

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA



OBTENCION DE CIRCONIA ESTABILIZADA
CON MgO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA:

ANA MARIA ARATO TOVAR

CD. UNIVERSITARIA

MARZO DE 1995

TM

Z5853

.M2

FIME

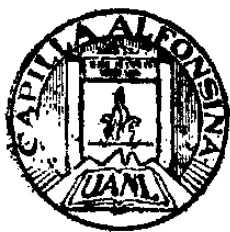
1995

A7



1020074695

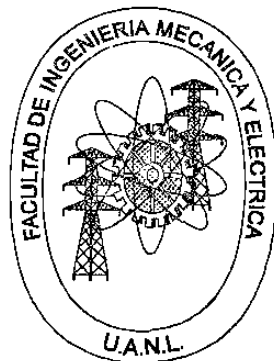
TM
25853
0.12
FINE
1995
A7



FONDO TESIS

167089

AD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN
↓ INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
ON DE ESTUDIOS DE POST-GRADO



OBTENCION DE CIRCONIA ESTABILIZADA
CON MgO

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA:
ANA MARIA ARATO TOVAR

CD. UNIVERSITARIA

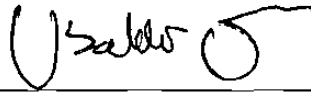
MARZO DE 1995

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO**

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la presente tesis realizada por la Ing. Ana María Arato Tovar sea aceptada como opción para obtener el grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en :

MATERIALES

El Comité de Tesis



Dr Ubaldo Ortiz Méndez
Asesor



Dr. Ing. Tushar Kanti Das Roy
Co-Asesor



Dr. Juan Antonio Aguilar Garib
Co-Asesor

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Grupo Industrial Peñoles, en especial al personal de la Gerencia de Desarrollo de Nuevos Productos, por las facilidades brindadas en la realización de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por su apoyo económico.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la U.A.N.L.

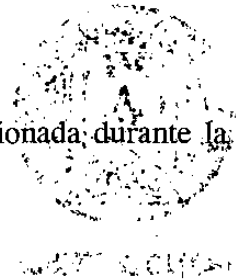
Al Dr. Ubaldo Ortiz Méndez , expreso mi agradecimiento por su asesoría , buena disposición , acertados consejos y tiempo brindado en el desarrollo del presente trabajo.

Al Dr. Thushar Kanti Das Roy, un reconocimiento especial por compartirme sus grandiosos conocimientos y su trato fino de confianza sin igual.

Al Dr. Juan Antonio Aguilar Garib, por sus valiosas sugerencias para mejorar este material.

Al Ing. Fermín Morales Rodríguez, por su incalculable ayuda proporcionada durante la experimentación y por su amabilidad que tanto le distingue.

A todos mis maestros y amigos del DIMAT por su amistad y continuo apoyo.



INDICE

<i>Agradecimientos</i>	iv
<i>Indice de figuras</i>	vii
<i>Indice de tablas</i>	ix
RESUMEN	1
CAPITULO I. INTRODUCCION	2
CAPITULO II. ANTECEDENTES	4
2.1 Fuentes minerales	4
2.2 El polimorfismo de la circonia	6
2.3 Transformación monoclinica - tetragonal	9
2.4 Equilibrio de la fase binaria	13
2.5 El sistema ZrO_2 - MgO	16
CAPITULO III. EXPERIMENTACION	19
3.1 Introducción	19
3.2 Objetivo de los experimentos	19
3.3 Equipo	20
3.4 Materias primas utilizadas	22
3.5 Diseño de los experimentos	25
3.6 Descripción de pruebas	30

INDICE (continuación)

3.7 Técnicas de análisis	33
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES	35
4.1 Análisis térmico diferencial	35
4.2 Fases mineralógicas	35
4.3 Análisis químico	40
4.4 Microscopía óptica	42
4.5 Observaciones de circonía electrofundida	44
4.6 Consumo de energía	45
4.7 Microscopía electrónica de barrido	50
CAPITULO V. CONCLUSIONES	53
REFERENCIAS	55

INDICE DE FIGURAS

1	Estructuras Cristalinas de la circonia.	2
2.2.1	Representación esquemática de la forma monoclinica de la ZrO_2	6
2.2.2	Diagrama de la celda unitaria tetragonal de la circonia.	7
2.2.3	Muestra esquemática de una capa de los grupos de ZrO_8 en circonia tetragonal, proyectada en el plano (110).	7
2.2.4	Representación de la forma cúbica de la circonia.	8
2.3.1	La transformación monoclinica-tetragonal de circonia en calentamiento y enfriamiento.	10
2.3.2	Maclas martensíticas producidas por la transformación de una partícula de ZrO_2 en una matriz de alúmina.	11
2.5.1	Sección rica de ZrO_2 del diagrama de fase $ZrO_2 - MgO$.	16
3.3.1	Horno experimental usado en la fusión de la circonia.	21
3.3.2	Vista lateral del horno en plena operación donde se puede apreciar el sistema de enfriamiento de los electrodos	21
3.5.1	Coraza revestida de concreto refractario.	26
3.5.2	Tapa del horno recubierta de concreto refractario de magnesita cromita.	27
3.6.1	La tapa del horno se desliza completamente, permitiéndolo homogenizar la cama a fundir.	31
3.6.2	Panel de control del horno que nos permite verificar el tiempo, voltaje y amperaje durante la fusión.	32
4.1.1	Gráfica obtenida en el DTA. Muestra en la curva de enfriamiento el cambio de fase de tetragonal a monoclinico.	36
4.1.2	Gráfica obtenida en el DTA. En la curva de enfriamiento no presenta cambios que indiquen transformaciones.	36
4.4.1	Cristales de la circonia en forma de polígonos irregulares. 50 X (barra = $333\mu m$)	42

INDICE DE FIGURAS (continuación)

4.4.2	Cristales de la muestra 7 orientados en una dirección. 50 X (barra = $333\mu\text{m}$).	43
4.5.1	Aspecto que muestra la circonia electrofundida.	44
4.6.1	Densidad obtenida en muestras con 3% de MgO en función de la energía consumida.	46
4.6.2	Porcentaje de fase cúbica obtenida en muestras con 3% de MgO en función de la energía.	46
4.6.3	Densidad obtenida en muestras con 4% de MgO en función de la energía.	47
4.6.4	Porcentaje de fase cúbica obtenida en muestras con 4% de MgO en función de la energía.	47
4.7.1	Zona de cristalización altamente porosa de ZrO_2 electrofundido.	50
4.7.2	Cristales de ZrO_2 electrofundido, donde el MgO se encuentra en solución sólida.	51
4.7.3	Imágen que muestra silicatos de Mg y Fe sin disolver.	51
4.7.4	Imágen que presenta fuerte liga entre los cristales.	52

INDICE DE TABLAS

2.4.1	Radios iónicos de algunas adiciones hechas a la circonia.	14
3.4.1	Análisis Químico de baddeleyita color crema.	23
3.4.2	Análisis Químico de baddeleyita color rosa.	23
3.4.3	Análisis Químico de baddeleyita color negra.	24
3.4.4	Análisis químico del MgO fino sinterizado de química del rey.	24
3.4.5	Análisis químico de los electrodos.	25
3.5.1	Experimentos programados a realizar	29
4.2.1	Resultados de las fases cristalinas y las densidades obtenidas en cada uno de los experimentos realizados.	37
4.3.1	Presenta los resultados de los análisis químicos de las muestras después de la estabilización con MgO.	41
4.6.1	Energía consumida en los experimentos con 3 % de MgO.	45
4.6.2	Energía consumida en los experimentos con 4 % de MgO.	45

RESUMEN

La circonia (ZrO_2) es un material apreciado por sus propiedades refractarias a alta temperatura y en ambientes agresivos. Sin embargo, la circonia presenta tres diferentes estructuras cristalinas que aparecen a ciertas temperaturas. A temperaturas menores de $1170\text{ }^{\circ}C$ su estructura es monoclnica, arriba de esta temperatura y hasta $2300\text{ }^{\circ}C$ su estructura es tetragonal, y hasta el punto de fusin ($2680^{\circ}C$) es cbica. Como el paso de la estructura tetragonal a la monoclnica se lleva a cabo con un cambio de volumen, se busca estabilizar cualquiera de estas estructuras en todo el rango de temperaturas en que pueda aparecer una o la otra. En nuestro caso buscamos estabilizar la circonia cbica desde temperatura ambiente hasta fusin y asf evitar la fragilizacin de los materiales hechos con circonia durante su enfriamiento. Para ello agregamos xido de magnesio y fundimos en horno de arco elctrico.

CAPITULO I

INTRODUCCION

El dióxido de circonio (ZrO_2) llamado baddeleyita, es un mineral que a temperatura ambiente no se afecta químicamente por ningún agente y además presenta un alto punto de fusión, baja conductividad térmica, alta resistencia mecánica, gran tenacidad para resistir fracturas a cargas de impacto. Debido a estas propiedades se le utiliza como: refractario, en la formulación de pinturas cerámicas, resistencias de horno eléctrico, sustancia radiopaca para radiografía, aislante térmico, en las llamadas cerámicas de alta tecnología, en sensores de oxígeno, como piedra preciosa, y en las electrocerámicas^[1,3,7].

La circonia presenta tres estructuras cristalinas. La fase monoclinica que es estable hasta los $1170^\circ C$, la fase tetragonal que existe desde los $1170^\circ C$ hasta $2300^\circ C$ y la fase cúbica desde los $2300^\circ C$ hasta el punto de fusión $2680^\circ C$ ^[2,8].

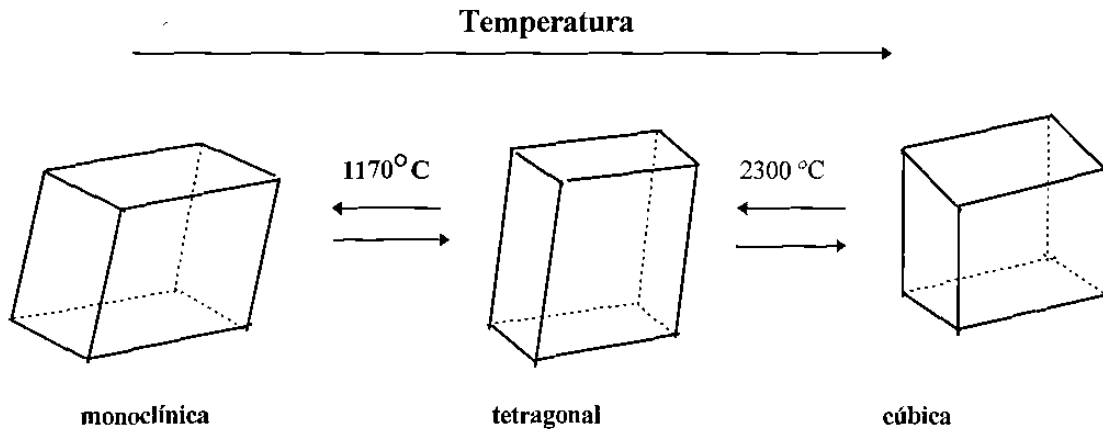


fig. 1 Estructuras cristalinas de la circonia

El dióxido de circonio monoclinico ordinario, por inversión cristalina reversible, se convierte en una variedad tetragonal a 1170° C^[4]. Este cambio de fase se caracteriza por un aumento de 3.0 % a 4.9 % (cuando alcanza la temperatura ambiente) en el volumen ocupado por esta fase, lo cual provoca esfuerzos internos que llevan a la fractura del material. Por esta causa, los artículos fabricados con circonia pura tienden a estallar cuando pasan por esta temperatura de inversión.

Durante la fusión de circonia, la adición de ciertos óxidos como los de magnesio, calcio, cerio e ytrio permite que esta permanezca con estructura cristalina cúbica a temperatura ambiente hasta su punto de fusión.^[5,6,7] Evitando así, el deterioro por el cambio de volumen que sufre al pasar de monoclinico a tetragonal.

Dependiendo de la cantidad de óxido que se le añada a la circonia, hablaremos de circonia parcialmente estabilizada o totalmente estabilizada.

El objetivo de este trabajo es encontrar la cantidad de óxido de magnesio que agregado a la circonia nos produzca un material parcialmente estabilizado que cumpla las especificaciones de densidad, tamaño de grano, impurezas, porcentaje de fases, las cuales son indispensables en la fabricación de ladrillos refractarios .

CAPITULO II

ANTECEDENTES

2.1 FUENTES MINERALES

El elemento circonio (Zr) se encuentra en la naturaleza en forma de óxido y como silicato.

Se conocen tres óxidos de circonio, ZrO , ZrO_2 y ZrO_3 pero sólo, el dióxido de circonio ZrO_2 (circonia) , 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 fierro y titanio.^[9,10]

La baddeleyita (ZrO_2 monoclinica impura) , originalmente fué extraída de los estados de Minas Géreas y Sao Paulo, en Brasil.

