

Diagramas de equilibrio cuaternarios ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - (CaO, MgO, TiO_2). Una poderosa herramienta para el desarrollo de nuevos materiales por sinterización reactiva

J. S. MOYA¹, J.F. BARTOLOMÉ¹, P. PENA²

¹Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC),
C/ Sor Juana Inés de la Cruz, 3 28049 Madrid, Spain

²Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). C/ Kelsen 5. 28049 Madrid. Spain.

En este artículo se exponen, discuten y evalúan los trabajos que sobre materiales de Mullita-Circona obtenidos por sinterización reactiva dirigió e inspiró Salvador de Aza sobre la base de los diagramas de equilibrio de fase multicomponentes ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 -(CaO, MgO, TiO_2). Se analiza su impacto en distintas áreas de la ciencia y tecnología cerámicas tales como chamotas refractarias, industria del aluminio, etc. También se proponen posibles campos de aplicación futura como es el caso de prótesis dentales sustituyendo a los materiales de circonita parcialmente estabilizada con tierras raras.

Palabras clave: cerámica avanzada, diagramas de equilibrio multicomponentes, sinterización reactiva, mullita, circonita.

Quaternary equilibrium diagrams ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 -(CaO, MgO, TiO_2). A powerful tool for the development of new materials by reaction sintering.

In this paper we set out, discuss and evaluate the work on Mullite-zirconia composites obtained by reaction sintering led and inspired by Salvador de Aza on the basis of ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 -(CaO, MgO, TiO_2) multicomponent phase equilibrium diagrams. We analyze their impact on different areas of ceramic science and technology such as refractory grogs, aluminum industry, etc. The possible fields of future applications such as dental prosthesis replacing partially stabilized zirconia materials with rare earths are also reported.

Key words: Advanced Ceramics, multicomponent equilibrium diagrams, reaction sintering, mullite, zirconia.

1. INTRODUCCIÓN

Salvador de Aza, ha sido, sin duda el científico pionero en la elaboración e introducción de los diagramas de equilibrio de fases de sistemas oxídicos para el estudio, diseño y procesos de fabricación de materiales cerámicos en España. Esta labor no solo la ha realizado a través de sus múltiples publicaciones sobre el tema, sino también mediante una serie de cursos y seminarios que impartió a lo largo de su intensa vida profesional en distintos foros y distintos países tanto de habla hispana (España, México, Colombia, Perú, Uruguay, Argentina, Cuba, Chile) como de oriente (Japón, China, Taiwán). Estos cursos por los que han pasado cientos, posiblemente miles de técnicos, estudiantes, profesores, científicos del área de materiales, etc., han sido sin duda de excelencia y una ocasión única para los privilegiados alumnos de llegar a comprender y manejar el complejo mundo de la termodinámica del equilibrio de fases a elevadas temperaturas en sistemas multicomponentes. Como ha ocurrido en otros casos, los grandes maestros no han tenido tiempo de dejar plasmados estos conocimientos en un libro de texto (como le sucedió a Richard Ph. Feynman, con sus famosas lecciones

de Física). Así que tendrán que ser sus alumnos los que en el futuro aborden el necesario trabajo de recopilación para que este conocimiento también le llegue a las nuevas generaciones.

Los diagramas de equilibrio de fases son herramientas absolutamente necesarias para abordar el estudio de los materiales cerámicos, tanto clásicos como avanzados. Son utensilios de trabajo que permanecen en el tiempo con la misma o tal vez mayor vitalidad que la que tuvieron el día que aparecieron en la literatura. De ahí su extraordinaria importancia estratégica. Un ejemplo paradigmático lo constituye el caso del diagrama Hierro-Carbono que vio la luz de la mano de William Roberts-Austen en el año 1898. Este diagrama ha contribuido poderosamente a la mejora de la calidad de vida de la humanidad plasmada a lo largo del siglo XX.

En el campo de los óxidos, y por tanto de los materiales cerámicos el sistema homólogo al de Fe-C es el de Al_2O_3 - SiO_2 .

El primer trabajo que se publicó sobre este diagrama es el de Bowen y Greig [1] en el año 1924. Después han aparecido otros como el de Aramaky y Roy [2], Davis y Pask [3] y el de

Aksay y Pask [4]. Aun teniendo en cuenta el extraordinario impacto que estos diagramas han tenido en el desarrollo de la industria cerámica y la ciencia cerámica, el número de referencias directas que según el SCI han merecido en la literatura es sorprendentemente muy limitado (≈ 500). Esto indica que los diagramas de equilibrio, una vez publicados, son utilizados por los científicos y los ingenieros como si de una base de datos se tratara, y esto hace que no se aprecie en realidad su importancia por la comunidad científica.

Uno de los campos de la reciente historia de los materiales cerámicos donde más impacto han tenido y ciertamente tienen los diagramas de equilibrio de fases es en la fabricación de materiales cerámicos mediante sinterización reactiva. Es decir dos o más componentes de la mezcla homogénea de partida, después de conformados en verde se introducen en un horno a una determinada temperatura donde tienen lugar los siguientes procesos: i) densificación del compacto en verde mediante eliminación de poros; y ii) reacción química de los componentes para dar como producto final un compacto denso en donde las fases constituyentes (productos de las reacciones que han tenido lugar) les confieren unas propiedades muy superiores a la de los materiales de partida y por tanto un extraordinario incremento del valor añadido.

Para controlar este complejo proceso químico-físico es requisito imprescindible conocer las relaciones de equilibrio de fases que se producirán durante la cocción y por tanto los correspondientes diagramas de equilibrio.

Como se puede constatar fácilmente, la contribución de Salvador de Aza en este campo ha sido posiblemente la más relevante de la literatura científica hasta la fecha lo cual es muy significativo tratándose de diagramas de equilibrio.

Los mencionados diagramas de equilibrio en muchos casos, sobre todo en sistemas sencillos, pueden calcularse utilizando parámetros termoquímicos, tales como el calor de formación de los distintos compuestos. Dentro del grupo de investigación al que siempre estuvo ligado, Salvador de Aza

propició la implementación de modernas técnicas de simulación termodinámica, que utilizando los datos disponibles en la bibliografía, y haciendo uso de la metodología CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams), dentro del entorno del grupo de programas Termo-CalC (versión P, 2003) permiten calcular diagramas de equilibrio [5].

Así mismo, la determinación experimental de diagramas de interés cerámico utilizando el Método de Templado "quenching" y técnicas como la Microscopía Electrónica de Barrido, junto con el Microanálisis por Longitudes de Onda, permitieron determinar con precisión, la composición de las distintas fases en equilibrio en unas condiciones de presión y temperatura dada. De este modo, se han podido establecer diagramas de equilibrio con una experimentación mínima [6].

El método habitual para el estudio experimental de diagramas de equilibrio cuaternarios no permitía conocer la secuencia de cristalización de las distintas composiciones. Para resolver este problema enfocó el estudio de estos sistemas de una forma nueva "método de proyección" [7-15] que implica la determinación de la superficie eutéctica que delimita el campo primario de cristalización del compuesto de interés. Para ello, puso apunto las técnicas experimentales y el desarrollo teórico necesario. Este trabajo dio lugar a un método de estudio y representación de diagramas de equilibrio cuaternario novedoso que ha generado una nueva línea de investigación tanto en el grupo con el que ha estado trabajando en los últimos años como a nivel internacional. Desde entonces se ha utilizado la metodología desarrollada para el estudio de diferentes sistemas ternarios $ZrO_2-Al_2O_3-XO$ ($X=Ca, Si, Ti, Mg$) y cuaternarios como $SiO_2-P_2O_5-CaO-MgO$ y $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-XO$ ($X=Ca, Ti, Mg$). La mayor parte de estos han sido recopilados en libros de la serie Phase Diagrams for Ceramists y en los CD roms de la misma serie.

