

} lo más resistente a compresión  
} en caliente > 400 MPa a 1500°C

## MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECANICAS DE MULLITA OBTENIDA POR SINTERIZACION REACTIVA DE CAOLIN Y ALUMINA

$$K_{Ic} = 2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

Caballero, A., Moya, J.S. y De Aza, S.

Departamento de Cerámica  
Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C.  
28500 - Arganda del Rey, MADRID

Resumen.- Materiales mullíticos con densidad próxima a la teórica han sido obtenidos mediante sinterización-reactiva de mezclas de caolín/ $\gamma$ -alúmina y caolín/ $\alpha$ -alúmina. El efecto que ejercen las diferentes características físico-químicas de cada alúmina sobre el proceso de reacción-sinterización y la evolución microestructural ha sido estudiado mediante difracción de rayos-x, microscopía óptica y electrónica y microanálisis por dispersión de energías. Finalmente se han determinado y discutido las propiedades mecánicas a temperatura ambiente y alta temperatura ( $\sigma_f$ ) en función de la microestructura desarrollada en cada uno de los materiales.

Abstract.- Dense mullite-based materials were obtained by reaction-sintering of kaoline/ $\gamma$ -alumina and kaoline/ $\alpha$ -alumina mixtures. The effect of nature of alumina powders on the reaction-sintering process and microstructure were evaluated by x-ray diffraction, reflected light microscopy and scanning and analytical electron microscopy. Finally, the mechanical properties at room and high temperature were determined and discussed as a function of microstructure of the samples.

### I.- INTRODUCCION

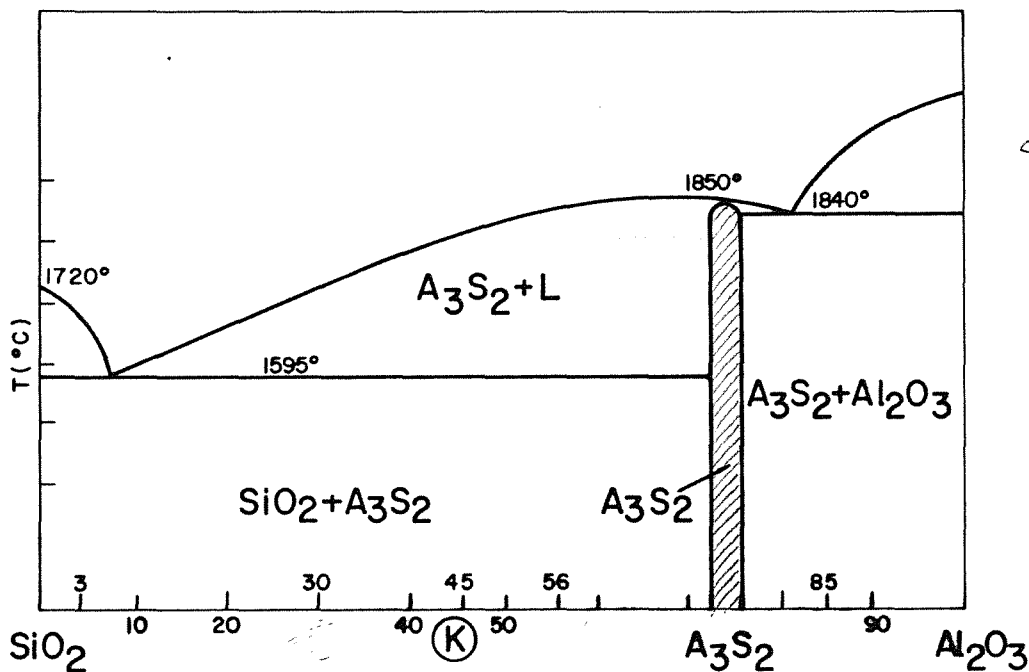
La mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) es el único compuesto estable en el sistema  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a presión atmosférica normal (fig.1). La mullita policristalina densa presenta unas excelentes propiedades mecánicas a alta temperatura (>400 Mpa a 1500°C), elevado punto de fusión (1840°C), bajo coeficiente de dilatación ( $4.5 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ ), pequeña conductividad térmica ( $1-2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) y gran resistencia al ataque por ácidos, lo que hacen de ella un material de gran futuro para aplicaciones estructurales a alta temperatura. A consecuencia del interés despertado y a la ausencia de yacimientos naturales, se están investigando y desarrollando numerosas vías de síntesis (1-3) cuya principal característica es partir de materias primas de elevada pureza y alto coste. El presente trabajo, que forma parte de un amplio proyecto de investigación sobre síntesis y mejora de propiedades mecánicas de materiales a base de mullita

se ha centrado en el estudio de la síntesis y propiedades de la mullita cuando esta se obtiene a partir de materias primas de bajo costo como el caolín y la alúmina.

