

EL SISTEMA $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ EN AIRE ⁽¹⁾

A. CABALLERO, S. DE AZA

Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C. Arganda del Rey (Madrid).

RESUMEN

Se ha determinado la superficie de *liquidus* del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en aire ($P_{\text{O}_2} = 0,21$ atm), mostrándose los diferentes campos primarios de cristalización así como la existencia de cuatro puntos invariantes *isobáricos*, los cuales han quedado definidos en cuanto a su naturaleza, temperatura y composición.

The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in air.

Primary phase relations within the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in air ($P_{\text{O}_2} = 0.21$ atm.) were established. The composition, temperature and character of all those *isobaric* ternary invariant points where three solid phases and a liquid co-exist have been also determined.

Le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans l'air.

On a déterminé la surface du *liquidus* pour le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans l'air ($P_{\text{O}_2} = 0,21$ atm) en montrant les différents champs primaires de cristallisation ainsi que l'existence, nature, la température et la composition de quatre points invariants isobares.

Das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in Luft.

Es wurde die Liquidusoberfläche des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in Luft bestimmt ($P_{\text{O}_2} = 0,21$ at); hierbei konnten im einzelnen die primären Kristallisationsfelder sowie das Vorhandensein von 4 *isobaren* Invarianzpunkten nachgewiesen werden, die hinsichtlich ihrer Natur, Temperatur und Zusammensetzung definiert wurden.

1. INTRODUCCION

El propósito del presente trabajo ha sido determinar la superficie de *liquidus* del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en aire con objeto, fundamentalmente, de establecer las relaciones de compatibilidad y de fusión de la alúmina en dicho sistema.

2. REVISION BIBLIOGRAFICA

No se han encontrado datos previos en la literatura sobre este sistema, sin embargo para su determinación se ha tenido en cuenta el trabajo de Cadwell y col (1), posteriormente confirmado por Bohn (2) y Lejus y col (3), donde dichos autores ponen de manifiesto que el titanato de aluminio y el titanato de hierro presentan, en aire, una solución sólida completa en todo el rango de composiciones. Igualmente se han tenido en cuenta los sistemas binarios correspondientes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ establecidos previamente por Muan y Gee (4), Lejus y col (3) y Mc Chesney y Muan (5) respectivamente (figs. 1 a 3).

3. PARTE EXPERIMENTAL

Los materiales de partida fueron Al_2O_3 Fluka del 99,998% de pureza y de muy bajo contenido de sodio, y TiO_2 y Fe_2O_3 Merck de grado reactivo, ambos del 99,9%. El estudio de la superficie de *liquidus* del sistema se ha

realizado utilizando el método estático de templado en aire, cuya metodología ha sido ampliamente descrita en trabajos anteriores (6,7). A tal fin se prepararon un total

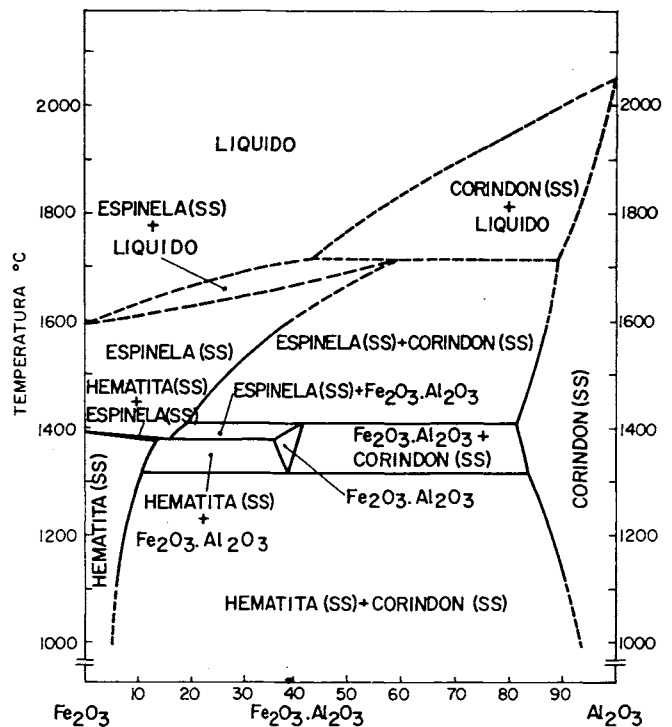


Fig. 1.— Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en aire (4).

