

Efecto de la activación mecánica sobre la descomposición térmica de la cianita

Effect of mechanical activation on the thermal decomposition of kyanite

F.R. Barrientos-Hernández ^a, I.A. Lira-Hernández ^b, M. Pérez-Labra ^a, M. Reyes-Pérez ^a
R. Martínez-López ^a, J.C. Juárez-Tapia ^a

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^b Área Académica de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

Resumen

En este trabajo se comprobó que la activación mecánica activa sitios de nucleación en donde comienza a formarse la mullita, disminuyendo la temperatura de descomposición de la cianita. Para ello, se estudió el efecto de la activación mecánica de polvos de cianita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) sobre la transformación térmica en mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) y sílice libre (SiO_2 , en forma de cristobalita). Los polvos de cianita se molieron por 6 h y se caracterizaron mediante difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Los polvos se compactaron uniaxialmente en frío en probetas cilíndricas (compactos) y sinterizaron en un rango de temperaturas de 1150-1500°C. Estos compactos se caracterizaron por DRX, MEB, análisis termodilatométrico (TD) y análisis térmico diferencial (ATD). La microestructura resultante consistió de granos equiaxiales de mullita inmersos en una fase vítrea. Se observó que la cianita molida comienza a transformarse en mullita más sílice a 1150°C. A partir de 1300 °C solo se observan los picos de mullita y cristobalita.

Palabras Clave:

Cianita, Mullita, Cristobalita, Sílice.

Abstract

In this work it was found that mechanical activation activates nucleation sites where mullite begins to form, decreasing the decomposition temperature of kyanite. For this, the effect of the mechanical activation of kyanite powders ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) on the thermal transformation into mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) and free silica (SiO_2 , in form of cristobalite) was studied. The kyanite powders were ground for 6 h and characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The powders were cold uniaxially compacted in cylindrical samples (compacts) and sintered in a temperature range of 1150-1500 °C. These compacts were characterized by XRD, SEM, thermodilatometry analysis (TD) and differential thermal analysis (DTA). The resulting microstructure consists of equiaxial mullite grains immersed in a glassy phase. It was observed that kyanite milled begins to transform into mullite plus silica at 1150°C. From 1300 °C only the mullite peaks and cristobalite are observed.

Keywords:

Kyanite, Mullite, Cristobalite, Silica.

1. Introducción

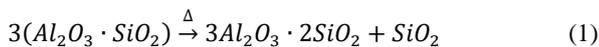
La definición más ampliamente aceptada de un material cerámico está dada por Kingery (Kingery *et al.*, 1976), quien define a un cerámico como un sólido inorgánico no metálico, por ejemplo, aluminio y oxígeno (Al_2O_3) y silicio y nitrógeno (Si_3N_4). Dentro de estos materiales, los cerámicos tradicionales son aquellos basados en silicatos y aluminosilicatos, tales como productos de arcillas, cemento y vidrio (Carter *et al.*, 2007). Un grupo importante de cerámicos tradicionales son los materiales refractarios, estos materiales se caracterizan por tener un alto punto de fusión, de hecho, refractario significa materiales que son difíciles de fundir (Surendranathan, 2015). La clasificación de estos materiales es importante debido a que deben de ser estables según el medio ambiente en que se encuentren, considerando

varios factores tales como la materia prima usada, tipo de combustible y condiciones de operación. Derivado de esto, los materiales refractarios se obtienen a partir de materiales óxidos con alto punto de fusión, tales como SiO_2 , Al_2O_3 y MgO . Los refractarios pueden clasificarse de acuerdo a su composición química en refractarios ácidos basados en SiO_2 , sillimanita y andalusita; básicos basados en MgO , magnesita, dolomita y cromo-magnesio. Refractarios neutrales los cuales incluyen cromita y forsterita. Refractarios especiales tal como ZrO_2 y BeO (Gilchrist, 1977). Dentro de estos materiales cerámicos, la mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) es el único compuesto en el sistema SiO_2 - Al_2O_3 estable a condiciones atmosféricas. Se caracteriza por tener un alto punto de fusión (1828°C), resistencia mecánica a altas temperaturas (400 MPa a 1200°C), estabilidad tanto química como térmica, alta resistencia a la termofluencia, bajo coeficiente

