
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS VÍTREAS NANOMÉTRICAS PARA LA DENSIFICACIÓN Y CRISTALIZACIÓN DE FASES TIPO VIRGILITA $\text{Li}_4\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{22}$

Carlos Paucar, Mariana Castrillón, Karem Castro y Jair Gaviria
Escuela de Química-Facultad de Ciencias
Universidad Nacional de Colombia, Sede de Medellín
cgpauca@unalmed.edu.co, paucarlos@epm.net.co

Recibido para evaluación: 26 de Agosto de 2005 / Aceptación: 26 de Octubre de 2005 / Recibida versión final: 04 de Noviembre de 2005

RESUMEN

Un precursor vítreo de composición $\text{Li}_4\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{22}$ (Virgilite) fue preparado por la ruta química de la gelificación. Durante la síntesis se controlaron parámetros tales como temperatura, velocidad de agitación, pH y tiempo de gelificación. El gel obtenido en esta síntesis luego de tratamientos térmicos entre 120 °C y 1200 °C fue caracterizado con difracción de rayos X, análisis térmico diferencial, espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica de barrido. Las transformaciones de fase identificadas por el infrarrojo y la difracción corresponden a soluciones sólidas de tipo b-cuarzo - b-espodumena (Virgilite). Como resultado del análisis térmico se determinaron las temperaturas de descomposición, desvitrificación, transformación de fase y fusión. La distribución granulométrica del gel seco muestra que hay una significativa proporción de partículas nanométricas y al aumentar la temperatura de calcinación se verificó la sinterabilidad de las partículas por flujo viscoso. Mediante los resultados de este estudio es posible conocer y controlar la homogeneidad del sistema, el tamaño de partícula, las fases cristalinas; y el producto de esta síntesis se propone como un nuevo candidato para conformar materiales de bajo coeficiente de dilatación térmica mediante procesos de sinterización de partículas vítreas.

PALABRAS CLAVES: Síntesis, Partículas Nanométricas Vítreas, β -cuarzo, β -espodumena, Virgilite, Sinterización, Bajo Coeficiente de Dilatación Térmica.

ABSTRACT

A glassy precursor with composition $\text{Li}_4\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{22}$ (Virgilite) was prepared by the chemical route of the gelification. During the synthesis, parameters like temperature, speed of agitation, pH and time of gelification were controlled. The gel obtained in this synthesis after isothermal heat treatments between 120 °C and 1200 °C were characterized with X ray diffraction, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy and scanning electronic microscopy. Phase transformations were identified by infrared spectroscopy and X ray diffraction and they correspond to solid solutions of β -quartz - β -spodumene (Virgilite). As a result of the thermal analysis, the temperatures of decomposition, devitrification, phase transformation and softening were determined. The grain size distribution of the dried gel has a significant proportion of nanometric particles and when increasing the temperature of heat treatment the sinterability by viscous flow also increases. By means of the results of this study, it is possible to know and to control the homogeneity of the system, the particle size, the crystalline phases; and the product of this process leads to a new candidate to conform materials with low thermal expansion by glass sintering.

KEY WORDS: Synthesis, Vitreous Nanometric Particles, β -quartz, β -espodumene, Virgilite, Glass Sintering, Low Thermal Expansion Coefficient.

1. INTRODUCCIÓN

Los vitrocerámicos basados en composiciones de aluminosilicato de litio (LAS) son utilizados como materiales estructurales, por su estabilidad térmica y la alta estabilidad química. Ellos han sido utilizados como materiales refractarios en la industria de hornos y como intercambiadores de calor para turbinas de gas (Höland y Beall, 2002; Sung, 1997; Pannhorst, 1997).

A partir de estas composiciones de aluminosilicato de litio se desarrollan principalmente fases cristalinas de b-espodumena y soluciones sólidas de b-cuarzo (Hongwu, 2000). Dentro de la nomenclatura propuesta para los aluminosilicatos de litio en la literatura cerámica, las soluciones sólidas de b-cuarzo y b-espodumena con composiciones hipo-estequiométricas en la sílice respecto a la b-espodumena se denominan Virgilita; y cuando esta composición es hiper-estequiométrica en la sílice respecto a la b-espodumena la estructura se denomina Keatita.

Tradicionalmente estos vitrocerámicos se han preparado bajo la cristalización de vidrio obtenidos por fusión (Tulyaganov et al., 2004; James et al., 1997), y se han presentado algunas dificultades en su sinterización cuando se utilizan aditivos para la densificación debido a influencia de ellos en el aumento de la expansión térmica (Ghosh y Pramanik, 1997), de allí que la preparación de polvos finos y homogéneos con composiciones modificadas son de gran importancia para conformar monolitos por la vía de la sinterización seguida de la cristalización (Rahaman, 1995).

