



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“FABRICACIÓN DE MULITA A PARTIR DE ALÚMINA Y
SÍLICE MEDIANTE MOLIENDA Y VARIACIÓN EN LA
COMPOSICIÓN QUÍMICA.”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

JESÚS SALVADOR DÍAZ ZAMORA

DIRIGIDO POR

Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2015.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“FABRICACIÓN DE MULITA A PARTIR DE ALÚMINA Y
SÍLICE MEDIANTE MOLIENDA Y VARIACIÓN EN LA
COMPOSICIÓN QUÍMICA.”**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

PRESENTA

JESÚS SALVADOR DÍAZ ZAMORA

DIRIGIDO POR

Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ

SINODALES

Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ _____
DIRECTOR

Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ _____
SINODAL

DR. VICTOR ARELLANO BADILLO _____
SINODAL

Dr. ALEJANDRO MANZANO RAMÍREZ _____
SINODAL

ÍNDICE GENERAL.

Contenido.	Página
ÍNDICE GENERAL.	iii
ÍNDICE DE CUADROS.	v
ÍNDICE DE FIGURAS.	vi
AGRADECIMIENTOS.	viii
RESUMEN.	ix
1. ANTECEDENTES	10
1.1. GENERALIDADES DE LA MULITA.	11
1.2. OBTENCIÓN DE LA MULITA.	12
1.3. APLICACIONES DE LA MULITA.	15
2. HIPÓTESIS.	18
3. OBJETIVOS.	19
3.1. GENERALES.	19
3.2. ESPECÍFICOS.	19
4. METODOLOGÍA.	20
4.1. MATERIALES.	20
4.1.1. REACTIVOS.	20
4.1.2. MATERIAL Y EQUIPO.	20
4.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	20
5. RESULTADOS.	24
5.1. PREPARACIÓN DE POLVOS CERÁMICOS.	24
5.1.1. GRANULOMETRÍA.	24
5.2. MOLIENDA.	27
5.3. SECADO.	30
5.4. PRENSADO EN SECO.	31
5.5. SINTERIZADO.	39
5.6. MEB.	41

5.7. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	44
5.8. PRUEBAS FÍSICAS.	46
6. DISCUSIÓN.	48
7. CONCLUSIONES.	51
8. REFERENCIAS.	52

ÍNDICE DE CUADROS.

Cuadro.	Página
1. Propiedades típicas de la mulita.	12
2. Comparación de métodos de la mulita.	14
3. Relación porcentual en peso para mezclas.	21
4. Relación porcentual en peso para mezclas (intrínseca).	21
5. Condiciones de preparación para la sílice.	24
6. Granulometría en la muestra de sílice intrínseca.	26
7. Granulometría en la muestra de sílice preparada.	26
8. Condiciones de molienda.	28
9. Condiciones de molienda.	29
10. Pastillas cerámicas preparadas.	37
11. Pastillas cerámicas preparadas.	37
12. Pastillas cerámicas preparadas.	38
13. Pastillas cerámicas preparadas.	38

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura.	Páginas
1. Esquema de las etapas típicas del procesamiento cerámico.	10
2. Diagrama de fases del sistemas Al_2O_3 - SiO_2 .	11
3. Ro-tap marca "ATM ARROW" y tamices.	25
4. Molino planetario marca "MTI CORPORATION" modelo "SFM-1".	27
5. Recipiente con mezcla de Al_2O_3 - SiO_2 (Sílice preparada).	28
6. Recipiente con mezcla de Al_2O_3 - SiO_2 (Sílice intrínseca).	29
7. Estufa de secado de concentrados marca "SHEL LAB".	30
8. Prensa marca "MEGA", modelo "KCK-50A" de 50 toneladas.	31
9. Juego de dados y vástagos para prensado en seco.	32
10. Lubricación de los vástagos.	32
11. Balanza analítica marca "OAHUS", modelo "Explorer Pro".	33
12. Deposición de la mezcla de polvos.	34
13. Juego de dados correctamente armado.	34
14. Modelo de prensado en seco correctamente armado.	35
15. Matriz flotante (Giro de 180° al dado).	36
16. Pastilla cerámica liberada.	36
17. Mufla, Marca MTI CORPORATION, Modelo KSL1700X.	39
18. Posición de las pastillas por lotes dentro de la mufla.	40
19. Pastillas cerámicas terminadas.	40
20. Pastilla quebrada, pasada por la lija número 2000.	41
21. Imágenes MEB 500X.	42
22. Imágenes MEB 10000X.	43
23. Difractograma de rayos X (DRX) del cerámico Mulita.	44
24. Difractogramas de rayos X de las muestras obtenidas.	45
25. Microdurometro Vickers Wilson Hardness Modelo 402 MVD.	46

26. Equipo Nikon Eclipse MA200 con software NIS Elements.	47
27. Gráfico de granulometría de las muestras de polvos cerámicos.	48
28. Cálculo de poros, Lote 3 Pastilla 1 Mulita 1 (10.64 % de porosidad).	50

AGRADECIMIENTOS.

La presente tesis es un esfuerzo y homenaje, a todas aquellas personas maravillosas que a lo largo de los años han estado a mi lado en las buenas y en las malas.

Gracias a mi madre por ser la razón por la cual trato de ser mejor cada día y por brindarme motivación, cariño y apoyo.

Gracias a mi padre por ser un ejemplo de vida, superación y progreso, por enseñarme a ser una mejor persona.

Gracias a mis hermanas, por ser muy importantes en mi vida, llenas de amor, y siempre tener un consejo listo para dar, por siempre estar ahí cuando las necesito, por todo el apoyo que me han brindado.

Gracias a el Dr. José De Jesús Coronel por guiarme a través de este proceso y brindarme su sabiduría y apoyo.

Gracias a mis sinodales los Dres. Víctor Arellano Badillo, José Santos Cruz y Alejandro Manzano Ramírez, por la paciencia invertida, el tiempo, la sabiduría presentada en esta tesis, por la molestia de revisar este trabajo.

A Karla Paola Castro Gonzales por complementar mi vida con su cariño y comprensión.

A mis amigos por su amistad incondicional y a mis compañeros de Ingeniería Química en Materiales.

RESUMEN.

En este estudio se llevó a cabo la formación de mulita a partir de mezclas de alúmina-sílice con el objetivo de analizar la influencia de la composición química sobre la formación de mulita, la dureza generada, así como la microestructura, que fue observada por microscopía electrónica de barrido. Los polvos precursores fueron caracterizados para conocer el tamaño promedio de partícula. La cantidad de cada polvo utilizada en las mezclas se calculó en base al porcentaje en peso de la reacción correspondiente. Las mezclas se prepararon en un molino planetario y se secaron en un horno a 90°C durante 24 horas para proceder con prensado en seco y sinterizado. La mulitización se llevó a cabo simultáneamente con la sinterización de las pastillas formadas. Los valores de micro dureza se obtuvieron por medio de un microdurómetro Vickers. Para la medición de porosidad se utilizaron las imágenes obtenidas en el MEB y fueron cargadas en un software de computadora. Si bien no se contó con la formación estructural correcta del cerámico deseado, las propiedades físicas resultaron similares al obtener una densidad de 3.09 g/cm³ y una dureza Vickers de 1109 tomando en cuenta que la porosidad del material no rebasaba el 10.64%.

1. ANTECEDENTES.

Los cerámicos avanzados presentan marcadas diferencias, en cuanto a composición química, propiedades y técnica utilizada para su fabricación, respecto a los productos cerámicos convencionales, por lo que merecen ser considerados aparte.

Los cerámicos se consideran materiales inorgánicos, con microestructura controlada. El procesamiento cerámico consiste en un conjunto de operaciones por las que, a partir de uno o varios polvos de partida, se logra obtener una pieza de forma y estructura deseada, como se observa en la Figura 1.

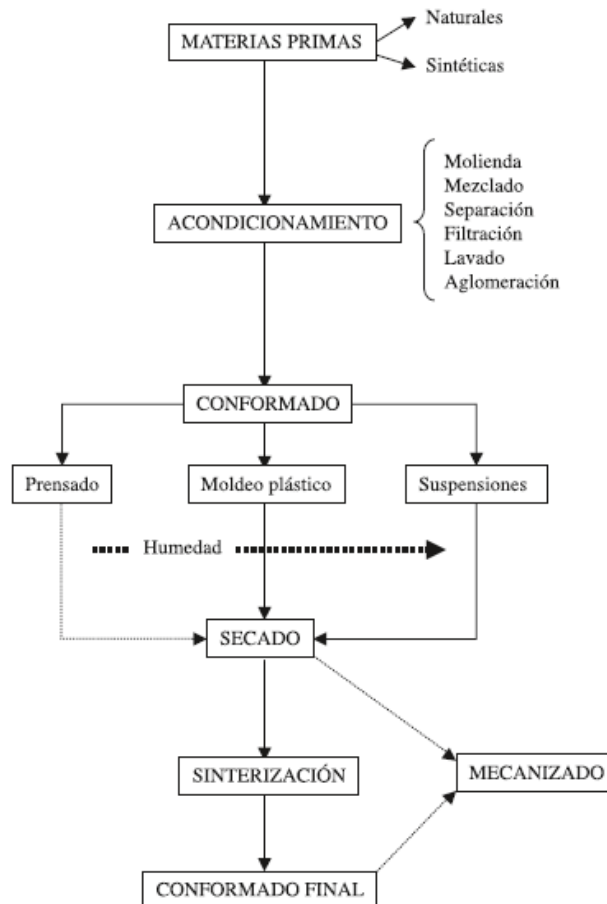


Figura 1. Esquema de las etapas típicas del procesamiento cerámico (Moreno, 2000).

