

NUEVO PROCESO PARA LA PRODUCCION DE MULLITA

Dr. Salomón Cohen Arazi **

Dr. Angel R. Rossini

Dr. Teodoro G. Krenkel **

SERIE II, Nº 212

* LEMIT y Departamento de Tecnología Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Trabajo publicado en el Boletín de la Sociedad Española de Cerámica, volumen 10, número 5.

** Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

INTRODUCCION

Todas las reacciones de mullitización se han realizado hasta el presente en etapa de alta temperatura, no habiéndose prestado mayor atención al pico exotérmico presente en análisis térmico diferencial de caolín a 980°C que algunos autores atribuyen modernamente a la formación de una fase espinela. En el trabajo de Rossini y col. (1) se ha establecido que para lograr la mullitización de una mezcla de arcilla caolinítica y alúmina hidratada es necesario un pretratamiento térmico a temperatura entre 900 y 1100°C, durante suficiente tiempo como para que se desarrolle el proceso de nucleación, seguido de una calcinación a mayor temperatura para permitir el crecimiento de los cristales.

El proceso de nucleación que se efectúa entre la sílice liberada en la mullitización del caolín y el Al_2O_3 proveniente de la alúmina hidratada agregada, reaccionan en la superficie de las partículas formando mullita. Siendo la cinética de los procesos de fases condensadas gobernada por la velocidad a la cuál el material alcanza el sitio de reacción, y dado que esta velocidad disminuye a medida que aumenta el espesor de la capa de producto formado, el proceso de difusión se hará progresivamente más lento. Por ello se consideró que la mejor forma de acelerar el proceso de mullitización, a la temperatura de nucleación, era que los reactivos presentaran continuamente nuevas superficies de reacción. En consecuencia se decidió utilizar para la etapa de formación de núcleos de mullita, un molino a bolas que trabajara entre los límites de temperatura de nucleación de mullita. Desarrollando esa idea se diseñó un molino a bolas calentado eléctricamente, que permitió la mullitización total de las mezclas de caolín con la alúmina agregada.

Es conocido que los artículos de mullita se fabrican, generalmente partiendo de mullita sintética obtenida a temperaturas superiores a 1700°C o electrofundida, la cuál debe ser molida convenientemente, con un ligante adicionado, moldeada y calcinada nuevamente a temperaturas superiores a 1600°C, para su sinterizado.

La importancia del nuevo proceso que presentamos para la fabricación de mullita, reside en que obtenido el polvo ya nucleado a temperaturas inferiores a 1100°C y que denominamos premullita, se pueden moldear por técnicas adecuadas los artículos deseados, sin agregados de arcilla, mineralizadores o ligantes inorgánicos. Las piezas así obtenidas, calcinadas a temperaturas de 1500 a 1650°C dan productos de mullita pura de baja porosidad y alta densidad.

MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS

Se emplearon como elementos de reacción una arcilla procedente de La Rioja (R. Argentina), muy rica en caolín, y un hidróxido de aluminio Bayer.

El análisis químico de la arcilla es el siguiente:

	%
SiO ₂	44,3
Al ₂ O ₃	37,3
Fe ₂ O ₃	1,2
TiO ₂	1,2
CaO.....	0,0
MgO.....	0,8
Na ₂ O.....	0,16
K ₂ O.....	0,52
Pérdida por calcinación(1000°C)	14,5

El hidróxido de aluminio Bayer contiene:

	%
Al ₂ O ₃	64,5
H ₂ O.....	35,5

En la fig. 1, diagramas 1 y 2, se observan respectivamente los difractogramas de la arcilla y del hidróxido de aluminio.

Los diagramas de rayos X se obtuvieron mediante un equipo Philips PW 1100, con cátodo de cobre, radiación K_α y filtro de níquel.

