

Desarrollo de materiales vitrocerámicos de elevada dureza basados en los sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$

M. L. Moreira^(1,2), S. A. Pianaro⁽¹⁾, S. S. Cava⁽¹⁾, S. M. Tebcherani⁽¹⁾, N. Díaz-Mora⁽²⁾, I. Núñez⁽³⁾, M. Peiró⁽³⁾, E. Navarro⁽³⁾, J. B. Carda⁽³⁾

⁽¹⁾Departamento de Engenharia de Materiais-Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos (LIMAC/UEPG), Brasil.

⁽²⁾Parque Tecnológico de Itaipu (PTI), Laboratório de Materiais (LAMAT/UNIOESTE), Brasil.

⁽³⁾Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universitat Jaume I, Castellón, España

e-mail: carda@qjo.uji.es

RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado la influencia de diferentes concentraciones de Nb_2O_5 en el sistema vitrocerámico $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, en la región de estabilidad de la fase cristalina anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Para la obtención de las correspondientes fritas, las materias primas utilizadas han sido homogeneizadas y fundidas en un crisol de platino a 1550°C durante 2 horas y enfriadas en agua desionizada (quenching). Dichas fritas han sido molturadas y conformadas en probetas cilíndricas, las cuales han sido tratadas térmicamente a la temperatura de 960°C durante 1 hora. Los resultados de difracción de rayos X de las muestras ya tratadas térmicamente han mostrado que la adición de Nb_2O_5 ha provocado cambios en las características de las fases cristalinas con respecto a la composición $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Con la adición de Nb_2O_5 , se ha producido una disminución de la concentración de fase anortita, dando lugar a la formación de las fases cristalinas

CaNb_2O_6 (Fersmita) y cuarzo ($\alpha\text{-SiO}_2$). También se ha producido una drástica alteración microestructural, la cual ha pasado a presentar granos con morfología más alargada en relación a la composición base. Esta característica ha sido más pronunciada al aumentar la cantidad de Nb_2O_5 en la composición. El análisis del "mapping" ha mostrado que el Nb_2O_5 está homogéneamente distribuido en la microestructura, así como los elementos Al y Si. Una de las características de mayor importancia en el desarrollo de vidrios vitrocerámicos es su dureza. Con relación a esta propiedad, la adición de Nb_2O_5 ha mostrado ser altamente eficaz en el aumento de la dureza, ya que ésta pasó de valores de 450 kgf/mm^2 en la composición base (sin Nb_2O_5), a valores de 474 kgf/mm^2 en la composición con 5% Nb_2O_5 y 664 kgf/mm^2 en la composición con 10% Nb_2O_5 , estando directamente relacionada con la formación de la fase fersmita y precipitación de cuarzo en la microestructura.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales vitrocerámicos son materiales microcristalinos obtenidos a partir de un vidrio después de un tratamiento térmico a su temperatura característica hasta su casi completa desvitrificación. Es por ello que sus propiedades vienen determinadas por las fases microcristalinas principales y sus microestructuras finales, las cuáles son también dependientes de la composición del vidrio, agentes nucleantes y métodos de preparación ^[1]. Por otra parte, el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en la región de estabilidad de la anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) presenta propiedades importantes para aplicaciones donde es necesario un bajo coeficiente de expansión térmica y una alta resistencia tanto química como al choque térmico ^[2,3]. La fase cerámica anortita es difícil de cristalizar siendo necesario la adición de agentes nucleantes para su cristalización ^[2]. Cuando el contenido en alúmina y la temperatura de cocción son bajos, la fase precipitada es cristobalita (SiO_2) ^[4], aunque la cristobalita puede ser formada en altas temperaturas ^[5-7] y/o altas presiones ^[8,9]. Con la adicción de Co simultánea-

mente a las adicciones de Na_2O and Al_2O_3 se puede preparar fases cristalinas solamente con cristobalita por cocción a 1100°C / 48 horas [11]. Muchos agentes nucleantes tales como Cr, Ca, Fe, Ti, LiF han sido relatados en la literatura (12,13). En este trabajo, se ha estudiado la influencia del Nb_2O_5 sobre las propiedades de cristalización de la anortita.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Las composiciones de los sistemas cerámicos que han sido estudiados es este trabajo están en la Tabla I. Las materias primas utilizadas fueron CaCO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 y Nb_2O_5 , todos ellos con grado de pureza analítica (99.95%).

