

Comportamiento de mullitas a alta temperatura: Estudio mediante Difracción de Rayos X

M.P. VILLAR¹, L. GAGO-DUPOUR², R. GARCÍA¹

¹Dpto. Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Universidad de Cádiz. 11510-Puerto Real (Cádiz)

²Dpto. Geociencias Marinas y Ordenación del Territorio. Universidad de Vigo. 36200-Vigo (Pontevedra)

En este trabajo se exponen los resultados obtenidos del seguimiento, mediante difracción de rayos X en cámara de alta temperatura, del comportamiento frente a la dilatación térmica de diversas mullitas ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) sol-gel dopadas con contenidos del 1, 3, 6 y 9% en peso de Cr_2O_3 . La presencia de cromo permite obtener materiales con ausencia de fase vítrea y microestructuras homogéneas, lo cual resulta de enorme interés ya que la presencia de vidrio en estos materiales supone una degradación de sus propiedades mecánicas, sobre todo en regímenes de funcionamiento a alta temperatura. Los resultados de dicho estudio revelan que la introducción de cromo en la red de mullita produce una reducción efectiva de su coeficiente lineal de expansión térmica, aunque también un aumento de la anisotropía con que dicha expansión tiene lugar. Únicamente con dopados de un 6% en peso de Cr_2O_3 se consiguen comportamientos similares al de la mullita no dopada en cuanto a anisotropía en la dilatación de la red.

Palabras clave: Expansión térmica, mullita, difracción de rayos X.

High-temperature behaviour of mullites: Study by means of X-Ray Diffraction

Results on thermal behaviour of several sol-gel chromium doped mullites ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ with Cr contents of 1, 3, 6 and 9 wt.% Cr_2O_3) by means of high-temperature X-ray diffraction are exposed in this work. Chromium additions make possible to obtain glass-free materials with very homogeneous microstructures, which is highly convenient as the presence of glass in these materials provides a certain degradation on their mechanical properties, especially at high temperature operations. This study reveals that the chromium introduction in the mullite lattice promotes an effective reduction of its linear thermal expansion coefficient, although also an increase in the anisotropy with which this expansion takes place. Only with the 6 wt.% Cr_2O_3 content the anisotropy for the lattice expansion is similar to the non-doped mullite.

Key words: Thermal expansion, mullite, X-ray diffraction.

1. INTRODUCCIÓN

La mullita, aluminosilicato de estequiometría $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ ($0.15 < x < 0.60$, donde x indica el número de vacantes de oxígeno por celda unidad) es el componente mayoritario de muchas cerámicas tradicionales. Además, la Ingeniería de Cerámicas moderna la ha situado en un lugar de privilegio en cuanto a aplicaciones técnicas de alta temperatura se refiere. Las propiedades que la han hecho merecer esta consideración son, entre otras, su baja expansión térmica, así como su excelente resistencia al choque térmico, en conjunción con una gran resistencia a la fluencia (1). Estas propiedades, además de la baja constante dieléctrica y baja conductividad térmica de la mullita, permiten a la tecnología SOC (silicon-on-ceramics) plantear la utilización de estas cerámicas mullita como sustrato de diversos dispositivos. Diversos autores han conseguido materiales de mullita con coeficientes de expansión térmica bien ajustados a los del silicio (2,3). Sin embargo, los contenidos de vidrio en dichos materiales son apreciables, y ello supone una degradación más o menos importante de sus propiedades mecánicas a altas temperaturas. Una alternativa consiste en la adición de cromo, que permite obtener materiales libres de fase vítrea en límites de grano (4).

En este contexto, el estudio del comportamiento de estos materiales con composiciones incluidas en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (5) cuando son sometidos a condiciones de operación de altas temperaturas resulta fundamental. Los experimentos de difracción constituyen una herramienta adecuada para realizar dicho estudio, tal y como avalan publicaciones recientes referidas a diferentes mullitas (6,7). Trabajos anteriores también recogen medidas de expansión térmica para materiales de mullita (8,9), aunque con la limitación de disponer de datos basados en calentamientos hasta 900°C.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados en este estudio han sido mullitas obtenidas mediante sol-gel (10) y sinterizadas a 1650°C, con 5 composiciones diferentes: mullita 3:2 y con adiciones de 1, 3, 6 y 9% en peso de Cr_2O_3 . Los experimentos de difracción de rayos X se realizaron sobre piezas pulidas de dimensiones 3x4x1.5 mm. Dichos experimentos se llevaron a cabo en un difractor Philips PW-1830 ($\lambda = 0.15406$ nm) equipado con una cámara de alta temperatura H.T.K. 10 de Anton-Peer, desde temperatura ambiente hasta 1590°C (mullita no dopada y dopada con 1% en peso de Cr_2O_3) y 1469°C (resto de las muestras), con incrementos sucesivos de temperatura de 66°C. El rango de colección de datos fue de 10-80° 2 θ , con intervalos de 0.02°, y tiempo de adquisición de 1 s/paso.

La determinación de los parámetros de red se realizó siguiendo una rutina de ajuste de los difractogramas utilizando el programa FULLPROF (11). El modelo estructural de partida contenía las fases mullita y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ cuando esta última se detectaba en los materiales dopados (4,5). Los factores de acuerdo obtenidos en los refinamientos fueron $R_{wp} = 7\text{-}11\%$, $R_p = 6\text{-}8\%$ y $Gof = 1.2\text{-}1.6$, llevando el factor R_{Bragg} a valores de 0.5.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1a-c presenta la dependencia de los parámetros de red de la mullita con la temperatura para los diferentes materiales sometidos a estudio. Un hecho destacable en todos los materiales es una inflexión de las curvas correspondientes a los parámetros reticulares a