

# EFFECTO DE LA RELACION $SiO_2/TiO_2$ SOBRE EL COMPORTAMIENTO A LA FRACTURA A ALTAS TEMPERATURAS DE LAS BAUXITAS REFRACTARIAS

A. CABALLERO, S. DE AZA

INSTITUTO DE CERAMICA Y VIDRIO (C.S.I.C.)  
Arganda del Rey (Madrid)

*Se ha estudiado el efecto que la relación  $SiO_2/TiO_2$  tiene sobre el comportamiento a la fractura a temperatura elevada ( $1550^{\circ}C$ ) de una serie de bauxitas refractarias sintéticas.*

*Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto que a medida que se incrementa la citada relación, manteniendo constantes los contenidos de alúmina y de óxido de hierro, aumenta la carga máxima soportada por las bauxitas, lo que se justifica por el incremento en las mismas del contenido de la fase mullita.*

*Igualmente se ha hecho patente que a medida que aumenta la relación  $SiO_2/TiO_2$ , se incrementa la tenacidad de estos materiales como consecuencia del aumento de la relación mullita/tieillita de los mismos.*

*The effect of  $SiO_2/TiO_2$  ratio on the mechanical behaviour at high-temperature ( $1550^{\circ}C$ ) of a series of synthetic refractory bauxites has been studied.*

*The stress-strain tests have shown that when the  $Al_2O_3$  and  $Fe_2O_3$  contents are kept constant and the  $SiO_2/TiO_2$  ratio is increased, both the maximum load stress and toughness of the bauxites is raised as a consequence of increasing mullite vol% and mullite/tieillite ratio.*

## 1. INTRODUCCIÓN

En un trabajo previo /1/ se puso en evidencia que el modo de fractura de las bauxitas refractarias naturales, adecuadamente procesadas y con muy bajos contenidos de fase vítrea, sometidas a ensayos de compresión-deformación a alta temperatura ( $1550^{\circ}\text{C}$ ), venía determinado por la naturaleza de la segunda fase sólida presente en estos materiales, siendo tenaz cuando la segunda fase cristalina era mullita y frágil cuando ésta era tieillita.

Puesto que la naturaleza de la segunda fase sólida en las bauxitas refractarias depende, tal como se puede deducir de la proyección del volumen primario de cristalización de la alúmina en el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en aire /2/, de la relación  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  de las mismas, se procedió a estudiar el efecto que la variación de dicha relación tiene sobre el comportamiento a la fractura, a altas temperaturas ( $1550^{\circ}\text{C}$ ), en dichos materiales.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

A este fin se prepararon tres bauxitas sintéticas a partir de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de pureza reactiva. Las composiciones se homogeneizaron por vía húmeda en alcohol isopropílico y posteriormente se prensaron isostáticamente a 200 MPa. Las probetas obtenidas se trataron térmicamente en ciclos de 2 horas a  $1650^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ .

En la tabla I se exponen las composiciones químicas de cada una de las bauxitas sintetizadas y en la figura 1 se muestra la localización de dichas composiciones en la proyección del volumen primario de cristalización de la alúmina para el plano del 86% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y donde se han proyectado, igualmente, los tetraedros de conexión a  $1450$ ,  $1500$ ,  $1600$  y  $1700^{\circ}\text{C}$ , dentro de los cuales coexisten alúmina, mullita y tieillita en equilibrio con un líquido a las temperaturas indicadas.

TABLA I - Composición química de las Bauxitas Sintéticas

MUESTRA	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{TiO}_2}$
1A	86,0	3,6	8,1	2,3	0,44
2A	86,0	5,9	5,8	2,3	1,01
3A	86,0	7,8	3,9	2,3	2,00

Las bauxitas obtenidas fueron estudiadas por microscopía óptica de luz reflejada y difracción de rayos X. Por ambas técnicas se puso de manifiesto el grado de reacción total alcanzado así como el que todas ellas estaban constituidas por:  $\alpha$ -alúmina, mullita y tieillita, sin presencia de fase vítrea (fig. 2). Dichos resultados están de acuerdo con la localización de dichas muestras dentro de la proyección del tetraedro de conexión a  $1700^{\circ}\text{C}$  en el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en aire /2/.