(1) Original recibido el 20 de junio de 1985.

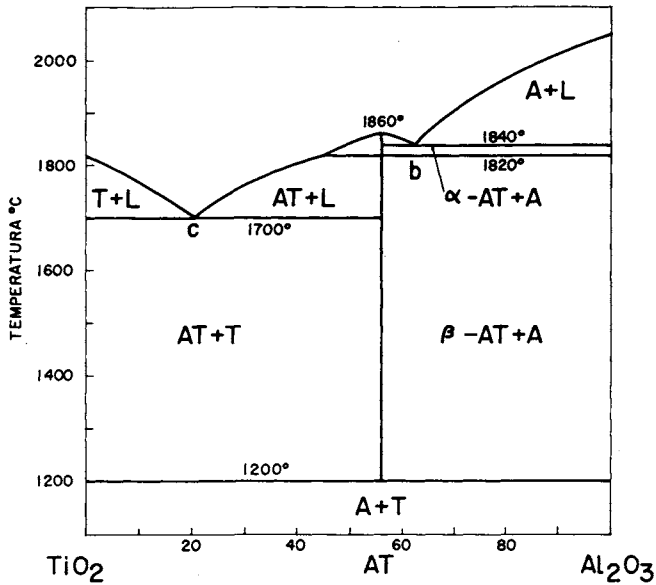


Fig. 2.— Sistema $Al_2O_3-TiO_2$ (3).

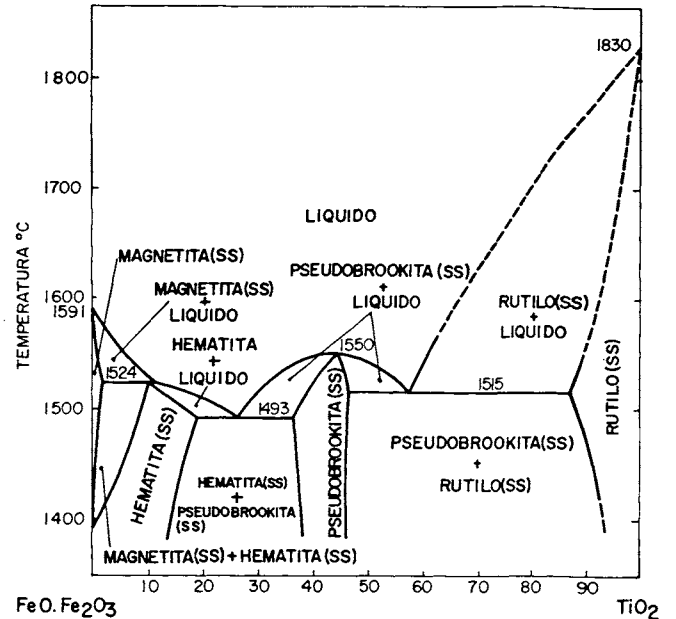


Fig. 3.— Sistema $TiO_2-Fe_2O_3$ en aire (5).

de 20 composiciones que fueron tratadas, a temperaturas comprendidas entre 1.450 y 1.650°C, durante tiempos variables que oscilaron entre 4 y 20 horas. Posteriormente las muestras, una vez templadas desde la temperatura de tratamiento, fueron estudiadas por microscopia de luz reflejada, difracción de rayos-X y microanálisis por dispersión de energías.

Puesto que el Fe_2O_3 pierde oxígeno a alta temperatura y debido a que el estudio se ha realizado en aire ($P_{O_2} = 0,21$ atm), el diagrama obtenido debe ser considerado como una sección isobárica del sistema $Al_2O_3-TiO_2-Fe-O$ a

la mencionada presión parcial de oxígeno en aire a 1 atm; expresándose las composiciones en función de los óxidos estables a temperatura ambiente. Este método de representación es enteramente riguroso desde el punto de vista de la regla de las fases (8).

A partir de los datos obtenidos en el estudio de las composiciones, así como de los aportados por los sistemas binarios que lo integran (figs 1 a 3), se han establecido los campos primarios de cristalización y los puntos invariantes *isobáricos* del mismo (tabla I), quedando su configuración de la forma que se muestra en la figura 4.

