

INFLUENCIA DEL TIPO DE DISPERSION MECANICA EN LA SINTESIS DE MULLITA CRISTALINA

Type of Mechanical Dispersion influence on a Crystalline Mullite Syntesis.

RESUMEN

La dispersión mecánica de las materias primas, es una etapa primordial en el proceso de síntesis de mullita por la ruta química de los hidroxihidrogeles.

Este trabajo pretendió evaluar dos métodos de dispersión mecánica; el primero usando un rotor-stator y el segundo un molino de perlas, buscando obtener mullita bien cristalizada a menores temperaturas y tiempos de los requeridos por la síntesis convencional. Ambos métodos de dispersión generan un efecto de alta cizalla logrando una excelente mezcla de los materiales de partida. Finalmente se caracterizó el producto mediante DRX, SEM, análisis químico y cono pirométrico equivalente para evaluar su refractoriedad.

PALABRAS CLAVES: Dispersión, hidroxihidrogeles, molino de perlas, Mullita, rotor-stator

ABSTRACT

This work pretended to evaluate two mechanical dispersion methods; the first one, using rotor-stator equipment and the second one using pearl milling equipment. It was to obtain crystalline mullite at lower temperatures and times than conventional synthesis requires. Both dispersion methods generate a high shear stress effect obtaining an excellent raw material mix. Finally, XRD, SEM, chemical analysis were carried out and equivalent pyrometric cone to evaluate its refractoriness was carried out.

KEYWORDS: Dispersion, hydroxyhydrogels, pearl milling, mullite, rotor-stator

1. INTRODUCCIÓN

La mullita es un mineral que se da raramente en la naturaleza en condiciones muy especiales de temperatura y presión y se considera parte del grupo de la silimanita Al_2SiO_5 [1]. Esta es la única fase cristalina estable a altas temperaturas y a 1 atm. de presión del sistema sílice-alúmina [2, 3].

La importancia de la formación de mullita en los productos refractarios, responde fundamentalmente a:

- 1) Bajo presiones ordinarias, normales en condiciones de cocción y utilización, la mullita es el único compuesto de alúmina y sílice estable a altas temperaturas; esto implica que los silicatos de aluminio: silimanita, andalucita y cianita, se transforman en mullita durante la cocción y el uso. (respectivamente a 1545°C, 1390°C y 1370°C) [4].
- 2) La mullita confiere interesantes propiedades a los productos que la contienen, tales como: estabilidad química, resistencia mecánica, baja dilatación a altas temperaturas, resistencia al choque térmico que se atribuye a la forma de agujas entrecruzadas que adopta comúnmente la mullita, resistencia a la abrasión mecánica y a la erosión por la llama, resistencia al ataque de las

escorias y metales fundidos y a la acción corrosiva de los gases [5-7].

En la formación de mullita y en general, de materiales refractarios, la microestructura depende de factores, tales como: las características de las materias primas, la naturaleza y concentración de las impurezas, la temperatura de calcinación, el tiempo de procesamiento, la atmósfera del horno, la presión durante la calcinación y la distribución de las fases en el sistema inicial; incluso, depende de los tratamientos que dicho sistema recibe hasta adquirir su estado final, entre ellos: el tratamiento mecánico de molienda, el mezclado de los componentes y las condiciones del tratamiento térmico durante la cocción [2, 8].

Aunque los métodos más usuales de preparación de mullita se han basado en la descomposición térmica de la caolinita (o de materiales similares) [9] y en la fusión a una temperatura aproximada de 1850°C de mezclas de Al_2O_3 puro y SiO_2 puro (usualmente con exceso de Al_2O_3) [4], se han desarrollado nuevas tecnologías para la obtención de este material como el método sol-gel, la síntesis hidrotermal, la pirolisis, el CVD, la combustión de polvos cerámicos y la síntesis a partir de hidroxihidrogeles [3, 10-15].

DANIEL RIBERO R.

Ingeniero Químico,
Estudiante de Maestría
Universidad Nacional de Colombia-
Sede Medellín
dribero@unalmed.edu.co

RAMIRO RESTREPO R.

Ingeniero Químico, especialista en
cerámica. Universidad Nacional de
Colombia sede Medellín

CARLOS G. PAUCAR

Master Sc. Universidad Nacional de
Colombia sede Medellín.

