

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Relaciones de fases en sistemas de óxidos refractarios de
interés tecnológico, sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María del Pilar Pena Castro

DIRECTOR:

Salvador de Aza Pendas

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5310318330

60110
PEN

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

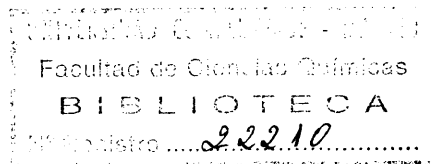
X-53-315110-3

RELACIONES DE FASES EN SISTEMAS DE OXIDOS REFRACTARIOS
DE INTERES TECNOLÓGICO. SISTEMA $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$

M E M O R I A

que para aspirar al GRADO de DOCTOR en CIENCIAS QUIMICAS
presenta

M^a del PILAR PENA CASTRO



Madrid 1979

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Prof. Dr. D. Salvador de Aza Pendás, Profesor de Investigación del Instituto de Cerámica y Vidrio del C.S.I.C., por su dirección, ayuda y aliento constante sin el cual no hubiera sido posible este trabajo.

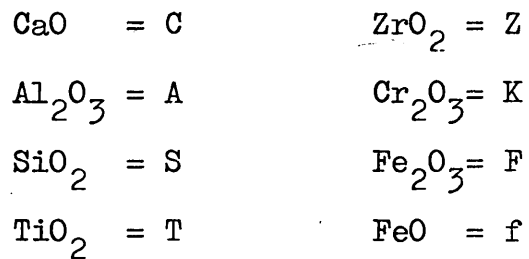
Es un grato deber el agradecerle al Prof. Dr. D. Felipe Calvo Calvo, Director del Departamento de Metalurgia de la Facultad de Ciencias Químicas, de la Universidad Complutense de Madrid, su amabilidad al aceptar la ponencia de esta tesis y su acertada labor de crítica en la revisión del manuscrito.

De una forma especial agradezco la colaboración prestada en el estudio por microsonda electrónica a: Dña. Julia de la Puente, Dr. D. L. Garcia Cacho y Dr. D. J. López Ruíz, todos ellos pertenecientes al Laboratorio de Microsonda del Instituto Lucas Mallada del C.S.I.C.

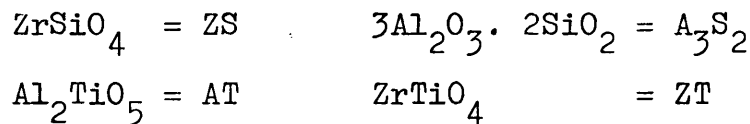
Por último mi reconocimiento a todos los compañeros del Instituto de Cerámica y Vidrio del C.S.I.C. por la ayuda recibida a lo largo de todo el trabajo, y en especial a D. Emilio Criado Herrero y D. Rafael Martínez Cáceres por su colaboración en el montaje de algunas técnicas experimentales y a Dña. Pilar Aehenlle López y D. Guillermo Diaz Serrano por la transcripción y reproducción de la presente tesis.

A B R E V I A T U R A S

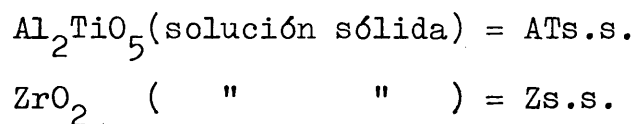
Con objeto de simplificar la representación de las fórmulas químicas, en el presente trabajo se ha utilizado, tanto en el texto como en los diagramas, la nomenclatura empleada normalmente en el campo de los cementos y refractarios, donde cada óxido se representa por una letra, generalmente mayúscula, que corresponde al elemento metálico. Así por ejemplo:



y los compuestos se describen de la forma siguiente:



En el caso de que dichos compuestos presenten soluciones sólidas estas se indican en el texto del siguiente modo:



La fase vítrea, líquido a la temperatura del ensayo, se representa en el texto por la letra L.

RESUMEN

El propósito del presente trabajo ha sido estudiar el sistema cuaternario $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ con objeto de conocer las relaciones de equilibrio de fases en los materiales refractarios basados en circona e incluidos dentro del mencionado diagrama cuaternario.

La elección de dicho sistema, para tratar de controlar la química de los materiales basados en circona, está basada en que las arenas de circón ($ZrSiO_4$) constituyen la materia prima base para la fabricación de dichos materiales refractarios, siendo las impurezas más notables: TiO_2 , sílice libre y alúmina y no representando el resto de las impurezas más del 0,05 al 0,3 % del total.

En primer lugar se han establecido, por cálculos termodinámicos y experimentalmente, las relaciones de compatibilidad en estado sólido dentro del sistema cuaternario citado. Posteriormente, para el establecimiento de las relaciones de equilibrio de fases a altas temperaturas, se ha utilizado el método estático con congelación de los equilibrios a temperaturas elegidas convenientemente, determinándose así las secuencias de cristalización en los volúmenes primarios de cristalización de la alúmina, de la circona y de la sílice.

Como consecuencia del mencionado estudio, junto con el de distintas secciones del sistema, se han podido determinar los seis volúmenes primarios de cristalización del sistema así como

sus seis puntos invariantes, definiendo estos últimos en su naturaleza, composición y temperatura.

Así mismo se ha determinado la extensión de las distintas soluciones sólidas de TiO_2 y SiO_2 en Al_2S_3 y de TiO_2 en ZrO_2 y como consecuencia de ello el efecto que dichas soluciones sólidas ejercen sobre las relaciones de compatibilidad en estado sólido y sobre los procesos de fusión.

Finalmente y a la luz de los resultados obtenidos se ha podido establecer, en términos de las relaciones de equilibrio de fases: la relación entre los contenidos de impurezas de los distintos materiales refractarios a base de circón y la naturaleza y proporción de las fases presentes; los cambios en la naturaleza de dichas fases durante la fusión así como la temperatura inicial de formación de líquido y la proporción y composición del mismo.

I N D I C E

I	.-INTRODUCCION.....	1
II	.-PROPOSITO DEL PRESENTE TRABAJO.....	7
III	.-APLICACION DE LOS DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO AL ESTUDIO DE LOS MATERIALES REFRACTARIOS.....	13
IV	.-REVISION BIBLIOGRAFICA.....	23
	IV.1.-Sistema $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$	26
	IV.2.-Sistema $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$	29
	IV.3.-Sistema $Al_2O_3-TiO_2-ZrO_2$	31
	IV.4.-Sistema $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$	32
V	.-HORNO DE ALTA TEMPERATURA Y MATERIALES DE PARTIDA.....	35
	V.1.-Horno de molibdeno.....	35
	V.2.-Materiales de partida.....	39
	V.2.1.-Sílice.....	39
	V.2.2.-Circona.....	39
	V.2.3.-Titania.....	40
	V.2.4.-Alúmina.....	40
	V.2.5.-Compuestos de partida.....	41
	V.2.5.1.-Circón.....	41
	V.2.5.2.-Titanato de circonio....	42
	V.2.5.3.-Mullita.....	42

	V.2.5.4.-Titanato de aluminio.....	43
VI	.-TECNICAS Y METODOS EXPERIMENTALES.....	44
	VI.1.-Preparación y calcinación de las muestras.....	45
	VI.2.-Preparación y estudio de las muestras por microscopía de luz reflejada.....	49
	VI.3.-Estudio por difracción de rayos X.....	53
	VI.4.-Análisis por microsonda electrónica.....	53

PARTE EXPERIMENTAL

VII	.-SISTEMA $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$	57
VIII	.-COMPATIBILIDADES EN ESTADO SOLIDO EN EL SISTEMA $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$	64
IX	.-SUPERFICIE EUTECTICA BINARIA QUE DELIMITA EL VOLUMEN PRIMARIO DE CRISTALIZACION DE LA ALUMINA EN EL SISTEMA $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$	73
X	.-SUPERFICIE EUTECTICA BINARIA QUE DELIMITA EL VOLUMEN PRIMARIO DE CRISTALIZACION DE LA CIRCONA EN EL SISTEMA $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$	83
XI	.-SUPERFICIE EUTECTICA BINARIA QUE DELIMITA EL VOLUMEN PRIMARIO DE CRISTALIZACION DE LA SILICE EN EL SISTEMA $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$	97
XII	.-ESTUDIO DE ALGUNAS SECCIONES DENTRO DEL SISTEMA $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$	102
XIII	.-SISTEMA $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$	112
XIV	.-CONSECUENCIAS PRACTICAS.....	117
XV	.-APENDICE.....	137

XVI .-CONCLUSIONES.....143
XVII .-BIBLIOGRAFIA.....152

- . - . - . - . - . -

I.-INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

El presente trabajo forma parte de un programa de investigación, que actualmente se está desarrollando en el Instituto de Cerámica y Vidrio del C.S.I.C., y que fué enfocado en el sentido de estudiar aquellos materiales que, se consideró, presentaban un porvenir más prometedor en cuanto a su utilización en la fabricación de materiales refractarios.

Las consideraciones en que se basó el mencionado programa para su establecimiento fueron las siguientes:

Primera:¿ qué materiales serían los más idóneos para ser utilizados en los refractarios del futuro?

Un examen de los elementos de la Tabla Periódica y de sus compuestos pone de manifiesto que la refractariedad es, potencialmente, una propiedad, casi exclusiva, de unos siete tipos principales de sustancias químicas, v.gr. óxidos, carburos, nitruros, boruros, siliciuros, sulfuros y elementos químicos. El óxido de torio, con un punto de fusión al-

rededor de 3.300°C , es el óxido más refractario, mientras que el HfC_2 y el TaC_2 , o ciertas combinaciones de ambos, son las sustancias conocidas más refractarias, con puntos de fusión del orden de los 3.900°C .

Una limitación, sin embargo, a la utilización de aquellos materiales refractarios que no son óxidos es por supuesto su coste, pero probablemente de mayor importancia a largo plazo es el hecho de que son termodinámicamente inestables en atmósferas oxidantes, lo cual restringe su uso, a menos que puedan ser protegidos convenientemente, a atmósferas neutras o reductoras (donde el carbón es a menudo apropiado y en general considerablemente más barato), a aplicaciones de corta duración, o a temperaturas a las que la velocidad de oxidación sea relativamente baja.

Así, por ejemplo, una razón para la utilidad del SiC como material refractario es que, cuando se oxida a temperaturas por encima de 1.050°C , se forma, sobre su superficie, una capa protectora de sílice vítrea. Igualmente, en el caso del Si_3N_4 , ZrC , TiC y ciertos carburos de cromo también se forman, probablemente, capas de óxido sobre sus superficies que proveen un cierto grado de protección. Sin embargo, en todos los casos que se han examinado, la velocidad de oxidación a través del filme protector incrementa, y es inaceptablemente rápida, para la mayoría de las aplicaciones re-

fractarias a temperaturas por encima de 1.400° - 1.500° C.

Otra limitación es que, muchos de los materiales refractarios que no son óxidos, son inestables en contacto con muchos metales líquidos y escorias a altas temperaturas, formando aleaciones y tendiendo a ser mojados. Por otro lado, los nitruros tienden a disociarse a altas temperaturas con liberación de nitrógeno, v.gr., el $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ se disocia alrededor de 1.860° C a 1,0 atm. de presión de nitrógeno.

Sin embargo, no se excluye el uso de los materiales refractarios que no son óxidos en condiciones menos extremas, pero parece probable que su utilización implicará solo cantidades relativamente pequeñas. Así, por ejemplo, está la utilización del Si_3N_4 en las máquinas de fundición de aluminio.

Las consideraciones expuestas llevaron a la conclusión de que los óxidos refractarios continuarían siendo la mayor fuente de refractarios para aplicaciones generales en las zonas de más altas temperaturas, junto con el carbón, cumpliendo plenamente un papel especial bajo condiciones reductoras, como en el horno alto.

A la vista de esta conclusión la segunda cuestión que se consideró fué: ¿ que óxidos serían utilizados en los refractarios del futuro?

Corrientemente los refractarios para uso general están basados en principio en seis óxidos: Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Cr_2O_3 y ZrO_2 y los compuestos refractarios que forman unos con otros, tales como la mullita (Al_2SiO_5), las espinelas (MK, MA, MF, etc. y sus soluciones sólidas), el circón (ZS) y la forsterita (Mg_2SiO_4). El número de substancias sobre las que están basados los grandes tonelajes de refractarios, es por consiguiente más bien pequeño y la cuestión que se suscitó fué si era probable que este número se extendiese en el futuro.

La conclusión a que se llegó fué que esto era improbable, puesto que, si bien hay en total 24 óxidos con puntos de fusión por encima de 1.725°C (punto de fusión de la sílice), la mayoría de ellos son descartados para su uso general por varias razones, entre las que se incluyen las siguientes:

- 1ª. su escasez y costo (Y_2O_3 , HfO_2 , CeO_2 , ThO_2 , BeO);
- 2ª. porque son radiactivos y por lo tanto valiosos como materiales fisionables (UO_2 , ThO_2);
- 3ª. porque se hidratan o forman carbonatos rápidamente en la atmosfera (SrO , BaO , La_2O_3);
- 4ª. porque se oxidan (MnO , NbO) o reducen fácilmente (Fe_2O_3)
- y 5ª. porque son volátiles (SnO_2).

Por otro lado, puesto que los compuestos en los sistemas de óxidos, aparentemente nunca tienen puntos de fusión más altos que aquellos de los óxidos componentes de más altos puntos de fusión, no hay ninguna posibilidad de producir materiales de más alto punto de

fusión por combinación. (Una excepción aparentemente es el compuesto $Sb_2O_3 \cdot V_2O_5$ el cual tiene un punto de fusión más alto que el Sb_2O_3 y el V_2O_5 pero esto se debe posiblemente a que en realidad sea un compuesto formado por el Sb_2O_4 y el VO_2).

Sobre la base de estas consideraciones se llegó pues a la conclusión de que, parece probable que, el gran tonelaje de materiales refractarios, requerido por la industria siderúrgica y otras grandes industrias tales como las del cemento y vidrio, continuará basado, únicamente, en los seis óxidos previamente citados, v.gr., Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Cr_2O_3 y ZrO_2 y sus compuestos más refractarios.

Con estas premisas como base, la tercera cuestión que se considero fué: ¿Cuál o cuales de los óxidos y sus compuestos citados presentaban una potencialidad de futuro mejor?

Un análisis de las tendencias de las producciones nacional y mundial, así como un estudio de las perspectivas de evolución de las grandes industrias consumidoras de material refractario, fundamentalmente de la industria siderúrgica, llevó a la conclusión de que los materiales que presentan una tendencia positiva de producción y unas mejores perspectivas de futuro frente a las posibles solicitudes de futuras innovaciones, son aquellos basados fundamentalmente en los óxidos Al_2O_3 , ZrO_2 y MgO .

Así pues, la cuarta y última cuestión que se planteó fué: sobre estos materiales, ¿qué programas de investigación tendrían una mayor incidencia en la industria nacional en un futuro?

Actualmente, el conocimiento de la fisico-química de los materiales refractarios basados en magnesia es prácticamente exhaustivo, ya que ha sido la base fundamental de investigación, durante los últimos veinte años, en la mayoría de los centros dedicados al estudio de materiales para altas temperaturas. Por otro lado, el dominio de la tecnología de estos materiales por parte de la industria nacional alcanza cotas comparables con las de otros países, por lo que es de prever que prosiga el ritmo de crecimiento previsto sin grandes problemas.

Por el contrario, tanto los materiales basados en alúmina como en circona no han sido desarrollados potencialmente hasta sus últimas posibilidades, por lo que, sobre la base de todas las consideraciones expuestas, se llegó a la conclusión final de que sería necesario desarrollar hasta el límite los refractarios a base de alúmina y de circona. Para ello se empezaron dos programas de investigación, los cuales se han continuado desde entonces, siendo el presente trabajo uno de los proyectos dentro del programa de investigación sobre los refractarios basados en circona.

II.-PROPOSITO DEL PRESENTE TRABAJO

II. PROPOSITO DEL PRESENTE TRABAJO

Los materiales refractarios basados en circona se pueden dividir en dos grupos: a) aquellos en donde la circona representa al menos el 95% de la composición total y b) aquellos otros en donde la circona no representa más del 65% del total del material. Los primeros basan su fabricación en la utilización de la circona como tal óxido, mientras que en los segundos la fuente de circona procede, fundamentalmente, de la utilización del mineral circón (silicato de circonio: $ZrSiO_4$).

Las investigaciones que se desarrollan actualmente en el Instituto de Cerámica y Vidrio del C.S.I.C. sobre ambos tipos de materiales son la base del programa de investigación sobre los materiales refractarios basados en circona, siendo el primer grupo de materiales citados anteriormente objeto de un proyecto encaminado al estudio de la estabilización de la circona.

El segundo grupo de materiales basados en circona es el

objeto principal del presente trabajo y comprende toda una serie de productos que, teniendo en común la utilización del circón como fuente principal de circona, se diferencian entre si por la naturaleza de la segunda fase sólida, que junto con la circona, es estable a alta temperatura.

Todos estos materiales se pueden representar, en una primera aproximación, en el diagrama de equilibrio ternario $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$, ya que contienen como componentes mayoritarios los tres óxidos mencionados, no representando las impurezas más del 5% del total. (Fig. 1)

Así en dicho sistema se han representado los materiales tipo ZAS fabricados por electrofusión de mezclas de circón y alúmina con o sin adición de pequeños porcentajes de circona. Estos materiales encuentran su aplicación fundamental en los hornos de balsa de la industria del vidrio y contienen entre un 33% y un 42% de circona.

Otro tipo de materiales, representados en la figura 1, son aquellos obtenidos por sinterización de mezclas de circón y alúmina, los cuales suelen contener del orden del 20% de circona. Actualmente estos materiales se encuentran en gran difusión, por su versatilidad de aplicación en las industrias del vidrio, cerámica y siderúrgica.

Quizás el mayor tonelaje de estos materiales lo consti-

tuyen actualmente aquellos fabricados a base de circón aglomerados con pequeñas cantidades de arcillas refractarias o caolín, y cuyos contenidos en circona alcanzan valores del orden del 65%. Estos materiales se utilizan ampliamente en la industria siderúrgica, fundamentalmente, como buzas en la colada continua del acero.

Más recientemente se han empezado a emplear una serie de materiales a base de circón aglomerado con pirofilita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) los cuales han alcanzado excelentes prestaciones de servicio en las cucharas para el transporte del acero.

Por último, otro tipo de materiales, igualmente englobado en el sistema mencionado y expuestos en la figura 1, son aquellos a base de circón-mullita o mullita-circón que encuentran una amplia aplicación en la industria del vidrio y en la fabricación de crisoles para la fusión de esmaltes.

Actualmente es de prever que todos estos materiales encuentren nuevas aplicaciones fundamentalmente, en la industria siderúrgica, así como en la industria cerámica, del cemento y otras, a medida que se intenten incrementar los rendimientos exigidos en los diversos procesos. Un ejemplo lo constituye la reciente aplicación de los materiales sinterizados a base de circón-alúmina en la obtención de las placas de las válvulas de corredera para la colada continua del acero.

Al plantearse la problemática de enfocar una investigación sobre estos materiales, con objeto de desarrollar hasta el límite sus posibilidades, las dos únicas alternativas posibles a considerar son: (a) el desarrollar una investigación tendente a mejorar sus características físicas o (b) el planteamiento del problema desde el punto de vista de mejorar o controlar su composición química.

Una manera perfectamente general de mejorar sus características físicas, y una de las más importantes mejoras de esta especie, sería probablemente el alcanzar una reducción notable de la porosidad, particularmente de la porosidad abierta. Un método de alcanzar esto sería el estudio del colaje por fusión de estos materiales, y así se han utilizado y utilizan materiales electrofundidos como los previamente citados del tipo ZAS, sin embargo su coste es muy elevado. Otra vía de estudio posible sería la encaminada a alcanzar altas densidades bien por compactación, vibración, prensado isostático o bien por prensado en caliente, los cuales son igualmente métodos caros y su uso será solo aplicable en gran escala si el costo extra es justificado en términos de una mejora notable de características. Sin embargo, si bien una alta porosidad y una pobre textura pueden destruir por supuesto un buen refractario, la corrección de estos defectos no transformará, en ningún caso, un material de baja calidad en uno de alta y en último término, en la zona de aplicación de más altas temperaturas al menos, un

refractario se comportará únicamente bien si su composición química es correcta, tanto desde el punto de vista de sus propiedades refractarias como de su resistencia al medio ambiente en el que es utilizado. (Se olvida a menudo que aún la rotura por choque térmico puede ser debida a cambios químicos, v.g., cambios en las solubilidades mutuas entre fases pueden promover procesos de solución y precipitación que tengan lugar durante el calentamiento o enfriamiento. Estos cambios incluyen redistribuciones de las especies químicas presentes y pueden dar lugar a cambios dimensionales y de volumen suficientes para originar la rotura).

Si bien una manera de mejorar la composición química (y generalmente de incrementar la refractariedad), es por purificación, y de aquí la tendencia en años recientes hacia el uso de materiales cada vez más puros, parece probable que en este camino habrá un límite económico al que pueda llegarse, por lo que no parece probable que en el futuro puedan utilizarse materiales de pureza reactiva. Sin embargo, una posible alternativa al uso de materiales de alta pureza, es que podamos aprender cómo minimizar los efectos de las impurezas:

- a) por control de la distribución de la fase líquida, de tal modo que no penetre entre los granos cristalinos de las fases refractarias, y
- b) por control de la composición para evitar eutécticos de bajo punto de fusión y asegurar una solubilidad mínima de las fases refractarias en la fase líquida. La prime-

ra por supuesto implica un estudio de los factores que controlan la microestructura y la segunda implica un estudio de los apropiados diagramas de equilibrio de fases. Es en este último aspecto en el que el presente trabajo está orientado, al proponernos estudiar el sistema cuaternario $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ con objeto de conocer las relaciones de equilibrio de fases de los materiales basados en circonita e incluidos dentro del mencionado diagrama cuaternario.

La elección de dicho sistema, para tratar de controlar la química de los materiales basados en circonita, esta basada en que, como se ha expuesto al principio del presente apartado, las arenas de circonita constituyen la materia prima base de la fabricación de estos materiales siendo las impurezas más notables TiO_2 bien como anatasa ó rutilo, sílice libre y alúmina, estando esta última combinada normalmente con la sílice en forma de cianita, andalucita ó silimanita y no representando el resto de las impurezas más del 0,05 al 0,3% del total. En la tabla I se expone el análisis típico de una arena de circonita comercial donde se puede apreciar que, la propia arena, se puede considerar incluida dentro del cuaternario $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$.

TABLA I

Análisis químico típico de una arena de circón comercial una vez purificada

Compuesto	% en peso	Compuesto	% en peso
ZrSiO ₄	98,5 - 99,0	MgO	0,02
HfO ₂	1,30	SnO	< 0,001
Al ₂ O ₃	0,37	Nb ₂ O ₃	< 0,003
TiO ₂	0,25	WO ₃	< 0,01
P ₂ O ₅	0,15	Cr ₂ O ₃	< 0,002
Fe ₂ O ₃	0,05	NiO	< 0,001
MnO ₂	0,001	CaO	0,02
PbO	0,003		

III.-APLICACION DE LOS DIAGRAMAS
DE EQUILIBRIO AL ESTUDIO DE
LOS MATERIALES REFRACTARIOS

III. APLICACION DE LOS DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO AL ESTUDIO DE LOS MATERIALES REFRACTARIOS

Al igual que en otras ramas de la ciencia, para poder comprender y predecir el comportamiento de los materiales refractarios durante su cocción y uso a altas o bajas temperaturas, es preciso un buen conocimiento de sus relaciones de equilibrio y de sus velocidades de reacción. Lo primero es asunto de la termodinámica química, que nos indica la dirección en que un sistema, bajo determinadas condiciones, evoluciona. Lo segundo depende de la cinética química y nos informa sobre el tiempo necesario para lograr el equilibrio. Se debe hacer resaltar, sin embargo, que los factores que determinan las respuestas en los dos casos son básicamente diferentes; el estado de equilibrio es determinado, esencialmente, por el criterio termodinámico de que la Energía Libre de Gibbs tenderá a un mínimo, mientras que la velocidad de aproximación al equilibrio esta condicionada principalmente por el requerimiento de que, antes de que pueda ocurrir una reacción entre átomos o moléculas, estas tienen que ser "activadas" adquiriendo una cierta cantidad mínima de energía.

Al tratar de la naturaleza y significado de las relaciones de equilibrio en los materiales cerámicos, es decir, de aquellos aspectos de su comportamiento que son controlados por factores termodinámicos, hemos de recordar que tales ma-

teriales son raramente sustancias químicamente puras y, aparte de la fusión completa, raramente reaccionan durante el tratamiento térmico para dar una fase única, por lo que el equilibrio con el que el refractarista tiene que tratar es de tipo heterogeneo, es decir, entre fases de diferente composición química. Esto incluye en la mayoría de los casos una fase líquida, formada cuando tiene lugar la fusión parcial de los constituyentes, y que a altas temperaturas determina, en gran medida, el comportamiento del sistema, dependiendo de su naturaleza y cantidad.

El principio fundamental que rige las condiciones de equilibrio entre fases es el expresado por la ley de Gibbs (1), la cual da la relación entre el número de fases presentes en un sistema en equilibrio y el número de variables de estado independiente, y de aquí, en términos generales, indica la manera en la que el equilibrio heterogeneo responderá a los cambios en dichas variables. Se hace así posible representar, gráfica o analíticamente, el equilibrio que existe entre las fases, como una función de la temperatura, presión y composición, constituyendo dichas representaciones gráficas lo que se conoce como diagramas de equilibrio de fases. Tales representaciones forman la base de nuestro conocimiento actual de la constitución y comportamiento de los materiales refractarios a altas temperaturas.

Sin embargo, hasta no hace muchos años, un gran obstaculo en la aplicación de los diagramas de equilibrio en cerámica ha sido, la equivocada creencia de que el equilibrio no podía alcanzarse a menos que existiera fusión completa o una muy gran cantidad de líquido presente.

Así desde que en 1907 Mellor (2) expresase que: "las reacciones, entre los diferentes constituyentes de un cuerpo cerámico durante la cocción, se interrumpen antes de que el sistema alcance su estado de equilibrio, y por lo tanto la química de la cerámica es, en gran medida, una química de reacciones incompletas", esta sentencia ha sido durante años una de las leyes fundamentales aceptadas por los ceramistas.

No es de extrañar, pues, que la literatura cerámica, de principios de siglo, al tratar de la aplicación de los diagramas de equilibrio, esté, en general, repleta de sentencias que soportan la tesis de que los productos cerámicos se desvían ampliamente de las condiciones de equilibrio indicadas por dos diagramas apropiados.

En un trabajo de Foster (3) sobre la aplicación de los diagramas de equilibrio de fases a los productos cerámicos, el autor hace una recopilación exhaustiva de las sentencias aparecidas en la literatura cerámica que tienden a apoyar esta creencia, tan extendida, de que los productos cerámicos, y en particular los refractarios, con excepción de los vidrios y

esmaltes, nunca alcanzan ni de cerca las condiciones de equi
librio.

Así, por ejemplo, se puede leer que en la discusión de un trabajo de Seil (4) por Lee, éste hace observar que: "Los refractarios no alcanzan el equilibrio en un proceso de fabricación normal", lo que parece dar un valor dudoso a los estudios de los diagramas de equilibrio de fases.

Igualmente Ralston y Faust (5) escriben que: "Cuando una composición refractaria está compuesta de dos o más ingredientes, la cual se cuece generalmente muy por debajo del punto de fusión total, las condiciones de equilibrio se tienden a alcanzar muy lentamente y frecuentemente no llegan a alcanzarse aún después de años de exposición a las condiciones de servicio".

En cuanto a los refractarios se refiere, parece ser que el tamaño de grano de alguno de los componentes previene que el equilibrio pueda alcanzarse, y así Seaton, en su discusión del trabajo de Seil (4) hace observar que: "tales diagramas de equilibrio son de gran importancia en el desarrollo y pro
ducción de clinkers, pero no así en la fabricación de piezas refractarias a partir de aquellos".

Aún admitiendo la ley de Mellor de no equilibrio en ciertos cuerpos cerámicos, sin embargo, no es justificable actualmen

mente, darle una aplicación universal. Los cambios producidos en los últimos años en la fabricación de los productos cerámicos y en particular de los refractarios, con el uso de granulometrías más y más finas, más íntima y homogéneamente mezcladas y la utilización de temperaturas cada vez más elevadas, ha eliminado grandemente los obstáculos para alcanzar el equilibrio. Como resultado, muchos de los actuales productos alcanzan tan estrechamente el equilibrio que, para todos los propósitos prácticos, representan condiciones de equilibrio, y es de esperar que se comporten conforme a las predicciones sacadas de dichos diagramas.

Un gran obstáculo en la aplicación de los diagramas de equilibrio a los productos cerámicos, ha sido la falta de conocimiento, por la mayor parte de los ceramistas, de la teoría de los diagramas de equilibrio de fases, así como de los métodos de representación geométrica de los datos de equilibrio.

Para comprender y predecir las reacciones químicas en los productos cerámicos, es necesario, como se expuso previamente, un buen conocimiento de las relaciones de equilibrio así como de las cinéticas de reacción. En aquellos casos donde las velocidades de reacción son bajas, indudablemente, los datos de equilibrio son de utilidad relativa en evaluar un proceso industrial, si bien son de gran interés para el geólogo, para

el conocimiento de los procesos geológicos, donde el factor tiempo no es crítico. Sin embargo, a medida que las velocidades de reacción se incrementan, lo que tiene lugar en los materiales refractarios actuales con la utilización de granulometrías más finas y temperaturas cada vez más elevadas, los datos de equilibrio se hacen cada vez más importantes, y si bien pocos o muy pocos procesos industriales operan bajo una perfecta condición de equilibrio, los datos de equilibrio tienen gran valor en definir los límites hacia los que tienden las reacciones que tienen lugar.

Otra de las dificultades, en la apreciación de las condiciones de quasi-equilibrio en los productos cerámicos, ha sido y es la equivocada creencia de que el equilibrio no puede alcanzarse a menos que exista fusión completa o una gran cantidad de líquido. Sin embargo, hoy en día, nuestros conocimientos de los procesos de sinterización y de las reacciones en estado sólido, nos enseñan cuan próximos del equilibrio podemos llegar, aún en reacciones donde la presencia de líquido es mínima o incluso esta ausente totalmente.

Otro obstáculo en el reconocimiento de las condiciones de equilibrio, ha sido hasta hace algunos años el desconocimiento de las reacciones de equilibrio en sistemas de multicomponentes.

Uno de los ejemplos más claros para el refractarista ha

sido el trabajo llevado a cabo por Rait (6) sobre el vértice de la periclasa en el sistema de cinco componentes $MgO-CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$, lo que le permitió refutar la pretensión de que los refractarios básicos no eran productos en estado de quasi-equilibrio.

Sin embargo, el más reciente y probablemente mejor conocido ejemplo de la aplicación de los conocimientos derivados de los diagramas de equilibrio en sistemas de óxidos, a un proceso industrial, ha sido el desarrollo de los materiales refractarios de sílice de alta calidad. Su historia, con todos sus detalles, ha sido expuesta por Birch, (7) y es básicamente la historia de la aceptación de los diagramas de equilibrio de fases con vista a mejorar la refractariedad de las materias primas refractarias.

Desde entonces una gran cantidad de trabajo ha sido desarrollado con objeto de establecer los diagramas de equilibrio apropiados, cuyo conocimiento se consideró imprescindible para el desarrollo de mejores materiales refractarios, tal como puede comprobarse en las revisiones llevadas a cabo, en diferentes campos por Muan (8, 9), White (10,13), Glasser (14), Alper (15), etc..., así como en las recopilaciones de diagramas llevadas a cabo por Levin y col., (16).

Por muchos años las composiciones refractarias estuvieron limitadas al uso de los minerales tal como eran explotados en

mina. Sin embargo, actualmente, es normal recurrir a una purificación de estos y combinación de los mismos en orden a obtener una mayor pureza. Con la disponibilidad de nuevos diagramas de equilibrio de fases se ha podido constatar que la naturaleza no proporciona los contenidos de óxidos de los minerales en las relaciones más apropiadas para un comportamiento refractario óptimo. El uso de alúmina pura para enriquecer los refractarios aluminosos y otras composiciones cerámicas es sin duda, un resultado directo de la aplicación del conocimiento del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, el cual es para los refractaristas lo que el diagrama Fe-C es para los metalúrgicos. El inteligente uso de los minerales de magnesia, así como de los de cromo y otras muchas materias primas, se ha debido a la aplicación de los conocimientos derivados de los apropiados diagramas de equilibrio (17, 21). Así, hoy en día, se desarrollan investigaciones en esta línea para tratar de sintetizar composiciones más apropiadas a aplicaciones particulares, lo que hará posible ampliar los horizontes de la potencialidad refractaria más allá de aquellos posibles cuando únicamente se utilizaban las materias primas naturales. Es, pues, en este sentido en el que, actualmente, los diagramas de equilibrio de fases en los sistemas de óxidos han probado ser de gran valor como guía en prevenir fallos en los materiales refractarios y en mostrar las direcciones a seguir en el desarrollo de nuevos materiales. En general, el objetivo práctico

de los estudios de los equilibrios de fases es hacer posible a los fabricantes, cuando seleccionan sus materias primas, evitar combinaciones de los constituyentes minoritarios que se traduzcan en bajos puntos de fusión, y minimizar la cantidad de fase líquida formada a altas temperaturas, tanto en la fabricación de los materiales refractarios como en su utilización en servicio.

Los estudios sobre diagramas de equilibrio en los materiales refractarios son algo complejos, debido a la presencia en dichos materiales de al menos cinco, seis o siete componentes en mayor o menor proporción, por lo que no es posible representar dichas relaciones en un diagrama simple. Sin embargo, a menudo es posible seleccionar dos o tres componentes de un producto refractario, que representen la casi totalidad de la composición, y así un problema dado puede reducirse al estudio de un diagrama binario, ternario o cuaternario.

La información que nos brinda un diagrama de equilibrio es:

- (a) La constitución mineralógica del producto a cualquier temperatura;
- (b) la temperatura inicial de formación de líquido;
- (c) la variación del contenido de líquido y de la composición del mismo con la temperatura;
- (d) la solubilidad química de un componente o fase en otro a diversas temperaturas, y
- (e) la proporción en peso de las diferentes fases en equilibrio a cualquier temperatura.

Sin embargo, se debe de tener en cuenta que toda la información es aplicable estrictamente a las condiciones de equilibrio y que debe de considerarse cualquier alejamiento de tales condiciones. Por otro lado, si bien se puede calcular el contenido y composición del líquido a cualquier temperatura, no nos suministra ninguna información sobre la viscosidad del mismo. Por otra parte hemos de señalar que, en los cálculos de solubilidad química, no se tiene en cuenta la presencia de la porosidad en el material ni la succión capilar, que puede producir cambios de composición a medida que el líquido migra debido a los gradientes de temperatura.

Por último, se ha de indicar que cuando se estudia el efecto del calor sobre las transformaciones de un material refractario en su utilización industrial, debe de tenerse en cuenta que el calor "limpio" es excepcional y que por lo tanto debe de tomarse en consideración el efecto a altas temperaturas de los fundentes gaseosos, líquidos o sólidos sobre el producto en cuestión.

IV.-REVISION BIBLIOGRAFICA

IV.-REVISION BIBLIOGRAFICA

Previamente a la determinación experimental del sistema cuaternario $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, objeto del presente estudio, se ha realizado una revisión bibliográfica exhaustiva, la cual ha puesto de manifiesto la inexistencia de trabajo experimental o teórico alguno sobre el sistema en cuestión.

Si bien existe una gran cantidad de trabajos sobre la disociación del mineral circón (22 a 35) su aportación al conocimiento de datos experimentales útiles a nuestro propósito es más bien escaso, bien por los fines con que han sido desarrollados dichos trabajos bien por la inexistencia de un análisis crítico serio de los datos obtenidos y su representación por los autores.

Del estudio de los numerosos trabajos citados, únicamente es posible sacar como consecuencia que la presencia de impurezas tales como la alúmina o la titania hacen que la disociación del circón se inicie a temperaturas comprendidas entre 1450 y 1540°C, considerablemente inferiores a la de

1676 \pm 5°C dada por Buttermand y Foster (36) para la disociación en estado sólido del circón puro, lo que nos lleva a considerar la posible existencia, dentro del sistema ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 en estudio, de puntos de fusión invariantes relativamente bajos en la zona de existencia del circón como fase estable en el estado sólido.

Igualmente, si bien se han desarrollado una gran cantidad de trabajos, fundamentalmente por equipos de investigación japoneses (37, 38) sobre la acción de cantidades variables de muy diferentes óxidos, principalmente alcalinos y alcalinoterreos más algunos óxidos de elementos metálicos tales como Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , SnO_2 , ThO_2 , etc., su única aportación al problema presente se reduce a que el circón, bajo los efectos por ejemplo del TiO_2 o Al_2O_3 a 1600°C, presenta cierta disociación, lo que implica la presencia de una fase líquida a dicha temperatura. De los mencionados trabajos quizás los más útiles sean aquellos de Sugai y col., sobre la acción de mezclas de TiO_2 y SiO_2 y de TiO_2 y Al_2O_3 respectivamente sobre la sinterización del circón. Sus resultados ponen de manifiesto la presencia de una fase líquida, en la sinterización del circón con mezclas de TiO_2 y SiO_2 , a temperaturas del orden de 1600°C, y a cuya fase vítrea atribuyen los autores la sinterización de los compactos de circón obtenidos. Igualmente, en el caso de las adiciones de TiO_2 y Al_2O_3 se pone de manifiesto la existencia de una fase líquida

entre 1500° y 1600°C, si bien en este caso los autores detectan la presencia, junto al circón y la fase vítrea, de pequeñas cantidades de titanato de circonio y mullita. Dichos resultados nos sugieren la posible existencia de la compatibilidad en estado sólido $ZrSiO_4$ - $ZrTiO_4$ - Al_2S_3 - SiO_2 dentro del cuaternario en estudio. Al mismo tiempo del análisis de la fase vítrea realizada mediante microsonda electrónica de los compactos obtenidos por Sugai y col., la cual se expone en la tabla II, se puede deducir que el punto invariante del mencionado subsistema cuaternario $ZrSiO_4$ - $ZrTiO_4$ - Al_2S_3 - SiO_2 , ha de estar situado cerca del vertice de la sílice en el sistema cuaternario en estudio. Este hecho estaría de acuerdo con la baja solubilidad que el circón presenta en los líquidos producidos en todos aquellos sistemas de los que forma parte.

Estos resultados sacados del análisis de los datos aportados por Sugai y col., parecen confirmarse con los sacados del análisis de los resultados obtenidos por Tauber y col. (39), en el estudio de la sinterización de mezclas de cianita (Al_2SiO_5) y circón. Dichas mezclas presentan impurezas de TiO_2 que oscilan entre 0,24 y 2,01% y en su intento de sinterizarlas, Tauber y col., solo consiguen una apreciable coexión de las mezclas, cuando estas han sido tratadas a partir de 1500°C, lo que parece indicar que únicamente a dicha temperatura se desarrolla una cantidad apreciable de fase

TABLA II

Composición química de la fase vítrea de las piezas de circon con adiciones de titanía y alúmina después de tratadas a 1600°C durante 24 horas (38).

% del peso de la adición	Composición fase vítrea (%)				
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Total
5 % TiO ₂	87,0	8,6	---	2,8	98,4
4 % TiO ₂ , 1 % Al ₂ O ₃	82,8	8,4	5,4	4,6	101,2
3 % TiO ₂ , 2 % Al ₂ O ₃	71,1	11,0	11,0	6,7	99,8
2 % TiO ₂ , 3 % Al ₂ O ₃	61,7	10,7	19,6	7,5	99,4

líquida. Al mismo tiempo dichos investigadores indican que las únicas fases estables en los compactos son zircón, mullita y cristobalita junto con la fase vítrea, lo que se corresponde con la situación de dichas mezclas dentro del subsistema cuaternario previamente deducido del trabajo de Sugai y colaboradores, es decir dentro del subsistema $ZrSiO_4$ - $ZrTiO_4$ - Al_2O_3 - SiO_2 . Al mismo tiempo esto justificaría, el que dichas mezclas no reblandecieran bajo su propio peso hasta temperaturas por encima de $1700^{\circ}C$, tal como indican Hauber y col., al estar situadas prácticamente en la línea $ZrSiO_4$ - Al_2SiO_5 y por tanto muy alejadas del punto invariante del sistema, el cual, según se dedujo del análisis de los datos de Sugai y col., debería de estar situado próximo al vértice de la sílice.

Aparte de los datos citados, obtenidos del estudio crítico de la extensa bibliografía estudiada, se hace necesario, antes de entrar en el estudio del sistema cuaternario que nos ocupa, el hacer una revisión de los diferentes sistemas ternarios que lo integran, es decir de los sistemas SiO_2 - Al_2O_3 - TiO_2 , Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 , Al_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 y ZrO_2 - SiO_2 - TiO_2 .

IV. 1. SISTEMA Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2

El primer estudio sistemático de las relaciones de fusión en el sistema Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 fué realizado por Agamawi y White (40), quienes establecieron la superficie de liquidus

del sistema en la zona de alto contenido en sílice, así como la composición y temperatura de dos de los puntos invariantes del sistema: el eutéctico $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-AT}$ a 1470°C y una composición de 7,5% Al_2O_3 ; 13,5% TiO_2 y 79,0% SiO_2 y el peritético $\text{SiO}_3\text{-A}_3\text{S}_2\text{-AT}$ a 1480°C y una composición de 8,7% Al_2O_3 ; 12,4% TiO_2 y 79,4% SiO_2 . Estos mismos autores predijeron la existencia de un tercer punto invariante, también con carácter peritético, en el que coexistirían $\text{A}_3\text{S}_2\text{-AT-Al}_2\text{O}_3$.

Posteriormente dicho punto invariante fué determinado experimentalmente por Toropov y Galakhov (41) que lo situaron a una composición del 52% Al_2O_3 ; 16% SiO_2 y 32% TiO_2 y una temperatura de 1710°C . Estos mismos autores determinaron, igualmente, el eutéctico binario $\text{A}_3\text{S}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, situandolo al 79% de alúmina y a una temperatura de 1850°C , indicando que la mullita presenta solución sólida de alúmina, la cual se extiende en el intervalo del 71,8% al 77,3% de Al_2O_3 . Este punto fué confirmado posteriormente por Aramaki y Roy (42) si bien establecen que el rango de solución sólida de la alúmina en mullita se extiende del 71,8% al 74,3% de Al_2O_3 , siendo posible obtener mullita solución sólida metastable con más del 77,3% de Al_2O_3 a partir de un fundido.

Recientemente Green y White (43) han confirmado el trabajo de Toropov y Galakhov en lo que se refiere a la composición del peritético $\text{A}_3\text{S}_2\text{-AT-Al}_2\text{O}_3$ pero estableciendo su temperatura a $1727^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ en vez de 1710°C que era la temperatura da-

da por los autores rusos citados. En el mismo trabajo Green y White han establecido los límites de la solución sólida de mullita dentro del sistema ternario en cuestión, determinando los triángulos de compatibilidad en estado sólido en donde la mullita es estable. El límite de la solución sólida de mullita en el binario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, pasa por los datos propuestos por el trabajo previamente citado de Aramaki y Roy.

En la tabla III se recojen los diversos resultados obtenidos por los autores mencionados en la determinación de los diferentes puntos invariantes, y en la figura 2 se ha establecido la proyección de la superficie de liquidus del sistema ternario a la luz de los resultados actuales. Igualmente se indican las relaciones de compatibilidad en estado sólido justamente por debajo de la primera formación de líquido. Las composiciones de los puntos B y C son respectivamente : 75% Al_2O_3 ; 6% TiO_2 ; 19% SiO_2 y 69,5% Al_2O_3 ; 3,5% TiO_2 y 17% SiO_2 .

La existencia del campo de soluciones sólidas de mullita ejerce los siguientes efectos sobre las relaciones de fusión en el ternario.

Las composiciones situadas dentro del triángulo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B-AT}$ de la figura 2 solidificarán totalmente, en condiciones de equilibrio, en el punto invariante P_1 (1727°C) dando corindón, titanato de aluminio y mullita de composición B. Las situadas en el triángulo AT-C-SiO_2 solidificarán en P_2 (1480°C) dando,

TABLA III

Puntos invariantes del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ según diversos autores

Autores	Punto invariante	Naturaleza del punto invariante	Composición (%)			T(°C)
			Al_2O_3	TiO_2	SiO_2	
Agamavi y White (40)	S-AT-T S- A_3S_2 -AT	Eutéctico Peritéctico	7,5 8,2	13,5 12,4	79,0 79,4	1470 1480
Toropov y Galakhov (41)	A- A_3S_2 -AT A- A_3S_2	Peritéctico Eutéctico	52,0 79,0	32,0 --	16,0 21,0	1710 1850
Green y White (43)	A- A_3S_2 -AT	Peritéctico	52,0	32,0	16,0	1727 ⁺

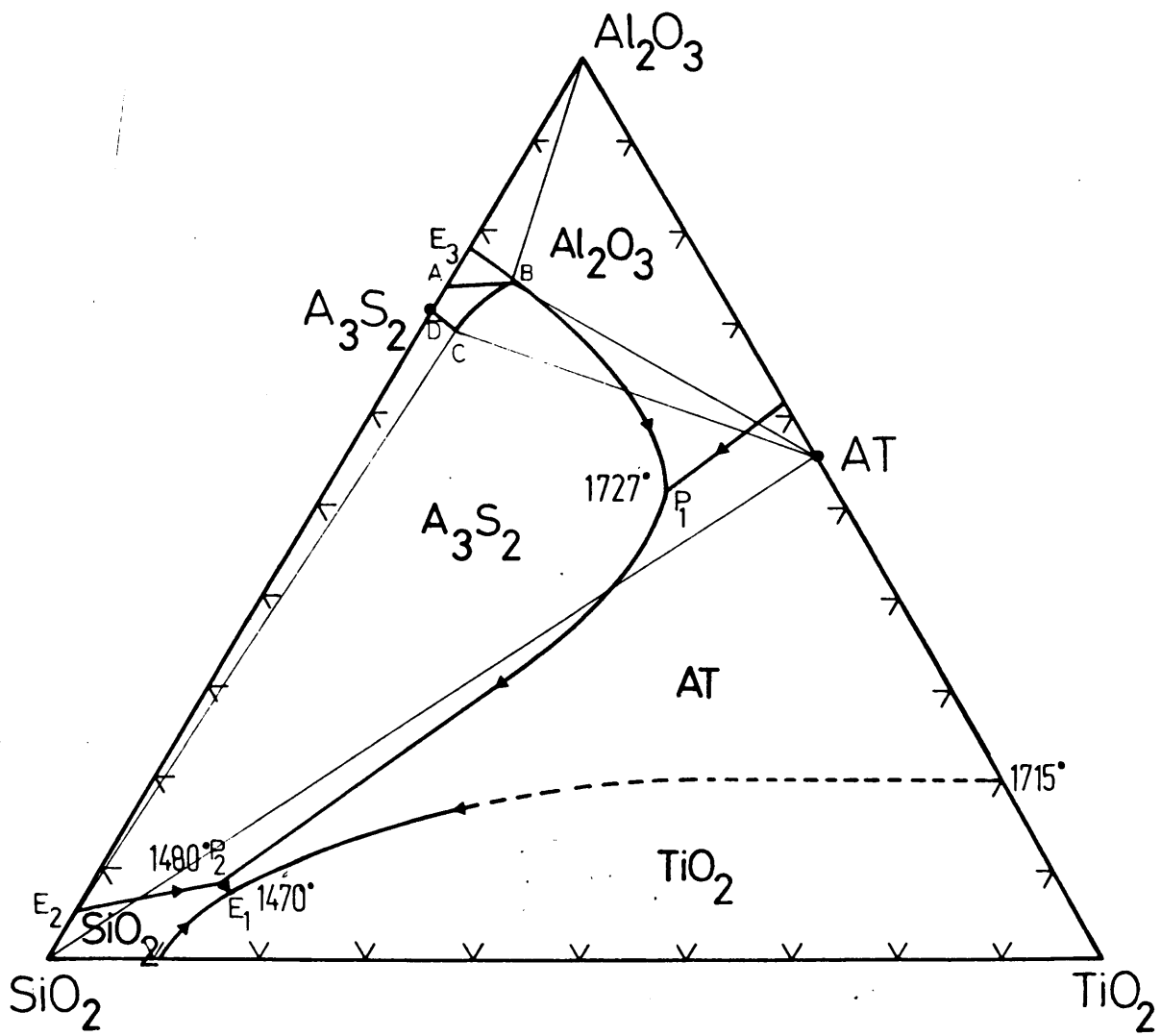


Fig. 2.-Sistema Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 (43)

titanato de aluminio, sílice y mullita de composición C. Por otra parte, las composiciones situadas en las áreas Al_2O_3 -A-B, AT-B-C y SiO_2 -C-D, solidificarán a lo largo de las líneas eutécticas E_3P_1 , P_1P_2 y E_2P_2 respectivamente, antes de alcanzar los correspondientes puntos invariantes, dando únicamente dos fases sólidas, siendo una de ellas mullita y la otra corindón, titanato de aluminio o sílice respectivamente. Las composiciones de la mullita en estas muestras al terminar el enfriamiento estarán situadas sobre AB, BC o DC respectivamente. Las composiciones situadas dentro del área ABCD darán al solidificar, bajo condiciones de equilibrio únicamente mullita solución sólida.

IV. 2. SISTEMA Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2

El primer trabajo sobre este sistema se debe a Budnikov y Litvakovskii (44) quienes determinaron el subsistema Z-A- A_3S_2 , estableciendo su superficie de liquidus y localizando el punto eutéctico correspondiente a una temperatura de $1750^{\circ}C$ aproximadamente y para una composición de: 53% Al_2O_2 ; 30% ZrO_2 ; 17% SiO_2 , dejando en tentativa el resto del sistema.

Posteriormente Quereshi y Brett (45) estudiaron el mismo sistema estableciendo el campo primario de cristalización del corindón, que no aparecía, ni siquiera en tentativa, en el trabajo anteriormente citado de Budnikov y Litvakovskii,

determinando al mismo tiempo los restantes puntos invariantes, situando el correspondiente al triangulo de compatibilidad ZS-S-A₃S₂, a 1550°C para una composición de: 8% Al₂O₃; 89% SiO₂; 3% ZrO₂, y el del subsistema ZS-A₃S₂-Z a 1645°C y para una composición de: 17% Al₂O₃; 74% SiO₂; 9% ZrO₂, mientras que el correspondiente a la disociación del circón lo establecen a 1660°C para una composición de: 5% Al₂O₃; 5% ZrO₂; 90% SiO₂.

Recientemente un trabajo de Alper (15) sobre los materiales electrofundidos de ZrO₂-Al₂O₃ modifica la composición y temperatura del punto eutéctico correspondiente al sistema binario ZrO₂-Al₂O₃ estableciendo los nuevos valores a: 1890°C y una composición del 40% de ZrO₂.

Por último un trabajo de Cevales (46) sobre el subsistema Z-A-A₃S₂, ya estudiado por Budnikov y Litvakovskii, establece una nueva composición para el punto invariante correspondiente a: 50,9% Al₂O₃; 32,8% ZrO₂ y 16,3% SiO₂ dando una temperatura para dicho punto anormalmente baja de 1685 ± 5°C.

En la tabla IV se recojen los diversos resultados aportados por los diferentes autores citados y en la figura 3 se ha establecido la proyección de la superficie de liquidus del sistema ternario a la luz de los resultados actuales, indicandose igualmente las relaciones de compatibilidad en estado sólido.

TABLA IV

Puntos invariantes del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ según diversos autores

Autores	Punto invariante	Naturaleza del punto invariante	Composición (%)			T(°C)
			ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
Bodnikov y Litvakovskii (44)	Z-A-A ₃ S ₂	Eutéctico	30,0	53,0	17,0	1750
Qureshi y Brett (45)	ZS-S-A ₃ S ₂	Eutéctico	3,0	8,0	89,0	1555
	Z-A ₃ S ₂ -ZS	Peritéctico	9,0	17,0	74,0	1645
	ZS-Z-S	Peritéctico	5,0	5,0	90,0	1660
Allen M. Alper (15)	Z-A	Eutéctico	40,0	60,0	--	1890
Cevales (46)	Z+A+A ₃ S ₂	Eutéctico	32,8	50,9	16,3	1685 ?

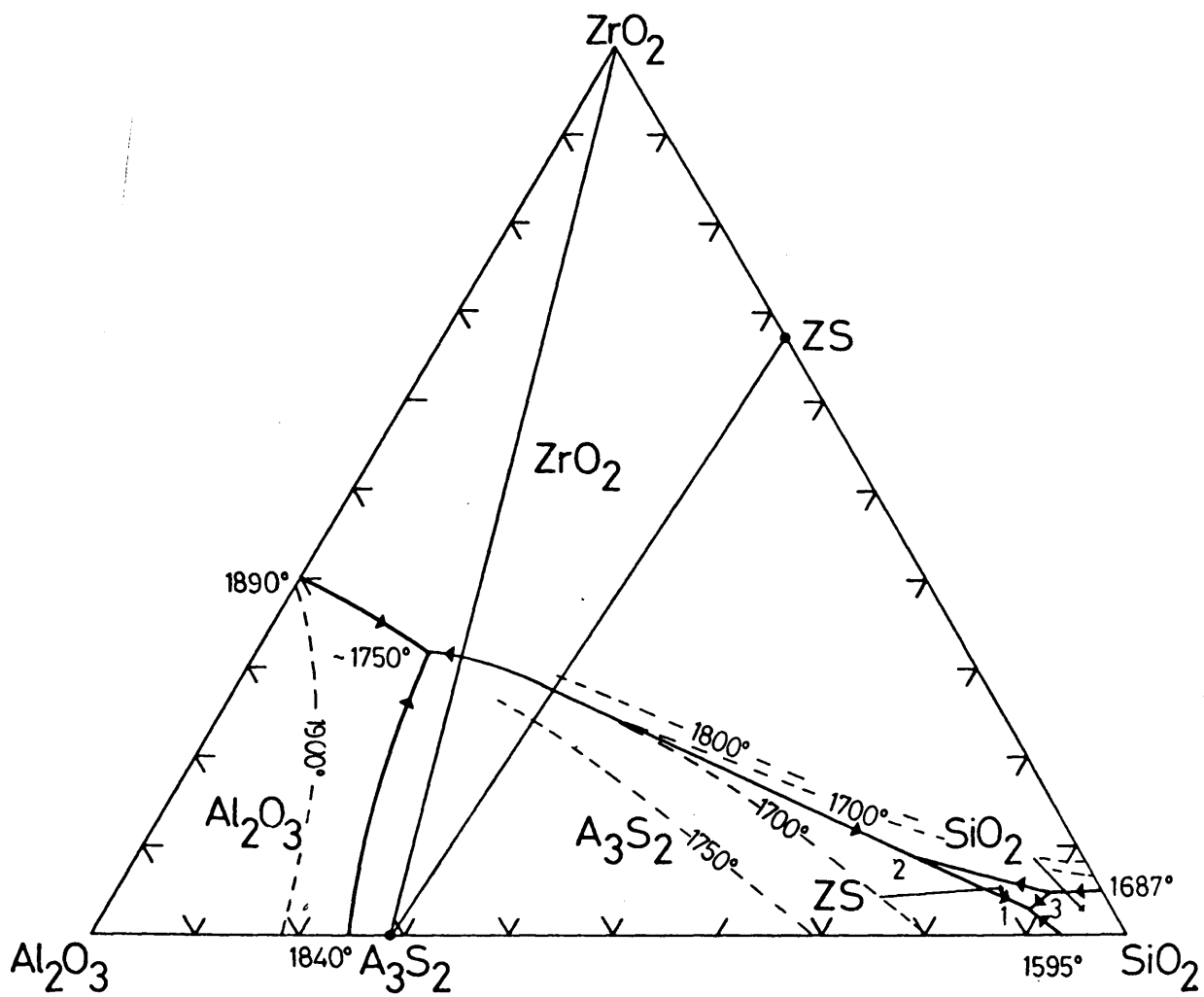


Fig. 3.-Sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ construido a partir de los datos recogidos en la bibliografía (15, 44, 45)

IV. 3. SISTEMA Al_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2

Este sistema ha recibido hasta el presente muy poca atención por parte de los investigadores y el único trabajo existente sobre el mismo es el de Berezhnoi y Gulko (47), quienes a partir de los datos existentes sobre los tres sistemas binarios que lo constituyen y de sus datos experimentales, obtenidos de una serie de conos de fusión, cuyas composiciones estaban situadas en el pseudobinario titanato de aluminio-circona, dibujaron en tentativa la superficie de líquidus del ternario, la cual se representa en la figura 4, en donde igualmente se han dibujado las líneas de compatibilidad en estado sólido.