*Autor para la correspondencia: profe_3193@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: profe_3193@uaeh.edu.mx (Francisco Raúl Barrientos-Hernández), ilira@uaeh.edu.mx (Iván Alonso Lira-Hernández), miguelabra@hotmail.com (Miguel Pérez-Labra), mreyes@uaeh.edu.mx (Martín Reyes-Pérez), ma230361@uaeh.edu.mx (Ricardo Martínez-López), jcuarez@uaeh.edu.mx (Julio Cesar Juárez-Tapia)

de expansión térmica ($4.5 - 5.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) y buenas propiedades dieléctricas. Debido a estas características, la mullita es un candidato para la fabricación de materiales estructurales modernos para aplicaciones a alta temperatura (Anggono, 2005). La mullita es una especie mineral la cual tiene una ocurrencia muy rara en la naturaleza. Este mineral toma su nombre de la isla de Mull (Escocia); donde su formación se debió a la actividad volcánica local en donde los depósitos de arcilla calentados al contacto con la lava formaron la fase mullita a alta temperatura (Schneider *et al.*, 2005). En el presente trabajo se obtuvo la fase mullita y SiO_2 en forma de cristobalita a través de la transformación térmica de polvos de cianita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), realizando un comparativo a seis horas para cianita sin moler. La reacción de descomposición puede expresarse de la manera siguiente: (Claussen *et al.*, 1994) (Wu *et al.*, 1993) (Holtz *et al.*, 1994).



La reacción de descomposición antes mencionada se lleva a cabo en dos etapas. La primera etapa, a temperaturas inferiores de $1320 \text{ }^\circ\text{C}$ corresponde al inicio de la transformación de la cianita en mullita y sílice. La reacción comienza en los límites del grano y en los planos de clivaje de la cianita produciendo agregados fibrosos de mullita. La segunda etapa se lleva a cabo a temperaturas entre 1320 y $1420 \text{ }^\circ\text{C}$ está asociada con el progreso de la reacción que conduce a la transformación total a $1420 \text{ }^\circ\text{C}$ (Sainz *et al.*, 1997).

2. Desarrollo Experimental

Para la preparación de las muestras se utilizó mineral de cianita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) de Kyanite Mining Corporation ubicada en Dillwyn, Virginia, Estados Unidos, con un tamaño de partícula promedio de $400 \text{ } \mu\text{m}$. Las fases presentes y morfología se identificaron utilizando las técnicas de difracción de rayos-X (DRX) en un difractómetro Siemens D-5000 con radiación $\text{K}\alpha$ de Cu y colimador de 1 mm de apertura, el intervalo de barrido en 2θ fue de 10 a 70° ; con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$ e incrementos de 0.03° , y microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio JEOL 6300 con un voltaje de aceleración de 15 kV . El tamaño de partícula se determinó en un equipo analizador de tamaño de partícula centrífugo marca Shimadzu modelo SACP4, el cual se basa en la ley de sedimentación de Stokes, para llevar a cabo esta medición, se agregaron 0.5 g de polvo en una solución de agua destilada con hexametáfosfato de sodio al 2% como dispersante, manteniéndose en agitación durante 24 horas para eliminar los aglomerados; el analizador se ajustó a 240 revoluciones por minuto. El área superficial específica del polvo de cianita se determinó por el método de adsorción de nitrógeno (BET) utilizando un equipo Micromeritics (TPD/TPR 2900); con un flujo de $15 \text{ mL}/\text{min}$ de una mezcla de 30% de N_2 y 70% de He como gas de arrastre. Las muestras se desgasificaron a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ al vacío durante 2 h antes de la medición. El área se obtuvo del modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) usando 0.162 nm^2 como el área ocupada por una molécula de nitrógeno. Los polvos de cianita se molieron en húmedo con 100 mL de agua durante 6 h en un molino atricionador vertical Szegvari marca Union Process, con un contenedor cilíndrico de acero inoxidable de 3.785 L de capacidad, en atmósfera de aire, como medio de molienda se usaron bolas de acero de 5 mm de diámetro con una relación polvo:bolas de $1:20$. Posteriormente, se compactaron pastillas cilíndricas de aproximadamente 1 cm de diámetro por 0.3 cm de alto, las cuales se caracterizaron térmicamente en un calorímetro marca Setaram, modelo Setsys Evolution, se trabajó con una atmósfera de gas Argón (Ar), con una velocidad de calentamiento