CLAUDIA P. GARCIA

Doctora en Ciencias Químicas.
Universidad Nacional de Colombia
sede Medellín

El desarrollo de nuevas tecnologías de síntesis ha permitido producir mullita de alta pureza y homogeneidad, ubicándola en un lugar de privilegio para aplicaciones técnicas de alta temperatura requeridas por las nuevas cerámicas avanzadas.

Algunos autores reportan la producción de mullita por estas nuevas tecnologías de procesamiento, en los cuales la cristalización del material en sistemas coloidales, se logra en tiempos bastante largos; por ejemplo, Sánchez en 1996 logra la obtención de Mullita cristalina a 1500 °C durante 96 horas[16].

La ruta química a partir de hidroxihidrogeles parece atenuar algunas de las desventajas de los anteriores procesos (sol-gel por ejemplo), tales como el alto costo de las materias primas y los largos tiempos de procesamiento. Además, ofrece ventajas para la obtención de materiales, entre las que se encuentran la homogeneidad, el alto grado de pureza, la baja temperatura de preparación y las propiedades especiales en el material obtenido.

En el presente estudio se utilizó esta ruta de síntesis y dos tipos de dispersión mecánica diferentes como son el Rotor-Stator y el Molino de Perlas, buscando optimizar una de las etapas más importantes del proceso y así lograr la disminución de las temperaturas de procesamiento. En este sentido el método de dispersión juega un papel muy importante en la síntesis del material, ya que la técnica de dispersión usada para preparar los polvos afecta la forma y el tamaño de las partículas, el comportamiento de la sinterización, la homogeneidad de la estructura y la densidad en la sinterización[17-22].

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La ruta química de los hidroxihidrogeles implica la evolución de la mezcla de base hacia redes inorgánicas tridimensionales, a partir de precursores que forman soluciones coloidales, o moleculares, y logrando su posterior polimerización para formar una red inorgánica, la cual se estabiliza y madura con la adición de un agente gelificante a temperatura ambiente [10, 15, 23]. Posteriormente se requiere el secado y la densificación del gel por medio de tratamientos térmicos adecuados para cada caso. Existen numerosos factores que inciden en el proceso, reflejados en el producto final, tales como el tipo de precursores, el pH, la temperatura y el tiempo del proceso.

Como bases para el estudio y realización por esta vía se emplean los principios de la química de coloides con el fin de generar partículas de tamaños muy finos en un medio acuoso[15, 23]. La estructura y estabilidad de este tipo sistemas tienen gran dependencia de las fuerzas de interacción entre las partículas y del tipo de geometría del contenedor[24].

En esta investigación se utilizaron para los ensayos las siguientes sustancias:

1. Sílice coloidal de Glassven, SiO₂; 99.8%; Área superficial de 200 m²/gr.
2. Gel de hidróxido de aluminio de Cabarría s.a; 9.5% de Al₂O₃.
3. Aditivos: Antiespumante, dispersante y floculante

El material refractario resultante, se obtuvo mediante la mezcla y posterior dispersión de las materias primas con adición de un agente dispersante en dos tipos de equipos de alta cizalla (rotor-stator y molino de perlas), a condiciones normales de presión y temperatura, luego de lo cual se añadió un floculante para obtener un gel viscoso de color blanco. Posteriormente el material se sometió a secado a 100°C, macerado y tratamiento térmico a temperaturas entre 1000°C y 1500°C para luego caracterizarlo mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de Rayos X. El procedimiento se detalla a continuación.

2.1 Preparación de la Dispersión:

Las dispersiones coloidales hoy en día son muy utilizadas algunas etapas del procesamiento en casi todos los tipos de industria. Partículas nanométricas y micrométricas bien dispersas son requeridas en la fabricación de látex poliméricos, pinturas, tintas, recubrimientos, cosméticos y lociones, productos farmacéuticos, biocompuestos, cerámicos, geles, dispersantes y emulsiones[21, 24-27]. El proceso de dispersión es generalmente representado por varias etapas: la incorporación de los sólidos dentro del medio, la disgregación de los aglomerados en sus sólidos constitutivos, la distribución de los fragmentos a través de todo el medio y la estabilización de los sólidos dispersados contra la reaglomeración, generalmente estas etapas se dan simultáneamente durante el proceso dispersivo[21].

