia constituye un método convencional para preparación de estos cerámicos refractarios (Durrani y col. 2013). Otros métodos de obtención que podemos mencionar son:

- Obtención de CaZrO<sub>3</sub> mediante el proceso sol-gel (Cardona Hernández y col. 2006).
- Molienda de alta energía de nanopartículas de zirconia y dolomita (Carretero y col. 2003)
- Sinterizado por microondas de compuestos de calcio como CaCO<sub>3</sub> o dolomita y ZrO<sub>2</sub> (Nath y col. 2008, Gutiérrez-Campos y col. 2010).

- Polvos de  $ZrO_2$ -Hidroxiapatita producidos por método de precipitación química (Silva y col. 2001).
- Sinterización reactiva de mezclas dolomita zirconia (Carretero y col. 2003, Sainz y col. 2004, Lavat y col. 2010).

La sinterización reactiva entre dolomita y zirconia representa la manera más sencilla de formar estas fases de interés y es el método que se utilizó en la presente tesis por su bajo costo . Se lleva a cabo a altas temperaturas según la siguiente reacción:



Las fases principales son MgO con un punto de fusión cercano a 2800 °C y  $CaZrO_3$  el cual posee una elevada refractariedad (~ 2340°C), alta densidad (4,6 g/cm<sup>3</sup>), buenas propiedades mecánicas y termomecánicas y un excelente comportamiento frente al ataque por corrosión de silicatos fundidos. En la tabla 1.1 se muestran algunas de las propiedades más relevantes de las fases presentes en el sistema de interés.

Tabla1.1: Propiedades más relevantes de las fases presentes en el sistema de interés

Propiedades	CaZrO <sub>3</sub>	MgO	CaO	m-ZrO <sub>2</sub>	c-ZrO <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	CaMgSiO <sub>4</sub>
Punto de fusión(°C)	~2360 <sup>(d)</sup>	~2800 <sup>(d)</sup>	2700		~2700 <sup>(b)</sup>	1475 <sup>(b,d)</sup>	1490 <sup>(b,d)</sup>
Dureza Vickers (GPa)	8.1-11	8.4-9.9 <sup>(a)</sup>			12 <sup>(f)</sup>	6* <sup>(h)</sup>	5.5* <sup>(i)</sup>
$\rho_t$ (g/cm <sup>3</sup> )	4.62 <sup>(a)</sup>	3.58 <sup>(a)</sup>			5.26 <sup>(a)</sup>	3.15 <sup>(g)</sup> -3.31 <sup>(a)</sup>	3.08 <sup>(c)</sup>
Módulo de Young (GPa)	224~231 <sup>(a)</sup>	270 <sup>(a)</sup>	180 <sup>(j, k)</sup>	257 <sup>(l)</sup>	218±3 <sup>(a)</sup>	116 <sup>(a)</sup>	51 <sup>(c)</sup>
Coefficiente de dilatación térmica ( $\alpha$ 25-1000x10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	7-10.4 <sup>(a)</sup>	13.5 <sup>(a)</sup>			10 <sup>(a)</sup>	7.4 <sup>(a)</sup>	10.76 <sup>(c)</sup>

\*Dureza Mohs

a):(Obregón y col. 2011), b): (Osborn y col. 1960), c):(Chen y col. 2008), d): (Serena y col. 2004), e): (Biggar y col. 1970), f): (Dahl y col. 2007), g): (Deer y col. 1986), h): (Rodríguez y col. 2004), i): (Deer y col. 1997), j): (Vuayaraghavan y col. 1972), k): (Hite y col. 1967), l): (Smith y col. 1964).

El coeficiente de dilatación del  $CaZrO_3$  reportado por varios autores se encuentra entre (7x10<sup>-6</sup>°C<sup>-1</sup> y 10 x10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> de 25 a 1000 °C), y aunque es considerablemente menor que el del MgO (entre 12,5x10<sup>-6</sup> y 13,5x10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>), su anisotropía es muy grande (Belmonte 2006, Cano y col. 2006, Obregón y col. 2011) . Por lo tanto, los esfuerzos residuales causados por el desajuste de dilatación entre las fases serían

beneficiosos debido a que podrían formarse microgrietas durante el enfriamiento en la etapa de sinterización dando como consecuencia un aumento en la tenacidad y aumento en la resistencia al choque térmico.



## ***CAPÍTULO 2***

## MATERIAS PRIMAS, TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y MÉTODOS

### 2.1. Introducción

Tal como fue mencionado anteriormente, el presente estudio está orientado a desarrollar cerámicos compuestos de  $MgO$ - $CaZrO_3$  basados en la reacción sinterización de  $ZrO_2$  y dolomita a elevadas temperaturas. Por lo que en primer lugar se realizó una detallada caracterización de las materias primas utilizadas y de los productos obtenidos. Puesto que estos materiales están principalmente destinados a su uso en la zona de sinterizado de hornos para cemento se realiza la evaluación estructural, un estudio de las propiedades físicas y químicas, microestructura y se evalúan las propiedades mecánicas, además de realizar pruebas de resistencia a la corrosión.

Este capítulo está referido a la descripción general de las materias primas utilizadas y las técnicas aplicadas para realizar la caracterización de las materias primas. Se incluye una descripción de las principales etapas del procesamiento seguido para la preparación de los materiales y de las técnicas aplicadas para la caracterización de los cerámicos obtenidos.

Por último se describen los métodos usados para la evaluación de propiedades físicas, elásticas y mecánicas de los cerámicos en estudio.

### 2. 2. Materias primas

#### 2.2.1. Óxido de zirconio ( $ZrO_2$ )

Se utilizaron dos tipos de  $ZrO_2$ , las cuales difieren principalmente en su grado de refinamiento y granulometría siendo una de ellas obtenida por electrofusión, de calidad industrial, con mayor contenido de impurezas que se conoce comercialmente como Yellow Zirconia, fabricada por Shandong Gaoha Refractories Technology Ltd. y la otra de alta pureza (grado analítico) procedente de la empresa Zir Pro-Saint Gobain. Ambas muestras corresponden a la fase monoclinica y son de origen chino. La composición química aportada por los fabricantes y los resultados de la caracterización se muestran en la capítulo 3.

#### 2.2.2 Dolomitas

En este estudio se utilizaron dos dolomitas procedentes de Argentina pero de distinto origen: una de ellas proviene de la provincia de Buenos Aires (Olavarria) denominada DB y otra es de la provincia de Neuquén (Zapala) denominada DN. Las muestras recibidas consisten en trozos de roca de pocos centímetros, y por cuarteo se seleccionaron dos muestras representativas.

En primer lugar, a fin de observar y diferenciar la mineralogía y textura original de las rocas se confeccionaron en el INREMI (UNLP) cortes delgados con los que se realizaron una descripción megascópica con lupa binocular y luego microscópica con un microscopio petro-calcográfico Nikon, con máquina fotográfica incorporada. Seguido de este estudio, las rocas fueron molidas utilizando un molino Herzog y tamizadas con malla 100 para el posterior conformado de piezas.

### **2.2.2.1. Dolomita Buenos Aires (DB)**

Las dolomitas explotadas en la provincia de Buenos Aires se localizan en yacimientos de las Sierras Septentrionales con importantes reservas y constituyen materias primas básicas para las industrias del cemento Portland y cal, cerámica, áridos para la construcción y como rocas ornamentales entre otros usos. Estos depósitos tienen como valor adicional su cercanía a los mayores centros de consumo del país y el gran desarrollo de infraestructura y servicios presentes en la región.

La extracción de dolomita en esta zona se inició hace varias décadas, con la producción de granulado grueso y fino, con destinos varios (siderurgia y cales magnesianas) y como piedra en bruto o bloques para la industria de la construcción (revestimiento). La producción de dolomita en bloque ha ido disminuyendo hasta su casi paralización, sin embargo la producción de dolomita triturada ha aumentado sustancialmente.

Desde el punto de vista productivo, los centros de mayor significación en la zona de Olavarría son: Loma Negra-Cerro Bayo, Sierras Bayas y Tres Lomas y en las proximidades de Villa Cacique (Barker). De estos sectores, las canteras ubicadas en la localidad de Sierras Bayas (La Teresa, El Progreso, Sierras Bayas, Cerro Largo, entre otras) y en La Providencia (Olavarría) son las más destacadas, algunas de ellas están en actividad.

Estratigráficamente se asignan a la Formación Villa Mónica del Grupo Sierras Bayas. Dicha unidad está constituida por una secuencia basal psamítica a conglomerádica depositada sobre el basamento alterado, y una superior dolomítica y pelítica. El espesor total de la Formación es variable, entre 50 y 70 m.

La secuencia carbonática está integrada por dolomías estromatolíticas y laminadas (con espesores variables: 36 a 52 m según la cantera), con intercalaciones muy delgadas de lutitas. La secuencia dolomítica está compuesta por un paquete basal estromatolítico, uno medio laminado y otro superior estromatolítico. Según Poiré (Poiré 1987), las dolomías son producto de procesos diagenéticos sobre la calcita magnesiánica original que formaba parte de las bioconstrucciones del litoral marino. Entre los estratos bioestromales se presentan capas de lutitas verdes, que reflejarían cambios abruptos del nivel del mar. El grado diagenético fue establecido a través de geoquímica de elementos mayoritarios e isótopos de C, O y Sr, y sugieren un enterramiento profundo (Messineo y col. 2004). Remata esta secuencia un fino paquete de pelitas y margas verdes y rojas ricas en hierro.

Los principales contaminantes son el contenido de cuarzo y de hierro, que regulan sus usos. El cuarzo puede variar entre el 1,7-2,3 % p/p en la parte media del manto, aumentando hacia las partes inferior y superior del mismo, alcanzando tenores mayores, entre 9-12% p/p.

### **2.2.2.2. Dolomita Neuquén (DN)**

Otra de las muestras estudiadas procede de la provincia de Neuquén. De acuerdo con estudios realizados sobre estas dolomías, la explotación se centraliza en una zona emplazada al este de la sierra de Vaca Muerta (a 50 km al norte de Zapala), reconociéndose por su importancia los sectores de Cerro Campana y Pampa de la Cueva. (Hugo y col. 2001)

Se trata de bancos dolomíticos de coloración gris claro a pardo amarillento, de aspecto masivo y espesor variable. La caliza dolomítica ha sido asignada a la Formación Huitrín (Cretácico inferior). Las reservas medidas en el área totalizan 8 Mt de dolomita con una ley en óxidos de manganeso entre 19 – 20% p/p y un tenor medio de 1,5% p/p SiO<sub>2</sub> (con máximos de 18% SiO<sub>2</sub>). Las reservas totales en los alrededores de esta zona se han estimado cercanas a las 120 Mt.

Según estos autores la dolomía de la zona de Zapala está integrada por “oolitas en una textura tipo grainstone”, el núcleo de las oolitas está compuesto por cuarzo, feldespato y sílice criptocristalina, y el cemento es micrítico. Actualmente una decena de canteras explotan en esta zona dolomías para elaboración de encalados y fertilización de suelo destinados en su mayoría a exportación.

## **2.3. Técnicas experimentales y métodos de caracterización de las materias primas y materiales**

### **2.3.1. Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X es una técnica de enorme utilidad en el campo de la ciencia de los materiales dado que permite identificar, cuantificar y caracterizar las fases cristalinas presentes en un sólido (Emmerich 1995, Bruni 2014).

Los cristales están conformados por átomos regularmente espaciados a distancias similares a la longitud de onda de esta radiación. Debido a esta propiedad cuando un haz de rayos X incide sobre los planos de un cristal, dos ondas en fase son dispersadas por los átomos del cristal en una dirección definida por el ángulo con respecto al plano hkl, es decir, los planos reticulares actúan como espejos de la radiación incidente. Los rayos X reflejados por dos planos sucesivos de la familia hkl sufren interferencia constructiva si la diferencia de camino de la radiación es un número entero de longitudes de onda, tal como lo define la ley de Bragg (Skoog y col. 1998):

$$2d_{hkl} * \text{sen}\theta = n\lambda \quad \text{ec. (2.1)}$$

Donde  $d_{hkl}$  es el espaciado interplanar,  $\theta$  es el ángulo de incidencia y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación. Las direcciones de difracción están determinadas solamente por la forma y tamaño del cristal y permiten caracterizar a cada sustancia.

En el diagrama de rayos X quedan definidos los picos correspondientes a cada una de las fases presentes en la muestra analizada con su posición ( $2\theta$ ) e intensidad. La intensidad de los picos se relaciona con la cantidad de cada fase presente y con la disposición de los átomos en la celda (unidad de la estructura cristalina).

La aplicación de esta técnica puede tener muchas otras finalidades algunas de ellas se mencionan a continuación:

- ✓ Determinación de la estructura cristalina
- ✓ Determinación de defectos y desorden cristalino
- ✓ Determinación de soluciones sólidas a través de la medida de los parámetros de red
- ✓ Medida del tamaño del cristal
- ✓ Identificación de fases y/o análisis mineralógico cualitativo
- ✓ Análisis cuantitativo de fases.

La identificación de las fases presentes se realiza comparando el difractograma obtenido experimentalmente con los almacenados en la base de datos "Powder Diffraction File" donde se encuentra compilada una vasta cantidad de difractogramas de diferentes de sustancias cristalinas. Otra manera posible de identificar las fases representadas en el difractograma es mediante el uso de programas de búsqueda, que a partir del difractograma obtenido y de un archivo de tarjetas PDF propio, permite identificar los picos presentes, siendo sin embargo fundamental el criterio del analista.

Procedimiento:

Las muestras en forma de polvo obtenido por molienda en Molino Herzog (< malla T 100), se analizaron por difracción de rayos X utilizando los difractómetros (Philips 3020 modelo PW 10 y Kristalloflex D-5000, Siemens, Alemania) con radiación  $K\alpha$ -Cu ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) y filtro de Ni a 35 kV y 40 mA. El barrido se realizó en el intervalo de  $2\theta$  desde  $10^\circ$  a  $80^\circ$  en pasos de  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ ) y 2 seg/paso.

Las fichas empleadas en la identificación de las fases presentes en los polvos de partida así como en los cerámicos sinterizados a distintas temperaturas son las que se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: Compuestos identificados por DRX en las distintas materias primas y mezclas usadas.

Fase	Abreviatura	Nº de ficha (PDF)	Calidad
Dolomita ( $CaMg(CO_3)_2$ )	D	360426	star
Óxido de circonio monoclínico (m- $ZrO_2$ )	m-Z	371484	star
Óxido de circonio cúbico (c- $ZrO_2$ )	c-Z	260341	star
Circón ( $ZrSiO_4$ )	ZS	060266	star
Óxido de calcio (CaO)	Ca	371497	star
Carbonato de calcio ( $CaCO_3$ )	CaC	050586	star
Hidróxido de calcio ( $Ca(OH)_2$ )	COH	441881	star
Periclasa (MgO)	Mg	711176	star
Circonato cálcico ( $CaZrO_3$ )	CZ	762401	star
SiO <sub>2</sub> (Cuarzo)	Q	461045	star
Merwinita $Ca_3Mg(SiO_4)_2$	Me	350591	star
Monticellita ( $CaMgSiO_4$ )	Mo	720458	calculada
Silicato dicalcico ( $Ca_2SiO_4$ )	C <sub>2</sub> S	310297	star
Larnita ( $Ca_2SiO_4$ )	C <sub>2</sub> S	330302	star
Silicato tricálcico ( $Ca_3SiO_5$ )	C <sub>3</sub> S <sub>5</sub>	310301	star
Espinela ( $MgAl_2O_4$ )	Sp	211152	star
Plagioclasa ( $NaCaAlSi_2O_7$ )	P	241063	indexada

### 2.3.2. Método de Rietveld para cuantificación de fases

El método consiste en ajustar punto a punto, las intensidades ( $y_{iobs}$ ) correspondientes al difractograma experimentales, con las calculadas ( $y_{ical}$ ) en base a un determinado modelo de estructura cristalina considerando efectos ópticos de difracción, factores instrumentales y otras características de la muestra. Los parámetros intervinientes en la ecuación del modelo utilizado son refinados hasta obtener el mejor ajuste de cuadrados mínimos para los  $y_i$  pertenecientes al difractograma. La cantidad a minimizar es el residual  $R_y$ , definido según la siguiente ecuación 2.2.

$$R_y = \sum w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2 \quad ec. (2.2)$$

El objetivo es efectuar refinamientos por cuadrados mínimos hasta que se consigue el mejor ajuste posible entre el difractograma experimental y uno calculado a partir de parámetros tales como estructura cristalina de las fases presentes, efectos ópticos de difracción, factores instrumentales y otras variables (Rendtorff Birrer 2009). El diagrama de difracción consta de valores de intensidad numéricos,  $y_i$  registrado para cada uno de los incrementos  $i$  del mismo (Rietveld 1969).

$$\text{Con el peso estadístico } w_i = 1/y_i^{ob} \quad ec. (2.3)$$

La sumatoria es sobre todos los puntos del diagrama de rayos X, con las intensidades calculadas aplicando la ecuación (2.4).

$$y_i^{cal} = \sum S_p \sum L_k / F_k / \varphi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad \text{ec. (2.4)}$$

Donde  $S_p$  es el factor de escala de la fase  $p$ ,  $K$  representa los índices de Miller para una reflexión de Bragg,  $L_K$  contiene los factores de Lorentz, Polarización y multiplicidad,  $\varphi_K$  es la función del perfil de la reflexión,  $P_K$  es la función de orientación preferencial,  $A$  es un factor de absorción,  $F_K$  es el factor de estructura de la  $K$ -ésima reflexión de Bragg e  $y_{bi}$  es la intensidad del fondo en el punto  $i$ .

El análisis cuantitativo se realiza a partir de los factores de escala refinados para cada fase (Si) de acuerdo con la siguiente ecuación

$$Wi = \frac{S_i(ZMV)_i/\tau_i}{\sum S_p(ZMV)_p/\tau_p} \quad \text{ec. (2.5)}$$

Donde:  $Wi$  es la fracción en peso de la fase  $i$ , la suma se extiende sobre todas las fases presentes y  $S_i$ ,  $Z_i$ ,  $M_i$ ,  $V_i$  y  $\tau_i$  son el factor de estructura, el número de moléculas por celda unidad, el peso molecular, el volumen de la celda y el factor de corrección por absorción másica de las partículas para la fase  $i$ , respectivamente.

Para realizar la cuantificación de las fases por el método de Rietveld, los difractogramas obtenidos tal como fue mencionado en el ítem 2.3.1 fueron analizados con el programa FULL-PROF versión 2014 (Rodríguez-Carvajal 1990).

Los datos cristalográficos de inicio para cada fase fueron extraídos de las tarjetas pdf correspondientes para cada fase o mineral presente. La secuencia de refinamiento se comenzó con el ajuste del corrimiento en  $2\theta$  por desplazamiento vertical de la muestra. Posteriormente se refinaron secuencialmente para cada fase: los factores de escala, las constantes de celda, los parámetros para el cálculo del ancho de altura mitad (FWHM), los coeficientes de la función de pico (pseudo Voight), y la orientación preferencial, con la función de March (McCusker y col. 1999, Altomare y col. 2001, Bid y col. 2002).

### 2.3.3. Caracterización macro y microestructural

Existen numerosos tipos de microscopios que pueden ser clasificados de forma genérica en ópticos y electrónicos. Con los microscopios ópticos se puede estudiar partículas de pocos micrómetros ( $1 \mu\text{m} = 10^4 \text{ \AA} = 10^{-3} \text{ mm}$ ) de diámetro con grandes aumentos. El límite se alcanza cuando el tamaño de partícula se aproxima a la longitud de onda de la luz visible, de  $0.4 \mu\text{m}$  a  $0.7 \mu\text{m}$ . Por lo tanto, para tamaños menores es necesario el uso de un microscopio electrónico.

### 2.3.3.1. Microscopia óptica de luz reflejada (MOLR)

Se usó esta técnica con el fin de examinar la superficie pulida de los distintos materiales que fueron sometidos al ataque por corrosión con el objetivo de observar en forma macroscópica la interfase clinquer/sustrato.

Mediante esta técnica se procedió a identificar las fases presentes por su color, forma, reflectividad y relieve.

La figura 2.1 muestra una imagen característica del microscopio utilizado para los ensayos realizados.



Fig. 2. 1: Microscopio óptico de luz reflejada (MOLR)

### 2.3.3.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB) Microanálisis mediante espectrómetro dispersivo de energía (EDS)

La MEB es una herramienta muy útil para realizar microanálisis de materiales orgánico e inorgánico en un amplio margen de aumentos. Complementa a la microscopia óptica en cuanto al estudio microestructural, al cubrir el rango comprendido entre  $1\mu\text{m}$  y los  $0,1\text{nm}$  que es la resolución de un microscopio electrónico de transmisión convencional.

Su fundamento está basado en que un haz de electrones energéticos interactúa con los átomos de la muestra, produce señales que pueden ser usadas para obtener información de diferente naturaleza en una microsonda o microscopio electrónico analítico.

Las señales de mayor interés en (M.E.B) son los electrones secundarios y los retrodispersados, ya que estos varían de acuerdo a las diferencias topográficas en la superficie.

La emisión de electrones secundarios está confinada a un volumen cercano al área de impacto del haz, permitiendo tomar imágenes de resolución relativamente alta.

La técnica EDS, habitualmente llamada microsonda electrónica, de radiación por bombardeo de electrones sobre la muestra, permite el análisis elemental y aporta



información sobre las composiciones cualitativa y cuantitativa en regiones tan pequeñas como una micra de diámetro de la muestra.

El primer paso en el análisis de una muestra desconocida es la identificación de los elementos presentes (análisis cualitativo), ya que el análisis cuantitativo carece de significado si los constituyentes de la muestra han sido identificados erróneamente. Otro punto importante es la substracción del espectro continuo, ya que este paso debe poner en evidencia los picos estadísticamente significativos. Un mal ajuste del fondo afectará a todas las líneas presentes, especialmente a los minoritarios y trazas. Esto influirá directamente en la calidad del análisis cuantitativo.

Las muestras fueron metalizadas con Ag y Au según el tipo de cerámico y se examinaron utilizando tres microscopios de barrido electrónico con EDS, uno de la marca Hytachi modelo S-4700 type I, con emisión de campo, otro de la marca JEOL-Japón y el tercero de la marca Zeiss, modelo DSM- 950 con un poder de espectrómetro de dispersión de energías comercializado por Tractor Northern que incorpora en su programa el modelo de corrección ZAF, cuya función es la de corregir el número atómico en la eficacia de la excitación (Z), la diferencia de absorción por la muestra y el detector (A) y la corrección por fluorescencia inducida de rayos x en la muestra (F).

### **2.3.3.3. Preparación de las muestras**

Con el fin de observar las características microestructurales mediante MEB se requiere de un tratamiento previo de pulido en la muestra, para lograr este objetivo se siguió el siguiente procedimiento:

a) Corte de muestras:

Luego del prensado y sinterizado a distintas temperaturas, los composites se cortaron utilizando una sierra de corte para luego poder incluirlas en resina epoxi.

b) Incluido:

Las muestras sinterizadas se incluyeron en una resina epoxica (Struers Epofix) a la cual se le agrega un endurecedor en una relación de 8 partes de resina por 1 parte de endurecedor.

c) Desbastado:

El proceso de desbastado se realiza utilizando polvos abrasivos de carburo de silicio de distinta granulometría relativamente gruesa previo a la etapa de pulido

d) Pulido:

Esta etapa se realiza utilizando pastas de diamante desde 15 hasta 0.5 $\mu$ m, el objetivo es ir reduciendo la granulometría de la pasta mientras la muestra se observa

al microscopio y se verifica que no queden rayas, de manera de pulir cada vez más fino.

e) Tratamiento térmico:

Con el fin de diferenciar el borde de grano de las diferentes fases, se ha realizado el tratamiento térmico en las muestras sinterizadas y pulidas a una temperatura 10% menor de la temperatura de sinterización de la muestra, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min y una permanencia de 15 min a la temperatura preestablecida para el ataque.

#### **2.3.3.4. Microscopia de fuerza atómica (AFM)**

Se utilizó un microscopio de fuerza atómica de la marca Cervantes, Nanotec Electrónica, (España) para analizar las características de las superficies después del ensayo de desgaste y de esta manera, determinar la profundidad de la huella

La Microscopía de fuerza atómica (AFM) es un método para medir la topografía de una superficie a escala micrométrica a nanométrica. Esta técnica también se ha ampliado para permitir la medición de muchas otras propiedades de la superficie.

El microscopio de fuerza atómica (AFM) sondea la superficie de una muestra con una punta afilada de un par de micrones de largo y menos de 100 Å de diámetro. La punta está situada en el extremo libre de un cantiléver o micro viga que es aproximadamente de 100 a 200µm de largo. Las fuerzas entre la punta y la superficie de la muestra causan que el cantiléver se doble o deflécte. Un detector mide la deflexión del cantiléver y la forma como la punta escanea la superficie de la muestra. Las medidas de deflexión del cantiléver permiten a un computador generar un mapa de la topografía de la superficie (Xie y col. 2006).

#### **2.3.4. Método de Arquímedes para la medición de la densidad**

La densidad de los cerámicos se midió por el método de Arquímedes (ASTM C373-88-2006). El método consistió en medir el peso de la muestra seca, el peso de la muestra con la porosidad ocupada por el líquido de trabajo y finalmente el empuje de la muestra sumergida en líquido. Se miden tres parámetros de cada una de las probetas:

$P_{sat}$ : *Peso saturado con fluido*

$P_{sum}$ : *Peso sumergido*

*El volumen aparente queda expresado por:*

$$V_{ap} = P_{sat} - P_{sum} / \delta_{liq} \quad \text{ec (2.6)}$$

La porosidad abierta porcentual es

$$\frac{P_{sat} - P_{seco} / \delta_{liq}}{V_{ap}} * 100 \quad \text{ec (2.7)}$$

La densidad aparente  $\delta_{ap}$  expresa como:

$$\delta_{ap} = \frac{P_{seco}}{P_{sat} - (P_{sum} - \delta_{liq})} \quad \text{ec (2.8)}$$

Donde  $\delta_{liq}$  es la densidad del líquido empleado a la temperatura de trabajo

### 2.3.5. Porosimetría de mercurio

La porosimetría de mercurio es una técnica indirecta que se utilizó para la caracterización textural de materiales porosos (Pospech y col. 1989). El análisis por intrusión de mercurio permite determinar:

- ✓ Tamaño y cantidad de poros
- ✓ Densidad de piezas o polvo
- ✓ Superficie específica

El mercurio es un metal líquido que no moja, es decir, que presenta alta tensión interfacial y por lo tanto se necesita someterlo a presión para lograr que penetre en el sistema poroso. El método mencionado consiste en inyectar mercurio a presión y registrar el volumen de mercurio absorbido por los poros en contacto con la atmósfera. A medida que la presión aumenta, el mercurio va introduciéndose en los poros cada vez más pequeños. Sin embargo la penetración nunca es perfecta, ya que se necesitaría una presión infinita para llenar todos los poros completamente y esta condición provocaría alteraciones en la estructura de los poros en la muestra. Por lo tanto, por intrusión de mercurio se pueden determinar tamaños de poros entre 0.002 y 1000  $\mu\text{m}$ , lo cual asegura trabajar a presiones que no afectan a la estructura porosa (en general se aplica presión en un rango de 2000 hasta 4000  $\text{Kg/cm}^2$ ). Para obtener la curva de distribución y tamaños de poros se aplica la ecuación de Washburn que relaciona el tamaño de poro con la presión de mercurio aplicada

$$r = \frac{-2\sigma\cos\theta}{P} \quad \text{ec (2.9)}$$

Donde:

$r$ : Radio del poro

$P$ : Presión aplicada en  $\text{Kg/cm}^2$

$\theta$ : Ángulo de contacto sólido-líquido

$\sigma$ : Tensión superficial del mercurio (dinas/cm).

La ecuación correlaciona el radio de poro en forma inversa a la presión ejercida. A medida que la presión aumenta, el mercurio va introduciéndose en los poros cada vez más pequeños.

De acuerdo con las características del ensayo debe tenerse en cuenta que:

- Sólo se consideran poros abiertos, accesibles al mercurio.
- Al asumir un modelo de poros cilíndricos se determina un tamaño de poros aparente que es el de un poro ideal cilíndrico equivalente.
- Se determina el tamaño de los conductos por los que los poros tienen acceso a la superficie del material, y no el tamaño de los poros situados en su interior.

La mayor significación de dichos resultados se da cuando se trabaja en términos relativos. (Así, cuando se comparan materiales de la misma naturaleza, aunque la distribución de tamaños puede estar más o menos desplazada en valores absolutos, el resultado siempre es correcto en términos relativos).

Para la realización del ensayo se utilizó un porosímetro de mercurio de la marca Thermoscientific modelo Pascal 440.

### **2.3.6. Técnicas de análisis térmico**

El análisis térmico es una técnica utilizada para estudiar las transformaciones energéticas que experimentan las mezclas con la temperatura a una determinada velocidad de calentamiento midiendo las propiedades físicas y químicas en función de la temperatura. Sin embargo en la práctica, el análisis térmico se usa solo para cubrir ciertas propiedades específicas de los materiales, estas son: Entalpías, Capacidad Calorífica, Pérdida de masa y coeficiente de dilatación térmica.

#### **2.3.6.1 Análisis térmico diferencial (ATD)**

El análisis térmico diferencial es la técnica que registra la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia en función del tiempo o de la temperatura, mientras la temperatura de la muestra cambia según un programa establecido, en una atmósfera específica.

Se designa sustancia de referencia a un material térmicamente inerte que no presenta cambios en el rango de temperaturas de experimento. Este material de referencia debe además presentar una conductividad térmica y capacidad calorífica similar a los de la muestra y no reaccionar con el portamuestras o termopar.

La medida de ATD tiene importancia cuando la sustancia estudiada presenta transformaciones químicas y/o físicas con intercambio calórico a lo largo del tratamiento térmico. De esta manera, cuando a una determinada temperatura se

produce una reacción que libera o absorbe energía, la muestra se calentará o enfriará respecto a la sustancia inerte, hasta que terminada la reacción volverán a equilibrarse. Esta diferencia de temperaturas entre las dos sustancias es registrada en un gráfico donde se observará una línea de base idealmente recta (cuando no se produzca reacción en la muestra) interrumpida por picos a un lado y a otro de la misma según la reacción sea endotérmica o exotérmica.

Por convención, en el gráfico obtenido en un ensayo de ATD, las reacciones endotérmicas se observan con picos hacia la parte negativa de la escala ( $\Delta T < 0$ ) y los exotérmicos hacia la positiva ( $\Delta T > 0$ ).

El equipo usado para el análisis térmico diferencial corresponde a la marca Netzsch, modelo STA 409 de origen Alemania.

### **2.3.6.2. Análisis termogravimétrico (ATG)**

El análisis termogravimétrico (ATG o TG) consiste en medir los cambios de masa de una muestra sometida a un programa de calentamiento. Se registra de forma continua la masa de una muestra a medida que aumenta su temperatura en forma lineal desde la temperatura ambiente hasta temperaturas del orden de 1500 °C.

La gráfica de la masa en función de la temperatura se denomina termograma y proporciona información cualitativa y cuantitativa de las muestras. El equipo permite observar simultáneamente el cambio calórico y la pérdida o ganancia de masa en la muestra en estudio pudiéndose distinguir la naturaleza de las reacciones observadas. Generalmente se producen reacciones de descomposición, transformaciones de fase, etc.

El equipo de análisis térmico simultáneo utilizado (STA 409, Netzsch, Alemania) unifica el ATD y el ATG realizando la medida de la variación de peso y la diferencia de temperatura con un inerte al mismo tiempo, durante un programa de temperatura

Las velocidades de calentamiento y enfriamiento fueron llevadas a cabo a 5°C/min, solo para el diseño del ciclo térmico se cambiaron estas condiciones (ver capítulo 6 apartado 2.2).

### **2.3.6.3. Dilatometría**

Las variaciones dimensionales de los compositos cuando se someten a un determinado tratamiento térmico se estudiaron por dilatometría. Además, teniendo en cuenta que toda reacción que implique un cambio de fases o aparición de líquido causa cambios volumétricos en las muestras, con esta técnica se realizó el seguimiento dinámico de los procesos de reacción y de sinterización que tienen lugar durante el ciclo térmico de los compactos en verde obtenidos.

Para los estudios dinámicos se ha empleado un equipo Setaram y Rigaku con soporte y palpador intercambiable de alumina hasta 1600°C, recubierto de platino. El

palpador permanece en contacto con la muestra durante toda la medida, registrando las contracciones o dilataciones. La señal que este envía junto con la del termopar del horno (Pt-Pt 90/Rh 10), se registran en una PC dotado de un software para el tratamiento de datos.

Las medidas se realizaron hasta 1500 °C sobre probetas cilíndricas con caras planas y paralelas de dimensiones entre 5 y 15 mm de longitud y 3-5 mm de diámetro a velocidades de calentamiento comprendidas en el rango de 5- 10 °C/min.

La expansión térmica lineal de la muestra viene dada por la siguiente ecuación

$$\frac{\Delta L_m}{L_m} = \frac{\Delta L_{ap}}{L_{ap}} + \frac{\Delta L_{sop}}{L_{sop}} \quad \text{ec. (2.10)}$$

Donde los subíndices m, ap y sop se refieren a la expansión de la muestra, aparente y del soporte, respectivamente y L, indica la longitud. La expansión del soporte se determinó mediante la calibración con una barra de platino o alúmina en ambos casos puros cuya expansión térmica es conocida.

La dilatación de un material viene dada mediante el coeficiente de dilatación ( $\alpha$ ), que expresa el incremento de volumen de un cuerpo en función de la temperatura y se define como el aumento de longitud ( $\Delta l$ ), dividido por la longitud inicial ( $L_0$ ) al experimentar la muestra un aumento de temperatura ( $\Delta T$ ).

$$\frac{\Delta L}{L_0} * \Delta T(-1) = \alpha \quad \text{ec (2.11)}$$

Las curvas de sinterización de las muestras en polvo prensadas uniaxialmente se determinaron con el mismo dilatómetro utilizado para determinar el coeficiente de dilatación térmica.

### **2.3.7. Medición de la distribución de tamaños de partícula**

Para efectuar la medición de la distribución de tamaño de partícula se utilizó el equipo Malvern Mastersizer 2000 cuya tecnología permite medir tamaños de partícula desde 0.02 hasta 2000  $\mu\text{m}$ .

Este método se fundamenta en el principio físico de la dispersión de las ondas electromagnéticas frente a la presencia de partículas. Cuando un haz luminoso incide sobre un conjunto de partículas suspendidas en aire o en cualquier otro medio transparente, como el agua o un solvente, el haz es en parte dispersado, absorbido y transmitido. Las partículas dispersan luz en todas las direcciones con un patrón de intensidad que depende de su tamaño y del ángulo de observación. A la vez cada partícula presenta la propiedad de dispersar la luz frontalmente con un ángulo de difracción inversamente proporcional a su tamaño. A partir de la distribución de la intensidad de la luz dispersada es posible calcular la distribución de tamaño de

partícula. Como resultado se obtiene un diámetro de partícula correspondiente a la difracción láser de una partícula esférica con un diámetro equivalente a la partícula objeto de estudio.

El sistema Malvern consta de un accesorio de preparación de muestras, una unidad óptica y un sistema de adquisición de datos.

La función de la unidad óptica es recopilar los datos iniciales que se usaran en la medida del tamaño de la muestra.

La unidad óptica se compone de tres partes;

- El transmisor compuesto de un rayo láser y el sistema electrónico para producir el rayo láser utilizado para la medida de la muestra.
- El receptor que es la parte final de la unidad óptica, recoge y almacena la información recibida desde el rayo analizador, cuando este ha atravesado la muestra. Los datos así recogidos son transmitidos al sistema de adquisición de datos para su análisis. El componente principal del receptor es el detector (diodo). Este detector se compone de muchos detectores individuales, cada uno de los cuales recoge la luz dispersada desde un intervalo de ángulos concreto y lo representa como un histograma de frecuencia.
- El receptáculo de la muestra, es el área existente entre el transmisor y el receptor, este es el lugar donde el rayo láser incide sobre la muestra para su posterior análisis.

Esta técnica se utilizó para determinar la distribución de tamaño de partículas de los polvos de partida y de las mezclas, procediendo a dispersarlas en suspensiones acuosas diluidas con aplicación de ultrasonido.

### **2.3.8. Medida de la superficie específica (BET)**

La superficie específica se determinó utilizando el principio de absorción/desorción de una monocapa de gas en la superficie del sólido con la variación de la temperatura, según la teoría desarrollada por Brunauer, Emmet y Teller (Villora y col. 2004). Esta técnica se basa principalmente en medir la variación de la conductividad térmica de una mezcla de He/N<sub>2</sub> al producirse la absorción / desorción del N<sub>2</sub> sobre la muestra, con la finalidad de determinar el volumen de N<sub>2</sub> absorbido sobre el sólido en polvo.

Para un sólido, la superficie específica (S) viene dada por la relación:

$$S = \frac{V \cdot S_0}{P} \quad \text{ec. (2.12)}$$

Donde V es el volumen de la capa de gas absorbido, S<sub>0</sub> la superficie ocupada por un mililitro de adsorbato y P, el peso de la muestra.

El equipo utilizado para la medida de la superficie específica de los materiales en polvo fue un Monosorb Surface Area Analyser MS-13 Quantachrome Corporation (USA), utilizando Nitrógeno como adsorbato. El error estimado para el método es del orden del 7%.

### **2.3.9. Ensayos mecánicos**

#### **2.3.9.1. Módulo de elasticidad dinámico (E)**

Existen diversos métodos para la determinación del módulo de elasticidad que se pueden agrupar en dos a) métodos elásticos y b) métodos dinámicos.

Los primeros consisten en la determinación del módulo de elasticidad (módulo de Young), de un material a partir de medidas directas de las deformaciones producidas por tensiones utilizando la relación que constituye la ley de Hooke, con la siguiente expresión

$$\sigma = E * \varepsilon \quad \text{ec. (2.13)}$$

Los métodos dinámicos determinan el módulo de Young a partir de las vibraciones de las medidas de velocidad del sonido del material o a partir de la frecuencia de vibración propia de una probeta normalizada del material.

Se utilizó un método dinámico por frecuencia de resonancia a flexión. Las ventajas del método a flexión consisten en la posibilidad de medir muestras muy finas, las frecuencias de resonancia son menores y con ello las amplitudes de vibración son mayores y pueden ser medidas muestras pequeñas por un método de suspensión sin necesidad de la destrucción de la muestra. Sin embargo tiene los inconvenientes de que es dependiente con altas frecuencias de la muestra, los errores de medida en las dimensiones de la muestra tienen un efecto muy significativo, además de que el cálculo del módulo elástico es complicado.

Por su parte los defectos internos tienen mayor efecto sobre el cálculo del módulo elástico que en el de rigidez, que también puede ser obtenido por estos métodos.

El período de vibración (T) del material está relacionado con el módulo elástico mediante dos constantes de proporcionalidad, una dependiente de la masa M y la otra de la geometría de la muestra C.

$$E = f(CMv^2) \quad \text{ec. (2.14)}$$

El módulo de elasticidad dinámico (E) correspondiente a cada cerámico se determinó a temperatura ambiente por la técnica de excitación por impulso (Ault y col. 1953), utilizando el equipo Grindo Sonics modelo MK5 "Industrial", siguiendo la norma ASTM C 1259 (ASTM 1994).



La aplicación de esta técnica consiste en colocar la probeta o disco cerámico sobre un soporte y hacerlo vibrar mediante una percusión central (flexión) y luego lateral (torsión). La muestra debe apoyarse en la posición de los nodos fundamentales de resonancia (según el esquema mostrado en la figura. 2.3). Un detector piezoeléctrico registra cada señal (frecuencia de vibración) y la envía hacia un procesador que luego a partir de este dato conociendo la masa, espesor y diámetro del disco calcula el módulo de elasticidad mediante un algoritmo matemático.

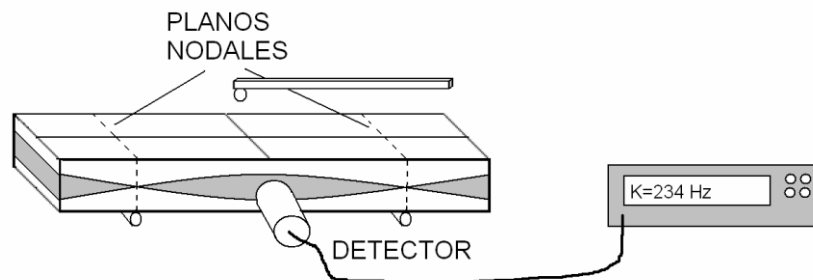


Fig. 2.2: Esquema del sistema utilizado en el método de excitación por impulso para la evaluación de E en una probeta prismática.

El módulo de elasticidad de una barra está dado por la ecuación 2.15 donde:

$E$  = módulo de Young.

$m$  = masa de la barra.

$w$  = ancho de la barra.

$L$  = longitud de la barra.

$e$  = espesor de la barra.

$ff$  = frecuencia fundamental en Hz.

$T_1$  =factor de corrección

$$E = 0.9465 \left( \frac{mf^2}{w} \right) \left( \frac{L^3}{e^3} \right) T_1 \dots \text{ec. (2.15)}$$

El factor de corrección  $T_1$  para el caso en el que la relación entre longitud y espesor de la probeta sea mayor que 20 ( $L/e > 20$ ) la ecuación se escribe de la siguiente forma:

$$T_1 = [1.000 + 6.585 \left( \frac{e}{L} \right)^2] \dots \text{ec. (2.16)}$$

Los valores informados del módulo de elasticidad corresponden al promedio de 5 muestras por cada tipo de cerámico.

### 2.3.9.2. Dureza Vickers (Hv).

La dureza de los cerámicos se evaluó utilizando el método de Vickers según norma ASTM C-1327 (ASTM 1999) utilizando el durómetro Buehler, Identamet 1100 Serie Test Macro Vickers modelo 1950-1126.

El ensayo correspondiente consiste en presionar un indentador de diamante sobre la superficie pulida del cerámico a una determinada carga y durante cierto tiempo de modo que al remover la carga, aparezca lo que se conoce como “impronta” o huella de geometría piramidal, cuya dimensiones establece la resistencia de cada material a ser deformado (Oliver y col. 1992).

Considerando la carga aplicada, el tiempo de aplicación de dicha carga y midiendo con microscopio las diagonales de la impronta producto de la indentación, se puede calcular mediante la siguiente fórmula la dureza del material:

$$Hv = 0,47 \frac{P}{a^2} 9,8 \times 10^3 = 1,854 \frac{P}{a^2} \quad \text{ec. (2.17)}$$

Donde:

P: carga en Kg, que se suministra al penetrador

a: diámetro de la huella.

Para realizar la medición es importante que las superficie esten perfectamente pulidas y por ello las muestras ceramicas se incluyen en una resina y luego se pulen. Se realizó un mínimo de 15 medidas sobre cada superficie aplicando una presión de 1 Kg por 10 seg, y se informa el valor correspondiente al promedio.

### 2.3.9.3. Resistencia a la flexión en tres puntos ( $\sigma_f$ )

La resistencia a la flexión, generalmente llamado módulo a la flexión o MOR, es uno de los parámetros más difundidos para caracterizar la resistencia mecánica de materiales cerámicos. Estos materiales presentan en general una elevada resistencia a la compresión uniaxial por lo que se utilizan generalmente bajo cargas de compresión. Este comportamiento es consecuencia de la dificultad de movimiento de las dislocaciones a nivel microestructural, incluso a elevadas temperaturas (Carter y col. 2007).

En este estudio, las medidas de resistencia a la flexión de los materiales estudiados fueron realizadas en una máquina de ensayos mecánicos universal (Universal testing machine INSTRON 4483) siguiendo los lineamientos de la norma ASTM C1161-02 (ASTM 1990).

La resistencia mecánica  $\sigma_f$  se calcula de acuerdo con la ecuación:

$$\sigma_f = \frac{3.Q.l}{2.w.e^2} \quad \text{ec.(2.18)}$$

Donde  $\sigma_f$  es el módulo de rotura (MPa), Q es la carga final de rotura (Newton), l es la luz de apoyo (span), w es el ancho y e es el espesor de la probeta. La velocidad de aplicación de la carga fue 0,3 mm/min. Las probetas utilizadas fueron de ancho y espesor ambos entre 3 y 8 mm y entre 45 y 50 mm de largo total (L).

La evaluación de la resistencia a la flexión se realizó al menos sobre 5 probetas para cada material.

#### 2.3.9.4. Compresión diametral

La resistencia a la compresión diametral (RCD), también conocida como el test brasilero, se determinó sobre probetas en forma de discos (15 por cada composición y temperatura) de  $7 \pm 0,3$  mm en diámetro (D) y  $5 \pm 0,2$  mm de espesor (e), con una relación  $e/D \approx 0,7$  obtenidas mediante sinterización a diversas temperaturas. Los discos fueron colocados entre dos placas de acero inoxidable usando cartones para distribuir las cargas. La carga fue aplicada usando una velocidad de desplazamiento del bastidor de carga de 0,5 mm/min en una máquina universal con una celda de carga de 5 KN (Instron 1114, MA EEUU, Instron Corporation, Scanton, MA EEUU). Los datos de carga/desplazamiento fueron obtenidos cada 100ms usando el software SCM 3000 95 versión 14.7.9 (MicroTest, Madrid, España).

La resistencia,  $\sigma_r$ , de cada probeta fue calculada usando la siguiente ecuación

$$\sigma_r = \frac{F}{S} = \frac{2F}{\pi D e} \quad \text{ec.(2.19)}$$

Donde F es la fuerza a la cual ocurre la falla, D y e son el diámetro y el espesor de la probeta respectivamente.

La distribución de los valores de resistencia de materiales frágiles fue descrita por la teoría de Weakest Link, la cual puede ser representada aceptablemente por la función de Weibull (Weibull 1951). Los parámetros de Weibull y sus valores superiores e inferiores a límite de confianza del 90% fueron determinados usando el procedimiento de la norma ENV- 843-5. En esta norma se propone el uso de la forma más simple de la función de Weibull, ecuación (2.20), donde  $P_f$  es la probabilidad de falla a un esfuerzo  $\sigma$ ,  $\sigma_0$  es una constante de escalamiento también llamada resistencia característica, que corresponde con el esfuerzo al cual la probabilidad de falla es 63.2 %, y “m” es el módulo de Weibull.

$$Pf = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma_r}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad \text{ec. (2.20)}$$

De acuerdo a la norma, las probabilidades de falla fueron calculadas usando la siguiente ecuación:

$$P_f = \frac{(n-0,5)}{N} \quad \text{ec. (2.21)}$$

Donde N es el número total de probetas ensayadas y n es el puesto de la probeta en orden ascendente respecto del valor del esfuerzo de falla. Para esta forma simple de la función de Weibull se toma como cero el esfuerzo para el cual no ocurre la falla en el material, como se sugiere para materiales frágiles. La resistencia característica y el módulo de Weibull fueron estimados para cada material, usando un ajuste lineal por el método de máxima probabilidad de la curva de  $\ln(1/(1-P_f))$  vs  $\ln(P_f)$ .

### 2.3.9.5. Desgaste

Se define el desgaste como el proceso de remoción de material debido al movimiento relativo de una superficie respecto a otra en contacto. En dicho proceso el material puede ser removido de la superficie y expulsado fuera de la región de contacto. También puede ser transferido a la otra superficie y quedarse adherido a ella o romperse y generar “debris” (palabra inglesa utilizada para definir los restos generados por rozamiento de dos o más materiales en contacto) que puede quedar, en parte, atrapado en el contacto. En el caso de que se produzca una transferencia de material la pérdida de masa neta de la interfase es cero, siendo una o ambas superficies desgastadas. La evolución de la fricción está vinculada al desgaste, aunque su relación no es bien entendida.

Existen varios tipos de desgaste, de los cuales, los principales son:

Desgaste Adhesivo: En el área de contacto real entre dos superficies, puede ocurrir la adhesión entre las asperezas y con el movimiento relativo entre las superficies fracturar las partes adheridas formando fragmentos adheridos y/o transferidos a la otra superficie, así como desprenderse y formar partículas de “debris”.

Desgaste Abrasivo: El desgaste abrasivo ocurre cuando las asperezas de una superficie dura o debris duro se desliza sobre una superficie más blanda produciendo desgaste por deformación plástica y fractura.

Desgaste por fatiga: La fatiga en la superficie y subsuperficie se observa durante deslizamiento y apisonamiento repetido. Los repetidos ciclos de carga y descarga a los cuales los materiales son expuestos pueden inducir la formación de grietas superficiales y subsuperficiales, que eventualmente, después de un número crítico

de ciclos resultarán en la rotura de la superficie con la formación de grandes fragmentos, dejando grandes hoyos en la superficie. Antes de este punto crítico el desgaste del material es despreciable, lo que no sucede con el desgaste causado por un mecanismo adhesivo o abrasivo, donde el desgaste causa un deterioro gradual del material desde el inicio del proceso. Por tanto, la cantidad de material removido debido a la fatiga no es un parámetro útil. Mucho más relevante es la vida útil en términos del número de revoluciones o ciclos de trabajo antes de que ocurra la falla por fatiga.

Desgaste por impacto: El desgaste por impacto comprende dos amplios tipos de fenómenos de desgaste: el erosivo (partículas al azar) y el percusivo (impactos repetidos en un punto). La erosión puede ocurrir por chorros y flujos de partículas sólidas pequeñas transportadas por un fluido, en general aire o agua, o también por gotas líquidas. La percusión ocurre por impactos repetidos de cuerpos sólidos de tamaño mayor

Para la caracterización de la fricción se utilizan diferentes técnicas todas ellas basadas en producir el deslizamiento a lo largo de una pista, aplicar una carga normal, y medir la fuerza tangencial de fricción. Para los ensayos de fricción sin lubricación (como los realizados en esta tesis), los equipos más utilizados son los basados en punta sobre disco giratorio “pin-on-disk” y bola sobre disco giratorio “ball-on-disk”. En estos equipos la muestra es plana y está sujeta a un portamuestras que gira a velocidad constante. El contracuerpo puede ser una bola fija que se apoya sobre la muestra y describe un círculo de diámetro fijo, el ensayo tiene lugar pues sobre una pista de deslizamiento de forma circular. El contracuerpo (bola) pasa muchas veces por el mismo sitio. A lo largo del ensayo, la carga normal y la velocidad se mantienen constantes, mientras que la fuerza tangencial de fricción se mide constantemente con un sensor y se registra a lo largo del tiempo y de las múltiples vueltas.

Para las pruebas de desgaste, se pulieron las superficies de los cerámicos  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$  con pasta de diamante de 3  $\mu m$ . Se midieron las alturas de la superficie en cinco áreas de 10 x 10  $\mu m$  de las superficies pulidas utilizando un microscopio de fuerza atómica AFM (Cervantes, Nanotec Electrónica, España) y se evaluó la rugosidad de las superficies como la media cuadrática (RMS). Los valores informados corresponden al promedio de las cinco determinaciones, los errores fueron determinados como el desvío estándar. Además, se registraron diferentes perfiles de altura a lo largo de las microestructuras (líneas de 10 – 14  $\mu m$ ), y las alturas medidas se correlacionaron con las características microestructurales observadas por AFM. Para entender las diferencias entre ambos cerámicos, el estudio de la rugosidad se completó con la caracterización de las superficies pulidas.

Las pruebas de desgaste se realizaron a temperatura ambiente por contacto bola disco y sin lubricación en un tribómetro (tribotester UMT-3, CETR, Bruker, Estados Unidos) (fig 2.3). Los cuerpos de contacto fueron bolas de diámetro de 6,3 mm de

acero inoxidable HV=7.48 y de  $ZrO_2$ , HV= 13.00. Los ensayos se realizaron aplicando una fuerza normal (F) de 10 N con velocidades de deslizamiento de 0,1 y 0,15 m.s<sup>-1</sup>. Para todas las pruebas, el radio de la huella varió de 2 mm (0,1 ms<sup>-1</sup>) a 5 mm (0,15 ms<sup>-1</sup>), la frecuencia de contacto fue 7,96 Hz (0,1 ms<sup>-1</sup>) y 4,77 Hz (0,15 ms<sup>-1</sup>) y la distancia total de deslizamiento (S) fue de 500 metros. Durante cada ensayo, el coeficiente de fricción (COF) se registró continuamente.

La caracterización microestructural de las superficies pulidas así como de las huellas de desgaste se analizaron mediante microscopia electrónica de barrido (MEB, Hitachi TM-1000, Japón) y (FE-MEB, Hitachi, S-4700, tipo I, Japón).



Fig 2.3: Tribómetro utilizado para los ensayos de desgaste.

El volumen de material desgastado se cuantificó mediante la medición de la superficie perpendicular a la huella de desgaste con un Perfilómetro (Bruker Dektak XT). En primer lugar, se realizaron cuatro perfiles 2D de las secciones de la huella en 0, 90, 180 y 270 grados y se calculó el promedio de la superficie del hueco de los cuatro perfiles. El volumen total desgastado después del ensayo se calculó multiplicando este promedio por la circunferencia de la huella de desgaste, de acuerdo con la norma ASTM G99.

La tasa de desgaste específico K se expresa en mm<sup>3</sup> de material perdido por carga aplicada y metro recorrido (mm<sup>3</sup> N<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>) y se calculó según la siguiente ecuación:

$$K = \frac{V}{(FxS)} \quad \text{ec. (2.22)}$$

Donde  $V$  es el volumen de material eliminado ( $mm^3$ ),  $F$  es la normal carga (N) y  $S$  es la distancia de deslizamiento (m).

### **2.3.10 Ensayos de corrosión**

El comportamiento de los materiales cerámicos en estudio frente al clínquer fundido de cemento portland se realizaron mediante dos tipos de ensayos, uno dinámico y el otro estático.

#### *Método dinámico*

Consistió en colocar el par cemento cerámico en un microscopio de calefacción y calentar hasta una temperatura fijada y luego producir el enfriamiento sin tiempo de meseta. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento fueron de  $10^\circ C/min$ , y la temperatura máxima alcanzada fue de  $1550^\circ C$ .

Durante el tiempo que dura la etapa de calentamiento, el equipo registró imágenes que muestra al par cerámico cemento, con el objetivo de evaluar la interacción entre ambos por medio de la observación en el cambio del ángulo de contacto y área del cemento.

#### *Método estático*

El método estático, se llevó a cabo colocando el par sustrato cemento en un horno fijando la velocidad de calentamiento y enfriamiento como así también el tiempo de meseta, en este caso las velocidades fueron de  $10^\circ C/min$ , la temperatura y el tiempo de permanencia fueron de  $1450^\circ C$  y 2 horas respectivamente.

*Ambos métodos quedan explicados con mayor detalle en el capítulo 8*

## **2.4. Método de procesamiento de los materiales**

### **2.4.1. Mezclado y homogenización**

En primer lugar, las distintas mezclas de partida de dolomita y  $ZrO_2$  fueron homogeneizadas utilizando un mezclado de baja energía por vía húmeda. En este caso, la mezcla en polvo se dispuso en un molino con bolas de zirconia con alcohol isopropílico y fue sometida durante 1 hora al movimiento rotativo a bajas revoluciones, para asegurar un buen mezclado de ambos componentes y sin producir ruptura de las partículas.

### 2.4.2. Molienda por atrición

Con el objetivo disminuir el tamaño de partícula y mejorar el mezclado de las materias primas utilizadas se procedió a su molienda de alta energía por atrición en vía húmeda

El molino de atrición usado tiene un volumen de molienda efectivo de 78 cm<sup>3</sup> que es la tercera parte del volumen del molino (234 cm<sup>3</sup>), el 30 % lo ocupan las bolas de molienda y el resto el material a moler así como el medio de molienda (alcohol Isopropílico), en el caso de los materiales de zirconia. En este caso la velocidad de rotación fue 400 rpm, el objetivo de aumentar la velocidad es producir mayor impacto entre las esferas de zirconia, las mezclas fueron sometidas a este régimen durante 4 h durante el cual se tomaron muestras a cada hora para medir su distribución de tamaño de partículas.

### 2.4.3. Prensado uniaxial

El prensado es un proceso mediante el cual los polvos cerámicos confinados en un molde rígido son compactados mediante la aplicación de presión.

En el prensado uniaxial, la presión se aplica en una única dirección mediante un pistón o émbolo rígido. Es un proceso de elevada capacidad de producción y fácil de automatizar. Las etapas generales en el prensado son:

- ✓ Llenado del molde
- ✓ Compactación y conformado de la pieza
- ✓ Extracción de la pieza

Durante el proceso ocurre deformación elástica y esta energía permanece almacenada hasta la extracción. A la vez ocurre una deformación plástica cuyo efecto produce un incremento del área de contacto entre las partículas.

Los polvos cerámicos deben tener una distribución granulométrica y de tamaño de partícula tal que den lugar al menor número posible de huecos entre ellos, después de la compactación mediante prensado. Con ello se consigue la máxima densidad en verde (Díaz Rodríguez y col. 2009).

La mezcla de polvos de dolomita zirconia se colocó en un molde cilíndrico provisto de un embolo lográndose la compactación final en una prensa mecánica uniaxial mediante la aplicación de una presión de 20 MPa. De este modo se obtuvieron compactos con geometría de barras prismáticas de 50x8x5 mm.



Debe aclararse que para los ensayos por corrosión y compresión diametral se conformaron piezas de forma cilíndrica de 15x8mm.

#### **2.4.4. Sinterización**

El sinterizado es esencialmente un proceso físico que consiste en el tratamiento térmico con o sin aplicación de presión externa de un polvo (aglomerado de partículas finas) de modo de producir un cuerpo cerámico denso y resistente.

La temperatura del tratamiento térmico debe ser eficaz para estimular los mecanismos de transporte de materia que conllevan a la densificación requerida y a la vez debe ser lógicamente inferior al punto de fusión del material (Dal Bó y col. 2013).

Durante dicho proceso es posible que ocurra también reacción química entre los componentes del sistema tal es el caso de las mezclas de dolomita-  $ZrO_2$ .

En el estudio del sinterizado de un material cerámico resulta fundamental entender cómo influyen determinadas variables de proceso, siendo las principales: la temperatura, la presión aplicada, el tamaño de partícula y la atmósfera gaseosa del equipo donde se realiza el proceso. Estas variables pueden ser controladas. Sin embargo otras variables que resultan difíciles de controlar inciden igualmente de manera significativa en el sinterizado, como es el caso de las características del polvo (por ejemplo grado de pureza) y el empaquetamiento de partículas.

El polvo en verde (antes de ser tratado térmicamente), está compuesto de partículas individuales separados por una porosidad estimada de 25-60% en volumen dependiendo lógicamente del tipo de material y del método de procesamiento. Con el fin de mejorar propiedades mecánicas como por ejemplo resistencia, dureza y conductividad térmica es necesario eliminar el máximo de porosidad posible.

Sin embargo en otras aplicaciones, como por ejemplo en filtros cerámicos es preciso incrementar la resistencia sin que esto ocasione una disminución de la permeabilidad de gases.

Comprender el efecto de las variables de proceso mencionadas en el sinterizado ayuda entonces a diseñar las condiciones que permitan la obtención de una determinada microestructura del cerámico, de acuerdo a las propiedades del material que sean requeridas para la aplicación precisada.

La fuerza impulsora en el sinterizado en donde se genera transporte o difusión de materia es la temperatura. Tras el sinterizado se produce una reducción de la energía total del sistema de manera que este alcanza la estabilidad termodinámica. A la vez la cinética del transporte de materia que en el caso de sinterización en estado sólido depende netamente de procesos difusionales debe derivar en un tiempo razonable de proceso. El flujo difusivo depende del gradiente de

concentración de la especie que difunde así como del tipo y concentración de defectos en el sólido (poros, grietas, dislocaciones de grano).

En general en los cerámicos policristalinos la difusión, que involucra el transporte de iones y átomos, procede por distintos mecanismos que pueden manifestarse de manera simultánea, resultando sumamente complejo el estudio del sinterizado.

Sólo ciertos mecanismos conducen a la contracción y densificación (Kingery y col. 1976). La difusión superficial, la difusión a través de la red cristalina desde la superficie de las partículas al cuello conducen al crecimiento de cuello (área de contacto entre partículas) sin producir densificación, dado que no permite que los centros de las partículas se acerquen (Bruni 2014).

Los tratamientos térmicos para el sinterizado convencional de las distintas mezclas de dolomita y m-ZrO<sub>2</sub> fueron llevados a cabo en un horno Thermoline y se realizaron desde 1100 hasta 1600 °C. En la mayoría de las mezclas estudiadas se estableció un ciclo térmico convencional manteniendo una velocidad de calentamiento y enfriamiento constante de 5°C/min hasta la temperatura máxima con un tiempo de permanencia de 2h (meseta).

#### **2.4.4.1. Sinterización a velocidad de contracción constante**

La sinterización a velocidad de contracción constante (RCS) ha sido propuesta para obtener materiales densos con microestructura de granos pequeños. (Zgalat-Lozinskii 2014). Esencialmente esta técnica consiste en el diseño de los distintos tiempos de calentamiento en función de las distintas etapas de contracción. En general cuando la reacción no ocurre se desea una primera etapa de calentamiento controlada por una velocidad de contracción rápida para evitar la difusión superficial y un crecimiento de grano temprano asociado. Sin embargo, en sistemas reactivos como en el caso de las mezclas dolomita/ZrO<sub>2</sub> se ha propuesto y aplicado con éxito el control de la velocidad de reacción para obtener una microestructura completamente reaccionada y homogénea (Ragulya 1998). Esta alternativa de sinterizado posibilita el control de la contracción durante el calentamiento puesto que se establece cual es el ciclo térmico o la velocidad de calentamiento necesaria para que el sinterizado ocurra a velocidad de contracción lineal constante.

Por eso, el proceso de sinterización reactiva de mezclas de dolomita-ZrO<sub>2</sub> molidas en atrición se estudió sometiendo las mezclas a ciclos de calentamiento diseñados de modo asegurar que la velocidad de contracción del compacto se mantuviera constante (en un valor previamente fijado) durante la sinterización. Aplicando estos ciclos térmicos, los cambios volumétricos que experimentan ambas mezclas ocurrirían a velocidad constante, a modo de optimizar el proceso de sinterizado y lograr la máxima densificación con un mínimo crecimiento de grano.

Tal como se muestra en el capítulo 6, se estableció el ciclo térmico óptimo para cada composición a partir de estudios de ATD/TG y dilatometría a velocidad de contracción constante. La sinterización se realizó en un horno eléctrico (TERMIBER) a 1350, 1400 y 1450 °C durante 2 h permitiendo obtener materiales a temperaturas de sinterización relativamente bajas.

## ***CAPÍTULO 3***

## CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

### 3.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados de los análisis realizados a las materias primas utilizadas para la formulación de los cerámicos tales como análisis químico mediante Fluorescencia de rayos x, DRX para determinación de las fases complementando con la morfología a través de MEB y distribución de tamaños de partícula.

El comportamiento y las transformaciones térmicas se estudiaron por ATD-TG. Además se describen las composiciones usadas y teniendo como base la ubicación de las mismas en los diagramas de equilibrio de fases se determinaron las fases esperadas y la posible formación de fases líquidas.

### 3.2 Caracterización de las materias primas

Las formulaciones usadas para la preparación de los composites están constituidas fundamentalmente de  $ZrO_2$  y dolomita. Se emplearon dos tipos de  $ZrO_2$  disponibles comercialmente y dos dolomitas naturales de origen nacional procedentes de la región de Olavarria provincia de Buenos Aires y otra muestra que es la zona de Zapala, Neuquén denominadas DB y DN, respectivamente. El objetivo de usar materias primas de diferente calidad en la formulación permitió evaluar el efecto de la composición mineralógica, química y granulométrica en las características de los cerámicos obtenidos.

#### 3.2.1. $ZrO_2$ electrofundida (Yellow zirconia, Shandong Gaoha, Refractories Technology Co Ltd).

##### 3.2.1.1 Análisis químico

El análisis químico de la Tabla 3.1 revela que el contenido de las impurezas fue cercano al 5 % en esta muestra.

Tabla 3.1: Análisis químico realizado a la zirconia electrofundida

ZrO <sub>2</sub> (electrofundida)											
Óxidos (%p/p)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	HfO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	P.C
	0,41	0,12	0,11	< 10 ppm	0,98	0,25	< 10 ppm	1,81	0,50	95,8	0,2

### 3.2.1.2 Fases cristalinas-DRX

El difractograma para la  $ZrO_2$  electrofundida muestra que mayoritariamente se compone de fase monoclinica acompañada de pequeñas cantidades de zircón ( $ZrSiO_4$ ) y  $ZrO_2$  estabilizada en fase cúbica la cual se hizo evidente a través de un pequeño pico de difracción en el ángulo de  $2\theta$  igual a  $30.3^\circ$ .

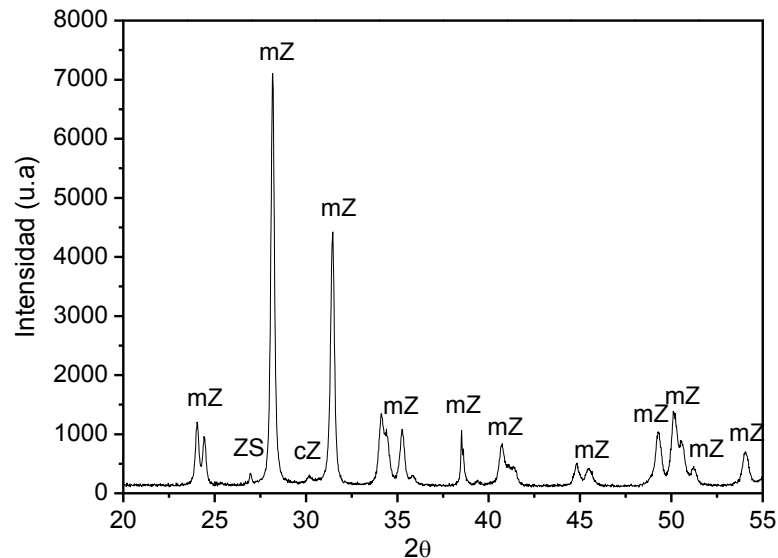


Fig 3.1: Difractograma de la m- $ZrO_2$  obtenida por electrofusión:  
mZ: m- $ZrO_2$ , ZS:  $ZrSiO_4$ , cZ: c- $ZrO_2$ .

### 3.2.1.3 Microestructura (MEB-EDS)

Las figuras 3.2 a) y b) muestran los granos de la  $ZrO_2$  electrofundida utilizada a distintas magnificaciones.

La figura 3 a, muestra aglomerados de gran tamaño del orden de los  $50\ \mu m$ , la figura 3b muestra a mayores magnificaciones donde se puede distinguir conjunto de cristales de forma aproximadamente esférica.

EL EDS (fig 3.2 c) muestra el espectro característico de la m- $ZrO_2$ .

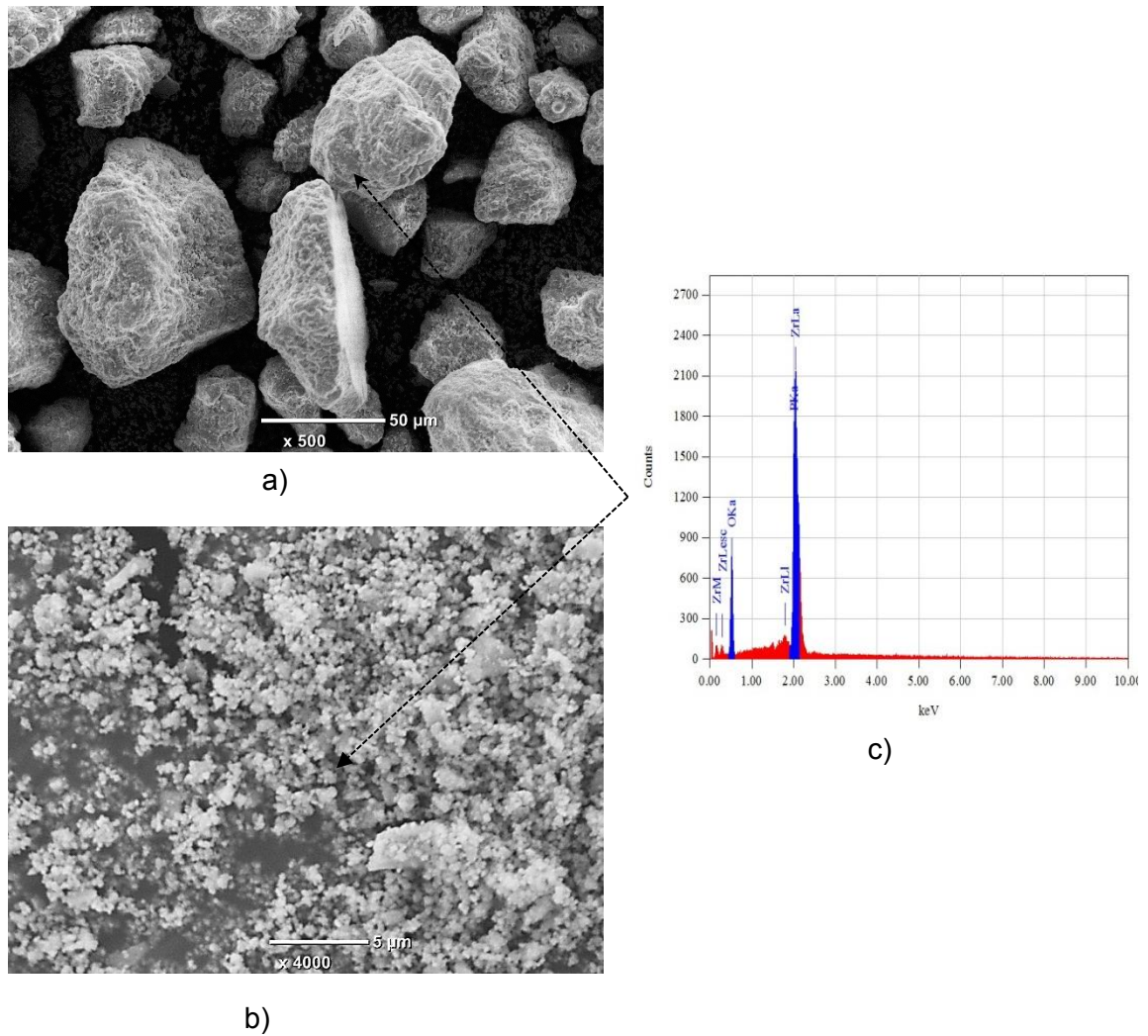


Fig. 3.2 a) y b): MEB  $ZrO_2$  (electrofundida) a distintas magnificaciones, c): EDS en la partícula de m- $ZrO_2$ .

#### 3.2.1.4 Distribución de tamaño de partícula (DTP) y superficie específica.

La curva de DTP de la figura 3.3 corresponde a una distribución con valores acotados entre 10 y 200 μm donde  $D_{10}=14$  μm,  $D_{50}=70$  μm,  $D_{90}=200$  μm. La superficie específica de la m- $ZrO_2$  electrofundida calculada fue 0,30 m<sup>2</sup>/g

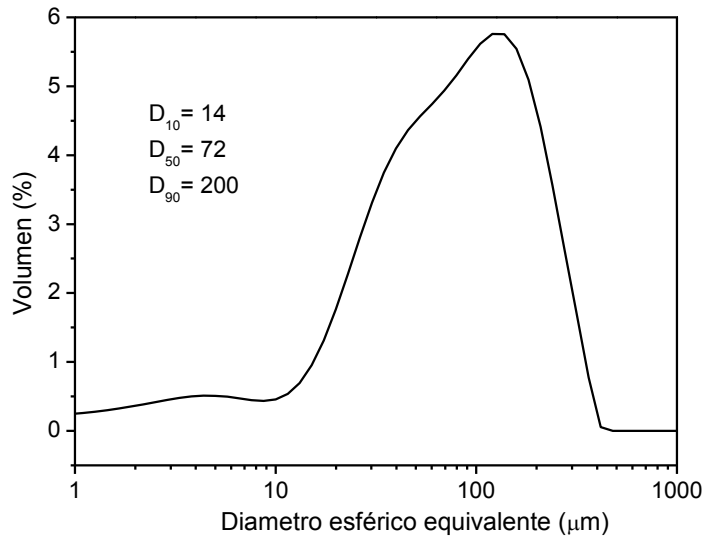


Fig. 3.3: Distribución de tamaños de partícula para la m-ZrO<sub>2</sub> (electrofundida).

### 3.2.1.5 Análisis térmico por ATD-TG

La figura 3.4 muestra el ATD/TG de la m-ZrO<sub>2</sub> obtenida por electrofusión donde se puede observar a 330°C una banda exotérmica que se atribuye a la posible descomposición del material orgánico que acompaña a la ZrO<sub>2</sub>. El pico endotérmico a 1070°C y el exotérmico a 950 °C junto con el ciclo de histéresis asociado corresponden a la transformación martensítica que tiene lugar entre las fases de m-ZrO<sub>2</sub> y t-ZrO<sub>2</sub>. Estas temperaturas concuerdan con la mayoría de los valores reportados en estudios previos de ~1100 -1200 °C para la transformación de fase m → t y entre 977-1052 °C para t → m (Porter y col. 1979, Heuer 1987, Hannink y col. 2000, Moriya y col. 2006).

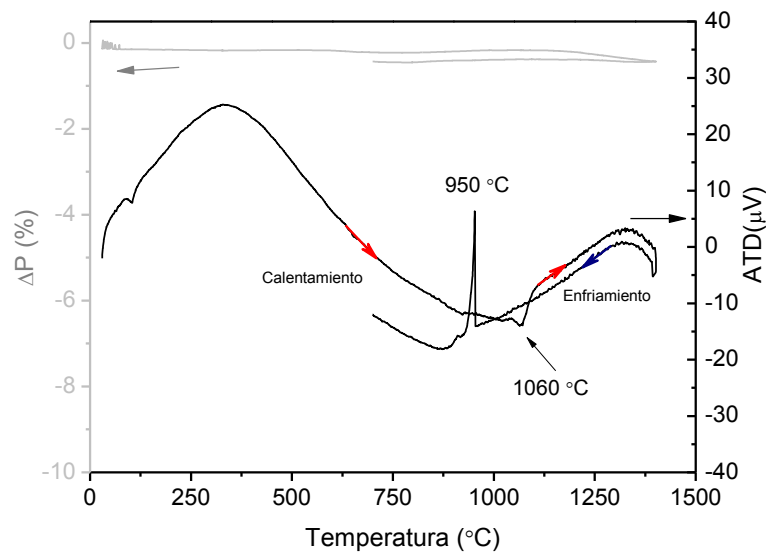


Fig.3.4: ATD/TG de la m-ZrO<sub>2</sub> electrofundida.



### 3.2.2 Caracterización de la m-ZrO<sub>2</sub> grado analítico (Saint Gobain-Zir Pro)

#### 3.2.2.1 Análisis químico

De igual manera que para la m-ZrO<sub>2</sub> electrofundida, en la siguiente tabla se muestran los resultados del análisis químico obtenido por fluorescencia de rayos x para la m-ZrO<sub>2</sub> de elevada pureza.

