

# DISMINUCIÓN DE LA TEMPERATURA EN LA SÍNTESIS DE UN MATERIAL CERÁMICO ALTAMENTE REFRACTARIO (MULLITA) A PARTIR DE HIDROXIHIDROGELES

## DECREASE OF THE TEMPERATURE IN THE SYNTHESIS OF A HIGHLY REFRACTORY CERAMIC MATERIAL (MULLITE) FROM HIDROXIHIDROGELES

DANIEL RIBERO

*Estudiante Maestría en Ingeniería Materiales y Procesos. dribero@unal.edu.co*

RAMIRO RESTREPO

*Departamento de Física. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. rrestrepor@epm.net.co*

CARLOS PAUCAR

*Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. cgpaucar@unal.edu.co*

CLAUDIA GARCIA

*Departamento de Física. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. cpgarcia@unal.edu.co*

Recibido para revisar agosto 20 de 2006, aceptado septiembre 26 de 2006, versión final Febrero 02 de 2007

**RESUMEN:** Debido a las condiciones cada vez más severas a la cuales son sometidos los materiales refractarios y a su incidencia en los costos de producción de la industria que los utiliza, la tendencia es hacia el consumo creciente de refractarios de alto contenido de alúmina, de los cuales hacen parte los compuestos de mullita, que hoy en día no son producidos por la industria nacional.

En este trabajo, se planteó obtener mullita mediante la ruta química de hidroxihidrogeles, buscando un contacto íntimo entre las partículas de sílice y alúmina.

Se evaluó la cristalinidad mediante DRX y SEM, obteniendo mullita cristalina a temperaturas considerablemente bajas (1300 °C) y menos tiempos de procesamiento (10h.).

Se verificó la refractariedad del material mediante cono pirométrico equivalente (CPE) obteniendo un valor mayor de cono 37 (>1820 °C). Finalmente se realizó un análisis químico para comprobar los compuestos presentes y verificar la relación estequiométrica  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ .

**PALABRAS CLAVE:** Mullita, hidroxihidrogeles, refractarios, cerámicos.

**ABSTRACT:** Due to the higher temperatures and more severe conditions at which the refractory materials are subjected and to the incidence of those variables on the production costs of the industrial users, there is a tendency toward the consumption of better and more reliable refractory materials, with higher alumina contents; one of these materials is mullite, which it is not produced in Colombia.

In this work, the chemical method for the synthesis of mullite was the hydroxyhydrogels route, looking for to improve the intimate contact between the particles of silica and alumina;

The crystallinity was evaluated by DRX analysis and SEM, obtaining crystalline mullite to considerably low temperatures (1300 °C) and less times of processing (10h.).

The refractoriness of the material was verified by pyrometric cone equivalent (PCE) obtaining a value bigger than cone 37 (>1820 °C). Finally, to check the present compounds and stoichiometric relationship  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , a chemical analysis was carried out.

**KEYWORDS:** Mullite, hydroxyhydrogels, refractory, ceramics material.

## 1. INTRODUCCIÓN

Es bien conocido que los refractarios silicoaluminosos constituyen el 70% de los materiales refractarios utilizados en la industria[1]. Debido a las condiciones cada vez más severas a las cuales son sometidos y a su incidencia en los costos de producción de la industria que los utiliza, la tendencia es hacia el consumo creciente de refractarios de alto contenido de alúmina, los cuales, por su menor costo, son fabricados en su mayor parte, a base de bauxita natural calcinada.

La mullita es un mineral que se da raramente en la naturaleza en condiciones muy especiales de temperatura y presión. Se considera parte del grupo de la silimanita  $Al_2SiO_5$  [2]. Es la única fase cristalina estable a altas temperaturas y a 1 atm. de presión del sistema sílice-alúmina[1, 3, 4].

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)[5].
- 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 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[6-8].

En la formación de mullita y en general, de materiales refractarios, la microestructura depende de factores, 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[1, 9]. En la Tabla 1 se presentan valores de algunas propiedades de la Mullita. Características como la simetría ortorrómbica y la estructura atómica son probablemente las causas por las cuales la mullita presenta frecuentemente una cristalización de forma acicular. Estos hábitos estructurales parecen no estar relacionados con la composición (en el rango 3:2 a 2:1) pero, en cambio, aparentan estar relacionados con el método seguido en la producción[9].

