

Efecto del ZrO_2 en la formación de la Cordierita, en el sistema $MgO-Al_2O_3-SiO_2-MoO_3$

Manuela Alejandra Zalapa-Garibay*¹, Ana María Arizmendi-Morquecho², Delfino cornejo Monrroy¹, Simón Yobanny Reyes-López³

Resumen

En la presente investigación se han estudiado un material cerámico de composición estequiométrica con proporciones variables de ZrO_2 como agente de nucleación para examinar el efecto de la adición de nucleación en la secuencia de cristalización y transformación a la fase estable, cordierita. Se ha demostrado a que el ZrO_2 es uno de los agentes nucleantes más efectivos y que si se utilizan cantidades grandes. La cristobalita se forma como una fase intermedia y está asociada con cambios rápidos de volumen y en consecuencia, con productos porosos débiles.

Palabras clave: Cordierita, estequiométrica, nucleantes, difracción de rayos X.

Introducción

Los materiales cerámicos y vitrocerámicos a base de cordierita se han estudiado ampliamente en diversas aplicaciones, principalmente en aquellas que requieren una alta resistencia al choque térmico, incluyendo compuestos de matriz cerámica (CMC) [Chaim, Lee] y sustratos para computadoras de alta velocidad [Tummala, Knickerbocker]. Las principales propiedades utilizadas para estas aplicaciones son densidad (2.53 g cm^{-3}), alto punto de fusión ($\sim 1470^\circ \text{ C}$), bajo coeficiente de expansión térmica (CTE), baja constante dieléctrica y alta durabilidad química [Gregory, Sales, McCoy y Awano]. El CTE depende del contenido de cordierita en la cerámica; los valores típicos son 1.5×10^{-6} a $4.0 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ en el rango de temperatura de $25-700^\circ \text{ C}$ [Doenitz].

Los metales de transición (TM) están ampliamente incorporados dentro de los materiales cerámicos debido a dos roles distintos que pueden afectar dramáticamente la tasa de nucleación, actuando como agentes nucleantes, o pueden dar propiedades específicas al material cerámico, actuando como agentes "activos". Se pueden usar juntos o por separado para promover fenómenos simultáneos y relacionados tales como la nucleación masiva, la disminución de las temperaturas de cristalización y el aumento de la cinética de nucleación, ya sea acelerando la separación de fases o disminuyendo la barrera energética de la nucleación [Barry, Dargaud, W. Høland y Beall]. Moustafa *et. al.* realizaron un estudio del efecto de la cantidad de iones de Mo^{+6} , en la formación de la cordierita, donde se demuestra que a mayor cantidad de iones Mo^{+6} , se favorece la cristalización de la fase α -cordierita, además de que se disminuye la temperatura de cristalización [Moufasa]. Uno de los problemas para para los ceramicos que implica agregar agentes de nucleación convencionales, tales como TiO_2 y ZrO_2 , es que se requieren altos % en peso para que sea suficiente la nucleación del vidrio. Estos agentes no solo proporcionan sitios de nucleación para las fases cristalinas principales sino que también se precipitan en forma cristalina en el material final [Maeda]. Sin embargo, el presente trabajo de investigación se centra en la síntesis de cordierita y el compuesto cordierita-zirconia, por medio del proceso de sinterización convencional. Las muestras sinterizadas, se examinaron mediante Análisis térmico gravimétricos (ATG), calorimetría diferencial de barrido (CDB), difracción de Rayos X (DRX), además se determinó la densidad por el método de Arquimides y el % de porosidad.

* Autor corresponsal.

¹ Instituto de Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Av. del Charro No. 450 Nte. Col. Partido Romero C.P. 32310, Ciudad Juárez, Chihuahua.

² Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Unidad Monterrey, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica, Alianza Norte 202, Alianza Norte, 66600 Monterrey, N.L.

³ Instituto de Ciencias Biomédicas, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Envolverte del PRONAF y Estocolmo s/n, C.P. 32310, Ciudad Juárez, Chihuahua.