1.1. Generalidades de la mulita.

La Mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) es el único compuesto estable en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (

Figura 2). Las principales propiedades que la distinguen son su elevado punto de fusión peritética (1890°C), bajo coeficiente de expansión térmica (reportado en el Cuadro 1), buena resistencia al choque térmico y a ataque químico, además de estar libre de inversiones polimórficas, lo que involucraría cambios de volumen. Por estas razones, la mulita resulta ser una excelente opción en aplicaciones estructurales sometidas a temperaturas elevadas y ambientes corrosivos (Norton, 1994).

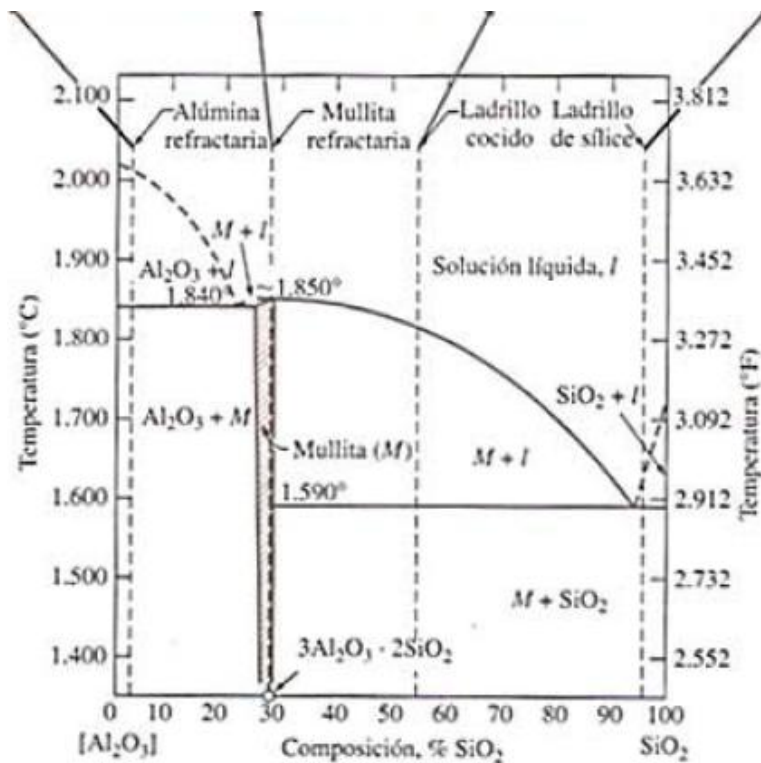


Figura 2. Diagrama de fases del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (Harbison, 1992).

Este sistema es de esencial importancia en la tecnología de los cerámicos, pues a partir de él se obtiene una variedad de productos tales como refractarios de sílice

(0.2-1.0 % masa de Al_2O_3), de arcilla (35-50 % masa de Al_2O_3), de alta alúmina (60-90 % masa de Al_2O_3), de mulita (72 % masa de Al_2O_3) y de alúmina fundida o sinterizada (>90 % masa de Al_2O_3) (Harbison, 1992).

Cuadro 1. Propiedades típicas de la mulita (Norton, 1994; Harbison, 1992).

Propiedades de la mulita		
Composición (% masa)		$\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 72$ a 76 $\text{SiO}_2 \sim 28$ a 24
Sistema cristalino		Ortorrómbico
Densidad (g/cm ³)		3.16-3.22
Dureza (GPa)	T ambiente	13-15 (1120 HV)
	1000°C	10
Tenacidad (MPa·m ^{1/2})		1.5-3
Módulo de Young (GPa)		140-250
Resistencia al dobléz (MPa)		150-500
Coeficiente de expansión térmica (x10 ⁻⁶ /°C)		3-6
Conductividad térmica (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	100°C	6.07
	600°C	4.31
	1000°C	3.98
	1400°C	3.89

1.2. Obtención de la mulita.

Debido al interés en la mulita, se han desarrollado procesos para la obtención de productos de este material que cubran las necesidades de la aplicación a la cual están destinados. Algunos de los principales procesos se describen a continuación.

Procesamiento de minerales.

Este es el método convencional y más utilizado para el procesamiento de la mulita. Consiste en hacer una mezcla convencional de minerales en forma de

polvo que satisfagan la composición química requerida; entre estos minerales se encuentran arcillas, bauxita, silimanita, andalucita, cianita, gibsita y diáspora. Se utilizan polvos de tamaño relativamente grueso que requieren de una alta temperatura (>1600 °C) y largos tiempos de calcinación para alcanzar un alto grado de multización (Norton, 1994; Harbison, 1992).

Mezcla de polvos finos y puros.

La mezcla de polvos finos y puros de Al_2O_3 y SiO_2 , es similar al del procesamiento de minerales y se pueden obtener productos más homogéneos química y micro estructuralmente, sólo que el tamaño del polvo sigue siendo demasiado grande, por lo que se necesitan elevadas temperaturas y largos tiempos de sinterización; aunado a esto, se suma el alto costo de los materiales precursores, mismos que han sido ya beneficiados o producidos sintéticamente (Norton, 1994; Harbison, 1992; Richerson; 1982).

Procesamiento químico sol-gel.

En el procesamiento químico sol-gel se obtiene un producto de tamaño fino y elevada pureza, debido a esto la temperatura de sinterización disminuye pero se perciben irregularidades en la microestructura a causa de la aglomeración de las partículas. Este tipo de proceso es de baja productividad (Kingery, 1976; Lee, 1994).

Procesamiento coloidal.

En este método se utilizan suspensiones acuosas que contienen partículas con tamaño de orden submicrométrico o nanométrico tales que, al ser consolidadas, se disminuye la temperatura de sinterización. Sin embargo, la producción es baja debido a la difícil manipulación y elevado costo de polvos de este tamaño (Kingery, 1976; Lee, 1994).

Reacción – Sinterización.

En el método de reacción-sinterización se emplean polvos con una composición ajustada, con los que la formación de la mulita y la sinterización de las piezas se llevan a cabo simultáneamente. La temperatura de sinterización es baja pero el control es difícil debido a la reactividad de los polvos (Cuenca, 2000).

Los procesos mencionados anteriormente se emplean en base a la función que se desea cubrir con el producto. Algunas ventajas entre estos procesos se resumen en el cuadro 2.

Cuadro 2. Comparación de métodos de procesamiento de mulita.

Método	Ventajas	Desventajas
Procesamiento de minerales.	-Sencillo -Bajo costo	-Alta temperatura de Sinterización -Alto contenido de impurezas
Mezcla de polvos finos y puros	-Sencillo	-Alta temperatura de sinterización - Alto costo
Sol-gel	-Baja temperatura de sinterización	-Complejo - Alto costo
Procesamiento coloidal	-Baja temperatura de sinterización	-Complejo - Alto costo - Baja productividad
Reacción sinterización	-Baja temperatura de sinterización -Sencillo -Bajo costo	-Bajo control - Baja productividad

1.3. Aplicaciones de la mulita.

Debido a las propiedades que ofrece, la mulita tiene un gran número de aplicaciones, algunas se mencionan a continuación.

Industria del acero.

Una de las principales aplicaciones de productos refractarios basados en mulita, en su mayoría sinterizada, es la industria del acero. Las propiedades de la mulita que tienen más importancia en la industria del acero son la refractariedad, la resistencia a la termofluencia y la resistencia al choque térmico. El uso predominante de los productos de alta mulita es en ladrillos para revestimiento de hornos de precalentamiento. (Norton, 1994; Harbison, 1992). La mayoría de los refractarios usados en la industria del acero tienen una variación de cantidad de Al_2O_3 en los agregados de mulita, teniendo mayor uso en los carros torpedo, lanzas, hornos de recalentamiento y canales de sangrado. El uso de formas monolíticas y prevaciadas está en aumento, mientras que el uso de ladrillos disminuye progresivamente (Cuenca, 2000; Aguilar, 2000).