La composición CAS está de acuerdo con el diagrama de fases de estabilidad de la anortita (Figura 1).

Se han preparado otras dos composiciones adicionando un 5 y un 10% de Nb_2O_5 sobre la composición base CAS, resultando los sistemas CAS5Nb y CAS10Nb, respectivamente.

El procesamiento de las materias primas hasta la obtención de las diferentes muestras compactas viene representado en el diagrama de flujo de la figura 2. Las materias primas han sido molturadas y homogeneizadas en molinos de bolas de circona durante 4 horas, a continuación se han fundido en un crisol de platino a 1550°C durante 2 horas en un horno de fusión de vidrios modelo MAITEC, siendo rápidamente enfriadas en agua

desionizada (quenching) para la obtención de las correspondientes fritas. Dichas fritas han sido posteriormente molturadas en un molino de bolas durante doce horas en seco, utilizando cilindros de circona como agentes de homogeneización. El polvo obtenido ha sido caracterizado por análisis térmico diferencial (NETZSCH STA 409), para la determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) y también por difracción de rayos X (SHIMADZU XRD-6000) para verificar sus características cristalinas.

Para el estudio de las propiedades vitrocerámicas, se han conformado probetas cilíndricas (10x0,6 mm) por prensado uniaxial a 100 MPa, las cuales han sido tratadas térmicamente a la temperatura de cristalización de la fase cristalina anortita (960°C) durante una hora, utilizándose para ello un dilatómetro marca NETZSCH STA 402 EP. Después del tratamiento térmico, las muestras han sido cortadas y atacadas químicamente con una solución acuosa de HF 5% durante 10 s y acondiciona-

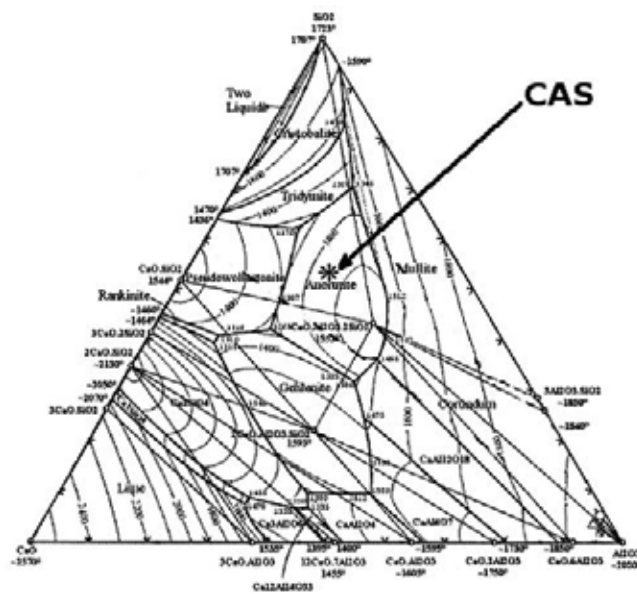


Figura 1. Diagrama de fases de lo sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Tabla I. Composición química de los vidrios.

	CAS	CAS5Nb	CAS10Nb
SiO_2	43.0	42.0	39.5
CaO	29.4	27.4	26.4
Al_2O_3	27.6	25.6	24.1
Nb_2O_5	0	5.0	10.0