**Tabla 1.** Propiedades generales de la Mullita [5, 9]

**Table 1.** General properties of the Mullite [5, 9]

Propiedad	Valor	Autor
Peso fórmula	425.94 g/mol	Burnham
Sistema Cristalino ortorrómbico	a = 0.7584-0.003 nm b = 0.7693-0.003 nm c = 0.2890-0.001 nm	
Densidad teórica	3.16-3.22 g/cc	
Punto de fusión	1850°C	Aramaki and Roy
Dureza (Mohs)	7.5	Tamas
Índice de refracción	1.65	
Hábitat cristalino	Acicular o prismático	Loher and Urban

Aunque los métodos más usuales de preparación de mullita se han basado en la descomposición térmica de la caolinita (o de materiales similares) [10] 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  $Al_2O_3$ ) [5], se han desarrollado nuevas tecnologías para la obtención de este material como por ejemplo el método sol-gel, la síntesis hidrotermal, la pirólisis, el CVD, la combustión de polvos cerámicos y la síntesis a partir de hidroxihidrogeles[4, 11-16].

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. Se han encontrado algunos artículos relacionados con 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, se reporta la obtención de Mullita cristalina a 1500 °C durante 96 horas[17].

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 utilizamos esta vía, buscando optimizar las etapas más importantes y así lograr la disminución de las temperaturas de procesamiento.

## 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 [11, 16, 18]. 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[16, 18].

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

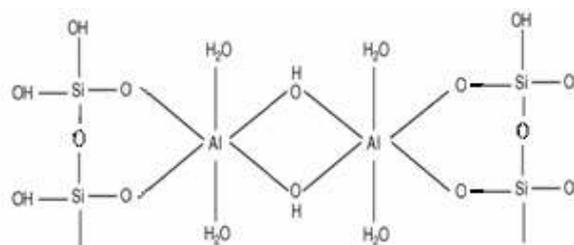
1. Sílice coloidal de Glassven, SiO<sub>2</sub>, 99.8%; Área superficial de 200 m<sup>2</sup>/gr.
2. Gel de hidróxido de aluminio de DisproAlquímicos; 9.5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
3. Aditivos: Antiespumante, dispersante y floculante

Los experimentos se llevaron a cabo bajo condiciones ambientales de temperatura y presión según el siguiente procedimiento:

### 2.1 Preparación de la Dispersión

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.

La dispersión se llevó a cabo en un dispersador de alta cizalladura, del tipo "rotor-stator" (Heidolph DIAX 900), al cual fueron llevados la sílice coloidal, el gel de hidróxido de aluminio, el agua, el antiespumante y el dispersante, con el fin de lograr una "mezcla íntima" entre las materias primas y favorecer la hidrólisis y la polimerización, los cuales normalmente no se dan separadamente, con ello se buscaba obtener macromoléculas del tipo que se muestra en la figura 1.

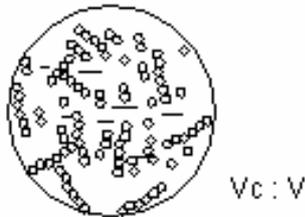


**Figura 1.** Macromoléculas formadas en los hidroxihidrogeles

**Figure 1.** Macromolecules formed in the hydroxyhydrogels

## 2.2 Gelación

Inmediatamente después de culminar el proceso de dispersión, se llevó a cabo la gelación, a partir de la adición de agente floculante. Luego, la mezcla se llevó de nuevo al agitador para ser homogeneizada. En esta etapa la alta viscosidad refleja el estado de agregación de las partículas al presentarse macromoléculas o partículas con enlaces entrecruzados. La gelación se guía hacia la formación de una red estructural sólida tridimensional, capaz de inmovilizar el solvente remanente y exhibir las propiedades visco-elásticas de una masa gelatinosa, cuyo volumen de sedimentación es igual al volumen de la solución original; con lo cual se garantiza que no se presente segregación de los componentes (Figura 2).



**Figura 2.** Formación de un gel  
**Figure 2.** Formation of a gel

## 2.3 Secado y Tratamiento Térmico

Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo con base en un análisis térmico diferencial (DTA) realizado previamente en un equipo TA Instrument Modelo160; ellos fueron: 1) secado de una muestra a 100°C en una estufa de laboratorio y sinterización en un horno Sentro Tech Corp SA-1700X a 1500°C durante 4 horas. (Muestra 6A). 2) Tratamiento térmico directo (sin secado) a 1500°C durante 4 horas (Muestra 1C). 3) Secado y posterior tratamiento térmico a 1300 °C durante 10 horas (Muestra 5A).