### 2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se ha utilizado un caolín micronizado (Caobar-S) y dos tipos de alúmina;  $\gamma$ -alúmina (Alúmina-Aluminio) y  $\alpha$ -alúmina (Alcoa), tabla 1.

A partir del caolín y de  $\gamma$ -alúmina por un lado y de caolín y  $\alpha$ -alúmina por otro se prepararon dos composiciones de mullita ambas con una relación  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  en peso igual a 2.703, de tal manera que se encontrasen localizadas en el campo de estabilidad del citado compuesto dentro del sistema  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (fig. 1). El procesamiento seguido en la obtención de mullita se muestra en el diagrama de flujo de la figura 2.



← el equivalente al diagrama Fe-C muchos años en cerámicas.

Figura 1.- Sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> según Aramaky y Roy

TABLA 1. Propiedades físico-químicas de las materias primas de partida

Muestra:	Caolín	γ-Alúmina	α-Alúmina
Superficie (m <sup>2</sup> /g )	9.23	52.0	8.0
Tamaño de partícula (µm)	3.0	≈100 (aglomerados)	0.5
Análisis Químico (% peso)			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.99	95.96	99.41
SiO <sub>2</sub>	48.40	0.08	0.11
TiO <sub>2</sub>	-	0.002	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	0.21	0.03
CaO	0.31	0.29	0.03
MgO	0.05	0.08	0.06
Na <sub>2</sub> O	0.13	0.20	0.12
K <sub>2</sub> O	0.46	0.01	0.01
Pérdida calcinación	13.02	3.18	0.20

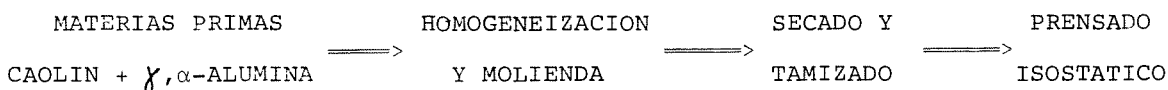
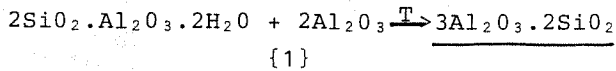


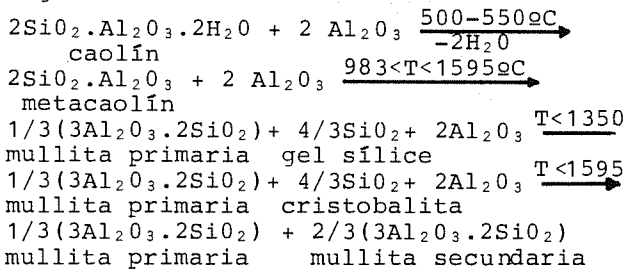
Figura 2.- Diagrama de flujo del procesamiento seguido.

## 3.- SINTESIS DE MULLITA

El exámen del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , nos permite prever que con la adición de alúmina a la caolinita, en la proporción estequiométrica correcta, se podrá obtener mullita según la expresión:



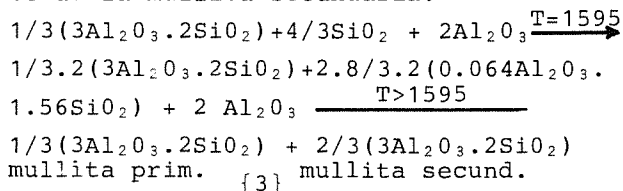
Esta reacción a temperaturas por debajo de 1595°C, punto invariante del subsistema mullita-sílice, transcurrirá totalmente en estado sólido según las ecuaciones siguientes:



{2}

con la formación de una mullita primaria, procedente de la transformación directa de la caolinita, y una mullita secundaria, por reacción en estado sólido de la sílice (en sus diferentes formas alotrópicas) con la alúmina {2}.