Tabla 3.2: Análisis químico de la m-ZrO<sub>2</sub> de alta pureza

ZrO <sub>2</sub> (Saint Gobain-Zir Pro)											
Óxidos (ppm)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	HfO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	PPC
	<20	55	10	<10	<15	<10	<10	-	-	99,5(%p/p)	0,3

#### 3.2.2.2 Fases cristalinas (DRX)

La figura 3.5 muestra el difractograma característico para la m-ZrO<sub>2</sub> de elevada pureza, en el mismo se puede observar que no se detectaron la presencia de impurezas

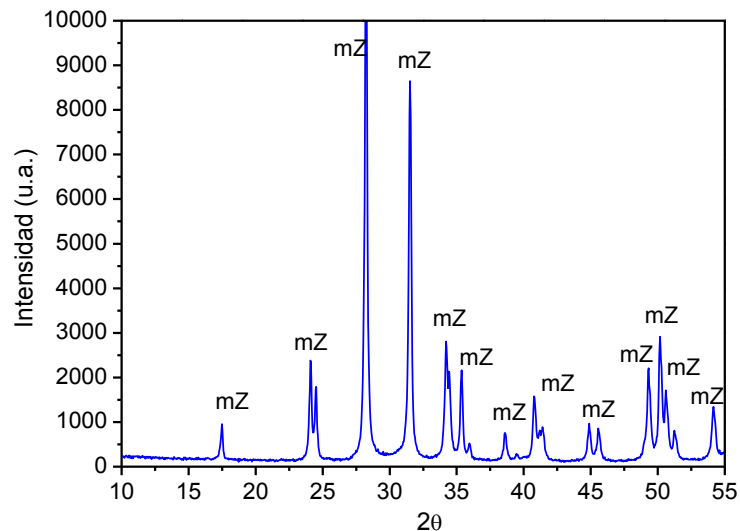


Fig 3.5: DRX ZrO<sub>2</sub> (Zir-Pro, Saint Gobain), mZ: m-ZrO<sub>2</sub>.

#### 3.2.2.3 Microestructura (MEB)

La figura 3.6 revela que las partículas de esta ZrO<sub>2</sub> consisten de agregados irregulares que están formados principalmente por partículas individuales de forma casi esférica, los cuales poseen tamaño aproximadamente comprendido entre 0,1 y 2 μm.

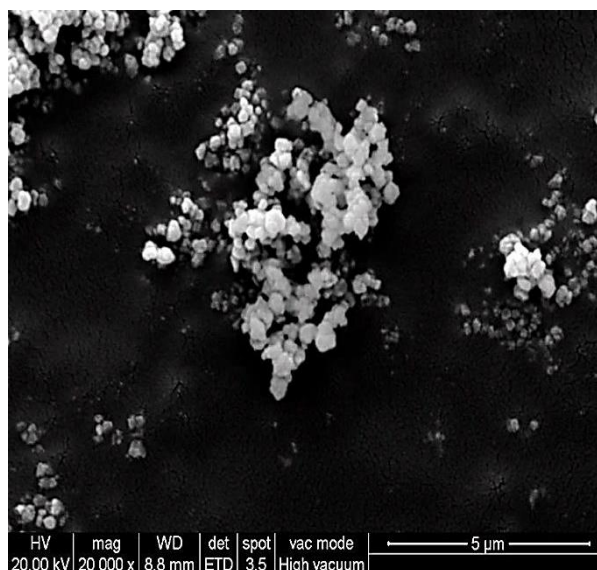


Fig 3.6: Micrografía de la  $mZrO_2$  (Zir-Pro, Saint Gobaint) obtenida por MEB.

### 3.2.2.4 Distribución de tamaños de partícula (DTP) y superficie específica

Tal como se puede observar en la figura.3.7, el análisis granulométrico en este caso indicó una granulometría fina con tamaños comprendidos entre 6 y 0,6  $\mu m$  con una distribución monomodal caracterizada por tamaño de partícula promedio ( $d_{50}$ ) de 1,5  $\mu m$ , este valor ligeramente mayor al esperado está indicando la dispersión parcial de la suspensión. La superficie específica fue de 6.22  $m^2/g$ .

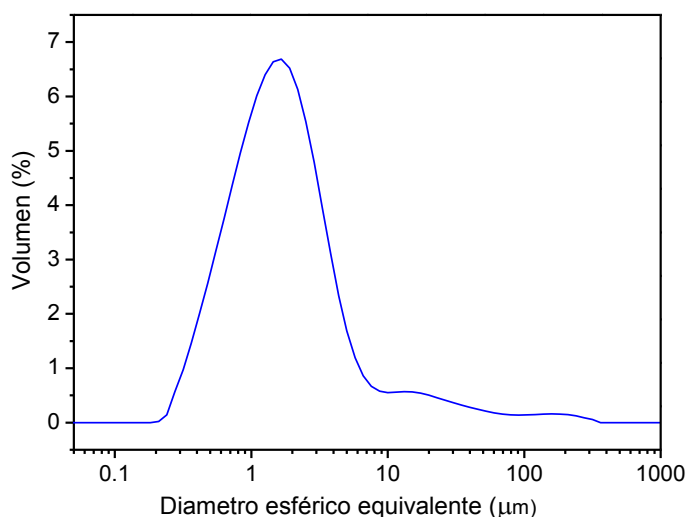


Fig 3.7: DTP,  $ZrO_2$  (Zir Pro-Saint Gobain).

### 3.2.2.5 Análisis térmico (ATD-TG)

La figura. 3.8 muestra el ATD/TG para  $ZrO_2$  (Zir Pro-Saint Gobain), en este caso la temperatura de cambio de fase de monoclinica a tetragonal se encontró a 1200 °C y la correspondiente de tetragonal a monoclinica fue 970 °C.

La pérdida de peso determinada por el ATG fue de aproximadamente 0,5 (% en peso), el cual resultó cercano al valor obtenido por análisis químico.

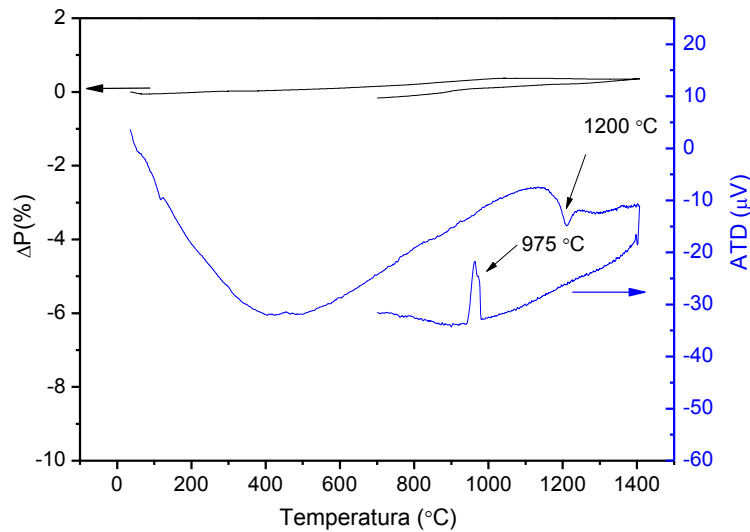


Fig. 3.8: Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG) realizado a la m- $ZrO_2$ .

### 3.2.3. Dolomita Buenos Aires (DB)

#### 3.2.3.1. Descripción megascópica / mineralógica por microscopía óptica

La mineralogía y textura original de la roca de dolomita denominada DB (Buenos Aires) se estudió a partir de cortes delgados con los que se realizó una descripción megascópica y luego microscópica con un microscopio petro-calcográfico.

Según descripción microscópica, esta muestra presenta una textura granular homogénea, compuesta por cristales de carbonato equidimensionales y de contornos anedrales, con tamaños comprendidos entre 1,2 mm y 250  $\mu m$  (fotos 3.9 y 3.10).

Por sectores se identifican bandas de 400  $\mu m$  de ancho, determinadas por la presencia de material opaco diseminado en el carbonato, cuyas dimensiones individuales no superan los 30  $\mu m$  (foto 3.11). Tentativamente se lo identifica como óxidos e hidróxidos de hierro.

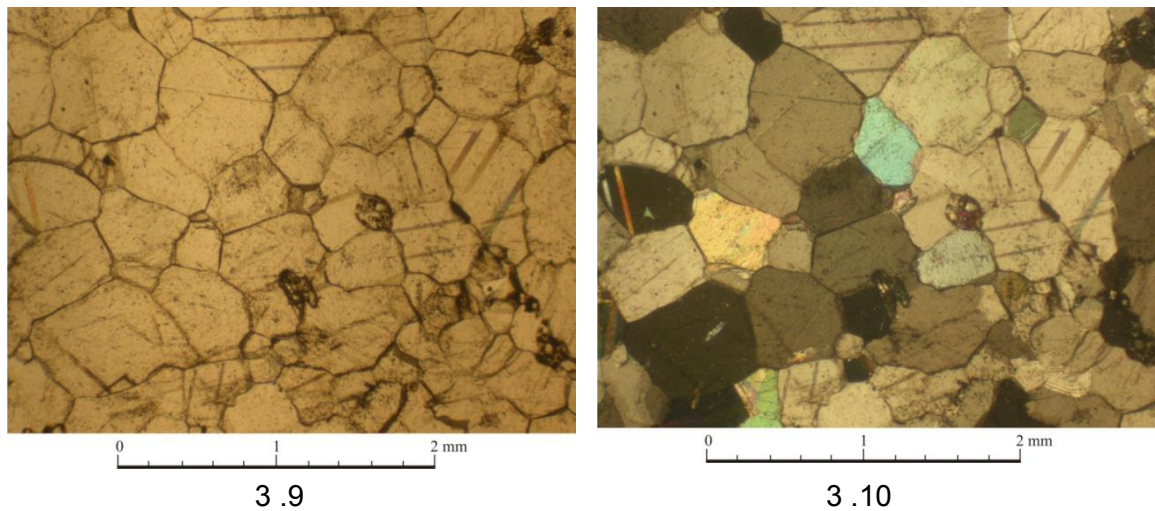


Fig. 3.9 y 3.10: Imágenes de los cristales de carbonato equidimensionales presentes en la roca.

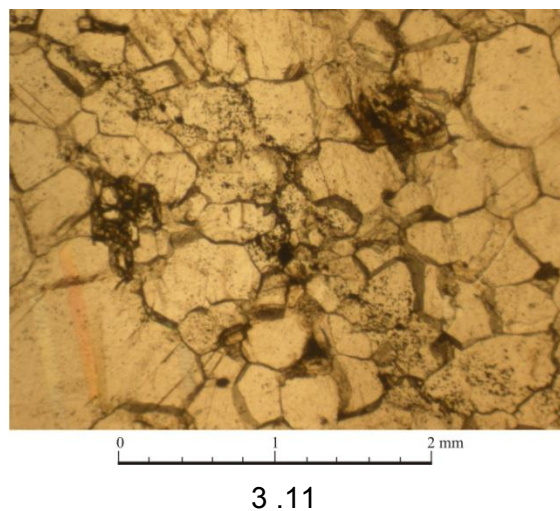
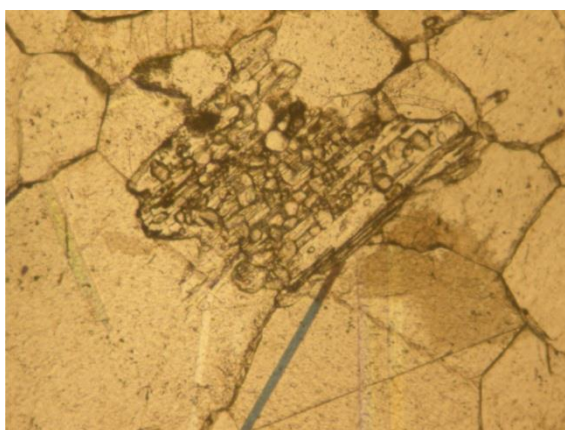
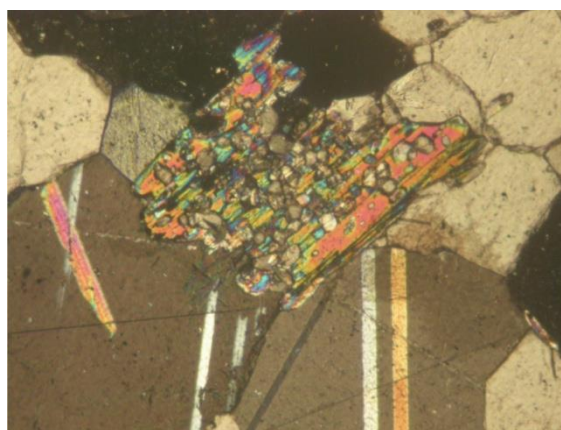


Fig. 3.11: Micrografía del material opaco (posiblemente óxidos e hidróxidos de hierro) diseminado en los cristales de carbonato.

Además, con una distribución diseminada, se reconocen cristales o agrupamientos de cristales de contornos sub a euedrales, de hábito prismático, y tamaños de hasta 700  $\mu\text{m}$ . Presentan alto índice de refracción, birrefringencia moderada (2° orden) buen clivaje paralelo al desarrollo prismático de los cristales y extinción oblicua (fotos 3.12 y 3.13). Por estas características se lo identifica en forma preliminar como un clinocanfíbol. Estos cristales parecen tener crecimiento poiquilítico y engloban material carbonático de grano fino (fotos 3.14 y 3.15).

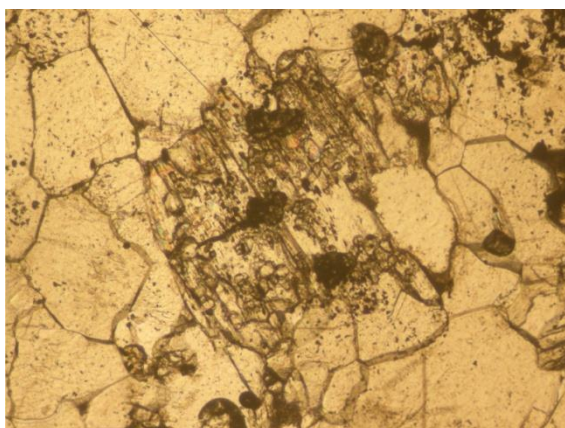


3 . 12

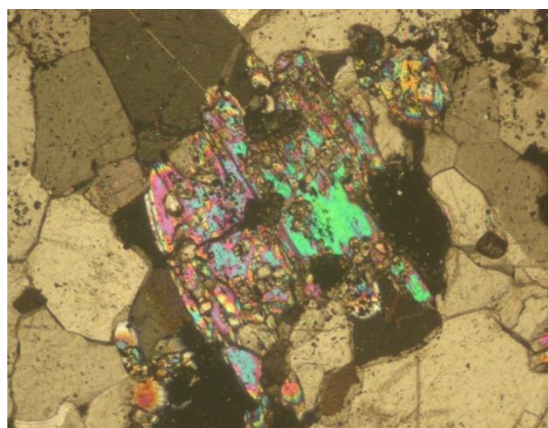


3 . 13

Figs. 3.12 y 3.13: Crecimiento de posible clinoanfíbol.



3 . 14



3 . 15

Fig. 3.14: Crecimiento poiquilitico de posible clinoanfíbol. Fig. 3.15: Misma imagen con nicoles cruzados.

### 3.2.3.2 Análisis químico

El análisis químico determinado mediante fluorescencia de rayos X y la superficie específica de la dolomita DB se describen en la tabla 3.3.

La composición química teórica de la dolomita es 30.4 % en peso de CaO, 21.7% de MgO, y 47.9% de CO<sub>2</sub> con una relación CaO/MgO de 1.42. La composición química de la dolomita DB indicó que relación CaO/MgO fue 1.45, muy próxima a la esperada.

Tabla 3.3: Análisis químico realizado a la dolomita DB.

Nombre	Óxidos (%p/p)									
	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	MnO	P.P.C
DB	31	21,3	1	0,2	0,012	0,06	0,015	<0,10	<0,01	46,5

### 3.2.3.3. Fases cristalinas (DRX)

El difractograma de la figura 3.16 muestra que la dolomita DB está formada mayoritariamente de dolomita  $CaMg(CO_3)_2$  y se identifican como minerales secundarios escasa calcita, plagioclasa, y vestigios de cuarzo.

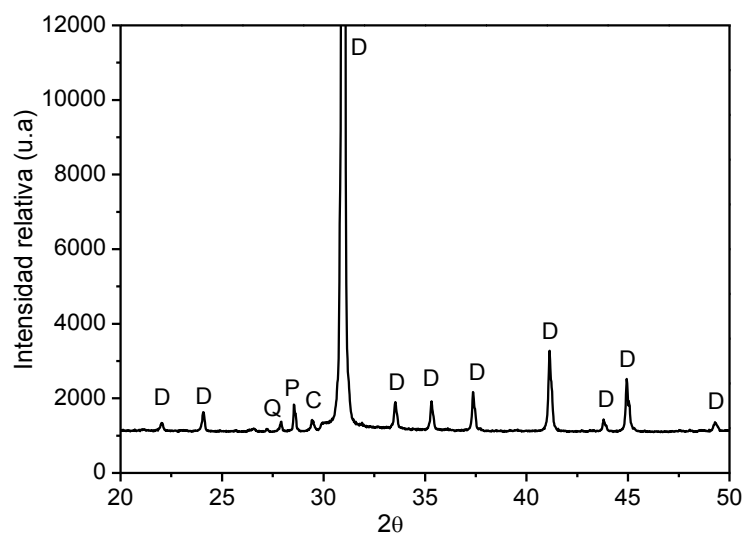


Fig. 3.16: Difractograma de la dolomita DB donde D:  $CaMg(CO_3)_2$ , Q: cuarzo, P: plagioclasa, C:  $CaCO_3$ .

### 3.2.3.4. Distribución de tamaños de partícula (DTP) y superficie específica

La figura 3.17 revela una distribución granulométrica acotada entre 0,6 y 210  $\mu m$  (aproximadamente.) con un tamaño promedio de partícula de 8  $\mu m$ . En tanto que la superficie específica calculada fue de 2,4  $m^2/g$ .

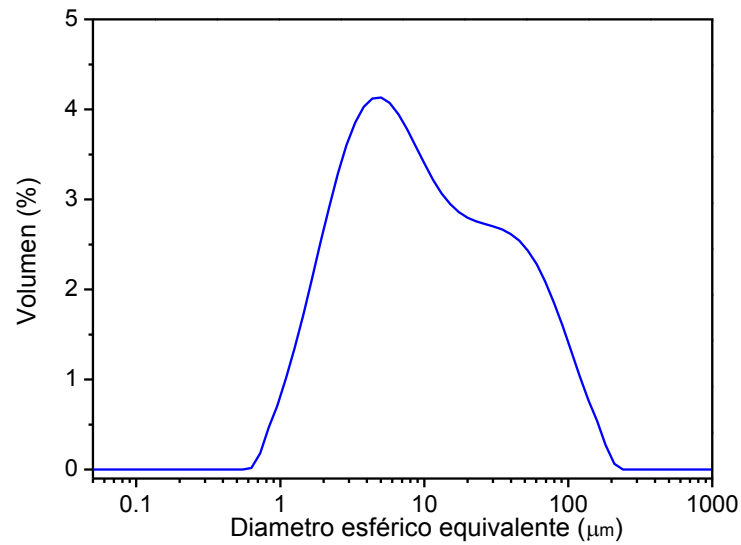


Fig. 3.17: DTP de dolomita DB

### 3.2.3.5. Microestructura (MEB)

La figura 3.18 muestra los granos de la dolomita DB utilizada para la fabricación de los cerámicos en estudio.

Se observa que las partículas presentan una forma más bien laminar, irregular y alargada con poca esfericidad.

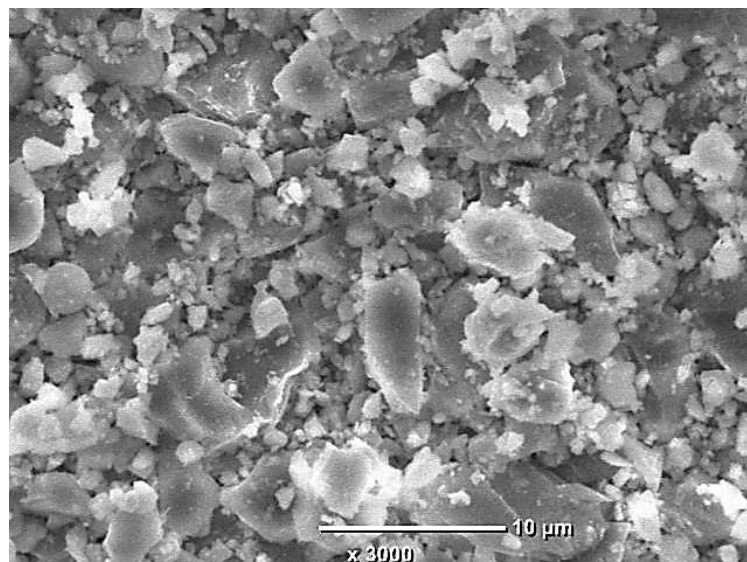
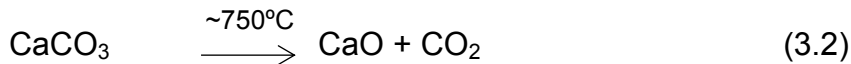
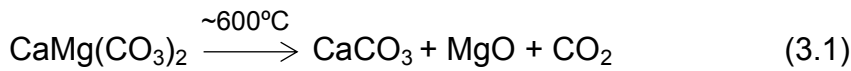


Fig.3.18: Imagen obtenida por MEB de la dolomita DB.

### 3.2.3.6. Análisis térmico (ATD-TG)

La figura 3.19 muestra el ATD-TG de la dolomita DB, donde se puede observar los dos picos endotérmicos a 715 y 800°C característicos de la descomposición en dos etapas, reportado por varios autores según la ecuación 3.1 y 3.2 (Otsuka 1986, De Aza y col. 2002, Gunasekaran y col. 2007, Rat'ko y col. 2011).



La primera descomposición se registró a partir de  $\sim 650^\circ C$  y está asociada a la descomposición del carbonato de magnesio  $MgCO_3$ , la misma se extiende hasta  $712^\circ C$  en donde se muestra el máximo pico endotérmico. La segunda descomposición comienza a partir de  $\sim 750^\circ C$  y está asociada a la descarbonatación del carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ), en este caso el máximo pico endotérmico se encuentra a  $\sim 800^\circ C$ .

A 820 y  $1030^\circ C$  se muestran cambios en la curva asociado a los efectos que generan la presencia de impurezas tales como  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3$  principalmente.

El TG muestra una pérdida de peso cercana al 45% que coincide con el valor obtenido en el análisis químico.

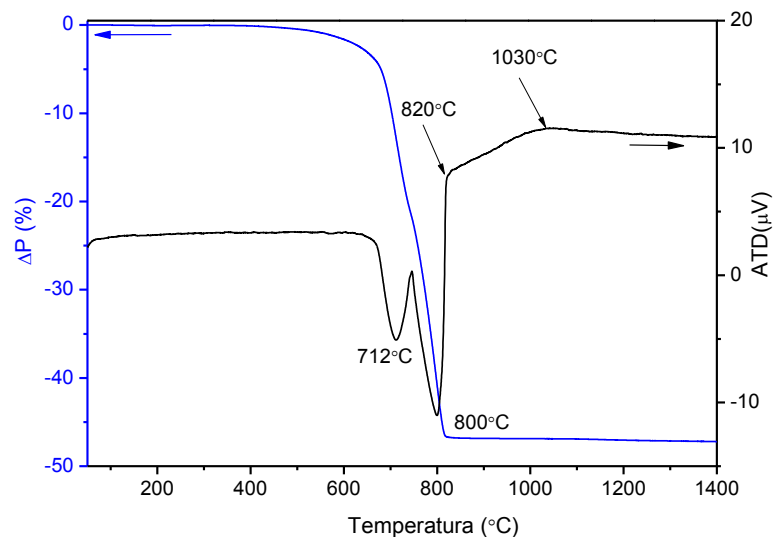


Fig 3.19: Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG) de la dolomita DB usada. Se observan dos picos endotérmicos a  $712^\circ C$  y  $800^\circ C$  característicos de las dos descarbonataciones.



### 3.2.4. Dolomita Neuquén (DN)

#### 3.2.4.1. Descripción megascópica/ mineralógica por microscopía

La roca de dolomita denominada DN presenta un aspecto homogéneo, con una textura de grano fino y tonos entre castaño muy claro a amarillento. A partir de una descripción de la mineralogía y textura original través de los cortes delgados, se estableció que se trata de una roca con textura oolítica, con signos de recristalización (fotos 3.20 y 3.21). Las oquedades presentan una distribución regular y las fracturas están tapizadas por material pulverulento de tono blanquecino. Las oolitas presentan diámetros de hasta 1,2 mm, en general de 600 a 800  $\mu\text{m}$  (foto 3.21). Buena parte de ellas presentan sus núcleos vacíos, señalando un importante grado de porosidad de la roca.

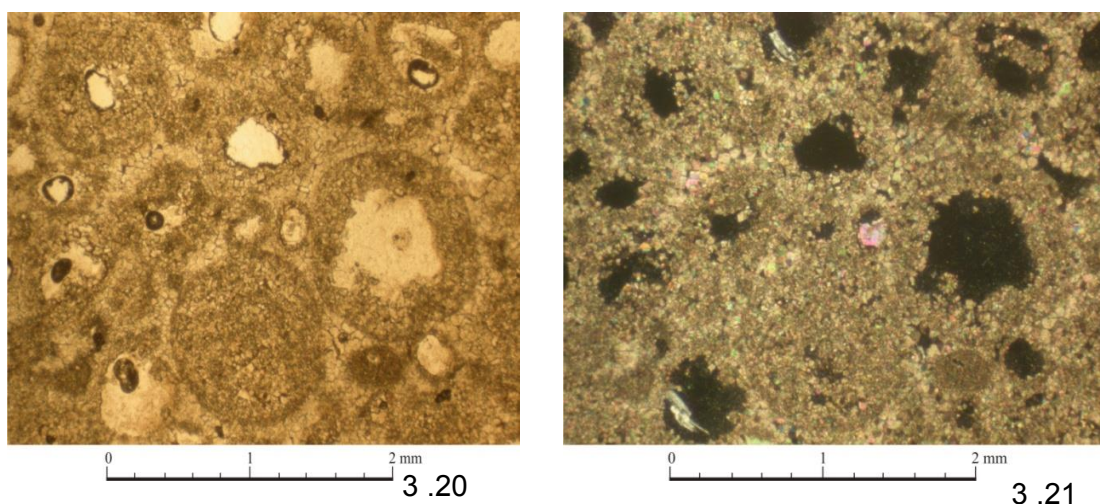


Fig. 3.20: Imagen de la textura general de la roca, con presencia de oolitas, cemento esparítico y oquedades. Fig 3.21: Misma imagen con nicoles cruzados.

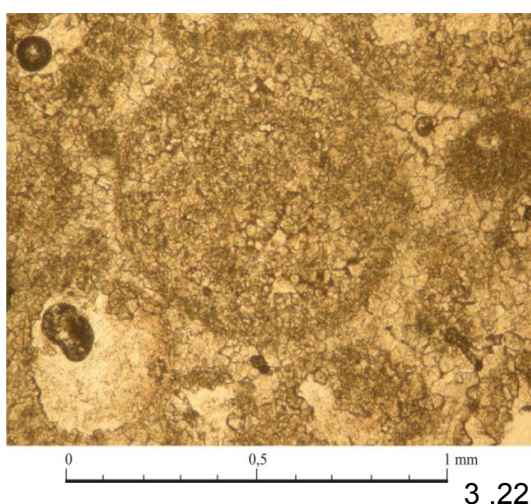


Fig. 3.22: Detalle de oolita, de grano, fino, rodeada de material esparítico.

A modo de cemento se identifica carbonato micro-esparítico, con tamaño de grano de hasta 200  $\mu\text{m}$  (fotos 3.23 y 3.24). Las zonas centrales de ese mosaico esparítico también pueden presentar porosidad. Los cristales que integran el cemento esparítico tienen contornos anedrales, o en menor medida muestran formas euedrales de contornos rómbicos, típicos de la dolomita.

La roca es prácticamente carbonática en su composición, registrándose sólo ocasionalmente la presencia de un mineral de hábito prismático, bajo relieve y birrefringencia, extinción recta (fotos 3.25 y 3.26), que fue identificado en forma preliminar como un sulfato (yeso), de crecimiento tardío y dispuesto en oquedades.

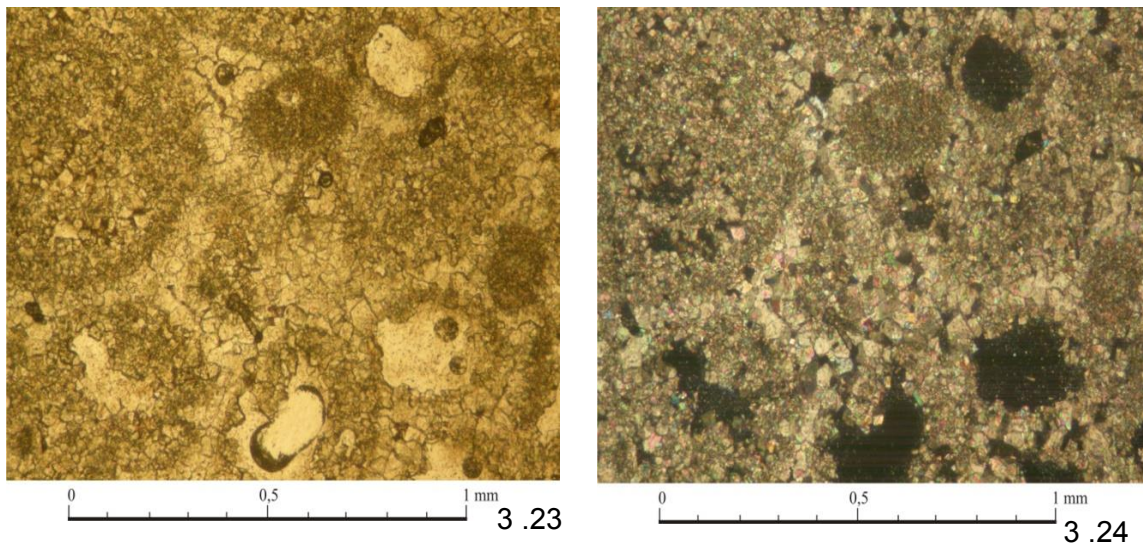


Fig. 3.23: Detalle de cemento esparítico que rodea a las oolitas. Fig. 3.24: Misma imagen con nicols interpuestos.

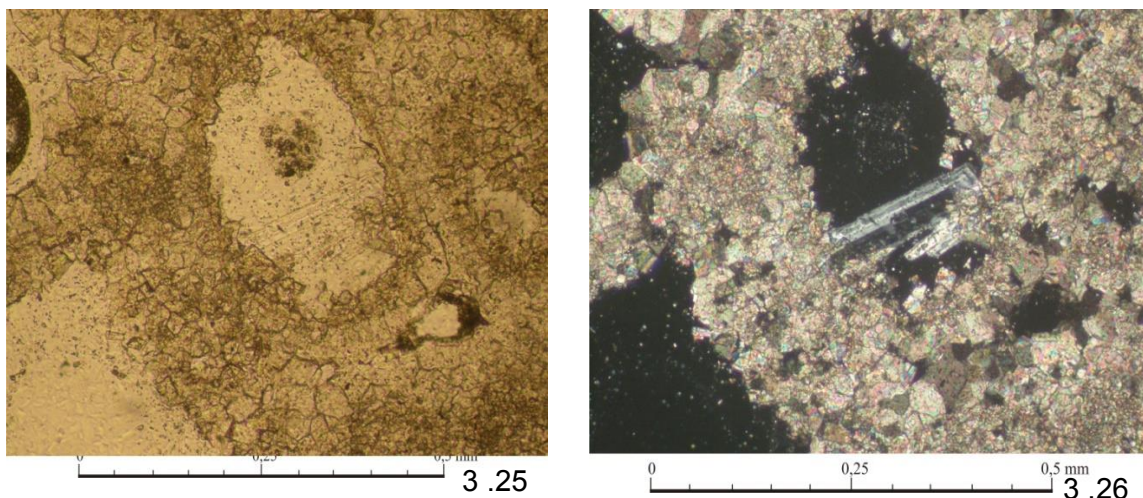


Fig. 3.25: Detalle de cristal de desarrollo prismático y bajo relieve dentro de la oquedad, de crecimiento tardío. Fig. 3.26: Misma imagen con nicols cruzados, donde se evidencia baja birrefringencia del mineral prismático.

### 3.2.4.2. Análisis Químico

Los resultados del análisis químico para la dolomita DN se observan en la tabla 3.4, en las mismas se puede observar un mayor contenido de impurezas

Tabla 3.4: Análisis químico realizado a la dolomita DN

Óxidos (%p/p)											
Nombre	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	P.P.C
DN	29	19,3	5,7	0,5	0,025	0,6	0,013	<0,10	0,5	0,1	44,2

### 3.2.4.3 Fases cristalinas (DRX)

En el difractograma de la figura 3.27 se observa que el mineral está mayoritariamente constituido por dolomita y está acompañado por impurezas de cuarzo.

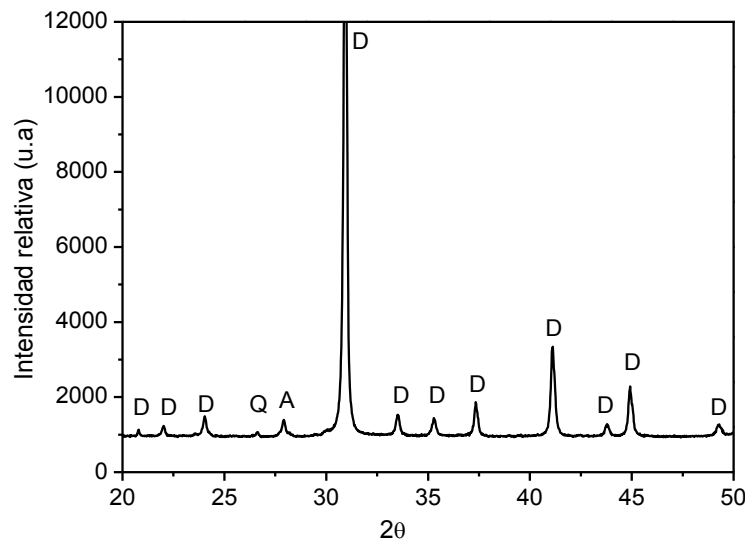


Fig. 3.27: DRX dolomita DN donde D:  $CaMg(CO_3)_2$ , Q: cuarzo, A: anortita.

### 3.2.4.4 Distribución de tamaño de partícula (DTP) y superficie específica

La DTP (figura 3.28) muestra una distribución monomodal con valores comprendidos entre 1 y 72  $\mu m$  y un  $d_{50}$  de 10  $\mu m$  aproximadamente. En tanto que la superficie específica fue mayor que la que presenta DB con un valor de 5,9  $m^2/g$ .

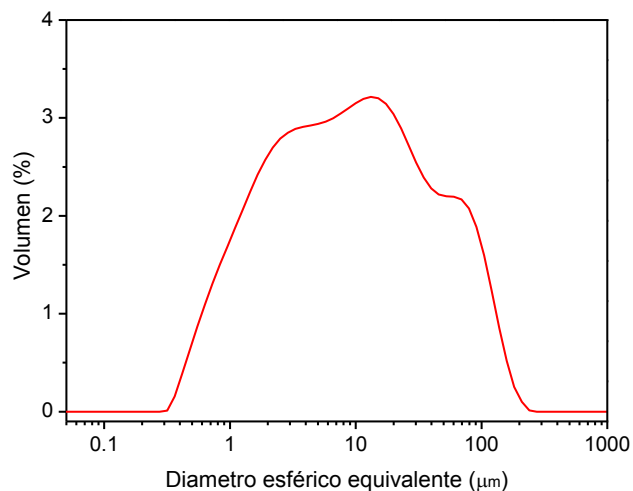


Fig. 3.28: DTP de la dolomita DN.

### 3.2.4.5 Microestructura (MEB)

La figura 3.29 a muestra los granos de la dolomita DN obtenido por microscopia de barrido electrónico a distintos aumentos. La misma presenta una morfología similar a la DB.

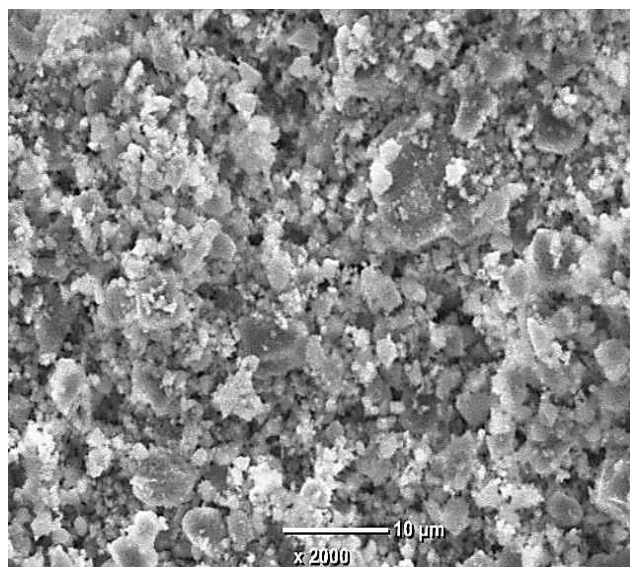


Fig. 3.29: Micrografía de la Dolomita DN

### 3.2.4.3. Análisis térmico (ATD-TG)

La figura 3.30 muestra el ATD-TG de la dolomita DN, donde se distingue el primer pico endotérmico desdoblado a 760, y 800 °C característicos de la descomposición de la dolomita en dos etapas. A 1320°C aproximadamente se observa una elevación seguida de un pico endotérmico posiblemente asociado a la formación de fase

líquida indicando la presencia de compuestos con bajos puntos de fusión (Durrani y col. 2013). Por otra parte, el TG muestra una pérdida de peso cercana al 45% que coincide con los valores obtenidos en los análisis químicos.

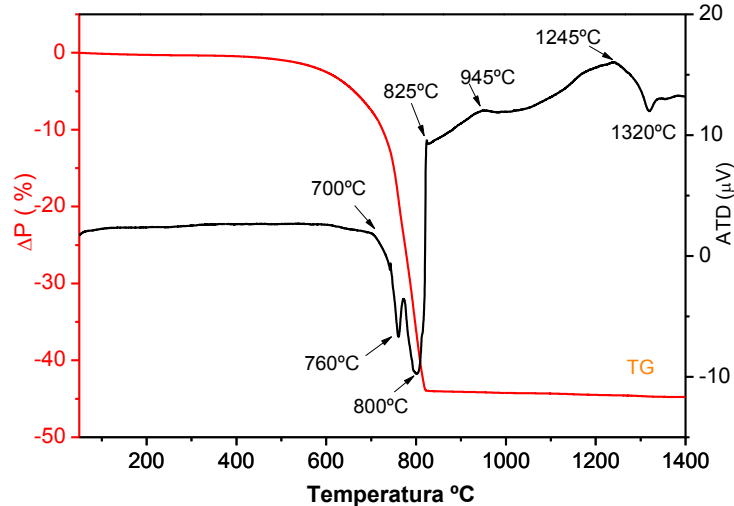


Fig. 3.30: ATD/TG de la dolomita DN

### 3.3. Materiales estudiados: descripción y formulación de las mezclas, ubicación en el diagrama de equilibrio y fases esperadas

La sinterización reactiva de mezclas dolomita y  $m\text{-ZrO}_2$  para la elaboración de materiales de  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ , ha sido descrita precedentemente (ec: 1.1).

En general, la formación de fases principales procede acompañada de otras fases secundarias cuya formación se da por varias razones tales como resultado de la reacción incompleta a bajas temperaturas de sinterización, problemas en el mezclado de los materiales de partida y tamaño de partícula inicial elevado. Para este sistema, estudios previos realizados por (Suzuki y col. 2003) identificaron compuestos tales como  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $m\text{-ZrO}_2$ . Además la existencia de otras fases, está relacionada con las impurezas presentes en las materias primas (principalmente  $\text{SiO}_2$ ). Entre las fases minoritarias comúnmente encontradas en casi todos los cerámicos obtenidos por este método se incluyen los silicatos  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ ,  $\text{CaMgSiO}_4$ , y  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  en menor o mayor cantidad dependiendo de la relación  $\text{CaO/SiO}_2$  y la temperatura de sinterización (Szczerba y col. 2010).

Los materiales estudiados se formularon a partir de una composición equimolar de la mezcla dolomita y  $\text{ZrO}_2$ , de acuerdo con la estequiometría de la reacción.

Las composiciones estudiadas junto con su denominación se describen la siguiente tabla.

Tabla 3.5: Nomenclatura de los cerámicos desarrollados

Materia Prima		Cerámico
Dolomita (CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	m-ZrO <sub>2</sub>	
Buenos Aires baja molienda	electrofundida	DB <sub>g</sub> Z <sub>g</sub>
Neuquen baja molienda	electrofundida	DN <sub>g</sub> Z <sub>g</sub>
Buenos Aires baja molienda	grado analítico	DB <sub>g</sub> Z <sub>f</sub>
Neuquen baja molienda	grado analítico	DN <sub>g</sub> Z <sub>f</sub>
Buenos Aires alta molienda	grado analítico	DB <sub>f</sub> Z <sub>f</sub>
Neuquen alta molienda	grado analítico	DN <sub>f</sub> Z <sub>f</sub>

### 3.3.1. Ubicación de las composiciones en el sistema $ZrO_2$ -CaO-MgO

El estudio de los diagramas de equilibrio de fase nos da información imprescindible para el avance de la ciencia y tecnología de los materiales. En este caso, para el diseño de materiales de  $CaZrO_3$ -MgO a partir de dolomita y  $ZrO_2$ , es necesario conocer el sistema  $ZrO_2$ -MgO-CaO y si consideramos la influencia que ejerce la sílice como principal impureza de la dolomita entonces debemos recurrir también a los sistemas CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>,  $ZrO_2$ -CaO-SiO<sub>2</sub> y el cuaternario  $ZrO_2$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>.

Realizando un cálculo racional, se determinaron las composiciones de las mezclas tanto las equimolares de  $ZrO_2$  y dolomitas DB y DN.

Las tablas 3.6 y 3.7 muestran los porcentajes de los óxidos presentes en las mezclas de composición equimolar para ambos tipos de cerámicos en los distintos sistemas  $ZrO_2$ -CaO-MgO (Z-C-M),  $ZrO_2$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> (Z-C-M-S) y  $ZrO_2$ -CaO-SiO<sub>2</sub> (Z-C-S).

De acuerdo con lo mencionado, se puede tener una primera aproximación de la ubicación de estas composiciones (equimolar) en el sistema ternario  $ZrO_2$ -CaO-MgO (ZCM) despreciando en ambas mezclas (DBZ y DNZ) el contenido de las impurezas (principalmente SiO<sub>2</sub>).

Tabla 3.6: Porcentaje de óxidos presentes según el sistema de interés en la mezcla dolomita DB y  $ZrO_2$  grado analítico.

Composición mezcla equimolar DBZ							
Oxidos	% p/p	Z-C-M		Z-C-M-S		Z-C-S	
		% peso	% molar	% peso	% molar	% peso	% molar
ZrO <sub>2</sub>	54,74	55,40	33,02	54,93	32,8	66,99	48
CaO	26,11	26,42	34,25	26,20	33,6	31,95	50
MgO	17,96	18,18	32,72	18,02	32,1	-	-
SiO <sub>2</sub>	0,84	-		0,84	1,4	1,03	2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	-		-		-	
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	0,10	-		-		-	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17	-				-	
otros	0,03	-		-		-	
F+A+S+Alk	1,16			1,2			

Tabla 3.7: Cantidad de óxidos presentes según el sistema de interés en la mezcla que contengan dolomita DN y zirconia grado analítico.

Composición mezcla equimolar DNZ							
Óxidos	% p/p	Z-C-M		Z-C-M-S		Z-C-S	
		% peso	% molar	% peso	% molar	% peso	% molar
ZrO <sub>2</sub>	54,74	58,31	33,46	55,57	32,38	66,08	47,77
CaO	23,48	25,01	33,31	23,84	32,24	28,35	47,46
MgO	15,66	16,68	32,23	15,90	32,16	-	-
SiO <sub>2</sub>	4,62	-		4,69	3,21	5,57	4,77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50	-		-		-	
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	0,49	-		-		-	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	-		-		-	
otros	0,10	-		-			
F+A+S+Alk	6,01			6,1			

### 3.3.1.1 Sistema $ZrO_2$ -CaO-MgO

El sistema ZCM fue estudiado con anterioridad por varios autores (De Aza y col. 1974, Sircar y col. 1978, Yong y col. 1992, De Aza y col. 2011), dichos estudios revelaron la formación de soluciones sólidas de CaO y MgO en  $ZrO_2$  donde se considera que solo es compatible el  $CaZrO_3$  y la solución sólida de CaO en  $ZrO_2$ . No obstante (De Aza y col. 1974, Yong y col. 1992) demostraron que la  $ZrO_2$  y el CaO forman soluciones sólidas en un amplio rango mientras que el  $CaZrO_3$  y MgO presentan soluciones sólidas despreciables. En dicho estudio destacan la elevada

temperatura de la superficie de líquidos así como la formación de dos grandes áreas de coexistencia de dos fases en estado sólido  $ZrO_2$  – MgO y  $ZrO_2$  -  $CaZrO_3$ , como así también dos zonas en la que la única fase cristalina estable es la forma cúbica o tetragonal de la  $ZrO_2$ .

La figura 3.31 muestra el diagrama de equilibrio  $ZrO_2$ -CaO-MgO a 1420 °C con las composiciones equimolares DBZ y DNZ) indicadas por los puntos 1 y 2 respectivamente.

Se observa que las composiciones equimolares se ubican muy próximas a la línea de compatibilidad en donde la composición de DBZ está levemente por debajo de la de DNZ.

La ubicación de estas composiciones en el sistema ZCM (diagramas de fases reportados por varios autores) muestran que las fases esperadas a la temperatura de trabajo en esos puntos serían:  $CaZrO_3$ , MgO y c- $ZrO_2$  como se puede ver en la figura 3.31.

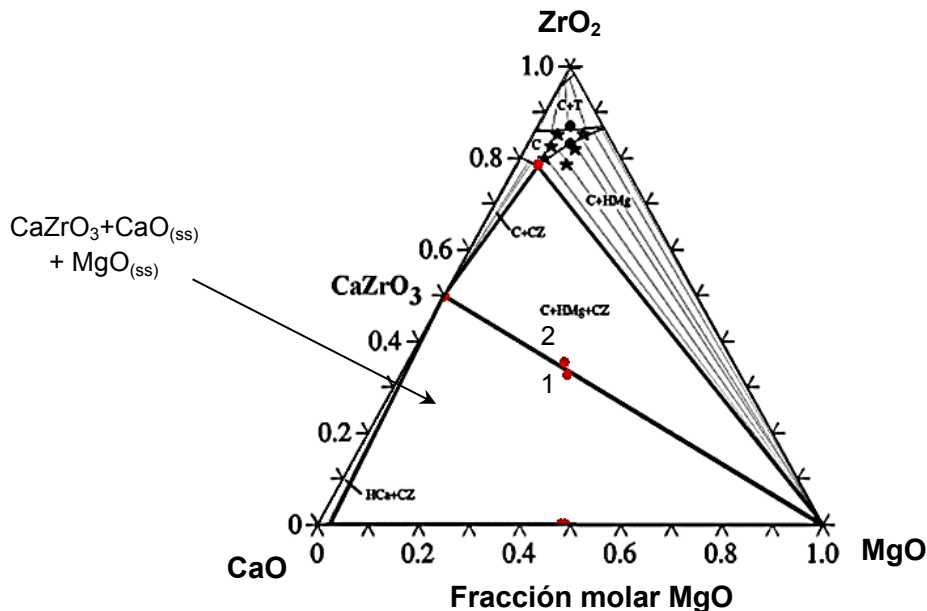


Fig.3.31: Sección isotermal a 1420°C del sistema  $ZrO_2$ -CaO-MgO obtenido por simulación (Yong y col. 1992); c:-c- $ZrO_2$ , CZ:Ca $ZrO_3$ , T: t- $ZrO_2$ , Mg: MgO.

De esta manera se obtiene una primera aproximación de las fases esperadas en el rango de temperatura de trabajo del material en cuestión.

El efecto que genera la sílice en los distintos materiales propuesto se estudia con mayor detalle en el capítulo 6. No obstante las temperaturas de formación de puntos eutécticos y peritéticos para sistemas similares a los del presente estudio en donde se tiene en cuenta la sílice como principal impureza fueron establecidos anteriormente por De Aza (De Aza y col. 1974).



Dichos valores junto con las fases de equilibrio quedan expresados en la tabla 3.8.

Tabla 3.8: Temperatura de formación de eutécticos obtenida a partir de datos de bibliografía.

(1) a: 1740°C	Peritectico	(Mg-CZ-CaO-C <sub>3</sub> S)
(2) b: 1710°C	“ “	(Mg-CZ-C <sub>3</sub> S-C <sub>2</sub> S)
(3) c: 1560°C	“ “	(Mg-CZ-C <sub>2</sub> S-C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub> )
(4) d: 1475°C	“ “	(Mg-CZ-ZrO <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub> )
(5) e: 1470°C	Eutéctico	(Mg-ZrO <sub>2</sub> - C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub> -CMS)
(6) f: 1485°C	Peritético	(Mg-ZrO <sub>2</sub> -CMS-M <sub>2</sub> S)

Tabla 3.9: Fases minoritarias esperadas según diagrama de equilibrio

Muestra	Fases secundarias esperadas
DBZ/DNZ	c-Z, Ca <sub>3</sub> Mg (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , MgCaSiO <sub>4</sub> , Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>

Debido a la primera aproximación realizada de las fases esperadas (fig.3.31) y el contenido de óxidos según las composiciones calculadas descritas en las tablas 3.6 y 3.7, se espera que las fases que contengan SiO<sub>2</sub> sean las minoritarias.

### 3.4. Conclusiones parciales

#### Zirconias

- Ambas circonias utilizadas contienen la fase monoclinica aunque por DRX se determinó que la muestra electrofundida ( $Z_g$ ) contiene escaso contenido de c- $ZrO_2$  y  $ZrSiO_4$ , mientras que para la zirconia  $Z_f$  no se detectaron impurezas.
- Para ambos casos el análisis químico reveló una composición similar aunque en ZG el contenido de impurezas es cercano al 5 % en peso, en tanto para ZF los óxidos minoritarios constituyen sólo el 0.2 %.
- Los ATD/TG de ambas circonias mostraron un débil pico endotérmico cercano a 1100°C como consecuencia de la transformación de fase monoclinica a tetragonal, también presentan un marcado pico exotérmico y la histéresis al producirse el enfriamiento asociado a la transformación de fase tetragonal a monoclinica.
- $Z_g$  presenta granulometría más gruesa y menor superficie específica que  $Z_f$

#### Dolomitas

- Los estudios mineralógicos por microscopía revelan el predominio de carbonatos y diferentes texturas de la roca natural debido a su formación
- Ambas dolomitas presentan impurezas de plagioclasa y cuarzo, sin embargo el contenido de impurezas en DN fue mayor y concuerda con los porcentajes de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en DB se detectó un ligero enriquecimiento de calcita.
- Las relaciones CaO/MgO para DB y DN arrojaron valores de 1.45 y 1.5 respectivamente.
- La granulometría de ambas muestras resultó similar, no así la superficie específica siendo la de DN casi el triple de DB, esto se atribuye a la mayor porosidad de la roca natural.
- Los ATD/TG en ambos casos muestran dos picos endotérmicos característicos de la descomposición de la dolomita en dos etapas: el primero asociado a la descomposición de MgCO<sub>3</sub> y el segundo asociado a CaCO<sub>3</sub> entre 700 y 800°C respectivamente. El comportamiento térmico es diferente a temperaturas >1200°C: para DN se detectan picos endotérmico-exotérmico que podría asociarse a la formación de fases líquidas o compuestos de bajos puntos de fusión formados a partir del mayor contenido de impurezas que presenta esta dolomita.

#### Formulaciones estudiadas

- Se estableció la nomenclatura de cada mezcla
- Se calcularon las composiciones químicas p/p y molares para las mezclas equimolares DBZ y DNZ.
- A partir de los diagramas de equilibrio de fases se dedujeron las principales fases en equilibrio y en función de bibliografía reportada por varios autores que estudiaron sistemas similares, se establecieron las posibles fases secundarias, eutécticos y peritecticos compatibles con el sistema en estudio.

## ***CAPÍTULO 4***

## ESTUDIO DE LAS MEZCLAS $DB_gZ_g$ Y $DN_gZ_g$ – BAJA MOLIENDA

### 4.1. Introducción

En este capítulo se exponen los resultados del procesamiento de los cerámicos  $CaZrO_3$ -MgO obtenidos por sinterización reactiva partiendo de m- $ZrO_2$  electrofundida con un diámetro de partícula promedio  $d_{50} = 71 \mu m$  y las dolomitas DB y DN con distinto grado de impurezas. En este caso se procedió a realizar una homogenización y mezclado por vía húmeda de las materias primas ya que se buscó evitar una molienda de forma intensiva. Adicionalmente se analizó el efecto que se produce al disminuir el contenido de  $ZrO_2$  con respecto a la composición equimolar a fin de hacerlo más viable desde el punto de vista económico, esto es variando las composiciones hacia condiciones más ricas en dolomita (0,66 % molar de  $ZrO_2$ ). Los resultados de este último estudio se presentan en el anexo (\*)

Tabla 4.1: Formulaciones preparadas

Mezclas	Composición	Materias primas (% en peso)	
		ZrO <sub>2</sub>	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
$DB_gZ_g$ - $DN_gZ_g$	Equimolar	40	60
$\frac{2}{3}DB_gZ_g$ - $\frac{2}{3}DN_gZ_g$	0,66 (*)	30	70

### 4.2. Cerámicos de $CaZrO_3$ -MgO obtenidos a partir de dolomita DB y $ZrO_2$ electrofundida ( $DB_gZ_g$ ).

Como se mencionó inicialmente los materiales de partida fueron homogeneizados y mezclados utilizando alcohol isopropílico, el material se secó en estufa a 60°C. Subsecuentemente se conformaron probetas en forma de barras prismáticas utilizando un molde metálico adecuado, el material seco se prensó uniaxialmente a 20 MPa y finalmente las barras se sinterizaron a diversas temperaturas. En los siguientes apartados se describe la caracterización realizada a las mezclas de partida como así también el estudio de las propiedades y microestructura de los cerámicos logrados por sinterización reactiva a temperaturas entre 1300 y 1680 °C.

#### 4.2.1. Distribución de tamaño de partícula (DTP)

En la figura 4.1 se observa la distribución de tamaño de partícula de la mezcla en verde  $DB_gZ_g$  relación 1:1, con una distribución caracterizada por un  $d_{10} = 0,80 \mu m$ ,  $d_{50} = 19,70 \mu m$  y  $d_{90} = 109,10 \mu m$ . Se observa una distribución bimodal donde se

distingue una fracción fina centrada en 0,8  $\mu\text{m}$  y la otra población con tamaño de partícula más frecuente de 80  $\mu\text{m}$  que corresponde a la fracción más gruesa.

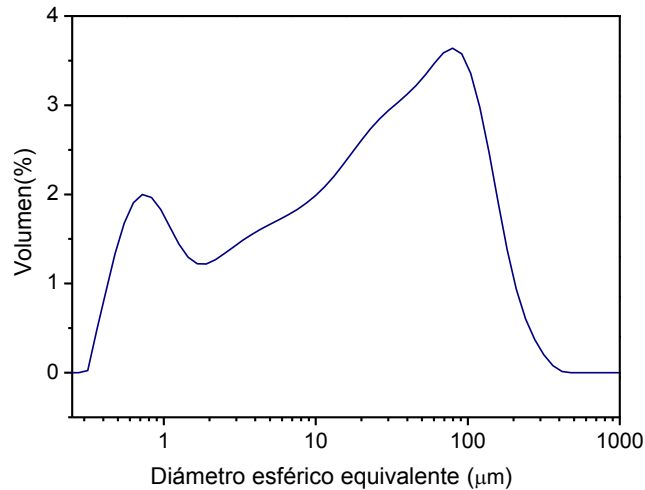


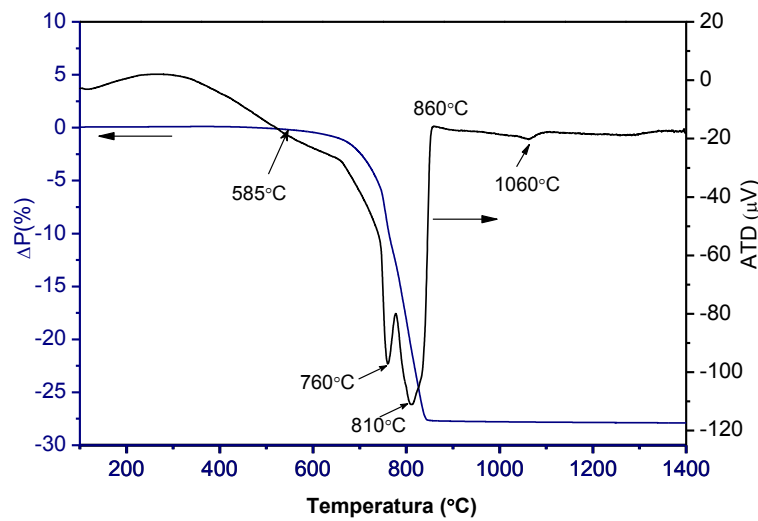
Fig. 4.1: Distribución de tamaño de partícula (DTP) de la mezcla DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>

#### 4.2.2. Análisis Térmico (ATD-TG)

La figura 4.2 muestra el ATD/TG de la mezcla DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> donde se observa que los procesos de descomposición de los carbonatos de calcio y magnesio que componen la dolomita presente en la mezcla comienzan aproximadamente a partir de los 650°C.

Es bien conocido que la primera descomposición que ocurre es la del MgCO<sub>3</sub> (Serena y col. 2004) y luego la del CaCO<sub>3</sub>. En este caso, las temperaturas máximas de los dos fenómenos de descomposición están bien diferenciadas por los picos endotérmicos a 760°C y a 810°C. El desdoblamiento, para este tipo de mezcla en donde se produce descomposición, reacción y sinterización de manera simultánea, está asociado a varios factores tales como tamaño inicial de partículas de los polvos de partida, grado de compactación de la mezcla en el porta muestra del equipo en donde se realiza el ATD/TG, composición mineralógica de la muestra en cuestión, etc.

La reacción de formación de CaZrO<sub>3</sub>-MgO entre CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> reportada con anterioridad por varios autores queda expresada en las ecuaciones 3.1 y 3.2 del capítulo 3, en donde inicialmente la dolomita se descompone en MgO y luego en CaO, en donde este último reacciona para formar CaZrO<sub>3</sub> y c-ZrO<sub>2</sub> según las condiciones de operación.

Fig. 4.2: ATD-TG de la mezcla DB<sub>9</sub>Z<sub>9</sub>

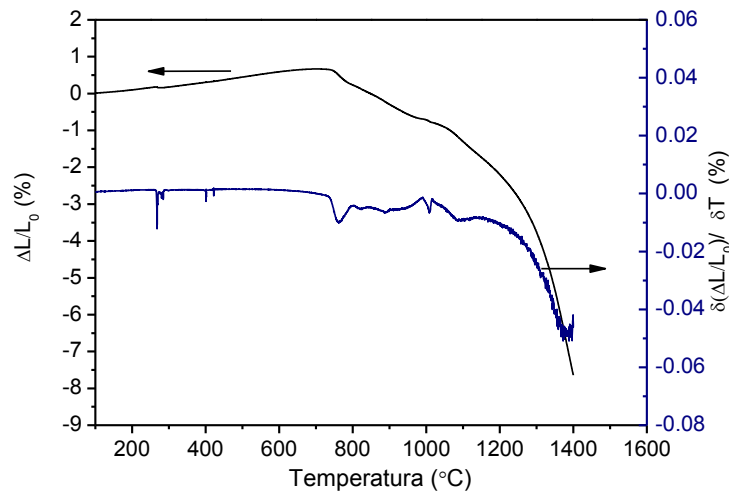
Por otro lado, los fenómenos de reacción (formación de  $CaZrO_3$ ,  $c-ZrO_2$  y silicatos) y sinterización no pudieron ser diferenciados con este análisis puesto que posiblemente ambos fenómenos se superponen al de descomposición de la dolomita. Estudios anteriores realizados utilizando termodifracción de neutrones (Serena y col. 2004) permitió tener una visión más clara de las temperaturas de formación de  $CaZrO_3$ . En función de estos estudios se estableció que la temperatura inicial de formación de  $CaZrO_3$  es cercana a los 750°C.

Por ATG se determinó una pérdida de peso del 28% que concuerda con la estequiometría de la reacción para esta muestra de composición equimolar (ec 1.1).

#### 4.2.3. Dilatometría y curva de densificación dinámica

La curva dilatométrica es otro análisis térmico que nos permite seguir el comportamiento de la mezcla al aumentar la temperatura.

En la figura 4.3 podemos observar que la curva de variación de longitud en función de la temperatura presenta una ligera expansión entre los 600 y 750°C, y una contracción desde los 750 °C hasta los 1400°C cercana al 10%. Estos cambios (expansión primero y luego de contracción), se asocian a los cambios energéticos encontrados en el ATD, de modo que el primero se puede explicar por el aumento de la presión del  $CO_2$  como el resultado del inicio de la descarbonatación en el cual el gas se ve impedido para liberarse hacia el medio, y de esta manera expande la muestra hasta la descarbonatación que sufre la dolomita, por otra parte la expansión causada por el inicio de formación de  $CaZrO_3$  puesto que dicha reacción de formación es expansiva y el segundo efecto de contracción observado se atribuye principalmente a la sinterización (Serena y col. 2013).


 Fig. 4.3: Dilatometría de la muestra  $\text{DB}_g\text{Z}_g$ 

Aunque, es bien conocido que la reacción de formación de  $\text{CaZrO}_3$  es expansiva, y ocurre aproximadamente a partir de  $750^\circ\text{C}$ , esto no se observó con claridad en las curvas de ATD ni en la dilatometría debido a que también en ese rango de temperatura ocurrió simultáneamente la segunda descarbonatación de la dolomita, dicho fenómeno pareciera ser más relevante y se superpone al de formación de  $\text{CaZrO}_3$ .

Puesto que varios fenómenos ocurren a la vez, para obtener un mejor panorama del comportamiento in situ del material con el aumento de la temperatura, se construyó la curva de densidad en función de la temperatura a partir de los datos de ATD/TG y dilatometría utilizando la ecuación 4.3.

$$\rho_t = \frac{P_t}{l_t^3} = \frac{(\rho_0 * \Delta P)}{(1 + \Delta L)^3} + \frac{\rho_0}{(1 + \Delta L)^3} \quad \text{ec. (4.3)}$$

Donde:

$\rho_t$ : Densidad total

$\rho_0$ : Densidad del compacto en verde

$\Delta P$ : Pérdida de peso (obtenidos a partir de ATD/TG)

$\Delta L$ : Variación de longitud de la muestra

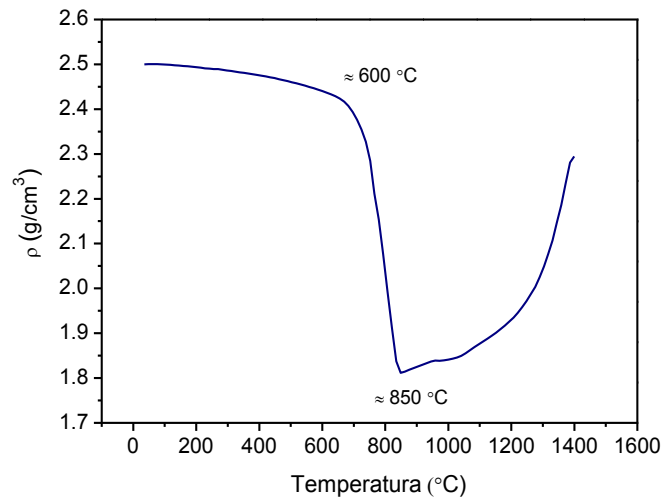


Fig. 4.4: Evolución de la densidad en función de la temperatura (DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>).

Así, en la figura 4.4 se ve que cercano a los 600°C se inició una abrupta disminución de la densidad del material hasta los 850°C, y desde esta temperatura hasta los 1400°C existió un aumento en la densidad dinámica del cerámico. De esta manera, los fenómenos que ocurren en esta muestra permiten diferenciar claramente dos etapas. La primera está principalmente influenciada por la reacción de descomposición (entre 600 y 850 °C aprox) y la segunda (desde los 850 hasta 1400°C), resultó fuertemente afectada por la sinterización y posiblemente crecimiento de grano.

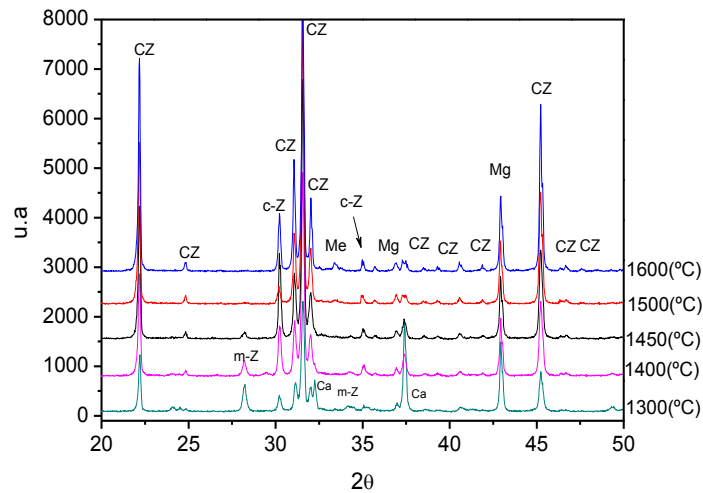
#### 4.2.4. Fases cristalinas presentes en los cerámicos

La evolución del proceso de reacción también se ha estudiado por DRX para temperaturas variables desde 1300 hasta 1600°C.

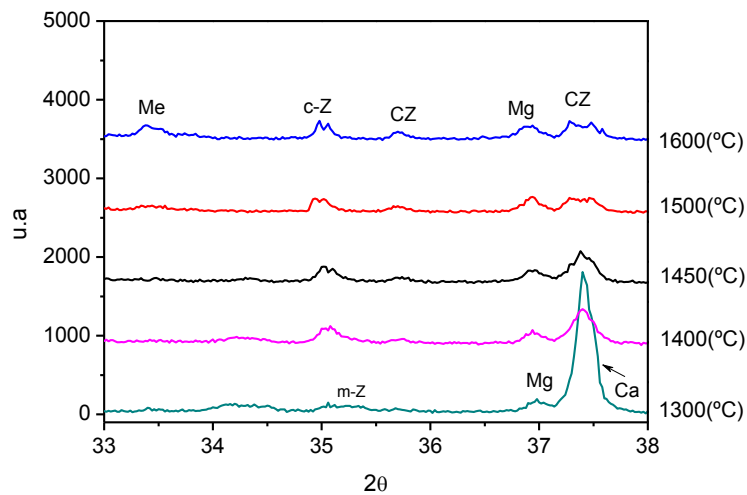
La figura 4.5 muestra los difractogramas para los materiales sinterizados a 1300, 1400, 1450, 1500 y 1600 °C y en la figura 4.6 se presenta con mayor detalle la zona entre 26 y 40° 2θ (formación de los silicatos).

A 1300 °C se observa que las reflexiones más intensas son las de CaZrO<sub>3</sub> y MgO (fases principales) coexistiendo con reflexiones significativas coincidentes con CaO (producto de la descomposición de la dolomita) y m-ZrO<sub>2</sub>. La presencia de estas últimas fases está indicando la reacción incompleta por la baja temperatura de sinterización. Además, se distinguen c-ZrO<sub>2</sub> (cúbica, Ca<sub>0.15</sub>Zr<sub>0.85</sub>O<sub>1.85</sub>) y escasa merwinita (Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) como fases minoritarias. A 1400 °C, se observa un aumento en las reflexiones correspondientes a la fase mayoritaria (CaZrO<sub>3</sub>) atribuido a la mayor temperatura de sinterización, esto concuerda con la disminución de los picos de CaO y m-ZrO<sub>2</sub> que originaron el CaZrO<sub>3</sub>. Además, las reflexiones características de merwinita presentaron poca variación en tanto que se intensificaron las correspondientes a la c-ZrO<sub>2</sub>.





4.5



4.6

Figs. 4.5 y 4.6: DRX de los cerámicos sinterizados a diferentes temperaturas entre 1300 y 1600 °C donde CZ:  $CaZrO_3$ , Mg: MgO, c-Z:  $Ca_{0,15}O_{1,85}Zr_{0,85}$ , Me:  $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ , Ca: CaO, m-Z:  $ZrO_2$ .

Asimismo, a 1450°C se observa que las reflexiones más importantes son las del  $CaZrO_3$  mientras que las débiles reflexiones de m- $ZrO_2$  indican que es muy poca la cantidad de  $ZrO_2$  sin reaccionar. También ha disminuido el CaO libre, en tanto que los picos correspondientes a las demás fases aparecieron sin modificaciones significativas. Con el aumento de la temperatura desde 1500°C hasta 1600°C, las fases mayoritarias ( $CaZrO_3$  y MgO) presentan una leve disminución en tanto que se observa un aumento en las reflexiones correspondientes a los silicatos principalmente merwinita y silicato dicálcico, no se detectan CaO y m- $ZrO_2$  libre. Con mayor detalle se presenta en la figura 4.6 la zona de silicatos y su evolución con la temperatura.

#### 4.2.5. Cuantificación de las fases y evolución con la temperatura de sinterizado.

Para realizar la cuantificación de las fases presentes en el cerámico y seguir más detalladamente su evolución con la temperatura de sinterización, se utilizó el método de Rietveld (Aranda y col. 2012). En la tabla 4.2 se muestra dicha evolución obtenida a partir de la cuantificación y que claramente concuerda con la variación de las reflexiones en función del aumento de la temperatura ya mencionada.

Tabla 4.2: Cuantificación de las fases a distintas temperaturas

Contenido de fase cristalina (% peso)								
DB <sub>9</sub> Z <sub>9</sub> -equimolar								
T(°C)	CaZrO <sub>3</sub>	c-ZrO <sub>2</sub>	m-ZrO <sub>2</sub>	MgO	Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	CaO	CaCO <sub>3</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>
1300	30,0	1,4	10,0	33,2	1,0	23	0,6	0,34
1400	56,3	7,5	4,0	25,4	1,2	5,4	-	-
1450	72,5	1,2	0,9	19,3	2,2	3,8	-	-
1500	68,5	2,2	-	24,7	4,4	-	-	-
1600	62,5	6,5	-	21,6	9,3	-	-	-

De esta manera, se comprueba que CaZrO<sub>3</sub> y MgO constituyen las fases mayoritarias y desde 1450 °C los contenidos resultaron cercanos a lo esperado según la estequiometría de la reacción indicando el desarrollo casi completo de la reacción. El contenido determinado de c-ZrO<sub>2</sub> fue bajo (~ 7 a 2 %) y el de merwinita varió entre 1 y 4 % p/p. Los cambios en las cantidades de las fases principales a partir de 1450 °C se asocian con la mayor formación de c-ZrO<sub>2</sub> y merwinita. En la fig 4.7 se aprecia la evolución de las fases para la mezcla DB<sub>9</sub>Z<sub>9</sub> desde 1300 hasta 1600°C.

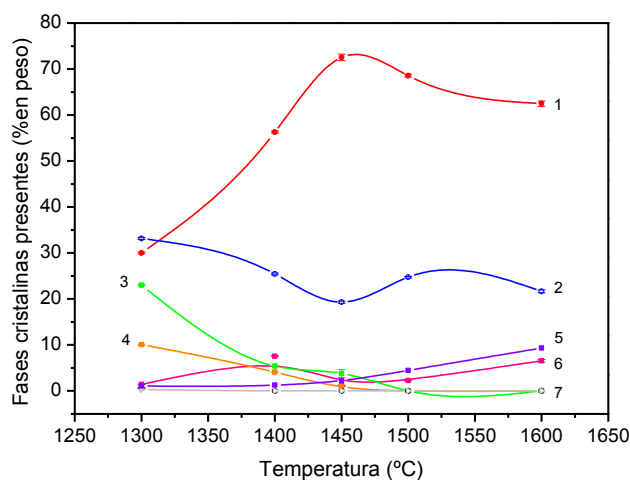


Fig. 4.7: Evolución de las fases en función de la temperatura para DB<sub>9</sub>Z<sub>9</sub>; (1-rojo): CaZrO<sub>3</sub>, (2-azul): MgO, (3-verde): CaO, (4-naranja): m-ZrO<sub>2</sub>, (5-violeta): Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, (6-magenta):c-ZrO<sub>2</sub>, (7-gris): Ca(OH)<sub>2</sub>.

#### 4.2.6. Análisis microestructural

La micrografía obtenida por MEB a bajas magnificaciones (figura 4.8 a) muestra la microestructura porosa del cerámico  $DB_gZ_g$  sinterizado a 1300 °C, se puede observar que está constituida principalmente por dos fases, una de ellas está compuesta por granos de color gris claro formando aglomerados (identificado por EDS como granos de  $CaZrO_3$ ) y en menor proporción la segunda fase compuesta por granos de color gris oscuro ( $MgO$ ). La microestructura también muestra poros de gran tamaño y zonas con formación de grietas. La figura 4.8 b muestra la zona donde se encuentran los aglomerados de  $CaZrO_3$  (concentraciones locales), cabe mencionar que inmerso en esta fase se distingue en poca cantidad granos de color blanco compatibles con  $c-ZrO_2$  según el análisis EDS realizado en esta zona.