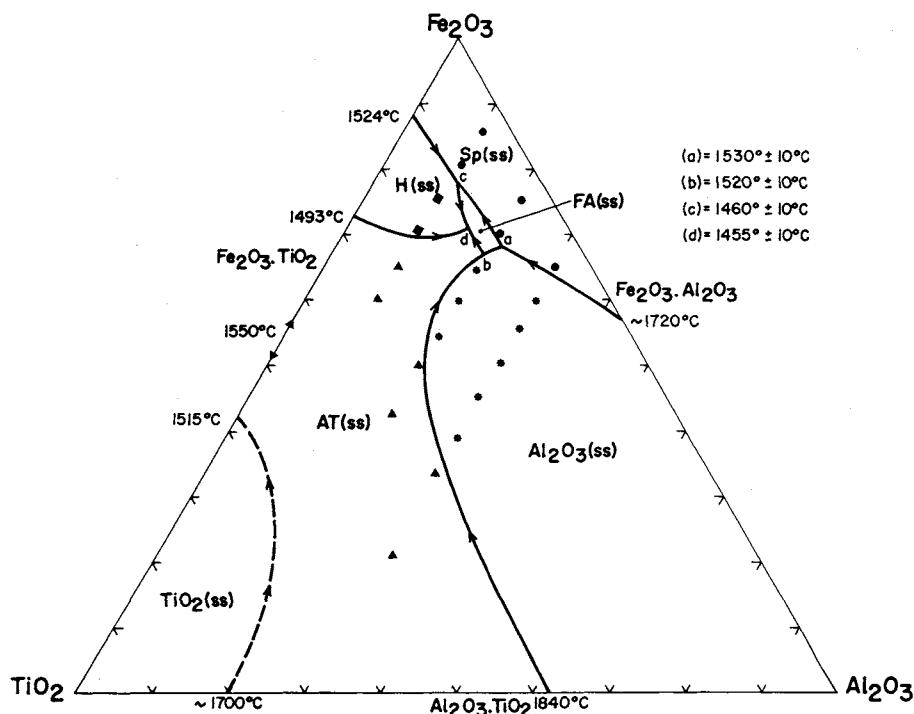


Fig. 4.— Superficie de liquidus del sistema $Al_2O_3-TiO_2-Fe_2O_3$ en aire ($P_{O_2} = 0,21$ atm.). $Sp = Fe_3O_4$; $H = Fe_2O_3$.

A partir de la superficie de liquidus del sistema es de resaltar que, aparte la baja solubilidad de la alúmina en los líquidos de titanato de aluminio la fase 1:1 ($Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$), que únicamente es estable en el margen de temperaturas de 1.308 a 1.412 °C en el sistema pseudobinario Al_2O_3 - Fe_2O_3 en aire (fig. 1), presenta un campo primario de cristalización en el que su estabilidad se extiende hasta la temperatura máxima de 1.530 °C. Este hecho se debe a que, al igual que ocurre en el caso de la hematita (fig. 3), la red de dicho compuesto se estabiliza por la presencia de titanio en solución sólida, lo que se confirmó mediante microanálisis por dispersión de energías. Así la fase 1:1, en equilibrio con hematita y titanato de aluminio y hierro (fig. 5) a la temperatura del punto invariante correspondiente (1.455 °C, tabla I), presenta una composición del: 43,90% Al_2O_3 , 52,80 Fe_2O_3 y 3,3% TiO_2 .

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos y los aportados por la revisión bibliográfica de los sistemas binarios, que integran el sistema ternario en cuestión, así como la ley de las fases adyacentes (9), las compatibilida-