Industria del vidrio.

La industria del vidrio es, al igual que el caso anterior, una gran consumidora de productos base mulita. En esta industria se usan tanto los productos de mulita sinterizada como de mulita fundida, dependiendo de las condiciones de operación, tradición y costos. Las propiedades a considerar son la resistencia al choque térmico, la resistencia al ataque químico, la resistencia mecánica en caliente y la resistencia a la termofluencia. Las propiedades requeridas en ladrillos refractarios para los canales de flujo en los tanques para vidrio son de vital importancia debido al contacto continuo con el vidrio fundido, especialmente en zonas donde el material líquido se encuentra fluyendo constantemente (Harbison, 1992; Juárez; 1997). En la producción de vidrio plano es importante que el nivel de contaminación por alúmina sea bajo. Los ladrillos para éste servicio deben tener una baja

porosidad, y particularmente deben estar libres de deformaciones en caliente, para disminuir la penetración de líquido. Por otro lado, ladrillos con porosidad cercana a cero son fabricados por vaciado de materiales fundidos y dan buena resistencia al ataque por ciertos tipos de vidrios. Estos refractarios son usados como ladrillos en los quemadores, puertas y marcos, así como también en el propio horno (Reed, 1988; Hensch, 1984).

Porcelanas refractarias.

La porcelana refractaria es usada principalmente en recipientes de laboratorio, bujías automotrices y tubos de protección de pirómetros. Estos productos deben tener un alto punto de fusión. La mayoría de los refractarios usados en la industria del acero tienen una variación de cantidad de Al_2O_3 en los agregados de mulita, teniendo mayor uso en los carros torpedo, lanzas, hornos de recalentamiento y canales de sangrado. El uso de formas monolíticas y prevaciadas está en aumento, mientras que el uso de ladrillos disminuye progresivamente (Cuenca, 2000; Aguilar, 2000).

Materiales de mulita para uso electrónico.

Los requerimientos para la producción de mecanismos electrónicos son la miniaturización, ligereza, densificación y codensificación. Para realizar estos requerimientos, los materiales deben poseer características tales como: baja constante dieléctrica, buena estabilidad química, buena resistencia al calor, buena conductividad térmica, alta resistencia mecánica y bajos costos de producción. Se encontró que la mulita tiene favorable expansión térmica y propiedades de constante dieléctrica las cuales son importantes en el desarrollo de substratos con alta densidad (Cuenca, 2000).

Materiales de ingeniería a elevadas temperaturas.

Los materiales de ingeniería usualmente usados como intercambiadores de calor son aleaciones resistentes al calor, pero debido a su baja resistencia contra los gases corrosivos a alta temperatura su aplicación es limitada. Las propiedades

requeridas para materiales de ingeniería como intercambiadores de calor son: alta resistencia mecánica en caliente, buena resistencia al choque térmico, resistencia a la oxidación y corrosión. La mulita es apropiada principalmente para materiales de ingeniería a alta temperatura (Harbison, 1992; Hlavac, 1993; Hove; 1995). Recientemente, materiales base mulita han sido empleados para partes de maquinaria de prueba expuestas a altas temperaturas, debido a su buena resistencia a la compresión en caliente (Richerson; 1982).

2. HIPÓTESIS.

Es posible formar mulita mediante la preparación de polvos cerámicos a través de la molienda y sinterizado, variando la composición porcentual en peso.

3. OBJETIVOS.

3.1. GENERAL.

- Fabricar un cerámico refractario de mulita utilizando polvos finos por el método de prensado en seco y sinterizado.

3.2. ESPECÍFICOS.

- Encontrar la relación porcentual en peso ideal de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ para la formación de mulita.
- Cuantificar la relación porcentual en peso utilizando microscopia electrónica de barrido (MEB).
- Determinar la formación de mulita utilizando difracción de Rayos X.
- Determinar la efectividad de la molienda para la fabricación del cerámico.

4. METODOLOGÍA.

4.1. MATERIAL.

4.1.1. REACTIVOS.

- Alúmina (Al_2O_3).
- Sílice (SiO_2).
- Agua destilada.
- Lubricante (aceite mineral y alcohol).

4.1.2. MATERIAL Y EQUIPO.

- Vasos de precipitado.
- Probeta.
- Bolas para molienda.
- Molino de bolas planetario.
- Horno de alta temperatura
- Secador
- Balanza
- Dados de prensa
- Prensa

4.2. Diseño Experimental.

Preparación de polvos cerámicos.

Se realizará una molienda de una parte de los polvos cerámicos de sílice con la cual se llevará a cabo la mezcla, mientras que otra parte se mantendrá intrínseca y así poder observar la diferencia de eficiencia en formación de la mulita. Para poder conocer el tamaño de partícula de la sílice se llevará a cabo una granulometría.

Las condiciones de preparación de los polvos en el molino planetario abarcan 300rpm durante un periodo de 4 h en 200 mL de agua para una muestra de 100 gramos.

Molienda.

Se realizarán cuatro mezclas, variando composición, dentro del molino planetario utilizando sílice preparada y otras cuatro mezclas utilizando sílice intrínseca, esto con el fin de poder observar el desempeño del tamaño de partícula en la formación de la mulita.

Cuadro 3. Relación porcentual en peso para mezclas.

Alúmina %peso	Sílice % peso (preparada)
72	28
74	26
76	24
78	22

Cada mezcla fué homogeneizada en el molino de bolas planetario durante 2 horas a 400rpm, terminado ese tiempo, se tomaron las mezclas para proceder con un secado durante 24hrs a 90°C.

Cuadro 4. Relación porcentual en peso para mezclas (intrínseca).

Alúmina %peso	Sílice % peso (intrínseca)
72	28
74	26
76	24
78	22

Cada mezcla fué homogeneizada en el molino de bolas planetario durante 2 horas a 400 rpm, terminado ese tiempo, se tomaron las mezclas para proceder con un secado durante 24hrs a 90°C.

Secado.

Básicamente el secado (perdida de agua) ocurre a temperaturas por debajo de 150°C. Durante el secado la pieza se contrae y se inducen esfuerzos térmicos y de secado. Por lo tanto, aunque este proceso parece relativamente simple, pueden formarse grietas y defectos que quizá no se eliminen por fusión a altas temperaturas. Si el cuerpo en verde no se seca de manera uniforme, se produce una contracción no simétrica o diferencial que provoca alabeo en la pieza formada. Se produce alabeo cuando los esfuerzos térmicos inducidos por el secado y la contracción deforman la cerámica cruda relativamente débil. (Mangonon, 2001)

Prensado en seco.

Este método se usa frecuentemente para productos refractarios (materiales de alta resistencia térmica) y componentes cerámicos electrónicos. El prensado en seco se puede definir como la compactación uniaxial simultánea y la conformación de los polvos granulados con pequeñas cantidades de agua y/o pegamentos orgánicos en un troquel. Después del estampado en frío, las partículas son normalmente calentadas (sinterizadas) a fin de que se consigan la fuerza y las propiedades microestructurales deseadas. El prensado en seco se utiliza mucho porque permite fabricar una gran variedad de piezas rápidamente con una uniformidad y tolerancia pequeñas.

El prensado en seco se realizó utilizando un juego de dados y vástagos en una prensa de 50 toneladas para poder realizar pastillas de 0.4 gramos. La presión utilizada para la fabricación de las pastillas será modificada para observar su efecto en la coalición.

Sinterizado.

En la fabricación de cerámicos la sinterización se basa en la transformación de un producto poroso compacto en otro denso y coherente. La sinterización se utiliza de modo generalizado para producir formas cerámicas.

En el proceso de sinterización las partículas coalescen por difusión en estado sólido a temperaturas muy altas pero por debajo del punto de fusión del compuesto que se desea sinterizar. Para este proceso se llevará a cabo una sinterización a 1600°C durante 2hrs.

MEB.

Mediante microscopía electrónica de barrido se evaluará la microestructura de los materiales obtenidos. Se atenderá sobre todo al tamaño de grano y la porosidad, así como el microanálisis para identificación de fases.

Difracción de Rayos X.

Mediante este método se pretende comparar los difractogramas de la muestra original con los de las muestras obtenidas y así corroborar que la formación de mulita se llevó a cabo exitosamente.

Pruebas físicas.

Se medirá la dureza de las pastillas utilizando un Microdurómetro y la densidad utilizando el principio de Arquímedes, con el objetivo de observar y comparar las propiedades obtenidas con las propiedades del Cuadro 1. Con la ayuda de un microscopio, un software de computadora y las imágenes obtenidas con el MEB, podremos obtener una aproximación al porcentaje de porosidad.

5. RESULTADOS.

5.1 Preparación de polvos cerámicos.

Con el objetivo de homogenizar el tamaño de los dos tipos de polvos, el primer paso en el desarrollo experimental correspondió a obtener un tamaño de partícula similar.