A partir de las fases que coexisten a la temperatura de calcinación, de los análisis químicos de las muestras (tabla I), y de los valores de las soluciones sólidas de dichas fases /3/, se calcularon los porcentajes en peso de las mismas en las diferentes muestras así como la densidad real de cada una de éstas. Para ello se tuvieron en cuenta las densidades reales teóricas de cada una de las fases ( $\alpha$ -alúmina= $3,98 \text{ Mg.m}^{-3}$ ; mullita= $3,16 \text{ Mg.m}^{-3}$  y tieillita= $3,70 \text{ Mg.m}^{-3}$ ). Por último se determinaron los porcentajes en volumen de cada fase en cada una de las muestras así como la densidad aparente y la porosidad de éstas. Todos los valores obtenidos se exponen en las tablas II y III.

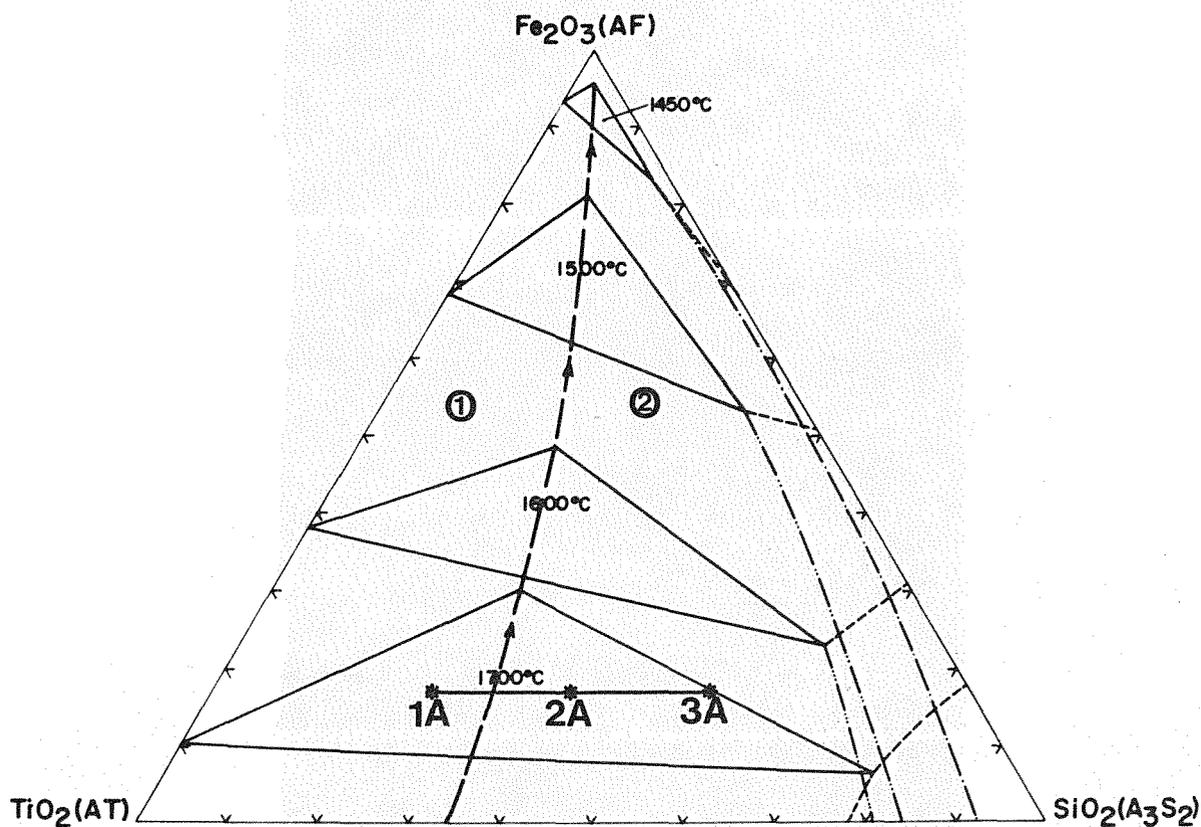
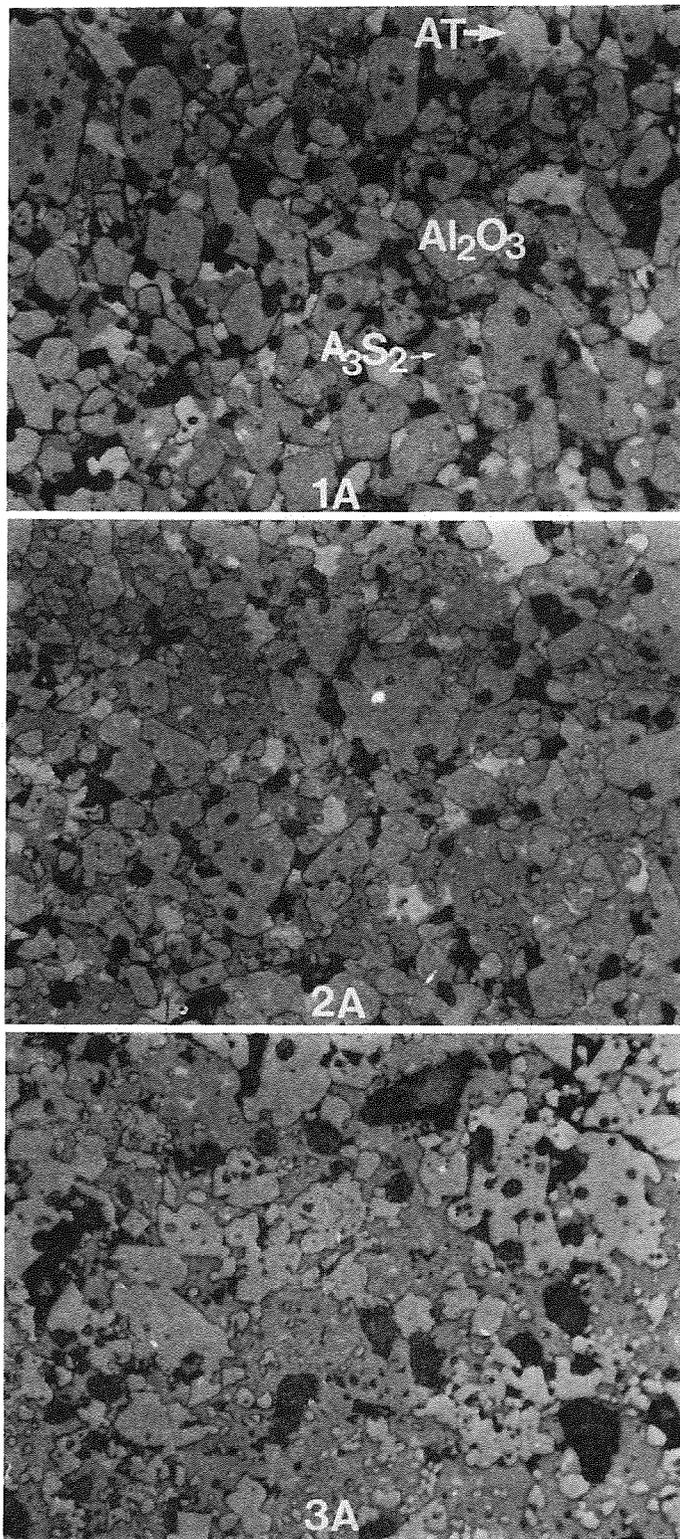


Fig. 1. Sistema  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-Fe_2O_3$  en aire ( $P_{O_2}=0,21$  at.). Situación de las bauxitas sintéticas sobre la proyección, para un plano del 86% de  $Al_2O_3$ , del volumen primario de cristalización de la alúmina y de los tetraedros de conexión a  $1450^{\circ}$ - $1500^{\circ}$ - $1600^{\circ}$  y  $1700^{\circ}$ C donde coexisten en equilibrio a las temperaturas respectivas alúmina-mullita-tieillita y un líquido.

- ① Campo de cristalización secundario de tieillita.
- ② Campo de cristalización secundario de mullita.