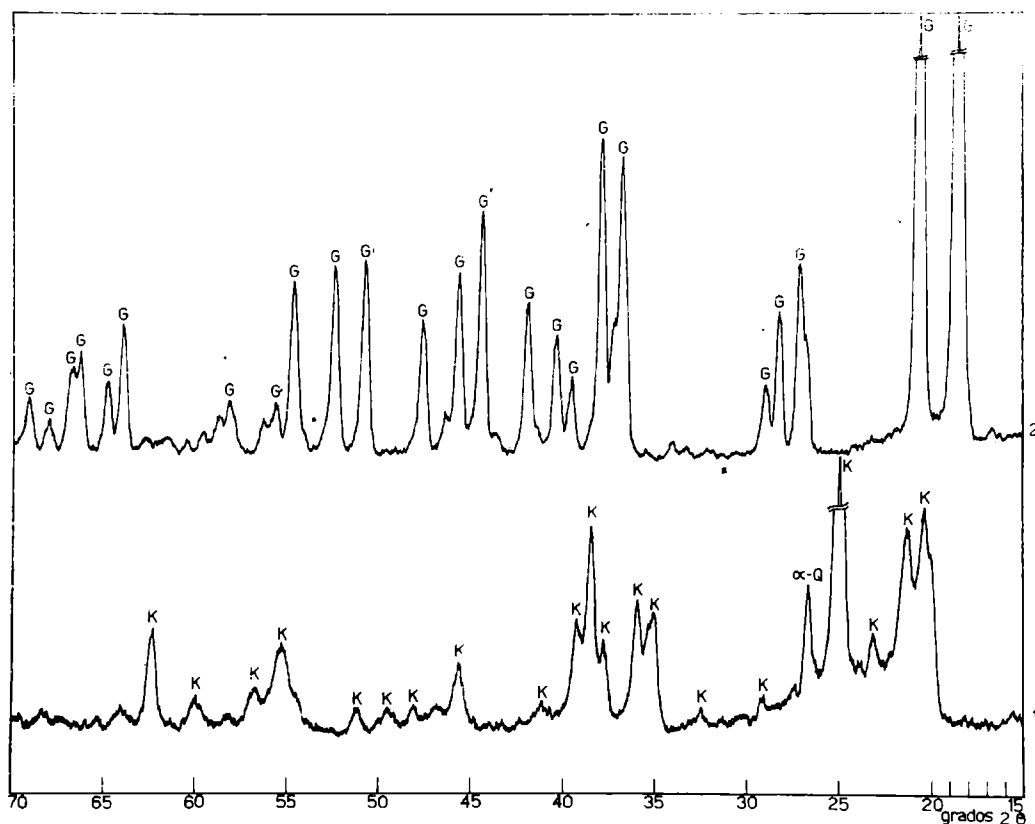


Fig. 1

La dilatometría se realizó en un dilatómetro Steger Tonindustrie, automático, con programador y registrador electrónico, cuyo horno alcanza temperaturas de 1500°C , a una velocidad de calentamiento de $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, bajo una carga de ensayo de $40\text{ g}/\text{cm}^2$.

Las calcinaciones a temperaturas superiores a 1500°C se realizaron en una mufla eléctrica calentada por elementos de Super Kanthal.

Para la elaboración de la premullita se diseñó y construyó un molino a bolas calentado eléctricamente. La fig. 2 muestra el molino a bolas con su resistencia de Kanthal A-1 colocada, y recubierta con una capa de caolín y la carcasa con su correspondiente aislante térmico para el alojamiento del molino, cuyas medidas internas son 12 cm de diámetro por 14 cm de altura. Se emplearon bolas de Al_2O_3 .

La fig. 3 muestra el equipo armado en condiciones de trabajo. El contacto eléctrico móvil consiste en dos discos de