Una nueva forma de obtención de baddeleyita es como subproducto en la explotación de las minas de cobre y uranio en Africa del sur (Palabora). Este mineral puede ser producido casi libre de sílica obteniéndose ZrO_2 hasta 96-99 % de pureza.^[11]

La fuente más común de obtención de circonia es a partir del circón, compuesto de

silicato de circonio ($ZrO_2 \cdot SiO_2$). Cuyo peso molecular es 187.29.

El circón es el mineral de circonio más abundante, existe en toda clase de rocas principalmente en granitos y sienitas. Se encuentran cantidades importantes de este material en arenas de mar de ciertas playas como en la Florida, Brasil, India, Sri Lanka, Australia, AfricaOccidental.

A las arenas se les conoce también como Zirkelita y Zirconita, o arenas de circón.

El circón cristaliza en un sistema tetragonal: $a=6.58 \text{ \AA}$, $c=5.93 \text{ \AA}$, con cuatro moléculas por celda unitaria y densidad de $4.02 - 4.86 \text{ gr/cm}^3$, teniendo un punto de fusión en el rango de $2340 \text{ }^\circ\text{C} - 2550 \text{ }^\circ\text{C}$.^[12] Sufre descomposición ($ZrSiO_4 = ZrO_2 + SiO_2$) en el rango $1500 - 1650 \text{ }^\circ\text{C}$, la circonia aparece como una fase monoclinica y la sílica como una fase vidriosa amorfa.^[12]

El circón natural se presenta en casi todos los colores, aunque la sustancia pura es incolora. El color no sólo se debe a impurezas químicas sino a las tensiones originadas por el bombardeo del cristal con elementos radioactivos que han estado asociados al circón. Este color puede desaparecer si se calienta la muestra y retorna si se somete el cristal a la emanación de radio. La luz solar por sí sola cambia muchas veces el color de los cristales de circón natural.

Los cristales de circón claro son apreciados como gemas debido a que el índice refractivo dá gran brillo. El cristal natural sin color es llamado diamante Matura, y el amarillo -rojizo se le conoce como jacinto.^[13]

2.2 EL POLIMORFISMO DE LA CIRCONIA

A diferentes modificaciones cristalinas de la misma sustancia química se les conoce como polimorfos.

La circonia (ZrO_2) es un material que presenta más de una forma cristalográfica, la forma estable a temperatura ambiente es la monoclinica y es referida por su nombre mineral baddeleyita. Tiene cuatro moléculas de ZrO_2 por celda unitaria. Presenta una estructura de la fluorita distorciónada (ver figura 2.2.1).

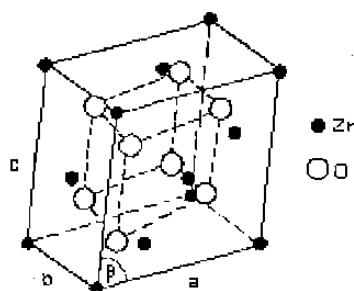


Fig. 2.2.1 Representación esquemática de la forma monoclinica de la ZrO_2

Los valores de los parámetros de red son $a=5.156 \text{ \AA}$, $b=5.191 \text{ \AA}$, $c= 5.304 \text{ \AA}$, $\beta=98.8^\circ$, densidad de 5.56 gr/cm^3 .

La forma tetragonal de la circonia ($t\text{-ZrO}_2$) , se presenta calentando la fase monoclinica sobre un rango de temperaturas de 1100°C - 1200°C .

Un diagrama de la celda unitaria tetragonal se puede observar en la figura 2.2.2 que corresponde a la estructura de la fluorita (CaF_2) distorciónada. Los parámetros de red son $a_t = 5.094 \text{ \AA}$, $c_t = 5.177 \text{ \AA}$.

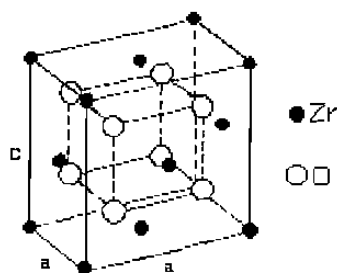


Fig. 2.2.2 Diagrama de la celda unitaria tetragonal de la circonia

Cada ión de circonio está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro a una distancia de 0.2065 nm. en un tetraedro achatado y cuatro a 0.2455 nm. en un tetraedro elongado el cual es rotado 90 ° de la forma anterior. Una capa de estructura tetragonal se muestra en la figura 2.2.3.

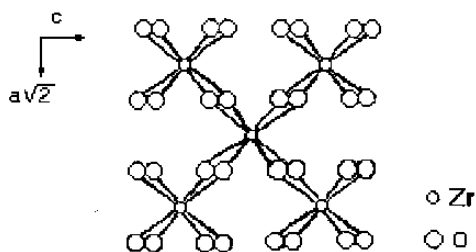


Fig. 2.2.3 Muestra esquemática de una capa de los grupos de ZrO_8 en circonia tetragonal, proyectada en el plano (110).

El polimorfo cúbico, tiene una estructura de la fluorita (CaF_2) cúbica centrada en las caras como se muestra en la figura 2.2.4.

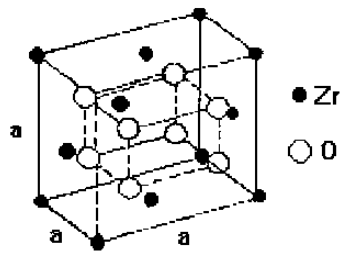


Fig. 2.2.4 Representación de la forma cúbica de la circonia

El parámetro de red depende de la temperatura y del grado de estabilización y es del orden de 5.08 Å.

Es difícil diferenciar cuantitativamente entre circonia tetragonal y cúbica en experimentos estándar de difracción de rayos X, cuando ambos polimorfos están presentes.

La transformación de ZrO_2 de tetragonal a cúbica ocurre a $2285\text{ °C} \pm 50\text{ °C}$.

Para cambiar la forma tetragonal a cúbica solamente es necesario un pequeño desplazamiento de los átomos de oxígeno entre el eje c, con una disminución en la longitud del eje c. No se requieren cambios en la configuración de las ligaduras (ver figuras 2.2.2 y 2.2.4).

El polimorfo ortorómbico (o) ha sido detectado en circonia pura bajo altas presiones y a muy bajas temperaturas. Debido a que requiere altas presiones es poco conocido, además es difícil de formar. Sin embargo, se ha encontrado en varias aleaciones de circonia, en Mg-PSZ, Ca-PSZ (circonia parcialmente estabilizada con óxido de magnesio y con óxido de calcio respectivamente) y en ternarios Mg-Y-PSZ. ^[10]

2.3 TRANSFORMACION MONOCLINICA - TETRAGONAL

La transformación que ocurre entre las fases monoclinica y tetragonal es desplazativa y depende prácticamente de la temperatura. Esta transformación ocurre por un proceso de cizallamiento sin difusión, requiere solamente de un esfuerzo de la estructura padre para obtener una nueva fase, la transformación a cualquier temperatura se presenta casi instantáneamente.

La transformación de ZrO_2 es parecida a la formación de martensita que presentan los aceros.^[11]

Cuando se calienta la forma monoclinica de la circonia ligeramente arriba de 1100 °C, comienza la transformación a la fase tetragonal. El grado o alcance de la transformación aumenta al elevarse la temperatura (ver fig. 2.3.1) hasta que, cercana a 1200 °C, el ZrO_2 se transforma completamente a la forma tetragonal. Del mismo modo, si se enfría el ZrO_2 tetragonal abajo de 1100 °C, ocurre la transformación a la especie monoclinica en el intervalo de temperatura que llega hasta los 900 °C, casi independientemente de la rapidez del enfriamiento.^[1,15]

Un rango de temperaturas para el inicio y final de la transformación de la tetragonal a la monoclinica se ha reportado en la literatura usando técnicas experimentales diversas, entre ellas: difracción de rayos x, dilatometría, microscopía electrónica y análisis térmico

diferencial (DTA). Las diferencias entre ellas se debe a las variables del material tales como pureza, la cual afecta la estequiometría y las fases impuras en las fronteras de grano, estequiométricas como un resultado de la deficiencia de oxígeno y el tamaño de grano (partículas más finas de ZrO_2 se transforman a más bajas temperaturas que partículas más gruesas). El rango de temperaturas citado es generalmente de 950 °C a 1150 °C para empezar la transición (T_c) durante el ciclo de calentamiento.

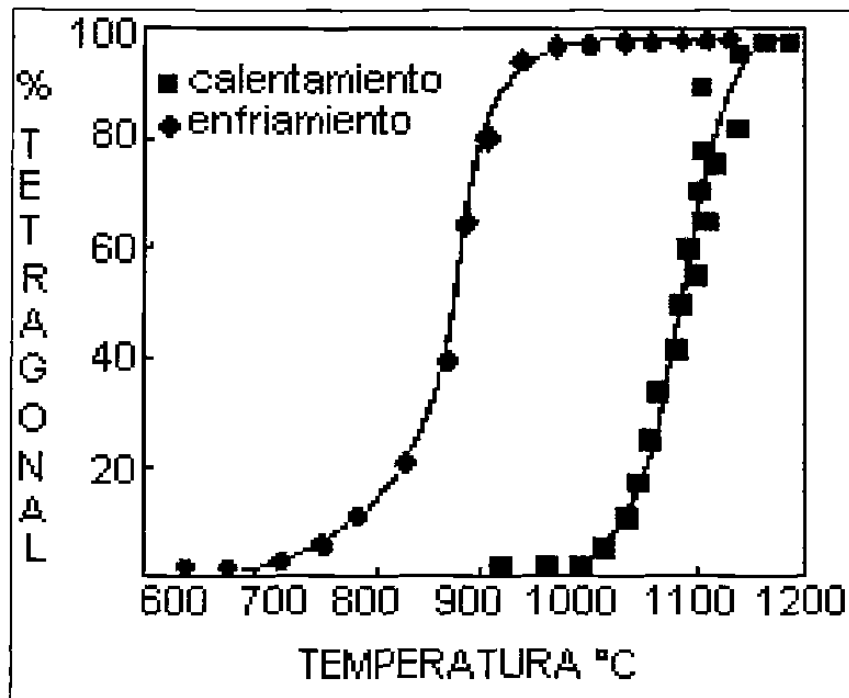


Fig.2.3.1 La transformación monoclinica - tetragonal de circonia en calentamiento y enfriamiento

Bansal y Heuer^[16,17], al examinar monocristales de circonia en microscopía óptica y electrónica encontraron que a 1000 °C existe un cambio en las relaciones de ordenación.

$T > 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$	$T < 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$
$(100)_m // \sim (100)_t$	$(100)_m // \sim (100)_t$
$[010]_m // [001]_t$	$[001]_m // \sim [001]_t$

En circonia, la transformación tetragonal a monoclinica es acompañada por un incremento en volumen direccional de casi 5 %. Porque la partícula transformada es forzada por la matriz y no puede sufrir su cambio de forma completa. Sin embargo, la deformación de la transformación debe ser acomodada en los granos monoclinicos y los alrededores. Esto nos hace suponer que la deformación por maclaje ocurre para relevar los esfuerzos de la transformación.

Las maclas martensíticas producidas por la transformación se pueden observar en muestras delgadas de ZrO_2 , usando T.E.M.^[23](microscopio electrónico de transmisión). (ver fig. 2.3.2).



fig. 2.3.2 Maclas martensíticas producidas por la transformación de una partícula de ZrO_2 en una matriz de alúmina.

Un refractario hecho de ZrO_2 puro experimentaría la transformación monoclinica a tetragonal cada vez que su temperatura pasara por $1100\text{ }^\circ\text{C}$, tanto al calentarse como al enfriarse. Durante este proceso ocurren esfuerzos de presión y de tensión, por lo que resultan pequeñas grietas en la estructura si los esfuerzos no son compensados por la deformación plástica o elástica de la matriz, por lo tanto, la transformación repetida ocasiona daños estructurales.

2.4 EQUILIBRIO DE LA FASE BINARIA

Un entendimiento del equilibrio de fase de circonia con otros sistemas de óxidos es fundamental para la aplicación de circonia como una cerámica de ingeniería, sobre todo a baja temperatura donde una fase de óxido secundario puede, vía el cambio de microestructura mejorar las propiedades de interés a alta temperatura donde un catión secundario puede inducir cambios dinámicos de microestructura.

Todas las aplicaciones de ingeniería de circonia requiere que la estructura sea estabilizada o parcialmente estabilizada. La circonia estabilizada (referida originalmente a estabilizar la forma cúbica), y parcialmente estabilizada, contienen otros polimorfos.

Ciertos aditivos permiten suprimir cambios de modificación y permiten guardar las fases cúbica y tetragonal de alta temperatura metaestable a temperatura ambiente. Se conocen varios tipos de estabilización:

Estabilización química, estabilización parcial, estabilización completa, estabilización física, pseudo estabilización, refuerzo vía transformación por formación de grietas, refuerzo de transformación por esfuerzo inducido.