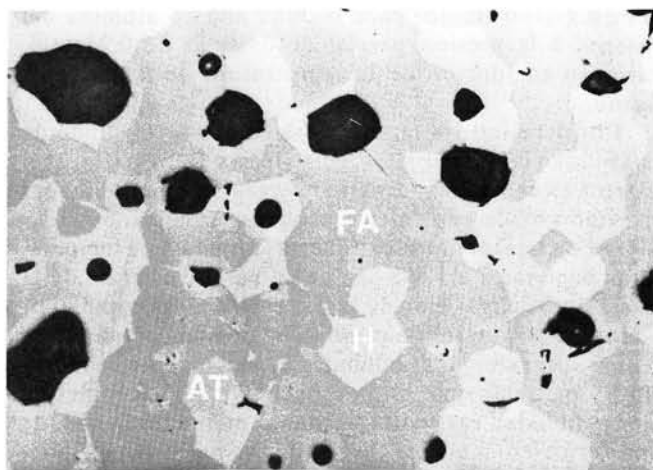


Fig. 5.—Microestructura de la muestra 20% Al_2O_3 , 10% TiO_2 , 70% Fe_2O_3 mostrando las fases 1:1 ($Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3 = FA$), hematita ($Fe_2O_3 = H$) y titanato de aluminio y hierro ($Fe_xAl_{2-x}O_3 \cdot TiO_2 = AT$) en equilibrio con un líquido a la temperatura del punto invariante correspondiente. (x 213)

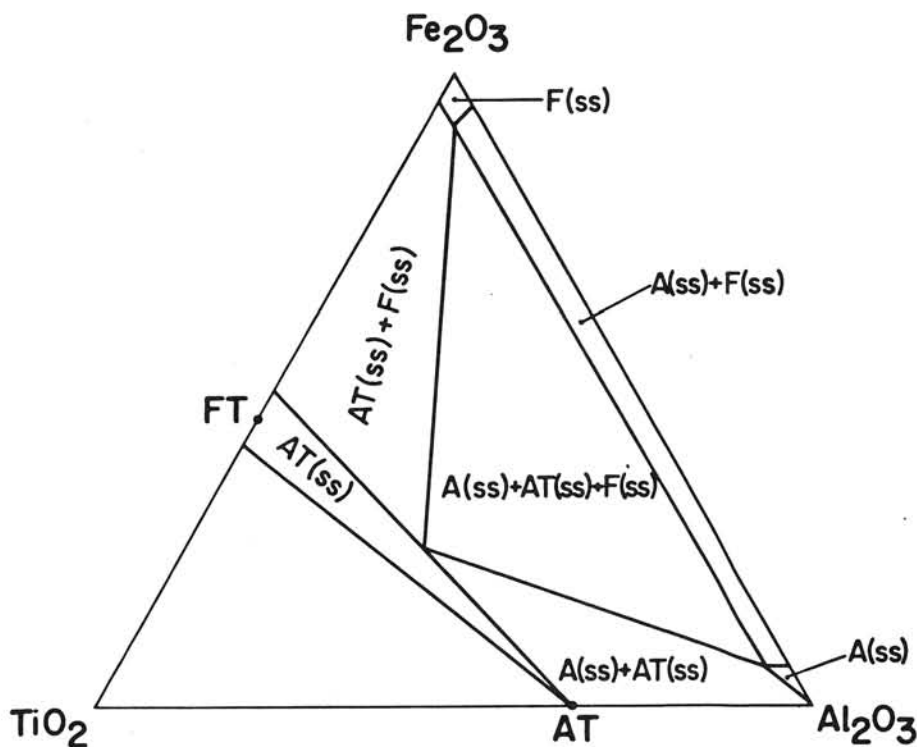


Fig. 6.—Esquema de las compatibilidades en estado sólido en el sistema Al_2O_3 - TiO_2 - Fe_2O_3 en aire ($P_{O_2} = 0,21 \text{ atm.}$) a una temperatura justamente por debajo de 1.308° C.

TABLA I

FASES QUE COEXISTEN EN EL PUNTO INVARIANTE ISOBARICO*	NATURALEZA DEL PUNTO INVARIANTE ISOBARICO*	COMPOSICION (% EN PESO)			TEMPERATURA (°C ± 10°C)
		TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
$Al_2O_3 + Fe_2O_3 + FA + LIQ.$	PERITECTICO	10	22	68	1530
$Al_2O_3 + AT + FA + LIQ.$	PERITECTICO	13	20	67	1520
$Fe_3O_4 + Fe_2O_3 + FA + LIQ.$	PERITECTICO	11	11	78	1460
$Fe_2O_3 + AT + FA + LIQ.$	EUTECTICO	13	16	71	1455