Ahora bien, la energía de activación para este último proceso es del orden de 170 Kcal/mol (4) y, en consecuencia su evolución es tan lenta por debajo de 1595°C que se requerirían tiempos tan largos que harían inviable una síntesis industrial. Si la reacción {1} se realiza a la temperatura de 1595°C, es de esperar que transcurra según la ecuación {3}, teniendo lugar a dicha temperatura, a diferencia de la reacción {2} en estado sólido, la disolución de la alúmina en la fase líquida y precipitación y crecimiento subsiguiente de la mullita secundaria.



A medida que transcurre la reacción {3} la fase líquida se irá agotando y cuando toda la mullita se haya formado aquélla desaparecerá totalmente. Este mecanismo deberá aumentar significativamente la velocidad de reacción, por la mayor velocidad de los iones en la fase líquida. Este mecanismo recibe el nombre de "Síntesis por fase líquida transitoria".

## 4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los estudios realizados en las composiciones formuladas se muestran en el esquema de la figura 3.

## SINTERIZACION REACTIVA

1400°C - 1700°C

Vel. calent. 5°C/min.

Tiempo Trat. 4 Horas

DETERMINACION DENSIDAD APARENTE POR DESPLAZAMIENTO EN MERCURIO Y AGUA

ANALISIS MINERALOGICO CUALITATIVO Y CUANTITATIVO POR DIFRACCION DE RAYOS-X

ESTUDIO MICROESTRUCTURAL Y MICROANALITICO POR M.E.B. y E.D.X.

DETERMINACION DE PROPIEDADES MECANICAS ( $\sigma_f$ ) A TEMPERATURA AMBIENTE Y ALTA TEMPERATURA

Fig. 3.- Esquema de los estudios realizados

## 4.1.- ESTUDIO DE LA DENSIFICACION

En un trabajo previo (5) los autores han puesto de manifiesto, en concordancia con lo expuesto en el apartado anterior, que el proceso de densificación en función de la temperatura tiene lugar en dos etapas bien diferenciadas.

A temperaturas inferiores a 1500°C la velocidad de densificación es tan lenta que permite suponer un mecanismo de reacción sinterización controlado por difusión en estado sólido de acuerdo con la etapa de reacción propuesta en la ecuación {2}. Sin embargo a temperaturas superiores a 1500°C la elevada velocidad de densificación solo puede atribuirse a un proceso de reacción-sinterización en presencia de una fase líquida de acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto en la ecuación {3}.

Por otro lado, también se pudo constatar que alcanzar densidades cercanas a la teórica (>95%) requiere tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 1600°C.

## 4.2.- ESTUDIO DE LA SECUENCIA DE REACCION POR DIFRACCION DE RAYOS-X

La tabla 2 muestra la secuencia de evolución de las fases en función de la temperatura.

La presencia en ambas composiciones a temperaturas inferiores a 1500°C de mullita (M), alúmina (A) y sílice (S) en forma de cristobalita, pone de manifiesto que en esta etapa toda la mullita y cristobalita formadas provienen de la descomposición de la caolinita tal como se sugiere en la reacción propuesta en la ecuación {2}.

TABLA 2. Secuencia de evolución de fases

Temperatura	Mullita-1	Mullita-2
1400 °C	M+A+C+L	M+A+C+L
1500 °C	M+A+L	M+A+L
1600 °C	M+(L)	M+A+L
1650 °C	M+(L)	M+(L)
1700 °C	M+(L)	M+(L)

A:Alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); C:Cristobalita (SiO<sub>2</sub>)  
 M:Mullita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>); L:Líquido  
 Mullita-1 ⇒Caolín / γ-Alúmina  
 Mullita-2 ⇒Caolín / α -Alúmina

A temperaturas superiores a 1500°C tiene lugar la disolución de la alúmina en la fase líquida, la cual disminuye progresivamente a medida que se forma la mullita secundaria hasta desaparecer totalmente a 1600°C o 1650°C según corresponda a caolín/ γ-alumina ó caolín/ α-alúmina respectivamente.

Si representamos el porcentaje de mullita frente a la temperatura (figura 4), pueden apreciarse claramente las dos etapas anteriormente mencionadas. Por debajo de 1500°C, el porcentaje de mullita formada oscila en ambos casos entre el 50 y 60% en peso, porcentaje que coincide con el que se puede calcular a partir del diagrama sílice-alúmina (figura 1), para la metacaolinita. Este hecho confirma y corrobora el que la mullita formada en esta primera etapa (mullita primaria) provenga mayoritariamente de la descomposición del caolín.