de $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta los $950 \text{ }^\circ\text{C}$, posteriormente $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a la temperatura de sinterización en el rango de 1150 - $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, se usaron crisoles de platino con una cantidad de polvo de aproximadamente 20 mg , se manejaron temperaturas del ambiente hasta $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, con recirculación de agua para enfriar el horno de grafito.

3. Resultados y discusión.

3.1 Difracción de rayos-X

En la Figura 1 se muestra el patrón de difracción de rayos-x del mineral de cianita sin moler y sin sinterizar, observándose los picos correspondientes a la cianita de acuerdo a la carta JCPDS 11-0046. Los patrones de DRX de la cianita sin moler y sinterizadas en un rango desde 1150 hasta $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ se presentan en la Figura 2; observándose en la muestra sinterizada a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ los picos correspondientes de la cianita, se muestra el inicio de la cristalización de mullita (JCPDS 15-0776) con un pequeño pico en aproximadamente $2\theta=16.5^\circ$, el pico de SiO_2 en forma de cristobalita (JCPDS 39-1425) (Sahraoui *et al.*, 2016) (Zhang *et al.*, 2017) comienza a presentarse a partir de los $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ y continúa creciendo hasta los $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

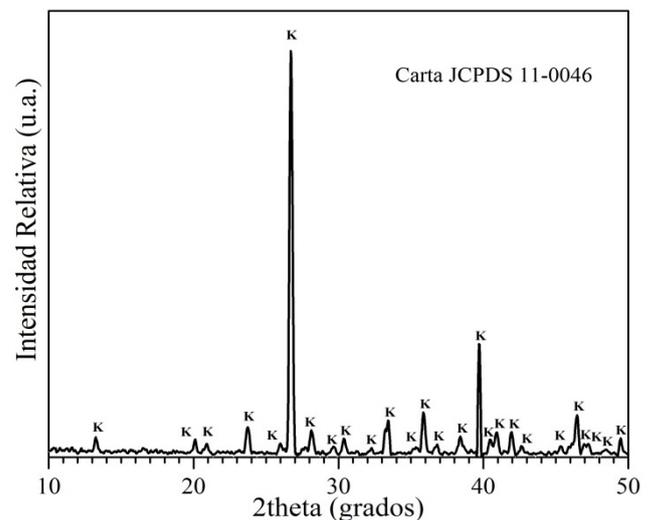


Figura 1. Difractograma del mineral de cianita sin moler y sin sinterizar, k: cianita.

Conforme se aumenta la temperatura de sinterización, la reacción de descomposición inicia aceleradamente; los picos de cianita ya no se observan al calentar a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, por lo que la reacción de descomposición ha terminado, estos resultados son acordes a lo encontrado por Sainz y colaboradores (Sainz *et al.*, 1997), quienes estudiaron la evolución microestructural de la mullita durante la transformación térmica de la cianita en un rango de temperaturas de 1200 - $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, encontrando que la transformación térmica de cianita a mullita ocurre en el intervalo de temperatura de 1350 - $1400 \text{ }^\circ\text{C}$.