Los resultados obtenidos del estudio experimental de sistemas cuaternarios, siguiendo el mencionado método de proyección, permitieron diseñar y establecer el

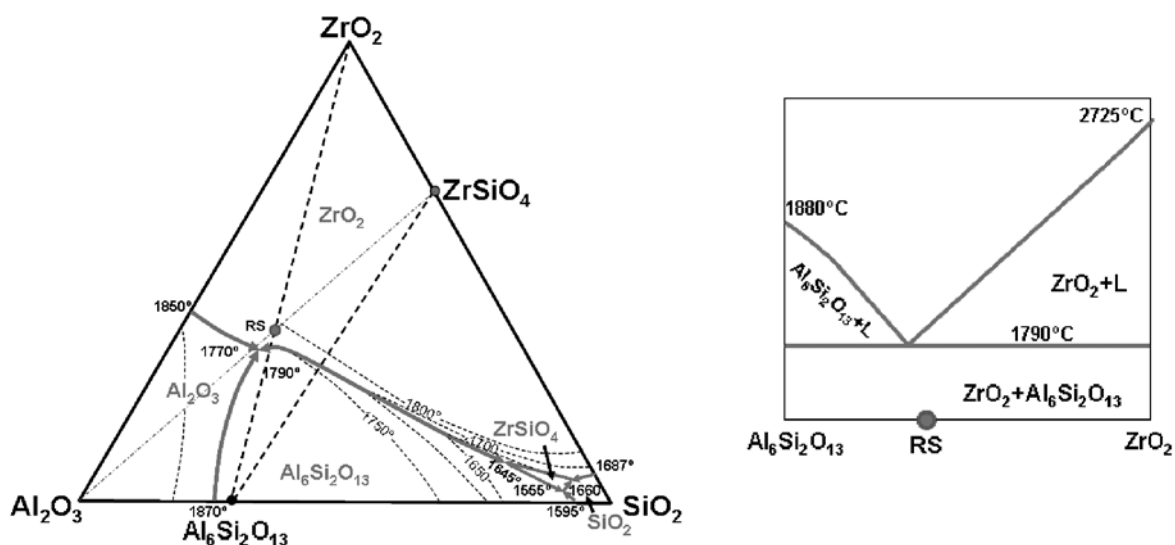


Figura 1: (a) Sistema alúmina-sílice-circona. Las líneas curvas continuas son las líneas eutécticas que separan los distintos campos primarios de cristalización. Las líneas curvas de puntos corresponden a las isotermas. Las líneas continuas de puntos delimitan los tres triángulos de compatibilidad en estado sólido de sistema ternario (alúmina-mullita-circona; circonna-mullita-circón y circón-mullita-sílice). (b) Sistema mullita-circona en el que se indica la posición de la composición RS, se observa que esta situada en el campo primario de cristalización de la circonna y muy próxima al eutéctico mullita-circona ($T=1790^{\circ}C$).

comportamiento térmico y los mecanismos de corrosión de materiales estructurales. Más específicamente la utilización de sistemas multicomponentes, adecuadamente seleccionados, dio lugar al diseño de nuevos materiales/composiciones tales como: mullita-circona; titanato de aluminio- circona, circonato cálcico (CaZrO₃) – silicato dicálcico (Ca₂SiO₄) [16]; periclusa - circonato cálcico-silicato dicálcico [17] o cementos aluminosos [18], con las características deseadas. Así mismo permitan interpretar los procesos de reacción que tienen lugar durante su fabricación y su uso a alta temperatura si se trataba de un refractario.

Especial mención merece la serie de trabajos que el inspiro y dirigió sobre la aplicación de los diagramas de equilibrio cuaternarios ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂-(CaO, MgO, TiO₂) al diseño, procesamiento y caracterización de materiales de mullita (3Al₂O₃·2SiO₂)- circona (ZrO₂) [19-23]. Estos trabajos, que se publicaron en el J. Mat. Sci., han recibido más de 100 citas y han sido recogidos en revisiones y en libros de texto de distintas universidades.

Como veremos más adelante la aplicación de estos diagramas al diseño de materiales de mullita-circona sigue siendo de extraordinaria actualidad en un momento en el que el sector industrial cerámico y el mundo occidental atraviesa por una aguda crisis, como es el caso de las materias primas, de las tierras raras o de los costos de la energía, entre otros.

Por tanto “revisitar” el legado que nos ha dejado Salvador de Aza nos ayudara a reconocer su actualidad y a evaluar su impacto futuro. Este es el mejor homenaje que podemos hacer a la figura de un gran científico y a la memoria de una bella persona.

2. EL DIAGRAMA ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂

El circón (ZrSiO₄=ZrO₂·SiO₂) es una materia prima natural relativamente abundante y que se procesa en mina hasta un elevado nivel de pureza. Para conocer la influencia de las impurezas más habituales en esta materia prima (anatasa/rutilo, silicatos de aluminio) sobre su estabilidad térmica se estudió el diagrama de equilibrio ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ [24]. Para ello se hizo una cuidadosa revisión bibliográfica de los distintos sistemas incluidos en él y especialmente del sistema ternario ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂ [25, 26] y con todos los datos disponibles en la literatura y los obtenidos experimentalmente se redibujó el diagrama que se expone en la figura 1a. En las versiones disponibles hasta ese momento no se contemplaba el campo primario del circón. Su interés, como se puede comprobar en la literatura, no solo se centra en la obtención de materiales de mullita-circona obtenidos por sinterización reactiva. Por ejemplo, composiciones próximas al eutéctico ZrO₂-SiO₂-ZrSiO₄ han dado lugar a vidrios ternarios refractarios que han sido utilizados en aplicaciones de gran interés tecnológico como recubrimientos protectores frente a la oxidación en aceros y barras de Mo [27-29].

Una vez establecidas, las relaciones de fases en el sistema ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂ se utilizaron para diseñar y obtener materiales de mullita – circona o mullita – circona - alúmina mediante sinterización reactiva de mezclas de dos fases incompatibles como el circón y la alúmina. Así, la composición RS permite obtener materiales bifásicos o trifásico según la reacción:



En la Figura 1(a) el punto de color rojo indica la posición de la composición estequiométrica (RS) correspondiente a muestras de mullita-circona sin ninguna fase adicional obtenidas según la reacción {1}. El sistema binario mullita-circona permite establecer fácilmente la temperatura de fusión de estos materiales (Figura 1(b)).

Cambiando las proporciones de ZrSiO₄/Al₂O₃ es posible obtener materiales de mullita-circona-alúmina o mullita-circona-circón.