Debido a que los polvos de alúmina ya tenían un tamaño de 5 micras no se trabajaron en el molino, mientras que el polvo de sílice fue necesario molerlo en molino planetario para disminuir su tamaño.

Las condiciones de molienda para el polvo de sílice se presentan en la Cuadro 5.

Cuadro 5. Condiciones de preparación para la sílice.

Parámetros de molienda	
Cantidad de polvo	100 gr
Cantidad de agua (desionizada)	200 ml
Relación bola : mineral	3:1
Velocidad	300 rpm
Tiempo de molienda	4 horas

Después de haber realizado la molienda, los polvos llevaron un proceso de secado a 90° C durante un periodo de 24 horas.

5.1.1. Granulometría.

El análisis granulométrico consistió en tomar una muestra intrínseca y una muestra tratada previamente para observar el comportamiento del tamaño de partícula haciéndolas pasar una serie de tamices de distinta abertura y haciendo mostrar los resultados en una representación gráfica.

Realizando el análisis granulométrico para los polvos de sílice preparados previamente en un molino planetario, pudimos observar que la molienda fue llevada a cabo satisfactoriamente obteniendo un tamaño de partícula menor a 25 micras mientras que en la muestra de sílice intrínseca, se tuvo un tamaño de 900 micras. El equipo utilizado para el análisis granulométrico se puede observar en la Figura 4.



Figura 4. Ro-tap marca "ATM ARROW" y tamices.

Como se observa en los Cuadros 6 y 7, se muestran los datos para la granulometría de sílice intrínseca y sílice preparada respectivamente. También puede observarse la correspondencia entre el número de malla y el tamaño de partícula (entre mayor sea el número de malla, menor será el tamaño de partícula).

Cuadro 6. Granulometría en la muestra de sílice intrínseca.

99.9907g de SiO ₂					
Malla	Abertura (um)	Peso (g)	% Retenido Parcial	% Retenido Acumulado	% Pasante Acumulado
20	850	0	0	0	99.9907
35	600	0.3829	0.3875	0.3875	99.6124
60	250	7.027	7.1126	7.5002	92.4997
100	150	30.8499	31.2261	38.7263	61.2736
140	106	25.599	25.9111	64.6375	35.3624
230	63	24.9384	25.2425	89.8800	10.1199
325	45	7.0136	7.0991	96.9792	3.0207
500	25	2.9844	3.0207	100.00	0
Total		98.7952			

Cuadro 7. Granulometría en la muestra de sílice preparada.

99.8753g de SiO ₂ en 200 ml de Agua					
Malla	Abertura (um)	Peso (g)	% Retenido Parcial	% Retenido Acumulado	% Pasante Acumulado
20	850	0	0	0	99.8753
35	600	0.5986	0.6287	0.6287	99.3712
60	250	0.9346	0.9816	1.6103	98.3896
100	150	0.0065	0.0068	1.6171	98.3828
140	106	0.0372	0.0390	1.6562	98.3437
230	63	6.8317	7.1753	8.8315	91.1684
325	45	31.2294	32.800	41.6316	58.3683
500	25	55.5733	58.368	100.00	0
Total		95.2113			

5.2. Molienda.

Se realizaron cuatro mezclas de 25 gramos c/u, variando composición química dentro del molino planetario (Figura 5) utilizando sílice preparada y otras cuatro mezclas utilizando sílice intrínseca, esto con el fin de poder observar el desempeño del tamaño de partícula en la formación de la mulita.

Cada mezcla se homogenizó durante 2 horas a 400 rpm en un molino planetario.

Se denominó a la sílice preparada como “Mulita 1” y a la sílice intrínseca como “Mulita 2”.



Figura 5. Molino planetario marca “MTI CORPORATION” modelo “SFM-1”.

Los Cuadros 8 y 9 indican las diferentes condiciones de molienda utilizadas en este trabajo.

Cuadro 8. Condiciones de molienda.

Mulita 1 (Sílice preparada)							
Alúmina %peso	Sílice %peso	Alúmina (gr)	Sílice (gr)	Agua (ml)	Tiempo (horas)	Rpm	Relación Bola: Mineral
72	28	18.0908	7.0010	50	2	400	3:1
74	26	18.5219	6.7364	50	2	400	3:1
76	24	19.0107	6.0972	50	2	400	3:1
78	22	19.5948	5.5672	50	2	400	3:1



Figura 6. Recipiente con mezcla de Al_2O_3 - SiO_2 (Sílice preparada).

Cuadro 9. Condiciones de molienda.

Mulita 2 (Sílice intrínseca)							
Alúmina %peso	Sílice %peso	Alúmina (gr)	Sílice (gr)	Agua (ml)	Tiempo (horas)	Rpm	Relación Bola: Mineral
72	28	18.0171	7.0018	50	2	400	3:1
74	26	18.5056	6.5031	50	2	400	3:1
76	24	18.9997	6.0547	50	2	400	3:1
78	22	19.5849	5.6731	50	2	400	3:1



Figura 7. Recipiente con mezcla de Al_2O_3 - SiO_2 (Sílice intrínseca).

Como se observa en las Figuras 6 y 7, la sílice preparada (Mulita 1), tomó una coloración más clara que la no preparada (Mulita 2)

5.3. Secado.

Posteriormente de la molienda, las mezclas fueron vaciadas en un recipiente refractario y llevadas a una estufa de secado (Figura 8) donde permanecieron a una temperatura de 90°C por un periodo de 24 horas con el objetivo de eliminar la mayor cantidad de humedad posible dentro de las muestras.



Figura 8. Estufa de secado de concentrados marca “SHEL LAB”.

5.4. Prensado en seco.

Se realizó el prensado en seco utilizando un juego de dados y vástagos en una prensa de 50 toneladas para poder realizar pastillas de 0.4 gramos.

Para este proceso se utilizó una prensa marca “MEGA KCK-50A” de 50 toneladas (Figura 9) y su respectivo juego de dados para realizar pastillas cerámicas de 2cm de radio (Figura 10).



Figura 9. Prensa marca “MEGA”, modelo “KCK-50A” de 50 toneladas.



Figura 10. Juego de dados y vástagos para prensado en seco.

Los vástagos deben de ser lubricados correctamente con una mezcla de aceite mineral y alcohol, como se aprecia en la Figura 11, para evitar que estos se atasquen dentro del matriz ya que, además de que tienen una forma cónica, la alúmina y sílice tiene propiedades abrasivas lo cual podría dificultar el proceso al momento de retirarlos.

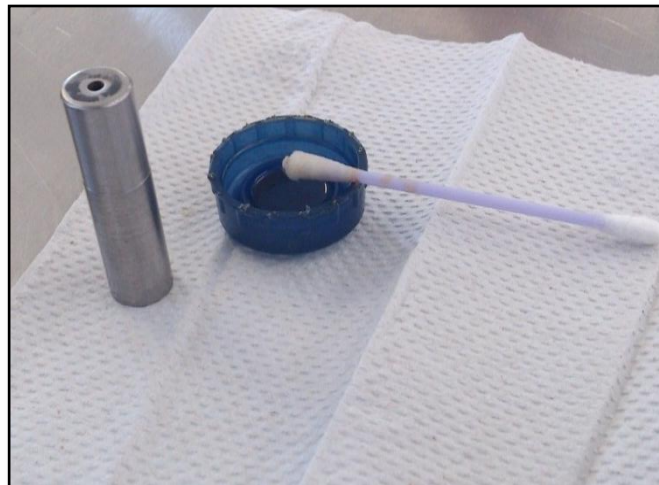


Figura 11. Lubricación de los vástagos.

Después de tener las piezas correctamente lubricadas, se procede a colocar el equipo de manera correcta (Figura 14) y la mezcla de polvos entre el vástago corto y el vástago largo a través de la matriz con la ayuda de un embudo de vidrio (Figura 13). La porción de la mezcla a verter es de aproximadamente 0.4 gramos la cual fue pesada con la ayuda de una balanza analítica como se observa en la Figura 12.



Figura 12. Balanza analítica marca “OAHUS”, modelo “Explorer Pro”.

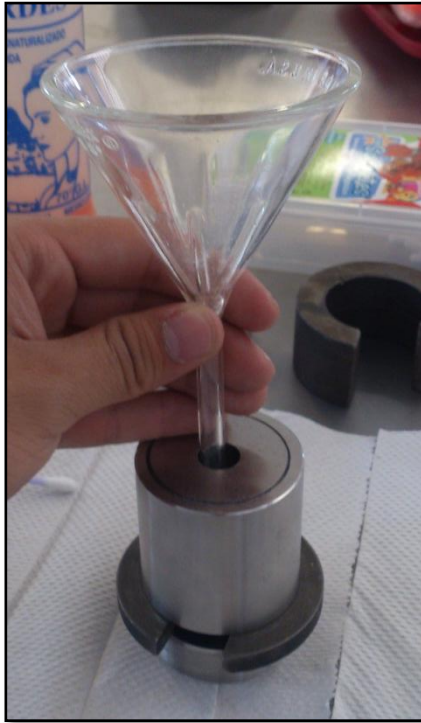


Figura 13. Deposición de la mezcla de polvos.