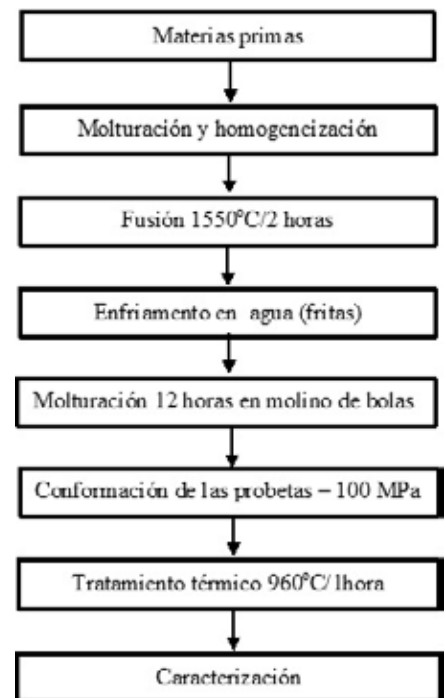


Figura 2. Etapas para la preparación de las probetas vitrocerámicas.

das para el correspondiente análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB-SHIMADZU) y análisis por dispersión de energías de rayos X (EDX- SHIMADZU). De esta forma se han obtenido también el análisis de la concentración superficial de elementos (mapping). Las probetas también se han caracterizado por medidas de microdureza Vickers, con un equipo SHIMADZU HMV, realizando diez medidas en cada muestra y aplicando una carga de 200mg durante 20 segundos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La temperatura de transición vítrea de todos los sistemas ha sido caracterizada por análisis térmico diferencial (ATD) dando como resultado 850°C, así como la temperatura de cristalización, obteniéndose 960° C. Por tanto, la temperatura de tratamiento térmico de las probetas compactas ha sido 960°C. En la figura 3 se puede observar las curvas de los análisis dilatométricos de los tres sistemas a estudio. Todos los sistemas presentan una región estrecha de sinterización, la cual comienza a 800°C y termina a 960° C. A temperaturas más altas se produce una mayor expansión. También, se ha observado una gran contracción lineal de las probetas; el sistema CAS ha contraído 22%, mientras que los sistemas CAS5Nb y CAS10Nb han contraído 23 y 24% respectivamente, por tanto, se puede concluir que el Nb₂O₅ está funcionando como un agente de densificación.

Los espectros de difracción de rayos X (DRX) de las fritas obtenidas y molidas se muestran en la figura 4. Como se puede observar, todas las fritas poseen estructura amorfa. En la figura 5 se representan los espectros de difracción de las muestras en polvo de las tres composiciones tratadas té-

micamente a la temperatura de 960°C durante 1 hora y después molidas hasta la obtención de un polvo muy fino capaz de pasar por tamiz con abertura nominal 0,1 mm (norma ISO 3310.1). En este caso, todas las muestras han presentado estructura cristalina, no obstante existen diferencias entre ellas. En el sistema CAS, se ha caracterizado solamente la fase cristalina anortita (CaAl₂Si₂O₈) mientras que con la adición de Nb₂O₅ se ha formado, además de la fase

ferrita, (CaNb₂O₆) y también cuarzo (α-SiO₂). Con el aumento de Nb₂O₅ de 5 a 10% se ha producido una gran disminución en la intensidad de los picos de anortita y un aumento de la intensidad de los picos relativos a la fase ferrita. De esta forma es posible describir el mecanismo de reacción durante el ciclo de tratamiento térmico por medio de las ecuaciones:

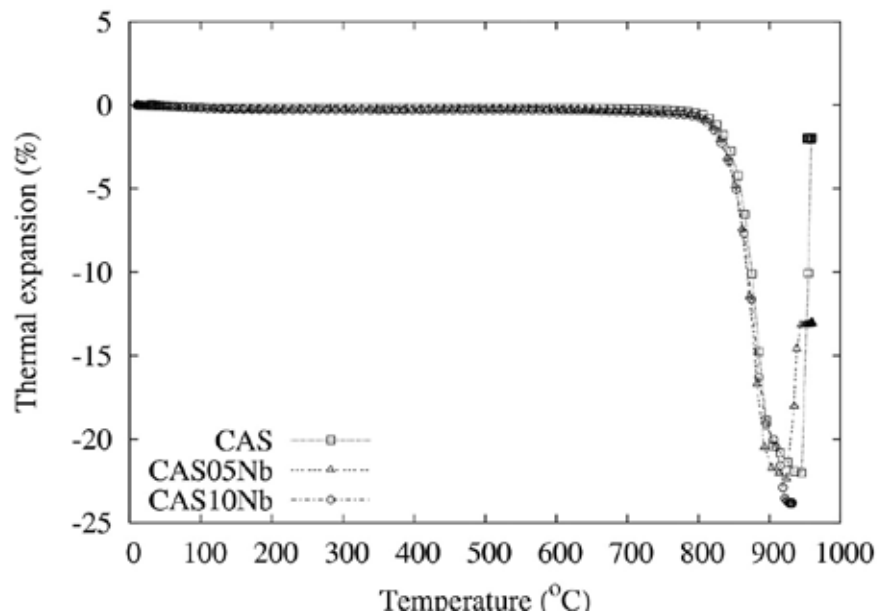
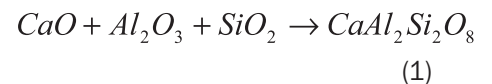