Dichos autores localizan un máximo a 1620°C sobre el binario titanato de aluminio-circona al 51% de ZrO_2 , indicando que ni el titanato de aluminio ni la circona forman soluciones sólidas en este binario. Indican igualmente la existencia de dos puntos eutécticos correspondientes a los subsistemas ZT-T-AT y A-AT-Z a las temperaturas de 1580°C y 1610°C respectivamente para unas composiciones de: 18% Al_2O_3 ; 60% TiO_2 ; 22% ZrO_2 y 42% Al_2O_3 ; 14% TiO_2 ; 44% ZrO_2 . Establecen también que el subsistema ZT-AT-Z presenta un punto peritético a 1590°C y una composición de: 22% Al_2O_3 ; 35% TiO_2 ; 43% ZrO_2 , el cual está en contradicción con las leyes de los diagramas de equilibrio, pues para ser peritético debería de estar situado fuera del

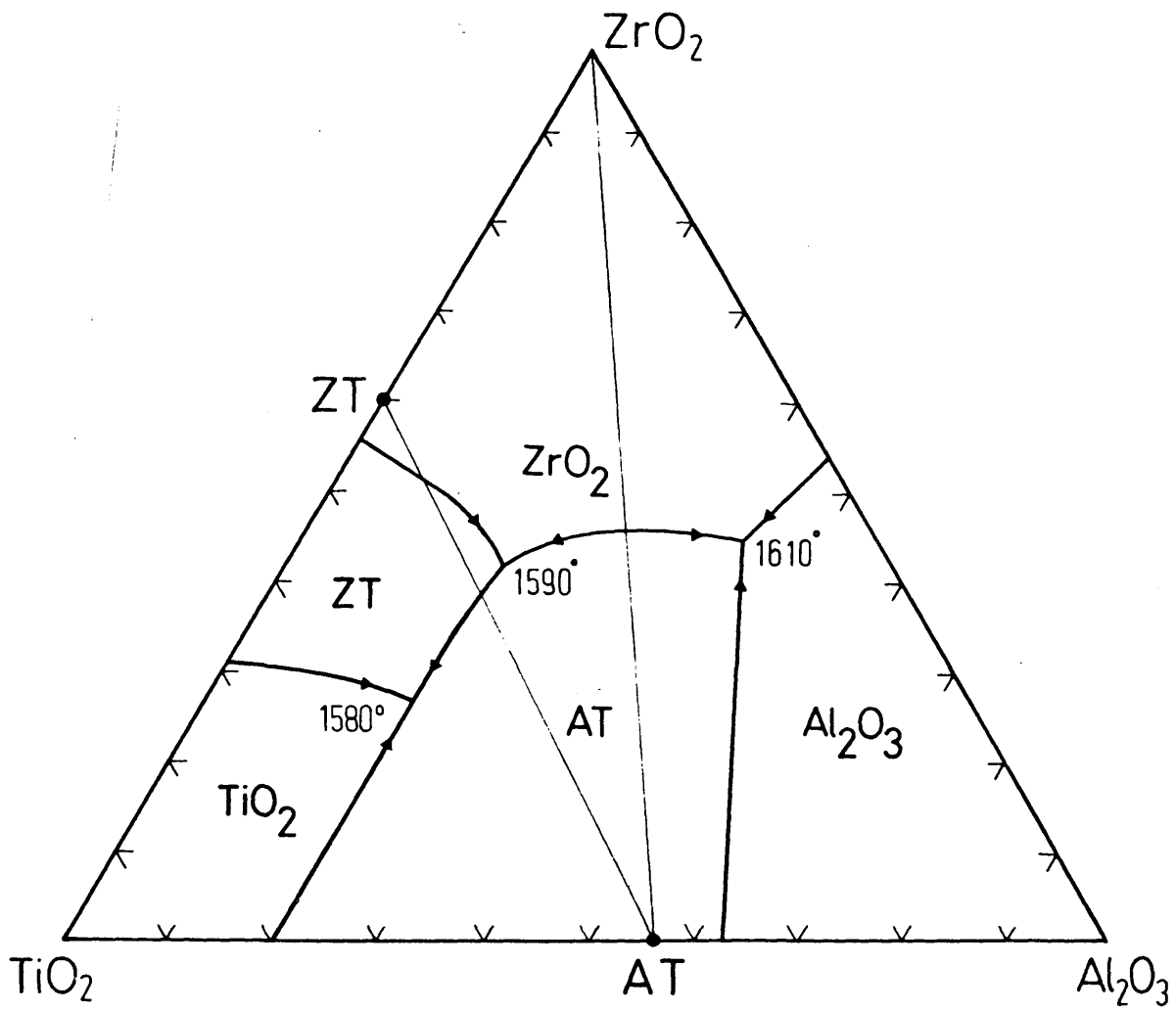


Fig. 4.-Sistema ZrO_2 - Al_2O_3 - TiO_2 (47)

triángulo de compatibilidad indicado (ver figura 4). Finalmente apuntan que las soluciones sólidas de TiO_2 en ZrO_2 y ZrTiO_4 aparecen sobre la arista ZrO_2 - TiO_2 no teniendo existencia prácticamente dentro del sistema ternario.

En la tabla V se dan las temperaturas, composiciones y naturaleza de los diferentes puntos invariantes establecidos para el sistema por Berezhnoi y Gulko.

IV. 4. SISTEMA ZrO_2 - SiO_2 - TiO_2

El primer estudio realizado sobre este sistema fué el de Sownan y Andrews (48) quienes fijan un solo punto invariante dentro del sistema, situado a una temperatura de 1500°C y para una composición del 88% SiO_2 ; 10% TiO_2 ; 2% ZrO_2 , e igualmente establecen, en tentativa, una línea eutéctica binaria que separa los campos de cristalización primaria de la titania y circonia.

Posteriormente McTaggart y Andrews (49) estudian de nuevo el sistema, incorporando al mismo el compuesto titanato de circonio, descubierto casi simultáneamente por Brown y Duvez (50) y Coughanour, Roth y Prosse (51), y establecen una zona de inmiscibilidad líquida en el campo primario del rutilo, dibujando en tentativa el campo primario del titanato de circonio y dejando el punto invariante determinado por Sownan y Andrews como correspondiente al subsistema ZT-T-S.

T A B L A V

Puntos invariantes del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-TiO_2$

Autores	Punto invariante	Naturaleza del punto invariante	Composición (%)			T(°C)
			ZrO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	
Berezh- noĭ y Gulko (47)	T - AT - ZT	Eutéctico	22	18	60	1580
	Z - A - AT	Eutéctico	45	42	13	1610
	Z - AT - ZT	Peritéctico ?	43	22	35	1590
	AT - Z	Máximo	51	27,5	21,5	1620

T A B L A VI

Puntos invariantes del sistema $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$, según diversos autores

Autores	Punto invariante	Naturaleza del punto invariante	Composición (%)			T(°C)
			ZrO ₂	SiO ₂	TiO ₂	
Sowman y Andrews (48)	Z - T - S	Eutéctico	2	88	10	1500
McTaggart y Andrews (49)	ZT - T - S	Eutéctico	2	88	10	1500
Coughanour y col. (51)	ZT - T	Eutéctico	28	--	72	1760
	ZT - Z	Peritéctico	57	--	43	1820

En la figura 5 se ha representado la proyección de la superficie de liquidus del sistema $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$ propuesta por McTaggart y Andrews en la que se puede observar que no aparece, ni en tentativa, el campo primario de cristalización del circón, el cual debe de existir dentro del sistema ternario.

Recientemente Sugai y col. (52, 53) han estudiado las relaciones de fase dentro del sistema en cuestión, estudiando fundamentalmente el sistema circón-titania entre 1050° y $1700^{\circ}C$ y proponiendo un sistema binario el cual no es muy consistente, no solo con los datos obtenidos, sino incluso con la regla de las fases. Sin embargo, de un estudio crítico somero en primera instancia de los datos aportados por los mencionados autores, es posible deducir que las relaciones de compatibilidad en estado sólido, justamente por debajo de la primera formación de líquido, son las correspondientes a $ZrTiO_4-SiO_2$ y $ZrTiO_4-ZrSiO_4$ y que estas compatibilidades cambian por debajo de $1450^{\circ}C$ en el sentido de ser compatibles el circón y la titania.

Debido a la inconsistencia del análisis de los datos sobre el sistema en cuestión y la importancia que tiene su conocimiento para el establecimiento del sistema cuaternario $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ en estudio, es por lo que se ha creído necesario hacer un estudio más profundo del mismo, el cual se incluye más adelante, con objeto de establecer y confirmar

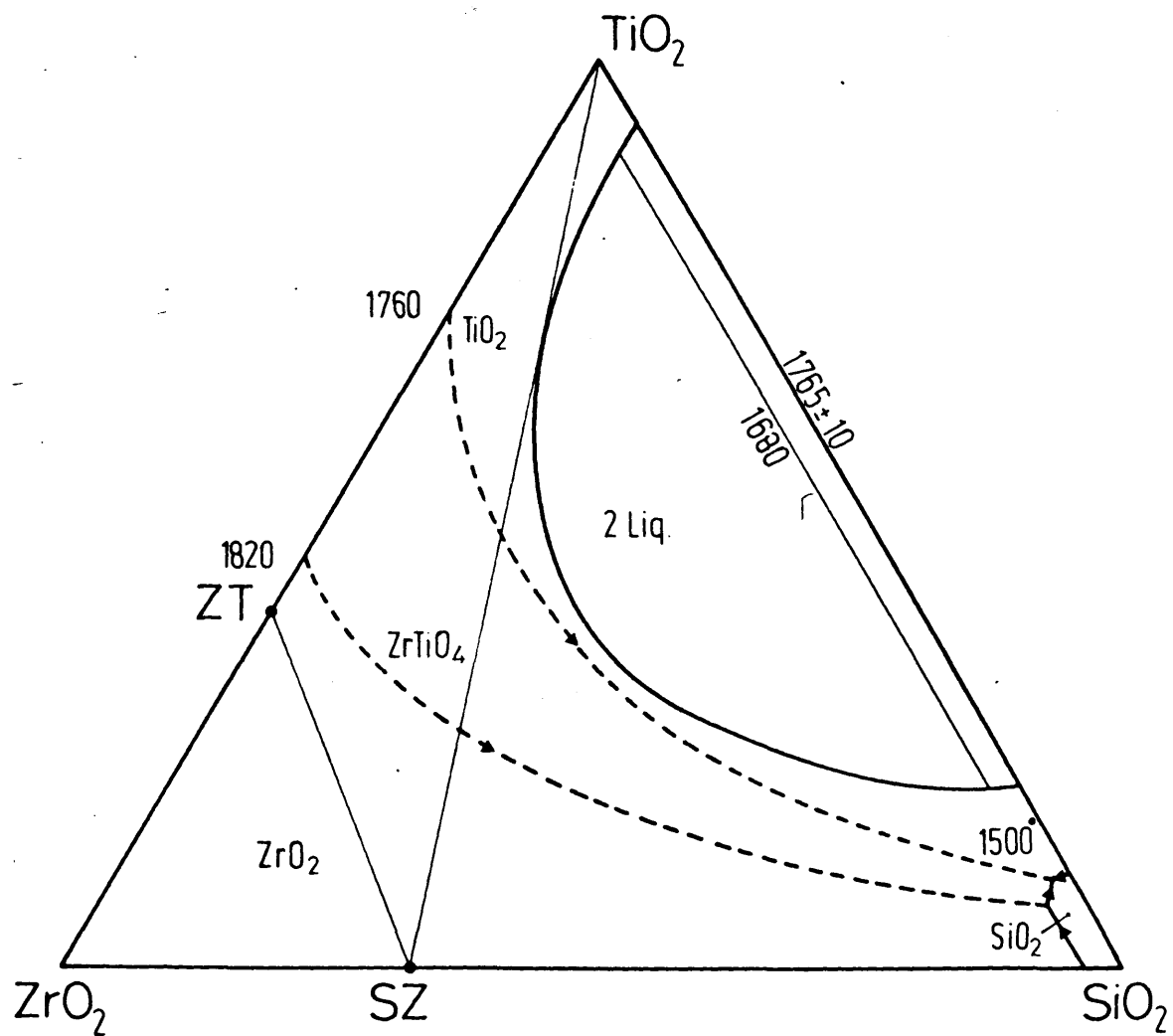


Fig. 5.-Sistema ZrO_2 - SiO_2 - TiO_2 (49)

no solo las compatibilidades en estado sólido, sino también determinar el campo primario de cristalización del circón.

En la tabla VI se dan las temperaturas, composiciones y naturaleza de los puntos invariantes según los diversos autores citados.

V.-HORNO DE ALTA TEMPERATURA Y
MATERIALES DE PARTIDA

V.-HORNO DE ALTA TEMPERATURA Y MATERIALES DE PARTIDA

V. 1. HORNO DE MOLIBDENO

Excepto en el caso de la síntesis de aquellos compuestos cuya obtención se consideró necesaria, como se verá más adelante, y en cuya circunstancia se utilizaron hornos de barras de CSi o bien hornos de gas, todos los resultados experimentales del presente trabajo se han obtenido sobre muestras previamente calcinadas en atmósfera de aire en un horno de molibdeno, a temperaturas comprendidas entre 1450°C y 1750°C durante periodos de tiempo que han oscilado, dependiendo de la mayor o menor facilidad en conseguir el equilibrio, entre 1 y 100 horas según los casos. Dicho horno ha sido desarrollado con objeto de poder alcanzar temperaturas del orden de 1800°C , si fuera necesario, al mismo tiempo que nos permite aplicar, de un modo sencillo y eficaz la técnica de "quenching" (enfriamiento brusco de la muestra desde la temperatura de trabajo a la temperatura ambiente con objeto de preservar las fases

que son estables a la temperatura de tratamiento), técnica aplicada sistemáticamente a lo largo de todo el trabajo.

El horno diseñado es un horno vertical y abierto por los dos extremos, con objeto de permitir la retirada rápida de la muestra y su enfriamiento brusco, bien en una corriente de aire frío o bien por inmersión en un líquido apropiado. Su esquema se expone en la figura 6 y se puede apreciar que consta de un tubo de alúmina sinterizada de 50 cm de longitud y 35 mm de diámetro interior, sobre el que se ha enrollado un hilo de molibdeno de 1,25 mm. de diámetro y 17 m de longitud con una separación entre espiras de 1,25 mm. Dicho hilo de molibdeno va recubierto de una fina capa de cemento refractario de alta alúmina (99% de pureza), con objeto de aislar las espiras entre si. El tubo que lleva la resistencia se haya rodeado a su vez por otro tubo de alúmina sinterizada de 65 mm. de diámetro interior, de tal modo que a través de ambos se puede hacer pasar una corriente de gas, del 90% de nitrógeno y 10% de hidrógeno, con objeto de evitar la oxidación del molibdeno. La corriente de gas se hace llegar por la parte superior del horno, a través de un tubo en T y sale por otro tubo en T situado al extremo opuesto del horno. Igualmente, ambos extremos de la resistencia salen por los mencionados tubos en T.

El espacio comprendido entre los dos tubos de alúmina, así como los orificios de salida de la resistencia de molibdeno,

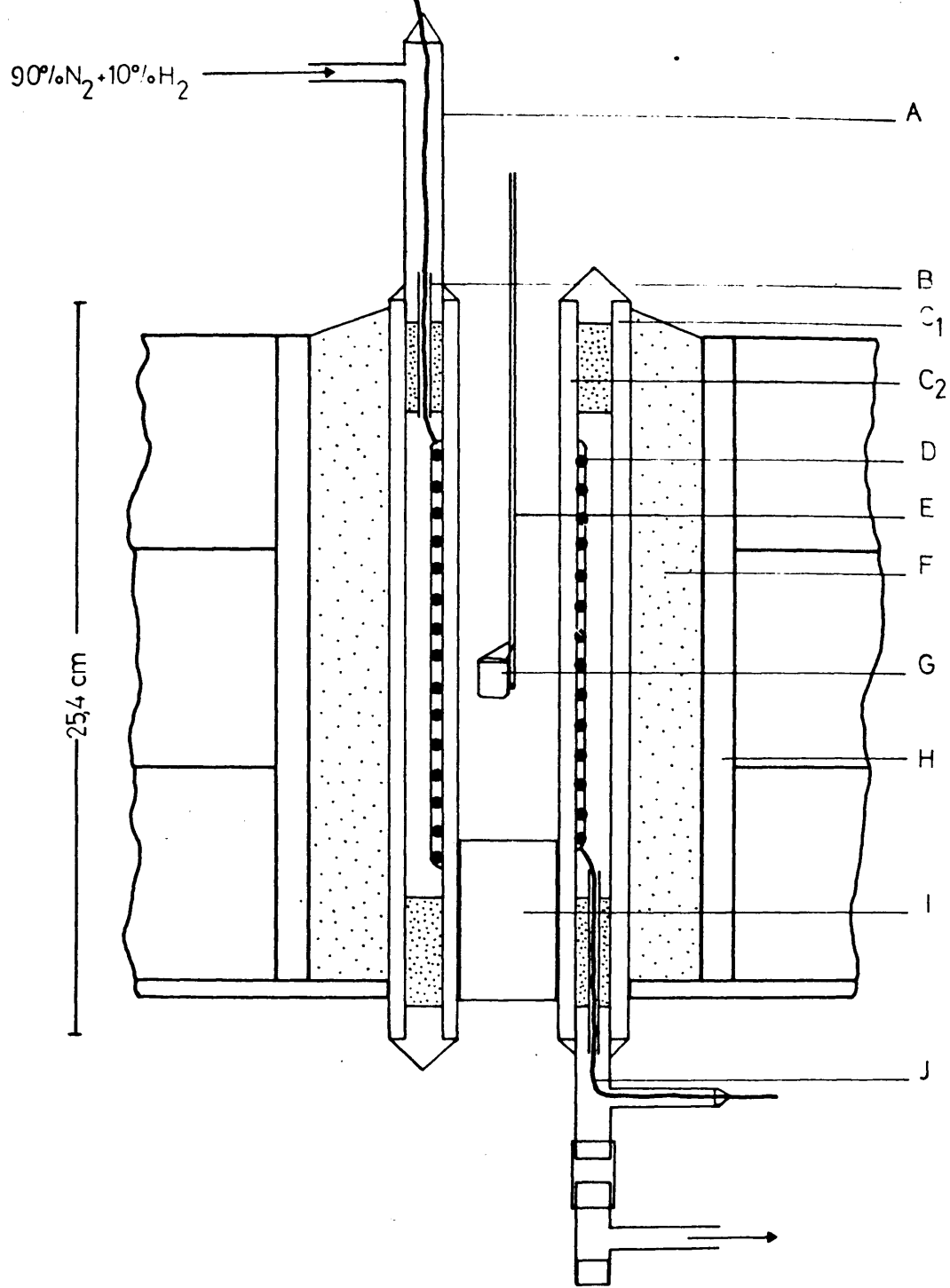


Fig. 6.-Esquema del horno de molibdeno.

En la figura.- (A) Tubo Pyrex en T; (B) Tubo de Al_2O_3 de 0,3 mm \varnothing ; (C_1) Tubo de Al_2O_3 de 65 mm \varnothing ; (C_2) Tubo de Al_2O_3 de 35 mm \varnothing ; (D) Resistencia de molibdeno recubierta por un cemento del 99,0% de Al_2O_3 ; (E) Termopar de Pt/Rh 6% - Pt/Rh 30%; (F) Polvo de Al_2O_3 ; (G) Capsula de Pt portadora de la muestra; (H) Mufla de mullita de 180 mm \varnothing_i ; (I) Tapón de refractario ligero; (J) Hilo de Molibdeno.

se cierran herméticamente con una mezcla de cemento refractario de alta alúmina y Autostic (cemento de baja temperatura, 1100°C , que permite un cierre impermeable a los gases)

El conjunto va rodeado de una mufla de mullita de 180 mm. de diámetro interior, y el espacio entre esta y el conjunto de los tubos de alúmina se rellena de polvo de alúmina finamente pulverizada y compactada, con objeto de conseguir el mayor aislamiento térmico posible. Por último, rodeando la mufla, se colocan una serie de refractarios aislantes de baja conductividad térmica.

Las características del horno se han calculado teniendo en cuenta, que la potencia necesaria por unidad de superficie de cámara para hornos de carga estática es del orden de 1 wat/cm^2 . Al mismo tiempo, con objeto de conseguir una larga duración de la vida del horno, se ha establecido una carga específica a 1.800°C para la resistencia de molibdeno utilizada, de $1,5 \text{ wat}/\text{cm}^2$. Con estas premisas las características calculadas del horno son:

Resistencia	: Molibdeno
Longitud del hilo	: 17 m.
Diámetro del hilo	: 1,25 mm.
Potencia máxima	: 2 KW
Intensidad máxima	: 40 A
Voltaje	: 18 a 80 V
Carga específica a 1.800°C	: $1,5 \text{ W}/\text{cm}^2$

Temperatura máxima de trabajo: 1.800°C

El termopar elegido para la medida de la temperatura ha sido el 6% Rh-Pt/30% Rh-Pt, el cual, a alta temperatura, tiene aproximadamente la misma f.e.m. que el termopar más convencional de Pt/18% Rh-Pt, con la ventaja de poder ser utilizado en continuo hasta 1.700°C por largos periodos de tiempo sin variación apreciable de su f.e.m., e intermitentemente hasta 1.800°C . Por otro lado, tiene la ventaja de no hacer necesaria la corrección de la temperatura en función de la temperatura de la soldadura fría ya que su f.e.m. hasta 100°C es prácticamente despreciable.

La medida de la temperatura en el horno se ha realizado con el mencionado termopar suspendido en el centro del mismo, de modo que las muestras, situadas en pequeños crisoles de platino o platino-rodio, se puedan colgar del termopar mediante hilos de platino o platino-rodio, manteniéndose en contacto con la punta del termopar y evitándose así gradientes de temperatura. El termopar se ha conectado a un regulador-registrador, el cual mediante un conmutador se puede conectar temporalmente a un potenciómetro con objeto de obtener una lectura de temperatura de mayor precisión ($\pm 1^{\circ}\text{C}$).

En la figura 7 se expone el esquema del circuito eléctrico y en la figura 8 se puede apreciar el conjunto de la instalación montada formada por el horno, regulador-registrador, potenciómetro y botella de gas con la mezcla 90% N_2 - 10% H_2

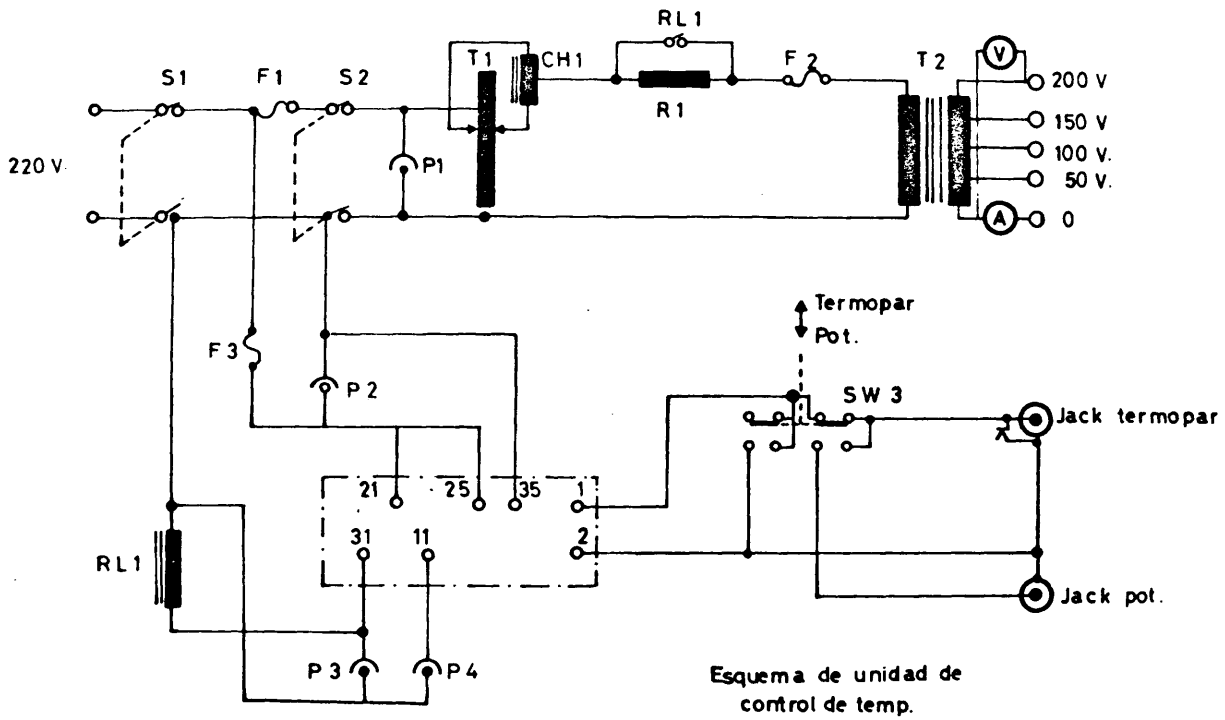


Fig: 7

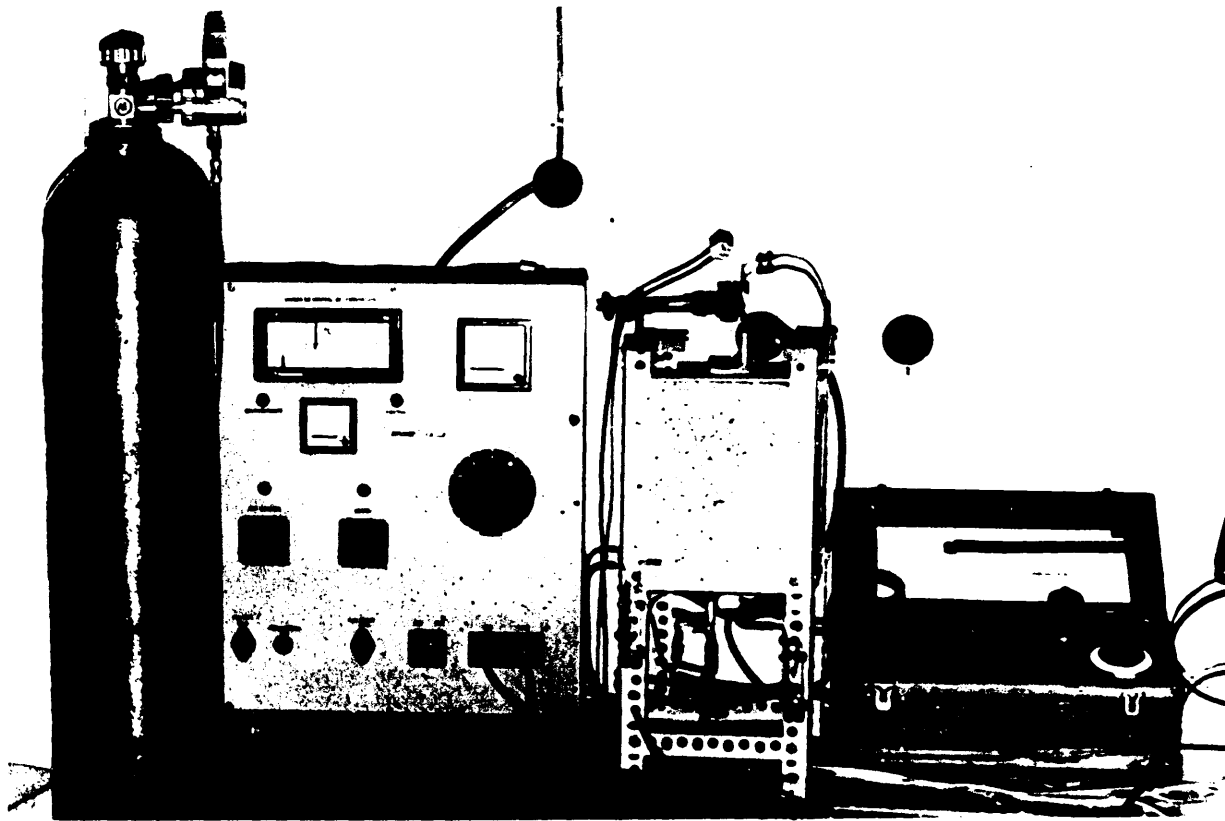


Figura 8.-Vista del conjunto de la instalación de tratamiento térmico formada por: horno de molibdeno, regulador-registrador, potenciómetro y botellas de gas con la mezcla 90% N₂-10% H₂.

V. 2. MATERIALES DE PARTIDA

Los productos utilizados para la realización del trabajo experimental se pueden dividir en dos grupos: (a) los utilizados en forma de óxidos y (b) los utilizados en forma de compuestos, tales como por ejemplo el titanato de circonio (ZT) o el circón (ZS).

La utilización de compuestos, en lugar de sus óxidos correspondientes, para la preparación de ciertas composiciones, esta basada en que así se pueden alcanzar más rápidamente los equilibrios, fundamentalmente en las zonas de subsolidus, evitando de este modo tratamientos térmicos de muy larga duración a altas temperaturas.

V. 2. 1. Sílice (SiO_2)

La sílice utilizada ha sido una arena de origen belga de alta pureza, la cual después de ser tratada repetidamente con ClH 1N presenta una riqueza en SiO_2 del 99,9%. Toda la sílice se encuentra en forma de alfa cuarzo tal como pusieron de manifiesto los difractogramas obtenidos.

V. 2. 2. Circona (ZrO_2)

Se ha utilizado una circonia de los laboratorios Koch-light del 99,98% de pureza exenta de hafnio. Todo el material pasa

por el tamiz de 35 μm y su identificación por difracción de rayos X puso de manifiesto que se trataba de la variedad monoclinica (baddeleyita).

V. 2. 3. Titania (TiO_2)

La titania de partida fué suministrada por la casa Merck con una pureza del 99,9%. Su identificación, mediante difracción de rayos X, indicó que se trataba de una mezcla de anataza y rutilo, por lo que el producto se calcinó a 1.400°C durante 4 horas para evitar posibles adsorciones de humedad. El producto así obtenido resultó estar constituido únicamente por rutilo.

V. 2. 4. Alúmina (Al_2O_3)

Se ha usado una alúmina Lynde de alta pureza 99,98% con un contenido en gamma alúmina inferior al 10%. El producto se ha calcinado, previamente a su utilización, a 1350°C durante 24 horas con objeto de evitar una posterior adsorción de humedad. El difractograma de rayos X puso de manifiesto que todo el producto estaba constituido por alta alúmina (corindón).

V. 2. 5. Compuestos de partida

Las cantidades estequiométricas de cada óxido, para la preparación de los distintos compuestos, se han pesado en una balanza con un error de $\pm 0,0005$ grs., y una vez homogeneizadas, en una mezcladora de turbula, se han prensado en forma de cilindros, en un troquel de acero de 2 cm. de diámetro interior, a la presión de 600 Kg/cm^2 . Una vez obtenidas las probetas, y antes de tratarlas térmicamente se limpió cuidadosamente su superficie con una cuchilla para evitar contaminaciones procedentes del troquel.

Las cocciones se han realizado en todos los casos, excepto en la síntesis de la mullita, en un horno de CSi muflando las probetas con un crisol de alúmina invertido y apoyando el conjunto sobre una hoja de platino con objeto de evitar contaminaciones.

V. 2. 5. 1. Circón (ZrSiO_4)

Se ha obtenido por reacción en estado sólido de las cantidades estequiométricas de SiO_2 y ZrO_2 . La síntesis se ha realizado, debido a la baja velocidad de reacción de estos óxidos, en diez ciclos de 2 horas cada uno a una temperatura de 1.500°C , con molienda a un tamaño de grano inferior a $35 \mu\text{m}$ tamizado, homogeneizado y prensado al final de cada ciclo.

El avance de la reacción fué seguido mediante difracción de rayos X, y el tratamiento térmico se continuo hasta que el difractograma presentó únicamente las líneas de difracción correspondientes al circón, según los espaciados dados para este compuesto por la ficha ASTM correspondiente.

V. 2. 5. 2. Titanato de circonio ($ZrTiO_4$)

La síntesis de este compuesto se ha realizado a partir de la mezcla estequiométrica de ZrO_2 y TiO_2 , mediante dos ciclos térmicos de 2 horas cada uno a $1.500^{\circ}C$, con molienda, - tamizado, homogeneizado y prensado como en el caso anterior. Después del segundo tratamiento térmico a $1.500^{\circ}C$ el enfriamiento se llevó a cabo lentamente hasta la temperatura ambiente. El difractograma obtenido confirmó la obtención de un producto bien cristalizado, cuyos espaciados corresponden a los dados en la literatura para la denominada forma de baja temperatura del $ZrTiO_4$ (51).

V. 2. 5. 3. Mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)

Se ha obtenido por reacción en estado sólido de las cantidades estequiométricas de alúmina y sílice. La síntesis se realizó mediante sucesivos ciclos de cocción de 10 horas hasta totalizar un total de 250 horas a la temperatura de

1.700°C, empleando para ello un horno de gas (propano-aire) con molienda, tamizado, homogeneizado y prensado al final de cada ciclo de cocción como en los casos anteriores.

Al final de las 250 horas, el compuesto sintetizado presentaba únicamente las líneas de difracción correspondientes a la mullita 3:2 según las fichas ASTM.

V. 2. 5. 4. Titanato de aluminio (Al_2TiO_5)

Se ha obtenido igualmente por reacción en estado sólido de las cantidades estequiométricas de alúmina y titania. La síntesis se ha realizado, como en los casos anteriores, en sucesivos ciclos de cocción de 2 horas cada uno, hasta un total de 12 horas a 1550°C, empleando el mismo procedimiento de molienda, tamizado, etc.. El difractograma del producto obtenido, al cabo de las 12 horas, presentaba únicamente las líneas correspondientes al titanato de aluminio según la ficha ASTM.

Todos los productos, así como los óxidos de partida, previamente a su utilización en la formulación de las composiciones, se han molido en un mortero de carburo de tungsteno, para evitar contaminaciones, hasta que el total del producto pasó por el tamiz de 35 μm .

VI.-T E C N I C A S Y M E T O D O S E X P E R I M E N T A L E

VI.-TECNICAS Y METODOS EXPERIMENTALES

El presente estudio del diagrama de fases $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ se ha realizado haciendo uso del método estático de "quenching" (congelación del equilibrio por enfriamiento brusco). En este método, como su nombre indica, una vez llevada la muestra, a la temperatura deseada, a las condiciones de equilibrio, la muestra se enfria bruscamente hasta la temperatura ambiente, mediante inmersión en un baño de agua, mercurio, aceite pesado o simplemente una corriente de aire frío. Su éxito depende de la conservación, a la temperatura ambiente, del conjunto de fases presentes en el equilibrio. Tiene al mismo tiempo la virtud de su simplicidad y directa interpretación.

El método, si bien es especialmente idoneo en el estudio de la superficie de liquidus de los sistemas de silicatos, debido a la elevada viscosidad y escasa tendencia a la devitrificación de los vidrios altos en sílice, encuentra igualmente aplicación en el estudio de la mayoría de los sistemas

de óxidos.

La mayor parte de las técnicas utilizadas, en la aplicación del método expuesto, han sido desarrolladas y perfeccionadas durante los últimos años en el Departamento de Cerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio del C.S.I.C.

Así, muestras perfectamente homogeneizadas, y de composición conocida, han sido calcinadas a temperaturas previamente seleccionadas, en un horno de molibdeno (fig. 6 a8) durante tiempos variables. En todas ellas se ha congelado el equilibrio mediante enfriamiento brusco en una corriente de aire frío, para de este modo poder estudiar, posteriormente, su constitución mediante microscopía de luz reflejada. Las muestras enfriadas bruscamente, muestran al examen microscópico, después de preparadas convenientemente, microestructuras características, las cuales son, en general, fácilmente identificables, distinguiéndose perfectamente las distintas fases cristalinas y la fase vítrea (líquido a la temperatura del ensayo). Cuando la identificación fué dudosa o se consideró necesario, las muestras fueron estudiadas por difracción de rayos X o microsonda electrónica.

VI. 1. PREPARACION Y CALCINACION DE LAS MUESTRAS

La primera etapa en la investigación de un diagrama de equilibrio, cualquiera que sea el método o técnica a emplear,

es la preparación estequiométrica de los materiales y su homogeneización.

En el presente trabajo, las composiciones elegidas se han preparado por pesada, en una balanza con un error menor que 0,5 mg., de las cantidades necesarias de los diferentes óxidos, o en su caso compuestos de partida.

Dichas composiciones se han homogeneizado, en la mayoría de los casos, por vía húmeda con acetona, agitando continuamente hasta evaporación total de la acetona. Cuando la cantidad de muestra a preparar fué apreciable, la homogeneización se llevó a cabo por vía seca, empleando una mezcladora de túrbula, y en tiempos que han variado, en función de la cantidad de muestra, desde 1 a 4 horas.

Una vez homogeneizadas las composiciones y previamente a su tratamiento térmico, se han prensado, en forma de pequeñas pastillas, en un troquel de acero especial de 0,5 mm. de diámetro, a una presión de 650 Kg/cm^2 , con objeto de asegurar el más íntimo contacto entre las partículas.

Las muestras, así preparadas, se han introducido en pequeños crisoles de platino, realizados con chapa del mismo metal de 0,03 mm. de espesor, y se han colocado en el interior del horno, en la zona de homogeneidad de temperatura, junto a la punta del termopar, al cual quedaban sujetas mediante hilos de platino o platino-rodio.

Los tratamientos térmicos a las temperaturas elegidas, han oscilado según los casos, como se verá más adelante, desde 1 a 100 horas, dependiendo de la facilidad de conseguir el equilibrio.

El criterio que se ha seguido para considerar que el equilibrio se había alcanzado en un experimento particular, ha estado basado, fundamentalmente, en la observación microscópica de las muestras, las cuales, en el equilibrio, deben mostrar una distribución uniforme de las fases en toda la superficie de la muestra, así como la ausencia de cristales corroidos. Cuando este criterio no se ha cumplido, las muestras se han vuelto a moler, homogeneizar, y prensar y se han vuelto a tratar termicamente, hasta que el equilibrio se ha considerado alcanzado.

Todos los tratamientos térmicos de larga duración (por encima de 2 horas) se han realizado en periodos intermitentes de 2 horas de calentamiento, al cabo de los cuales las muestras se han sacado del horno, se han molido, homogeneizado y prensado nuevamente, y se han vuelto a situar a la temperatura deseada para proseguir el tratamiento térmico. Este proceder se ha seguido teniendo en cuenta que, si bien un tratamiento prolongado ayuda a la consecución del equilibrio, este criterio no es totalmente fiable ya que es común la existencia de equilibrios metastables durante largos periodos de tiempo, por lo que es preferible congelar el equilibrio, re-

tirar la muestra del horno, molerla, homogeneizarla, prensarla de nuevo y someterla a un nuevo tratamiento térmico y así sucesivamente hasta que se ha considerado que el equilibrio había sido alcanzado.

En algunas composiciones, sobre todo en las zonas próximas al subsolidus, la comprobación del estado de equilibrio se ha realizado, adicionalmente, operando en dos sentidos. Es decir, suponiendo que una muestra está constituida por una fase cristalina y un líquido. Cuando se congela el equilibrio, para comprobar que esta es la constitución de equilibrio, se ha preparado una muestra tratandola a una temperatura por encima de la superficie de líquidus y una segunda muestra, de la misma composición, a una temperatura de la zona de subsolidus. Ambas muestras, cuando se equilibran a la temperatura deseada del experimento, deben de dar idéntica composición de fases en el equilibrio.

En los estudios de los diagramas de equilibrio de sistemas de óxidos en los cuales tienen lugar cambios en los estados de oxidación, es necesario un cuidadoso control de la presión parcial de la fase gaseosa, en particular del oxígeno. Al considerar las presiones parciales de las fases gaseosas no se puede aplicar la regla de las fases para sistemas condensados, ya que al variar la presión se introduce un nuevo grado de libertad en el sistema.

En el caso particular del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, como

el TiO_2 pierde oxígeno a altas temperaturas, para paliar lo expuesto todo el trabajo se ha realizado en aire, y los diagramas contruidos deben considerarse como secciones del sistema completo a la presión parcial del oxígeno en aire a 1 atmósfera, expresandose las composiciones en función de sus óxidos estables a temperatura ambiente. Este método de representación es totalmente riguroso desde el punto de vista de la regla de las fases (54).

VI. 2. PREPARACION Y ESTUDIO DE LAS MUESTRAS POR MICROSCOPIA DE LUZ REFLEJADA

El estudio e identificación de las fases presentes en el equilibrio se ha realizado, fundamentalmente, por microscopía de luz reflejada sobre probetas pulidas de las muestras en estudio. Para ello las muestras o fracciones de las mismas, una vez enfriadas bruscamente a la temperatura ambiente, se han montado en una resina epoxy de fraguado a temperatura ambiente, (Araldyte), la cual no presenta prácticamente retracción y adquiere una dureza apropiada que permite el pulido sin presentar problema alguno. Cuando la muestra a estudiar se presentaba friable, debido fundamentalmente a un bajo contenido de fase vítrea (líquido a la temperatura del ensayo), el montaje en la resina se ha realizado bajo vacío con objeto de impregnar perfectamente los poros y evitar así el desprendi-

miento de material durante el pólido, lo que alteraría la microestructura original de la muestra. Una vez endurecida la probeta, el pulido se llevó a cabo normalmente en tres etapas:

- (a) Desbastado: En disco de diamante con un tamaño de grano de 88 μm utilizando como lubricante agua. El desbastado fino se realizó en diferentes tipos de papel de carburo de silicio, normalmente de tamaño de grano 30 y 15 μm , por periodos de 2 a 3 minutos y empleando una elevada presión. El agente lubricante fue igualmente agua.
- (b) Pulido: Se llevó a cabo con pasta de diamante de 6, 3 y 1 μm sobre paño de nylon, empleando una elevada presión. El tiempo total de pulido no sobrepasó los 5 minutos, empleando como lubricante una mezcla de gasolina y alcohol.
- (c) Pulido final: Esta etapa varió según la muestra a estudiar y las fases presentes, empleándose según los casos una suspensión en agua de α -alúmina o de óxido de cerio, ambos de 0,3 μm de tamaño de partícula. En ambos casos el pulido se realizó sobre un paño de seda, empleando una presión muy suave. Los tiempos de pulido en esta etapa variaron considerablemente dependiendo de las características deseables de relieve a obtener en las diferentes fases.

El estudio de las muestras, así preparadas, se ha realiza-

do en un Fotomicroscopio II Zeiss con cámara automática incorporada.

Para la identificación de las diferentes fases se han utilizado las diferencias de dureza, forma, reflectividad y color, pleocroismo, anisotropía, etc..., y en algunos casos, como se expondrá más adelante, se ha tenido que recurrir al ataque químico con soluciones apropiadas.

El aspecto de las fases cristalinas fué, normalmente, bastante diferente. Así la circonita se presentó siempre en forma de cristales redondeados de color blanco con una reflectividad muy elevada (figs. 9, 10), mientras que cuando apareció como consecuencia de una devitrificación lo hizo en forma de dendritas también de reflectividad elevada y color blanco.

La alúmina se presentó en forma de grandes cristales hexagonales con los vértices, normalmente, redondeados de un color sepia, con baja reflectividad y fuerte relieve. (figs. 9 y 10)

La mullita (Al_2O_3) se presentó en forma de grandes agujas prismáticas entrecruzadas de color gris, y normalmente inmersa en la fase vítrea, si bien con una dureza algo más elevada que esta (fig. 10).

El circon (ZS) aparece en forma de cristales angulares de color gris claro y contornos hexagonales o rómbicos (fig. 11)

El titanato de circonio (ZT) se presenta en forma de cris-

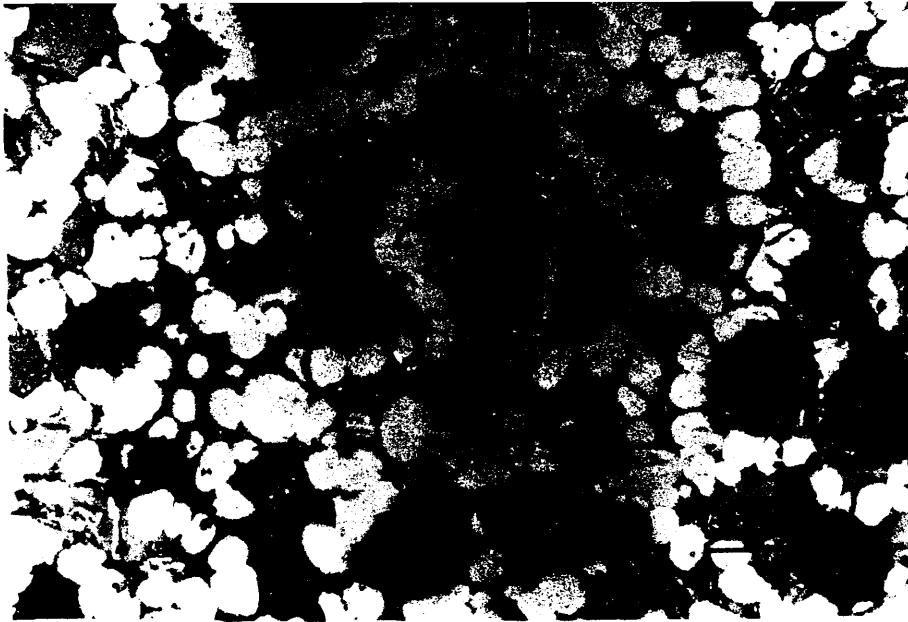


Fig. 9.-Microestructura de la composición M₅₀ (60% ErC₂: 24,2% Al₂O₃: 0,2% TiO₂: 5,6% SiO₂) enfriada bruscamente hasta temperatura ambiente desde 1700°C. En ella se pueden apreciar cristales de alúmina (A) y circonia (Z), y una fase vítrea con dendritas de E, A y AT. Las zonas negras son poros.

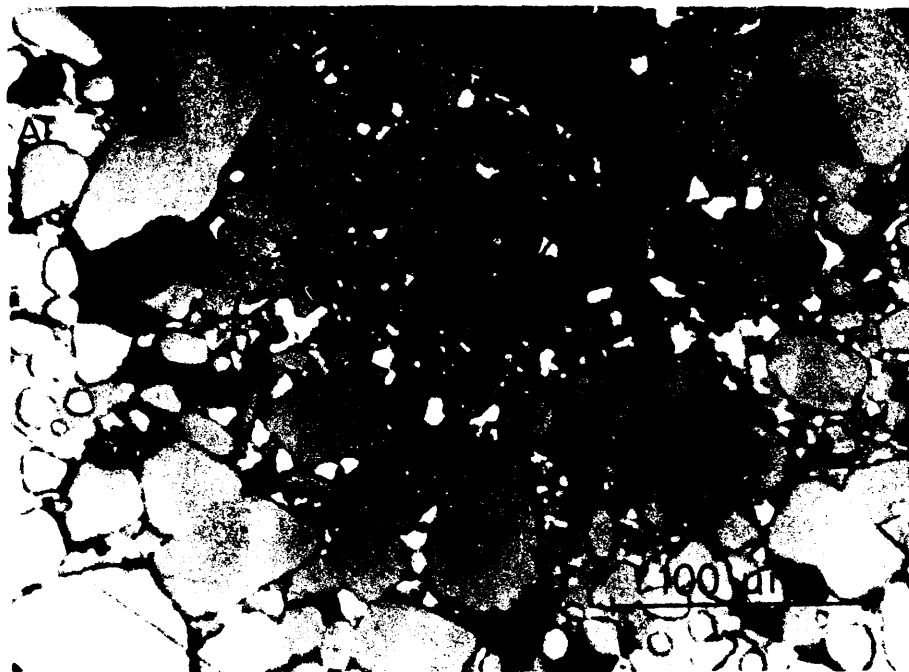
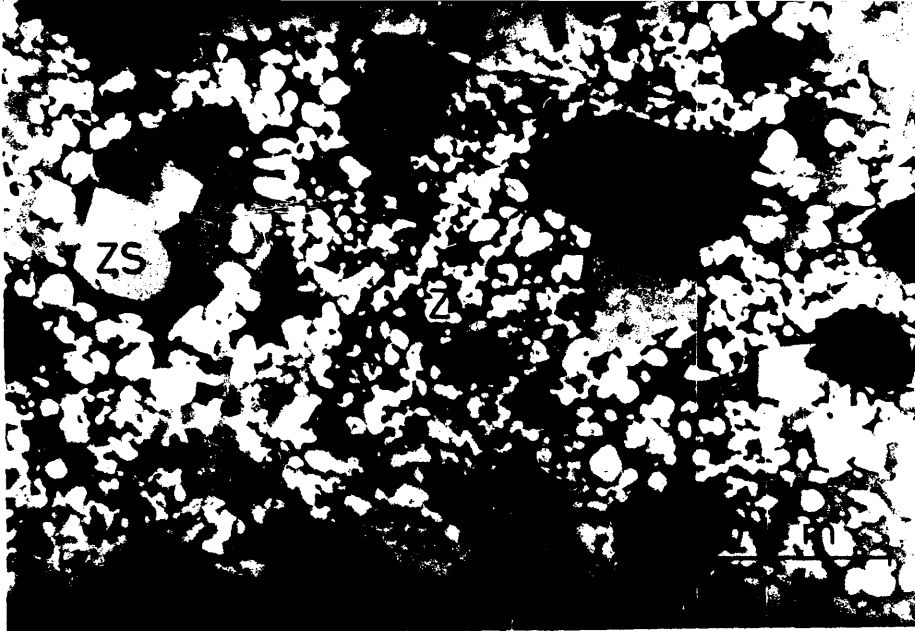


Fig.10.-Composición C₂ (80,0% Al₂O₃: 5,2% TiO₂: 5,0% SiO₂: 0,8% ErC₂) microestructura obtenida por enfriamiento brusco desde la temperatura de 1610°C, en la que se aprecian cristales de alúmina (A), circonia (Z), mullita (M) y titanato de aluminio (AT) junto con una fase vítrea (líquido a la temperatura del ensayo). Las zonas negras son poros.



ig.11.-Microestructura de la composición M_{86} ($60\%ZrO_2$: $9,6\%Al_2O_3$: $16,6\%TiO_2$: $14,4\%SiO_2$) obtenida por enfriamiento brusco hasta la temperatura ambiente de la muestra tratada durante 18 horas a $1540^{\circ}C$. Se pueden apreciar cristales de circona (Z), circón (ZS) y mullita (M) junto con una fase vítrea. Las zonas negras son poros.



ig.12.-Microestructura de la composición M_7 ($60,0\%ZrO_2$: $10,4\%Al_2O_3$: $21,6\%TiO_2$: $8,0\%SiO_2$) obtenida por enfriamiento brusco hasta la temperatura ambiente de la muestra tratada durante 7 horas a $1570^{\circ}C$, en la que aparecen como fases cristalinas estables: circona (Z), titanato de circonio (TT) y mullita (M) junto con un vidrio. Las zonas negras son poros.

tales redondeados de color blanco, muy similares a los de circonita, pero con menor dureza (fig. 12). En aquellos casos en los que se presentó la duda, para su diferenciación de la circonita, se recurrió a un sobrepulido con alúmina.

El titanato de aluminio (AT) apareció siempre en forma de cristales prismáticos de color blanco de muy baja reflectividad y generalmente con abundantes grietas (fig. 13).

El óxido de titanio (T) se presentó siempre en forma de cristales redondeados de un color blanco intenso y gran reflectividad, pero con un menor relieve que la circonita (fig. 13).

La cristobalita (SiO_2) crece inmersa en la fase vítrea en forma de cristales redondeados de color gris oscuro y de una dureza análoga a la de la fase vítrea, por lo que fue necesario, para su identificación, recurrir al ataque de las muestras con vapores de una solución de HF al 10% (fig. 14).

La fase vítrea (líquido a la temperatura del ensayo) se identificó siempre fácilmente, presentando una dureza muy inferior a las de las diversas fases cristalinas. En algunos casos apareció con devitrificaciones, en forma de dendritas de algunas de las fases en estudio.

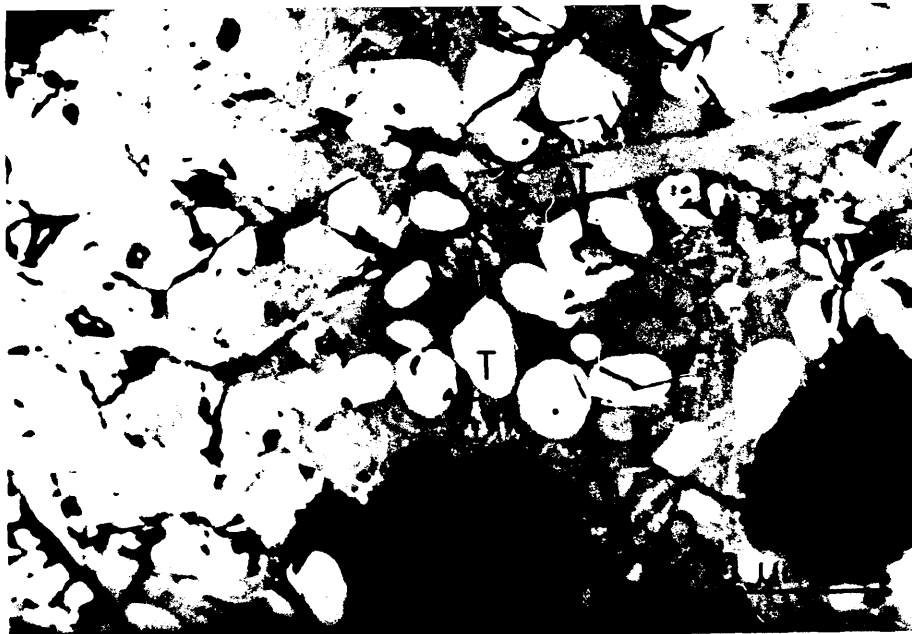


Fig.13.-Microestructura de la composición S_6 ($6,7\%ZrO_2$: $21,6\%SiO_2$: $21,6\%Al_2O_3$: $50\%TiO_2$) obtenida por enfriamiento brusco hasta la temperatura ambiente de la muestra tratada durante 2 horas a $1590^\circ C$. Se pueden apreciar cristales de rutilo (T) y titanato de aluminio (AT) junto con una fase vítrea y devitrificaciones de T y AT. Las zonas negras son poros y grietas.

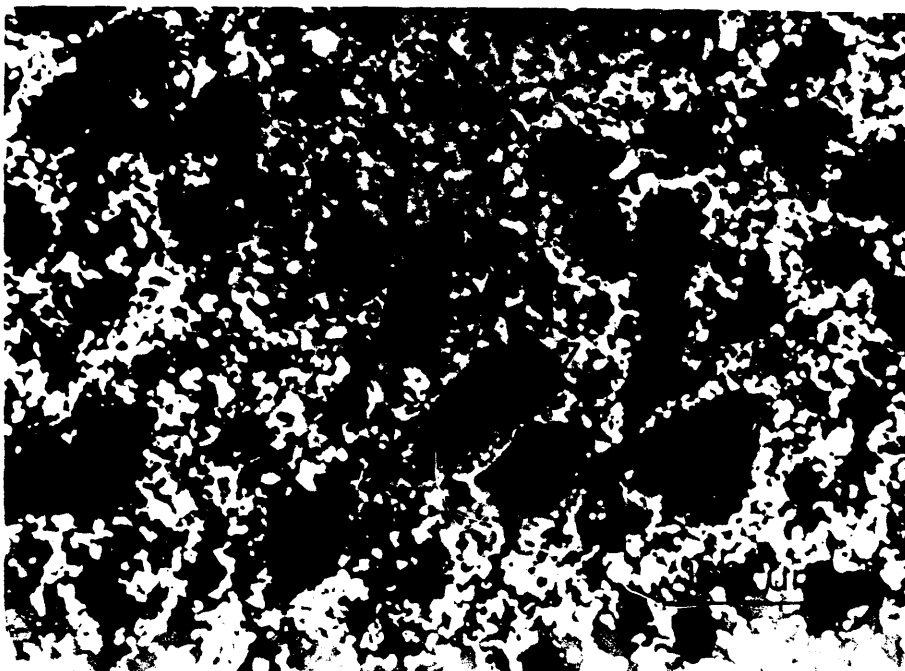


Fig.14.-Microestructura de la composición M_{88} ($60,0\%ZrO_2$: $0,8\%Al_2O_3$: $6,8\%TiO_2$: $32,4\%SiO_2$) obtenida por enfriamiento brusco de la muestra desde $1600^\circ C$ hasta la temperatura ambiente. Se puede apreciar la presencia de cristales de cristobalita (S) y circón (ZS) junto con un vidrio (líquido a la temperatura del ensayo). Las zonas negras son poros.

VI. 3. ESTUDIO POR DIFRACCION DE RAYOS X

En aquellos casos en que la identificación por microscopía fué dudosa, se recurrió al estudio de las muestras por difracción de rayos X mediante la técnica de polvo de Debye-Scherrer. Para ello se utilizó un difractómetro Philips modelo PW-1140 empleándose la radiación K_{α} del cobre ($\lambda = 1.54051$) y filtro de níquel.

Las condiciones de trabajo, en todos los casos fueron:

Intensidad:	20 mA
Voltaje:	40 KV
Cte. de tiempo:	1 seg.
Ranura de divergencia:	1°
Ranura de dispersión:	0,2°
Ranura de recepción:	1°
Velocidad de exploración:	2°/min.
Velocidad de papel:	20 mm/min.

VI. 4. ANALISIS POR MICROSONDA ELECTRONICA

La identificación de ciertas fases cristalinas, y la determinación de las distintas soluciones sólidas de titanio en circona y mullita, se ha llevado a cabo mediante análisis puntual con una microsonda electrónica tipo Cameca.

La microsonda electrónica nos permite calcular el porcentaje de un elemento A en una fase, midiendo la intensi-

dad de la radiación de una raya espectral del elemento a determinar sobre la muestra problema y la intensidad de la misma raya, para el mismo elemento, en una sustancia patrón adecuada, midiéndose ambas en las mismas condiciones. La concentración del elemento A viene dada así, en primera aproximación, por la expresión:

$$C_A = \frac{I_A}{(I_A)_0} \quad / 1 /$$

Si bien la microsonda proporciona concentración de elementos, se deduce fácilmente que la expresión anterior es igualmente utilizable para determinar la concentración de sus óxidos.

Si el patrón utilizado no es un compuesto puro, pero se conoce con exactitud la concentración del elemento a determinar en él, la expresión a utilizar se transforma en:

$$C_A = \frac{I_A \cdot (C_A)_0}{(I_A)_0 \cdot f_A} \quad / 2 /$$

donde:

C_A = Concentración de A en la muestra problema

I_A = Intensidad de la radiación de A en la muestra problema

$(C_A)_0$ = Concentración de A en el patrón

$(I_A)_0$ = Intensidad de la radiación A en el patrón

f_A = Factor de corrección característico de cada patrón

Ahora bien, para la obtención de resultados de mayor precisión es necesario aplicar una serie de correcciones para evitar los errores introducidos por:

a) El efecto de absorción de la radiación X por los restantes elementos de la matriz de la muestra.

b) El efecto debido a la retrodispersión de electrones, el cual es función del número atómico del elemento en estudio, y

c) El efecto de fluorescencia, por el cual la intensidad de un elemento puede ser reforzada al ser este excitado por las rayas características de otros elementos presentes en la matriz.

Este último efecto, en el caso particular de la microsonda utilizada es poco importante, debido al pequeño ángulo de emergencia de los rayos X, incluso en las sustancias con estructuras más complejas como en la mullita.

Teniendo en cuenta los efectos anteriormente expuestos, los valores obtenidos por medio de las expresiones /1/ ó /2/ se han corregido en el presente caso utilizando el método de Bence-Albee (55) para óxidos y silicatos.