Figura 14. Juego de dados correctamente armado.

Se ejerce presión sobre el equipo hasta que el efecto abrasivo de los polvos sobre el metal sea percibido con un chasquido. La presión es retirada girando la manivela.

La presión utilizada para la fabricación de las pastillas se modificó para observar su efecto en la coalición de las mismas.



Figura 15. Modelo de prensado en seco correctamente armado.

Una vez liberada la presión, se procede a generar la matriz flotante para poder retirar la pastilla cerámica como se observa en la Figura 16 y 17 respectivamente.



Figura 16. Matriz flotante (Giro de 180° al dado).



Figura 17. Pastilla cerámica liberada.

Se fabricaron un total de 24 pastillas de aproximadamente 0.4 gramos variando la composición, presión ejercida y el tipo de mezcla utilizada (Mulita 1 y Mulita 2), los datos se pueden apreciar en los Cuadros 8, 9, 10 y 11.

Cuadro 8. Pastillas cerámicas preparadas.

Lote	Pastilla	Mulita 1	Mulita 2	Composición	Peso de la pastilla (gr)	Presión ejercida (Kg/cm ²)
L1	1	X		72%	0.3997	100
L1	2	X		72%	0.4024	150
L1	3	X		72%	0.3996	200
L1	1		X	72%	0.3998	100
L1	2		X	72%	0.4002	150
L1	3		X	72%	0.4000	200

Cuadro 9. Pastillas cerámicas preparadas.

Lote	Pastilla	Mulita 1	Mulita 2	Composición	Peso de la pastilla (gr)	Presión ejercida (Kg/cm ²)
L2	1	X		74%	0.4002	100
L2	2	X		74%	0.4371	150
L2	3	X		74%	0.4082	200
L2	1		X	74%	0.3969	100
L2	2		X	74%	0.4321	150
L2	3		X	74%	0.4019	200

Cuadro 10. Pastillas cerámicas preparadas.

Lote	Pastilla	Mulita 1	Mulita 2	Composición	Peso de la pastilla (gr)	Presión ejercida (Kg/cm ²)
L3	1	X		76%	0.3962	100
L3	2	X		76%	0.4242	150
L3	3	X		76%	0.4018	200
L3	1		X	76%	0.3994	100
L3	2		X	76%	0.4621	150
L3	3		X	76%	0.4199	200

Cuadro 11. Pastillas cerámicas preparadas.

Lote	Pastilla	Mulita 1	Mulita 2	Composición	Peso de la pastilla (gr)	Presión ejercida (Kg/cm ²)
L4	1	X		78%	0.4388	100
L4	2	X		78%	0.3973	150
L4	3	X		78%	0.4014	200
L4	1		X	78%	0.4111	100
L4	2		X	78%	0.4009	150
L4	3		X	78%	0.4090	200

5.5 Sinterizado.

Realizadas las pastillas a diferentes condiciones, se procedió a la sinterización de las mismas dentro de una mufla a 1600°C durante un periodo de 2 horas esperando que exista una correcta fusión entre las partículas individuales. La mufla utilizada y el acomodo de las pastillas cerámicas se pueden apreciar en la Figura 18 y 19 respectivamente. Como resultado final se obtuvieron pastillas consistentes y se pueden observar en la Figura 20.



Figura 18. Mufla, Marca MTI CORPORATION, Modelo KSL1700X.



Figura 19. Posición de las pastillas por lotes dentro de la mufla.

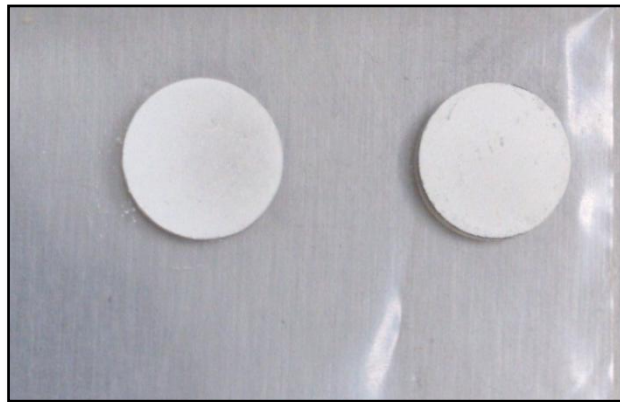


Figura 20. Pastillas cerámicas terminadas.

5.7 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Para este proceso fue necesario contar un una superficie lo más fina posible, por ello se requirió lijar manualmente las pastillas a través de un juego de lijas de carburo de silicio previamente seleccionado.



Figura 21. Pastilla quebrada, pasada por la lija número 2000.

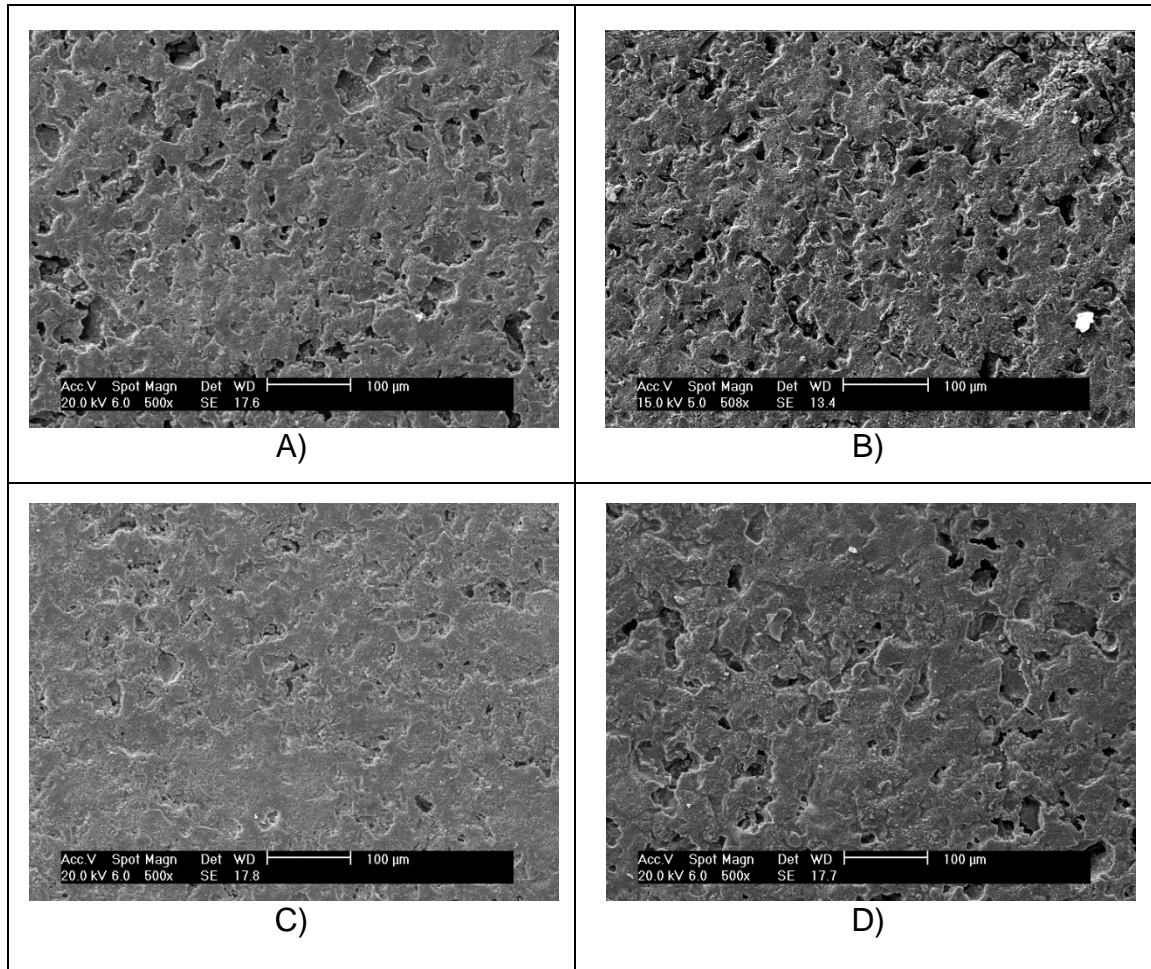


Figura 22. A) Lote 1 - Mulita - 1 - Pastilla 1, 500x. B) Lote 1 - Mulita 2- Pastilla 1, 500x. C) Lote 3- Mulita 1 - Pastilla 1, 500x. D) Lote 3- Mulita 2 - Pastilla 1, 500x.