*Fig. 3. Microestructuras de las bauxitas sintéticas estudiadas (x213)*

$A_3S_2 = 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 = \text{Mullita}$   
 $AT = Al_2O_3 \cdot TiO_2 = \text{Tieillita}$

TABLA II - Composición mineralógica de las Bauxitas Sintéticas

MUESTRA	Peso (%)			Volumen (%)		
	Alúmina	Mullita	Tieillita	Alúmina	Mullita	Tieillita
1A	67,4	15,5	17,1	64,0	18,5	17,5
2A	63,9	25,4	10,6	59,6	29,8	10,6
3A	61,1	33,6	5,3	55,9	38,7	5,2

TABLA III - Densidad real, aparente y Porosidad total de las probetas de Bauxitas Sintéticas

MUESTRA	Densidad real $\rho_0$ (Mg.m <sup>-3</sup> )	Densidad aparente $\rho_0$ (Mg.m <sup>-3</sup> )	Porosidad total (%)
1A	3,78	3,36	11
2A	3,71	3,26	12
3A	3,64	3,12	14

### 3. PROPIEDADES MECÁNICAS A ALTA TEMPERATURA. CURVAS COMPRESIÓN-DEFORMACIÓN

Los ensayos de compresión-deformación, en las citadas muestras, se realizaron a la temperatura de 1550°C, con una velocidad de aplicación de carga de  $8 \cdot 10^{-7}$  m.sg<sup>-1</sup> sobre probetas cilíndricas planoparalelas de razón diámetro-altura igual a uno, que cumplían las recomendaciones del PRE /4/ para ensayos mecánicos a alta temperatura en materiales refractarios.

Las curvas obtenidas se muestran en la figura 3 y cada una representa, en cada caso, la curva promedio de cinco ensayos.

### 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que, a medida que se incrementa la relación SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, la carga máxima alcanzada aumenta desde valores de 6,1±0,2 MPa para la muestra 1A hasta un valor de 9,2±0,2 MPa para la muestra 3A.

El aumento de la carga máxima soportada por las muestras se atribuye, ya que las diferencias de porosidad de unas muestras a otras son apenas apreciables, a un incremento en el contenido de la fase mullita (fig. 4), ya que a medida que aumenta la relación SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> tiene lugar una elevación del porcentaje en volumen de dicha fase (tabla 2) dando lugar a un reemplazamiento de la matriz continua de alúmina por una predominantemente mullítica (fig. 2). Este hecho se justifica por los resultados de Dokko y col /5/ quienes observaron que muestras de mullita policristalina, en ensayos de compresión-deformación, análogos a los del presente trabajo, presentan valores de carga máxima (>4.000 MPa a 1500°C) muy superiores a todos los citados en la literatura para óxidos cerámicos policristalinos, incluso ponen de manifiesto que dichos valores son más del doble que los presentados por muestras policristalinas de alúmina sinterizada (99,8%) de densidad teórica.