El método sol gel se ha explorado ampliamente para la síntesis de polvos precursores de materiales cerámicos, vitrocerámicos y compuestos (Segal, 1984, Brinker y Scherer, 1990, Amini et al., 2003). La formación de estos polvos precursores para la industria cerámica da la posibilidad de trabajar a bajas temperaturas y obtener buena homogeneidad. Este método permite además controlar la estequiometría, el tamaño, la morfología, la microestructura y la sinterabilidad de las partículas.

Varios trabajos han sido desarrollados en la conformación de aluminosilicato de litio por la ruta sol gel a partir de alcoxidos como reactivos iniciales (Lee et al., 1990; Sanchez et al., 1988; Hu y Tsai, 2001; Ghosh y Pramanik, 1997). Pero los metal alcoxidos de partida que son utilizados en la síntesis sol gel son costosos y algunos de ellos no están disponibles comercialmente lo cual implica complejas etapas de síntesis (Sanchez et al., 1988).

En este trabajo se reporta la producción de polvos vítreos de aluminosilicato de litio del tipo virgilita 1:1:3,5 usando una ruta química modificada del proceso sol-gel, utilizando metal formiatos en reemplazo de metal alcoxidos y agua como medio de reacción en vez del alcohol.

Para las muestras sintetizadas y tratadas térmicamente se estudió la evolución estructural de las fases cristalinas, la transformación de los grupos funcionales, la granulometría y la microestructura de los polvos tratados térmicamente con el fin de obtener precursores para la conformación de materiales de bajo coeficiente de dilatación térmica.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

Mediante la ruta química de los metal formiatos que se presentan en la Figura 1, se preparó un compuesto de composición $\text{Li}_4\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{22}$ donde la relación estequiométrica final de los óxidos de litio, aluminio y silicio es 1:1:3,5. Mediante esta ruta química, se busca obtener los formiatos de aluminio y litio por separado para después mezclarlos y adicionarlos al alcóxido de silicio con el fin de que el sistema en su conjunto pase por las etapas de hidrólisis, polimerización y gelificación.

El formiato de litio se obtiene a partir de carbonato de litio (Li_2CO_3) y ácido fórmico (HCOOH), de dicha reacción se forma Li_2COOH , CO_2 y H_2O . Para obtener el formiato de aluminio a partir del nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), se necesita una reacción intermedia, para esto, ponemos a reaccionar el nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) con amoníaco

(NH_4OH) y se obtiene nitrato de amonio (NH_4NO_3) e hidróxido de aluminio $(\text{Al}(\text{OH})_3)$ como precipitado, dicho precipitado se filtra y se hace reaccionar con ácido fórmico (HCOOH) mediante mezclado y agitación constante a 400rpm.

De esta última reacción se obtiene el formiato de aluminio $(\text{Al}(\text{COOH})_3)$ y, como subproducto agua (H_2O) . Después de obtener los formiatos estos se mezclan a 400 rpm para luego adicionarlos muy rápidamente al tetraetilortosilicato $(\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4)$, también conocido como TEOS, con agitación constante a 500 rpm y una temperatura de 40 °C, hasta que el sistema se gelifique y presente un color blanco transparente.

Después de obtener el gel, éste se debe secar a 120°C, disgregar y calcinar a 480°C, con el fin de liberar la materia orgánica. En las muestras tratadas térmicamente se estudió por las técnicas de calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos X, la evolución estructural de las fases cristalinas. Con espectroscopia infrarroja se determinó, la transformación de los grupos funcionales. También se analizó la granulometría de los polvos vítreos y la microestructura de los sinterizados.