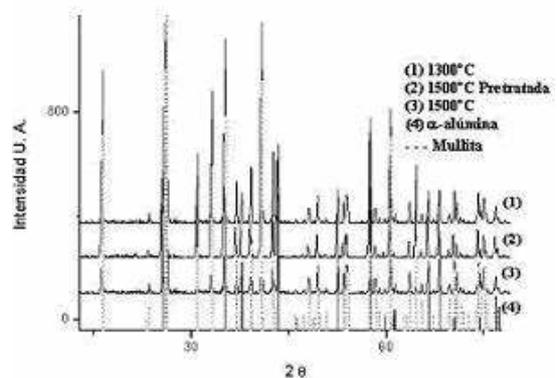
## 2.4 Caracterización

Se realizó análisis por difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes en las muestras, análisis químico (fluorescencia de rayos X) para comprobar la estequiometría del sistema y análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) (JEOL JSM-5910LV) con el fin de observar la morfología de los materiales obtenidos.

Finalmente, se determinó la refractariedad del material, mediante un análisis de “cono pirométrico equivalente” (CPE).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 3 se puede observar los DRX de las muestras obtenidas y los patrones de indexación correspondientes. (Mincryst pdf 2994 y 1029)[19 2006].

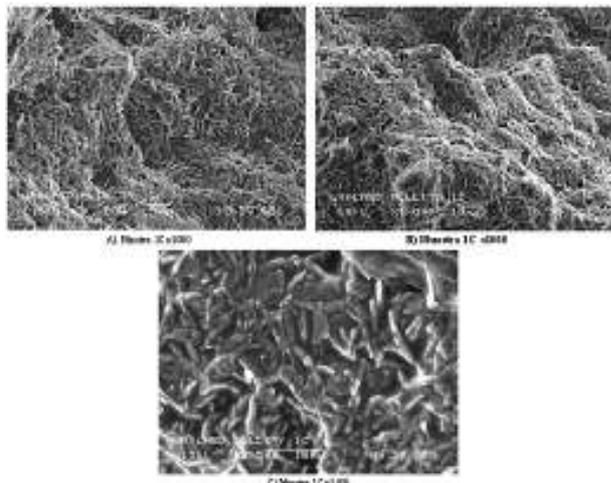


**Figura 3.** Indexación de las muestras con el patrón referencia

**Figure 3.** Indexation of the samples with the reference patron

Los difractogramas muestran la presencia de dos fases cristalinas bien cristalizadas. Se presentan los picos característicos de la Mullita de composición alúmina-silice 3:2, con buen grado de cristalización, tanto para las muestras tratadas a 1300°C como para las tratadas a 1500°C. También se puede notar la presencia en las muestras de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La figura 4 muestra las fotomicrografías procedentes del microscopio electrónico de barrido, donde se observan los cristales de forma acicular (similares a los relacionados en la literatura para la mullita) junto con cristales en forma de placas hexagonales correspondientes a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además, se observa que a 1500°C se presenta una excelente mullitización y una fluencia de material (formación de cuellos) que muestra posiblemente un cierto grado de sinterización.



**Figura 4.** Fotomicrografías SEM de las muestras de Mullita obtenidas

**Figure 4.** SEM photomicrographics of the obtained samples

La tabla 2 muestra los resultados del análisis químico, en el cual se puede observar que para la muestra tratada a 1300°C la relación estequiométrica alúmina-sílice 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 cantidades apreciables de Na<sub>2</sub>O, MgO y CaO. Estos compuestos están asociados a las materias primas como impurezas

**Tabla 2.** Resultados de los análisis químicos  
**Table 2.** Chemical analysis results

	<b>Muestra 1300°C +10h</b>	<b>Muestra 1500°C +4h</b>
Na <sub>2</sub> O	1.35 %	0.95 %
MgO	0.34 %	0.35 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73.68 %	75.08 %
SiO <sub>2</sub>	23.90 %	22.84 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00 %	0.00 %
K <sub>2</sub> O	0.16 %	0.19 %
CaO	0.41 %	0.40 %
TiO <sub>2</sub>	0.11 %	0.10 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05 %	0.09 %

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 en un tiempo de procesamiento muy corto y a menor temperatura con relación a lo referido en la literatura técnica sobre el tema (1700°C por 96 horas [9] vs 1500 °C por 4 horas); ello probablemente se debe al tipo de materias primas utilizadas (alta área superficial) y al procedimiento llevado a cabo, en el cual se obtuvo una mezcla de gran homogeneidad (mezcla íntima); además, la modificación con el dispersante puede haber contribuido a la velocidad del proceso, ya que ayudó en la polimerización de la sílice coloidal y a que no se produjeran segregaciones.

