

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE

Cerámica y Vidrio  
A R T I C U L OEstudio del campo primario del  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
en el sistema cuaternario  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>

B. VÁZQUEZ\*, A. CABALLERO, P. PENA

Instituto de Cerámica y Vidrio CSIC, Camino de Valdelatas s/n, 28049, Cantoblanco, Madrid (España)

\*Dirección permanente: Universidad Autónoma de Nuevo León-Monterrey Nuevo León (México)

Las relaciones de compatibilidad del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el sistema cuaternario  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>, se han establecido teniendo en cuenta los datos obtenidos por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido con microanálisis por dispersión de energías de rayos X sobre muestras tratadas térmicamente y llevadas al equilibrio. La proyección de la superficie eutéctica, que limita el volumen primario de cristalización del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se ha representado en función del contenido de cada una de las composiciones estudiadas expresadas en % de CaO, MgO y SiO<sub>2</sub> recalculadas al 100% en peso. Se han determinado dos puntos invariantes en los cuales coexisten en equilibrio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con tres fases sólidas y una fase líquida así como las isothermas a cuyas temperaturas coexiste  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con otra fase sólida y un líquido.

*Palabras clave:* Diagrama de equilibrio de fases, Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Hexaluminato cálcico ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ), Espínela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), Anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), Mullita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ).

**Primary crystallization volume of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the quaternary system  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>**

Compatibility relations of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the quaternary system  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> were determined, after firing and quenching on selected samples, by X-ray diffraction followed by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray examination. A projection of the boundary surface of the primary crystallisation volume of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was constructed in terms of the CaO, MgO and SiO<sub>2</sub> contents of the mixtures recalculated to 100 wt%. Two invariant points, where three solids coexist with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and a liquid phase were defined, and the positions of isotherms were also established.

*Key words:* Phase equilibrium diagram, Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Calcium Hexaluminate ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ), Spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), Anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), Mullite ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ).

**1. INTRODUCCION**

La mayor parte de los materiales cerámicos son complejos en composición y poseen microestructuras multifásicas, por ello el conocimiento de los diagramas de equilibrio de fases es de gran importancia en el estudio y diseño de materiales con propiedades optimizadas en función de su composición mineralógica y microestructural.

El sistema cuaternario  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> ha sido extensamente estudiado ya que en él se localizan materias primas de gran interés, como el caolín [ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ] y la serie de la andalucita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), biomateriales como la alúmina y la wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ), cerámicas técnicas de alúmina, mullita y hexaluminato cálcico entre otras, refractarios de elevado contenido en alúmina, cementos refractarios etc., por otra parte, a partir de la información suministrada por dicho sistema se pueden estudiar y explicar los procesos de corrosión de materiales de alúmina, alúmina-espínela, alúmina-mullita, alúmina-hexaluminato cálcico por fundidos y escorias. Dada la importancia que tienen estos materiales, el estudio de la zona de elevado contenido en alúmina del sistema cuaternario, será de gran utilidad y permitirá mejorar el diseño, preparación y comportamiento de estos materiales, considerando el impacto que estos puedan tener en las áreas de interés mencionadas.

Se han realizado numerosos estudios experimentales (1-5) y cálculos termodinámicos, utilizando programas como el CALPHAD "Calculation Phase of Diagrams" (6), sobre los sistemas binarios y ternarios que forman el sistema. Hay también una gran cantidad de trabajos experimentales sobre el sistema cuaternario  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> (7-9), en los que se aporta información sobre el comportamiento de composi-

ciones situadas en planos con contenido constante de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , desde 5 a 35 % en peso (9). El método utilizado en todos los casos, implica la determinación de la extensión de los campos primarios de cristalización para cada plano en estudio, pero no permite conocer las secuencias de cristalización durante el enfriamiento de las composiciones situadas dentro de cada volumen primario de cristalización. Por ello se ha considerado necesario estudiar el sistema con un nuevo enfoque, que implica la determinación de las superficies eutécticas binarias que delimitan el volumen primario de cristalización de la alúmina en dicho sistema. Así mismo se ha estudiado la formación de soluciones sólidas y las compatibilidades en estado sólido de la alúmina.