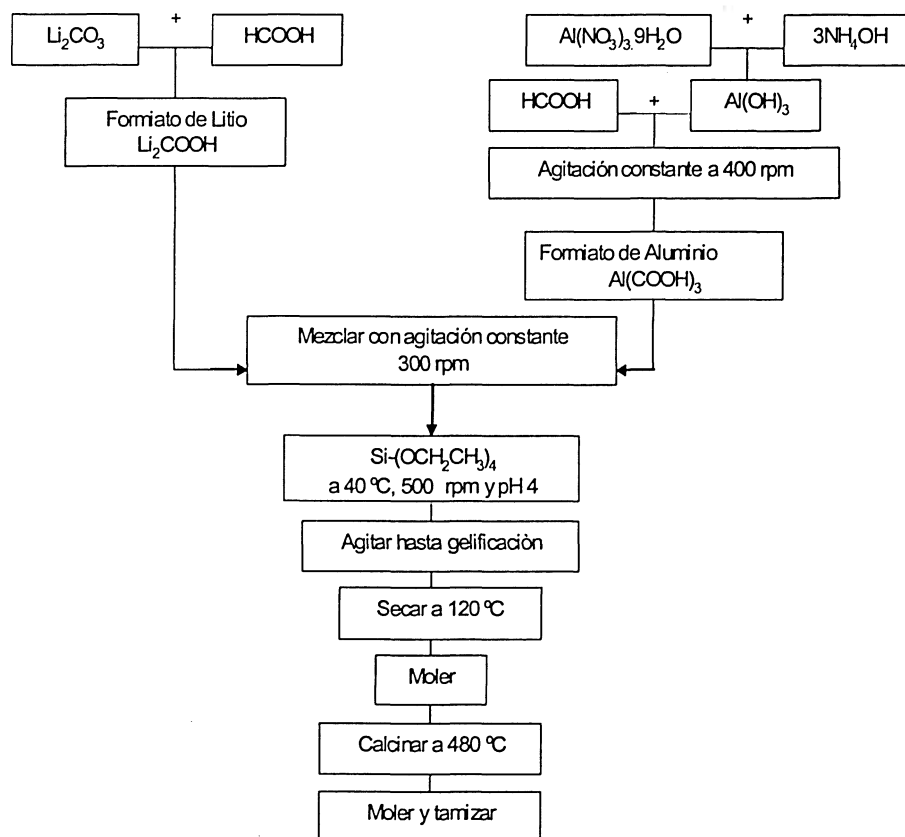


FIGURA 1.
Diagrama de flujo de la síntesis del aluminosilicato de litio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Luego de la ruta de síntesis, a partir del gel seco se obtuvo un polvo cuya distribución granulométrica se muestra en la Figura 2, y en ella se observa un 25 % de las partículas con un diámetro entre 0,1 y 1 μm , el 50 % de la partículas tienen tamaños menores a 1,75 μm , el 75% es menor a 2,89 μm y todas las partículas están por debajo de los 13 μm . Considerando este polvo como bastante fino con una significativa y con una porción de partículas de tamaño nanométrico.

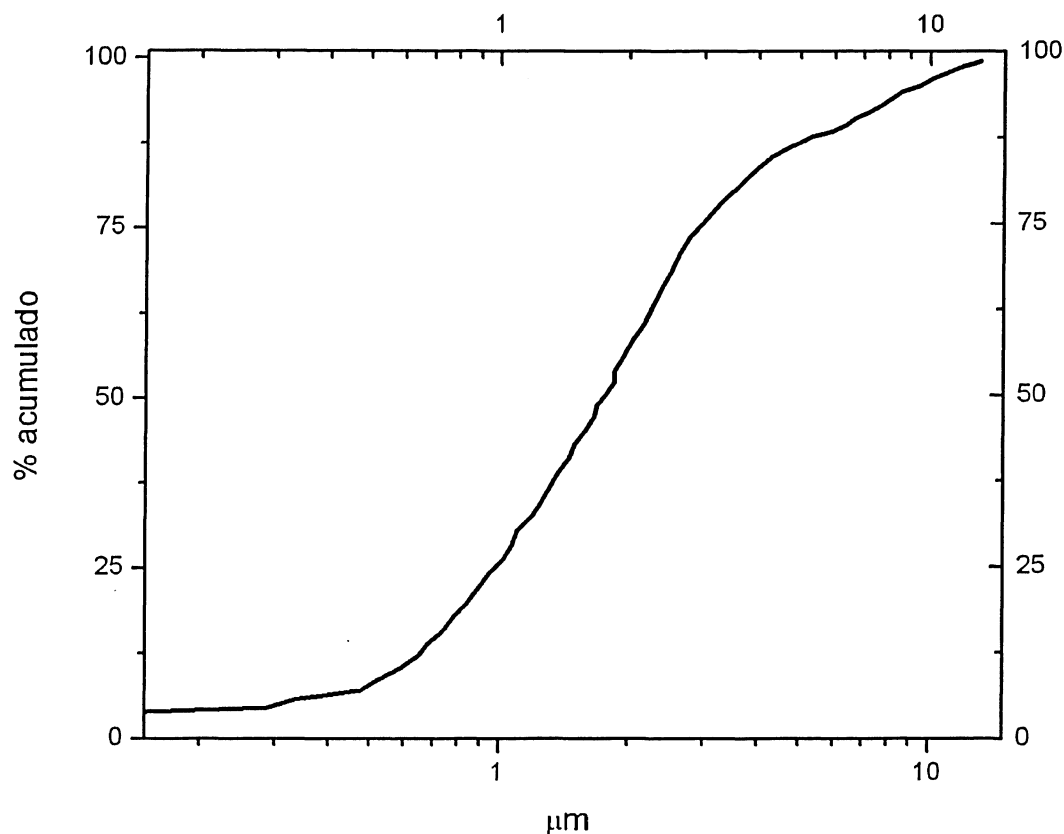


FIGURA 2.
Distribución granulométrica del gel seco.