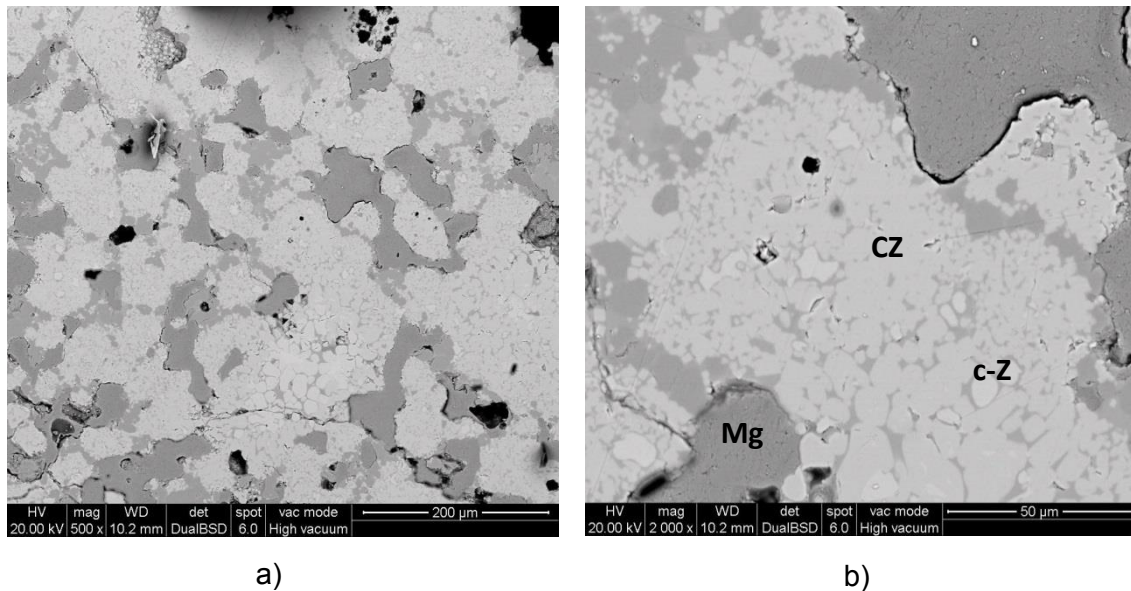


Fig. 4.8: Microestructura del cerámico sinterizado a 1300°C 2h, a): Vista general, b): Detalle de la zona en donde se encuentran las concentraciones locales de  $CaZrO_3$ . Mg:  $MgO$ , c-Z:  $c-ZrO_2$ , CZ:  $CaZrO_3$ .

A 1400 °C, (figura 4.9 a), a bajos aumentos se observan varias grietas de gran tamaño, los granos de  $CaZrO_3$  se encuentran más dispersos y son de mayor tamaño, nuevamente en su interior se puede distinguir algunos granos blancos de  $c-ZrO_2$ . La figura 4.9 b muestra lo descrito a mayor magnificación.

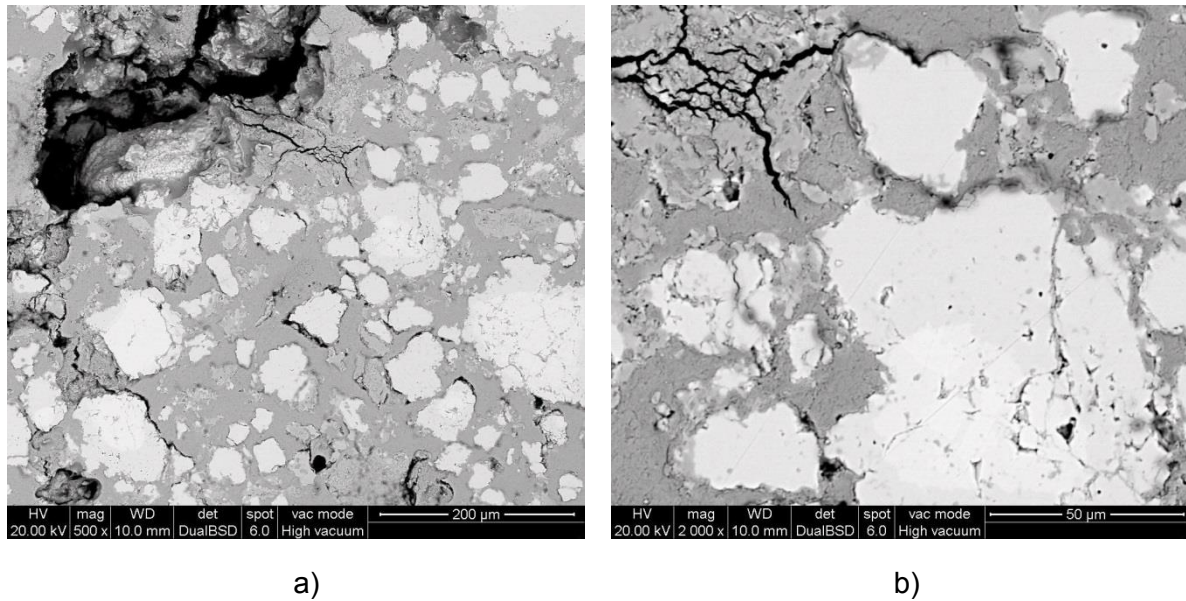


Fig.4.9: Microestructura del cerámico sinterizado a 1400°C 2h, a): Vista general, b): Detalle de la zona donde se encuentran las concentraciones locales de  $CaZrO_3$ . Nótese que en ambas micrografías se observa un gran número de grietas de tamaño considerable.

La microestructura del cerámico  $DB_gZ_g$  sinterizado a 1500°C, a bajas magnificaciones (fig 4.10 a) muestra gran similitud con las descritas a menor temperatura, nuevamente se puede ver las aglomeraciones de granos de  $CaZrO_3$ , en el interior de estos persisten los granos blancos de  $c-ZrO_2$ . También, se hallan grietas en las zonas de alta concentración local. Asimismo, se distinguen 2 tipos de zonas con coloraciones oscuras, las de color negro corresponden a los poros que aparecen distribuidos en toda la matriz y la zona de color gris oscuro formada por granos redondeados, en menor cantidad correspondiente a MgO. Todo lo descrito se evidencia en la figura 4.10 b) donde, en los aglomerados se observan poros pequeños con forma de cuellos alargados, característicos de un proceso de sinterización incompleto, en dicha imagen también se ven mejor los granos blancos en el centro de la fase de  $CaZrO_3$  (gris claro).

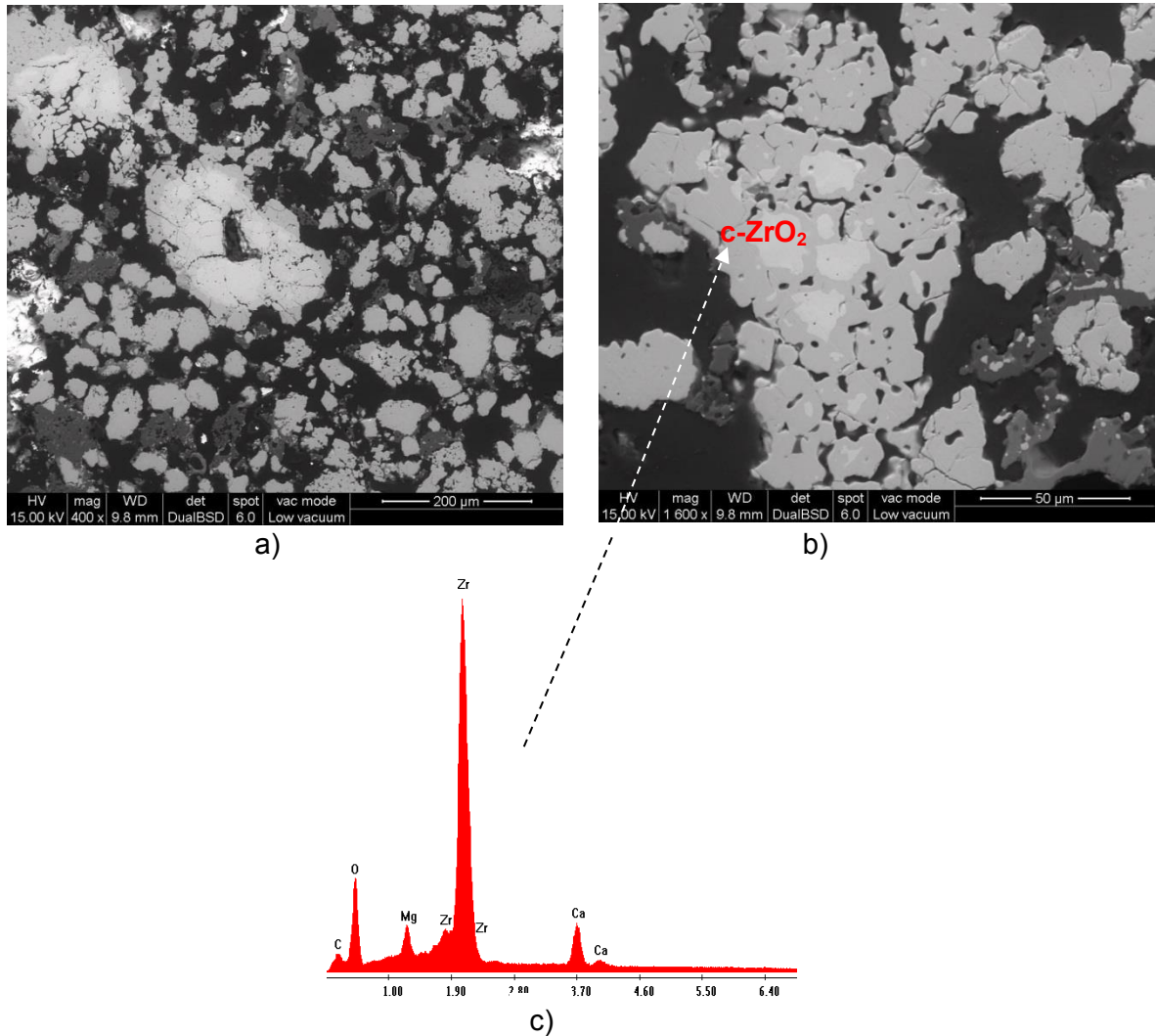


Fig. 4.10: Microestructura y EDS del cerámico DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> sinterizado a 1500, a): Vista general, b) Zona de aglomeraciones, c) EDS compatible con c-ZrO<sub>2</sub>.

A 1600 °C (figura 4.11a) se observa una microestructura más densa, donde predominan granos de CaZrO<sub>3</sub> de mayor tamaño, y en menor proporción zonas en negro (poros) y zonas formada por granos de color gris oscuro. A mayor aumento (figura 4.11b) se observa un importante crecimiento del tamaño de granos promovido por la elevada temperatura de sinterización y se distingue una nueva fase de color gris intermedio cohesionando los granos de color gris oscuro (MgO) y gris claro. Por EDS se comprobó que la composición química de los granos en gris claro corresponde a CaZrO<sub>3</sub>, los granos de color blanco a una forma estable de ZrO<sub>2</sub> compatible con c-ZrO<sub>2</sub>, los granos en gris oscuro son compatibles con el espectro de MgO y las zonas de color negro corresponden al polímero usado para la inclusión de las muestras previamente al pulido y representan los poros.

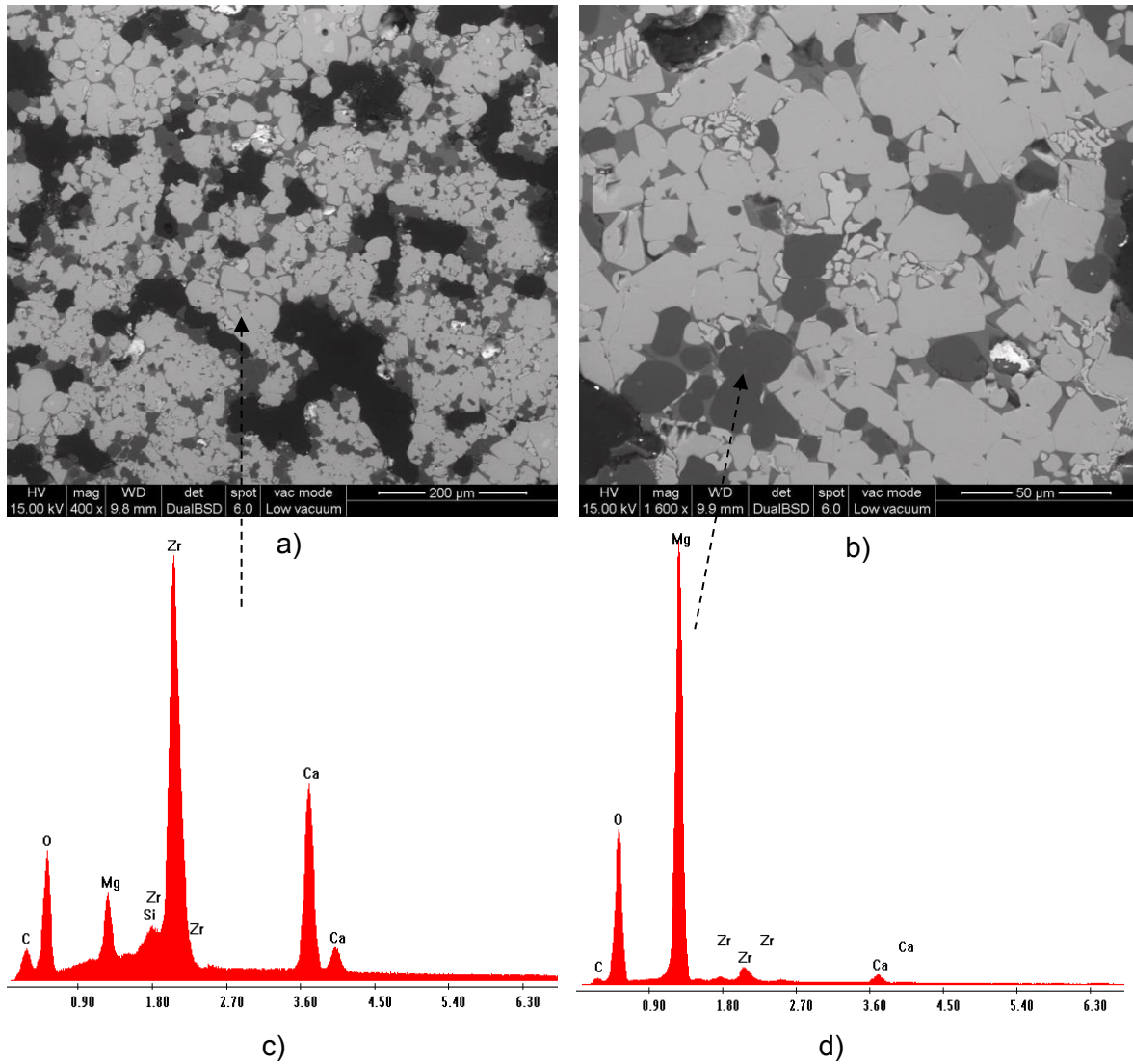


Fig. 4.11: Microestructuras y EDS del cerámico DB<sub>9</sub>Z<sub>9</sub> sinterizado a 1600, a): Vista general, b) Detalle de las zona donde se observan granos de las fases mayoritarias, c): EDS grano de CaZrO<sub>3</sub>, D): EDS en el grano de MgO compatible con c-ZrO<sub>2</sub>.

#### 4.2.7. Densidad aparente y porosidad total

La figura 4.12 muestra la evolución de la densidad aparente y de la porosidad total de los composites con el aumento de la temperatura desde 1300 hasta 1600°C. Se observa que la densidad aumentó con el incremento de la temperatura variando desde 1,5 g/cm<sup>3</sup> a 1300°C hasta ~ 2,7 g/cm<sup>3</sup> a 1600°C. En el mismo rango de temperatura, la porosidad total disminuyó desde 54 hasta 33% aproximadamente. Si bien tanto el aumento de la densidad, así como la reducción de la porosidad con el aumento de la temperatura era de esperarse, de todas maneras la porosidad se mantuvo relativamente elevada inclusive a 1600°C.

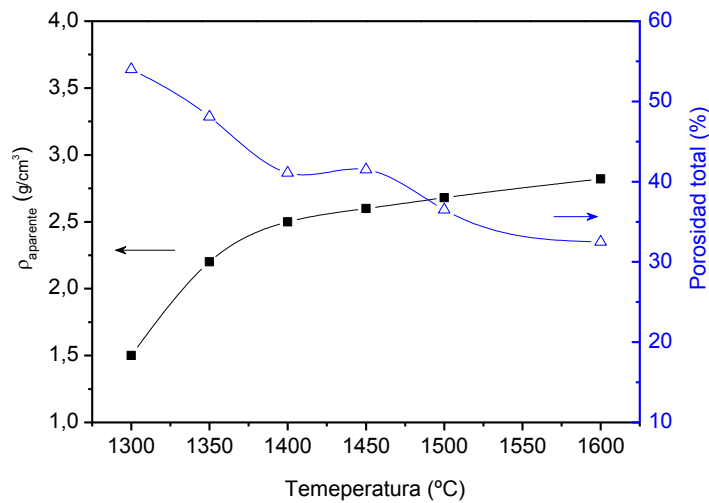


Fig. 4.12: Evolución de la densidad y porosidad con la temperatura para el cerámico DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>.

#### 4.2.8. Porosimetría por mercurio

La figura 4.13 muestra las curvas obtenidas por Porosimetría de intrusión de mercurio para los cerámicos sinterizados a 1450, 1500 y 1600 °C donde se observa que el volumen máximo de intrusión disminuye con el aumento de la temperatura, y que tal como se discutió anteriormente es coincidente con un aumento en el grado de densificación que se produce a elevadas temperaturas.

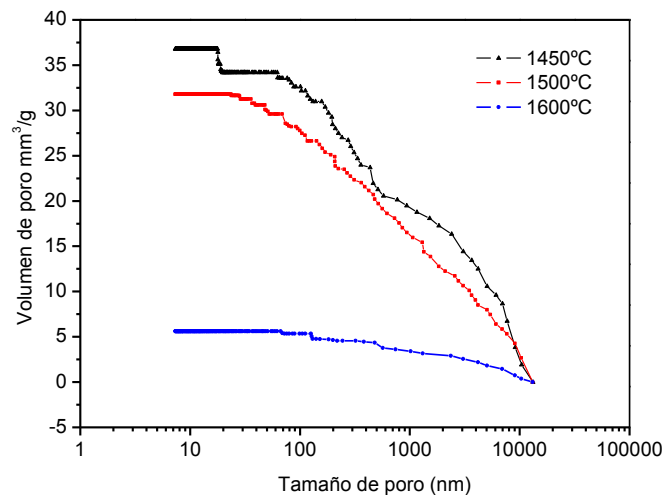


Fig. 4.13: Distribución de tamaño de poros a distintas temperaturas para el cerámico DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>.

#### 4.2.9. Caracterización mecánica

Las muestras sinterizadas a 1300, 1400 y 1450 °C (principalmente las dos primeras) fueron materiales muy inestables debido a que la reacción sinterización es parcial e incompleta. Esto hizo que los cerámicos se degradaran con facilidad aún al poco

tiempo de ser extraídos del horno. Por ello efectuar la caracterización de los mismos fue más difícil. En particular, para los materiales sinterizados a bajas temperaturas, la hidratación del CaO que queda sin reaccionar fue la principal causa del deterioro. La presencia de CaO libre puede atribuirse a varios factores tales como:

1. Problemas en el mezclado
2. Tamaño de partícula inicial elevado de las mezclas de partida
3. Temperatura de sinterización

Generalmente estos factores ejercen un efecto combinado. Partiendo de mezclas con un tamaño de partícula relativamente mayor y que a su vez presentan diferencias considerables entre el tamaño de partículas entre las materias primas. El buen mezclado es difícil de lograr porque se produce la segregación de las partículas más densas y grandes, lo que conlleva a que durante la sinterización se produzca heterogeneidad local de concentración, tal como se reflejó en la microestructura de los cerámicos con aglomerados de  $CaZrO_3$  y en otras zonas en las que queda materia prima sin reaccionar. Es sabido que el tamaño de partícula inicial también afecta el grado de sinterización y por lo tanto propiedades como densidad y porosidad resultan afectadas. En el proceso de sinterización reactiva el tamaño inicial juega un papel fundamental a la hora de obtener materiales densos.

A partir de estudios realizados por ATD/TG usando mezclas equimolares de  $CaMg(CO_3)_2$  y  $m-ZrO_2$  se pudo ver que la temperatura de descomposición y sinterización también depende del tamaño inicial de las materias primas, es por esto que a bajas temperaturas, la sinterización fue incipiente.

Asimismo, los cerámicos producidos con la mezcla  $DB_gZ_g$  presentaron una elevada porosidad inclusive a 1600°C, que se explica en parte por los factores ya discutidos que causaron los problemas de agrietamiento y deterioro del cerámico. Por esta razón el módulo de elasticidad y la resistencia a la flexión solo se pudieron determinar a temperaturas elevadas (1500 y 1600 °C) mientras que la dureza Vickers no se pudo determinar debido a que las muestras también presentaron elevada porosidad

A continuación se describen los resultados de los ensayos) del módulo de Young dinámico y módulo de flexión (MOR) obtenidos para los cerámicos  $DB_gZ_g$  para las distintas temperaturas de sinterizado.

#### **4.2.9.1. Resistencia mecánica de los cerámicos- Módulo de Elasticidad**

El módulo de elasticidad dinámico (E) sólo se pudo obtener para los casos de muestras sinterizadas a partir de 1500 °C puesto que a menores temperaturas no presentaron valores repetitivos. Estos valores de "E" fueron comparativamente bajos con respecto a los módulos elástico del cerámico sin porosidad, ( $E_0$ ) calculados para cada temperatura, los cuales fueron estimados teniendo en cuenta la fracción



volumétrica y el módulo  $E_i$  de cada fase presente a partir de la regla de las fases (Nonnet y col. 2001, Obregón y col. 2011). La ecuación que relaciona estos parámetros es la siguiente.

$$E_{DBgZg} = [(E_{CaZrO_3} \times CaZrO_3(\%vol)) + (E_{MgO} \times MgO(\%vol)) + (E_{c-ZrO_2} \times c-ZrO_2(\%vol)) + E_{Me} \times Me(\%vol)] \quad (\text{ec. 4.4})$$

Los valores de los módulos de elasticidad de cada fase que componen los distintos tipos de cerámicos desarrollados en esta tesis se muestran en la tabla.4.3.

Tabla 4.3: Valores de los módulos de elasticidad de cada fase obtenidos de la literatura.

Módulos de Elasticidad de las fases presentes (GPa)	
CaZrO <sub>3</sub>	231 <sup>(a)</sup>
MgO	270 <sup>(a)</sup>
CaO	181 <sup>(b,c)</sup>
c-ZrO <sub>2</sub>	218 <sup>(a)</sup>
m-ZrO <sub>2</sub>	254 <sup>(d)</sup>
Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	116 <sup>(a)</sup>
CaMgSiO <sub>4</sub>	52 <sup>(e)</sup>
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (β-C <sub>2</sub> S)	130 <sup>(a)</sup>

(a): (Obregón y col. 2011), (b):(Vuayaraghavan y Iyengar 1972), (c):(Hite y Kearney 1967), (d): (Smith y Crandall 1964), (e): (Chen y col. 2008).

Los valores del módulo  $E_0$  para el cerámico DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> en función de la temperatura calculados a partir de la regla de las fases sin tener en cuenta la porosidad se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Módulo de elasticidad calculado a partir de la regla de las fases a porosidad nula teniendo en cuenta el cambio de fases que se genera con el aumento de la temperatura.

DB <sub>g</sub> Z <sub>g</sub>	
Temperatura (°C)	Módulo E <sub>0</sub> (GPa)
1300	227
1350	246
1400	234
1450	233
1500	235
1600	232

El efecto que ejerce la porosidad sobre el módulo de elasticidad puede ser estimado a partir de dicho módulo teórico  $E_0$  (porosidad nula) mediante la aplicación de un modelo empírico que predice una reducción exponencial del E con la porosidad (Spriggs 1961, Spriggs y col. 1962). Dicho modelo queda expresado en la siguiente ecuación.

$$E = E_0 \exp(-bP) \quad (\text{ec) 4.5}$$

Para la configuración típica de estructura porosa que corresponde al volumen de poros entre partículas cerámicas sinterizadas, la constante  $b$  es 5. Para este caso se calculó un  $E$  efectivo de 37 GPa a 1500°C. Con la baja densificación alcanzada a 1600 °C (~30% de porosidad) el módulo presentó un leve aumento.

En ambas temperaturas donde se pudo obtener el  $E$  experimental se puede observar que los valores del módulo se encuentran cercanos a los predichos por el modelo, por lo tanto podemos establecer que los valores calculados resultaron similares a los experimentales. Así se comprueba que los  $E$  medidos experimentalmente cumplen la regla de las fases y el efecto de la porosidad se puede estimar satisfactoriamente con un modelo exponencial.

Tabla 4.5: Valores del Módulo elástico  $E$ , experimental y calculados a partir del modelo empírico en función de la porosidad.

DB <sub>g</sub> Z <sub>g</sub>			
Temperatura de sinterización (°C)	Porosidad (%)	$E_{\text{calculado}}$ (GPa)	$E_{\text{experimental}}$
1300	54 (±3)	15	-
1400	40 (±3)	28	-
1450	42 (±2)	29	-
1500	37 (±2)	37	30 (±3)
1600	33 (±2)	44	35 (±3)

#### 4.2.9.2 Módulo de flexión (MOR)

La tabla 4.6 muestra que los valores del MOR para el cerámico DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> presentan un valor bajo a 1500 °C triplicándose el mismo al aumentar la temperatura de sinterización en 100 °C, de todas maneras el máximo valor obtenido a la mayor temperatura de sinterización fue relativamente bajo (12 MPa) y se asemeja al de un refractario preparado a partir de agregados electrofundidos de CaZrO<sub>3</sub>-MgO con 20% de porosidad. Los valores del módulo de flexión para los cerámicos DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4.6: Valores experimentales del módulo de flexión para el cerámico DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> a distintas temperaturas.

Temperatura °C	MOR (MPa)
1300	-
1400	-
1450	-
1500	4,0 (±2)
1600	12,0 (± 2)

### 4.3 Cerámicos de $CaZrO_3$ -MgO obtenidos a partir de dolomita DN y $ZrO_2$ electrofundida ( $DN_gZ_g$ ).

#### 4.3.1 Distribución de tamaño de partícula (DTP)

La figura 4.14 muestra la distribución de tamaño de partícula de la mezcla en verde  $DN_gZ_g$ , se observa que es una distribución bimodal caracterizada con tamaño promedio  $d_{50}=12 \mu m$  y delimitada por  $d_{10} = 0,70$  y  $d_{90}=130 \mu m$ . En este caso, está formada por una población fina y otra gruesa con tamaños más frecuentes de 0,7 y 40  $\mu m$ , respectivamente.

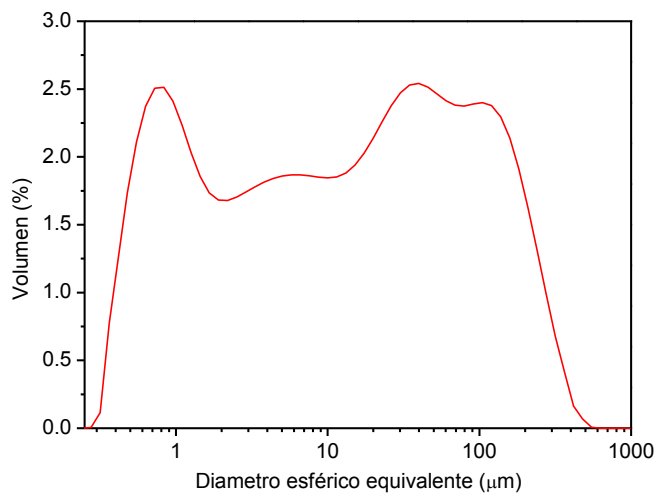


Fig. 4.14: Distribución de tamaño de partícula de la mezcla  $DN_gZ_g$

#### 4.3.2 Análisis Térmico Diferencial (ATD/TG)

El ATD/TG de la mezcla  $DN_gZ_g$  (figura 4.15) muestra que la descomposición de la dolomita comenzó cercano a los 600°C hasta los 855 °C, el desdoblamiento de los picos endotérmicos es atribuido a la descomposición característica de la dolomita en dos etapas, el primero ocurre a 790°C y está asociado a la descomposición del  $MgCO_3$ , el segundo pico endotérmico ubicado a 815°C indica la descomposición del  $CaCO_3$ .

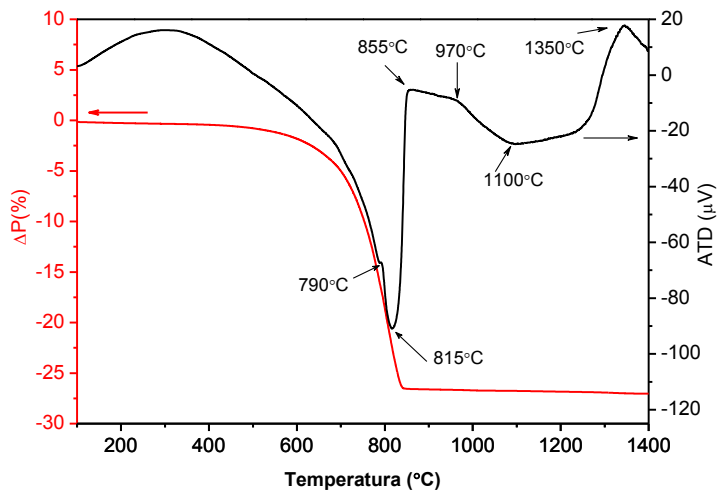


Fig. 4.15: ATD/TG de la mezcla DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>.

#### 4.3.3 Dilatometría. Curva de densidad dinámica

De igual manera que para la mezcla DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>, la curva de variación de longitud de compactos DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> fue registrada por dilatometría. En la figura 4.16 se observa una leve expansión entre 720 y 830 °C seguida de fuerte contracción que alcanzó un máximo de 20 % a 1400°C.

Esto se refleja en la curva de sinterización (figura 4.17) que sigue un comportamiento similar al de los cerámicos derivados de la mezcla DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> (figura 4.4). En este caso el aumento de la densidad fue muy marcado a partir de 840°C, y el cerámico presentó mayor densidad (2.8 g/ cm<sup>3</sup>) a 1400 °C que la que mostró el cerámico DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> a la misma temperatura.

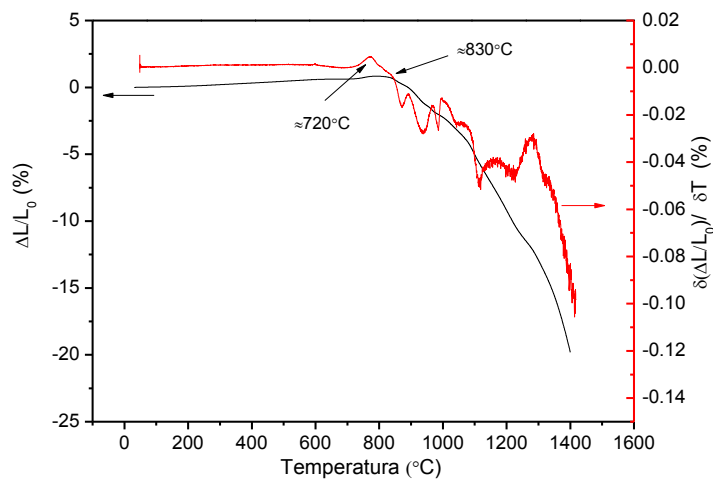


Fig 4.16: Dilatometría de la mezcla DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>.

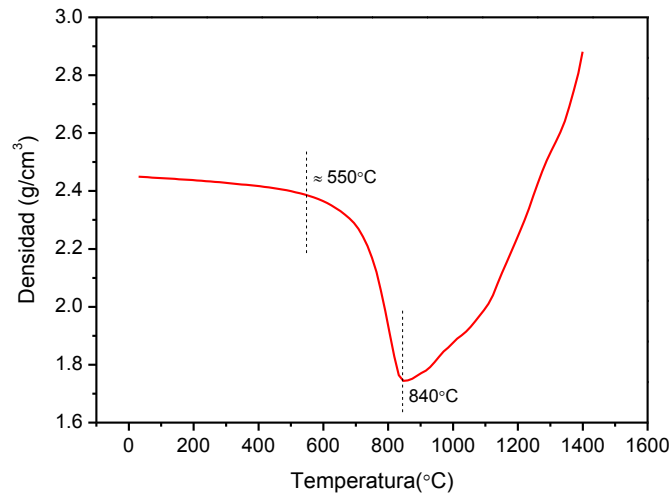


Fig. 4.17: Curva de densificación dinámica para la mezcla DN<sub>9</sub>Z<sub>9</sub>

#### 4.3.4. Fases cristalinas presentes en los cerámicos (DRX)

La figura 4.18 muestra los DRX de los cerámicos sinterizados entre 1300 y 1600 °C, a 1300°C se observa que predominan las fases CaZrO<sub>3</sub> y MgO acompañadas de fases secundarias: (baja proporción de c-ZrO<sub>2</sub> (cúbica) y pequeñas cantidades de merwinita). Debido a la baja temperatura de sinterización también se identifica una pequeña cantidad de m-ZrO<sub>2</sub> residual y CaO libre.

Entre 1400 y 1450°C se observa un aumento en las intensidades de las fases principales, en cuanto a las fases secundarias, se detectó un leve aumento en la intensidad de las reflexiones de c-ZrO<sub>2</sub>, en tanto que los picos de merwinita no presentaron cambios. Por otra parte la intensidad de CaO se redujo considerablemente (casi desaparece) aunque se observó un pico no identificado en 29,4°. No obstante a esta temperatura no se detectó m-ZrO<sub>2</sub>.

El aumento de la temperatura de sinterizado a 1500 y 1600°C causó un leve incremento de CaZrO<sub>3</sub>, probablemente a expensas de la reducción del c-ZrO<sub>2</sub>, en tanto que no se apreciaron cambios en los picos de MgO, ni de Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (merwinita).

La figura 4.19 muestra un detalle de la zona entre 33 y 38 grados, donde se puede distinguir con mayor claridad la evolución de las fases secundarias (principalmente merwinita) formadas a expensas de las impurezas.

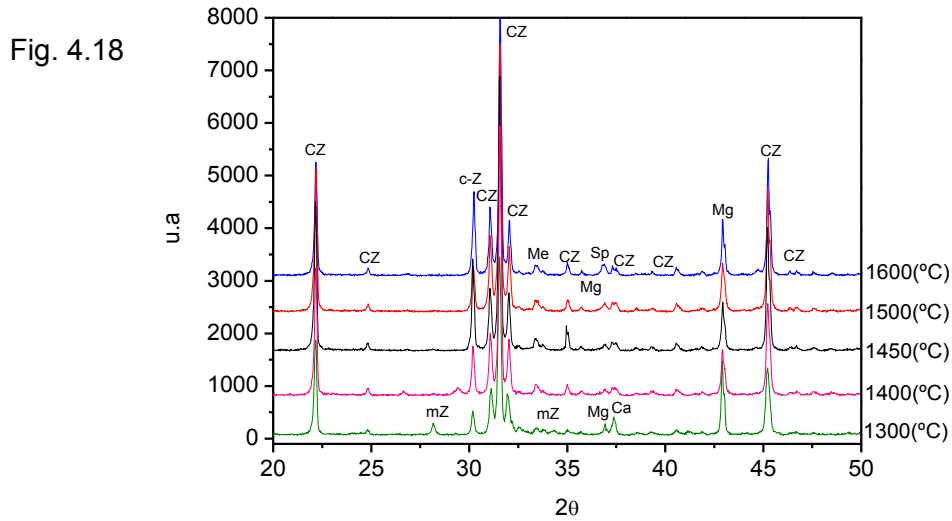


Fig.4.18: DRX de los cerámicos DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> sinterizados entre 1300 y 1600°C

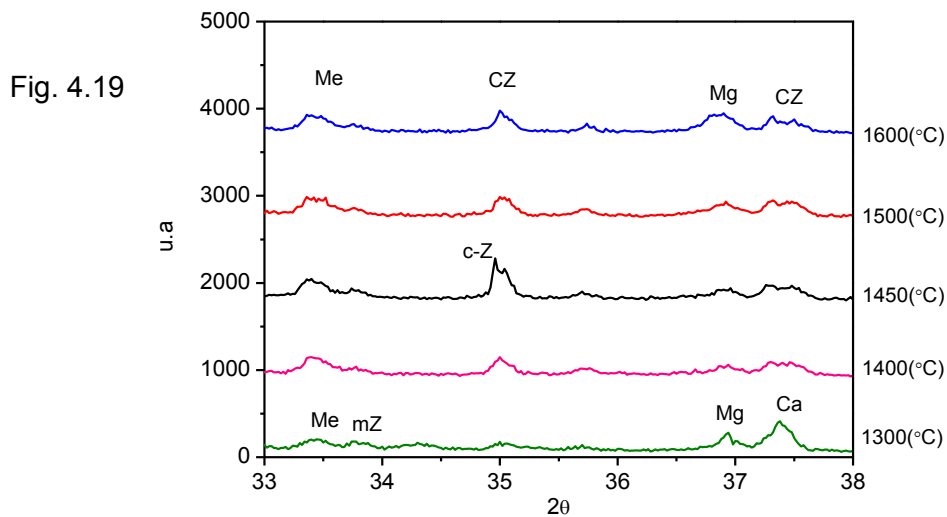


Fig.4.19: Detalle de la zona de silicatos. CZ:  $CaZrO_3$ , Mg:  $MgO$ , c-Z:  $Ca_{0,15}O_{1,85}Zr_{0,85}$ , Me:  $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ , Ca:  $CaO$ , m-Z:  $m-ZrO_2$ .

#### 4.3.5. Cuantificación de las fases y evolución con la temperatura de sinterizado.

La tabla 4.7 muestra los resultados del análisis cuantitativo de las fases cristalinas aplicando el método de Rietveld para cerámicos sinterizados entre 1300 y 1600 °C, dichos valores también se representan en la figura 4.20.

Tabla 4.7: Cuantificación de las fases cristalinas para DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> a distintas temperaturas

Fases presentes (% en peso)						
T°C	CaZrO <sub>3</sub>	c-ZrO <sub>2</sub>	m-ZrO <sub>2</sub>	MgO	Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	CaO
1300	46	6	4	20	7	6,0
1400	59,3	6	1,5	18,6	9,6	3,0
1450	61,6	9,5	0,5	18,8	10	-
1500	63,6	5,5	0	19,2	10	-
1600	60,7	8	0	19,2	9,6	-

La figura 4.20 muestra la evolución de las fases presentes en el cerámico. Se observa que el contenido de CaZrO<sub>3</sub> se incrementó hasta 63% a 1500 °C; el MgO presentó una leve disminución entre 1300 y 1400 °C permaneciendo cerca del 19 % hasta 1600 °C (similar al valor teórico esperado). El contenido de merwinita presentó un leve aumento (del 7% al 9.6 %) desde 1300 a 1400 °C, esto podría explicar la disminución inicial del MgO. En tanto que el contenido de c-ZrO<sub>2</sub>, (variable entre 5.5 y 9.5 %), no siguió una tendencia clara con el aumento de la temperatura.

Comparando los materiales obtenidos a partir de ambas mezclas DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> y DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> podemos confirmar que ambos cerámicos se componen mayoritariamente de CaZrO<sub>3</sub> y MgO promediando el 79 y 82 % en peso para DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> y DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>, respectivamente. La transformación a c-ZrO<sub>2</sub>, y la presencia de Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> resultó comparativamente mayor en DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> atribuido a un superior contenido de impurezas. El aumento de la temperatura de 1500 a 1600 °C favoreció el desarrollo c-ZrO<sub>2</sub> y de Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, consecuentemente se produjo una leve reducción del CaZrO<sub>3</sub> y MgO. El contenido relativo de c-ZrO<sub>2</sub> aumentó a 1600°C siendo mayor para la composición con DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>.

En ambas mezclas, a bajas temperaturas se detectó la presencia de CaO residual. Los remanentes de m-ZrO<sub>2</sub> y CaO fueron disminuyendo desde 1300 hasta desaparecer a 1400 y 1450 °C, respectivamente. Esto se corresponde con lo esperado puesto que se trata de materias primas que no reaccionaron a bajas temperaturas debido a problemas en el mezclado y elevado tamaño de partícula inicial.

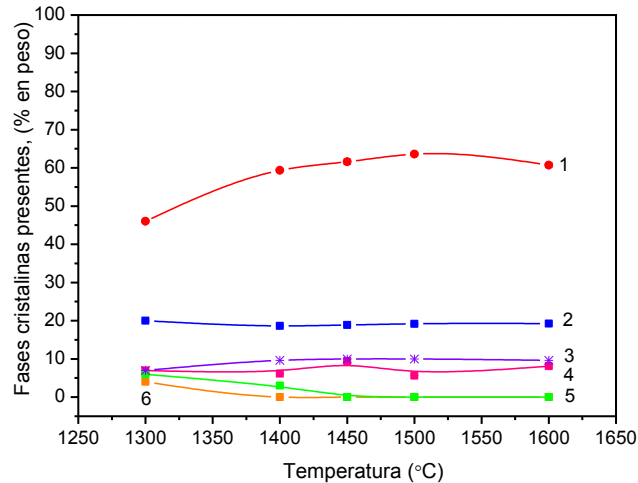


Fig. 4.20: Evolución de las fases en función de la temperatura para DN<sub>9</sub>Zg; (1-rojo): CaZrO<sub>3</sub>, (2-azul): MgO, (3-violeta): Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (4-magenta): c-ZrO<sub>2</sub>, (5-verde): CaO, (6-naranja): m-ZrO<sub>2</sub>.

#### 4.3.6. Análisis microestructural

A 1300°C, la imagen obtenida por MEB a bajas magnificaciones (fig 4.21a) muestra una microestructura compuesta de una fase de color gris clara (CaZrO<sub>3</sub>), con zonas más oscuras dispersas en toda la matriz y en menor proporción granos de color gris oscuro (MgO). También se puede ver en negro poros aislados de gran tamaño y zonas con grietas.

A mayores aumentos (fig 4.21b) se distingue concentraciones locales compuestas por un gran número de granos de CaZrO<sub>3</sub>, y en el interior de esas aglomeraciones (en la zona central) se puede distinguir granos blancos aislados de gran tamaño que corresponden a c-ZrO<sub>2</sub>.



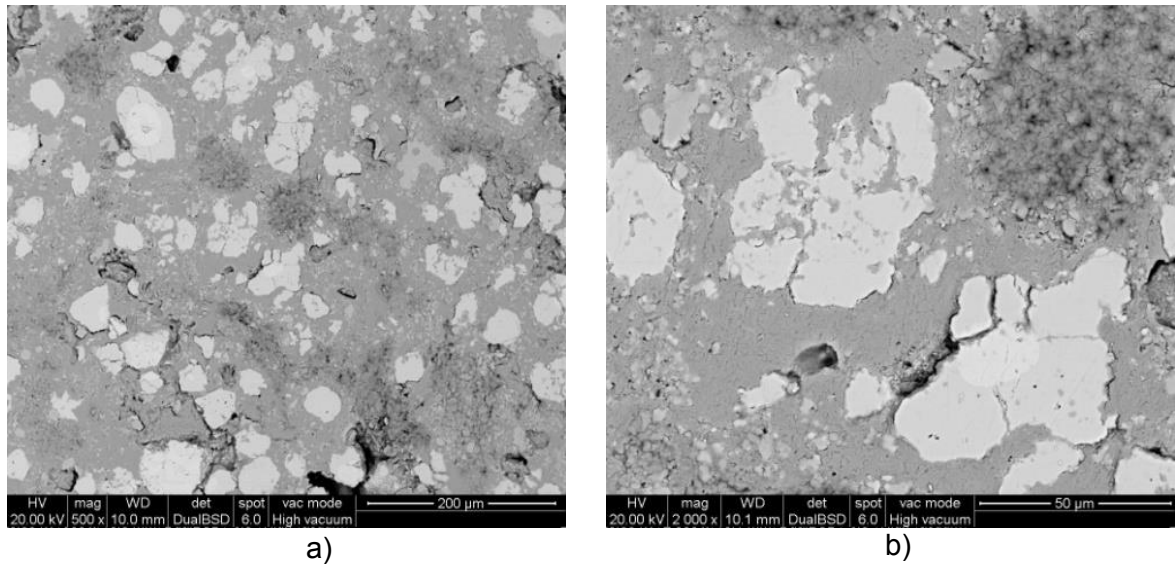


Fig. 4.21: Microestructura del cerámico sinterizado  $DN_gZ_g$  a 1300°C 2h, a): Vista general, b): detalle de la zona en donde se encuentran las concentraciones locales de  $CaZrO_3$

La figura 4.22 a, muestra una vista general de la microestructura de  $DN_gZ_g$  a 1400°C en donde se observa mayor número de aglomeraciones y escaso poros pero de mayor tamaño. En la figura 4.22 b se observa con mayor detalle la zona de aglomerados compuesta principalmente por mayor número de granos de  $CaZrO_3$ , y menor número de granos de c- $ZrO_2$  de mayor tamaño.

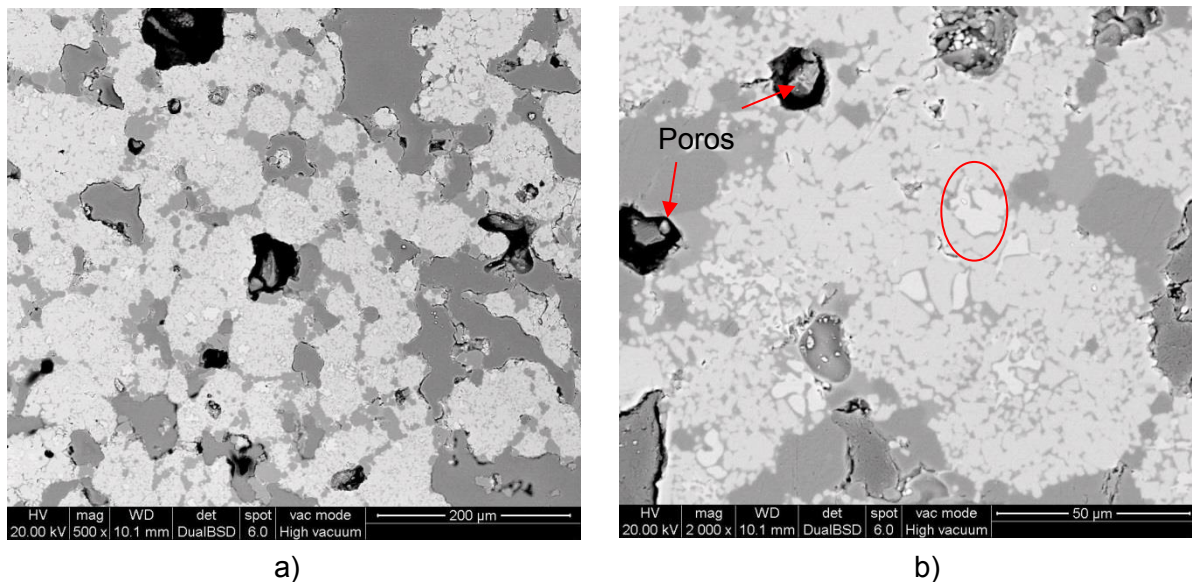


Fig.4.22: Imágenes obtenidas por MEB del cerámico  $DN_gZ_g$  sinterizado a 1400°C, a): Vista general, b) Detalle de la zona donde se encuentran las concentraciones locales de  $CaZrO_3$ .

Notese los granos de color gris claro/blanco brillante inmerso en los granos de  $CaZrO_3$  indicado por un círculo rojo y el tamaño de los poros.

La figura 4.23 nos muestra la microestructura del cerámico  $DN_gZ_g$  a 1500°C, a bajas magnificaciones (fig 4.23 a), nuevamente se observa una fase continua (área color gris claro) con granos primarios de  $CaZrO_3$  de 10-15  $\mu m$ , inmersos en esta fase se pueden distinguir los granos de  $c-ZrO_2$ , y también en menor cantidad se puede observar granos de MgO (color gris oscuro) de tamaño variable (entre 20 y 50  $\mu m$ ) uniformemente dispersos. A mayores aumentos (fig 4.23 b) se distinguen con mayor claridad los granos de  $c-ZrO_2$  rodeados por los granos de  $CaZrO_3$  formando agregados de granos individuales redondeados cuyo tamaño varía entre 20-30  $\mu m$ . Existen poros grandes (áreas negras) originados por los intersticios entre agregados de granos de color gris claro. En el borde de grano y ocupando los poros intergranulares más pequeños, se reconoce una fase secundaria (color gris medio). Esta fase probablemente es el resultado de la sinterización en fase líquida originada por las impurezas. Los análisis por EDS (figura 4.24 a, b,c y d) muestran que las fases en color gris oscuro, gris claro y blanco de los cerámicos pertenecientes a la mezcla  $DN_gZ_g$  corresponden a MgO,  $CaZrO_3$  y  $c-ZrO_2$  respectivamente.

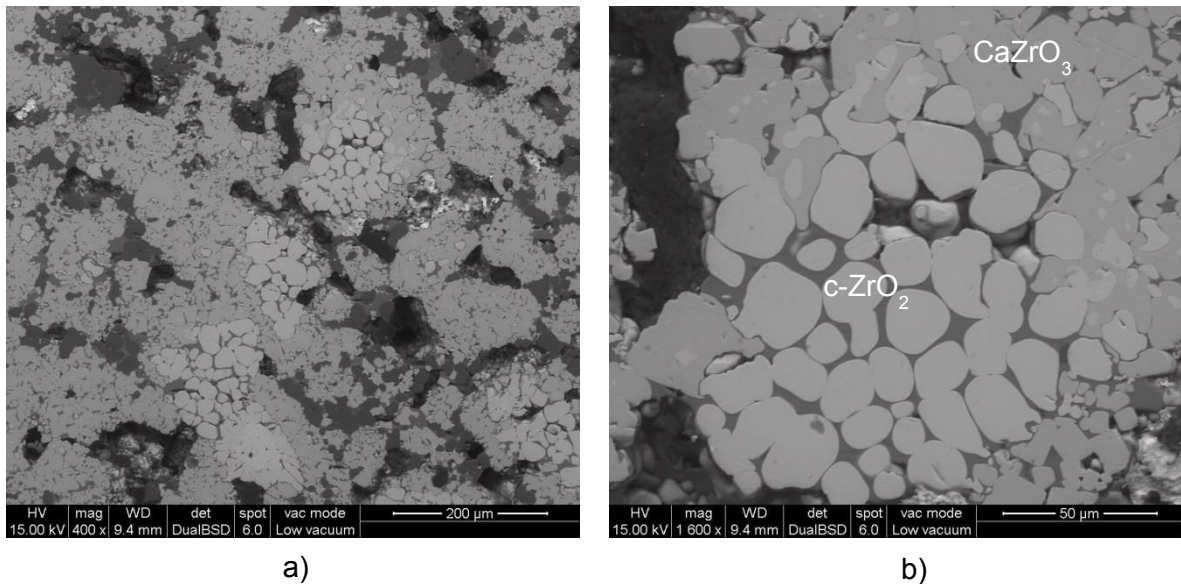


Fig.4.23: Microestructura del cerámico  $DN_gZ_g$  sinterizado a 1500°C, a): Vista general, b) Detalle de la zona donde se encuentran las concentraciones locales de  $CaZrO_3$  y  $c-ZrO_2$ .  
Notese una fase de color gris intermedio entre los granos de  $c-ZrO_2$ .

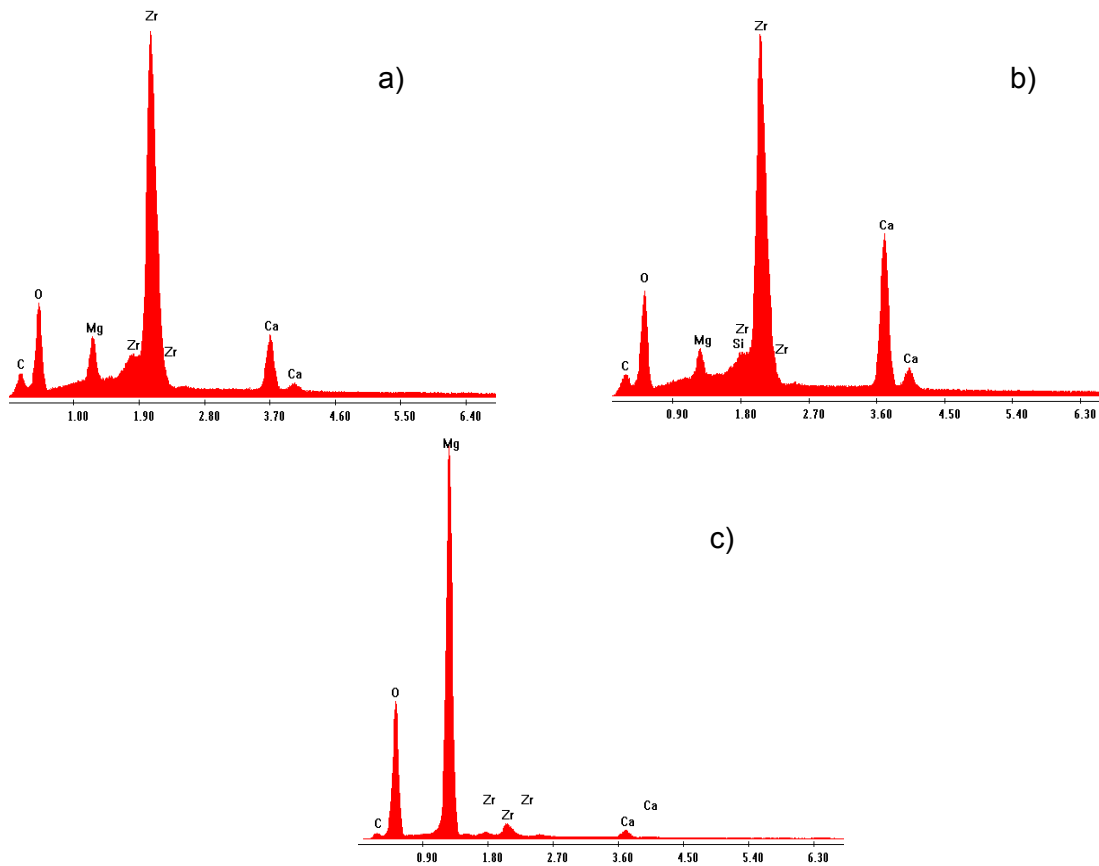


Fig 4.24: Analisis EDS realizado al cerámico DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> sinterizado a 1500°C; a): c-ZrO<sub>2</sub>, b): CaZrO<sub>3</sub>, c): MgO.

A 1600°C (figura 4.25) la microestructura presentó similares características que las descritas a 1500°C, como diferencia principal podemos observar a bajas magnificaciones (fig a) que las fases presentes están más dispersas y hay un crecimiento del tamaño de los granos, esto se puede ver mejor en la figura b (mayor magnificación). Nuevamente se reconoce con mas claridad en borde de grano y ocupando los poros intergranulares más pequeños, una fase secundaria (color gris medio). Los análisis realizados por EDS en esta zona (fig c) revelaron que los elementos químicos y las cantidades de los mismos encontrados concuerdan con Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

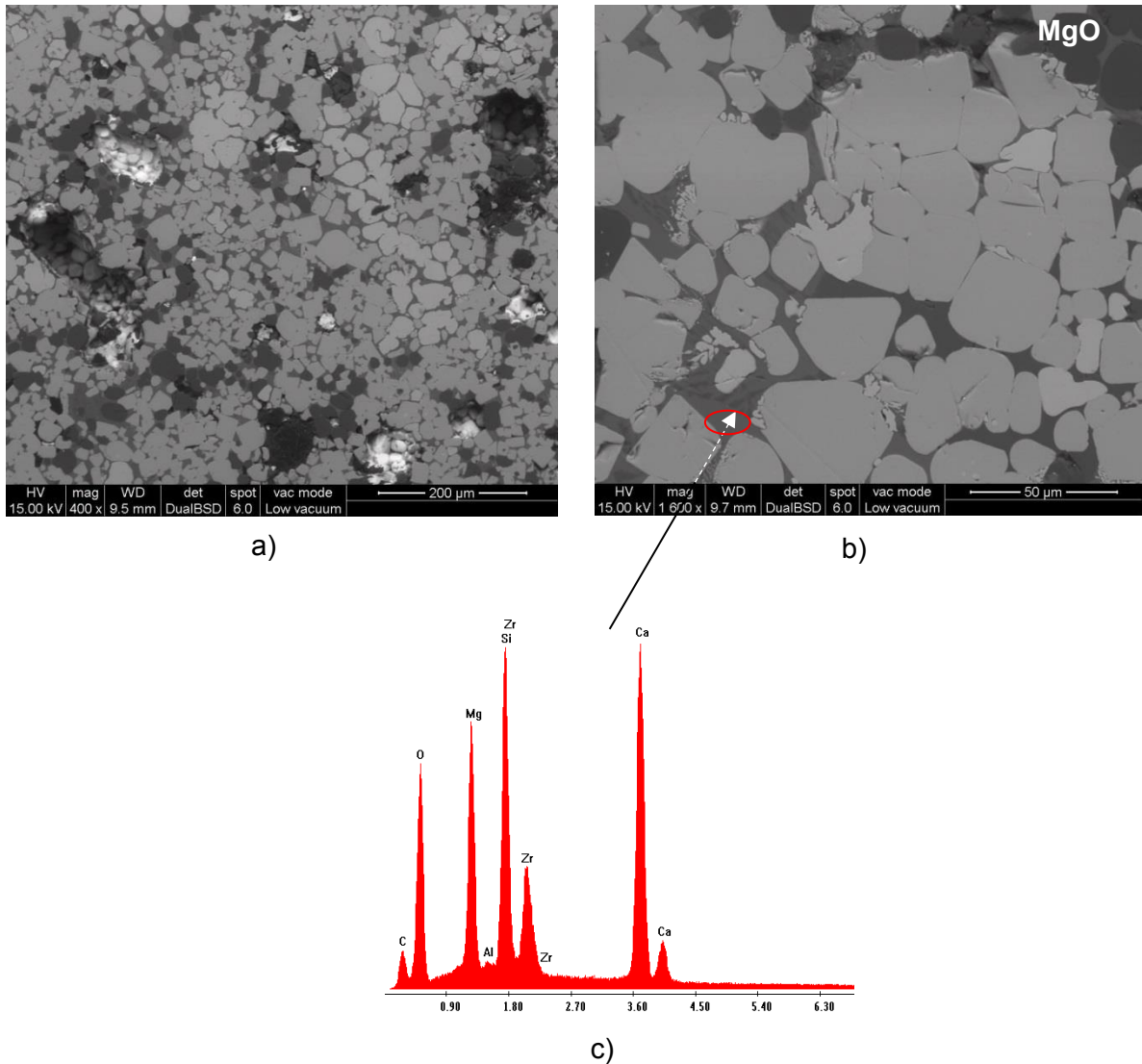


Fig.4.25: Microestructura del cerámico DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> sinterizado a 1600°C, a): Vista general, b) Detalle de la zona de aglomerados, c): EDS realizado en la fase presente entre los granos de CaZrO<sub>3</sub> y c-ZrO<sub>2</sub>. Notese el crecimiento de grano que presentan las fases mayoritarias

#### 4.3.7. Densidad aparente y porosidad total

Igualmente que los cerámicos DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>, los materiales producidos con la mezcla DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> sinterizados entre 1300 y 1600°C, presentan un incremento en la densidad aparente con el aumento de la temperatura. Estos valores resultaron cercanos a 2 g/cm<sup>3</sup> a 1300°C y alcanzaron 3,7 g/cm<sup>3</sup> desde 1500°C hasta la máxima temperatura de sinterizado (1600°C). La porosidad también presentó cambios apreciables con el aumento de temperatura de sinterizado, partiendo de valores cercanos al 45 % a 1300°C y reduciéndose notablemente hasta el 12% a 1500 °C, notándose un leve aumento (15%) a 1600°C causado posiblemente por la coalescencia de granos a elevada temperatura como se muestra en la figura 4.26.

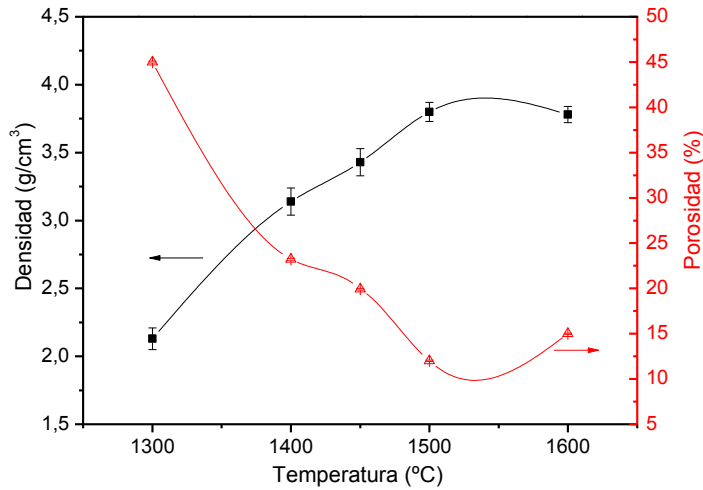


Fig.4.26: Evolución de la densidad y porosidad con la temperatura del cerámico DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>.

#### 4.3.8 Porosimetría por mercurio

La figura 4.27 muestra las curvas de intrusión de mercurio del cerámico DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> sinterizados a 1450, 1500 y 1600 °C. Se observa que el volumen de poros del material sinterizado a menor temperatura fue mayor, esto es de esperarse ya que el aumento de la temperatura favorece la sinterización y también al grado de densificación. A la vez, se observó una distribución monomodal de tamaño de poros en la que el tamaño más frecuente se desplazó hacia tamaños menores al aumentar la temperatura.

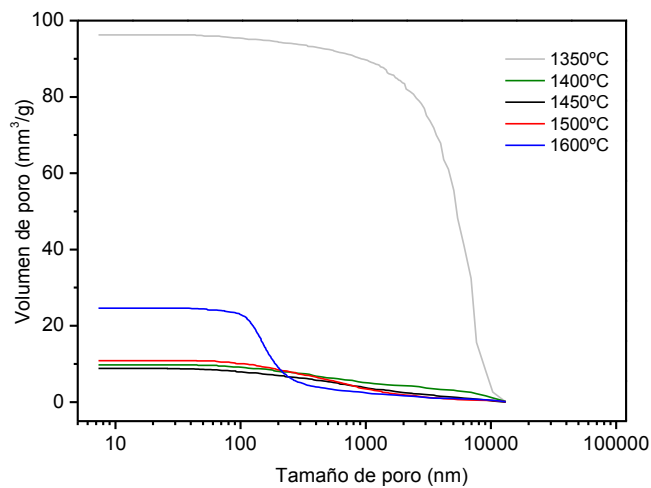


Fig. 4.27: Distribución de tamaño de poros del cerámico DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> a distintas temperaturas

### 4.3.9 Caracterización mecánica

#### 4.3.9.1 Módulo de elasticidad dinámico

En la tabla 4.8 se muestra los valores del módulo de elasticidad a porosidad nula ( $E_0$ ) calculados por la regla de las fases (ec 4.4).

Podemos observar que a pesar del cambio de fases que ocurre en el cerámico a distintas temperaturas, los valores de  $E_0$  presentan pequeñas variaciones, por lo tanto podemos establecer que existe una compensación de efectos entre los distintos fenómenos que se producen (reacción, cambio de fase, etc).

Tabla 4.8: Módulos de elasticidad a porosidad nula para el cerámico  $DN_gZ_g$

Temperatura (°C)	$E_{0c}$ [GPa]
1300	220
1400	219
1450	224
1500	222
1600	222

De igual manera que en los cerámicos  $DB_gZ_g$ , se utilizó el modelo exponencial (ec 4.5) con el objetivo de evaluar el ajuste que presenta el mismo al compararlo con los valores experimentales obtenidos y de esta manera poder predecir el efecto de la porosidad en los cerámicos  $DN_gZ_g$  para las distintas temperaturas de sinterización.

En la tabla 4.9 se muestra los valores del módulo de elasticidad ( $E$ ) dinámico obtenidos experimentalmente y los valores del  $E$  calculados a partir del modelo propuesto a distintas temperaturas de sinterización, donde también se encuentran representados los distintos valores de porosidad ya presentados de manera gráfica en la figura 4.26.

Tabla 4.9: Módulos de elasticidad experimental y calculados para el cerámico  $DN_gZ_g$ .

Módulo de elasticidad para $DN_gZ_g$ (GPa)			
Temperatura	Porosidad (%)	$E_{\text{experimental}}$	$E_{\text{calculado}}$
1300	45	-	23
1400	23	63(±5)	44
1450	20	58(±5)	75
1500	12	86(±3)	105
1600	15	63(±5)	90

Para los valores experimentales obtenidos podemos observar que el mismo se incrementó con el aumento de la temperatura de sinterización desde 1400 a 1500 °C. Este resultado se relaciona con el cambio de porosidad y de composición, ya que

E depende de la fracción en volumen de fases presentes y del módulo de elasticidad individual de cada fase. A 1500 °C ocurrió la máxima reducción de la fracción en volumen de poros del cerámico y consecuentemente el módulo elástico alcanzó su máximo valor.

Para el “E” calculado con la ec. 4,5, los valores estuvieron por encima de los obtenidos experimentales, para todas las temperaturas, en este caso los valores no resultaron tan similares a los medidos experimentalmente, y el uso del modelo en presenta cierta limitación, aunque debe considerarse que en este cerámico, existe gran cantidad de impureza que podría formar fase amorfa, la cual no fue tomada en cuenta para el cálculo del módulo E del cerámico a porosidad nula.

#### 4.3.9.2 Módulo de ruptura a la flexión (MOR)

La tabla 4.10 muestra que el MOR de los cerámicos fue relativamente bajo (8-12 MPa) y se mantuvo aproximadamente constante a diferentes temperaturas de sinterizado, resultando similar al de un refractario preparado a partir de agregados electrofundidos de CaZrO<sub>3</sub>-MgO con 20% de porosidad.

Tabla 4.10 módulo de flexión obtenidos experimentalmente para el cerámico DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>.

Temperatura °C	MOR (MPa)
1300	-
1400	7,6 (±1,5)
1450	11,4 (±2,3)
1500	9,3 (±2)
1600	11,4 (± 2,3)

#### 4.4 Análisis de resultados. Comparación entre propiedades de ambos materiales.

La figura 4.28 muestra que comparativamente ambas mezclas de partida presentaron distribuciones de tamaños de partícula semejantes, bimodales con una fracción fina de tamaño más frecuente de 0,8 y 0,7 μm y los de la fracción gruesa entre 109 y 132 μm para DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> y DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>, respectivamente.

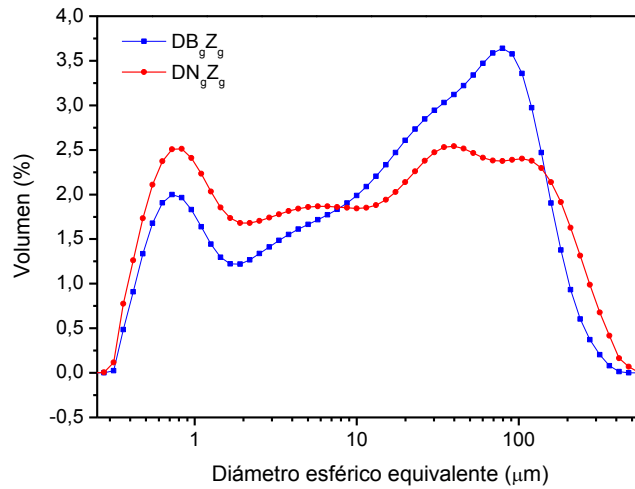


Fig. 4.28: DTP de las mezclas  $DB_gZ_g$  y  $DN_gZ_g$ .

El análisis térmico realizado (ATD/TG) indicó para ambos casos que la descomposición de la dolomita tuvo lugar en dos etapas, aunque fue más marcada la descomposición con la dolomita B. Es decir, que en la mezcla con mayor contenido de impurezas se superponen las dos etapas de descomposición de la dolomita. A partir de 850°C la curva de ATD para  $DB_gZ_g$  no registró cambios considerables, sin embargo para  $DN_gZ_g$  a partir de 970°C apareció un pico endotérmico extendido hasta los 1250°C seguido de un pico exotérmico a 1350°C, que indican la formación de compuestos minoritarios derivados del alto contenido de impurezas más precisamente SiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y (tal como se analizó en el capítulo 3 para esta muestra) a la posible formación de fases líquidas (fundido).

El sistema SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta dos eutécticos ~1100°C muy cercanos a la composición de Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (fayalita).

Las curvas de sinterización evidenciaron un comportamiento similar de la densidad, donde inicialmente ocurre una disminución y luego un incremento con el aumento de la temperatura. Esto está asociado a los fenómenos de expansión y posterior contracción descritos anteriormente. Comparativamente, la densidad estimada del cerámico conteniendo dolomita N (2.7 g/cm<sup>3</sup> a 1400 °C) resultó mayor por la fuerte contracción atribuida a la formación de fase líquida

Al comparar la evolución de las fases con la temperatura (por DRX) de ambos cerámicos, se observó entre las diferencias más notorias que las reflexiones características del CaZrO<sub>3</sub> para la mezcla  $DB_gZ_g$  son más intensas, contrario a esto las intensidades de las fases secundarias (c-ZrO<sub>2</sub> y Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) son mucho más visibles en los cerámicos  $DN_gZ_g$ .

Las figuras 4.29, 4.30, 4.31, 4.32, 4.33 y 4.34 muestran una comparación entre los contenidos de cada fase presente en los cerámicos  $DB_gZ_g$  y  $DN_gZ_g$  calculados por el método de Rietveld.



En cuanto al  $CaZrO_3$  (figura 4.29), se observa que el contenido fue mayor para  $DB_gZ_g$  y el valor máximo se alcanzó a menor temperatura (1450 °C) para luego decrecer a 1500 y 1600 °C. En tanto que para  $DN_gZ_g$  el contenido máximo de  $CaZrO_3$  se encontró a 1500°C.

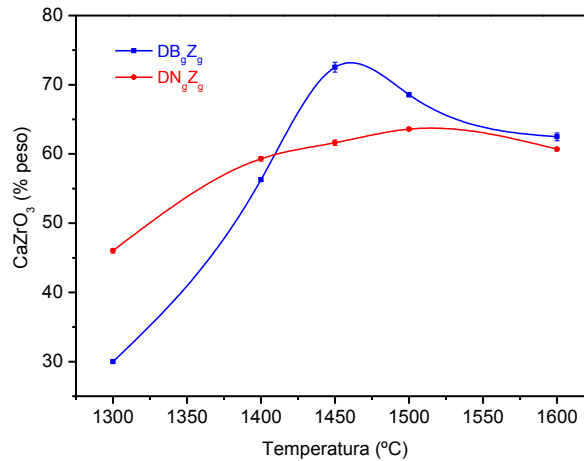


Fig. 4.29: Evolución del  $CaZrO_3$  con la temperatura para los cerámicos  $DB_gZ_g$  y  $DN_gZ_g$ .

La figura 4.30 muestra la evolución del MgO en ambas mezclas. Para  $DB_gZ_g$  se observó una disminución gradual desde 1300 hasta 1450°C, y se mantuvo aproximadamente constante hasta 1600 °C.

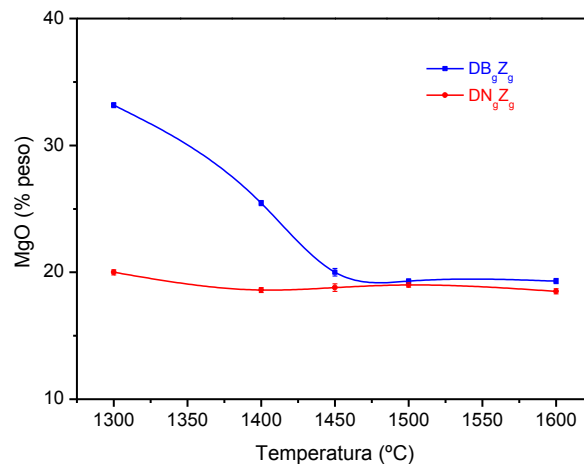


Fig. 4.30: Evolución del MgO con la temperatura para los cerámicos  $DB_gZ_g$  y  $DN_gZ_g$

La figura 4.31 muestra la evolución de  $c-ZrO_2$  de ambos cerámicos. Como puede observarse, el contenido de esta fase en ambos materiales no presentó una tendencia muy clara con la temperatura y el contenido de las mismas varió entre 1 a 7 % y 7 a 10 % para  $DB_gZ_g$  y  $DN_gZ_g$  respectivamente.

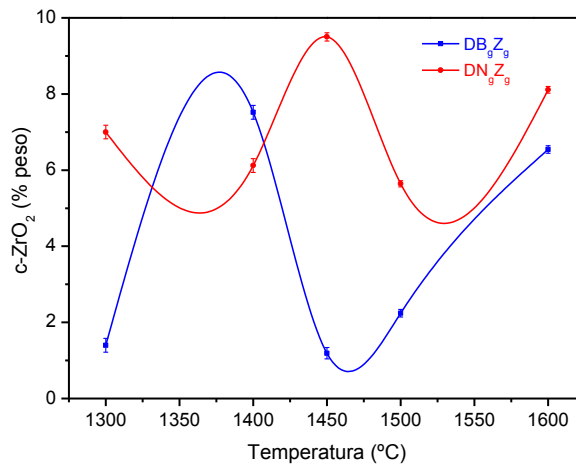


Fig. 4.31: Evolución de c-ZrO<sub>2</sub> con la temperatura para los cerámicos DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> y DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>

El aumento del contenido de Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> con la temperatura para ambas mezclas queda representado en la figura 4.32 donde podemos ver un mayor crecimiento en DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> a partir de bajas temperaturas, esto era de esperarse debido al mayor contenido de SiO<sub>2</sub> que presenta esta mezcla.

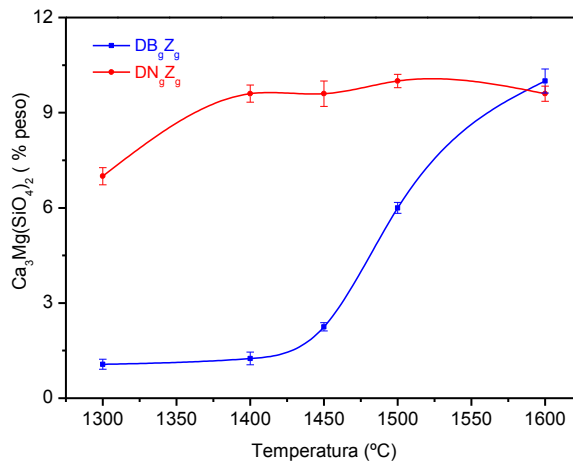


Fig. 4.32: Evolución de Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> con la temperatura para los cerámicos DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> y DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>

Por último las figuras 4.33 y 4.34 representan la evolución de m-ZrO<sub>2</sub> y CaO libre (producto de la descarbonatación de la dolomita) donde se observa que ambos óxidos no reaccionaron completamente hasta 1400 y 1450°C para DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> y DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>, respectivamente, siendo el contenido notablemente mayor en este último.

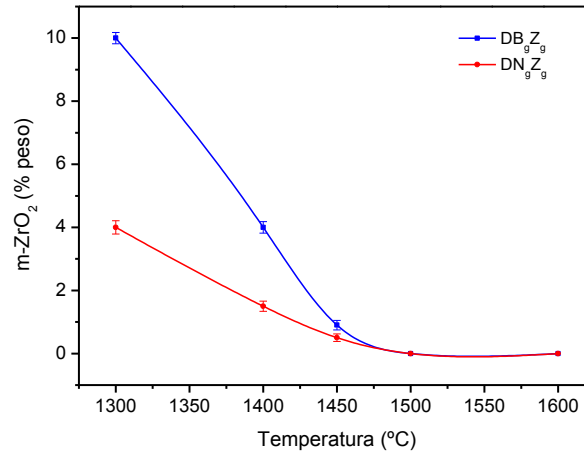


Fig. 4.33: Evolución de m-ZrO<sub>2</sub> con la temperatura para los cerámicos DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> y DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>.