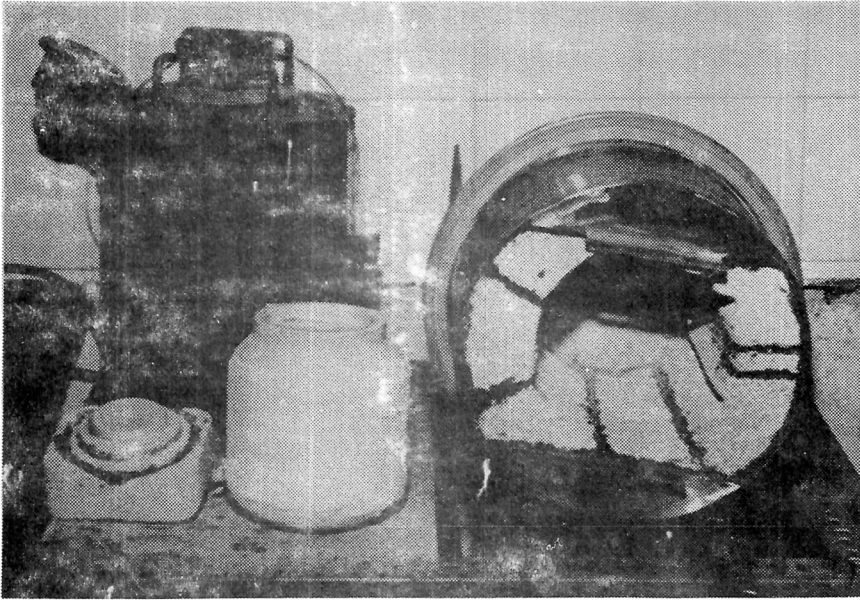


Fig. 2

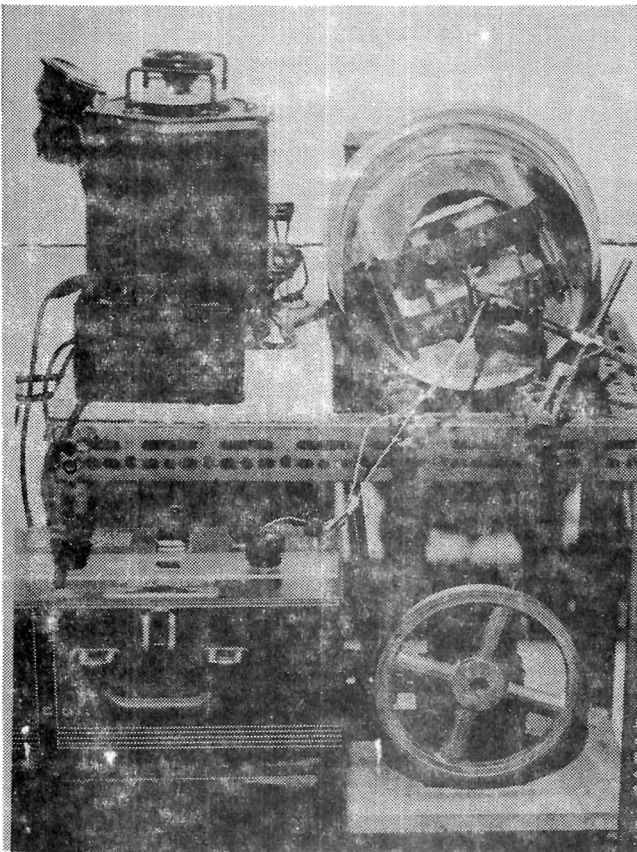


Fig. 3

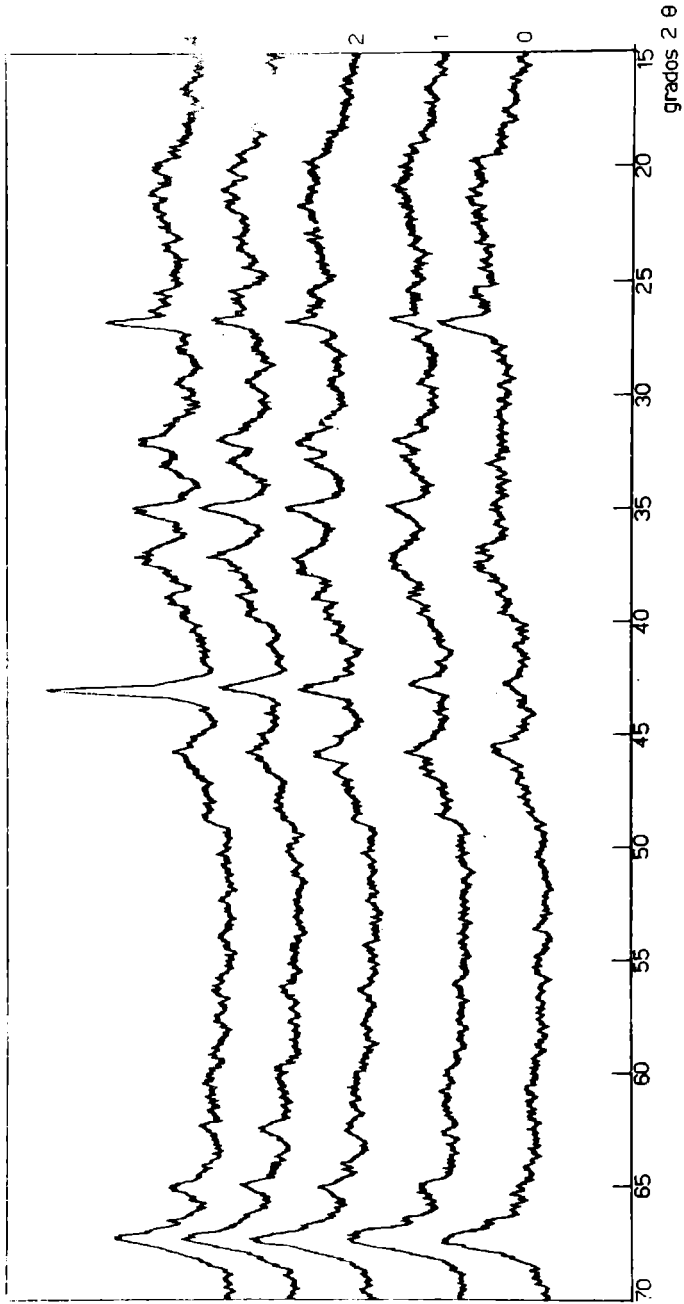


Fig. 4

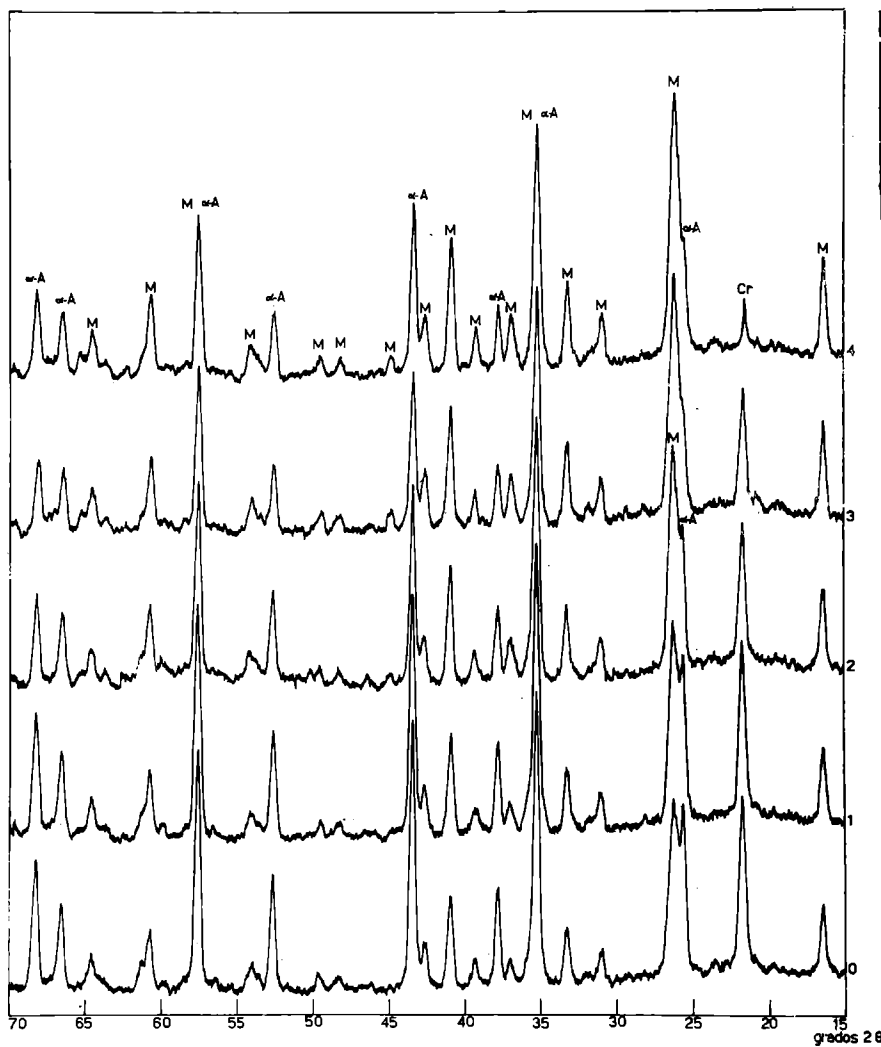


Fig. 5

hierro parcialmente sumergidos en dos cubetas conteniendo mercurio, que están conectadas a la fuente de tensión variable para permitir regular la temperatura, que se controla con un termopar de Pt/Rh 10 %-Pt, en el interior del molino.

PARTE EXPERIMENTAL

La arcilla caolinítica utilizada y el hidróxido de aluminio de granulometría menor que $74 \mu\text{m}$, se mezclaron íntimamente en las proporciones adecuadas para obtener una mez-