El análisis térmico de calorimetría diferencial de barrido (DSC) efectuado en una muestra de gel seco tal cual como sale de la síntesis se presenta en la Figura 3, los picos endotérmicos pueden ser interpretados como volatilización de agua (≈ 100 °C), los picos exotérmicos corresponden a liberación de solventes (≈ 140 °C - 180 °C), deshidroxilación y oxidación de radicales orgánicos de los etóxidos y de los formiatos de la reacción (≈ 210 °C - 360 °C).

A temperaturas cercanas a 560 °C se da el inicio de la cristalización y cuyo pico máximo se da hacia los 620 °C que es donde se presenta el mayor crecimiento de los cristales de esta primera fase. Cerca de los 700 °C se da el inicio de una nueva fase de cristalización cuyo pico máximo se da hacia los 755 °C. Hacia los 920 °C y los 1010 °C se presentan picos asociados a transformaciones de fase de las estructura que cristalizaron a mas baja temperatura; y a temperaturas superiores a 1350 °C se combinan los procesos de reblandecimiento y fusión.

El análisis infrarrojo presentado en la Figura 4 muestra los resultados de la evolución de los grupos funcionales en las muestras calcinadas a temperaturas entre los 120 °C y 1200 °C.

La banda de 1380 cm^{-1} propia de los formiatos esta presente solamente a los 120 °C y a los 480 °C. La formación de grupos AlO_4 se presenta en la región de los 550 cm^{-1} y está presente a partir de los 1000 °C. La polimerización de grupos Si-O-Si se determina en los 450 cm^{-1} y esta presente a partir de los 600 °C. Las bandas características de la b-espodumena a 1017 , 765 , y 560 cm^{-1} se encuentran presentes en las muestras calcinadas por encima de los 1000 °C.

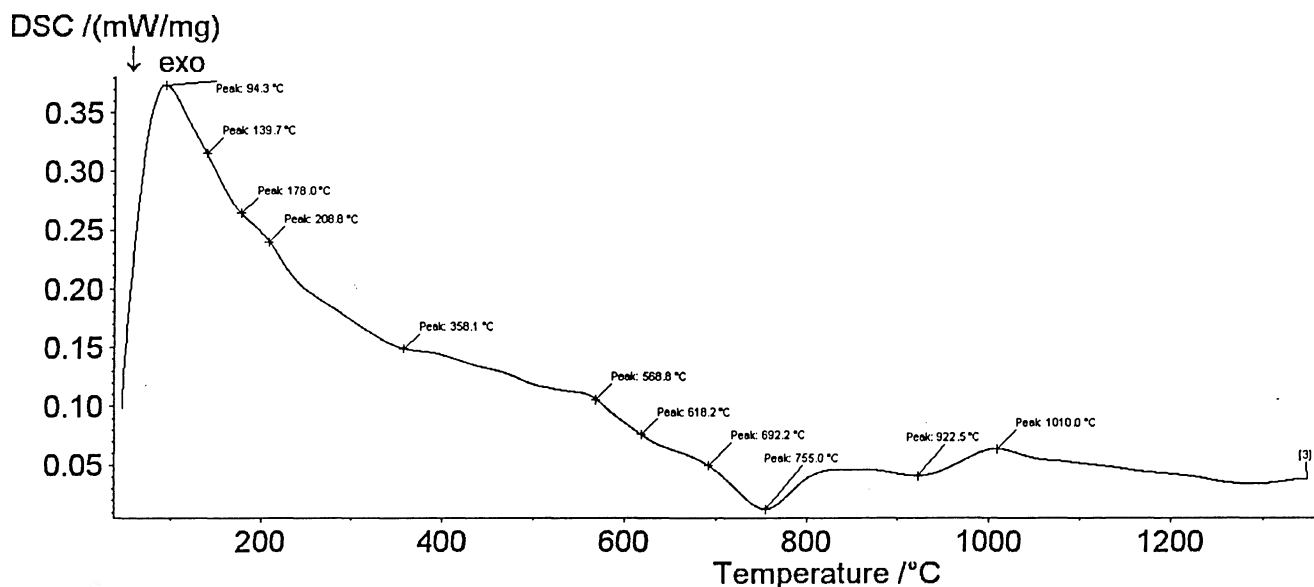


FIGURA 3.
Calorimetría diferencial de barrido del gel seco.