En la estabilización química, el óxido de circonio puede ser estabilizado calentando el óxido a alta temperatura en presencia de óxidos metálicos que posean un radio iónico similar al de circonio, como por ejemplo calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), ytrio (Y^{3+}), cerio (Ce^{3+}) y otros metales de tierras raras. La conveniencia de éstos óxidos es que forman una solución sólida con la circonia. En general, donde el ión de circonio esté en

coordinación octeto (por ejemplo tetragonal o cúbica) los iones estabilizarán la fase circonia, siempre y cuando el radio iónico sea aproximadamente 40% del de circonio Zr^{4+} (ver tabla 2.4.1)

Tabla 2.4.1 Radios iónicos de algunas adiciones hechas a la circonia

Elemento	Radio iónico (nm)	Diferencia en % con respecto a ZrO_2
Zr^{4+}	0.084	
Ca^{2+}	0.112	+33
Hf^{4+}	0.083	-1
Mg^{2+}	0.089	+6
Y^{3+}	0.1019	+21
Sr^{2+}	0.126	+50

La estabilización ocurre mediante la sustitución de los iones de Zr^{4+} en la red por los iones Me^{2+} , Me^{3+} , o Me^{4+} . La compensación de carga se hace posible por vacancias de oxígeno. La cantidad de espacios de iones perdidos en la red padre es incrementada y resulta la conductividad electrónica y de oxígeno. [1,6,7,20.]

La circonia es un material que exhibe rápido transporte iónico, la cual es estabilizada con calcio (CaO) o ytrio (Y_2O_3). En este caso, los aniones de oxígeno difunden

seis órdenes de magnitud más rápido que los cationes porque hay una concentración de vacancias de O^{2-} muy grandes, siendo controlada por la concentración de Ca^{2+} o Y^{3+} . [19]

Dependiendo de la cantidad de estabilizador uno diferencia entre estabilización parcial o completa. Materiales de circonia con estabilización parcial (PSZ) consiste de fases monoclinica también como tetragonal/cúbica. Esto resulta en un comportamiento de histéresis menos intensa en comparación a ZrO_2 no estabilizada. Con estabilización completa teóricamente hay solamente fases tetragonal/cúbica. Tales materiales tienen un comportamiento lineal de expansión térmica.

El mecanismo exacto de estabilización no es muy claro aún. En ciertas muestras parece que la proporción de ligaduras iónicas se incrementa dejando la estructura cúbica mas estable. Además, muchas adiciones prometen aniones ordenados (los cationes permanecen desordenados) dando una red mas estable. [10]

2.5 EL SISTEMA ZrO_2 - MgO

Este sistema ha sido estudiado por varios investigadores, y se han encontrado diferencias significantes entre los diagramas de fase reportados . Sin embargo el diagrama de la fig. 2.5.1 reportado por Grain (1967) es el mas ampliamente aceptado.

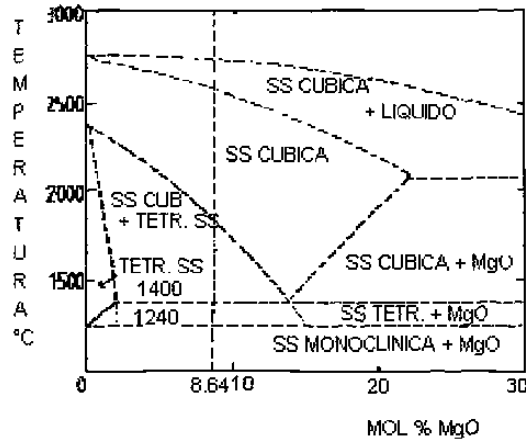


fig. 2.5.1 Sección rica de ZrO_2 del diagrama de fase ZrO_2 - MgO

Como se puede observar en el diagrama de fase anterior, el MgO no es soluble en ZrO_2 monoclinica de $0\text{ }^{\circ}C$ hasta los $900\text{ }^{\circ}C$, aunque arriba de esta temperatura existe algo de solubilidad, hasta 1.6% molar a $1120\text{ }^{\circ}C$ disminuyendo a cero en $1190\text{ }^{\circ}C$. El MgO tiene mayor solubilidad en circonia tetragonal ($t-ZrO_2$), la solubilidad de MgO en la circonia tetragonal incrementa lentamente con la temperatura con un máximo de cerca de $1.7 \pm 0.2\%$ molar en solución a $1400\text{ }^{\circ}C$.

Una solución sólida cúbica llega a ser estable arriba de los 1400 °C con una composición eutectoide a 13 % molar de MgO. Una estructura de fluorita homogénea de solución sólida existe a esta composición arriba de los 1400 °C, el rango de composición se incrementa con la temperatura.

En el sistema $ZrO_2 - MgO$ la característica más importante es la descomposición de la solución sólida cúbica dentro de los óxidos constituyentes por abajo de los 1400 °C y después abajo de los 1240 °C. Cuando esto ocurre, el MgO tiene una tendencia a precipitar entre las fronteras de grano y en los huecos intergranulares. Esto indujo a creer que las propiedades mecánicas de las cerámicas se degradaban, haciéndolo no deseable para aplicaciones en el rango de temperaturas de 1000 °C - 1400 °C. Y trabajos más recientes^[21] contradicen esta creencia. Envejecidos prolongados a 1100 °C para una composición molar de 6.8 - 7.0 % molar no presentan tal descomposición y desarrolla un cerámico fuerte y resistente al choque térmico.

Una característica de importancia tecnológica es el campo de la solución sólida cúbica y solución sólida tetragonal. Calentando la solución sólida cúbica para composiciones en el rango de 6 a 8.5 % molar de MgO, resulta una solución sólida homogénea. Si este material es templado a temperatura ambiente, dependiendo del tamaño de las lentillas de la solución sólida tetragonal pueden tener la habilidad para transformarse a circonia monoclinica, un proceso del cual resulta en un cambio de volumen que afecta considerablemente las propiedades mecánicas. Este proceso es fundamental para la aplicación de las circonias parcialmente estabilizadas.

La elaboración de una circonia parcialmente estabilizada (Mg-PSZ) involucra tratamiento de la solución en el campo de la fase cúbica (cerca a los 1800 °C dependiendo de la composición) seguida de un rápido enfriamiento. Este enfriamiento retiene la solución sólida cúbica, aunque se forman precipitados tetragonales muy finos (el enfriamiento tiene que ser lento para evitar el choque térmico). El calentamiento a 1400 °C conduce al crecimiento de las partículas tetragonales (t) por el rechazo del MgO dentro de la matriz cúbica. La temperatura es tal que la fuerza motriz para la transformación del eutectoide es pequeña, y el tiempo es corto para detectar cualquier evidencia de la transformación.

La reacción de transformación del eutectoide en el sistema $ZrO_2 - MgO$ se supone que está controlada por nucleación, porque la barrera energética de nucleación es generalmente restringida a crecer desde las fronteras de grano. El frente de avance de la transformación eutectoide dentro del interior del grano es por una reacción celular involucrando el crecimiento de dislocaciones de MgO y la fase de bajo soluto de ZrO_2 con ambas simetrías tetragonal o monoclinica (dependiendo de la temperatura). El MgO es difícil de formar y por lo tanto la reacción eutectoide solamente ocurre en las fronteras de grano.

Regiones dentro de los granos son dominadas por un número de fases intermedias, reflejando la dificultad en nucleación de la transformación eutectoide. Por ejemplo, $\delta - Mg_2 Zr_5 O_{12}$ se forma a temperaturas muy abajo del eutectoide, cerca a 1100 °C. Esta fase está asociada con un gran mejoramiento en tenacidad, [1,10,24,25,26]

CAPITULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUCCION

En este capítulo se describe el horno donde se realizaron las fusiones, las materias primas empleadas, sus composiciones, el diseño de los experimentos, el objetivo de la experimentación, el procedimiento de las pruebas y las técnicas de análisis.

3.2 OBJETIVO DE LOS EXPERIMENTOS

1. Obtener circonia parcialmente estabilizada con la finalidad de que contenga a la temperatura ambiente cuando menos 80% de fase cúbica y el resto sea monoclinica; para que cumpla con lo que especifican los consumidores de circonia estabilizada en la fabricación de ladrillo refractario (ver especificaciones capítulo IV). La presencia de la fase monoclinica es para fortalecer la resistencia al choque térmico.

2. Encontrar el porcentaje de compuestos requeridos y las condiciones de fusión óptimas para lograr circonia estabilizada con densidad mayor de 5.25 gr/cm^3 .

3. Determinar cual de los tres diferentes tipos de ZrO_2 monoclinica (color crema, rosa y negra) presenta las mejores propiedades.

3.3 EQUIPO

Los experimentos se realizaron en un horno de arco eléctrico marca Foundax, modelo Baby Arc (ver fig. 3.3.1), con una capacidad para 55 Kg, el cuerpo del horno consiste de una olla y su tapa de acero los cuales se recubrieron con concreto de magnesita cromita, la tapa tiene dos orificios por donde se introducen los electrodos (de grafito), estos electrodos son de 75 mm de diámetro por 1 m de longitud, la maniobra de los mismos es manual utilizando brazos mecánicos largos, los cuales permiten deslizar hacia arriba y hacia abajo a los electrodos dentro del horno.

Los electrodos y la tapa cuentan con un sistema de enfriamiento por flujo de 900 lts/hr de agua a 25°C , la cual se hace circular por una bomba centrífuga a una presión de $1.5 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ ($147\,000 \text{ N/m}^2$) (ver fig. 3.3.2). La temperatura del agua a la salida del horno es monitoreada por un sensor de temperatura y después pasada a la torre de enfriamiento y se recircula nuevamente.



Fig. 3.3.1 Horno experimental usado en la fusión de la circonia.



Fig. 3.3.2 Vista lateral del horno en plena operación donde se puede apreciar el sistema de enfriamiento de los electrodos.

El horno posee una subestación eléctrica independiente con una unidad de potencia de 500 KVA.

El horno es monofásico, con una unidad de transformador - reactor de 127 KVA de potencia y su capacidad de corriente es de 1600 Amperes. La relación de tensiones del transformador es de 220/70 volts; debido a que tiene un sistema de conexión interna “delta abierta” , durante su operación exige en el primario del transformador una corriente de 666 Amperes. El transformador - reactor del horno cuenta también con un sistema de control, para protegerlo de sobre corrientes .

3.4 MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS

En la experimentación se probaron tres calidades diferentes de óxido de circonio (ZrO_2) baddeleyita 100% monoclinico, se identificaron por la coloración que presentan (color crema, rosa y negra), las tres se usaron en polvo fino de tamaño de 8-10 micrómetros. Las tablas 3.4.1, 3.4.2 y 3.4.3 presentan respectivamente la composición de la baddeleyita crema, rosa y negra.

Tabla 3.4.1 Análisis Químico de badeleyita color crema

compuesto	% en peso
CaO	0.30
MgO	0.21
SiO ₂	1.50
Al ₂ O ₃	0.24
Fe ₂ O ₃	0.55
Cr ₂ O ₃	<0.04
ZrO ₂	95.45
Hf	1.09
Ni	0.53

Tabla 3.4.2 Análisis Químico de badeleyita color rosa

compuesto	% en peso
CaO	0.31
MgO	0.56
SiO ₂	0.82
Al ₂ O ₃	0.08
Fe ₂ O ₃	0.30
ZrO ₂	96.1
HfO ₂	1.66
Na ₂ O	<0.01
TiO ₂	0.11
U	< 30 ppm
Th	< 10 ppm

Tabla 3.4.3 Análisis Químico de badeleyita color negra

compuesto	% en peso
CaO	0.06
MgO	0.03
SiO ₂	0.43
Al ₂ O ₃	0.08
Fe ₂ O ₃	0.32
Na ₂ O	<0.01
ZrO ₂	97.1
HfO ₂	1.69
TiO ₂	0.53
BaO	0.17
U	<30 ppm
Th	<10 ppm

El estabilizador utilizado es el óxido de magnesio fino sinterizado de química del rey 99 (QUIREY) , esta planta obtiene la magnesia a partir de salmueras naturales. Su análisis químico se muestra a continuación en la tabla número 3.4.4.

Tabla 3.4.4 Análisis químico del MgO fino sinterizado de química del rey.

Componente	% en peso
MgO	98.8
B ₂ O ₃	0.005
Fe ₂ O ₃	0.1
Al ₂ O ₃	0.1
CaO	0.8
SiO ₂	0.15
Pérdidas por ignición	0.045

Los electrodos son de grafito, su análisis químico es el mostrado en la tabla 3.4.5

Tabla 3.4.5 Análisis Químico de los electrodos

Componente	% en peso
Contenido de carbón	97.96
Volátiles	0.73
Cenizas	1.30
Pérdidas por ignición	0.01

Se escogieron estos materiales porque son de alta pureza tanto el ZrO_2 como el MgO .

3.5 DISEÑO DE LOS EXPERIMENTOS

Para realizar las fusiones de la circonia se tomó en cuenta las experiencias obtenidas de las fusiones del MgO , llevadas a cabo anteriormente utilizando las mismas instalaciones.^[30]

Las variables mas importantes a considerar son el tiempo de fusión, el tiempo de enfriamiento, las cantidades a utilizar del óxido estabilizador en nuestro caso óxido de magnesio (MgO) y de la circonia (ZrO_2).