Figura 3. Curvas de contracción lineal de los compactos a la velocidad de calentamiento de 10°C/minuto.

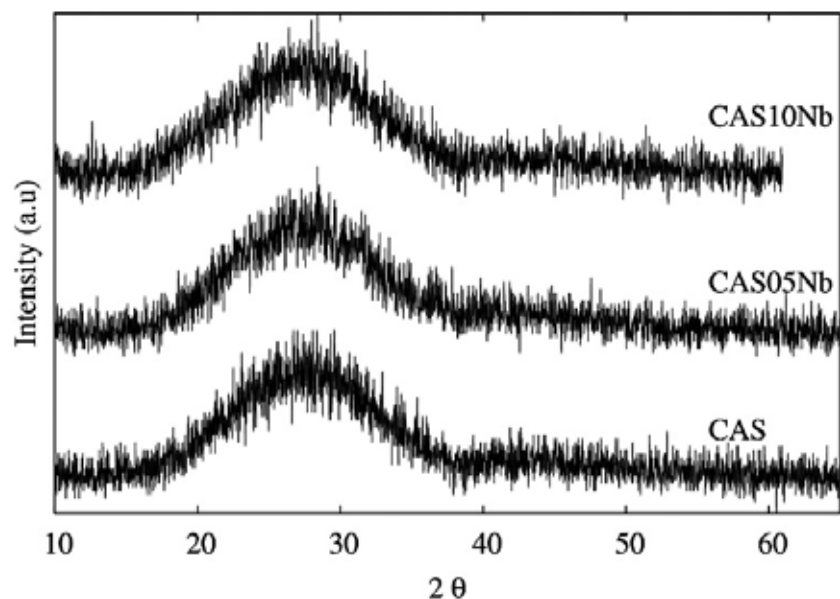
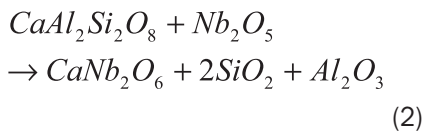
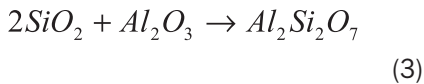


Figura 4. Difractogramas de las fritas molidas.



La reacción 2 es parcial ya que la fase anortita no ha sido consumida completamente para la formación de la fase fersmita. También es posible la reacción parcial de cuarzo con alúmina para la formación de diferentes aluminosilicatos que no se han podido caracterizar por difracción debido a su presencia minoritaria por debajo del límite de detección del equipo utilizado o por el solapamiento de picos:



También se ha realizado un estudio por microscopía electrónica de barrido y microanálisis (SEM/EDX) de las diferentes muestras compactas después del tratamiento térmico, obteniéndose las micrográficas mostradas en la figura 6.

Con la introducción de Nb₂O₅, las microestructuras han experimentado un cambio sustancial en cuanto a la

morfología de los granos con respecto a la composición base CAS. En la figura 6(a) (CAS), los granos no están muy bien definidos formando una placa homogénea en toda su extensión, siendo también caracterizada esta muestra por la presencia de porosidad abierta, mientras que las composiciones con Nb₂O₅ presentan granos con morfología alargada y una porosidad abierta mayor. En la composición CAS10Nb (figura 6c) se puede destacar también la existencia de una mayor concentración de fases con morfología esférica, siendo probablemente resultado de la formación de cuarzo, producto de la descomposición de la anortita, tal y como se ha presentado en la ecuación 2.