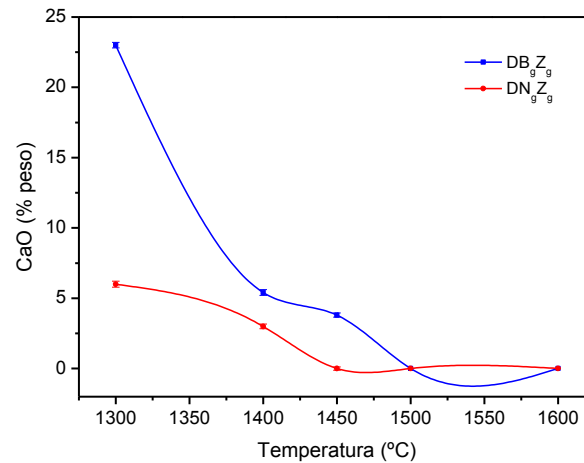


Fig. 4.34: Evolución del CaO libre con la temperatura para los cerámicos DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> y DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>.

En cuanto a las microestructuras, las imágenes muestran que ambos cerámicos poseen microgrietas, poros aislados de tamaños considerables y concentraciones locales de fases, (principalmente c-ZrO<sub>2</sub> y CaZrO<sub>3</sub>) a temperaturas de 1300-1400°C, y aún a alta temperatura. Otra similitud que podemos observar es que en ambos casos la c-ZrO<sub>2</sub> (granos blancos) se encuentra en el centro de agregados de CaZrO<sub>3</sub>, siendo los granos de esta fase de mayor tamaño para la mezcla DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>. Ambos materiales se diferencian principalmente en el mayor tamaño de grano de las fases mayoritarias (CaZrO<sub>3</sub> y MgO) que presentó DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> con respecto a DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>. El incremento se hace más notable al aumentar la temperatura de sinterizado, posiblemente debido a la sinterización en presencia de fase líquida que ocurrió en los cerámicos con mayor contenido de impurezas, ya que la SiO<sub>2</sub> junto con el CaO participan en la formación de los silicatos presentes (merwinita). Tal como se aprecia en las microfotografías 4.22 b, 4.23 a y b, y 4.25 a y b, existe una fase de color gris intermedio alojada en los espacios intergranulares entre CaZrO<sub>3</sub> y c-ZrO<sub>2</sub> y en

algunos casos en puntos triples  $CaZrO_3$ -  $c$ - $ZrO_2$ -MgO que actúa como fase de cohesión entre granos.

#### 4.6 Conclusiones parciales

- ✓ Las mezclas de partida formuladas con dolomitas DB o DN y  $ZrO_2$  electrofundida presentaron una distribución granulométrica semejante (bimodal con tamaño medio de 12-19  $\mu m$  y ancho de distribución similar), por lo que en este caso las diferencias en la composición química y mineralógica serían más relevantes para explicar las diferentes características de ambos cerámicos.
- ✓ Para las dos formulaciones equimolares, los ATD/TG muestran la descomposición en dos etapas característica de la dolomita notándose este fenómeno con mayor claridad en la mezcla  $DB_gZ_g$ . Probablemente debido a su alcalinidad y mineralogía.
- ✓ Las dilatométrías mostraron que la contracción fue 10 y 20 % a 1400°C para  $DB_gZ_g$  y  $DN_gZ_g$  respectivamente, así la mayor contracción se relacionó con el mayor contenido de impurezas por la formación de fases líquidas a bajas temperaturas.
- ✓ Las curvas de densidades dinámicas construidas a partir de ATD y dilatometría a velocidad de calentamiento constante hasta 1400°C son similares para ambas mezclas y consisten de dos etapas bien definidas: la primera (fenómeno expansión) está asociado al aumento de la presión de  $CO_2$  al inicio de la descarbonatación de la dolomita y la segunda etapa (contracción) asociada a fenómenos de reacción-sinterización.
- ✓ Los cerámicos de  $CaZrO_3$ -MgO obtenidos por reacción sinterización de la mezcla equimolar hasta 1600 °C resultaron porosos probablemente por los tamaños de partículas empleados, y la pérdida de  $CO_2$  de las dolomitas.
- ✓ Por DRX y con la cuantificación realizada a partir del método de Rietveld se comprobó que ambos materiales presentan las mismas fases principales diferenciándose entre sí principalmente por el contenido de las mismas. Además el contenido de fases secundarias presentaron diferencias muy marcadas. Así la transformación a  $c-ZrO_2$  y formación de  $Ca_3Mg(SiO_4)_2$  resultó comparativamente mayor en los cerámicos provenientes de la mezcla  $DN_gZ_g$  que para  $DB_gZ_g$ , esto se atribuye al mayor contenido de impurezas. En ambos materiales sinterizados a temperaturas  $\leq 1400$  °C se detectaron  $m-ZrO_2$  y CaO residual.
- ✓ Ambos cerámicos sinterizados a bajas temperaturas se caracterizaron por tener una microestructura porosa con gran número de grietas y aglomeraciones las cuales están presentes aún hasta 1500°C. Para mayores temperaturas el aumento en grado de densificación fue más notable para

DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>, puesto que el mayor contenido de impurezas favoreció la formación de compuestos de bajo punto de fusión (silicatos de Ca, Mg, Fe) y de fase líquida. En este caso, la mayor densificación se explica por la sinterización en presencia de fase líquida.

- ✓ La menor porosidad originó los mayores valores del módulo de elasticidad (dinámico) y módulo de ruptura para los cerámicos producidos con la mezcla conteniendo dolomita N. Los módulos “E” de los cerámicos medidos experimentalmente cumplen la regla de las fases y se redujeron exponencialmente con la porosidad, de esta manera el ajuste del modelo propuesto para el cálculo del “E” resultó más satisfactorio en el cerámico DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> que en DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub>. Tanto el módulo de elasticidad como la máxima resistencia mecánica resultaron comparables a los de otros refractarios CaZrO<sub>3</sub>-MgO con 20% de porosidad que es lo normal en este tipo de refractarios.
- ✓ El principal inconveniente de estos materiales fue su elevada porosidad y un tamaño de poro que si bien se reducen con el tratamiento térmico el grado de densificación no aumentó considerablemente. De estos resultados se deduce que se debe recurrir a ajustar otras variables del procesamiento. El cerámico preparado con la mezcla DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> presentó una elevada susceptibilidad a la hidratación que limitaría su aplicación.
- ✓ Al ensayar composiciones más ricas en dolomita (ver anexo) se observó que los cerámicos sinterizados provenientes de ambos minerales son poco resistentes, debido al modesto avance de la sinterización aún a temperaturas de 1680°C. El efecto de la composición para inducir o aumentar la formación de silicatos debido a las impurezas no fue suficiente para reaccionar con el calcio libre. En particular estas condiciones favorecen la formación de β silicato dicalcico (βC<sub>2</sub>S), el cual es altamente expansivo durante el enfriamiento generando mayores problemas en la estabilidad del cerámico. Se concluye que formular composiciones más ricas en dolomita no condujo a un material con mejores propiedades.

## ***CAPÍTULO 5***

## ESTUDIO DE LAS MEZCLAS $DB_gZ_f$ Y $DN_gZ_f$ - BAJA MOLIENDA

### 5.1 Introducción

Los cerámicos de  $CaZrO_3$ -MgO-fase adicional estudiados en este capítulo se elaboraron a partir de mezclas de  $CaMg(CO_3)_2$ -m- $ZrO_2$  relación molar 1:1 preparadas con  $ZrO_2$  de alta pureza con  $d_{50}$ : 0,44  $\mu m$  (tamaño de partícula submicrónico, tal como se describió en el capítulo 3) con el objeto de determinar el efecto de la reducción en el tamaño de partícula y de la mayor pureza de la zirconia en las características de los cerámicos. Se utilizaron las mismas dos dolomitas que en el capítulo 4, las cuales tienen una diferencia muy marcada en su composición química.

En este apartado se muestran los resultados de la caracterización de las mezclas de partida como así también de los cerámicos obtenidos; igualmente, se determinan y cuantifican las fases presentes, se examina la microestructura por MEB-EDS, y se evalúan las propiedades físicas y mecánicas. Finalmente, se realizan comparaciones entre los cerámicos elaborados a partir de ambas mezclas.

La nomenclatura utilizada para las dos mezclas que se derivan de las dos dolomitas son:  $DB_gZ_f$  para la mezcla que contiene la dolomita proveniente de Bs As y  $DN_gZ_f$  para la de Neuquén (ver tabla 3.5).

### 5.2 Cerámicos de $CaZrO_3$ -MgO obtenidos a partir de dolomita DB (baja molienda) y m- $ZrO_2$ pura ( $DN_gZ_f$ ).

#### 5.2.1 Distribución de tamaño de partícula de la mezcla

La figura 5.1 muestra la DTP de la mezcla  $DB_gZ_f$  donde se puede observar que la misma presenta un distribución bimodal con una fracción fina acotada entre 0,3 y 1,5  $\mu m$  y una fracción gruesa variable entre 10 y 220  $\mu m$  aproximadamente siendo los valores  $d_{10}$ =0,6  $\mu m$ ,  $d_{50}$  = 24  $\mu m$  y  $d_{90}$ .= 100  $\mu m$ .



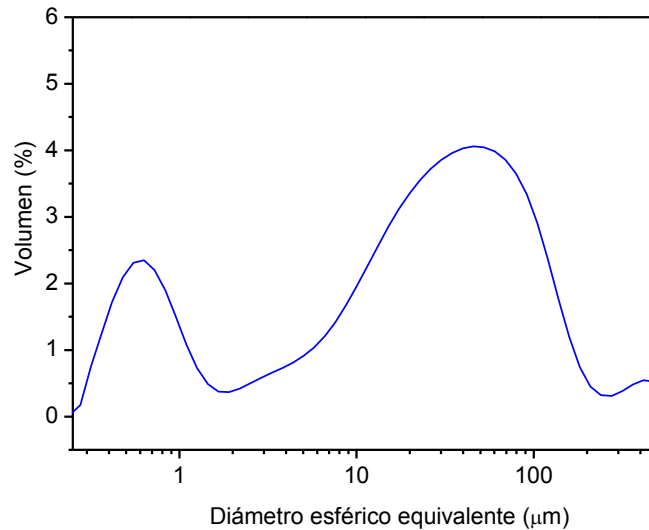


Fig. 5.1: Distribución de tamaño de partícula para la mezcla DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>.

### 5.2.2 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG)

La figura 5.2 muestra el ATD/TG de la mezcla DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> donde se observa que los procesos de descomposición asociados a los carbonatos de calcio y magnesio que componen la dolomita presente en la mezcla ocurren aproximadamente a partir de 600°C. Tal como se discutió anteriormente (ec 3.1), la primera descomposición que ocurre es la del MgCO<sub>3</sub> y luego la del CaCO<sub>3</sub>, (Powell y col. 1978, Otsuka 1986, Serena y col. 2004, Rodríguez Galicia y col. 2005). Sin embargo, en este caso los dos fenómenos de descomposición no se observan como dos picos endotérmicos característicos, es decir están solapados y sólo se puede observar un pico endotérmico a 800°C. Esta superposición está asociada principalmente a la presión parcial de CO<sub>2</sub> y fue estudiada con anterioridad por R. Otsuka (Otsuka 1986), quien demostró el efecto de factores tales como tamaño de partícula inicial de los polvos de partida y el grado de compactación. Por lo tanto, el desdoblamiento o no de los picos dependerá en gran medida de las condiciones experimentales que se lleven a cabo.

El ATD de la mezcla DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> (capítulo 4) mostró, que los dos picos endotérmicos característicos de la descomposición de cada carbonato están bien diferenciados. De esta manera, puede suponerse que a pesar de realizar los ensayos en las mismas condiciones es muy difícil controlar todas las variables experimentales que afectan en especial el grado de compactación de la muestra, directamente asociado a la presión parcial de CO<sub>2</sub> la cual genera estos cambios en los picos.

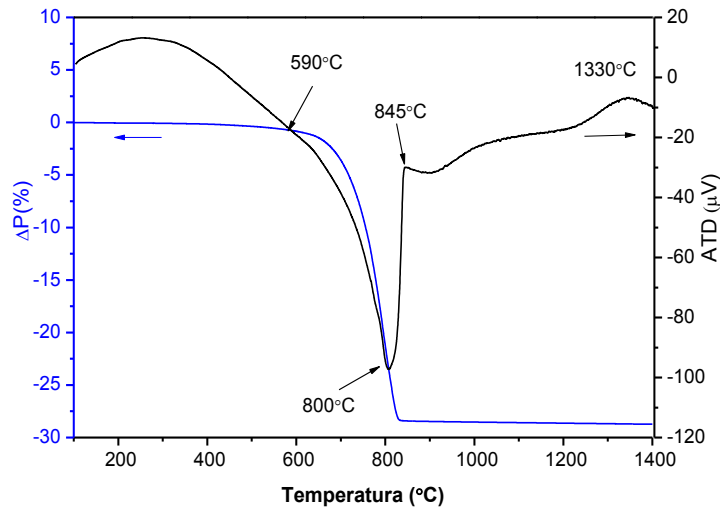


Fig. 5.2: ATD/TG de la mezcla DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>

### 5.2.3 Dilatometría y curva de densificación dinámica

La curva dilatométrica (figura 5.3) muestra una leve expansión gradual hasta los 740°C, en donde se inicia una contracción hasta los 890°C, con el aumento de la temperatura ocurre una notable expansión hasta los 1250°C y finalmente la muestra se contrae abruptamente hasta los 1400°C que es la temperatura final del ensayo.

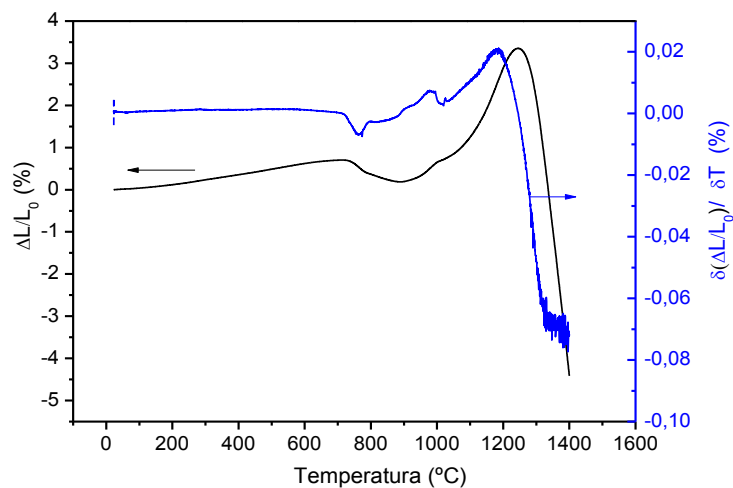


Fig. 5.3: Dilatometría de la muestra DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>

Estos cuatro fenómenos de expansión /contracción /expansión /contracción, también se pueden diferenciar construyendo una curva de densificación dinámica (fig 5.4). En esta curva se distinguen varios cambios de pendiente, que delimitaron 4 zonas

indicadas por líneas punteadas. En la zona 1, se observa una ligera reducción de densidad asociada a la expansión por la dilatación propia que se genera al calentar el material. La zona 2 corresponde a una disminución notable de la densidad debido a los fenómenos de descomposición y pérdida de peso de la dolomita. La zona 3 abarca el rango de temperaturas entre 830 y 1220 °C, donde continúa la reducción de densidad y se asocia a la segunda descomposición de la dolomita pero también se debe a la formación de  $\text{CaZrO}_3$ , reacción que es expansiva y por eso la densidad sigue disminuyendo. La etapa 4 a partir de 1220 °C donde la densidad aumenta notablemente debido a la contracción cercana al 5% e indica que el fenómeno más influyente es la sinterización.

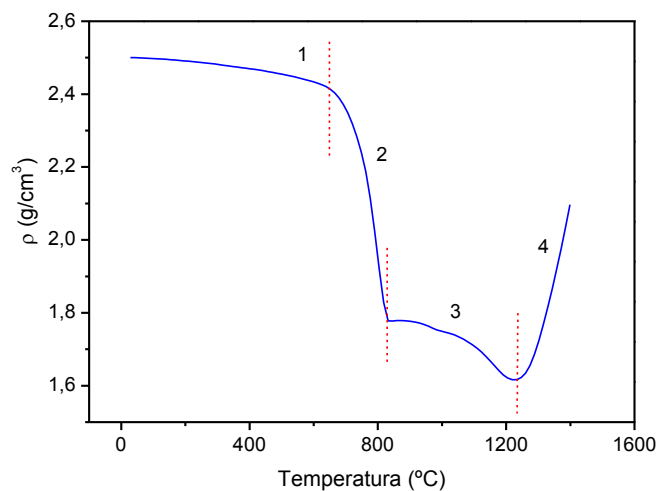
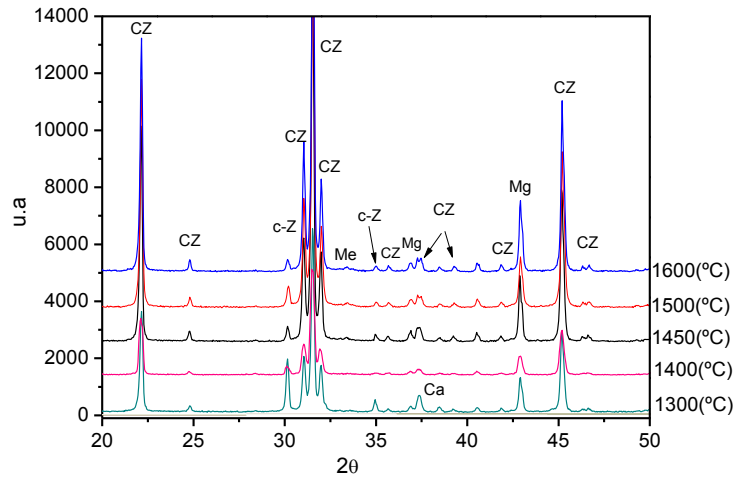


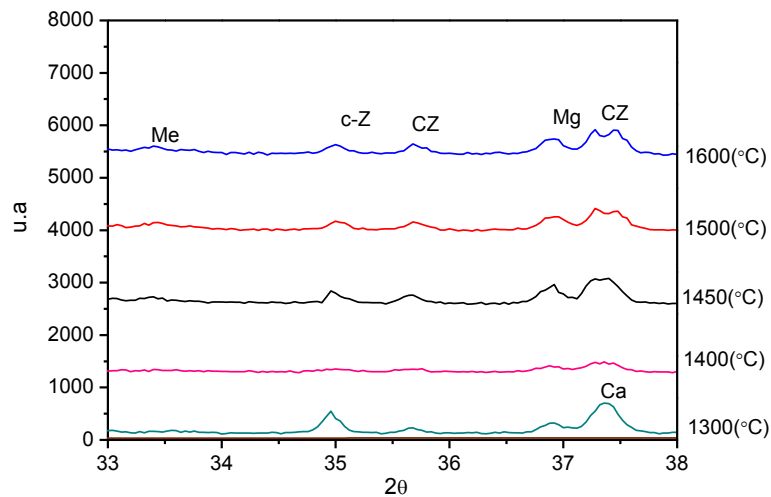
Fig. 5.4: Curva de densificación dinámica para la muestra  $\text{DB}_9\text{Z}_f$

#### 5.2.4 Fases cristalinas presentes en los cerámicos - Efecto del aumento de la temperatura de sinterizado

La figura 5.5a muestra la evolución de las fases cristalinas de los cerámicos obtenidos a partir de la mezcla  $\text{DB}_9\text{Z}_f$  sinterizadas entre 1300 y 1600 °C. En los difractogramas se comprueba la formación de  $\text{CaZrO}_3$  y  $\text{MgO}$  como fases principales y  $\text{c-ZrO}_2$  y  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$  como fases minoritarias. A bajas temperaturas (1300 y 1400 °C) existe  $\text{CaO}$  y  $\text{m-ZrO}_2$ , debido a que estas temperaturas no son suficientemente elevadas para inducir completamente la reacción. La presencia de  $\text{m-ZrO}_2$  y  $\text{CaO}$  libre se puede atribuir también a diversos factores incluyendo el tamaño de partícula inicial del material de partida y a las deficiencias existentes en el mezclado.



a)



b)

Fig. 5.5: DRX de la mezcla sinterizada entre 1300 y 1600°C, a) barrido general con  $2\theta$  entre 33 y 50°, b) zona de silicatos ( $2\theta$  entre 33 y 38°); CZ: CaZrO<sub>3</sub>, Mg: MgO, c-Z: c-ZrO<sub>2</sub>, Me: Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ca: CaO.

La figura 5.5 b muestra en detalle la zona de 26 a 40 ° en donde se puede observar claramente la formación de Me (merwinita).

Asimismo, la variación de las cantidades de las fases presentes con la temperatura de sinterizado se evaluó por el método de Rietveld.

### 5.2.5 Cuantificación de las fases y evolución con la temperatura de sinterizado

La cuantificación de las fases obtenida por el método de Rietveld se muestra en la tabla 5.1 donde entre paréntesis se incluye el error calculado para cada fase expresado como el desvío estándar y se refiere al error del método.

Tabla 5.1: Efecto de la temperatura de sinterizado en la composición de los cerámicos DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>.

T(°C)	Contenido de las fases cristalinas (% en peso)					
	DB <sub>g</sub> Z <sub>f</sub>					
	CaZrO <sub>3</sub>	c-ZrO <sub>2</sub>	m-ZrO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
1300	63,8 (±0,3)	8,8 (±0,2)	1,8 (±0,04)	18,5 (±0,2)	4,9 (±0,06)	3 (±0,20)
1400	69,6 (±0,3)	2,6 (±0,2)	1,6 (±0,06)	20,6 (±0,1)	3,0 (±0,05)	2,3 (±0,25)
1450	74,7 (±0,2)	1,2 (±0,03)	-	20,0 (±0,3)	1,2 (±0,1)	2,6 (±0,1)
1500	76,5 (±0,2)	2,0 (±0,03)	-	20,0 (±0,1)	-	3,3 (±0,10)
1600	73,0 (±0,2)	1,2 (±0,02)	-	19,0 (±0,1)	-	4,6 (±0,20)

Los valores obtenidos muestran un aumento en el contenido de CaZrO<sub>3</sub> hasta 76% a 1500 °C, manteniéndose casi constante a 1600 °C, en tanto que el MgO se mantuvo entre el 18 y 20 % en peso en todo el rango de temperatura. Ambos contenidos se aproximan a los valores teóricos esperados según la estequiometría de la reacción (ec 1.1).

Con respecto a la evolución de las fases secundarias se observa que el c-ZrO<sub>2</sub> presenta una notable disminución con el aumento de la temperatura, esto podría asociarse al aumento del CaZrO<sub>3</sub>. Ambos compuestos están ligados íntimamente en su formación y dependerá de varios factores los que determinarán que la reacción entre m-ZrO<sub>2</sub> y CaO evolucione hacia CaZrO<sub>3</sub> o c-ZrO<sub>2</sub>. Entre éstos, principalmente podemos distinguir a la cantidad de CaO disponible para la formación de uno u otro pero también existe una influencia entre la relación que hay entre el tamaño inicial de partícula y grado de mezclado.

No obstante otro factor importante a tener en cuenta es la presencia de las impurezas, en especial la SiO<sub>2</sub> que actúa en forma indirecta sobre la evolución de CaZrO<sub>3</sub> o c-ZrO<sub>2</sub>. Con mayor contenido de SiO<sub>2</sub> el sistema tratará de formar silicatos (merwinita y monticellita), los cuales consumen MgO y principalmente CaO, este último es el que se dispone para la formación de CaZrO<sub>3</sub>, así al variar el contenido de impurezas también varía el contenido de CaZrO<sub>3</sub> y de c-ZrO<sub>2</sub>.

De esta manera la diferencia en el contenido de impurezas de las materias primas, sumado a la diferencia tan marcada que existen el tamaño de partícula de la ZrO<sub>2</sub> de grado analítico usado en este capítulo con respecto a la ZrO<sub>2</sub> electrofundida usada en el capítulo anterior podrían explicar porque los cerámicos procesados a partir de ZrO<sub>2</sub> electrofundida (capítulo 4) tienen menor porcentaje de CaZrO<sub>3</sub> (53% en peso) en tanto que las fases secundarias formadas (c-ZrO<sub>2</sub> y Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) alcanzan ~ 7 y 9 %, respectivamente a 1600 °C.

Comparativamente, el contenido de Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> para la mezcla con ZrO<sub>2</sub> fina fue menor al 4 % entre 1300 y 1600°C.

Las fases transitorias que se detectan a bajas temperaturas son m-ZrO<sub>2</sub> y CaO, las cuales no se determinan fácilmente por DRX debido al bajo contenido de las

mismas, tal como se pudo establecer por el método de Rietveld y como se describirá más adelante en el análisis microestructural (éstas se confirmaron por MEB-EDS).

La evolución de las fases mencionadas (tabla 5.1) se representa en la figura 5.6.

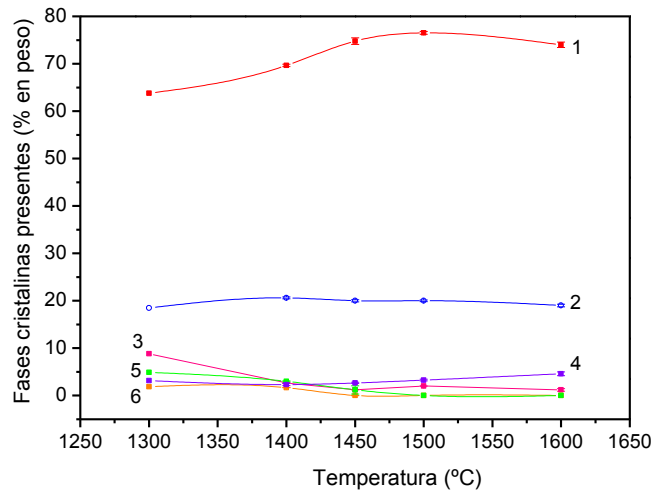


Fig. 5.6: Evolución de las fases en función de la temperatura para  $DB_gZ_f$ ; (1-rojo):  $CaZrO_3$ , (2-azul):  $MgO$ , (3-magenta):  $c-ZrO_2$ , (4-violeta):  $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ , (5-verde):  $CaO$ , (6-naranja):  $m-ZrO_2$ .

## 5.2.6 Microestructura

La figura 5.7 muestra la microestructura porosa del cerámico obtenido a partir de la mezcla  $DB_gZ_f$  a 1300 °C a distintas magnificaciones. A bajos aumentos (fig 5.7a) se observa una matriz de color gris claro y baja cantidad de granos de mayor tamaño en gris oscuro. A mayor magnificación (fig 5.7b) se distinguen dos tipos de aglomeraciones, una de color gris intermedio (indicado por un círculo rojo) y otra en gris oscuro (círculo negro), por EDS (figura 5.7c) se determinó que la zona de color gris intermedio (figura c) es rica en  $CaO$  y  $MgO$  (productos de la descomposición de la dolomita) y la zona de color oscura está formada casi en su totalidad por  $MgO$  y pequeñas cantidades de  $ZrO_2$  (fig 5.7d).

Los EDS realizados en los granos de color gris claro (dispersos en toda la matriz) mostraron que los mismos están formados de  $ZrO_2$  y  $CaO$ .

A mayor magnificación (fig f), también se observan poros alargados de gran tamaño e interconectados (color negro).

Por lo tanto podemos establecer que, la presencia de  $ZrO_2$  y  $CaO$  y el gran número de poros que muestra la microestructura, indica que el cerámico todavía no terminó la etapa de reacción y que la etapa de sinterización todavía no se desarrolló o se encuentra en estado incipiente.

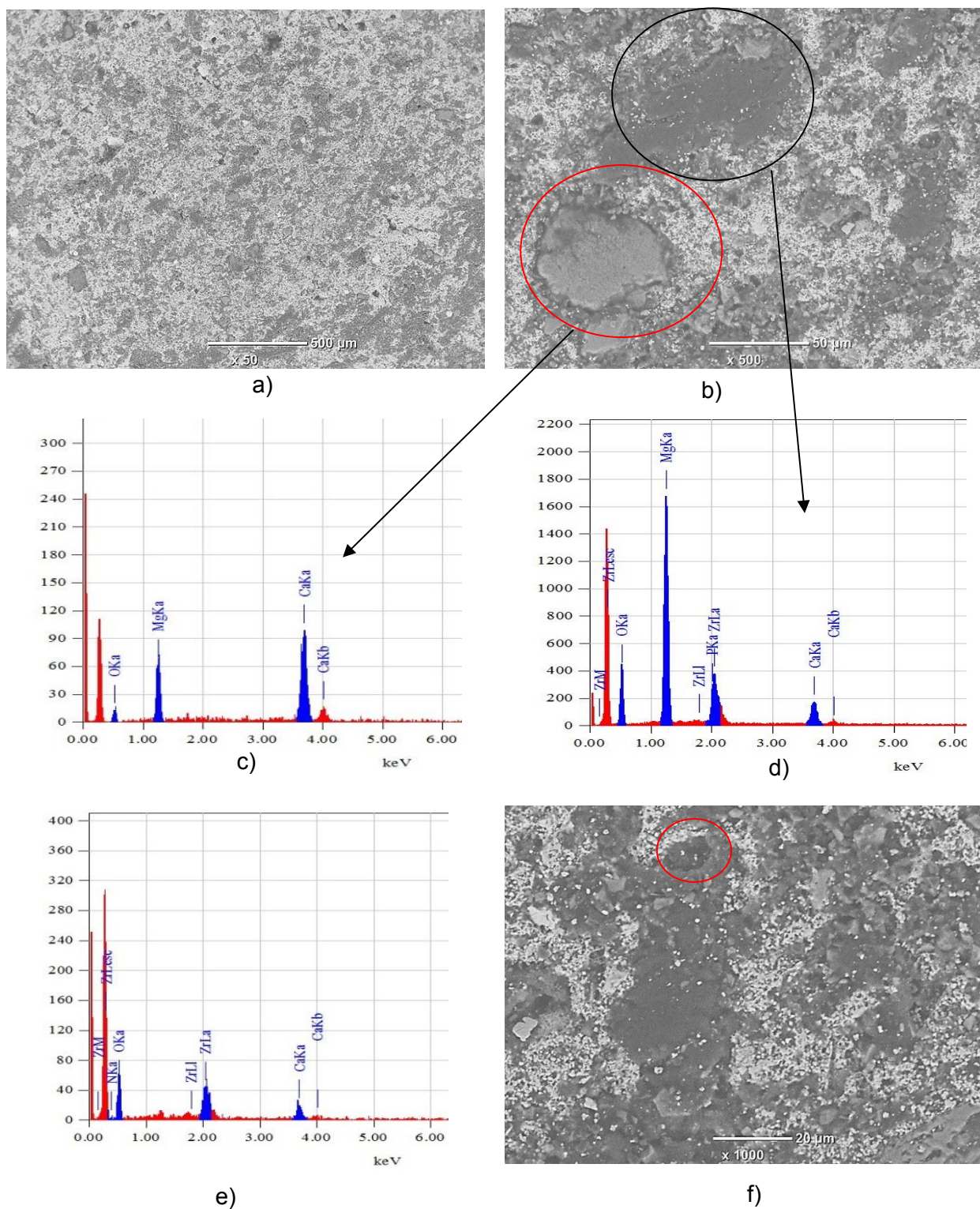


Fig. 5.7: Micrografía y EDS del cerámico DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> sinterizado a 1300°C, a): Vista general, b): Detalle de la zona de interés donde se distinguen ambos tipos de aglomerados, c): EDS de la zona rica en CaO y MgO, d): EDS realizado en la zona rica en MgO, e): EDS realizado en los granos gris claros dispersos en toda la microestructura, f): Micrografía a mayor magnificación donde se observan poros (circulo rojo).

A 1400 (fig 5.8) se puede distinguir una microestructura formada por una fase continua de color gris claro donde aún existe un gran número de poros de tamaño importante.

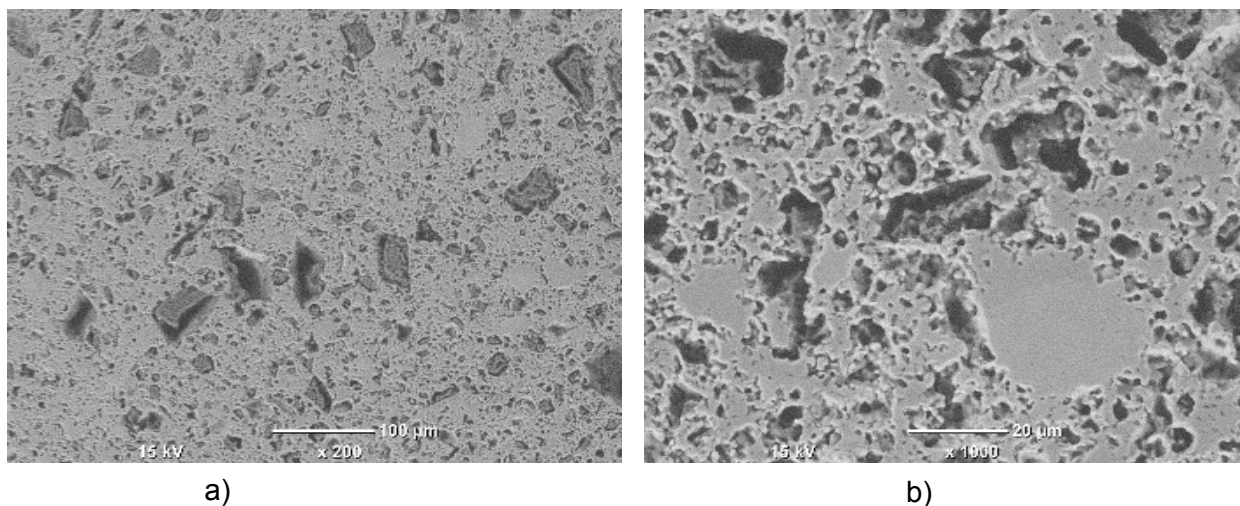


Fig. 5.8: Micrografía del cerámico DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> sinterizado a 1400°C; a): Vista general, b): Detalle de las zonas de interés donde se distinguen numerosos poros de gran tamaño.

A 1450°C (figura 5.9 a y b) la microestructura presenta gran similitud con la anterior,. Los EDS (figura 5.10 a, b y c) revelaron que los granos de color gris oscuro, intermedio y claro corresponden a MgO, CaZrO<sub>3</sub> y c-ZrO<sub>2</sub>, cabe mencionar que no se encontró la presencia de CaO y m-ZrO<sub>2</sub> por lo tanto esto indicaría que la reacción entre los óxidos presentes se encuentra en la etapa final a esta temperatura, esto coincide con los valores arrojados por Rietveld donde tampoco se detectó la presencia de estos reactivos.

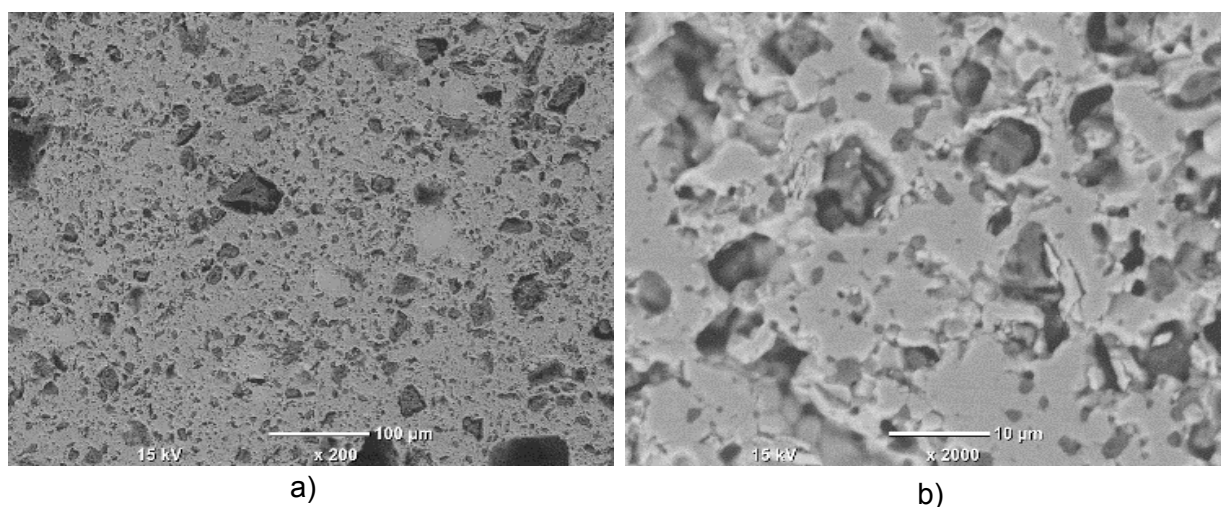


Fig. 5.9: Micrografía del cerámico DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> sinterizado a 1450°C 2h; a): Vista general, b): Detalle de la zona en donde se observa el gran número de poros.



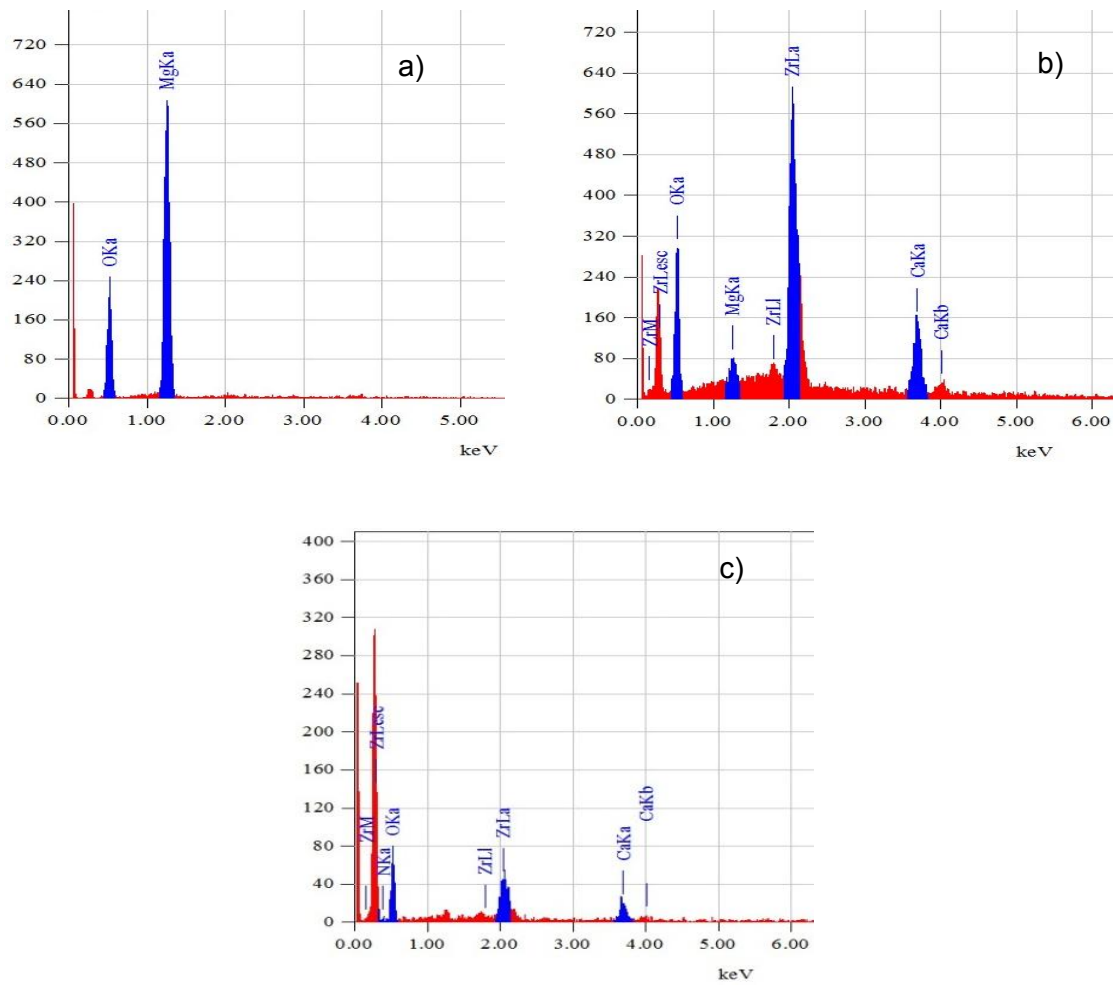


Fig 5.10: EDS realizado al cerámico DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>; a): MgO, b): CaZrO<sub>3</sub> y c): c-ZrO<sub>2</sub>.

En la micrografía tomada a 1500°C (figura 5.11 a) se distingue una microestructura formada principalmente por granos de color gris claro (CaZrO<sub>3</sub>) y en menor cantidad granos de color gris oscuro (MgO) de aspecto similar a las obtenidas a menor temperatura. A mayor magnificación (figura 5.11 b), se observa una microestructura con mayor grado de densificación con menor número de poros pero de mayor tamaño.

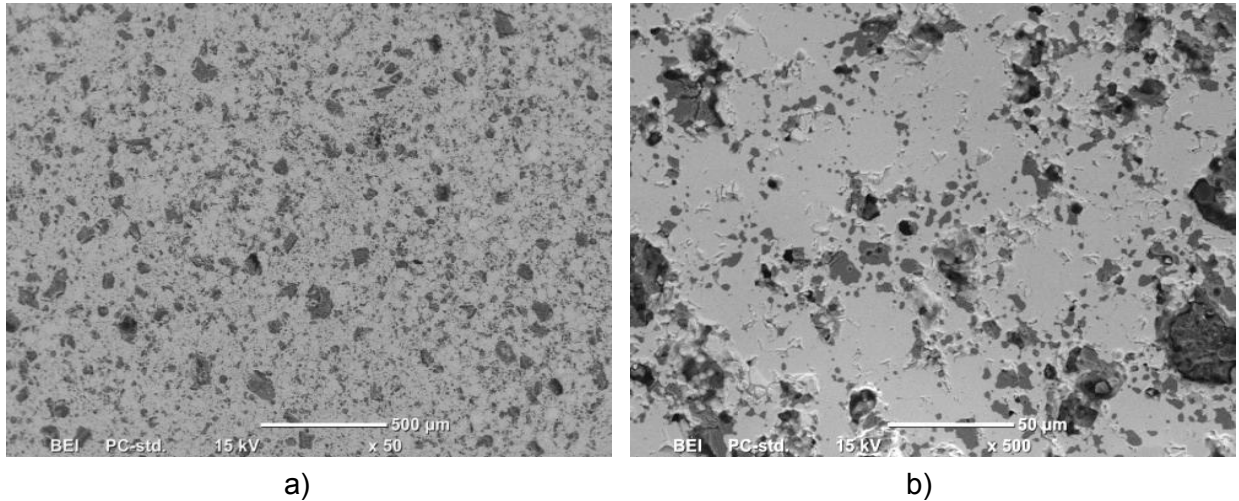


Fig. 5.11: Micrografía del cerámico DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> sinterizado a 1500°C 2h; a): Vista general, b): Detalle de la zona en donde se observa una microestructura con menor número de poros debido a la densificación causada por la mayor temperatura de sinterización.

A 1600°C (figura 5.12) se observa aún más el efecto que genera el aumento de la temperatura de sinterización en el grado de densificación de estos cerámicos, logrando así una microestructura de granos de mayor tamaño de CaZrO<sub>3</sub> y MgO siendo mas notorio en este último, por otra parte contrario a esto, se puede observar la reducción en el número de poros.

Los EDS realizados a los cerámicos DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> sinterizados a 1500 y 1600°C mostraron las mismas fases que las reveladas a menores temperaturas, motivo por el cual no se presentan.

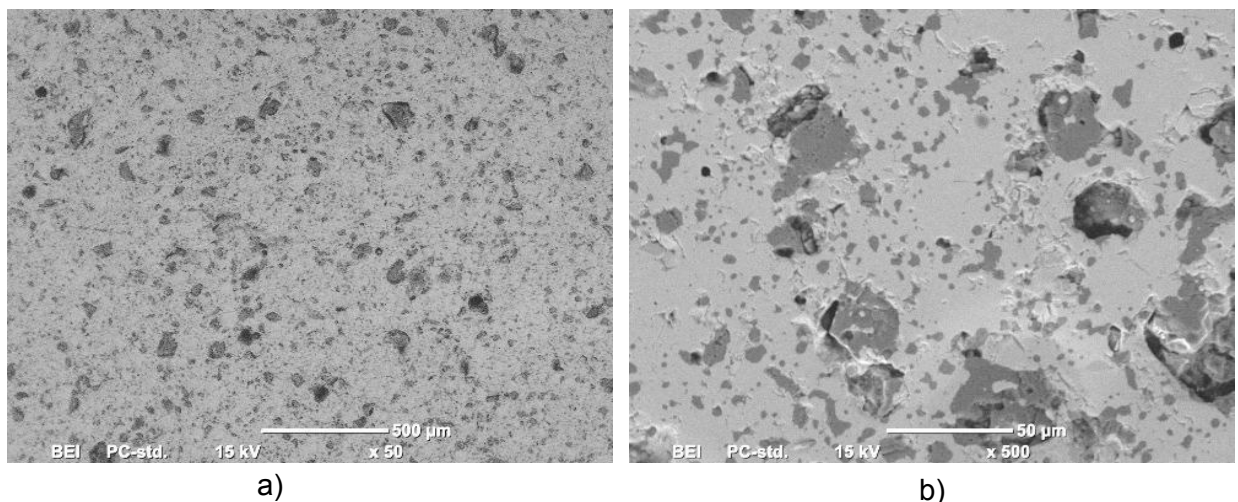


Fig. 5.12: Micrografía del cerámico DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> sinterizado a 1600°C 2h; a): Vista general, b): Detalle en donde se observa el aumento en el tamaño de los granos principalmente los de MgO) donde también se aprecia la disminución del número de poros debido al aumento en el grado de densificación causado por la mayor temperatura de sinterización.

### 5.2.7 Densidad aparente y porosidad total

La figura 5.13 muestra la evolución de la densidad y porosidad de los materiales  $DB_gZ_f$ , sinterizados a diferentes temperaturas. El aumento de la temperatura densifica el cerámico; Si bien comparativamente la densidad es mayor que la de los producidos con la serie  $DB_gZ_g$ , los materiales exhiben una porosidad relativamente alta (cercana al 20%) inclusive a 1600°C. Este resultado muestra que el tamaño fino de las partículas de m- $ZrO_2$  fue efectivo para mejorar la densificación del material, pero no fue suficiente puesto que la porosidad total sigue siendo elevada para su uso como matriz en materiales refractarios.

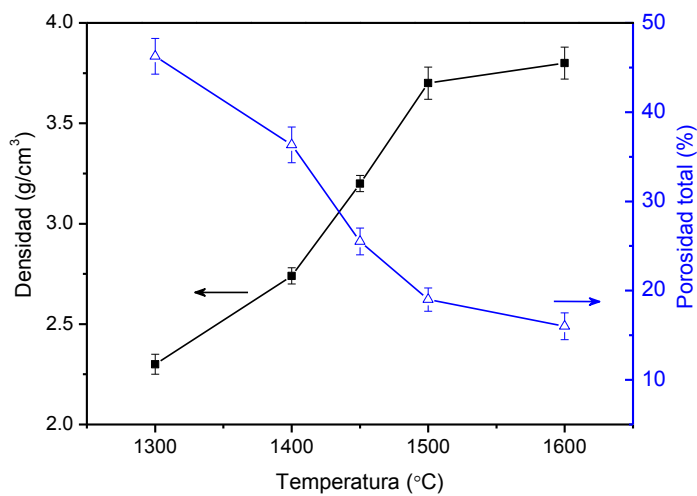
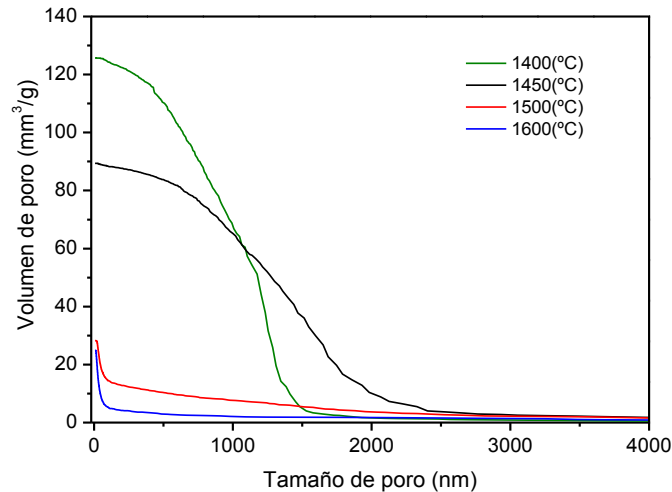


Fig. 5.13: Evolución de la densidad y porosidad en función de la temperatura de sinterizado para el cerámico  $DB_gZ_f$ .

### 5.2.8 Porosimetría por mercurio

La figura 5.14 muestra las curvas de porosimetría de mercurio de los cerámicos  $DB_gZ_f$  sinterizados a 1400, 1450, 1500 y 1600 °C donde se aprecia la disminución de volumen de poros y la reducción del tamaño medio de poros con el aumento de la temperatura de sinterizado, conforme una elevada temperatura favorece un mayor grado de sinterización y a la vez, la densificación del cerámico indicando una marcada reducción de la porosidad abierta a partir de 1500°C.


 Fig. 5.14: Distribución de tamaño de poro para DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>.

## 5.2.9 Propiedades mecánicas

### 5.2.9.1 Módulo de elasticidad dinámico

En la tabla 5.2 se muestra los valores del módulo de elasticidad a porosidad nula ( $E_0$ ) calculados a partir de la regla de las fases para las distintas temperaturas (ec 4.4).

Al igual que en las mezclas DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> analizadas en el capítulo 4, se observan pequeños cambios en los módulos  $E_0$ , esto se debe a que el cambio de fases que ocurre en el cerámico a distintas temperaturas es pequeño. De esta manera el  $E_0$  se mantiene constante a partir de 1450°C, debido a que esta temperatura es a la cual la reacción se completa.

 Tabla 5.2: Módulos de elasticidad a porosidad nula para el cerámico DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>.

Temperatura (°C)	$E_0$ [GPa]
1300	229
1400	227
1450	234,
1500	234
1600	233

Para los valores experimentales obtenidos (tabla 5.3) podemos observar que los mismos muestran un incremento con el aumento de la temperatura de sinterización desde 1400 a 1500 °C. Este resultado se relaciona con el cambio de porosidad y de composición, ya que el módulo “E” depende de la fracción en volumen de fases presentes y del módulo de elasticidad individual de cada fase. A 1500 °C ocurrió la

máxima reducción de la fracción en volumen de poros del cerámico y consecuentemente el módulo elástico alcanzó su máximo valor.

Los valores el “E” calculado a partir de la ecuación. 4.5, estuvieron cercanos a los obtenidos experimentales, para todas las temperaturas, de esta manera podemos establecer que el modelo usado se ajusta satisfactoriamente permitiéndonos predecir en este caso los valores del módulo de elasticidad a baja temperatura los cuales no pudieron ser calculados experimentalmente

Tabla 5.3: Valores del Módulo elástico E, experimental y calculados a partir del modelo empírico en función de la porosidad.

Módulo de elasticidad para $DB_gZ_f$ (GPa)			
Temperatura (°C)	Porosidad (%)	$E_{\text{experimental}}$	$E_{\text{calculado}}$
1300	45 ( $\pm 2$ )	-	23
1400	36 ( $\pm 2$ )	45 ( $\pm 3$ )	37
1450	25 ( $\pm 2$ )	74 ( $\pm 5$ )	67
1500	19 ( $\pm 1$ )	115 ( $\pm 3$ )	105
1600	15 ( $\pm 2$ )	120 ( $\pm 3$ )	110

### 5.2.9.2 Módulo de ruptura a la flexión (MOR)

En la figura 5.15 se muestra el módulo de ruptura por flexión MOR (MPa) para los cerámicos sinterizados a 1450, 1500 y 1600 °C, se puede observar que la mayor densificación generada por el aumento de la temperatura influye positivamente en el incremento del MOR desde 9 a 90 MPa.

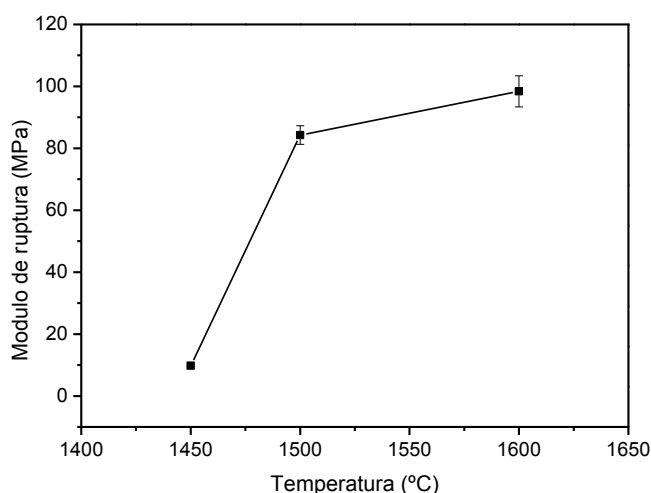


Fig. 5.15: Módulo de flexión a distintas temperatura para  $DB_gZ_f$ .

### 5.3 Cerámicos de $CaZrO_3$ -MgO obtenidos a partir de dolomita DN y m-ZrO<sub>2</sub> pura (DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>).

#### 5.3.1 Distribución de tamaño de partícula de la mezcla

La distribución de tamaño de partícula (DTP) de la mezcla de partida DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> (figura 5.16) presenta una forma bimodal y se compone de una fracción fina acotada entre 0,5 y 2  $\mu$ m y otra de mayor tamaño de partícula con diámetros comprendidos entre 2 y 210  $\mu$ m.

La primera fracción corresponde a la m-ZrO<sub>2</sub> mientras que la de mayor tamaño corresponde a la dolomita

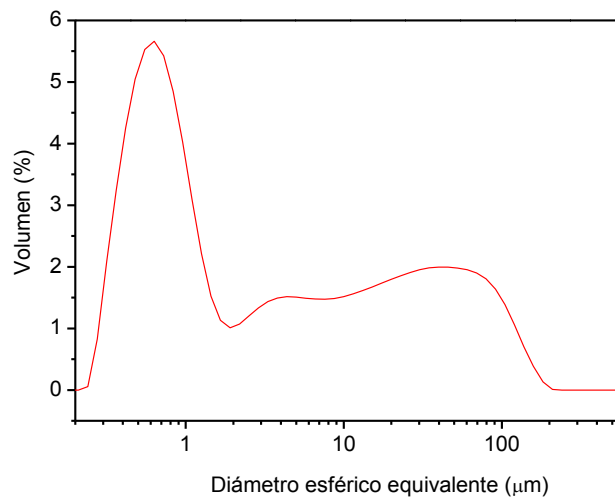


Fig.5.16: Distribución de tamaño de partícula de la mezcla DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>

#### 5.3.2 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG)

El análisis termogravimétrico por ATD/TG de la muestra DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> (figura 5.34) presenta, como se esperaba, similares características a las de la mezcla DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> (capítulo 4 figura 4.22). Se observa que la primera descomposición térmica de la dolomita se inicia a 600 °C hasta los 780 °C y el pico a 810 °C se atribuye a la descomposición del CaCO<sub>3</sub>. El leve desdoblamiento del pico endotérmico se atribuye principalmente a la presión parcial de CO<sub>2</sub> que se genera al descarboxilarse la mezcla, dependiente de factores ya discutidos en el apartado 5.2.2.

El pico exotérmico centrado en 1320 °C se asocia probablemente a la formación de silicatos y fases vítreas debido a las impurezas presentes. Según los diagramas de equilibrios consultados para el sistema  $ZrO_2$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> los cuales se analizaron en detalle en el apartado 3.3.12.

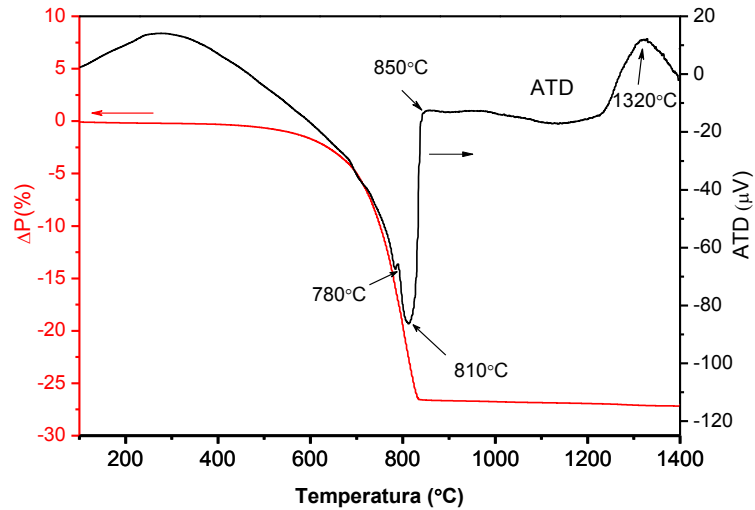


Fig. 5.17: ATD/TG de la mezcla DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>

### 5.3.3 Dilatometría y curva de densificación

La curva dilatométrica (fig 5.18) presenta una zona inicial expansiva, la expansión de la muestra se hace más notable a partir de los 850°C, hasta una expansión máxima de 8 % a 1150°C, a esta temperatura comienza una contracción muy marcada que alcanza al 18% a 1400°C, valor que supera en 4 veces el de la muestra DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>.

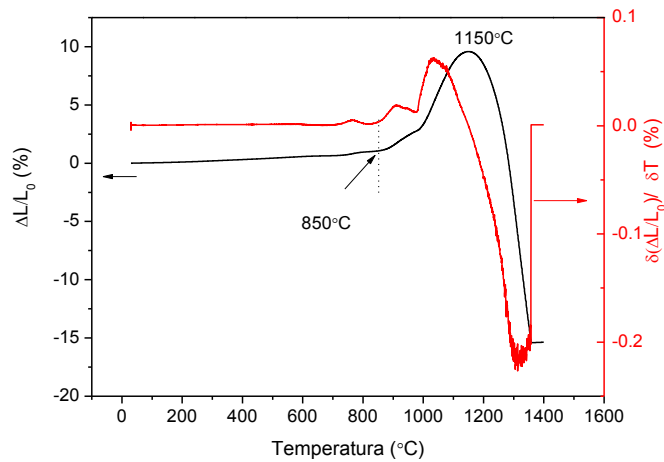


Fig. 5.18: Dilatometría de la muestra DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>.

De igual manera que en los casos anteriores, la curva de densidad dinámica para esta serie de cerámico muestra un comportamiento similar, se distingue una zona de disminución de la densidad relacionado a la expansión causada por la descarbonatación de la dolomita y una segunda zona en donde la densidad aumenta atribuida a la sinterización. También cabe mencionar que al igual que los casos

anteriores, el máximo valor alcanzado calculado a partir de la ecuación 4.3 resulta inferior que los obtenidos a partir del método de Arquímedes a temperatura ambiente.

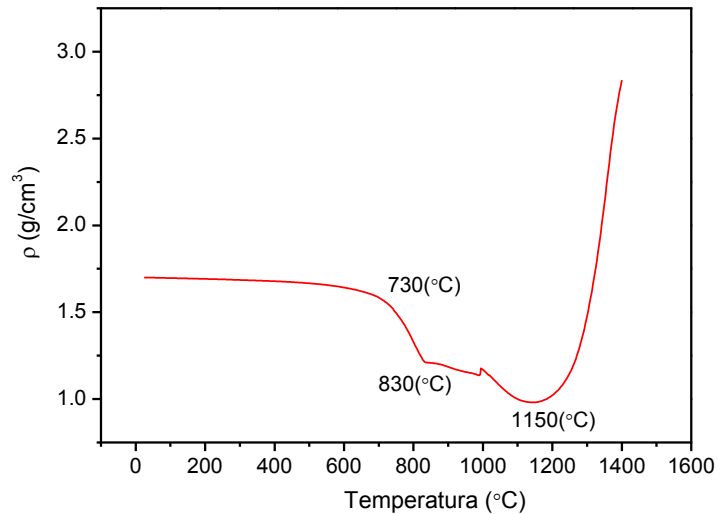


Fig. 5.19: Curva de densificación dinámica para la muestra  $\text{DN}_9\text{Z}_f$

### 5.3.4 Fases cristalinas presentes en los cerámicos- Efecto del aumento de la temperatura de sinterizado

En la figura 5.20 a se muestran los difractogramas de los materiales obtenidos a partir de la mezcla  $\text{DN}_9\text{Z}_f$  desde 1300 a 1600°C. En todos los cerámicos predominan  $\text{CaZrO}_3$  y  $\text{MgO}$  como fases principales acompañados de una baja proporción de  $c\text{-ZrO}_2$  (cúbica) y pequeñas cantidades de  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$  (merwinita) y a baja temperatura,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . (Silicato dicalcico).

A 1300 °C se identifica baja proporción de  $\text{CaMgSiO}_4$  (Monticellita), escasa  $m\text{-ZrO}_2$  y  $\text{CaO}$  libre que no reaccionaron por la baja temperatura.

La figura 5.20 b muestra en detalle la zona entre 32 y 38 grados, donde se puede distinguir con mayor claridad la evolución de las fases secundarias principalmente Merwinita (Me), Monticellita (Mo), Silicato dicalcico ( $\text{C}_2\text{S}$ ) y  $c\text{-ZrO}_2$ .



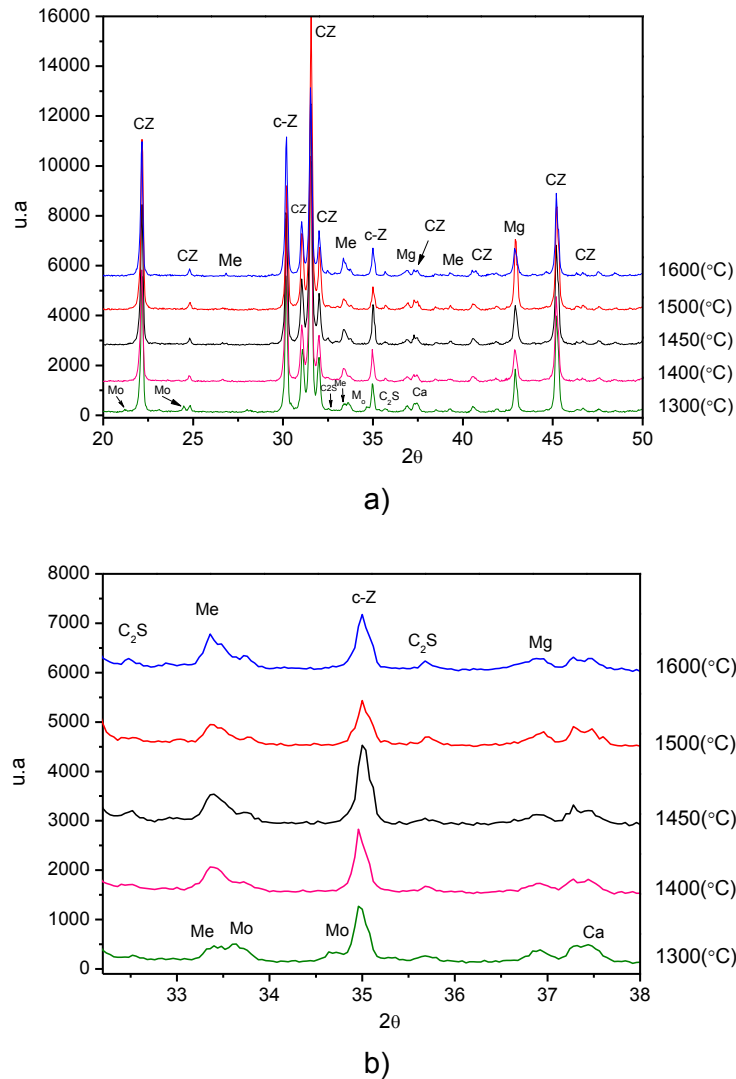


Fig. 5.20: DRX de la mezcla DN<sub>9</sub>Z<sub>f</sub> sinterizada a diferentes temperaturas entre 1300 y 1600 °C; CZ: CaZrO<sub>3</sub>, Mg: MgO, c-Z: Ca<sub>0,15</sub>O<sub>1,85</sub>Zr<sub>0,85</sub>, Me: Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Mo: CaMgSiO<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>S:Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Ca: CaO; m-Z: ZrO<sub>2</sub>.

### 5.3.4.2 Cuantificación y evolución de las fases

En la tabla.5.4 se presenta la composición de fases obtenidas por el método de Rietveld para los cerámicos DN<sub>9</sub>Z<sub>f</sub> sinterizados desde 1300 hasta 1600°C.

A 1500°C se observa un aumento del contenido de las fases principales, probablemente a expensas de las fases secundarias (c-ZrO<sub>2</sub>, Me) que se reducen levemente. El contenido de MgO se incrementó levemente con el tratamiento térmico. A esta temperatura no se detectó m-ZrO<sub>2</sub> ni CaO pero aparece un pico coincidente con el silicato dicalcico (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>).

El error de la medida está expresado como el desvío estándar del método.

Tabla 5.4: Valores de las fases obtenidas por el método de Rietveld

Contenido de las fases cristalinas (% p/p)								
DN <sub>g</sub> Z <sub>f</sub> -equimolar								
T(°C)	CaZrO <sub>3</sub>	c-ZrO <sub>2</sub>	m-ZrO <sub>2</sub>	MgO	Me	Mo	CaO	C <sub>2</sub> S
1300	49 ±1	17 ±0,5	1 ± 0,5	17 ±0,5	2,5 ±0,3	11±0,5	2 ±0,5	0,5 ±0,2
1400	52 ±1	17,5 ±0,5	-	18 ±1	13,5 ±0,5	-	-	0,5 ±0,2
1450	53 ±1	17,5 ± 0,5	-	16 ±1	13 ±0,5	-	-	0,5 ±0,2
1500	60 ±1	8 ±1	-	19 ±1	11,5 ±0,5	-	-	2 ±0,5
1600	61 ±1	8 ±0,5	-	16 ±1	9,6 ±0,3	-	-	2,5 ±0,5

La figura 5.21 muestra la evolución de las fases con el aumento de la temperatura.

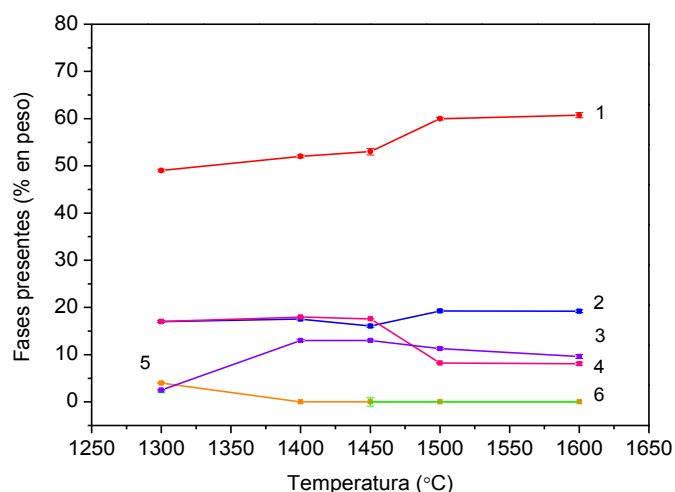


Fig.5.21: Evolución de las fases en función de la temperatura para DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>; (1-rojo): CaZrO<sub>3</sub>, (2-azul): MgO, (3-violeta): Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (4-magenta):c-ZrO<sub>2</sub>, (5-naranja): m-ZrO<sub>2</sub>) (6-verde): CaO.

### 5.3.5 Microestructura

En la figura 5.22 se presenta la microestructura del cerámico DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> a 1300°C, a bajo aumento (figura a), se distingue una matriz de color gris intermedio, numerosos poros y granos oscuros de gran tamaño dispersos uniformemente. Además, dispersos en toda la microestructura, se observan granos de menor tamaño formando una tercera fase más clara.

A mayor magnificación (figura b) la micrografía muestra con mayor detalle las zonas oscuras, compuesta por poros (círculo rojo) y por granos oscuros (círculo azul).

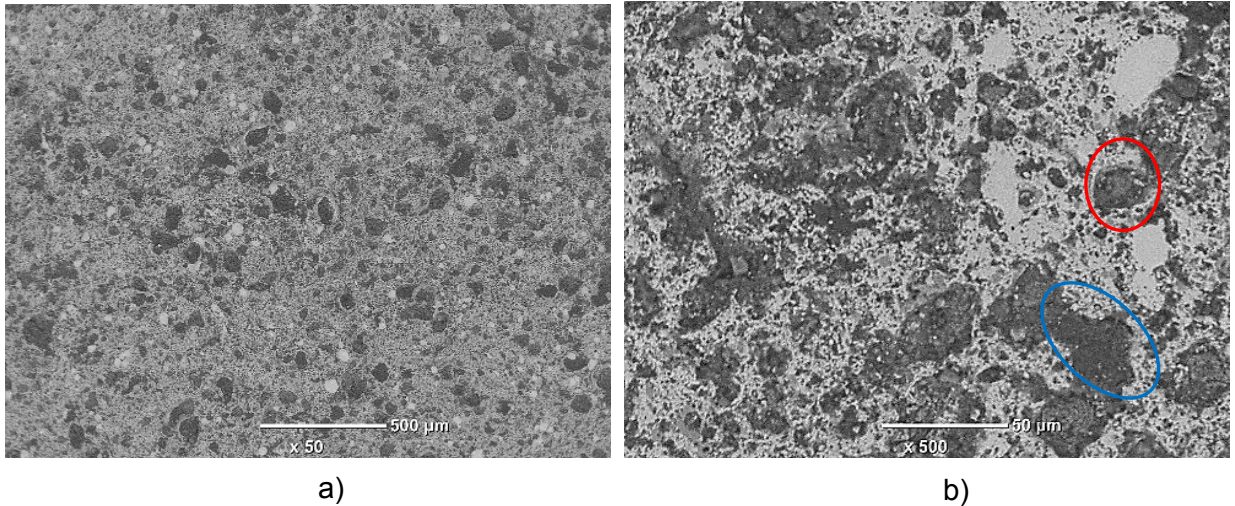


Fig. 5.22: Micrografía del cerámico DN<sub>9</sub>Z<sub>r</sub> sinterizado a 1300°C, a): Vista general, b): Detalle de la zona de interés donde se distingue que la zona oscura está formada principalmente por un gran número de poros (círculo rojo) y granos de mayor tamaño (círculo azul).

A 1400°C la vista general de la microestructura (fig 5.23 a), muestra una matriz gris más densa y homogénea, numerosos poros de gran tamaño y pequeños granos claros bien dispersos. A mayor aumento (figura 5.23 b), se distinguen granos claros formando aglomeraciones.

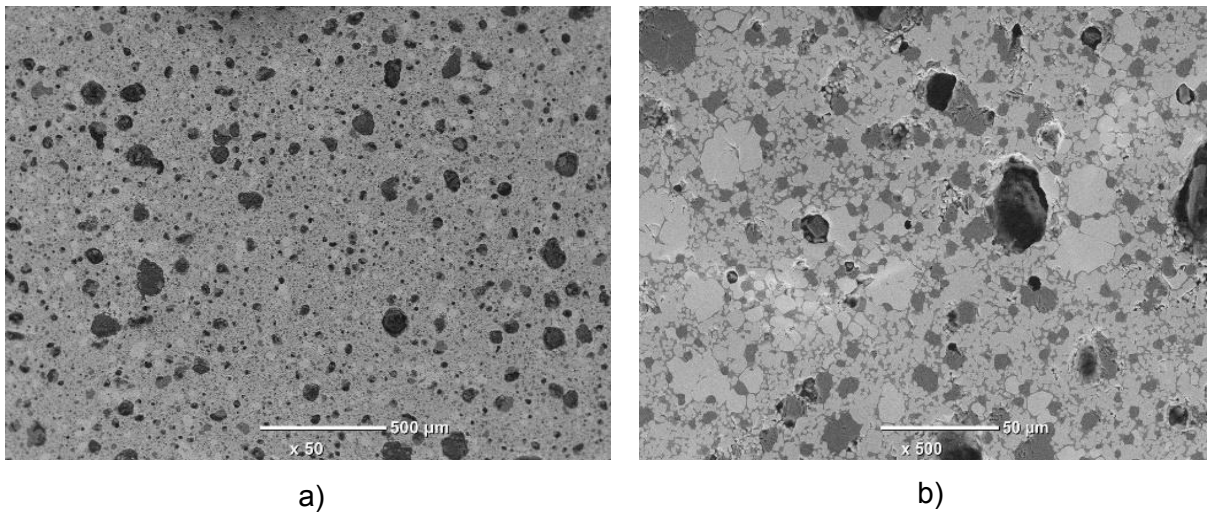


Fig. 5.23: Micrografía del cerámico sinterizado a 1400°C; a) Vista general, b): Detalle de la zona donde se observan concentraciones locales formadas por granos de color gris claro.

Para los cerámicos sinterizados a 1450°C (figura 5.24) se aprecia un incremento en el tamaño de grano de todas las fases, siendo notable el crecimiento de los granos claros con respecto a los demás.

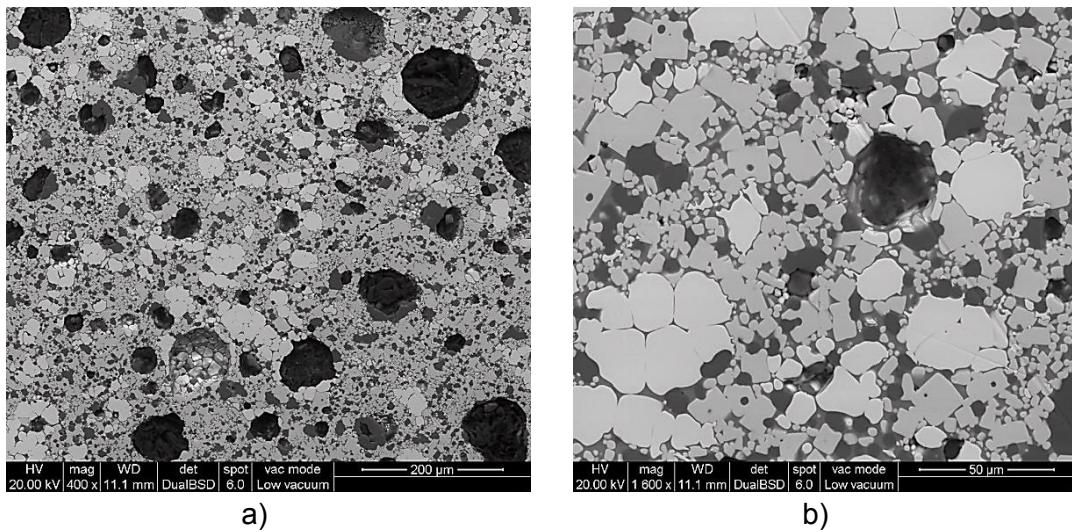


Fig. 5.24: Micrografía del cerámico DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> sinterizado a 1450°C 2h; a) Vista general en donde se observa el gran número de poros, b): Detalle de la zona en donde se encuentra gran número de aglomeraciones formada por granos de mayor tamaño en color gris claro.