Como se mencionó en el párrafo anterior, la coraza y la tapa del horno son de acero, para proteger a la coraza de la alta temperatura de operación (mayor de 2800°C) se decidió recubrirla con concreto refractario. (ver fig. 3.5.1).



Fig. 3.5.1 Coraza revestida de concreto refractario.

La tapa del horno se revistió con concreto refractario de magnesita cromita para que resistiera el choque térmico a que iba a ser sometida, esto porque el calor radiado por el arco eléctrico es muy intenso en esta área y después se enfría bruscamente (ver figura 3.5.2)



Fig. 3.5.2 Tapa del horno recubierta de concreto refractario de magnesita cromita.

Como nuestra intención es obtener circonia parcialmente estabilizada que posea más del 80% de fase cúbica y el resto de fase monoclinica y densidad mayor de 5.25 gr/cm^3 , se necesita alta densidad para que los ladrillos sean menos porosos y de esta manera evitar la impregnación de impurezas que deterioran el ladrillo. Para lograr lo anterior se analizó el diagrama de fases para el sistema $\text{MgO} - \text{ZrO}_2$ mostrado en el capítulo II. En este diagrama, se observa que a 14 % molar de MgO (5.060 % en peso) se forma un eutectoide, nosotros queremos compuestos con porcentajes menores al 5.060 para que resulten materiales con puntos de fusión más altos. En base a esta consideración se decidió realizar los siguientes experimentos:

1. Con una composición de 97% de ZrO_2 y 3% de MgO

2. Con una composición de 96% de ZrO_2 y 4% de MgO

Si utilizamos 25 kilogramos de material a fundir al 3% en peso de MgO , las cantidades serán :

24.25 kilogramos de ZrO_2

0.75 kilogramos de MgO

El peso molecular del ZrO_2 es 123.22 gr/mol y el de MgO es 40.32 gr/mol.

Los moles de ZrO_2 que hay en 24 250 gramos son:

$$\frac{\text{peso en gramos}}{\text{peso molecular del } ZrO_2} + \frac{24\ 250\ \text{grs.}}{123.22\ \text{gr/mol}} = 196.802\ \text{moles de } ZrO_2$$

Los moles de MgO que hay en 750 gramos son:

$$\frac{\text{peso en gramos}}{\text{peso molecular del } MgO} + \frac{750\ \text{grs.}}{40.32\ \text{gr/mol}} = 18.601\ \text{moles de } MgO$$

Total de moles de $ZrO_2 + MgO = 215.403$

El porcentaje molar que corresponde al MgO sería :

$$\begin{array}{r} 15.403 \text{ ——— } 100 \\ 18.601 \text{ ——— } x \end{array}$$

Por lo tanto $x = 8.65\%$ molar de MgO

De la misma manera para 4% en peso de MgO el porcentaje molar sería igual a 11.29 % molar de MgO .

Combinando las composiciones escogidas a experimentar , los diferentes tipos de ZrO_2 (crema,rosa y negra), variando los tiempos de fusión y las condiciones de fusión nos queda la siguiente tabla 3.5.1.

Tabla 3.5.1 Experimentos programados a realizar.

Composición	Tiempo de fusión (minutos)	Condiciones de fusión
1 crema, MgO granular	20	1000 Amperes 60 Volts
1 crema, MgO fino	20	1000 Amperes 60 Volts
1 rosa	30	1000 Amperes 60 Volts
1 crema	45	1000 Amperes 65 Volts
1 negra	60	500 Amperes 75 Volts
2 rosa	20	500 Amperes 70 Volts
2 crema	25	900 Amperes 70 Volts
2 rosa	30	900 Amperes 70Volts
2 crema	30	600 Amperes 75 Volts
2 crema	35	750 Amperes 70 Volts
2 negra	45	750 Amperes 70 Volts
2 rosa	60	700 Amperes 68 Volts

3.6 DESCRIPCION DE PRUEBAS

La prueba consiste en mezclar de manera que quede homogénea 24 kilogramos de circonia (ZrO_2) en polvo 100% monoclinica con un kilogramo de magnesia (MgO) en polvo fino sinterizado. Vaciarla a la olla del horno (ver figuras 3.6.1). Encima de esta mezcla y en el centro de la olla se coloca una pequeña barra de carbón (grafito) de 15 cm de longitud y de 60 gramos de peso medidos, para que cierre el circuito eléctrico cuando dé inicio la operación de electrofusión.

Para comenzar la fusión, se tapa la olla, se pone en marcha el sistema de enfriamiento y los electrodos son colocados encima de la barra de carbón para que entre ellos forme el arco eléctrico y de esta manera el calor radiado funda la mezcla de circonia y magnesia.

El tiempo que dure la fusión va a depender del experimento que se esté realizando como se mencionó en páginas anteriores en el diseño de experimentos en la tabla 3.5.1 tiempos de (20,25,30,35, 45 ó 60 minutos).

Asimismo el amperaje y el voltaje a utilizar es diferente a cada experimento. En la figura 3.6.2 se muestra el panel de control que tiene el horno permitiéndonos medir los parámetros anteriormente mencionados.

Terminada la fusión, los electrodos son retirados, el sistema eléctrico se desconecta y únicamente se deja funcionando el sistema de enfriamiento por espacio de 20 a 30 minutos. El horno se destapa después de transcurridas 16 horas. Se extrae la muestra y se deja enfriar al aire libre.

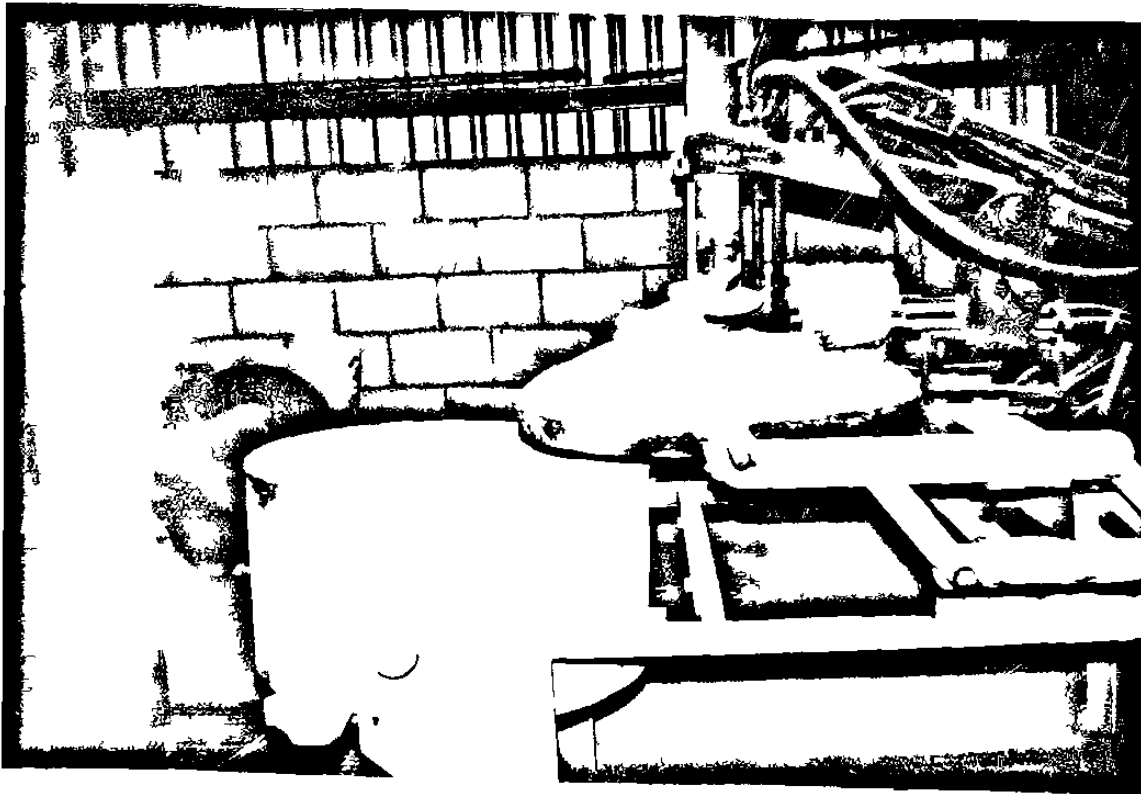


Fig. 3.6.1 La tapa del horno se desliza completamente , permitiéndolo homogenizar la cama a fundir.

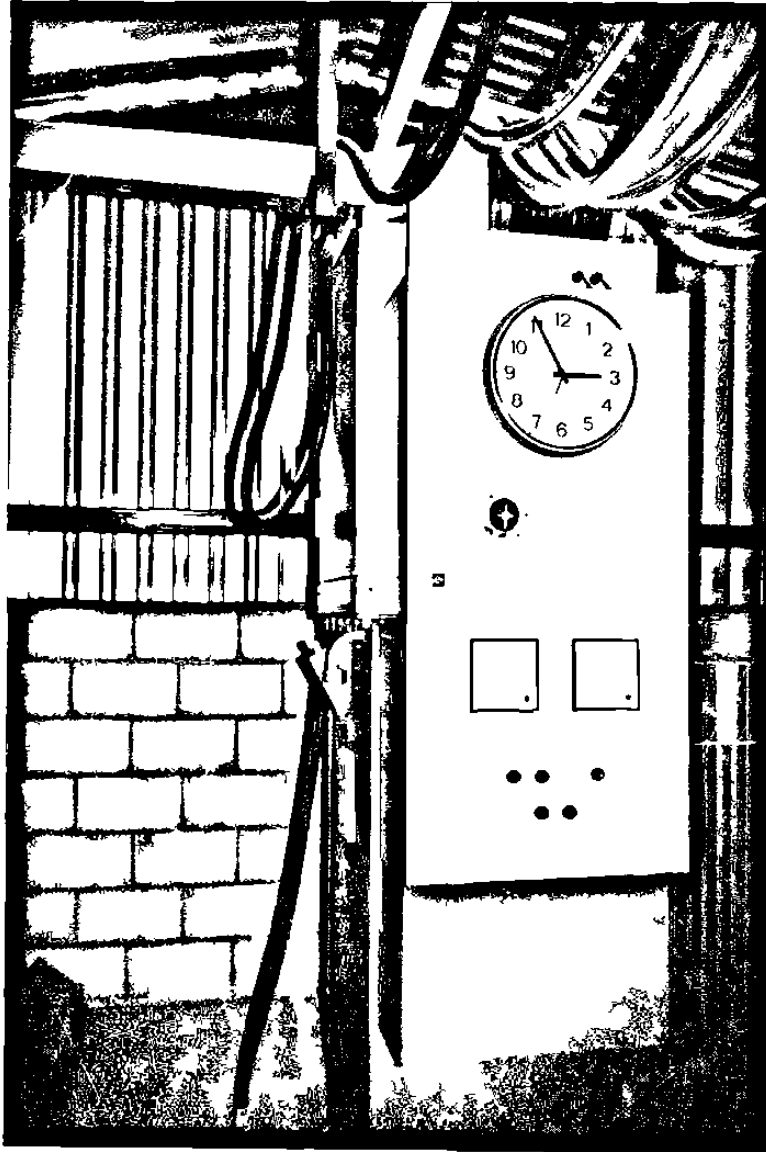


Fig. 3.6.2 Panel de control del horno que nos permite verificar el tiempo, voltaje y amperaje durante la fusión.

3.7 TECNICAS DE ANALISIS

Con el fin de determinar si se presenta el cambio de tetragonal a monoclinico, en un DTA-50 (analizador térmico diferencial) marca Shimadzu con rango de temperaturas en el horno de 25 °C hasta 1500 °C, se corrieron pruebas de muestras de ZrO₂ 100% monoclinico en polvo fino y muestras muestras de ZrO₂ estabilizado con MgO, las cuales fueron previamente molidas para igualar las condiciones de la prueba. Se utilizó polvo de alúmina como estándar.

Debido al gran tamaño de grano obtenido en los experimentos, fué necesario quebrarlos y clasificarlos en malla de -4 +6 para su análisis (la malla 4 equivale a 4.75 milímetros y la malla 6 a 3.36 milímetros).

Se determinaron las densidades de zona electrofundida en grano clasificado con el método ASTM- C 357, la cual describe el procedimiento de prueba para la BSG (Bulk Specific Gravity) para materiales refractarios granulares.

Las muestras con grano clasificado se montaron en resina y se pulieron hasta acabado espejo .

Mediante microscopía óptica y análisis de imágenes se efectuaron las mediciones de los tamaños de cristal de los materiales.

Las muestras se observaron y analizaron utilizando microscopía electrónica de barrido para determinar las características microestructurales relacionadas a la cristalización del producto que se obtuvo de las fusiones en el horno de arco eléctrico.

En un sistema de difracción de rayos X marca Philips MPD 1880 se realizaron los análisis cualitativos y cuantitativos de las fases encontradas en cada una de las fusiones efectuadas.