**2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Las materias primas utilizadas han sido:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (CONDEA Vista), 99,98% de pureza;  $\text{CaCO}_3$  (Fluka) con pureza > de 99,5%; MgO (Fluka) con pureza >99,5 % y SiO<sub>2</sub> (Aldrich) con un 99,995% de pureza. Los polvos utilizados presentaban un tamaño de partícula entre 0,5 y 30  $\mu\text{m}$  y superficies específicas entre 0,1 y 12  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . El SiO<sub>2</sub> presentaba un tamaño de partícula muy elevado por lo que fue molido hasta un tamaño de partícula menor a 60  $\mu\text{m}$ .

Se han estudiado 26 composiciones, todas situadas en un plano de composición fijo del 90% en peso de alúmina. Las composiciones se prepararon por pesada con un error menor que  $\pm 0.0005$  gr, se homo-

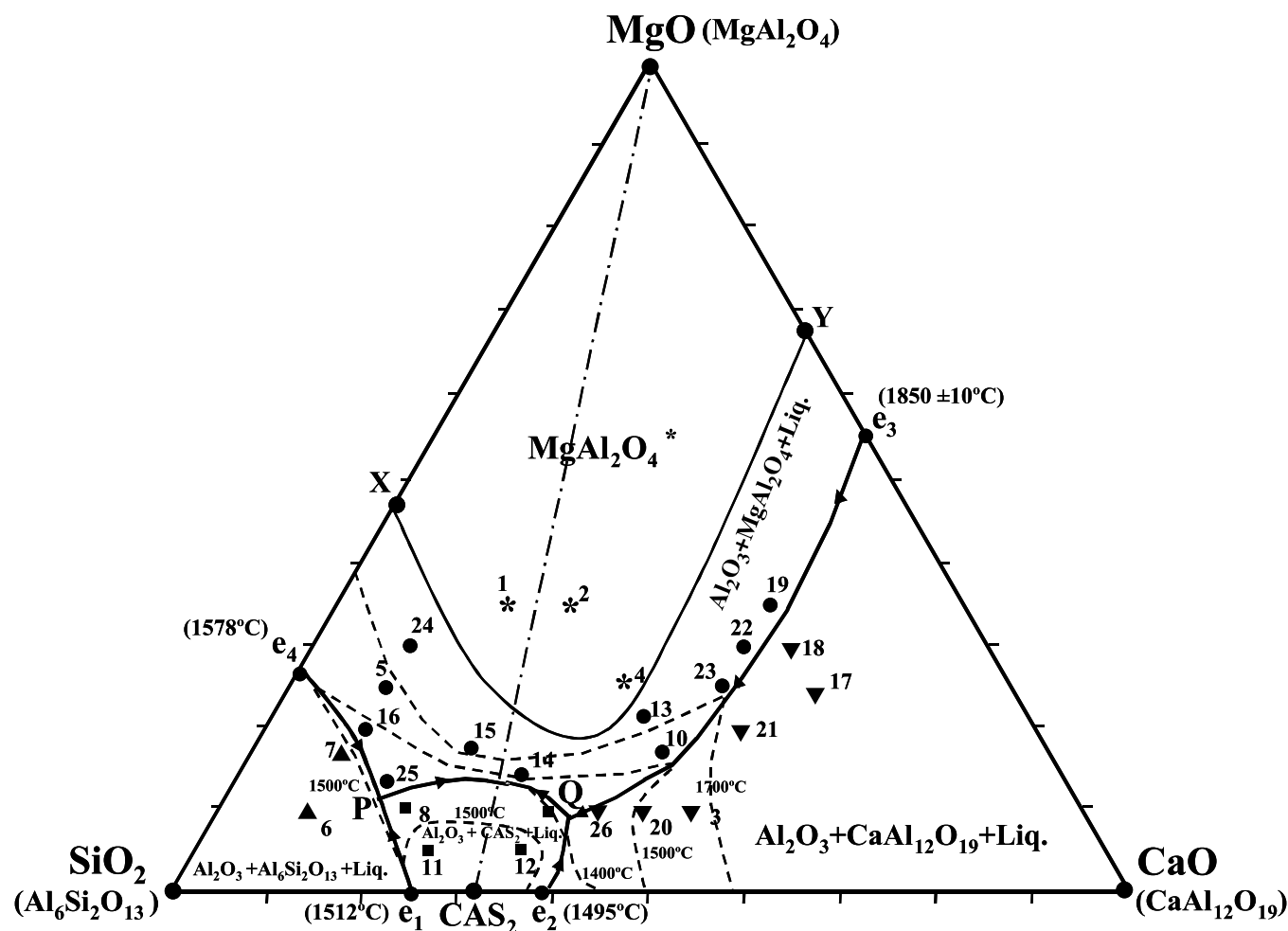


Figura 1: Proyección de las composiciones estudiadas (símbolos), líneas eutécticas ternarias (líneas gruesas), línea compatibilidad en estado sólido (línea trazo-punto), isotermas (líneas a trazos) y campo primario de  $MgAl_2O_3$  (campo X-Y-MgO).

geneizaron por molienda de atrición, durante 30 minutos, en alcohol isopropílico y con bolas de alúmina del 99,99 % de pureza. El polvo así obtenido se secó (60 °C), se tamizó (60 μm) y se compactó isotáticamente a 200MPa. Porciones de probetas cilíndricas de ≈10mm de diámetro fueron sometidas a tratamientos térmicos en un horno eléctrico equipado con un controlador electrónico con una precisión de ±1°C. Todas las muestras estudiadas fueron introducidas en crisoles de Pt y situadas en contacto con el extremo de un termopar de Pt/6Rh-Pt/30Rh para un mejor control de la temperatura. Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo entre 1350-1790°C durante tiempos que oscilaron entre 4 y 72 hrs, con moliendas intermedias hasta alcanzar el equilibrio. Las muestras, después de cada tratamiento térmico, fueron enfriadas bruscamente "quenching" con aire frío y extraídas del crisol de platino. Posteriormente se cortaron en dos mitades equivalentes para su estudio. Las distintas fases en equilibrio se determinaron mediante difracción de rayos-X (DRX), microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) y microscopía electrónica de barrido (MEB) con microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX). Porciones representativas de cada una de las muestras fueron ocluidas en resina epoxi y pulidas progresivamente hasta 1μm, para establecer mediante microscopía la composición, morfología y estabilidad de las distintas fases cristalinas identificadas por DRX. Se consideró que se había alcanzado el equilibrio cuando las fases no presentaban bordes corroídos y su tamaño aseguraba que no se trataba de fases desvitrificadas durante el enfriamiento.