* Todas las fases presentan soluciones sólidas. FA = $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$; AT = $Fe_xAl_{2-x}O_3 \cdot TiO_2$; Líq. = líquido.

des en estado sólido, para la zona alta en alúmina del sistema a la presión parcial de oxígeno de 0,21 atm, variaran en función de la temperatura de la siguiente forma:

Por debajo de la temperatura de 1.308 °C, límite de estabilidad de la fase 1:1, según Muan y Gee (4) (fig. 1) el sistema es un sistema ternario real y las compatibilidades en estado sólido se pueden representar en el plano Al_2O_3 - TiO_2 - Fe_2O_3 tal como se expone en la figura 6. A temperaturas superiores a 1.308 °C, debido a la existencia de la fase 1:1 y a la aparición de la fase espinela, las compatibilidades en estado sólido cambiarán, no pudiéndose representar dichas compatibilidades en un plano. Debido a ello, y para dar una visión espacial de las relaciones de compatibilidad existentes, se han representado estas, de una forma esquemática, haciendo uso del sistema Al-Ti-Fe-O (fig. 7). En dicha figura se puede apreciar que, debido a la existencia de soluciones sólidas, aparecen zonas de estabilidad monofásicas, bifásicas y trifásicas donde las fases estables son las expuestas en la tabla II.

TABLA II

ZONAS MONOFASICAS	Al_2O_3 ; FA; Fe_2O_3 ; Fe_3O_4 ; AT
ZONAS BIFASICAS	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AT}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FA}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{AT}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FA}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$; FA + AT; FA + Fe_3O_4
ZONAS TRIFASICAS	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FA} + \text{AT}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FA} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ FA + AT + Fe_2O_3 FA + $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$
Todas las fases presentan soluciones sólidas. FA = $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; AT = $\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$.	

Como consecuencia, las únicas composiciones que empezarán a fundir o solidificarán durante su enfriamiento a las temperaturas de los puntos invariantes isobáricos correspondientes, expuestos en la tabla I, serán aquellas situadas en las zonas trifásicas.