Además de reducir considerablemente los tiempos y temperaturas de procesamiento, el material obtenido probó ser de alta refractariedad, según el ensayo de CPE.

Se ha encontrado una diferencia grande en el material final cuando se realiza el procedimiento con un secado previo al tratamiento térmico y cuando se realiza sin dicho secado. El grado de sinterización es mucho mayor cuando no existe secado previo al tratamiento térmico y, por el contrario, cuando se parte de material seco, el producto final es un polvo muy fino de baja cohesión.

Aunque numerosas investigaciones han tenido como objetivo este aluminosilicato, existen cada día nuevos horizontes por explorar en cuanto a nuevos métodos de obtención y nuevas materias primas; ello da importancia y relevancia al presente trabajo, y nos impulsa a continuar con las investigaciones en este campo.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó gracias a la financiación parcial de la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad Nacional de Colombia y a la fundación para la investigación del Banco de la Republica.

## REFERENCIAS

- [1] JOVANI, M., J.J. ALONSO y 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, 85-92., 1979.
- [2] AKSAY, I.A., D.M. DABBS y M. SARIKAYA, Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications, J. Am. Ceram. Soc.,74, 2343-2358 1991
- [3] SALES, M. y J. ALARCÓN, Evolucion estructural de geles de mullita, Bol. Soc. Esp. Cerám. V.,33, 273-278 1994.
- [4] SOMIYA, S. y Y. HIRATA, Mullite powder technology and applications in Japan, Ceramic Bulletin,70, 1624-1632, 1991
- [5] TCHEICHVILI, L. Y M. BUTSCHKOWSKYi, Un aporte al problema de la Mullita, Bol. Soc. Esp. Cerám. V. ,14, 9-22 1975.
- [6] SCHNEIDER, H., K. OKADA Y J.A. PASK, Mullite and Mullite Ceramics.Chichester: J. Wiley. x,251p. 1994.
- [7] VILLAR, M.P., L. GAGO-DUPORT Y R. GARCIA, Comportamiento de mullitas a alta temperatura: Estudio mediante Difracción de Rayos X, Bol. Soc. Esp. Cerám. V.,43, 135-137, 2004.
- [8] JAIN, D.C., Mullite, The American Ceramic Society Bulletin, 109-110, 1998.
- [9] SKOOG, A.J. y R.E. Moore, Refractory of the past for the Future: Mullite, and Its Use as a Bonding Phase, Ceramic Bulletin,67, 1180-1184, 1988.
- [10] MAZDIYASNI, K.S. Y L.M. BROWN, Sintesis and Mechanical Propierties f Stoichiometric Aluminum Silicate (Mullite), J. Am. Ceram. Soc. 55, 1972.
- [11] SAMANTA, A.K., K.K. DHARGUPTA Y S. GHATAK, Near net shape SiC-mullite composites from a powder precursor prepared through an intermediate Al-hydroxyhydrogel, Ceramics International,27, 195-199, 2001.
- [12] ISMAIL, M.G.M.U., Z. NAKAI Y S. SOMIYA, Microstructure and Mechanical Propierties of Mullite Prepared by Sol-Gel Method, J. Am. Ceram. Soc. ,70, C7-C8 1987.
- [13] PASK, J.A., et al., Effect of Sol-Gel Mixing on Mullie Microstructure and Phase Equilibria in the -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System, J. Am. Ceram. Soc. ,70, 704-707 1987.
- [14] SEGAL, D., Chemical synthesis of advanced ceramic materials. First ed. Chemistry of Solid State Materials, ed. A.R. West and H. Baxter.London: The Press Syndicate of the University of Cambridge. 182 1989.
- [15] TUCKER, D.S., J. Scott y D.C. Esker, Production of Continuous Mullite Fiber via Sol-Gel Processing, Ceramic Bulletin,69, 1971-1974, 1990.
- [16] BASU, A.K., A. MITRA Y S. GHATAK, Synthesis of a powder in the form of hydroxyhydrogel for reaction sintering of BN-millite composite., Ceramics International,32, 213-219, 2006.
- [17] SANCHEZ CONDE, C., La Mullita y su identificacion en materials ceramicos, Bol. Soc. Esp. Ceram.,5 79-106, 1996.
- [18] MEHER, T., A.K. BASU Y S. GHATAK, Physicochemical characteristics of alumina gel in hydroxyhydrogel and normal form, Ceramics International,31, 831-838, 2005.
- [19] CRYSTALLOGRAPHIC AND CRYSTALLOCHEMICAL Database for Mineral and their Structural Analogues. Last updated: April 7, 2006