El análisis cuantitativo de las fases de ZrO_2 monoclinico y ZrO_2 cúbico se llevó a cabo siguiendo el método de "análisis cuantitativo de ZrO_2 monoclinico por difracción de rayos X " desarrollado en el CIDT (Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del grupo Peñoles) en el cual se utiliza un estándar de cuarzo mineral (SiO_2) mezclado con las muestras preparadas para construir la curva de calibración y con la muestra problema.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

Las figuras 4.1.1 y 4.1.2 son las curvas obtenidas en el DTA (analizador térmico diferencial), siguiendo la misma rapidez de calentamiento de 10 °C por minuto, en ellas se ve la diferencia entre la circonia sin estabilizar y la estabilizada.

En la figura 4.1.1 se puede notar que durante el enfriamiento a una temperatura de 1030 °C se manifiesta un pico exotérmico causado por un cambio de fase cristalino^[31] (la transformación de fase de tetragonal a monoclinica).

En la figura 4.1.2 se muestra nuestra circonia estabilizada y no manifiesta este pico indicándonos que no ocurre cambio de fase.

4.2 FASES MINERALOGICAS

La tabla 4.2.1 presenta la densidad y los porcentajes de las fases mineralógicas cristalinas obtenidas en cada una de las fusiones realizadas, también se muestran las condiciones de operación y la composición de las materias primas utilizadas.

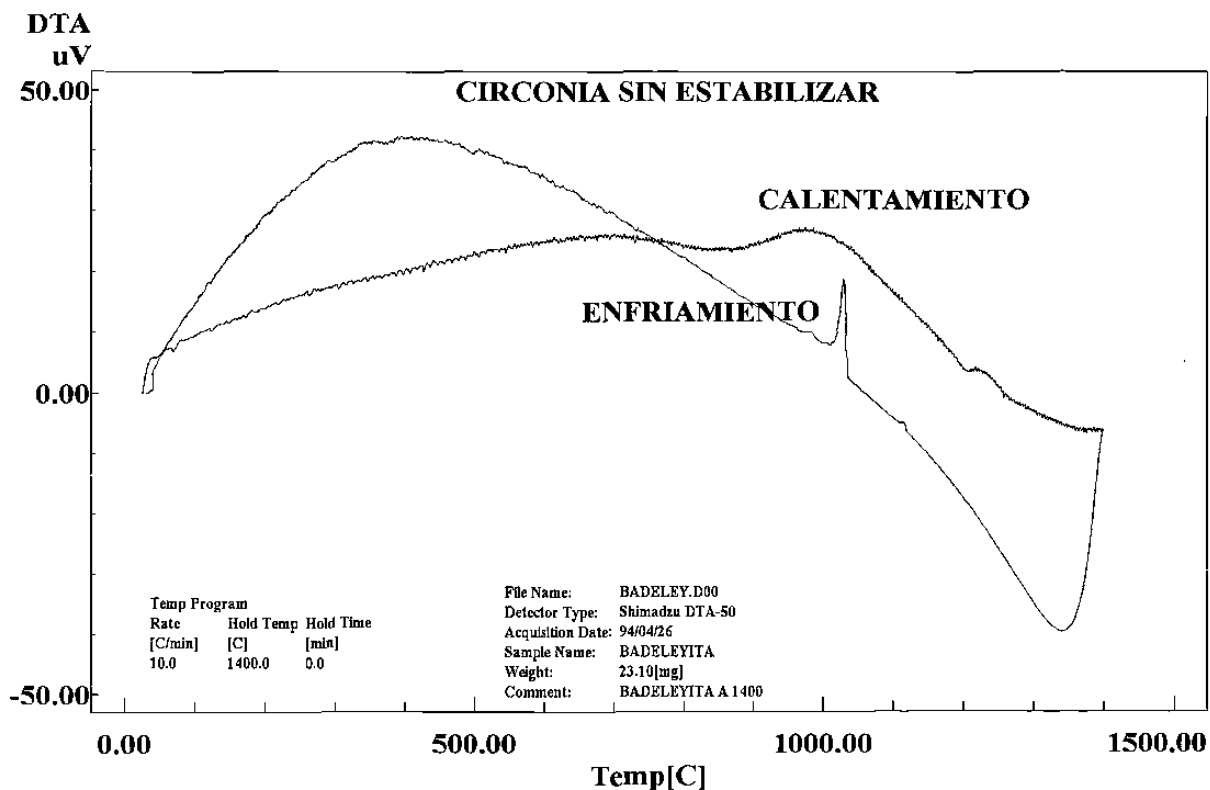


Fig. 4.1.1 Gráfica obtenida en el DTA. Muestra en la curva de enfriamiento el cambio de fase de tetragonal a monoclinico.

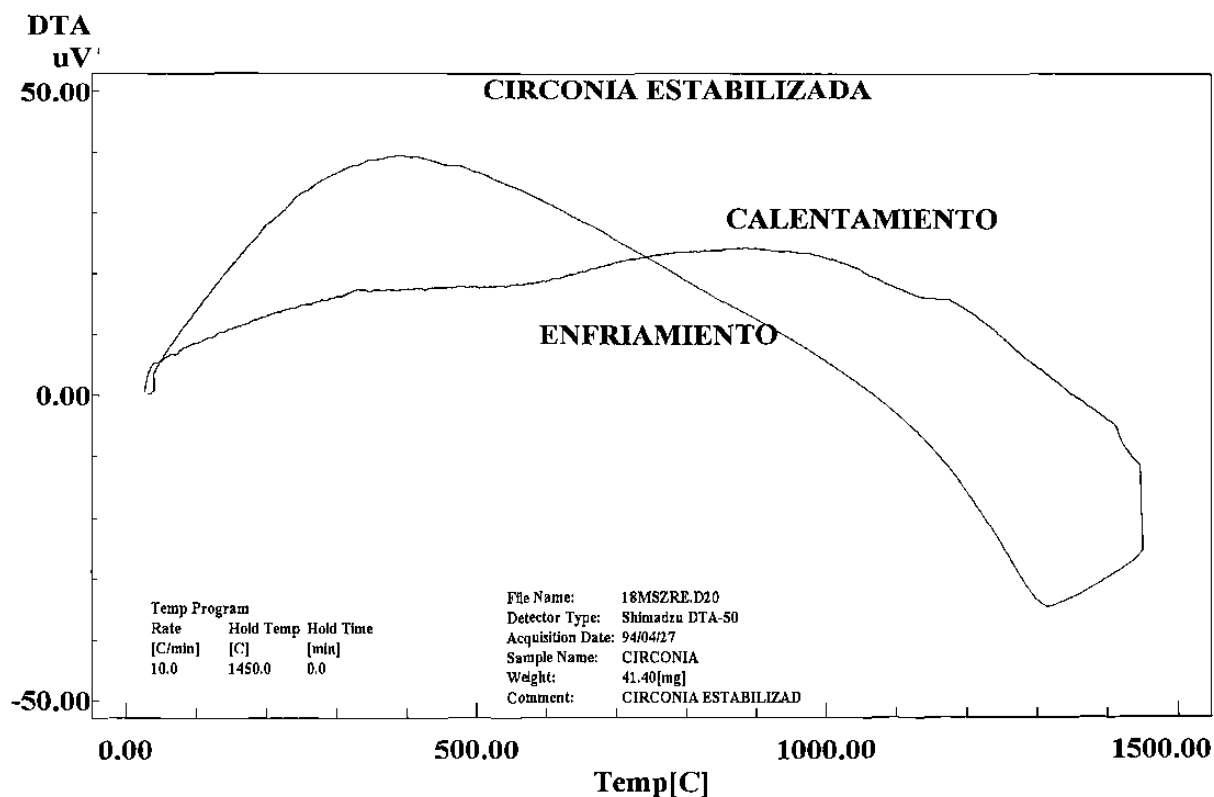


Fig. 4.1.2 Gráfica obtenida en el DTA. En la curva de enfriamiento no presenta cambios que indiquen transformaciones

Tabla 4.2.1 Resultados de las fases cristalinas y las densidades obtenidas en cada uno de los experimentos realizados

Muestra	Composición	Condiciones de Fusión	Densidad (gr/cm ³)	Fases Mineralógicas	
				% Cúbica	% Monoclínica
1 MgZrE	3% MgO Grueso 97% ZrO ₂	1000 Amperes 60 Volts 20 minutos	No se determinó	62.3	37.7
2 MgZrE	3% MgO fino sinterizado 97% ZrO ₂	1000 Amperes 60 Volts 20 minutos	No se determinó	68.67	31.33
3 MgZrE	4% MgO 96% ZrO ₂ polvo fino color crema	600 Amperes 75 Volts 30 minutos	5.98	70.10	29.90
4 MgZrE	4 % MgO 96 % ZrO ₂ 20 kg de carga polvo color crema	900 Amperes 70 Volts 25 minutos 16 hrs. de enfriamiento	5.43	80.30	19.70
5 MgZrE	4 % MgO 96 % ZrO ₂ 25 kg de carga polvo color crema	250 Amperes 70 Volts 35 minutos de fusión 16 hrs. de enfriamiento	4.51	95	5
6 MgZrE	4 % MgO 96 % ZrO ₂ polvo color crema 25 Kg de carga	1000 Amperes 65 Volts 25 minutos de fusión 16 hrs. de enfriamiento	4.65	96	4
7 MgZrE	3 % MgO 97 % ZrO ₂ 25 kg de carga polvo color crema	1000 Amperes 65 Volts 45 minutos de fusión	5.31	73	27
8 MgZrE	Costras de fusiones anteriores y Badeleyita	1000 Amperes 65 Volts 45 minutos	5.71	99	1
9 MgZrE	4 % MgO 96 % ZrO ₂ Badeleyita color rosa	500 Amperes 70 Volts 20 minutos de fusión	No se determinó	No se analizó porque la reacción no terminó, el tiempo de fusión fue insuficiente	
10 MgZrE	4 % MgO 96 % ZrO ₂ Badeleyita rosa	900 Amperes 70 Volts 30 minutos de fusión	5.62	95	5
11 MgZrE	3% MgO 97 % ZrO ₂ Badeleyita color negro	500 Amperes 75 Volts 60 minutos de fusión	5.012	97.14	2.86
12 MgZrE	4% MgO 96% ZrO ₂ Badeleyita color negro	250 Amperes 70Volts 45 minutos de fusión	5.563	80	20
13 MgZrE	4 % MgO 96 % ZrO ₂ Badeleyita rosa	700 Amperes 68 Volts 1 hr de fusión	5.51	79.7	20.30

De la tabla 4.2.1, si comparamos los resultados de las muestras 1 y 2 donde se utilizaron las mismas condiciones de fusión, igual composición, la misma baddeleyita color crema la variación consistió en que en la muestra 1 el MgO era granular (briquetas) y en la muestra 2 el MgO era en polvo fino, debido a lo anterior, la homogenización en la muestra 1 es menor, resultando después de la fusión menos cantidad de fase cúbica con respecto a la muestra 2. Además como el porcentaje de fase cúbica estaba alejado del porcentaje que requerimos 80 % mínimo ya no se hicieron los análisis de densidad.

En las muestras 3,4,5 y 6 con composiciones de 4 % de MgO y 96 % de ZrO_2 monoclinico color crema se fundieron a las condiciones y los tiempos de fusión registrados en la tabla 4.2.1. De estos cuatro experimentos el que cumple los requisitos que buscamos es la fusión número cuatro logrando densidad de 5.43 gr/cm^3 y fase cúbica de 80.30 % .

El experimento 7 con composición de 3 % de MgO y 97 % de ZrO_2 color crema y aumentando el voltaje con respecto a las pruebas 1 y 2 , presentan buena densidad pero el porcentaje de fase cúbica no llegó al requerido.

En la fusión 8 se recolectaron las costras de todos los experimentos anteriores y se fundieron por 45 minutos a 1000 Amperes y 65 Volts los resultados, fueron muy buenos, tanto de densidad (5.71 gr/cm^3) como de fase cúbica (99 %) . Sin embargo su análisis

químico que se muestra en la tabla 4.3.1 presenta las impurezas o compuestos no deseados que provienen de fundir las costras, como es el caso de Fe_2O_3 (óxido férrico).

Del experimento 9 se puede decir , 20 minutos no es tiempo suficiente para completar la reacción a las condiciones de 500 Amperes y 70 Volts

El experimento 10 donde se utilizó 4 % de MgO y 96 % de ZrO_2 monoclinica color rosa a 30 minutos de fusión dió muy buenos resultados tanto de densidad 5.62 gr/cm^3 como de fase cúbica 95 %.

La experimentación 11 con 3 % de MgO y 97 % de ZrO_2 de baddeleyita color negro con 60 minutos de fusión se cumple con la fase cúbica pero la densidad no es la adecuada.

En el experimento 12 se utilizó la misma badeleyita monoclinica color negro del experimento anterior aumentando la composición del MgO a 4 % , aumentando también la potencia, obtuvimos una densidad de 5.563 gr/cm^3 y cantidad de fase cúbica de 80 % , estos resultados cumplen con lo especificado (ver especificaciones en la página siguiente).