La vista general de la microestructura del cerámico DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> sinterizado a 1500°C (figura 5.25 a) muestra una mayor homogeneidad de las fases que componen la matriz, menor número de poros y un mayor aumento en el tamaño de los granos (principalmente en los de color gris claro). A mayor magnificación (figura 5.25 b), se muestran todas las fases presentes en el cerámico, en donde se observa escasos poros de menor tamaño notándose un mayor grado de densificación.

A 1600 °C, la micrografía general (figura 5.26 a), muestra que el aumento en el tamaño de los granos de todas las fases presentes se intensifica aún más, se puede distinguir también menor número de poros pero de gran tamaño, posiblemente causado por la coalescencia de granos que ocurre debido a la sinterización en fase líquida.

Los EDS realizados a los distintos cerámicos de la serie DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> sinterizados a distintas temperaturas mostraron las mismas fases que la descritas en los apartados anteriores de esta manera se establece que los granos en negro, gris intermedio y gris claros corresponden a MgO, CaZrO<sub>3</sub>, c-ZrO<sub>2</sub>, respectivamente y la composición de la fase en gris intermedio presente entre los granos de c-ZrO<sub>2</sub> es similar a la de los compuestos encontrados por DRX que contienen SiO<sub>2</sub> compatibles con (Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, CaMgSiO<sub>4</sub>, y Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

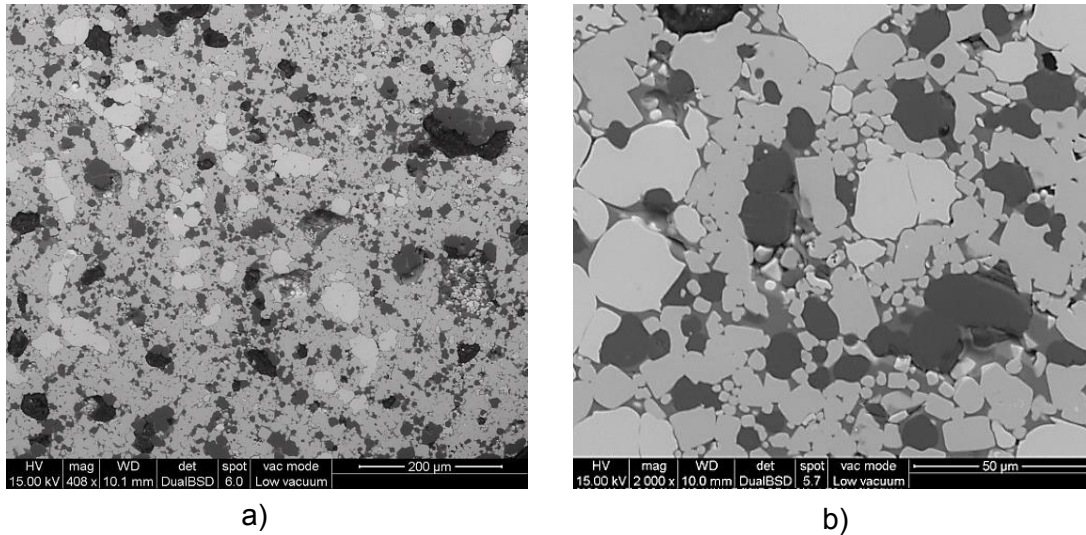


Fig. 5.25: Microestructura del cerámico DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> sinterizado a 1500°C, a): Vista general, b) Micrografía a mayor aumento en donde se distinguen todas las fases presentes.

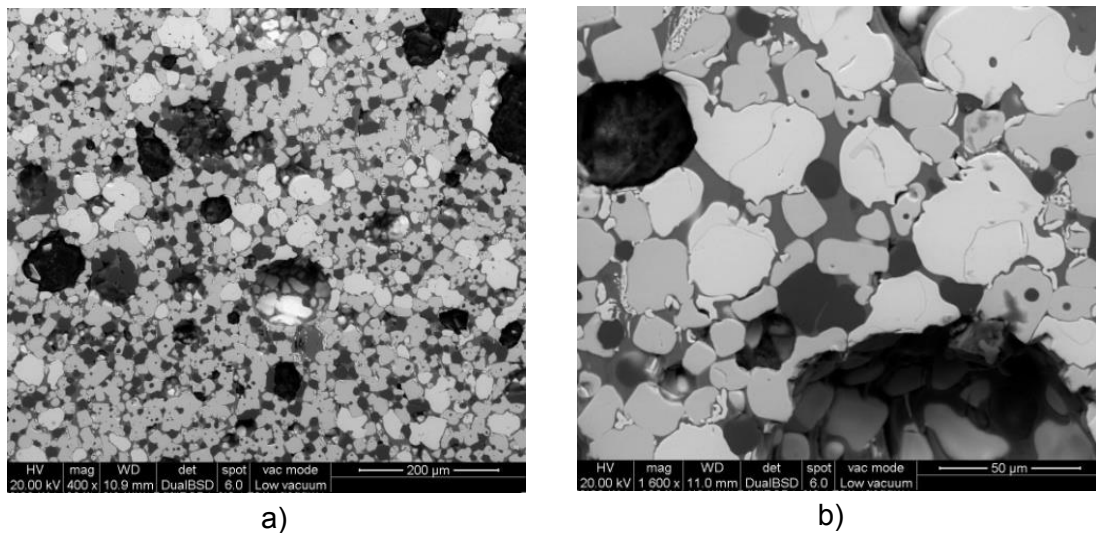


Fig. 5.26: Microestructura del cerámico DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> sinterizado a 1600°C, a): Vista general de la microestructura b): Micrografía a mayor aumento en donde se distinguen todas las fases presentes. (Notese el tamaño de los poros presentes)

### 5.3.6 Densidad aparente y porosidad total

La figura 5.27 muestra la evolución de la densidad y porosidad de los composites sinterizados desde 1300 a 1600 °C. A 1300 °C. La porosidad alcanzó valores cercanos al 40% y disminuye notablemente hasta 15% a 1400 °C probablemente por la formación de fase líquida y con el aumento de la temperatura los valores se mantuvieron cercanos al 15 % hasta 1600°C.

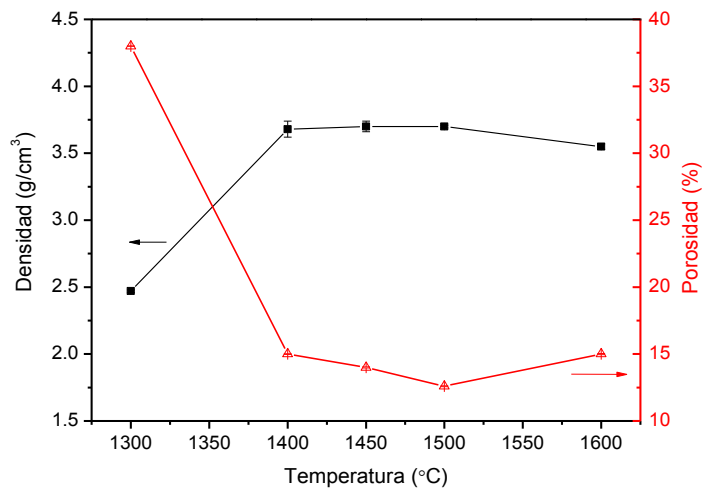
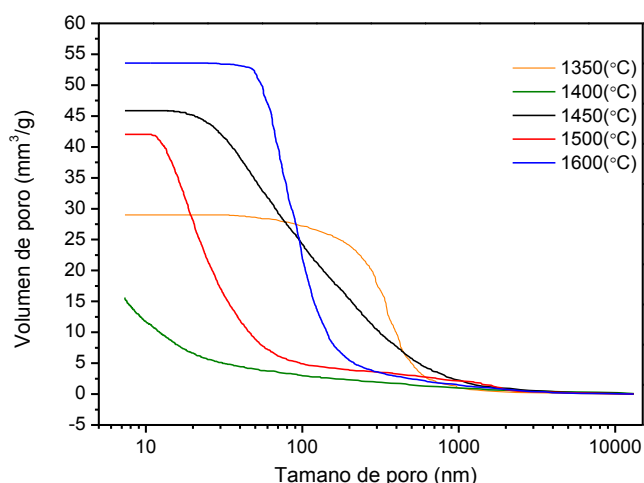


Fig. 5.27: Evolución de la densidad y porosidad en función de la temperatura para el cerámico  $\text{DN}_g\text{Z}_f$ .

### 5.3.7 Porosimetría de mercurio

Las curvas de la figura 5.28 son características de una distribución monomodal. Si bien el volumen de poros de los cerámicos es similar, existen diferencias en el tamaño promedio de poros. La distribución de poros más acotada y con poros de gran tamaño entre 600 de 350 nm (0.6-0.35  $\mu\text{m}$ ) correspondió a los materiales sinterizados a 1300 °C. En este caso, la relación porosidad abierta a total PA/PT fue cercana a 1 indicando que la mayoría de la estructura porosa está interconectada. La distribución con menor volumen de poros y porosidad más fina (< 10 nm) se determinó para 1400 °C. Los cerámicos sinterizados a temperaturas superiores a 1400 °C exhiben un leve aumento en el volumen de poros acompañado de una reducción en tamaño medio de poros de 100 a 25 nm a 1500 °C (0.1  $\mu\text{m}$ ). Estos resultados se explican por el aumento de la densificación hasta 1400 °C y el crecimiento del tamaño de grano a altas temperaturas que contribuye a promover un leve aumento de porosidad.


 Fig. 5.28: Distribución de tamaño de poro para el cerámico DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>

### 5.3.8 Propiedades mecánicas

#### 5.3.8.1 Módulo de elasticidad dinámico

En la tabla 5.5 se muestra los valores del módulo de elasticidad a porosidad nula ( $E_0$ ) calculados a partir de la regla de las fases (ec 4.4) para las distintas temperaturas

De igual manera que en las mezclas analizadas hasta el momento, se observan pequeños cambios en los módulos  $E_0$ , en este caso los valores estuvieron entre 215 y 220 GPa.

 Tabla 5.5: Módulos de elasticidad a porosidad nula para el cerámico DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>

Temperatura (°C)	$E_{0c}$ [GPa]
1300	215
1400	219
1450	218
1500	220
1600	215

La tabla 5.6 muestra los valores del módulo de elasticidad dinámico obtenidos experimentalmente y los obtenidos a partir del modelo propuesto.

Tabla 5.6: valores del Módulo elástico E, experimental y calculados a partir del modelo empírico en función de la porosidad.

Módulo de elasticidad para $DN_gZ_f$ (GPa)			
Temperatura (°C)	Porosidad (%)	$E_{\text{experimental}}$	$E_{\text{calculado}}$
1300	38	52	32
1400	15	-	103
1450	14	104	108
1500	12	115	120
1600	15	-	101

Nuevamente se observa que los valores del E calculado ajustan satisfactoriamente con los “E” obtenidos experimentalmente

### 5.3.8.2 Módulo de ruptura a la flexión (MOR)

En la figura 5.29 se representa el módulo de ruptura por flexión para los cerámicos  $DN_gZ_f$  sinterizados entre 1400 y 1500 °C. El ensayo no se pudo llevar a cabo en las muestras sinterizadas a 1300 °C por el excesivo error de las medidas y tampoco con los cerámicos sinterizados a 1600°C debido a que presentaron una deformación importante registrándose también en algunas piezas adherencias al soporte durante la sinterización lo cual hizo imposible la medición.

En comparación con los respectivos cerámicos elaborados con la mezcla de granulometría más gruesa que solo se pudieron evaluar a altas temperaturas, estos materiales presentan una mayor resistencia a la flexión (MOR) con valores cercanos a 60 MPa a 1400°C incrementándose levemente hasta 80 MPa a 1500°C.

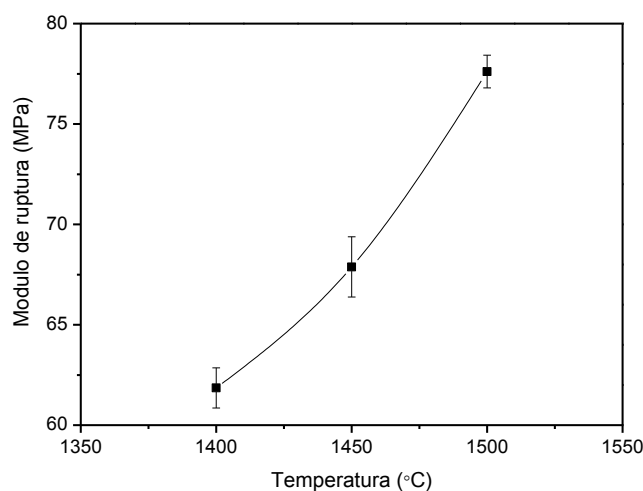


Fig. 5.29: Módulo de flexión en función de la temperatura de sinterizado para la mezcla  $DN_gZ_f$ .



#### 5.4 Análisis de resultados. Comparación entre propiedades de ambos materiales $DB_gZ_f$ y $DN_gZ_f$

Las composiciones  $DB_gZ_f$  y  $DN_gZ_f$  evaluadas en este apartado presentan distribuciones granulométricas bimodales y acotadas en rangos similares (figura 5.30), no obstante para  $DB_gZ_f$  el porcentaje en volumen de la fracción fina es mucho menor que en  $DN_gZ_f$  ocurriendo lo contrario para la fracción gruesa.

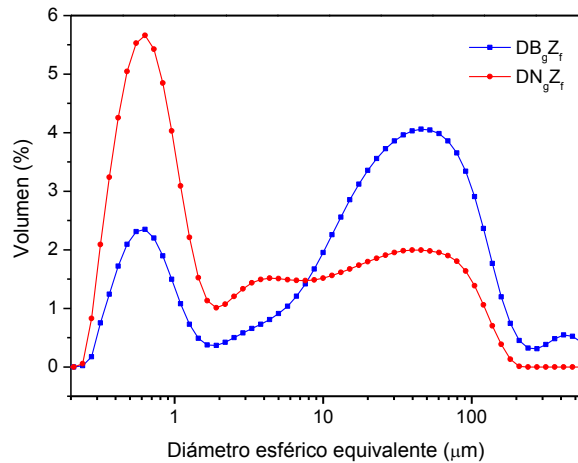


Fig. 5.30: Distribución granulométrica de ambas mezclas usadas.

Los ATD/TG de ambas mezclas son similares y las temperaturas correspondientes a la descomposición térmica de la dolomita presentan valores próximos. Para  $DB_gZ_f$  no se encuentra el desdoblamiento del pico endotérmico, típico de las dos descomposiciones que presenta el mineral, sin embargo es levemente visible a 780°C para la mezcla  $DN_gZ_f$ . Como se explicó anteriormente (capítulo 4) el desdoblamiento depende de la presión parcial del  $CO_2$  que se libera durante la descomposición térmica. Otra diferencia de la mezcla  $DN_gZ_f$ , es el pico exotérmico centrado en 1330 °C, atribuido a las impurezas presentes en esta dolomita, principalmente compuestos de bajo punto de fusión como plagioclasa ((Na,Ca)Al(Si,Al)Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) y Albita (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>).

Los materiales preparados con ambas formulaciones presentan composiciones de fases similares, pero el contenido de  $CaZrO_3$  del cerámico procesado con  $DB_gZ_f$  (figura 5.31), es considerablemente mayor que para  $DN_gZ_f$  alcanzando la máxima formación a 1500 °C.

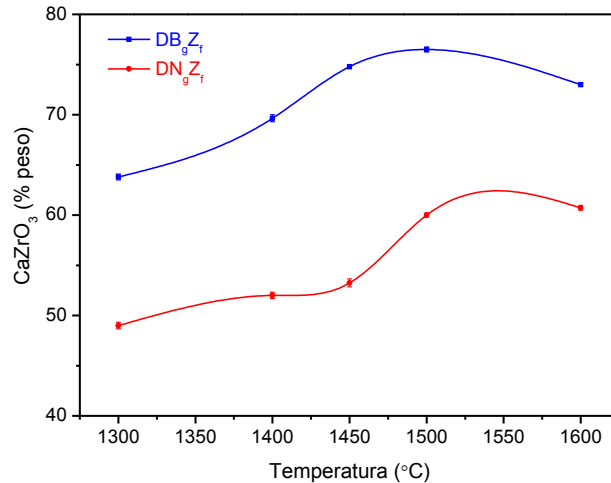


Fig. 5.31: Evolución de la fase CaZrO<sub>3</sub> (CZ) para ambas mezclas

El contenido de MgO para DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> no se modifica significativamente con el aumento de la temperatura (fig 5.32) variando entre 17 y 21 % p/p, y es mayor que el determinado en DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> debido al bajo contenido de impurezas en DB (principalmente SiO<sub>2</sub>) por lo que se forma pequeña cantidad de silicatos que contienen Mg como merwinita y monticellita.

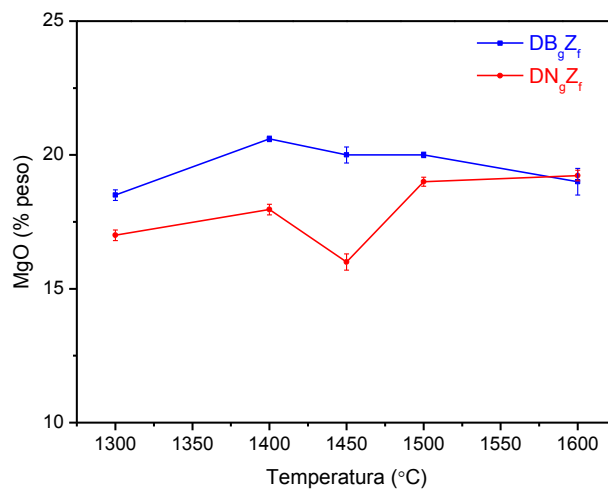


Fig. 5.32: Evolución de la fase MgO (Mg) para ambas mezclas

En relación a las fases adicionales, la proporción de c-ZrO<sub>2</sub>, Me y Mo fue considerablemente mayor en DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> que en DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> (fig 5.33 y 5.34), las impurezas consumen Ca para formar fases secundarias y debido a esto el contenido de CaO disponible no es suficiente para formar CaZrO<sub>3</sub> y por lo tanto se forma c-ZrO<sub>2</sub>.

El contenido de merwinita para la mezcla DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> (2 y 4,5%) y DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> (2,5 y 13 %) fue máximo a 1600 y 1400°C, respectivamente correspondiendo este valor a los teóricos

(calculados con un análisis racional). Sólo, con la composición con  $DN_gZ_f$  se formaron monticellita y silicato dicalcico.

En la muestra  $DN_gZ_f$ , la evolución del MgO está relacionado con la formación de Me. La disminución del contenido de MgO a 1450°C está asociado a un mayor contenido de Me en este rango de temperatura (figuras 5.32 y 5.34).

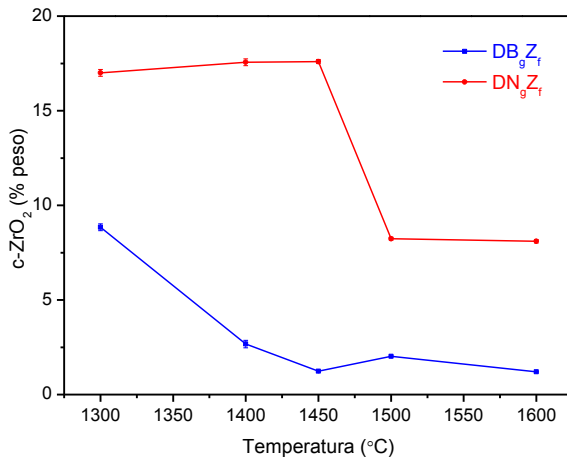


Fig 5.33: Evolución de la fase  $c-ZrO_2$  (c-Z) para ambas mezclas

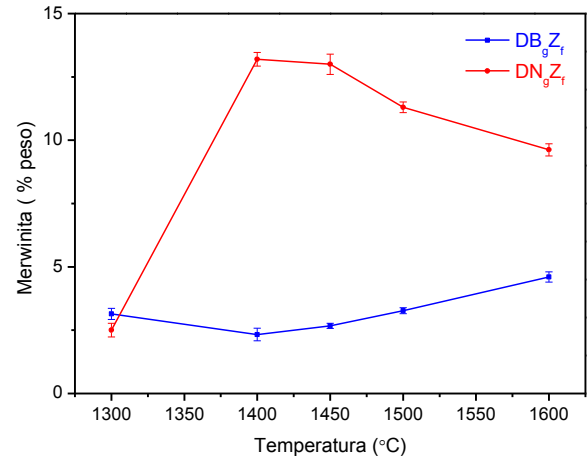


Fig 5.34: Evolución de la fase merwinita (Me) para ambas mezclas

En cuanto al  $m-ZrO_2$  residual (fig 5.35) fue 2% p/p a 1300°C para  $DB_gZ_f$  y cercano al 1% en  $DN_gZ_f$ , la reacción se completó a 1450°C y a 1400°C, respectivamente.

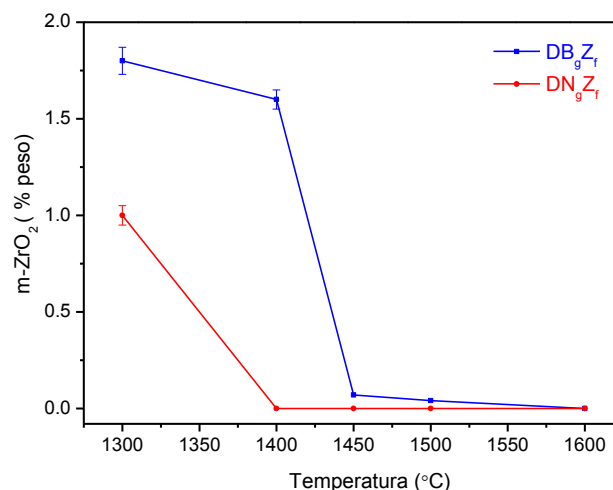


Fig. 5.35: Evolución de la fase  $m-ZrO_2$  (m-Z) para ambas mezclas.

No obstante al comparar la evolución de CaO libre para ambas mezclas (figura 5.36) se observa que su contenido es considerablemente mayor en  $\text{DB}_g\text{Z}_f$  que en  $\text{DN}_g\text{Z}_f$  y la ausencia del mismo se encontró a 1500 y 1450 °C, respectivamente.

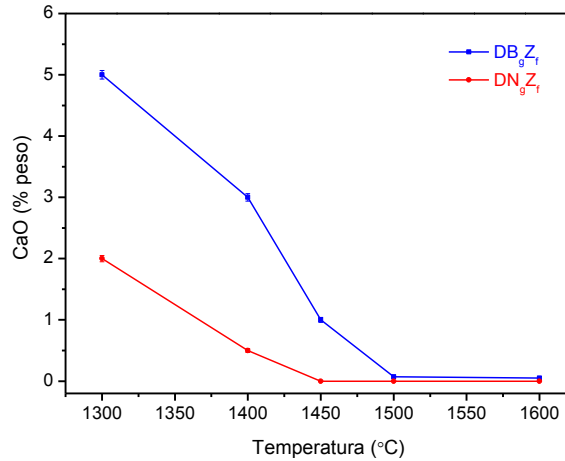


Fig. 5.36: Evolución de la fase CaO (Ca) para ambas mezclas.

Al comparar las microestructuras a 1300°C se distingue una matriz que se encuentra en una etapa inicial de sinterización, en ambos casos los EDS confirmaron la presencia de CaO libre y  $m\text{-ZrO}_2$  siendo más notorio en el cerámico  $\text{DB}_g\text{Z}_f$  corroborando la cuantificación por Rietveld.

La microestructura de ambos cerámicos sinterizados a 1400 y 1450°C aún presentan poros de tamaño considerable (entre 15 y 30  $\mu\text{m}$ ), siendo más numerosos para  $\text{DB}_g\text{Z}_f$  pero de menor tamaño. Los poros son del orden del tamaño de partícula inicial de las dolomitas

Desde 1450°C en la microestructura del cerámico  $\text{DN}_g\text{Z}_f$  se observan granos de mayor tamaño y se distinguen aglomeraciones (concentraciones locales) de composición coincidente con la de  $c\text{-ZrO}_2$ , las microestructuras revelan la presencia de silicatos (Me, Mo, etc) ubicadas entre uniones de grano como una fase secundaria que cohesiona las fases principales ( $\text{CaZrO}_3$ , MgO y  $c\text{-ZrO}_2$ ).

Ambos cerámicos presentaron elevada porosidad en todo el rango de temperatura de sinterizado siendo estos valores mayores para  $\text{DB}_g\text{Z}_f$  (entre 50 y ~20%) que para  $\text{DN}_g\text{Z}_f$  los cuales variaron entre 40 y 15%.

Al comparar las propiedades mecánicas se observó que la menor porosidad originó los mayores valores del módulo de elasticidad (dinámico) para cerámicos producidos con la mezcla conteniendo dolomita N. El módulo "E" del cerámico medido

experimentalmente cumple la regla de las fases y se redujo exponencialmente con la porosidad siendo el ajuste más satisfactorio en el cerámico  $DB_gZ_f$  que en  $DN_gZ_f$ . Tanto el módulo de elasticidad como la máxima resistencia mecánica resultaron comparables a los de otros refractarios  $CaZrO_3$ -MgO con 20% de porosidad que es lo normal en este tipo de refractarios

La resistencia mecánica del material obtenido con  $DN_gZ_f$  fue considerablemente mayor (aproximadamente 90 MPa) que los obtenidos en  $DB_gZ_f$ , en concordancia con la densificación se determinó que el cerámico presenta valores más elevados (60 MPa) inclusive a una temperatura más baja (1400°C) llegando a valores de 80 MPa a 1500°C. Comparativamente el MOR en este caso supera al valor que exhiben refractarios preparados a partir de agregados de  $CaZrO_3$ -MgO electrofundidos con 20% de porosidad.

## 5.5. Conclusiones parciales

- ✓ Ambas mezclas de partida (con dolomitas DB o DN y m-ZrO<sub>2</sub> pura y submicrónica) presentan distribución de tamaños de partícula bimodal sustancialmente más finas que las utilizadas en el capítulo 4, siendo la fracción correspondiente a la dolomita en la distribución granulométrica bimodal de DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> más gruesa en relación a la de DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>.
- ✓ Los ATD/TG presentaron diferencias en la forma de descomposición de la dolomita en la mezcla notándose en DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> un leve desdoblamiento en el pico endotérmico que no fue observado en DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>, dicho fenómeno depende fuertemente de la presión parcial de CO<sub>2</sub>.
- ✓ Los ensayos dilatométricos indican una contracción máxima de 5 y 15 % a 1400 °C para DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> y DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> respectivamente, menor que la de los materiales elaborados con ZrO<sub>2</sub> electrofundida, atribuido a un empaquetamiento inicial de partículas más eficiente.
- ✓ En las curvas de densidades dinámicas se verifican dos etapas bien diferenciadas al aumentar la temperatura hasta 1400°C: en la primera existe reducción de la densidad (fenómeno asociado a la descomposición de la dolomita y expansión por formación de CaZrO<sub>3</sub>) y en la otra de densificación principalmente asociada al fenómenos de contracción por sinterización. La temperatura de inicio de contracción (densificación) fue ~1250 y ~1160 °C para DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> y DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>, respectivamente.
- ✓ Los cerámicos de CaZrO<sub>3</sub>-MgO-fase adicional, provenientes de ambas dolomitas usadas, presentan las mismas fases principales pero difieren en las fases secundarias. Se observó que la transformación a c-ZrO<sub>2</sub> así como la formación de Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y CaMgSiO<sub>4</sub> resultó comparativamente mayor en los materiales provenientes de la mezcla DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> que en los de DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>, esto se explica por el mayor contenido de impurezas. La presencia de Ca<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>) sólo se encontró en DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>.
- ✓ Por DRX-Rietveld se pudo establecer que para DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> y DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> a 1450 y 1500°C respectivamente el contenido de m-ZrO<sub>2</sub> y el de CaO desaparecen completamente siendo inicialmente la presencia de los mismos (a temperaturas inferiores) considerablemente mayores en los cerámicos formulados con DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>.
- ✓ Ambos composites presentan a bajas temperaturas microestructuras porosas con gran número de aglomeraciones. Al aumentar la temperatura se incrementa el grado de densificación, siendo más notorio en DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> puesto que la presencia impurezas favorece la formación de compuestos de bajo punto

de fusión (silicatos de Ca, Mg, Fe) y así propicia la presencia de fase líquida y densificación de estos cerámicos a menor temperatura.

- ✓ Al comparar los dos tipos de cerámicos entre sí ( $DB_gZ_f$  y  $DN_gZ_f$ ), se observó que los diversos módulos de elasticidad obtenidos ( $E_0$ ,  $E_{Experimental}$  y el  $E_{calculado}$ ) en todo el rango de temperatura (1300-1600°C), presentaron valores similares presentando los mismos, los siguientes valores:  $E_{Experimental}$  : entre 45 -120 para  $DB_gZ_f$  y entre 52 - 115 para  $DN_gZ_f$  GPa, ( $E_0$ ): (entre 229 y 233 GPa para  $DB_gZ_f$  y entre 215 - 220 para  $DN_gZ_f$ ) GPa y para el  $E_{calculado}$ : entre 23 y 110 para  $DB_gZ_f$  y entre 32-101 para  $DN_gZ_f$  GPa.
- ✓ El módulo de flexión (MOR) para  $DB_gZ_f$  presentó valores relativamente bajos a 1450°C (~9 MPa) y se incrementó fuertemente hasta ~90 MPa a 1600 °C. Para  $DN_gZ_f$ , el MOR presentó un valor relativamente mayor a 1400°C (~60 MPa) aumentado hasta 80 MPa a 1500°C probablemente por la presencia de fases vítreas.
- ✓ Al sustituir la  $ZrO_2$  electrofundida utilizada en el capítulo 4 por la  $ZrO_2$  de elevada pureza y de tamaño submicrónico se observó una cierta mejora en las propiedades de los materiales tales como densidad porosidad y resistencia mecánica. Sin embargo, la porosidad mínima se mantuvo entre 15 y 20%. Si bien estos valores de porosidad son los que presenta un refractario típico industrial, la limitación estaría en el uso de estos cerámicos como una posible matriz para el desarrollo de un refractario a base de  $MgO$ - $CaZrO_3$  con potencial uso en los hornos de clínquerización en la industria del cemento o como refractario básico en la industria del acero.
- ✓ Por lo tanto, se observó que el cambio en el tipo de  $m$ - $ZrO_2$  utilizada fue beneficioso pero no suficiente para lograr refractarios de alta densidad. Por ello, fué necesario modificar el procesamiento incluyendo una etapa de molienda para controlar el tamaño de partícula y conseguir materiales cerámicos con densidad aceptable para cerámicos estructurales (85-88 % de la densidad teórica) y con altas prestaciones.

***CAPÍTULO 6***



## CERÁMICOS DENSOS DEL SISTEMA $CaMg(CO_3)_2$ - $ZrO_2$

### 6.1 Introducción

En este capítulo se estudió el desarrollo de cerámicos densos de  $CaZrO_3$ -MgO-fase adicional por reacción sinterización a partir de dos mezclas constituidas con las dos dolomitas y la  $m$ - $ZrO_2$  de origen comercial con tamaño submicrónico de elevada pureza previamente descritas en el capítulo 2.

Al material logrado a partir de la mezcla equimolar formada por la dolomita DB y  $ZrO_2$  de alta pureza, se lo denominó  $DB_fZ_f$ , en tanto que  $DN_fZ_f$  fue la nomenclatura usada para identificar al cerámico obtenido a partir de la mezcla entre la dolomita DN y la misma zirconia.

Debe mencionarse que estos materiales fueron desarrollados y estudiados casi en su totalidad durante una estadía en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) de Madrid y solo los ensayos de dureza Vickers, se realizaron en el CETMIC.

El principal objetivo que se plantea en este capítulo es lograr cerámicos de MgO- $CaZrO_3$ -fase adicional, con microestructura homogénea y altas densidades, para contar con materiales modelos que permitan comprender los fenómenos fisicoquímicos que tienen lugar en el sistema MgO-CaO- $ZrO_2$ . Asimismo, estos materiales permitirán conocer el comportamiento mecánico óptimo esperable en el sistema.

Para ello las mezclas de partida fueron molidas por atrición y compactadas en forma de cilindros a una presión óptima. Luego los materiales fueron sinterizados a partir del diseño un ciclo térmico óptimo, basado en la hipótesis de sinterización a velocidad de contracción constante. Esto se llevó a cabo a partir de combinaciones de técnicas de ATD/TG, dilatometría a velocidad de calentamiento y de contracción constante.

El ciclo térmico optimizado permitió que la reacción y sinterización de las mezclas estudiadas, se desarrolle casi en su totalidad, consiguiendo así, valores de densidad y de las composiciones presentes muy próximos a los teóricos. Por eso en este capítulo se incluye la descripción del diseño del ciclo térmico óptimo para ambas composiciones.

Las fases formadas se identificaron por DRX, la cuantificación se efectuó por el método de Rietveld, las microestructuras se analizaron por MEB-EDS, y microscopía electrónica de emisión de campo tal como se describió en el capítulo 2

Las propiedades mecánicas fueron evaluadas empleando compresión diametral y la probabilidad de falla mediante la distribución de Weibull.

Por último se presentan las conclusiones parciales del capítulo.

## 6.2. Cerámicos obtenidos a partir de mezclas molidas de dolomitas DB y DN con $ZrO_2$ pura

### 6.2.1. Efecto de la molienda en las propiedades (DTP, DRX)

En la figura 6.1 a y b se muestran las distribuciones de tamaño de partícula de las dos mezclas de  $CaMg(CO_3)_2$ - $ZrO_2$  para diferentes tiempos de molienda. En ambas mezclas y para todos los tiempos, las distribuciones presentaron forma bimodal con el máximo de las partículas más pequeñas situadas en  $0,5 \mu m$ , las cuales corresponden a  $m-ZrO_2$ . Los máximos correspondientes a la fracción más gruesa, se encuentran en  $1,7$  y  $2,6 \mu m$  para  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$ , respectivamente y corresponderían a las dolomitas.

En  $DB_fZ_f$  se observó una disminución significativa en el tamaño de partícula de 1 a 3 horas de molienda, la fracción de volumen de partículas mayor que  $1,7 \mu m$  se redujo de 28% (1 h) a 18% (3 h) y se mantuvo constante a 4 horas de molienda. Para  $DN_fZ_f$ , la disminución de tamaños continuó (3-4 h). La fracción volumétrica de partículas de  $2,6 \mu m$  se redujo de 34% (1 h) a 22% (3 h) y luego a 18% (4 h). El tiempo de molienda seleccionado para las mezclas previo a la sinterización fue de 4 horas con el fin de evitar posibles aglomeraciones de partículas en  $DB_fZ_f$ . Para este tiempo de molienda, la fracción de volumen de partículas de más de  $1,7 \mu m$  en  $DN_fZ_f$  fue del 30%.

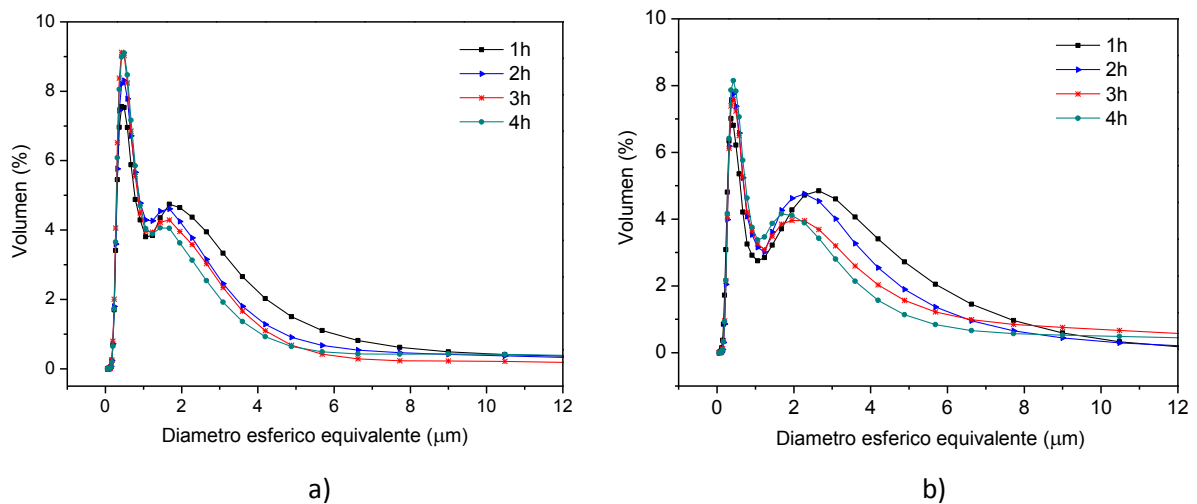


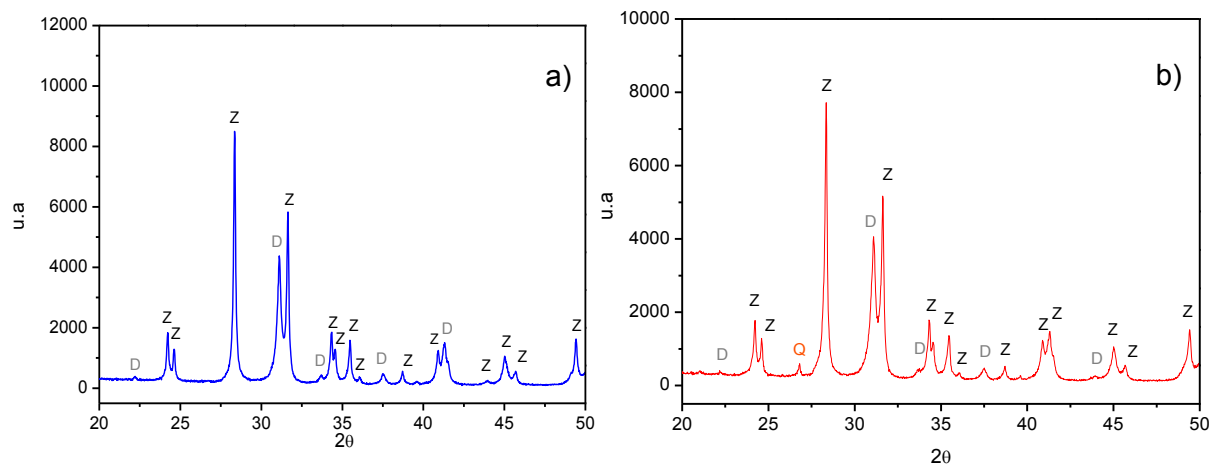
Fig. 6.1: Efecto del tiempo de molienda en la distribución del tamaño de partícula de las mezclas dolomita- $ZrO_2$  estudiadas. (a): Composición  $DB_fZ_f$ . (b): Composición  $DN_fZ_f$ .

Tal como se presenta en la tabla 6.1 la disminución significativa de tamaños ocurrió con el aumento de tiempo de molienda de 1 hasta 3 h mientras que la molienda de 4h no implicó mayor disminución.

Tabla 6.1: Distribución del tamaño de partícula según el tiempo de molienda para las mezclas en verde DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> y DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>.

Mezclas	Tiempo de molienda (horas)			
	1h	2h	3h	4h
DB <sub>f</sub> Z <sub>f</sub>	D <sub>10</sub> =0,30 μm	D <sub>10</sub> =0,30 μm	D <sub>10</sub> =0,29 μm	D <sub>10</sub> =0,30 μm
	D <sub>50</sub> =0,75 μm	D <sub>50</sub> =0,66 μm	D <sub>50</sub> =0,59 μm	D <sub>50</sub> =0,61 μm
	D <sub>90</sub> =3,33 μm	D <sub>90</sub> =2,65 μm	D <sub>90</sub> =2,35 μm	D <sub>90</sub> =2,65 μm
DN <sub>f</sub> Z <sub>f</sub>	D <sub>10</sub> =0,26 μm	D <sub>10</sub> =0,29 μm	D <sub>10</sub> =0,29 μm	D <sub>10</sub> =0,28 μm
	D <sub>50</sub> =0,77 μm	D <sub>50</sub> =0,72 μm	D <sub>50</sub> =0,73 μm	D <sub>50</sub> =0,66 μm
	D <sub>90</sub> =3,88 μm	D <sub>90</sub> =3,44 μm	D <sub>90</sub> =4,74 μm	D <sub>90</sub> =3,48 μm

En la figura 6.2 a y b se muestran los difractogramas de las mezclas DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> y DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> después de haber sido sometida a la molienda de alta energía durante 4 h. Los diagramas muestran las fases dolomita y m-ZrO<sub>2</sub> y las impurezas características sin aparición de otros compuestos que podrían formarse por la intensidad de la molienda, como puede ser una descarbonatación de la dolomita. Sin embargo, al comparar los DRX de las mezclas molidas y sin moler se observó un leve ensanchamiento de las reflexiones de DRX esto se atribuye al efecto de la molienda el cual genera distorsiones en la estructura de la dolomita produciendo pérdida de la cristalinidad. Posiblemente como resultado de una leve activación mecanoquímica (Kristof y col. 1993, Wang y col. 2009, Mahadi y col. 2010).


 Fig. 6.2: DRX de las mezclas molidas por atrición 4 horas donde D: dolomita y Z: m-ZrO<sub>2</sub>, Q: cuarzo. a): DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>, b): DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>.

### 6.2.2 Compactación, ATD/TG, dilatometría, curva de densificación y diseño de ciclo térmico

Con la finalidad de encontrar la presión óptima para la compactación de la mezcla molida, se construyó una curva de prensado (presión vs. densidad). La curva

construida para ambas mezclas  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$ , se muestran en las figuras 6.3 a y b respectivamente.

La presión óptima representa un compromiso entre la máxima presión que se puede aplicar pero que posibilite la salida del  $CO_2$  durante la etapa de la descarbonatación de la dolomita y la presión mínima posible para compactar el polvo de modo de conseguir un compacto de resistencia suficiente para su manipulación y caracterización previo al sinterizado.

Se eligió la presión de 20 MPa debido a que corresponde a un valor crítico en el cambio de la pendiente de la curva de compactación.

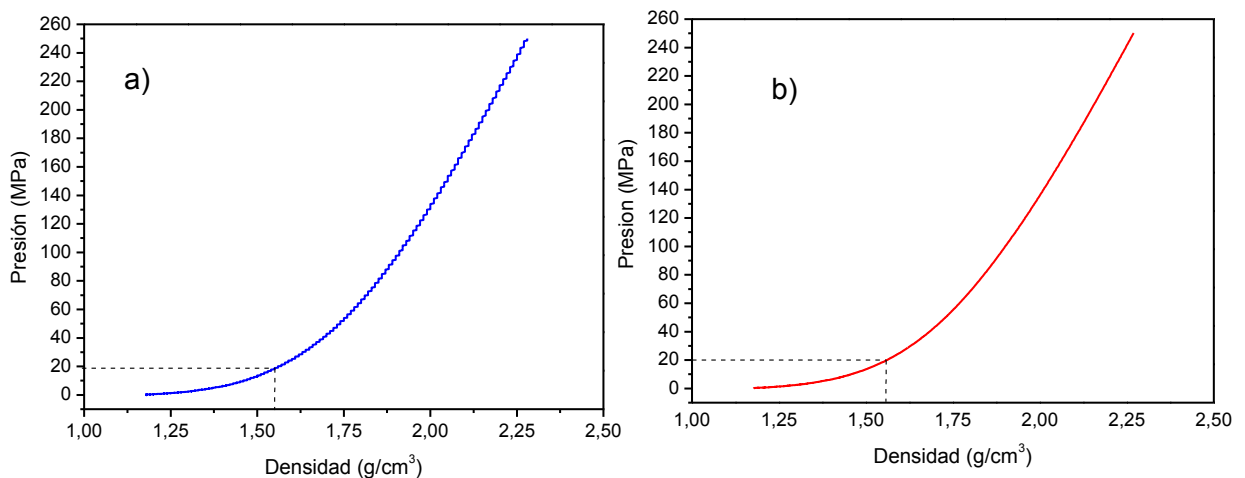
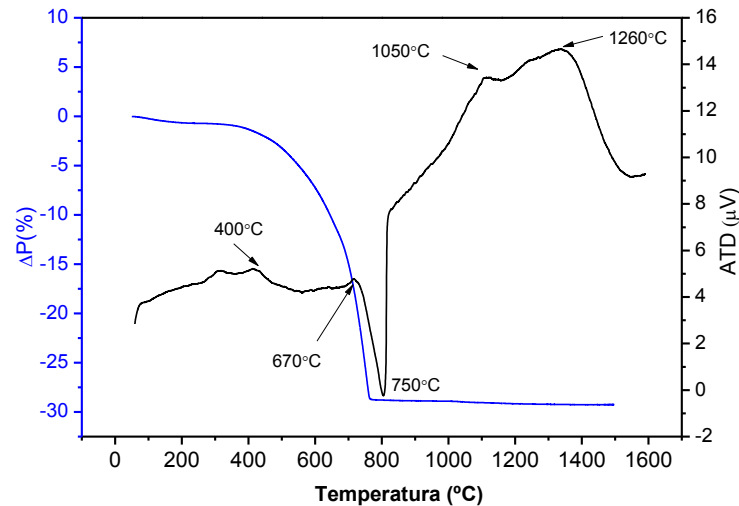


Fig.6.3: Curva de prensado. a): Mezcla  $DB_fZ_f$ , b): mezcla  $DN_fZ_f$ .

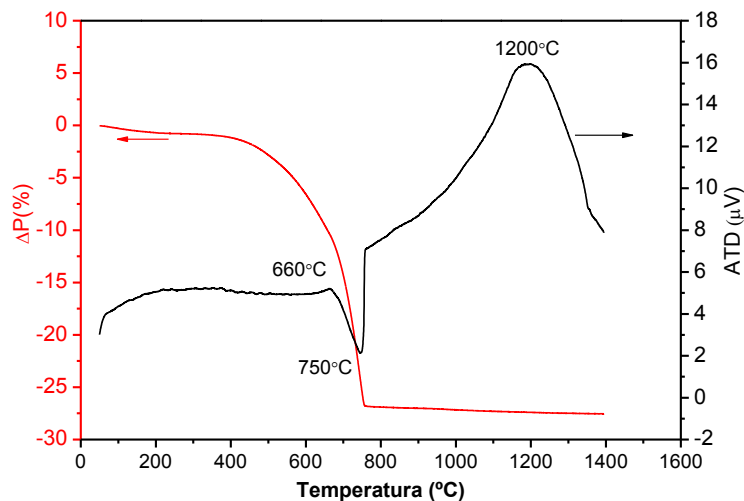
Las gráficas de ATD/TG para las muestras  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$  se muestran en las figuras 6.4 a y b, respectivamente. Ambas mezclas muestran relativamente grandes pérdidas de peso, (tg: 29,24 y 27,5% en peso para  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$  respectivamente). Las curvas de ATD para ambos materiales muestran una amplia banda endotérmica entre  $\approx 400$  y  $700$  °C asociado a la primera descarbonatación de la dolomita ( $MgCO_3$ ) y un pico endotérmico alrededor de  $750$ °C atribuido a la segunda descarbonatación ( $CaCO_3$ ).

Se observa que los procesos de descomposición de la dolomita ocurrieron aproximadamente a partir de los  $400$ °C, esta temperatura es más baja que la encontrada para la descomposición del mineral (DB y DN) solo (ver fig. 3.19 y 3.28 capítulo 3). Estas menores temperaturas de descomposición se deben principalmente al menor tamaño de partícula que presenta la mezcla debido a la molienda, así la misma se encuentra más reactiva y por lo tanto necesita menor energía para lograr la descomposición.

El comportamiento de las curvas de ATD en ambas mezclas en el rango de  $750$  a  $1050$ °C, se asocia con el inicio de la reacción de formación de  $CaZrO_3$ .



a)



b)

Fig. 6.4: Análisis térmicos diferencial y termogravimétricos (ATD-TG) de las dos mezclas  $CaMg(CO_3)_2-ZrO_2$  estudiadas, calentadas a  $5^\circ C / min$ , a):  $DB_fZ_f$ , b):  $DN_fZ_f$ .

Estos resultados concuerdan con estudios previos reportados por varios autores principalmente el realizado por S. Serena que estudio la descomposición de muestras similares por termodifracción de neutrones. En el mismo, pone de manifiesto que el inicio de la reacción de formación de  $CaZrO_3$  ocurre a temperaturas mayores que  $680^\circ C$ , detectando la presencia de este compuesto a  $730^\circ C$  (Serena y col. 2004, Rodríguez Galicia y col. 2005).

No obstante, debe considerarse que pueden existir algunos fenómenos solapados que no permiten distinguir bien el rango de formación de  $CaZrO_3$ , incluyendo entre ellos a la formación de  $c-ZrO_2$

Por otra parte los picos detectados a mayores temperaturas (entre  $1050 - 1260^\circ C$ ), se asocian a la formación de fases líquidas causadas por compuestos de bajos

puntos de fusión (plagioclasa y feldespato) analizados con anterioridad en el apartado 3.2.4.3.

La figura 6.5 muestra el ensayo dilatométrico a velocidad de calentamiento constante ( $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) para  $\text{DB}_f\text{Z}_f$ , donde se registra la contracción en función del tiempo. La curva en color azul es la derivada de la contracción, (velocidad con la que la muestra se contrae o se expande). Se observa que existe una pronunciada contracción entre  $490^\circ\text{C}$  y  $770^\circ\text{C}$  asociada a la primera descarbonatación de DB. Desde  $770^\circ\text{C}$  hasta  $1260^\circ\text{C}$ , se aprecian grandes fluctuaciones de contracción/expansión producidas por la descarbonatación del  $\text{CaCO}_3$  y de la reacción expansiva de formación de  $\text{CaZrO}_3$  y  $\text{c-ZrO}_2$  (Sainz, Serena y col. 2004).

La figura 6.6 muestra la curva de densidad construida a partir de los datos de ATD-TG y dilatometría a velocidad de calentamiento constante. Dicha curva permite analizar la pérdida de peso y las variaciones dimensionales de la muestra de manera simultánea durante todo el ciclo de calentamiento. En la gráfica se observa la disminución de la densidad de la muestra ocasionada por la pérdida de peso debido a las dos etapas de descarbonatación de la dolomita, la primera atribuida al  $\text{MgCO}_3$  y en segundo lugar causada por la descarbonatación del  $\text{CaCO}_3$ . En tanto que el aumento continuo de la densidad observada para temperaturas superiores a los  $900\text{ }^\circ\text{C}$  refleja que la contracción por el proceso de sinterización tiene mayor influencia en la densidad que los posibles fenómenos solapados de formación de  $\text{CaZrO}_3$  y  $\text{c-ZrO}_2$  descritos anteriormente.

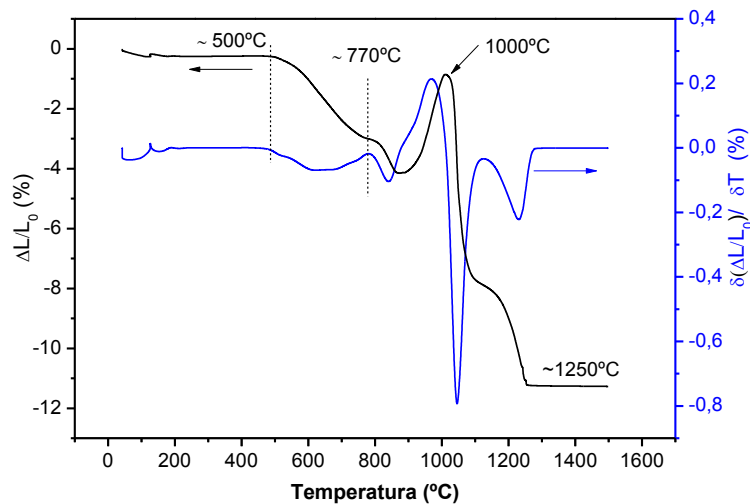


Fig. 6.5: Dilatometría a velocidad de calentamiento constante para la mezcla  $\text{DB}_f\text{Z}_f$ .

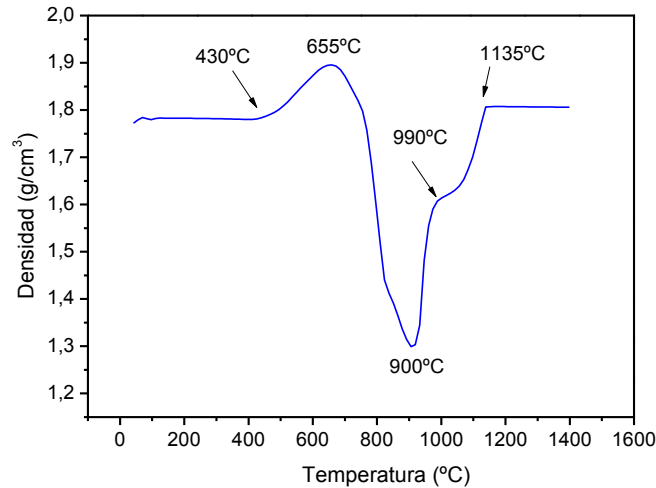


Fig. 6.6: Curva de densificación dinámica para la mezcla DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>

La curva de densificación muestra que en las mezclas dolomita y m-ZrO<sub>2</sub> tiene lugar primero el proceso de reacción y luego sinterización.

Debido a las abruptas fluctuaciones de contracción/expansión entre 770 hasta 1260 °C que se verificaron por dilatometría a velocidad de calentamiento constante (fig 6.5) asociadas a procesos de descomposición del CaCO<sub>3</sub> como así también a las reacciones de formación de CaZrO<sub>3</sub> y c-ZrO<sub>2</sub>, las cuales son expansivas (Terblanche 1989, Murti y col. 1992), se procedió a realizar un ensayo dilatométrico a velocidad de sinterización constante (RCS). Este estudio dilatométrico (RCS) se utiliza para modificar el ciclo térmico de modo de optimizar el proceso de sinterizado y lograr la máxima densificación con un mínimo crecimiento del tamaño de grano (Ragulya 1998, Zgalat-Lozinskii 2014). Es una alternativa que posibilita el control de la contracción durante el calentamiento o tratamiento térmico con la que se puede establecer un ciclo térmico a la velocidad de calentamiento necesaria para que el sinterizado ocurra a velocidad de contracción lineal constante.

Las figuras 6.7 y 6.8 muestran las dilatometrías a velocidad de contracción constante (0.07%/ min) para los compactos DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> y DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> en verde. Los gráficos muestran que se pueden distinguir varias zonas: 4 zonas para DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> y 3 zonas para DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>. Cada una de ellas (etapas) está delimitada por el cambio de pendiente a partir del cual se puede determinar la temperatura y tiempo que abarca cada etapa.

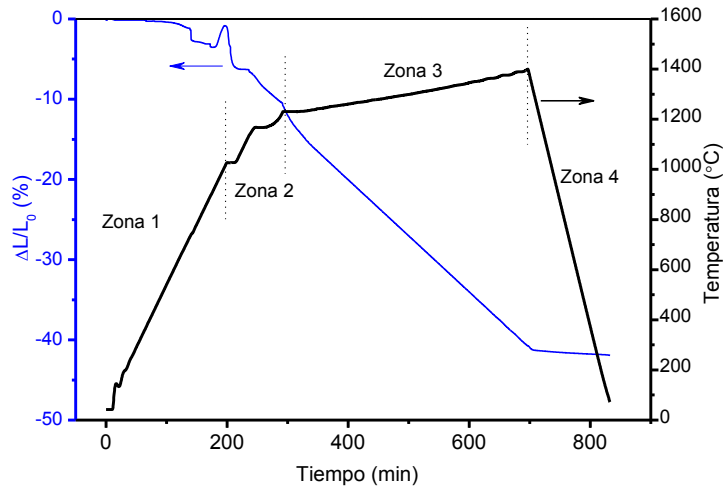


Fig. 6.7: Dilatometría a velocidad de contracción constante de la mezcla DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>.

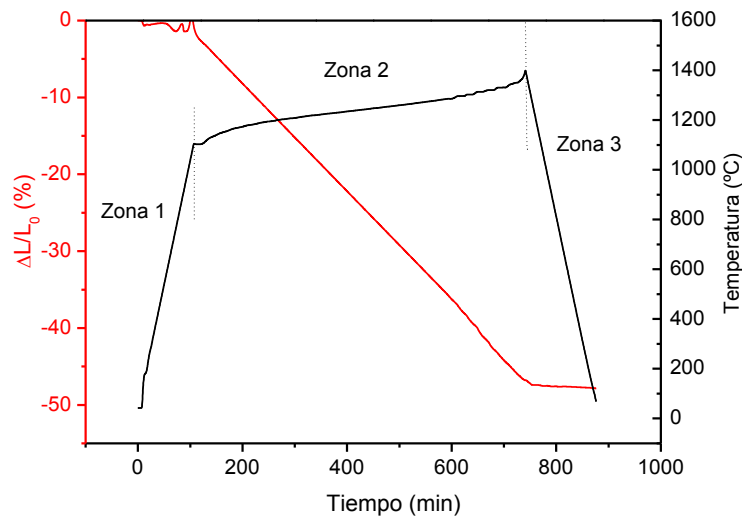


Fig. 6.8: Dilatometría a velocidad de contracción constante de la mezcla DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>.

A continuación se explica de manera detallada la construcción de las etapas del ciclo térmico diseñado para DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> y DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>.

#### Ciclo para DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>:

Como se puede observar en la figura 6.7 se estableció que la zona 1 corresponde hasta 1000 °C y 200 minutos, de modo que si se toma en cuenta el rango de temperatura que abarca la zona 1 (1000 °C) y se lo divide por el tiempo que tarda en alcanzar la temperatura máxima de dicha zona, entonces resultara una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Para la zona 2, le corresponden las temperaturas inicial de 1030°C y final de 1240°C y tiempo final e inicial de 294 y 205 min, de esta manera si restamos las diferencias entre el valor final e inicial para la temperatura y el tiempo



en esta etapa entonces para la zona 2 tendremos:  $(1240-1030)^\circ\text{C} = 210^\circ\text{C}$  de temperatura y para el tiempo será  $(294-205)=89$  min, al conocer estas diferencias ( $210^\circ\text{C}$  y 89 minutos), se realiza el cociente entre la temperatura y el tiempo calculado obteniéndose la velocidad de calentamiento en esta etapa donde la misma arroja un valor de  $2,36^\circ\text{C}/\text{min}$ . De igual manera se procedió para las zonas 3 y 4 resultando velocidades de  $0,40^\circ\text{C}/\text{min}$  y  $10,3^\circ\text{C}/\text{min}$ ., respectivamente.

Por lo tanto queda explícito que para  $DB_fZ_f$ , el ciclo térmico consta de 3 zonas de calentamiento, la primera hasta  $1000^\circ\text{C}$  a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , desde  $1000$  hasta  $1270^\circ\text{C}$  a  $2,36^\circ\text{C}/\text{min}$  (zona 2) y desde  $1270^\circ\text{C}$  hasta  $T$  máxima ( $1350 -1450^\circ\text{C}$ ) a  $0,43^\circ\text{C}/\text{min}$  (zona 3), y una etapa de enfriamiento desde  $T$  máxima hasta temperatura ambiente a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### Ciclo para $DN_fZ_f$ :

La figura 6.8 muestra la dilatometría a velocidad de contracción constante (RCS) para  $DN_fZ_f$  en donde se distinguen 3 zonas bien diferenciadas por el cambio abrupto de pendiente.

El procedimiento seguido para el cálculo del ciclo térmico fue idéntico al explicado anteriormente para  $DB_fZ_f$ . En este caso quedaron definidas las siguientes etapas: zona 1 de calentamiento delimitada entre la temperatura ambiente y  $1100^\circ\text{C}$  y el tiempo que se tarda en llegar a  $1100^\circ\text{C}$  (100 minutos), dando una velocidad de calentamiento para esta zona de  $11^\circ\text{C}/\text{min}$ .

La zona 2: esta definida por un  $\Delta T$   $350^\circ\text{C}$  (desde  $1100^\circ\text{C}$  hasta  $1450^\circ\text{C}$ ) y un  $\Delta t$  de 650 min, en este caso la velocidad es de  $0,53^\circ\text{C}/\text{min}$ . Para la zona 3 (etapa de enfriamiento) la velocidad es de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Con estos datos, el ciclo quedó definido de la siguiente manera: calentamiento de temperatura ambiente hasta  $1100^\circ\text{C}$  a  $11^\circ\text{C}/\text{min}$ , desde  $1100^\circ\text{C}$  hasta  $T$  máxima a  $0,53^\circ\text{C}/\text{min}$  y el enfriamiento desde la temperatura máxima a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Debido a que los valores obtenidos fueron similares para en ambas mezclas se utilizó el mismo ciclo térmico

Puesto que en la práctica el horno a utilizar no permite realizar el control de la velocidad de calentamiento a  $0,43$  ni a  $0,53^\circ\text{C}/\text{min}$ , fue entonces necesario reemplazarlas por la menor velocidad posible, la cual fue  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Además, en el ciclo mencionado no se tuvieron en cuenta los procesos que reflejaron el ATD/TG de la dolomita y de las mezclas  $DB_fZ_f$  ni tampoco se incluyó la etapa de sinterizado isotérmico a la temperatura máxima (tiempo de meseta). Para considerarlos, se modificó el ciclo térmico de modo que fuera válido para ambas mezclas y tuviera las siguientes etapas:

- a. Hasta  $600^\circ\text{C}$  a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$
- b. Desde  $600$  hasta  $1270^\circ\text{C}$  a  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  (expansión de la muestra debida a la reacción de formación de  $\text{CaZrO}_3$ ,  $c\text{-ZrO}_2$ ).

- c. Desde 1270 a la temperatura máxima (1350-1450 °C) a 1 °C/min, con una posterior etapa de sinterización isotérmica por 2 h para promover el avance del proceso de sinterizado.
- d. Velocidad de enfriamiento: 10°C/min.

La rampa de calentamiento usada para lograr sinterización a velocidad de contracción constante se muestra en la figura 6.9.

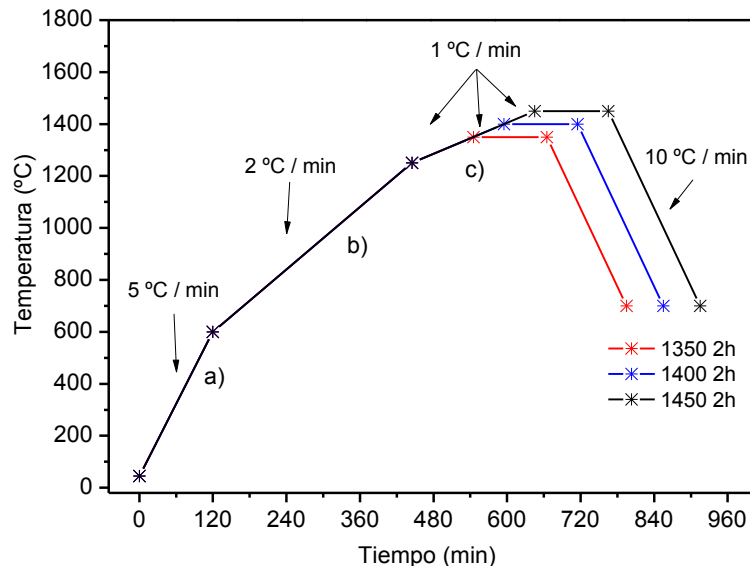


Fig. 6.9: Ciclo térmico optimizado diseñado para las mezclas  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$

### 6.2.3 Efecto de la temperatura de sinterizado en fases cristalinas formadas, microestructura y densificación de los materiales compuestos

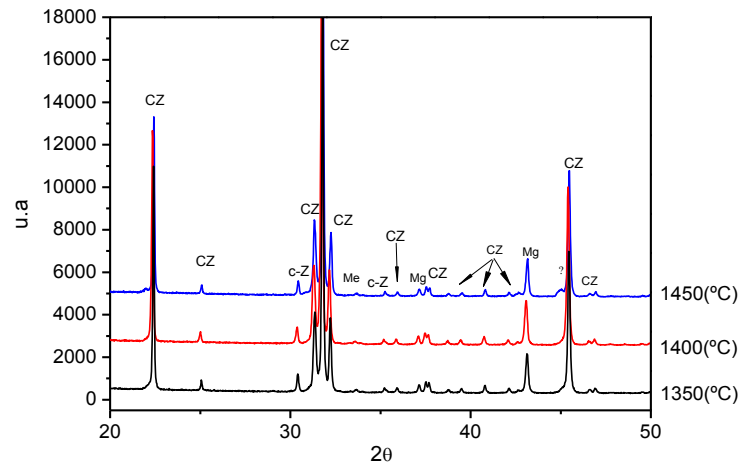
#### 6.2.3.1 Análisis de las fases presentes por DRX en ambos cerámicos

La figuras 6.10 a y b muestran los difractogramas de los cerámicos obtenidos a partir de la mezcla  $DB_fZ_f$  sinterizadas siguiendo el ciclo térmico óptimo a 1350°C, 1400°C y 1450 °C durante 2 horas.

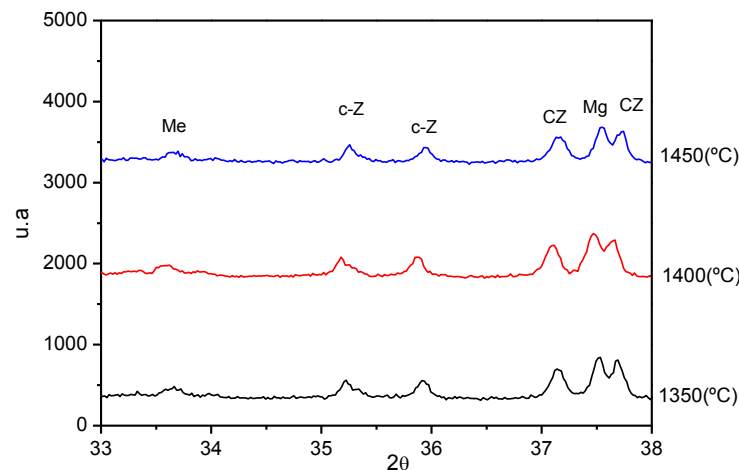
Todos los diagramas demostraron alto grado de conversión a  $CaZrO_3$  y  $MgO$ , acompañados de  $c-ZrO_2$  (cúbica,  $Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$ ) y merwinita ( $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ ) en muy baja proporción (<4% en peso). No obstante, a 1450°C se detectó un pico con baja definición a  $2\theta \approx 45^\circ$  correspondiente a una fase que aún no se ha identificado (posiblemente un silicato, algún tipo de espinela distinta o bien fase poco cristalina). La cuantificación de las fases obtenidas por el método de Rietveld para ambos cerámicos, se muestra en la tabla 6.2 y 6.3.

Para  $DB_fZ_f$  los resultados mostraron que el  $CaZrO_3$  y  $MgO$  constituyen las fases mayoritarias (~77 y ~18 % en peso respectivamente), el bajo porcentaje de  $c-ZrO_2$  (~2%) indicó que la reacción se desarrolló cercana a los valores estequiométricos.

No se verificaron grandes cambios en las cantidades de las fases principales, ni tampoco un cambio apreciable en la transformación a c-ZrO<sub>2</sub> con el aumento de la temperatura de sinterizado. Tampoco se pudo verificar la existencia de espinela, (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). El contenido de Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (3%) se mantuvo aproximadamente constante.



a)



b)

Fig. 6.10.: DRX de la mezcla DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> sinterizada a 1350, 1400 y 1450°C por 2 h; a): Vista general b): Zona de silicatos ampliada, donde CZ: CaZrO<sub>3</sub>, Mg: MgO, c-Z: c-ZrO<sub>2</sub>, Me: Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Los difractogramas para los cerámicos fabricados a partir de la mezcla DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> (figuras 6.11 a y b) indican que el material se compone principalmente de 3 fases, CaZrO<sub>3</sub>, MgO y c-ZrO<sub>2</sub>, y como fases secundarias: Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (merwinita), CaMgSiO<sub>4</sub> (monticellita) y Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (silicato dicalcico), estas tres últimas fases se forman a expensa del contenido de sílice que posee la dolomita DN.

Las fases principales no presentaron grandes variaciones en su cantidad con el aumento de la temperatura, fueron las mismas que se encontraron en DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>, solo se

diferencian por la menor cantidad de  $CaZrO_3$  y el aumento en la cantidad de c- $ZrO_2$  (14-17 % en peso).

Tabla 6.2 y 6.3: Fases cristalinas presentes calculadas a partir del método de Rietveld para los cerámicos  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$  respectivamente.

Tabla: 6.2.

Contenido de fases presente en los cerámicos ( % en peso)				
$DB_fZ_f$				
T(°C)	$CaZrO_3$	c- $ZrO_2$	MgO	$Ca_3Mg(SiO_4)_2$
1350	77,5 ± 0,2	1,9 ± 0,2	18,0 ± 0,1	2,4 ± 0,2
1400	77,7 ± 0,2	1,6 ± 0,2	18,0 ± 0,1	2,8 ± 0,1
1450	75,4 ± 0,5	2,2 ± 0,1	19,0 ± 0,4	3,7 ± 0,3
Teórico *	79	1	18	2

Tabla: 6.3

Contenido de fases presente en los cerámicos ( % en peso)						
$DN_fZ_f$						
T(°C)	$CaZrO_3$	c- $ZrO_2$	MgO	$Ca_3Mg(SiO_4)_2$	$MgCaSiO_4$	$Ca_2SiO_4$
1350	52,5 ± 0,5	15,6 ± 0,2	13,7 ± 0,2	7,8 ± 0,2	9,5 ± 0,2	1,5
1400	53,5 ± 0,2	15,1 ± 0,2	15,9 ± 0,2	10,0 ± 0,1	10 ± 0,2	-
1450	53,8 ± 0,5	17,5 ± 0,1	16,4 ± 0,3	11,6 ± 0,3	10,5 ± 0,2	-
Teórico *	55	18	14	13	-	-

Como ya se explicó en los capítulos anteriores, la notable disminución del contenido de  $CaZrO_3$ , se atribuye al efecto que produce el mayor contenido de impurezas (fundamentalmente  $SiO_2$ ) proveniente de la dolomita para formar silicatos como merwinita y monticellita, por lo tanto esto hace que la cantidad de CaO disponible para reaccionar con m- $ZrO_2$  y formar  $CaZrO_3$  sea menor. Puesto que la misma cantidad de CaO que aporta DN tiene ahora que reaccionar no solo con m- $ZrO_2$  sino que también con  $SiO_2$ . Esto trae como consecuencia que se formen silicatos, cuyo contenido se incrementa al aumentar la temperatura de sinterizado.

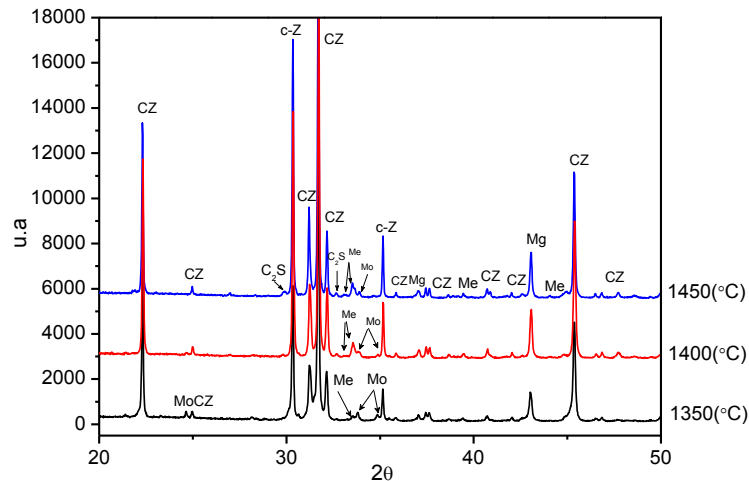
Aunque el mecanismo no está del todo claro dado lo complejo del sistema, se puede suponer que existe una competencia entre m- $ZrO_2$  y  $SiO_2$  por ocupar la cantidad de calcio disponible, si bien la mayor parte del CaO lo utiliza la  $ZrO_2$  para formar  $CaZrO_3$ , se debe tener en cuenta que el calcio tomado por la sílice hace que la relación molar entre CaO y  $ZrO_2$  ya no sea la estequiometría y por lo tanto la m- $ZrO_2$  no puede formar  $CaZrO_3$  en su totalidad distándose de manera considerable de los valores teóricos.

Por eso para compensar esta deficiencia, la  $ZrO_2$  reacciona con el calcio en una relación no estequiométrica formándose c- $ZrO_2$  la cual necesita menos calcio que el circonato para formarse.

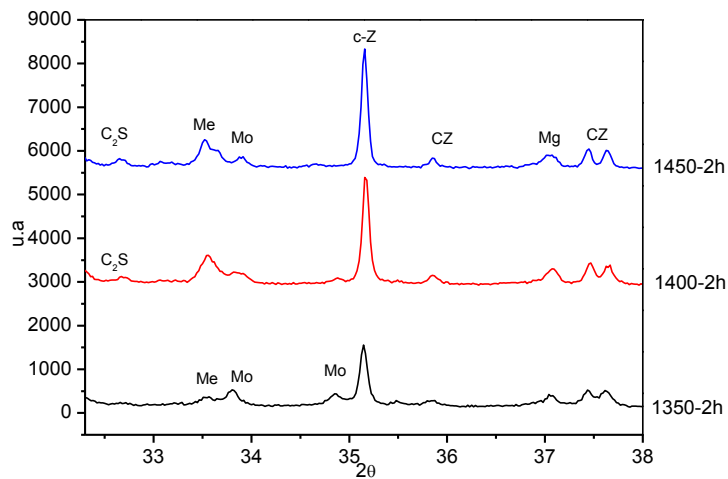
Los difractogramas además indican que al aumentar la temperatura de sinterizado se favoreció levemente el desarrollo de las fases, c- $ZrO_2$  y MgO. Este mismo efecto

pero de manera más acentuada se observó para  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_3$ . En tanto que para monticellita ocurrió lo inverso por lo cual su contenido se redujo hasta desaparecer totalmente a  $1450^\circ\text{C}$ . Esto queda evidenciado en la disminución de la intensidad de las reflexiones en los difractogramas al aumentar la temperatura y en el ajuste por Rietveld.

Finalmente cabe mencionar que para estas muestras sinterizadas a  $1450^\circ\text{C}$  se detectó un pico no identificado a  $2\theta \approx 45^\circ$  de gran similitud al encontrado con anterioridad en la serie  $\text{DB}_f\text{Z}_f$  a la misma temperatura.



a)



b)

Fig.6.11: DRX de la mezcla  $\text{DN}_f\text{Z}_f$  sinterizada a  $1350$ ,  $1400$  y  $1450^\circ\text{C}$  por 2 h; a: Vista general, b): Zona de silicatos ampliada. CZ:  $\text{CaZrO}_3$ , Mg:  $\text{MgO}$ , c-Z:  $\text{c-ZrO}_2$ , Me:  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ , Mo:  $\text{MgCaSiO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ;  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ .

Debido a los resultados obtenidos a partir de los análisis por ATD/TG (zona entre  $1000$  y  $1250^\circ\text{C}$ ), los picos no identificados en los difractogramas de DRX en ambas muestras en  $2\theta \sim 45^\circ$  y la posible pérdida de cristalinidad en la estructura de las

fases, se decidió estimar la cantidad presente de fase amorfa (no difractante) en ambos cerámicos sinterizados a 1450°C, por el método de Rietveld. Para ello, se utilizó el método del patrón interno, utilizando 15 % en peso de CaF<sub>2</sub> (Aranda y col. 2012).

En las figuras 12 a y b y 13 a y b, se muestran los gráficos característicos obtenidos por refinamiento del método de Rietveld para los cerámicos DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> y DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> sinterizados a 1450°C- 2 h. Las líneas verticales marcan los picos de Bragg de las fases incluidas en el refinamiento. El difractograma experimental se indica en color rojo (cruces), el DRX calculado se indica con una línea negra continua, la diferencia entre ambas se muestra en el fondo como una línea de color negro.

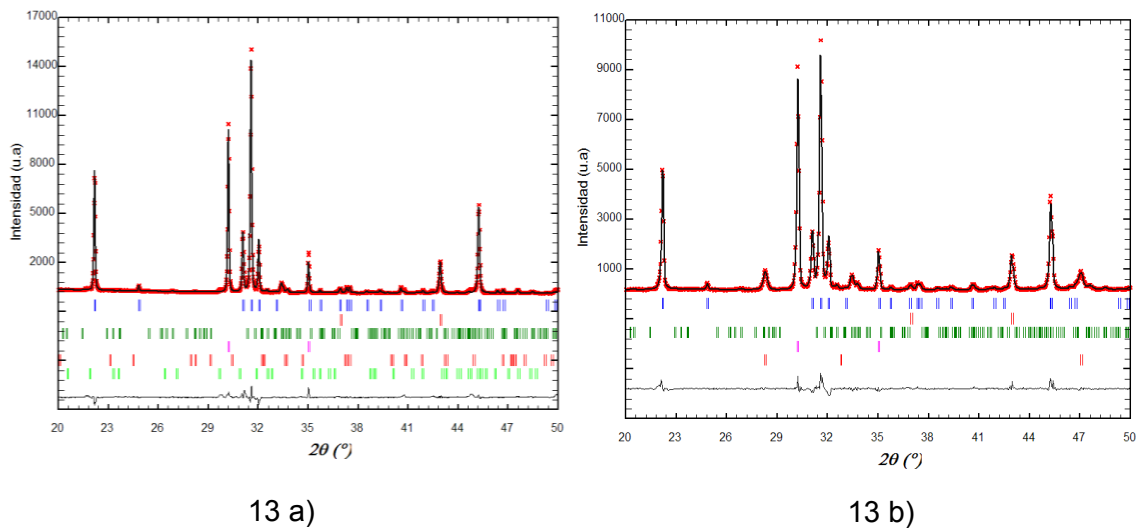
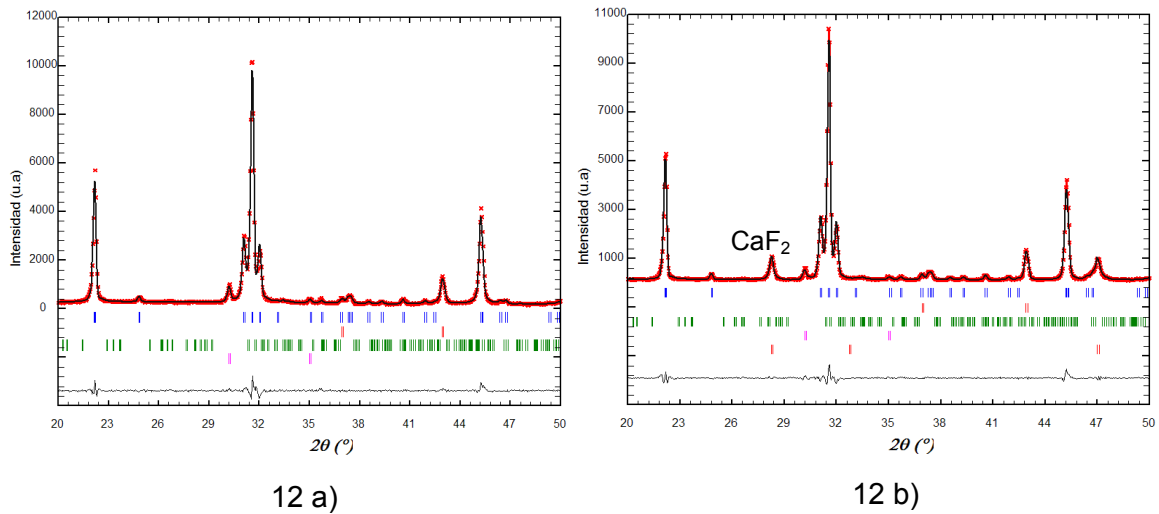


Fig. 6.12 a-b, y 6.13 a-b: Gráficos característicos de Rietveld para los cerámicos DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> y DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> sinterizados a 1450°C 2 h con y sin adición de fluoruro de calcio (CaF<sub>2</sub>) utilizado como patrón para el cálculo de fase amorfa.

Las líneas verticales de arriba hacia abajo para  $DB_fZ_f$  corresponden a:  $CaZrO_3$ , MgO,  $CaMg(SiO_3)_2$  y  $c-ZrO_2$ . La figura 12 b corresponde al cerámico  $DB_fZ_f$  con 15% de  $CaF_2$  usado para calcular la cantidad de fase amorfa. Las líneas verticales de arriba hacia abajo indican:  $CaZrO_3$ , MgO,  $CaMg(SiO_3)_2$ ,  $c-ZrO_2$  y  $CaF_2$ .

En la figura 13 a (muestra  $DN_fZ_f$ ) las líneas verticales de arriba hacia abajo indican:  $CaZrO_3$ , MgO,  $CaMg(SiO_3)_2$ ,  $c-ZrO_2$ , y  $Ca_2SiO_4$ . La figura 13b muestra el DRX del cerámico  $DN_fZ_f$  con 15% de  $CaF_2$  usado para calcular la cantidad de fase amorfa. Las líneas verticales de arriba hacia abajo indican:  $CaZrO_3$ , MgO,  $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ ,  $c-ZrO_2$ , y  $CaF_2$ .

Los valores de fase amorfa estimados fueron de 4 % p/p para  $DB_fZ_f$  y 10% p/p para  $DN_fZ_f$ .

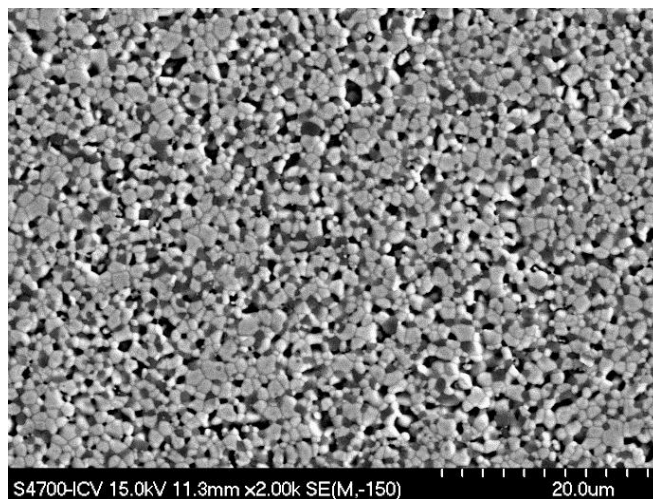
### 6.2.3.2.1 Microestructura de los cerámicos $DB_fZ_f$ y $DN_fZ_f$

La figura 6.14 a muestra la microestructura del cerámico  $DB_fZ_f$  sinterizado a 1350°C durante dos horas, en la misma se puede distinguir una matriz uniforme con pequeños poros y granos de distintas tonalidades (blanco, gris claro y negro). A mayor magnificación (figura 6.14 b), se diferencian con más claridad los diversos granos mencionados.

La figura 6.14.c muestra en detalle la microestructura homogénea que presenta el cerámico en donde se distinguen todas las fases descriptas anteriormente.

Los análisis EDS (correspondientes a los puntos 1, 2 y 3) revelaron que en las tres temperaturas estudiadas las fases encontradas fueron las mismas. Los granos de color gris claro que corresponden a  $CaZrO_3$  presentan tamaño variable entre 1 a 2  $\mu m$ , los granos de color oscuro que corresponden a MgO tienen tamaños de 1  $\mu m$  aproximadamente y en menor cantidad la tercera fase identificada corresponde a  $c-ZrO_2$  (blanco brillante) con tamaños entre 0,5 a 1  $\mu m$ .

El tamaño de los poros observados presentó valores de 1 a 1,5  $\mu m$ .



a)

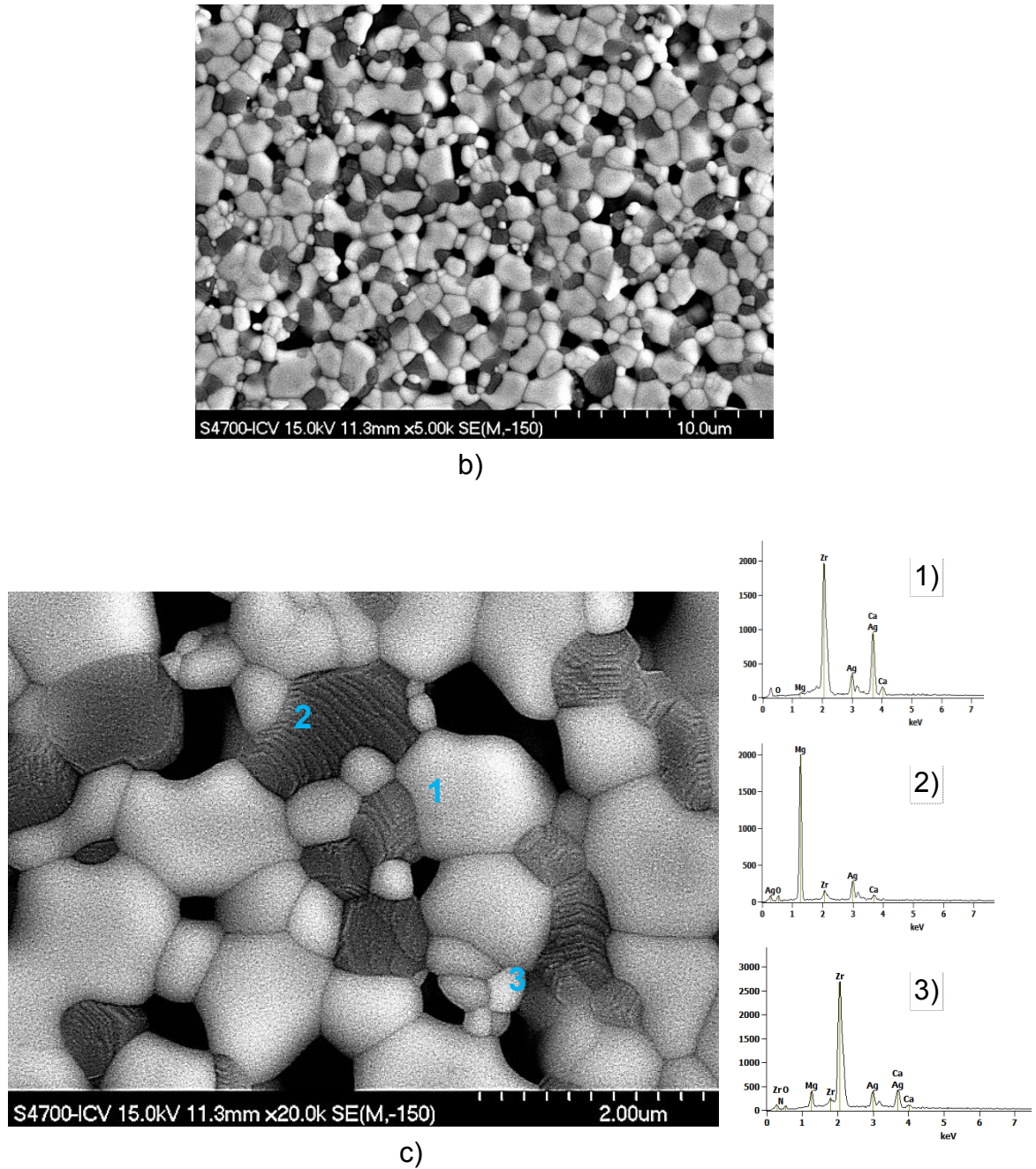


Fig. 6.14: Microestructura del cerámico DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> sinterizado a 1350°C por 2 horas. Micrografía MEB - EDS de superficie pulida y atacada térmicamente

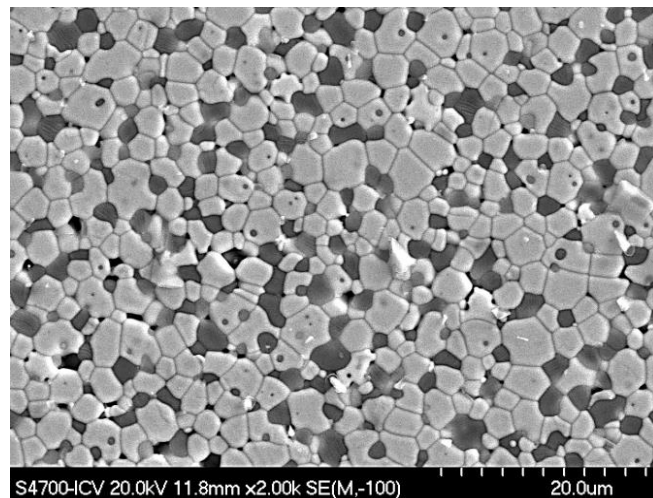
- a) Aspecto general
- b) Detalle de la microestructura mostrando la distribución de fases
- c) Detalle de la microestructura en donde se señalan los granos con tonalidades características que fueron analizados por EDS (puntos 1, 2 y 3).  
 1): EDS grano de CaZrO<sub>3</sub>, 2): EDS grano de MgO, 3): EDS grano de c-ZrO<sub>2</sub>

La figura 6.15 corresponde al cerámico DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> a 1400°C. En la misma se puede observar una microestructura homogénea, con un aumento del tamaño de los

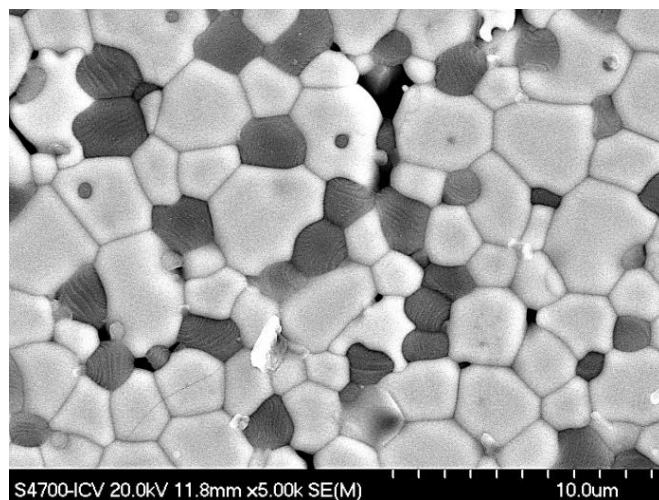


granos. A mayor magnificación (figura 6.15.b) se distingue el crecimiento de tamaño en donde los granos de  $CaZrO_3$  alcanzan valores de hasta 3,6  $\mu m$ . El tamaño promedio de los granos de MgO es de 2,5  $\mu m$  y para c- $ZrO_2$  es de 2  $\mu m$ . Se observa también una reducción importante en el número y tamaño de poros donde los mismos alcanzan valores de aproximadamente 0,5  $\mu m$ .

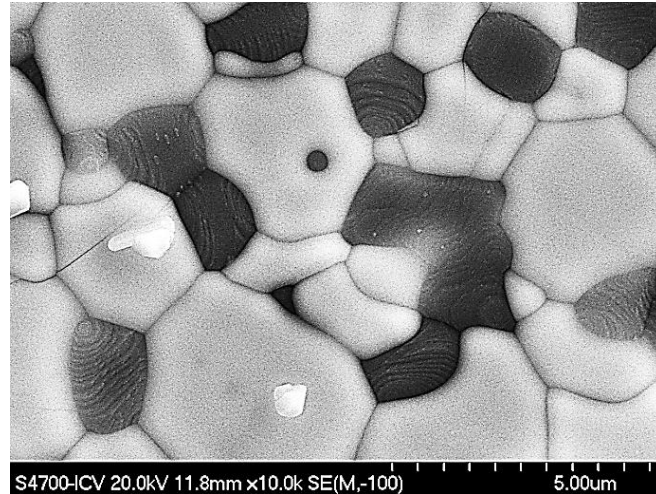
A mayor magnificación (figura 6.15.c) la microestructura, muestra la presencia de pequeñas microgrietas. Este tipo de microgrietas en estos cerámicos está asociado a las tensiones desarrolladas durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización de los materiales, debido a las diferencias en los coeficientes de dilatación térmica entre los granos de  $CaZrO_3$  ( $\alpha_a=4.9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ K^{-1}$ ,  $\alpha_b=10.9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ K^{-1}$ ,  $\alpha_c=15.1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ K^{-1}$ ), (con  $\alpha_{prom}=10.4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ K^{-1}$ ) y MgO ( $13.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ K^{-1}$ ).



a)



b)



c)

Fig. 6.15: Microestructuras del cerámico DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> sinterizado a 1400°C por 2 horas

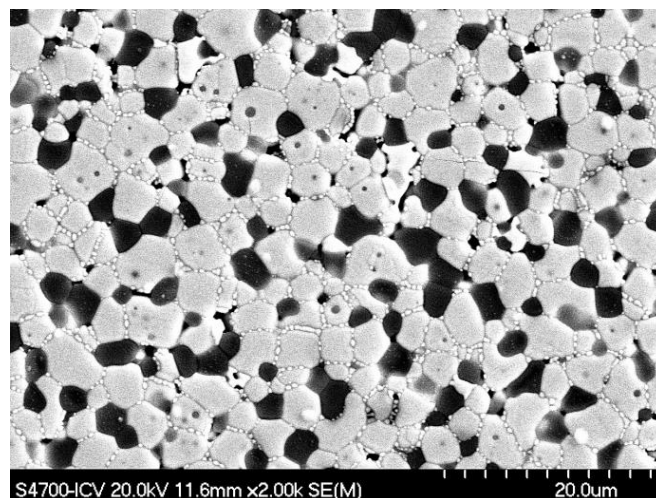
a) Aspecto general

b) y c) Detalle de la microestructura mostrando la distribución de fases

A 1450°C, se aprecia un crecimiento significativo del tamaño de los granos de CaZrO<sub>3</sub>, los cuales alcanzaron valores entre 4 y 6 μm. Los granos de MgO presentaron tamaños entre 2 y 3 μm, en tanto que los escasos granos de c-ZrO<sub>2</sub> observados se aproximaron a 2,5 μm. Así mismo se detectaron escasos poros.

Particularmente en esta microestructura, se observaron granos blancos de tamaño submicrónico (entre 0,2 y 0,3 μm), ubicados mayoritariamente entre granos adyacentes de CaZrO<sub>3</sub>, con un color similar al visto por MEB a temperaturas de sinterizado inferiores para c-ZrO<sub>2</sub>. Esto se observa en las figuras 6.16 a, b, c y d

El microanálisis por MEB-EDS realizado en esta zona de borde de grano demostró un elevado contenido de Zr (65% en peso) y una menor proporción de Ca (27% en peso).



a)

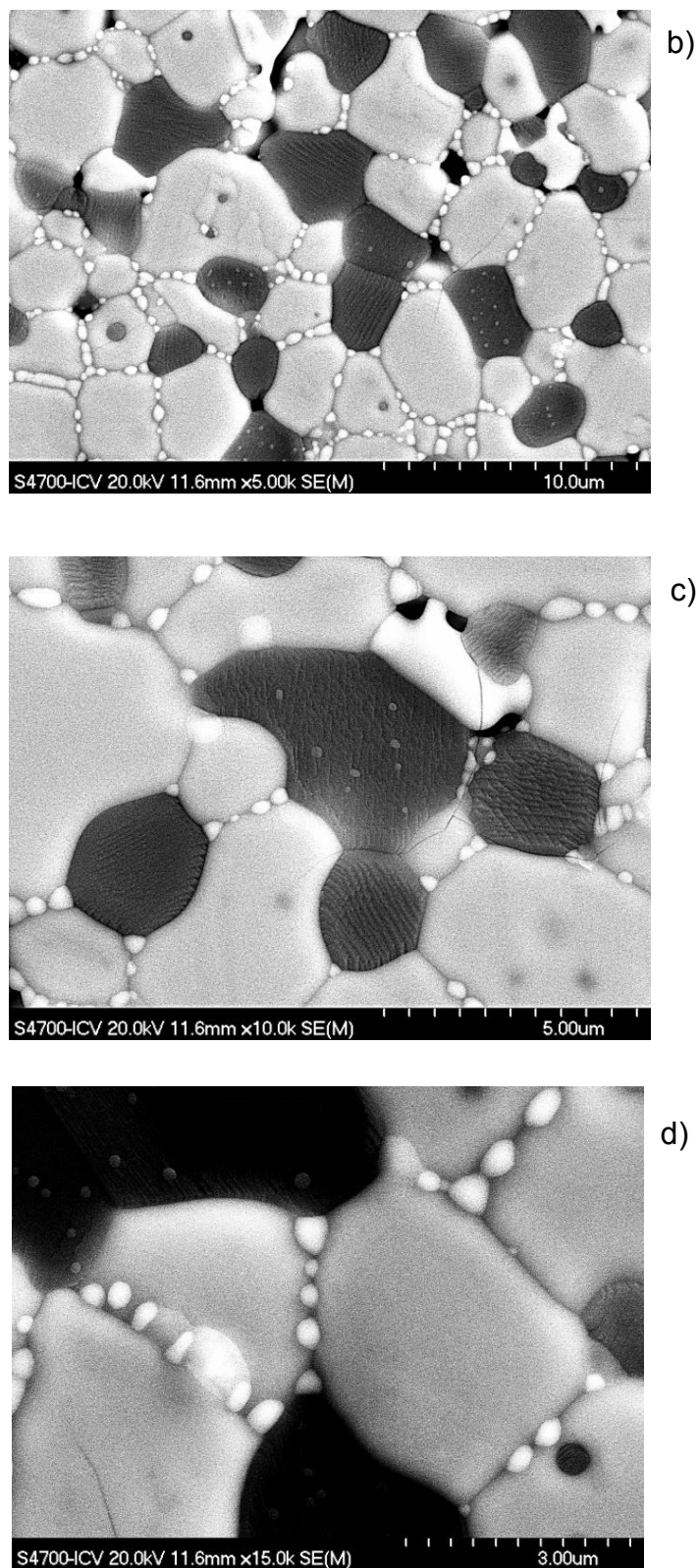


Fig. 6.16: Microestructuras del cerámico tratado a 1450°C-2h  
a): Aspecto general  
b), c) detalle de la distribución de fases  
d) detalle de la zona donde precipitaron los granos.

Para un estudio más específico de la zona en donde precipitaron los pequeños granos de color blanco, se realizó un barrido de 9,5  $\mu\text{m}$  de longitud en el lugar de interés como muestra la figura 6.17 a. El resultado de este análisis EDS longitudinal queda plasmado en la figura 6.17 b, donde aparte de buscar los elementos principales que conforman el cerámico (Zr, Mg y Ca), también se inquirió la presencia de silicio (Si) con el objetivo de fundamentar la existencia de SiO<sub>2</sub> que permita la formación de compuestos de bajo punto de fusión. Estas fases líquidas en borde de grano que contendrían además circonia, darían como resultado las precipitaciones en forma de pequeñas esferas durante el enfriamiento después del etching térmico.

Como se puede observar el microanálisis por MEB-EDS realizado en esta zona de borde de grano (barrido longitudinal) demostró un elevado contenido de Zr (65% en peso) y una menor proporción de Ca (27% en peso) donde también se encontró MgO pero no evidenció la presencia de sílice.

Las partículas que se localizan mayoritariamente entre granos de CaZrO<sub>3</sub>, se atribuyen a la precipitación que originaría ZrO<sub>2</sub> estabilizada y que posiblemente sucedió durante el tratamiento térmico realizado a la muestra para revelar los bordes de grano.

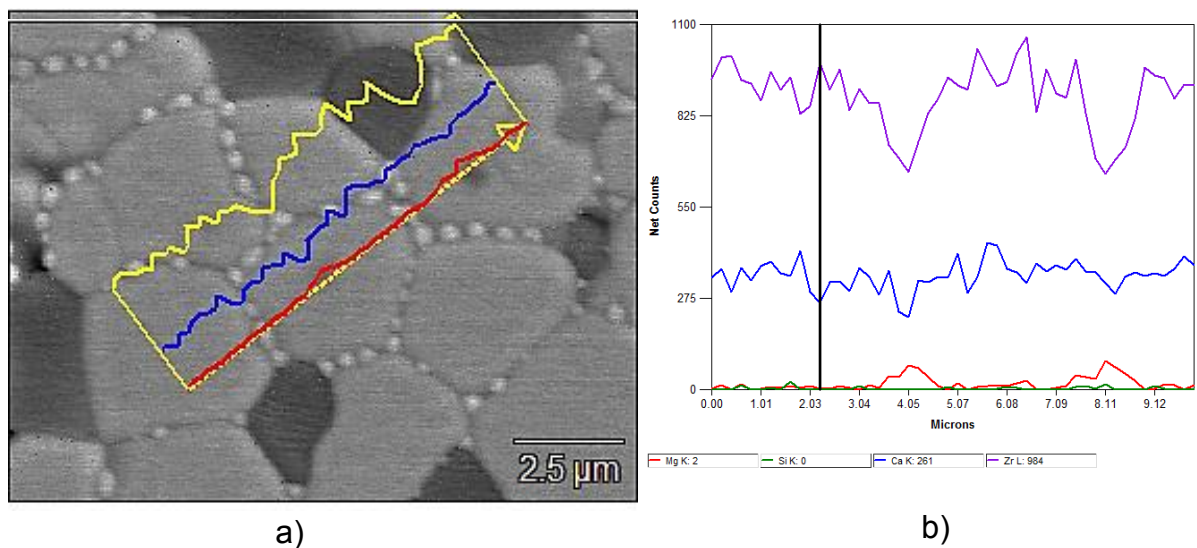


Fig. 6.17; a): Microestructura del la zona de interés en donde se muestra el barrido longitudinal (9,5  $\mu\text{m}$ ) realizado, b): Resultado del barrido logitudinal.

La presencia de esta fase en forma de nanopartículas ubicada en el borde de grano podría influenciar las propiedades mecánicas, como se ha observado en materiales de alúmina-titanato de aluminio (Uribe y col. 2003) y por lo tanto la formación de estas partículas en borde de grano abre una nueva vía de investigación.

Las partículas de este tipo fueron observadas con anterioridad en sistemas que contienen  $ZrO_2$  por varios autores (Hughan y col. 1986, Lanteri y col. 1986, Carretero y col. 2003) atribuyendo su formación por precipitación durante la etapa de enfriamiento.

#### 6.2.3.2.2 Análisis microestructural de las mezclas $DN_fZ_f$

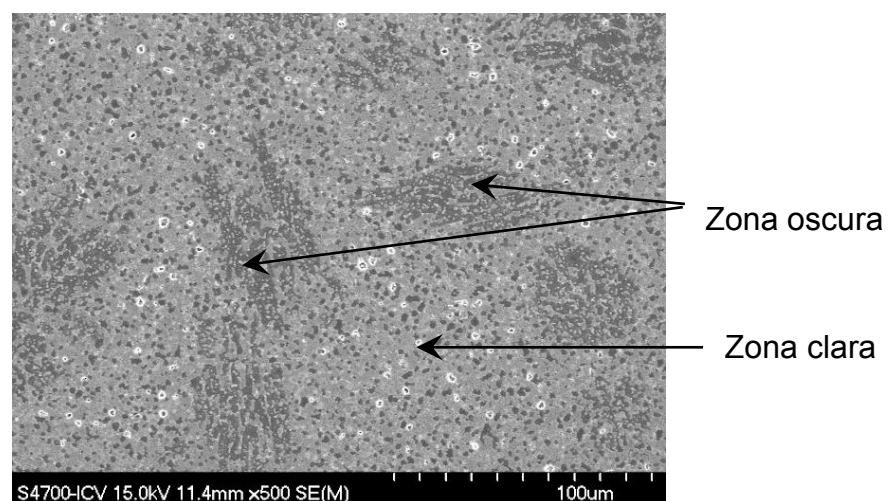
La figura 6.18a, muestra la microestructura del cerámico  $DN_fZ_f$  sinterizado a 1350°C por 2 h, la misma se caracteriza por presentar dos zonas de diferente tonalidad, una de color oscura y otra zona clara.

Las imágenes 6.18 b y 6.18 c permiten una mejor observación de ambas zonas. A estos aumentos podemos ver que en la zona oscura predominan granos de forma irregular de color gris intermedio/oscuro mientras que la zona clara está formada por granos de morfología definida principalmente de color gris claro. También, en toda la microestructura se puede observar poros aislados con tamaños variables entre 1,5 a 2,5  $\mu m$  aproximadamente.

Los EDS realizados en la zona oscura indican la presencia de  $CaZrO_3$ , MgO, c- $ZrO_2$ , como granos inmersos en esta "matriz" (no disueltos) y formando parte de esta zona oscura sin forma definida, se encontraron óxidos en cantidades similares a las que presentan las fases monticellita ( $CaMgSiO_4$ ) y merwinita ( $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ ).

La zona clara resultó principalmente poblada de granos gris claro correspondientes a  $CaZrO_3$ , con escasos granos blanco brillante (c- $ZrO_2$ ) con tamaño aproximado de 2  $\mu m$ , y menor cantidad de granos oscuros (MgO).

Debe aclararse que aunque la "zona oscura" está constituida principalmente por  $SiO_2$ , CaO y MgO, también los EDS revelaron la presencia de  $ZrO_2$  y  $Fe_2O_3$ .



a)

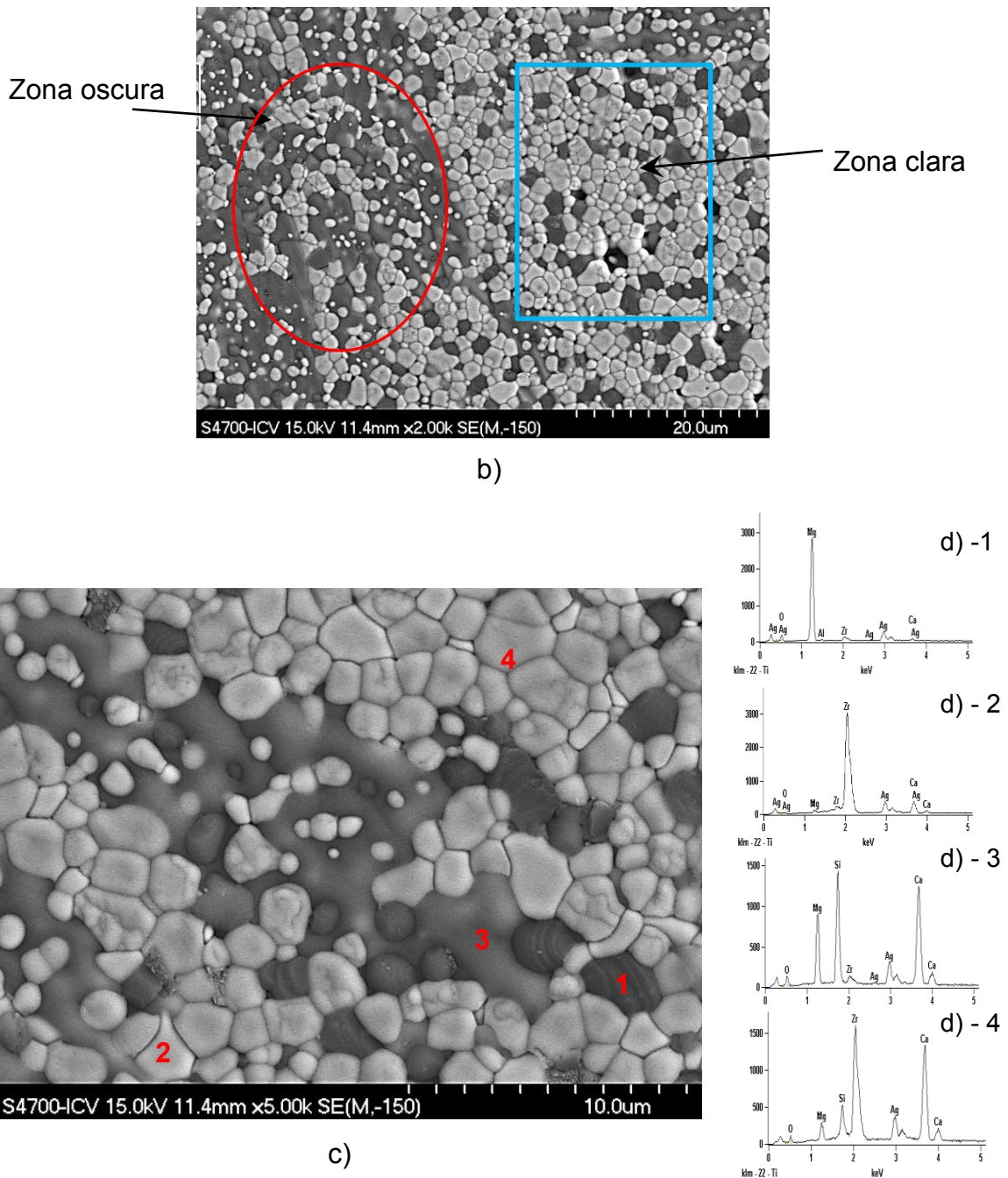


Fig. 6.18: Microestructura del cerámico DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> sinterizado a 1350°C 2-h.

a) Aspecto general

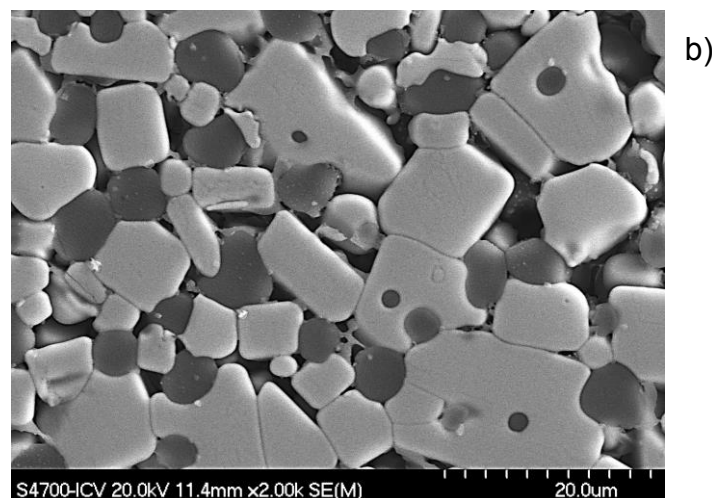
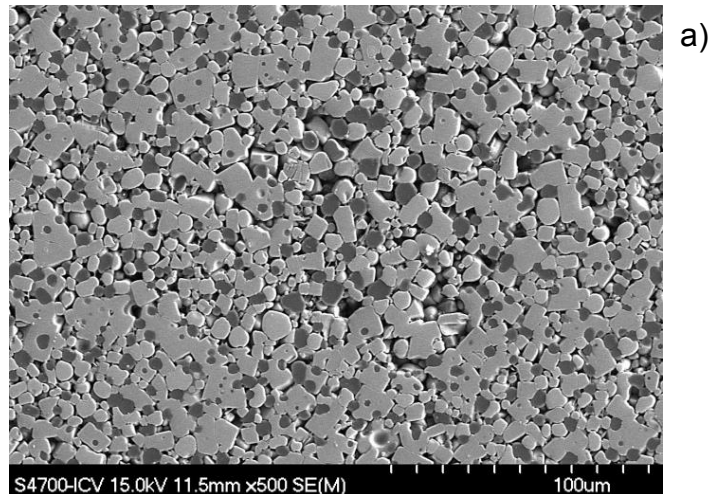
b) Distribución de las fases

c) Detalle de ambas zonas identificadas con los puntos tomados para el microanálisis, d) EDS realizados en los distintos granos, 1): MgO, 2): c-ZrO<sub>2</sub>, 3): MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 4) CaZrO<sub>3</sub>.

La figura 6.19 a, muestra la microestructura del cerámico DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> a 1400 °C 2h (x500 aumentos). La misma exhibe una matriz totalmente homogénea, donde han desaparecido las 2 zonas (clara y oscura). A mayor magnificación (figura 6.19 b) se

evidencia el cambio en el tamaño de los granos, principalmente en los granos de  $CaZrO_3$ , los mismos presentan una geometría prismática en forma de cubos, con un tamaño variable entre 5 y 12  $\mu m$ ; otra característica de estos granos es que en la mayoría de los casos se encuentran rodeando los de MgO. Estos últimos de forma redondeada (intragranulares), presentaron un tamaño variable entre 2,5  $\mu m$  y 6  $\mu m$ . Se distingue también una tercera fase con granos redondeados más pequeños en blanco brillante identificado como c- $ZrO_2$ , uniformemente dispersa en toda la matriz con un tamaño variable entre 2 y 4  $\mu m$ .

Los detalles de la forma que presentan los granos se observan en la figura 6.19c donde también se puede ver en los bordes de grano una cuarta fase de color gris intermedio, correspondiente a los silicatos descritos anteriormente. Se observa que por efecto del aumento de la temperatura, esta fase se “disuelve” depositándose en las uniones de granos actuando como un agente cohesionador entre los granos de las diversas fases presentes.



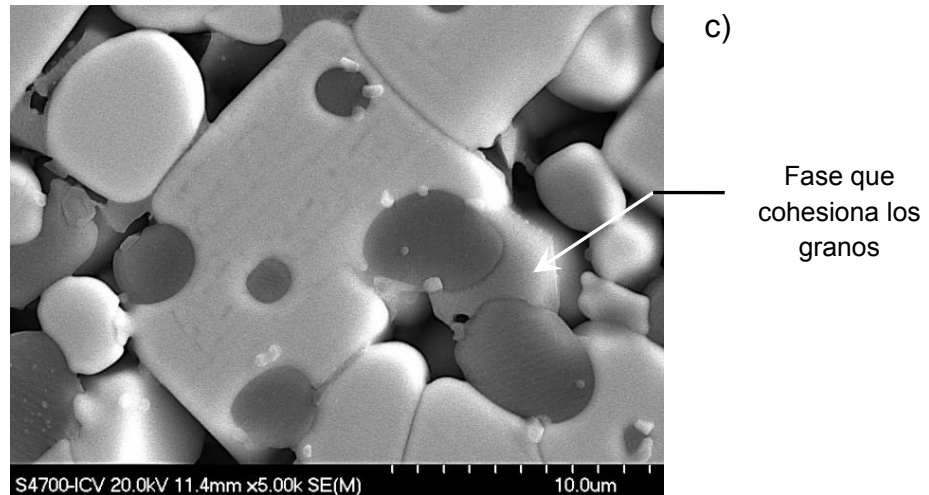


Fig. 6.19: Microestructura del cerámico DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> sinterizado a 1400°C -2 h.

a) Aspecto general

b) Distribución de las fases

c) Detalle de la microestructura a mayor magnificación donde se observa entre los granos de magnesio una fase de color gris intermedio que cohesiona los mismos.

La figura 6.20 corresponde a la microestructura del cerámico DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> sinterizado a 1450 °C por 2 horas, tomada a mayores aumentos (x5000) en la misma se puede observar el gran aumento en el tamaño de los granos.

Se observa que los granos de CaZrO<sub>3</sub> (gris) alcanzaron un tamaño de ~ 15 μm, los granos de MgO (negro), variaron entre 7 y 10 μm y para c-ZrO<sub>2</sub> (gris claro) el tamaño resultó cercano a 6 μm.

El crecimiento tan abrupto en el tamaño de los granos con el aumento de la temperatura puede explicarse por la sinterización en presencia de fase líquida generada por el mayor contenido de impureza de la dolomita DN como ya se explicó en los capítulos 4 y 5.

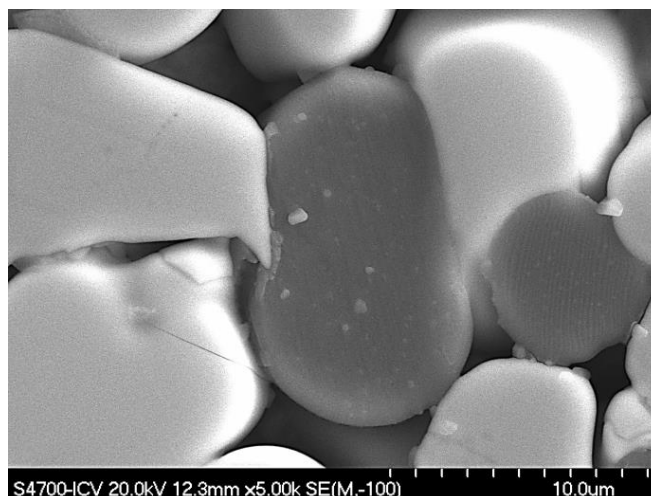


Fig. 6.20: Microestructura del cerámico DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> sinterizado a 1450°C-2h.



### 6.2.3.3 Densidad y porosidad

Los valores de densidad y porosidad se muestran en la tabla 6.4. Para DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> la densidad se incrementó de 1350 a 1400°C y a 1450°C la densificación fué completa. No obstante para DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> la tendencia fue contraria siendo completamente densas a 1350°C y alcanzando un 3 % de porosidad a 1450°C.

Tabla 6.4: Valores de las distintas densidades en (g/cm<sup>3</sup>) y porosidad de los materiales estudiados.  $\rho_t$ : Densidad teórica,  $\rho_a$ : Densidad aparente,  $D_R$ : Densidad relativa, P: Porosidad total.

T(°C)	DB <sub>f</sub> Z <sub>f</sub>				DN <sub>f</sub> Z <sub>f</sub>			
	$\rho_t$	$\rho_a$	$D_R$ (% de $\rho_t$ )	P	$\rho_t$	$\rho_a$	$D_R$ (% de $\rho_t$ )	P (%)
1350	4,32	4,07 ± (0,07)	93 ±1	7±0,9	4,2	4,25±0,01	100±1	~ 0
1400	4,35	4,33 ± (0,08)	99±1	~ 0	4,3	4,27±0,03	98±1	0.1±0,5
1450	4,36	4,36 ± (0,04)	100±1	~ 0	4,3	4,20±0,03	97±1	3 ± 1

## 6.3 Propiedades mecánicas

### 6.3.1 Dureza Vickers

En la figura 6.21 se muestran los valores de porosidad total y dureza Vickers en función de la temperatura de sinterizado.

Para DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> (fig 6.21 a) los valores de dureza se mantuvieron siempre por encima que los de DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>, especialmente para los materiales sinterizados a 1450°C. Para estos cerámicos no existe diferencia significativa en los valores con el cambio de temperatura de sinterizado pero si se observó una disminución significativa de la porosidad (desde 1350 a 1450°C).

Para DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> (fig.6.21b) los valores de porosidad aumentaron con el aumento de la temperatura en especial de 1400 a 1450°C. Los valores de dureza no presentaron diferencias entre los materiales sinterizados a 1350°C y 1400°C en tanto que a 1450°C se observó una fuerte disminución de dicha propiedad.

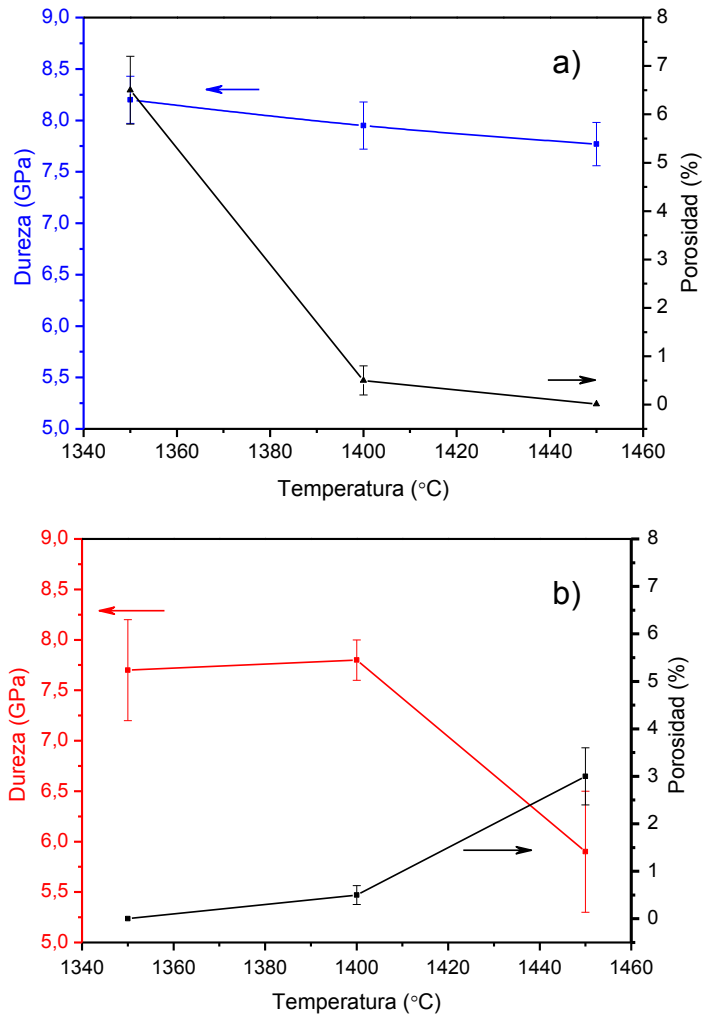


Fig. 6.21: Valores de porosidad y dureza Vickers en función de la temperatura (tabla 6.4), a): DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>, b): DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>.

### 6.3.2 Compresión diametral y distribución de Weibull

La variación del esfuerzo de ruptura (entre muestras) de materiales frágiles se describe generalmente aplicando la estadística del Weibull. El valor de la distribución de Weibull reside fundamentalmente en que permite describir fácilmente el comportamiento experimental observado a través de sus parámetros característicos. El módulo  $m$  es un parámetro del material y representa la dispersión de los valores del esfuerzo (si  $m$  es mayor se reduce la dispersión de los valores de resistencia) y  $\sigma_0$  que es el esfuerzo crítico.

La distribución de Weibull fue calculada mediante la ec 2.20 (capítulo 2) junto con los valores experimentales del esfuerzo obtenido a partir de la ec 2.19 para probetas cilíndricas de ambas composiciones DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> y DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> sinterizadas a 1400 °C. En la figura 6.22 se observa que los valores de esfuerzo calculados a partir de la ecuación 2.19. Para DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> fueron mayores que los correspondientes a DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> siendo el

esfuerzo crítico característico:  $\sigma_0 = 148$  y 108 MPa, respectivamente mientras que el módulo de Weibull para  $DN_fZ_f$  fue ligeramente superior ( $m = 6,6$  y  $7,8$  para  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$ , respectivamente).

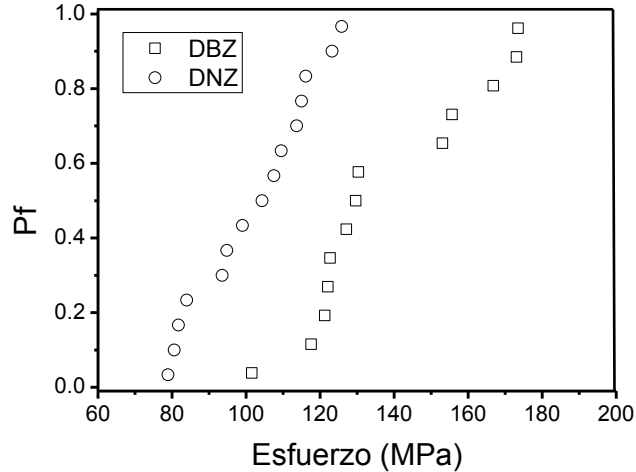


Fig.6.22: Diagrama de Weibull de los materiales sinterizados a 1400°C.

Los símbolos representan “n” la probabilidad de falla en función de los valores experimentales.

Las características de las superficies de fractura se muestran en la figura 6.23 y 6.24. No se encontraron defectos críticos en ninguna de las superficies de fractura observadas.

Los resultados presentados por otros autores reportados en la bibliografía demostraron que las probetas cilíndricas ensayadas por compresión uniaxial entre placas se dividieron en mitades iguales, se encontró el mismo modo de fractura y que la falla se debió a esfuerzos de tensión.

En este caso, ambos materiales presentaron una fractura tortuosa con numerosos planos de fractura en las diferentes microestructuras. Para  $DB_fZ_f$  se encontraron características microestructurales especiales en las superficies de fractura (fig. 6.23). En la zona de fractura de la muestra  $DN_fZ_f$  (figura. 6.24), se reveló una región oscura ( $\approx 100 \mu m$ ) con aspecto similar a las observadas en las superficies pulidas de las muestras sinterizadas a 1350 °C.

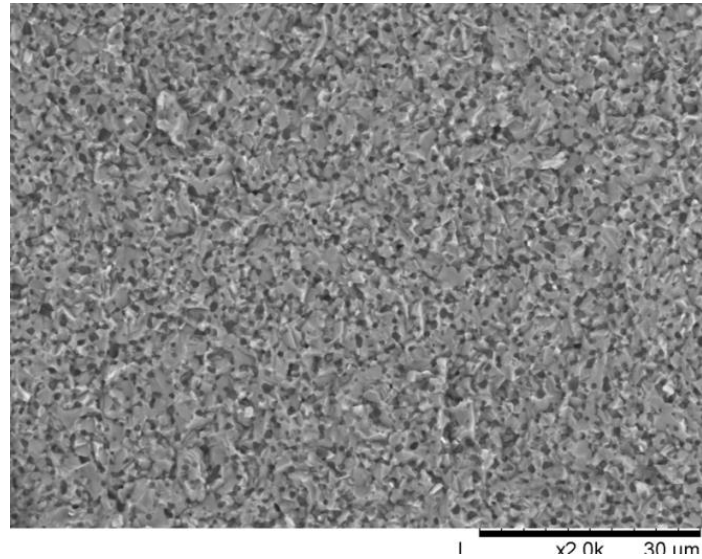


Fig.6.23: Superficie de fractura del cerámico DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> sinterizado a 1400°C

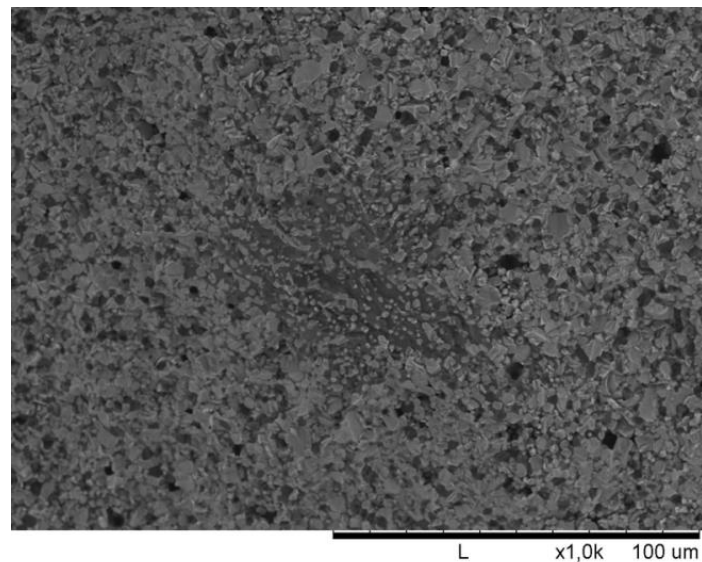


Fig. 6.24: Superficie de fractura del cerámico DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> sinterizado a 1400°C

#### 6.4 Análisis de resultados: Comparación entre propiedades de materiales obtenidos con DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> y DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>

La distribución de tamaño de partícula luego de 4 horas de molienda (figura. 6.1 a y b) en ambas mezclas fue relativamente fina con solo alrededor del 5 % en volumen de partículas mayores que 5  $\mu$ m.

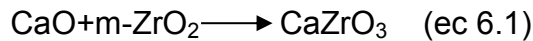
La notable disminución del tamaño de las partículas mayores a distintos tiempos mostró la eficiencia de la molienda.

### 6.4.1 Proceso de reacción sinterización

La descomposición de la dolomita en la mezcla comenzó a menor temperatura ( $200^\circ\text{C}$ ) que en la materia prima original (DB) tal como reportaron con anterioridad varios autores (Otsuka 1986). Este efecto muestra que la dolomita sufre una degradación estructural importante durante el proceso de molienda como se mencionó con anterioridad en el apartado 6.2.1. La distorsión de la estructura de dolomita inducida por molienda en las mezclas de dolomita  $m\text{-ZrO}_2$  se refleja por el ensanchamiento y el desplazamiento de los efectos térmicos como así también en la reducción de la intensidad de los picos de los DRX (fig 6.2 a y b).

El pico adicional centrado en  $1090^\circ\text{C}$  para  $\text{DB}_f\text{Z}_f$  podría atribuirse a la formación de silicatos.

De acuerdo con Serena y col (Serena y col. 2013), la formación de  $\text{CaZrO}_3$  por reacción en estado sólido entre  $m\text{-ZrO}_2$  y  $\text{CaO}$  se describe en la siguiente ecuación:



La reacción ocurre en un amplio rango de temperatura ( $770$  a  $1200^\circ\text{C}$ ), este efecto endotérmico no se observa claramente en los ATD de las distintas mezclas (figuras 6.4 a y b.). La reacción ocurre en 2 pasos (ecuación 3.1 descrita en el capítulo 3) anteriores con grandes pérdidas de masa, estas pérdidas de masa generan notables variaciones dimensionales. Esto se observó en las curvas dilatométricas realizadas en ambas mezclas. Antes de la formación de  $\text{CaZrO}_3$  ambas mezclas presentan baja contracción ( $10\text{-}11\%$ ) mientras que la fracción más significativa de la contracción ocurre una vez finalizada la reacción de formación.

La contracción volumétrica final de las muestras fue de  $\sim 40\%$  y  $\sim 50\%$  para  $\text{DB}_f\text{Z}_f$  y  $\text{DN}_f\text{Z}_f$  respectivamente.

Por lo tanto queda claro que el proceso de reacción- sinterización de la dolomita- $\text{ZrO}_2$  implica una etapa reacción bien diferenciada a temperaturas relativamente bajas.

Con el fin de alcanzar la velocidad de contracción constante, para la etapa inicial se necesitaron velocidades de calentamiento relativamente altas ( $5\text{-}10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) para ambos materiales y velocidades extremadamente bajas para la etapa final de calentamiento ( $0,3\text{-}0,4^\circ\text{C}/\text{min}$   $\sim 1^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

### 6.4.2 Fases y microestructura

Las microestructuras de ambos cerámicos (figuras 6.14-6.17 para  $\text{DB}_f\text{Z}_f$  y 6.18-6.20 para  $\text{DN}_f\text{Z}_f$ ) revelan las mismas fases cristalinas identificadas también por DRX (tabla 6.2 y 6.3).

Realizando un simple análisis racional usando las fases cristalinas identificadas y utilizando la composición química de las mezclas (tabla 3.3 y 3.5 capítulo 3) se pudo predecir las composiciones de estado sólido para  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$  de forma consistente con los resultados de los refinamientos de Rietveld, esto apoya aún más la calidad del refinamiento. Los valores teóricos calculados a partir de este análisis racional se indican con un (\*) en las tablas 6.2 y 6.3.

Con el fin de evaluar el potencial efecto de las impurezas sobre la formación de líquido, como se mencionó con anterioridad, se cuantificaron las fases amorfas por análisis Rietveld en las muestras sinterizadas a 1450°C (fig 6.13, a, b, y fig 6.14 a y b).

Aunque los resultados del contenido de fase amorfa calculados para  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$ , (4 y 10% en peso respectivamente) presentan una incertidumbre considerable ( $\approx 30\%$ ), estos valores, se pueden utilizar para la comprensión cualitativa de las diferencias entre los dos tipos de materiales cerámicos estudiados.

Para comprender la composición mineralógica de ambas muestras sinterizadas, es necesario tener en cuenta las relaciones de equilibrio en función de la temperatura de sinterizado para las composiciones correspondientes según su análisis químico (tabla 3.3 y 3.5).

Como ya se explicó en el capítulo 3, una primera aproximación de las composiciones en estudio podría realizarse considerando solo los componentes mayoritarios ( $ZrO_2$ -CaO-MgO). Al ubicar ambas composiciones en el sistema mencionado (fig 6.25),  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$  están localizadas en el campo primario de cristalización de MgO y muy cerca de la línea de compatibilidad de estado sólido  $CaZrO_3$ -MgO. El punto invariante es de 1982 °C (Serena y col. 2004, Serena y col. 2005), este valor se encuentra muy por encima de la temperatura a la cual se sinterizaron las muestras.

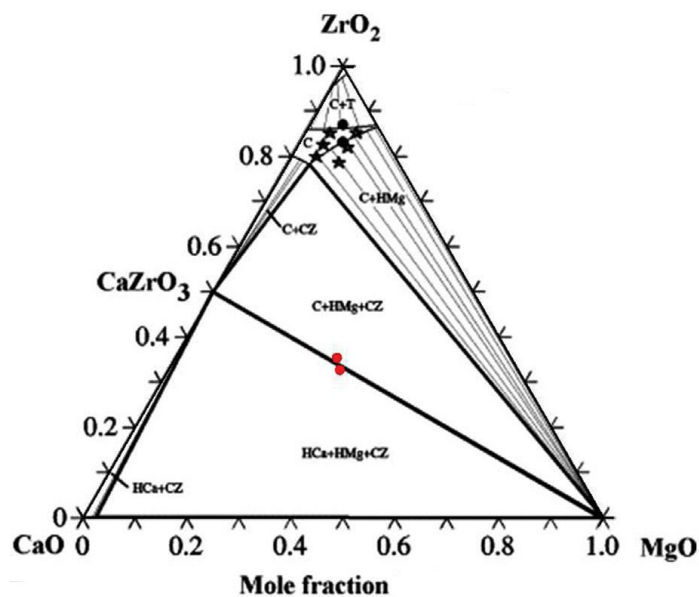


Fig. 6.25: Sistema ternario  $ZrO_2$ -CaO-MgO.

Por lo tanto, los materiales puros con las composiciones estequiométricas sinterizadas a 1350-1450°C deberían estar constituidos solo por  $CaZrO_3$  y MgO. El hecho de que casi no haya  $c-ZrO_2$  y no exista CaO libre después de la sinterización revela el alto grado de reacción alcanzado en los materiales  $DB_fZ_f$ , teniendo en cuenta todas las reacciones que tienen lugar a temperaturas más bajas, como se indicó anteriormente.

Por otra parte, con el fin de explicar la presencia de sílice (SiO<sub>2</sub>) en las fases minoritarias, así como la gran discrepancia entre la estequiometría y las fases presentes en  $DN_fZ_f$ , es necesario tener en cuenta que la presencia de impurezas en DN, es mucho mayor que en DB (tabla 3.3 y 3.5).

Puesto que la sílice es la mayor impureza en ambas dolomitas, puede considerarse el sistema cuaternario  $ZrO_2$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> para la discusión. La composición de  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$  están localizadas en el plano de formulación ( $[MgO-CaO]$ - $[ZrO_2-SiO_2]$ ) de este sistema como se indica en la figura 6.26 en donde las fases sólidas en equilibrio serán  $MgO-CaZrO_3-ZrO_{2(ss)} - Ca_3Mg(SiO_4)_2$ , con el punto invariante en 1475°C (peritético  $MgO-CaZrO_3-c-ZrO_2- Ca_3Mg(SiO_4)_2$ , debido al rango de temperatura utilizado en los ensayos realizados en este capítulo, las composiciones serán completamente sólidas.

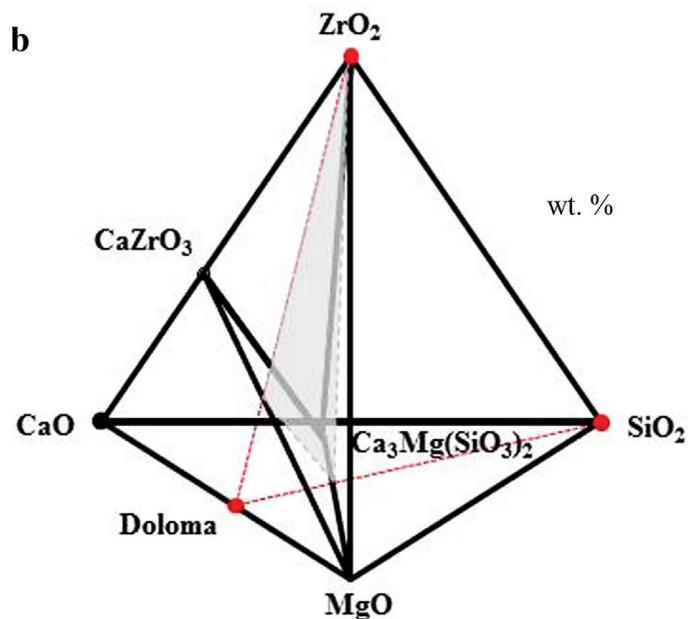


Fig. 6.26: Representación esquemática de las compatibilidades de estado sólido en el plano de formulación doloma (CaO.MgO)- $ZrO_2$ -SiO<sub>2</sub>.

Debido a las diferencia de composiciones químicas entre  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$ , estas se ubican en campos de cristalizaciones diferentes.  $DB_fZ_f$  está localizada en el campo primario de MgO mientras que  $DN_fZ_f$  se localiza en el campo primario de la  $ZrO_2$  como indica la fig 6.27. Sección  $ZrO_2$ - $[MgO \cdot CaO]$ -SiO<sub>2</sub>.

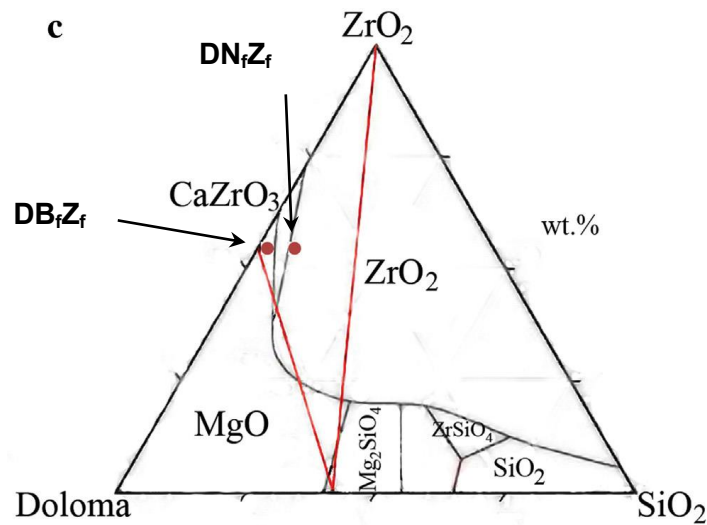


Fig. 6.27: Plano de composición doloma,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ , en donde se muestran los campos primarios de cristalización. Notese que la composición  $DB_fZ_f$  se localiza en el campo primario de cristalización de periclusa ( $MgO$ ) mientras que la composición de  $DN_fZ_f$  se localiza en el campo primario de la  $ZrO_2$ .

En consecuencia, las diferencias en la composición química de las dolomitas naturales utilizadas conducen a fases sólidas diferentes después del tratamiento térmico, como se observa en las tablas 6.2 y 6.3. Además, la composición y la cantidad de líquidos que podrían formarse en estos materiales con un mínimo contenido de impurezas podrían ser diferentes. Debido a la presencia de estas impurezas, las temperaturas de primera formación de líquido en los materiales estudiados son más bajas que  $1475^\circ C$ . Estas temperaturas pueden ser cercanas a  $1100^\circ C$ , debido a la fusión de las pequeñas cantidades de impurezas como feldespato alcalino (ortoclasa sistema ( $KAlSi_3O_8$ , punto de fusión  $1150^\circ C$ ), albita ( $NaAlSi_3O_8$ , punto de fusión a  $900^\circ C$ )), plagioclasa ( $Na, Ca$ ) solución sólida con punto de fusión medio de  $1150^\circ C$ , anortita ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) con punto de fusión en  $1557^\circ C$  (Tuttle y col 1950).

Sin embargo las pequeñas cantidades de líquido pueden ser responsables de la alta densidad alcanzada por las muestras de  $DB_fZ_f$ , ya que el cierre de los poros y la desaparición de los mismos se produjeron a  $1400$  y  $1450^\circ C$ , respectivamente. Por otra parte el aumento en el tamaño de grano observado, también se atribuye a la presencia de fase líquida, la cual facilita el aumento en el transporte de materia durante la difusión.

La mayor cantidad de líquido, identificado como fase continua gris oscura de composición variable, formada en  $DN_fZ_f$  promovió la coalescencia de los granos, esto produjo una disminución de la densidad con el aumento de la temperatura.



Además, la presencia de cantidades significativas de líquido también condujo a la desvitrificación y cristalización de las fases que no están en equilibrio, tales como  $MgCaSiO_4$  y  $Ca_2SiO_4$ , durante el enfriamiento.

Con el fin de evaluar el uso potencial de los materiales estudiados en aplicaciones estructurales a alta temperatura, es necesario tener en cuenta las características de la fase líquida formada. La composición del líquido en el punto invariante peritético del sistema cuaternario se puede estimar si se tiene en cuenta las composiciones de las proyecciones de este peritético desde el vértice de MgO y  $ZrO_2$  (Sircar y col. 1978, Pena y col. 2005, De Aza y col. 2011). La composición calculada (MgO: 13% en peso; SiO<sub>2</sub>: 38% en peso, CaO: 40% en peso,  $ZrO_2$ : 9% en peso) es similar a las composiciones identificadas por MEB-EDS en la denominada zona continua de color gris oscuro presente en  $DN_fZ_f$  (fig 6.19. MgO  $\approx$  12–14 % en peso, SiO<sub>2</sub>  $\approx$  37–39 % en peso, CaO  $\approx$  38–40 % en peso y  $ZrO_2 \approx$  9-10 % en peso).

Por otra parte es bien conocido que los líquidos con alto contenido de SiO<sub>2</sub> y  $ZrO_2$  como los recién mencionados, poseen alta viscosidad (Serena y col. 2009, Szczerba y Pedzich 2010, García-Páez y col. 2014). Además, Karell y col. (Karell y col. 2006, Karell y col. 2007, Karell y col. 2008) informaron que el aumento del contenido de  $ZrO_2$  en reemplazo por SiO<sub>2</sub> en la red de cristalina, aumenta los valores de la temperatura de transición vítrea y viscosidad. El hecho de la deformación que se produjo en las muestras  $DN_fZ_f$  fue debido a la presencia de impurezas adicionales, como se muestra en los líquidos multicomponentes identificados.

### 6.4.3 Propiedades mecánicas

La dureza de los materiales está determinada por la composición de las fases y la porosidad. En general la mayor porosidad y el mayor contenido de fase vítrea, reduce la dureza. En los materiales  $DB_fZ_f$  estas dos características microestructurales presentan tendencias inversas con la temperatura sin embargo el aumento característico de la dureza al reducirse la porosidad no se observó en estos materiales como se observa en la figura. 6.21a.

Para  $DN_fZ_f$ , los valores de porosidad junto con el contenido de fase vítrea y tamaño de grano aumentaron con la temperatura, esto trajo como consecuencia una disminución significativa de la dureza (figura.6.21b).

Las muestras  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$  sinterizadas a 1400°C tienen porosidad similar. Sin embargo los cerámicos  $DB_fZ_f$  alcanzan valores de dureza mayores que  $DN_fZ_f$ . El bajo contenido de fase vítrea junto con la microestructura más fina en  $DB_fZ_f$  podría ser responsable de las mejores propiedades mecánicas que presenta este material.

Tal como fue mencionado, debido a la gran diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre el  $CaZrO_3$  y MgO se generan tensiones térmicas durante el

proceso de enfriamiento, las mismas podrían ser las responsables de las fracturas tortuosas observadas en ambos cerámicos (fig. 6.23 y 6.24).

Las tensiones residuales generalmente, consiguen promover el desarrollo de microgrietas que podrían conducir a un potencial aumento en la tenacidad y resistencia al choque térmico en estos materiales.

## 6.5 Conclusiones parciales

- ✓ Se obtuvieron compuestos de  $CaZrO_3$ -MgO de alta densidad y microestructura fina por reacción sinterización de mezclas equimolar de dolomita zirconia molidas en atrición. La reacción se completó a 1350°C.
- ✓ Se usaron dos dolomitas con diferentes niveles de impurezas para elaborar los materiales. La de mayor pureza  $DB_fZ_f$  con un contenido de impureza de ~1,2% en peso y la de menor pureza  $DN_fZ_f$  con un contenido de impurezas de 6,2 % en peso
- ✓ La composición de las fases dependieron fuertemente del contenido de impurezas de las dolomitas usadas. La principal diferencia fue la cantidad de  $c-ZrO_2$  y la naturaleza y cantidades de las fases secundarias.
- ✓ Los materiales obtenidos a partir de la dolomita más impura (DN) presentaron mayor contenido de fase vítrea y una microestructura caracterizada por un mayor tamaño de grano la cual fue responsable de una menor dureza y resistencia que la determinada para los materiales obtenidos a partir de la dolomita más pura (DB). Además las fases líquidas formadas en estos materiales podrían presentar menor viscosidad a baja temperatura (1400°C) restringiendo el uso de  $DN_fZ_f$  como posible material estructural.
- ✓ La menor cantidad de fase líquida formada en el material más puro  $DB_fZ_f$  (menor contenido de impurezas) presentaría mayor temperatura de fusión y mayor viscosidad, por lo tanto podría ser propuesto para aplicaciones estructurales a temperaturas mayores de 1450°C.

## ***CAPÍTULO 7***

## **ESTUDIO DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE DE LOS MATERIALES DENSOS DE $CaZrO_3$ -MgO**

### **7.1 Introducción**

La resistencia al desgaste superficial debido a la interacción del cerámico de interés con otras superficies es fundamental para el desempeño, en las aplicaciones propuestas de las cerámicas basadas en  $CaZrO_3$ -MgO-fases adicionales. El desgaste por deslizamiento depende no sólo de las propiedades de los materiales en cuestión, sino también de las condiciones de trabajo, en particular, de las características de las contrapartes de deslizamiento. En este capítulo se presentan los resultados de los ensayos realizados a los cerámicos  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$  frente a la resistencia al desgaste por contacto con bolas de acero y de  $ZrO_2$ . Dicho estudio permitió realizar una comparación entre ambos materiales en condiciones diferentes de operación.

En el análisis también se determinó la rugosidad superficial, el coeficiente de fricción, su variación con la distancia de deslizamiento y el desgaste específico, junto con un completo análisis microestructural de las superficies desgastadas por microscopía electrónica de barrido MEB y FE-MEB con EDS y AFM.

### **7.2 Desgaste por deslizamiento de materiales compuestos del sistema $ZrO_2$ , MgO- $CaZrO_3$ usando contrapartes de acero y $ZrO_2$**

#### **7.2.1 Rugosidad media y perfiles de altura**

Como se describió en el capítulo 6, las dos muestras estudiadas presentan importantes diferencias de composición y microestructurales, que podrían afectar la resistencia al desgaste. En particular se debe tener en cuenta que el material  $DN_fZ_f$  se caracteriza por una mayor cantidad de c- $ZrO_2$ , un mayor tamaño de grano y presencia de regiones localizadas con fase vítrea debida a la sílice. Por otro lado, el material  $DB_fZ_f$  puede considerarse compuesto mayoritariamente de dos fases  $CaZrO_3$  y MgO, con menor proporción (~5.7% en peso) de otras dos fases cristalinas c- $ZrO_2$  y  $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ .

Los valores de rugosidad media (RMS), determinada para  $DN_fZ_f$  y  $DB_fZ_f$  fueron de  $7 \pm 3$  y  $5,7 \pm 0,2$  nm, respectivamente. En la fig. 7.1 se muestra las distribuciones de alturas características de las superficies medidas para ambos cerámicos, (áreas de  $10 \mu m \times 10 \mu m$ ). Para  $DB_fZ_f$  las distribuciones fueron bastante coincidentes y resultaron centradas entre  $\approx 5$  y 35 nm (fig. 7.1a). En tanto que para  $DN_fZ_f$ , las diferentes áreas ensayadas mostraron distribuciones de alturas muy diferentes (fig. 7.1b) y centradas en un amplio intervalo (10 – 60 nm).

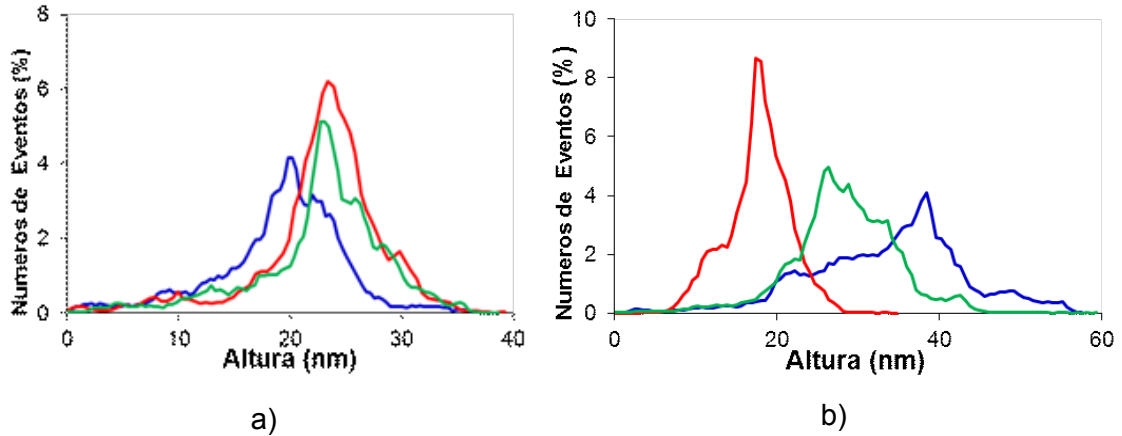


Fig. 7.1: Distribución de altura de la superficie grabadas por AFM en tres diferentes ensayos en un área de  $10 \times 10 \mu m$  de las superficies pulidas. a):  $DB_fZ_f$ , b)  $DN_fZ_f$ .