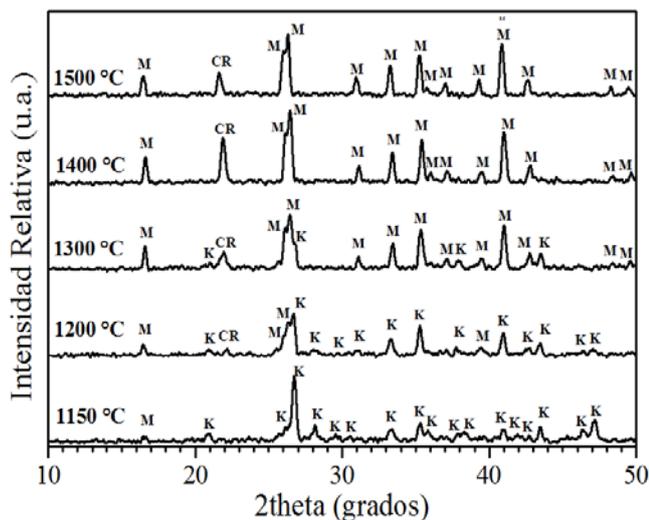


Figura 2. Difractogramas de cianita sin moler, sinterizada, k: cianita, M: mullita, CR: cristobalita.

El comportamiento de la descomposición de la cianita molida durante 6 h se observa en la Figura 3; a diferencia de la cianita sin moler, la descomposición comienza desde los 1150 °C y termina casi completamente desde los 1200 °C, es decir, con la activación mecánica se ha disminuido la temperatura de terminación de la descomposición en 200 °C de acuerdo con lo reportado por Sainz (Sainz *et al.*, 1997). Se ha demostrado (Schneider *et al.*, 2008) que la descomposición de la cianita inicia en sitios superficiales; desde esta perspectiva, la disminución del tamaño de partícula activa la descomposición térmica de la cianita ya que se tiene un incremento del área superficial específica (cianita sin moler y molida durante 6 h, de 5.0 a 32.1 m²•g⁻¹ respectivamente) Tabla 1, y la cantidad de microgrietas. De esta forma, aumenta la concentración de sitios de nucleación donde puede iniciar la descomposición.

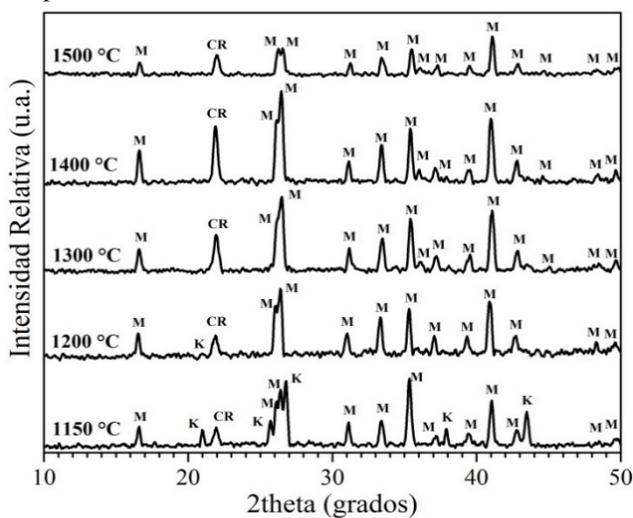


Figura 3. Difractogramas de cianita molida, k: cianita, M: mullita, CR: cristobalita.

3.2 Análisis térmico

Los resultados obtenidos en las pruebas de análisis term dilatométrico (TD) de la cianita sin moler y molida se presentan en la Figura 4. Estos resultados se presentan a partir de 700 °C ya que a temperaturas menores no se observaron eventos térmicos importantes. La cianita sin moler presenta una gran expansión debido a la descomposición (aproximadamente 25%),

esta expansión disminuye a medida que se reduce el tamaño de partícula (de 400 micras a 0.385 micras); esto se presenta en la Tabla 1. Esta expansión es debida a la descomposición de la cianita (Ragdhi *et al.*, 2017).