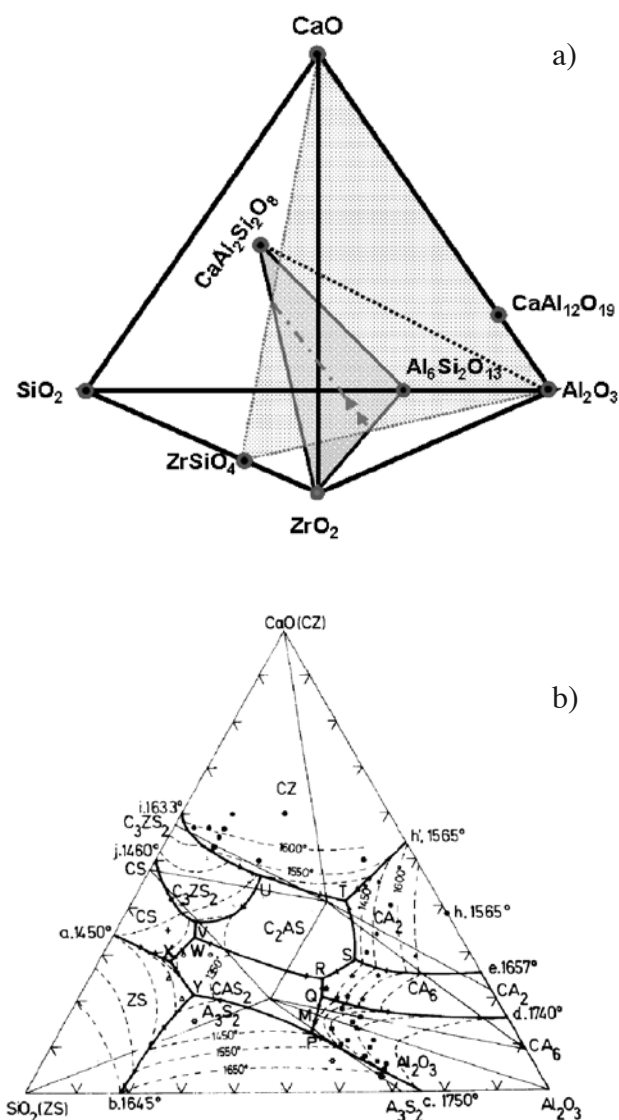


Fig. 2. (a) Esquema con la representación de la intersección entre el plano de composición ZrSiO₄ - Al₂O₃ - CaO y las fases compatibles en estado sólido a T<1440°C circona-mullita-anortita. (b) Proyección desde el vértice de la circona sobre la cara opuesta del tetraedro (triángulo Al₂O₃-SiO₂-CaO) mostrando las fases secundarias y los puntos invariantes de la superficie de liquidus que delimita el campo primario de la circona. CZ = CaZrO₃, ZS = ZrSiO₄, CA₆=CaAl₁₂O₁₉, CA₂=CaAl₂O₄, CAS₂=CaAl₂Si₂O₈, C₂AS=Ca₂Al₂SiO₇.

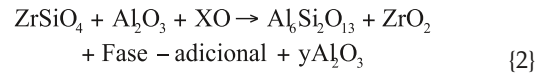
3. DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO CUATERNARIOS ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 -(CaO, MgO, TiO_2)

Salvador de Aza lideró el diseño, síntesis y sinterización (utilizando el concepto de sinterización reactiva) así como la caracterización microestructural (con las técnicas de MOLR, MEB-EDX y MET-EDX), mecánica y térmica de materiales de mullita-circona y mullita-circona-alúmina. Las composiciones circona-mullita-fase adicional ($CaAl_2Si_2O_8$, $MgAl_2O_4$, Al_2TiO_5) se formularon teniendo en cuenta los diagramas de equilibrio Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 -XO (X=Ca, Mg, Ti) [9,10,12,15,30,31] que se muestran en las figuras 3, 4 y 5. En estas figuras se han representado las relaciones de compatibilidad en estado sólido utilizadas para la formulación de estos materiales, las fases secundarias y los puntos invariantes correspondientes

a la proyección desde el vértice de la circona, ya que las composiciones estudiadas están situadas en él.

Los materiales/composiciones estudiados están situados sobre las líneas de intersección entre los planos de composición $ZrSiO_4$ - Al_2O_3 -XO y los planos/tetraedros de compatibilidad $Al_6Si_2O_{13}$ - ZrO_2 -fase adicional/- Al_2O_3 .

Así, las composiciones RS se han diseñado teniendo en cuenta la ecuación {2}:



Las composiciones RSI, RSII y RSIII, con cantidades similares de $Al_6Si_2O_{13}$ - ZrO_2 ($\approx 95\%$ en peso), se diferencian en la naturaleza de la fase ternaria $MgAl_2O_4$, $CaAl_2Si_2O_8$ o Al_2TiO_5 .

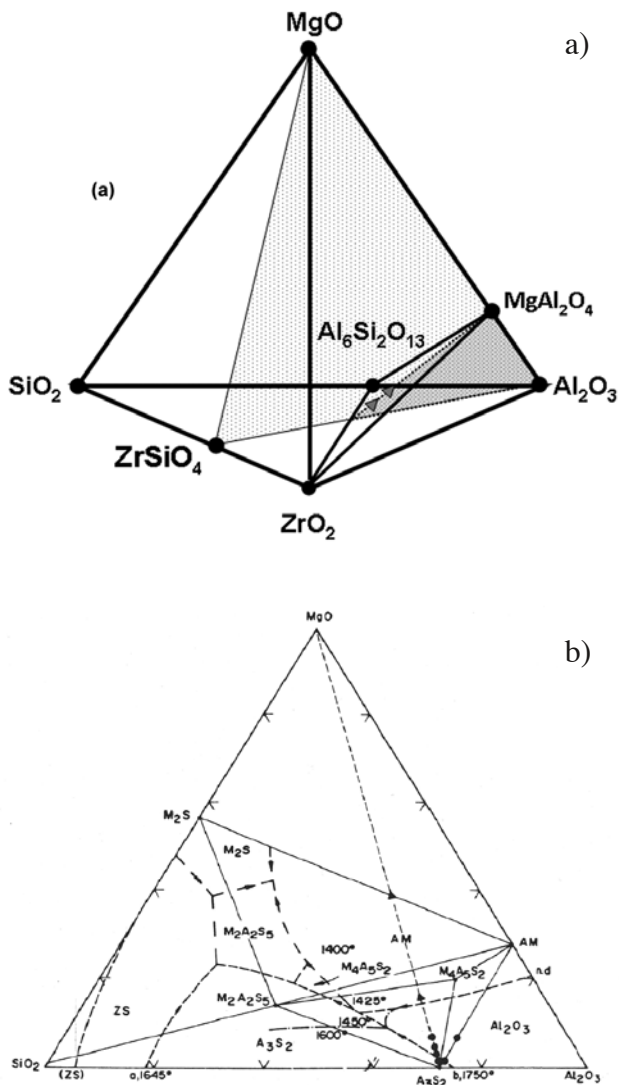


Fig. 3. (a) Esquema con la representación de la intersección entre el plano de composición $ZrSiO_4$ - Al_2O_3 - MgO y las fases compatibles en estado sólido a $T < 1470^\circ C$ circona-mullita-espínela. (b) Proyección desde el vértice de la circona sobre la cara opuesta del tetraedro (triángulo Al_2O_3 - SiO_2 -MgO) mostrando las fases secundarias y los puntos invariantes de la superficie de *liquidus* que delimita el campo primario de la circona. $A_3S_2 = Al_6Si_2O_{13}$, $MA = MgAl_2O_4$, $M_2S = Mg_2SiO_4$, $M_2A_2S_5 = Mg_2Al_2Si_5O_{15}$.

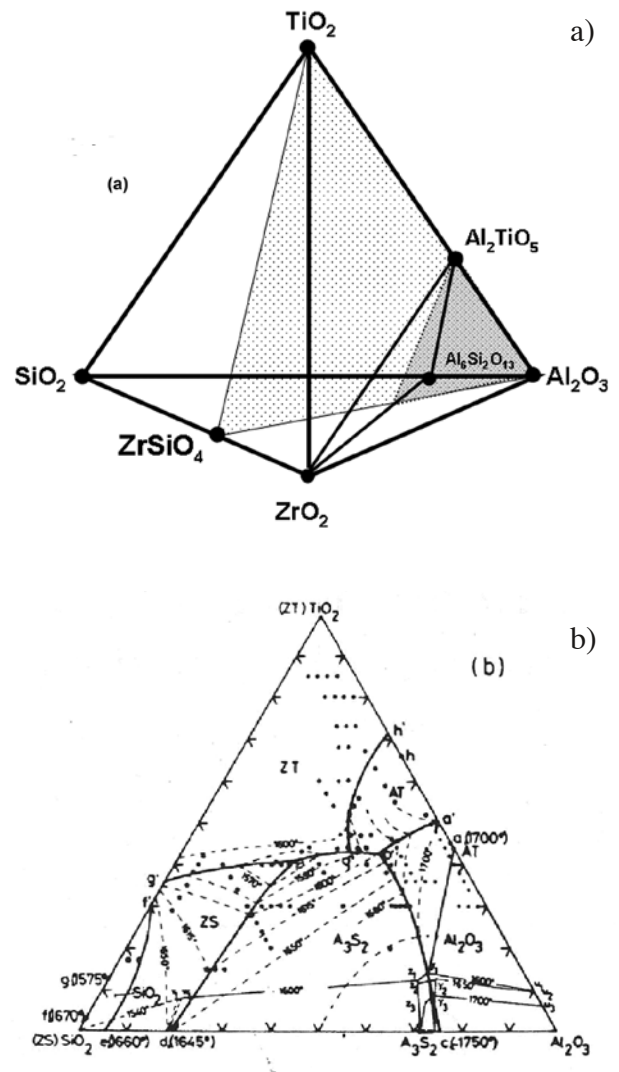
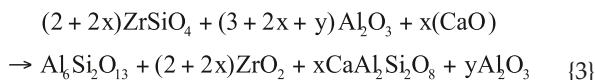


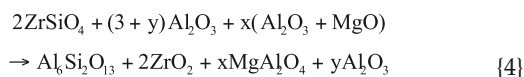
Figura 4. (a) Esquema con la representación de la intersección entre el plano de composición $ZrSiO_4$ - Al_2O_3 - TiO_2 y las fases compatibles en estado sólido a $T < 1570^\circ C$ zircona-mullita-titanato de aluminio. (b) Proyección desde el vértice de la circona sobre la cara opuesta del tetraedro (triángulo Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2) mostrando las fases secundarias y los puntos invariantes de la superficie de *liquidus* que delimita el campo primario de la circona. $A_3S_2 = Al_6Si_2O_{13}$, $ZS = ZrSiO_4$, $ZT = ZrTiO_4$, $AT = Al_2TiO_5$.