Desarrollo experimental

Para la elaboración de las muestras, se seleccionó una composición química aproximada a la composición química estequiométrica de la cordierita agregando un porcentaje de aproximadamente 9 % e.p. de MoO_3 para promover la formación de la α -cordierita a una temperatura de 1200°C (SiO_2 53,28 % e.p. - Al_2O_3 26,55 % e.p. - MgO 10,93 % e.p. - MoO_3 9,02 % e.p.), además se agregó ZrO_2 en un rango de 0-3% e.p., con el objetivo de observar las afinidad del Zr con la cordierita, las muestras fueron identificadas como identificando las muestras como M7, M7-2A, M7-2B y M7-2C (Tabla 1). Para su preparación se utilizaron polvos de grado reactivo de SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , MoO_3 y ZrO_2 de la marca Sigma Aldrich. Las muestras se elaboraron con la ayuda de una prensa hidráulica utilizando una presión de 2 toneladas y un tiempo de 1 min, posteriormente se sinterizaron a una temperatura de 1200°C por un tiempo de 2 horas. El análisis termo gravimétrico y el análisis térmico diferencial, de las muestras se llevó a cabo con un equipo calorimétrico Modelo Q600 (TA Instruments, New Castle, DE). Para al análisis se corren las muestras de aproximadamente 10 mg, en un crisol de platino a una velocidad de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, en un rango de 25 a 1400°C .

Las fases cristalinas se identificaron mediante análisis de difracción de rayos X (XRD, Panalytical Empyrean) con radiación de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ nm}$) producida a 45 kV y 40 mA escaneando el rango de ángulos de difracción (2θ) entre 10° y 80° con un paso de 2θ de 0.016°s^{-1} . Las fases se identificaron comparando los patrones experimentales de rayos X con los estándares cumplidos por el Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD), utilizando el Software High Score.

Las propiedades físicas de absorción de agua, densidad aparente y porosidad aparente se midieron por el método de Arquímedes de acuerdo a la norma ASTM, designación: C 373-88, para cuerpos cerámicos blancos. Para llevar a cabo esta medición, se utilizó una balanza con una precisión de 0.001 gramos, una mufla y una canastilla de alambre para sostener la muestra debajo del agua al hacer la medición de la masa suspendida.

Tabla 1. Composición química de las muestras en % e.p.

Óxidos	M7	M7-2A	M7-2B	M7-2C
Al_2O_3	26,55 %	26.2845	26.019%	25.7535%
MgO	10,93 %	10.8207	10.7114%	10.6021%
MoO_3	9,02 %	8.9298	8.8396%	8.7494%
SiO_2	53,28 %	52.7472	52.2144%	51.6816%
ZrO_2		1%	2%	3%
Total	100%	100%	100%	100%

Pruebas y Resultados

En la Figura 1 a) se presenta el ATG realizado a las pastillas M7 (0 % e.p. ZrO_2), M7-2A (1 % e.p. ZrO_2), M7-2B (2 % e.p. ZrO_2), y M7-2C (3 % e.p. ZrO_2), en la muestra M7 y M7-2C presentan una pérdida de peso de 13% y 14% respectivamente, las pérdidas de peso para las muestras M7-2A y M7-2B muestran una pérdida de peso de 7% y 8% respectivamente, las pérdidas de peso podrían corresponder a la evaporación del MoO_3 , en el análisis de CDB que se muestra en la Figura 1 b), el pico en 780 corresponden a la T_g de la frita, el pico en 1000°C corresponde a la cristalización de la cordierita siendo la fase que se forma principalmente, finalmente el pico que se encuentra a 1150°C puede corresponder la cristalización de fases secundarias como SiO_2 , Silicatos zirconatos y aluminosilicatos.

En la Tabla 2. Se resumen principales temperaturas de las reacciones que ocurren en los análisis térmicos en un rango de temperatura de 25 a 1400°C , donde se puede observar en los ATG que a medida que aumenta el % e.p. del ZrO_2 , la pérdida de peso de la muestra es mayor, en un rango de 25 a 1000°C , lo que se le atribuye a que el ZrO_2 desplaza al MoO_3 para formar los silicatos de Zirconio. En el rango de 1000°C a 1400°C la muestra M7 (0% e.p. ZrO_2), tiene

una p.p. de 13%, y a medida que el % e.p. del ZrO_2 aumenta la p.p. aumenta respectivamente. En el caso de los análisis de CDB, la T_g se mantiene uniforme, sin embargo la variación del T_c es inversamente proporcional al % e.p. del ZrO_2 .