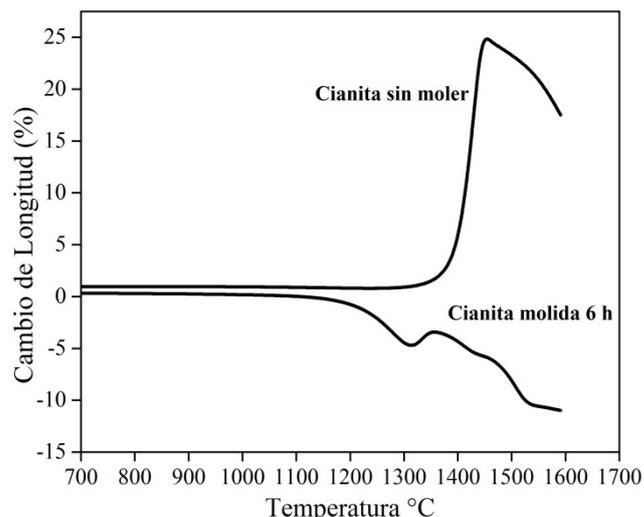


Figura 4. Curvas de análisis term dilatométrico (TD) de cianita sin moler y molida.

Tabla 1. Tamaño promedio y área superficial específica (ASE) de la cianita molida.

Tiempo de Molienda (h)	Tamaño promedio de la cianita (µm)	Área superficial específica de la cianita (m ² •g ⁻¹)
0	400	5.0
6	0.385	32.1

La Figura 5 nos muestra en detalle la curva de análisis term dilatométrico de la cianita sin moler, las temperaturas presentadas corresponden a las etapas definidas por Sainz (Sainz *et al.*, 1997). A los 1320 °C comienza la descomposición, terminando a 1460 °C iniciando una contracción atribuida a la formación de una fase líquida debido a la presencia de impurezas menores.

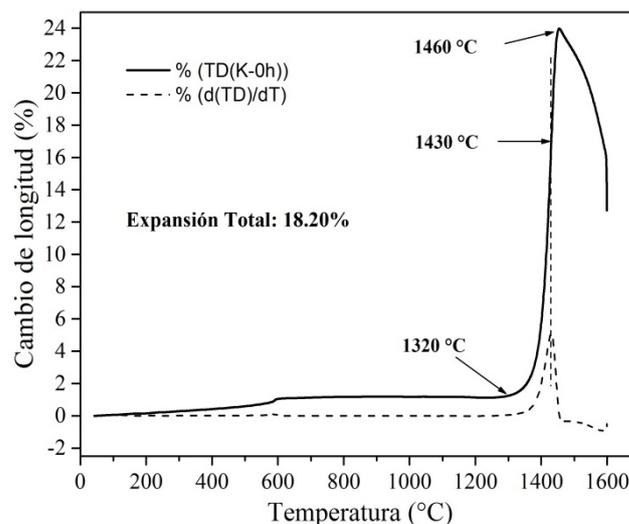


Figura 5. Curvas de análisis term dilatométrico (TD) y su derivada de la cianita sin moler.

La Figura 6 nos muestra los principales eventos termodilatométricos que presenta la cianita molida durante 6 horas, la principal diferencia con la cianita sin moler (Figura 5) es el abatimiento de las temperaturas de inicio y fin de la descomposición en 170 y 120 °C respectivamente.