La estequiometría de las mezclas de materias primas no compatibles se ha diseñado teniendo en cuenta la composición de la fase adicional. Así, si se adiciona CaO la fase adicional que se forma es anortita (RSI; Fig. 2) y las composiciones se diseñarán teniendo en cuenta la ecuación {3}:



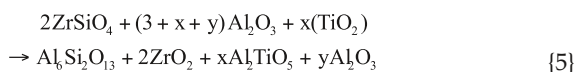
Las composiciones estarán situadas en el tetraedro de compatibilidad $Al_6Si_2O_{13}-ZrO_2-CaAl_2Si_2O_8-Al_2O_3$, cuyo punto invariante (P) está situado a $\approx 1440^\circ C$ (Fig. 3b). Para la composición con $x=0$ la temperatura de primera formación de líquido (eutéctico del sistema $Al_6Si_2O_{13}-ZrO_2$) será de $1790^\circ C$ (Fig. 1b).

Si se adiciona MgO la fase adicional es espinela de magnesio y aluminio y las composiciones (RSII; Fig. 3) se formularán según la ecuación:



Las composiciones RSII estarán situadas en el tetraedro de compatibilidad $Al_6Si_2O_{13} - ZrO_2 - MgAl_2O_4 - Al_2O_3$, y al temperatura de su punto invariante (P) es de $\approx 1450^\circ C$ (Fig. 3).

Si la adición es de TiO_2 la fase adicional es titanato de aluminio, y las composiciones RSIII, se diseñarán según la ecuación:



Estarán situadas en el tetraedro de compatibilidad $Al_6Si_2O_{13} - ZrO_2 - Al_2TiO_5 - Al_2O_3$, cuyo punto invariante (P) está situado a $\approx 1570^\circ C$ (Fig. 4).

Las composiciones con $x=0$ coinciden para las ecuaciones {1}, {2}, {3} y {4}.

Las temperaturas reales de formación de líquido en todas las composiciones pueden disminuir ligeramente si las materias primas utilizadas en la formulación de los distintos materiales contienen pequeñas cantidades de impurezas.

Todas estas composiciones cuaternarias se diferencian de las ternarias (Fig.1a) en que durante la sinterización reactiva aparece un líquido transitorio a una temperatura más baja que la del punto invariante correspondiente, que según el diagrama correspondiente se sitúa entre $1170-1345^\circ C$. Este líquido transitorio, que desaparece al final del proceso (ver el esquema de la figura 5) facilita el transporte de masa y hace posible que se alcancen densidades próximas a la teórica ($>97\%$) a temperaturas inferiores a las requeridas para el caso de composiciones ternarias (circón+alúmina). En la figura 6 se puede apreciar claramente que las composiciones cuaternarias alcanzan la densidad teórica alrededor de los $1430^\circ C$ mientras que las ternarias requieren temperaturas superiores a los $1550^\circ C$.

Por otro lado, como es fácil deducir de las micrografías de MEB seleccionadas (Fig.6), se pueden conseguir materiales con microestructuras muy variadas. De forma que la matriz mullítica puede estar formada por granos columnares o pseudoesféricos o equiaxiales y la fase dispersa de circona puede estar en forma de granos intragranulares micrónicos y/o submicrónicos así como de granos intergranulares de distintas morfologías (esféricos, pseudoesféricos, pseudoprismáticos).

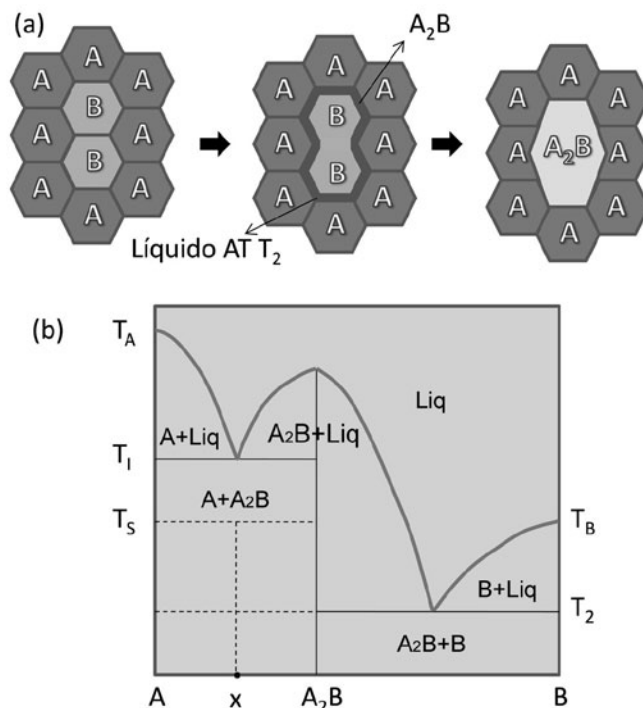


Fig. 5. Esquema de sinterización en fase líquida transitoria (a) de acuerdo con el diagrama de fases binario AB (b).

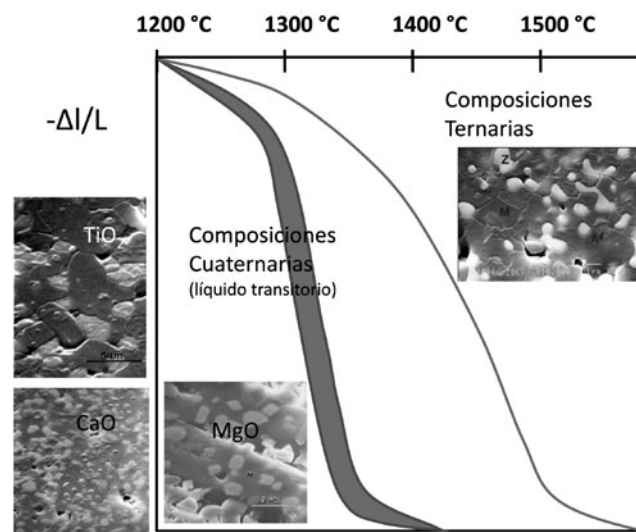


Fig. 6. Contracción lineal de composiciones ternarias y cuaternarias (con CaO, MgO, TiO_2 frente a la temperatura). Las correspondientes micrografías de MEB se insertan en la figura.

Esta diversidad microestructural es dependiente de la composición de partida y de la naturaleza de la fase líquida transitoria. Por ello estos materiales pueden ser diseñados *a priori* con unas propiedades a la carta. Esto hace posible que diversos mecanismos de reforzamiento (transformación martensítica, microfisuramiento, tensiones residuales, etc), puedan operar de forma sinérgica (Fig. 7), como se puso de manifiesto en el trabajo realizado por R. Torrecillas y S. de Aza [32,33]. En la figura 8 se exponen los valores de tenacidad y resistencia mecánica de las muestras ternarias y cuaternarias estudiadas *versus* los de la circona parcialmente estabilizada con ytria (Y-TZP).