Se realizaron ensayos preliminares sobre el tipo de dispersante y la influencia del pH en el proceso de dispersión, con el fin de determinar el mejor dispersante, teniendo como referencia la viscosidad aparente del material. Se encontró que a valores bajos de pH, o muy altos (12-14), se favorece la dispersión, y con valores de pH cercanos a 9 se favorece la gelación, lo que está de acuerdo con el comportamiento de algunos sistemas coloidales gobernados por fuerzas electroestéricas[22]. No solo estos factores afectan las características de la dispersión, existen además diferentes fenómenos físicos y químicos que son de gran importancia como por ejemplo las interacciones químicas entre la superficie de las partículas y el medio (mojabilidad), la infiltración del medio en los aglomerados, los niveles de saturación de la dispersión, la morfología de las partículas[21]. Estos factores influyen directamente sobre los tres mecanismos por los cuales se genera y estabiliza una dispersión

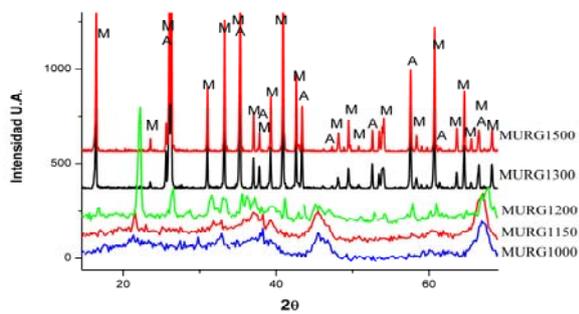


Figura 2. Patrones de DRX de las muestras-Alúmina

Los difractogramas de la figura 2 muestran la evolución de los hidroxihidrogeles formados con el rotor-stator para formar compuestos cristalinos. A temperaturas entre 1000°C y 1200°C existe un alto grado de fase amorfa,

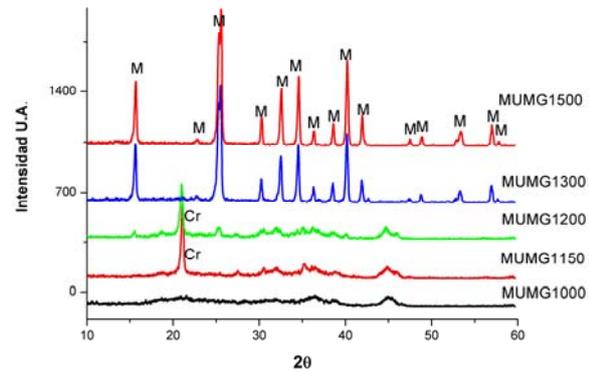
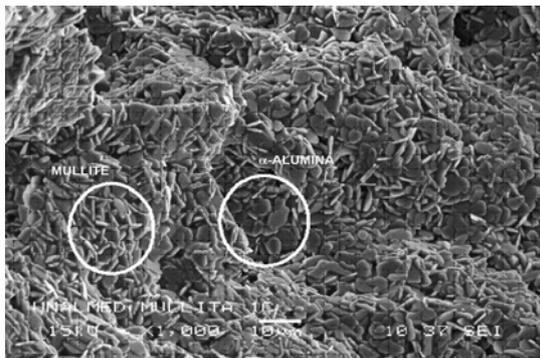


Figura 3. Patrones de DRX de las muestras MUMG
M: Mullita, A: □-Alúmina

amorfa. Por el contrario, las muestras tratadas a 1300°C y 1500°C muestran un alto grado de cristalización en una única fase correspondiente a la mullita. Esta cristalización de mullita a más bajas temperaturas y tiempos, se logra debido a que en el molino de perlas se