En las figuras 7(a y b) y 8(a y b) se muestran los resultados de "mapping por EDX" de las composiciones CA5Nb y CA10Nb.

Todos los elementos están bien distribuidos en la microestructura, sin ninguna segregación aparente de fases. De esta forma no es posible diferenciar de manera segura la fase anortita de la fase fersmita en las micrográficas obtenidas. En la figura 8b se destaca

la mayor concentración de Nb caracterizada por EDX y también la disminución de la intensidad del pico relativo al Ca, estando de acuerdo con los espectros de DRX que muestran una mayor concentración de la fase fersmita y disminución de la fase anortita con el incremento del Nb₂O₅ en el sistema CAS. En la tabla II se presentan los resultados de microdureza Vickers para los sistemas estudiados. Resulta muy claro la gran influencia del Nb₂O₅ en el incremento de la dureza.

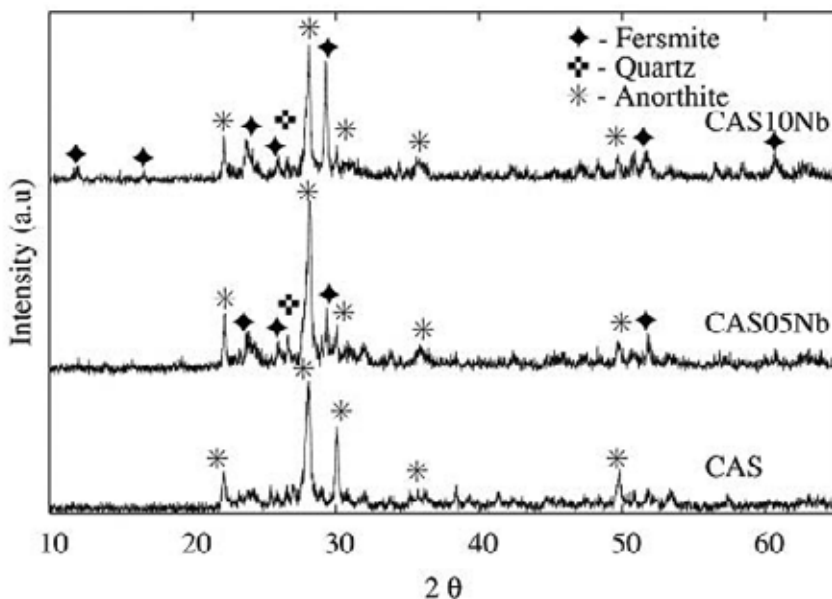
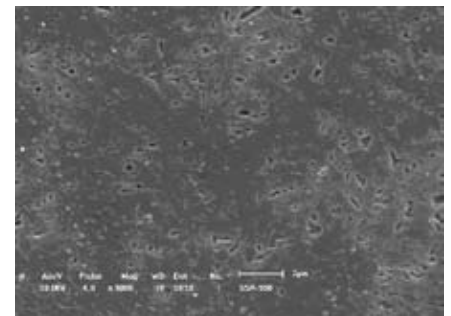
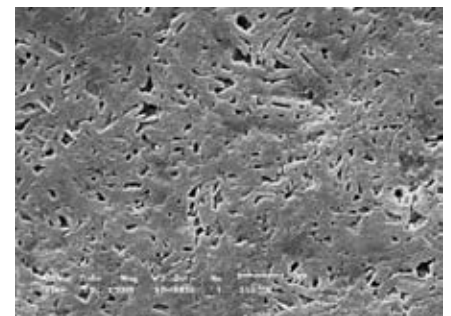