Los resultados que resumimos en este trabajo se obtuvieron hace mas de 25 años con técnicas de procesamiento que en la actualidad están mucho más desarrolladas (tal es el caso del procesamiento en verde de mezclas homogéneas de polvos micrónicos y submicrónicos, control de ciclos de cocción, eliminación de porosidad residual, etc.) pero podemos afirmar que aun siguen en la actualidad compitiendo con los más avanzados materiales de circona parcialmente estabilizada con tierras raras (yttria, ceria, yterbia). Por tanto, como veremos más adelante, estos diagramas cuaternarios pueden dar soluciones muy plausibles a la demanda actual de nuevos materiales que sean sostenibles desde un punto de vista energético y a su vez compatibles con la escasez y elevado coste de algunas materias primas como es el caso de las tierras raras.

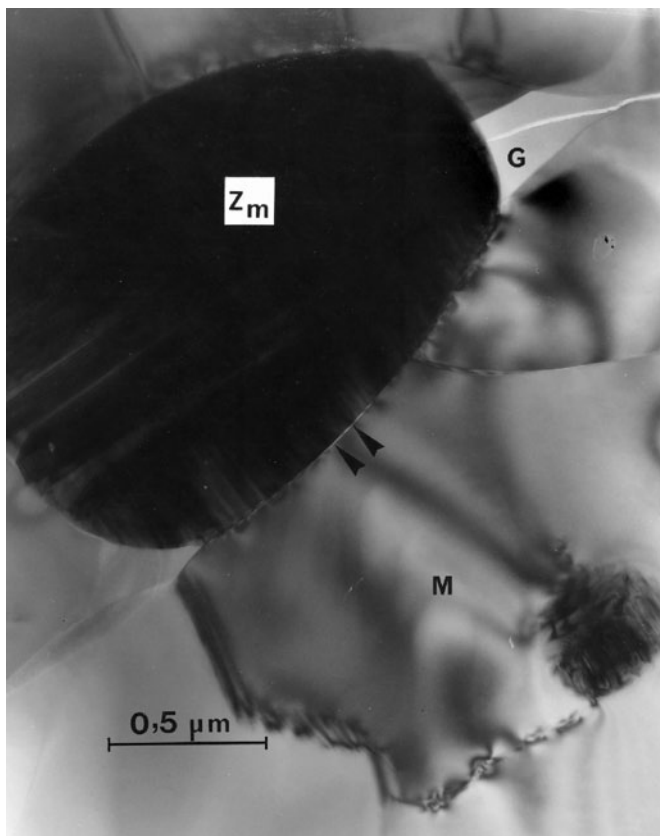


Fig. 7.-Grano maclado de circona monoclinica que ha generado tensiones residuales en la matriz mullitica y microfisuración [32].

4. APLICACIONES DE LOS MATERIALES DE MULLITA-CIRCONA

4.1 Obtención de chamotas y refractarios de alumina-mullita-circona por sinterización reactiva

Durante el periodo comprendido entre los años 1992-1995, se llevó a cabo, bajo la dirección de S. de Aza, un proyecto de desarrollo de chamotas y refractarios obtenidos mediante sinterización reactiva con la empresa Gecersa y financiado por el C.D.T.I. [34]. Estos trabajos no han sido publicados hasta la fecha y dada la importancia que pueden tener en la actualidad nos ha parecido oportuno presentar aquí los resultados más relevantes que se obtuvieron en su momento. Uno de los objetivos del proyecto consistía en evaluar las posibilidades que ofrecía la sinterización reactiva de mezclas de bajo costo como las constituidas por circón+alumina y/o bauxita para la obtención de chamotas refractarias de mullita-alumina-circona. Estas chamotas podían ser competitivas frente a las convencionales obtenidas mediante electrofusión. Como se puede apreciar en la figura 9, las chamotas electrofundidas son energéticamente insostenibles ya que requieren temperaturas superiores a los 2000 °C. Poseen una microestructura heterogénea muy difícil o imposible de cambiar y/o controlar. Por el contrario las chamotas obtenidas por sinterización reactiva requieren temperaturas muy inferiores ≈ 1500 °C, procesos convencionales de peletización y generan microestructuras homogéneas y controlables. Estas características siguen siendo hoy en día tan valiosas o más de lo que fueron en el momento de su desarrollo dada la imperiosa necesidad de ahorro energético que demanda en la actualidad nuestra sociedad.

Para evaluar esta chamota refractaria se seleccionaron placas de corredera de las utilizadas en las acerías secundarias (metalurgia en cuchara), que se fabricaron según los protocolos convencionales seguidos en la fábrica de Gecersa. La placa de corredera es una pieza de elevada responsabilidad en siderurgia, ya que es la utilizada en el mecanismo de cierre de las cucharas de afino, soportando condiciones de trabajo muy críticas de abrasión, corrosión y choque térmico. Se realizaron pruebas en diferentes acerías ACERALAVA (Tubacex), Amurrio; acería ARIRTRAIN, Olebarria y en NERVACERO, Portugalete, como válvulas de corredera. En la figura 10 se observa una placa de corredera de alumina-

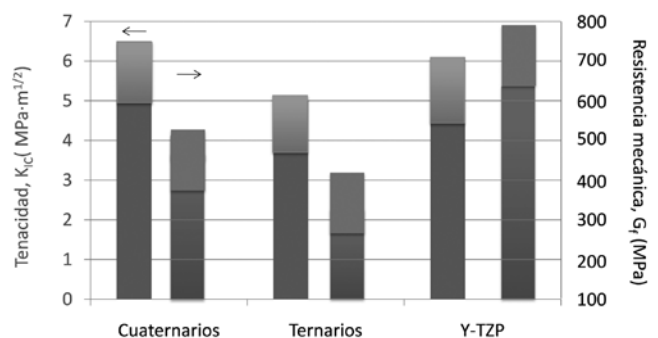


Fig. 8. Valores de tenacidad y resistencia mecánica de las muestras ternarias y cuaternarias estudiadas obtenidas por sinterización reactiva versus los de la circona parcialmente estabilizada con ytria (Y-TZP).

mullita-circona (a) tras soportar tres procesos de colada y otra estándar fabricada con chamota de alúmina tabular (b). Como se puede observar, el material de alúmina-mullita-circona muestra mayor resistencia al ataque producido por el paso de la escoria a través del orificio de colada, que el de alta alúmina que se disgrega. El material de alúmina-mullita-circona puede soportar hasta 4 coladas sin deterioro mecánico, mientras que el estándar se deteriora después de la segunda colada, teniendo que ser retirado. La razón de este excelente comportamiento se debe a que como consecuencia del ataque por escoria de la metalurgia secundaria se forma una capa de reacción en la interfase y una zona de alta densidad, formada por corindón ($\alpha-Al_2O_3$)+ ZrO_2 y fase vítrea intergranular. Esta capa protege al resto del refractario y prolonga la vida en servicio de la placa fabricada a partir de la chamota de alúmina-mullita-circona obtenida por sinterización reactiva. Es decir, como consecuencia de su particular microestructura (Fig. 9b).

Estos materiales de alúmina-mullita-circona fabricados por sinterización reactiva, han mostrado una elevada resistencia, estabilidad química y microestructural. Las chamotas utilizadas poseen una microestructura homogénea con un tamaño de grano submicrónico y son muy competitivas frente a chamotas de similar composición obtenidas por electrofusión con un precio y un consumo energético mucho más elevado.

4.2. Aplicaciones de materiales cerámicos de mullita-circona en la industria del aluminio.

El aluminio y las aleaciones basadas en aluminio tienen las cifras de producción mundial más elevadas de todos los metales no-férricos.