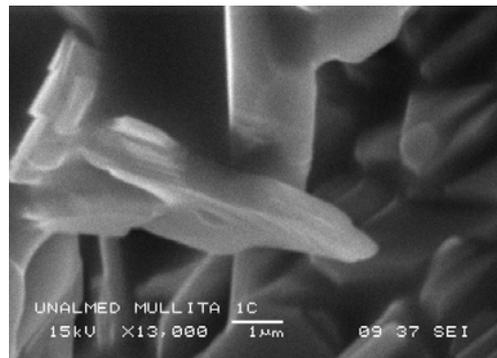


Figura 4 Micrografías SEM de las muestras

mientras que a temperaturas superiores de 1300°C se encuentra un material muy bien cristalizado. Se puede observar también la presencia de dos fases bien cristalinas como son la Mullita de composición alúmina-silice 3:2 y la α -Al₂O₃. Según muestran los difractogramas, la cristalización de estos geles podría comenzar a temperaturas alrededor de los 1000°C, requiriendo posiblemente tiempos más prolongados en el tratamiento térmico. La alta cizalla generada por el rotor-stator, permitió una buena dispersión, provocando un mejor contacto entre las materias primas, reduciendo así la distancia entre ellas y facilitando su cristalización a más bajas temperaturas.

La figura 3 muestra los difractogramas de las dispersiones de hidroxihidrogeles realizadas en el molino de perlas y tratadas a las diferentes temperaturas. La muestra tratada a 1000°C presenta un alto grado de fase amorfa, pero la presencia de algunas perturbaciones en el espectro, indican el comienzo de la cristalización de la mullita. A temperaturas de 1150°C y 1200°C se puede notar la presencia de una fase cristalina correspondiente a la cristobalita acompañada de una gran cantidad de fase

generan sucesivas colisiones que permiten un mejor mezclado, logrando que las partículas de sílice estén embebidas en las partículas de alúmina. Al aumentar el número de colisiones, aumenta la probabilidad de encontrar partículas atrapadas entre dos cuerpos moleadores que se chocan, entre estos y el vástago o con las paredes del contenedor[17].

La figura 4, exhibe la fotomicrografía de la muestra MURGI1500, en la que se aprecian los cristales de mullita de forma acicular, junto con cristales en forma de placas hexagonales correspondientes a α -Al₂O₃ y se aprecia además, una fluencia de material (formación de cuellos) que muestra posiblemente un cierto grado de sinterización.

La figura 5 muestra las fotomicrografías correspondientes a las muestras dispersas en el molino de perlas. Es posible apreciar que a 1200°C ya existen algunos cristales entrecruzados de forma acicular correspondiente a la mullita. Para la muestra MUMG1300 se observan cristales también en forma de agujas de mayor tamaño que los obtenidos en la muestra tratada a 1200°C

(MUMG1200). La mezcla lograda en el molino de perlas permite reducir las distancias entre las partículas bidispersas y logra una dispersión más homogénea reflejándose directamente en las temperaturas de obtención de cristales de mullita.

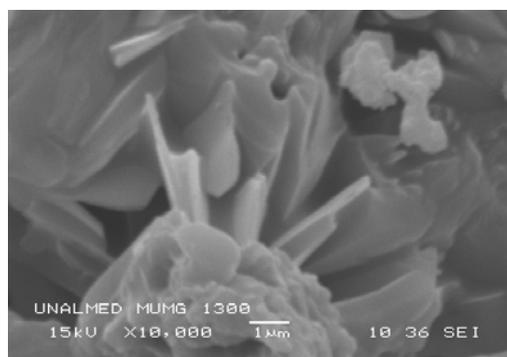
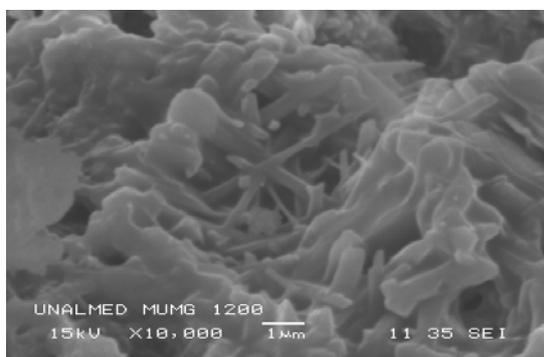


Figura 5 Micrografías SEM de las muestras MUMG.