Las muestras, para su estudio, se han preparado tal como se describe en el apartado IV. 2, pero sustituyendo el pulido final con la suspensión de α -alúmina u óxido de cerio, por un pulido con diamante de 0,1 μm . Una vez así preparadas se han recubierto con una fina capa de carbón de 200 Å por depo

sición en alto vacío, con el fin de hacer conductora la superficie y evitar cargas residuales.

En el análisis de las diferentes muestras se han utilizado las siguientes condiciones

Tensión de aceleración: 15 Kvolts.

Corriente de absorción: 1.10^{-8} amp.

Las rayas espectrales cuya intensidad de radiación se registró fueron la L_{α} de circonio y K_{α} de los siguientes elementos: silicio, aluminio y titanio. Como patrones se han utilizado: circona, corindón, anatasa, cuarzo y distena.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

VII.- SISTEMA ZrO₂-SiO₂-TiO₂

VII. SISTEMA $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$

Si bien este sistema ha merecido la atención de numerosos investigadores, como se expuso en el apartado IV.4, esta atención ha sido muy parcial, es decir dedicada al estudio de una zona o aspecto particular del sistema. Hay no obstante, hoy en día, suficientes datos dispersos en la bibliografía que recopilados y analizados convenientemente pueden proporcionar la base experimental necesaria, junto con algunos pocos datos experimentales adicionales, para establecer las relaciones de equilibrio de fases en el sistema $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$.

En la figura 5 se representó la proyección de la superficie de liquidus de dicho sistema propuesta por McTaggart y Andrews (49) y sobre la cual se hacía observar que no aparecía, ni en tentativa, el campo primario de cristalización del circón, el cual debe de existir dentro del sistema ternario, y como consecuencia quedaban sin establecer las relaciones de compatibilidad en estado sólido.

Igualmente se exponía en el apartado IV.4 que, recientemente-

te Sugai y col. (52, 53) han estudiado el sistema binario circón-titania entre 1050° y 1700°C , y que de un análisis crítico de los resultados obtenidos por estos investigadores sobre la sección mencionada, así como teniendo en cuenta los trabajos citados de Sowman y Andrews (48) y Coughnour y col. (51), aquellos de Mizuno y col. (56), Butterman y Foster (36) y De Vries y col. (57) sobre los sistemas binarios $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (fig. 15) $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (fig. 16) y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (fig. 17) respectivamente, se podían establecer las relaciones de fases en el sistema $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$.

En la tabla VII se han recopilado los resultados experimentales más significativos obtenidos por Sugai y col., sobre la sección circón-titania.

Así del estudio, fundamentalmente, de la composición 70% circón - 30% de titania se desprende que, las compatibilidades en estado sólido, justamente por debajo de la formación de líquido, son las correspondientes a titanato de circonio-sílice y titanato de circonio-circón, y que estas compatibilidades cambian por debajo de 1450°C en el sentido de ser compatibles el circón y la titania.

Con objeto de comprobar este punto se ha preparado la composición correspondiente a la relación molar $\text{ZrTiO}_4/\text{SiO}_2 = 1$, la cual se ha tratado a las temperaturas de 1400° , 1450° y 1490°C , obteniéndose los resultados expuestos en la tabla VIII, los cuales confirman los obtenidos por Sugai y col. Por otro

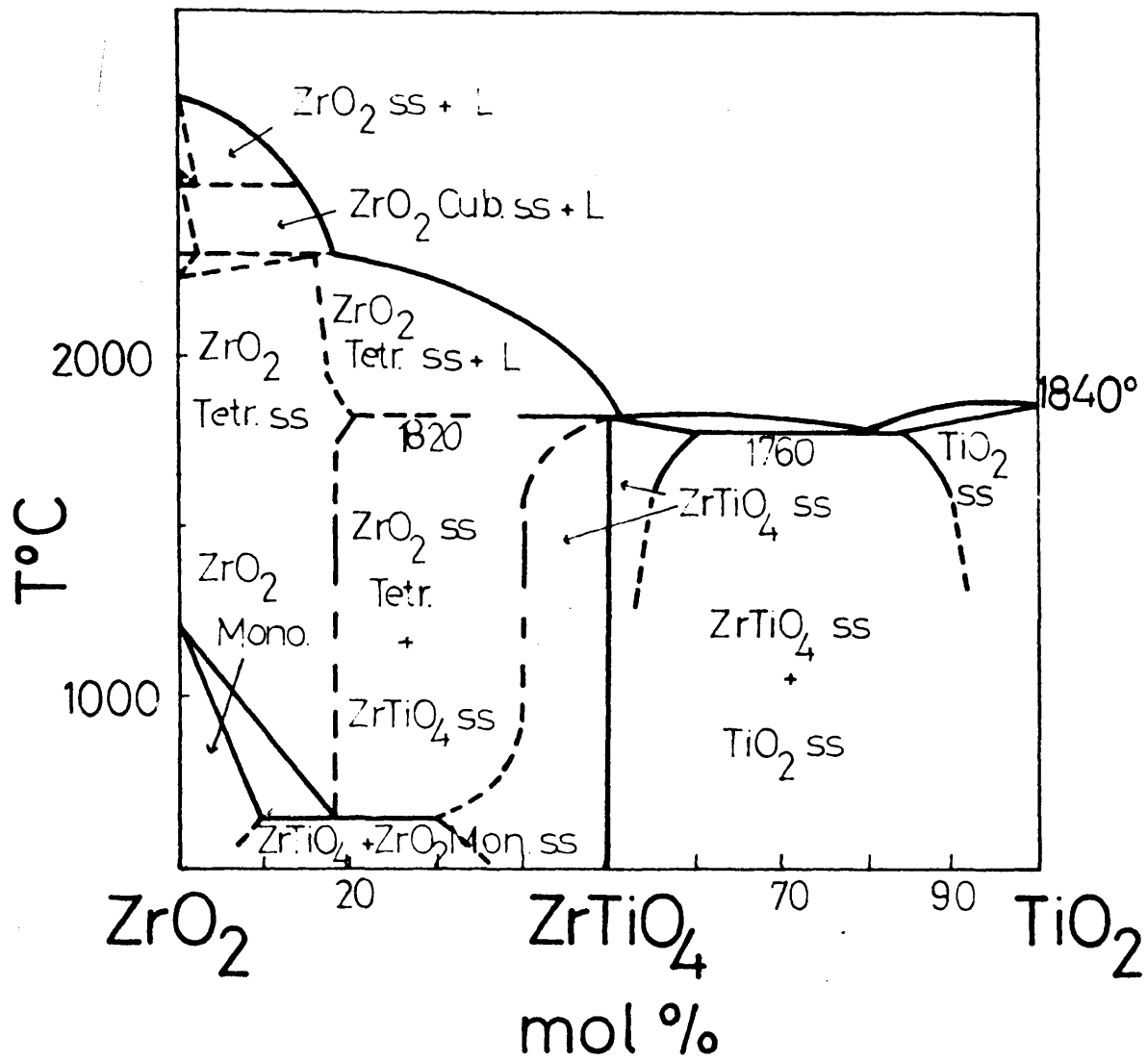


Fig. 15.-Sistema ZrO_2 - TiO_2 (56)

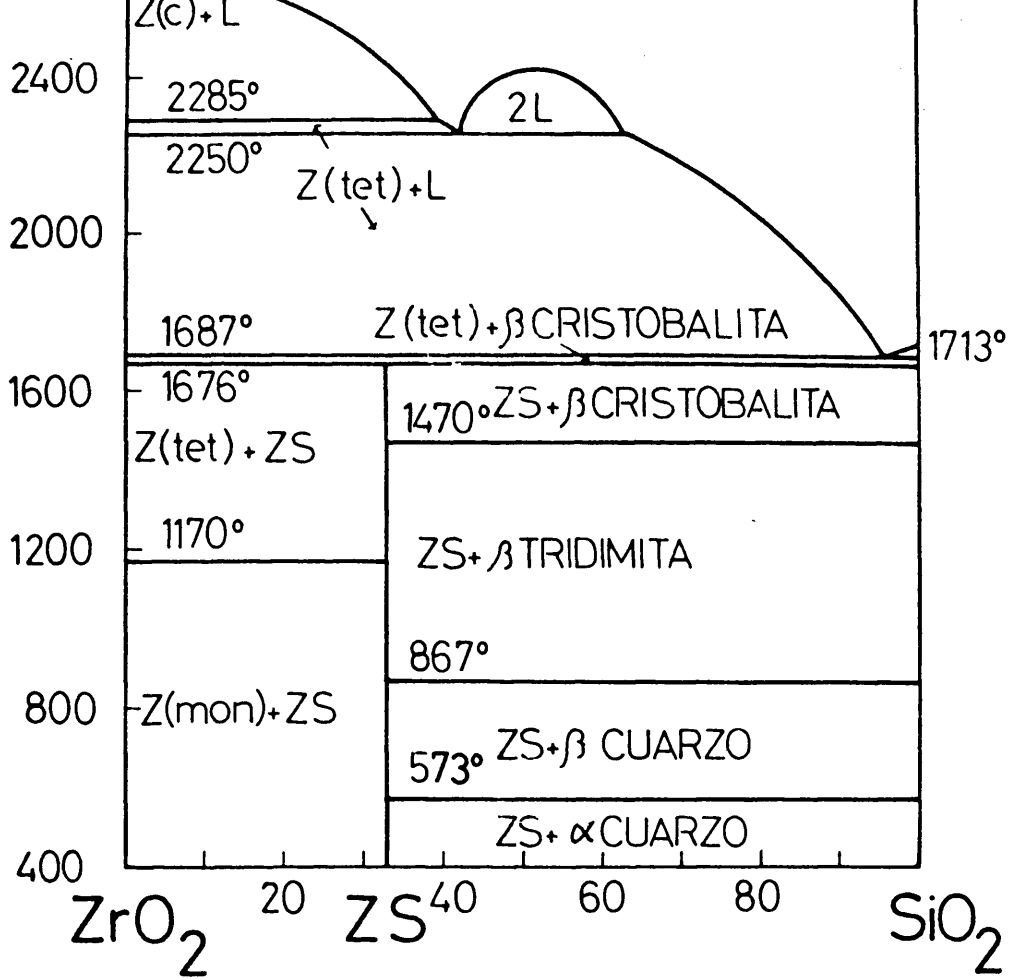


Fig. 16.-Sistema ZrO_2 - SiO_2 (36)

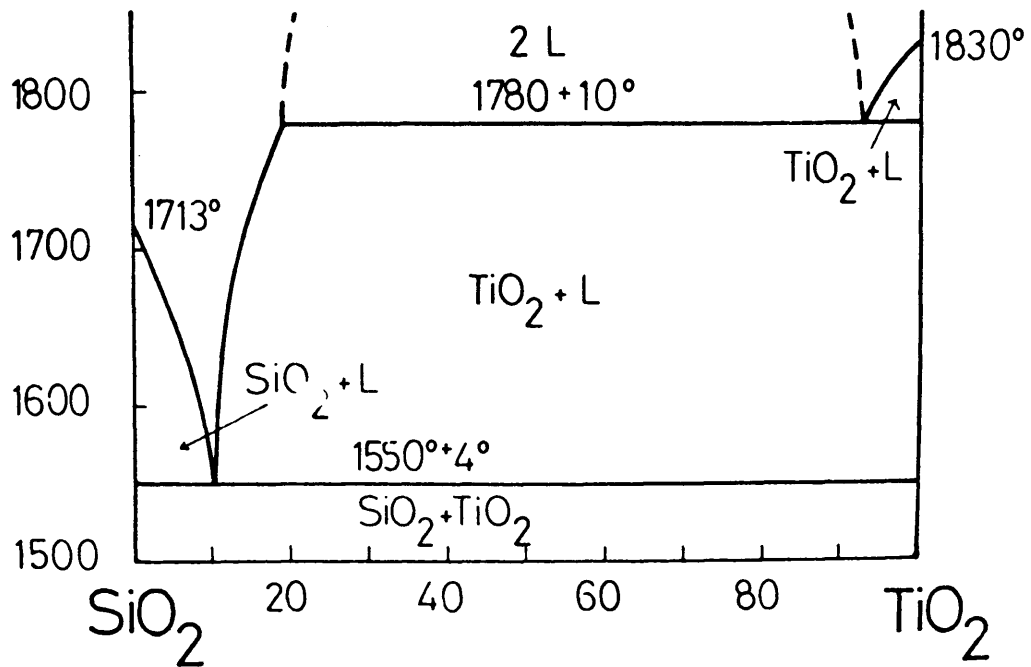


Fig. 17.-Sistema SiO_2 - TiO_2 (57)

T A B L A VII

Fases presentes en mezclas de $ZrSiO_4$ - TiO_2 a temperaturas entre 1.500° y $1.700^\circ C$, según Sugai y col. (52, 53)

Composición (% en peso)		T($^\circ C$)	t(hrs)	Fases presentes
ZrSiO ₄	TiO ₂			
98	2	1.550	120	ZS+Z+L
		1.560	168	ZS+Z+L
		1.570	120	ZS+Z+L
		1.600	72	ZS+Z+L
		1.670	72	ZS+Z+L
90	10	1.500	120	ZS+ZT _{ss} +S
		1.550	120	ZS+ZT _{ss} +L
		1.560	120	ZS+ZT _{ss} +L
		1.570	192	ZS+Z+ZT _{ss} +L
		1.580	216	ZS+Z+ZT _{ss} +L
		1.585	120	ZS+Z+L
		1.600	120	ZS+Z+L
		1.610	120	Z+L
88	12	1.550	120	ZS+ZT _{ss} +L
		1.570	192	ZS+Z+ZT _{ss} +L
		1.580	216	ZS+Z+ZT _{ss} +L
		1.600	120	Z+ZT _{ss} +L
		1.610	120	Z+ZT _{ss} +L
		1.630	72	Z+L
80,0	20,0	1.500	120	ZS+ZT _{ss} +S
		1.540	120	ZS+ZT _{ss} +S
		1.550	120	ZS+ZT _{ss} +L
		1.570	168	ZS+ZT _{ss} +L
72,5	27,5	1.550	216	ZS+ZT _{ss} +L
		1.570	120	ZT _{ss} +L
		1.600	120	ZT _{ss} +L
70	30,0	1.450	120	ZS+T _{ss} +S
		1.460	240	ZS+ZT _{ss} +S
		1.470	240	ZS+ZT _{ss} +S

T A B L A VII (Continuación)

Composición (% en peso)		T(°C)	t(hrs)	Fases presentes
ZrSiO ₄	TiO ₂			
70	30,0	1.500	120	ZS+ZT _{ss} +S
		1.550	192	ZT _{ss} +L
		1.700	120	ZT _{ss} +L
67,5	32,5	1.500	168	ZS+ZT _{ss} +S
		1.550	192	ZT _{ss} +L
		1.600	120	ZT _{ss} +L
65,0	35,0	1.500	216	ZS+ZT _{ss} +S
		1.550	192	ZT _{ss} +L
		1.600	120	ZT _{ss} +L
62,5	37,5	1.500	192	ZT _{ss} +S
		1.550	120	ZT _{ss} +L
		1.600	144	ZT _{ss} +L
20,0	80,0	1.500	120	T _{ss} +S
		1.540	120	T _{ss} +S
		1.550	120	T _{ss} +L
10,0	90,0	1.400	288	T _{ss} +S
		1.450	120	T _{ss} +S
		1.500	120	T _{ss} +S
		1.600	120	T _{ss} +L

ZS = ZrSiO₄; Z = ZrO₂; ZT_{ss} = ZrTiO₄ solución sólida; T_{ss} = TiO₂ solución sólida; S = SiO₂ (cristobalita); L = líquido.

T A B L A VIII

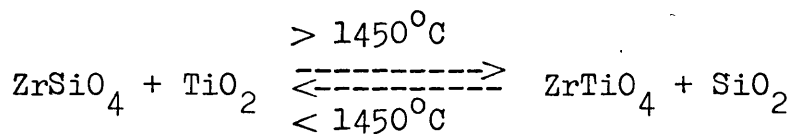
Fases presentes en una composición a base de $ZrTiO_4$ y SiO_2
a temperaturas entre 1400° y $1500^\circ C$

Composición (% en peso)		Temperatura ($^\circ C$)	Tiempo (hrs)	Fases presentes
$ZrTiO_4$	SiO_2			
77,17	22,83	1400	100	ZS + T + S
		1450	69	ZS + T + S
		1490	40	ZS + ZT + S

T A B L A IX

Composición (% en peso)		Temperatura ($^\circ C$)	Tiempo (hrs)	Fases presentes
$ZrO_2/SiO_2=30/70$	TiO_2			
89	11	1700	2	$ZrO_2 + L$
87	13	1600	6	ZT + L
82	18	1600	6	ZT + L
79	21	1600	6	T + L

lado los resultados obtenidos, tanto por debajo de 1450°C como por encima de esta temperatura, sugieren la existencia de una extensa solución sólida de circona en titania y de esta en el titanato de circonio, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por Coughanour y col. (51) y Mizuno y col. (56) sobre el sistema circona-titania, ya que de no ser así, debido a que la relación molar $ZrTiO_4/SiO_2 = 1$ corresponde a la reacción



se hubieran obtenido en el estado sólido, tanto por debajo como por encima de 1450°C, únicamente dos fases sólidas como correspondería a verdaderos sistemas binarios, y no tres fases sólidas, lo que pone de manifiesto que dicha composición cae dentro (según la temperatura) de los triangulos de compatibilidad TiO_2 s.s. + $ZrSiO_4$ + SiO_2 (temperatura < 1450°C) ó $ZrTiO_4$ s.s. + $ZrSiO_4$ + SiO_2 (temperatura > 1450°C).

Como consecuencia de los resultados expuestos se han construido las figuras 18 y 19 donde se representan las compatibilidades en estado sólido a 1400° y 1500°C respectivamente. Los límites de las diferentes soluciones sólidas se han establecido teniendo en cuenta los resultados expuestos en la tabla VII para las composiciones comprendidas entre: circón 65-62,5%, titania 35-37,5% y circón < 25%, titania > 75% a 1500°C respectivamente y para las composiciones: circón < 20%, titania > 80% a 1400°C, así como igualmente se han

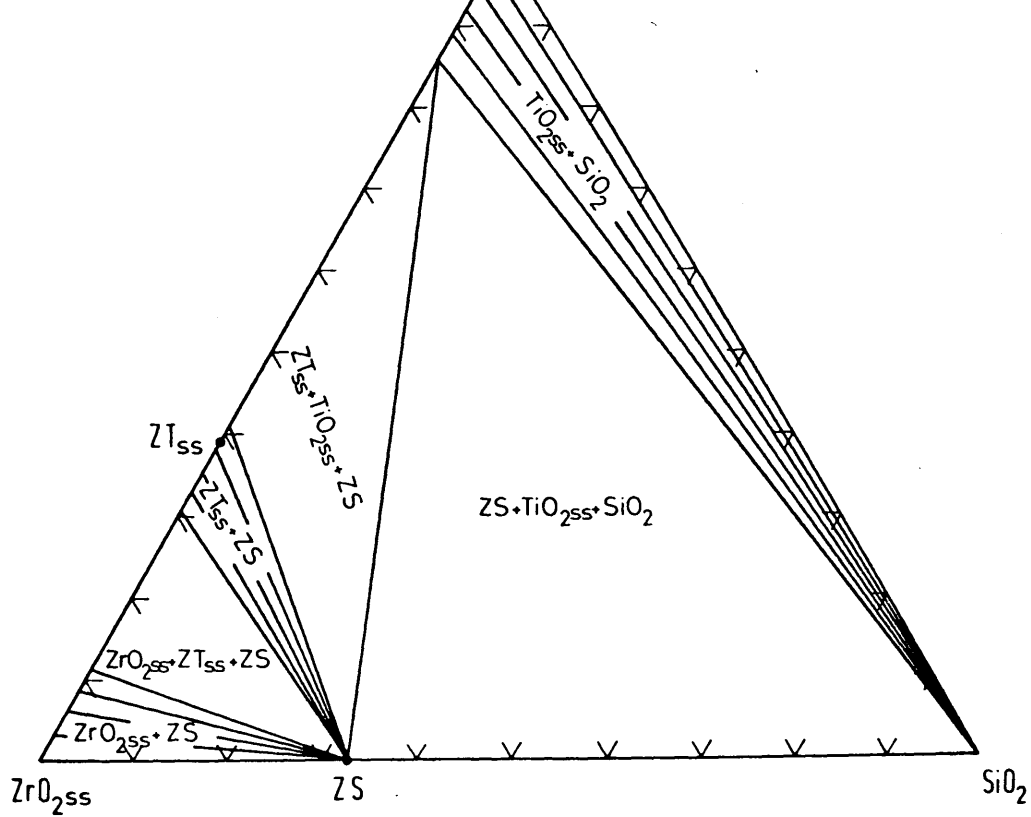


Fig. 18.-Compatibilidad en estado sólido a 1400°C en el sistema $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$

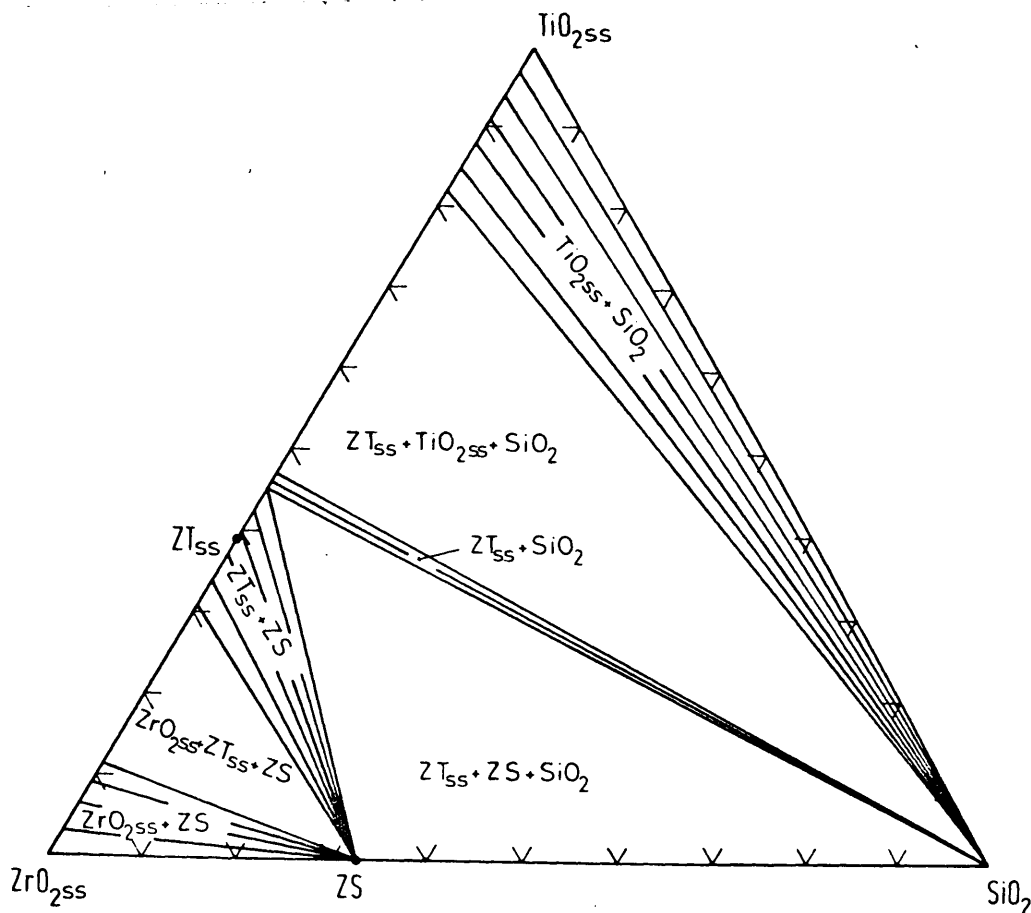


Fig. 19.-Compatibilidad en estado sólido a 1500°C en el sistema $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$

tenido en cuenta los datos aportados por Coughanour y col. (51) y Mizuno y col. (56) sobre el sistema binario circona-titania (fig. 15).

Por otro lado, con objeto de comprobar la situación de las líneas eutécticas que separan el campo de cristalización primaria del titanato de circonio con la circona y la titania respectivamente, sugeridas por McTaggart y Andrews (49), se han preparado una serie de composiciones en la sección 30% de circona + 70% de sílice-titania al 11, 13, 18 y 21% de titania, las cuales se han tratado a temperaturas comprendidas entre 1600° y 1700°C. Sus resultados, expuestos en la tabla IX, ponen de manifiesto que dichas líneas eutécticas pasan entre las composiciones 11% y 13% de TiO_2 y 18% y 21% de TiO_2 , respectivamente, para la mencionada sección.

Basandonos en los datos obtenidos, así como en los expuestos en la figura 5 y, fundamentalmente, en los expuestos en la tabla VII, se ha construido la proyección de la superficie de liquidus del sistema $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$ expuesta en la figura 20. La situación y temperatura de los diferentes puntos invariantes se ha establecido de la siguiente manera.

El punto invariante 1 (Z + ZT + ZS + L) se ha establecido a partir de los datos obtenidos de la tabla VII, para las composiciones 90% circón - 10% titania y 88% circón - 12% titania a diferentes temperaturas, teniendo en cuenta la secuencia de la desaparición de fases durante el calentamiento de

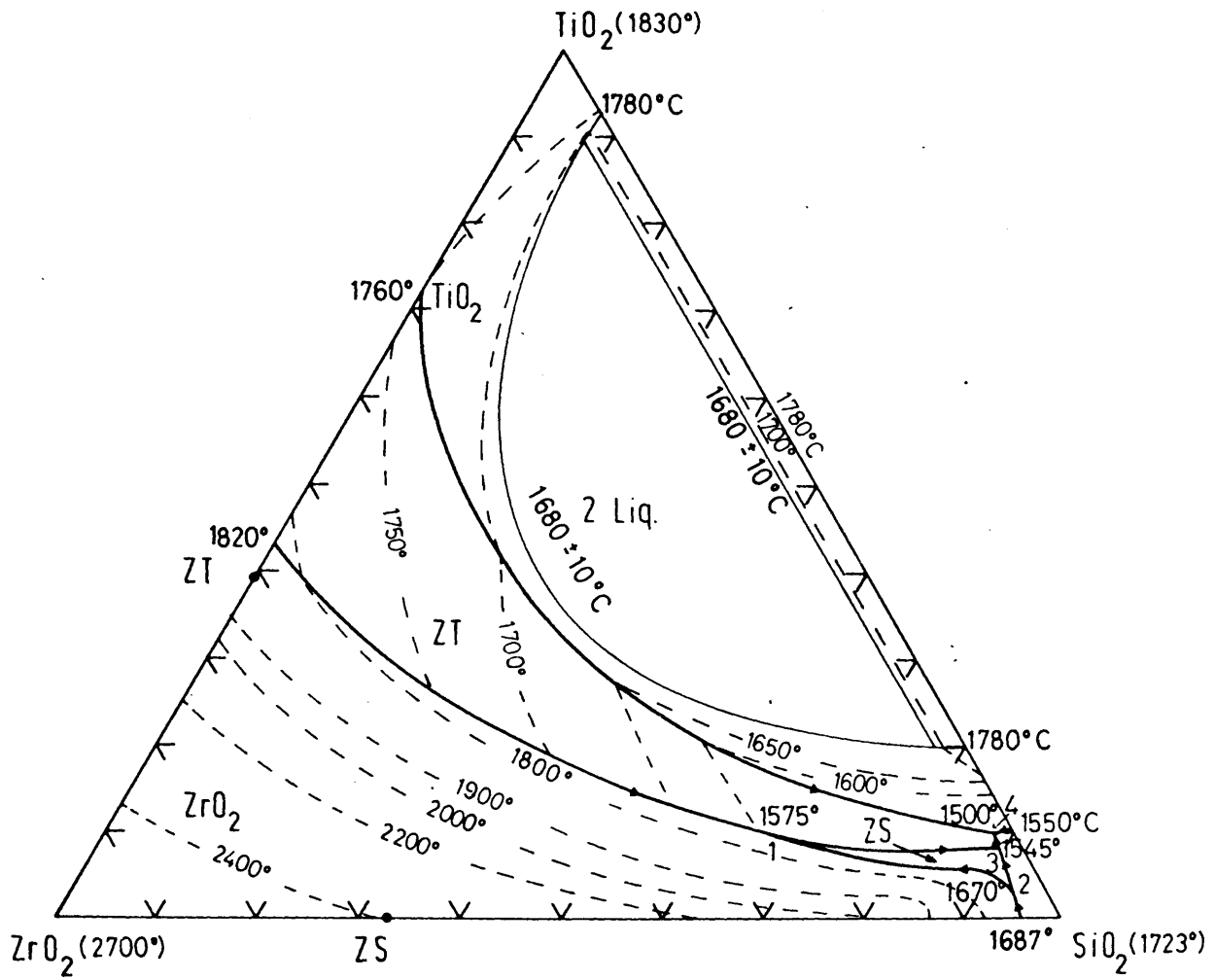


Fig. 20.-Proyección de la superficie de liquidus del sistema
 $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$

las mencionadas composiciones, así como la situación de las líneas eutécticas ZT-Z-L y Z-S-L propuestas por McTaggart y Andrews y los resultados obtenidos sobre las composiciones expuestas en la tabla IX. Igualmente se han tenido en cuenta los valores de la solución sólida de titania en circona en el sistema binario ZrO_2 - TiO_2 (fig. 15) habiéndose despreciado la posiblemente muy pequeña solución sólida de sílice en circona.

La temperatura y localización del punto invariante 2 (Z - ZS - S - L) se ha establecido, aproximadamente, teniendo en cuenta la secuencia de la desaparición de fases en la serie de composiciones del 2 al 10% de titania sobre la línea de unión circón-titania y, fundamentalmente, a partir de los datos para la composición del 2% de titania expuestos por Sugai y col. (tabla VII).

Del mismo modo y teniendo en cuenta la primera formación de líquido para las mencionadas composiciones del 90% de circón - 10% de titania y 88% de circón - 12% de titania, así como las secuencias de desaparición de fases para las muestras comprendidas entre el 27,5 y el 37,5% de titania sobre la mencionada sección circón-titania, se ha establecido la temperatura del punto invariante 3 (ZT - ZS - S - L).

Su situación, se ha establecido aproximadamente sobre la línea eutéctica binaria que va del punto invariante 2 (Z - ZS - S - L) al punto invariante 4 (ZT - T - S - L), si bien

el error de su localización debe ser prácticamente despreciable.

La localización y temperatura del punto invariante 4 se ha establecido a partir de los datos aportados por Sowman y Andrews (48) y posteriormente confirmados por McTaggart y Andrews (49).

La dirección de caída de la temperatura a lo largo de las líneas eutécticas se ha establecido a partir de la secuencia de desaparición de fases en la serie de composiciones expuestas en la tabla VII.

Para el trazado de las isotermas se han tenido en cuenta, todos los trabajos ya citados, tanto aquellos que hacen referencia al sistema ternario en cuestión, como los relacionados con los diversos sistemas binarios.

En la tabla X, se expone la temperatura, composición y naturaleza de los diferentes puntos invariantes.

A la vista de los resultados obtenidos se pone una vez más en evidencia la baja solubilidad que tanto la circona como el circón presentan en los vidrios de silicatos.

Por otra parte a la vista del sistema establecido, se puede indicar que, si bien los resultados obtenidos por Sugai y col. (38), en su estudio sobre la sinterización del circón por adiciones de la mezcla eutéctica titania-sílice, son correctos en cuanto a que exponen que la sinterización del circón a

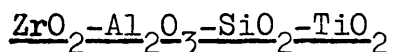
T A B L A X

Punto invariante	Naturaleza del punto invariante	Temperatura °C	Composición (% en peso)		
			ZrO ₂	SiO ₂	TiO ₂
Z + ZT + ZS + L	Peritético	1575	24,0	66,0	10,0
Z + ZS + S + L	Peritético	1670	3,5	93,5	3,0
ZS + ZT + S + L	Peritético	1545	2,5	89,5	8,0
ZT + S + T + L	Eutético	1500	2,0	88,0	10,0

1600°C es debida a la formación de una fase líquida, sin embargo sus observaciones sobre que la descomposición del circón a dicha temperatura se inhibe por la presencia de dicha fase líquida es completamente errónea. A dicha temperatura de 1600°C, tal como se puede deducir del sistema establecido (fig. 20), la situación de la composición del líquido cae dentro del campo primario de cristalización del circón, sobre la intersección de la correspondiente isoterma de 1600°C con la línea que une la composición de partida (90% ZS - 10% de la mezcla eutéctica SiO_2 - TiO_2) con el circón, por lo que este constituye la única fase sólida en equilibrio con el líquido a dicha temperatura. Por tal motivo la descomposición del circón queda determinada como consecuencia de dicho equilibrio termodinámico y no por una pretendida inhibición de la fase vítrea.

VIII.-COMPATIBILIDADES EN EL ESTADO
SOLIDO EN EL SISTEMA ZrO_2 -
 Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2

VIII.-COMPATIBILIDADES EN EL ESTADO SOLIDO EN EL SISTEMA



Previamente al estudio de las relaciones de fusión en el sistema $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$, es necesario establecer las relaciones de compatibilidad en el estado sólido en el mencionado sistema.

Del conocimiento de las compatibilidades en el estado sólido de los diferentes sistemas ternarios (figs. 2 a 5) que integran el cuaternario en estudio, es posible prever, por consideraciones de tipo geométrico, dos únicas posibles configuraciones de las compatibilidades en el estado sólido, las cuales se exponen en las figuras 21 a y b.

Del estudio de ambas figuras se puede deducir que, de la existencia o no de los planos de compatibilidad AT-ZS-Z o Z-ZT-A₃S₂ dependerá el que las relaciones de compatibilidad en el estado sólido sean las expresadas en la figura 21 a ó en la figura 21 b. Como consecuencia se puede establecer

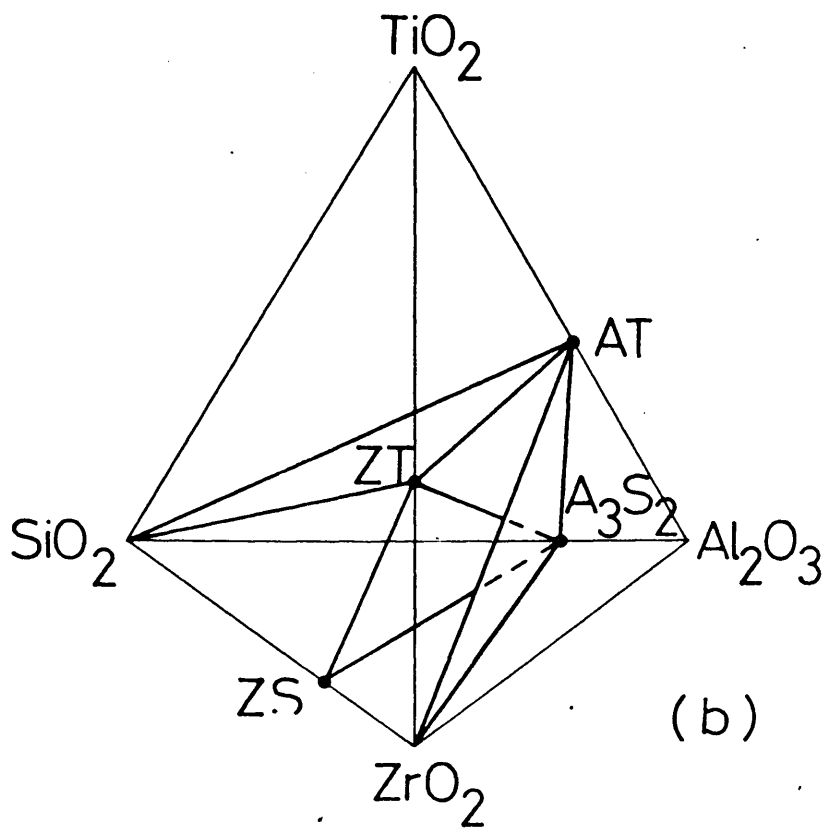
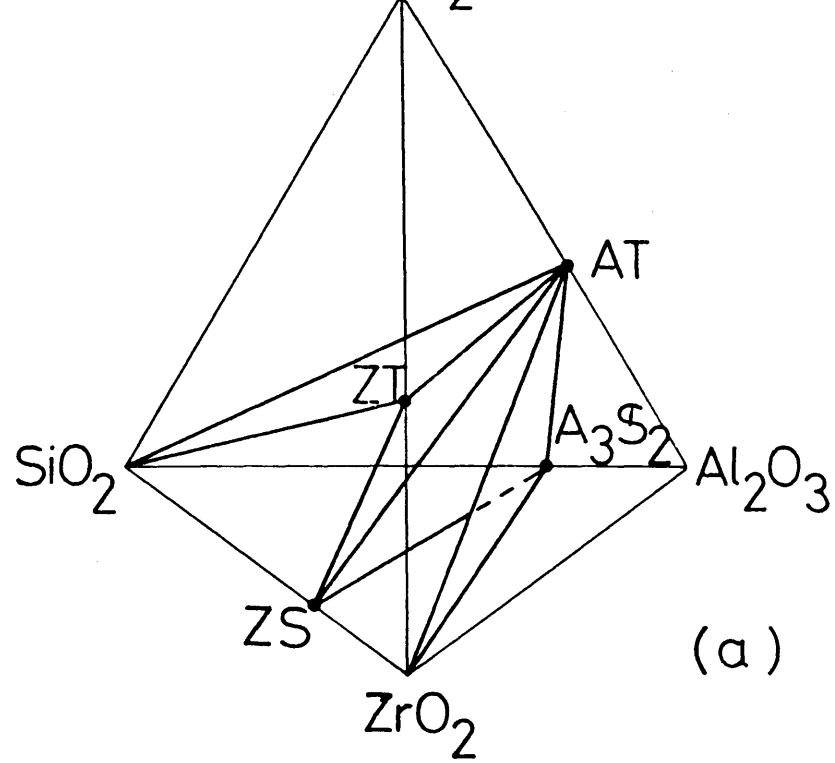
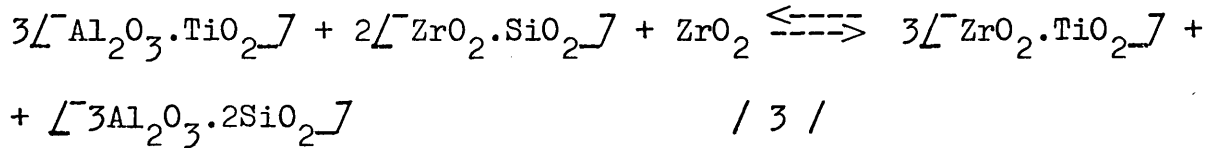


Fig. 21.-Posibles compatibilidades en estado sólido en el sistema
 $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$

que dichas compatibilidades en estado sólido quedarán determinadas dependiendo del sentido en que proceda la reacción:



es decir dependerán de que el incremento de energía libre (ΔG) para la mencionada reacción, sea mayor o menor que cero.

Considerando que todos los compuestos que intervienen en la reacción / 3 / se encuentran en sus estados tipo, es decir de actividad igual a uno, el incremento de energía libre tipo para la reacción / 3 / será:

$$\Delta G_{\text{T}}^{\circ} = 3 \Delta G_{\text{TZ}}^{\circ} + \Delta G_{\text{A}_3\text{S}_2}^{\circ} - 3 \Delta G_{\text{AT}}^{\circ} - 2 \Delta G_{\text{ZS}}^{\circ} \quad / 4 /$$

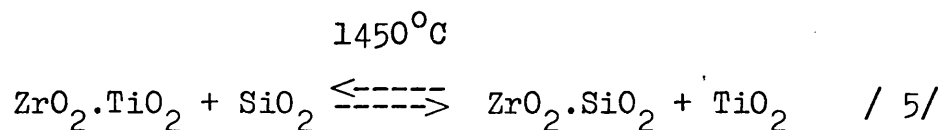
lo que nos lleva a tener que conocer las energías libres tipo de formación a partir de los óxidos de los diferentes compuestos que intervienen en la reacción.

Para la mullita (A_3S_2) el valor de ΔG° ha sido calculado por Dayal y col. (58) a 1422°C dando un valor de $-5,8 \pm 0,5$ Kcal., el cual se puede tomar, sin grandes errores, como tal a 1450°C , temperatura a la que se ha considerado conveniente establecer el valor de $\Delta G_{\text{T}}^{\circ}$ para la reacción / 3 /, ya que experimentos previos dentro del sistema pusieron de manifies-

que la temperatura de liquidus es superior a dicha temperatura, pero, por otro lado, no muy alejada de la misma como se podrá comprobar más adelante al tratar de las relaciones de fusión dentro del sistema.

Para el circón (ZS) el valor de ΔG° a 1450°C se puede calcular por extrapolación de los datos obtenidos por Rosen y Muan (59) a 1180° , 1242° , 1300° y 1366°C , obteniéndose un valor de $-0,9$ Kcal.

En el caso del titanato de circonio (ZT) no se ha encontrado en la literatura dato alguno para poder calcular u obtener su valor de ΔG° , sin embargo si se tienen en cuenta los resultados obtenidos en el estudio del sistema ternario $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ (apartado VII), donde se puso de manifiesto que por debajo de 1450°C la compatibilidad en estado sólido es la correspondiente a circón-titanio y por encima de dicha temperatura la compatibilidad cambia en el sentido de ser compatibles el titanato de circonio y la sílice, se puede establecer que a 1450°C el valor de ΔG° para la reacción:

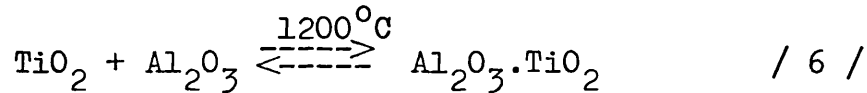


será igual a cero, de lo que se deduce que:

$$\Delta G_{\text{ZT}}^{\circ} = \Delta G_{\text{ZS}}^{\circ} \quad \text{a } 1450^{\circ}\text{C}$$

por lo tanto ΔG° para el titanato de circonio a 1450°C será igual a $-0,9$ Kcal.

Para el titanato de aluminio (AT) tampoco ha sido posible encontrar en la literatura su valor de ΔG° , sin embargo es posible su obtención, teniendo en cuenta los valores de C_p° calculados por Borrickson (60), así como que dicho compuesto se disocia a 1200°C en sus óxidos correspondientes (61). Es decir:



De dicha expresión se deduce que $\Delta G_{/6/}^{\circ} = 0$ a 1200°C o lo que es lo mismo que $\Delta G_{\text{AT}}^{\circ} = 0$ a dicha temperatura.

Teniendo en cuenta que la variación de energía libre tipo con la temperatura viene dada por la expresión:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT - T \Delta S_{298}^{\circ} - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{T} dT \quad / 7 /$$

y conociendo los valores de C_p° para el titanato de aluminio, la alúmina y la titania (62) se puede calcular ΔH_{298}° para el titanato de aluminio, del siguiente modo:

$$C_p^{\circ}(\text{AT}) = 43,63 + 5,30 \times 10^{-3}T - 11,21 \times 10^5 T^{-2}$$

$$C_p^{\circ}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 27,43 + 3,06 \times 10^{-3}T - 8,47 \times 10^5 T^{-2}$$

$$C_p^{\circ}(\text{TiO}_2) = 17,97 + 0,28 \times 10^{-3}T - 4,35 \times 10^5 T^{-2}$$

de donde: $\Delta C_p^{\circ} = -1,77 + 1,96 \times 10^{-3}T + 1,61 \times 10^5 T^{-2}$

y

$$\int_{298}^{1473} \Delta C_p^{\circ} dT = 390,5 \text{ cal/mol}$$

así como,

$$T \int_{298}^{1473} \frac{\Delta C_p}{T} dt = 500,8 \text{ cal/mol}$$

por otro lado,

$$T \Delta S_{298} = 2946 \text{ cal/mol}$$

ya que para la reacción / 6 /

$$\Delta S_{298}^{\circ} = S_{AT}^{\circ} - (S_A^{\circ} + S_T^{\circ}) = 2,0 \text{ cal/gr.mol}$$

El valor utilizado de la entropía estandar para el titanato de aluminio ha sido el calculado por King (63) y los de la alumina y la titania han sido los dados por Kubaschewski y Evans (62).

Puesto que a $1200^{\circ}\text{C} = 1473^{\circ}\text{K}$, $\Delta G_{AT}^{\circ} = 0$ para la reacción / 6 /

$$\Delta H_{298}^{\circ} = - \int_{298}^{1473} \Delta C_p^{\circ} dT + T \Delta S_{298} + T \int_{298}^{1473} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

y sustituyendo se tiene que para el titanato de aluminio

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 3056,3 \text{ cal/mol}$$

Una vez conocido este valor se puede calcular ΔG_{AT}° para el titanato de aluminio a 1450°C (1723°K) aplicando la misma expresión / 7 /. De esta forma se ha obtenido un valor de ΔG° para el titanato de aluminio a 1450°C de $-0,6 \text{ Kcal}$.

Luego para la reacción / 3 / a 1450°C tendremos que según la expresión / 4 /

$$\Delta G_{1723}^{\circ} = 3 \times (-0,9) - 5,8 - (3 \times (-0,6) + 2 \times (-0,9))$$

de donde

$$\Delta G_{1723}^{\circ} = - 4,9 \text{ Kcal}$$

luego la reacción / 3 / irá de izquierda a derecha por lo que serán compatibles el titanato de circonio (ZT) y la mullita (Al_2Si_2). De aquí se deduce que las relaciones de compatibilidad en el estado sólido en el sistema $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ serán las establecidas en la figura 21 b, ya que el resto de las posibles compatibilidades en el estado sólido, dentro del sistema cuaternario quedan determinadas por imperativos geométricos.

Con objeto de comprobar experimentalmente los datos deducidos teóricamente se ha preparado una mezcla de titanato de circonio y mullita con la composición correspondiente al punto de

corte de la línea de compatibilidad $ZT-A_3S_2$ con el plano $ZS-AT-Z$ según la ecuación / 3 /. La mencionada composición se ha tratado a $1450^{\circ}C$ durante un tiempo total de 85 horas, con moliendas intermedias, al cabo de las cuales su estudio por difracción de rayos X y microscopía de luz reflejada puso de manifiesto que las únicas fases existentes, después del tratamiento, seguían siendo ZT y A_3S_2 , no detectándose la presencia de líquido. Así pues el titanato de circonio y la mullita son compatibles tal como se había deducido teóricamente.

Por otro lado los resultados obtenidos confirman la hipótesis expuesta en el apartado IV página 25, de que dentro del cuaternario existiría la compatibilidad en estado sólido $ZS-ZT-A_3S_2-S$, según se podía deducir de los resultados experimentales obtenidos por Sugai y col. (38) en el estudio de la sinterización del circonio por adiciones de TiO_2 y Al_2O_3 .

En la figura 22 se representan pues las relaciones de compatibilidad en estado sólido en el sistema cuaternario en estudio, así como un despiece de los distintos tetraedros de compatibilidad en estado sólido para una mayor claridad.

Ahora bien, en la mencionada figura 22, se han ignorado las solubilidades sólidas de titanio en circonio, titanato de circonio y mullita, así como las de circonio en titanato de circonio. Debido a la existencia de las mencionadas solucio-

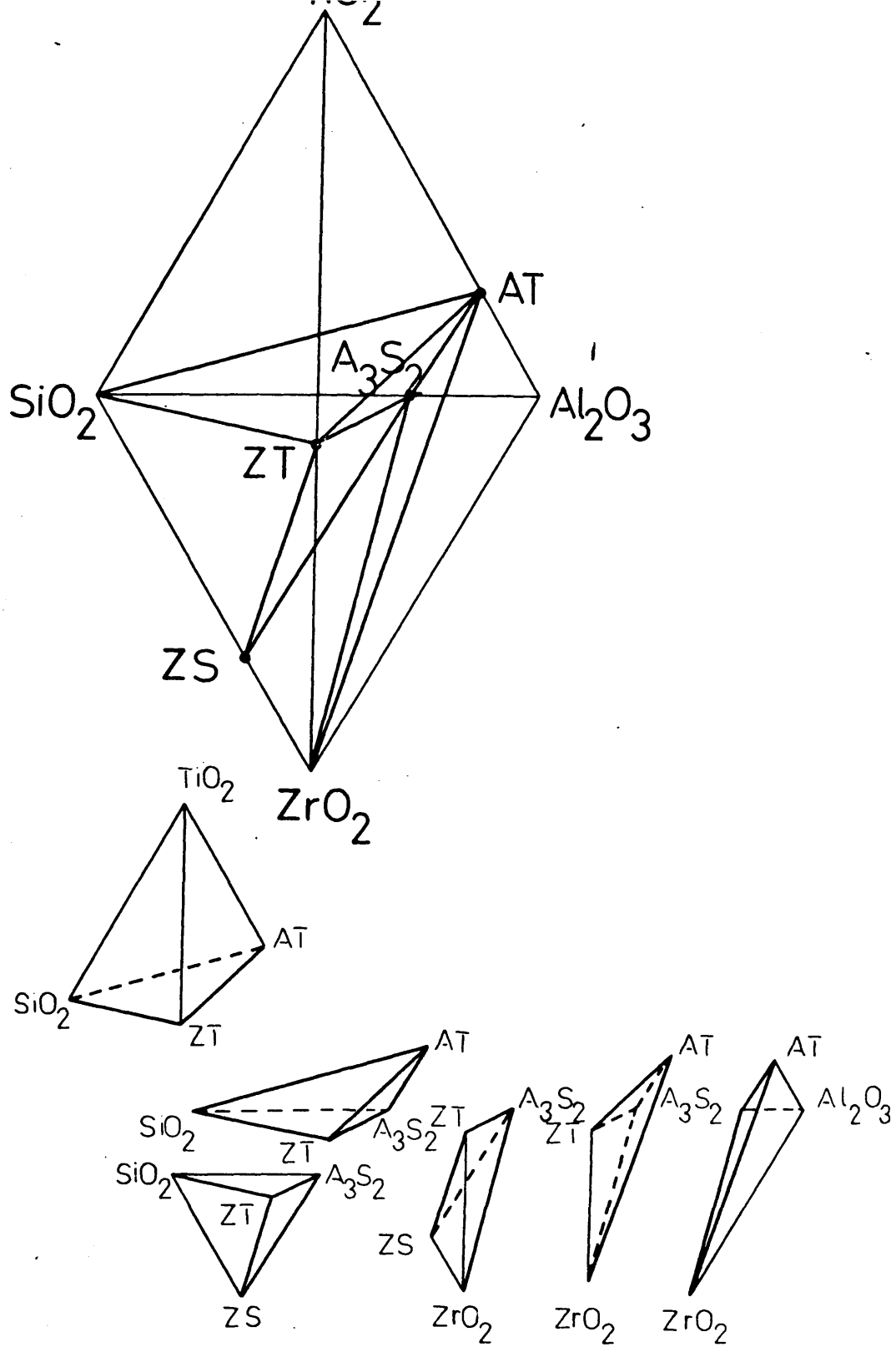


Fig. 22.-Relaciones de compatibilidad en estado sólido en el sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$. Para mayor claridad se ha realizado un despiece de los diferentes tetraedros de compatibilidad en estado sólido.

nes sólidas, si bien las compatibilidades indicadas se mantienen, tanto la forma de los tetraedros de compatibilidad como su existencia variarían y simultáneamente aparecerían nuevos volúmenes de compatibilidad con tres y dos únicos compuestos compatibles. Esto se pone de manifiesto en la figura 23 para las relaciones de compatibilidad en el estado sólido de los sistemas en los que uno de los componentes es circonita, con objeto de simplificar el dibujo.

En dicha figura 23 aparecen, en esquema, además de los tres volúmenes de compatibilidad ya conocidos: Z-AT-A-A₃S₂, ZT-AT-Z-A₃S₂ y ZT-A₃S₂-Z-ZS, cuatro nuevos volúmenes, en los que tan solo coexisten tres fases en estado sólido: Zs.s. - A₃S₂s.s. - ZS, y un volumen en el que son compatibles en estado sólido tan solo dos fases: Zs.s. - A₃S₂s.s.

Así mismo, para una mejor comprensión, se ha representado en la figura 23 un despiece de los distintos tetraedros de compatibilidad en estado sólido cuando se tienen en cuenta las soluciones sólidas.

La extensión de las diferentes soluciones sólidas de TiO₂ en A₃S₂ y ZrO₂ se ha determinado mediante análisis puntual con microsonda electrónica, sobre muestras convenientemente elegidas, tratadas térmicamente justamente por encima de la primera formación de líquido y en las que se había congelado el equilibrio mediante enfriamiento brusco. Los valores obteni

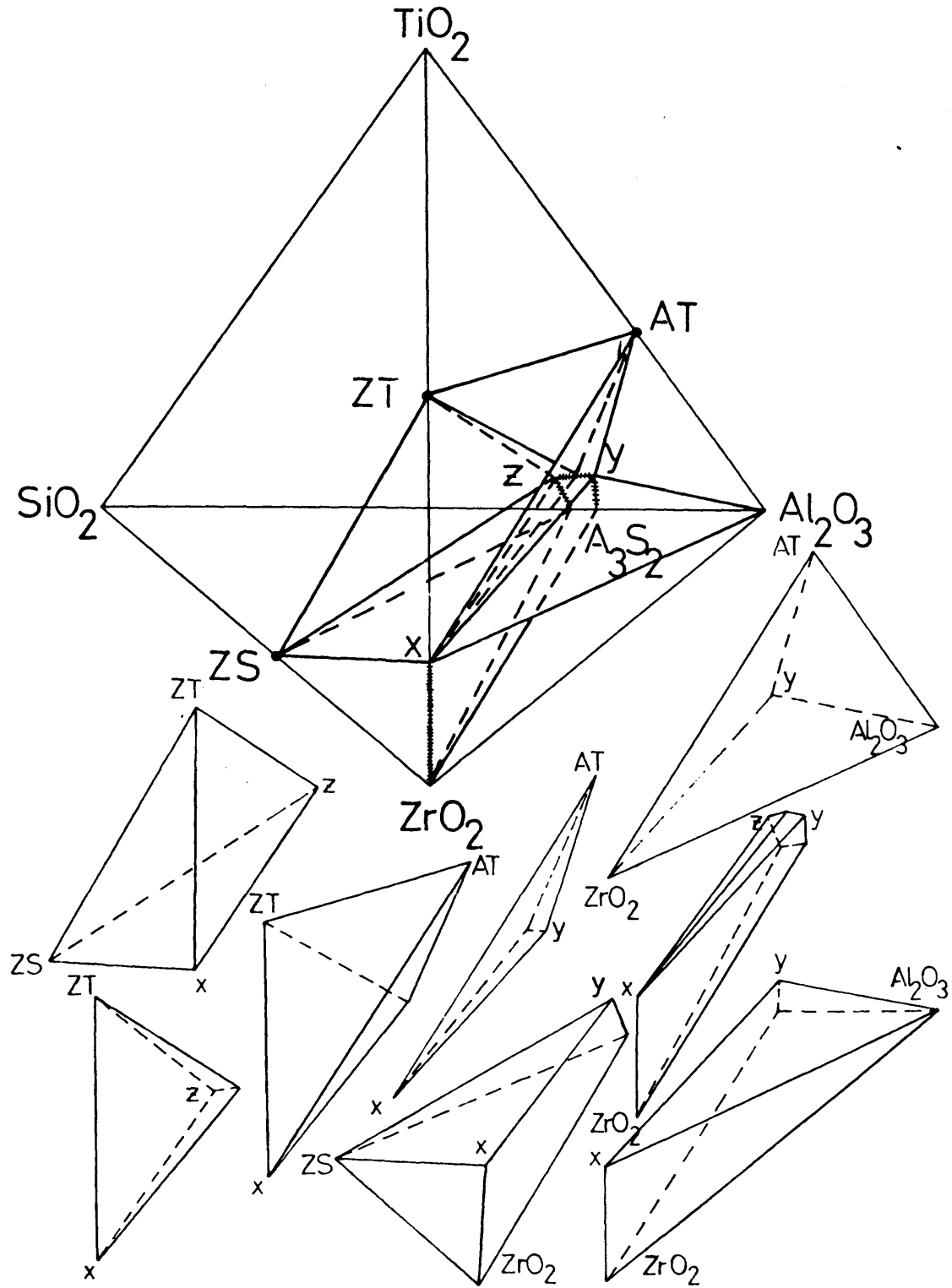


Fig. 23.-Volumenes de compatibilidad en estado sólido de los sistemas en los que uno de los componentes es circona, cuando se tienen en cuenta las soluciones sólidas de TiO_2 en ZrO_2 y A_3S_2 .

dos se exponen en las tablas XI y XII.

T A B L A XI

Microanálisis con microsonda electrónica de las fases de circonita y mullita en muestras situadas dentro del tetraedro de compatibilidad en estado sólido $ZrO_2-Al_2O_3-A_3S_2-AT$

Composición de las muestras en % peso		Temperatura de cocción (°C)	Fases presentes a la temperatura del ensayo	Análisis de las fases							
				Circona		Mullita					
ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂				
60,0	24,2	5,6	9,2	1600	Zs.s.+A+A ₃ S ₂ s.s.+AT+L	96,4	6,5	0,3	70,5	23,6	4,8
16,4	60,0	13,6	10,0	1600	Zs.s.+A+A ₃ S ₂ s.s.+AT+L	--	--	--	68,3	23,3	4,2
20,0	60,0	6,0	14,0	1600	Zs.s.+A+A ₃ S ₂ s.s.+AT+L	93,5	7,9	0,2	--	--	--

T A B L A XII

Microanálisis con microsonda electrónica de las fases de circonita y mullita en muestras situadas dentro del tetraedro de compatibilidad en estado sólido $ZrO_2-A_3S_2-ZT-ZS$

Composición de las muestras en % peso	Temperatura de cocción (°C)	Fases presentes a la temperatura del ensayo	Análisis de las fases			
			Circona		Mullita	
			ZrO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂
ZrO ₂ Al ₂ O ₃ SiO ₂ TiO ₂			ZrO ₂ TiO ₂ SiO ₂	Al ₂ O ₃ SiO ₂ TiO ₂		
60,0 16,0 12,0 12,0	1600	Zs.s.+A ₃ S ₂ s.s.+L	93,9 5,9 0,3	70,0 26,8 3,7		

IX.-SUPERFICIE EUTECTICA BINARIA
QUE DELIMITA EL VOLUMEN PRIMARIO
DE CRISTALIZACION DE LA
ALUMINA EN EL SISTEMA $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-$
 TiO_2

IX.-SUPERFICIE EUTECTICA BINARIA QUE DELIMITA EL VOLUMEN
PRIMARIO DE CRISTALIZACION DE LA ALUMINA EN EL SISTE-
MA $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$

Una vez establecidas las compatibilidades en el estado sólido dentro del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, y con objeto de proceder a establecer las relaciones de fusión dentro del sistema cuaternario en estudio, se ha considerado conveniente determinar, en primer lugar, el volumen primario de cristalización de la alúmina en dicho sistema. Para ello se ha estudiado el efecto de la composición sobre el comportamiento, durante la fusión, de una serie de composiciones situadas dentro del volumen primario de cristalización de la alúmina y en un plano con un contenido constante de esta.