La selección del material refractario apropiado para el colado de este tipo de aleaciones ligeras, tiene una gran importancia industrial y económica ya que puede causar la destrucción del refractario y la subsiguiente contaminación del fundido. Los materiales basados en aluminosilicatos tienen bajo coste pero el aluminio reacciona con la sílice reduciéndola a silicio metálico que contamina el fundido y además el refractario pierde masa y el metal penetra

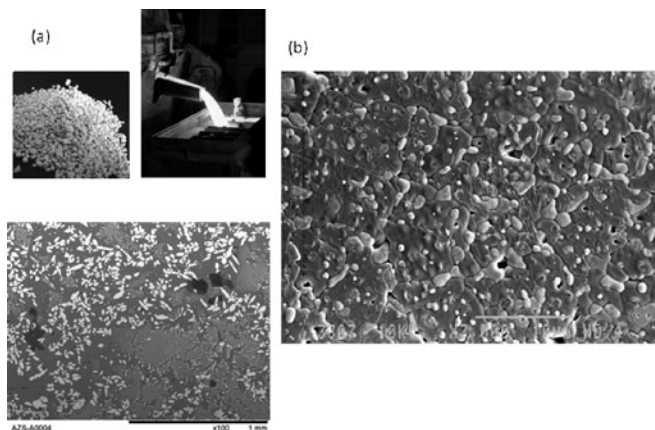


Fig. 9.(a) Chamota electrofundida obtenida a $T > 2000^\circ C$. (b) Micrografía de MEB un grano Chamota por obtenido por sinterización reactiva a $T \approx 1550^\circ C$.

acelerando la corrosión. La alúmina sería una buena opción, pero es más cara y además es atacada por el Mg que puede estar presente en la aleación formando espinelas de aluminio y magnesio con un incremento de volumen del 17 %.

En el proyecto Brite financiado por la U.E. titulado "DEVELOPMENT OF REACTION SINTERED MULLITE-ZIRCONIA FOR HIGH TEMPERATURE APPLICATIONS" BRE2-ct94.1014 (1994-1997) se abordó el estudio de la resistencia al ataque por aleaciones fundidas de aluminio-Mg de materiales de mullita-circona (RS) obtenidos por colaje en la planta de la empresa Lomba Camiña S.A (Figura 11a). Estos materiales consistían en tubos cerrados de 10 cm de diámetro y 1 m de longitud para su aplicación como protectores de calentadores sumergidos en hornos balsas para aleaciones de aluminio fundido (Fig. 11b). Estos tubos se ensayaron por la empresa Montupet S.A., primera compañía europea en la fabricación de motores y componentes de aluminio para la industria del automóvil, en la fábrica que posee en Chateauroux (Francia).

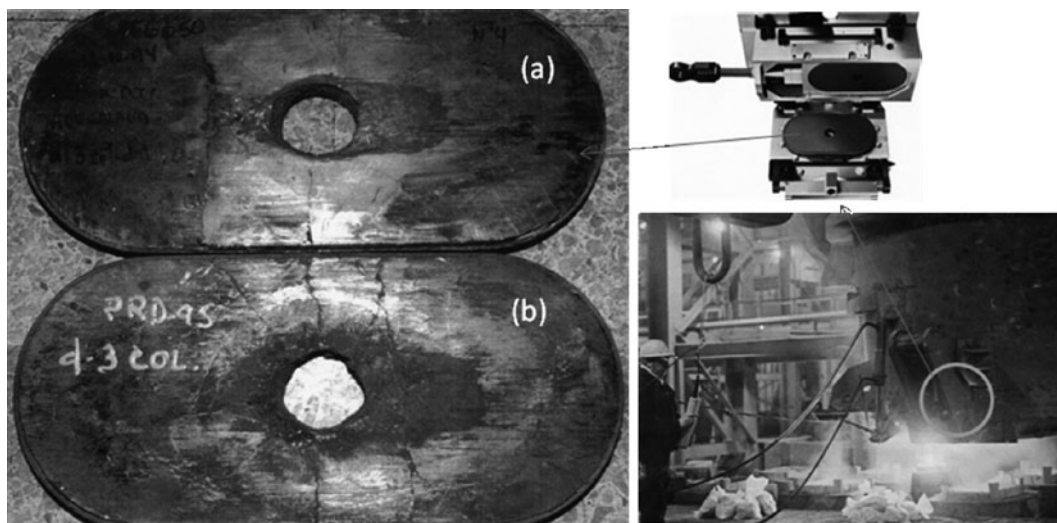


Fig. 10. Placa de corredera de alumina-mullita-circona (a) tras soportar tres procesos de colada y otra estándar fabricada con chamota de alumina tabular (b).

En la figura 11c se puede observar que el ataque producido queda limitado a una zona con una profundidad de unas 50 μm de la superficie en contacto con el metal fundido. La razón de este inesperado comportamiento, teniendo en cuenta el diagrama de Ellingham, hay que buscarla en la particular microestructura que presentan los materiales de mullita-circona obtenidos por sinterización reactiva. Como se puede apreciar en la micrografía de la figura 12a, los granos de ZrO_2 localizados en bordes de grano y puntos triples (puntos más débiles del ataque como consecuencia de la presencia de fase vítrea) forman un entramado o malla 3D que evita la propagación del frente de ataque, ya que según el diagrama de Ellingham a la temperatura de 800 $^\circ\text{C}$ el aluminio no reduce a la circonita. Por tanto el mecanismo de ataque que tiene lugar en la superficie de contacto con el metal fundido es el siguiente: i) reducción de la sílice de la mullita, ii) reacción de la alúmina proveniente de la reducción de los granos de la matriz mullítica con el Mg de la aleación y subsiguiente formación de espinela de aluminio-magnesio. Esta capa de espinela, es termodinámicamente estable frente al ataque del fundido y además tiene una densidad muy similar al sustrato evitando por tanto la capa de reacción mecánicamente estable [35, 36].

La utilización de estos protectores de mullita-circona en los calentadores de inmersión ha permitido mantener la aleación fundida a una temperatura de ≈ 800 $^\circ\text{C}$ antes del proceso de colado, sustituyendo a la calefacción tradicional que consistía en quemadores de gas que calientan desde la superficie de la balsa. El tubo sumergido puede operar a una

temperatura cercana a la del metal fundido, calentando a este mediante conducción en vez de radiación. La reducción de energía calorífica resultante, incrementa la eficacia hasta un 65% [37]. Además este método produce una substancial mejora de la calidad de los productos colados debido a un calentamiento más homogéneo del fundido.

4.3 Aplicaciones futuras

Una de las posibles aplicaciones de alto valor añadido de los materiales que se pueden obtener a partir de los diagramas cuaternarios, podría estar situada en el campo de las prótesis dentales (coronas, puentes, implantes, etc. Fig. 12a), sustituyendo a la circonita parcialmente estabilizada por tierras raras (Y_2O_3 , CeO_2 , Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_4O_7) [38, 39].

Se calcula que entre el 6% y el 10% de la población de Norte América, Japón y Europa padecen alguna pérdida de dientes en alguno/s de los maxilares. Ese porcentaje se traduce en 240 millones de personas, de las cuales unos cinco millones (2%) son portadores de implantes, y otros 50 millones llevan puentes tradicionales o dientes falsos. Con un crecimiento anual aproximado de un 20%, los implantes dentales constituyen el segmento que más rápido se ha expandido en el sector global de productos médicos. [40]

Como se desprende de la figura 12b el incremento en el precio de las tierras raras en los últimos años ha superado en algunos casos los dos órdenes de magnitud. Este hecho ha creado extraordinaria alarma y preocupación en el mundo occidental (USA, UE) [41, 42]