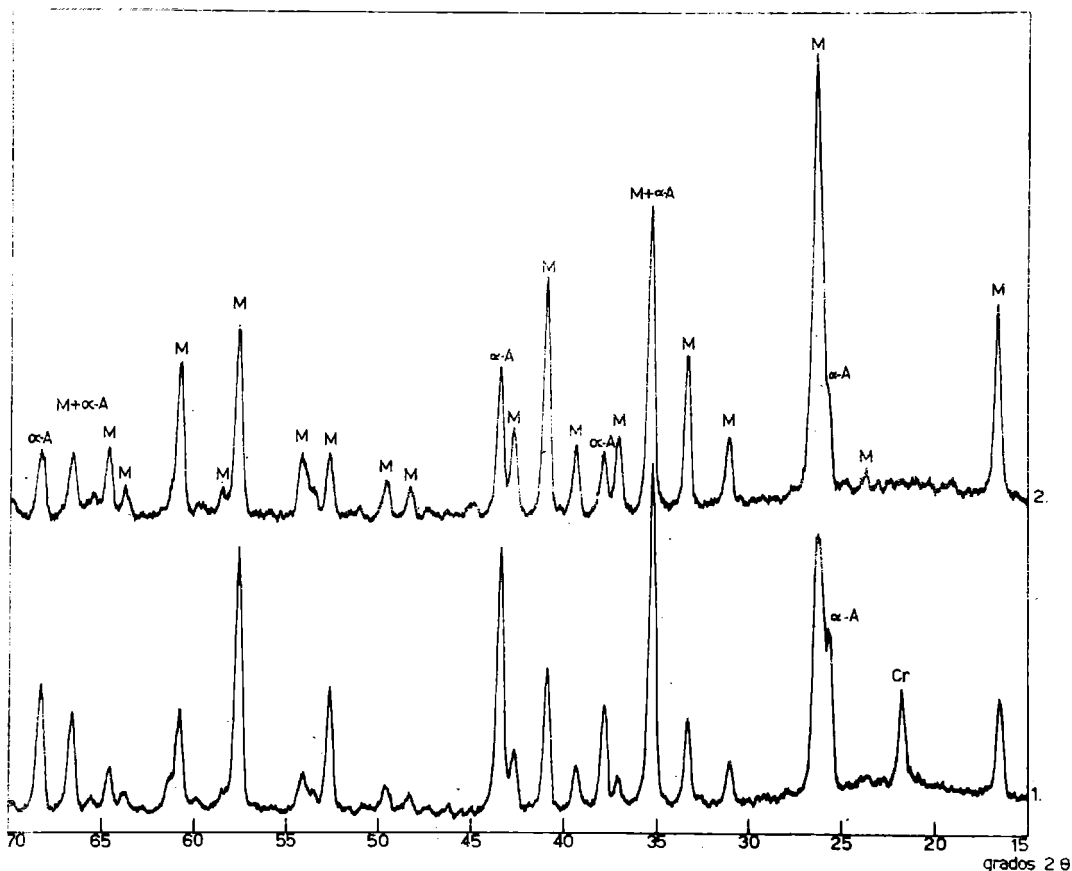


Fig. 6

la con 72 % de alúmina y 28 % de SiO_2 . Colocada la muestra en el molino se calentó a $980\text{--}1000^\circ\text{C}$ durante 2 horas, extrayéndose muestras al alcanzar la temperatura de 980°C y cada 30 minutos mientras se efectuó la molienda a dicha temperatura. Al final de la molienda se obtuvo un tamaño medio de partícula de $10\ \mu\text{m}$.

Las muestras obtenidas fueron analizadas por difracción de rayos X, mostrándose los resultados en la fig. 4 y tabla I.

Las muestras obtenidas cada 30 minutos, durante la molienda en caliente, fueron calcinadas durante 2 horas a 1400°C , para observar el desarrollo cristalino, los diagramas se muestran en la fig. 5 y tabla II.

En todas las calcinaciones, la velocidad de calentamiento, hasta alcanzar la temperatura de ensayo, fué de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

TABLA I
INFLUENCIA DEL TIEMPO DE MOLIENDA A 980° C

Difractogramas de la figura 4	Tiempo de molienda a 980° C (min.)	PICOS PRINCIPALES OBSERVADOS EN LOS DIAGRAMAS DE DIFRACCION DE RAYOS X		
		2θ = 35,30	2θ = 42,7	2θ = 67,05
0	0	—	Incipiente	Desarrollado
1	30	Desarrollado	Desarrollado	Desarrollado
2	60	Incrementado	Incrementado	Mejor cristalizado
3	90	Ligero incremento	Incrementado	Mejor cristalizado
4	120	Inalterado	Bien desarrollado	Inalterado

TABLA II
MUESTRAS CALCINADAS A 1.400° C DURANTE DOS HORAS

Difractogramas de la figura 5	Tiempo de molienda (min.)	COMPUESTOS OBSERVADOS POR DIFRACCION DE RAYOS X		
		Mullita	α-alúmina	Cristobalita
0	0	Desarrollado	Bien desarrollado	Bien desarrollado
1	30	Incrementado	Disminuye	Disminuye
2	60	Incrementado	Disminuye	Disminuye
3	90	Incrementado	Disminuye	Disminuye
4	120	Bien desarrollado	Poco desarrollado	Muy poco desarrollado

TABLA III
INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CALENTAMIENTO A 1.500° C, SOBRE LA "PREMULLITA"

Difractogramas de la figura 6	Tiempo de calcinación (min.)	COMPUESTOS OBSERVADOS POR DIFRACCION DE RAYOS X		
		Mullita	α-alúmina	Cristobalita
1	0	Desarrollado	Poco desarrollado	Muy poco desarrollado
2	120	Muy bien desarrollado	Muy poco desarrollado	—