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1. Compatibilidades en estado sólido:

En la **Tabla I** se indican los volúmenes de compatibilidad en estado sólido en los que una de las fases compatibles es  $Al_2O_3$ . Al elaborar esta tabla se han tenido en cuenta los resultados experimentales obtenidos y los datos de la bibliografía (1-10). Para simplificar no se ha tenido en cuenta la formación de soluciones sólidas.

#### 3.2. Proyección desde el vértice del $Al_2O_3$ de la superficie eutéctica que limita su volumen primario de cristalización en el sistema cuaternario $Al_2O_3$ -CaO- SiO<sub>2</sub>-MgO.

Los cambios de fase que tienen lugar en composiciones con un contenido constante del 90% en peso de  $Al_2O_3$ , en el volumen primario de cristalización de  $Al_2O_3$ , se han estudiado mediante enfriamiento brusco desde diferentes temperaturas con el fin de establecer las secuencias de cristalización de las fases secundarias. Las superficies eutécticas y las temperaturas de cristalización inicial de las fases secundarias se han representado en un sistema ternario en función del contenido de los tres óxidos o constituyentes remanentes en la mezcla, CaO, SiO<sub>2</sub> y MgO recalculados al 100% en peso. Este procedimiento (11) es equivalente a proyectar las composiciones de las mezclas desde el vértice de

la alúmina sobre la cara opuesta del tetraedro de composición.

En la **figura 1** se indica la proyección de las composiciones de las muestras estudiadas mediante símbolos, las líneas eutécticas ternarias mediante líneas gruesas que separan los diferentes campos secundarios de cristalización, la línea trazo-punto indica la compatibilidad en estado sólido y las isoterms se indican mediante líneas de trazos. Es necesario señalar que el área comprendida entre X-Y-MgO es campo primario (no secundario) de cristalización de espínela ( $MgAl_2O_4$ ). Esto ocurre, porque en este rango de composiciones estudiadas (plano del 90% de  $Al_2O_3$ ), la sección corta el volumen primario de la  $MgAl_2O_4$ , resultado que concuerda con los datos de la bibliografía (12,13).