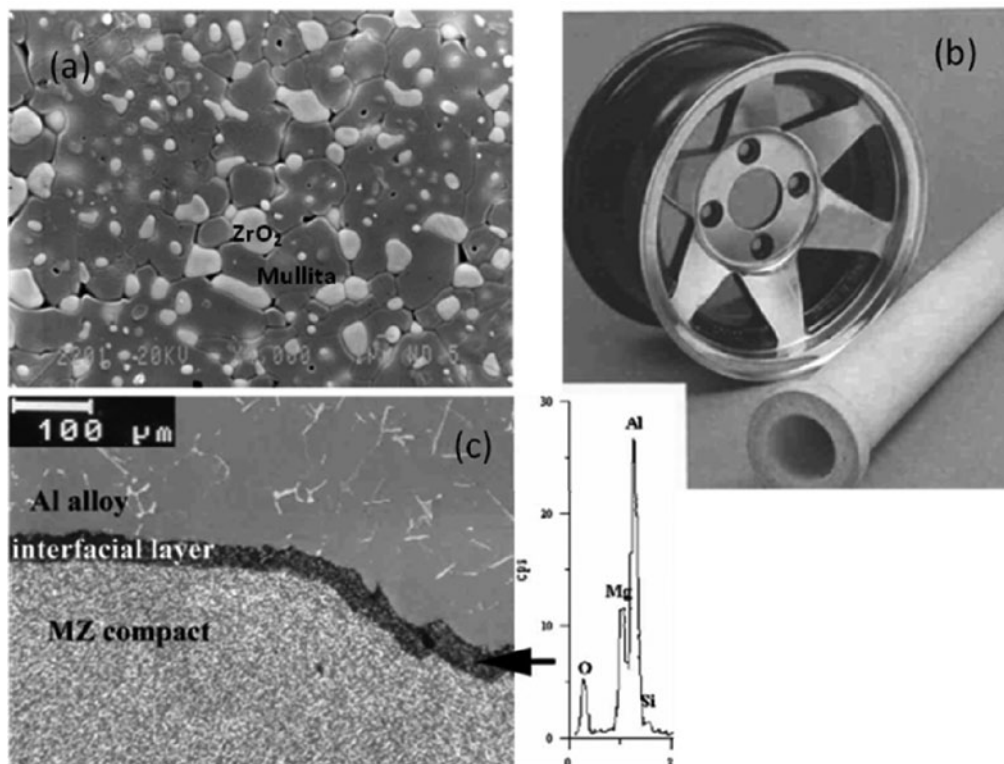


Fig. 11.(a) Micrografía de MEB de materiales de mullita-circona RS obtenidos por colaje en la planta de la empresa Lomba Camiña S.A. (b) Protectores de calentadores sumergidos en hornos balsas para aleaciones de aluminio fundido. (c) Sección transversal que muestra que el ataque producido por la aleación de aluminio fundido queda limitado a una zona con una profundidad de unas 50 μm de la superficie en contacto con el metal fundido.

En el caso concreto de las aplicaciones dentales, los materiales obtenidos mediante sinterización reactiva constituyen una clara alternativa a los materiales basados en circona parcialmente estabilizada por tierras raras. Como se aprecia en la figura 8, poseen: i) unos valores de tenacidad suficientemente altos (> 5 MPam^{1/2}), ii) son estables y no sufren degradación mecánica por envejecimiento acelerado, como es el caso de los materiales basados en circona estabilizada con Y₂O₃, iii) se obtienen a partir de materias primas abundantes en la corteza terrestre (circón, alúmina, CaO, MgO, TiO₂), iv) como consecuencia de que sinterizan a través de una fase líquida transitoria se pueden dopar fácilmente con cromóforos para ajustar el color final deseado, y v) su único problema es su limitada resistencia mecánica.

Teniendo en cuenta que los materiales de mullita-circona obtenidos por sinterización reactiva poseen una apropiada tenacidad, su resistencia mecánica podría ser fácilmente incrementada mediante la reducción de los defectos intrínsecos ($\sigma_f = \frac{K_{IC}}{\Psi\sqrt{c_f}}$).

Los defectos críticos (c_f) que se observan en la microestructura de la figura 12a son del orden de varias micras, una reducción de estos defectos aumentaría notablemente los valores de resistencia mecánica hasta llegar a los niveles que poseen los materiales de circona parcialmente estabilizada con tierras raras (650-1000MPa).

Este sería un objetivo alcanzable a través del desarrollo de nuevos proyectos multidisciplinares de I+D que estudien en detalle las numerosas combinaciones que se puedan derivar de un análisis inteligente de estos diagramas cuaternarios.

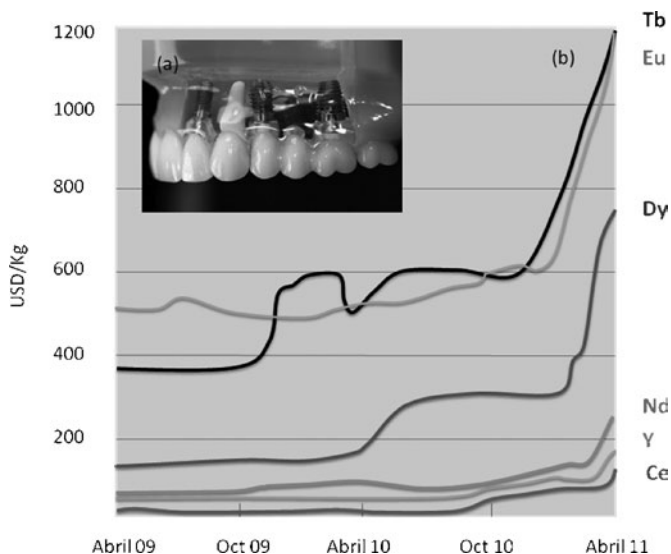


Fig. 12. (a) Posibles aplicaciones de los materiales obtenidos por sinterización reactiva en el campo de la restauración dental (coronas, puentes, implantes, postes). (b) Evolución del precio de las tierras raras en el mercado internacional en los últimos años.

5. CONSIDERACIONES FINALES

La intención última de este trabajo ha consistido en poner de manifiesto la extraordinaria vigencia y sólida aportación al conocimiento de la ciencia de materiales que suponen los trabajos que sobre sinterización reactiva en sistemas complejos cuaternarios dirigió e inspiró Salvador de Aza en los años 80.

Su legado no se circunscribe a una época o a un tema de actualidad, de los muchos que surgen continuamente en la literatura científica y que acaban más tarde diluidos en el ruido de fondo. Por el contrario su aportación sigue viva, después de más de 25 años, sirviendo a las nuevas generaciones bien como herramienta bien como inspiración para encontrar la solución más apropiada a los múltiples problemas que enfrenta continuamente la ciencia y tecnología de materiales y que sin duda propiciarán la mejora de la calidad de vida de los ciudadanos.

AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestro agradecimiento a todos los científicos que colaboraron con Salvador de Aza en los trabajos sobre sinterización reactiva y muy especialmente a aquellos que ya no están entre nosotros: Fátima Mello, Michael Anseau y Joaquín Requena.

REFERENCIAS

- (1) M.L. Bowen, J. W. Greig, "The system: Al₂O₃-SiO₂", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 7 [4], p.p. 239-254, 1924.
- (2) S. Aramaki, R. Roy, "Revised Phase Diagram for the System Al₂O₃-SiO₂", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 45 [5], p.p. 229-242, 1962.
- (3) R. F. Davis, J. A. Pask, "Diffusion and Reaction Studies in the System Al₂O₃-SiO₂", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 55 [10], p.p. 525-531, 1972.
- (4) I. A. Aksay, J. A. Pask, "Stable and Metastable Equilibria in the System SiO₂-Al₂O₃", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 58 [11-12], p.p. 507-512, 1975.
- (5) S. Serena, M. A. Sainz, S. de Aza, A. Caballero, "Thermodynamic assessment of the system ZrO₂-CaO-MgO using new experimental results - Calculation of the isoplethal section MgO center dot CaO-ZrO₂". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 25 [5], pp. 681-693, 2005
- (6) E. Criado, S. De Aza; "Phase Relationships in the Subsystem Gehlenite-Anortite-Calcium Hexaluminate", Proceeding 1st CERP, pags. 97-101 (1977), también en: Ceramica Informazione, 39 [8] 430-432 (1977) y en: Refractari e Laterizi, Vol. 2[6], p.p. 285-289, 1977.
- (7) P. Pena, B. Vázquez, A. Caballero, S. De Aza, "Diagramas de equilibrio de fases cuaternarios. Métodos de representación e interpretación" Bol. Soc. Esp. Ceram. V., Vol. 44 [2], p.p. 105-112, 2005.
- (8) S. De Aza, Richmond, J. White; "Compatibility Relationships of Periclase in the System CaO-MgO-ZrO₂-SiO₂", Trans. J. Brit. Ceram. Soc., Vol. 73 [4], p.p. 109-116, 1974.
- (9) P. Pena, S. De Aza; "The System ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ and its practical implications", Science of Ceramics, Vol. 9, p.p. 247-55, 1977.
- (10) P. Pena, S. De Aza; "Phase Studies in the System ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂", Science of Ceramics, 12, p.p. 201-08, 1984.
- (11) R. Martinez, S. De Aza; "Compatibility Relationships of Calcium Monoaluminate (CA) in the System Al₂O₃-CaO-SiO₂-TiO₂", Science of Ceramics, 12th, p.p. 189-194, 1983.
- (12) P. Pena, S. De Aza; "Compatibility relationships of Al₂O₃ in the system ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂-CaO", J. Am. Ceram. Soc. Vol. 67, p.p. C3-5, 1984.
- (13) A. Caballero, S. De Aza; "Phase Equilibria Relations in the System Al₂O₃-SiO₂-TiO₂- Iron oxide in air", Materials Science Monograph, Vol. 38, p.p. 229-36, 1987.
- (14) A. Caballero, S. De Aza; "The System Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-Iron oxide in air and its practical implications", Science of Ceramics, Vol. 14, p.p. 443-448, 1988.
- (15) P. Pena, S. de Aza "Compatibility Relationships of Al₂O₃ and ZrO₂ in The System ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂-CaO" Science and Technology of Zirconia II, Edit. by N.Clausen, M. Rühle and A.H. Heuer Advances in Ceramics, Publ. by Amer. Ceram. Soc., Vol.12, 174-180, 1984 (USA)
- (16) J. S. Moya, P. Pena, S. De Aza, "Transformation Toughening in Composites Containing Dicalcium Silicate", J. Am. Ceram. Soc., Vol 68 [91], C-259-C-262, 1985.