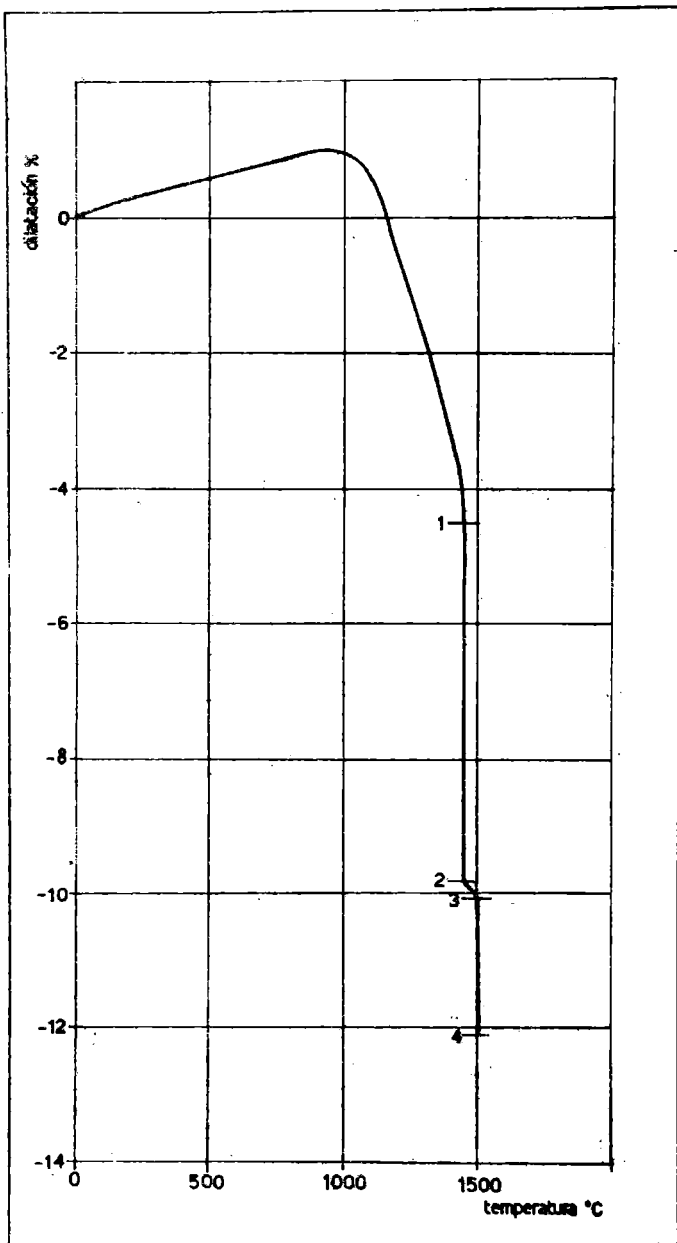


Fig. 7

La muestra nº 4, con 2 horas de molienda a 980°C, es decir la denominada "premullita", se calentó posteriormente hasta 1500°C, y durante 2 horas a 1500°C, para observar la influencia del tiempo en el desarrollo cristalino.

Los resultados obtenidos por difracción con rayos X se muestran en la fig. 6, tabla III.

Con la premullita obtenida se realizaron ensayos de dilatometría para obtener las contracciones del material durante la calcinación. En la fig. 7 se observa el dilatograma, correspondiendo el punto 1 al momento en que se alcanza la temperatura de 1450°C, manteniéndose constante a 1450°C durante 5 horas, entre los puntos 1 y 2, observándose al cabo de dicho tiempo una contracción total del 10 %; entre los puntos 2 y 3 se elevó la temperatura hasta 1500°C, manteniéndola durante 5 horas. La contracción total obtenida fué del 12 % aproximadamente, no observándose deformaciones ni fisuras en la probeta, después del ensayo. La fig. 8 muestra el difratograma de la probeta ensayada

Por prensado de premullita a 500 kg/cm², se prepararon probetas cilíndricas de 50 mm de diámetro por 50 mm de altura, que se calcinaron a 1650°C, durante 5 horas. Las muestras de mullita así obtenidas sufrieron una contracción del 15 %, presentando una porosidad de 1,5 %, una densidad de 2,93 g/cm³ y una deformación del 1 % a 1800°C cuando se realizó el ensayo de refractariedad bajo una carga de 2 kg/cm², según norma DIN 1064.

DISCUSION DE RESULTADOS

El análisis de los resultados señala que el material que denominamos premullita no estaba totalmente nucleado, como lo muestran los gráficos 5 y 6, lo que indica que es necesario una mayor eficiencia en la molienda con calentamiento, ya que los restos de alúmina y cristobalita terminan de reaccionar durante el calentamiento a alta temperatura. Esta mayor eficiencia se logrará utilizando bolas de mayor densidad, como por ejemplo de ZrO₂, y prolongando el tiempo de molienda.