La representación geométrica que se ha seguido ha sido la empleada por Aza y col. (64) en el estudio del sistema $CaO-MgO-ZrO_2-SiO_2$, y consiste en proyectar las composiciones de cada una de las mezclas, situadas en un plano de contenido constante de alúmina, desde el vértice del tetrae-

dro de composición correspondiente a la alúmina sobre la cara opuesta del mismo ($ZrO_2-TiO_2-SiO_2$). De este modo se obtiene una proyección verdadera (sin distorsión) de las superficies binarias que delimitan el volumen primario de la alúmina, siempre que las soluciones sólidas en alúmina, del resto de los componentes, sean prácticamente despreciables como sucede en el presente caso.

Para poner de manifiesto más claramente el método de proyección seguido, se ha representado en la figura 24 un sistema cuaternario ideal con un solo eutéctico cuaternario, donde el volumen primario de cristalización del compuesto B, representaría, en nuestro caso, el volumen primario de cristalización de la alúmina. En la mencionada figura se ha indicado, esquemáticamente, el sistema de proyección seguido, según se ha expuesto previamente, el cual consiste en proyectar las composiciones de cada una de las mezclas situadas en un plano, dentro del volumen primario de cristalización de B, con un contenido constante de este, desde el vértice B del tetraedro de composición sobre la cara opuesta ACD. Para todas las composiciones situadas a lo largo de una línea cualquiera de proyección que arranque del vértice B, dentro del volumen primario de cristalización B, el camino de enfriamiento será el mismo, variando solo la cantidad de líquido según el porcentaje de B en la muestra de partida, ya que la relación de las otras tres fases entre sí se mantiene

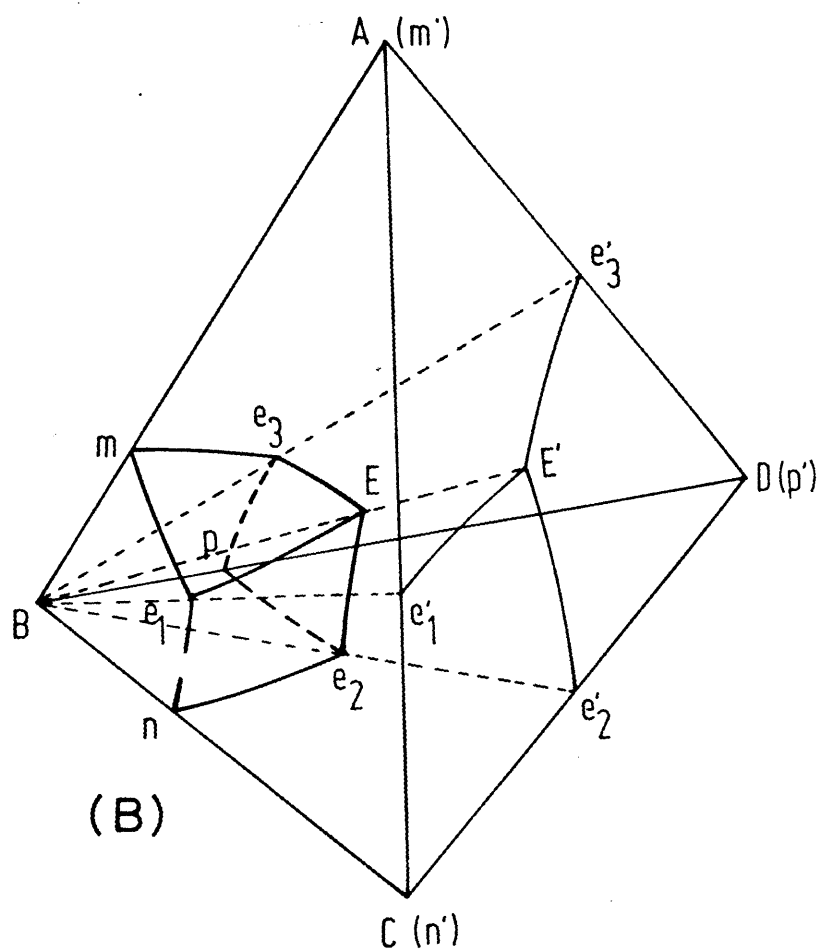
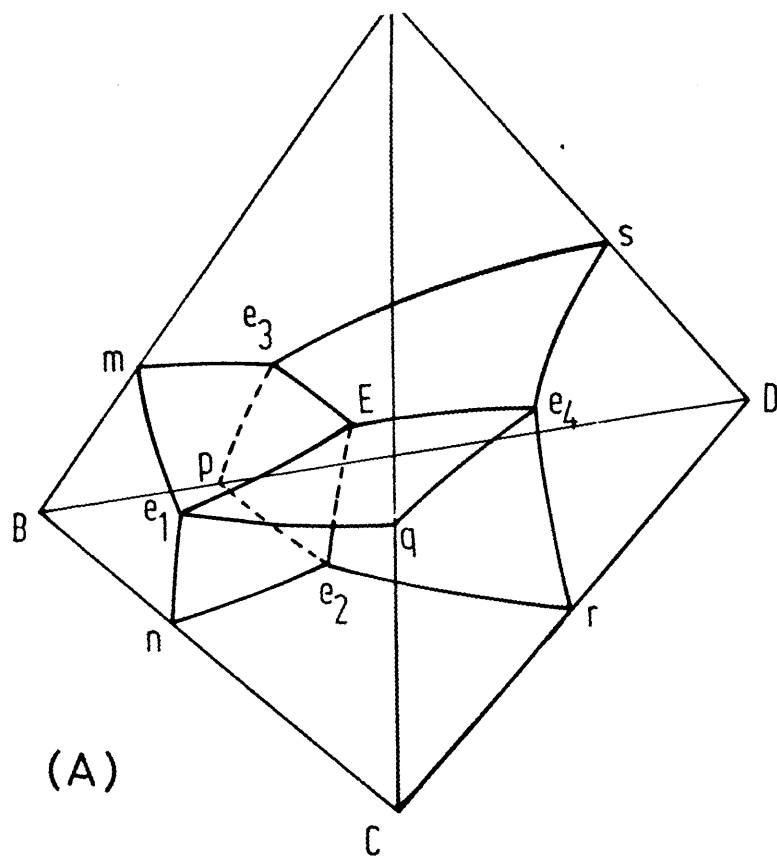


Fig. 24.--(A) Representación de un sistema cuaternario ideal con un solo punto invariante cuaternario y sin compuestos intermedios.
 (B) Representación del sistema de proyección utilizado

constante. Como consecuencia la secuencia de aparición de fases será la misma para todas las composiciones, que estando dentro del volumen primario de cristalización de B, estén situadas a lo largo de una línea recta que arranque del vértice B.

Siguiendo este procedimiento se ha estudiado, a diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento, un total de 70 composiciones, todas ellas con un contenido constante de alúmina del 80%, cuyos resultados se exponen en la tabla XIII. A partir de los datos obtenidos se ha construido la figura 25, en donde se ha representado la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la alúmina sobre un sistema ternario, en el cual las composiciones de las mezclas, todas ellas con un contenido de alúmina del 80%, se expresan en términos de sus contenidos en circonita, sílice y titanita recalculados al 100%.

En la figura 25 se indican, mediante líneas continuas y gruesas, las líneas eutécticas ternarias que dividen la mencionada superficie eutéctica binaria, en tres áreas diferenciadas entre sí por la naturaleza de la segunda fase que cristaliza durante el enfriamiento, siendo la fase primaria para todas ellas la alúmina.

Así mismo en la figura 25 se ha indicado la naturaleza de cada una de las fases secundarias. Las temperaturas a las que estas fases secundarias empiezan a cristalizar durante el en-

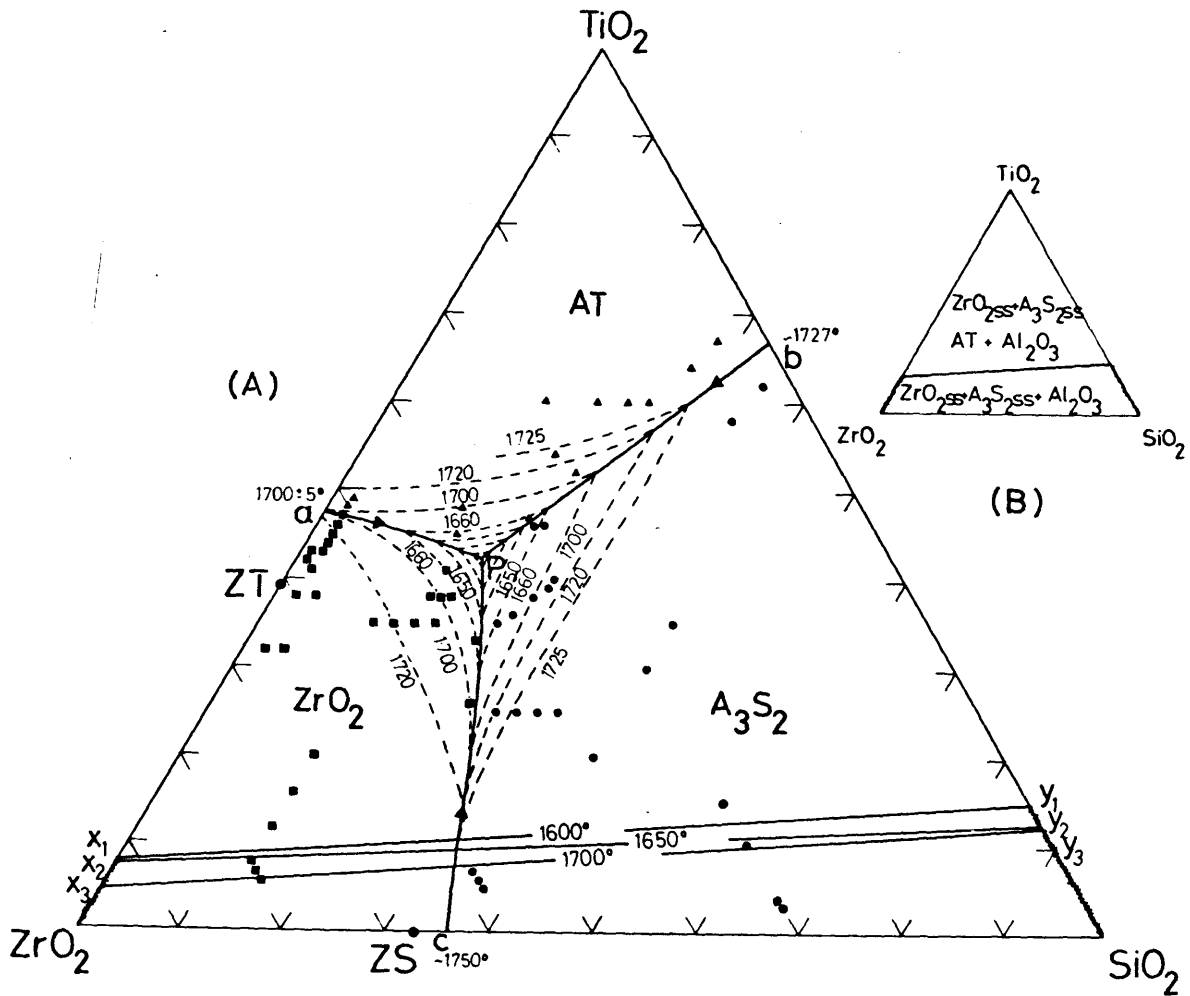


Fig. 25.--(A) Proyección desde el vértice de la Al_2O_3 , sobre la cara opuesta del tetraedro cuaternario, de la superficie límite del volumen primario de cristalización de la alúmina, mostrando las líneas eutécticas y las isotermas. Las soluciones sólidas se indican mediante una trama sobre las aristas del triangulo de proyección. Los símbolos: ●, ■ y ▲ representan composiciones experimentales; $a = 1700 \pm 5^\circ\text{C}$; $b = 1727 \pm 1$; $c = 1750^\circ\text{C}$; $p = 1595 \pm 5^\circ\text{C}$.

(B) Proyección desde el vértice de la Al_2O_3 de las compatibilidades en estado sólido justamente antes de la temperatura de fusión inicial.

Fases presentes en mezclas de $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$
a temperaturas entre $1580^\circ - 1725^\circ C$

Muestra	Composición (% en peso)				T(°C)	t(hrs)	Fases presentes
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	ZrO ₂			
C ₁	80,0	4,0	2,6	13,4	1610	4,0	A+Z+A ₃ S ₂ +L
					1650	3,0	"
					1660	3,0	A + Z + L
					1680	4,0	"
					1700	13,0	"
C ₂	80,0	5,2	5,0	9,8	1610	4,0	A+Z+A ₃ S ₂ +L
					1650	3,0	"
					1680	4,0	A + Z + L
					1700	2,0	A + L
C ₃	80,0	7,6	3,0	9,4	1610	4,0	A+Z+AT+L
					1625	6,0	A + Z + L
					1680	4,0	"
					1700	2,0	"
C ₄	80,0	6,0	8,0	6,0	1650	3,0	A+A ₃ S ₂ +L
					1700	13,0	"
					1710	2,0	"
C ₅	80,0	7,0	8,0	5,0	1650	3,0	A+A ₃ S ₂ +L
					1660	3,0	"
					1710	2,0	"
C ₆	80,0	4,0	8,0	8,0	1650	3,0	A+A ₃ S ₂ +Z+L
					1710	2,0	A+A ₃ S ₂ +L
C ₇	80,0	12,0	4,0	4,0	1650	2,0	A+AT+L
					1700	2,0	"
C ₈	80,0	12,0	3,0	5,0	1650	2,0	A+AT+A ₃ S ₂ +L
					1660	2,0	A + AT + L
					1700	13,0	"
					1710	2,0	"

Muestra	Composición (% en peso)				T(°C)	t(hrs)	Fases presentes
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	ZrO ₂			
C ₉	80,0	12,0	2,0	6,0	1650	2,0	A+AT+A ₃ S ₂ +L
					1700	2,0	"
					1720	2,0	A + AT + L
C ₁₀	80,0	8,0	8,0	4,0	1700	2,0	A+A ₃ S ₂ +L
C ₁₁	80,0	7,0	4,6	8,4	1650	3,0	A+A ₃ S ₂ +L
					1660	2,0	A + L
C ₁₂	80,0	7,2	4,8	8,0	1610	7,5	A+A ₃ S ₂ +Z+L
					1620	6,0	"
					1650	3,0	A+A ₃ S ₂ +L
					1660	2,0	"
					1700	2,0	A + L
C ₁₃	80,0	7,6	5,0	7,4	1610	7,0	A+A ₃ S ₂ +Z+L
					1620	6,0	"
					1650	3,0	A+A ₃ S ₂ +L
					1660	2,0	"
					1700	2,0	A + L
C ₁₄	80,0	7,8	5,2	7,0	1610	7,5	A+A ₃ S ₂ +AT+L
					1620	6,0	"
					1660	2,0	A+A ₃ S ₂ +L
					1700	2,0	"
C ₁₅	80,0	10,0	5,0	5,0	1700	2,5	A+A ₃ S ₂ +AT+L
C ₁₆	80,0	10,4	4,4	5,2	1650	3,0	A+AT+A ₃ S ₂ +L
					1660	2,0	"
					1700	2,5	A + AT + L
C ₁₇	80,0	10,8	3,8	5,4	1650	3,0	A+AT+A ₃ S ₂ +L
					1660	2,0	"
					1700	2,5	A + AT + L
					1710	2,0	"
					1720	2,0	"

Muestra	Composición (% en peso)				T(°C)	t(hrs)	Fases presentes
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	ZrO ₂			
C ₁₈	80,0	9,6	2,6	7,8	1610	7,0	A + AT + Z + L
					1625	7,5	A + AT + L
					1660	4,0	"
					1700	2,0	A + L
C ₁₉	80,0	9,0	2,8	8,2	1625	7,5	A + AT + L
					1650	3,0	"
					1660	4,0	"
					1700	2,0	A + L
C ₂₀	80,0	8,2	3,0	8,8	1625	7,5	A + Z + AT + L
					1650	3,0	A + L
					1660	4,0	"
C ₂₁	80,0	6,6	4,4	9,0	1650	3,0	A + Z + A ₃ S ₂ + L
					1660	3,0	A + Z + L
C ₂₂	80,0	9,4	6,6	4,0	1650	3,0	Al ₂ O ₃ +AT+A ₃ S ₂ +L
C ₂₃	80,0	7,6	3,2	9,2	1605	6,0	A+Z+A ₃ S ₂ +AT+L
					1700	2,0	A + L
C ₂₄	80,0	7,6	3,4	9,0	1605	6,0	A+Z+A ₃ S ₂ +AT+L
					1700	2,0	A + L
C ₂₅	80,0	8,0	5,2	7,8	1605	6,0	A+Z+AT+A ₃ S ₂ +L
					1650	3,0	A+A ₃ S ₂ +L
C ₂₆	80,0	9,2	4,2	6,6	1660	2,0	A + L
C ₂₇	80,0	9,2	4,4	6,4	1660	2,0	A+A ₃ S ₂ +L
C ₂₈	80,0	7,6	0,4	12,0	1700	3,0	A + Z + L
C ₂₉	80,0	7,6	0,8	11,6	1700	3,0	A + Z + L
C ₃₀	80,0	6,4	0,4	13,2	1700	3,0	A + Z + L
C ₃₁	80,0	6,4	0,8	12,8	1700	3,0	A + Z + L
C ₃₂	80,0	8,2	0,4	11,4	1700	5,0	A + Z + L
					1720	2,0	"

Muestra	Composición (% en peso)				T(°C)	t(hrs)	Fases presentes
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	ZrO ₂			
C ₃₃	80,0	8,4	0,2	11,4	1700	5,0	A + Z + L
					1720	2,0	"
C ₃₄	80,0	8,6	0,2	11,2	1700	5,0	A + Z + L
					1720	2,0	"
C ₃₅	80,0	8,6	0,4	11,0	1700	5,0	A + Z + L
C ₃₆	80,0	8,8	0,4	10,8	1700	5,0	A + Z + L
					1720	2,0	"
C ₃₇	80,0	9,0	0,4	10,6	1700	5,0	A + Z + L
C ₃₈	80,0	9,2	0,4	10,4	1700	5,0	A + Z + L
C ₃₉	80,0	9,4	0,4	10,2	1700	5,0	A + L
C ₄₀	80,0	9,6	0,4	10,0	1690	5,0	A + AT + Z + L
					1700	2,5	A + AT + L
C ₄₁	80,0	9,8	0,4	9,8	1690	5,0	A + AT + Z + L
					1700	2,5	A + AT + L
C ₄₂	80,0	12,0	4,6	3,4	1710	2,0	A+AT+A ₃ S ₂ +L
					1720	2,0	A + AT + L
C ₄₃	80,0	12,0	5,0	3,0	1710	2,0	A+AT+A ₃ S ₂ +L
					1720	2,0	"
C ₄₄	80,0	5,0	5,6	9,4	1700	2,0	A + A ₃ S ₂ + L
					1720	2,0	"
C ₄₅	80,0	5,0	6,0	9,0	1700	2,0	A + A ₃ S ₂ + L
					1720	2,0	"
					1725	1,0	"
C ₄₆	80,0	5,0	6,4	8,6	1720	2,0	A + A ₃ S ₂ + L
					1725	1,0	"
C ₄₇	80,0	5,0	6,8	8,2	1720	2,0	A + A ₃ S ₂ + L
C ₄₈	80,0	7,0	2,2	10,8	1720	2,0	A + Z + L
C ₄₉	80,0	7,0	2,6	10,4	1720	2,0	A + L

Muestra	Composición (% en peso)				T(°C)	t(hrs)	Fases presentes
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	ZrO ₂			
C ₅₀	80,0	7,0	3,0	10,0	1720	2,0	A + L
C ₅₁	80,0	7,0	3,4	9,6	1720	2,0	A + L
C ₅₂	80,0	13,4	5,6	1,0	1725	2,0	A+AT+A ₃ S ₂ +L
C ₅₃	80,0	12,4	7,0	0,6	1725	2,0	A+A ₃ S ₂ +AT+L
C ₅₄	80,0	11,6	6,8	1,6	1725	2,0	A+A ₃ S ₂ +AT+L
C ₅₅	80,0	12,8	5,4	1,8	1725	2,5	A+AT+A ₃ S ₂ +L
C ₅₆	80,0	1,6	2,6	15,8	1700	6,0	A+A ₃ S ₂ +Z+L
C ₅₇	80,0	2,4	2,6	15,0	1700	5,0	A + Z + L
C ₅₈	80,0	3,2	2,6	14,2	1700	5,0	A + Z + L
C ₅₉	80,0	1,0	13,0	6,0	1600	6,0	A + A ₃ S ₂ + Z
					1700	6,0	A + A ₃ S ₂ + Z
C ₆₀	80,0	2,0	12,0	6,0	1600	6,0	A + A ₃ S ₂ + Z
					1700	5,0	A+A ₃ S ₂ +Z
C ₆₁	80,0	3,0	11,0	6,0	1700	5,0	A+A ₃ S ₂ +L
C ₆₂	80,0	1,4	2,8	15,8	1600	6,0	A + Z + A ₃ S ₂
					1700	6,0	A + Z + A ₃ S ₂ + L
C ₆₃	80,0	1,2	3,0	15,8	1600	6,0	A + Z + A ₂ S ₂
					1700	6,0	"
C ₆₄	80,0	0,8	13,2	6,0	1600	6,0	A + A ₃ S ₂ + Z
					1700	5,0	"
C ₆₅	80,0	0,6	13,4	6,0	1700	5,0	A + A ₃ S ₂ + Z
C ₆₆	80,0	1,4	7,0	11,6	1600	4,0	A + A ₃ S ₂ + Z
					1700	7,0	"
C ₆₇	80,0	1,2	7,2	11,6	1600	4,0	A + A ₃ S ₂ + Z
					1700	7,0	"

Muestra	Composición (% en peso)				T(°C)	t(hrs)	Fases presentes
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	ZrO ₂			
C ₆₈	80,0	1,0	7,4	11,6	1600	4,0	A + A ₃ S ₂ + Z
					1700	7,0	"
C ₆₉	60,0	14,0	6,0	20,0	1600	9,5	A + A ₃ S ₂ + Z + AT + L
					1650	11,0	A + Z + L
					1700	4,0	A + Z + L
C ₇₀	60,0	10,0	13,6	16,4	1600	9,5	A + A ₃ S ₂ + Z + AT + L
					1650	11,0	A + A ₃ S ₂ + Z + L
					1700	4,0	A + A ₃ S ₂ + L

En la presente tabla Z = ZrO₂ss y A₃S₂ = A₃S₂ss

friamiento, y reciprocamente aquellas a las que desaparecen durante el calentamiento, se han indicado mediante isoterma, las cuales se muestran en la citada figura por líneas de trazos con las temperaturas correspondientes sobre ellas.

Una vez que la separación de una fase secundaria ha comenzado, el camino de enfriamiento, para cualquier composición, continuará a lo largo de una línea que pasa por el punto que representa la composición de la fase secundaria, que precipita a esa temperatura, y por la composición de la mezcla en el diagrama. Cuando la fase secundaria tenga una composición fija, como en el caso del titanato de aluminio, esta parte del camino de enfriamiento será por tanto una línea recta, por el contrario, cuando la composición de la fase secundaria varíe con la temperatura, como sucede en el caso de la circona y de la mullita debido a la formación de soluciones sólidas con la titania, el camino de enfriamiento describirá una línea más o menos curva dependiendo de la variación de la solución sólida con la temperatura.

En la figura 25 los puntos x_1 , x_2 , x_3 , y_1 , y_2 , y_3 indican la extensión de las soluciones sólidas de titania en circona y mullita a diferentes temperaturas, y han sido determinados mediante análisis puntual con microsonda electrónica en muestras convenientemente elegidas, tal como se indica en la tabla XIV. Por tanto estas variaciones deben de tenerse en cuenta en

T A B L A XIV

Microanálisis con microsonda electrónica de los cristales de mullita y circona en muestras, situadas en el volumen de compatibilidad en estado sólido $Al_2O_3-ZrO_2$ s.s.- A_3S_2 s.s.-AT, congeladas a la temperatura del ensayo.

Composición de la muestra %			T(°C)	Fases presentes	Análisis de la ZrO_2			Análisis de la Al_2O_3		
Al_2O_3	ZrO_2	SiO_2			ZrO_2	TiO_2	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	TiO_2
60,0	20,0	6,0	1600	93,5	7,9	0,2	---	---	---	
				A+A ₃ S ₂ s.s.+Zs.s.+AT+L						
60,0	20,0	6,0	1650	95,3	7,7	0,2	---	---	---	
				A+Zs.s.+L						
80,0	13,4	2,6	1700	96,0	4,7	0,1	---	---	---	
				A+Zs.s.+L						
60,0	16,4	13,6	1600	---	---	---	---	4,2	23,3	
				A+A ₃ S ₂ s.s.+Zs.s.+AT+L						
60,0	16,4	13,6	1650	---	---	---	---	3,6	23,6	
				A+A ₃ S ₂ s.s.+Zs.s.+L						
60,0	16,4	13,6	1700	---	---	---	---	3,3	23,4	
				A+A ₃ S ₂ s.s.+L						

la proyección de los caminos de enfriamiento de las composiciones situadas, cuando proyectamos, en el área rotulada $x_1\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-}y_1$ de la figura 25.

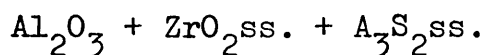
Cuando el camino de enfriamiento alcanza una línea eutéctica ternaria comienza a separarse, a la temperatura dada por la isoterma correspondiente, una tercera fase y el camino de enfriamiento seguirá ahora la línea eutéctica ternaria en la dirección de descenso de temperatura. Ahora bien existen, en el presente caso, dos posibilidades:

a) que el camino de enfriamiento pueda continuar a lo largo de la línea eutéctica ternaria, que delimita tres volúmenes primarios, hasta alcanzar el punto invariante donde terminará el enfriamiento, y

b) que el camino de enfriamiento termine antes de alcanzar el punto invariante.

El primer caso lo cumplen todas aquellas composiciones cuya proyección cae dentro del área $\text{TiO}_2\text{-}x_1\text{-}y_1$ de la figura 25, las cuales solidificarán en el punto invariante p a $1595 \pm 5^\circ\text{C}$ dando: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2\text{ss.} + \text{A}_3\text{S}_2\text{ss.} + \text{AT}$.

El segundo caso se cumplirá para todas aquellas composiciones cuya proyección cae dentro del área $x_1\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-}y_1$ (fig. 25), las cuales solidificarán, a diferentes temperaturas, dependiendo de la situación de la composición dentro del área mencionada, sobre la línea eutéctica cp dando:



Un ejemplo del primer caso se pone de manifiesto en la secuencia de microfotografías de las figuras 26 a 29, correspondientes a la muestra C₃ tratada a diferentes temperaturas. Se puede apreciar (fig. 26) que a 1720°C la muestra está constituida únicamente por alúmina y una fase vítreo (líquido a la temperatura del ensayo). A medida que desciende la temperatura, la segunda fase en cristalizar es la circona s.s., la cual aparece a 1700°C (fig. 27), temperatura correspondiente a la isoterma que cruza por la posición de la composición C₃ en la figura 25. Al ir disminuyendo la temperatura precipita más alúmina y circona a expensas de la composición del líquido, cuya composición se mueve, según hemos expuesto previamente, hasta alcanzar la línea eutéctica ternaria Al₂O₃ + ZrO₂s.s. + AT + Líquido, en donde, a la correspondiente temperatura precipita la fase titanato de aluminio, tal como se expone en la figura 28. A partir de esta temperatura la composición del líquido se mueve a lo largo de la mencionada línea eutéctica ternaria hasta alcanzar el punto invariante p a 1595° ± 5°C donde coexisten: Al₂O₃ + ZrO₂s.s. + AT + A₃S₂ s.s. + Líquido (fig. 29). Las composiciones de las soluciones sólidas de circona y mullita a la temperatura del punto invariante 1595° ± 5°C son, respectivamente, las correspondientes a los puntos x₁ e y₁ de la figura 25.

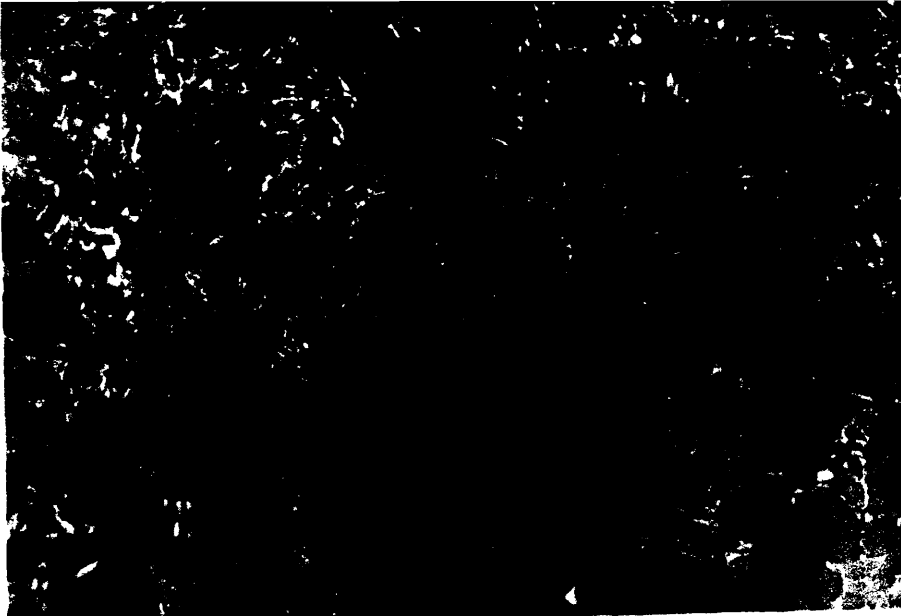


Fig.26.-Microestructura de la composición C_3 (80,0% Al_2O_3 :13,4% ZrO_2 2,6% SiO_2 :4,0% TiO_2) tratada a $1720^{\circ}C$ durante 2 horas y enfriada bruscamente hasta la temperatura ambiente. En ella se puede apreciar como fase cristalina estable alúmina (A) junto con un vidrio (líquido a la temperatura del ensayo). Las zonas negras son poros.



Fig.27.-Microestructura de la composición C_3 tratada a $1700^{\circ}C$ durante 2 horas y enfriada bruscamente desde la temperatura de ensayo hasta temperatura ambiente; se pueden apreciar cristales de circonita (Z) y alúmina (A) junto con un vidrio (líquido a la temperatura del ensayo) y devitrificaciones dendríticas de circonita cúbica. Las zonas negras son poros.



Fig.28.-Microestructura de la composición C_3 tratada a 1610°C durante 4 horas. En ella se pueden apreciar alúmina (A) circonia (Z) y titanato de aluminio (AT) como fases cristalinas estables junto con un vidrio (líquido a la temperatura del ensayo). Las zonas negras son poros.

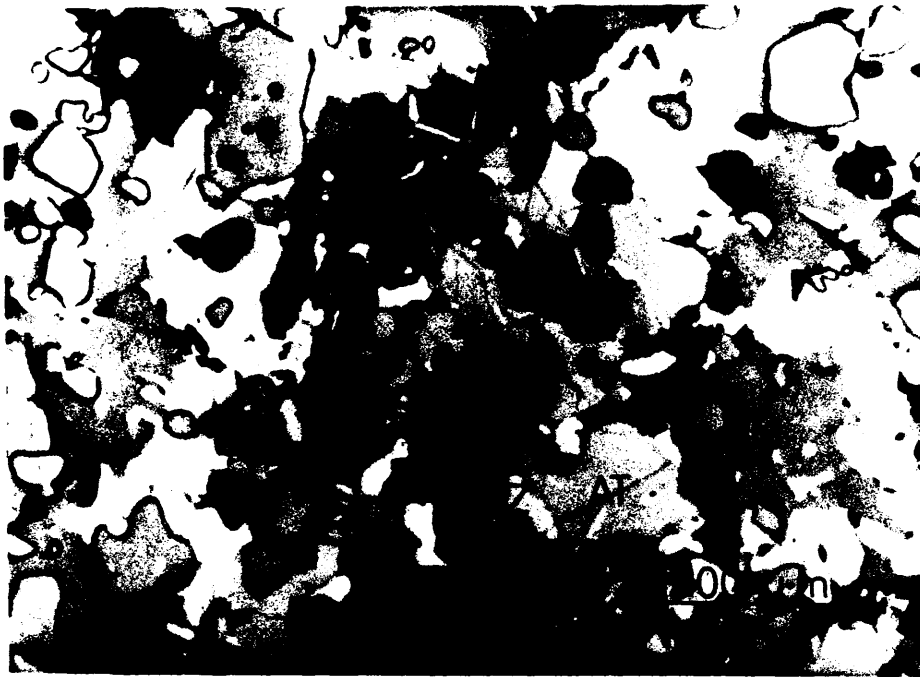


Fig.29.-Microestructura de la composición C_3 tratada a 1595°C durante 24 horas. En ella se presentan como fases cristalinas estables alúmina (A), circonia (Z), mullita (M) y titanato de aluminio (AT). Las zonas negras son poros.

Como ejemplo del segundo caso se expone la serie de microfotografías de las figuras 30 a 32, correspondientes a la muestra C_{60} tratada a diferentes temperaturas. En la figura 30 se puede apreciar que, a 1730°C , la muestra C_{60} está constituida por alúmina, mullita solución sólida y una fase líquida y que a medida que desciende la temperatura tiene lugar la precipitación de la fase circona solución sólida a la temperatura de la isoterma que cruza la línea eutéctica ternaria $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{A}_3\text{S}_2 \text{ s.s.} + \text{Zs.s.} + \text{Liq.}$ en el punto donde el camino de enfriamiento corta a la mencionada línea eutéctica (fig. 31). A partir de aquí la composición del líquido se mueve por dicha línea eutéctica en donde solidifica dando: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 \text{ s.s.} + \text{A}_3\text{S}_2 \text{ s.s.}$, a la temperatura para la cual la composición de la muestra coincide con la línea que une la composición de la circona solución sólida con la mullita solución sólida (fig. 32).

Para trazar las líneas eutécticas ternarias que separan los diferentes campos de cristalización secundaria de la figura 25, además de los valores experimentales expuestos en la tabla XIII, se han utilizado los siguientes puntos de composición conocida:

1) El vértice de la circona corresponde también a la proyección del eutéctico $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ del sistema $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (40% ZrO_2 : 60% Al_2O_3) (15).

2) El vértice de la sílice corresponde también a la proyección del eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}_3\text{S}_2$ correspondiente al sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (79% Al_2O_3 ; 21% SiO_2) (42)

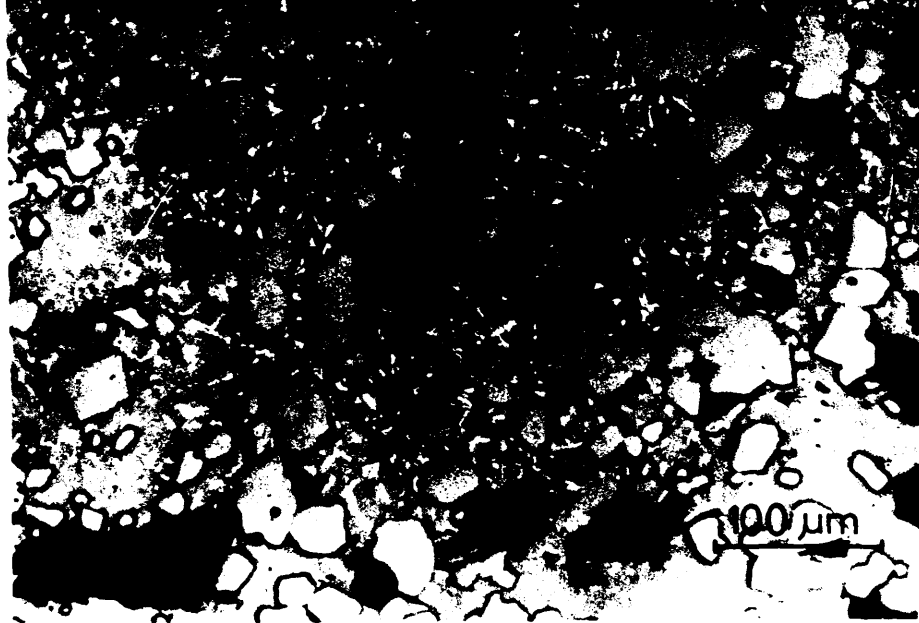


Fig.30.-Microestructura de la composición C_{60} (80,0% Al_2O_3 : 2,0% TiO_2 12,0% SiO_2 : 6,0% ZrO_2) tratada a 1730°C durante 4 horas y enfriada bruscamente hasta temperatura ambiente; en ella se pueden apreciar cristales de alúmina (A), y de mullita (M) junto con un vidrio (líquido a la temperatura del ensayo). Las zonas negras son poros.

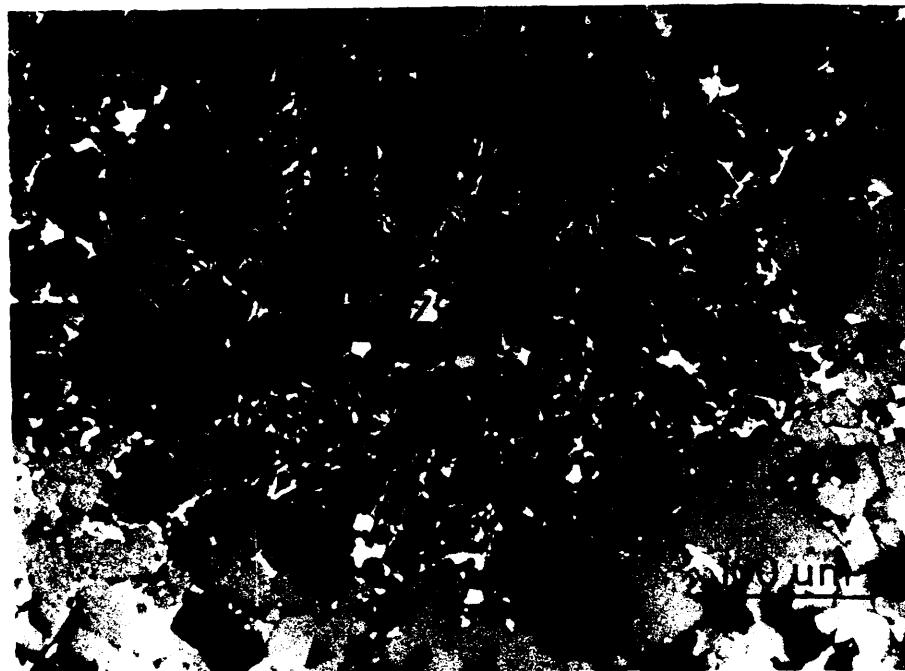


Fig.31.-Microestructura de la composición C_{60} tratada a 1720°C durante 4 horas, en la que se pueden apreciar cristales de alúmina (A), circonia (Z) y mullita (M) junto con un vidrio (líquido a la temperatura del ensayo). Las zonas negras son poros.

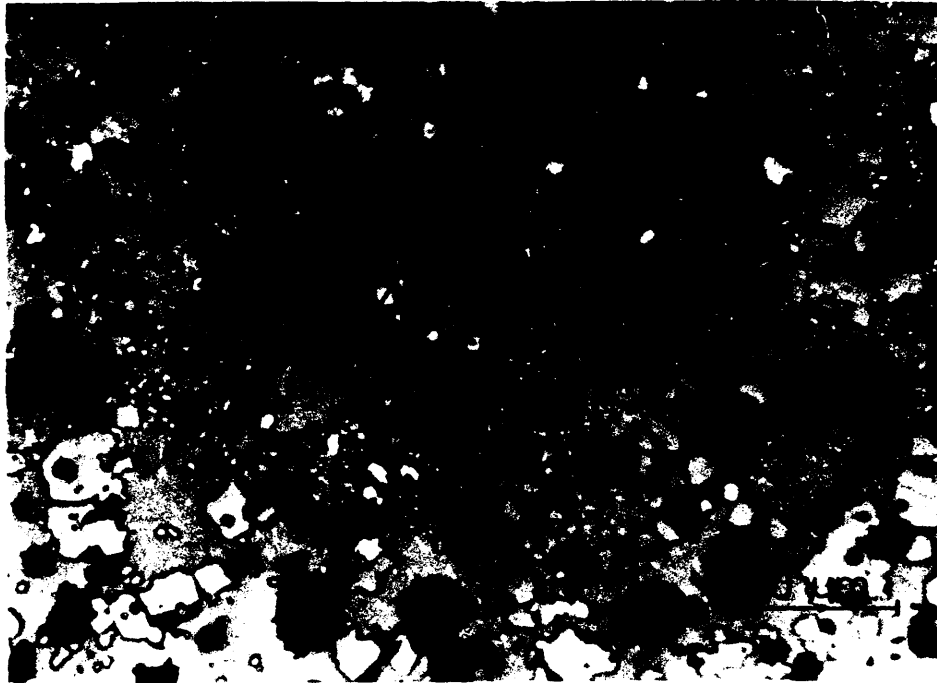


Fig.32.-Microestructura de la composición C_{60} tratada a $1700^{\circ}C$ durante 5 horas en la que se pueden apreciar como fases cristalinas estables circonita (Z), mullita (M) y alúmina (A). No detectándose la presencia de líquido. Las zonas negras son poros.

3) El vértice de la titania representa además la proyección del eutéctico AT-Al₂O₃ del sistema Al₂O₃-TiO₂ (60% Al₂O₃; 40% TiO₂) (65) .

4) a, representa la proyección del eutéctico Al₂O₃-ZrO₂-AT del sistema Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂ (47)

5) b, representa la proyección del peritético Al₂O₃-A₃S₂-AT del sistema Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ (52% Al₂O₃, 16% SiO₂, 32% TiO₂) (40, 41 y 43)

6) c, representa la proyección desde el vértice de la alúmina del eutéctico Al₂O₃-ZrO₂-A₃S₂ del sistema Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ (53% Al₂O₃, 30% ZrO₂, 17% SiO₂) (44, 45)

A partir de la intersección de la proyección de la línea eutéctica ternaria Al₂O₃ + AT + ZrO₂ss + Liq. con la línea TiO₂-ZrO₂ (fig. 25) se puede deducir que el eutéctico Al₂O₃ + ZrO₂ + AT + Liq. situado por Bereznoi y Gulko (47) a una composición de : 42% Al₂O₃; 13% TiO₂; 45% ZrO₂ debe de estar situado sobre la línea de proyección que pasa por el vértice de la alúmina y el punto de composición 52,5% ZrO₂ ; 47,5% TiO₂, cuya razón ZrO₂/TiO₂ igual a 1,10 pone de manifiesto que la situación del eutéctico Al₂O₃+ ZrO₂+ AT + Liq. en el sistema Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂ establecida por los mencionados autores es errónea. Por otro lado las isoterma correspondientes a la intersección de la proyección de la línea eutéctica ternaria antes mencionada con la línea TiO₂-ZrO₂ ponen de manifiesto que la temperatura del eutéctico Al₂O₃-ZrO₂-AT es de 1700° ±

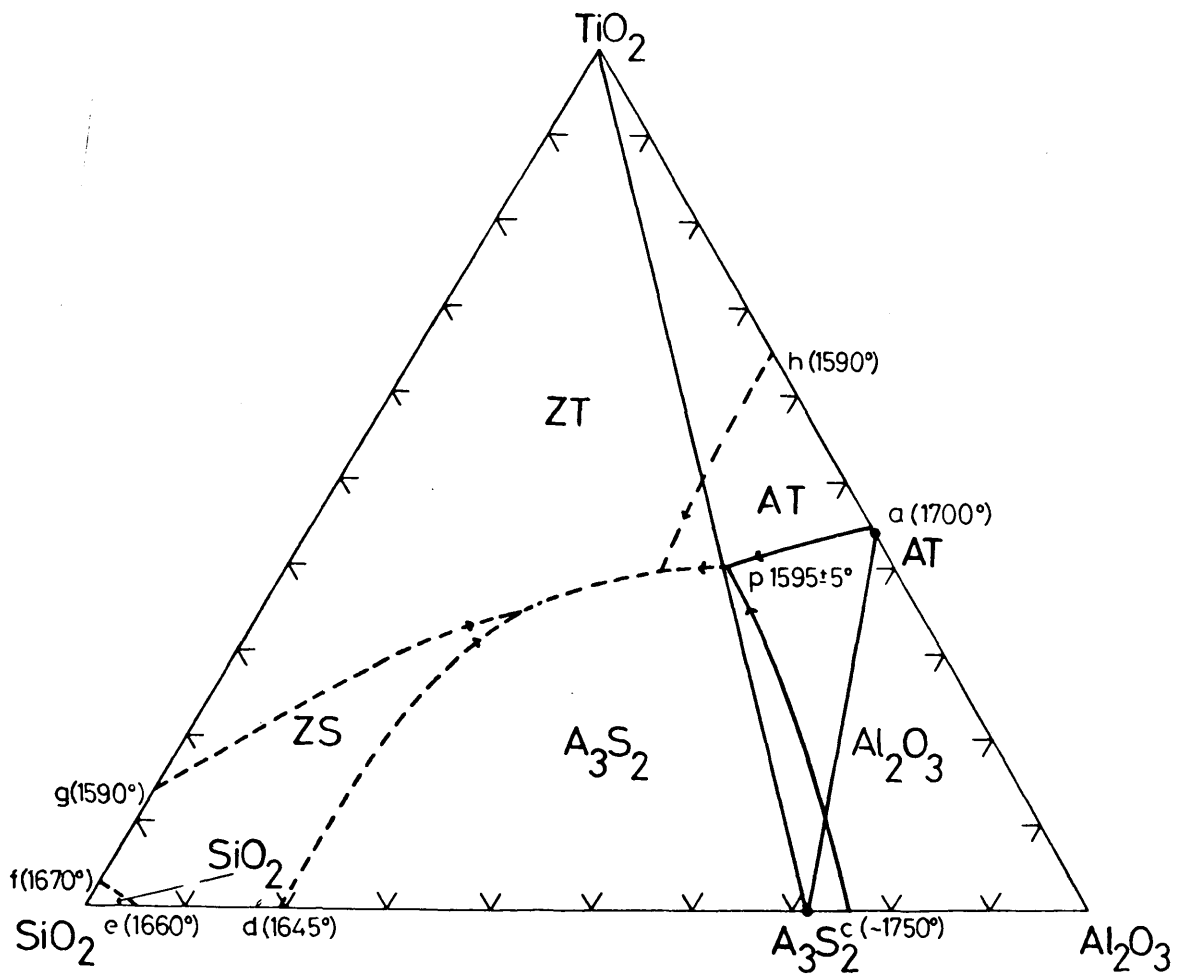


Fig. 33.-Proyección verdadera, desde el vértice de la circona, de la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la circona.

5°C en desacuerdo igualmente, con la de 1610°C dada por Bereznoi y col. para el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$.

Una vez determinadas las proyecciones de las líneas eutécticas ternarias, la proyección del punto invariante cuaternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{ss.-SiO}_2\text{ss.-Al}$ viene dada, en la figura 25, por el punto de corte de las tres líneas eutécticas ternarias mencionadas. De esta proyección se deduce que la relación entre los óxidos de circonia, sílice y titania del punto invariante es: 41,5% TiO_2 ; 41,0% ZrO_2 ; 17,5% SiO_2 . Sin embargo, por el método de proyección seguido, se desconoce el porcentaje de alúmina correspondiente al punto invariante. Para ello se han preparado una serie de composiciones, situadas sobre la línea de proyección del punto invariante desde el vértice de la alúmina, y con contenidos cada vez menores de alúmina tabla XV. Estas composiciones se han tratado a diferentes temperaturas hasta encontrar la fase primaria de cristalización de cada una de ellas. De este modo se ha determinado el límite del volumen primario de cristalización de la alúmina en la proyección correspondiente a la del punto invariante dado por la figura 25, localizándose el mencionado punto invariante Pa una composición de: 29,0% TiO_2 ; 28,0% ZrO_2 ; 12,0% SiO_2 ; 31,0% Al_2O_3 y a una temperatura de $1595^\circ \pm 5^\circ\text{C}$, que es la temperatura mínima de la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la alúmina.

T A B L A XV

Muestra	Composición (% en peso)				T(°C)	t(hrs)	Fases presentes
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	ZrO ₂			
P ₀	60,0	17,0	7,0	16,0	1.590	16,0	A+AT+Z+A ₃ S ₂
					1.595	24,0	A+AT+Z+A ₃ S ₂ +L
					1.650	2,0	A+L
P ₁	55,0	18,9	7,87	18,22	1.650	2,0	A+L
P ₂	50,0	21	8,75	20,25	1.650	2,0	A+L
P ₃	45,0	23,10	9,62	22,27	1.650	2,0	A+L
P ₄	42,5	24,15	10,06	23,29	1.650	2,0	A+L
P ₅	40	25,20	10,5	24,3	1.650	2,0	A+L
P ₆	37,5	26,25	10,93	25,31	1.650	2,0	A+L
					1.640	2,0	A ₃ S ₂ +AT+Z+A+L
P ₇	35,0	27,3	11,37	26,32	1.650	2,0	A+L
					1.640	2,0	AT+Z+A ₃ S ₂ +L
					1.620	2,0	AT+Z+A ₃ S ₂ +L
P ₈	32,5	28,35	11,81	27,34	1.650	2,0	L
					1.640	2,0	A+L
					1.630	2,0	AT+Z+A ₃ S ₂ +L
P ₉	30,0	29,40	12,25	28,35	1.650	2,0	L
					1.640	2,0	AT+Z+L
					1.630	2,0	AT+Z+A ₃ S ₂ +L
					1.620	2,0	AT+Z+A ₃ S ₂ +L

En esta tabla Z = ZrO₂ss y A₃S₂ = A₃S₂ss

Una vez determinada la composición en volumen del punto invariante P, se ha proyectado esta (punto p), desde el vértice de la circona, sobre la cara opuesta del tetraedro $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ (fig. 33). En esta proyección no se han tenido en cuenta las soluciones sólidas de TiO_2 en ZrO_2 y A_3S_2 con objeto de simplificar la figura. Los puntos a y e representan, respectivamente, las proyecciones verdaderas de los puntos invariantes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-A}_3\text{S}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-AT}$, y las líneas ap y cp son las líneas eutécticas ternarias (reales) que delimitan la región en donde la alúmina coexiste como segunda fase sólida con la circona, siendo esta la fase primaria. La región a- Al_2O_3 -c-p es pues una proyección verdadera, desde el vértice de la circona, de la superficie eutéctica binaria que delimita los campos primarios de cristalización de la circona y la alúmina.

Como puede observarse en la figura 33, la proyección P del punto invariante P cae fuera del tetraedro de compatibilidad en el estado sólido $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-A}_3\text{S}_2\text{-AT}$ del cual es el punto invariante, por lo tanto, dicho punto será de naturaleza peritética.

X.-SUPERFICIE EUTECTICA BINARIA
QUE DELIMITA EL VOLUMEN PRIMA-
RIO DE CRISTALIZACION DE LA CIR-
CONA EN EL SISTEMA $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$

X.-SUPERFICIE EUTECTICA BINARIA QUE DELIMITA EL VOLUMEN
PRIMARIO DE CRISTALIZACION DE LA CIRCONA EN EL SISTE-
MA $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$

Siguiendo el método ya utilizado para el estudio del volumen primario de cristalización de la alúmina, descrito en el apartado IX, se ha determinado el volumen primario de cristalización de la circona. Ahora bien, aunque la sistemática de trabajo y la representación geométrica utilizadas para representar los datos experimentales han sido iguales en ambas proyecciones, en este caso, debido a que la circona presenta una apreciable solución sólida de titania, la proyección de las superficies eutécticas binarias que delimitan el volumen primario de cristalización de la circona no será una proyección verdadera sino distorsionada ya que durante el enfriamiento (calentamiento) se separarán (disolverán) soluciones sólidas de composición variable. Sin embargo, dicha proyección dará la composición verdadera de las fases que precipitan (disuelven) durante el en-

friamiento (calentamiento) de las mezclas situadas en el plano de composición investigado y las temperaturas reales a las cuales esto tiene lugar, mientras que una proyección verdadera no lo da.

Teniendo en cuenta estas consideraciones se han estudiado un total de 102 composiciones (tabla XVI) todas ellas con un contenido constante del 60% de circona. A partir de los datos obtenidos se ha construido la figura 34, en donde, al igual que en el caso de la proyección de las superficies eutécticas binarias que delimitan el volumen primario de cristalización de la alúmina (apartado IX), se ha representado la superficie eutéctica binaria que delimita el campo de cristalización primaria de la circona sobre un sistema ternario, en el cual las composiciones de las mezclas se expresan en términos de sus contenidos en SiO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 recalculados al cien por cien.

En la figura 35 se ha representado una proyección real, en tentativa, de la superficie límite del volumen de cristalización primaria de la circona construida a partir de los datos obtenidos del estudio del sistema ZrO_2 - SiO_2 - TiO_2 (apartado VII), de los aportados por los resultados experimentales del estudio del volumen primario de cristalización de la alúmina (apartado IX), así como de los datos obtenidos en el estudio de la sección ZS -metacaolin- TiO_2 (apartado XII).

Comparando las figuras 34A y 35 se puede observar que

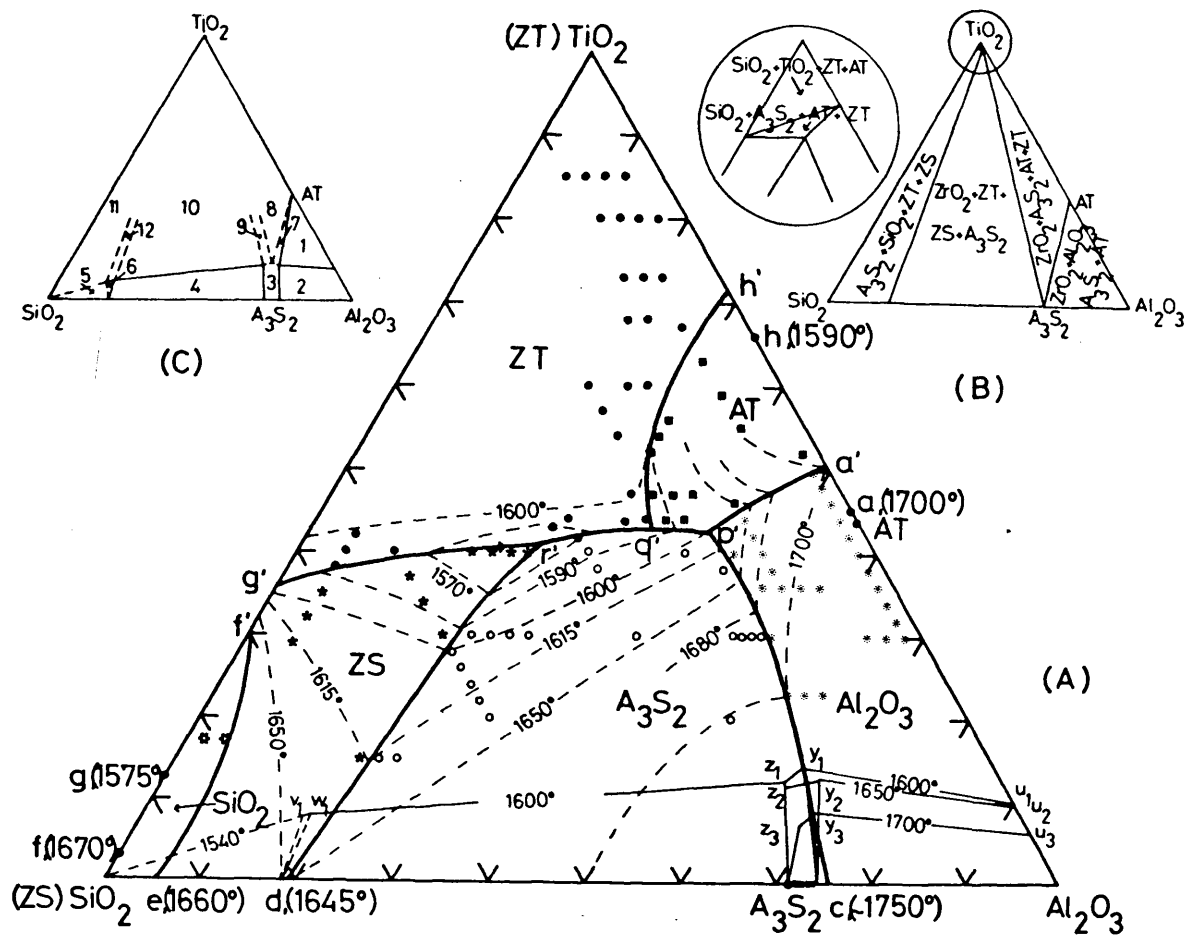


Fig. 34.- (A) Proyección desde el vértice de la ZrO_2 de composiciones de $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ con un 60% de ZrO_2 , en la que se muestran las fases secundarias que cristalizan durante el enfriamiento así como las líneas eutécticas y las isotermas. Los símbolos \bullet , \circ , \blacksquare , ... corresponden a composiciones experimentales.

(B) Proyección de los volúmenes de compatibilidad en estado sólido interceptados por el plano del 60% de ZrO_2 . No se han tenido en cuenta las soluciones sólidas.