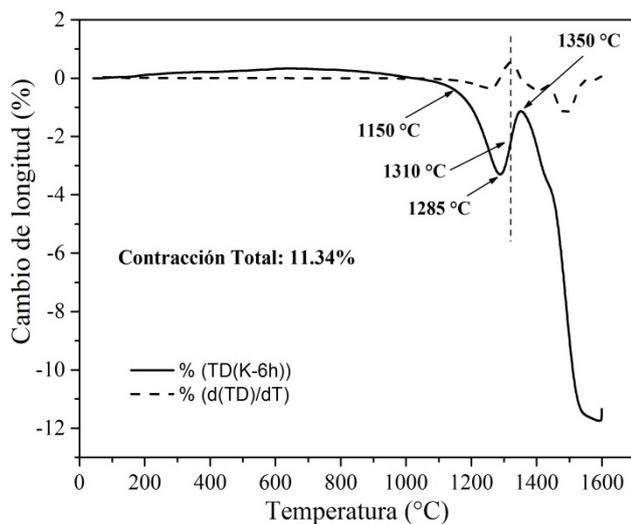


Figura 6. Curvas de análisis termodilatométrico (TD) y su derivada de la cianita molida.

Tomando en consideración todo lo anterior, es posible que la descomposición de la cianita inicie antes de que empiece la expansión en la curva de TD (Figura 7), pero que en esta no se puede detectar porque durante el calentamiento hay una competencia entre la expansión relacionada con la descomposición y la contracción de baja temperatura observada en esta muestra. La descomposición de la cianita sólo empezaría a ser visible cuando, durante esa competición, la magnitud de la expansión por descomposición de la cianita dominara sobre la magnitud de la contracción de baja temperatura (Barrientos 2006). Al analizar las curvas de TD y ATD, se puede observar que hay una correlación entre los diferentes eventos térmicos que presentan los polvos de cianita mientras se van calentando. Para ilustrar mejor esto, en la Figura 7 se trazaron líneas verticales punteadas de diferentes colores para señalar las temperaturas de inicio y fin de la descomposición de la cianita, así como el evento exotérmico de 1398 °C. Como se puede observar, las temperaturas medidas no son idénticas, pero se considera que existe una correlación con las temperaturas reportadas por la curva de TD tomando en cuenta que las técnicas son diferentes, y que las muestras empleadas para el ATD son polvos, en tanto que para TD se utilizan pequeñas pastillas compactadas. La mayor discrepancia ocurre entre la medición de la temperatura de inicio de la descomposición de la cianita, que se ubica a una mayor temperatura en la curva de TD. La temperatura de inicio de la descomposición de la cianita medida por ATD es menor que por TD, pero se ubica en una región de temperaturas en las que la curva de TD indica una contracción. Relacionando los resultados anteriores con los difractogramas (Figuras 3 y 4) se observa que los eventos térmicos relacionados con el inicio y fin de la transformación térmica de la cianita, y con la reacción de formación de mullita se aproximan a las temperaturas reportadas en dichos difractogramas.

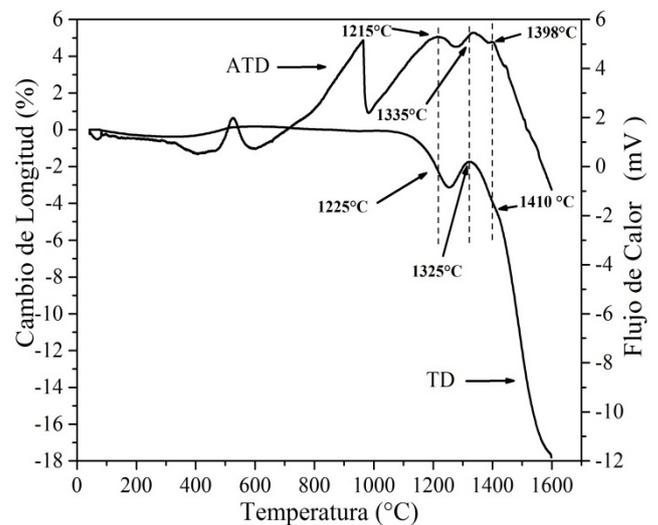


Figura 7. Curvas de análisis térmico diferencial (ATD) y análisis termodilatométrico (TD) de la cianita molida.