Como se aprecia en la Figura 22, la Mulita 1 (A y C) tienen notablemente menor porosidad que la Mulita 2 (B y D). En ambos casos la composición 72 % de alúmina (A y C) presenta menor porosidad que la de 76 % de alúmina (D y B).

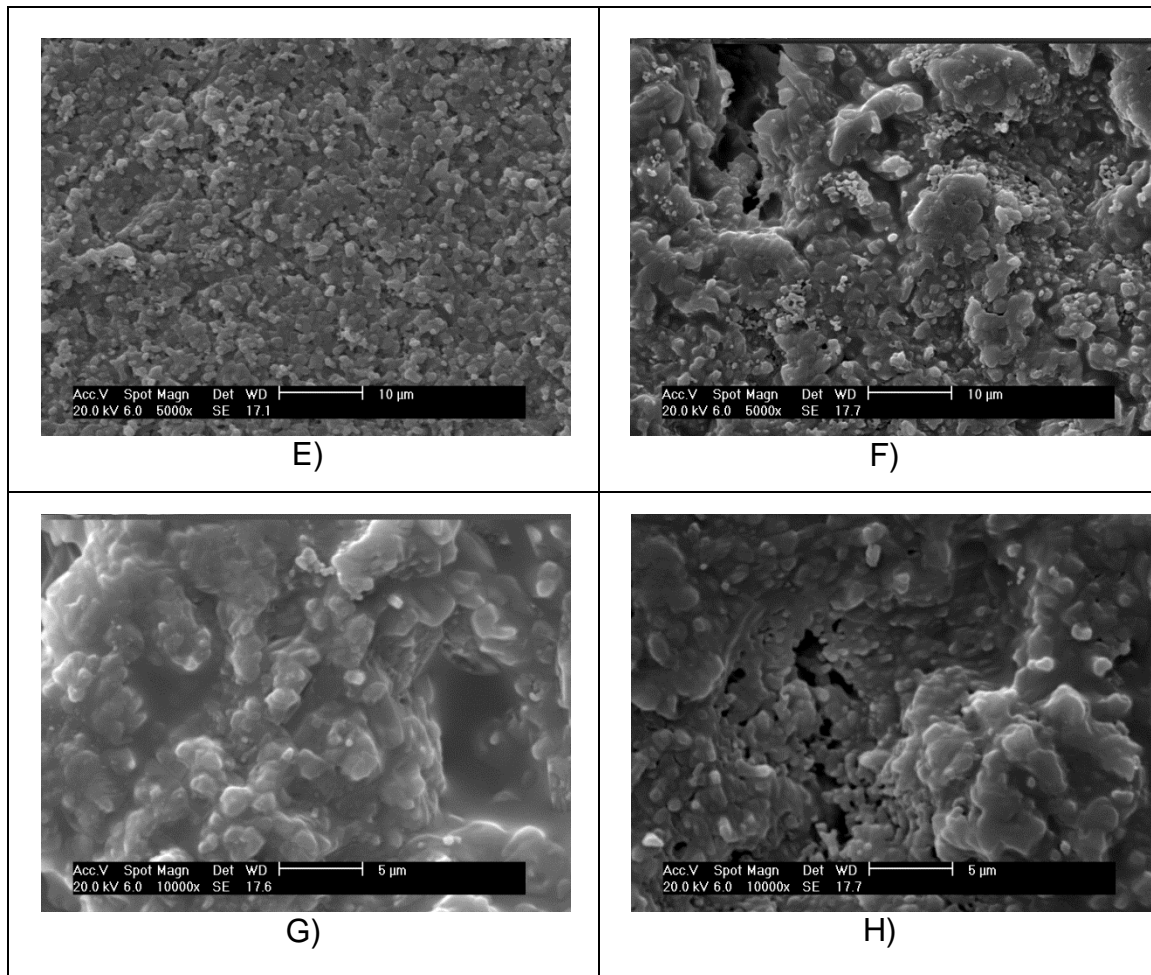


Figura 23. Figura E, Lote 1 - Mulita - 1 - Pastilla 1, 5000x. Figura F, Lote 1 - Mulita 2- Pastilla 1, 5000x. Figura G, Lote 3- Mulita 1 - Pastilla 1, 10000x. Figura H, Lote 3- Mulita 2 - Pastilla 1, 10000x.

Como se aprecia en la Figura 23, se observa que para la composición del 72 % de alúmina (E y F) tiene un tamaño de grano notablemente menor la muestra procesada (E) en el molino de bolas. Para la composición del 76 % de alúmina (G y H) no hay diferencia en el tamaño de grano.

5.8. Difracción de Rayos X.

Para realizar el proceso correspondiente fue necesario tener muestras en polvo pasadas por un tamiz de número de malla 200, lo equivalente a un tamaño de partícula menor a 75 micras para que el equipo de medición presentara el menor rango de error posible. A su vez es necesario contar con un difractograma estándar de la Mulita (Figura 24) para comparar el difractograma obtenido.

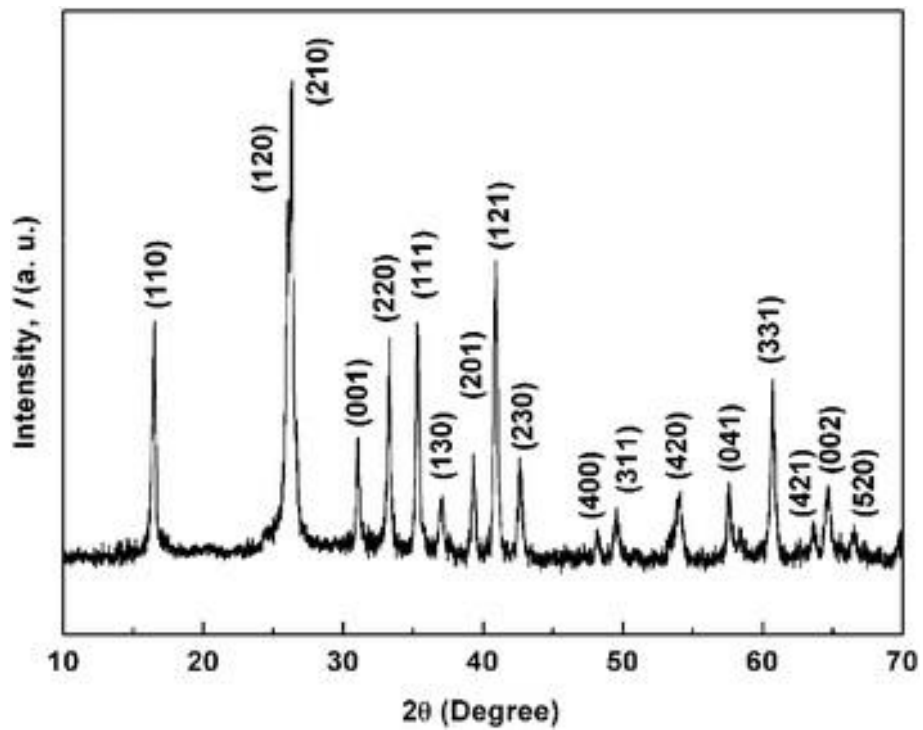


Figura 24. Difractograma de rayos X (DRX) del cerámico Mulita.