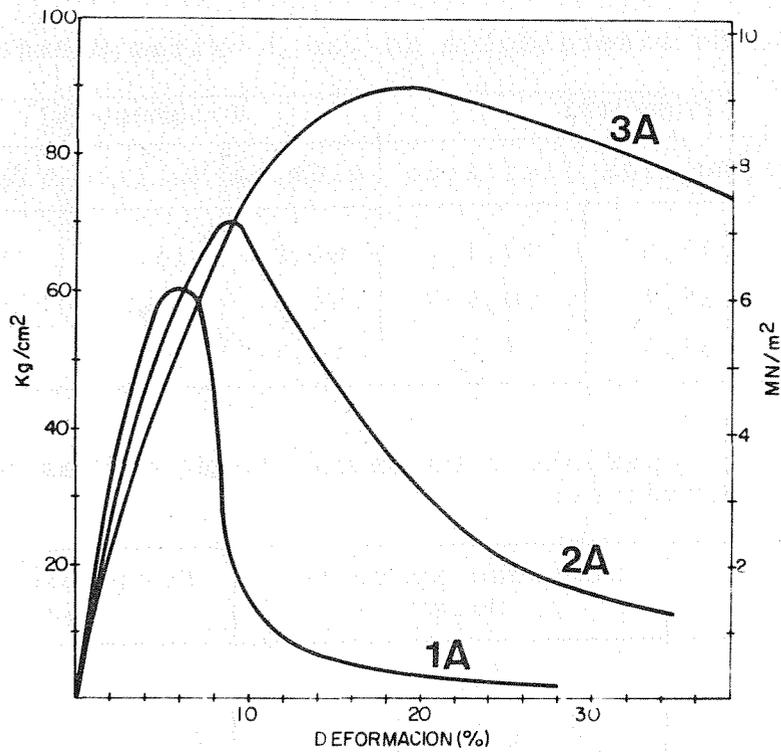


Fig. 3.- Curvas compresión-deformación a  $1550^{\circ}\text{C}$  de las bauxitas sintéticas.

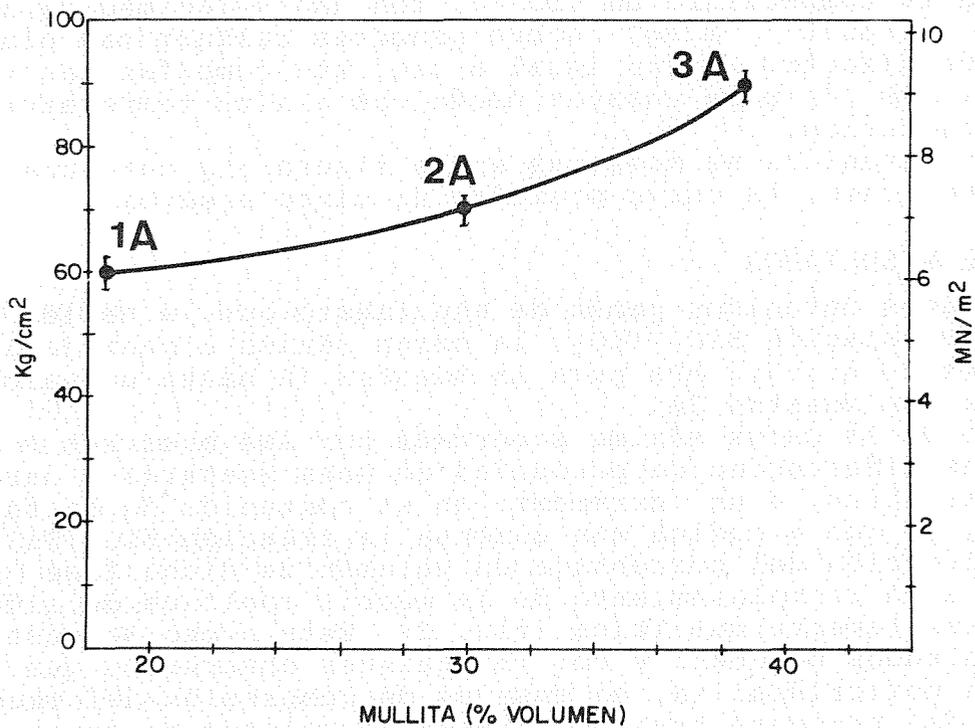


Fig. 4.- Variación de la carga máxima alcanzada en las muestras en función del contenido en mullita de las mismas.

Tal comportamiento de la fase mullita se puede entender, teniendo en cuenta la complejidad de la estructura cristalina de dicha fase, la cual no presenta planos preferenciales de deslizamiento ni de deformación plástica incluso a temperaturas de 1500°C /6/.

Por otro lado, en la figura 3, se puede apreciar cómo el modo de fractura de las muestras cambia de frágil a tenaz a medida que aumenta la relación  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ .

En la figura 5 se han representado las pendientes de las curvas obtenidas en las diferentes muestras, después de haber alcanzado la