Cabe hacer notar que la diferencia en los resultados podría deberse a que el difractograma proviene de muestras calentadas durante una hora para cada temperatura de tratamiento, mientras que en las curvas de análisis térmico la medición se realiza en cuanto se alcanza la temperatura especificada; la sinterización de las probetas se realizó en aire, con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min hasta los 950 °C. Posteriormente, a 10 °C/min hasta llegar a la temperatura de sinterización (1150, 1200, 1300, 1400 y 1500 °C), manteniendo una meseta de 1 hora con la finalidad de cubrir el intervalo de temperaturas en las que se produce la formación de la mullita.

3.3 Morfología

Las probetas sinterizadas a 1500 °C se observaron en el MEB con la finalidad de conocer la superficie de fractura, morfología y tamaño de los granos de mullita, así como la microestructura desarrollada a partir de la descomposición de la cianita. La superficie de fractura (parte expuesta en una rotura de un material) de la muestra sin moler y sinterizada a 1500 °C se observa en la Figura 8.

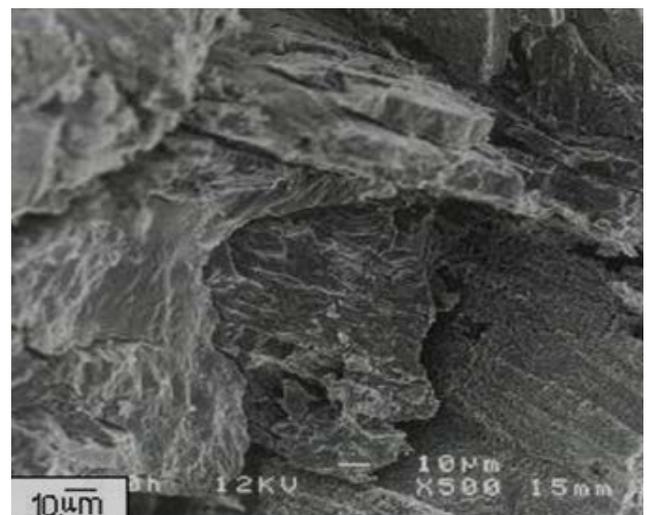


Figura 8. Superficie de fractura de la muestra de cianita sin moler sinterizada a 1500 °C.

La micrografía de la probeta presenta una superficie formada por grietas originadas por la gran expansión derivada de la

transformación de la cianita, asimismo presenta una alta porosidad (26.2 %), debido a este severo agrietamiento no fue posible preparar esta muestra mediante métodos convencionales para observar la microestructura a altos aumentos.

En la Figura 9 se muestra la microestructura para la muestra de cianita molida durante 6 h. En esta micrografía, se encontraron granos de mullita alargados de aproximadamente 2-5 micras de largo inmersos en una fase vítrea (Schneider *et al.*, 2008). Esta microestructura señala con claridad que la molienda mejora la reactividad de la cianita. Durante el calentamiento, se acelera la reacción de descomposición térmica; cuando esta especie se descompone, se forman mullita y se precipita sílice en forma de cristobalita (Guo *et al.*, 2015), tal como lo muestran los patrones de DRX (Figuras 2 y 3).



Figura 9. Micrografías de granos de mullita formados en la probeta de cianita molida y sinterizada a 1500 °C.

En las mezclas sin moler esta fase vítrea (cristobalita) no es expulsada hacia la superficie de los granos transformados, sino que queda atrapada en su interior. Por lo tanto, la reacción de mullitización es más lenta y no se puede completar. Conforme se disminuye el tamaño de partícula, se obtienen microestructuras más densas y finas, con menor porosidad abierta (tipo de porosidad donde están interconectados los poros con el exterior), y más homogéneas lo cual es promovido por la molienda.

