

EFFECTO DE LA COMPOSICION MINERALOGICA DE LA DOLOMITA EN LA REACCION con ZrO_2

Fernando N. Booth¹, **Liliana B. Garrido**¹, **Esteban F. Aglietti**^{1,2}

¹ CETMIC (Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CIC-CONICET La Plata), Camino Centenario y 506, C.C.49 (B1897ZCA) M.B. Gonnet, Buenos Aires, Argentina.

² Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Argentina

E mail: eaglietti@cetmic.unlp.edu.ar.

Introducción

Los materiales refractarios de $CaZrO_3$ -MgO (zirconato de calcio- magnesita) resultan potencialmente adecuados para su uso en la industria del cemento (1). Estos refractarios se pueden fabricar a partir de dolomita y ZrO_2 . Para mezclas estequiométricas de partida, los materiales presentan una satisfactoria resistencia al ataque por clinker. La presencia de impurezas en los materiales de partida afectan las propiedades del producto final. La composición de los minerales es variable su influencia debe ser estudiada.

En este trabajo se estudió la reacción de formación de $CaZrO_3$ -MgO a partir de mezclas equimolares de ZrO_2 electrofundida y dolomía cuyo componente mayoritario es $MgCa(CO_3)_2$. Se determinó la composición química y mineralógica de dos dolomías de origen nacional denominadas DB y DN y se siguió su descomposición térmica por ATD-TG. Los cerámicos se obtuvieron por el método convencional de prensado uniaxial y posterior sinterización. Las fases presentes se determinaron por DRX. Se investigó la influencia que ejerce la diferente composición mineralógica en las fases cristalinas formadas por sinterización entre 1000 y 1400 °C.

Resultados

La composición mineralógica de ambos materiales de partida se determinaron por DRX (Fig 1).

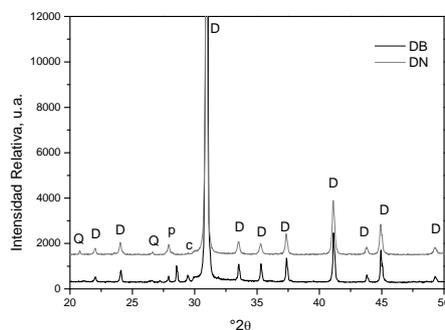


Figura1. Difractogramas de las dolomitas usadas. D: $CaMg(CO_3)_2$, Q : cuarzo, c: calcita, p: plagioclasa.

La dolomía denominada DB está formada mayoritariamente de dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ y contiene impurezas de calcita, escasa plagioclasa, y vestigios de cuarzo. La dolomía DN, está constituida por dolomita acompañada de cuarzo y plagioclasa como fases secundarias.

Tabla I: Composición química de las dolomías utilizadas

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MnO	SrO	PPC
DB	31.70	21.83	1.41	0.12	0.04	0.06	--	0.007	44.81
DN	30.19	20.02	3.05	0.98	0.53	0.07	0.18	0.011	44.94

La composición química teórica de la dolomita es 30.4 % en peso de CaO, 21.7% de MgO, y 47.9% de CO₂ con una relación CaO/MgO de 1.42. Composición química de las dolomías se determinó mediante fluorescencia de rayos X (Tabla 1). Para DB la relación CaO/MgO fue 1.45 y resultó 1.5 para DN es decir levemente mayor que la estequiométrica. La dolomía DN tiene altos contenidos de SiO₂ y Al₂O₃ que se asocian a la presencia de plagioclasa y cuarzo, no se observaron compuestos con Fe₂O₃. La estequiometría aproximada de la dolomita fue calculada por DRX a partir de la posición de la reflexión d(104), los porcentajes molares de CaCO₃ fueron 50.5 y 49.0% para DN y DB, respectivamente.

El difractograma de la ZrO₂ electrofundida indicó que la principal fase presente es la monoclinica con escasa proporción de zircón y fase tetragonal.

La descomposición térmica hasta 1100°C se examinó por ATD-TG. Ambas dolomías presentaron el desdoblamiento del pico endotérmico a 769 y 874 °C para DB y 788 y 857 °C para DN. Según estudios previos la descomposición de $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ tiene lugar a ~775 °C dando CaCO₃ y MgO, mientras que la descomposición del CaCO₃ se produce a ~ 870 °C (2).

La pérdida de peso debido al CO₂ calculada por TG representó el 45 y 44 % en peso para DB y DN, respectivamente. Esto implica un contenido de impurezas cercano al 6%.

Las fases cristalinas formadas por sinterización de las mezclas con ambas dolomitas a 1000-1400 °C se identificaron por DRX. Los difractogramas correspondientes a la mezcla ZrO₂- DB se presenta en la Figura 2 en tanto que los correspondientes a la composición ZrO₂- DN se muestran en la Figura 3.