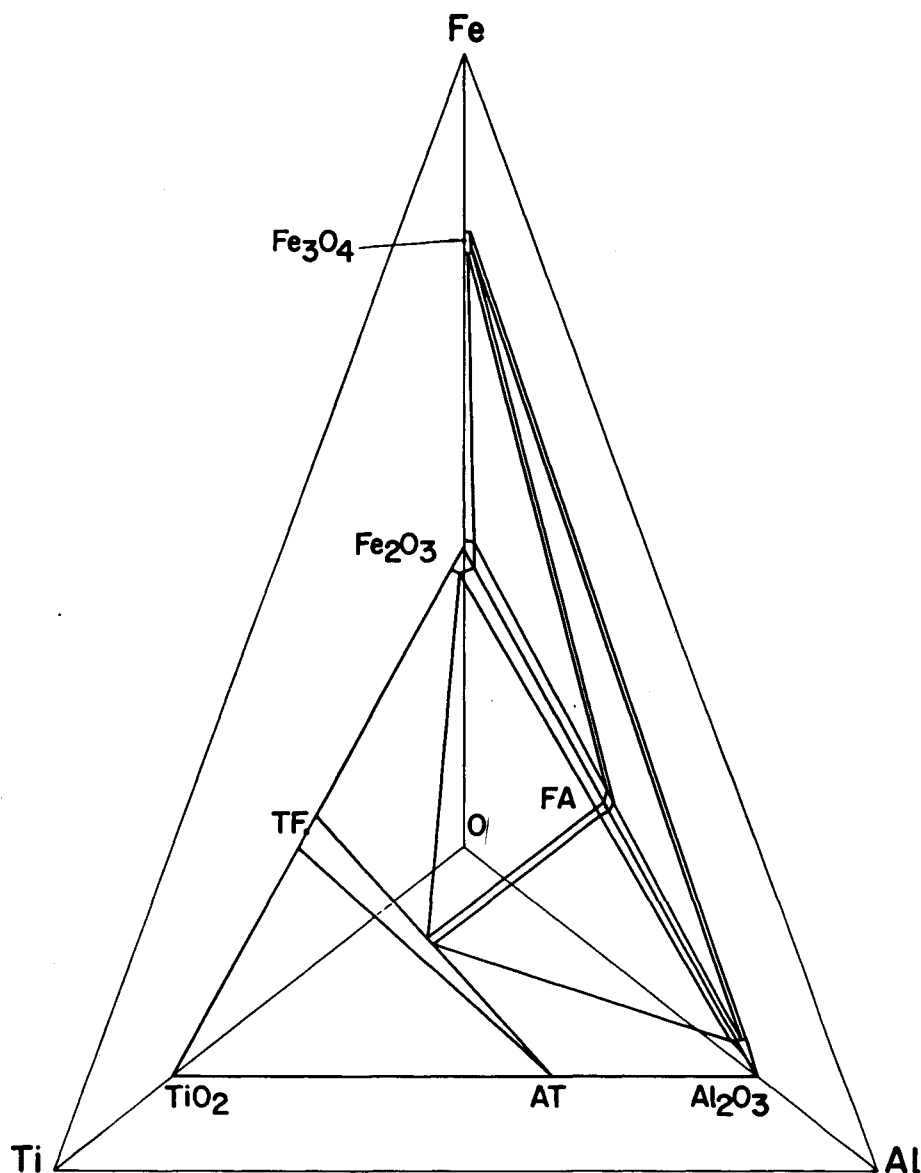


Fig. 7.— Sistema Al-Ti-Fe-O mostrando, esquemáticamente, las compatibilidades en estado sólido en aire ($P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm.}$), a temperaturas por encima de 1.308° C, en la zona alta en Al_2O_3 del sistema.

4. CONCLUSIONES

La superficie de liquidus del sistema Al_2O_3 - TiO_2 - Fe_2O_3 en aire presenta cuatro puntos invariantes *isobáricos*, habiéndose establecido estos en su naturaleza, temperatura y composición, expresadas estas en función de los óxidos de partida, alúmina, titania y hematita.

La solución sólida de titanio en la fase 1:1 (Fe_2O_3 . Al_2O_3) estabiliza su estructura por encima de su temperatura de disociación (1.412 °C), lo que permite que dicha fase presente un campo primario de cristalización en el sistema Al_2O_3 - TiO_2 - Fe_2O_3 en aire, en donde es estable hasta temperaturas del orden de 1.530 °C.


Por último se ha puesto de manifiesto la variación de las compatibilidades en estado sólido de la alúmina a medida que la temperatura se eleva así como la baja solubilidad de esta en los líquidos de titanato de aluminio y hierro.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Dr. F. Guitián Rivera la ayuda prestada en los microanálisis por AXDE. Este trabajo forma parte del Proyecto 0079/81, subvencionado por la CAICYT.

BIBLIOGRAFIA

1. CADWELL, M.; HAYHURST, A. y WEBSTER, R.: Role of titania in bauxite refractories. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 66 (1967) 107-119.
2. BOHN, D.: Phase equilibria between corundum, mullite and tiellite in the system Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 - Fe_2O_3 . M.S. Thesis Mineralogy. University of Aachen Germany (1979).
3. LEJUS, A.M. y col.: The system TiO_2 - Al_2O_3 . *C.R. Acad. Scien. Ser.* 263 (1966) 1.223-1.229.
4. MUAN, A. y GEE C.L.: Phase equilibrium studies in the system iron oxide- Al_2O_3 in air and at 1 atm. O_2 pressure. *J. Am. Cer. Soc.* 39 (1956) 207-214.
5. McCHESNEY, J.B. y MUAN, A.: Studies in the system iron oxide-titanium oxide. *American Mineralogist* 44 (1959) 926-945.
6. PENA, P.: Relaciones de fases en sistemas de óxidos refractarios de interés tecnológico. Sistema ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 . Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid 1979.
7. MARTINEZ, R.: Estudio y desarrollo de cementos refractarios en los sistemas Al_2O_3 - CaO - SiO_2 - Fe_2O_3 y Al_2O_3 - CaO - SiO_2 - TiO_2 . Tesis Doctoral. Universidad Complutense, Madrid, 1983.
8. MUAN, A. y OSBORN, E.F.: Phase equilibria among oxides in steelmaking. Addison Wesley, Reading, Massachusetts, 1965.
9. PALATNICK, L.S. y LANDAU.: *Zh. Fiz. Khim.* 29 (1955) 1.784-2.054 y 30 (1956) 2.399. Citados por YEH, H.C., en *Phase Diagrams. Materials Science and Technology*, Vol. I Cap. IV, pag. 193. Edit. por A.M. Alper, Academic Press, N.Y., 1970.