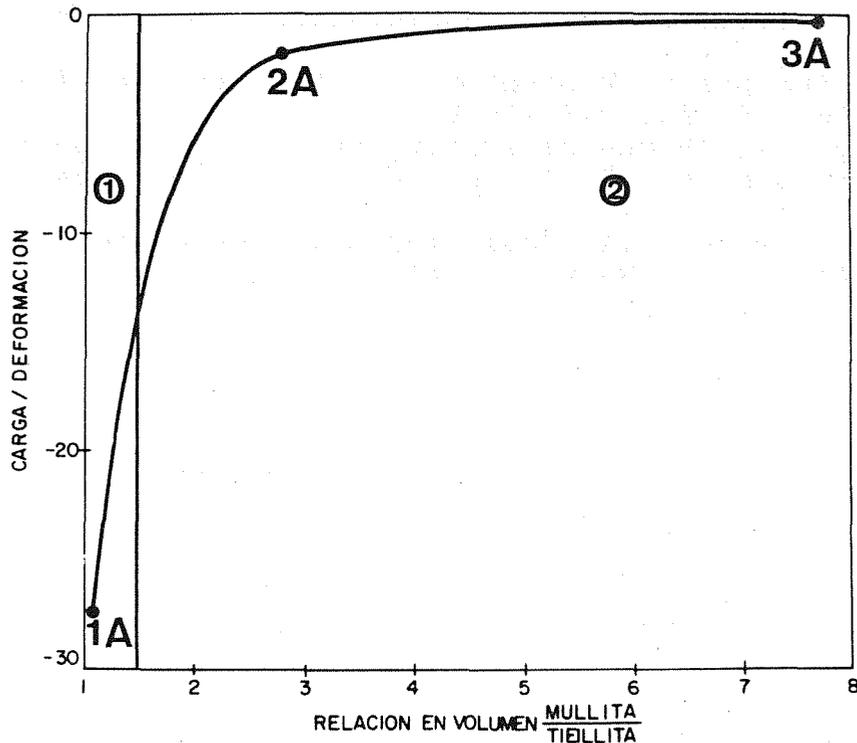


Fig. 5. Variación de las pendientes de las curvas compresión-deformación, una vez alcanzada la carga máxima en las muestras, en función de la relación en volumen mullita/tieillita.

- ① Campo de cristalización secundario de tieillita.
- ② Campo de cristalización secundario de mullita.

carga máxima, en función de la relación mullita/tieillita, indicando se igualmente la relación  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  para la cual tiene lugar el paso del campo secundario de cristalización de tieillita al de la mullita. Se puede observar así claramente cómo la fragilidad o tenacidad de las muestras está asociada a la naturaleza de la fase secundaria, lo que viene a confirmar los resultados obtenidos en el trabajo citado previamente /1/, en el que se concluía que el comportamiento tenaz o frágil de las bauxitas refractarias naturales, adecuadamente procesadas, en ensayos de compresión-deformación a alta temperatura, estaba condicionado por la naturaleza de la segunda fase sólida, siendo tenaz cuando es la mullita la segunda fase cristalina y frágil cuando es la tieillita.

## 5. CONCLUSIONES

El aumento de la relación  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  en las bauxitas refractarias, para contenidos de óxido de hierro y de alúmina constantes, da lugar a un incremento de la relación mullita/tieillita en el material. Como consecuencia se produce un aumento de la tenacidad y de la carga máxima soportada en el ensayo de compresión-deformación a alta temperatura.

## REFERENCIAS

- /1/ Caballero, A. y De Aza, S. "Influencia de segundas fases sobre el modo de fractura en bauxitas a alta temperatura". Anales de la Mecánica de Fractura, vol. II pág. 87 a 93 Madrid (1985).
- /2/ Caballero, A. y De Aza, S. "Phase Equilibria relations in the system  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ -Iron oxide in air". Será publicado en los Proceedings of I World Congress on High Tech. Ceramics. Italy 23-28 Junio (1986).
- /3/ Caballero, A. "Bauxitas Refractarias. Constitución y comportamiento térmico. Interpretación en base al sistema  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-Fe_2O_3$ ". Tesis Doctoral. Universidad Complutense, Madrid (1985).
- /4/ Asociación Europea de Productores de Refractarios (PRE) III. 23(ISO/R 1983)78 pág. 1-6 (1978).
- /5/ Dokko, O. y col. "High-Temperature Mechanical Properties of Mullite under Compression". J. Am. Ceram. Soc.(50), pág. 150-155 (1977).
- /6/ Davis, R.F. y Pask, J.A. "Mullite" High Temperature Oxides. Part IV, pág. 37-76. Edit. por Allen M. Alper. Academic Press (1971).