La fusión 13 con 4 % de MgO y baddeleyita color rosa a 700 Amperes, 68 Volts y tiempo de fusión de 60 minutos se logró una densidad de 5.51 gr/cm^3 y 79.7 % de fase cúbica, muy cercano a lo que nosotros buscamos.

4.3 ANALISIS QUIMICO

La tabla 4.3.1 presenta los resultados de los análisis químicos de las muestras obtenidas después de las fusiones. Revisando éstos datos y comparándolos con las especificaciones que los consumidores de ZrO_2 estabilizado necesitan para la producción de ladrillo refractario, podemos determinar cuáles de las muestras obtenidas son óptimas. A continuación se enumeran las especificaciones antes mencionadas.

Densidad (gr/cm^3)	5.25 mínimo
Fase mineralógica cúbica	80 % mínimo
ZrO_2 %	94 mínimo
SiO_2 %	0.75 máximo
Al_2O_3 %	0.5 máximo
Fe_2O_3 %	0.5 máximo
CaO %	5.0 máximo
U + Th	500 ppm máximo

Tabla 4.3.1 Presenta los resultados de los análisis químicos de las muestras después de la estabilización con MgO.

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Ni	Fe ₂ O ₃	HfO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZrO ₂	U ppm	Th ppm
2 MZrE	1.76	0.09	0.58	0.58	0.68	1.14			0.36	1.59	93.58		
4 MZrE	1.55	0.07	0.2		0.07	1.71	<.01	<.01	0.06	1.7	94.5		
5 MZrE	0.25	0.14	0.15		0.42	1.46	<.01	<.01	0.10	4.11	93.3		
6 MZrE	0.25	0.14	0.14		0.62	1.44	<.01	<.01	0.09	3.56	93.7		
7 MZrE	0.27	<0.08	0.17		0.49	1.55	<.01	<.01	0.07	2.86	95.5	422	214
8 MZrE	0.27	<0.08	0.16		0.95	1.63	<.01	.01	0.18	3.18	93.5		
10 MZrE	0.20	<0.08	0.10		0.39	1.65	<.01	0.01	0.25	2.47	94.8	30	30
11 MZrE	1.10	0.50	0.17		0.48	1.77	0.01	0.01	0.29	3.60	92	30	10
12 MZrE	0.23	<0.08	0.17		0.40	1.68	<.01	<.01	0.13	2.78	94.3		
13 MZrE	0.32	<.08	0.07		0.48	1.58	<.01	0.01	0.32	2.53	94.5	27	47

La prueba 10 cumple con las especificaciones marcadas además posee según la tabla 4.2.1, 95 % de fase mineralógica cúbica.

En la muestra 11 el porcentaje de SiO₂ es de 1.10 superior al 0.75 pedido como máximo, también el porcentaje de ZrO₂ es de 92 y se quiere 94 como porcentaje mínimo. Por lo anterior no es adecuada. Se hará notar que se elaboró con 3 % de MgO y 97 % de baddeleyita.

Comparando los resultados de los análisis químicos de las muestras 12 y 13 con las especificaciones y con la tabla 4.2.1, se comprueba que cumplen todos los requisitos.

4.4 MICROSCOPIA OPTICA

Debido al gran tamaño de cristales obtenidos en la experimentación, fué necesario analizar las muestras a una magnificación de 50 X.

Como podemos ver en las figuras 4.4.1 y 4.4.2 la circonia estabilizada cristaliza en forma irregular desde polígonos de 5 a 7 lados hasta polígonos alargados orientados en una dirección.

Los poros intracristalinos son redondeados de tamaño variable entre 20 y 30 micrones.

Los poros intercristalinos se concentran alrededor de los agrietamientos o en zonas de uniones débiles.

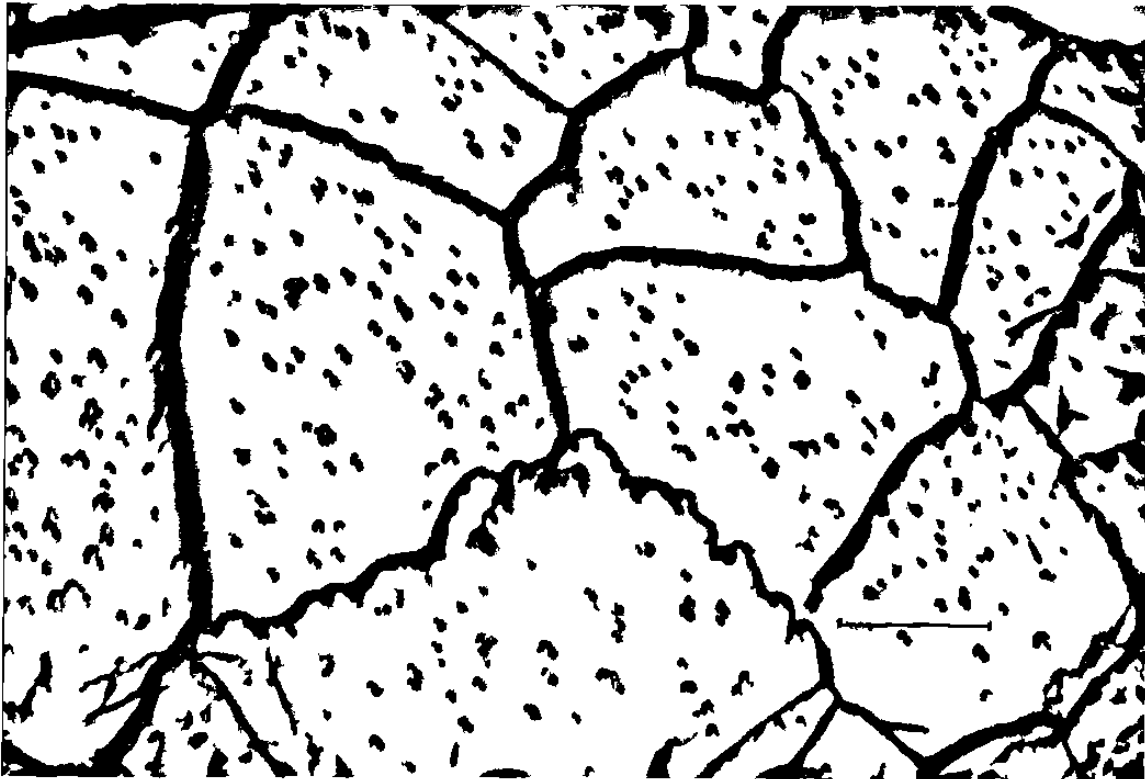


Fig. 4.4.1 Cristales de la circonia en forma de polígonos irregulares. 50 X (barra = 333 μm)



Fig. 4.4.2 Cristales de la muestra 7 orientados en una dirección.
50 X (barra = 333 μm)

4.5 OBSERVACIONES DE CIRCONIA ELECTROFUNDIDA

Un trozo de circonia después de la fusión se muestra en la figura 4.5.1. Nótese a la mitad de la pieza huecos originados por gases atrapados que no logran salir a la superficie. En la parte inferior del lado derecho presenta circonia que no llega al punto de fusión quedando sinterizada, le denominamos costra.

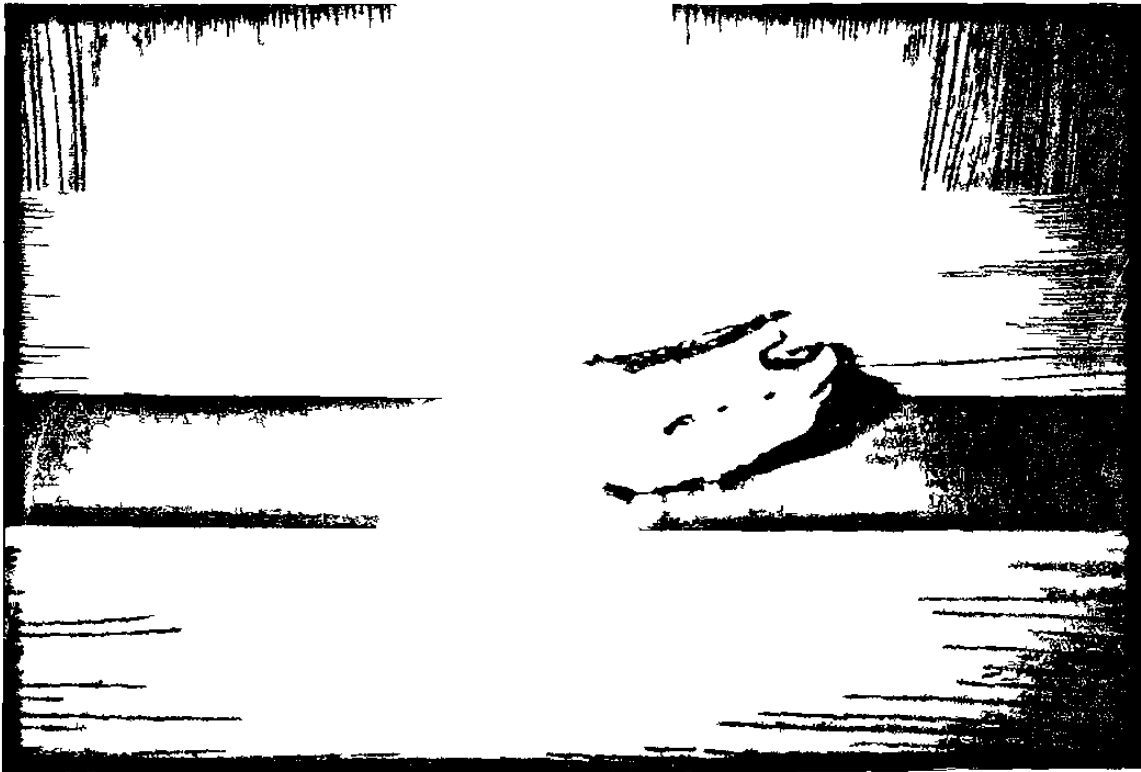


Fig. 4.5.1 Aspecto que muestra la circonia electrofundida.

4.6 CONSUMO DE ENERGIA

Con los datos reportados en la tabla 4.2.1 de las fusiones experimentales se determinó la cantidad de energía consumida en (Kw•Hr)/Kg para cada experimento. (donde: Kilowatts = (Amperes x Volts) / 1000)

De aquí, reacomodando los datos y realizando las operaciones, las cantidades para las muestras con 3 % de MgO se presentan en la tabla 4.6.1.

Tabla 4.6.1 Energía consumida en los experimentos con 3 % de MgO.

EXPERIMENTO	ENERGIA consumida (Kw•Hr)	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (min)	WATER (Kg)	WATER (lb)	ENERGIA consumida (Kw•Hr)	TEMPERATURA (°C)
CREMA 3% DE MgO							
1		1	20	60		62.3	20
2		1	20	60		68.67	20
7	5.31	1.95	48.75	65		73	45
NEGRA 3% DE MgO							
11	5.012	1.5	37.5	37.5		97.14	60

De igual manera, los resultados de las fusiones con muestras que contienen 4 % de MgO son presentados en la tabla siguiente (4.6.2)

Tabla 4.6.2 Energía consumida en los experimentos con 4 % de MgO.

EXPERIMENTO	ENERGIA consumida (Kw•Hr)	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (min)	WATER (Kg)	WATER (lb)	ENERGIA consumida (Kw•Hr)	TEMPERATURA (°C)
CREMA 4% DE MgO							
3	5.98	1.125	22.5	45		70.1	30
4	5.43	1.312	26.25	63		80.3	25
5	4.51	1.225	30.62	52.5		95	35
6	4.65	1.083	27.08	65		96	25
ROSA 4% de MgO							
10	5.62	1.26	31.5	63		95.5	30
13	5.51	1.58	47.6	47.6		79.7	60
NEGRA 4 % DE MgO							
12	5.563	1.57	39.37	52.5		80	45

Con estos datos, se grafica la densidad contra $(Kw \cdot Hr)/Kg$ y porcentaje de fase cúbica obtenida contra energía consumida. Tanto para las muestras con 3% de MgO y con 4 % de MgO. Como se muestra en las figuras 4.6.1,4.6.2,4.6.3 y 4.6.4

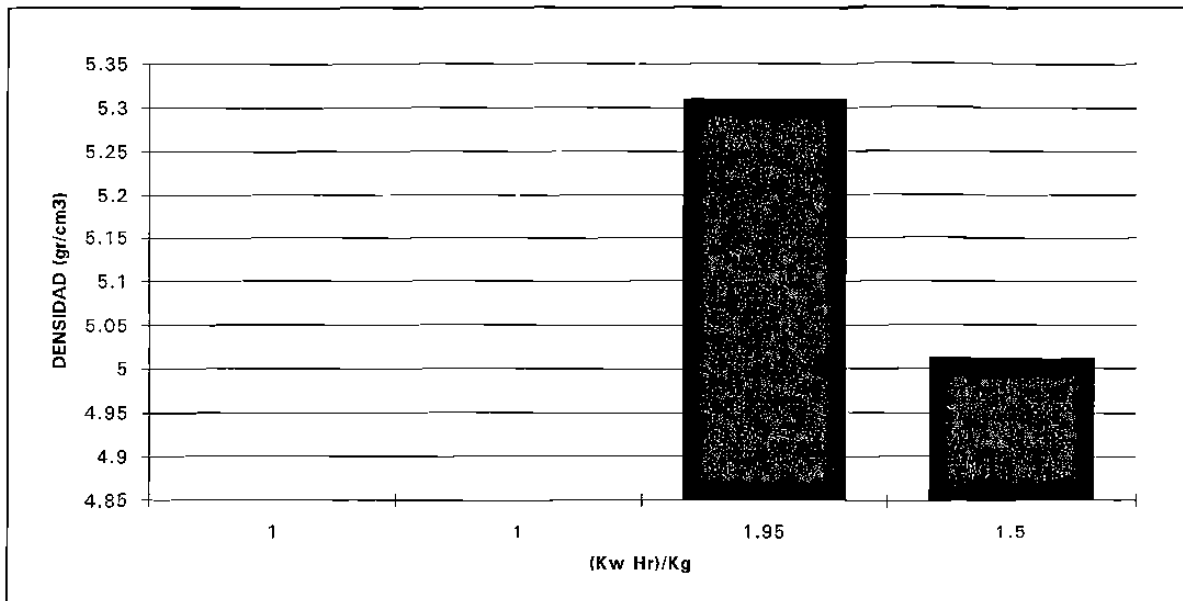


Fig. 4.6.1. Densidad obtenida en muestras con 3 % de MgO en función de la energía consumida.