Los ensayos dilatómétricos realizados sobre la premulli-

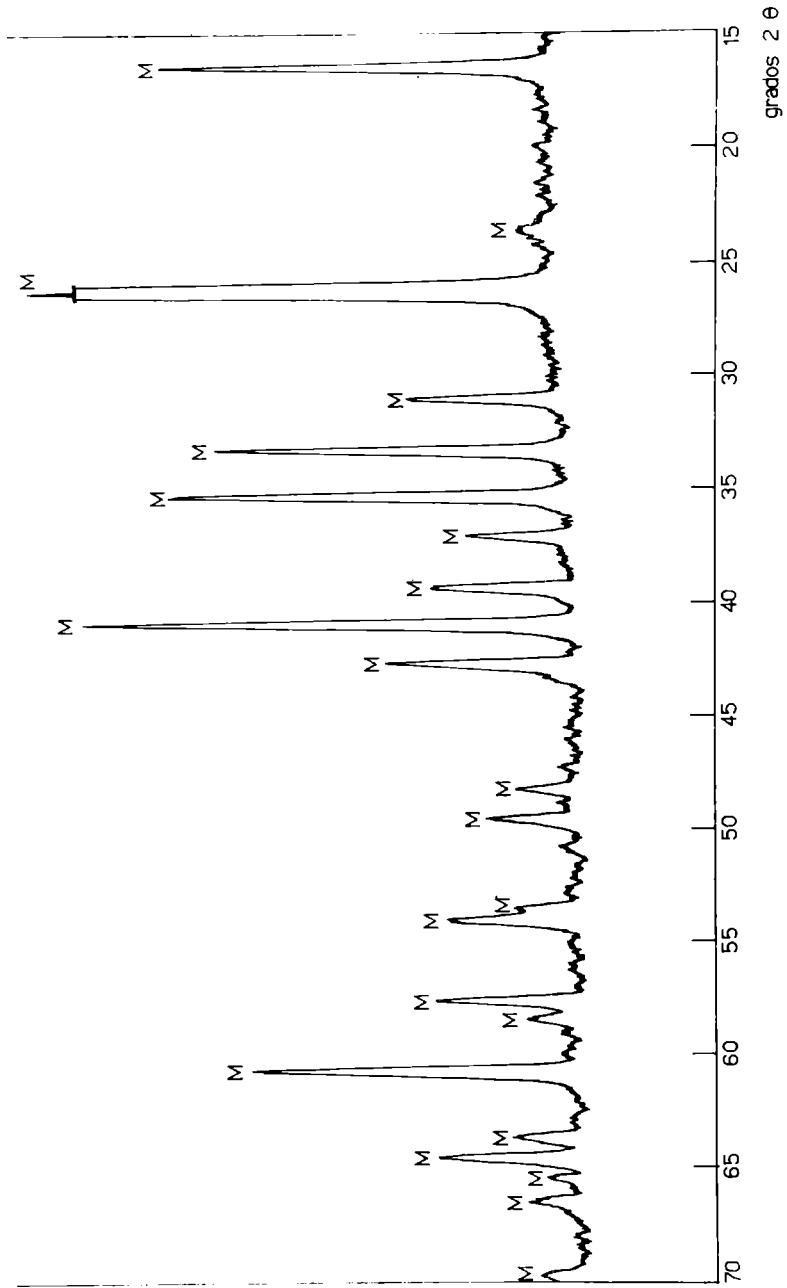


Fig. 8

ta, la observación del difractograma de la fig. 8 y los resultados de las muestras calcinadas a 1650°C muestran la transformación completa en mullita mediante una sólo calcinación entre 1500 y 1650°C, según la textura que se desea obtener, siendo estas temperaturas inferiores a las normales para la obtención de refractarios de mullita pura.

CONCLUSIONES

Este nuevo proceso permite obtener un polvo nucleado a temperatura entre 900 y 1000°C, que se denomina premullita, el que convenientemente moldeado permite obtener piezas de mullita pura, de baja porosidad y alta densidad, con una única calcinación entre 1500 y 1650°C.

BIBLIOGRAFIA

1. Rossini, A. R., S. Cohen Arazi y T. G. Krenkel. Mullitización de mezclas de arcilla caolinítica e hidróxido de aluminio. Bol. Soc. Esp. Cerám., 9, (5), 579-591, 1970.