La tabla 3 muestra los resultados del análisis químico realizado a las muestras MURG en las que se encontraron dos fases, en el cual se puede observar que para la muestra tratada a 1300°C la relación estequiométrica alúmina-silíce es de 1.8 y para la muestra tratada a 1500°C la relación es de 1.9. Esto corrobora el exceso de alúmina en las muestras, ya que la relación estequiométrica de la mullita 3:2 es de 1.5. Además, se observa que el producto obtenido contiene pequeñas cantidades de Na₂O, MgO y CaO. Estos compuestos están asociados a las materias primas como impurezas, que normalmente en cantidades apreciables se pueden comportar como fundentes, pero en este caso no perjudican la característica refractaria del material, si no más bien favorecieron la cristalización de la mullita.

	MURG1300	MURG1500
Na ₂ O	1.53%	0.95%
MgO	0.34%	0.35%
Al ₂ O ₃	73.68%	75.08%
SiO ₂	23.90%	22.84%
P ₂ O ₅	0.00%	0.00%
K ₂ O	0.16%	0.19%
CaO	0.41%	0.40%
TiO ₂	0.11%	0.10%
Fe ₂ O ₃	0.05%	0.09%

Tabla 3. Análisis químico de las muestras con dos fases cristalinas

El análisis de refractariedad arrojó como resultado que las muestras poseían una refractariedad superior a cono Orton 37; ello quiere decir que a 1820°C (como mínimo), el material mantiene su estabilidad química y dimensional. El ensayo también mostró que los conos no sufrieron una deformación apreciable, lo que indica

que sus refractariedades podrían ser aún mayores. El buen resultado de este análisis muestra también, que las cantidades de sodio en las muestras no afecta el producto final y que el exceso de alúmina puede ayudar a la refractariedad del material.

4. CONCLUSIONES

- Se ha logrado obtener mullita de buena cristalinidad con los dos tipos de dispersión mecánica en un tiempo de procesamiento de 4 horas a 1300°C y 10 horas a 1500°C, lo cual significa una reducción sustancial en tiempo y temperatura con relación a lo referido en la literatura técnica sobre el tema (1500°C por 96 horas [8])
- Materias primas de mayor área superficial y procedimientos de dispersión de alta energía, favorecen la disminución de la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico necesarios para la obtención de mullita cristalina.
- El molino de perlas muestra un mejor desempeño en el proceso de dispersión, facilitando el mezclado y la homogeneidad del producto final con respecto al rotor-stator, permitiendo obtener cristales de mullita bien definidos desde 1200°C.
- Además de reducir considerablemente los tiempos y temperaturas de procesamiento, el material obtenido probó ser de alta refractariedad, según el ensayo de CPE.
- Los resultados de este trabajo reflejan la importancia del proceso de dispersión en las rutas químicas coloidales, facilitando las condiciones de obtención de los productos, la homogeneidad y las características del material final.

5. AGRADECIMIENTOS

Al proyecto de la Vicerrectoría Nacional de Investigaciones de la Universidad Nacional código DIME 20201006154.