Para  $DB_fZ_f$ , la identificación de las fases por AFM se realizó teniendo en cuenta el aspecto y la frecuencia de las diferentes partículas. Las áreas más frecuentes y más grandes que presentan una altura promedio de (10- 20 nm) corresponden a la matriz de  $CaZrO_3$ , la menos frecuente y de menor área (0 nm) podría corresponder a partículas de MgO (límites rectos fig 7.2 c) mientras que las áreas menos frecuentes y más altas (25-40 nm) corresponden a  $c-ZrO_2$ . La diferencia de las alturas puede ser fácilmente explicada en términos de diferentes durezas. Así el MgO presenta la menor dureza (MgO: HV = 9 GPa (Feng y col. 2004), seguida por el  $CaZrO_3$  HV = 11 GPa (Richerson y col. 2005) mientras que  $c-ZrO_2$  es la fase con mayor dureza ( $CaO-c-ZrO_2$ : HV = 10 – 12 GPa,  $MgO-c-ZrO_2$ : HV = 12 – 14 GPa (Hou y col. 1994). Las fases principales en  $DN_fZ_f$  ( $CaZrO_3$ , MgO y  $c-ZrO_2$ ) presentan las mismas alturas relativas que  $DB_fZ_f$ , esto puede observarse en la figura 7.2 a y b. En los cerámicos  $DN_fZ_f$ , las partículas de  $c-ZrO_2$  son mayores y más frecuentes que en  $DB_fZ_f$ . Por otra parte se debe considerar que la dureza de la merwinita (dureza de Mohs = 6) (Rodríguez y col. 2004) es similar a la de MgO (dureza de Mohs = 5) (Feng y Nix 2004), debido a esto no se puede diferenciar estas dos fases por AFM. El 10 % en peso de fase vítrea presente en  $DN_fZ_f$  podría corresponder a el área de menor altura detectada por la baja dureza HV = 6 GPa (Hou y Kriven 1994).

La rugosidad promedio de  $DN_fZ_f$  (RMS =  $7 \pm 3$  nm) es mayor que la que presenta  $DB_fZ_f$  (RMS =  $5.7 \pm 0.2$  nm), esto puede atribuirse a la mayor cantidad de  $c-ZrO_2$  y al mayor contenido de fase vítrea

Las líneas de perfiles de altura junto con las imágenes de AFM correspondiente a los materiales estudiados se muestran en la figura 7.2.

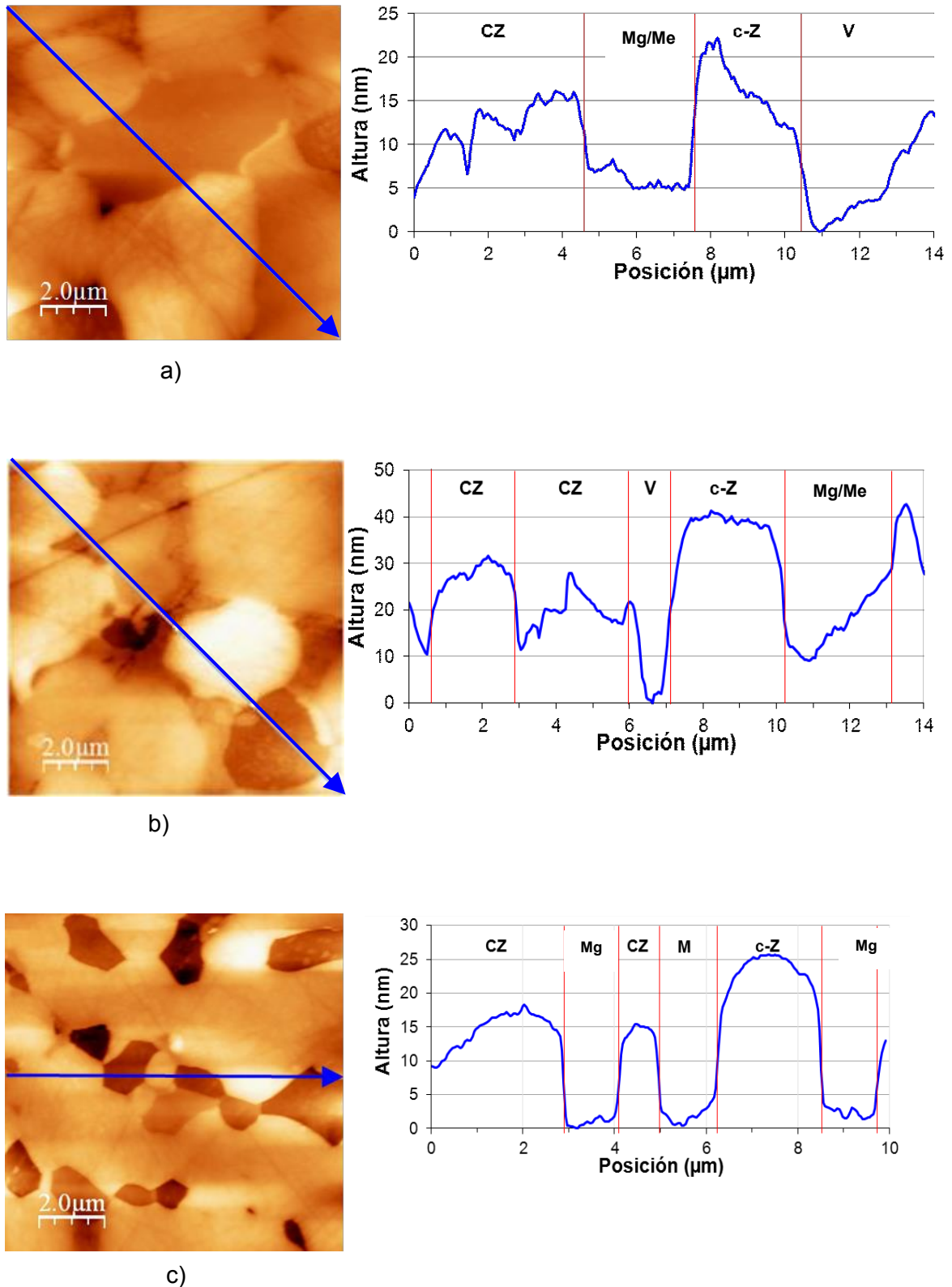


Fig. 7.2: Imágenes AFM de la superficie pulida de los cerámicos estudiados. CZ: CaZrO<sub>3</sub>; c-Z: ZrO<sub>2</sub>; Mg: MgO; Me: merwinita; V: Vidrio. a) y b); Perfil de superficie del cerámico DN<sub>7</sub>Zr. El análisis se realizó desde la parte superior (x = 0 μm en el gráfico) a la inferior (x = 14 μm en el gráfico). c); Perfil de la superficie de DB<sub>7</sub>Zr. El análisis se realizó de izquierda (x=0μm) a derecha (x= 10μm)

### 7.2.2. Coeficiente de fricción COF

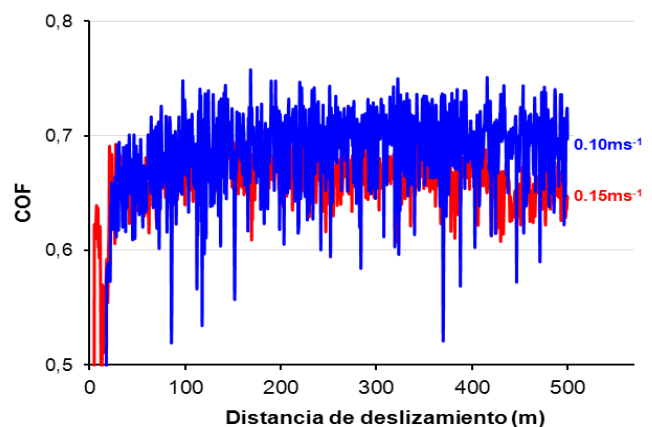
La figura 7.3 muestra la evolución del coeficiente de fricción (COF) con la distancia de deslizamiento para las diferentes condiciones ensayadas.

El comportamiento de ambos materiales para los ensayos realizados utilizando  $ZrO_2$  como contraparte fue similar (fig 7.3 a y b). El COF alcanzó valores constantes independientemente de la velocidad de deslizamiento después de un periodo corto de iniciada la corrida del ensayo ( $\sim 70$  m), los valores arrojados fueron de 0,7 y 0,65 para  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$  respectivamente.

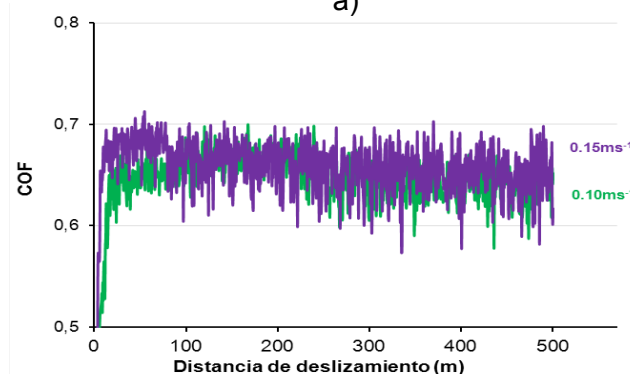
Sin embargo, los cerámicos en cuestión, presentan un amplia diferencia cuando el ensayo se realiza utilizando bolas de acero como contraparte.

Para  $DN_fZ_f$  el ensayo realizado a bajas velocidades de deslizamiento, muestra que el COF se incrementó continuamente (de 0,6 a 0,75). Mientras que alcanzó un valor constante ( $\sim 0,85$ ) después de una corta distancia (70 m) cuando aumenta la velocidad ( $0.15\text{ m}^{-1}$ ).

No obstante los ensayos correspondiente al cerámico  $DB_fZ_f$ , mostraron un comportamiento inverso en donde el COF se incrementó continuamente variando de (0,8 a 0,9) para ambas velocidades.

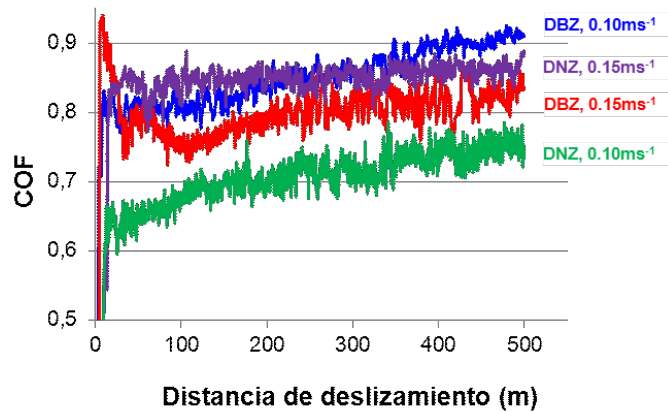


a)



b)



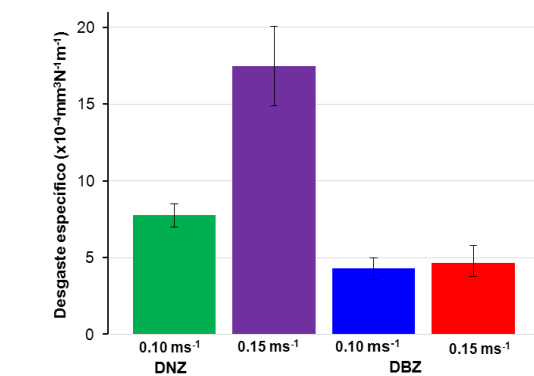


c)

Fig. 7.3: Evolución del coeficiente de fricción (COF) versus la distancia de deslizamiento. Se representan los valores medios de dos diferentes pruebas realizadas en condiciones nominalmente idénticas. (a) y (b): Ensayos realizados para  $\text{DB}_f\text{Z}_f$  y  $\text{DN}_f\text{Z}_f$  respectivamente con bola de  $\text{ZrO}_2$  como contraparte. (c): Ensayos de los materiales  $\text{DB}_f\text{Z}_f$  y  $\text{DN}_f\text{Z}_f$  con bola de acero como contraparte.

### 7.2.3 Desgaste específico (k)

En la figura 7.4 se muestra el desgaste específico (k) para las 4 condiciones experimentales realizadas ( $\text{DB}_f\text{Z}_f/\text{acero}$ ,  $\text{DB}_f\text{Z}_f/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{DN}_f\text{Z}_f/\text{acero}$  y  $\text{DN}_f\text{Z}_f/\text{ZrO}_2$ ). Para todas las combinaciones entre la composición del material y velocidad de deslizamiento, el desgaste específico (k) usando bolas de  $\text{ZrO}_2$  (fig 7.4 a) es significativamente mayor ( $\sim \times 10$ ) que cuando se utilizan bolas de acero (fig 7.4 b). Para  $\text{DN}_f\text{Z}_f$ , estos valores aumentaron de manera significativa con el aumento de la velocidad de deslizamiento para los dos tipos de bolas usadas, mientras que para  $\text{DB}_f\text{Z}_f$  los valores se mantuvieron prácticamente constantes. Los ensayos realizados en  $\text{DN}_f\text{Z}_f$  presentaron el mayor valor de desgaste utilizando bolas de circonia a la velocidad de deslizamiento más alta.



a)

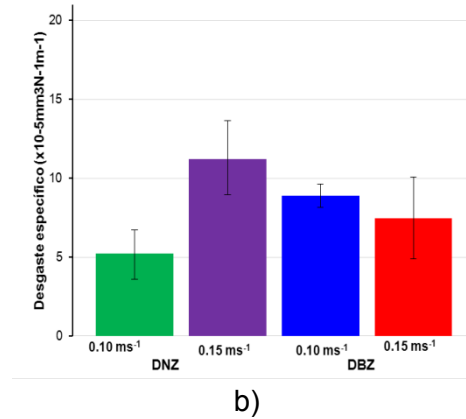


Fig. 7.4: Desgaste específico de los materiales estudiados:  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$  ensayados a distintas velocidades de deslizamiento: a) Ensayos realizados con bolas de  $ZrO_2$ , b) Ensayos realizados con bolas de acero.

### 7.2.4 Microestructura

El análisis del aspecto macroscópico y de la microestructura de la superficie desgastada, llevado a cabo mediante microfotografías MEB y EDS, permitió observar los cambios microestructurales que ocurrieron durante el desgaste. Para ello se observó, en forma separada, el detalle de 2 regiones: los bordes de las huellas (zona de transición) y la región central de las huellas (interior).

Las figuras 7.5 y 7.6 muestran el aspecto general de las pistas de desgaste en las muestras  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$  respectivamente ensayadas. Todas las pistas presentan un aspecto regular con bordes bien definidos y arcos simétricos. El ancho de la pistas para las muestras ensayadas con bolas de acero fue aproximadamente la mitad de la obtenida usando bolas de  $ZrO_2$ .

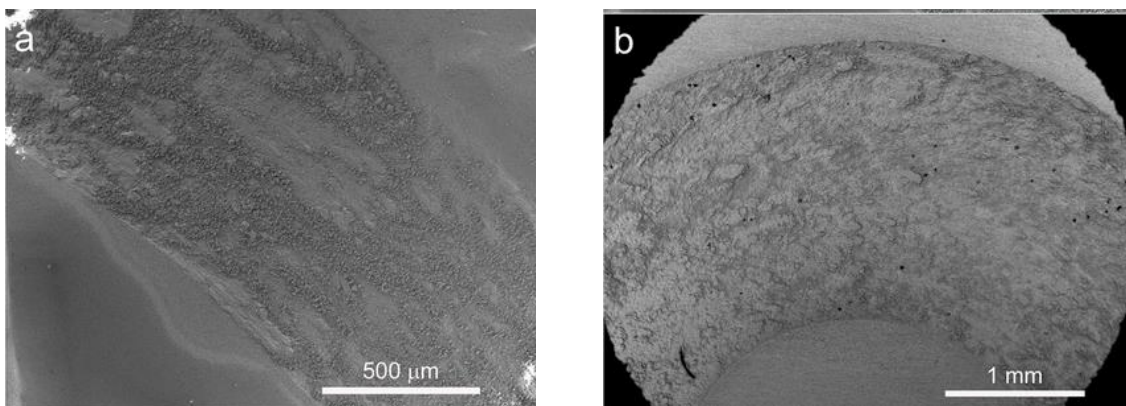


Fig. 7.5 Aspecto macroscópico de la pista de desgaste del cerámico  $DB_fZ_f$ . Micrografía MEB característica a baja magnificación. (a): Muestra ensayada a  $0.15 \text{ ms}^{-1}$  usando bolas de acero como contraparte. (b): Muestra ensayada a  $0.15 \text{ ms}^{-1}$  usando  $ZrO_2$  como contraparte

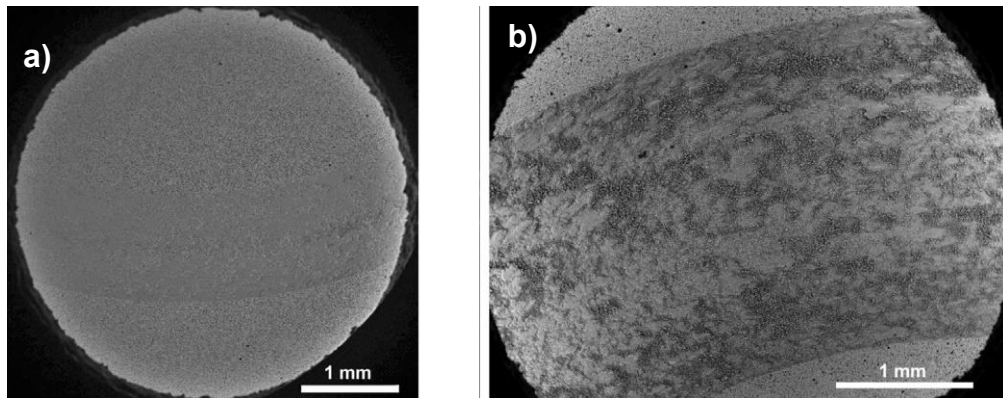


Fig. 7.6: Aspecto general de las pistas de desgaste para el cerámico DN<sub>7</sub>Z<sub>f</sub>. Micrografía MEB característica a baja magnificación. (a): Muestra ensayada a  $0.15 \text{ ms}^{-1}$  con bola de acero. (b): Muestra ensayada a  $0.15 \text{ ms}^{-1}$  con bola de  $ZrO_2$ .

#### 7.2.4.1 Análisis microestructural muestra DB<sub>7</sub>Z<sub>f</sub>

Las características microestructurales encontradas en las pistas de desgaste para DB<sub>7</sub>Z<sub>f</sub> se muestran en las figuras 7.7 y 7.8 con bolas de acero y  $ZrO_2$  respectivamente.

El interior y exterior de los bordes de las pistas de desgaste presentaron características similares. No se encontraron diferencia en la microestructura al variar la velocidad de deslizamiento.

Ambas regiones de la pista analizadas, (de transición y central), en las muestras usando bolas de acero, presentan superficies planas compactadas y una zona con partículas sueltas sin compactar, esto puede observarse a baja magnificación en la figura 7.7.a y b. A mayores aumentos en la superficie plana compactada las imágenes revelaron manchas con marcas de abrasión (fig 7.7 c y d). Las únicas diferencias entre las dos regiones de la pista se encontraron en la zona no compactada. Los detalles en la zona de transición (fig 7e) revela numerosas partículas sueltas y prácticamente el material original no se puede ver. En la parte central de la pista, se pudieron observar grandes cantidades del material original fracturado (fig 7f).

El MgO presentó fractura transgranular mientras que la matriz del  $CaZrO_3$  mostró fractura intergranular.

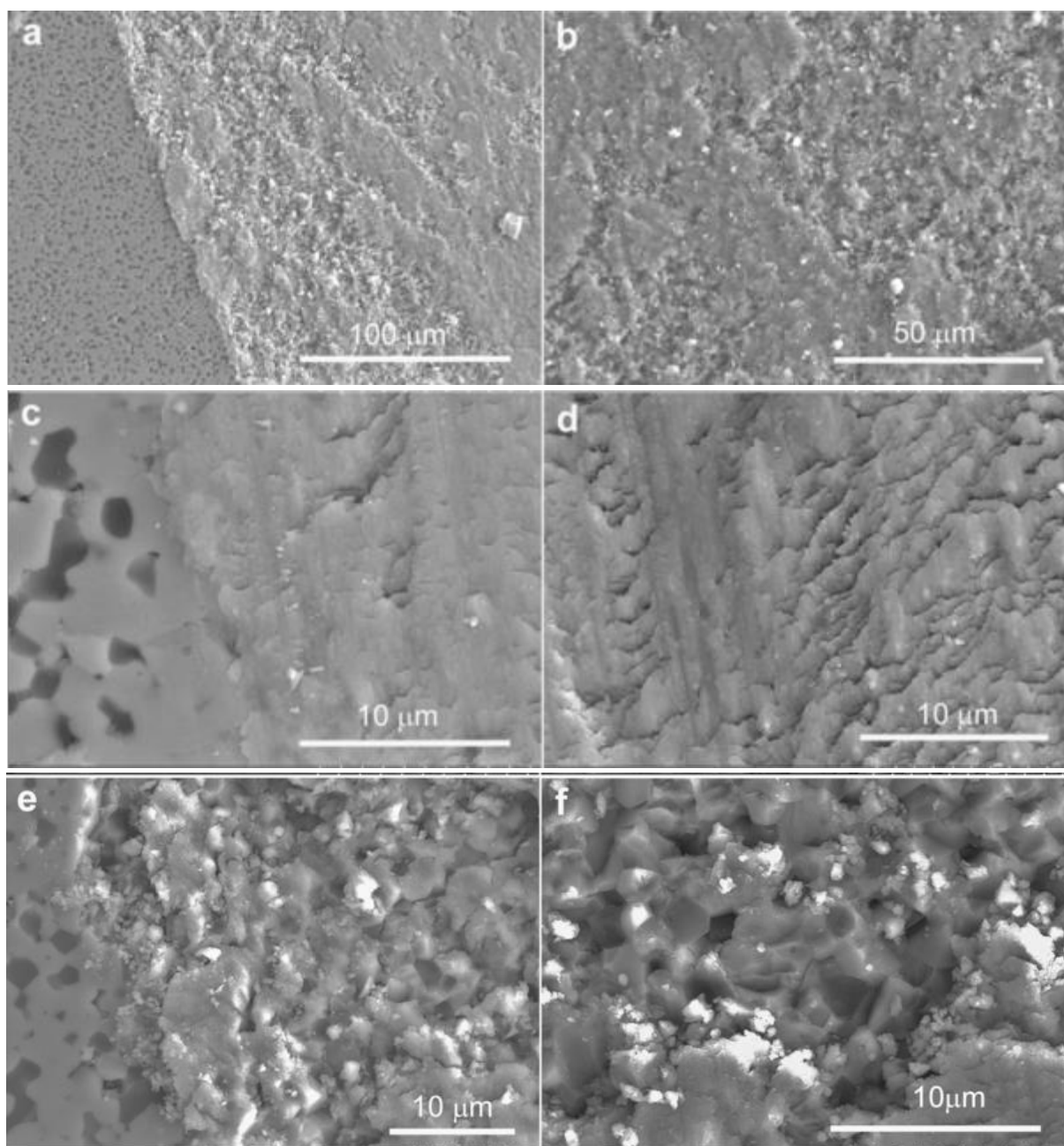


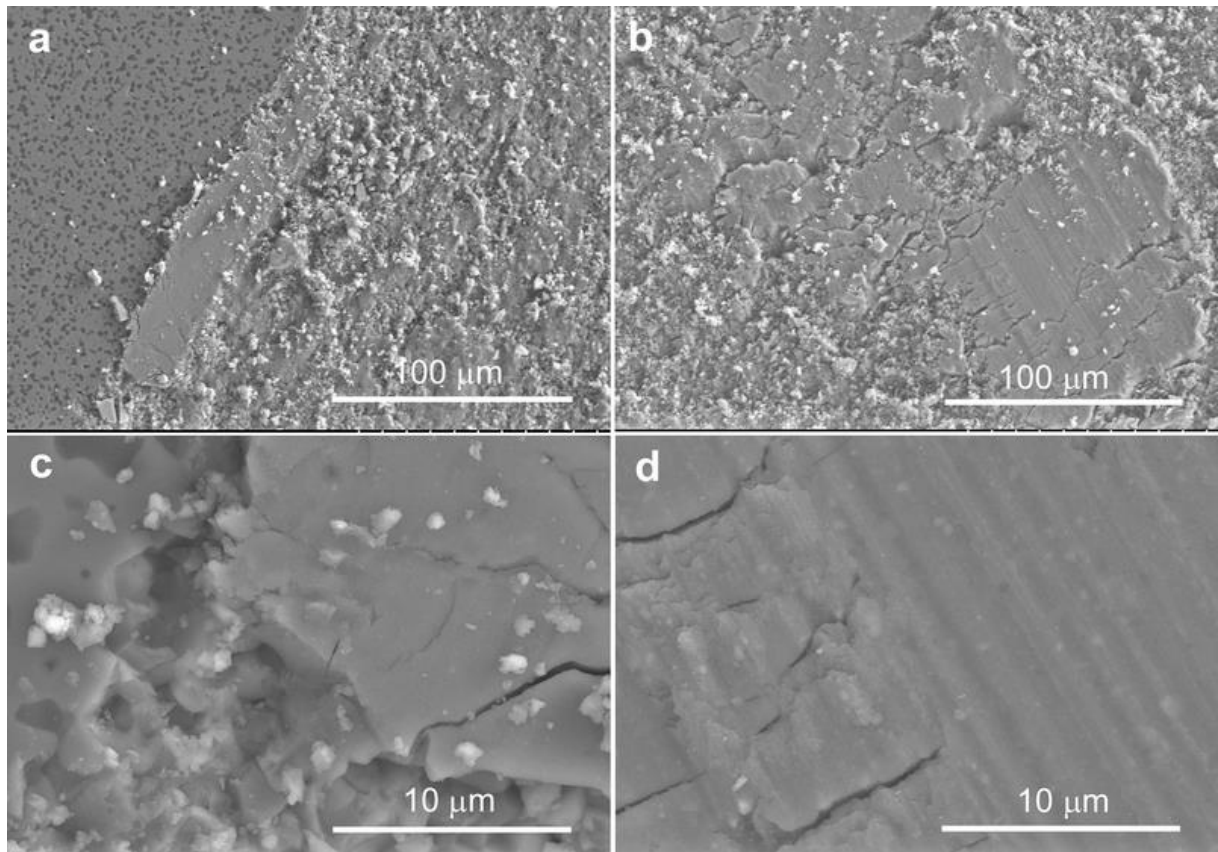
Fig. 7.7: Microestructura característica de la pista de desgaste de la muestra DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> ensayada usando bolas de acero como contraparte. (a), (c) y (e) corresponden a la region de transición, (b), (d) y (f) a la zona central de la pista.

Micrografía MEB. (a) y (b): Micrografías a baja magnificación mostrando la superficie plana compactada y la zona no compactada con partículas sueltas. (c) y (d): detalles de (a) y (b) respectivamente mostrando superficies manchadas con marcas de abrasión. (e) detalles de (a) en donde se muestran numerosas partículas sueltas. (f) detalle de (b) mostrando la superficie de fractura. Los granos de MgO (oscuro) y c-ZrO<sub>2</sub> muestran fractura transgranular y la matriz de CaZrO<sub>3</sub> fractura intragranular.

De igual manera, como en el caso de las muestras ensayadas con bolas de acero, en ambas regiones de la pista formada en las muestras ensayadas con bolas de

$ZrO_2$ , nuevamente se observó una zona con una fina superficie compactada y una zona con partículas sueltas no compactadas, esto puede observarse a baja magnificación en la figura 7.8 a y b. La superficie compactada, la cual cubre la mayor parte de la pista, presenta grietas perpendiculares a la dirección del deslizamiento (figura 7.8 c y d) y algunas marcas de abrasión. En ambas zonas se encontraron partículas sueltas (debris) (fig 7.8 e y f) con pequeñas áreas compactadas entre ellas y la región central de la pista.

Los análisis EDS en las diferentes zonas mostraron que la cantidad relativa del material presente en las diferentes zonas de la pista de desgaste de las muestras analizadas usando ambos tipos de bolas (16–22 % de MgO, 25–28 % de CaO y 50–58 % de  $ZrO_2$ , todos P/P), son similares a los valores obtenidos en el análisis químico (fluorescencia de rayos x) realizado al material original. En las muestras en donde se realizó el desgaste con bolas de acero, se encontró una cantidad considerable de “Fe” principalmente en la zona compactada



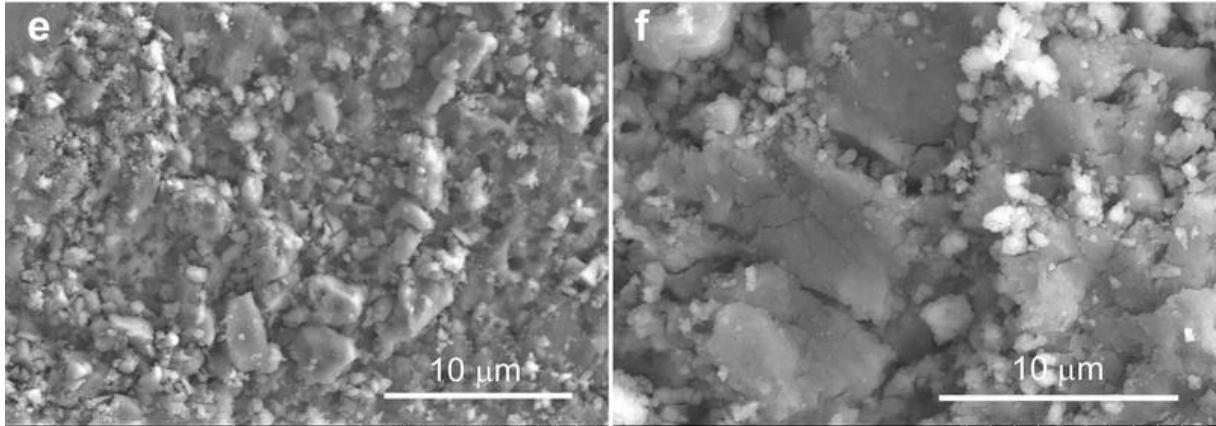


Fig. 7.8: Microestructura característica de la pista de desgaste de la muestra  $DB_fZ_f$  ensayadas usando bolas de  $ZrO_2$  como contraparte. (a), (c) y (e) corresponden a la zona de transición y (b), (d) y (f) a la región central de la pista.

Micrografía MEB. (a) y (b): micrografías a baja magnificación mostrando la superficie plana compactada y la zona no compactada con partículas sueltas. c) y d): detalles de a) y b) respectivamente mostrando la superficie plana compactada y las marcas de abrasión. e) detalles de a) en donde se muestran las partículas sueltas. f) detalle de b) mostrando las partículas sueltas y las pequeñas áreas compactadas.

#### 7.2.4.2 Análisis microestructural $DN_fZ_f$

En las muestras analizadas usando bolas de acero como contraparte a bajas magnificación (fig 7.9 a y b) se observa que ambas regiones de la pista analizada presentan una zona con una fina capa compactada y otra zona no compactada con partículas sueltas (igual que en  $DB_fZ_f$ ). A mayor aumento en las áreas planas compactadas se observan manchas en la superficie con marcas de abrasión (fig 9.c y d). La principal diferencia encontrada entre las dos regiones de la pista formada para estos cerámicos, se encuentra en la zona no compactada. Los detalles del borde de las áreas (fig 7.9 e) muestra una capa compacta y partículas sueltas en donde no se encontró el material original. En la región central de la pista, se observó grandes áreas del material original mostrando principalmente fractura transgranular (fig 7.9 f)

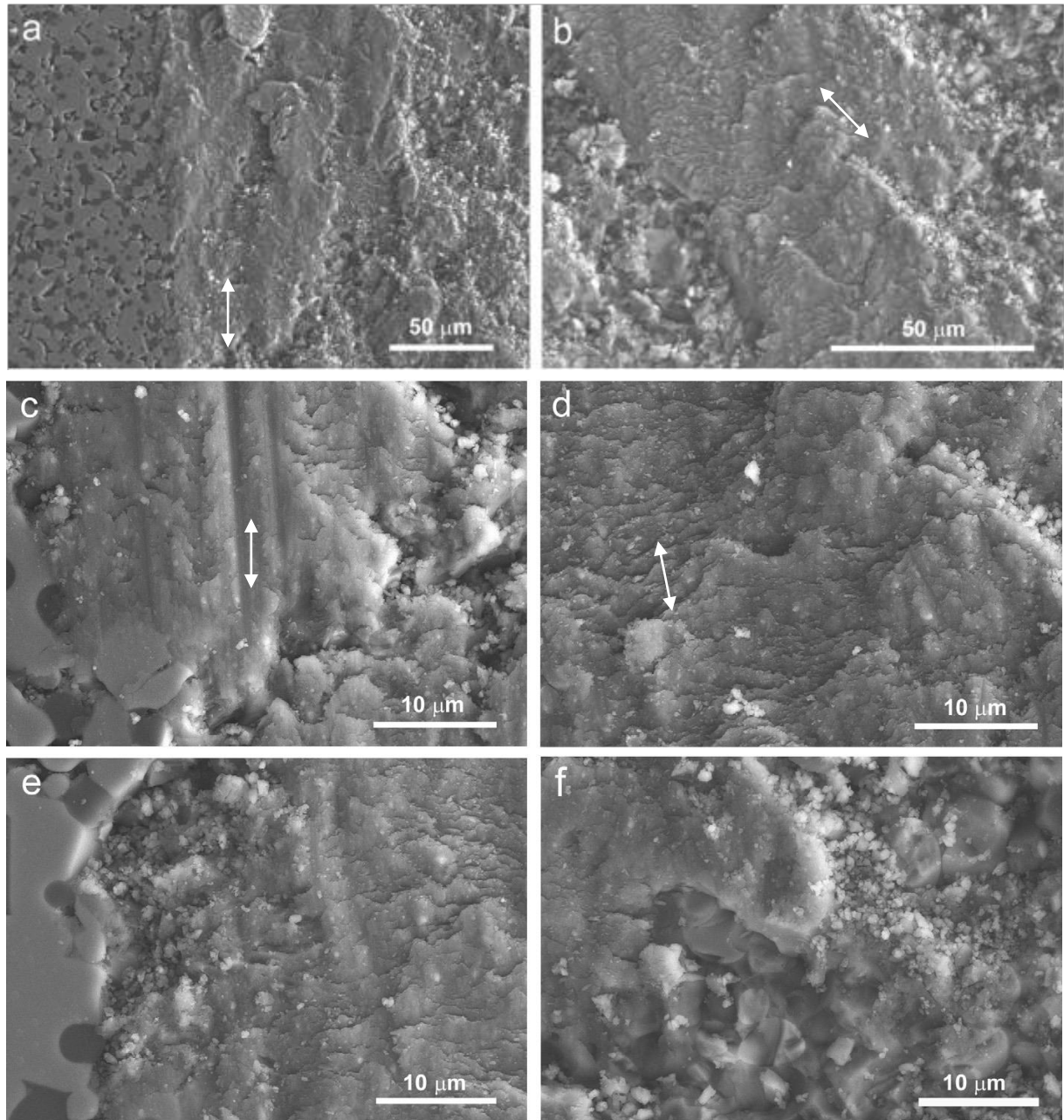
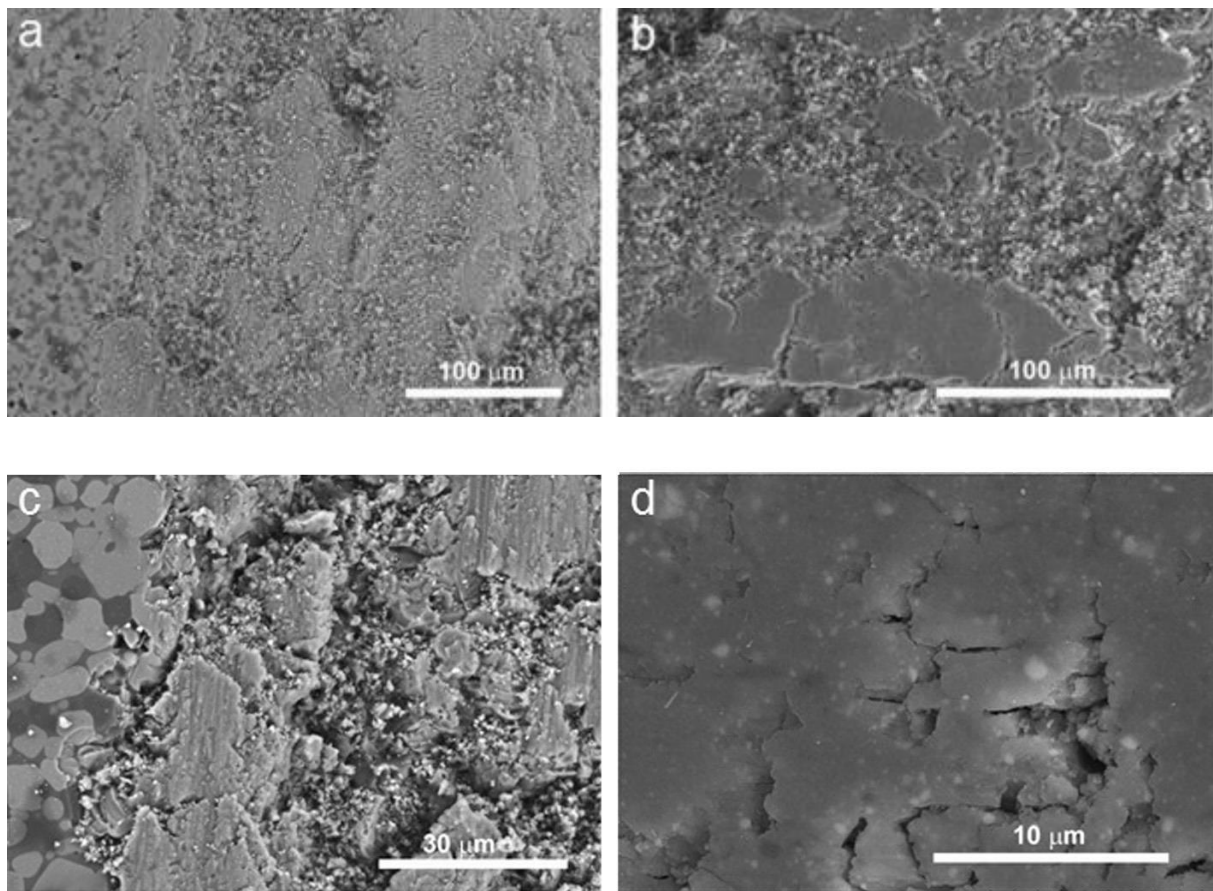


Fig. 7.9: Microestructura característica de la pista de desgaste de la muestra  $DN_fZ_f$  ensayada usando bolas de acero como contraparte. Micrografía MEB: Las flechas muestran la dirección del deslizamiento. (a), (b), (d), (e) y (f): A una velocidad de deslizamiento de  $0.1 \text{ ms}^{-1}$  (c): A una velocidad de deslizamiento de  $0.15 \text{ ms}^{-1}$ , (a), (c) y (e): Borde de la pista (región de transición), (b), (d) y (f): Región central de la pista. (a) y (b): Micrografía a baja magnificación. (c) detalle de (a) y (d) detalle de (b), Ambos muestran a un tercer cuerpo reaccionando con los granos originales. (e) detalle de (a), (f) detalle de (b) ambos mostrando la región de fractura y las partículas sueltas.

Para el ensayo en donde se utilizó bolas de  $ZrO_2$  como contraparte, las pistas de desgaste nuevamente muestran una zona con una superficie compactada y una zona no compactada con partículas sueltas (fig 7.10 a y b). En la superficie

compactada, la cual recubre la mayor cantidad de la pista también se puede observar fracturas perpendiculares a la dirección de desplazamiento y algunas marcas de abrasión (fig 7.10 c y d). En ambas regiones, se encontraron grandes zonas de pequeñas partículas ( $<1\mu\text{m}$ ) sueltas como así también pequeñas partículas esféricas.

Nuevamente los análisis semicuantitativos por EDS de las diferentes zonas analizadas mostraron que la cantidad relativa de los componentes del material en las diferentes zonas de las pistas de desgaste de la muestra ensayada usando ambos tipos de bolas ( $SiO_2 = 6-9\%$ ,  $MgO = 20-22\%$ ,  $CaO = 17-24\%$  y  $ZrO_2 = 55-59\%$ , todos P/P) fueron similar a los del material original. Sin embargo en las muestras en donde se utilizó bolas de acero como contraparte, se encontraron cantidades significativas de Fe (5-7 % P/P) y Cr (1- 1.5 % P/P) principalmente en las zonas compactadas fig 7.10 e y d).





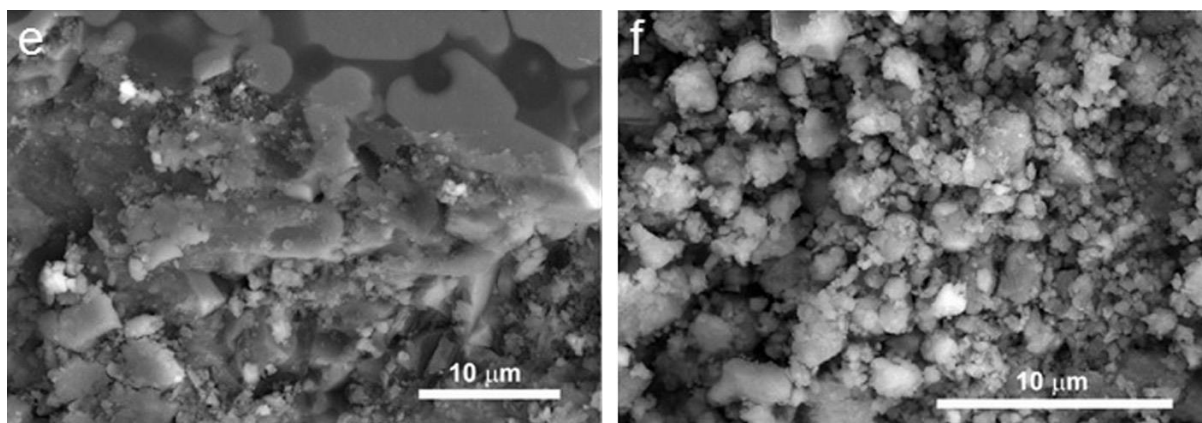


Fig. 7.10: Microestructura característica de la pista de desgaste del cerámico DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> usando bolas de ZrO<sub>2</sub> como contraparte.

Micrografía MEB: La dirección de deslizamiento es de abajo hacia arriba de las micrografías. (a) y (c) a una velocidad de deslizamiento de  $0.15 \text{ ms}^{-1}$ ; (b), (d), (e) y (f) a una velocidad de deslizamiento de  $0.1 \text{ ms}^{-1}$ . (a), (c) y (e) Borde de la pista (región de transición). (b), (d) y (f) Parte central de la pista. (a) y (b) Micrografía a baja magnificación. (c) Detalle de (a) y (d) detalle de (b), Ambos mostrando un tercer cuerpo parcial sin reaccionar con el material original. (e) Detalle de (c) mostrando la superficie de fractura con partículas sueltas. (f) Detalle de (b) mostrando la región de fractura rica en partículas sueltas.

### 7.3 Análisis de resultados

#### 7.3.1 Coeficiente de fricción (COF), desgaste específico (k), rugosidad y velocidad de deslizamiento para ambos cerámicos.

La comparación de los resultados de la figuras 7.3 a, b y c demostraron que los COF fueron más altos ( $\approx 0,8 - 0,9$ ) y más variables para las pruebas realizadas con acero. Cuando se usaron bolas de ZrO<sub>2</sub>, los COF obtenidos inicialmente son  $\approx 0,6-0,7$  y para DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> se reduce ligeramente hasta  $0,65$  con el aumento de la distancia de deslizamiento y permanece casi constante en  $0,7$  para DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>.

En el caso de contrapartes de ZrO<sub>2</sub>, los COF de ambos cerámicos resultan independientes de la velocidad de deslizamiento. Cuando se utilizaron bolas de acero, el COF resultante para DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> alcanzó rápidamente un valor constante de  $0,85$  para una velocidad de deslizamiento de  $0,15 \text{ m.s}^{-1}$ , mientras que el COF de DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> aumentó hasta  $0,8-0,9$  a  $500 \text{ m}$  de deslizamiento.

Se observa que el COF del cerámico depende de la rugosidad del material puesto que mayor rugosidad conduce a menor contacto entre las superficies y por ello el coeficiente de fricción inicialmente es menor.

En relación al desgaste específico de ambos materiales, la figura 7.2 muestra menores valores usando bolas de acero ( $5.2 - 11.2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  fig. 7.2 a) en tanto el desgaste específico por contacto con ZrO<sub>2</sub> varió entre  $5-10 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ . Además se observa que a altas velocidades de deslizamiento, el desgaste específico para DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> fue menor que el de DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>.

De modo que el desgaste específico así como los COF de los materiales de  $CaZrO_3$ -MgO medidos con bolas de  $ZrO_2$  están en el rango de los reportados para las otras cerámicas estructurales ensayadas con contrapartes de cerámica. En particular, los valores resultaron similares a los de  $ZrO_2$  estabilizada con  $Y_2O_3$  (COF  $\approx$  0,55–0,65, desgaste específico  $\approx$   $10^{-3}$ – $10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/Nm), usando bolas de  $ZrO_2$  y en condiciones experimentales similares (Kameo y col. 2003, Kern y col. 2015).

### 7.3.2 Comparación del análisis microestructural de los cerámicos $DB_fZ_f$ y $DN_fZ_f$

El análisis del aspecto macroscópico y de la microestructura de la superficie desgastada, llevado a cabo mediante microfotografías FE-MEB y EDS, permitió observar los cambios microestructurales que ocurrieron durante el desgaste. Para ello se observó, en forma separada, el detalle de 2 regiones: los bordes de las huellas (zona de transición) y la región central de las huellas (interior). A baja magnificación, se aprecia en las superficies desgastadas usando bolas de acero, la presencia de superficies planas compactadas y zonas con partículas de desgaste no compactadas. El estudio a mayor magnificación de las áreas planas reveló superficies fuertemente marcadas con huellas de abrasión.

La principal diferencia entre las dos regiones de la huella formada en las muestras se encontró en las zonas no compactadas. Detalles de las zonas de transición revelaron capas compactas y partículas de desgaste, en tanto que no se observó ningún material original. En la parte central de las huellas, se distinguen grandes áreas del material original mostrando principalmente fractura transgranular. Lo mismo ocurrió usando bolas de  $ZrO_2$ , pero en la superficie desgastada mediante bolas de acero, el análisis por EDS reveló además, Fe en las zonas compactadas.

En general, el desgaste severo de los cerámicos (desgaste específico hasta  $\approx 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/N.m) indica que presentan una resistencia al desgaste similar al de otras cerámicas en condiciones similares de contacto por deslizamiento con pares cerámica- cerámica y además se observó una mejora en la resistencia al desgaste por contacto con el acero.

Ambos casos corresponden al desgaste controlado por fractura frágil. El desgaste inicialmente está dominado por un mecanismo de abrasión-fractura y desprendimiento de partículas, independientemente de la naturaleza química de la contraparte. Como la mayor parte de las huellas de desgaste está constituida por capas compactadas con ranuras, sin observarse cavidades grandes en las mismas, correspondería a una etapa de desgaste suave.

La segunda etapa de desgaste depende de las características del tercer cuerpo formado, el cual está determinado por la afinidad química entre el material y la contraparte. Para las muestras ensayadas usando bolas de acero, las superficies fuertemente deformadas de las capas compactadas revelan el carácter dúctil del tercer cuerpo formado. Además, cantidades significativas de metal fueron transferidas desde las contrapartes de acero a la superficie desgastada. Teniendo

en cuenta estos hechos, el mecanismo de desgaste del material estudiado por contacto con bolas de acero puede describirse de la siguiente forma:

En las etapas iniciales ocurrieron fractura frágil y desprendimiento de partículas, debido a la nucleación y crecimiento de las microfisuras originadas por los esfuerzos cíclicos generados durante el ensayo de desgaste y aumento la rugosidad de la superficie. Esto conduciría a una disminución del coeficiente de fricción debido a la reducción de la superficie de contacto real pero el desgaste específico alcanzó un valor importante (figs. 7.4). A medida que el ensayo continua, el tamaño de las partículas fracturadas disminuye hasta el rango submicronico y ocurre la adherencia por reacción química directa entre el acero de la contraparte y los componentes de cerámica, tal como fue informado anteriormente para cerámicas de  $ZrO_2$  (Borrero-López y col. 2012, Baudín y col. 2014).

No obstante, el volumen desgastado en ensayos realizados utilizando bolas de  $ZrO_2$  fue significativamente mayor que para los realizados con contrapartes de acero. Sin embargo no hubo diferencias significativas entre los valores para las diferentes velocidades de deslizamiento.

Por otra parte, el ancho de la huella para el cerámico  $DN_fZ_f$  fue mayor que el correspondiente a los cerámicos  $DB_fZ_f$ . Las diferencias de ancho de huella entre ambas muestras, ensayadas con contrapartes de acero y con bolas de  $ZrO_2$  (fig.7.5 y 7.6) pueden explicarse a partir del módulo de Young y la dureza (Hv) de cada fase constituyente de la superficie del material. En el capítulo 6 (Booth y col. 2016) se estableció que la dureza del cerámico  $DB_fZ_f$  (7.8 GPa) es mayor que la del material  $DN_fZ_f$  (promedio 6.8 GPa). Además, el módulo de elasticidad “E” evaluado para  $DB_fZ_f$  (234 GPa) es mayor que el valor respectivo de E de la muestra  $DN_fZ_f$  (221 GPa). Conjuntamente con la resistencia a la fractura mayor de  $DB_fZ_f$  (148 MPa y 108 MPa, para  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$ , respectivamente) contribuyen a aumentar la resistencia superficial de  $DB_fZ_f$  en comparación con la del cerámico  $DN_fZ_f$ .

## 7.4 Conclusiones

- ✓ En condiciones severas de desgaste, tales como las mostradas en este capítulo, los coeficientes de fricción COF de los cerámicos resultaron mayores para los pares de cerámica-bolas de acero (0,8 – 0,9) que para los de cerámica-  $ZrO_2$  (0,6 – 0,7). Sin embargo, el volumen específico desgastado y la profundidad de las huellas de desgaste de los cerámicos fueron mayores usando bolas de  $ZrO_2$  ( $4,3-4,7 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ) que cuando se utiliza acero como contraparte ( $0,7 – 0,9 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ m}^{-1} \text{ N}^{-1}$ ) debido a los diferentes mecanismos de desgaste identificados.
- ✓ Cuando se utiliza  $ZrO_2$  como contraparte, las partículas fracturadas de los cerámicos forman capas densas que mostraron surcos de abrasión y varias

grietas. La fractura y el desprendimiento de estas capas condujeron a mayor desgaste de las superficies.

- ✓ Con bolas de acero como contraparte, la formación de partículas sueltas de desgaste (debris) resulta acompañada por la transferencia de cantidades significativas de acero a la superficie del cerámico. La capa adherida de un tercer cuerpo (cermet) a la superficie desgastada protege la muestra por lo que los valores del  $k$  específico son inferiores. En este caso, la capacidad del Fe, procedente de la contraparte, para entrar en solución sólida en  $ZrO_2$  (así como en MgO) se identifica como un factor determinante para la adherencia del tercer cuerpo formado.
- ✓ El contenido superior de impurezas y el mayor tamaño de grano del material  $DN_fZ_f$ , así como el módulo de elasticidad  $E$ , dureza y resistencia a la fractura bajos, son características principales que explican el aumento significativo del desgaste específico (volumen de material eliminado) de este material durante el ensayo de desgaste, sobre todo usando  $ZrO_2$ . Por el contrario, debido al tercer cuerpo (cermet) formado entre el par de acero-cerámica, la reacción de adherencia de la capa formada resulta mayor que usando el par de cerámica.

## ***CAPÍTULO 8***

## ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE CERÁMICOS DENSOS DE $CaZrO_3$ -MgO FRENTE AL ATAQUE POR CLINQUER DE CEMENTO

### 8.1 Introducción

En este capítulo se exponen los resultados de la evaluación de la resistencia frente a la corrosión por cemento fundido de los diferentes cerámicos de  $CaZrO_3$ -MgO-fase adicional, obtenidos en el capítulo 6. Conforme a lo allí desarrollado, los materiales densos (95 - 99% densidad teórica) con potencial uso como matriz refractaria en la zona de clinquerización de los hornos de cemento, se obtuvieron por sinterización reactiva de mezclas de dos dolomitas que poseen una diferencia muy marcada en su contenido de impurezas y una  $ZrO_2$  de grado analítico con tamaño de partícula submicrónico por sinterización a 1450°C-2h. Para ambos cerámicos se describieron y cuantificaron las fases presentes y sus propiedades (ver tablas 6.2 y 6.3).

En general, el material refractario que recubre los hornos de cemento debe ser capaz de soportar: el ataque químico por la acción de la carga del horno compuesta de material semi-fundido y los polvos en suspensión, las tensiones térmicas originadas por cambios notables de temperatura durante el calentamiento y enfriamiento del horno durante las paradas del mismo y las tensiones resultantes de las reacciones entre el refractario y los agentes atacantes. Entre ellas, una condición relevante del material es que pueda soportar el ataque por corrosión generado por los fundidos formados durante el proceso de clinquerización. Por otra parte, la conservación de estos hornos de cemento tiene una gran importancia desde el punto de vista económico por el elevado costo de su instalación y debido a que requieren especial atención por la gran cantidad de material a procesar y las elevadas temperaturas generadas en su interior.

Los refractarios de magnesia-cromo, han sido los más usados en las zonas más calientes del horno por sus propiedades, pero actualmente su uso está muy restringido ya que tienen el gran inconveniente que en presencia de óxidos alcalinos y la atmósfera oxidante que se genera en el interior del horno se pueden formar cromatos hexavalentes ( $CrO_3$ ,  $CrO_4^{2-}$  y  $Cr_2O_7^{2-}$ ) de carácter tóxico. El problema se agudiza al retirar dichos refractarios del horno, puesto que estos compuestos (cromatos) son solubles en agua y pueden contaminar las aguas freáticas con el consiguiente peligro para la población.

Todas estas condiciones han llevado a desarrollar nuevos materiales refractarios que posean las cualidades necesarias para cumplir con los requerimientos mencionados y que además estén libres de cromo. Los materiales de  $CaZrO_3$ -MgO, tal como los desarrollados en el capítulo 6, poseen las características que debe reunir un refractario para soportar el contacto con fundidos de silicatos cálcicos con elevadas relaciones CaO/SiO<sub>2</sub>, debido a su compatibilidad con los componentes del clinquer, alto punto de fusión y baja solubilidad en fundidos de silicatos cálcicos a

alta temperatura, por lo que es de esperar que presenten un buen comportamiento frente al ataque del clínquer de cemento.

## 8.2 Clínquer de cemento: definición, composición química, reacciones dentro del horno rotatorio

Los cementos se fabrican a partir de minerales calcáreos tales como caliza y arcillas (mezclas con distintas proporciones de caolín, cuarzo y feldespatos, fundamentalmente) que se encuentran en gran abundancia en la naturaleza. En ocasiones es necesario incorporar otros componentes para mejorar la composición química de las materias primas principales, siendo el más común el óxido de hierro aunque en la mayoría de los casos es una impureza de las arcillas. De esta manera, la mezcla de los distintos minerales forma el crudo de cemento cuya composición puede variar en un amplio rango. La composición química del crudo se define por el contenido en peso de los óxidos fundamentales, los cuales son: CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y por lo tanto la química del cemento puede ser estudiada y comprendida dentro del sistema cuaternario CaO - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dentro de las etapas que forman parte del proceso de producción de cemento, la transformación de las materias primas en clínquer por acción de la temperatura, es una de las más importantes. El clínquer es un producto intermedio en la elaboración de cemento y se lo puede definir como el producto obtenido por fusión incipiente de materiales arcillosos y calizas que contienen óxido de calcio, sílice, aluminio y hierro, en cantidades previamente calculadas.

En la tabla 8.1 se presentan las composiciones químicas de algunos cementos típicos.

Tabla 8.1: Composición química típicos de algunos cementos

Óxido	Cemento gris	Cemento blanco	Cemento Portland
CaO	58-67	60-70	60-70
SiO <sub>2</sub>	16-26	22-24	20-25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-8	8-11	4-8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-5	<0.5	1-5
Otros	2-4	2-4	2-4

Actualmente, el proceso de clínquerización se lleva a cabo en hornos rotatorios a temperaturas que oscilan entre 1400°C y 1500°C (Johansen 1977, Kakali y col. 1990). En esta etapa los óxidos constituyentes del crudo han reaccionado casi completamente formando las fases principales del cemento, las cuales son: silicato

tricálcico o alita ( $C_3S^1$ ), silicato dicálcico o larnita, ( $C_2S$ ), aluminato tricálcico ( $C_3A$ ), y ferroaluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ) (Pöllmann 2002).

### 8.3 Métodos de ensayos de corrosión por clínquer de cemento aplicados a los cerámicos formulados y sinterizados a 1450°C-2 h

Los cerámicos  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$  seleccionados como muestras para ensayar fueron los materiales sinterizados a 1450°C por presentar las mejores prestaciones (alto grado de densificación, fases completamente desarrolladas y las propiedades mecánicas adecuadas).

Los ensayos de corrosión se llevaron a cabo empleando el método de reacción en modo dinámico y estático, para esto, se confeccionaron cerámicos en forma de discos de 1 cm de diámetro y 3 mm de espesor aproximadamente obtenidos por reacción sinterización, luego los dos tipos de cerámicos refractarios formulados ( $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$ ) se pusieron en contacto con pequeños cilindros de cemento sobre sus superficies pulidas antes de realizar el ataque por corrosión por clínquer de cemento a 1450°C-2horas (figura 8.1).

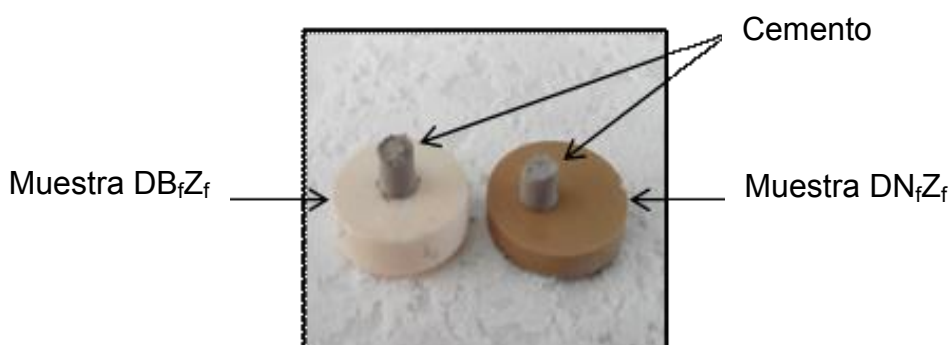


Fig. 8.1: Par cemento-cerámico para ambas mezclas antes de realizar los ensayos

El ensayo en modo dinámico consistió en colocar el par sustrato cerámico-cemento en un microscopio de calentamiento (horno tubular figura 8.2) a una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta alcanzar 1550°C sin tiempo de permanencia y luego enfriarlo a la misma velocidad. Durante el ciclo térmico se ajustaron las condiciones del equipo utilizado para que el mismo registre 1 foto por cada 10°C. Este ensayo también se le realizó a un tercer material de alúmina con el objetivo de comparar la evolución del ataque del cemento en los materiales propuestos frente al comportamiento extremo presenta este material debido a la incompatibilidad total que presenta la alúmina frente a las fases de silicatos presentes en el cemento.

<sup>1</sup> Se ha utilizado la nomenclatura usada habitualmente en la química de los cementos: C=CaO; S=SiO<sub>2</sub>; A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; C3S=3CaO·SiO<sub>2</sub>; C2S=2CaO·SiO<sub>2</sub>; C4AF=4 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>10</sub>.



El objetivo de este ensayo fue evaluar la temperatura de inicio de reacción entre el cemento y el sustrato y por otra parte determinar la temperatura de fusión del cemento en contacto con los diversos tipos de refractarios. Estos fenómenos también se evaluaron a través del cambio del ángulo de contacto con la temperatura, y de esta manera se obtuvo información sobre la interacción entre cemento y los cerámicos propuestos.

Por otra parte, se realizaron ensayos en modo estático a los dos materiales. El mismo se llevó a cabo en un horno eléctrico convencional (Termiber España), con rampa de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min hasta 1450°C y meseta de 2 h. Posteriormente a dicho ensayo, las muestras constituidas por el par sustrato/cemento fueron inmersas en una resina epoxi, cortadas en dirección perpendicular a la interface y pulidas, para luego analizarlas por MOLR (Microscopía óptica de luz reflejada) y MEB-EDS.

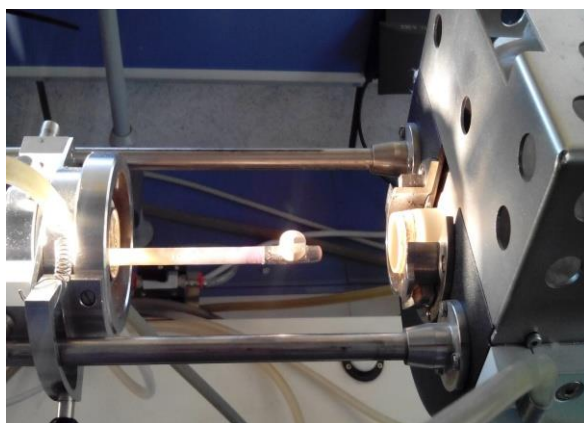


Fig. 8.2: Microscopía de calentamiento usado en el ensayo dinámico



Fig. 8.3: Horno convencional utilizado para el ensayo estático.

Para llevar a cabo ambos ensayos de corrosión se seleccionó un cemento Portland por su elevado consumo y por ser la base de morteros y hormigones para obra civil.

El análisis químico y mineralógico del cemento utilizado se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 8.2: Análisis mineralógico y químico del cemento Portland utilizado

Análisis químico	% peso
Pérdida por calcinación	0,28 (5,6)
CaO	66.06
SiO <sub>2</sub>	21.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.9
MgO	0.85
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1.5

Composición Mineralógica	
	Larnita (C <sub>2</sub> S)
	Alita(C <sub>3</sub> S)
	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (C <sub>3</sub> A)
	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (C <sub>4</sub> AF)

Las fases presentes en el cemento utilizado en el ensayo son: C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S y un líquido que contiene 54,8% de CaO, 22,7% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y SiO<sub>2</sub>.

La composición química de dicho cemento puede ser leída del sistema ternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la figura 8.4, dicha composición está cercana a la del punto invariante del subsistema cuaternario C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>S-C<sub>3</sub>A-C<sub>4</sub>AF del sistema cuaternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Swayze 1946, Pöllmann 2002).

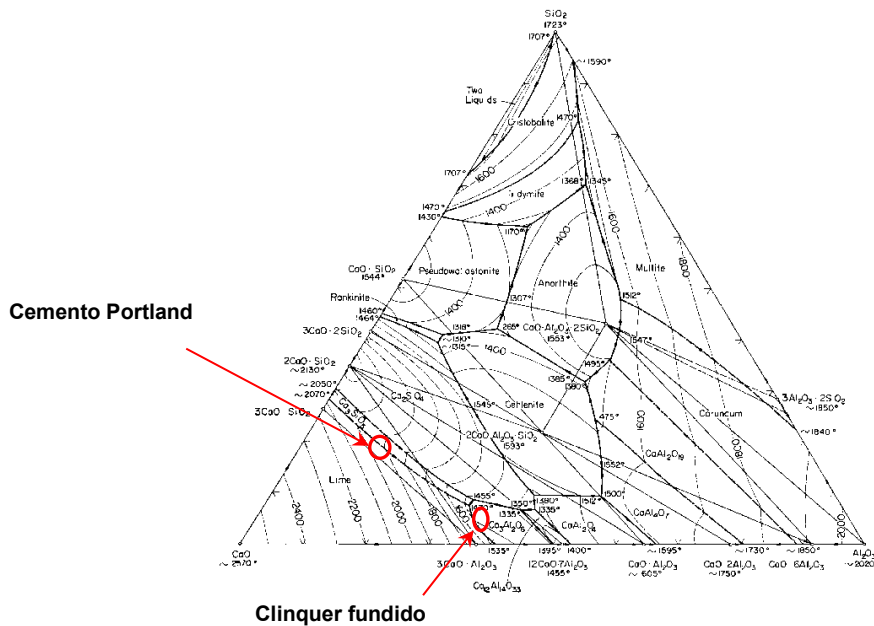


Fig. 8.4 : Sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (López Silos 2011) en donde se indica la composición del cemento portland típico y la fase líquida del clínquer.

#### 8.4. Ensayo dinámico.

Los resultados arrojados por la microscopia de calefacción de los sistemas: Alúmina-cemento,  $DB_fZ_f$ -cemento y  $DN_fZ_f$ -cemento analizados, quedan reflejados en la secuencia fotográfica desde la figura 8.5.1 hasta 8.5.15. Las mismas muestran el área del cemento sobre el sustrato a distintas temperaturas.

Para el conjunto alúmina-cemento (imágenes 8. 5.1, 8.5.4, 8.5.7 y 8. 5.13) el equipo registra el primer cambio considerable en el área del cemento a 1290°C y el inicio de fusión aproximadamente a 1490°C, finalmente puede observarse que a 1520°C (figura 8.5.13) el cemento está completamente fundido. Sin embargo para los cerámicos  $DB_fZ_f$  y  $DN_fZ_f$ , el equipo no registra variación significativa en el área del cemento depositado en ambos sustratos a 1550°C.

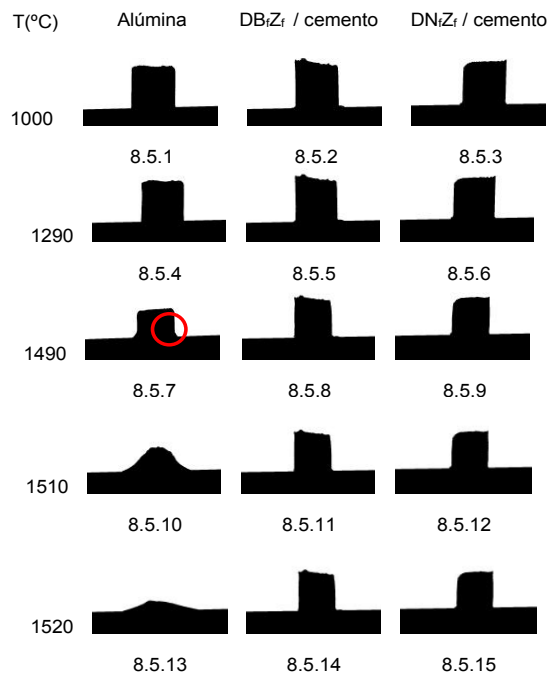


Fig. 8.5.1- 8.5.15: Secuencias fotográficas característica del ensayo dinámico realizado a los pares cemento/Alúmina, cemento/ $DB_fZ_f$  y cemento/ $DN_fZ_f$ .

Otra forma de representar el cambio en el área del cemento para los materiales propuestos queda expresado en las curvas de la figura 8.6 en donde se representa el cambio del área del cemento en función la temperatura, para cada par cerámico/cemento en cuestión. Nuevamente se observa que para los pares cemento/cerámicos propuestos, el cambio en el área es limitado, inclusive por encima de 1500°C, sin embargo en el caso del par que contiene a la alumina, el valor del área disminuye drásticamente a partir de 1290°C hasta 1490°C indicando que a esta temperatura el cemento ha colapsado completamente.

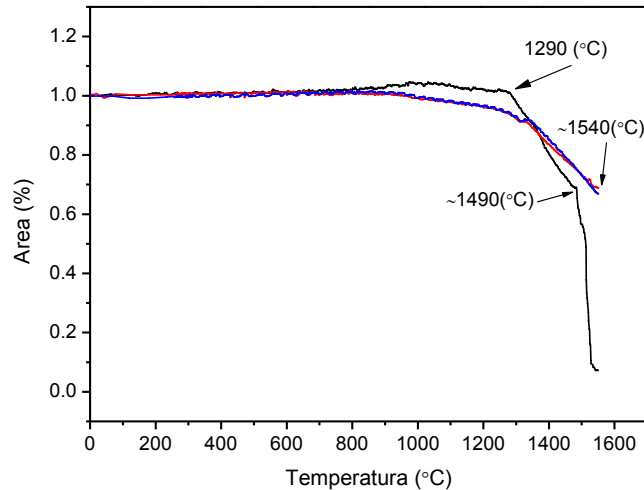


Fig. 8.6: Área del cemento en función de la temperatura; negro curva del área del cemento en el par cemento/ Alúmina, rojo: curva del área en el par, cemento/DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>, azul: curva del área en el par cemento/DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>.

En términos más específicos, la interacción del cemento con el cerámico puede explicarse a partir del cambio en el ángulo de contacto del cemento con el sustrato. Es bien conocido que la mojabilidad de un líquido sobre un sólido depende de las fuerzas intermoleculares de los materiales en contacto; las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido provocan que el líquido se extienda por la superficie, mientras que las cohesivas del líquido hacen que éste se abulte y tienda a evitarla.

El ángulo de contacto  $\theta$  es el ángulo que forma el líquido respecto a la superficie de contacto con el sólido, está determinado por la resultante de las fuerzas adhesivas y cohesivas. Como la tendencia de una gota a expandirse en una superficie plana aumenta con la disminución del ángulo de contacto, este ángulo proporciona una medida de la inversa de la mojabilidad, de esta manera un valor de  $\theta < 90^\circ$  indica que la mojabilidad es muy alta (figura 8.7 a) y el fluido se extenderá sobre la superficie, ángulos de contacto grandes ( $> 90^\circ$ ) significan que la mojabilidad es baja y el fluido disminuirá el contacto con la superficie, formando una gota compacta (figura 8.7 b).

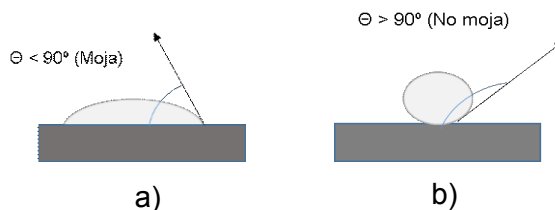


Fig.8.7: Representación del ángulo de contacto entre un sólido y un líquido indicando el grado de mojabilidad en función del valor que tome dicho ángulo; a):  $\theta < 90^\circ$  y b):  $\theta > 90^\circ$ .

Así, para los materiales cerámicos diseñados (DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> y DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>), las curvas representadas en la figura 8.8 muestran que el ángulo de contacto entre el cerámico

y cemento con el aumento de la temperatura se mantiene aproximadamente constante con  $\theta$  cercano a  $90^\circ$  (baja mojabilidad), esto indica la escasa o nula reacción entre los compuestos que componen el cemento y ambos cerámicos de  $CaZrO_3$ -MgO-c- $ZrO_2$ -fase adicional. No obstante todo lo contrario ocurrió para el par cemento alúmina en el que podemos distinguir cambio notorio en  $\theta$  ( $< 90$ ).

Por lo tanto, a pesar de las diferencias bien marcadas que poseen los dos tipos de cerámicos propuestos (principalmente por el distinto grado de SiO<sub>2</sub> de las dos dolomitas usadas), los mismos presentaron un buen comportamiento frente al ataque por clínquer en el ensayo dinámico realizado por microscopía de calefacción.

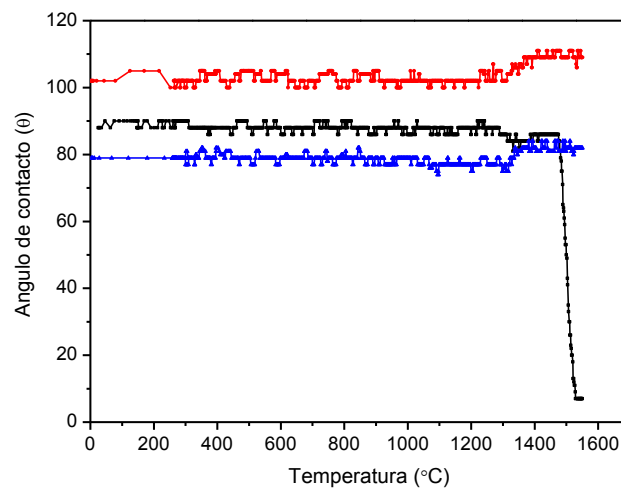


Fig. 8.8: Ángulo de mojado en función de la temperatura curva roja: par cemento/ $DN_fZ_f$ , curva azul: cemento/ $DB_fZ_f$ , curva negra: cemento/Alúmina.

De esta manera por microscopia de calentamiento, se pudo realizar una primera evaluación de la interacción que existe entre diversos sustratos y el cemento. Para estudiar la interacción con mayor detalle se realizó el estudio en modo estático.

### 8.5 Ensayo estático

El ensayo estático realizado mediante horno convencional y posteriormente su análisis por MOLR y MEB-EDS permitió realizar un estudio con mayor detalle de la zona de interacción cemento-sustrato.

Los ensayos fueron realizados a  $1450^\circ C$  por ser esta la temperatura a la cual trabajan los hornos en la zona de clínquerización (Johansen 1977, Neira 1985), la velocidad de calentamiento y tiempo de permanencia (interacción) fue de  $5^\circ/min$  y 2 h respectivamente.

### 8.5.1. Análisis macro estructural de la zona de reacción- par cemento/DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>

En la figura 8.9 se muestra del par cemento sustrato visto con lupa binocular, después del tratamiento térmico realizado a 1450°C durante 2 h.

La imagen obtenida por MOLR (figura.8.9) muestra el el aspecto general del par cemento/sustrato DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> después del ataque por cemento fundido, donde la zona de reacción se distingue en color marrón posiblemente causada por la difusión del hierro procedente del cemento fundido hacia el sustrato. En este caso, la profundidad de la zona de reacción fue de 2050  $\mu$ m.

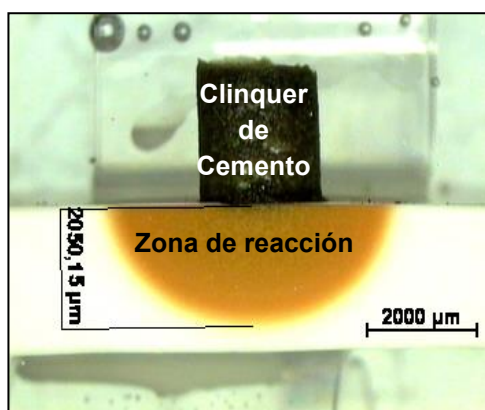


Fig. 8.9: Aspecto general obtenido mediante lupa binocular del par cemento/DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>.

### 8.5.2. Análisis por microscopia de barrido electrónico (MEB)

La figura 8.10 muestra la micrografía del par cemento/sustrato DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> después del calentamiento a 1450°C por 2 h obtenida por MEB a bajos aumentos (x300), en la que se distinguen 2 zonas bien definidas, la parte superior corresponde al clínquer de cemento, la inferior al sustrato DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> en estudio, y en el medio de ambas una grieta que divide las dos zonas.