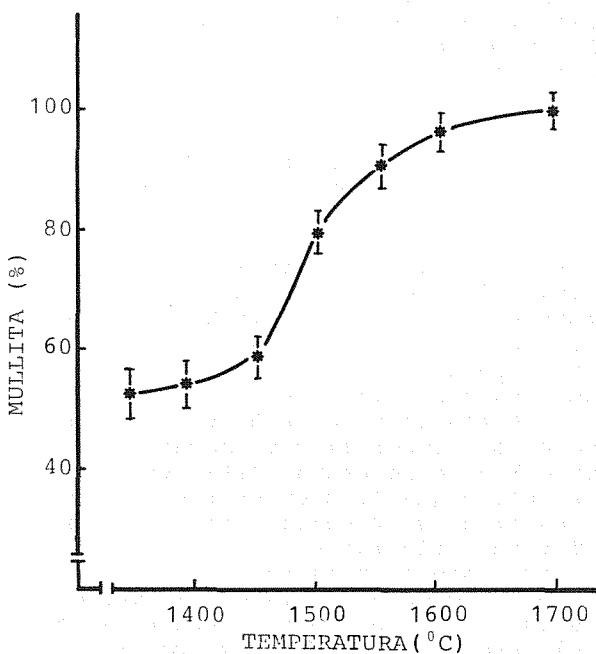


Figura 4.- Evolución del porcentaje de mullita en función de la temperatura.

Al superar dicha temperatura, el contenido de mullita, progresa rápidamente hasta alcanzar el 100% a 1600°C ó 1650°C según la composición, como consecuencia de la disolución de la alúmina en la fase líquida y la nucleación y crecimiento subsiguiente de la mullita secundaria por un mecanismo similar al de Ostwald Ripening. (6)

Finalmente, cabe señalar que la fase líquida, tal como han puesto de manifiesto reiteradamente los estudios realizados es operativa a temperaturas del orden de 1500°C, aproximadamente 100°C inferior a la que se deduce del diagrama SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta disminución viene determinada por las impurezas que presentan las materias primas de partida, que si bien no alteran el mecanismo de reacción-sinterización sí disminuyen la temperatura de aparición de la fase líquida. Por otro lado el mayor nivel de impurezas presentes en γ-alúmina determina que la composición caolín/γ-alúmina finalice su proceso de reacción a una temperatura 50°C inferior a la observada en la composición caolín/α-alúmina.

4.3.-ESTUDIO MICROESTRUCTURAL Y MICROANALITICO MEDIANTE M.E.B. Y E.D.X.

Los estudios microestructurales y microanalíticos realizados y los que actualmente se llevan a cabo han puesto de manifiesto que ambas composiciones presentan características microestructurales muy semejantes.

Las figuras 5 a 8 muestran las microestructuras obtenidas a 1400°C y 1650°C respectivamente. La primera microfotografía (fig.5) que corresponde a la composición caolín/γ-alúmina tratada a 1400°C muestra cristales de mullita relativamente bien desarrollados en forma de tablones de 2-3 μm de largo por 1 μm de ancho de morfología semejante a la que se observa en la descomposición térmica del caolín (MP=Mullita primaria).

Por otro lado, se observan también cristales de mullita de forma más o menos redondeada de muy pequeño tamaño, 0.3-0.5 μm, que recuerdan a aquellos que se forman en presencia de fase líquida por nucleación y crecimiento. (MS=Mullita secundaria). Igualmente es posible apreciar cristales de alúmina de forma esférica y de muy pequeño tamaño.

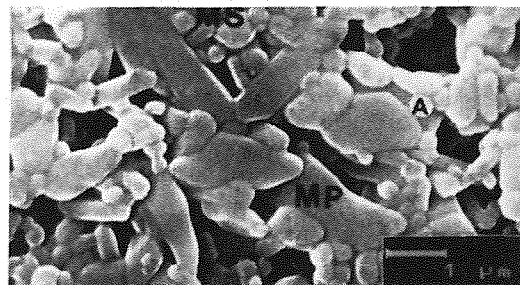


Figura 5.- M.E.B. de la muestra tratada a 1400°C mostrando cristales de mullita primaria, secundaria y alúmina.