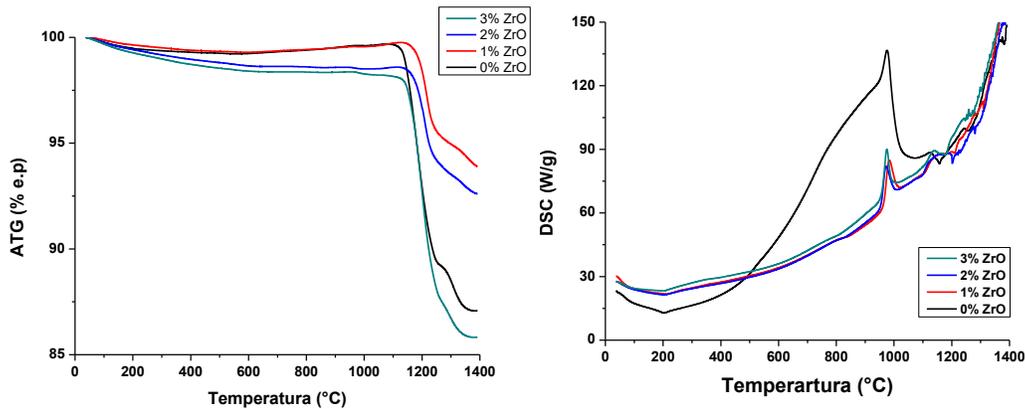


Figura 2. a) ATG and b) CDB de las muestras M7, M7-1A, M7-1B y M7-1C.

Tabla 2. % de Pérdida de peso (%p.p.), temperatura de transición vítrea (T_g) y temperatura de cristalización (T_c) de las muestras analizadas.

Muestra	ATG		CDB	
	% p. p. 1000°C	% p. p. 1400°C	T_g	T_c
M7 (0% ZrO_2)	0.4	13	804	977°C
M7-2A (1% ZrO_2)	0.5	6.9	789	984°C
M7-2B (2% ZrO_2)	1.47	7.48	801	970°C
M7-2C (3% ZrO_2)	1.77	14.2	791	974°C

En la Figura 3 se muestran los difractogramas de las muestras M7, M7-2A, M7-B y M7-C, en el que se identifican las fases: $Al_4Mg_2O_{18}Si_5$ (color rojo correspondiente a la tarjeta 01-084-1221), Al_2MgO_6Si (color azul marino con número de tarjeta cristalográfica 00-014-0346), MoO_3 (color verde claro con número de tarjeta cristalográfica 98-004-1990), $Mg(MoO_4)$ (color azul claro con número de tarjeta 98-000-6851), $Mg(MoO_4)$ (color violeta), $ZrSiO_4$ (color verde aceituna con número de tarjeta cristalográfica 01-072-0402), SiO_2 (color gris con número de tarjeta cristalográfica 01-073-3435) y SiO_2 (color gris oscuro con número de tarjeta cristalográfica 98-004-6143).

Como se puede observar, la adición del ZrO_2 promueve el aumento en la intensidad de las reflexiones de los planos principales de la fase de la Cordierita, lo cual se puede relacionar con el aumento en la cristalinidad en esta fase.