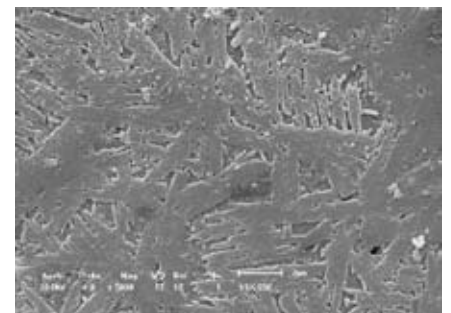
Figura 5. Difractogramas de las muestras en polvo tratadas térmicamente a 960° C durante 1 hora



a) CAS

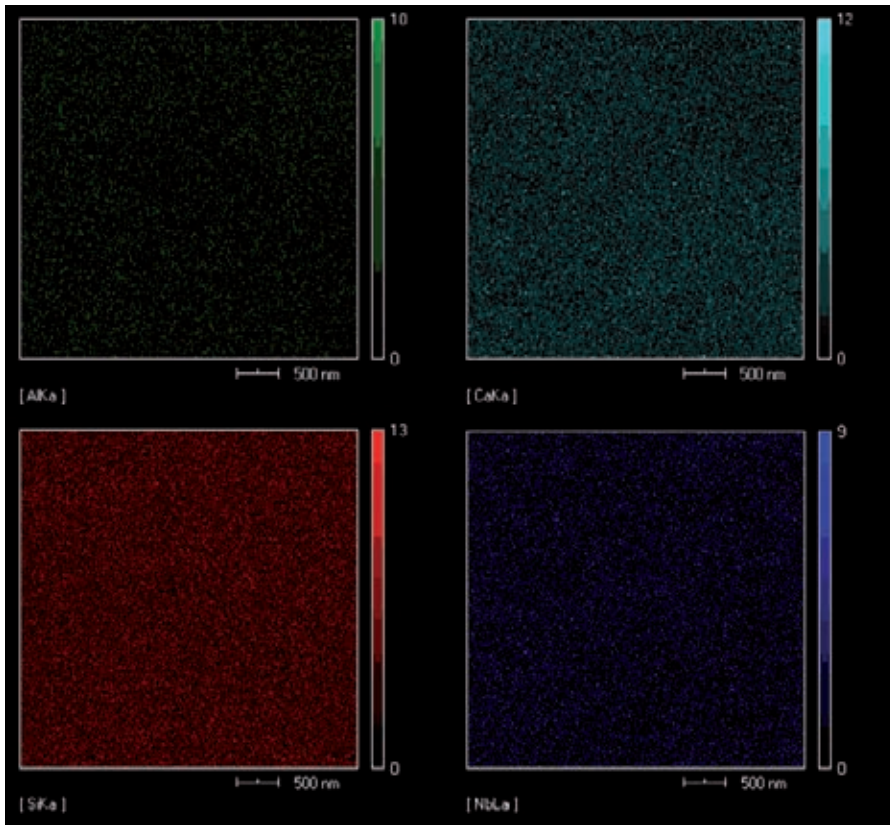


b) CAS5Nb

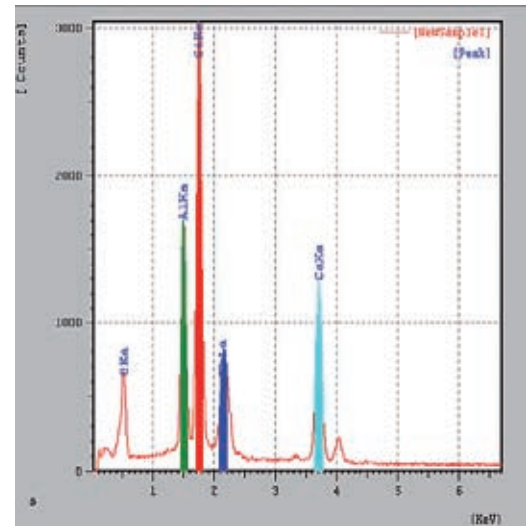


c) CAS10Nb

Figura 6. Microestructuras obtenidas por SEM de los sistemas CAS (a), CAS5Nb (b) y C10Nb (c).