Las microestructuras observadas en las muestras tratadas a 1650°C (figuras 6 y 7), fueron igualmente muy semejantes, poniéndose de manifiesto la presencia de dos tipos de cristales de mullita, unos de notable tamaño (10-12µm de largo y 3-5µm de ancho) de hábito tabular que corresponden a la mullita primaria y otros de hábito regular y/o equiaxial que alcanzan tamaños de 1 a 2µm que corresponden a la mullita secundaria.

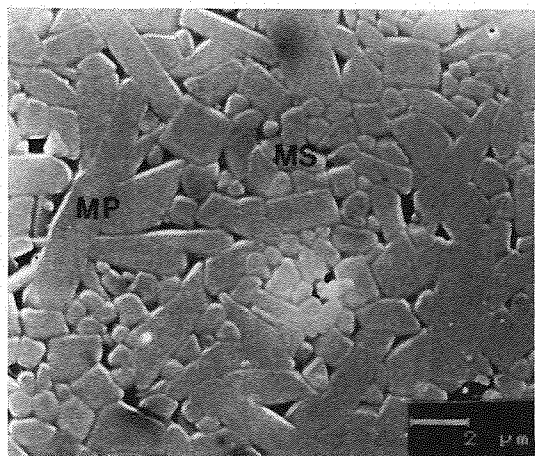


Figura 6.- M.E.B. de la muestra tratada a 1650°C mostrando cristales de mullita primaria (MP) y mullita secundaria (MS). (Caolín +  $\gamma$ -Alúmina)

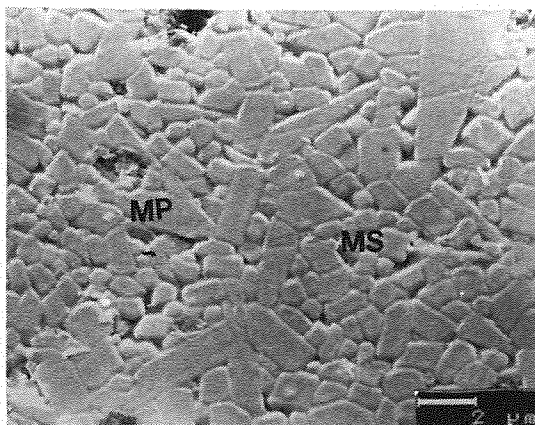


Figura 7.- M.E.B. de la muestra tratada a 1650°C mostrando cristales de mullita primaria (MP) y mullita secundaria (MS). (Caolín +  $\alpha$ -Alúmina)

La fase vítrea se localizó preferentemente en puntos triples aunque algunas veces pudo observarse en forma de fina película entre los cristales de mullita primaria (figura 8). Los microanálisis de los cristales de mullita primaria y mullita secundaria, de las muestras tratadas a 1650°C, pusieron de manifiesto diferencias apreciables en cuanto a su composición. La mullita primaria presentó una estequiometría (71.6-71.8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 28.0 -

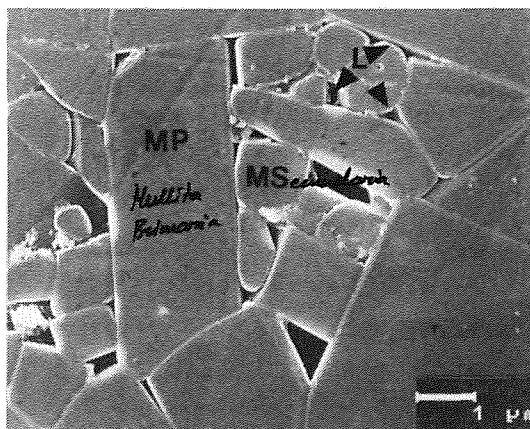


Figura 8.- M.E.B. de la muestra tratada a 1650°C mostrando la localización de la fase vítrea entre los cristales de mullita secundaria. (Muestra atacada 15% FH).

28.4%  $\text{SiO}_2$ ) que corresponde exactamente a la composición de la mullita en equilibrio con sílice ó fase líquida, según la temperatura, en el subsistema sílice mullita, mientras que la mullita secundaria mostró una composición (74.5-75.0  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 25.0-25.5 %  $\text{SiO}_2$ ) que corresponde en este caso a aquella en equilibrio con la alúmina en el subsistema mullita-alúmina.

Por otro lado es destacable el hecho de que ni en la mullita primaria ni en la mullita secundaria se detectasen elementos distintos a la alúmina y la sílice en solución sólida.