(C) Proyección de las diferentes áreas de compatibilidad en estado sólido, cortados por el plano del 60% de ZrO_2 , cuando se tienen en cuenta las soluciones sólidas:

- (1) $Z_{ss}-A_3S_{2ss}-A-AT$; (2) $Z_{ss}-A_3S_{2ss}-A$; (3) $Z_{ss}-A_3S_{2ss}$;
 (4) $Z_{ss}-A_3S_{2ss}-ZS$; (5) $A_3S_{2ss}-ZS-S$; (6) $A_3S_{2ss}-ZS$;
 (7) $Z_{ss}-A_3S_{2ss}-AT$; (8) $Z_{ss}-A_3S_{2ss}-AT-ZT_{ss}$; (9) $Z_{ss}-A_3S_{2ss}-ZT_{ss}$;
 (10) $Z_{ss}-A_3S_{2ss}-ZT_{ss}-ZS$; (11) $A_3S_{2ss}-ZT_{ss}-ZS-S$;
 (12) $A_3S_{2ss}-ZT_{ss}-ZS$.

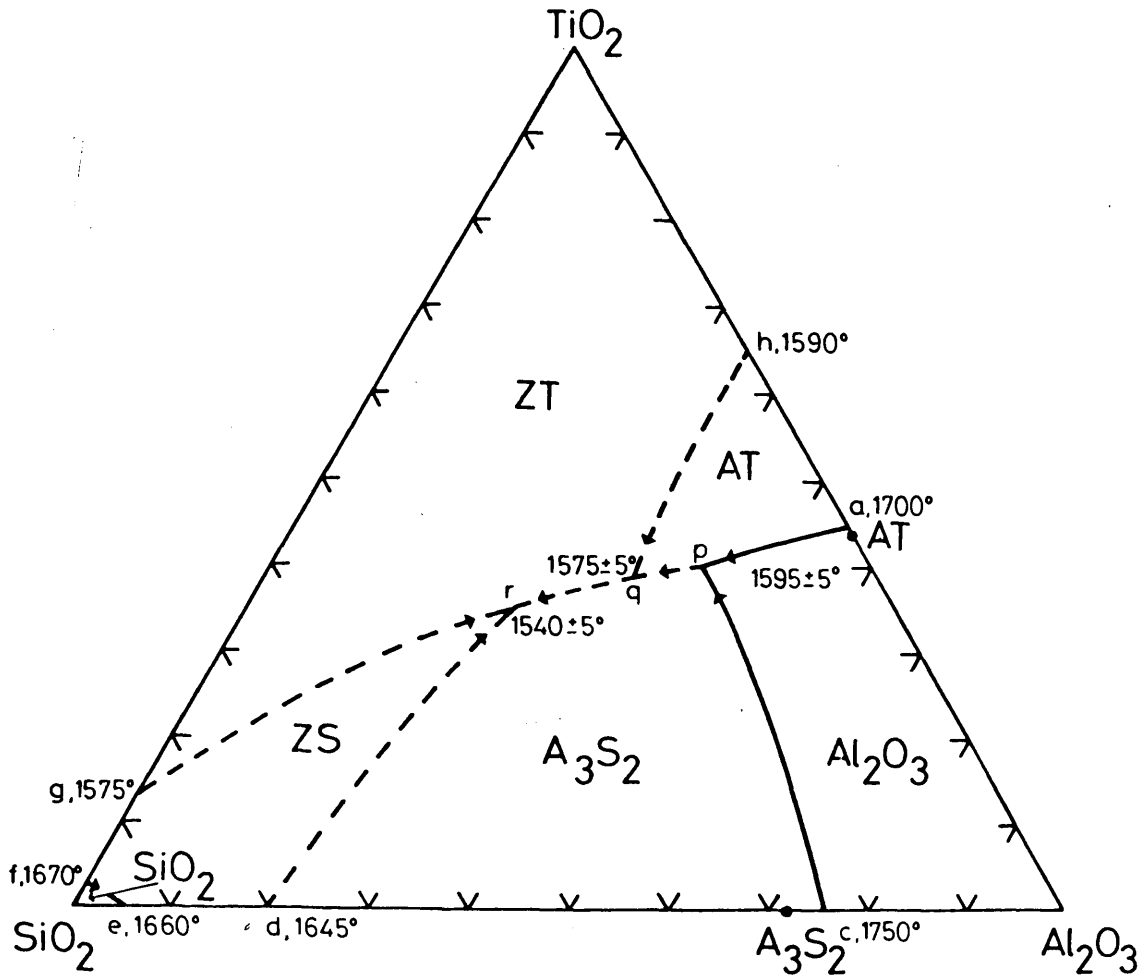


Fig. 35.-Proyección verdadera, desde el vértice de la circona, de la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la circona.

T A B L A XVI

Fases presentes en mezclas de $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$
a temperaturas entre $1520^{\circ}-1710^{\circ}C$

Muestra	Composición (% en peso)				T(°C)	t(hrs)	Fases presentes
	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂			
M ₁	60,0	16,0	16,0	8,0	1.540	17,0	Z+A ₃ S ₂ +ZT+L
					1.550	35,0	"
					1.570	3,0	"
					1.590	6,0	Z+A ₃ S ₂ +L
					1.600	2,0	"
M ₂	60,0	20,0	12,0	8,0	1.540	17,0	Z+A ₃ S ₂ +ZT
					1.550	35,0	"
					1.570	3,0	Z+A ₃ S ₂ +ZT+L
					1.590	6,0	Z+A ₃ S ₂ +L
					1.600	2,0	"
M ₃	60,0	8,0	24,0	8,0	1.550	21,0	Z+ZT+A ₃ S ₂ +ZS+L
					1.570	8,0	Z+ZT+L
					1.600	2,0	Z+ZT+L
M ₄	60,0	12,0	8,0	20,0	1.550	21,0	Z+A ₃ S ₂ +ZS+L
					1.570	4,5	"
					1.600	4,0	"
M ₅	60,0	8,0	12,0	20,0	1.550	21,0	Z+ZS+A ₃ S ₂ +L
					1.570	8,0	Z + ZS + L
					1.590	4,0	Z + L
M ₆	60,0	4,0	16,0	20,0	1.550	21,0	Z+ZT+ZS+L
					1.570	8,0	Z+ZT+ZS+L
					1.585	3,0	Z+ZT+L
					1.600	2,0	Z + L
M ₇	60,0	10,4	21,6	8,0	1.570	7,0	Z+ZT+A ₃ S ₂ +L
					1.600	9,0	Z + ZT + L
M ₈	60,0	9,2	22,8	8,0	1.560	7,0	Z+ZT+A ₃ S ₂ +L
					1.570	9,0	"
M ₉	60,0	6,4	13,6	20,0	1.560	7,0	Z+ZS+ZT+L
					1.570	4,0	Z+ZS+L
					1.585	2,0	Z + L

Muestra	Composición (% en peso)				T(°C)	t(hrs)	Fases presentes
	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂			
M ₁₀	60,0	5,2	14,8	20,0	1.560	7,0	Z+ZS+ZT+L
					1.570	4,0	"
					1.585	2,0	Z + L
					1.590	2,0	"
M ₁₁	60,0	15,2	22,0	2,8	1.570	4,0	Z+AT+ZT+A ₃ S ₂
					1.600	6,0	Z+AT+ZT+L
M ₁₂	60,0	13,6	23,6	2,8	1.570	4,0	Z+AT+ZT+A ₃ S ₂
					1.600	6,0	Z+AT+ZT+L
M ₁₃	60,0	12,0	25,2	2,8	1.570	4,0	Z+AT+ZT+A ₃ S ₂
					1.600	6,0	Z+AT+ZT+L
M ₁₄	60,0	10,4	26,8	2,8	1.570	4,0	Z+AT+ZT+A ₃ S ₂
					1.600	6,0	Z+AT+ZT+L
M ₁₅	60,0	8,8	27,2	4,0	1.600	4,0	Z+AT+ZT+L
M ₁₆	60,0	8,8	27,2	4,8	1.600	4,0	Z+ZT+L
M ₁₇	60,0	12,0	20,8	7,2	1.570	8,0	Z+AT+ZT+A ₃ S ₂
					1.600	5,0	Z+AT+L
M ₁₈	60,0	12,0	21,6	6,4	1.570	8,0	Z+AT+ZT+A ₃ S ₂
					1.600	5,0	Z+AT+ZT+L
M ₁₉	60,0	12,0	22,4	5,6	1.570	8,0	Z+AT+ZT+A ₃ S ₂
					1.600	5,0	Z+AT+ZT+L
M ₂₀	60,0	10,4	24,0	5,6	1.600	4,0	Z+ZT+AT+L
M ₂₁	60,0	9,6	24,0	6,4	1.600	4,0	Z + ZT + L
M ₂₂	60,0	11,2	8,8	20,0	1.570	4,5	Z+A ₃ S ₂ +ZS+L
					1.600	7,0	"
M ₂₃	60,0	10,4	9,6	20,0	1.570	4,5	Z+A ₃ S ₂ +ZS+L
					1.600	7,0	"
M ₂₄	60,0	9,6	10,4	20,0	1.570	4,5	Z+A ₃ S ₂ +ZS+L
					1.600	7,0	"
M ₂₅	60,0	8,8	11,2	20,0	1.570	4,5	Z+A ₃ S ₂ +ZS+L
							Z+A ₃ S ₂ +L

T A B L A XVI (Continuación)

Muestra	Composición (% en peso)				T(°C)	t(hrs)	Fases presentes
	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂			
M ₂₆	60,0	20,4	12,0	7,6	1.540	17,0	Z+A ₃ S ₂ +ZT
					1.550	35,0	"
					1.600	4,0	Z+A ₃ S ₂ +AT+L
					1.650	5,5	Z+A ₃ S ₂ +L
M ₂₇	60,0	20,8	12,0	7,2	1.600	4,0	Z+A ₃ S ₂ +AT+L
					1.650	5,5	Z+A ₃ S ₂ +L
M ₂₈	60,0	21,2	12,0	6,8	1.600	4,0	Z+A ₃ S ₂ +AT+L
					1.650	5,5	Z+A ₃ S ₂ +L
M ₂₉	60,0	21,6	12,0	6,4	1.600	4,0	Z+A ₃ S ₂ +AT+L
					1.650	5,5	Z+A ₃ S ₂ +A+L
M ₃₀	60,0	20,0	14,4	5,6	1.650	8,5	Z+A+A ₃ S ₂ +L
M ₃₁	60,0	20,8	14,4	4,8	1.650	8,5	Z + A + L
M ₃₂	60,0	21,6	14,4	4,0	1.650	8,5	Z + A + L
M ₃₃	60,0	22,4	14,4	3,2	1.650	8,5	Z+A+AT+L
M ₃₄	60,0	14,8	18,8	6,4	1.600	5,5	Z+AT+L
M ₃₅	60,0	14,0	18,8	7,2	1.600	3,5	Z+AT+L
M ₃₆	60,0	13,2	18,8	8,0	1.600	3,5	Z+L
M ₃₇	60,0	12,4	18,8	8,8	1.600	3,5	Z+ZT+L
M ₃₈	60,0	12,8	15,2	12,0	1.570	6,5	Z+A ₃ S ₂ +L
					1.600	3,5	Z+L
M ₃₉	60,0	12,0	16,0	12,0	1.570	6,5	Z+A ₃ S ₂ +L
					1.600	3,5	Z+L
M ₄₀	60,0	11,2	16,8	12,0	1.550	12,0	Z+A ₃ S ₂ +ZT+ZS+L
					1.560	16,0	Z+A ₃ S ₂ +ZT+L
					1.600	3,5	Z + L
M ₄₁	60,0	10,4	17,6	12,0	1.550	12,0	Z+ZT+ZS+A ₃ S ₂ +L
					1.560	16,0	Z+ZT+A ₃ S ₂ +L
					1.600	3,5	Z+L
M ₄₂	60,0	11,6	12,0	16,4	1.600	5,0	Z+A ₃ S ₂ +L

T A B L A XVI (Continuación)

Muestra	Composición (% en peso)				T(°C)	t(hrs)	Fases presentes
	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂			
M ₄₃	60,0	10,8	12,0	17,2	1.600	5,0	Z+A ₃ S ₂ +L
M ₄₄	60,0	10,0	12,0	18,0	1.600	5,0	Z + L
M ₄₅	60,0	9,2	12,0	18,8	1.600	5,0	Z + L
M ₄₆	60,0	8,4	29,2	2,4	1.600	2,0	Z + ZT + AT + L
M ₄₇	60,0	7,6	29,2	3,2	1.600	2,0	Z + ZT + AT + L
M ₄₈	60,0	6,8	29,2	4,0	1.600	2,0	Z + ZT + AT + L
M ₄₉	60,0	6,8	32,0	1,2	1.600	2,0	Z + ZT + AT + L
M ₅₀	60,0	25,2	9,2	5,6	1.600	29,0	Z+A+A ₃ S ₂ +AT+L
					1.650	22,0	Z+A+A ₃ S ₂ +L
					1.700	28,0	Z+A+L
M ₅₁	60,0	24,4	9,2	6,4	1.700	2,0	Z + A + L
M ₅₂	60,0	23,6	9,2	7,2	1.700	2,0	Z+A+A ₃ S ₂ +L
M ₅₃	60,0	27,2	12,0	0,8	1.680	3,0	Z+A+AT+L
					1.700	4,5	Z + A + L
M ₅₄	60,0	26,4	12,0	1,6	1.680	3,0	Z+A+AT+L
					1.700	4,5	Z+A+L
M ₅₅	60,0	25,6	12,0	2,4	1.680	3,0	Z + A + L
					1.700	4,5	"
M ₅₆	60,0	2,0	15,2	22,8	1.570	3,0	Z+ZT+ZS+L
					1.580	6,0	"
					1.585	3,0	Z+ZT+L
					1.590	8,0	Z + L

T A B L A XVI (Continuación)

Muestra	Composición (% en peso)				T(°C)	t(hrs)	Fases presentes
	Zr ₂ O	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂			
M ₅₇	60,0	2,0	16,0	22,0	1.570	3,0	Z+ZT+ZS+L
					1.580	6,0	"
					1.585	3,0	Z+ZT+L
					1.590	8,0	Z + L
M ₅₈	60,0	2,0	16,8	21,2	1.570	3,0	Z+ZT+ZS+L
					1.580	6,0	"
					1.585	3,0	Z+ZT+L
					1.590	8,0	Z + L
M ₅₉	60,0	6,0	32,0	2,0	1.600	3,0	Z+ZT+AT+L
M ₆₀	60,0	5,2	32,0	2,8	1.600	3,0	Z + ZT + AT + L
M ₆₁	60,0	7,6	6,0	26,4	1.600	2,0	Z+A ₃ S ₂ +ZS+L
					1.605	2,0	"
					1.610	4,0	"
					1.615	2,0	Z + L
					1.620	4,5	"
					1.650	3,0	"
M ₆₂	60,0	8,4	6,0	25,6	1.600	2,0	Z+A ₃ S ₂ +ZS+L
					1.605	4,0	"
					1.610	4,0	"
					1.615	2,0	Z+A ₃ S ₂ +L
					1.620	4,5	Z + L
					1.650	3,0	"
M ₆₃	60,0	9,2	6,0	24,8	1.600	2,0	Z+A ₃ S ₂ +ZS+L
					1.605	2,0	"
					1.610	4,0	"
					1.615	2,0	Z+A ₃ S ₂ +L
					1.620	4,5	Z + L
					1.650	3,0	"
M ₆₄	60,0	26,4	12,8	0,8	1.700	2,0	Z + A + L

T A B L A XVI. (Continuación)

Muestra	Composición (% en peso)				T(°C)	t(hrs)	Fases presentes
	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂			
M ₆₅	60,0	25,6	13,6	0,8	1.700	2,0	Z + A + L
M ₆₆	60,0	24,8	14,4	0,8	1.700	2,0	Z+A+AT+L
M ₆₇	60,0	4,4	32,0	3,6	1.580	2,0	Z + ZT + L
					1.590	2,0	"
					1.600	2,0	"
M ₆₈	60,0	4,4	34,0	1,6	1.600	2,0	Z + ZT + AT + L
M ₆₉	60,0	3,6	34,0	2,4	1.580	2,0	Z + ZT + L
					1.590	2,0	"
					1.600	2,0	"
M ₇₀	60,0	24,0	15,2	0,8	1.700	2,0	Z+A+AT+L
					1.710	4,0	Z+A+L
M ₇₁	60,0	23,2	16,0	0,8	1.700	2,0	Z+A+AT+L
					1.710	4,0	Z + A + L
M ₇₂	60,0	20,0	15,2	4,8	1.650	3,0	Z + A + L
M ₇₃	60,0	19,2	16,0	4,8	1.650	3,0	Z + A + L
M ₇₄	60,0	2,0	11,6	26,4	1.580	3,5	Z+ZT+ZS+L
					1.595	2,0	Z+ZS+L
M ₇₅	60,0	2,0	12,8	25,2	1.580	3,5	Z+ZT+ZS+L
					1.585	5,5	"
					1.595	2,0	Z+ZS+L
M ₇₆	60,0	2,0	14,0	24,0	1.580	3,5	Z+ZT+ZS+L
					1.585	5,5	"
					1.595	2,0	Z+ZS+L
M ₇₇	60,0	18,0	15,2	6,8	1.650	7,0	Z+A ₃ S ₂ +L
M ₇₈	60,0	18,0	16,0	6,0	1.650	7,0	Z + L
M ₇₉	60,0	12,8	17,6	9,6	1.570	4,0	Z+ZT+A ₃ S ₂ +L
					1.590	7,5	Z + L

T A B L A XVI (Continuación)

Muestra	Composición (% en peso)				T(°C)	t(hrs)	Fases presentes
	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂			
M ₈₀	60,0	13,6	17,6	8,8	1.570	4,0	Z+ZT+A ₃ S ₂ +L
					1.590	7,5	Z + L
M ₈₁	60,0	14,4	17,6	8,0	1.570	4,0	Z+A ₃ S ₂ +ZT+L
					1.590	3,5	Z + AT + L
M ₈₂	60,0	15,2	17,6	7,2	1.570	4,0	Z+AT+ZT+A ₃ S ₂ +L
					1.590	3,5	Z+AT+A ₃ S ₂ +L
M ₈₃	60,0	7,2	16,0	16,8	1.540	18,0	Z+ZS+ZT+L
					1.550	16,0	"
M ₈₄	60,0	8,0	16,0	16,0	1.540	18,0	Z+ZS+ZT+L
					1.550	16,0	"
M ₈₅	60,0	8,8	16,0	15,2	1.540	18,0	Z+ZS+ZT+L
					1.550	16,0	Z + L
M ₈₆	60,0	9,6	16,0	14,4	1.520	16,0	Z+ZS+ZT+A ₃ S ₂
					1.540	18,0	Z+ZS+A ₃ S ₂ +L
					1.550	16,0	Z + L
M ₈₇	60,0	10,0	17,2	12,8	1.550	14,0	Z+ZT+ZS+A ₃ S ₂ +L
					1.560	18,0	Z + ZT + L
M ₈₈	60,0	0,8	6,8	32,4	1.580	6,0	S+ZS+L
					1.600	3,0	S+ZS+L
					1.640	5,5	S + ZS + L
					1.660	3,5	Z + L
M ₈₉	60,0	1,6	6,8	1,6	1.580	5,0	S + ZS + L
					1.600	3,0	S + ZS + L
					1.640	5,5	S + ZS + L
					1.660	3,5	Z + L
M ₉₀	60,0	22,4	16,8	0,8	1.710	2,0	Z + A + L
M ₉₁	60,0	21,6	17,6	0,8	1.710	2,0	Z + A + L
M ₉₂	60,0	22,0	8,0	10,0	1.650	22,0	Z + A ₃ S ₂ + L
					1.700	28,0	"

T A B L A XVI. (Continuación)

Muestra	Composición (% en peso)				T(°C)	t(hrs)	Fases presentes
	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂			
M ₉₃	60,0	16,0	12,0	12,0	1.600	29,0	Z+A ₃ S ₂ +L
					1.650	22,0	Z + L
M ₉₄	60,0	20,8	18,4	0,8	1.710	2,0	Z + A + L
M ₉₅	60,0	20,0	19,2	0,8	1.710	2,0	Z + A + L
M ₉₆	60,0	19,2	20,0	0,8	1.710	2,0	Z + A + AT + L
M ₉₇	60,0	18,4	20,8	0,8	1.710	2,0	Z + AT + L
M ₉₈	60,0	18,4	16,8	4,8	1.650	4,0	Z + A + L
M ₉₉	60,0	17,6	17,6	4,8	1.650	4,0	Z + A + L
M ₁₀₀	60,0	16,8	18,4	4,8	1.650	4,0	Z + AT + L
M ₁₀₁	60,0	2,8	34,0	3,2	1.580	3,0	Z + ZT + L
M ₁₀₂	60,0	2,0	34,0	4,0	1.580	3,0	Z + ZT + L

En estas tablas Z = ZrO₂s.s.; A₃S₂ = A₃S₂s.s. y ZT = ZTs.s.

debido a la baja solubilidad de la titania en la circona, a las relativamente bajas temperaturas imperantes a lo largo de la línea eutéctica dp; la posición de este segmento de la línea eutéctica ternaria, en la proyección de la sección del 60% de circona (figura 34A) no difiere mucho de la expuesta en la proyección real de la figura 35. Solo para altos o bajos valores de la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a medida que las temperaturas suben a lo largo de las líneas eutécticas (segmentos p'a; q'h'y r'g) la posición de las mencionadas líneas eutécticas se desvía apreciablemente respecto de la figura 35. La extensión de este desplazamiento aumenta con la temperatura a lo largo de las líneas eutécticas ternarias. Se debe de indicar que la figura 34A es específica para las composiciones situadas en el plano del 60% de circona y que las líneas eutécticas se desplazaran hacia arriba al aumentar el contenido de circona y hacia abajo al disminuir este.

La relación entre las figuras 34A y 35 puede entenderse mejor a partir de la figura 36, la cual muestra el campo primario de cristalización de la circona dentro del sistema $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (ver apartado IV.3). En dicha figura i-j-k-l determinan la línea eutéctica que delimita el campo primario de cristalización de la circona y j y k son los puntos peritético y eutéctico $\text{ZrO}_2\text{-ZT-AT}$ y $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AT}$ respectivamente. MN es la línea del 60% de circona. Es evidente que i se pro-

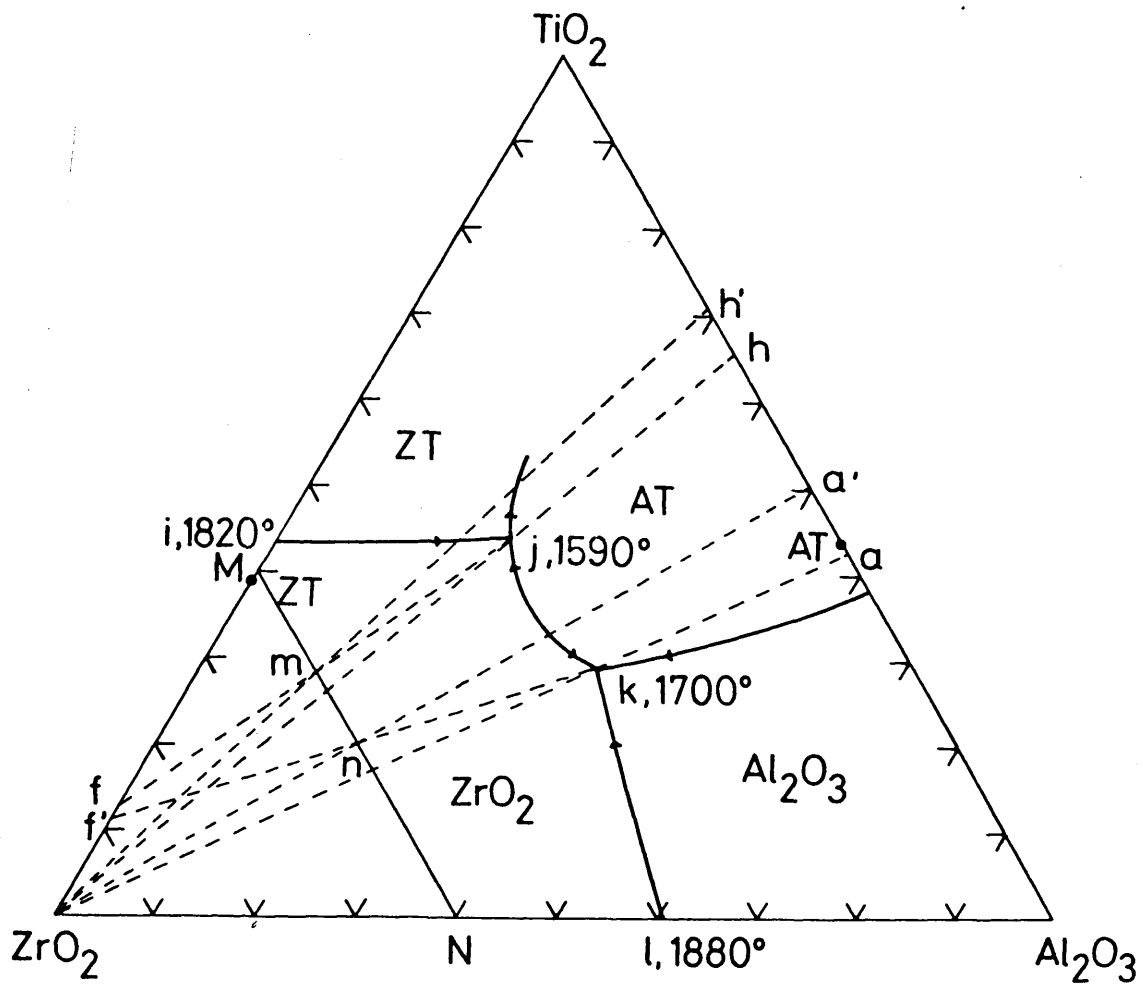


Fig. 36.-Sistema $ZrO_2-Al_2O_3-TiO_2$ mostrando el campo primario de cristalización de la ZrO_2 e ilustrando las relaciones entre las figuras 34A y 35.

proyectará (desde el vértice de la circona) en el vértice TiO_2 y l en el vértice Al_2O_3 , mientras que los puntos invariantes k y j se proyectaran en los puntos a y h sobre la arista $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, al 42,5% y 65,5% de TiO_2 respectivamente. Dichos puntos se corresponden con los de igual denominación en las figuras 34A y 35 respectivamente.

Por otra parte en la proyección, para el plano del 60% de ZrO_2 de la figura 34A, los puntos invariantes k y j se han proyectado sobre la arista $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en los puntos a' y h' respectivamente para un contenido del 51% y 72% de TiO_2 . Por consiguiente los puntos m y n de intersección de MN con las líneas $\text{ZrO}_2\text{-h'}$ y $\text{ZrO}_2\text{-a'}$ en la figura 36 corresponderán a las composiciones de las muestras con el 60% de circona que a las temperaturas de 1590°C y 1700°C respectivamente están constituidas por circona solución sólida y un líquido j o k correspondiente a la composición del punto invariante respectivo. Por tanto f y f' (fig. 36), resultado de la intersección de las líneas mj y nk con la arista $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ serán las composiciones de las soluciones sólidas de circona que coexisten con los líquidos j y k respectivamente a las temperaturas de los puntos invariantes mencionados.

Las posiciones que a' y h', en la figura 34A, tendrán en las proyecciones de otras series de contenido constante de circona, se pueden obtener a partir de la figura 36 por proyección sobre el eje $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, de los puntos de intersección de las

rectas f-j y f-k con la correspondiente línea de contenido constante de ZrO_2 .

En la figura 34A se han indicado, mediante líneas continuas y gruesas, las líneas eutécticas ternarias que dividen la mencionada superficie en diferentes áreas, diferenciadas entre sí por la naturaleza de la segunda fase que cristaliza durante el enfriamiento (siendo la fase primaria para todas ellas ZrO_2). Así mismo, en la mencionada figura, se ha indicado la naturaleza de cada una de las fases secundarias. Las temperaturas a las que estas fases secundarias empiezan a cristalizar durante el enfriamiento y recíprocamente aquellas a las que desaparecen durante el calentamiento, se han indicado mediante isoterma, las cuales se muestran, en la citada figura 34A, mediante líneas de trazos con las temperaturas correspondientes sobre ellas.

Una vez que la separación de la fase secundaria ha comenzado, el camino de enfriamiento, para cualquier composición, continuará a lo largo de la línea que pasa por el punto que representa la composición de la fase secundaria que precipita a esa temperatura y por la composición de la mezcla en el diagrama (figura 34A). Ahora bien, esta línea no será recta sino curvada debido a la formación de soluciones sólidas de TiO_2 en ZrO_2 , Al_2S_3 y ZT, y a la variación de estas con la temperatura. Únicamente en el caso de aquellas composiciones situadas dentro del campo de cristalización secundaria del

$ZrTiO_4$, debido a que la proyección del ZTs.s. desde el vértice de la circona cae sobre el vértice del TiO_2 , ya que el ZTs.s., ZrO_2 s.s. y ZrO_2 están situados sobre una misma línea (fig. 36) el camino de enfriamiento, una vez precipitada la segunda fase sólida (ZTs.s.), continuará a lo largo de una línea recta que pasa por el vértice correspondiente al TiO_2 y por el punto que representa la composición de la mezcla en el diagrama.

Cuando el camino de enfriamiento alcanza una línea eutéctica ternaria comienza a separarse, a la temperatura dada por la isoterma correspondiente, una tercera fase y el camino de enfriamiento seguirá ahora la línea eutéctica ternaria en la dirección de descenso de temperatura. Ahora bien existen en el presente caso cuatro posibilidades:

(a) Que el camino de enfriamiento continúe a lo largo de la línea eutéctica ternaria que delimita tres volúmenes primarios hasta alcanzar el punto invariante más próximo donde terminará el enfriamiento.

Esto se cumple para todas aquellas composiciones que se encuentran situadas (figura 34C) dentro del campo denominado l, las cuales solidificarán en el punto invariante p' (figura 34A) dando ZrO_2 s.s. + A_3S_2 s.s. + Al_2O_3 + AT, y para la mayoría de las composiciones que se encuentran situadas dentro del campo denominado l0 (figura 34C) las cuales solidificarán en el punto invariante r' (figura 34A) dando ZrO_2 s.s. + A_3S_2 s.s. +

+ ZTs.s. + ZS, excepto para aquellas que se encuentran dentro del área definida por el triangulo que resulta de unir los puntos $Z_1\text{-TiO}_2\text{-}q'$ (figura 34A) las cuales sufrirán una reacción peritética antes de solidificar en r' ; como se verá más adelante. Igualmente se cumple para aquellas composiciones que estando situadas en el campo denominado 8 (fig. 34C) se encuentren dentro del área definida por el triangulo curvilíneo formado por la intersección de las líneas $\text{TiO}_2\text{-}Y_2$ y $a'\text{-TiO}_2$ y la línea eutéctica $a'p'$; cuyas muestras solidificarán en el punto invariante q' dando $\text{ZrO}_2\text{s.s.} + \text{A}_3\text{S}_2\text{s.s.} + \text{ZTs.s.} + \text{AT}$.

(b) Que el camino de enfriamiento llegue hasta el punto invariante más próximo pero que el enfriamiento no termine allí. Esto tendrá lugar cuando el punto invariante alcanzado sea un peritético (punto de reacción) y las tres fases sólidas que coexisten con la circona y un líquido no sean las mismas que existan en estado sólido. En este caso, cuando termina la reacción del punto invariante el líquido remanente completa la redisolución de la fase no estable y tiene lugar la separación de una nueva fase. El camino de enfriamiento continuará entonces a lo largo de otra línea eutéctica ternaria en el sentido de descenso de temperatura hasta alcanzar el punto invariante apropiado donde terminará su enfriamiento como en (a).

En el presente caso lo expuesto se cumple para todas

aquellas composiciones que se encuentran dentro del área previamente definida en (a) por el triángulo que resulta de unir los puntos Z_1 - TiO_2 - q' (figura 34A) las cuales, según su situación dentro del área ya definida, sufrirán una reacción peritética en p' o en q' o en ambas antes de continuar su enfriamiento por la línea eutéctica ternaria q' - r' hasta solidificar en el punto invariante r' (figura 34A) dando ZrO_2 s.s. + A_3S_2 s.s. + ZTs.s. + ZS.

Igualmente se cumple para la mayoría de las composiciones que estando situadas sus proyecciones en el campo denominado 8 de la figura 34C, se encuentren dentro del área definida en la figura 34A por el triángulo curvilíneo formado por la intersección de las líneas TiO_2 - Y_1 y a' - Y_1 y la línea eutéctica ternaria a' - p' ; cuyas muestras solidificarán en el punto invariante q' dando ZrO_2 s.s. + A_3S_2 s.s. + ZTs.s. + AT.

Del mencionado campo hay que exceptuar aquellas composiciones cuyas proyecciones caen dentro del área definida por el triángulo curvilíneo a' - p' -AT las cuales sufrirán una cristalización recurrente antes de alcanzar el punto peritético p' como se verá más adelante.

Por último también se cumplirá para todas aquellas otras muestras situadas en el área denominada 11 de la figura 34C, las cuales al estar situadas en el área de compatibilidad en estado sólido A_3S_2 s.s. - ZTs.s. - ZS - SiO_2 , al llegar al punto invariante r' sufrirán una reacción peritética,

con redisolución de la circona y precipitación de una nueva fase bien A_3S_2 s.s. o bien ZTs.s., dependiendo de que el camino de enfriamiento se haya realizado por la línea eutéctica ternaria $g'r'$ o dr' ; abandonando el plano de proyección para ir a solidificar al apropiado punto invariante situado fuera de la figura 34A. Se ha de hacer resaltar que se deben de exceptuar de esta secuencia de cristalización aquellas muestras situadas en el área comprendida por SiO_2 - $e-f'$ (figura 34A) las cuales sufriran una reacción peritética sobre la línea ef' como se verá más adelante.

(c) El camino de enfriamiento, una vez alcanzada una línea eutéctica ternaria puede abandonar esta antes de alcanzar un punto invariante. Esto tendrá lugar, cuando la línea eutéctica es una línea de reacción, si la fase secundaria o primaria que se ha separado previamente se redisuelve completamente antes de alcanzar un punto invariante. Es decir tiene lugar lo que se denomina cristalización recurrente. El camino de enfriamiento abandonará entonces la línea eutéctica en la dirección de la línea que pasa a través del punto que representa la composición de la fase sólida que cristalizada junto con la ZrO_2 s.s. y aquel que representa la composición de la mezcla. El camino de enfriamiento continuará a lo largo de esta línea cruzando una superficie eutéctica binaria hasta alcanzar otra línea eutéctica ternaria donde aparecerá una nueva fase sólida, a partir de cuyo punto el camino de enfriamiento proseguirá como

en (a) o bien como en (b).

En el presente caso esto se cumple para las composiciones cuyas proyecciones caen dentro del triángulo curvilíneo $a'-p'-AT$ ya citado en (b). Dichas composiciones sufrirán una reacción recurrente sobre la línea eutéctica ternaria $a'p'$ con redisolución de la alúmina y la composición del líquido cruzará la superficie eutéctica ternaria ZrO_2 s.s. + $AT + Liq.$ hasta alcanzar la línea eutéctica $h'q'$ donde comenzará a precipitar $ZTs.s.$ A partir de aquí el camino de enfriamiento será análogo al descrito en (a) hasta alcanzar el punto invariante q' donde solidificarán dando ZrO_2 s.s. + A_3S_2 s.s. + $ZTs.s. + AT.$

Igualmente las composiciones situadas en el área comprendida por SiO_2-e-f' (figura 34A) sufrirán, al alcanzar la línea eutéctica ef' , una reacción peritética con desaparición de la ZrO_2 s.s., abandonando el plano de proyección moviéndose la composición del líquido sobre la superficie eutéctica binaria $SiO_2 + ZS + Liq.$, para ir a solidificar al punto invariante $SiO_2 + ZS + A_3S_2$ s.s. + $ZTs.s.$ situado fuera de la figura 34A. El camino de enfriamiento una vez abandonado el plano de proyección dependerá de la situación de la composición sobre el área SiO_2-e-f' y no es posible predecirlo utilizando la presente proyección. Sobre este punto se volverá a insistir en el capítulo XII al estudiar la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización

de la sílice.

(d) Que alguna de las fases sólidas que se separan conjuntamente con la circona solución sólida a lo largo de una línea eutéctica ternaria forme soluciones sólidas, entonces el camino de enfriamiento puede terminar antes de alcanzar un punto invariante.

En el presente caso, lo expuesto previamente tiene lugar para todas aquellas composiciones cuya proyección caiga dentro de alguna de las áreas del diagrama rotuladas 2, 4, 5, 7, 9 y 12 (figura 34C). Todas las composiciones cuyas proyecciones caigan dentro de las áreas mencionadas solidificarán (o comenzarán a fundir) a temperaturas por encima de los correspondientes puntos invariantes sobre las líneas eutécticas ternarias respectivas, cp' , dr' , $p'q'$, $q'r'$ y $g'r'$ (figura 34A).

En el caso de las composiciones situadas dentro de las áreas 3 o 6 (figura 34C) la solidificación tendrá lugar, incluso antes de alcanzar una línea eutéctica ternaria, sobre la superficie eutéctica binaria correspondiente dando ZrO_2 s.s. + A_3S_2 s.s. y A_3S_2 s.s. + ZS respectivamente.

La extensión de las soluciones sólidas de TiO_2 en ZrO_2 y A_3S_2 se han estudiado por análisis puntual con microsonda electrónica sobre muestras convenientemente elegidas (tablas XVII y XVIII). De este modo se han determinado los puntos u_i e y_i de la figura 34A que indican las proyecciones, a diferentes temperaturas, de la intersección del mencionado plano del 60%

T A B L A XVII

Microanálisis con microsonda electrónica de los cristales de circonita y mullita en muestras situadas dentro del volumen de compatibilidad en estado sólido $Z_{ss}-A_3S_2$ -AT-A congeladas a la temperatura del ensayo

Composición (% en peso)		T(°C)	Fases presentes	Análisis de la ZrO_2			Análisis de la A_3S_2				
ZrO_2	Al_2O_3			SiO_2	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2		
60,0	24,2	5,6	9,2	1.600	$Z_{ss} + A + A_3S_2 + AT + L$	96,4	6,5	0,3	70,5	23,6	4,8
60,0	24,2	5,6	9,2	1.650	$Z_{ss} + A + A_3S_2 + L$	94,7	6,1	0,3	73,6	21,1	4,3
60,0	24,2	5,6	9,2	1.700	$Z_{ss} + A + L$	97,5	3,6	0,3	--	--	--

T A B L A XVIII

Microanálisis con microsonda electrónica de los cristales de circona y mullita, en muestras situadas dentro del volumen de compatibilidad en estado sólido Z_{ss} - A_3S_{2ss} -ZT-ZSempleadas a la temperatura del ensayo

Composición (% en peso)			T(°C)	Fases presentes	Análisis de la ZrO_2				Análisis de la A_3S_2			
ZrO_2	Al_2O_3	SiO_2			TiO_2	ZrO_2	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	
60,0	16,0	12,0	12,0	1.600	$Z_{ss}+A_3S_{2ss}+L$	93,9	5,9	0,3	70,0	26,8	3,7	
60,0	22,0	10,0	8,0	1.650	$Z_{ss}+A_3S_{2ss}+L$	94,5	5,4	0,3	72,1	25,6	3,1	
60,0	22,0	10,0	8,0	1.700	$Z_{ss}+A_3S_{2ss}+L$	98,3	3,0	0,3	74,0	24,2	3,4	

de circona con el tetraedro de compatibilidad en estado sólido ZrO_2 s.s.- A_3S_2 s.s.- Al_2O_3 . Igualmente se han obtenido los puntos Z_i y W_i los cuales corresponden a las proyecciones de las intersecciones, por el plano del 60% de circona, del volumen de compatibilidad en estado sólido ZrO_2 s.s.- A_3S_2 s.s.-ZS. El punto v_1 se ha dibujado en tentativa y corresponderá a la proyección de la intersección del plano del 60% de circona con el tetraedro de composición en estado sólido A_3S_2 s.s.-ZS- SiO_2 -ZTs.s.

Las diferentes fases coexistiendo en estado sólido dentro de la proyección del plano del 60% de circona se exponen en la leyenda de la figura 34.

Para el trazado de la proyección de las líneas eutécticas ternarias que separan los diferentes campos de cristalización secundaria de la superficie eutéctica que delimita el volumen primario de cristalización de la circona figura 34A, además de los datos experimentales expuestos en las tablas XVI, XVII y XVIII se han utilizado los siguientes puntos de composición conocida:

(1) El vértice de la Al_2O_3 corresponde también a la proyección del eutéctico ZrO_2 - Al_2O_3 del sistema ZrO_2 - Al_2O_3 (40% ZrO_2 ; 60% Al_2O_3) (15)

(2) El vértice de la TiO_2 corresponde también a la proyección del peritético ZTs.s.- ZrO_2 s.s. del sistema ZrO_2 - TiO_2 (55% ZrO_2 ; 45% TiO_2) (56)

(3) El vértice de la SiO_2 corresponde también a la proyección del eutéctico $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ del sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (96% SiO_2 ; 4% ZrO_2) (36)

(4) a, corresponde a la proyección del eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-AT}$ del sistema $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (47)

(5) c, corresponde a la proyección del eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-A}_3\text{S}_2$ del sistema $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ situado a 30% ZrO_2 ; 53% Al_2O_3 ; 17% SiO_2 (44)

(6) d, corresponde a la proyección del peritético $\text{ZrO}_2\text{-A}_3\text{S}_2\text{-ZS}$ del sistema $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ situado por Quereshi y col. al 90% ZrO_2 ; 17% Al_2O_3 ; 79% SiO_2 (45)

(7) e, corresponde a la proyección del peritético $\text{ZrO}_2\text{-ZS-SiO}_2$, del sistema $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ situado a 5% ZrO_2 ; 5% Al_2O_3 ; 90% SiO_2 (45)

(8) f, corresponde a la proyección del peritético $\text{ZrO}_2\text{-ZS-SiO}_2$ del sistema $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ situado según los datos obtenidos en el capítulo VII a 3,5% ZrO_2 ; 93,5% SiO_2 ; 3% TiO_2 .

(9) g, corresponde a la proyección del peritético ZS-ZT-ZrO_2 del sistema $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ situado según los resultados del capítulo VII a 24% ZrO_2 ; 66% SiO_2 ; 10% TiO_2

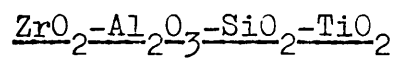
(10) h, representa la proyección del peritético $\text{ZrO}_2\text{-ZT-AT}$ del sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (42% ZrO_2 ; 21% Al_2O_3 ; 37% TiO_2)(47)

De la proyección estudiada, figuras 34A, B y C se deduce que

los puntos invariantes p' y q', en los que coexisten ZrO_2 s.s.+ A_3S_2 s.s. + Al_2O_3 + AT + Liq. a la temperatura de $1595 \pm 5^\circ C$, y ZrO_2 s.s. + A_3S_2 s.s. + ZTs.s. + AT + Liq. a la temperatura de $1575 \pm 5^\circ C$ respectivamente, son dos puntos peritéticos, ya que sus proyecciones caen fuera de sus correspondientes volúmenes de compatibilidad en estado sólido, lo que confirma lo ya expuesto en el apartado IX para el punto p.

Respecto al punto invariante r' en el que coexisten $ZS+A_3S_2$ s.s. + ZT s.s. + ZrO_2 s.s. + Liq. a la temperatura de $1540 \pm 5^\circ C$, que igualmente se refleja en esta proyección, será también un peritético por lo expuesto en el punto b de esta sección al explicar el mecanismo de solidificación de las muestras cuya proyección caía dentro del área denominada ll de la figura 34C.

XI.-SUPERFICIE EUTECTICA BINARIA
QUE DELIMITA EL VOLUMEN PRIMARIO
DE LA SILICE EN EL SISTEMA



XI.-SUPERFICIE EUTECTICA BINARIA QUE DELIMITA EL VOLUMEN

PRIMARIO DE LA SILICE EN EL SISTEMA $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$

Con objeto de poner de manifiesto, más claramente, las secuencias de enfriamiento y cristalización de las muestras que en la figura 34a (correspondiente a la proyección del volumen primario de cristalización de la circonita), caían dentro del área SiO_2-e-f' , ya que en la mencionada figura no podían seguirse en su totalidad, se ha considerado conveniente determinar la proyección de la superficie eutéctica que delimita el volumen primario de sílice, en la que se refleja de nuevo, aunque desde otra perspectiva, la superficie eutéctica $ZrO_2 + SiO_2 + Liq.$ Por otro lado en dicha proyección se reflejarán el resto de los puntos invariantes del sistema en estudio, que quedaban fuera de las proyecciones de los volúmenes primarios de cristalización de la alúmina y de la circonita.

El procedimiento utilizado, para la determinación de la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la sílice, ha sido el mismo que el empleado

do en el caso de los volúmenes primarios de la alúmina y la circonita (capítulos IX y X). La proyección del volumen primario de cristalización que se obtiene, en este caso para la sílice, es una proyección real (sin distorsión) ya que las soluciones sólidas del resto de los óxidos en la sílice son despreciables.

En la figura 37a se muestra en tentativa la proyección obtenida, para el plano del 96% de SiO_2 , sobre un sistema ternario, en el cual las composiciones de las mezclas se expresan en términos de sus contenidos en circonita, titanita y alúmina recalculados al 100%.

En la figura 37a se indican, mediante líneas continuas y gruesas, las líneas eutécticas ternarias que dividen la mencionada superficie eutéctica binaria, en cuatro áreas diferenciadas entre sí por la naturaleza de la segunda fase que cristaliza durante el enfriamiento, siendo la fase primaria para todas ellas la sílice. Igualmente se indican por medio de líneas rectas y finas, la proyección de los diferentes tetraedros de compatibilidad en estado sólido en los que la sílice es una de las fases. En el trazado de la proyección de dichos tetraedros de compatibilidad en la figura 37a no se ha tenido en cuenta, la existencia de las soluciones sólidas de ZrTi y Al_2S_3 con objeto de no complicar la figura. Sin embargo en la figura 37b se indican las proyecciones reales de las diferentes combinaciones de fases que coexisten con

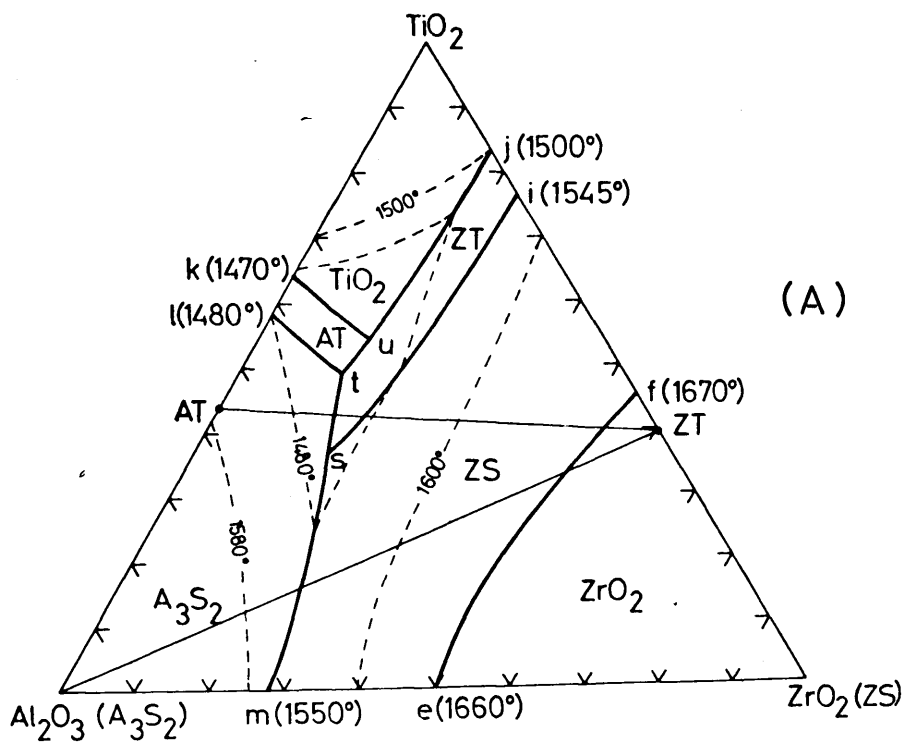
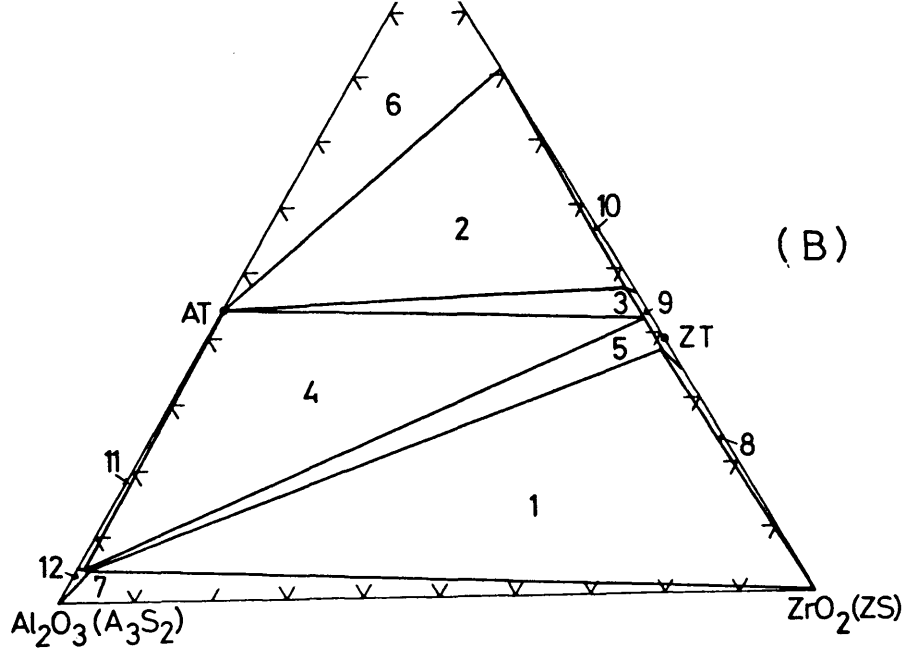


Fig. 37.- (A) Proyección de la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la sílice.

(B) Proyección de los volúmenes de compatibilidad en estado sólido desde el vértice de la sílice: (1) $S-A_3S_{2ss}-ZT_{ss}-ZS$; (2) $S-T_{ss}-ZT_{ss}-AT$; (3) $S-ZT_{ss}-AT$; (4) $S-ZT_{ss}-A_3S_{2ss}-AT$; (5) $S-ZT_{ss}-A_3S_{2ss}$; (6) $S-T_{ss}-AT$; (7) $S-A_3S_{2ss}-ZS$; (8) $S-ZT_{ss}-ZS$; (9) $S-ZT_{ss}$; (10) $S-ZT_{ss}-T_{ss}$; (11) $S-A_3S_{2ss}-AT$; (12) $S-A_3S_{2ss}$.

la sílice en estado sólido justamente antes de iniciarse la fusión.

En la mencionada figura 37a se han indicado igualmente, mediante líneas de trazos, las isoterms a las que las fases secundarias empiezan a cristalizar durante el enfriamiento y recíprocamente aquellas a las que desaparecen durante el calentamiento.

En la construcción de las figuras 37a y b se han utilizado los datos suministrados por los sistemas ternarios SiO_2 - Al_2O_3 - TiO_2 (43), Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 (45) y ZrO_2 - SiO_2 - TiO_2 (ver capítulo VII, fig. 20) así como aquellos que sobre las soluciones sólidas de A_3S_2 se exponen en la tabla XVIII (ver capítulo X) y los obtenidos para las soluciones sólidas de ZT y de TiO_2 en el estudio realizado por Pena y de Aza sobre el sistema ZrO_2 - Al_2O_3 - TiO_2 (66).

Para determinar las temperaturas de los diversos puntos invariantes correspondientes a los volúmenes de compatibilidad en estado sólido SiO_2 - A_3S_2 -ZS-ZT, SiO_2 - A_3S_2 -ZT-AT y SiO_2 -ZT-AT- TiO_2 se han preparado tres composiciones, escogidas convenientemente de tal modo que cada una de ellas estuviera situada en uno de los citados volúmenes de compatibilidad y evitando que pudieran estar situadas en alguno de los volúmenes de soluciones sólidas. Dichas composiciones han sido tratadas a temperaturas comprendidas entre 1400° y 1500°C y los resultados obtenidos se exponen en la tabla XIX. La posible

T A B L A XIX

Muestra	Composición (% en peso)				T(°C)	t(hrs)	Fases presentes
	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂			
P4	4,0	14,0	2,0	80,0	1400	2	S+A ₃ S ₂ +ZS+ZT
					1440	205	S+ZS+A ₃ S ₂ +L
					1460	53	S+ZS+A ₃ S ₂ +L
					1465	101	S+ZS+A ₃ S ₂ +L
P5	2,0	12,0	6,0	80,0	1400	2	S+A ₃ S ₂ +ZT+AT
					1440	205	S+A ₃ S ₂ +ZS+L
					1460	53	S+A ₃ S ₂ +ZS+L
					1465	101	S+A ₃ S ₂ +ZS+L
					1470	164	S+A ₃ S ₂ +ZS+L
P6	7,9	3,2	9,7	79,2	1400	2	S+AT+ZT+T
					1440	205	S+ZS+ZT+L
					1460	53	S+ZS+L
					1465	101	S+ZS+L

En esta tabla A₃S₂ = A₃S₂ss; ZT = ZTss; T = TiO₂ss

formación de vidrio (líquido a la temperatura de trabajo) se ha seguido mediante microscopía de luz reflejada. En todos los casos, debido a la alta viscosidad de los vidrios, por su alto contenido en sílice, el tiempo de tratamiento, con moliendas intermedias, ha sido muy largo llegando, en algunos casos, a las 200 horas, pese a que para obviar en parte el problema, originado por las altas viscosidades de estos vidrios, las composiciones estudiadas tenían tan solo un 80% de SiO_2 . Es necesario resaltar que aunque los resultados obtenidos respecto al comienzo de la formación de vidrio en las muestras son válidos, los caminos de cristalización de estas no pueden seguirse sobre la proyección representada en la figura 37 a, ya que dichas muestras no están situadas dentro del volumen primario de cristalización de la sílice. A partir de los datos expuestos en la mencionada tabla XIX se han determinado las temperaturas de los tres puntos invariantes s, t y u (fig. 37a) que han resultado ser los más bajos del sistema en estudio (tabla XX).

El carácter de los puntos invariantes queda determinado por los caminos de cristalización que han de seguir las composiciones situadas, cuando se proyectan desde el vértice de la sílice, sobre la superficie eutéctica binaria de la figura 37a.

Los posibles caminos de enfriamiento, una vez que ha precipitado la segunda fase sólida (la sílice es la fase primaria) serán análogos a los descritos en los capítulos IX y X,

T A B L A XX

Punto invariante	Naturaleza del punto invariante	Fases que coexisten a la t° del punto invariante	T($^{\circ}$ C)
s	peritético	S-A ₃ S ₂ -ZS-ZT	1450
t	peritético	S-A ₃ S ₂ -ZT-AT	1440
u	eutético	S-AT-ZT-T	1430

por lo que no se describirán para obviar ser reiterativos. Únicamente merecen atención especial aquellas mezclas que, cuando se proyectan desde el vértice de la sílice, caen dentro del área rotulada f-e-ZS (fig. 37a) en donde la fase secundaria es circona. Todas las mezclas en dicha área, al proseguir su enfriamiento y alcanzar la línea eutéctica f-e, sufren una reacción peritética con redisolución de la circona y precipitación de circón. A partir de ese momento los caminos de enfriamiento serán análogos a uno de los casos ya descritos en los capítulos precedentes dependiendo de que la composición de la muestra dentro del área f-e-ZS caiga en una de las zonas rotuladas 1, 3, 4, 5, 7, 8 y 9 de la figura 37b.

XII.-ESTUDIO DE ALGUNAS SECCIONES

DENTRO DEL SISTEMA $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$

XII.-ESTUDIO DE ALGUNAS SECCIONES DENTRO DEL SISTEMA ZrO_2-
 $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$

En el presente capítulo se estudian aquellas secciones, dentro del diagrama de equilibrio objeto de este trabajo, que se ha considerado tenían interés teórico, bien porque ayudan a confirmar la posición y carácter de algunos de los puntos invariantes del sistema, ya deducidos en capítulos anteriores, bien porque añaden nuevos conocimientos con los que completar el diagrama investigado.

Por otra parte, algunas de las secciones estudiadas, además de su interés teórico, tienen la utilidad de ayudar a explicar el comportamiento de grupos muy concretos de materiales refractarios, de entre los incluidos en el sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, tal como se podrá apreciar en el capítulo XIV, al tratar de las consecuencias prácticas que se derivan del sistema en estudio.

XII.1. SECCION ZS- Al_2O_3 - TiO_2

A partir de los datos experimentales expuestos en capítulos anteriores, se pueden deducir y representar gráficamente las secciones que, sobre el plano ZS- Al_2O_3 - TiO_2 , determinan los diferentes volúmenes de compatibilidad en estado sólido así como los volúmenes primarios de cristalización del sistema ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 .

En la figura 38, se ha representado un esquema de los distintos volúmenes de compatibilidad en estado sólido en el sistema ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 (según se dedujo en el capítulo VIII) con el fin de poder apreciar las intersecciones que, los diferentes planos de compatibilidad, determinan sobre la sección en estudio. En dicha figura, y con el fin de simplificar en principio el dibujo, no se han tenido en cuenta las diferentes soluciones sólidas de TiO_2 en ZrO_2 , A_3S_2 y ZT, así como la de ZrO_2 en ZT y en TiO_2 .