A 1000 °C se encontraron como fases predominantes los productos de descomposición del dolomita (CaO y MgO) y m-ZrO₂ sin reaccionar. Aparecen reflexiones débiles de CaZrO₃ indicando el inicio de la transformación. Por sinterización a 1300°C se intensifican las reflexiones de CaZrO₃ y MgO constituyéndose en las fases mayoritarias. El contenido residual de m-ZrO₂ (monoclinica) y CaO fueron escasos y la transformación a c-ZrO₂ (cúbica) resultó comparativamente mayor en la serie con DN que en DB. La sinterización a 1400 °C de esta composición favoreció el desarrollo de CaZrO₃ y MgO en cambio produjo una reducción relativa de dichas fases para la composición con DN. En ambas muestras aumentó la proporción de c-ZrO₂ siendo más pronunciado en la mezcla DN. En esta se identificó la existencia de varios silicatos de Ca y Mg. La presencia de estas fases de bajo punto de fusión (silicatos de Mg, Ca o compuestos conteniendo comúnmente CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃) debido a las impurezas en los materiales de partida se confirmó sinterizando dolomita sin adición de ZrO₂.

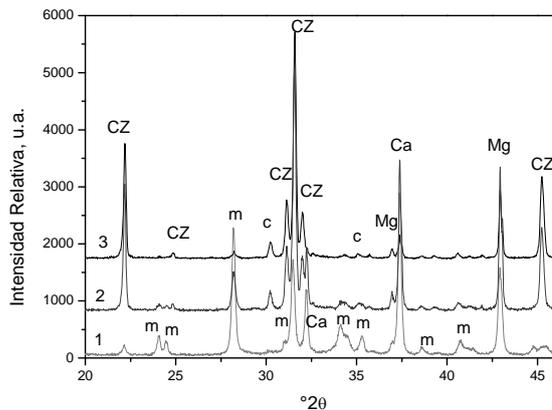


Figura 2. DRX de la mezcla ZrO_2 -DB sinterizada donde 1,2,3 indica 1000, 1300 y 1400 °C, respectivamente; CZ: $CaZrO_3$, m: m- ZrO_2 , c: c- ZrO_2 , Ca: CaO, Mg: MgO.

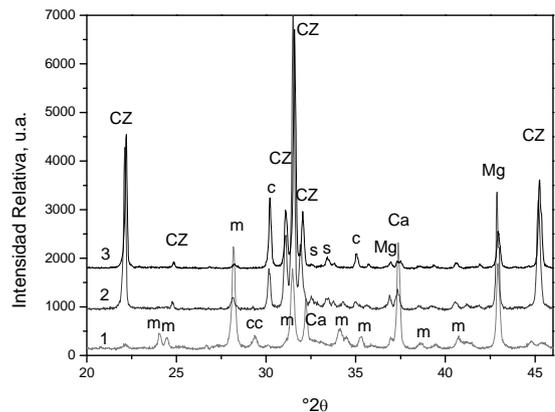


Figura 3. DRX de la mezcla ZrO_2 -DN sinterizada donde 1,2,3 indica 1000, 1300 y 1400 °C, respectivamente; CZ: $CaZrO_3$, m: m- ZrO_2 , c: c- ZrO_2 , Ca: CaO, Mg: MgO, cc: calcite, s: silicato de Ca -Mg

Conclusiones

Se analizó por DRX la influencia que ejerce la diferente composición mineralógica de la dolomía y la temperatura de sinterización en la evolución de las fases cristalinas formadas a partir de mezclas equimolares con ZrO_2 . La reacción que se completó hasta 1000 °C fue la descomposición de la dolomita con formación de MgO, CaO y vestigios de $CaZrO_3$. A 1300 °C se formó una apreciable cantidad de $CaZrO_3$ y ZrO_2 estabilizada en fase cúbica c- ZrO_2 que coexisten con MgO sin reaccionar. Se aprecia escaso contenido residual de m- ZrO_2 y CaO que comparativamente fueron mayores en DB que DN indicando el menor progreso de la reacción. Para DN el aumento de temperatura a 1400 °C favoreció el desarrollo de c- ZrO_2 frente al $CaZrO_3$ vinculado probablemente a la reducción del contenido relativo de MgO. En este caso se detectó la formación de varios silicatos de Ca, Mg. En cambio en la composición con DB la transformación a MgO y $CaZrO_3$ se completó a 1400 °C.

Referencias

- (1) P. Pena , C Baudín, J. Europ. Ceram. Soc. 31 (2011) 61–74.
- (2) J.L. Rodríguez, C. Baudín, P. Pena, J. Europ. Ceram. Soc. 24 (2004) 669–79.