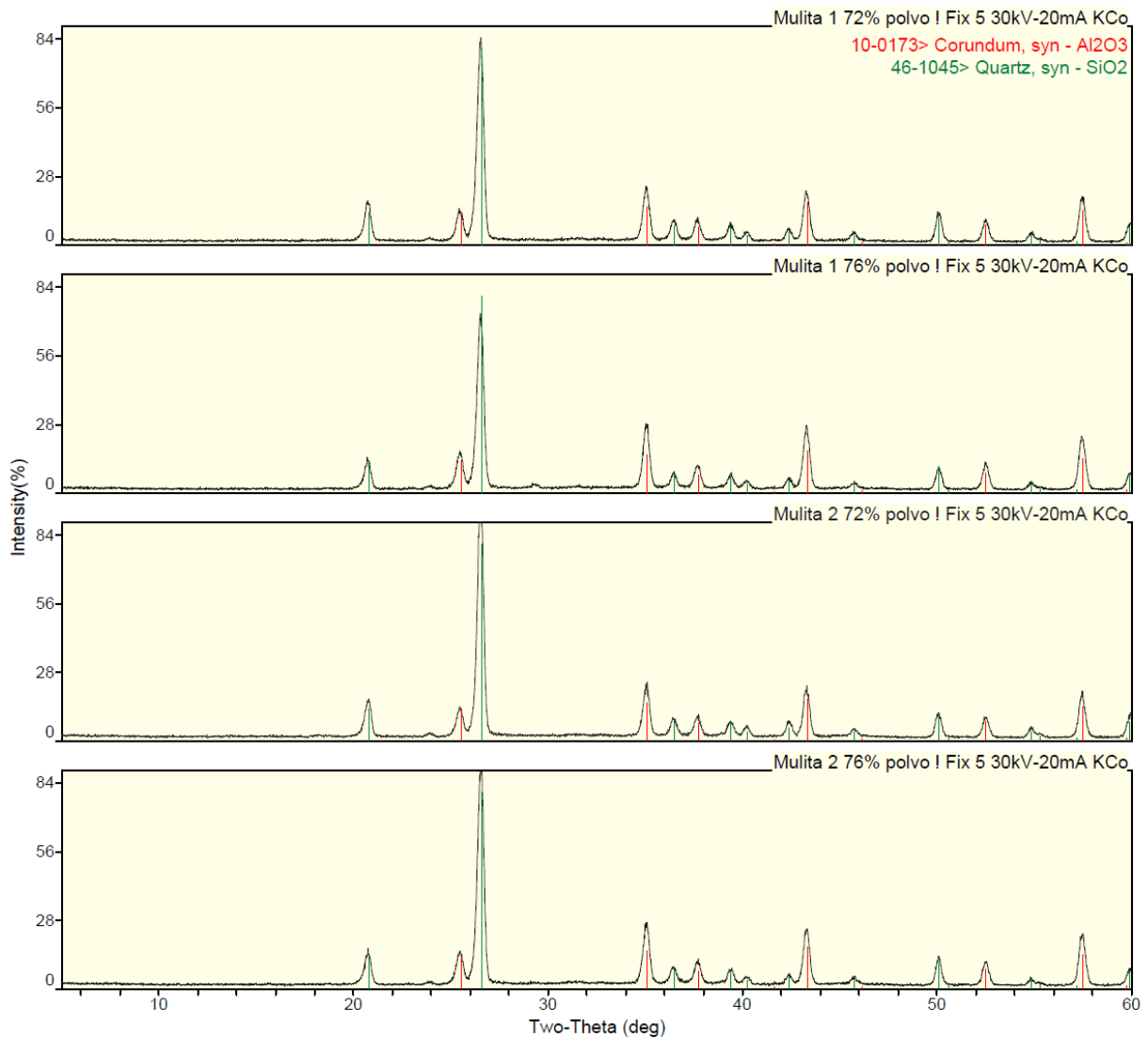


Figura 25. Difractogramas de rayos X de las muestras obtenidas.

En la Figura 25 se presentan los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras del 72 y 76 % de alúmina en composición para Mulita 1 así como para las muestras de Mulita 2. Se puede apreciar que los 4 patrones de la muestras tienen una gran similitud entre sí y que en estos, ninguna de las señales obtenidas corresponde exclusivamente a la mulita.

5.9. Pruebas Físicas.

Para llevar a cabo el proceso de toma de dureza en las pastillas, fue necesario un microdurómetro Vickers (Figura 26) en el cual la pastilla cerámica tiene que estar previamente preparada para poder observar la huella del microdurómetro y tomar la medición.

Con respecto a lectura de densidad sobre las pastillas, la prueba realizada fue basada en el principio de Arquímedes, vertiendo una pastilla en una probeta utilizando 10 ml de agua destilada y tomando la lectura del desplazamiento de agua podemos determinar la densidad de esta.

Utilizando las imágenes obtenidas en el MEB y un microscopio con su respectivo software de computadora (Figura 27), las imágenes fueron cargadas a dicho software el cual señala ciertas áreas y así da un porcentaje aproximado de la porosidad existente en la pieza como se aprecia en la Figura 28.



Figura 26. Microdurometro Vickers Willson Hardness Modelo 402 MVD.



Figura 27. Equipo Nikon Eclipse MA200 con software NIS Elements.

6. Discusión.

Realizando la preparación de polvos cerámicos de sílice en el molino planetario, pudimos observar con ayuda del Gráfico 1 diseñado por el análisis granulométrico (sección 5.1), que se redujo el tamaño partícula con respecto a los polvos de sílice que se mantuvieron intrínsecos (25 micras para el procesado y 900 micras para el intrínseco).

La Serie 1 corresponde a las muestras intrínsecas.

La Serie 2 corresponde a las muestras de cerámicos previamente preparadas (Molienda).

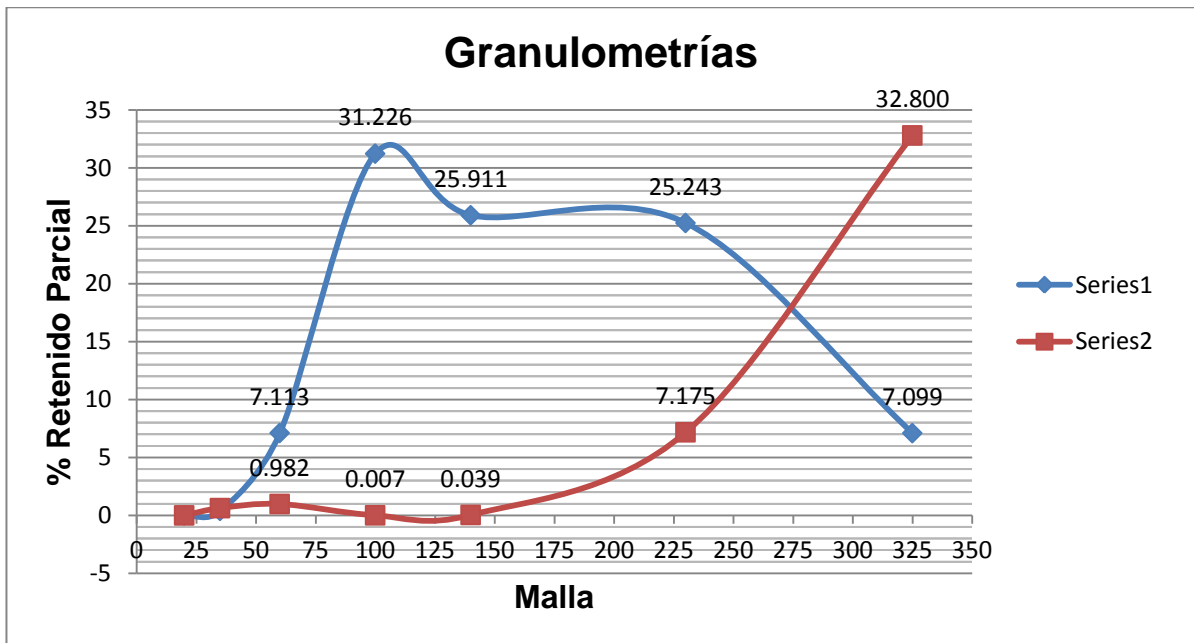


Figura 28. Granulometría de las muestras de polvos cerámicos.

Con respecto a los parámetros de molienda, estos no fueron modificados debido a que la cantidad de polvos era relativamente pequeña y no implicaba cambio alguno.

Durante el secado de polvos, no se presentó ninguna variación y/o inconveniente en la estufa de secado.

Al fabricar las pastillas por el método de prensado en seco (sección 5.4), se modificaron los parámetros de presión con el objetivo de observar en qué pastilla existía una mejor compresión. Realizando pastillas con una presión de 100 Kg/cm^2 se detectó que la pastilla no quedaba consolidada por lo que se colapsaba fácilmente; utilizando una presión de 200 Kg/cm^2 la pastilla presentaba una especie de micas en la superficie, haciendo de ésta más frágil su superficie por lo que se optó por utilizar una presión intermedia de 150 Kg/cm^2 .

Después de la sinterización de las pastillas (sección 5.5) formadas a baja presión, éstas lograron conseguir una mayor coalescencia entre partículas haciéndolas obtener una mayor consistencia, aunque al momento de llevarlas a un proceso de decapado por una serie de lijas, la gran mayoría colapsaron dejando una pérdida de la mitad de su volumen como se puede apreciar en la Figura 21. En las pastillas sinterizadas formadas a altas presiones, la mayoría de las micas superficiales se desprendieron fácilmente, permitiendo que el lijado se realizara de una manera más sencilla. Sin embargo para las pastillas sinterizadas y formadas a presiones medias (150 Kg/cm^2) no se presentó ningún problema y el decapado de su superficie fue muy consistente.

Para la realización de estudios por microscopia electrónica de barrido (sección 5.7), se contó con el apoyo de la empresa Vinte S.A de C.V. Se realizó el estudio de 4 pastillas comparativas entre lotes y tipo de Mulita. En las Figs. 22 y 23 se puede apreciar que las muestras de mulita con el mayor contenido de alúmina (76 % de alúmina) presentaron la menor porosidad, pero un tamaño de grano mayor que las del 72 % de alúmina. Este efecto no se pudo atribuir a la composición química o a algún otro parámetro estudiado en este trabajo.