Los primeros microanálisis realizados en la fase vítrea (70%  $\text{SiO}_2$ , 23%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4-5%  $\text{K}_2\text{O}$ , 2.0  $\text{CaO}$  y 0.5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) parecen poner de manifiesto que las impurezas se concentran preferentemente en dicha fase. No obstante, en la actualidad se encuentra en desarrollo un amplio estudio microestructural y microanalítico con objeto de ampliar y corroborar los resultados obtenidos.

#### 4.4.- ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECANICAS A TEMPERATURA AMBIENTE Y ALTA TEMPERATURA

La Tabla 3 recoge la densidad y la resistencia a la flexión en función de la temperatura en las composiciones estudiadas. A la vista de los resultados obtenidos se puede apreciar que ambas composiciones exhiben una gran similitud tanto en los valores de resistencia mecánica y densidad como en su comportamiento mecánico en función de la temperatura. Este hecho es atribuible a que la microestructura de ambos materiales presentan similares características (figuras 6 y 7). Por otro lado es remarcable, el hecho de que los valores de resistencia mecánica obtenidos en el presente trabajo, en todo el rango de temperaturas, son sólo ligeramente inferiores a los usuales en materiales de mullita obtenidos a partir de materiales de partida de síntesis de ele

TABLA 3. Densidad y propiedades mecánicas a temperatura ambiente y alta temperatura

MUESTRA	MULLITA-1	MULLITA-2
Temp. Trat.	1650°C/4h.	1650°C/4h.
Densidad (g/cc)	2.92	2.85
Resistencia a la flexión:		
25°C	175±10	155±10
800°C	160±10	162±14
1000°C	170±15	n.d.
1200°C	180±10	165±15

MULLITA - 1 Caolín/  $\gamma$ -Alúmina  
 MULLITA - 2 Caolín/  $\alpha$ -Alúmina  
 n.d.: valor no determinado

vada pureza y alto costo. En este contexto merece ser destacado que, el comportamiento mecánico exhibido en función de la temperatura es idéntico al indicado en la bibliografía para materiales obtenidos utilizando materias de partida de gran pureza (7 a 9)

Este comportamiento puede ser explicado considerando la particular microestructura de los compactos de mullita obtenidos. Dicha microestructura está conformada por granos prismáticos de mullita primaria interconectados y granos equiaxiales de mullita secundaria quedando la fase vítrea mayoritariamente confinada en los puntos triples. Por esta razón esta fase apenas afecta al comportamiento mecánico a elevadas temperaturas (<1200°C)

5.- CONCLUSIONES

Se ha desarrollado una sencilla vía de síntesis que permite obtener materiales a base de mullita a partir de materias de bajo costo tales como el caolín y alúmina. Igualmente se ha podido constatar la no influencia del tipo de alúmina sobre la microestructura y propiedades obtenidas en estos materiales.

Finalmente, debido a la particular microestructura de estos materiales, las impurezas de las materias primas de partida no afectan significativamente a las propiedades mecánicas a alta temperatura (<1200°C)

6.- BIBLIOGRAFIA

(1) Cavalieri, A. Pena, P. De Aza, S. y Moya, J.S. (1990) Anales de la Mecánica de Fractura  
 (2) Ghate, B.B. Hasselman, P.H. Sprigs R.M. (1973) Ceramic Bull. 52, 670-72  
 (3) Metcalfe, B.L. Sant J.H. (1975) Trans. Brit. Ceram. Soc. 74 (6) 193-201  
 (4) Aksay, I.A. Ph. D. Thesis University California of Berkeley. LBL-1403/1973  
 (5) Rivero, A. Caballero, A. De Aza, S. (1988) Proceedings 2º Congreso Internacional Iberoamericano de Cerámica Vidrio y Refractarios. (En prensa)

(6) Moya, J.S. Baudín, C. Miranzo, P. (1987) Encyclopedia of Physical Science and Technology. Academic Press N. York. 699.  
 (7) Mazdiyasi, K.S., Brown, L.M. (1972) J. Am. Ceram. Soc. 55 (11) 548-552  
 (8) Mah, T. Mazdiyasi, K.S. (1983) J. Am. Ceram. Soc. 66 (10) 699-703  
 (9) Kanzaki, S. Abe, O. Ohashi, M. Tabata, H. (1986) Ceramic Mat. and Component for Engines Ed. N. Bunk-H. Hausner 625-31

*Este trabajo ha sido subvencionado por la CICYT, proyecto MAT-0182*