En la figura 39 se ha representado la mencionada sección en forma de un triángulo equilátero, el cual queda dividido en una serie de áreas que corresponden a las secciones que los distintos tetraedros de compatibilidad determinan en el plano en estudio y por lo tanto muestran las diferentes compatibilidades en estado sólido dentro de la sección. La situación de los diferentes puntos singulares y de las líneas de corte del plano ZS- Al_2O_3 - TiO_2 con los tetraedros de compatibilidad en estado sólido del sistema ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2

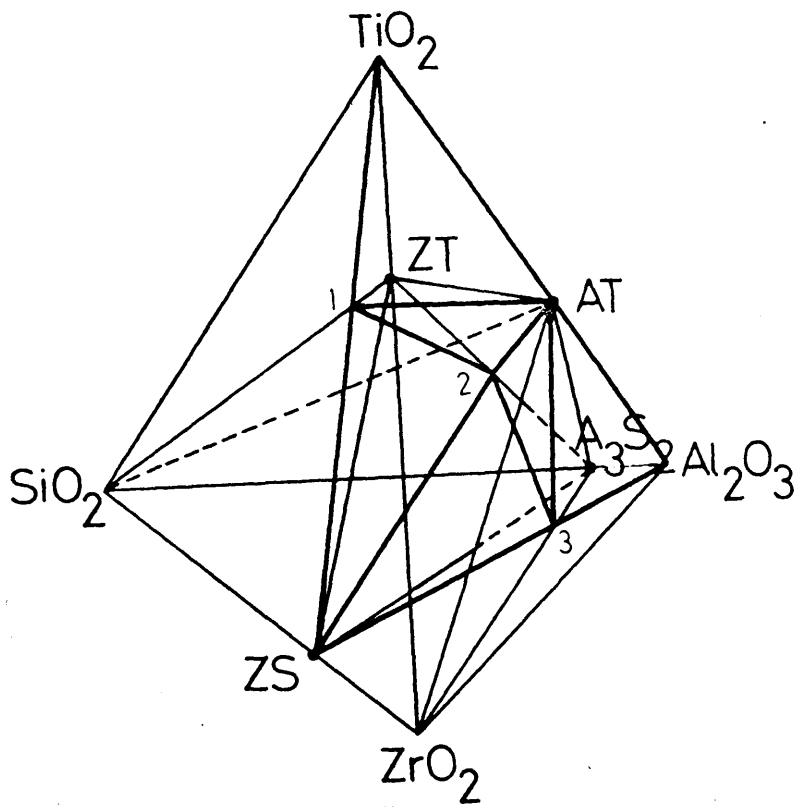


Fig. 38.-Esquema de los tetraedros de compatibilidad en estado sólido en el sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, mostrando las intersecciones que los diferentes planos de compatibilidad determinan sobre la sección $ZS-Al_2O_3-TiO_2$.

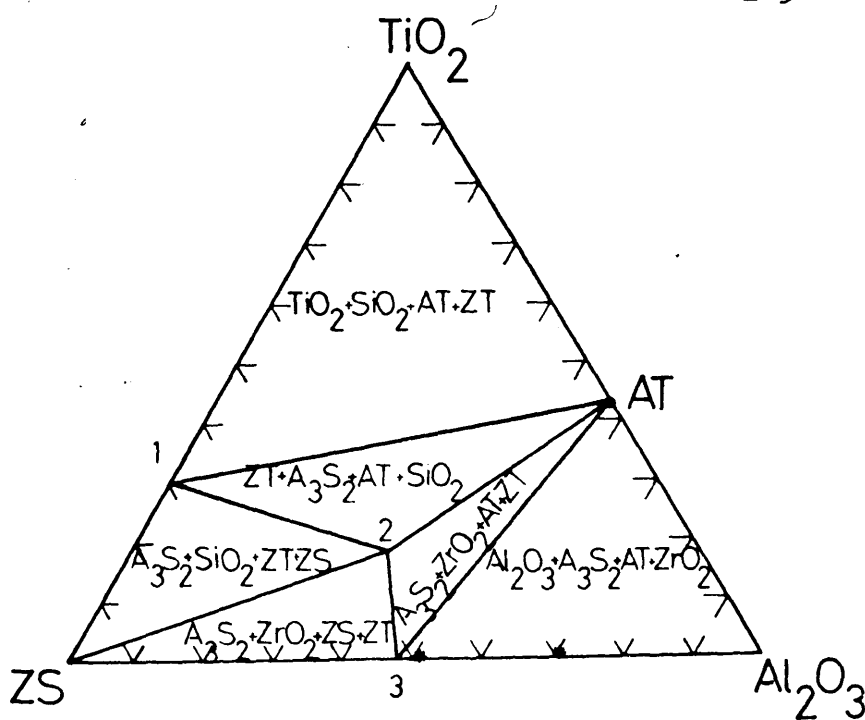
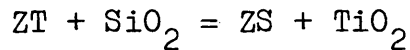


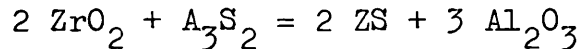
Fig. 39.-Secciones que los tetraedros de compatibilidad en estado sólido del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, determinan en el plano $ZS-Al_2O_3-TiO_2$.

se ha calculado de la siguiente manera:

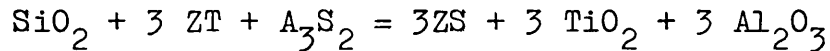
El punto 1 (fig. 39) corresponde a la intersección de la línea de compatibilidad en estado sólido ZT-SiO₂ con la línea ZS-TiO₂ de la sección, según la ecuación:



El punto 3 (fig. 39) corresponde a la intersección de la línea de compatibilidad A₃S₂-ZrO₂ con la línea ZS-Al₂O₃ de la sección, según la ecuación:



y el punto 2 de la mencionada figura corresponde a la intersección del plano de compatibilidad SiO₂-ZT-A₃S₂ con la sección en estudio, según la ecuación:



Ahora bien, como se exponía en los párrafos anteriores, al trazar la sección representada en la figura 39 no se han tenido en cuenta las diferentes soluciones sólidas de TiO₂ en ZrO₂, A₃S₂ y ZT así como la de ZrO₂ en ZT y TiO₂. Al tener estas en cuenta aparecerán, dentro del sistema cuaternario en estudio, junto a los volúmenes de compatibilidad ya indicados, otros donde existan una, dos o tres fases sólidas. Dichos nuevos volúmenes intersectarán al plano en estudio determinando nuevas áreas de compatibilidad en el mismo.

En la figura 40 se han representado las diferentes secciones que dichos volúmenes de compatibilidad en estado sólido determinan en el plano en estudio cuando se tienen en cuenta la existencia de soluciones sólidas. Dicha relación de fases está de acuerdo con la denominada ley de las fases adyacentes establecida por Palatnick y Landau (67) y como se puede apreciar, en la figura 40, aparecen, como consecuencia de la existencia de las diversas soluciones sólidas, veintinueve volúmenes de compatibilidad en estado sólido, los cuales quedan indicados en la leyenda de la mencionada figura.

Los nuevos puntos singulares y las líneas de corte se han determinado a partir de los valores de las soluciones sólidas de TiO_2 en ZrO_2 y Al_2S_3 (ver capítulo VIII tablas XI y XII), de los valores de las soluciones sólidas de ZrO_2 en ZT y de TiO_2 en ZrO_2 y ZT deducidas del estudio del sistema $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ (ver capítulo VII, fig. 19) así como del estudio del sistema $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (66). Igualmente se ha hecho uso de los datos obtenidos en las proyecciones de los volúmenes primarios de cristalización de la alúmina y de la circonita respectivamente (capítulos IX. fig. 25 y capítulo X, figs. 34-35).

Por último se ha dibujado la sección que los volúmenes primarios de cristalización del sistema $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ determinan en su intersección con el plano en estudio $\text{ZS-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (fig. 41). Para ello se han utilizado algunos de los datos obtenidos en capítulos anteriores, como la composición

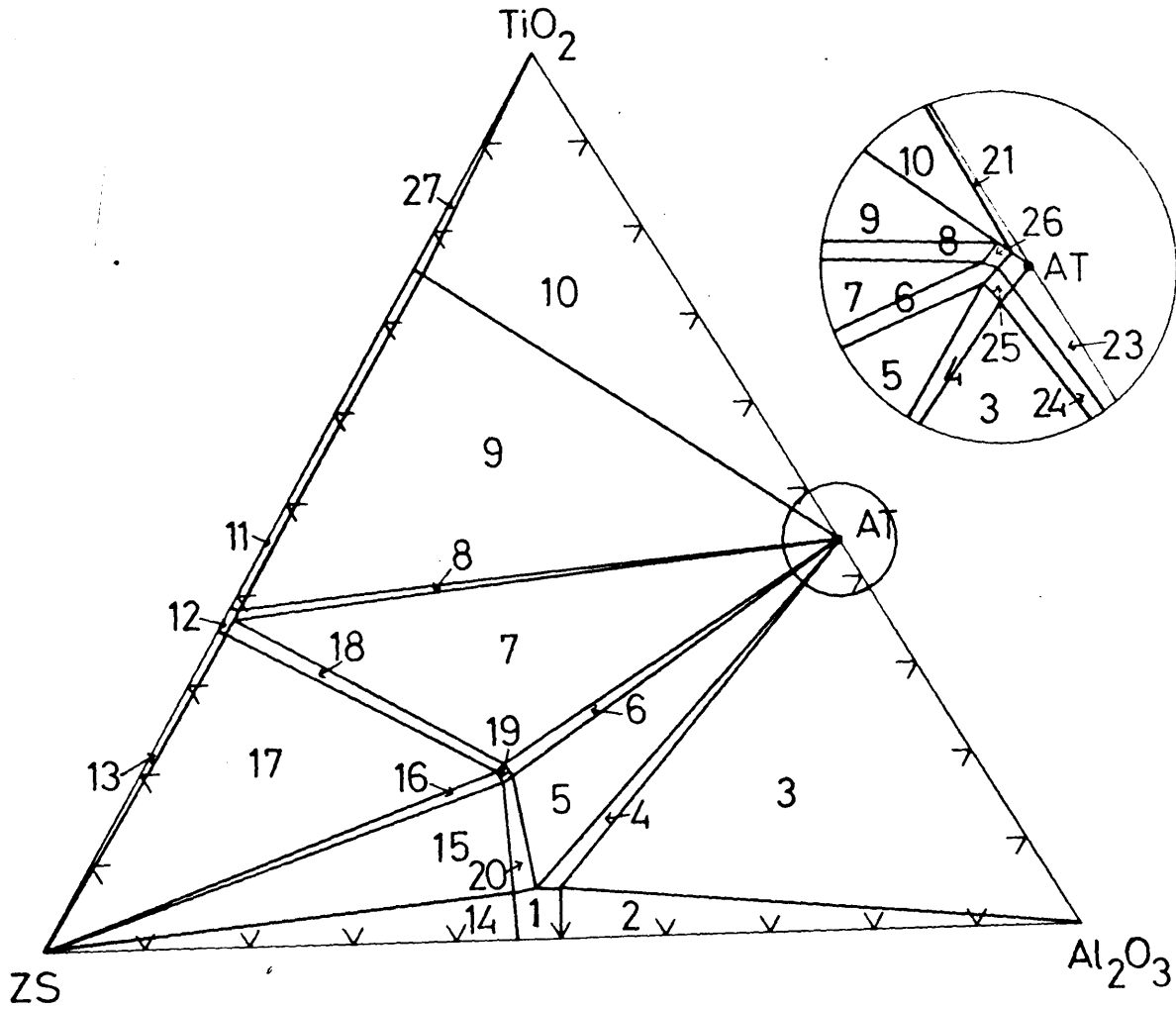


Fig. 40.-Secciones que los tetraedros de compatibilidad en estado sólido, del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, determinan en el plano $ZS-Al_2O_3-TiO_2$ al tener en cuenta las distintas soluciones sólidas que se forman en el sistema.

En la figura: (1) $A_3S_{2ss}-Z_{ss}$; (2) $Z_{ss}-A_3S_{2ss}-A$; (3) $Z_{ss}-A_3S_{2ss}-A-AT_{ss}$; (4) $Z_{ss}-A_3S_{2ss}-AT_{ss}$; (5) $Z_{ss}-A_3S_{2ss}-ZT_{ss}-AT$; (6) $A_3S_{2ss}-AT-ZT_{ss}$; (7) $ZT_{ss}-AT_{ss}-A_3S_{2ss}-S$; (8) $ZT_{ss}-AT_{ss}-S$; (9) $ZT_{ss}-AT_{ss}-T_{ss}-S$; (10) $T_{ss}-AT_{ss}-S$; (11) $ZT_{ss}-T_{ss}-S$; (12) $ZT_{ss}-S$; (13) $ZT_{ss}-ZS-S$; (14) $A_3S_{2ss}-Z_{ss}-ZS$; (15) $ZT_{ss}-Z_{ss}-A_3S_{2ss}-ZS$; (16) $ZT_{ss}-A_3S_{2ss}-ZS$; (17) $ZT_{ss}-ZS-A_3S_{2ss}-S$; (18) $ZT_{ss}-A_3S_{2ss}-S$; (19) $ZT_{ss}-A_3S_{2ss}$; (20) $Z_{ss}-A_3S_{2ss}-ZT_{ss}$; (21) $AT_{ss}-T_{ss}$; (22) AT_{ss} ; (23) $AT_{ss}-A$; (24) $AT_{ss}-A-A_3S_{2ss}$; (25) $AT_{ss}-A_3S_{2ss}$; (26) $AT_{ss}-S$; (27) $T_{ss}-S$.

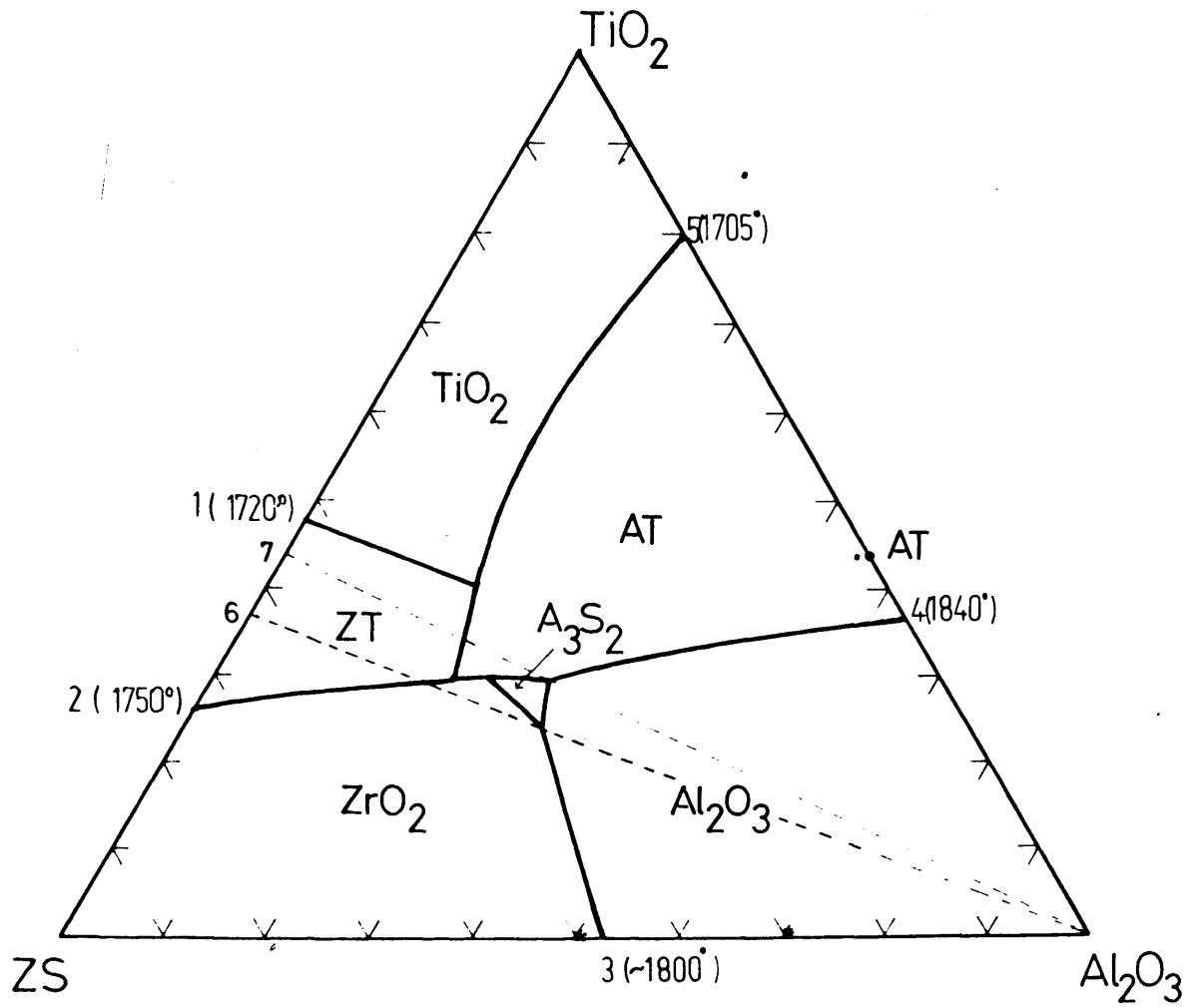


Fig. 41.-Secciones que los volúmenes primarios de cristalización del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ determinan en el plano $ZS-Al_2O_3-TiO_2$.

del punto peritético P donde coexisten $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2\text{s.s.} + \text{AT} + \text{A}_3\text{S}_2\text{s.s.} + \text{Liq.}$ (ver capítulo IX) así como la proyección desde el vértice de la alúmina de los puntos de corte (puntos 6 y 7 de la fig. 41) que las líneas eutécticas ternarias $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2\text{s.s.} + \text{Liq.}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AT} + \text{A}_3\text{S}_2\text{s.s.} + \text{Liq.}$ determinan sobre la línea de unión ZS-TiO₂, tal como se deduce de la proyección del volumen primario de cristalización de la alúmina (capítulo IX, figura 25). Asimismo, los puntos 1 y 2 de la figura corresponden respectivamente a los puntos de intersección de las líneas eutécticas binarias ZT + TiO₂ + Liq. y ZT + ZrO₂ + Liq. con la línea de unión ZS-TiO₂, según se deduce del sistema ZrO₂-SiO₂-TiO₂ (capítulo VII, fig. 20). El punto 3 corresponde al corte de la línea eutéctica binaria ZrO₂ + Al₂O₃ + Liq. con la línea de unión ZS-Al₂O₃ del sistema Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ (capítulo IV, fig. 3). Por último los puntos 4 y 5 corresponden respectivamente a los eutécticos TiO₂ + AT + Liq. y Al₂O₃ + AT + Liq. del sistema binario Al₂O₃-TiO₂ (65).

XII.2. SECCION ZS-A₃S₂-TiO₂ Y ZS-METACAOLIN-TiO₂

Siguiendo el mismo procedimiento que en el apartado XII.1. se han estudiado las secciones ZS-A₃S₂-TiO₂ y ZS-AS₂-TiO₂.

En la figura 42 se ha representado la compatibilidad en estado sólido del sistema cuaternario en estudio, deducida en el capítulo VIII, sin tener en cuenta las diversas soluciones sólidas, con objeto de facilitar la visualización de las

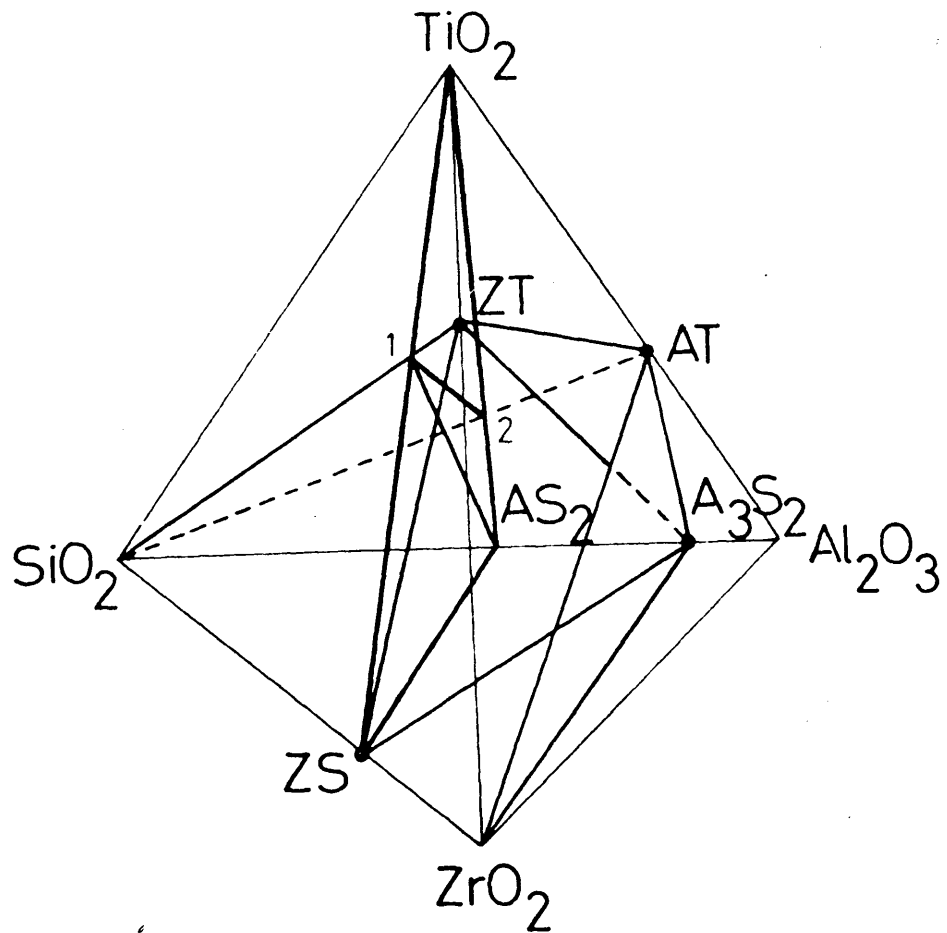


Fig. 42.-Esquema de los tetraedros de compatibilidad en estado sólido en el sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, mostrando las intersecciones que los diferentes planos de compatibilidad determinan sobre la sección $ZS-AS_2-TiO_2$.

intersecciones de los diferentes volúmenes de compatibilidad con uno de los planos en estudio ($ZS-AS_2-TiO_2$).

A partir de los datos expuestos en los capítulos IV, VII y VIII se han construido las figuras 43 y 44 en las que se indican las secciones que los diferentes tetraedros de compatibilidad en estado sólido determinan en los dos planos en estudio. En el trazado de las mencionadas figuras no se ha tenido en cuenta la existencia de soluciones sólidas. Al tener estas en cuenta aparecerán nuevos volúmenes de compatibilidad en estado sólido en ambas secciones, tal como se pone de manifiesto en las figuras 45 y 46. Las fases que son compatibles en las diversas áreas de las figuras 45 y 46 se indican en las leyendas de las mencionadas figuras. Para su determinación se han utilizado, además de los diagramas ternarios $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$; $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ y $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, los valores de la solución sólida de TiO_2 en A_3S_2 dados en la tabla XII (capítulo VIII) y los de TiO_2 en ZrO_2 y $ZrTiO_4$ (figs. 18 y 19, Capítulo VII y ref. 66).

En ambas secciones, figuras 45 y 46, el punto a se ha trazado en tentativa aunque el error cometido en su localización, en ambos casos, debe ser pequeño.

En el estudio de las secciones, que los distintos volúmenes primarios de cristalización determinan en los planos $ZS-A_3S_2-TiO_2$ y $ZS-AS_2-TiO_2$ figuras 47 y 48, se han seguido dos méto-

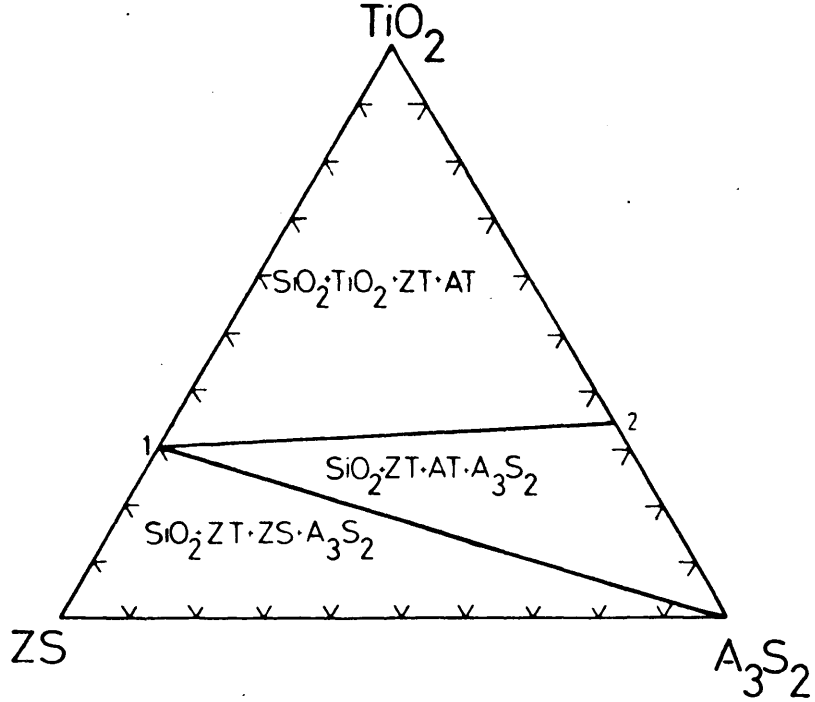


Fig. 43.-Secciones que los tetraedros de compatibilidad en estado sólido, del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, determinan en el plano $ZS-A_3S_2-TiO_2$.

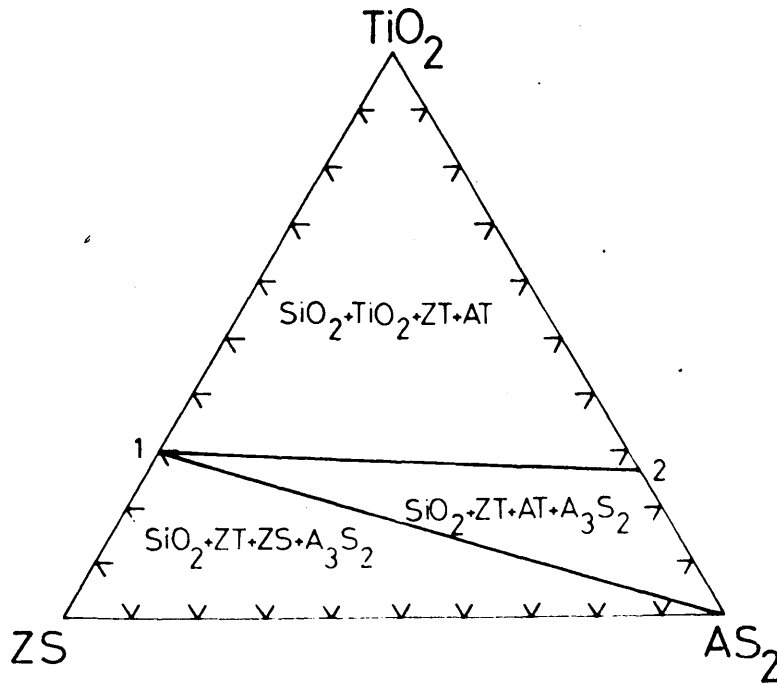
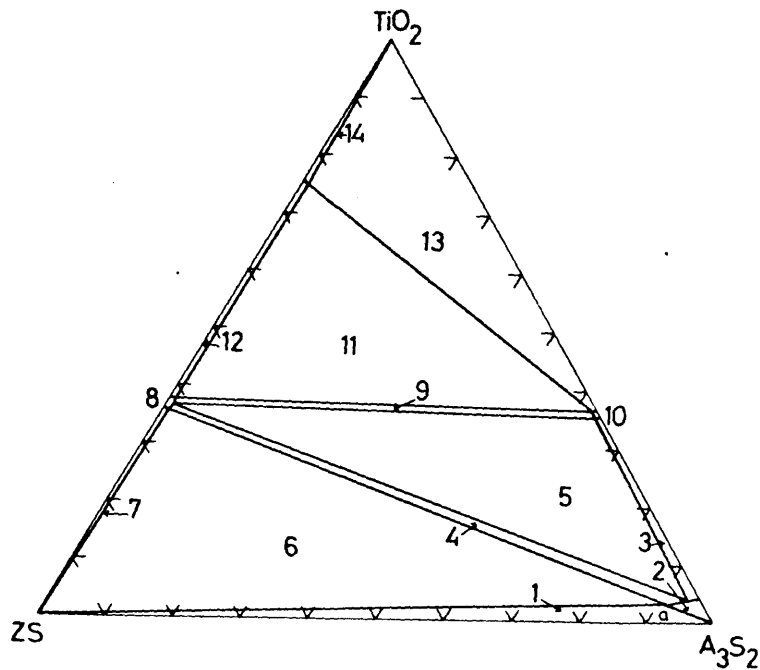
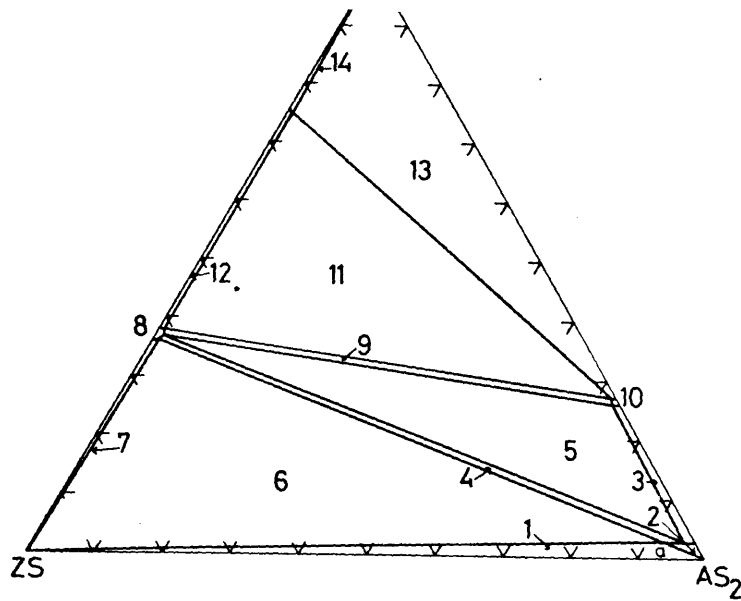


Fig. 44.-Sección que los tetraedros de compatibilidad en estado sólido del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ determinan en el plano $ZS-AS_2-TiO_2$.



Figs. 45 y 46.-Secciones que los volúmenes de compatibilidad en estado sólido, del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, determinan en los planos: $ZS-A_3S_2-TiO_2$ y $ZS-AS_2-TiO_2$ respectivamente al tener en cuenta las soluciones sólidas. En ambas figuras: (1) $A_3S_{2ss}-ZS-S$; (2) $A_3S_{2ss}-S$; (3) $A_3S_{2ss}-AT_{ss}-S$; (4) $A_3S_{2ss}-ZT_{ss}-S$; (5) $A_3S_{2ss}-ZT_{ss}-AT_{ss}-S$; (6) $ZT_{ss}-ZS-A_3S_{2ss}-S$; (7) $ZT_{ss}-ZS-S$; (8) $ZT_{ss}-S$; (9) $ZT_{ss}-AT_{ss}-S$; (10) $AT_{ss}-S$; (11) $ZT_{ss}-T_{ss}-AT_{ss}-S$; (12) $ZT_{ss}-T_{ss}-S$; (13) $T_{ss}-AT_{ss}-S$; (14) $T_{ss}-S$.

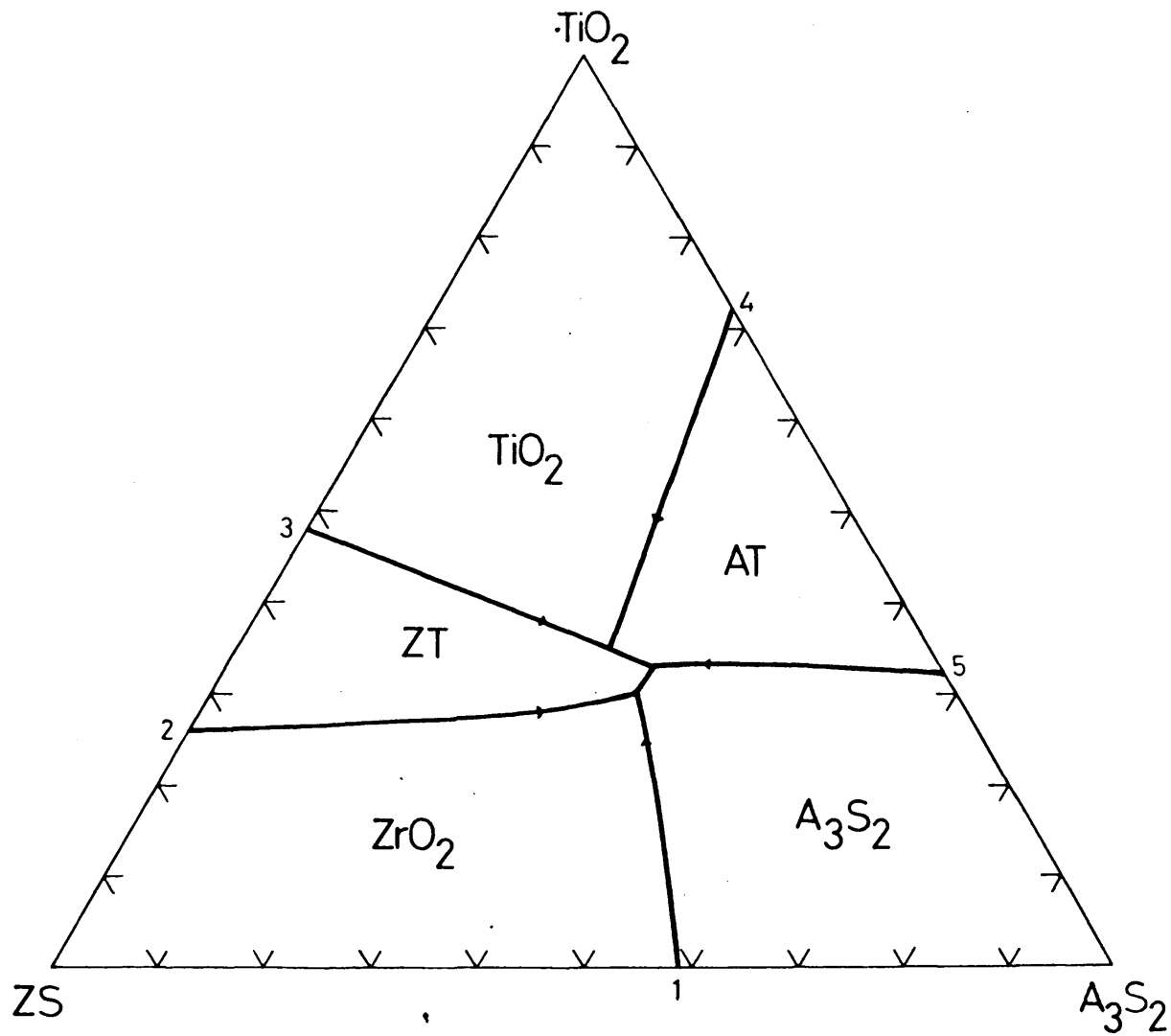


Fig. 47.-Secciones que los volúmenes primarios de cristalización del sistema ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 determinan en el plano ZS - A_3S_2 - TiO_2 .

dos. Así la sección $ZS-AS_2-TiO_2$ se ha estudiado experimentalmente y la sección $ZS-A_3S_2-TiO_2$ se ha construido en tentativa a partir de todos los datos disponibles. En ambos casos se ha partido de una serie de puntos de composición conocida; así en ambas figuras los puntos 1 a 5 corresponden al corte de las líneas eutécticas $ZrO_2 + A_3S_2 + Liq$, $ZrO_2 + ZT + Liq$, $ZT + TiO_2 + Liq$, $TiO_2 + AT + Liq$. y $AT + A_3S_2 + Liq$. por los planos $ZS-A_3S_2-TiO_2$ y $ZS-AS_2-TiO_2$ respectivamente.

En la determinación de la sección $ZS-AS_2-TiO_2$ se han estudiado un total de 13 composiciones a diferentes temperaturas (tabla XXI) para determinar así la extensión y localización de cada campo primario de cristalización en el plano en estudio. En la figura 48 la separación entre los distintos campos primarios de cristalización se ha dibujado mediante líneas continuas y gruesas y las temperaturas a las que las diversas fases precipitan o se disuelven se han indicado mediante isothermas dibujadas con líneas de trazos.

En los resultados experimentales se pone de manifiesto que la sección $ZS-AS_2-TiO_2$ corta al campo primario de cristalización del circón en puntos muy próximos al punto invariante $ZrO_2s.s. + A_3S_2s.s. + ZTs.s. + ZS + Liq$. (cuya proyección corresponde al punto r' de la figura 34, capítulo X), el cual se debe de encontrar situado por delante del plano en estudio. Con objeto de poder localizar en volumen dicho punto invarian-

T A B L A XXI

ases presentes en composiciones de ZS-TiO₂-AS₂ calcinadas a temperaturas entre 1540° y 1600°C

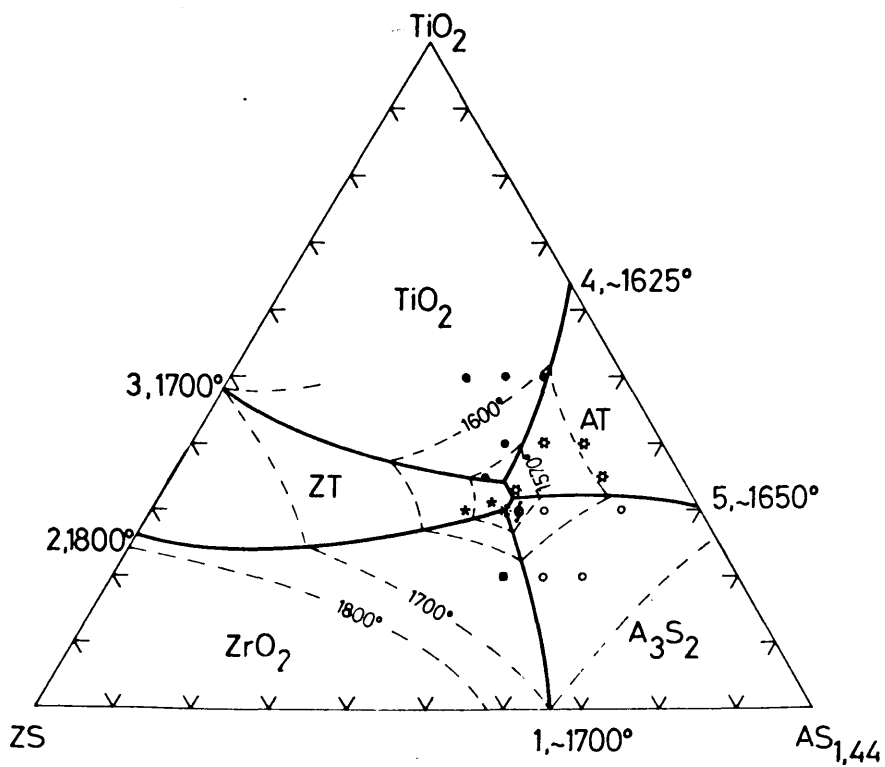
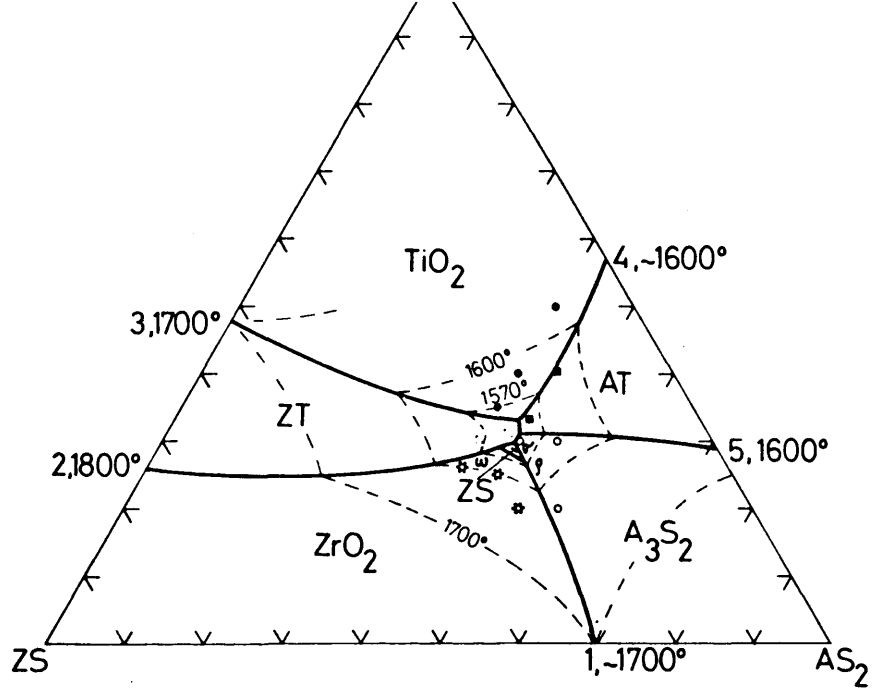
Muestra	Composición				T(°C)	t(hrs)	Fases presentes
	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂			
N ₁	20,17	20,68	34,15	25,00	1550	4,0	Z+A ₃ S ₂ +ZS+L
					1590	3,0	Z+A ₃ S ₂ +L
					1600	2,0	Z + L
N ₂	13,45	22,97	33,58	30	1550	4,0	A ₃ S ₂ +AT+ZT+L
					1580	4,0	A ₃ S ₂ + L
N ₃	13,45	18,38	28,17	40	1580	4,0	T + L
N ₄	22,87	18,38	32,75	26	1550	4,0	Z+A ₃ S ₂ +ZS+L
					1600	2,0	Z + L
N ₅	10,09	20,68	29,23	40	1580	4,0	AT + L
N ₆	6,72	18,38	24,89	50	1600	2,0	T + L
N ₇	16,81	20,68	32,51	30	1550	4,0	ZT+A ₃ S ₂ +L
					1560	2,0	L
N ₈	16,81	18,38	29,81	35	1560	2,0	T + L
N ₉	14,79	20,68	31,53	33	1560	2,0	AT + L
N ₁₀	16,81	25,27	37,92	20	1600	2,0	A ₃ S ₂ +L
N ₁₁	20,17	22,975	36,85	20	1550	4,0	Z+ZS+A ₃ S ₂ +L
					1590	3,0	Z+A ₃ S ₂ +L
					1620	2,0	Z + L
N ₁₂	20,17	18,38	31,45	30	1550	4,0	Z+ZS+ZT+L
					1580	4,0	ZT + L
N ₁₃	17,48	19,76	31,76	31	1540	4,0	ZT+A ₃ S ₂ +AT+L
					1560	2,0	ZT + L

n esta tabla Z = ZrO₂ss; A₃S₂ = A₃S₂ss; T = TiO₂ss; ZT = ZTss

te, lo más exactamente posible, se ha estudiado experimentalmente una sección adicional, la sección $ZrO_2-AS_{1,44}-TiO_2$, la cual se presenta en la figura 49 construida a partir de los datos expuestos en la tabla XXII. A la vista de dicha sección se puede observar la desaparición del campo primario de cristalización del circón, por lo que el punto invariante R (cuya proyección se refleja en r' fig. 34, capítulo X) se debe de encontrar situado entre ambas secciones y dentro del tetraedro curvilíneo formado por los puntos ϕ (fig. 49) y w , ρ y σ (fig. 48). Proyectando los puntos ϕ , w y σ desde el vértice de la circona sobre el plano $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ y utilizando los datos obtenidos del estudio del sistema $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$ (fig. 20, capítulo VII) y los aportados por los resultados experimentales del estudio del volumen primario de cristalización de la alúmina (capítulo IX) se ha construido la figura 50, la cual es una proyección verdadera de la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la circona y como tal nos da las proporciones reales de Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 que los diferentes puntos invariantes deben de tener.

XII.3. SECCION $ZrO_2-A_{3/2}S_2-TiO_2$

A partir de los datos experimentales obtenidos al estudiar las proyecciones de las superficies eutécticas binarias que delimitan los volúmenes primarios de cristalización de la alúmina y de la circona (capítulos IX y X respectivamente) y



Figs. 48 y 49.-Secciones que los volúmenes primarios de cristalización del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ determinan en los planos $ZS-AS_2-TiO_2$ y $ZS-AS_{1,44}-TiO_2$ respectivamente. En ambas figuras: ●, ■, ✱, corresponden a composiciones estudiadas experimentalmente.

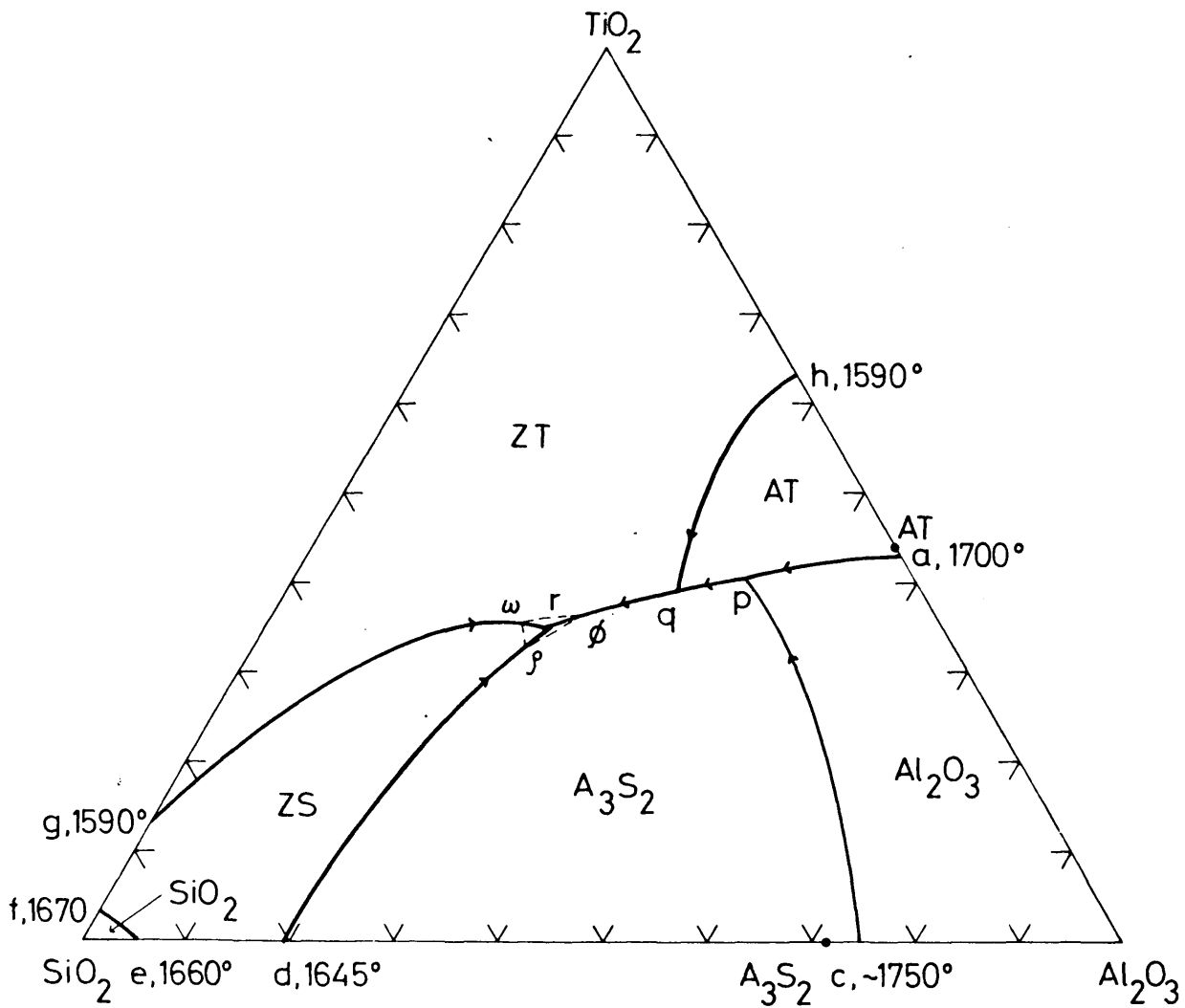


Fig. 50.-Proyección verdadera de la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la circona.

T A B L A XXII

Fases presentes en composiciones de $AS_{1,44}$, circón y
titania calcinadas a temperaturas entre 1540° y $1600^{\circ}C$

Muestra	Composición				T($^{\circ}C$)	t(hrs)	Fases presentes
	ZrO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂			
S ₁	13,4	34,1	32,5	20,0	1550	2,0	A ₃ S ₂ + Z + L
					1570	3,5	A ₃ S ₂ + L
S ₂	13,5	29,5	27,0	30,0	1550	2,0	A ₃ S ₂ +AT+ZT+L
					1570	3,5	"
					1580	3,0	A ₃ S ₂ + L
S ₃	13,44	24,9	21,64	40,0	1550	2,0	T + AT + ZT + L
					1570	3,5	T + AT + L
					1580	3,0	T + L
S ₄	6,7	30,8	32,5	30,0	1540	1,5	AT + A ₃ S ₂ +ZT+L
					1570	3,5	AT + A ₃ S ₂ + L
					1580	3,0	"
					1590	2,0	"
					1600	2,0	"
S ₅	6,7	26,23	27,0	40,0	1540	1,5	AT + ZT + T + L
					1570	3,5	AT + T + L
					1580	3,0	AT + L
S ₆	6,7	21,6	21,6	50,0	1540	1,5	T + AT + ZT + L
					1570	3,5	T + AT + L
					1580	3,0	"
					1590	2,0	"
					1600	2,0	"
S ₇	13,44	20,35	16,20	50,0	1580	3,0	T + L

T A B L A XXI I

Continuación

Muestra	Composición				T(°C)	t(hrs)	Fases presentes
	ZrO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂			
S ₈	16,8	28,85	24,34	30,0	1540	2,0	ZT + AT + A ₃ S ₂ + L
					1550	2,0	ZT + A ₃ S ₂ + L
					1560	2,0	L
					1570	2,0	L
S ₉	10,1	20,9	18,9	50,0	1570	2,0	AT + T + L
					1600	2,0	L
S ₁₀	10,1	21,0	18,9	50,0	1590	2,0	T + L
S ₁₁	16,8	26,6	21,6	35,0	1560	2,0	T + L
					1570	2,0	L
S ₁₂	6,7	28,5	29,8	35,0	1590	2,0	AT + L
S ₁₃	16,8	33,5	29,7	20,0	1600	2,0	A ₃ S ₂ + L
S ₁₄	20,2	32,8	27,0	20,0	1590	2,0	Z + A ₃ S ₂ + L
S ₁₅	20,2	28,2	21,6	30,0	1570	2,0	Z + ZT + L
S ₁₆	14,8	27,8	24,4	33,0	1560	2,0	AT + L
S ₁₇	17,5	31,8	19,7	31,0	1540	2,0	ZT + A ₃ S ₂ + AT + L
					1550	2,0	ZT + A ₃ S ₂ + AT + L

n esta tabla Z = ZrO₂ss; A₃S₂ = $\frac{1}{3}$ S₂ss; T = TiO₂ss; ZT = ZTss

del estudio de las compatibilidades en estado sólido del sistema cuaternario $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ (capítulo VIII), se ha determinado la sección $ZrO_2-A_3S_2-TiO_2$.

En este caso, como en los anteriores, se ha comenzado por estudiar las secciones que sobre el plano $ZrO_2-A_3S_2-TiO_2$, determinan los diferentes volúmenes de compatibilidad en estado sólido, sin tener en cuenta la existencia de soluciones sólidas (fig. 51). Para el trazado de la mencionada figura se han utilizado los diagramas ternarios de equilibrio $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$, $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ y $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ (ver capítulo IV).

Al tener en cuenta las soluciones sólidas aparecen dentro de la sección en estudio nuevas áreas de compatibilidad, como se pone de manifiesto en la figura 52. Las fases que coexisten en las diferentes áreas se exponen en la leyenda de la mencionada figura. Para su construcción se han utilizado los valores de las soluciones sólidas de TiO_2 en ZrO_2 y A_3S_2 (tablas XI y XII, capítulo VIII y ref. 66).

Por último se han trazado, en tentativa, las secciones que, en el plano en estudio, determinan los diferentes volúmenes primarios de cristalización del sistema (fig. 53). Para su construcción se han utilizado los puntos denominados 1, 2, 3, 4 y 5 cuyas composiciones corresponden a los cortes de las líneas eutécticas binarias $ZrO_2 + A_3S_2 + Liq.$, $ZrO_2 + ZT + Liq.$, $TiO_2 + ZT + Liq.$, $TiO_2 + AT + Liq.$ y $AT + A_3S_2 + Liq.$ (ver capítulo

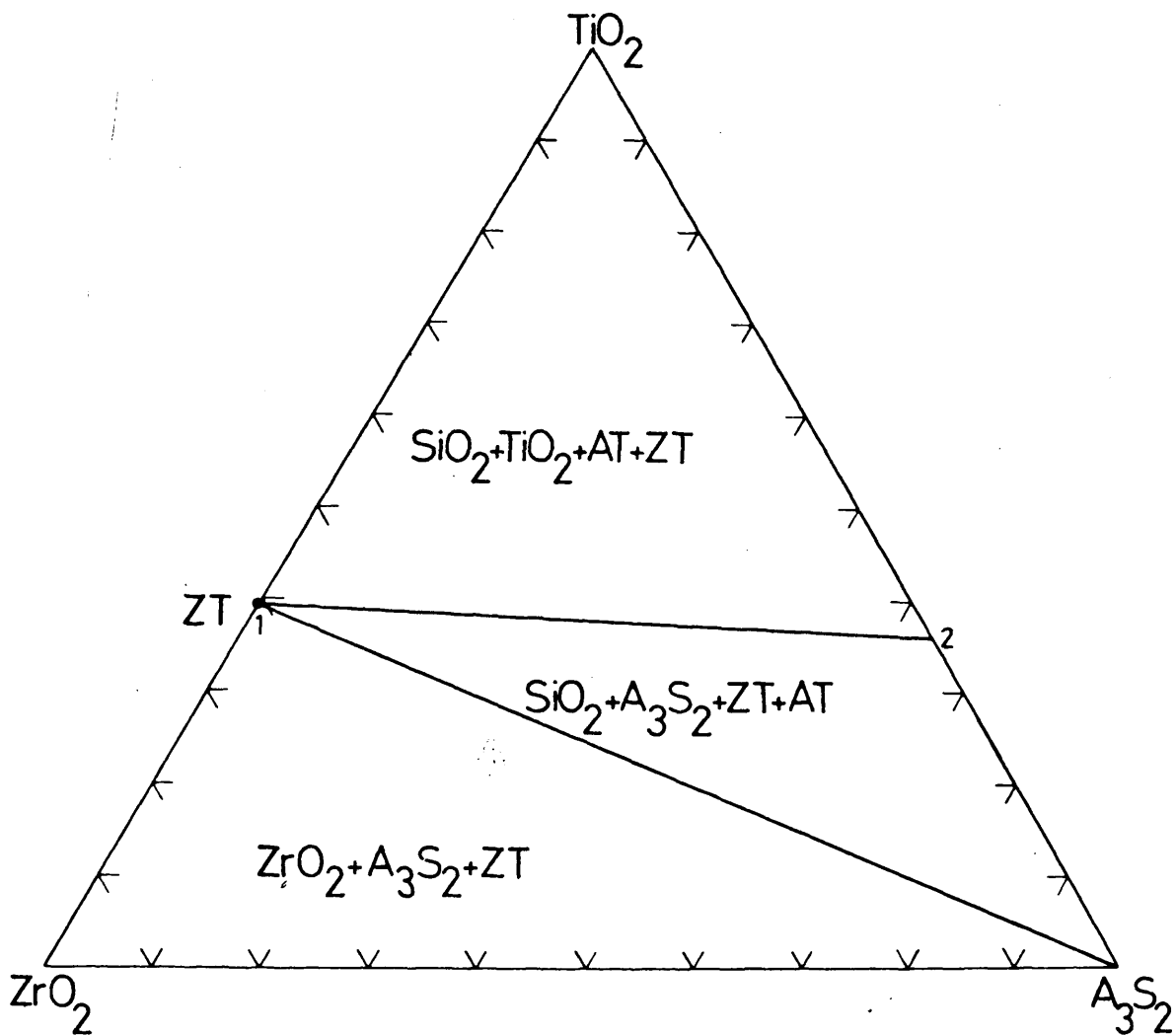


Fig. 51.-Secciones que los tetraedros de compatibilidad en estado sólido del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ determinan en el plano $ZrO_2-Al_2O_3-TiO_2$.

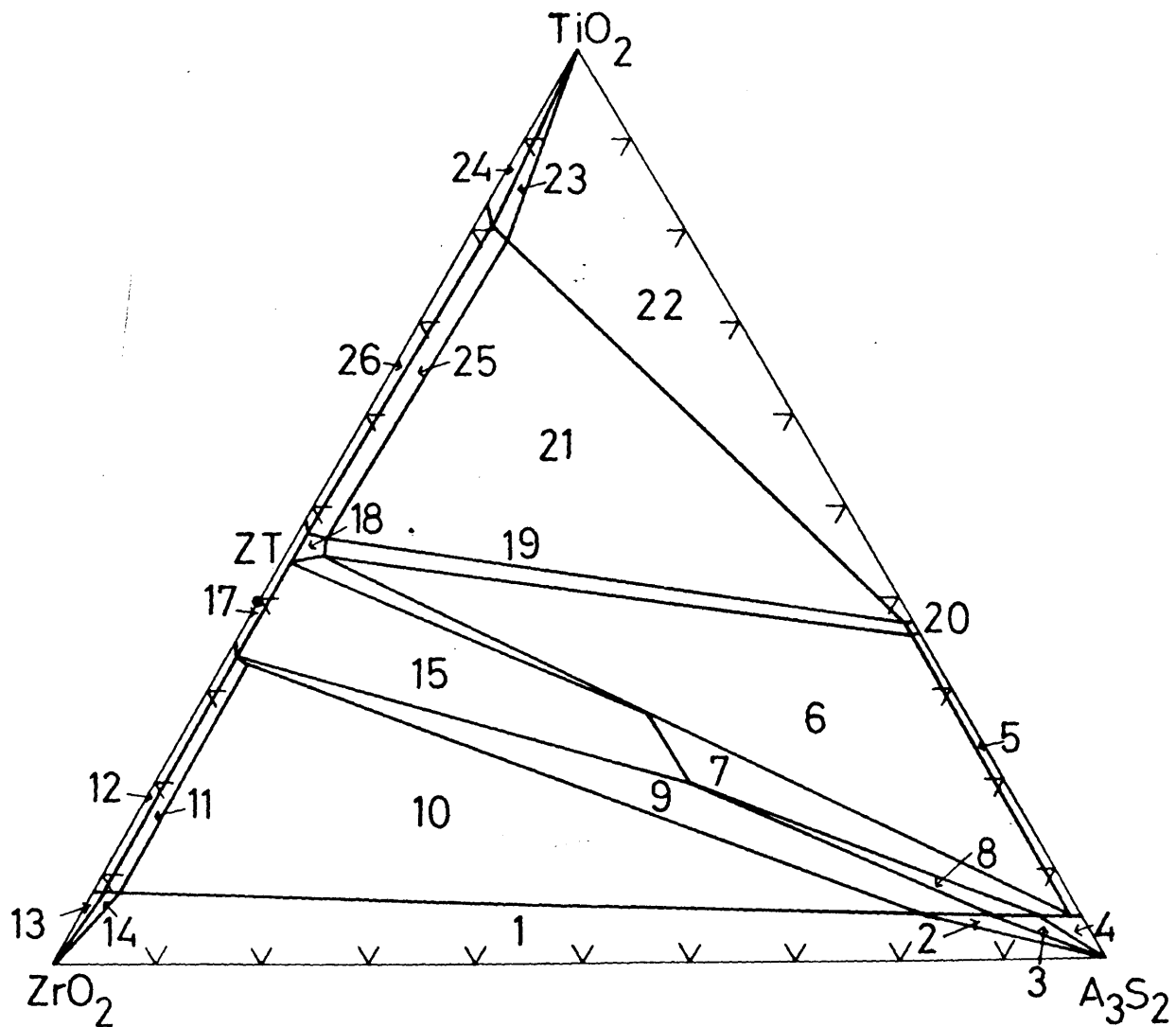


Fig. 52.-Secciones que los volúmenes de compatibilidad en estado sólido del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ determinan en el plano $ZrO_2-A_3S_2-TiO_2$, al tener en cuenta las soluciones sólidas.