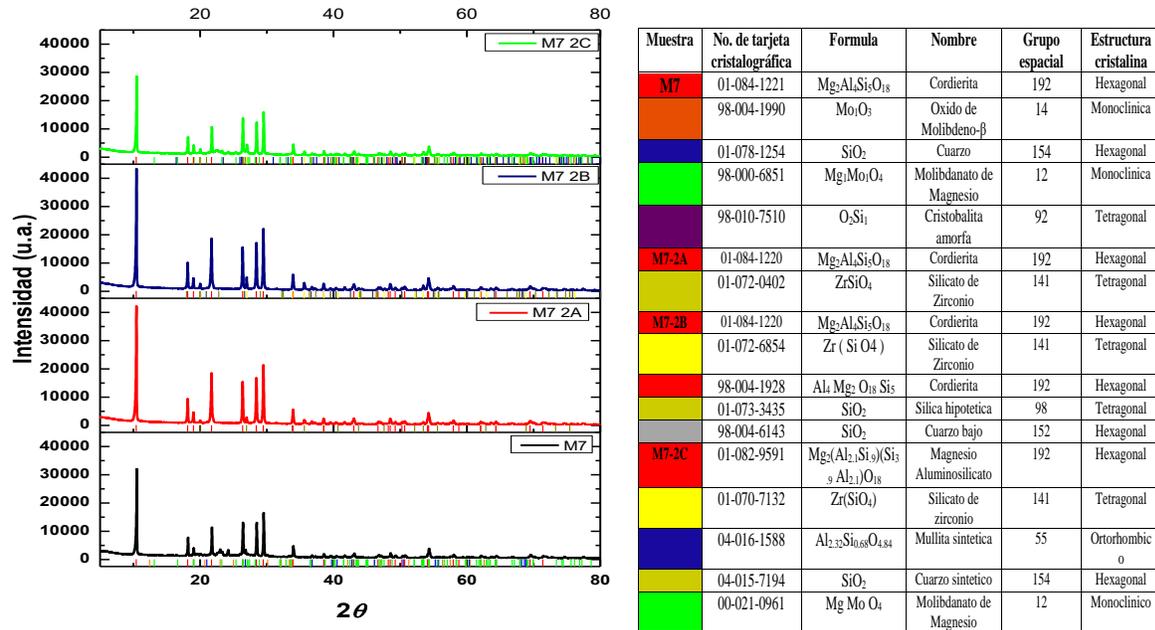


Figura 3. Difractogramas y fases cristalinas de las muestras analizadas.

En la Figura 4, se observan los resultados obtenidos para la densidad aparente y el % de porosidad aparente, donde se aprecia que al aumentar el % e.p. del ZrO₂ en cada una de las muestras, la densidad disminuye y el % de porosidad aparente aumenta proporcionalmente. Con estos resultados se puede determinar que el ZrO₂ ayuda a la densificación de las muestras analizadas.

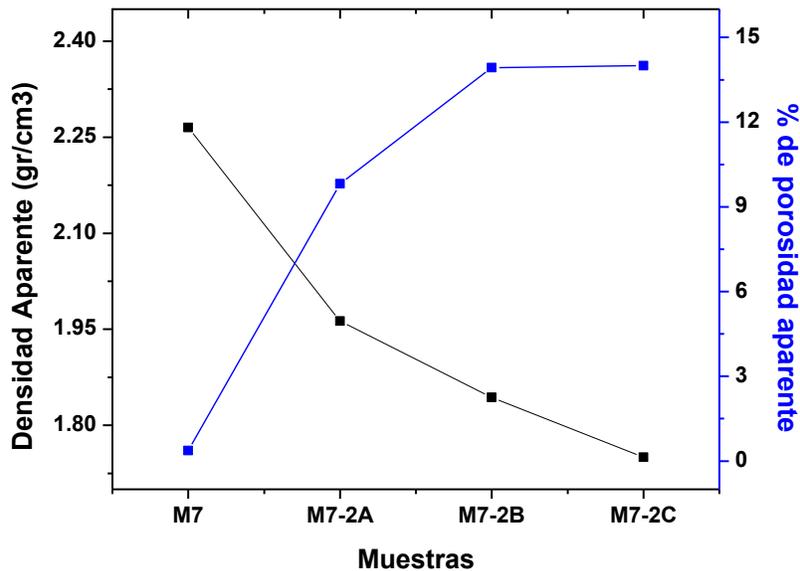


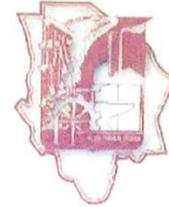
Figura 4. Densidad Aparente y % de porosidad aparente determinado por medio del método de Arquímedes de acuerdo a la norma ASTM, designación: C 373-88.

Conclusiones

Los resultados de los análisis térmicos y DRX, indican que la adición del ZrO_2 disminuye ligeramente la temperatura de cristalización de la cordierita. El ZrO_2 , promueve el aumento en la cristalinidad de la cordierita y la formación de silicato de Zirconio, al medir la densidad y el % de porosidad aparentes observamos que al aumentar el % de ZrO_2 la densidad y el % de porosidad disminuyen por lo que podemos concluir que el ZrO_2 ayuda a la densificación durante el proceso de sinterización.