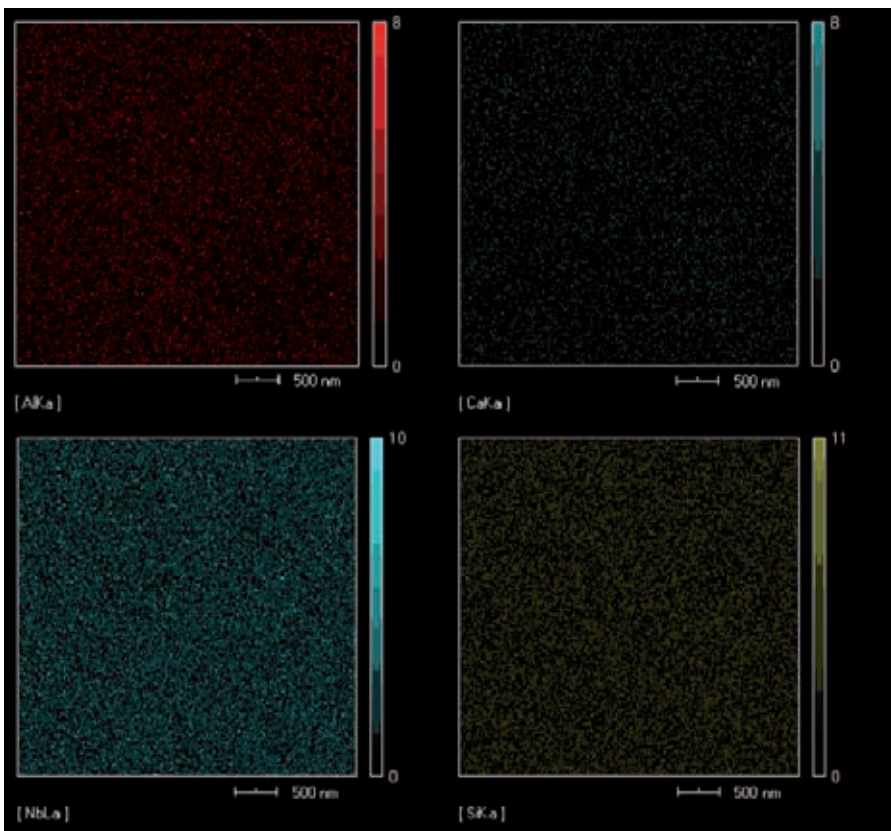


(a)

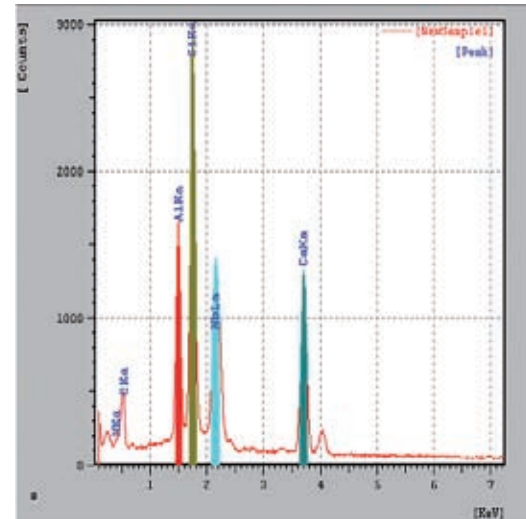


(b)

Figura 7.(a) "Mapping" por EDX del sistema CAS5Nb y (b) distribución cualitativa de los elementos de la microestructura determinado por EDX.



(a)



(b)

Figura 8.(a) "Mapping" por EDX del sistema CAS10Nb y (b) distribución cualitativa de los elementos de la microestructura determinado por EDX.

Tabla II. Dureza Vickers de los compactos vitrocerámicos.

Composición	Fases características	Dureza Vickers kgf·mm ²
CAS	Anortita	450
CAS05Nb	Anortita, Fersmita, Cuarzo	474
CAS10Nb	Anortita, Fersmita, Cuarzo	664

Con la introducción de 10% de Nb₂O₅ al sistema vitrocerámico CaO·Al₂O₃·SiO₂ con composición en la región de estabilidad de la anortita, se puede aumentar aproximadamente un 32 % la dureza de la composición original. Esto probablemente está relacionado con la formación de Fersmita, resultando en una mayor concentración de cuarzo en la microestructura, siendo este el principal responsable del incremento de la dureza.