El análisis microestructural (MEB-EDX) ha puesto de manifiesto que la alúmina ( $Al_2O_3$ ) en ningún caso presenta crecimiento anormal de grano, y su tamaño de partícula, aún en las muestras con fase líquida, es menor de 5  $\mu m$ . El hexaluminato cálcico ( $CaAl_{12}O_{19}$ ) presenta un habito cristalino acicular con una elevada razón de esbeltez (14,15) debida al crecimiento preferencial, perpendicularmente a su eje "c", típico de las fases que cristalizan en el sistema hexagonal. Los cristales cúbicos de la espínela, de mayor tamaño que los de alúmina, presentan una significativa solución sólida de fórmula  $Mg_{0.1-3x}Al_{2+2x}O_4$  (12,13).

La alúmina no presenta soluciones sólidas significativas de ninguno de los otros componentes del sistema (10), por lo que la proyección estudiada es válida para todas las composiciones situadas dentro del volumen primario de cristalización de la alúmina.

Se han establecido cuatro campos secundarios de cristalización: espínela ( $MgAl_2O_4$ ), hexaluminato cálcico ( $CaAl_{12}O_{19}$ ), mullita ( $Al_6Si_2O_{13}$ ) y anortita ( $CaAl_2(SiO_4)_2$ ), que se muestran en la **figura 1**, en los que coexisten cada una de estas fases con  $Al_2O_3$  y un líquido, las líneas eutécticas ternarias definen la separación entre los campos secundarios de cristalización y sus intersecciones dan lugar a los dos puntos invariantes cuaternarios (puntos P y Q). En la **Tabla I** se muestran las fases en equilibrio, la temperatura y la relación porcentual (en peso) de CaO:MgO:SiO<sub>2</sub> para dichos puntos.

TABLA I: PUNTOS INVARIANTES DEL SISTEMA  $Al_2O_3$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>.

Fases sólidas en equilibrio	Punto invariante	Temp. (°C)	Relación Porcentual (en peso)		
			CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>
$Al_2O_3+Al_6Si_2O_{13}+MgAl_2O_4+CaAl_2Si_2O_8$	P	1400 ± 10	17	11	72
$Al_2O_3+CaAl_{12}O_{19}+MgAl_2O_4+CaAl_2Si_2O_8$	Q	1375 ± 20	37	9	54

#### 4. CONCLUSIONES

Se han establecido las relaciones de compatibilidad del  $Al_2O_3$  en el sistema  $Al_2O_3$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>. Se ha determinado la extensión de los campos secundarios de cristalización de espínela ( $MgAl_2O_4$ ), hexaluminato cálcico ( $CaAl_{12}O_{19}$ ), mullita ( $Al_6Si_2O_{13}$ ) y anortita ( $CaAl_2(SiO_4)_2$ ). Finalmente se ha determinado la temperatura y localización relativa de los puntos invariantes del sistema en los que coexiste  $Al_2O_3$  y un líquido con tres fases sólidas.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el soporte financiero de CICYT España bajo el proyecto MAT-2000-0941 y de la comunidad Autónoma de Madrid CAM-07N/0038/2001. B.Vázquez desea agradecer a la Universidad Autónoma de Nuevo León en Monterrey (Nuevo León, México), por la concesión de la beca PROMEP.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