En la figura: (1) $Z_{ss}-A_3S_{2ss}-ZS$; (2) $A_3S_{2ss}-ZS$; (3) $A_3S_{2ss}-ZS-S$; (4) $A_3S_{2ss}-S$; (5) $A_3S_{2ss}-AT_{ss}-S$; (6) $ZT_{ss}-AT-A_3S_{2ss}-S$; (7) $ZT_{ss}-A_3S_{2ss}-S$; (8) $A_3S_{2ss}-ZT_{ss}-ZS-S$; (9) $ZT_{ss}-A_3S_{2ss}-ZS$; (10) $Z_{ss}-ZT_{ss}-A_3S_{2ss}-ZS$; (11) $Z_{ss}-ZT_{ss}-A_3S_{2ss}$; (12) $Z_{ss}-ZT_{ss}$; (13) Z_{ss} ; (14) $Z_{ss}-A_3S_{2ss}$; (15) $ZT_{ss}-A_3S_{2ss}$; (16) $ZT_{ss}-A_3S_{2ss}-AT$; (17) ZT_{ss} ; (18) $ZT_{ss}-AT_{ss}$; (19) $ZT_{ss}-AT-S$; (20) $AT_{ss}-S$; (21) $ZT_{ss}-AT-T_{ss}-S$; (22) $T_{ss}-AT-S$; (23) $T_{ss}-AT$; (24) T_{ss} ; (25) $ZT_{ss}-T_{ss}-AT_{ss}$; (26) $ZT_{ss}-T_{ss}$.

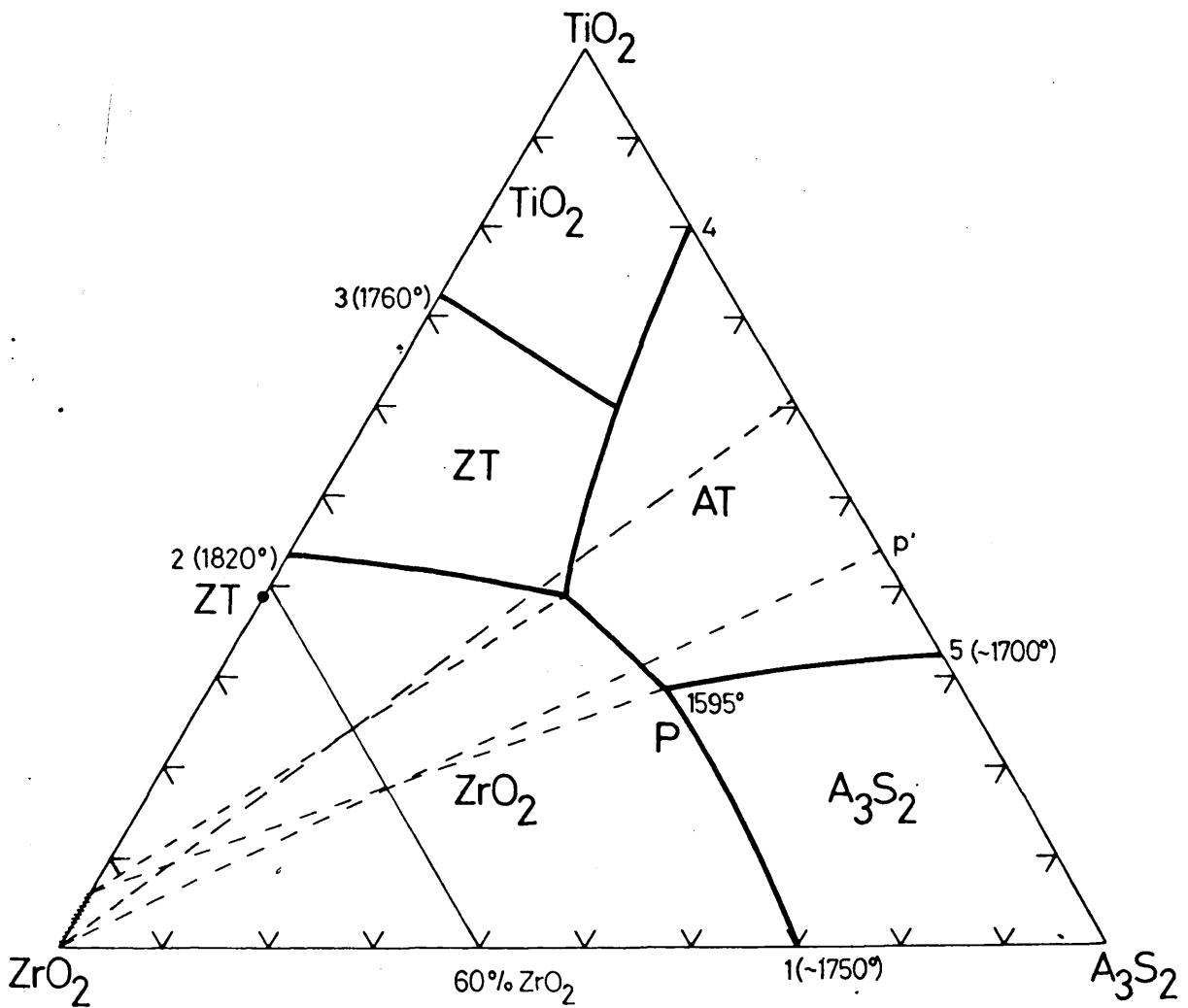


Fig. 53.-Secciones que los volúmenes primarios de cristalización del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ determinan en el plano $ZrO_2-A_3S_2-TiO_2$.

IV) con el plano en estudio $ZrO_2-A_3S_2-TiO_2$.

Así mismo, para el trazado de la figura 53 se ha utilizado el punto invariante P, cuya composición, que fué determinada en el capítulo IX al estudiar la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la alúmina, está prácticamente situada sobre el plano en estudio.

Por otra parte, haciendo uso de otro camino diferente, se ha comprobado la localización de dicho punto P en esta sección. Para ello se ha empleado la proyección, desde el vértice de la circona, de dicho punto invariante para el plano del 60% de ZrO_2 (punto p; fig. 34, capítulo X) y el valor de la solución sólida de TiO_2 en ZrO_2 a $1600^\circ C$ (tabla XI, capítulo VIII), temperatura que prácticamente coincide con la del peritético P.

Finalmente, siguiendo el método utilizado para la comprobación de la localización en volumen del punto invariante P, se ha determinado el punto de intersección, que para el plano en estudio, determina la línea eutéctica ternaria $ZrO_2 + AT + ZT + Liq.$ (ver figura 53).

XIII. S I S T E M A ZrO₂ - Al₂O₃ - SiO₂ - TiO₂

XIII. SISTEMA $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$

Hasta el presente, a lo largo del trabajo, se ha podido determinar la existencia de seis puntos invariantes cuaternarios correspondientes a los seis subsistemas cuaternarios en que quedó dividido el sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ al establecer las relaciones de compatibilidad en estado sólido (capítulo VIII). Dichos puntos invariantes se han recogido en la tabla XXIII, en la cual se indica el carácter de los mismos así como su temperatura y subsistema al que pertenecen. De todos los puntos expuestos en dicha tabla, únicamente el punto peritético P, correspondiente al subsistema $ZrO_2-Al_2O_3-A_3S_2-AT$, ha sido determinado en volumen al estudiar la proyección de la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la alúmina (capítulo IX, pág. 81). Posteriormente su composición fué comprobada de nuevo al estudiar la sección $ZrO_2-A_3S_2-TiO_2$ (apartado XII.3.). Sin embargo, del resto de los puntos invariantes, únicamente se conoce, bien su proyección experimental, desde el vértice de la circona,

T A B L A XXIII

Puntos invariantes cuaternarios del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$

Punto invariante	Naturaleza del punto invariante	Fases estables a la temperatura del punto invariante	T(°C)
P	peritético	$Z_{ss} + A + AT + A_3S_{2s.s.}$	1595 \pm 5°
Q	peritético	$Z_{ss} + AT + A_3S_{2s.s.} + ZT_{ss}$	1575 \pm 5°
R	peritético	$Z_{ss} + A_3S_{2ss} + ZT_{ss} + ZS$	1540 \pm 5°
S	peritético	$A_3S_{2ss} + ZT_{ss} + ZS + S$	1450 \pm 10°
T	peritético	$A_3S_{2ss} + ZT_{ss} + AT + S$	1440 \pm 10°
U	eutético	$ZT_{ss} + AT + S + T$	1430 \pm 10°

para el plano del 60% de ZrO_2 (fig. 34, capítulo X) bien su proyección real (figs. 37A y 50, capítulos XI y XII), pero hasta el presente no se han determinado sus situaciones reales en volumen. Ahora bien, a la vista de los resultados obtenidos en los capítulos precedentes, es posible proceder a su determinación mediante consideraciones teóricas.

Si superponemos las proyecciones experimental y verdadera de la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la circona (figs. 34 y 50, capítulos X y XII respectivamente) se obtiene la figura 54. En dicha figura se puede observar que las proyecciones experimental y verdadera, de los puntos invariantes correspondientes, están situadas sobre líneas rectas que radian desde el vértice de la titania del triangulo de proyección. Este hecho pone de manifiesto que la distorsión habida en la proyección experimental es debida unicamente al efecto de la solución sólida de la titania en circona y que por lo tanto las soluciones sólidas de sílice y alúmina en circona son despreciables a las temperaturas de los puntos invariantes, lo que confirma los resultados obtenidos por microsonda electrónica a lo largo de todo el estudio. Como consecuencia, los valores de la relación Al_2O_3/SiO_2 para las proyecciones de los diversos puntos invariantes determinados experimentalmente deben de coincidir con aquellos de las correspondientes proyecciones verdaderas de dichos puntos.

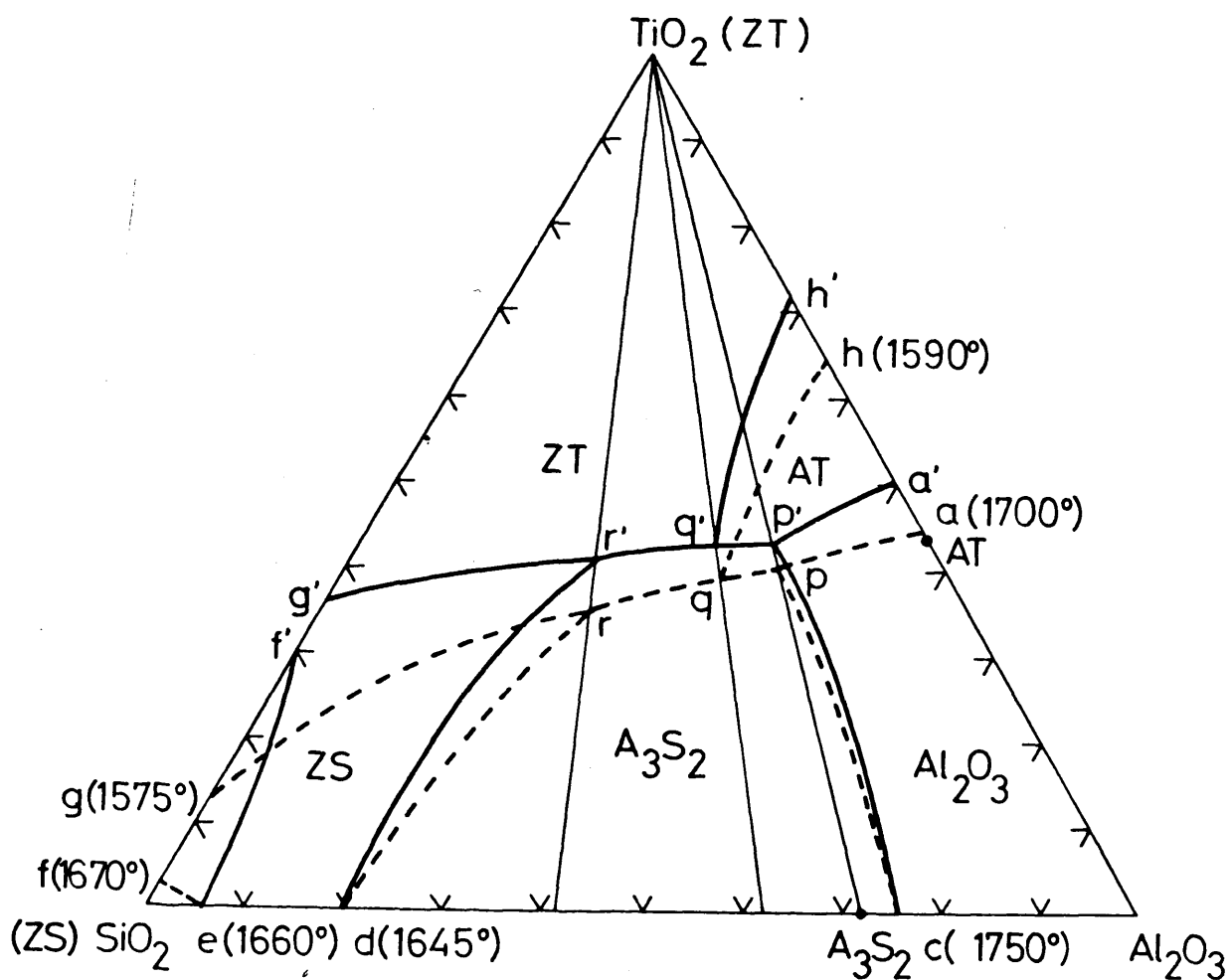


Fig. 54.-Superposición de las proyecciones experimental, para el plano del 60% de circona, y verdadera de la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la circona en el sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$.

Teniendo en cuenta lo expuesto se puede construir, a partir de la figura 54, la sección ZrO_2-TiO_2 - ($Al_2O_3/SiO_2 = 1,61$), la cual se expone en la figura 55A, sobre cuya arista $TiO_2 - (Al_2O_3/SiO_2 = 1,61)$ se encontrarán situados los puntos q' y q correspondientes a las proyecciones experimental, para el plano del 60% de ZrO_2 , y real del punto invariante $ZrO_2 + AT + ZT + A_3S_2 + Liq.$ En dicha figura la línea que une el punto q' con el vértice de la circona cortará a la sección correspondiente del 60% de ZrO_2 en un punto Q' el cual representa la composición que, a la temperatura del punto invariante, está constituida por circona solución sólida y el líquido correspondiente a la composición del punto invariante. Si situamos sobre la arista ZrO_2-TiO_2 (fig. 55A) el valor de la solución sólida de TiO_2 en ZrO_2 a la temperatura del punto invariante (tabla XII, capítulo VIII) y unimos dicha composición (punto X, fig. 55) con la composición Q' ; la línea de unión cortará a la línea ZrO_2-q en un punto Q el cual corresponderá a la situación verdadera en volumen del punto invariante, quedando de esta forma determinada su composición, la cual corresponde a: 36,5% ZrO_2 , 24,0% Al_2O_3 , 15,0% SiO_2 , 24,5% TiO_2 .

Siguiendo el mismo procedimiento se ha construido la figura 55B y se ha calculado, a partir de la misma, la composición del peritético $ZrO_2 + A_3S_2 + ZT + ZS + Liq.$ (punto R), la cual corresponde a: 17,5% ZrO_2 , 22,5% Al_2O_3 , 30,5 % SiO_2 , 29,5% TiO_2 .

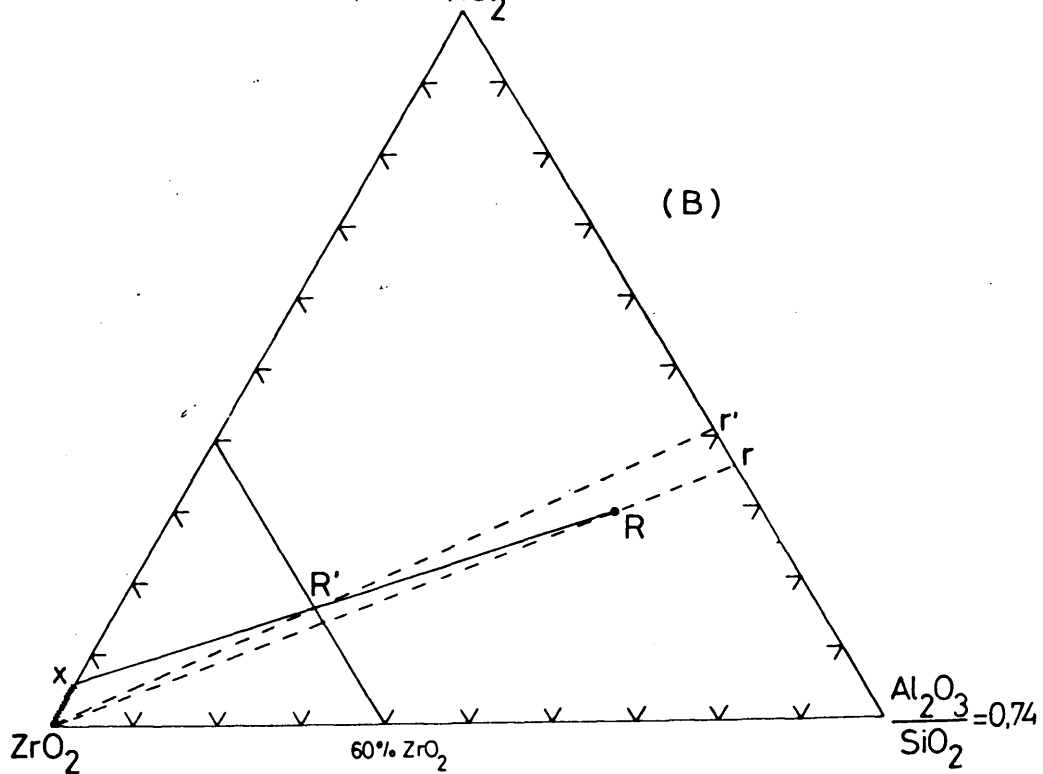
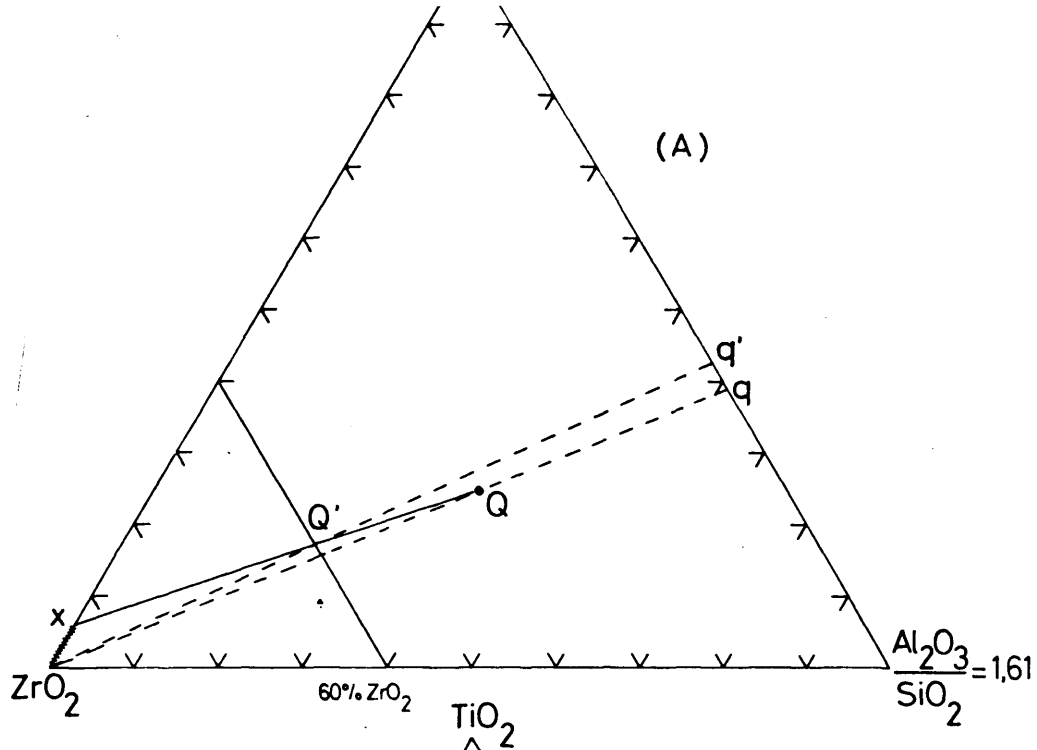


Fig. 55.--(A) Sección ZrO_2 - TiO_2 ($\frac{Al_2O_3}{SiO_2} = 1,61$) sobre la que se encuentra localizado el peritético del subsistema ZrO_{2ss} - ZT_{ss} - AT - A_3S_{2ss} (punto Q).

(B) Sección ZrO_2 - TiO_2 ($\frac{Al_2O_3}{SiO_2} = 0,74$) sobre la que se encuentra situado el peritético del subsistema ZrO_{2ss} - ZS - A_3S_{2ss} - ZT_{ss} (punto R).

Por último se ha calculado la composición del punto eutéctico U. Para ello se ha hecho uso de las proyecciones de las superficies eutécticas binarias que delimitan los volúmenes primarios de cristalización de la sílice (fig. 37A capítulo XI) y de la titania (fig. 56) respectivamente, ya que en ambas proyecciones se refleja dicho punto eutéctico U. Debido a que la proyección de la superficie eutéctica que delimita el volumen primario de cristalización de la titania es una proyección real en tentativa, ya que no se ha tenido en cuenta en su construcción la presencia de soluciones sólidas, la composición calculada para el punto eutéctico U se da igualmente en tentativa. Dicha composición corresponde a: 4,2% ZrO_2 , 8,5% Al_2O_3 , 72,0% SiO_2 , 15,3% TiO_2 .

A modo de resumen en la tabla XXIV se han recogido los cuatro puntos invariantes calculados, indicando su composición, temperatura y naturaleza de los mismos.

Finalmente a partir de lo expuesto en los párrafos anteriores y de los resultados obtenidos en los capítulos precedentes se ha trazado la representación espacial del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, la cual se expone en la figura 57. En dicha figura se han delimitado los diferentes volúmenes primarios de cristalización dentro del sistema y, dado que no aparece ningún compuesto cuaternario, se han localizado los ocho volúmenes primarios de cristalización correspondientes a los cuatro óxidos que forman el sistema ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 y a los cuatro com-

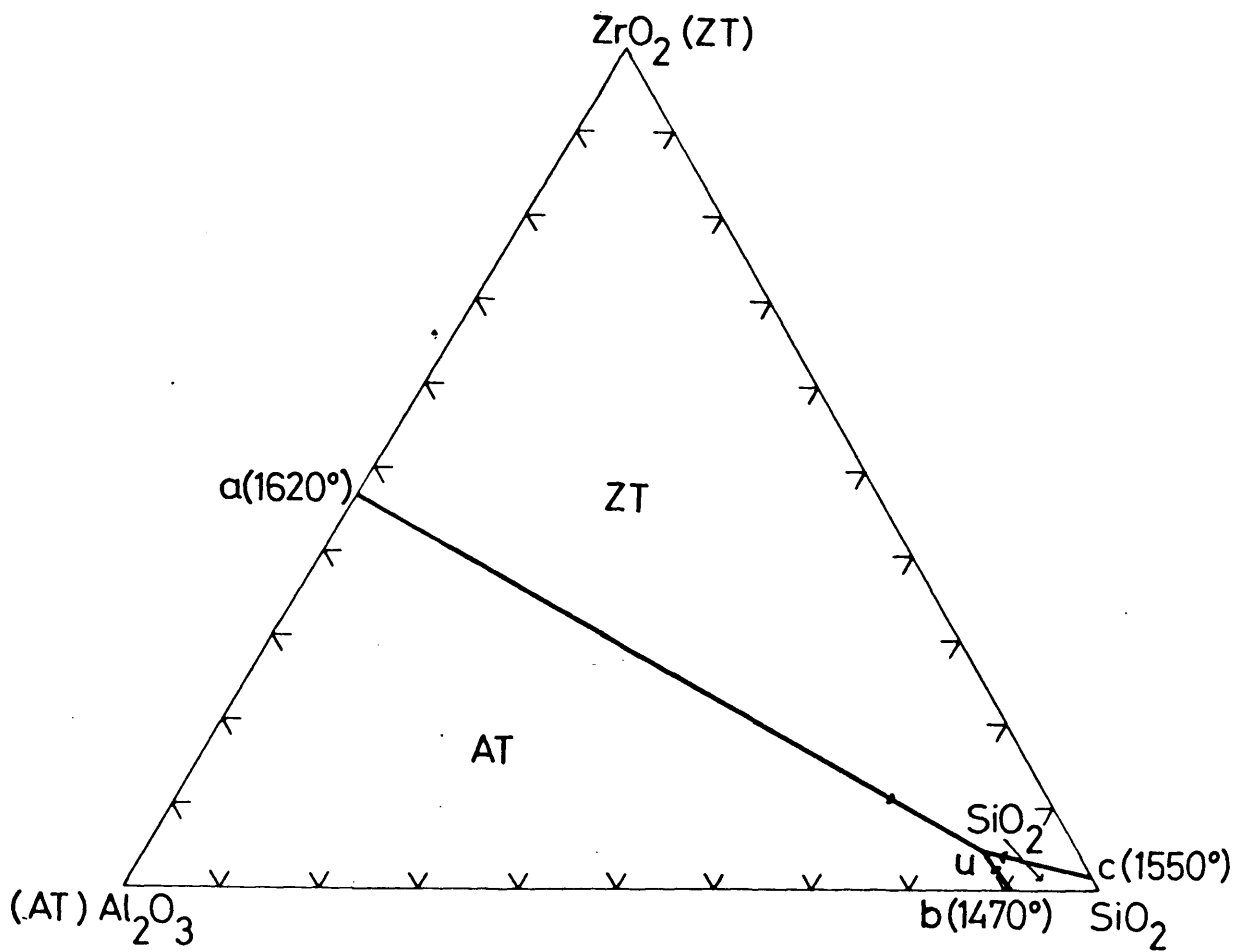


Fig. 56.-Proyección real, en tentativa, de la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la titania.

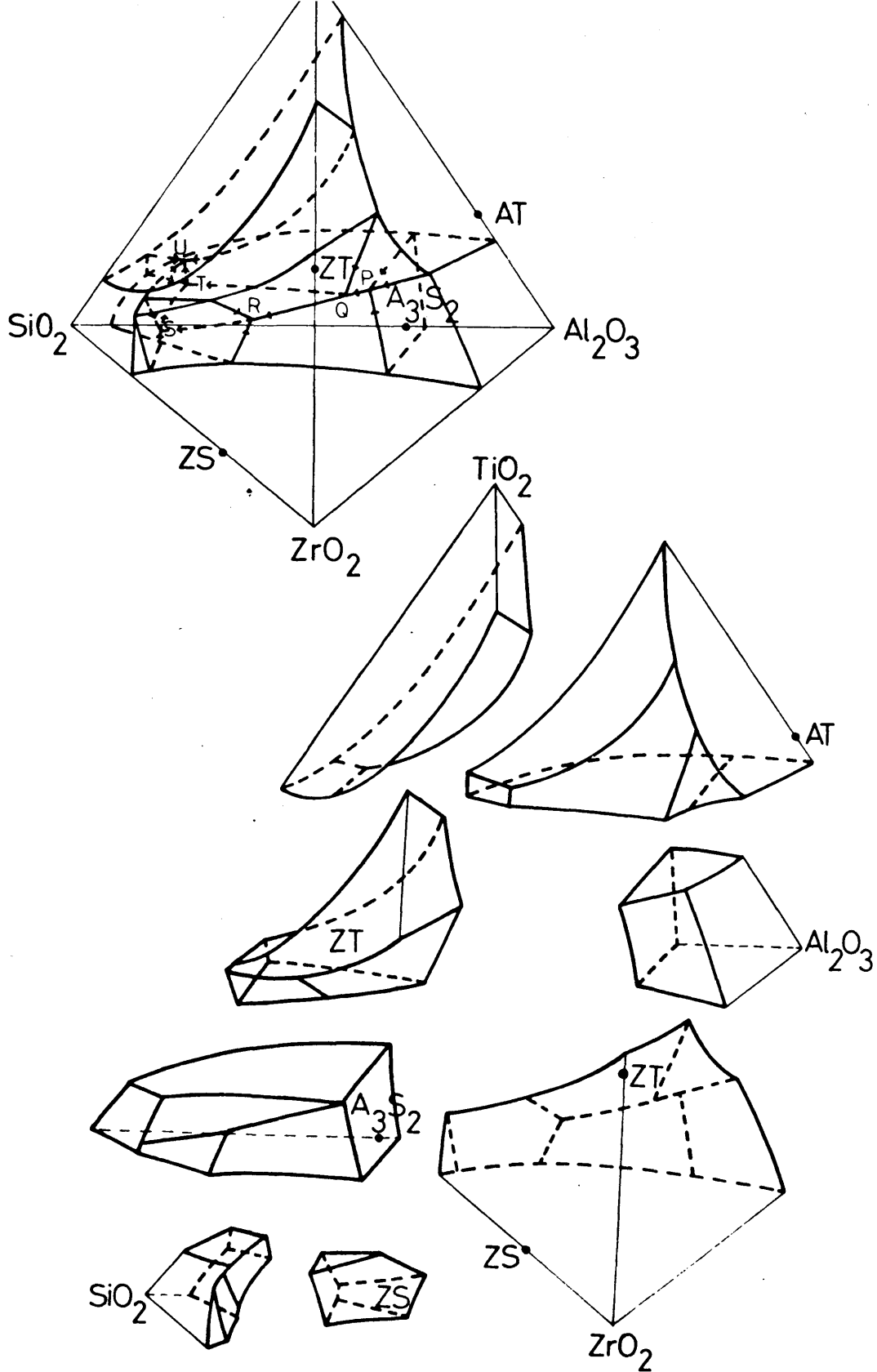


Fig. 57.-Representación espacial del sistema cuaternario $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ y despiece de los distintos volúmenes primarios de cristalización.

T A B L A XXIV

Composición en volumen de algunos puntos invariantes
cuaternarios del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$

Punto invariante	Naturaleza del punto invariante	Composición (% peso)				T(°C)
		ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	
P	peritético	28	29	31	12	1595
Q	peritético	36,5	24,5	24	15	1575
R	peritético	17,5	29,5	22,5	30,5	1540
U	eutético	4,2	15,3	72,0	8,5	1430

puestos binarios estables a alta temperatura $ZrSiO_4$, $ZrTiO_4$, Al_2TiO_5 y mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Así mismo se ha indicado el sentido de caída de la temperatura a lo largo de las líneas eutécticas ternarias y las posiciones relativas de los distintos puntos invariantes del sistema. Para facilitar la comprensión, de dicha representación espacial, se ha realizado un despiece de los distintos volúmenes primarios de cristalización (fig. 57).

XIV. CONSECUENCIAS PRACTICAS

XIV. CONSECUENCIAS PRACTICAS

Como se exponía en el capítulo II, al tratar del propósito del presente trabajo, el objetivo primordial, al plantearnos estudiar el sistema cuaternario $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, era poder predecir el efecto que, a altas temperaturas, podían ejercer las impurezas (fundamentalmente TiO_2) y las adiciones (arcillas refractarias, pirofilita, cianita, etc..) sobre los diferentes tipos de materiales refractarios basados en circón ($ZrSiO_4$). Igualmente se exponía, en dicho capítulo, que incluso el mineral circón podía considerarse incluido dentro del mencionado sistema y por lo tanto era de prever que su comportamiento térmico pudiera explicarse igualmente a partir de los datos obtenidos del estudio del sistema cuaternario.

Así pues, la siguiente discusión intenta establecer, en términos de las relaciones de equilibrio de fases; la relación entre el contenido de impurezas, de los refractarios a base de circón, y la naturaleza y proporción de las fases presentes; los cambios en la naturaleza de dichas fases durante

la fusión así como la temperatura inicial de formación de líquido y la proporción y composición del mismo.

Dada la diversidad de materiales refractarios basados en circón, tal como se expuso en el mencionado capítulo II y en la figura 1 (pág 8), se ha creído conveniente, para el estudio de su comportamiento a alta temperatura, proceder a su análisis por separado, según la composición de dichos materiales, empezando por el estudio de la materia prima.

XIV.1. EL MINERAL CIRCON

Sobre el comportamiento térmico del circón existen numerosos estudios cuyos resultados son generalmente contradictorios, particularmente en lo que se refiere a la temperatura de descomposición del circón, la caracterización de las fases de descomposición y la temperatura inicial de formación de la fase líquida.

Así, en una excelente revisión realizada por Verduch y del Olmo (68), sobre el comportamiento térmico del circón, se pone de manifiesto que, por ejemplo, Matignon (23) y McKee y Adams (32) dan la temperatura de 1800°C para la disociación completa del circón, mientras que George y Lambert (69) así como Bauer (27) indican la temperatura de 1650°C para el comienzo de la disociación y Barlet (24) da la temperatura de 1450°C. Trabajos posteriores por Stott y Hilliard (29) ponen de manifiesto

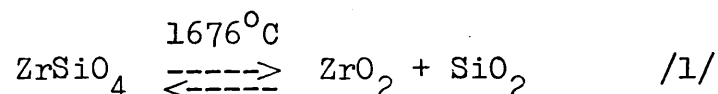
que dicha disociación tiene lugar entre 1500° y 1650°C , mientras que Commons (70), Selim (71), Majumdar (72) y Mumpton (73) indican las temperaturas de 1690° , 1600° , 1400° y $1500 \pm 50^{\circ}\text{C}$ respectivamente.

Un análisis de los mencionados trabajos pone de manifiesto que tan apreciables diferencias, entre las temperaturas de disociación del circón, se deben fundamentalmente a dos causas: a) el empleo de minerales de circón con diferencias notables en la naturaleza de las impurezas presentes así como en su proporción y b) a un mal análisis, por parte de los autores mencionados, de los resultados experimentales obtenidos, al no haber procedido a distinguir entre el proceso puramente cinético de la descomposición y el estado de equilibrio termodinámico al cual todo material tiende bajo determinadas condiciones (nivel de impurezas, temperaturas, etc...) independientemente de su inercia química.

Actualmente parece bien establecido que el mineral circón, como especie químicamente pura, descompone en estado sólido, tal como ha sido expuesto por Buttermand y Foster (36) a la temperatura de 1676°C , dando una mezcla de circona tetragonal y sílice en forma de β -cristobalita (fig. 16, pág. 58). Dicha temperatura de descomposición fué comprobada, desde el punto de vista termodinámico por Rosen y Muan (35), al estudiar la variación de la energía libre del circón en función de la temperatura.

Ahora bien, al considerar el mineral natural circón, debe de tenerse en cuenta que las impurezas presentes darán lugar a una disminución de la temperatura de disociación del circón y que dicha disminución dependerá de la naturaleza de las fases presentes. Este efecto de las impurezas se puede justificar desde el punto de vista teórico según el siguiente argumento:

Según el sistema binario ZrO_2-SiO_2 (fig. 16, pág. 58) tenemos que:



para cuya reacción a la temperatura de disociación $T = 1949^{\circ}K$

$$\Delta G = G_Z + G_S - G_{ZS} = 0$$

A temperaturas por debajo de T , ΔG será positivo y a temperaturas por encima de T será negativo, lo que se pone de manifiesto de forma cualitativa en la figura 58, la cual muestra la variación, con la temperatura, de la energía libre del circón (G_{ZS}) así como de la mezcla de circona (G_Z) y sílice (G_S).

Si consideramos la presencia de un tercer componente XO (una impureza tal como, TiO_2 , Al_2O_3 , etc...) y la circona y/o la sílice forman soluciones sólidas estables con el mismo (lo que es completamente general, pues siempre se produce algo de solución sólida aunque esta sea, desde el punto de vista práctico, despreciable), la actividad de ambos bajará y como conse-

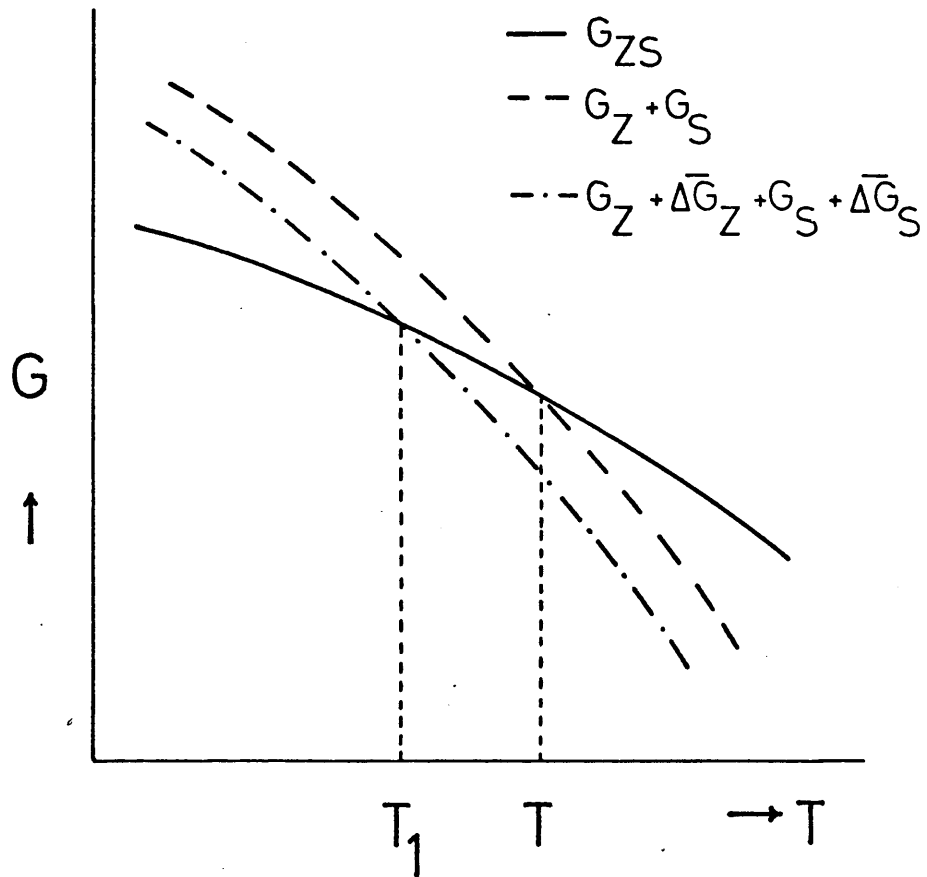


Fig.58.-Variación cualitativa con la temperatura, de las energías libres del ZS (G_{ZS}) así como de las mezclas de ZrO_2 (G_Z) y SiO_2 (G_S) sin soluciones sólidas y con soluciones sólidas de un tercer compuesto.

cuencia también disminuirá la energía libre molar parcial de cada uno de ellos, puesto que para las mencionadas fases $\overline{\Delta G} = RT \ln \alpha$ será negativo. De aquí se deduce que, para la temperatura previa de disociación T, se pueda escribir ahora que:

$$\Delta G = G_z + \overline{\Delta G}_z + G_s + \overline{\Delta G}_s - G_{zs}$$

y puesto que:

$$G_z + G_s - G_{zs} = 0$$

según se deduce de /1/ para la temperatura T, se tiene que:

$$\Delta G = \overline{\Delta G}_z + \overline{\Delta G}_s < 0$$

es decir ΔG será ahora negativo a la temperatura previa de disociación T. Ahora bien, si disminuimos la temperatura, $G_z + G_s - G_{zs}$ podrá hacerse positivo (fig. 58) y a una temperatura dada, por ejemplo T_1 (fig. 58), se podrá hacer igual, numéricamente, a $\overline{\Delta G}_z + \overline{\Delta G}_s$, por lo que ΔG será nuevamente cero y por lo tanto T_1 será entonces la nueva temperatura de disociación.

La forma que el diagrama de equilibrio tendrá se indica en la figura 59A y B para un sistema hipotético ZrO_2-SiO_2-XO en el cual XO forma las soluciones sólidas α y β con ZrO_2 y SiO_2 .

En la figura 59A, am es la línea eutéctica binaria a lo largo de la cual α y β coexisten con un líquido. En m, $\alpha + \beta + \text{Liq.}$ coexisten con ZS, por lo que T_m será la temperatura de di-

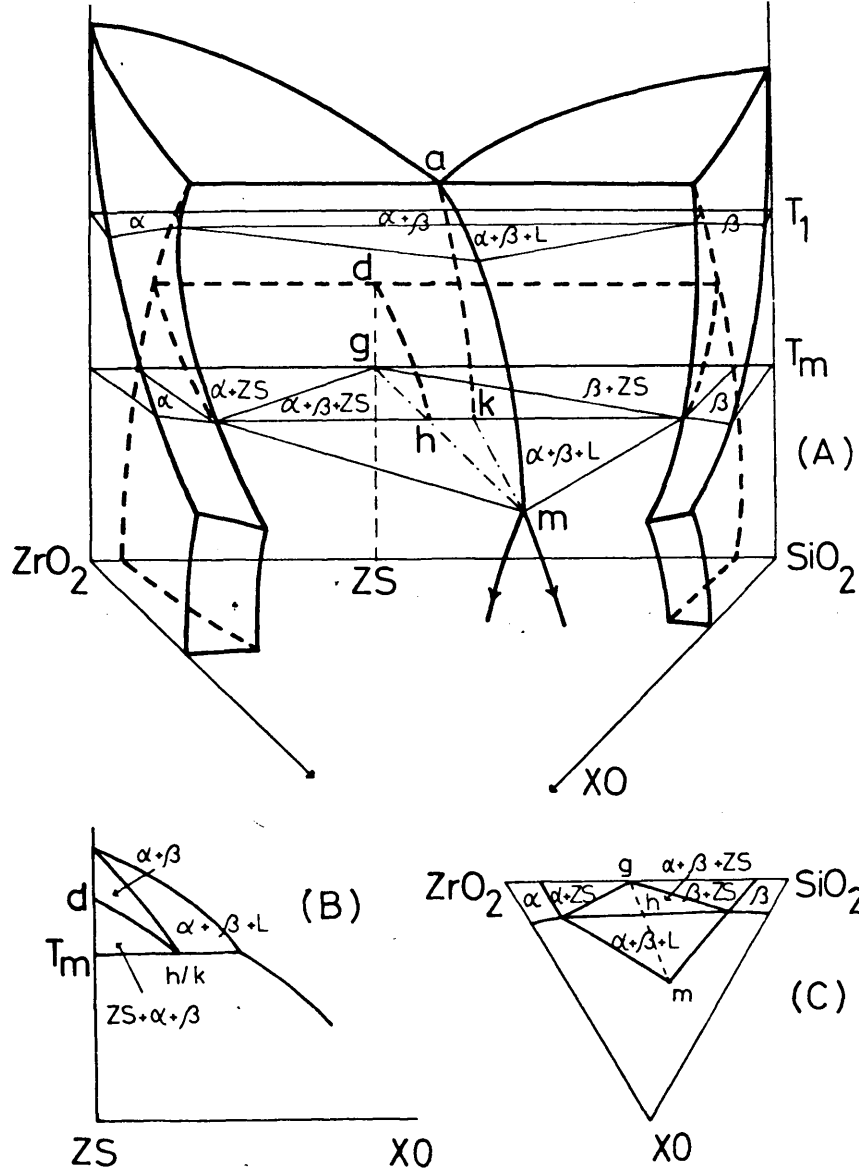


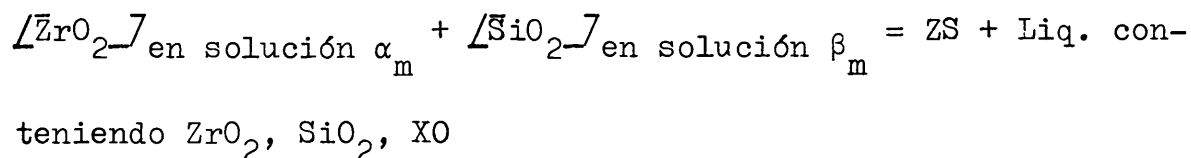
Fig. 59.- (A) Diagrama de equilibrio hipótetico para un sistema ZrO_2 - SiO_2 - XO con formación de soluciones sólidas parciales de XO en los otros dos componentes, y con la existencia de un compuesto binario (ZS) que descompone en estado sólido y no presenta solución sólida.

(B) Sección isoplethal en el sistema ZrO_2 - SiO_2 - XO .

(C) Sección isoterma del sistema ZrO_2 - SiO_2 - XO , a la temperatura del punto invariante m .

sociación del ZS en la presencia de una fase líquida (Las composiciones entre g y h/k en la figura 59B se disociarán, sin embargo, progresivamente en un margen de temperaturas).

Un tratamiento más adecuado podría hacerse partiendo del hecho de que una solución líquida se forma a la temperatura T_m (fig. 59A). Esto se pone de manifiesto en la figura 59C, la cual muestra el plano invariante a la mencionada temperatura T_m . En dicho plano la composición h es tal que consistirá de las soluciones sólidas α_m y β_m justamente por debajo de T_m y ZS y líquido m justamente por encima de T_m . La reacción que tiene lugar en la composición h a la temperatura T_m , será:



La cantidad de XO liberada de α_m y β_m se disolverá por lo tanto en la fase líquida dando lugar a una disminución de la energía libre la cual tenderá a contrarrestar la bajada de las energías libres de ZrO_2 y SiO_2 en las soluciones α_m y β_m . Esta disminución de la energía libre, en el lado derecho de la ecuación, dará lugar a una disminución de la temperatura de disociación de la fase ZS, pero nunca podrá dar lugar a una elevación de la misma, puesto que ello requeriría que la solubilidad de XO en ZS fuera mayor que en ZrO_2 y en SiO_2 (fig. 60), lo que en el caso del circonio no tiene lugar.

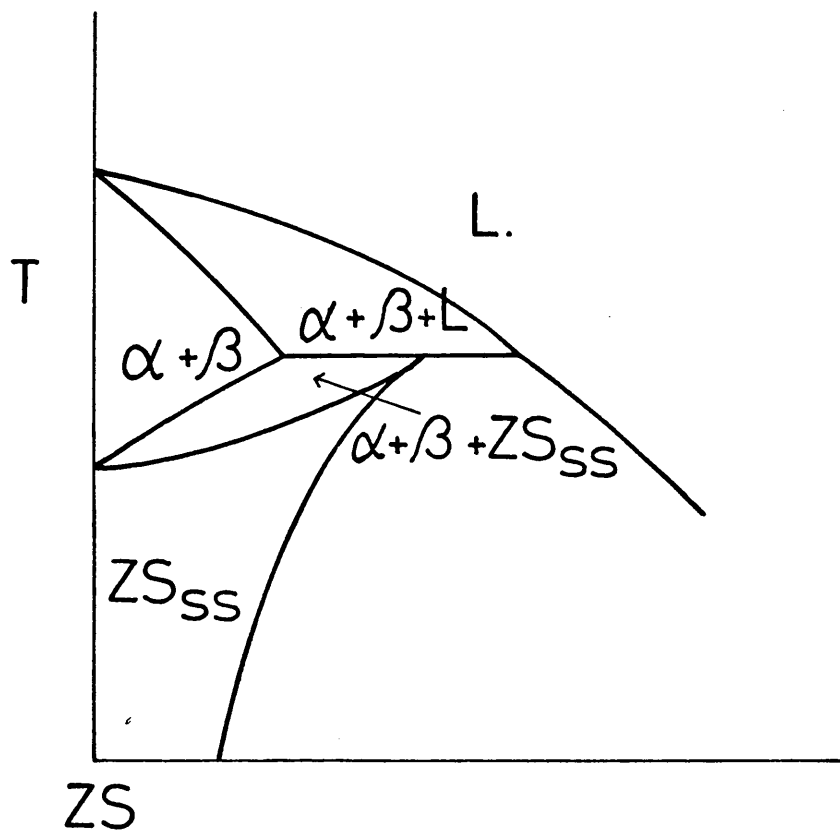


Fig. 60.-Sección isoplethal, en el sistema hipotético ZrO_2-SiO_2-XO , mostrando la posibilidad de que la temperatura de descomposición de la fase ZS en el sistema ternario sea más alta que en el binario, debido a la presencia de una solución sólida en la fase ZS más elevada que en las fases ZrO_2 y SiO

Por el mismo razonamiento, si la adición de un cuarto componente, el cual es insoluble en ZrO_2 , SiO_2 y XO pero soluble en la fase líquida, incrementa la actividad de XO en esta última, la temperatura de disociación volverá a disminuir.

Los argumentos anteriores ponen de manifiesto que la presencia de impurezas en el mineral circón darán lugar a una disminución de la temperatura de disociación del mismo, si bien no indican la magnitud de dicha disminución. Por tal motivo es de esperar que, en las arenas de circón, la temperatura de disociación del ZS tendrá lugar siempre por debajo de $1676^{\circ}C$ temperatura de disociación del ZS químicamente puro (36) y que aquella dependerá de la naturaleza de dichas impurezas.

Es de hacer notar que el punto m (fig. 59A) representa la única temperatura y composición a la cual el líquido ternario puede existir en equilibrio con las sustancias ZrO_2 , SiO_2 y ZS. Por lo tanto el punto m es también la temperatura más alta a la cual el ZS puede existir en equilibrio con ZrO_2 , SiO_2 y el líquido ternario y como tal representa la nueva temperatura de disociación del ZS en el sistema en cuestión.

Así en el sistema $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$ (fig. 5 pág. 33) la temperatura de disociación del circón es de $1670^{\circ}C$ lo que representa una muy pequeña disminución en la temperatura de disociación del circón químicamente puro ($1676^{\circ}C$) y únicamente disminuye algo más a medida que la alúmina reemplaza a la titania, como

se puede apreciar en el sistema $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ (fig. 3 pág. 30), en donde la temperatura de disociación del circón es de $1660^\circ C$. Ahora bien, en el sistema cuaternario $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ la temperatura de disociación tiene lugar, a lo largo de la línea eutéctica fe (fig. 37A pág. 98), entre las temperaturas de 1670° y $1660^\circ C$ dependiendo de la razón TiO_2/Al_2O_3 . En cualquier caso, el descenso en la temperatura de disociación del circón, por la presencia de impurezas de TiO_2 y Al_2O_3 , es como puede apreciarse, casi despreciable, pues únicamente representa, en el caso máximo, una disminución de $16^\circ C$.

Ahora bien, si la disminución en la temperatura de disociación del circón es prácticamente despreciable por la presencia de impurezas de titania y alúmina, no sucede lo mismo en cuanto a la temperatura de primera formación de fase líquida.

Tal como se exponía en el capítulo II, las impurezas fundamentales en las arenas de circón son la titania, la sílice libre así como la alúmina, esta última combinada normalmente con la sílice en forma de cianita, andalucita o silimanita, no representando el resto de las impurezas más del 0,05 al 0,3% del total, por lo que su presencia no invalida el análisis que se realiza a continuación, a la luz de los resultados obtenidos, y únicamente habrá que tener en cuenta que las temperaturas que se indican para la primera formación de fase líquida serán algo más bajas.

Tal como se expusó en el capítulo VIII, en el estudio de las compatibilidades en estado sólido, el circón forma parte de dos de los seis subsistemas cuaternarios en los que quedó dividido el sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ (fig. 22 pág. 70) a saber: $ZS-A_3S_2-ZT-ZrO_2$ y $ZS-A_3S_2-ZT-SiO_2$. Así, pues, dependiendo de la relación en que se encuentren la titania, la sílice y la alúmina, la composición de una determinada arena de circón se encontrará situada en uno u otro de dichos tetraedros y por lo tanto su temperatura de primera formación de líquido, sin tener en cuenta en un principio la existencia de soluciones sólidas, será de 1540° ó $1450^{\circ}C$ respectivamente, temperaturas correspondientes a los puntos invariantes de ambos subsistemas (tabla XXIII, pág. 112). Esto se puede expresar matemáticamente mediante la expresión:

$$F = \frac{\% ZrO_2 - 1,542\% TiO_2}{\% SiO_2 - 0,393\% Al_2O_3} \geq 2,051$$

la cual ha sido calculada teniendo en cuenta que ambas posibilidades quedan definidas según que la composición de la arena se encuentre situada a la derecha o izquierda del plano de compatibilidad $ZS-ZT-A_3S_2$ (fig. 22 pág. 70).

Así, si $F > 2,051$ la composición de la arena de circón se encontrará dentro del subsistema $ZS-A_3S_2-ZT-ZrO_2$ y la temperatura de primera formación de líquido será $1540^{\circ}C$ punto invariante de dicho subsistema, (punto r' fig. 34 pág. 84) lo

que representa una disminución de 147°C con respecto a la temperatura de primera formación de fase líquida en una composición de circón químicamente puro (fig. 16, pág. 58).

Si $F < 2,051$ la composición de la arena se hallará situada en el subsistema $\text{ZS}-\text{A}_3\text{S}_2-\text{ZT}-\text{S}$ y la temperatura de primera formación de fase vítrea será 1450°C punto invariante de dicho subsistema (punto s, fig. 37A, pág. 98), lo que trae consigo una disminución de 237° con respecto a la temperatura de primera formación de fase líquida en la composición correspondiente al circón.

Ahora bien, si se tienen en cuenta las soluciones sólidas de TiO_2 en mullita y circona, las temperaturas de primera formación de fase líquida variarán sensiblemente. Así, si $F > 2,051$ y la proyección de la composición cae dentro del área $d-w_1-z-\text{A}_3\text{S}_2$ de la figura 34 (pág. 84) su temperatura de primera formación de líquido variará entre 1645° y 1600°C dependiendo del contenido de TiO_2 , lo que significa una disminución, en la temperatura del comienzo de la fusión, comprendida entre 42° y 87°C , con respecto a la del circón, siendo las fases en equilibrio a la temperatura inicial de fusión: $\text{ZS} + \text{A}_3\text{S}_2 + \text{Z} + \text{Liq}$. Sin embargo si $F < 2,051$, y la proyección de la composición cae dentro del área SiO_2-v_1-d de la figura 34 (pág. 84), su primera formación de líquido tendrá lugar a temperaturas comprendidas entre 1500° y 1550°C , dependiendo del contenido de TiO_2 , lo que trae consigo una disminución, en la tempera-

tura del comienzo de formación de fase líquida comprendida entre 187° y 137°C , con respecto a la del circón, siendo en este caso las fases presentes al comienzo de la fusión: $\text{ZS} + \text{A}_3\text{S}_2 + \text{S} + \text{Liq.}$

En las arenas de circón comerciales, para los porcentajes de ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 normalmente presentes, el único caso posible es el discutido en último lugar, tal como puede verse en la tabla XXV, en donde se recogen los análisis medios garantizados, de los principales productores mundiales de circón, junto con el valor de F, calculado en cada caso, así como la temperatura de primera formación de fase líquida deducida de las consideraciones expuestas.

Así pues, en todas ellas, la aparición de la fase líquida tendrá lugar a temperaturas comprendidas entre 1500° y 1550°C y la evolución de las fases presentes al ir aumentando la temperatura será: $\text{ZS} + \text{A}_3\text{S}_2 + \text{S} + \text{Liq.}$; $\text{ZS} + \text{S} + \text{Liq.}$; $\text{Z} + \text{S} + \text{Liq.}$; $\text{Z} + \text{Liq.}$ y Liq. , teniendo lugar la desaparición del circón, como fase estable, a temperaturas comprendidas entre 1660° y 1670°C , dependiendo de la razón $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, mediante la reacción peritética $\text{ZS} + \text{Liq.} \rightleftharpoons \text{Z} + \text{S}$.

Debido a la situación del punto invariante cuaternario S (fig. 57, pág. 115), muy próximo al punto peritético ternario $\text{ZS} + \text{A}_3\text{S}_2 + \text{S} + \text{Liq.}$ del sistema $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, lo que confirma la baja solubilidad del circón en los líquidos de silicato, el contenido de líquido, en el comienzo de la fu-

TABLA XXV

ANÁLISIS QUÍMICO GARANTIZADOS.	AUSTRALIA						U.S.A.			SUDÁFRICA
	Costa Este		Costa Oeste		Norte y Sur		Georgia	Florida	Richard Bay'	
	Std.	Prem.	Std.	Prem.	Std.	Prem.	Std.	Prem.	Std.	Prem.
(% en peso)										
ZrO ₂ mín.	65,50	66,00	66,00	66,00	65,00	66,00	65,00	65,00	66,00	66,00
TiO ₂ máx.	0,30	0,10	0,20	0,15	0,25	0,10	0,25	0,35	0,20	0,10
Al ₂ O ₃ máx.	0,40	0,30	0,40	0,30	0,30	0,30	0,50	2,00	0,50	0,08
SiO ₂ máx.	33,75	33,55	33,35	34,45	34,10	33,33	33,65	33,26	32,55	34,15
Otros máx.	0,05	0,05	0,15	0,15	0,15	0,07	0,10	0,04	0,10	0,30
F	1,93	1,97	1,98	1,97	1,90	1,99	1,94	1,99	2,03	1,90
Temperatura inicial de fusión	1500° a 1550°C									

si3n es muy peque1o y su evoluci3n al ir subiendo la temperatura, puede calcularse, sin un error significativo, haciendo uso del sistema ternario $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ (fig. 3 p1g. 30), debido al bajo contenido de TiO_2 en las mencionadas arenas.