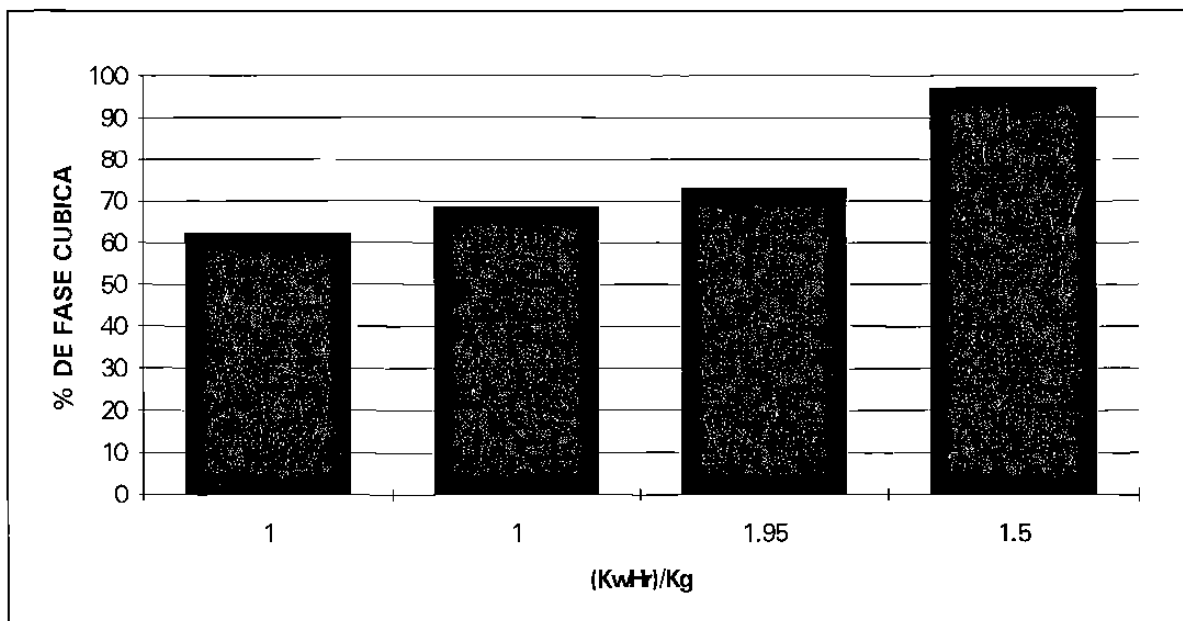


Fig. 4.6.2 Porcentaje de fase cúbica obtenida en muestras con 3% de MgO en función de la energía

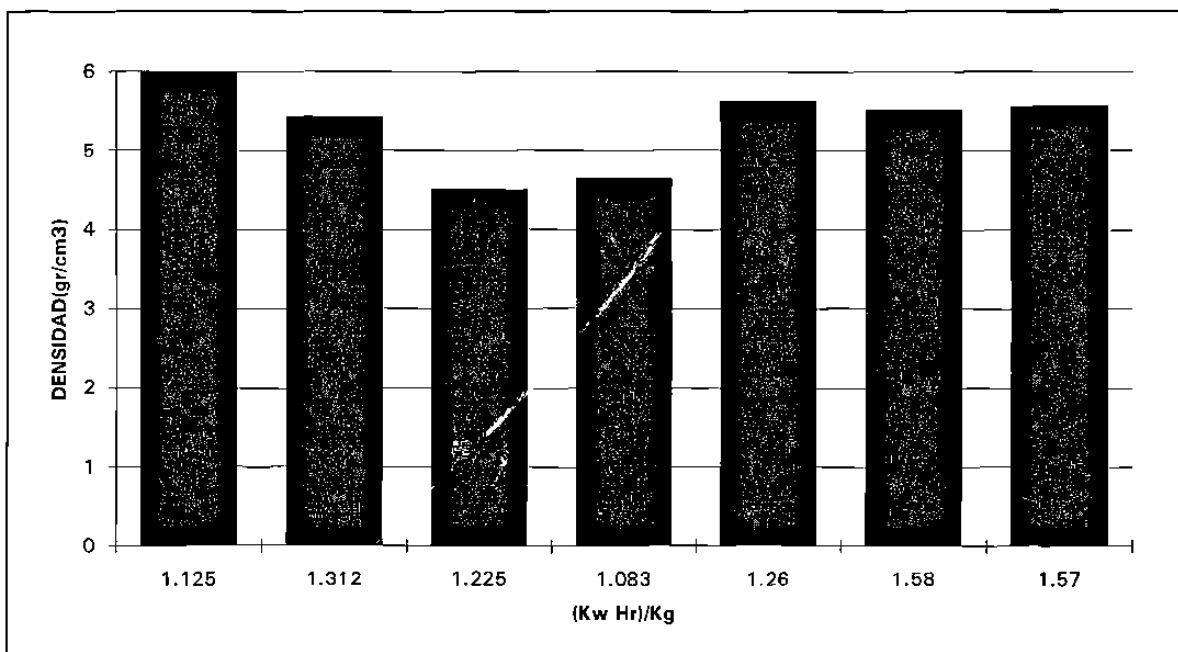


Fig 4.6.3 Densidad obtenida en muestras con 4 % de MgO en función de la energía

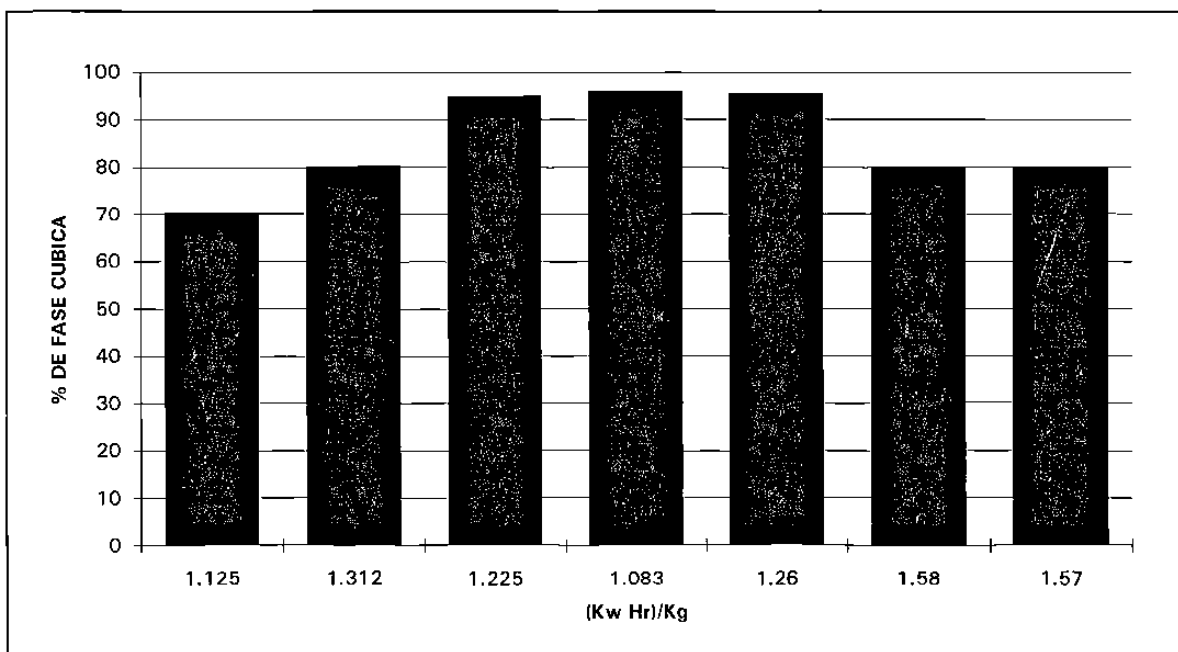


Fig. 4.6.4 Porcentaje de fase cúbica obtenida en muestras con 4 % de MgO en función de la energía.

Comparando las figuras 4.6.1 y 4.6.2 se encuentra que 1 (kw•hr)/kg para cada uno de los dos primeros experimentos no fué suficiente energía, obteniéndose muy bajo porcentaje de fase cúbica, en el tercero con energía de 1.95 resultó una densidad aceptable pero la fase cúbica no es la deseada. En el cuarto experimento con materia prima negra, con energía de 1.5 se logró excelente porcentaje de fase cúbica no resultando así, la densidad.

Por lo tanto, de las muestras analizadas con 3 % de MgO, ninguna obtiene densidad mayor a 5.25 gr/cm³ y fase cúbica mínima de 80 %

En las figuras 4.6.3 y 4.6.4 se representan los resultados de las fusiones realizadas utilizando 4 % de estabilizador de MgO. Los cuatro primeros rectángulos corresponden a las muestras color crema , de éstas, la segunda con 1.3124 (kw•hr)/kg se obtiene densidad de 5.43 y fase cúbica de 80.3 %, cumpliendo con lo especificado.

También se puede mostrar en este bloque de muestras color crema (experimentos 3,5 y 6) que a mayor Kw, es mayor el porcentaje de fase cúbica obtenida.

Los rectángulos 5 y 6 son los datos de las muestras color rosa (corresponden a los experimentos 10 y 13) , la cinco utiliza 1.26 (kw•hr)/kg . Con esta energía y esta materia prima se lograron magníficos resultados tanto de densidad como de fase cúbica, 5.62 y 95.5 respectivamente.

En la seis, se le aumentó la energía a 1.58 (kw•hr)/kg , con esto se puede afirmar que los resultados fueron buenos, densidad de 5.51 y fase cúbica muy aproximado al 80%.

El experimento que se ilustra en el rectángulo 7 es la muestra color negra se le aplicó energía 1.57 (kw•hr)/kg logrando obtener densidad de 5.563 y 80 % de fase cúbica.

Analizando los resultados de la fusiones experimentales realizadas solamente se logró la densidad y porcentaje de fase cúbica que se pretendían alcanzar usando 4 % de MgO. Y de éstas la que obtuvo mejores resultados es la muestra color rosa (experimento número 10) donde la energía consumida fué de 1.26 (kw•hr)/kg. Con enegía muy cercana al valor anterior la materia prima color crema no logró superar o igualar los resultados.

4.7 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Las figuras 4.7.1, 4.7.2, 4.7.3 y 4.7.4 nos presentan diferentes imágenes de óxido de circonio electrofundido vistas en el microscopio electrónico de barrido.

Se muestra en la figura 4.7.1 una zona de cristalización altamente porosa de enfriamiento lento, encontrándose en esta muestra concentración y segregación del MgO, principalmente en las fronteras de grano y en el interior de las zonas porosas. Lo observado en esta imagen concuerda con lo que se mencionó en el capítulo II.

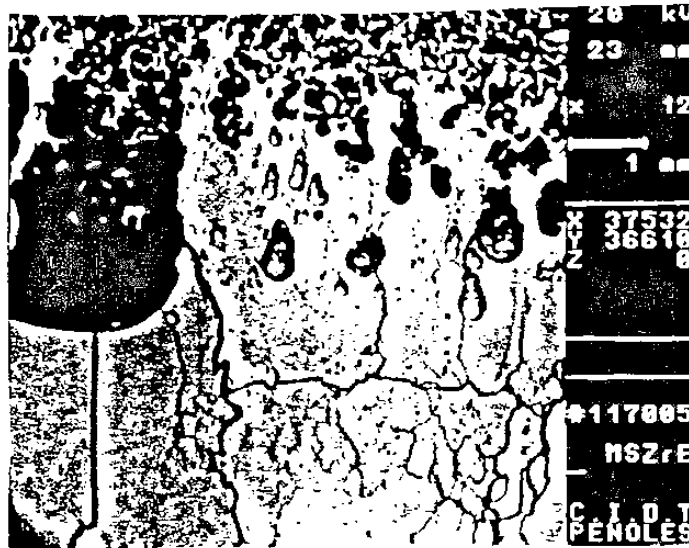


Fig. 4.7.1 Zona de cristalización altamente porosa de ZrO₂ electrofundido.