6. BIBLIOGRAFIA

1. I. A. Aksay, D. M. Dabbs, and M. Sarikaya, *Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications*. J. Am. Ceram. Soc., **74**(10): p. 2343-2358 1991.
2. M. Jovani, J. J. Alonso, and J. J. Manglano, *Estudio por microscopia electrónica de barrido (S.E.M.) de pastas cerámicas refractarias y de la mullita en ellas formada*. Bol. Soc. Esp. Cerám. V. , **18**(2): p. 85-92. 1979.
3. S. Somiya and Y. Hirata, *Mullite powder technology and applications in Japan*. Ceramic Bulletin, **70**(10): p. 1624-1632. 1991.
4. L. Tcheichvili and M. Butschkowskyi, *Un aporte al problema de la Mullita*. Bol. Soc. Esp. Cerám. V. , **14**(1): p. 9-22 1975.
5. H. Schneider, K. Okada, and J. A. Pask, *Mullite and Mullite Ceramics*. Vol. Chichester: John Wiley & Sons 1994, 266.
6. M. P. Villar Castro, L. Gago-Duport, and R. Garcia, *Comportamiento de mullitas a alta temperatura: Estudio mediante Difracción de Rayos X*. Bol. Soc. Esp. Cerám. V., **43**(2): p. 135-137. 2004.
7. D. C. Jain, *Mullite*. Am. Ceram. Soc. Bull., **75**(6): p. 140-142. 1996.
8. A. J. Skoog and R. E. Moore, *Refractory of the past for the Future: Mullite, and Its Use as a Bonding Phase*. Ceramic Bulletin, **67**(7): p. 1180-1184. 1988.
9. K. S. Mazdiyasn and L. M. Brown, *Síntesis and Mechanical Propierties of Stoichiometric Aluminum Silicate (Mullite)*. J. Am. Ceram. Soc. , **55**(11). 1972.
10. A. K. Samanta, K. K. Dhargupta, and S. Ghatak, *Near net shape SiC-mullite composites from a powder precursor prepared through an intermediate Al-hydroxyhydrogel*. Ceramics International, **27**: p. 195-199. 2001.
11. M. G. M. U. Ismail, Z. Nakai, and S. Somiya, *Microstructure and Mechanical Propierties of Mullite Prepared by Sol-Gel Method*. J. Am. Ceram. Soc. , **70**(1): p. C7-C8 1987.
12. J. A. Pask, et al., *Effect of Sol-Gel Mixing on Mullite Microstructure and Phase Equilibria in the -Al₂O₃-SiO₂ System*. J. Am. Ceram. Soc. , **70**(10): p. 704-707 1987.
13. D. Segal, *Chemical synthesis of advanced ceramic materials*. Vol. First ed. Chemistry of Solid State Materials, ed. A.R. West and H. Baxter. London: The Press Syndicate of the University of Cambridge. 1989, 182.
14. D. S. Tucker, J. Scott, and D. C. Esker, *Production of Continuous Mullite Fiber via Sol-Gel Processing*. Ceramic Bulletin, **69**(12): p. 1971-1974. 1990.
15. A. K. Basu, A. Mitra, and S. Ghatak, *Synthesis of a powder in the form of hydroxyhydrogel for reaction sintering of BN-mullite composite*. Ceramics International, **32**: p. 213-219. 2006.
16. C. Sanchez Conde, *La Mullita y su identificacion en materials ceramicos*. Bol. Soc. Esp. Ceram., **5** (1): p. 79-106. 1996.
17. F. A. da Costa, A. G. P. da Silva, and U. Umbelino Gomes, *The influence of the dispersion technique on the characteristics of the W-Cu powders and on the sintering behavior*. Powder Technology, **134**(1-2): p. 123-132. 2003.
18. J. Ren, et al., *Characteristics of dispersion behavior of fine particles in different liquid media*. Powder Technology, **137**(1-2): p. 91-94. 2003.
19. J. Ren, et al., *Dispersion of Silica Fines in Water-Ethanol Suspensions*. Journal of Colloid and Interface Science, **238**(2): p. 279-284. 2001.
20. S. Vesaratchanon, A. Nikolov, and D. T. Wasan, *Sedimentation in nano-colloidal dispersions: Effects of collective interactions and particle charge*. Advances in Colloid and Interface Science, **In Press, Corrected Proof**.
21. Q. Li, D. L. Feke, and I. Manas-Zloczower, *Comparison of stability and dispersion characteristics of organic pigment agglomerates*. Powder Technology, **92**(1): p. 17-24. 1997.
22. K. Lu, *Rheological behavior of carbon nanotube-alumina nanoparticle dispersion systems*. Powder Technology, **In Press, Corrected Proof**.
23. T. Meher, A. K. Basu, and S. Ghatak, *Physicochemical characteristics of alumina gel in hydroxyhydrogel and normal form*. Ceramics International, **31**: p. 831-838. 2005.
24. D. Wasan, A. Nikolov, and B. Moudgil, *Colloidal dispersions: Structure, stability and geometric confinement*. Powder Technology, **153**(3): p. 135-141. 2005.
25. P. Somasundaran and X. Yu, *Dispersions: Progresses and prospects*. Powder Technology, **88**(3): p. 305-307. 1996.
26. M. Tusar, L. Tusar, and J. Zupan, *The optimisation of energy consumption and time in colour pigment grinding with pearl mills*. Journal of Materials Processing Technology, **171**(1): p. 48-60. 2006.
27. X. Chen, H. Cheng, and J. Ma, *A study on the stability and rheological behavior of concentrated TiO₂ dispersions*. Powder Technology, **99**(2): p. 171-176. 1998.
28. *Crystallographic and Crystallochemical Database for Mineral and their Structural Analogues*. Last updated: April 7, 2006