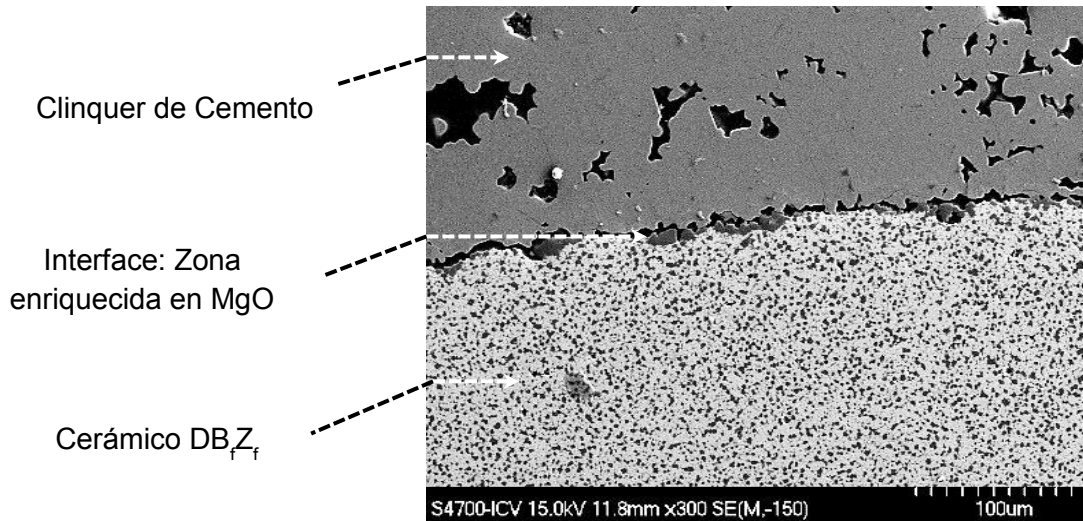


Fig. 8.10: Micrografía del par cemento/sustrato DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>14502h después del calentamiento a 1450°C 2h.

La figura 8.11 muestra la zona de interacción cemento/sustrato DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> a mayores aumentos en donde se presentan las composiciones (% p/p) de los óxidos del cemento y cerámico respectivamente según análisis previo.

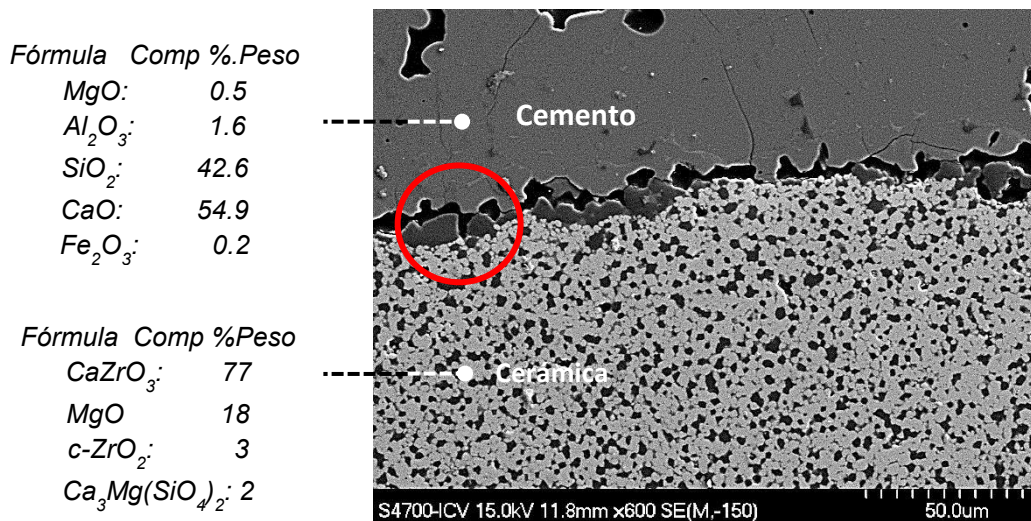


Fig. 8.11: MEB de la interfaz Cemento/sustrato (x600)

Se puede observar a lo largo de la línea de interface del lado del refractario, algunas zonas con granos redondeados de color oscuro de mayor tamaño (3-10 µm) que los que posee la microestructura del cerámico (indicado por un círculo rojo).

Con mayor detalle, un conjunto de estos granos de color oscuro se muestran en la figura 8.12. Los resultados del microanálisis por MEB-EDS de la zona de interacción de la figura. 8.12 (tabla 8.3, puntos 2, 3, 6) revelan que estos granos son de MgO

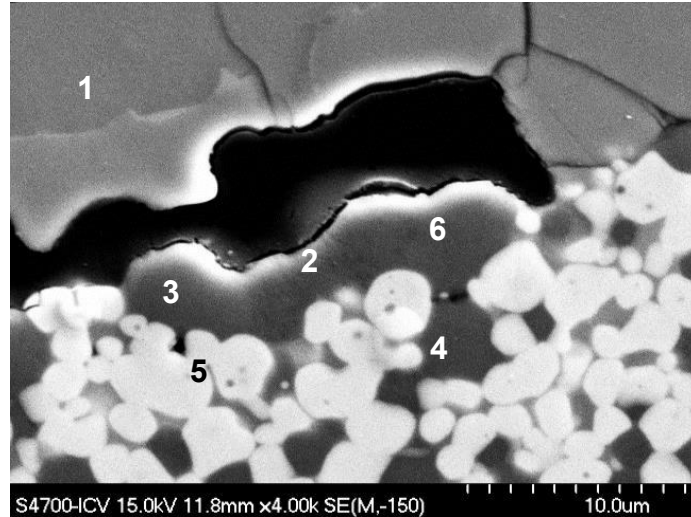


Fig. 8.12: Zona de interface a mayores aumentos (x4000)

En la tabla. 8.3 se muestra el porcentaje de los óxidos obtenidos por EDS en la zona de interface cerámico- cemento a 1450°C-2h.

Tabla 8.3: Análisis por EDS de los puntos indicados en la figura 8.12.

Puntos	Óxidos (% en peso)					
	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
1	0,6	1,6	42,7	54,9	0,3	-
2	99,8	-	-	0,2	-	-
3	99,7	-	-	0,3	-	-
4	99,5	-	-	-	-	0,5
5	0,6	-	-	28	-	71,5
6	99,3	-	-	0,3	0,4	-

### 8.6.1 Análisis macro de la zona de reacción en el par cemento/matriz DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>

Igualmente que en el caso anterior, la figura 8. 13 muestra el aspecto general del par Cemento/DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> analizado aplicando MOLR, después del tratamiento térmico realizado a 1450°C- 2 h. Nuevamente, en la zona de coloración marrón se reconoce la zona de reacción en la interface cemento/cerámico atribuida a la difusión del



hierro presente en el clínquer que difunde hacia el material. En este caso, la profundidad de la zona de reacción fue de 1412  $\mu\text{m}$ .

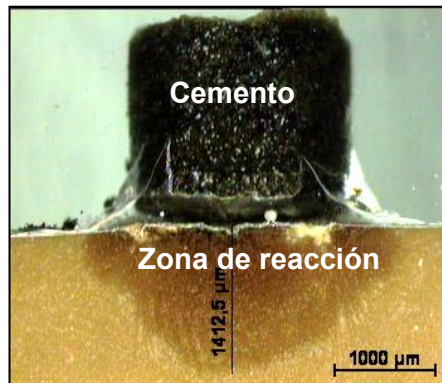


Fig. 8.13: Aspecto general obtenido mediante lupa binocular del par cemento/DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>.

### 8.6.2 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)

La figura 8.14 muestra el par cemento- sustrato DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>, después del calentamiento a 1450°C por 2h. En la micrografía se puede observar que las zonas no presentan contacto entre sí, se encuentran unidas por la resina epoxi (utilizada para acondicionar las piezas), esto puede deberse al bajo grado de reacción que existe entre ambos(cemento-sustrato) pero también hay que tener en cuenta que durante la etapa de enfriamiento existen contracciones muy diferentes entre el par cemento/cerámico debido a los diferentes coeficientes de dilatación térmica que presentan, esto traería como consecuencia la separación de los mismos entre sí. Por lo tanto se estudiaron ambas zonas para evaluar el grado de difusión que existió.

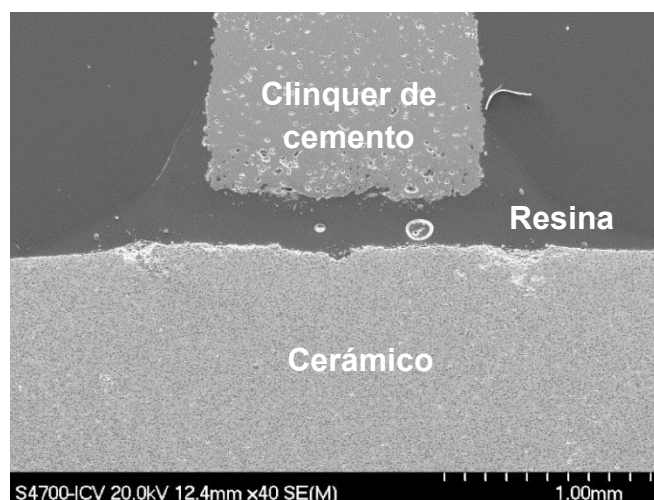


Fig: 8.14: MEB de la interface cemento- sustrato DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> (x40).

*Análisis por MEB-EDS en la zona del cerámico DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>.*

Para esta muestra el comportamiento observado resulta ser muy similar al descrito anteriormente. La fig 8.15 muestra nuevamente la formación de granos de MgO de gran tamaño a lo largo de la interfaz clínquer/sustrato, los mismos difieren de los encontrados en el par cemento/DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> principalmente en el mayor tamaño que presentan, esto puede entenderse posiblemente por la sinterización en fase líquida que se presenta en la microestructura del cerámico DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> permitiendo así tamaños de granos mayores, debido al mayor contenido de impurezas que presenta la dolomita DN ya se mencionado en los apartados anteriores.

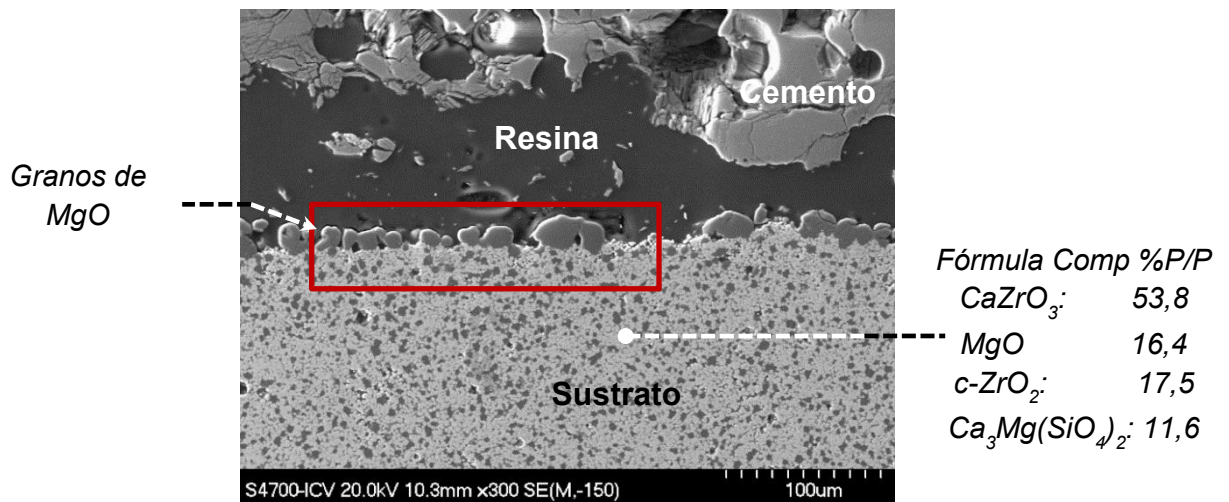


Fig. 8.15: Interfase cemento-sustrato DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub>.

La figura 8.16 muestra el grano de MgO de gran tamaño a mayor magnificación. Los microanálisis por MEB-EDS se realizaron en ambas zonas de interacción entre el cerámico DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> y el cemento. En la la figura 8.17 se encuentran los puntos tomados para dicho análisis en la zona del cerámico. Los resultados del análisis por EDS se muestran en las tabla 8.4

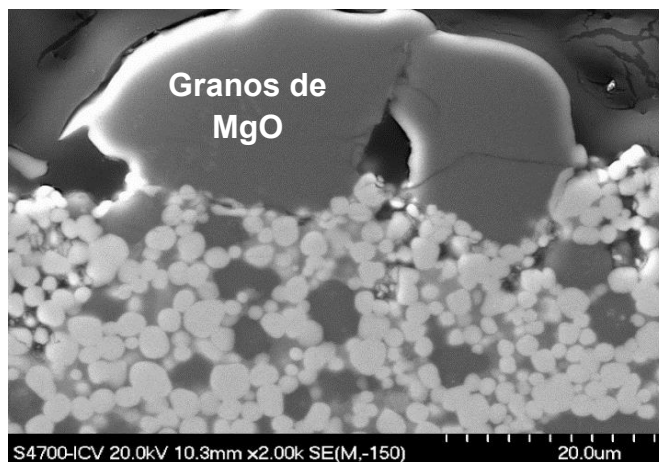


Fig. 8.16: Granos de MgO de gran tamaño en la interface

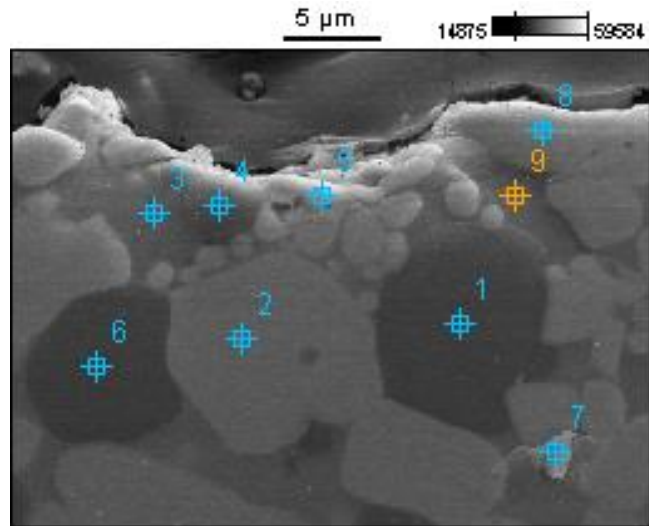


Fig.8.17: Microestructura del cerámico DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> con los puntos tomados para el análisis EDS en la zona de interface.

Tabla 8.5: Resultado de los microanálisis FE-SEM-EDS para el par cemento/ DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> a 1450°C.

Puntos	Fase	Óxidos (% en peso )					
		MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
1	MgO	99,0	0,3			0,7	
2	CaZrO <sub>3</sub>	0,5			27,2		72,3
3	Fundido	0,8	1,0	44,2	52,0	0,2	1,8
4	MgO	99,2				0,8	
5	CaZrO <sub>3</sub>		0,3	0,2	27,6	0,6	71,3
6	MgO	99,1				0,9	
7	CSZ			10,1	34,7		55,3
8	CaZrO <sub>3</sub>	0,5		0,0	27,0		72,5
9	Fundido	2,2	1,1	45,6	50,8	0,4	

#### *Análisis por MEB-EDS en la zona del clínquer de cemento*

La zona del clínquer de cemento, junto con los puntos tomados para el análisis EDS y los espectros característicos del mismo, se muestran en la figura 8.18. En el clínquer se observa una zona de color gris intermedio presente en mayor cantidad (punto 3); inmersa en ella se distingue una segunda fase de forma alargada y color gris claro lo que sugiere que son zonas enriquecidas en hierro indicando la presencia de C<sub>4</sub>AF (ferroaluminato tetracalcico) y fases líquidas (puntos 1 y 2)

Los resultados del análisis EDS en los puntos 1, 2 y 3 se muestran en la tabla 8.6 donde podemos ver que los puntos 1 y 2 poseen un porcentaje considerable de CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, compatible con C<sub>4</sub>AF (fases minoritarias características del cemento) no obstante el punto 3 (zona gris intermedia) se diferencia principalmente en el elevado porcentaje de CaO y SiO<sub>2</sub> y el bajo contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compatible con

alita ( $C_3S$ ), siendo esta última una de las fases principales que componen el cemento.

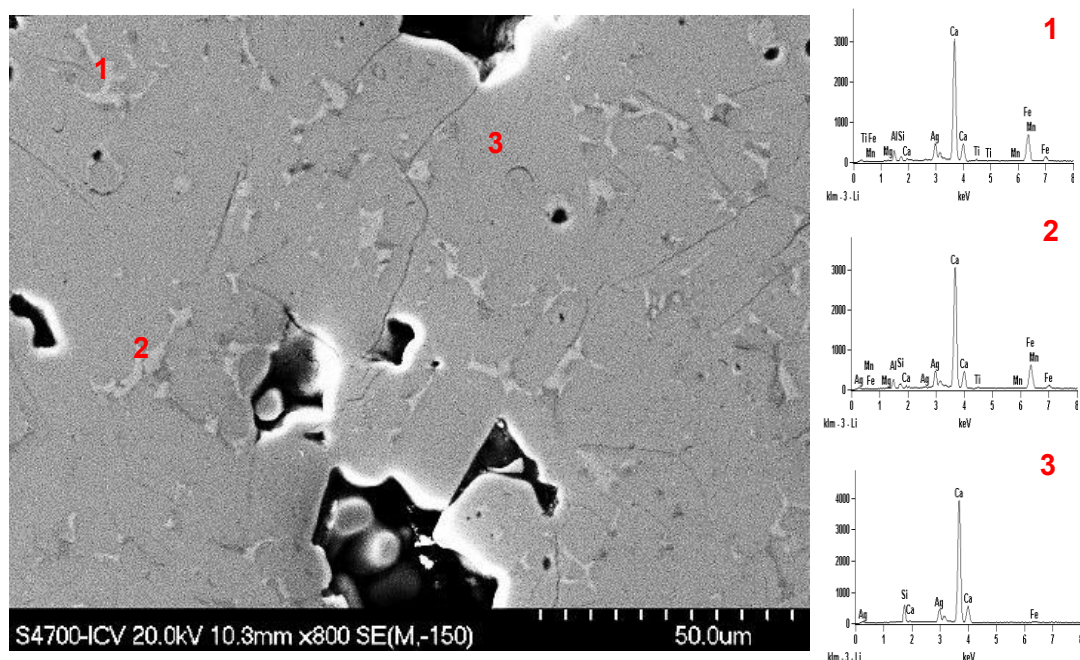


Fig. 8.18: Micrografía del cemento fundido junto con los análisis EDS realizados en las diferente regiones. Puntos 1 y 2: Zonas rica en CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 8.6: Resultado de los microanálisis FE-MEB-EDS en el cemento.

Puntos		Óxidos (% en peso)						
		MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	C <sub>4</sub> AF	2.5	14.4	4.7	48.5	1.7	0.3	27.9
2	C <sub>4</sub> AF	2.6	12.6	5.9	50.4	2.1	0.5	25.9
3	halita			21.3	77.1			1.6
Composición típica de halita C <sub>3</sub> S				25.2	71.6			

### 8.7 Discusión: Interacción de los cerámicos DB<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> y DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> con el clínquer de cemento.

En el ataque del clínquer de cemento a los sustratos refractarios se pueden distinguir tres estadios (Rodríguez-Galicia y col. 2007):

- ✓ Difusión de las fases líquidas, en el caso en estudio silicatos cálcicos hacia el refractario a través de los poros y bordes de grano.
- ✓ Difusión de componentes del refractario hacia el clínquer.
- ✓ Reacción de los sustratos refractarios con los elementos que se están difundiendo.

Los resultados obtenidos indican que durante el proceso de corrosión, como en toda reacción entre un sólido y un fundido, tienen lugar procesos de difusión de la fase líquida rica en silicatos cálcicos del clínquer, a través de los poros y bordes de grano de los sustratos cerámicos, seguidos de procesos de reacción química entre los componentes mayoritarios del clínquer Ca, Si, Fe, Mg y el sustrato refractario (Zr, Si, Mg, Ca). Esta afirmación está apoyada en los microanálisis realizados en la interfaz clínquer/sustrato cerámico (figuras. 8.14 y 8.17). En los dos tipos de materiales estudiados se detecta la formación de una lámina de reacción en la interfaz con el clínquer fundido formada por granos de MgO(s-s).

Serena y col. han estudiado el comportamiento de materiales de 80 % MgO-20% CaZrO<sub>3</sub>, con una composición químicamente similar a los cerámicos estudiados en esta tesis frente a la corrosión por clínquer de cemento portland a 1500 °C por 1min y 3h (Serena y col. 2009). Así, establecieron que en el inicio del proceso de corrosión se puede distinguir una capa de clínquer adherida al sustrato en la interface entre el cerámico y el clínquer, debido a que la línea de fractura (provocada por las diferencias entre el coeficiente de expansión de las distintas fases durante el enfriamiento) se desarrolló en la zona del clínquer. Al finalizar el proceso, esa capa no se detecta porque la línea de fractura aparece sobre la interfaz cemento/cerámico y separa el clínquer del cerámico.

En las muestras estudiadas se observa la formación de una barrera de granos oscuros de MgO con un tamaño de grano mayor al de los cerámicos de partida que según los microanálisis por MEB-EDS corresponde a la solución sólida de hierro en la periclasa ( $Mg_{1-x}Fe_xO$ , tablas 8.4 y 8.5). El aumento de tamaño de los granos de periclasa se atribuye a la reacción  $MgO + FeO \rightarrow Mg_{1-x}Fe_xO$ . Dicho crecimiento de estos granos de MgO fue más notorio en el sustrato DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> (con granos de mayor tamaño) para el cual el espesor de la zona de reacción (en coloración marrón) fue menor que el correspondiente al cerámico con microestructura más fina.

Por otro lado el estudio por MEB-EDS de las muestras demuestra que el CaZrO<sub>3</sub> se disuelve más que el MgO en la fase líquida del clínquer en las condiciones ensayadas.

De esta manera, la presencia de pequeñas cantidades ZrO<sub>2</sub> en la fase líquida aumenta su viscosidad, y dificulta la penetración del fundido a través de poros y bordes de grano por lo que mejora el comportamiento del material (Serena y col. 2009).

Además, los resultados previos evidencian que la microestructura de los cerámicos ejercen una influencia importante en la resistencia a la corrosión. Se observó para cerámicos con alta densidad (98%) y composición semejante que una microestructura fina (granos pequeños) facilita la disolución de los componentes y la penetración del fundido en el cerámico que aceleran el proceso de corrosión y aumenta el espesor de la zona de reacción.

En el ensayo de corrosión llevado a cabo en ambos cerámicos a  $1450^\circ\text{C}$  durante 2 horas, queda expuesto de manera indiscutible que en la interfaz cerámico-clinquer, se forma una lámina de granos de  $\text{MgO}$  con un tamaño de aprox  $5\ \mu\text{m}$  para  $\text{DB}_f\text{Z}_f$  y  $\sim 15\ \mu\text{m}$  para  $\text{DN}_f\text{Z}_f$  que reaccionan con el hierro procedente del clinquer por lo que pueden actuar como una barrera frente al avance del fundido.

## 8.8 Conclusiones parciales

- ✓ La combinación del ensayo dinámico y estático junto con el análisis macro y microestructural de los diversos pares cemento-cerámicos estudiados permitieron evaluar el comportamiento de los cerámicos diseñados frente al clínquer de cemento fundido.
- ✓ El ensayo dinámico proporcionó una visión del grado de reacción entre el clínquer y el sustrato dando una perspectiva general del ataque y el ensayo estático nos permitió observar el resultado final del ataque.
- ✓ Los materiales densos basados en  $CaZrO_3$ -MgO presentaron un buen comportamiento frente al ataque por clínquer de cemento.
- ✓ Se determinó que la zona de interacción entre la matriz y el clínquer quedó restringida a una región muy limitada del sustrato,
- ✓ No se detectaron grietas en el interior del cerámico, ni cambios de volumen apreciables, que pudieran causar la degradación del material.
- ✓ En los diferentes sustratos, la composición de la zona de disolución próxima a la interface mencionada por varios autores no se pudo determinar claramente, por MEB-EDS, sólo se pudo apreciar una lamina discontinua de granos de MgO de mayor tamaño que el del material original.
- ✓ El crecimiento de los granos de MgO fue más acentuado en el sustrato DN<sub>f</sub>Z<sub>f</sub> (cerámico con granos de mayor tamaño) para el cual el espesor de la zona de reacción (en coloración marrón) fue menor que el correspondiente al cerámico con microestructura más fina.

## ***CAPÍTULO 9***



## CONCLUSIONES FINALES DE LA TESIS

### 9.1 Procesamiento y caracterización. Resumen

Se desarrollaron y estudiaron cerámicos refractarios de  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ -fase adicional a partir de dos Dolomitas argentinas (minerales naturales) y dos variedades de  $\text{m-ZrO}_2$ , con posible aplicación como refractarios para hornos de cemento como así también en procesos siderúrgicos en contacto con escorias. Para ello fue necesario establecer las condiciones de procesamiento adecuadas para su preparación y evaluar las propiedades mecánicas, la resistencia al desgaste y el comportamiento frente al ataque por clínquer de cemento fundido. Los materiales se procesaron por la ruta convencional por vía seca que comprende etapas de molienda, prensado y reacción- sinterización a alta temperatura. El empleo de una materia prima mineral como es la dolomita, que presenta una composición variable según su origen, permitió determinar el efecto de las impurezas presentes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , alcalinos, etc.) en las características, propiedades y comportamientos de los cerámicos obtenidos.

A partir de los diagramas de equilibrio de fases se dedujeron las principales fases en equilibrio y las secundarias que podrían formarse según las temperaturas de sinterización. Considerando sólo los componentes mayoritarios, inicialmente se utilizó el sistema ternario ( $\text{ZrO}_2\text{-CaO-MgO}$ ) y luego debido a que la sílice es la mayor impureza en ambas dolomitas, se consideró el sistema cuaternario  $\text{ZrO}_2\text{-CaO-MgO-SiO}_2$  para la discusión y análisis de la posible formación de fases líquidas a partir de los puntos peritecticos y eutécticos compatibles con el sistema en estudio.

Dicho estudio en detalle de las composiciones a partir de los diagramas de fase permitió establecer diferencias notables entre las mezclas formuladas con DB y DN, la diferencia radica en que ambas mezclas presentan campos de cristalización diferente correspondiendo el campo de cristalización de  $\text{MgO}$  para la mezcla más pura (con DB) y el de  $\text{ZrO}_2$  para la mezcla más impura (con DN), esto hace que los cerámicos presenten diferentes fases sólidas después del tratamiento térmico. Además, la composición y la cantidad de líquido (de bajos punto de fusión) que se forman en estos materiales con un mínimo contenido de impurezas son diferentes trayendo como consecuencia la limitación en el uso potencial de estos cerámicos.

De esta manera queda evidenciado que la predicción de las fases existentes para un sistema en equilibrio realizado a partir de los diagramas de fases, fue completamente coincidente con las fases obtenidas experimentalmente determinadas por DRX y cuantificadas a partir del método de Rietveld, demostrándose una vez más la potencialidad del empleo de los diagramas de equilibrio.

### 9. 2. Sistema $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2\text{-ZrO}_2$ electrofundida

✓ Por reacción sinterización de formulaciones equimolares de dolomita y  $\text{ZrO}_2$  electrofundida, se obtuvieron materiales basados en  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ . La cuantificación

de las fases cristalinas indicó que la reacción se completó a temperaturas  $> 1500\text{ }^\circ\text{C}$ , detectándose  $m\text{-}ZrO_2$  y CaO residual a  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ .

- ✓ En ambos materiales, el contenido de fases principales así como la presencia de fases secundarias presentó diferencias muy marcadas. El mayor contenido de impurezas de la dolomita de Neuquen favoreció notablemente la transformación a  $c\text{-}ZrO_2$  y a merwinita ( $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ ) en este material.
- ✓ El análisis por MEB-EDS de ambos tipos de cerámicos aún los sinterizados a  $1600^\circ\text{C}$  reveló una microestructura porosa, heterogénea, con aglomeraciones de granos y gran número de grietas. El mayor grado de densificación para el cerámico con Dolomita Neuquen, se explica por la sinterización en presencia de fase líquida. La presencia de impureza en la dolomita y en  $ZrO_2$  electrofundida conduce a la formación de compuestos de bajo punto de fusión (silicatos de Ca, Mg, Fe) y de fase líquida a elevada temperatura.
- ✓ Los cerámicos más densificados producidos con la dolomita Neuquen sinterizados a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , exhibieron módulo de elasticidad E (dinámico) y en particular, el módulo de ruptura MOR ( $\sim 10\text{ GPa}$ ) bajos, y menores que los de otros refractarios  $CaZrO_3\text{-}MgO$  con 20% de porosidad que es la típica en este tipo de refractarios.
- ✓ Los materiales resultantes empleando la Dolomita Bs As, presentaron el inconveniente de una elevada susceptibilidad a la hidratación que limitaría su aplicación.

### 9. 3. Sistema Dolomita - $ZrO_2$ pura (baja molienda)

Los cerámicos elaborados a partir de estas composiciones sustancialmente más finas que las anteriores con  $m\text{-}ZrO_2$  de elevada pureza resultaron mayoritariamente constituidos de  $CaZrO_3$  y MgO. Como fases secundarias se detectaron  $c\text{-}ZrO_2$  así como merwinita  $Ca_3Mg(SiO_4)_2$  y monticelita:  $CaMgSiO_4$ , en una proporción comparativamente mayor en los cerámicos con DN que en DB, asociada al importante contenido de impurezas en la dolomita DN.

- ✓ Una escasa formación de silicato di cálcico ( $Ca_2SiO_4$ ) sólo se encontró en el cerámico con DN. Debido a un empaquetamiento inicial de partículas más eficiente, los cerámicos obtenidos con DB presentaron una contracción máxima de 7 % a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  en tanto que fue de 15 % para DN. La densidad fue mayor que la de los materiales elaborados con  $ZrO_2$  electrofundida.
- ✓ Ambos cerámicos presentan una moderada mejora en el grado de densificación a más bajas temperaturas pero persiste una microestructura porosa

consistente con una porosidad del 14 y 20% a 1500 °C y una distribución heterogénea de fases en forma de aglomerados.

- ✓ El incremento en la densificación resultó más notorio empleando DN puesto que la presencia de impurezas propicia la formación de fase líquida a elevada temperatura con lo que se consigue la densificación de estos cerámicos a temperatura de sinterizado más baja.
- ✓ Los módulos de elasticidad para ambas series ( $DB_gZ_f$  y  $DN_gZ_f$ ) presentaron valores similares a elevadas temperaturas, y en ambos casos el ajuste con el modelo propuesto fue discreto.
- ✓ El cerámico empleando DB presentó bajos MOR a 1450°C (~9 MPa) pero se incrementó fuertemente hasta ~90 MPa a 1600 °C. Para DN el MOR alcanzado fue relativamente mayor a 1400°C (~60 MPa) y aumentó hasta 80 MPa a 1500°C probablemente por la presencia de fase vítrea localizada en el borde de granos.
- ✓ Así la sustitución de la m-ZrO<sub>2</sub> electrofundida por la m-ZrO<sub>2</sub> de elevada pureza y de tamaño submicrónico fue beneficioso pero la porosidad mínima aceptable se alcanzó a temperaturas elevadas, y se aproximó a la de refractarios estructurales con altas prestaciones.

#### 9. 4. Sistema Dolomita- Zirconia pura (alta molienda)

Se procedió a modificar el procesamiento incluyendo una etapa de molienda intensiva para controlar el tamaño de partícula de la mezcla de partida, con el objetivo de conseguir cerámicos con alta densidad como la requerida para una matriz de un refractario de MgO-CaZrO<sub>3</sub> con potencial uso en los hornos usados en la industria del cemento y como refractario básico en la industria del acero. El procesamiento que incluyó una etapa previa de molienda por atrición de las materias primas, y subsecuente prensado uniaxial. El diseño y la aplicación de un ciclo térmico optimizado basado en la hipótesis de sinterización a velocidad de contracción constante propicio la densificación completa de los cerámicos.

- ✓ El material obtenido con DB se compone mayoritariamente de dos fases CaZrO<sub>3</sub> y MgO, con baja proporción (~5.7% en peso) de c-ZrO<sub>2</sub> y Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a 1450 °C. Por otro lado, el material con DN está constituido de 54% de CaZrO<sub>3</sub> y ~16% de MgO acompañados de 17% de c-ZrO<sub>2</sub> y 11% de Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.
- ✓ El cerámico con DB posee una microestructura, densa y uniforme que consiste de una matriz fina de CaZrO<sub>3</sub> con MgO y fases adicionales dispersas. Microestructuralmente el cerámico con DN se caracteriza por un mayor tamaño de grano y presencia de fase vítrea en regiones localizadas y borde grano debida a la sílice y óxidos provenientes de impurezas. Esta fase amorfa presente (~ 4 - 10 %) podría contener Zr. El contenido de Zr ejerce una influencia significativa en el aumento de la viscosidad del líquido y en la precipitación de partículas de ZrO<sub>2</sub> en borde de granos durante el enfriamiento.

- ✓ La dureza Vickers (Hv) fue 8.5-9 GPa para DB, superior a la de los cerámicos DN (6-7.5 GPa), estos valores se corresponden con lo esperado por la composición de los cerámicos y la regla de las fases.
- ✓ La evaluación de resistencia mecánica por compresión diametral evidenció que los materiales obtenidos a partir de la dolomita más pura (DB) fueron más resistentes ( $\sigma_0 = 148$ ,  $m = 6,6$ ) que los correspondientes a DN (108 MPa,  $m = 7,8$ ).
- ✓ Los materiales con DN podrían presentar mayor desarrollo de fase líquida con mayor deformación a baja temperatura restringiendo su uso como posible material estructural (1400°C). La menor cantidad de fase líquida formada en el cerámico con DB presentaría la mayor temperatura de fusión y mayor viscosidad, por lo tanto podría proponerse para aplicaciones estructurales hasta temperaturas cercanas a 1500°C.

## 9. 5. Desgaste de los materiales

- ✓ Los ensayos de desgaste de los cerámicos completamente densificados realizados en condiciones severas tales como las utilizadas, indican que los coeficientes de fricción COF resultaron mayores para los pares de cerámica-bolas de acero (0,8 – 0,9) que para los de cerámica-  $ZrO_2$  (0,6 – 0,7). Sin embargo, el volumen específico desgastado y la profundidad de las huellas de desgaste en los dos cerámicos estudiados fueron mayores usando bolas de  $ZrO_2$  que cuando se utiliza acero como contraparte debido a los diferentes mecanismos de desgaste identificados.
- ✓ Cuando se utiliza  $ZrO_2$  como contraparte como elemento de desgaste, las partículas fracturadas de los cerámicos forman capas densas que mostraron surcos de abrasión y varias grietas. La fractura y el desprendimiento de estas capas condujeron a mayor desgaste de las superficies.
- ✓ Con bolas de acero como contraparte, la formación de partículas de desgaste (debris) resulta acompañada por la transferencia de cantidades significativas de acero a la superficie del cerámico. La capa adherida de un tercer cuerpo (Cermet) a la superficie desgastada protege la muestra por lo que los valores específicos son inferiores. En este caso, la capacidad del Fe, procedente de la contraparte, para entrar en solución sólida con  $ZrO_2$  (así como en MgO) se identifica como un factor determinante para la adherencia del tercer cuerpo formado.
- ✓ El contenido superior de impurezas y el mayor tamaño de grano del material empleando DN, así como los módulos de Young, dureza y resistencia a la fractura bajos, determinan un aumento significativo del desgaste específico (volumen de material eliminado) de este cerámico durante el ensayo de desgaste, sobre todo usando  $ZrO_2$ . Por el contrario, debido al tercer cuerpo (cermet) formado entre el par

de cerámica-acero, la reacción de adherencia de la capa formada resulta mayor que usando contrapartes de  $ZrO_2$ .

## 9. 6. Corrosión por Clinquer de los materiales

✓ La combinación de los ensayos dinámico y estático de resistencia a la corrosión por clinquer de cemento junto con el análisis macro y microestructural del par cemento-cerámico fue adecuado para evaluar la resistencia al ataque por clinquer fundido de los cerámicos densos. El ensayo dinámico proporcionó una visión del grado de reacción entre el clinquer y el sustrato dando una perspectiva general del ataque y el ensayo estático nos permitió observar el resultado final del ataque.

✓ Ambos tipos de ensayos demuestran que los materiales de  $CaZrO_3$ -MgO-c- $ZrO_2$ -fase adicional, obtenidos en este estudio presentaron un muy buen comportamiento frente al ataque por clinquer de cemento.

✓ La zona de interacción entre la matriz y el clinquer quedó restringida a una región muy limitada del sustrato cerámico indicando que la reacción fue escasa o nula entre los compuestos que componen al cemento y ambos cerámicos. No se detectaron grietas en el interior del cerámico, ni cambios de volumen apreciables, que pudieran causar la degradación del material.

✓ En los diferentes cerámicos ensayados, la composición de la zona de disolución próxima a la interface, no se pudo determinar claramente. Sin embargo, el análisis por MEB-EDS permitió distinguir una barrera discontinua de granos de MgO de mayor tamaño que los presentes en el material original, El crecimiento de estos granos de MgO fue más acentuado en los cerámicos  $DN_fZ_f$  (con granos de mayor tamaño) donde el espesor de la zona de reacción (coloreada de marrón) fue menor que el determinado en el cerámico  $DB_fZ_f$  cuya microestructura fue más fina.

### Corolario

Las dolomitas estudiadas presentan un muy buen potencial para ser empleadas como cerámicos refractarios de aplicación en la industria. Aun los compositos obtenidos con zirconia electrofundida

Ciertamente el buen comportamiento de los cerámicos densos basados en  $CaZrO_3$ -MgO desarrollados en el presente estudio frente al desgaste y a la corrosión por clinquer fundido los hace apropiados como matriz de refractarios para hornos de cemento e inclusive como barreras térmicas.

## GLOSARIO DE ABREVIATURAS Y NOMENCLATURAS

### **Nomenclatura de las materias primas y de los cerámicos formulados**

Dolomita Buenos Aires	DB
Dolomita Neuquen	DN
Mezcla en verde Dolomita Buenos Aires y zirconia	DBZ
Mezcla en verde composición equimolar Dolomita Neuquen y zirconia	DNZ
Mezcla equimolar Dolomita BsAs baja molienda con $ZrO_2$ electrofundida	$DB_gZ_g$
Mezcla equimolar Dolomita BsAs baja molienda con $ZrO_2$ de alta pureza	$DB_gZ_f$
Mezcla equimolar-: Dolomita BsAs alta molienda con $ZrO_2$ de alta pureza	$DB_fZ_f$
Mezcla Dolomita Neuquen baja molienda con $ZrO_2$ electrofundida	$DN_gZ_g$
Mezcla Dolomita Neuquen baja molienda con $ZrO_2$ de alta pureza	$DN_gZ_f$
Mezcla Dolomita Neuquen alta molienda con $ZrO_2$ de alta pureza	$DN_fZ_f$

### **Compuestos**

Dolomita	$CaMg(CO_3)_2$
Circonato cálcico	$CaZrO_3$
Zircónio	Zr
Óxido de zirconia monoclinica	m- $ZrO_2$
Óxido de zirconia cúbica	c- $ZrO_2$
Circón	$ZrSiO_4$
Oxido de magnesio - Periclusa	MgO
Oxido de calcio	CaO
Sílice	SiO <sub>2</sub>
Merwinita	$Ca_3Mg(SiO_4)_2$
Monticellita	$MgCaSiO_4$
Silicato dicálcico	$Ca_2SiO_4 - C_2S$
Silicato tricálcico	$Ca_3SiO_5 - C_3S$
Aluminato tricálcico	$3CaO \cdot Al_2O_3 - C_3A$
Ferroaluminato tetracálcico	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 - C_4AF$

### **Sistemas: Ternarios-Cuaternarios**

Sistema $ZrO_2$ -CaO-MgO	ZCM
Sistema $ZrO_2$ -CaO-MgO-SiO <sub>2</sub>	ZCMS
Sistema $ZrO_2$ -CaO-SiO <sub>2</sub>	ZCS
Sistema CaO-MgO-SiO <sub>2</sub>	CMS

### **Técnicas de análisis**

Análisis térmico diferencial	ATD
Análisis termo gravimétrico	TG
Análisis por Fluorescencia de rayos X	FRX
Difracción de rayos X	DRX

<i>Microscopia Electrónica de Barrido</i>	MEB
<i>Espectroscopía de Dispersión de Energías de Rayos</i>	EDS
<i>Microscopía de Calefacción</i>	MC
<i>Microscopia de Fuerza Atómica</i>	AFM
<i>Sinterización a Velocidad de Contracción Constante</i>	RCS
<i>Microscopía Óptica de Luz Reflejada</i>	MOLR
<b>Característica / Propiedad</b>	
<i>Coefficiente de dilatación</i>	$\alpha$
<i>Módulo de rotura</i>	MOR
<i>Ángulo de contacto</i>	$\theta$
<i>Módulo de elasticidad dinámico / Young</i>	E
<i>Resistencia a la compresión diametral</i>	RCD
<i>Temperatura de fusión</i>	Tf
<i>Probabilidad de falla</i>	Pf
<i>Esfuerzo crítico</i>	$\sigma_0$
<i>Módulo de weibull</i>	m
<i>Coefficiente de fricción</i>	COF
<i>Desgaste específico</i>	k
<i>Porosidad total</i>	P
<i>Densidad teórica</i>	$\rho_t$
<i>Densidad aparente</i>	$\rho_a$
<i>Densidad relativa</i>	$\rho_r$
<i>Densidad del líquido</i>	$\delta_{liq}$
<i>Peso saturado</i>	$P_{sat}$
<i>Peso sumergido</i>	$P_{sum}$
<i>Volumen aparente</i>	$V_{ap}$
<i>Variación de longitud</i>	$\Delta L$
<i>Contracción lineal</i>	$\Delta L/L_0$
<i>Derivada de la variación de longitud en función de la temperatura</i>	$\delta (\Delta L/L_0)/\delta T$
<i>Variación de peso</i>	$\Delta P$

## ANEXO

### Estudio del efecto del aumento del contenido relativo de dolomita en las mezclas $DB_gZ_g$ .

Considerando los resultados obtenidos, se procedió a reducir el contenido de  $ZrO_2$  con respecto a la relación equimolar  $ZrO_2/CaMg(CO_3)_2$ , (enriquecer la mezcla en dolomita), la relación  $ZrO_2/CaMg(CO_3)_2$  empleada fue 2/3. Como ya se mencionó en la introducción del presente capítulo, uno de los objetivos planteados fue la posibilidad de aumentar el contenido de impurezas, aunque es sabido que el aporte de calcio sería mayor. Se pretende obtener cerámicos con menor contenido de  $ZrO_2$  capaces de cumplir con el requerimiento de un refractario básico, es decir estudiar el efecto que producen las impurezas en muestras con bajos contenidos de  $ZrO_2$ .

Debido a que las muestras sinterizadas a temperaturas <1450 y 1500°C presentaron inestabilidad (rápida hidratación), sólo se presentan los difractogramas de las mezclas  $DN_gZ_g$  y  $DB_gZ_g$  2/3 sinterizadas entre 1450 y 1680 °C (figs 4.35 y 4.36). Los difractogramas muestran la presencia de  $CaZrO_3$  y MgO como fases mayoritarias. Sin embargo para ambas mezclas el contenido de CaO libre es mayor que en el caso de las mezclas estequiométricas. Como fase minoritaria en este caso para ambos materiales se encontró muy poca cantidad de merwinita, especialmente en la mezcla que contiene DB, a temperaturas elevadas aparece silicato dicalcico ( $Ca_2SiO_4-C_2S$ ), siendo mayor en la mezcla  $DN_gZ_g$  (dolomita más impura). La presencia de  $C_2S$  se atribuye al mayor contenido de CaO y SiO<sub>2</sub>, debido a la nueva composición en cuestión, este aumento produce un cambio notable en la relación CaO/SiO<sub>2</sub> favoreciendo así la presencia de este silicato. Para el sistema en cuestión (MgO–CaO– $ZrO_2$ – SiO<sub>2</sub>) según el diagrama de equilibrio reportado por (Niesel y col. 1967) el  $C_2S$  existe en 5 estados polimórficos cuatro de ellos son estables en diferentes rangos de temperaturas ( $\alpha$ ,  $\alpha_H$ ,  $\alpha_L$  y  $\gamma$ ), la quinta fase “ $\beta$ ” es inestable y la transformación de  $\beta$ - $C_2S$  a  $\gamma$ - $C_2S$  ocurre con un cambio de volumen significativo (12%) lo cual podría producir la destrucción del material, debido a esto la presencia de esta fase no es deseable en el cerámico.

Podemos concluir que a pesar de la sinterización a temperaturas elevadas en estos materiales, el óxido de calcio sigue quedando libre, esta fase es perjudicial por la gran capacidad de hidratación que presenta y promueve el deterioro de los cerámicos por otra parte la posible presencia de  $\beta$ - $C_2S$  ejercería un efecto desfavorable en la vida útil del cerámico.



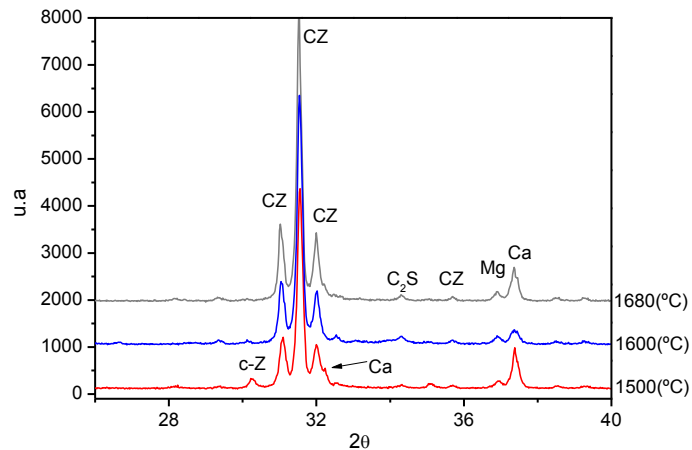


Fig. 4.35: DRX de la muestra 2/3 DB<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> a 1500,1600 y 1680°C; CZ: CaZrO<sub>3</sub>, c-Z: c-ZrO<sub>2</sub>, Mg: MgO, Ca: CaO, C<sub>2</sub>S: Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

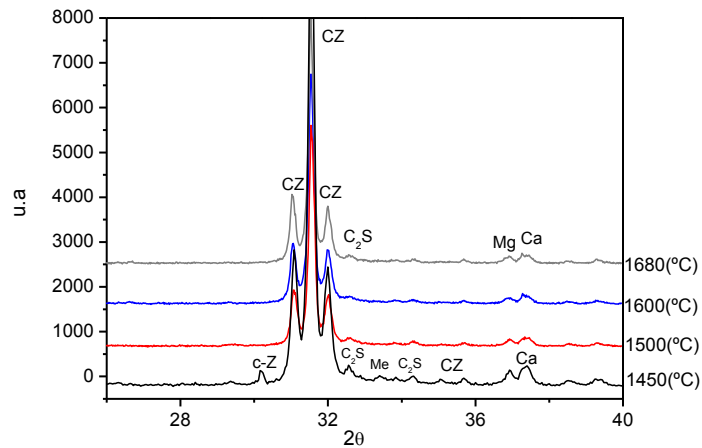


Fig. 4.36: DRX de la muestra 2/3 DN<sub>g</sub>Z<sub>g</sub> a 1500,1600 y 1680°C; CZ: CaZrO<sub>3</sub>, c-Z: c-ZrO<sub>2</sub>, Mg: MgO, Ca: CaO, Me: Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>S: Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

### Efecto del aumento del contenido relativo de dolomita en las mezclas DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> y DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>

De igual manera que en el capítulo 4, con el mismo objetivo y considerando que en este caso el tipo de m-ZrO<sub>2</sub> presenta una granulometría considerablemente más fina como así también una elevada pureza, nuevamente se decidió disminuir el contenido de m-ZrO<sub>2</sub> en la mezcla.

Los cerámicos correspondientes a la mezcla 2/3 DB<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>, mostraron un rápido deterioro inclusive al poco tiempo de sacarlos del horno, motivo por el cual no se le pudieron realizar ningún tipo de estudio, esto era de suponerse puesto que los cerámicos obtenidos a partir de las mezclas de composición equimolar usando la misma dolomita (DB) presentaron problemas de hidratación a baja temperatura

como ya se explicó en el apartado 5.2.4. Esta nueva composición que es aún más rica en calcio y menor contenido de impurezas (principalmente SiO<sub>2</sub> capaz de reaccionar con el CaO libre), presentó mayores inconvenientes como se había supuesto, razón por la cual no se muestra ningún resultado.

Los difractogramas realizados a los cerámicos DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub>, muestran nuevamente la presencia de fases indeseables como lo es C<sub>2</sub>S y pequeñas cantidades de CaO sin reaccionar inclusive a 1600°C por lo tanto queda expuesto que al igual que en el capítulo 4, la disminución de m-ZrO<sub>2</sub> en la mezcla no mostró mayores cambios sin importar que esta sea de elevada pureza y tamaño submicrónico.

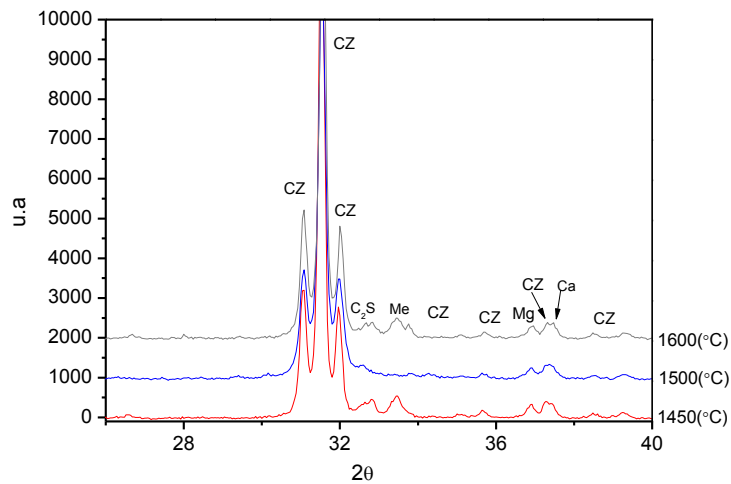


Fig. 5.37: DRX de la muestra 2/3 DN<sub>g</sub>Z<sub>f</sub> a 1450, 1500 y 1600°C; CZ:CaZrO<sub>3</sub>, c-Z: c-ZrO<sub>2</sub>, Mg:MgO, Ca:CaO, Me: Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>S: Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

## BIBLIOGRAFÍA

Altomare, A., M. C. Burla, C. Giacobozzo, A. Guagliardi, A. G. Moliterni, G. Polidori y R. Rizzi (2001). "Quanto: a Rietveld program for quantitative phase analysis of polycrystalline mixtures." *Journal of Applied Crystallography* 34(3): 392-397.

Aranda, M. A., G. Ángeles y L. León-Reina (2012). "Rietveld quantitative phase analysis of OPC clinkers, cements and hydration products." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 74(1): 169-209.

ASTM, C. (1990). "1161 94," Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature,." *American Society for Testing and Materials Annual Book of Standards* 15: 333-339.

ASTM, C. (1994). "1259-94: Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio for advanced ceramics by impulse excitation of vibration." *Annual book of standards* 15.

ASTM, C. (1999). "1327-99. Standard test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics." *Annual Book of ASTM Standards* 14.

Ault, N. N. y H. F. G. Ueltz (1953). "Sonic analysis for solid bodies." *Journal of the American Ceramic Society* 36(6): 199-203.

Ayala, J., J. Sancho, M. Llavona y L. Verdeja (1990). "Obtención de  $ZrO_2$  por descomposición del silicato de zirconio con carbonato sódico." *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 29(5): 339-343.

Bartha, P. y H. Klischat (1999). "Present state of the refractory lining for cement kilns." *CN-Refractories* 6(3): 31-38.

Baudín, C., A. Tricoteaux y H. Joire (2014). "Improved resistance of alumina to mild wear by aluminium titanate additions." *Journal of the European Ceramic Society* 34(1): 69-80.

Belmonte, M. (2006). "Advanced ceramic materials for high temperature applications." *Advanced engineering materials* 8(8): 693-703.

Bender, J., J. P. Hellerstein, C. M. Hohman, G. R. Osborne y B. Dolphin (1987). "Vidrio, Cerámica y Materiales Afines - Industrias Manufactureras."

Bid, S. y S. Pradhan (2002). "Preparation and microstructure characterization of ball-milled  $ZrO_2$  powder by the Rietveld method: monoclinic to cubic phase transformation without any additive." *Journal of Applied Crystallography* 35(5): 517-525.

Biggar, G. y M. O'hara (1970). "Melting of forsterite, monticellite, merwinite, spinel, and periclase assemblages." *Journal of the American Ceramic Society* 53(10): 534-537.

Booth, F., L. Garrido, E. Aglietti, A. Silva, P. Pena y C. Baudín (2016). "CaZrO<sub>3</sub>-MgO structural ceramics obtained by reaction sintering of dolomite-zirconia mixtures." *Journal of the European Ceramic Society* 36(10): 2611-2626.

Borrero-López, O., A. L. Ortiz, A. D. Gledhill, F. Guiberteau, T. Mroz, L. M. Goldman y N. P. Padture (2012). "Microstructural effects on the sliding wear of transparent magnesium-aluminate spinel." *Journal of the European Ceramic Society* 32(12): 3143-3149.

Bruni, Y. L. (2014). *Compositos del sistema  $ZrO_2$ -CaO- $Al_2O_3$  obtenidos por reacción-sinterización de zirconia y cemento de alta alúmina*, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

Cano, C., M. Osendi, M. Belmonte y P. Miranzo (2006). "Effect of the type of flame on the microstructure of CaZrO<sub>3</sub> combustion flame sprayed coatings." *Surface and Coatings Technology* 201(6): 3307-3313.

Cardona Hernández, L. L. y J. A. Aguilar Garib (2006). "Caracterización de CaZrO<sub>3</sub> sintetizado vía sol-gel." *Ingenierías* 9(30): 32-39.

Carretero, J., M. Sainz, S. Serena y A. Caballero (2003). "Obtención de circonas estabilizadas (Ca, Mg-PSZ) nanocristalinas a partir de mezclas de dolomita y circona monoclinica mediante molienda de alta energía." *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 42(5): 303.

Carter, C. B. y M. G. Norton (2007). *Ceramic materials: science and engineering*, Springer Science & Business Media.

Chen, X., J. Ou, Y. Kang, Z. Huang, H. Zhu, G. Yin y H. Wen (2008). "Synthesis and characteristics of monticellite bioactive ceramic." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 19(3): 1257-1263.

Dahl, P., I. Kaus, Z. Zhao, M. Johnsson, M. Nygren, K. Wiik, T. Grande y M.-A. Einarsrud (2007). "Densification and properties of zirconia prepared by three different sintering techniques." *Ceramics International* 33(8): 1603-1610.

Dal Bó, M., A. O. Boschi y D. Hotza (2013). "Cinética de sinterización y transporte de masa en engobes cerámicos." *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 52(5): 237-241.

Dávila del Toro, F. I. (2009). Desarrollo de una tecnología refractaria basada en MgO-CaZrO<sub>3</sub> reforzado con hercinita para hornos rotatorios de cemento, Universidad Autónoma de Nuevo León.

De Aza, A. (1997). "Diseno y desarrollo de materiales de alta alumina con matrices de espinela y hexaluminato calcico." Unpublished Ph. D. Thesis, Universidad Autónoma de Madrid, Spain: 408.

De Aza, A., P. Pena, A. Caballero y S. De Aza (2011). "Los diagramas de equilibrio de fases como una herramienta para el diseño y comprensión del comportamiento en servicios de los materiales refractarios." *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 50(6): 279-290.

De Aza, A. H., M. A. Rodríguez, J. L. Rodríguez, S. Aza, P. Pena, P. Convert, T. Hansen y X. Turrillas (2002). "Decomposition of dolomite monitored by neutron thermodiffraction." *Journal of the American Ceramic Society* 85(4): 881-888.

De Aza, S., C. Richmond y J. White (1974). "Compatibility Relationships of Periclase in System CaO-MgO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>." *TRANSACTIONS AND JOURNAL OF THE BRITISH CERAMIC SOCIETY* 73(4): 109-116.

Deer, W., R. Howie y J. Zussman (1986). *Rock-forming minerals: Disilicates and Ring Silicates*, v. 1B, London, Longman Scientific and Technical.

Deer, W. A., R. A. Howie y J. Zussman (1997). *Rock-forming minerals*, Geological Society.

Díaz Rodríguez, L. A., M. E. López Gómez, E. Rodríguez Ordóñez, F. J. Belzunce Varela y R. Torrecillas San Millán (2009). "Síntesis coloidal de materiales nanoestructurados de Al-ZrAl<sub>3</sub>: Propiedades mecánicas mediante el ensayo miniatura de punzonado." *Revista de Metalurgia*, 45 (4).

Durrani, S., A. Qureshi, S. Naz, S. Hussain, M. Arif y M. Iqbal (2013). "Effect of stoichiometric compositions on the development of phase and microstructure in calcia stabilized zirconia ceramic." *Nucleus* 50(1): 61-66.

Effenberg, H., K. Mereiter y J. Zemmann (1981). "Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithonite, and dolomite, with discussion

of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates." *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 156(1-4): 233-244.

Emmerich, F. (1995). "Evolution with heat treatment of crystallinity in carbons." *Carbon* 33(12): 1709-1715.

Fei, Y. (1995). "Thermal expansion." *Mineral physics and crystallography: a handbook of physical constants 2*: 29-44.

Feng, G. y W. D. Nix (2004). "Indentation size effect in MgO." *Scripta materialia* 51(6): 599-603.

Galicia, J. L. R. (2001). *Materiales de magnesia-circonato cálcico obtenidos por sinterización reactiva de mezclas de dolomita-circón*, Universidad Autónoma de Madrid- España.

García-Páez, I. H., R. G. Carrodegua, H. Antonio, C. Baudín y P. Pena (2014). "Effect of Mg and Si co-substitution on microstructure and strength of tricalcium phosphate ceramics." *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 30: 1-15.

Ghosh, A. y H. S. Tripathi (2012). "Sintering behaviour and hydration resistance of reactive dolomite." *Ceramics International* 38(2): 1315-1318.

González-Barros, M. R. y M. L. Barceló (1997). *Innovaciones y Avances en el Sector de las Rocas y Minerales Industriales*. Ilustre Colegio Oficial de Geólogos de España, 78p.

Gunasekaran, S. y G. Anbalagan (2007). "Thermal decomposition of natural dolomite." *Bulletin of Materials Science* 30(4): 339-344.

Gutiérrez-Campos, D., R. M. Rodríguez, L. Arellano, I. García, A. Mijares, A. Ruiz y H. Reverón (2010). "Polvos nanométricos de zirconia, por síntesis hidrotermica micro-onda." *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*: 181-189.

Hannink, R. H., P. M. Kelly y B. C. Muddle (2000). "Transformation toughening in zirconia-containing ceramics." *Journal of the American Ceramic Society* 83(3): 461-487.

Heuer, A. H. (1987). "Transformation Toughening in ZrO<sub>2</sub> Containing Ceramics." *Journal of the American Ceramic Society* 70(10): 689-698.

Hite, H. y R. Kearney (1967). "Elastic Constants of CaO in the Temperature Range 80°–270° K." *Journal of Applied Physics* 38(13): 5424-5425.

Hou, T. I. y W. M. Kriven (1994). "Mechanical properties and microstructure of  $Ca_2SiO_4$ - $CaZrO_3$  composites." *Journal of the American Ceramic Society* 77(1): 65-72.

Hughan, R. R. y R. H. Hannink (1986). "Precipitation During Controlled Cooling of Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia." *Journal of the American Ceramic Society* 69(7): 556-563.

Hugo, C. y H. Leanza (2001). "Hoja Geológica 3969-IV, General Roca, provincias del Neuquén y Río Negro." Instituto de Geología y Recursos Naturales, SEGEMAR, Boletín 308: 1-70.

Jiang, P., J.-h. Chen, M.-w. Yan, B. Li, J.-d. Su y X.-m. Hou (2015). "Morphology characterization of periclase-hercynite refractories by reaction sintering." *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* 22(11): 1219-1224.

Johansen, V. (1977). "Cocción de clínker de cemento portland en hornos rotatorios." *Materiales de construcción* 27(166-167): 85-101.

Kakali, G., V. Kasselouri y G. Parissakis (1990). "Investigation of the effect of Mo, Nb, W and Zr oxides on the formation of Portland cement clinker." *Cement and Concrete Research* 20(1): 131-138.

Kameo, K., K. Friedrich, J. F. Bartolomé, M. Díaz, S. López-Esteban y J. S. Moya (2003). "Sliding wear of ceramics and cermets against steel." *Journal of the European Ceramic Society* 23(15): 2867-2877.

Karell, R., M. Chroměíková y M. Liška (2008). "Properties of selected zirconia containing silicate glasses III." *Ceramics-Silikáty* 52(2): 102-108.

Karell, R., J. Kraxner y M. Chromcikova (2006). "Properties of selected zirconia containing silicate glasses." *Ceramics Silikaty* 50(2): 78.

Karell, R., J. Kraxner, M. Chromcikova y M. Liska (2007). "Properties of selected zirconia containing silicate glasses II." *Ceramics Silikaty* 51(3): 125.

Kern, F., P. Palmero, F. G. Marro y A. Mestra (2015). "Processing of alumina-zirconia composites by surface modification route with enhanced hardness and wear resistance." *Ceramics International* 41(1): 889-898.

Kingery, W. y H. Bowen (1976). K.; Uhlmann, DR *Introduction to Ceramics*, Wiley & Sons, New York, USA.

Kristof, E. y A. Juhasz (1993). "The effect of intensive grinding on the crystal structure of dolomite." *Powder technology* 75(2): 145-152.

Lanteri, V., T. Mitchell y A. H. Heuer (1986). "Morphology of tetragonal precipitates in partially stabilized  $ZrO_2$ ." *Journal of the American Ceramic Society* 69(7): 564-569.

Lavat, A. E., M. C. Grasselli y E. G. Lovecchio (2010). "Caracterización de las etapas de cocción de materiales compuestos MgO-CaZrO<sub>3</sub>-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> obtenidos a partir de dolomitas bonaerenses." *IBEROMET XI X CONAMET SAM*.

Lavat, A. E., M. C. Grasselli y E. G. Lovecchio (2015). "The firing steps and phases formed in Mg-Zr-Al refractory dolomite-based materials." *Ceramics International* 41(2): 2107-2115.

Lee, W. E. y R. E. Moore (1998). "Evolution of in situ refractories in the 20<sup>th</sup> century." *Journal of the American Ceramic Society* 81(6): 1385-1410.

Liu, G., N. Li, W. Yan, C. Gao, W. Zhou y Y. Li (2014). "Composition and microstructure of a periclase-composite spinel brick used in the burning zone of a cement rotary kiln." *Ceramics International* 40(6): 8149-8155.

López Silos, K. J. (2011). *Estudio del sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> y su aplicación tecnológica en la industria del cemento*, Universidad Autónoma de Nuevo León.

Mahadi, M. I. y S. Palaniandy (2010). "Mechanochemical effect of dolomitic talc during fine grinding process in mortar grinder." *International Journal of Mineral Processing* 94(3): 172-179.

Manning, D. A. y J. G. M. Decler (1995). "Introduction to industrial minerals."

McCusker, L., R. Von Dreele, D. Cox, D. Louer y P. Scardi (1999). "Rietveld refinement guidelines." *Journal of Applied Crystallography* 32(1): 36-50.



Messineo, P., M. P. Barros, D. Poiré, L. Gómez Peral, G. Martínez, M. Gutiérrez, R. Curtoni, M. Berón y P. Madrid (2004). "Características litológicas de los niveles de chert o ftanitas en las Sierras Bayas (partido de Olavarría, provincia de Buenos Aires)." *Aproximaciones Contemporáneas a la Arqueología Pampeana*: 305-317.

Mondal, P. (2008). *Nanomechanical properties of cementitious materials*, ProQuest.

Moriya, Y. y A. Navrotsky (2006). "High-temperature calorimetry of zirconia: Heat capacity and thermodynamics of the monoclinic-tetragonal phase transition." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 38(3): 211-223.

Murti, P. S. y M. Krishnaiah (1992). "Investigation of the thermal conductivity of calcium cerate and calcium zirconate." *Materials chemistry and physics* 31(4): 347-350.

Narváez-Semanate, J. L., J. J. Cabrera, R. A. Vargas-Zapata y J. E. Rodríguez-Páez (2007). "Obtención de nanopartículas de  $ZrO_2$  dopado con  $Y_2O_3$  utilizando rutas químicas." *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 27(2): 124-134.

Nath, S., N. Sinha y B. Basu (2008). "Microstructure, mechanical and tribological properties of microwave sintered calcia-doped zirconia for biomedical applications." *Ceramics International* 34(6): 1509-1520.

Navrotsky, A. y D. Loucks (1977). "Calculation of subsolidus phase relations in carbonates and pyroxenes." *Physics and Chemistry of Minerals* 1(1): 109-127.

Neira, P. C. (1985). "Refractarios: un aspecto clave en la industria del cemento." *Materiales de construcción*(199): 13-26.

Niesel, K. y P. Thormann (1967). "The stability fields of dicalcium silicate modifications." *Tonindustrie Zeitung* 91(9): 362-369.

Nonnet, E., N. Lequeux, P. Boch, S. L. Colston y P. Barnes (2001). "In Situ X-ray Diffraction and Young's Modulus Measurement during Heat Treatment of High-Alumina Cement Castables." *Journal of the American Ceramic Society* 84(3): 583-587.

Obregón, Á., J. L. Rodríguez-Galicia, J. López-Cuevas, P. Pena y C. Baudín (2011). "MgO-CaZrO<sub>3</sub>-based refractories for cement kilns." *Journal of the European Ceramic Society* 31(1): 61-74.

Oliver, W. C. y G. M. Pharr (1992). "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments." *Journal of materials research* 7(06): 1564-1583.

Osborn, E. F. y A. Muan (1960). *Phase equilibrium diagrams of oxide systems*, American Ceramic Society with the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation.

Otsuka, R. (1986). "Recent studies on the decomposition of the dolomite group by thermal analysis." *Thermochimica acta* 100(1): 69-80.

Pena, P., B. Vazquez, A. Caballero y A. S. De (2005). "Quaternary phase equilibrium diagrams. Representation and interpretation methods." *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 44(2): 113-122.

Poiré, D. G. (1987). Dolomitización estromatolítica/enterramiento tardío en el Precámbrico de Olavarría, provincia de Buenos Aires, Argentina. 10 Congreso Geológico Argentino.

Pöllmann, H. (2002). "Composition of cement phases." *Structure and Performance of Cements* 374: 25-56.

Porter, D., A. Evans y A. Heuer (1979). "Transformation-toughening in partially-stabilized zirconia (PSZ)." *Acta metallurgica* 27(10): 1649-1654.

Pospech, R. y P. Schneider (1989). "Powder particle sizes from mercury porosimetry." *Powder technology* 59(3): 163-171.

Powell, E. K. y A. W. Searcy (1978). "Kinetics and thermodynamics of decomposition of dolomite to a metastable solid product." *Journal of the American Ceramic Society* 61(5-6): 216-221.

Ragulya, A. (1998). "Rate-controlled synthesis and sintering of nanocrystalline barium titanate powder." *Nanostructured materials* 10(3): 349-355.

Rat'ko, A. I., A. I. Ivanets, A. I. Kulak, E. A. Morozov y I. O. Sakhar (2011). "Thermal decomposition of natural dolomite." *Inorganic Materials* 47(12): 1372-1377.

Rendtorff Birrer, N. M. (2009). *Materiales cerámicos del sistema Mullita Zirconia Zircón; Propiedades mecánicas, de fractura y comportamiento frente al choque térmico*, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

Richerson, D., D. W. Richerson y W. E. Lee (2005). *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*, CRC press.

Rietveld, H. (1969). "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures." *Journal of Applied Crystallography* 2(2): 65-71.

Rodríguez-Carvajal, J. (1990). FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr, Toulouse, France:[sn].

Rodríguez-Galicia, J. L., A. De Aza, J. C. Rendón-Angeles y P. Pena (2007). "The mechanism of corrosion of MgO CaZrO<sub>3</sub>-calcium silicate materials by cement clinker." *Journal of the European Ceramic Society* 27(1): 79-89.

Rodríguez Galicia, J., B. Fernández Arguijo, J. Rendón-Angeles, P. Pena, F. J. Valle Fuentes y J. López-Cuevas (2005). "Reaction sintering of mexican dolomite-zircon mixtures."

Rodríguez, J. L. (2001). "Obtención de materiales de magnesia-circonato cálcico-silicato dicálcico por sinterización reactiva de mezclas de dolomita-circón. Estudio del procesamiento." *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 40(6): 467-469.

Rodríguez, J. L., C. Baudin y P. Pena (2004). "Relationships between phase constitution and mechanical behaviour in MgO-CaZrO<sub>3</sub>-calcium silicate materials." *Journal of the European Ceramic Society* 24(4): 669-679.

Sadik, C., O. Moudden, A. El Bouari y I.-E. El Amrani (2016). "Review on the elaboration and characterization of ceramics refractories based on magnesite and dolomite." *Journal of Asian Ceramic Societies* 4(3): 219-233.

Sainz, M., S. Serena y A. Caballero (2004). *Synthesis and Reactions Behavior of Calcium Zirconate/Magnesium Oxide from Natural and Synthetic Raw Materials by Neutron Thermodiffraction*. Key Engineering Materials, Trans Tech Publ.

Schmid, H. K. (1987). "Quantitative Analysis of Polymorphic Mixes of Zirconia by X ray Diffraction." *Journal of the American Ceramic Society* 70(5): 367-376.

Serena, S., A. Caballero y M. A. Sainz (2013). "Analysis of the polymorphic transformation of nano-and microcrystalline zirconia doped with CaO and MgO during reaction-sintering process by neutron thermodiffraction. A thermodynamic approach." *Journal of the European Ceramic Society* 33(8): 1413-1424.

Serena, S., A. Caballero, M. A. Sainz, P. Convert, J. Campo y X. Turrillas (2004). "Neutron Thermodiffraction Study of Calcium Zirconate/Magnesium Oxide Formation in the  $ZrO_2$ -CaO-MgO System." *Journal American Ceramic Society* 87(9): 1706-1713.

Serena, S., M. Sainz y A. Caballero (2009). "The system Clinker-MgO-CaZrO<sub>3</sub> and its application to the corrosion behavior of CaZrO<sub>3</sub>/MgO refractory matrix by clinker." *Journal of the European Ceramic Society* 29(11): 2199-2209.

Serena, S., M. Sainz, S. De Aza y A. Caballero (2005). "Thermodynamic assessment of the system  $ZrO_2$ -CaO-MgO using new experimental results: Calculation of the isoplethal section MgO-CaO-ZrO<sub>2</sub>." *Journal of the European Ceramic Society* 25(5): 681-693.

Serena, S., M. A. Sáinz y Á. Caballero (2004). "Experimental determination and thermodynamic calculation of the zirconia-calcia-magnesia system at 1600, 1700, and 1750 °C." *Journal of the American Ceramic Society* 87(12): 2268-2274.

Silva, V. V., F. S. Lameiras y R. Z. Domingues (2001). "Synthesis and characterization of calcia partially stabilized zirconia-hydroxyapatite powders prepared by co-precipitation method." *Ceramics International* 27(6): 615-620.

Sircar, A., N. H. Brett y J. White (1978). "Phase studies in the system CaO-MgO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, Compatibility relations of zirconia." *TRANSACTIONS AND JOURNAL OF THE BRITISH CERAMIC SOCIETY* 77(3): 77-88.

Skoog, D. A., F. J. Holler y T. A. Nieman (1998). "Principios de análisis instrumental." Ed. McGraw Hill, 5ta Edición, 2001, ISBN 217660172.

Smith, C. F. y W. Crandall (1964). "Calculated High-Temperature Elastic Constants for Zero Porosity Monoclinic Zirconia." *Journal of the American Ceramic Society* 47(12): 624-627.

Spriggs, R. (1961). "Expression for effect of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractory materials, particularly aluminum oxide." *Journal of the American Ceramic Society* 44(12): 628-629.

Spriggs, R. M., L. A. Brissette y T. Vasilos (1962). "Effect of porosity on elastic and shear moduli of polycrystalline magnesium oxide." *Journal of the American Ceramic Society* 45(8): 400-400.

Suzuki, Y., N. Kondo y T. Ohji (2003). "Reactive synthesis of a porous calcium zirconate/spinel composite with idiomorphic spinel grains." *Journal of the American Ceramic Society* 86(7): 1128-1131.

Swayze, M. A. (1946). "A report on studies of The ternary system of CaO-C<sub>5</sub>A<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. The quaternary system CaO-C<sub>5</sub>A<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>FC<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. The quaternary system as modified by 5% magnesia, Part 1." *American Journal of Science* 244(2): 65-94.

Szczerba, J. y Z. Pedzich (2010). "The effect of natural dolomite admixtures on calcium zirconate-periclase materials microstructure evolution." *Ceramics International* 36(2): 535-547.

Terblanche, S. P. (1989). "Thermal-expansion coefficients of yttria-stabilized cubic zirconias." *Journal of Applied Crystallography* 22(3): 283-284.

Uribe, R. y C. Baudín (2003). "Influence of a dispersion of aluminum titanate particles of controlled size on the thermal shock resistance of alumina." *Journal of the American Ceramic Society* 86(5): 846-850.

Villora, J., P. Callejas y M. F. Barba Martín-Sonseca (2004). "Influencia del procesamiento de materiales cerámicos en su comportamiento como adsorbente de iones en aguas industriales."

Vuayaraghavan, P. y P. Iyengar (1972). "Lattice Dynamics of Calcium Oxide." *Journal Proceedings*: 95.

Wang, H.-l., D.-l. Xu, J. Zhao y Q.-h. Xue (2009). "The study of the corrosion resistance of cement clinker of MgO-ZrO<sub>2</sub> materials. ." *Journal of Xi'an University of Architecture & Technology (Natural Science Edition)* 2: 023.

Wang, M.-C., C.-C. Hsu y M.-H. Hon (2009). "The reaction between the magnesia-chrome brick and the molten slag of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO-Fe<sub>t</sub>O and the resulting microstructure." *Ceramics International* 35(4): 1501-1508.

Weibull, W. (1951). "Wide applicability." *Journal of applied mechanics* 103: 293-297.

Xie, X. N., H. Chung, C. Sow y A. Wee (2006). "Nanoscale materials patterning and engineering by atomic force microscopy nanolithography." *Materials Science and Engineering: R: Reports* 54(1): 1-48.

Yong, D., J. Zhanpeng y H. Peiyun (1992). "Calculation of the ZrO<sub>2</sub>-CaO-MgO phase diagram." *Calphad* 16(3): 221-230.

Zender, H., H. Leistner y H. Searle (1990). "ZrO<sub>2</sub> materials for application in the ceramics industry." *Interceram* 39(6): 33-36.

Zgalat-Lozinskii, O. (2014). "Nanocomposites based on refractory compounds, consolidated by rate-controlled and spark-plasma sintering (review)." *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 53(1-2): 19-30.