- (17) J. L. Rodríguez, M. A. Rodríguez, S. De Aza, P. Pena, "Reaction sintering of zircon dolomite mixtures". *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 21 (3), p.p. 343-354, 2001.
- (18) A. H. De Aza, P. Pena, M. A. Rodríguez, R. Torrecillas; S. De Aza, "New spinel-containing refractory cements". *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 23 (5) p.p. 737-744, 2003.
- (19) P. Pena, J. S. Moya, S. De Aza, E. Cardinal, F. Cambier, C. Leblud, M. R. Anseau, "Effect of Magnesia Additions on the Reaction Sintering of Zircon Alumina Mixtures to Produce Zirconia Toughened Mullite," *J. Mat. Sci. Lett.*, Vol. 2 (12), p.p. 772-774, 1983.
- (20) P. Pena, P. Miranzo, J. S. Moya, S. De Aza, "Multicomponent Toughened Ceramic Materials Obtained by Reaction Sintering. 1. $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-CaO$ system", *J. Mat. Sci.*, Vol. 20 (6), p.p. 2011-2022, 1985.
- (21) P. Miranzo, P. Pena, J. S. Moya, S. De Aza, "Multicomponent Toughened Ceramic Materials Obtained by Reaction Sintering. 2. System $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-MgO$ ", *J. Mat. Sci.*, Vol. 20 (8), p.p. 2702-2710, 1985.
- (22) M. F. Melo, J. S. Moya, P. Pena, S. De Aza, "Multicomponent Toughened Ceramic Materials Obtained by Reaction Sintering.3. System $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ ", *Mat. Sci.*, Vol. 20 (8), p.p. 2711-2718, 1985.
- (23) P. Miranzo, P. Pena, S. De Aza, J. S. Moya, J. M. Rincon, G. Thomas, "TEM Study of Reaction-Sintered Zirconia Mullite Composites with CaO and MgO Additions", *J. Mat. Sci.*, Vol. 22 (8) p.p. 2987-2992, 1987.
- (24) P. Pena, S. De Aza, "The zircon thermal behaviour: effect of impurities. Part 1", *J. Mat. Sci.*, Vol. 19 (1), p.p. 135-142, 1984.
- (25) M. H. Qureshi, N. H. Brett, "Phase Equilibria in ternary systems containing zirconia and silica. 2: The system $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ ", *Trans. Br. Ceram. Soc.*, Vol.67 [11], p.p. 569-578, 1968.
- (26) G. T. Adylov, E. P. Mansurova, and L. M. Sigalov, *Ogneupory*, No. 6, 19-22 (1994); *Refractories (Engl. Transl.)*, No. 6, 195-198 (1994).
- (27) A. M. Espino, L. A. Díaz, A. Fernandez, R. Torrecillas, J. S. Moya, " $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ ternary glasses for molybdenum oxidation barriers", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 88 (4), p. p. 1000-1003, 2005.
- (28) Q. Wang, H. Wang, W. Ning, "Influence of ZrO_2 on oxidation resistant properties of glass-based coating on molybdenum substrate" *Materials Science and Engineering Applications*, PTS 1-3, Ed. Zhang GJ; Xu J., *Advanced Materials Research*, Vol. 160-162, p. p. 1762-1766, 2011.
- (29) P. Liu, L. Wei, X. Zhou, S. Ye, Y. Chen, "A glass-based protective coating on stainless steel for slab reheating application" *Journal of Coatings Technology And Research*, Vol. 8 (1) p. p. 149-152, 2011.
- (30) R. A. Tarnopol'skaya, *Zh. Neorg. Khim.*, 13 [10] 2825-2830 (1968); *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, 13 [10] 1454-1457 (1968). También en *ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams CD-ROM Database Version 3.2*. Fig. 93-171.
- (31) R. A. Kordyuk and N. V. Gul'ko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 154 [5] 1183-1184 (1964); *Dokl. Chem. Technol. (Engl. Transl.)*, 154 [5] 28-29 (1964). También en *ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams CD-ROM Database Version 3.2*. Fig. Zr-439.
- (32) R. Torrecillas, "Comportamiento mecánico de materiales de mullita y mullita-circonia obtenidos por sinterización reactiva" Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Educación a distancia (UNED), Facultad de Ciencias Físicas, Madrid, (1990).
- (33) R. Torrecillas, J. S. Moya, S. De Aza, H. Gros y G. Fantozzi, "Microstructure and Mechanical Properties of Mullite-Zirconia Reaction-Sintered Composites", *Acta Metall Mater.*, Vol. 41 (6), pp. 1647-1652 (1993).
- (34) S. de Aza, J. S. Moya, P. Pena, "Proceso de obtención de materiales compuestos mullita-circona por sinterización reactiva", *Patente española* N° 1.537.289 (31 10 84).
- (35) J. S. Moya, H. P. Steier, J. Requena, R. Rezakhanlou, "Interfacial reactions in Mg-containing aluminum alloys/mullite-zirconia reaction sintered composites" *Acta Materialia*, Vol. 46 (7), p. p. 2423-2429 (1998).
- (36) J. S. Moya, H. P. Steier, J. Requena, "Interfacial reactions in aluminum alloys/mullite-zirconia composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 30 (4), p. p. 439-444 (1999).
- (37) M. W. Johnston y J. A. Little, "Degradation of oxidized $SiC-Si_3N_4$ in molten aluminium", *J. Mat. Sci.*, Vol. 25, p. p. 5284-90 (1990).
- (38) F. Kern, "2.75Yb-TZP Ceramics with High Strength and Aging Resistance", *J. Ceram. Sci. Tech.*, Vol. 02 [03] p. p. 147-154 (2011).
- (39) Ch. Wang, M. Zinkevich and F. Aldinger, "Phase diagrams and thermodynamics of rare-earth-doped zirconia ceramics", *Pure Appl. Chem.*, Vol. 79 (10), pp. 1731-1753 (2007).
- (40) Informe sobre Implantes Dentales y Astra Tech Septiembre de 2007.
- (41) Rare Earth Elements: The Global Supply, Chain Marc Humphries, September 6, 2010 Congressional Research Service 7-5700 www.crs.gov.
- (42) Rare Earth Market and Price Update, June 2011, *Globe Metals & Mining* <http://www.globemetalsandmining.com.au>

Recibido: 20/10/2011

Aceptado: 21/11/2011