Bibliografía

- Awano, M., Takas, H. and Kumahara, Y., Grinding Effects on the Synthesis and Sintering of Cordierite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 35, 2535-2540, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb05608.x, 1992.
- Barry, T. I., Cox, J. M. and Morrell, R., "Cordierite Glass-Ceramics - Effect of TiO_2 and ZrO_2 Content on Phase Sequence during Heat Treatment," *J. Mater. Sci.*, 13 594-610. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2FBF00541810.pdf>, 1978.
- Beall, G. H., Refractory Glass-Ceramics Based on Alkaline Earth Aluminosilicates, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29, 1211-1219, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.010>, 2009.
- Chaim, R. and Talanker, V., Microstructure and Mechanical properties of SiC Platelet/Cordierite Glass- Ceramic Composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 166-172. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08377.x, 1995.
- Dargaud, O., Cormier, L., Menguy, N., Galosy, L., Calas, G., Papin, S., Querel, G and Olivi, L., Structural Role of Zr^{4+} as a Nucleating Agent in a $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ Glass-Ceramics: A Combined XAS and HRTEM Approach, *J. Non-Cryst. Solids*, 356, 2928-2934, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.05.104>, 2010.
- Doenitz F. D., Russ C and Vogel W, The Coordination Of Ni N In Glasses And Glass-Ceramics Of The System $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, *J. Non-Cryst. Solids*, 53, 315-324, DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(82\)90088-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(82)90088-6), 1982.
- Gregory, A. G. and Veasey, T. J., The crystallization of cordierite glass, *J. Mater. Sci.*, 6, 1312-1321, <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00552045>, 1971.
- Knickerbocker, S.H., Kumar, A.H., Herron, L.W., Cordierite glass-ceramics for multilayer ceramic packaging, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 72, 90-95, 1993.
- Lee, W. E. and Rainforth, W. M., *Ceramic Microstructures: Property, Control by Processing*, Chapman and Hall, London, UK, 1994.
- Maeda, K., Sera, Y. and Yasumori, A., Effect of molybdenum and titanium oxides on mechanical and thermal properties of cordierite-enstatite glass-ceramics, *J. Non-Cryst. Sol.*, 434 13-22, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.12.001>, 2016.
- McCoy, M. A. and Heuer, A. H., Microstructural Characterization and Fracture Toughness of Cordierite- ZrO_2 Glass-Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 673- 677. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb06387.x, 1988.
- Sales, M., and Alarcon, J., Crystallization of sol-gel derived glass ceramic powders in the $CaO-IVIGO-Al_2O_3-SiO_2$ system, *J. Mater. Sci.*, 30, 2341-2347., <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF01184584.pdf>, 1995.
- Tummala, R. R., *Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s*, *J. Am. Ceram. Soc.* 74, 895-908. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb04320.x, 1991.
- W. H oland, V. Rheinberger, and M. Schweiger, Control of Nucleation in Glass Ceramics, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 361, 575-589, DOI: 10.1098/rsta.2002.1152, 2003.



Congreso Internacional de Investigación Academia Journals Cd. Juárez 2018

Certificado

otorgado a

Manuela Alejandra Zalapa-Garibay
Ana María Arizmendi-Morquecho
Delfino Cornejo Monrroy
Simón Yobanny Reyes-López

por su artículo intitulado

Efecto del ZrO en la formación de la Cordierita, en el sistema MgO-Al₂O₃-SiO₂- MoO₃

Artículo No. JJ225

El artículo fue presentado en el congreso desarrollado los días 28-30 de agosto de 2018 en Cd. Juárez, Chihuahua, México, y publicado en (1) el portal de Internet AcademiaJournals.com, con ISSN 1946-5351 online e indización EBSCOHost y (2) el libro electrónico en USB memory stick intitulado "Investigación Interdisciplinaria: Tomo IV" con registro ISBN 978-1-939982-33-9, mismo que tiene código de barras.



**Desarrollo Organizacional
y Empresarial**
Red Temática de Investigación por Colaboración
ITCJ UAEME ITTG UNACH UACJ

Dr. Alfonso Aldape Alamillo
Presidente de la Comisión Organizadora
Profesor de Ingeniería Industrial
Instituto Tecnológico de Cd. Juárez, Chihuahua

Dr. Rafael Moras
Presidente del Comité de Programa
Editor, AcademiaJournals.com
Profesor, St. Mary's University, San Antonio, TX, EEUU