4. Conclusiones

Se obtuvieron las fases mullita y cristobalita a través de la transformación térmica del mineral de cianita activado mecánicamente. Se demostró que la reducción del tamaño de partícula mediante molienda influye sobre la reacción de descomposición de la cianita.

Las temperaturas de reacción de descomposición para la cianita molida fueron menores con respecto a la cianita sin moler; por lo anterior, tenemos que la transformación y crecimiento de mullita es más rápido, deduciéndose que este proceso depende del tamaño de partícula y del área superficial específica, ya que la molienda de los polvos precursores activa la descomposición de la cianita al incrementar los sitios de nucleación (área superficial y grietas) donde la formación de mullita puede iniciar.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- Anggono, J., (2005). Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis. *Jurnal Teknik Mesin*. Mullite 2005; 7, 1–10.
- Barrientos Hernández, F. R., (2006). Sinterización reactiva de mezclas de cianita-aluminio para obtener mullita con bajo encogimiento de sinterización. Tesis de Maestría, Depto. de Ingeniería Metalúrgica, ESIQIE, IPN, México, 73-74.
- Carter, C. B., Grant, N. M., (2007). *Ceramic Materials Science and Engineering*. Springer, New York, N.Y.
- Claussen, N., Wu, S., Holtz, D., (1994). Reaction bonding of aluminum oxide (RBAO) composites: Processing, reaction mechanisms and properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 14(2): 97-109. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(94\)90097-3](https://doi.org/10.1016/0955-2219(94)90097-3).
- Gilchrist, J. D., (1977). *Fuel, Furnaces and Refractories*, Pergamon Press, London, England.
- Guo, H., Ye, F., Li, W., Song, X., Xie, G., (2015). Preparation and characterization of foamed microporous mullite ceramics based on kyanite. *Ceram. Int.* 41(10): 14645–14651. [10.1016/j.ceramint.2015.07.186](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.186)
- Holz, D., Wu, S., Scheppokat, S., Claussen, N., (1994). Effect of Processing Parameters on Phase and Microstructure in RBAO Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 77(10): 2509-2517. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb04636.x>
- Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlman, D. R., (1976). *Introduction to Ceramics*. John Wiley and Sons. New York, N.Y.
- Raghdhi, A., Heraiz, M., Sahnoune, F., Saheb, N., (2017). Mullite-zirconia composites prepared from halloysite reaction sintered with boehmite and zirconia. *Appl. Clay Sci.* 146: 70-80. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.037>
- Sahraoui, T., Belhouchet, H., Heraiz, M., Brihi, N., Guermat, A., (2016). The effects of mechanical activation on the sintering of mullite produced from kaolin and aluminum powder. *Ceram. Int.* 42(10): 12185–12193. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.157>
- Sainz, M. A., Serrano, F. J., Bastida, J., Caballero, A., (1997). Microstructural Evolution and Growth of Crystallite Size of Mullite During Thermal Transformation of Kyanite. *J. Eur. Ceram. Soc.* 17(11): 1277–1284. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(96\)00231-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00231-2)
- Schneider, H., Komarneni, S., (2005). *Mullite*, Wiley-VCH, Koln, Germany.
- Schneider, H., Schreuer, J., Hildmann, B., (2008). Structure and properties of mullite-A review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 28(2):329–344. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.017>
- Surendranathan, A. O., (2015). *An Introduction to Ceramics and Refractories*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Wu, S., Holz, D., Claussen, N., (1993). Mechanisms and Kinetics of Reaction Bonded Aluminum Oxide Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 76(4): 970-80. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb05321.x>
- Zhang, C., Zhang, Z., Tan, Y., Zhong, M., (2017). The effect of citric acid on the kaolin activation and mullite formation. *Ceram. Int.* 43(1): 1466–1471. [10.1016/j.ceramint.2016.10.115](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.115)