CONCLUSIONES

Adiciones de Nb₂O₅ por encima del límite de solubilidad en la red de la anortita, produce la formación de la fase fersmita (CaNb₂O₆) una mayor concentración de cuarzo (SiO₂) en la microestructura y, probablemente, formación de Al₂O₃ y/o Al₂Si₂O₇ en proporciones mas bajas.

Todos los elementos están muy bien distribuidos por la microestructura, no siendo posible hacer diferencias entre las fases Fersmita y Anortita hasta el momento.

La dureza ha sido aumentada un 32% con la adición de 10% de Nb₂O₅, llegando a 664kgf/mm².

Con estos resultados podemos sugerir una nueva clase de materiales vitrocerámicos de elevada dureza, basados en el sistema CaO·Al₂O₃·SiO₂·Nb₂O₅.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar su agradecimiento a las Agencias Brasileñas de Financiación CAPES, CNPq y Paraná Tecnología por su apoyo económico, así como a los Servicios Centrales de Instrumentación Científica de la Universitat Jaume I de Castellón

[1] A. W. A. Elshennawi, A. A. Omar, A. R. Elghannam, Expansion characteristics of some Li₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glasses and glass-ceramics, *Ceramics International* 17 (1) (1991) 25-29.

[2] R. G. Duan, K. M. Liang, S. R. Gu, Effect of changing TiO₂ content on structure and crystallization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ system glasses, *J. European Ceram. Soc.* 18 (12) (1998) 1729-1735.

[3] E. Wittman, E. D. Zanotto, Surface nucleation and growth in anorthite glass, *J. Non-Cryst. Solids* 271 (1-2) (2000) 94-99.

[4] M. F. Zawrah, E. M. A. Hamzawy, Effect of cristobalite formation on sinterability, microstructure and properties of glass/ceramic composites, *Ceramics International* 28 (2) (2002) 123-130.

[5] T. Kingetsu, K. Ito, M. Takehara, H. Masumoto, Kinetics of cristobalite growth on polycrystalline SiC film studied using high-temperature in situ x-ray diffractometry, *Mater. Res. Bull.* 33 (5) (1998) 731-738.

[6] M. Y. A. Mollah, S. Promreuk, R. Schennach, D. L. Cocke, R. Guler, Cristobalite formation from thermal treatment of Texas lignite fly ash, *Fuel* 78 (11) (1999) 1277-1282.

[7] V. B. Prokopenko, L. S. Dubrovinsky,

V. Dmitriev, H. P. Weber, In situ characterization of phase transitions in cristobalite under high pressure by raman spectroscopy and x-ray diffraction, *J. Alloy. Compd.* 327 (1-2) (2001) 87-95.

[8] L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, S. K. Saxena, F. Tutti, S. Rekhi, T. Le Bihan, G. Y. Shen, J. Hu, Pressure-induced transformations of cristobalite, *Chem. Phys. Lett.* 333 (3-4) (2001) 264-270.

[9] Y. TSUCHIDA, T. YAGI, New pressure-induced transformations of silica at room-temperature, *Nature* 347 (6290) (1990) 267-269.

[10] C. H. Chao, H. Y. Lu, Stress-induced beta ->alpha-cristobalite phase transformation in (Na₂O+Al₂O₃)-codoped silica, *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 328 (1-2) (2002) 267-276.

[11] Y. Zhu, K. Yanagisawa, A. Onda, K. Kajiyoshi, The preparation of nano-crystallized cristobalite under hydrothermal conditions, *J. Mater. Sci.* 40 (14) (2005) 3829-3831.

[12] M. C. Wang, N. C. Wu, S. Yang, S. B. Wen, A sintering study on the beta-spodumene-based glass ceramics prepared from gel-derived precursor powders with LiF additive, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* 33 (1) (2002) 171-181.

[13] N. A. Toropov, G. V. Tigonon, *Inorg. Mater.* 3 (11) (1967) 1789-179.