REFRACTARIOS PARA INCINERADORES INDUSTRIALES Y TRATAMIENTO DE RESIDUOS URBANOS

XXI Coloquio Internacional sobre Refractarios
Aachen (R. F. A.), 19 - 20 Octubre 1978

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO
ARGANDA DEL REY (MADRID)
en colaboración con
INSTITUTO CERAMICA Y VIDRIO (C. S. I. C.)
I. N. I. T. E. C.

PRECIO
DEL EJEMPLAR
3.500 PTAS.

Forma de Pago:
Talón nominativo o giro postal.

REFRACTARIOS PARA INCINERADORES INDUSTRIALES Y TRATAMIENTO DE RESIDUOS URBANOS.

UN VOLUMEN EN EL QUE SE RECOGEN EN CASTELLANO TODOS LOS TRABAJOS Y CONFERENCIAS PRESENTADOS EN EL XXI COLOQUIO INTERNACIONAL SOBRE REFRACTARIOS, CELEBRADO EN AACHEN, EN OCTUBRE DE 1978.

- Desarrollo del revestimiento refractario en Escandinavia. P. HAVRANEK, L. IVARSON, HOGANÁS (S)
- Mantenimiento de las plantas de calcinación de aguas residuales industriales. H. LANDOLT, MONTHEY (Suiza).
- Problemas en la combustión de residuos de la industria química. H. W. FABIAN, M. SCHÖN, K. CAPEK, LEVERKUSEN.
- Empleo de ladrillos refractarios en plantas de incineración de residuos industriales y domésticos. H. LEUPOLD, WIESBADEN - H. STEIN, GRÜNSTADT.
- Técnica de aplicación de masas refractarias en plantas de incineración de basuras y residuos industriales; revestimiento de cámaras de fuego refrigeradas con aprovechamiento del calor. G. GELSDORF, WIESBADEN - M. SCHWALB, H. STEIN, GRÜNSTADT.
- Materiales refractarios para plantas de incineración de basuras en Holanda. M. W. ARTS, L. L. VAN BREUKELEN y J. T. VAN KONIJNENBURG, GELDERMALSEN.
- Carburo de silicio en el revestimiento refractario de las plantas de incineración de basuras. E. H. P. WECHT, DÜSSELDORF.
- Relación entre la estructura cerámico-mineralógica de los revestimientos refractarios y su desgaste en plantas de incineración de residuos durante la combustión de basuras domésticas. H. SCHWEINSBERG, DUISBURG - M. CLAVERIS, KREFELD - K. H. THÖMEN, DÜSSELDORF.
- Criterios de elección de materiales refractarios utilizados para plantas de incineración de basuras o para plantas de aprovechamiento de residuos. K. BURGSMULLER, W. KLEIN, J. KNOF, K. WOLTER, GROSSALMERODE - G. SLANGE, R. WIEST, SIEGBURG.
- Factores que influyen en la duración del revestimiento refractario de las plantas de incineración de residuos químicos. R. KREBS, HANGELAR - W. KRÖNERT, AACHEN.
- Revestimientos refractarios monolíticos en plantas de incineración de basuras urbanas de bajo rendimiento. JAN VAN LIT, PARIS.
- Experiencias obtenidas con materiales refractarios durante la combustión de residuos salinos. H. A. HERBERTZ, E. RUHL, FRANKFURT, am Main.
- Abrasión de refractarios a altas temperaturas. J. T. MALKIN y G. C. PADGETT, STOKE -on- TRENT (GB).
- Estudio de ladrillos de carburo de silicio para incineradores. S. YOSHINO, BIZEN-CITY (Japón).
- Técnica de protección de tubos de caldera, puesta en obra en la planta de incineración T.I.R.U. de IVRY/PARIS. A. MOREAU, IVRY (Francia) - A. FAUTIER, MONTROUGE (Francia).

Pedidos a: SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO
Carretera de Valencia, Km. 24,300 ARGANDA DEL REY (Madrid) - Telf.: 871 18 00