Los estudios de Difracción de Rayos X (sección 5.8) fueron realizados en las instalaciones del CINVESTAV Unidad Querétaro, llevando a cabo las pruebas sólo en las pastillas que fueron estudiadas por Microscopia Electrónica de Barrido (Mulita 1 y 2 al 72 y 76% de alúmina). Se presentó una comparación de Difractogramas entre las pastillas obtenidas y la Mulita obtenida de bibliografía en

el cual podemos observar que los patrones no corresponden al cerámico que se buscaba obtener, quizás esto debido a la falta de tiempo de permanencia al momento de la sinterización.

Se realizó la medición de dureza (sección 5.9) utilizando un equipo de Microdureza Vickers en las pastillas obtenido una dureza de 1109 HV y a su vez se realizó la prueba para determinar densidad obteniendo una de 3.25 g/cm^3 .

Utilizando un equipo marca NIKON ECLIPSE MA200 (sección 5.9) se pudo determinar la cantidad porcentual de poros en las pastillas cerámicas, encontrando que en las pastillas de Mulita 1 al 72 y 76% de alúmina, la cantidad de poros corresponde entre un 8 y 11 %, mientras que en las pastillas pertenecientes a Mulita 2, la cantidad de poros oscila entre 12 y 16%.

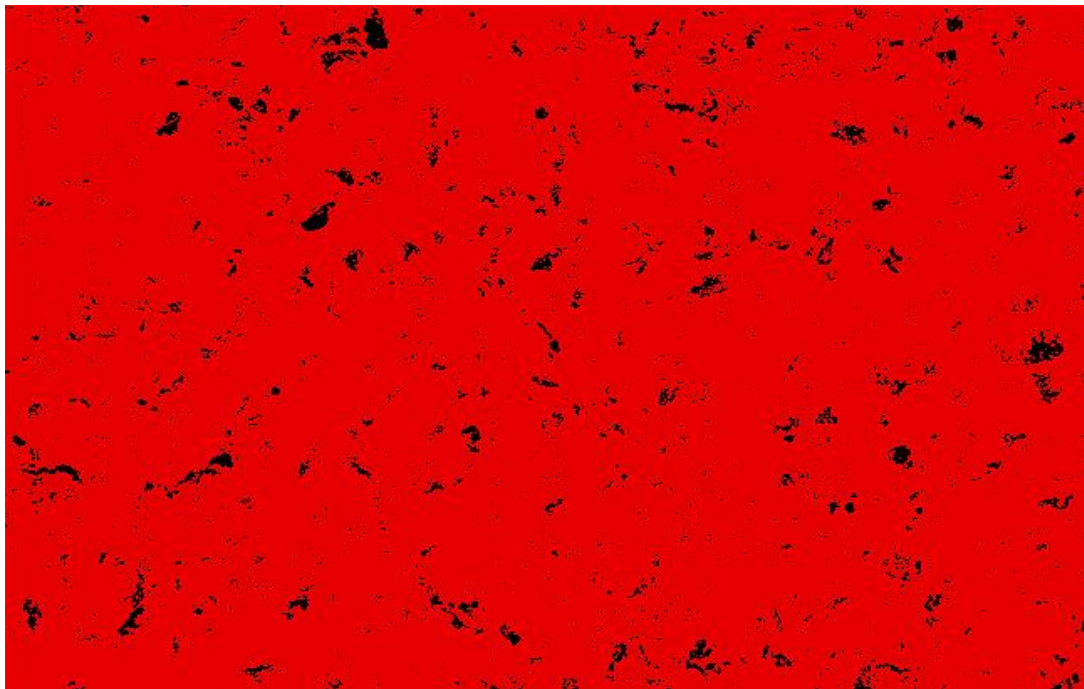


Figura 29. Cálculo de poros, Lote 3 Pastilla 1 Mulita 1 (10.64 % de porosidad).

7. CONCLUSIONES.

- La preparación previa de los polvos cerámicos de sílice ayuda a disminuir el tamaño de partícula logrando una mejor homogenización entre los dos tipos de cerámicos.
- Utilizar una presión de media de 150 Kg/cm^2 es un parámetro óptimo a utilizar en la formación de la pastilla para así evitar la formación de micras en la superficie y disminuir el desprendimiento de material.
- Al usar pastillas formadas a presiones medias resultó realizar más fácil el proceso de decapado después del sinterizado ya que éstas no presentan desprendimiento de material y a su vez se consigue un mejor acabado superficial.
- Observando las imágenes obtenidas en el MEB se demostró que las muestras de mulita con el 76 % de alúmina presentan menor porosidad y mayor tamaño de partícula que las del 72 % de alúmina (10.64 % de poros para la pastilla 1 - Mulita 1 al 76% de alúmina y un 17.26 % de poros para la pastilla 1 - Mulita 1 al 72% de alúmina).
- Utilizando estudios de difracción de rayos X y comparando los resultados obtenidos con los difractogramas de literatura podemos concluir que el cerámico Mulita no fue obtenido de una manera pura.
- Si bien no se logró la estructura y fase deseada, las pruebas físicas del material resultaron similares con respecto a las propiedades de dureza y densidad al obtener de 3.09 g/cm^3 y 1109 HV comparadas con 3.16 g/cm^3 y 1120 HV para la mulita.

8. REFERENCIAS.

Aguilar J., Adiciones de Alúmina- α a Cianita Micronizada para obtener Mulita de Alta Densidad, Depto. de Ing. Metalúrgica, Tesis de Maestría en Ciencias ESIQIE-IPN, **2000**: 3-12.

Balmori H., ROCHA E., REFUGIO E., BRADT R., Dense Mullite From Attrition-Milled Kyanite and Aluminum Metal, J. Am. Ceram. Soc., **2004**: 144-148.

Chin R.E., Ceramography: Preparation and Analysis of Ceramics Microstructures 7th edition, **2002**: 203.

Cuenca R., Activación Mecánica de la Descomposición y Sinterización de Minerales del Grupo de la Sillimanita, Depto. de Ing. Metalúrgica, Tesis de Maestría en Ciencias ESIQIE-IPN, **2000**: 3-17.

Harbison, Modern Refractory Practice, 5a ed., U.S.A., **1992**: 20-26.

Hench L. L., ULRICH R. D., Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, John Wiley & Sons, U.S.A., **1984**: 15-25.

Hlavac J., The Technology of Glass and Ceramics, Elsevier, Alemania, **1993**: 38-42,370-373.

Hove J.E., RILEY W.C., Modern Ceramics: Some Principles and Concepts, John Wiley & Sons, U.S.A., **1995**: 25-42.

Hurlbut C., KLEIN C., Manual de Mineralogía, 4a ed, Reverté, España, **1996**: 175,176.

Juárez H., SERRATO J., Aluminum Oxide and Hydroxides from Non-Bauxitic Sources, J.Am. Ceram.Soc., **1997**: 55-59.

Kingery W.D., BOWEN H. K., UHLMANN D.R., Introduction to Ceramics, 2a ed, John Wiley & Sons, U.S.A., **1976**: 234-306.

Lee W., RAINFORTH W., Ceramic Microstructures Property Control by Processing, 1a ed. Chapman & Hall, Reino Unido, **1994**: 255-312.

Mangonon P. Ciencia de los Materiales; Selección y Diseño, 1° edición. México: Pearson. **2001**: 617-618.

Mio H.,Junya Kanoa, Fumio Saitoa, Kantaro Kanekob. Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling. Materials Science and Engineering. **2002** A332: 75-80.

Moreno R. Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. **2000**; 39: 601-608.

Norton F.H., Refractories, 3a ed, McGraw-Hill, U.S.A., **1994**: 23-32, 37-40, 349, 350.

Richerson D., Modern Ceramic Engineering, Marcel Dekker, U.S.A., **1982**: 3-23,149-175, 178-206, 239.

Reed S., Introduction to the Principles of Ceramic Processing, John Wiley & Sons, U.S.A.,**1988**: 29-44, 105-116, 227-249, 380-395.

Ribeiro M J. Properties of sintered mullite and cordierite pressed bodies manufactured using Al-rich anodising sludge. Ceram Int. **2008**; 34:593-597.

Sainz M., SERRANO F., AMIGO J., BASTIDA J., CABALLERO A., XRD Microstructural Analysis of Mullites obtained from Kaolinite-Alumina Mixtures, Journal of the European Ceramic Society, **2000**: 403-412.

Suárez M, Fernández A, Menéndez J, Torrecillas R. Relación entre los mecanismos de difusión atómica y las propiedades ópticas en la sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS) de la alúmina. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, **2009**: 329-334.

Zarate J., ROSAS G., PÉREZ R., Structural Transformations of the Pseudoboehmite to α - Alumina, Adv. In Tech. Of Mat. And Mat. Pro 7., **2005**: 181.