XIV. 2. MATERIALES TIPO ZAS

Dentro de este grupo est1n todos aquellos materiales fabricados a base de mezclas de circ3n y al3mina con o sin adici3n de circona. Industrialmente se fabrica una amplia gama de materiales de este tipo con muy distintas propiedades y denominaciones, pudiendose dividir todos ellos en dos grupos atendiendo al m3todo de fabricaci3n: a) los fabricados por sinterizaci3n y b) los fabricados por electrofusi3n. Ahora bien, junto con la diferencia ya se1alada en el sistema de fabricaci3n, que por si sola da lugar a importantes diferencias en las propiedades f3sicas de ambos materiales (como porosidad, conductividad t3rmica, etc...), hay que se1alar que sus composiciones qu3micas son diferentes. As3, los materiales sinterizados est1n situados dentro del campo primario de cristalizaci3n de la al3mina, mientras que los electrofundidos caen dentro del campo primario de cristalizaci3n de la circona, (ver fig. 1, p1g. 8). Por todo lo expuesto, si bien ambos grupos de materiales caen dentro del volumen de compatibilidad en estado s3lido $ZrO_2-Al_2O_3-AT-A_3S_2$, sus comportamientos durante la fusi3n deben de estudiarse en base a los datos obte

nidos para el volumen primario de cristalización de la alúmina, en el caso de los materiales sinterizados (capítulo IX), mientras que para los materiales electrofundidos deben de tenerse en cuenta los datos correspondientes al volumen primario de cristalización de la circona (capítulo X).

XIV.2.1. Materiales sinterizados tipo ZAS

En ausencia de TiO_2 , para cualquier composición a base de ZrO_2 , Al_2O_3 y SiO_2 que caiga dentro del triángulo de compatibilidad en estado sólido $ZrO_2-Al_2O_3-A_3S_2$ (fig. 3, pág. 30) la primera formación de líquido tendrá lugar a $1750^{\circ}C$, temperatura del punto eutéctico del mencionado subsistema. La adición de TiO_2 a estos materiales, siempre que no rebase el plano de compatibilidad $ZrO_2-A_3S_2-AT$ (fig. 61) da lugar, debido a la existencia de soluciones sólidas de TiO_2 en ZrO_2 y A_3S_2 , a que se presenten dos posibilidades en cuanto a la primera formación de fase líquida.

a) Si la adición de TiO_2 es tal que la proyección de la composición desde el vértice de la alúmina cae dentro del área $TiO_2-X_1-Y_1-TiO_2$ de la figura 25 (pág. 75), la formación inicial de líquido tendrá lugar a $1595 \pm 5^{\circ}C$, lo que trae consigo un descenso en la temperatura inicial de fusión de $155^{\circ}C$ con respecto a las composiciones a base de $ZrO_2-Al_2O_3-A_3S_2$.

b) Sin embargo, si la adición de TiO_2 es tal que la pro-

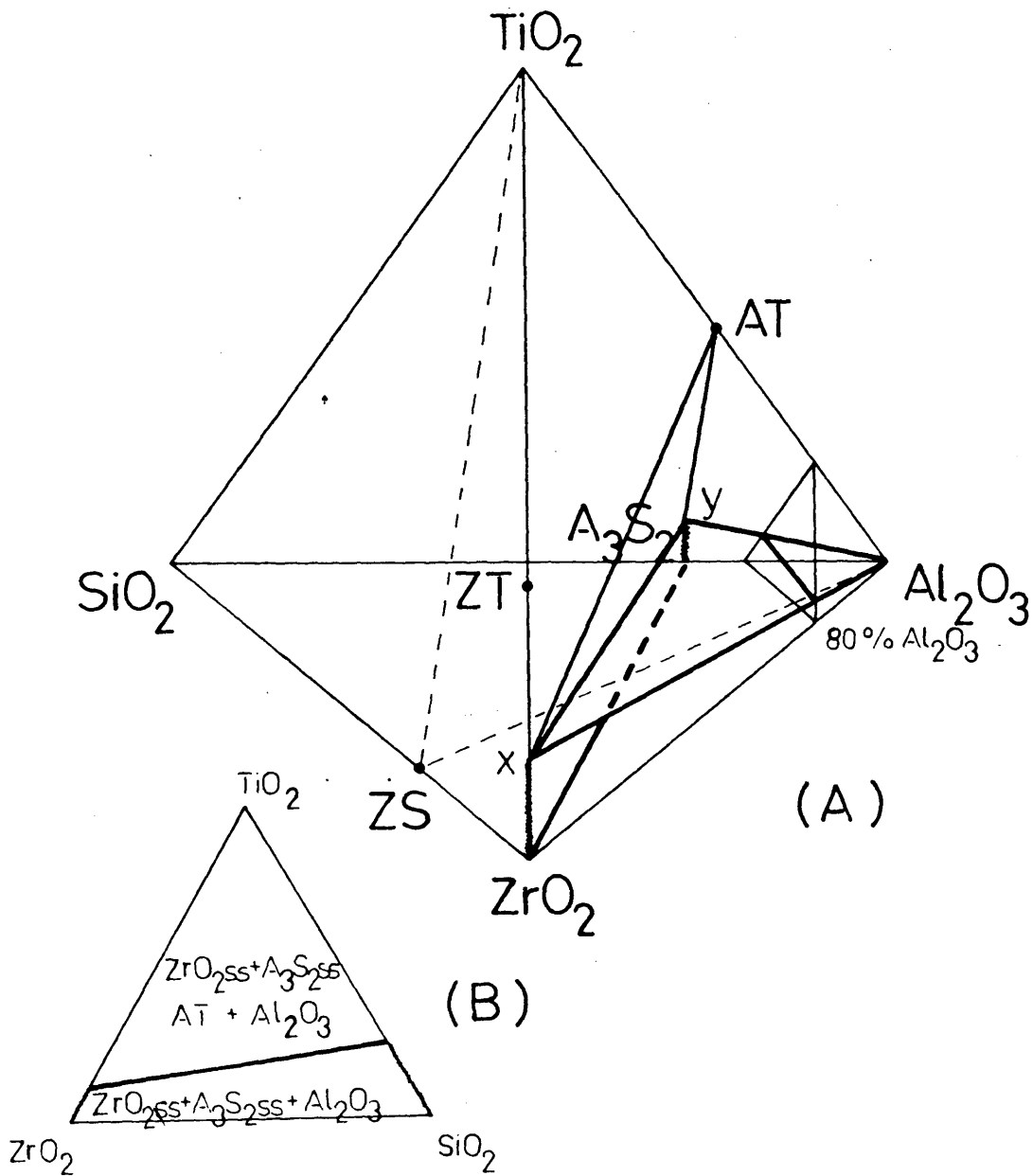


Fig. 61.-Representación espacial de los volúmenes de compatibilidad en estado sólido $Z_{ss}-A_3S_{2ss}-A-AT$ y $Z_{ss}-A_3S_{2ss}-A$. x e y muestran la extensión de las soluciones sólidas de TiO_2 en ZrO_2 y A_3S_2 respectivamente.

yección de la composición desde el vértice de la alúmina cae dentro del área $X_i-ZrO_2-SiO_2-Y_i$ de la figura 25 (pág. 75), la primera formación de líquido tendrá lugar, dependiendo de la proporción de TiO_2 , a una temperatura comprendida entre $1600^{\circ}C$ y $1750^{\circ}C$.

Es de hacer notar que el efecto del TiO_2 será más perjudicial, en cuanto a la temperatura de primera formación de fase líquida se refiere, a altos contenidos en alúmina. Esto se debe a que el volumen de compatibilidad en estado sólido, dentro del cuaternario en estudio, donde coexisten únicamente tres fases sólidas Al_2O_3, ZrO_2 s.s. y A_3S_2 s.s. presenta, como se pone de manifiesto en la figura 61, una forma de cuña con el vértice de la misma en la alúmina. Para poner de manifiesto este punto se ha construido, a partir de los datos obtenidos en la figura 25 (pág. 75) la tabla XXVI en donde se expone el efecto que el TiO_2 ejerce sobre el comienzo de la fusión en los materiales a base de circon y alúmina dependiendo del contenido de Al_2O_3 de los mismos. Así para un contenido en TiO_2 del 1% las composiciones con el 90% de Al_2O_3 empezarán a fundir a $1595 \pm 5^{\circ}C$, debido a que rebasan el plano de compatibilidad en estado sólido Al_2O_3-X-Y (fig. 61). Este efecto estará naturalmente contrarrestado por el menor contenido de líquido a altas temperaturas de aquellas composiciones con mayor contenido de Al_2O_3 .

TABLA XXVI

% Al ₂ O ₃ en peso en mezclas de ZS - Al ₂ O ₃	% de TiO ₂ necesario para que la temperatura de formación inicial de líquido esté entre:					
	1595°C	1600°	1650°C	1650°C - 1700°C	1700° - 1750°C	
60	> 4,0	3,6 - 4,0		2,8 - 3,6	< 2,8	
70	> 3,0	2,7 - 3,0		2,1 - 2,7	< 2,1	
80	> 2,0	1,8 - 2,0		1,4 - 1,8	< 1,4	
90	> 1,0	0,9 - 1,0		0,7 - 0,9	< 0,7	

XIV.2.2. Materiales electrofundidos tipo ZAS

En el caso de los materiales refractarios fabricados por electrofusión de mezclas de circón y alúmina con pequeñas adiciones de circona, pueden hacerse consideraciones similares a las realizadas para el caso de los materiales sinterizados. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, debido a su composición, los materiales electrofundidos están localizados en el campo primario de cristalización de la circona (fig. 1, pág. 8), por lo que la situación de las proyecciones de sus composiciones desde el vértice de la circona nos indicarán en este caso, su comportamiento bajo el efecto del calor. Para los análisis normales de estos materiales sus composiciones caen dentro del área rotulada A_3S_2 -Y-U- Al_2O_3 de la figura 34 (pág. 84), y si bien dicha figura es específica para el plano del 60% de circona, como ya se indicó en el capítulo X, es posible, sin embargo, haciendo uso de los datos experimentales obtenidos de las soluciones sólidas de TiO_2 en ZrO_2 y A_3S_2 (tabla XI, pág. 72), construir la tabla XXVII, en la que se expone el efecto que el TiO_2 ejercerá sobre este tipo de materiales según su contenido en circona.

Como puede apreciarse en la mencionada tabla, para las cantidades de circona normales en estos tipos de refractarios, del orden del 40%, cantidades menores al 3% de TiO_2 prácticamente no influirán sobre la temperatura de primera formación de líquido, ya que dichos materiales, en ausencia de TiO_2 ,

TABLA XXVII

<p>% ZrO₂ en peso en mezclas de ZrO₂ - (Al₂O₃/SiO₂ = 78/22)</p>	<p>% de TiO₂ necesario para que la temperatura de formación inicial de líquido esté entre :</p>					
	1595°C	1600° - 1650°C	1650° - 1700°C	1700° - 1750°C		
60	> 5,6	5,6 - 5,2	5,2 - 3,4	< 3,4		
40	> 5,1	5,1 - 4,8	4,8 - 2,0	< 3,0		
35	> 4,6	4,6 - 4,2	4,2 - 2,9	< 2,9		

empezarían a fundir a 1750°C , temperatura del punto invariante $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-A}_3\text{S}_2$, como se puede apreciar en la figura 1 (pág. 30).

Ahora bien, en este tipo de materiales electrofundidos, se debe de indicar que, si bien el efecto del TiO_2 en cantidades moderadas no afecta gravemente a la temperatura de primera formación de fase líquida, como se ha expuesto previamente, es posible prever, sin embargo, que su presencia de lugar a productos con resistencias mecánicas más bajas y peores resistencias al choque térmico. Esta deducción se deriva del hecho de que, mientras que en ausencia de titania el punto invariante del sistema $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-A}_3\text{S}_2$ (fig. 3, pág. 30) en donde están localizados dichos materiales, es un punto eutéctico, la presencia de TiO_2 hace que el punto invariante del subsistema $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-A}_3\text{S}_2\text{-AT}$ sea de tipo peritético (fig. 57, pág. 115), lo que trae como consecuencia el cambio de una estructura eutéctica finamente dividida, que es la que imparte a dichos materiales su alta resistencia al impacto, tenacidad y resistencia al choque térmico, a una estructura peritética que tiende a dar grandes cristales de la fase primaria rodeados total o parcialmente de la composición correspondiente al peritético lo que conlleva peores prestaciones termomecánicas.

XIV.3. MATERIALES DE $\text{ZrO}_2\text{-A}_3\text{S}_2$ y $\text{A}_3\text{S}_2\text{-ZrO}_2$

Dentro de este grupo de materiales están todos aquellos

que se formulan estequiométricamente a partir de circón y alúmina, como es el caso de algunos de los materiales utilizados en los hornos de vidrio, o bien aquellos que al mismo tiempo se les adiciona una mullita sintética o bien una mezcla de silicatos de aluminio apropiados para dar mullita durante la fabricación, como es el caso de los materiales utilizados como crisoles para la fusión de esmaltes y vidriados cerámicos.

De los resultados obtenidos a lo largo del presente estudio se deduce que, la presencia de TiO_2 en los materiales a base de $ZrO_2-A_3S_2$ o viceversa, no disminuye apreciablemente la temperatura de primera formación de fase líquida si el contenido de TiO_2 es suficientemente bajo ($< 0,4\%$ aproximadamente). Así, las composiciones situadas en la figura 34 (pág. 84) dentro del área $Y_1-Z_1-A_3S_2-A_3S_2$ s.s., la cual representa la proyección desde el vértice de la circona del área bifásica de compatibilidad en estado sólido ZrO_2 s.s.- A_3S_2 s.s. (fig. 23, pág. 71) intersectada por el plano del 60% de ZrO_2 , empezarán a fundir, sobre la superficie eutéctica mencionada, a una temperatura que, dependiendo de la relación SiO_2/Al_2O_3 , no estará muy alejada del punto invariante del subsistema $ZrO_2-A_3S_2$ ($\sim 1800^\circ C$, fig. 3, pág. 30). Sin embargo, se debe de tener en cuenta que, para composiciones con contenidos más bajos del 60% de ZrO_2 , el área previamente mencionada será más pequeña y el efecto de la titania será más perjudicial.

mientras que a mayores contenidos de ZrO_2 , el área será más grande y el efecto del TiO_2 sobre la fusión inicial será menos intenso.

Se debe de indicar que, para cualquier desequilibrio estequiométrico de la relación ZrO_2 s.s.- A_3S_2 s.s. que se salga del área indicada anteriormente, se deberán aplicar, en cuanto a los criterios de fusión, los conceptos desarrollados en el apartado anterior, si dicha desviación estequiométrica tiene lugar hacia la superficie rotulada A_3S_2 s.s.- $Y_1-U_1-Al_2O_3$ de la figura 34A (pág. 84), y si tiene lugar hacia el área rotulada $A_3S_2-Z_i-W_i-d$, de la mencionada figura, los criterios a aplicar serán aquellos que se discuten a continuación para los materiales a base de circón aglomerados con silicatos de aluminio con una relación $(Al_2O_3/SiO_3) < 3/2$.

XIV.4. MATERIALES A BASE DE CIRCON AGLOMERADOS CON SILICATOS DE ALUMINIO CON UNA RELACION $(Al_2O_3/SiO_2) < 3/2$

En este grupo se han englobado todos aquellos materiales fabricados a base de circón aglomerados con caolines o arcillas refractarias, distena, andalucita o silimanita o bien aquellos que utilizan como materia prima las "colas" que aparecen en los tratamientos de purificación de las arenas circoníferas en donde la cianita y el rutilo constituyen en algunos depósitos hasta el 4% del material (74).

En ausencia de TiO_2 cualquier composición de circón, de las anteriormente expuestas, estaría localizada en el triángulo de compatibilidad en estado sólido $\text{ZS-A}_3\text{S}_2\text{-SiO}_2$ (fig. 3, pág. 30) donde la temperatura inicial de fusión tiene lugar a 1555°C , punto invariante del mencionado subsistema. La adición de TiO_2 a estos materiales, en ausencia de soluciones sólidas, da lugar a que la composición esté situada en el volumen de compatibilidad en estado sólido $\text{ZS-A}_3\text{S}_2\text{-ZT-S}$ (fig. 22, pág. 70) por lo que su temperatura de primera formación de fase líquida será la correspondiente al punto peritético S (fig. 62) en el que coexisten, al iniciarse la fusión a 1450°C , $\text{ZS} + \text{A}_3\text{S}_2 + \text{ZT} + \text{S} + \text{Liq}$. Así pues en principio la presencia de titania trae consigo una disminución en la temperatura inicial de fusión de 105°C .

Ahora bien debido a la existencia de soluciones sólidas de TiO_2 en A_3S_2 y ZT se pueden presentar dos casos, según que la proporción de TiO_2 añadida o presente en el material supere o no el plano de compatibilidad en estado sólido $\text{ZS-A}_3\text{S}_2\text{s.s.-S}$ (fig. 62):

a) Si la adición es tal que la composición está situada por encima del plano de compatibilidad indicado, pero dentro del volumen de compatibilidad $\text{ZS-A}_3\text{S}_2\text{s.s.-ZTs.s.-S}$ la temperatura de primera formación de fase líquida será igual al caso descrito anteriormente en ausencia de soluciones sólidas, con la diferencia de que las fases presentes a la temperatura inicial de fusión serán $\text{ZS} + \text{A}_3\text{S}_2\text{s.s.} + \text{ZTs.s.} + \text{S} + \text{Liq}$.

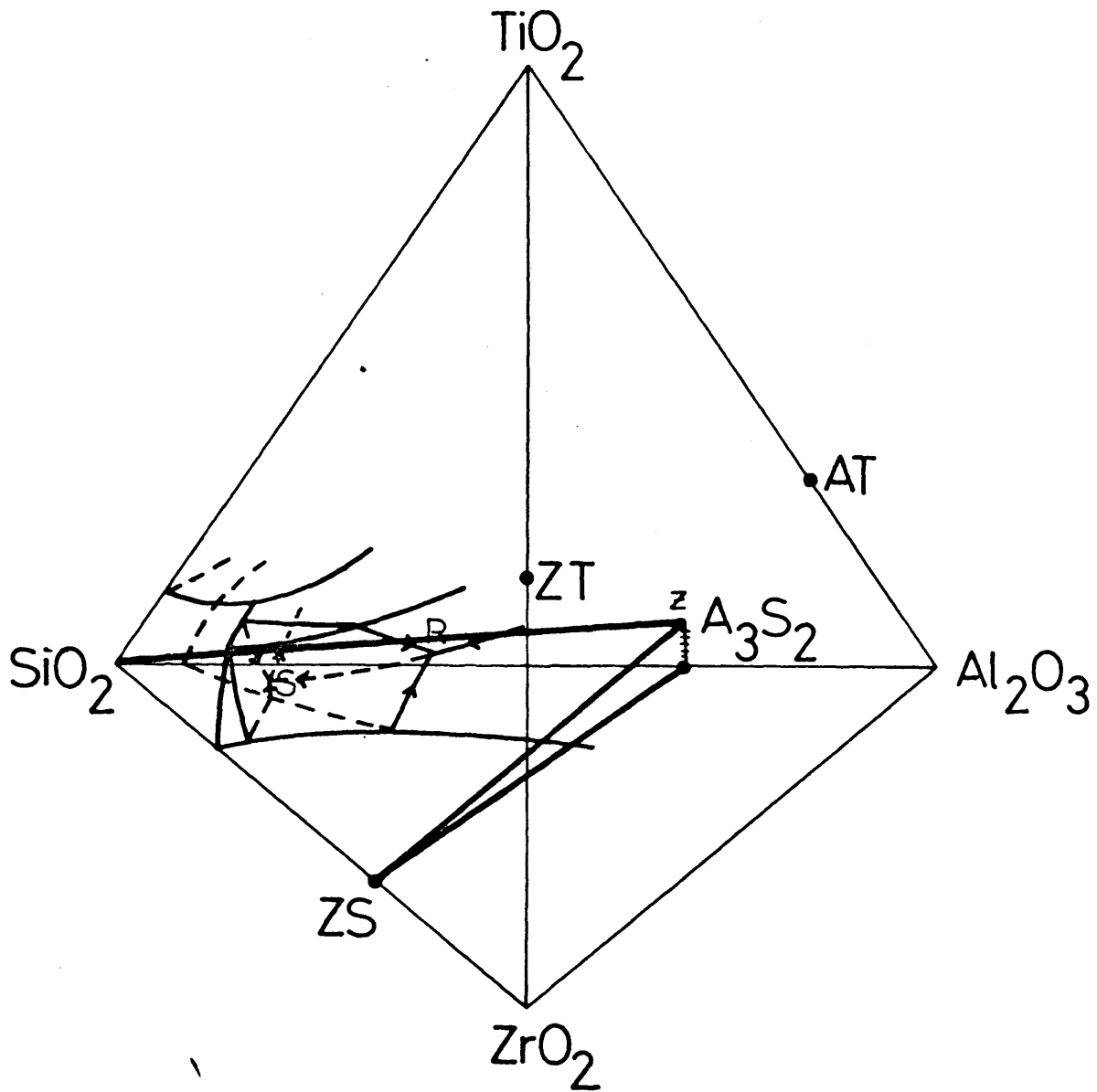


Fig. 62.-Representación espacial del volumen de compatibilidad en estado sólido $ZS-A_3S_{2ss}-SiO_2$, mostrando así mismo el volumen primario de cristalización del circón. Z representa la extensión de la solución sólida de TiO_2 en A_3S_2 .

b) Ahora bien si la proporción de TiO_2 en estos materiales es tal que la composición no supera el plano de compatibilidad $\text{ZS}-\text{A}_3\text{S}_2\text{s.s.}-\text{S}$ (fig. 62) la primera formación de líquido tendrá lugar a temperaturas comprendidas entre 1450°C y 1555°C , sobre la línea eutéctica ternaria $\text{ZS} + \text{A}_3\text{S}_2\text{s.s.} + \text{S} + \text{Liq.}$

Los caminos de cristalización y las distintas fases que aparecen o se disuelven durante el enfriamiento o calentamiento se pueden deducir a partir de las proyecciones de los volúmenes primarios de cristalización de la circonita y de la sílice respectivamente.

En cuanto al contenido de líquido y su evolución con la temperatura se pueden aplicar, en estos materiales, exactamente las mismas consideraciones expuestas al final del apartado XIV.1 del presente capítulo al tratar de las arenas de circonita.

XV. A P E N D I C E

XV. APENDICE

A lo largo del presente trabajo se ha podido poner de manifiesto como, a partir del conocimiento de las relaciones de equilibrio y de fusión en el sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, es posible prever el comportamiento térmico de una gran variedad de productos refractarios basados en circón, así como tam-bien el comportamiento de las arenas de circón que son la materia prima base para su fabricación. Igualmente dicho estu-dio permite establecer, a partir de los datos obtenidos, una serie de parámetros para la fabricación de composiciones óptimas de dichos materiales con vista a un mejor comportamiento térmico bajo condiciones de servicio severas.

Ahora bien, en las aplicaciones industriales de estos materiales, debe de tenerse en cuenta que el calor "limpio" es excepcional y que por lo tanto debe de tomarse en consideración, antes de prever su comportamiento en una aplicación determina-da, el efecto que pueden ejercer a altas temperaturas los fun-

entes gaseosos, líquidos o sólidos sobre los productos en cuestión. Para ello se hace necesario conocer el comportamiento de dichos materiales en condiciones experimentales lo más próximas posibles a las condiciones reales o bien disponer de los datos de los diagramas de equilibrio de fases apropiados que nos permitan predecir, con elementos de juicio, su posible comportamiento en una determinada utilización.

De las múltiples aplicaciones posibles de los materiales refractarios basados en circon tales como en vidriería, industria cerámica, industria del hierro y del acero, industria del cemento, etc..., únicamente en la industria del vidrio, dichos materiales, han merecido la atención adecuada en cuanto a su comportamiento en servicio, por parte de los investigadores (75). Como resultado de ello actualmente se utilizan, en dicha industria, con aceptable éxito, habiendo logrado elevar la vida media de los hornos de cuba desde un promedio de 1 a 2 años a 5 años.

En cuanto a su utilización en la industria cerámica, si bien es conocido desde hace tiempo su mejor comportamiento, por ejemplo en las bóvedas de los hornos tuneles para la cocción de porcelanas, frente a los productos tradicionales de mullita o sílice, su no utilización extensiva probablemente es debida al alto coste que estos materiales han presentado hasta hace unos años. Ahora bien, con la reciente puesta en producción de

nuevas plantas de extracción de circón (76), el costo actual de la materia prima (77) se hace ya competitivo y es de prever por tanto una utilización mucho más elevada, ya que por un lado no presentan los inconvenientes, de los materiales de sílice, de cambios volumétricos acusados por inversiones polimórficas, y por otro se comportan mucho mejor que los refractarios de mullita frente a la atacabilidad por alcalis, debido a la baja solubilidad que presenta el circón en los vidrios de silicatos alcalinos, tal como puede deducirse del estudio del sistema ZrO_2-SiO_2-NaO (78).

Es sin embargo, en la industria siderúrgica, gran consumidora de materiales refractarios (~70% de la producción mundial) donde estos materiales no han encontrado aún una aplicación masiva, probablemente porque el conocimiento de su posible comportamiento en ciertas aplicaciones, no va más allá de algunos ensayos de servicio aislados y más o menos aleatorios, sin una base apropiada de los conocimientos de los sistemas de equilibrio de fase adecuados, y en donde los resultados obtenidos no parecían justificar claramente su costo/Tm de acero producido frente a otros materiales tradicionales. Ahora bien, con la tendencia actual que parece presentar la industria siderúrgica, hacia procesos continuos de producción, se abren unas nuevas perspectivas a los materiales basados en circón, en donde su costo/Tm de acero se puede prever que sea competitivo con los materiales utilizados tradicionalmente los cuales, en algunos

casos, no pueden superar ciertas exigencias de servicio por estar al límite de sus posibilidades de duración.

Es en este área de aplicación en donde, aparte otras posibles aplicaciones tales como zona de etalajes de los hornos altos, buzas de colada continua, etc..., se preven, a corto plazo, dos posibles aplicaciones de los materiales de circón, de alta rentabilidad, y en donde aún no se conocen o dominan los parámetros necesarios para su óptima utilización y servicio.

La primera es la utilización de los materiales de circón como revestimiento de las cucharas de colada, fundamentalmente en la línea de escorias, con objeto de incrementar la vida de las mismas. Es de resaltar que la vida media de un revestimiento de cuchara oscila, dependiendo naturalmente de unas a otras acerías, entre 20 y 35 coladas como máximo, mientras que en una serie de experiencias realizadas en Japón utilizando materiales de circón aglomerados con pirofilita se han alcanzado resultados de 70 a 80 coladas y es de prever se superen las 100 coladas con la utilización de composiciones adecuadas, lo que traería consigo una disminución considerable de costes de producción al reducir drásticamente los tiempos muertos de reparación, número de cucharas disponibles en "estock", etc..

Por todo lo expuesto se cree que uno de los campos posibles de estudio está en determinar las condiciones de compor-

tamiento de los materiales de circón frente a las escorias utilizadas en las acerías. Para ello se deben de establecer en principio las relaciones de compatibilidad y de fusión en el sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-CaO-Fe_2O_3$. Sin embargo debido a la complejidad que entraña el estudio de un sistema quinario, sin posibilidad de representación gráfica alguna, es por lo que se considera que debería de estudiarse en primer lugar el sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-CaO$ que nos permitiría conocer en principio el efecto que la razón CaO/SiO_2 de las escorias tiene sobre este tipo de materiales de circón, para pasar posteriormente a estudiar el sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$.

Por otra parte el estudio del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-CaO$ permitiría prever, al mismo tiempo, el comportamiento de dichos materiales en los hornos de cemento.

La segunda aplicación que se indicaba en cuanto al proceso de producción de acero en continuo, y que actualmente presenta problemas operativos, es la utilización de placas refractarias a base de circón en las válvulas de corredera. Si bien coyunturalmente se están utilizando materiales de alta alúmina, ello es debido a no disponer actualmente de placas de circón convenientemente manufacturadas, ya que por sus propiedades de conductividad térmica y calor específico medio (79) es de prever que su comportamiento en servicio supere a los actuales materiales de alúmina, aparte de su menor costo de fabricación.

Ahora bien en esta utilización el problema fundamental no es un problema de corrosión, derivado de un ataque específico, sino un problema de tensiones termo-mecánicas y como tal abordable si se enfoca desde el punto de vista microestructural con objeto de obtener en los materiales a base de circon la textura apropiada.

Finalmente se debe de indicar que si bien, como se expuso en el capítulo XIV apartado XIV.2.2. al tratar de los materiales electrofundidos, es previsible que la presencia de TiO_2 de lugar a productos con peores características termomecánicas, debido a que el subsistema $ZrO_2-Al_2O_3-A_2S_3-AT$ presenta un punto invariante cuaternario de naturaleza peritética, se debe de considerar también que, si el tipo de fusión de la composición es quizá el factor más condicionante en la obtención de microestructuras apropiadas en los materiales electrofundidos, debido a que la existencia de soluciones sólidas, como ocurre en el presente caso, igualmente puede afectar a dichas microestructuras en función de la estabilidad de las mismas, al poder alterar el número, composición y distribución de las fases, se cree que sería interesante realizar algún experimento exploratorio en este sentido, que no ha sido posible durante el desarrollo del presente trabajo, al no disponer de un horno apropiado para las altas temperaturas requeridas.

XVI. CONCLUSIONES

XVI. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han investigado las relaciones de equilibrio y de fusión en el sistema ternario $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$ y en el sistema cuaternario $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, determinándose en este último las compatibilidades en estado sólido y la extensión de las soluciones sólidas de titania en circona y mullita, así como los volúmenes primarios de cristalización de la alúmina, de la circona y de la sílice, al mismo tiempo que se han establecido las secciones: circón-alúmina-titania, circón-mullita-titania, circón-metacaolin-titania y circona-mullita-titania. A la vista de los resultados obtenidos se ha tratado de explicar el comportamiento térmico de las arenas circoníferas así como de todos aquellos materiales refractarios fabricados a base de circón, llegándose a las conclusiones siguientes:

1ª.-En el sistema $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$ las compatibilidades en estado sólido cambian a la temperatura de $1450^{\circ}C \pm 10^{\circ}C$, siendo compatibles por debajo de dicha temperatura el circón y la

titania y por encima el titanato de circonio y la sílice.

2ª.-En el sistema ternario $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$, tanto la titania como la circona presentan, a alta temperatura, amplias soluciones sólidas de circona y titania respectivamente. Igualmente el titanato de circonio presenta una amplia solución sólida de titania y circona, mientras que el circón y la sílice no presentan soluciones sólidas apreciables.

3ª.-Dentro del sistema $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$ se han localizado cuatro puntos invariantes. Tres correspondientes a los tres subsistemas ternarios en que queda dividido el sistema en cuestión y un cuarto correspondiente a la disociación del circón mediante la reacción peritética $ZrSiO_4 + Liq. \rightleftharpoons ZrO_2 + SiO_2$. Los cuatro puntos invariantes corresponden a los equilibrios: ZrO_2 s.s. + $ZrSiO_4$ + SiO_2 + Liq. a $1670^\circ C$; ZrO_2 s.s. + $ZrTiO_4$ s.s. + SiO_2 + Liq. a $1575^\circ C$; $ZrTiO_4$ s.s. + $ZrSiO_4$ + SiO_2 + Liq. a $1545^\circ C$ y $ZrTiO_4$ s.s. + SiO_2 + TiO_2 s.s. + Liq. a $1500^\circ C$ y sus composiciones respectivas son: 3,5% ZrO_2 , 93,5% SiO_2 , 3,0% TiO_2 ; 24,0% ZrO_2 , 66,0% SiO_2 , 10,0% TiO_2 ; 2,5% ZrO_2 , 89,5% SiO_2 , 8,0% TiO_2 y 2,0% ZrO_2 , 88,0% SiO_2 y 10,0% TiO_2 .

De los cuatro puntos invariantes mencionados los tres primeros son de naturaleza peritética y el último es eutéctico.

4ª.-El sistema cuaternario $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ no presenta compuestos ternarios ni cuaternarios.

5ª.-En dicho sistema se han establecido termodinámicamente y experimentalmente las compatibilidades en estado sólido, considerando, en un principio, la no existencia de soluciones sólidas.

Dichas compatibilidades son: $ZrO_2 + Al_2O_3 + 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Al_2TiO_5$; $ZrO_2 + 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Al_2TiO_5 + ZrTiO_4$; $ZrO_2 + 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + ZrTiO_4 + ZrSiO_4$; $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + ZrTiO_4 + ZrSiO_4 + SiO_2$; $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + ZrTiO_4 + SiO_2 + Al_2TiO_5$ y $ZrTiO_4 + SiO_2 + Al_2TiO_5 + TiO_2$, por lo que el sistema cuaternario queda dividido en seis subsistemas.

Para ello se ha tenido que estimar la energía libre tipo de formación del titanato de circonio, la cual ha resultado ser de $-0,9$ Kcal/mol a $1450^\circ C$ y se ha calculado aproximadamente el calor de formación (ΔH_{298}) y la energía libre tipo de formación del titanato de aluminio a $1450^\circ C$ cuyos valores son de: $3,0$ Kcal/mol y $-0,6$ Kcal respectivamente.

6ª.-Dentro del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, tanto la circona, como la mullita, el titanato de circonio y la titania presentan soluciones sólidas apreciables. Dichas soluciones sólidas se han calculado en el caso de la circona y de la mullita a las temperaturas de $1600^\circ C$, 1650° , 1700° y en diferentes volúmenes de compatibilidad, pudiéndose apreciar que en la circona la solución sólida es debida fundamentalmente a la titania, cuyos valores oscilan desde un $5,9$ a un $7,8\%$, dependiendo del volumen de compatibilidad y de la

temperatura, siendo despreciable la solución sólida de alúmina y oscilando la sílice entre un 0,1 y un 0,3%. Igualmente, y por las mismas razones, en la mullita la solución sólida de TiO_2 oscila entre un 3,3% y un 4,8% y la de alúmina entre un 0,5% y 4,0%, estando dentro del error de medida los valores de la ZrO_2 y de la SiO_2 .

En lo que se refiere a la titania la solución sólida a $1600^\circ C$ presenta un 19% aproximadamente de ZrO_2 y un 1% de Al_2O_3 , no siendo apreciables el resto de los componentes. En cuanto al titanato de circonio presenta una amplia solución sólida de titania y de circona que, dependiendo de la temperatura y del volumen de compatibilidad, oscila entre un 3,4% y un 6,1% ZrO_2 a 1650° y $1700^\circ C$ y un 8,3% de TiO_2 a $1620^\circ C$, mientras que la solución sólida de alúmina oscila alrededor del 1,0%, no siendo detectable la presencia de sílice.

Por último el titanato de aluminio no presenta soluciones sólidas de importancia.

7ª.-La existencia de las soluciones sólidas mencionadas dan lugar a la aparición de nuevos volúmenes de compatibilidad, junto a los ya establecidos previamente, en estado sólido, en los que existen tres, dos o un solo compuesto, de los que los más importantes son: ZrO_2 s.s.; $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ s.s.; ZrO_2 s.s. Al_2O_3 - $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ s.s.; ZrO_2 s.s.- $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ s.s.; $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ s.s.- $ZrTiO_4$ s.s.; $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ s.s.- $ZrSiO_4$ - SiO_2 ; $ZrTiO_4$ s.s.

$\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-SiO}_2$; $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\text{s.s.}-\text{ZrTiO}_4\text{s.s.}-\text{ZrSiO}_4$; $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\text{s.s.}-\text{SiO}_2$; $\text{ZrTiO}_4\text{s.s.}-3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\text{s.s.}-\text{ZrO}_2\text{s.s.}$

8ª.-En la proyección de la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la alúmina únicamente se proyecta el punto invariante $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2\text{s.s.} + 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\text{s.s.} + \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Liq.}$, ya que la alúmina forma parte de un único volumen de compatibilidad en estado sólido. La temperatura de dicho punto invariante es de $1595^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ y su naturaleza es de tipo peritético, localizándose a una composición de: 28,0% ZrO_2 , 29,0% Al_2O_3 , 31,0% SiO_2 y 12,0% de TiO_2 .

Igualmente se ha determinado la localización de las isotermas a las cuales aparecen o desaparecen, las fases secundarias en equilibrio con la alúmina y un líquido, en la correspondiente superficie eutéctica binaria.

A partir de la proyección de dicha superficie se ha deducido que el eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2\text{s.s.} + \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Liq.}$, situado por Bereznoi y Gulko a una composición de: 42% Al_2O_3 ; 13,0% TiO_2 y 45,0% de ZrO_2 y a una temperatura de 1610°C , debe de estar situado sobre la línea de proyección que pasa por el vértice de la alúmina y el punto de composición 52,5% ZrO_2 y 47,5% TiO_2 y a una temperatura de $1700^\circ \pm 5^\circ\text{C}$.

9ª.-En la proyección de la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la cir-

cona se proyectan, a las temperaturas de $1595^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$, $1575^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ y $1540^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ respectivamente, los siguientes puntos invariantes: $\text{ZrO}_2\text{s.s.} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2\text{s.s.} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Liq.}$; $\text{ZrO}_2\text{s.s.} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2\text{s.s.} + \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{ZrTiO}_4\text{s.s.} + \text{Liq.}$ y $\text{ZrO}_2\text{s.s.} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2\text{s.s.} + \text{ZrTiO}_4\text{s.s.} + \text{ZrSiO}_4 + \text{Liq.}$ siendo todos ellos de carácter peritético. Asimismo se ha determinado la línea eutéctica ternaria: $\text{ZrSiO}_4 + \text{ZrO}_2\text{s.s.} + \text{SiO}_2 + \text{Liq.}$ sobre la cual tiene lugar la disociación del circón entre las temperaturas de 1660° y 1670°C .

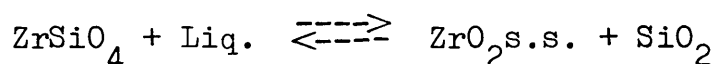
Si bien la mencionada proyección no es una proyección verdadera, debido a la solución sólida de TiO_2 en ZrO_2 , dicha proyección da la composición real de las fases, que precipitan (disuelven) durante el enfriamiento (calentamiento) de las mezclas situadas en el plano estudiado del 60% de ZrO_2 , y las temperaturas reales a las cuales esto tiene lugar.

Por otro lado se ha determinado la localización de las isoterms a las cuales aparecen o desaparecen, las fases secundarias en equilibrio con $\text{ZrO}_2\text{s.s.}$ y un líquido, en la correspondiente superficie eutéctica binaria.

10ª.-Igualmente se ha determinado, en tentativa, la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la sílice, donde se proyectan, a las temperaturas de $1450^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$, $1440^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$ y $1430^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$ respec-

tivamente, los puntos invariantes cuaternarios: $\text{SiO}_2 + \text{ZrSiO}_4 + \text{ZrTiO}_4\text{s.s.} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2\text{s.s.} + \text{Liq.}$, $\text{SiO}_2 + \text{ZrTiO}_4\text{s.s.} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2\text{s.s.} + \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Liq.}$ y $\text{SiO}_2 + \text{ZrTiO}_4\text{s.s.} + \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2\text{s.s.} + \text{Liq.}$, siendo los dos primeros de tipo peritético y el último el único eutéctico del sistema estudiado.

Por otra parte se ha establecido de nuevo, en esta proyección, la situación de la línea eutéctica ternaria $\text{ZrSiO}_4 + \text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2\text{s.s.} + \text{Liq.}$, sobre la cual tiene lugar, entre las temperaturas de 1660° y 1670°C , la disociación del circón según la reacción peritética:



La localización de las isoterms, sobre la mencionada superficie eutéctica binaria, se ha realizado igualmente en tentativa.

Contrariamente al caso de la proyección del volumen primario de cristalización de la circona, esta proyección es una proyección real igual que la correspondiente a la de la alúmina, al no presentar soluciones sólidas apreciables ni la sílice ni la alúmina.

11ª.-Se han determinado las secciones $\text{ZrSiO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{ZrSiO}_4\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{ZrSiO}_4\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{ZrSiO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,44 \text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ estableciéndose en todos los casos, las áreas que, los distintos volúmenes de

compatibilidad en estado sólido, determinan en las secciones citadas, considerando la existencia de soluciones sólidas y sin tener estas en cuenta.

Igualmente se han determinado las secciones que, los volúmenes primarios de cristalización del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, determinan en los distintos planos estudiados.

A partir de los resultados obtenidos se ha construido la proyección real, desde el vértice de la circona, de la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la circona. Dicha proyección ha confirmado, al mismo tiempo, que las soluciones sólidas de SiO_2 y Al_2O_3 en ZrO_2 son prácticamente despreciables, tal como se había determinado mediante los estudios por microsonda electrónica.

En la sección $ZrO_2-3Al_2O_3.2SiO_2-TiO_2$ se ha confirmado, igualmente, la localización en volumen del punto peritético ZrO_2 s.s. + Al_2O_3 + $3Al_2O_3.2SiO_2$ s.s. + Al_2TiO_5 + Liq. mencionado en la conclusión octava.

12ª.-A partir de los datos obtenidos se ha construido la presentación espacial de los volúmenes primarios de cristalización del sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, mostrando la localización y naturaleza de los seis puntos invariantes cuaternarios del sistema. Dichos puntos corresponden a los seis subsistemas cuaternarios en que quedó dividido el sistema $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$.

La temperatura, naturaleza y localización en volumen de di-

chos puntos invariantes es la siguiente:

Fases estables a la temperatura del punto invariante	Caracter del punto invariante	Composición (% en peso)				T(°C)
		ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	
Z _{ss} -A-AT-A ₃ S _{2ss}	P	28	29	31	12	1595
Z _{ss} -AT-A ₃ S _{2ss} -ZT _{ss}	P	36,5	24,5	24	15	1575
Z _{ss} -A ₃ S _{2ss} -ZT _{ss} -ZS	P	17,5	29,5	22,5	30,5	1540
A ₃ S _{2ss} -ZT _{ss} -ZS-S	P	--	--	--	--	1450
A ₃ S _{2ss} -ZT _{ss} -AT-S	P	--	--	--	--	1440
ZT _{ss} -AT-S-T _{ss}	E	4,2	15,3	72,5	8,5	1430

P = peritético y E = eutéctico

13ª.-Se ha demostrado termodinámicamente el efecto que las impurezas ejercen sobre la temperatura de disociación del circón.

14ª.-Por último a partir de los datos obtenidos, en el estudio del sistema ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂, se ha establecido para la arenas circoníferas y los diversos tipos de materiales refractarios fabricados a base de circón: la relación entre el contenido de impurezas y la naturaleza y proporción de las fases presentes; los cambios en la naturaleza de dichas fases durante la fusión así como la temperatura inicial de formación de líquido y la proporción y composición del mismo.

XVII. BIBLIOGRAFIA

B I B L I O G R A F I A

1. GIBBS, W.J.: "Collected Works of J. Willard Gibbs. Vol. 1. Thermodynamics". Yale Univ. Press, 1948. New Haven, Connecticut.
2. MELLOR, J.W.: "Some Chemical and Physical Changes in the Firing of Pottery". J.Soc.Chem.Ind. 26 (1907) 8, 375-77.
3. FOSTER, W.R.: "Contribution to the Interpretation of Phase Diagrams by Ceramists". J.Am.Ceram.Soc., 34 (1951), 5, 151-160.
4. SEIL, G.E. y STAFF: "Orthosilicates of the Alkaline Earths with Special Reference to Their Uses in the Refractory Field". J.Am.Ceram.Soc., 24 (1941), 1, 1-19; LEE, H.C.: Discussion.ibid. 20-21; SEATON. M.Y.: Discussion.ibid. 21-22.
5. RALSTON, R.R. y FAUST, G.T.: "Electric Furnace. Study of the MgO-SiO₂ System". J.Am.Ceram.Soc., 25 (1942) 11, 294-310.
6. RAIT, J.R.: "Basic Refractories. Their Chemistry in Relation to their Performance". Iron and Steel, 22 (1949) 12, 493-98.
7. BIRCH, R.E.: "Super-duty silica bricks; how it all happened". J.Brit.Ceram.Soc., 4 (1967) 1, 21-39.
8. MUAN, A.: "Phase Equilibria at High Temperature in Oxide Systems Involving Changes in Oxidation States". Am.J.Sci. 256 (1958) 3, 171-207.
9. MUAN, A.: "The Effect of Oxygen Pressure on Phase Relations in Oxide System" Phase Diagrams, Vol.II. p. 1-19. Edit. by A.M. Alper. Academic Press, 1970. New York.

10. WHITE, J.: "The Relationship of Phase Diagrams to Constitution and Microstructure in Ceramic and Ceramic-Metal Systems" Phase Diagrams, Vol. II p. 21-66. Edit. by A.M. Alper. Academic Press, 1970, New York.
11. WHITE, J.: "Desarrollos recientes en la investigación sobre refractarios básicos. I. Relación de fases en los refractarios básicos". Bol.Soc. Esp.Ceram., 9 (1970), 1, 35-66.
12. WHITE, J.: "Desarrollos recientes en la investigación sobre refractarios básicos. II. Relaciones microestructurales en refractarios básicos". Bol.Soc.Esp.Ceram., 9 (1970), 2, 151-182.
13. WHITE, J.: "Recent Applications of Phase Diagrams to Problems in the Field of Refractory Materials" Phase Diagrams. Vol. IV, p. 233-297. Edit. by A.M. Alper. Academic Press, 1976, New York.
14. GLASSER, F.P.: "Application of the Phase Rule to Cement Chemistry" Phase Diagrams, Vol. II. p. 147-190. Edit. by A.M. Alper. Academic Press, 1970, New York.
15. ALPER, A.M.: "Inter-relationship of Phase Equilibria Microstructure and Properties in Fusion-cast Ceramics" Science of Ceramics, 3 (1967), 335-369.
16. LEVIN, E.M., ROBBINS, C.R., y McMURDIE, H.F.: "Phase Diagrams for Ceramists" Edit. by Am.Ceram.Soc. 1964; 69 y 75. Columbus, Ohio.
17. EL-SHAHAT y WHITE, J.: "The Systems $MgAl_2O_4$ - $MgCr_2O_4$ - Ca_2SiO_4 and $MgFe_2O_4$ - $MgCr_2O_4$ - Ca_2SiO_4 " Trans.Brit.Ceram. Soc., 63 (1964), 4, 313-330.

18. EL-SHAHAT y WHITE, J.: "Phase-equilibrium Relationships in Spinel-Silicate Systems. II. The Pseudo-systems MgAl_2O_4 - MgCr_2O_4 - CaMgSiO_4 , MgFe_2O_4 - MgCr_2O_4 - CaMgSiO_4 , MgAl_2O_4 - MgFe_2O_4 - CaMgSiO_4 and MgAl_2O_4 - MgFe_2O_4 - MgCr_2O_4 - CaMgSiO_4 ". Trans. Brit.Ceram.Soc., 65 (1966) 6, 309-336.
19. EL-SHAHAT y WHITE, J.: "Phase-equilibrium Relationships in Spinel-Silicate Systems. III. The Ternary System MgAl_2O_4 - MgFe_2O_4 - Ca_2SiO_4 and the Quaternary System MgAl_2O_4 - MgFe_2O_4 - MgCr_2O_4 - Ca_2SiO_4 . IV. The Pseudo-ternary System MgAl_2O_4 - MgCr_2O_4 - $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ " Trans.Brit.Ceram.Soc., 65 (1966), 9, 497-519.
20. TARBOTON, W.R., y WHITE, J.: "Compatibility Relationships of Periclase in the System CaO - MgO - Cr_2O_3 - SiO_2 " Trans.Brit.Ceram.Soc., 73 (1974) 3, 77-80.
21. CROOKES, E. y WHITE, J.: "Compatibility Relationships of the Magnesio-wüstite Phase in the system CaO - MgO -Iron oxide- SiO_2 in Air" Trans.Brit.Ceram.Soc., 73 (1974), 3, 81-83.
22. WASHBURN, E.W. y LIBMAN, E.E.: "An approximate determination of the melting point diagram of the system zirconia-silica" J.Amer.Ceram.Soc., 3 (1920), 8, 634-640.
23. MATIGNON, C.: "Action des températures élevées sur quelques substances réfractaires". Compt.Rend., 177 (1923) 1290-1293.
24. BARLETT, H.B.: "X-ray and microscopic studies of silicate melts containing ZrO_2 " J.Amer.Ceram.Soc., 14 (1931), 11, 837-843.
25. HEINDL, R.A.: "Thermal Expansion of Refractories up to

1800°C" Bur.Stand.J. Research., 10 (1933),
6, 715-735; R.P. 562.

26. ZIRNOVA, N.: "Schmelzdiagramm des systems ZrO_2-SiO_2 " Z. anorg.u. allgem.Chem., 218 (1934) 2, 193-200.
27. BAUER, A.: "Low density zircon" Neves Jahrb. Mineral.Geol. Beilage Bd. A., 75 (1939), 159-204.
28. GELLER, R.F. y YAVORSKY, P.J.: "Effects of some oxides addition on thermal expansion of zirconia by thermal treatment" J. Research Natl.Bur.Stand., 35 (1945) 1, 87-110.
29. STOTT, V.H. y HILLIARD, A.: "Zircon Refractories" Trans. Brit.Ceram.Soc., 48 (1949) 4, 133-143.
30. CURTIS, C.E. y THOMAS, E.A.: "Zircon and Zirconium oxide Refractories" TAM (1948)
31. GELLER, R.F. y LANG, S.M.: "System SiO_2-ZrO_2 " Phase Diagrams for ceramists: Supplement No. 1 J. Amer. Ceram.Soc., 32 (1949) (12, parte II) 157.
32. MCKEE, J.H. y ADAMS, A.M.: "The physical properties of extruded and slip-cast zircon with particular reference to thermal shock resistance" Trans. Brit.Ceram.Soc. 49 (1950), 9, 386-407.
33. CURTIS, C.E. y SOWMAN, H.G.: "Investigation of the thermal dissociation, reassociation and synthesis of zircon". J.Amer.Ceram.Soc., 36 (1953) 6, 190-198.
34. COCCO, A. y SHROMEK, N.: "High temperature stability of Zircon" Ceramica (Milan) 12 (1957), 8, 45-48.
35. ROSEN, E. y MUJAN, A.: "Stability of zircon in the temperature range 1180° to 1366°C" J.Am.Ceram.Soc., 48 (1965), 11, 603-604.

36. BUTTERMAND, W.C. y FOSTER, W.R.: "Zircon stability on the ZrO_2-SiO_2 phase diagram" Am.Mineralogist, 52, (1967) 880-884.
37. UETSUKI, T., TANAKA, K. y NAKAZAWA, Y.: "Effects of the minor additions of various oxides on the dissociation of zircon" Yogyo-Kyokai-Shi, 80 (1972), 12, 489-97.
38. SUGAI, M., SAHARA, R., HIRANO, Sh., y SOMIYA, Sh.: "Effects of the Addition of TiO_2-SiO_2 and $TiO_2-Al_2O_3$ on Sintering of Zircon Bodies" Yogyo-Kyokai-Shi, 84 (1976) 3, 125-135.
39. TAUBER, E., PEIRCE, J.V. y CROOK, D.N.: "Ceramic Properties and uses for zircon-Kyanite tailings from heavy mineral Deposits in Western Australia" J.Aust. Ceram.Soc., 13 (1977) 1, 17-19.
40. AGAMAWI, Y.M. y WHITE, J.: "The System $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ " Trans.Brit.Ceram.Soc., 51 (1952) 293-325.
41. TOROPOV, N.A. y GALAKHOV, F.Ya.: " $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ System" Izvet., Akad.Nauk. S.S.R.R., Otdel Khim.Nauk. 2 (1958), 533. Tomado del Ph. Diagrams for Ceramists.Publ.Amer.Ceram.Soc., 1964, Columbus, Ohio fig. 314, pág. 123.
42. ARAMAKI, S. y ROY, R.J.: "Revised phase diagram for the system $Al_2O_3-SiO_2$ " J.Amer.Ceram.Soc. 45 (1962), 5, 229-42. Nature (London) 184 (1959), 4686, 631-32. Ph. Diagrams for Ceramists. Publ.Amer.Ceram.Soc., 1964 Columbus, Ohio, fig. 314, pág. 123.
43. GREEN, C.R., y WHITE, J.: "Solid solubility of TiO_2 in mullite in the system $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ " Trans.Brit. Ceram.Soc., 73 (1974), 3, 73-75.

44. BUDNIKOV, P.P. y LITVAKOVSKII, A.A.: "Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ System" Dokl. Akad. Nauk. S.S.R.R., 106 (1965) 268. Tomado del Ph. Diagrams for Ceramists, Publ. Amer. Ceram. Soc., 1964. Columbus, Ohio, fig. 774, pág. 262.
45. QURESHI, M.H. y BRETT, N.H.: "Phase equilibria in ternary systems containing zirconia and silica. 2: The system Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂" Trans. Brit. Ceram. Soc. 67 (1968), 11, 569-578.
46. CEVALES, G.: "Neue Untersuchungen in system ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂" Ber. Deust. Keram. Gells., 52 (1975) 10, 319-21.
47. BEREZHNOI, A.S. y GULKO, N.V.: "Al₂O₃-TiO₂-ZrO₂ System" Dopovidi Akad. Nauk. UKr. S.S.R.R., 77 (1955), 77 Tomado del Ph. Diagrams for Ceramists, Publ. Amer. Ceram. Soc., 1964, Columbus, Ohio, fig. 774, pág. 262.
48. SOWMAN, H.G. y ANDREWS, A.I.: "A study of the phase relations of ZrO₂-TiO₂ and ZrO₂-TiO₂-SiO₂" J. Am. Ceram. Soc., 34 (1951) 10, 298-301.
49. McTAGGART, G. Don., y ANDREWS, A.I.: "Inmiscibility area in the system TiO₂-ZrO₂-SiO₂" J. Am. Ceram. Soc., 40 (1957) 5, 167-70.
50. BROWN, F.H., DUWEZ, P.: "The zirconia-titania system" J. Am. Ceram. Soc., 37 (1954), 3, 129-32.
51. COGHANOUR, L.N., ROTH, R.S. y DE PROSSE, V.A.: "Phase Equilibrium Relations in the Systems Lime-Titania and Zirconia-Titania" J. of Research of the Nat. Bureau of Stand., 52 (1954), 1, 37-42.
52. SUGAI, M., NAITO, R., HIRANO, S.H., y SOMIYA, S.H.: "Phase Relations in the System ZrO₂-SiO₂-TiO₂ es-

pecially the System $ZrSiO_4-TiO_2$ " J.Ceram.
Soc.Jap., 79 (1971), 12, 443-449.

53. SUGAI, M. FUJIMORI, K., SAHARA, R., HIRANO, S.H. y SOMIYA, S.H.: "Phase Relations in the System $ZrSiO_4-TiO_2$ at Temperatures between 1500° and $1700^\circ C$ " J.Ceram.Soc.Jap., 82 (1974), 8, 447-453.
54. MUAN, A., y OSBORN, E.F.: "Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking" Publ.Addison Wesley, Reading Massachusetts, 1965.
55. BENCE, A.E. y ALBEE, A.L.: "Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides" Journ. of Geol., 76 (1968), 382-403.
56. MIZUNO, M., NOGUCHI, T. y YAMADA, T.: " ZrO_2-TiO_2 System (IV) Liquidus Curve Measurement of the ZrO_2-TiO_2 System" Rept.Goub.Ind.Res.Inst.Nagoya, 18 (1969), 1-2, 9-12 and Bull.Chem.Soc.Jap., 41 (1968), 12, 2895-99.
57. DE VRIES, R.C., ROY, R. y OSBORN, E.F.: "The System TiO_2-SiO_2 " Trans.Brit.Ceram.Soc., 53 (1954), 9, 525-40.
58. DAYAL, R.R., JOHNSON, R.E. y MUAN, A.: "Stability of Mullite as Derived from Equilibria in the System $CoO-Al_2O_3-SiO_2$ ". J.Amer.Ceram.Soc., 50 (1967), 10-537-540.
59. ROSEN, E. y MUAN, A.: "Stability of Zircon in the Temperature Range 1180° to $1366^\circ C$ " J.Amer.Ceram.Soc. 48 (1965), 11, 603-604.
60. BONNICKSON, K.R.: "High temperature heat contents of some titanate of aluminum, iron and zinc." J.Am. Chem.Soc., 77 (1955) 8, 2152-2154.

71. SELIM, H.F.: Egyp. Chem. Soc. Year Book 1953. 1954, 33
72. MAJUMDAR, B.H.: "Travancore zircon as a refractory material" Trans. Ind. Ceram. Soc. 14 (1955), 56
73. MUMPTON, F.A. y BAY, R.: Geochim. Acta 51 (1961), 217
74. TAUBER, E., PEIRCE, J.V., CROOK, D.N.: "Ceramic properties and uses for zircon-Kyanite tailings from heavy mineral deposits in western Australia" J. Austral. Ceram. Soc. 13, (1978), 1, 17-19.
75. BEGLEY, E.R., HERNDON, P.O. "Zirconia-Alumina-Silica refractories" High Temperature oxides IV. Edited by A.M. Alper. Academic. Press, 1971, pág. 185-208.
76. BARTLE, W.W.: "Mineral sands markets the impact of Richard Bay" Proceedings of Ind. Minerals Int. Congress. 1978, pag. 119-125.
77. ANONIMO: "The zircon market in 1978 - Two views" Ind. Min. 128 (1978), 5, 57-59.
78. SIRCAR, A. y BRETT, N.H.: "The Equilibrium diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ " Trans. Brit. Ceram. Soc. (1970), ref. 3828.
79. SHULTZ, R.L.: "Refractories for Slide Gates" Bull. Am. Ceram. Soc., 52 (1973), 11, 833-837.