En la figura 4.7.2 se muestran cristales alargados donde el MgO se encontró formando parte de la solución sólida del material base.

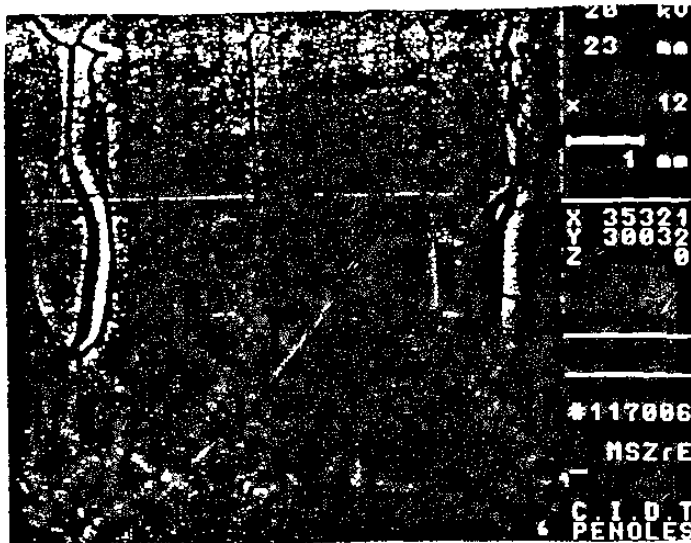


Fig. 4.7.2 Cristales de ZrO_2 electrofundido, donde el MgO se encuentra en solución sólida.

Fragmentos menores de ZrO_2 más MgO y silicatos de magnesio y fierro sin disolver se pueden observar en la figura 4.7.2.

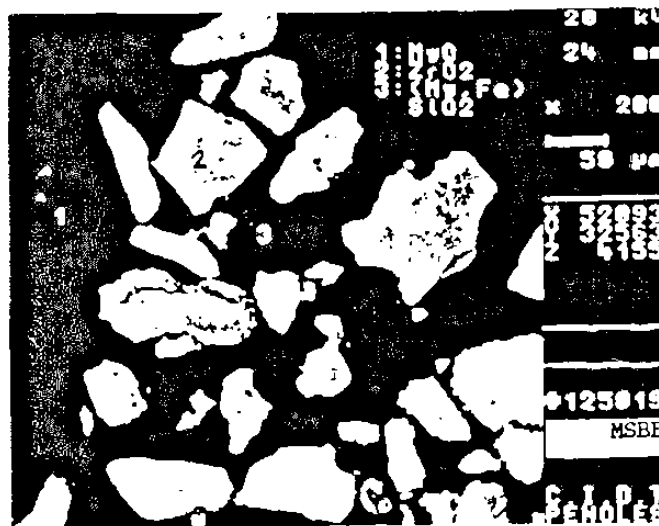


Fig. 4.7.3 Imágen que muestra silicatos de Mg y Fe sin disolver.

67089

En la figura 4.7.4 , se ve una área de cristalización donde se indica que la muestra posee ligas directas entre los cristales.

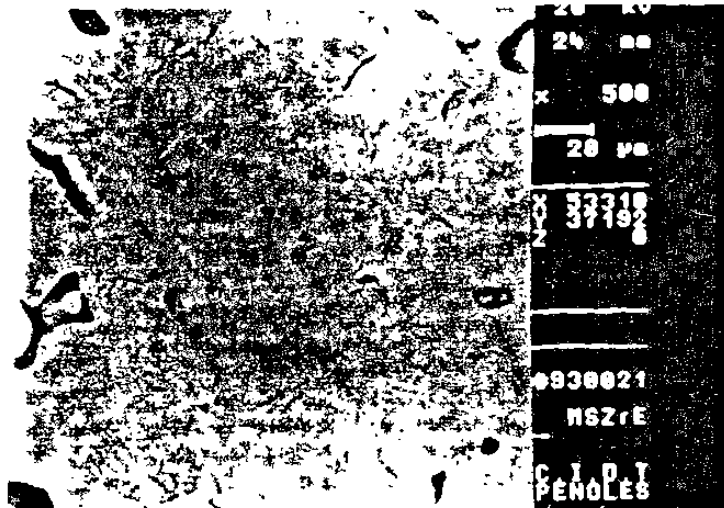


Fig.4.7.4 Imágen que presenta fuerte liga entre los cristales.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten llegar a las siguientes conclusiones generales:

El uso del arco eléctrico permite obtener materiales con densidades mayores que las que poseen materiales sinterizados. El uso de la barra de carbono y los ánodos de grafito, bajo nuestras condiciones de operación no contaminan significativamente el material.

Como la fase cúbica se obtiene transmitiendo calor al material, a medida que se transmite energía eléctrica para producir la fusión del mismo, el porcentaje de fase transformada se incrementa.

De manera particular podemos decir que no es suficiente 3 % en peso de MgO para producir circonia estabilizada con una densidad mayor que 5.25 gr/cm^3 .

La densidad para este caso no aumenta al aumentar la energía transmitida al material

Con 4 % de MgO se obtienen la densidad y el porcentaje de fase cúbica deseada en los tres tipos de calidades de baddeleyita utilizada. Sin embargo, al considerar los niveles permitidos de los otros componentes solo la ZrO₂ color rosa y negra cumplen con las especificaciones.

Se encontró que la baddeleyita color rosa con menos energía consumida por kilogramo obtuvo mejores resultados .

Se determinó que las condiciones óptimas para fusiones en un horno con las características descritas en este trabajo son: tiempo de fusión de 30 minutos, aplicando energía de 1.26 (Kw Hr)/Kg y un enfriamiento de 16 horas.

REFERENCIAS

- [1].- R. Stevens
“An introduction to Zirconia”
Magnesium Elektron, Sherwin Rivers, U.K. (1983)
- [2].- Naoki Igawa, Yoshinobu Ishii, Takanori Nagasaki, Yukio Morii, Satoru Funahashi and Hideo Ohno.
“Crystal Structure of Metaestable Tetragonal Zirconia by Neutron Power Diffraction Study”
J. Am. Ceram. Soc. 76 [10] 2673 - 76 (1993)
- [3].- Alberto N. Scian and Esteban F. Aglietti.
“Phase Transformations in Monoclinic Zirconia Caused by Milling and Subsequent Annealing”
J. Am. Ceram. Soc. 77 [6] 1525 - 30 (1994)
- [4].- Alastair N. Cormack, Stephen C. Parker
“Some Observations on the Role of Dopants in Phase Transitions”
J. Am. Ceram. Soc., 73 [11] 3220 -24 (1990).
- [5].- G.B. Rothenberg
“Refractory Materials”
Chemical Technology Review No. 76,
Noyes Data Corporation, New Jersey, U.S.A. (1976).
- [6].- Ping Li and I-Wei Chen, James E. Penner-Hahn.
“Effect of Dopants on Zirconia Stabilization - An X - ray Absorption Study: II, Tetravalent Dopants.”
J. Am. Ceram. Soc. 77 [5] 1281 - 88 (1994).
- [7].- H.H. Zender, H. Leistner
“ZrO₂ Materials for Application in the Ceramics Industry”
Interceram vol. 39 [6] (1990).
- [8].- E. P. Butler
“Transformation toughened zirconia ceramics”
Materials Science and Technology ,vol. 1, June 1985
- [9].- Kirk Othmer
ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY
John Wiley & Sons, Inc. Third Ed.

- [10].- William E. Lee and Mark Rainforth
CERAMIC MICROSTRUCTURES PROPERTY CONTROL BY PROCESSING
Chapman & Hall (First Edition 1994).
- [11].- W. D. Kingery, H.K. Bowen & D.R. Uhlmann.
INTRODUCTION TO CERAMICS.
2th. Edition. John Wiley & Sons. (1976).
- [12].- J.H. Chesters
REFRATORIES: PRODUCTION AND PROPERTIES.
Iron and Steel Institute, London (1973).
- [13].- George S. Brady & Henry R. Clauser.
MATERIALS HANDBOOK
Twelfth Edition. Mc Graw - Hill, Book Company.
- [14].- Lawrence H. Van Vlack.
ELEMENTS OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING.
Sixth Edition. Addison - Wesley Publishing Company.
- [15].- A. G. Guy.
FUNDAMENTOS DE CIENCIA DE MATERIALES
Mc Graw - Hill (1981).
- [16].- Bansal G.K. and Heuer A. H.
“On martensitic phase transformation in zirconia (ZrO₂) - I , Metallographic evidence”
Acta Met., 20 , 1281 - 9.
- [17].- Bansal G.K. and Heuer A.H.
“On a martensitic phase transformation en zirconia (ZrO₂) - II ,Crystallographic aspects.”
Acta Met.,22, 409 - 17.
- [18].- Donald R. Askeland
LA CIENCIA E INGENIERIA DE LOS MATERIALES
Grupo Editorial Iberoamericano (1987).
- [19].- D.R. Poirier, G.H. Geiger.
TRANSPORT PHENOMENA IN MATERIALS PROCESSING.
The Minerals, Metals & Materials Society. (1994).

- [20].- Refractory Materials.
Chemical Technology Review No. 178
Edited by J. Y. Duffy.
- [21].- Hannink, R.H.J.
“Microstructural development of sub eutectoid aged MgO - ZrO₂ alloys”.
J. Mat. Sci. 18 457 - 470 (1983).
- [22].- Richard A. Flinn and Paul K. Trojan.
MATERIALES DE INGENIERIA Y SUS APLICACIONES
Mc Graw - Hill . Tercera edición.
- [23].- Arthur H. Heuer, Manfred Ruhle, and David B. Marshall.
“On the thermoelastic Martensitic Transformation in Tetragonal Zirconia”
J. Am. Ceram. Soc., 73 [4] 1084 - 93 (1990).
- [24].- C. A. Leach.
“Sintering of magnesium partially stabilized zirconia - behaviour of an impurity silicate phase”.
Materials Science and Technology . May 1987 vol. 3.
- [25].- D.A. Porter and K.E. Easterling.
PHASE TRANSFORMATIONS IN METALS AND ALLOYS
Chapman & Hall. Second Edition.
- [26].- S. Schmauder, W. Mader, and Rühle.
“Calculations of Strain Distributions in and around ZrO₂ Inclusions”.
Advances in Ceramics. Vol. 12 (1984).
- [27].- Floyd A. Hummel.
INTRODUCTION TO PHASE EQUILIBRIA IN CERAMIC SYSTEMS.
Marcel Dekker, Inc. (1984)
- [28].- William D. Callister, Jr.
MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING AN INTRODUCTION
John Wiley & Sons, Inc.
- [29].- Francisco E. Fujita (De.)
PHYSICS OF NEW MATERIAL
Springer - Verlag , Berling Heidelberg. (1994)

- [30].- Castillo A., Das T.K. y Ortiz U.
Estudio Experimental de Fusión de Magnesia (MgO) para la Industria de Refractarios.
Tesis. U. A. N. L. (1992)
- [31].- R. C. Mackenzie
DIFERENCIAL THERMAL ANALYSIS
Volume 2 Applications. Academic press. London & New York.
- [32].- American Society for Testing and Materials.
Standard Test Method for Bulk Density of Granular Refractory Materials.
C357 - 85. (1985) p.p.E12 - E14.
- [33].- C. Zhou, Y.Shi, S.Xing, P.R.
“ Zr - Composite Nozzles for Continuous Casting”
Interceram. Vol. 40. No. 4, 1991.
- [34].- Roderick J. Hill y Bernard E. Reichert.
“ Measurement of Phase Abundance in Magnesia - Partially - Stabilized Zirconia by Rietveld Analysis of X-ray Diffraction Data.
J. Am. Ceram. Soc., **73** [10] 2822 - 27 (1990).
- [35].- Richard H.J. Hannink, Christopher J. Howard, Erich H. Kisi and Michael V. Swain.
“Relationship between Fracture Toughness and Phase Assemblage in Mg-PSZ”
J. Am. Ceram. Soc. **77** [2] 571 - 79 (1994).
- [36].- Ram Srinivsan, Larry Rice, and Burtron H. Davis.
“Critical Particle Size and Phase Transformation in Zirconia: Transmission Electron Microscopy and X- ray Diffraction Studies” .
J. Am. Ceram. Soc., **73** [11] 3528 - 30 (1990).
- [37].- Daniel Michel, Françoise Faudot, Eric Gaffet, and Léo Mazerolles.
“Stabilized Zirconias Prepared by Mechanical Alloying”
J. Am. Ceram. Soc., **76** [11] 2884 -88 (1993).
- [38].- Reinhold H. Dauskardt, David B. Marshall, and Robert O. Ritchie.
“Cyclic Fatigue - Crack Propagation in Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia Ceramics.”
J. Am. Ceram. Soc., **73** [4] 893 - 903 (1990).