1. S. Aramaki and R. Roy. «The Mullite Corundum Boundary in the Systems  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  and  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ ». J. Am. Ceram. Soc. 42 [12] 644-45 (1959). También en "Phase Diagrams for Ceramists" Levin, Robbins and McMuride. Edited and published by The American Ceramic Society, INC; Fig. 314, pp.123 (1975).
2. A. K. Chatterjee and G. I. Zhmoldin. «The Phase Equilibrium Diagram of the System  $CaO-Al_2O_3-CaF_2$ ». J. Mater. Sci. 7[1] 93-97 (1972). También en "Phase Diagrams for Ceramists" Levin, Robbins and McMuride. Edited and published by The American Ceramic Society, INC; Fig. 5141, pp. 95 (1975).
3. A. M. Alper, R. N. McNally, P. H. Ribbe and R. C. Doman. «The System  $MgO-MgAl_2O_4$ », J. Am. Ceram. Soc. 45 [6] 263-68 (1962). También en "Phase Diagrams for Ceramists" Levin, Robbins and McMuride. Edited and published by The American Ceramic Society, INC; Fig. 259, pp.110 (1960).
4. E. F. Osborn and A. Muan. Figs. 630 y 712, pp 219 y 246. Ed. and Publ. por Am. Ceram. Soc. y The Edward Orton, Jr Ceramic Foundation, (1964).
5. R. C. de Vries and E. F. Osborn. «Phase Equilibria in High-Alumina Part of the System  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ». J. Am. Ceram. Soc. 40 [1] 6-15 (1957). También en "Phase Diagrams for Ceramists" Levin, Robbins and McMuride. Edited and published by The American Ceramic Society, INC; Fig. 895, pp. 294 (1964).
6. B. Hallstedt. «Thermodynamic Assessment of the  $CaO-MgO-Al_2O_3$  System». J. Am. Ceram. Soc. 78 [1] 193-98 (1995).
7. V. K. Koch, G. Troemel, G. Heinz. «Das Zustandsdiagramm  $Al_2O_3$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> in polythermischer Darstellung». Tonid-Ztg. Keram Rundsch. 99 [3] 57-62 (1975). También en "Phase Diagrams for Ceramists" Levin, Robbins and McMuride. Edited and published by The American Ceramic Society, INC; Fig. 5476 pp. 254 (1975).
8. G. A. Chinner and J. F. Schairer. Am. J. Sci. 260 [10] 624-25 (1962). También en "Phase Diagrams for Ceramists" Levin, Robbins and McMuride. Edited and published by The American Ceramic Society, INC; Figs. 2648 y 2650, pp 186 y 187 (1975).
9. E. F. Osborn, R.C. de Vries, K.H. Gee and H.M. Kraner. Trans. AIME 200, 38-39 (1954). También en "Phase Diagrams for Ceramists" Levin, Robbins and McMuride. Edited and published by The American Ceramic Society, INC; Fig. 2647 pp. 184 (1974).
10. E. Criado y S. De Aza. «Phase Relationships in the Subsystem: Gelhenithe-Anorthite-Calcium Hexaluminato». Refractari e Laterizi, 2 [6] 285-89 (1977), Italia. También en Ceramica Informazione, 39 (8) 430-32, (1977), Italia.
11. B. Vázquez, P. Pena, A. Caballero y S. de Aza. «Diagramas de equilibrio de fases cuaternario. Métodos de interpretación y representación». Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 43 (en prensa) (2004).
12. A. H. de Aza, P. Pena y S. de Aza. «Ternary System  $Al_2O_3$ -MgO-CaO: Part. I, Primary phase field of crystallization of spinel in the subsystem  $MgAl_2O_4$ - $CaAl_4O_7$ -CaO-MgO». J. Am. Ceram Soc. 82 [8] 193-203 (1999).
13. A. H. de Aza, J. E. Iglesias, P. Pena y S. de Aza. «Ternary System  $Al_2O_3$ -MgO-CaO: Part. II, Phase relationships in the subsystem  $Al_2O_3$ - $MgAl_2O_4$ - $CaAl_4O_7$ ». J. Am. Ceram. Soc. 83 [4] 919-27 (2000).
14. A. H. de Aza, P. Pena y J. S. Moya. «Reactive Coating of Dolomite on Alumina Substrates». J. Europ. Ceram. Soc. 1 [17] 935-41 (1997).
15. A. H. De Aza, M. Maset, P. Pena. «Materiales de  $Al_2O_3$ - $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_7$ - $Ca_3Mg_2Al_28O_46$  obtenidos mediante un proceso de sinterización reactiva entre  $Al_2O_3$  y  $CaMg(CO_3)_2$ ». Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 41 [4] 341-66 (2002).

Recibido: 01.02.03

Aceptado: 30.11.03