De esta información podemos inducir que los grupos funcionales de los compuestos orgánicos desaparecen por encima de los 480 °C dejando una matriz de carácter inorgánico. La formación de polimorfos del cuarzo (SiO_2) está presente hacia los 600 °C lo cual está de acuerdo con la temperatura de cristalización observada en el DSC. Hacia los 1000 °C se encuentran aluminatos propios de la β -espodumena la cual se forma a esta misma temperatura, y coincide con el pico exotérmico del análisis DSC.

Por lo tanto dentro de las transformaciones de fase podemos decir que existe la formación tanto de polimorfos del cuarzo como de cristales de β -espodumena, lo cual en la literatura cerámica se conoce como Virgilita.

En los estudios de difracción de rayos X, que se muestran en la Figura 5 se evidencia el carácter vítreo de las partículas hasta la temperatura de los 480 °C. Los registros que se pueden indexar con el patrón de difracción de la fase β -espodumena se encuentran a temperaturas superiores a los 900 °C y a temperaturas entre los 600 °C y los 700 °C se evidencia una clara cristalización pero esta corresponde principalmente a soluciones sólidas de polimorfos del cuarzo, como se puede inferir de los ensayos de DSC y FTIR.

En las Figuras 6 y 7 se presentan las microestructuras de las muestras sinterizadas a los 1100 °C durante 30 y 45 minutos. Se observan varias partículas con tamaños menores de un micrón y por la formación de cuellos se puede verificar que han tenido unión por flujo viscoso, aunque los efectos de cristalización concurrentes a esta temperatura frenan la densificación y generan una porosidad remanente que se reduce en las muestras con mayor tiempo de tratamiento isotérmico.

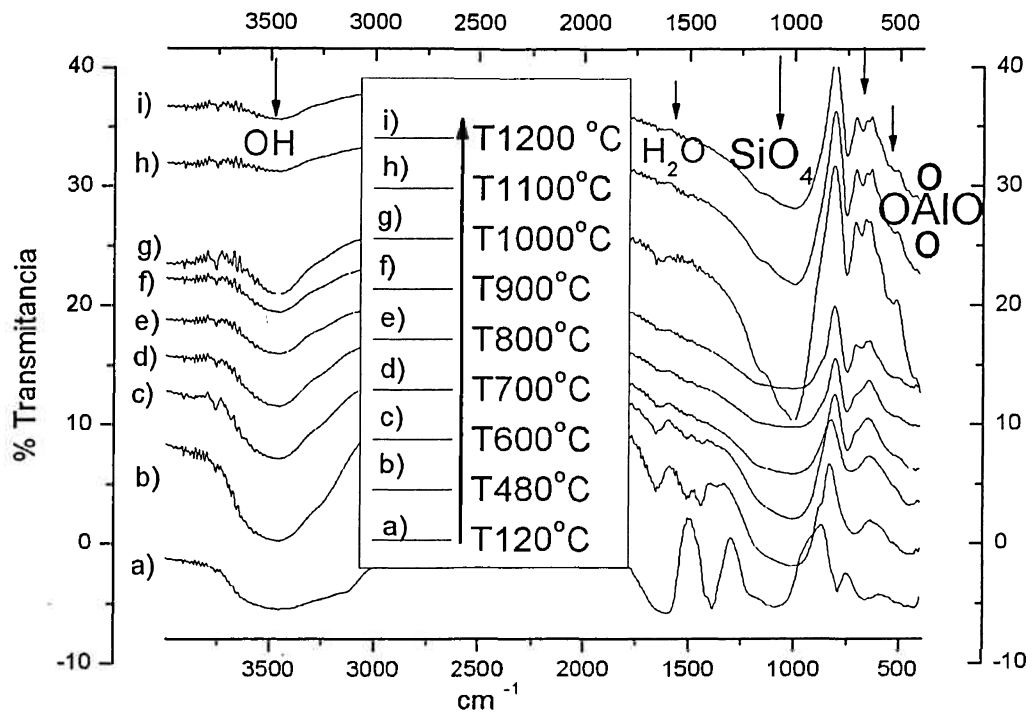


FIGURA 4.
Espectroscopia infrarroja de las muestras tratadas térmicamente entre los 120 °C y los 1200 °C.

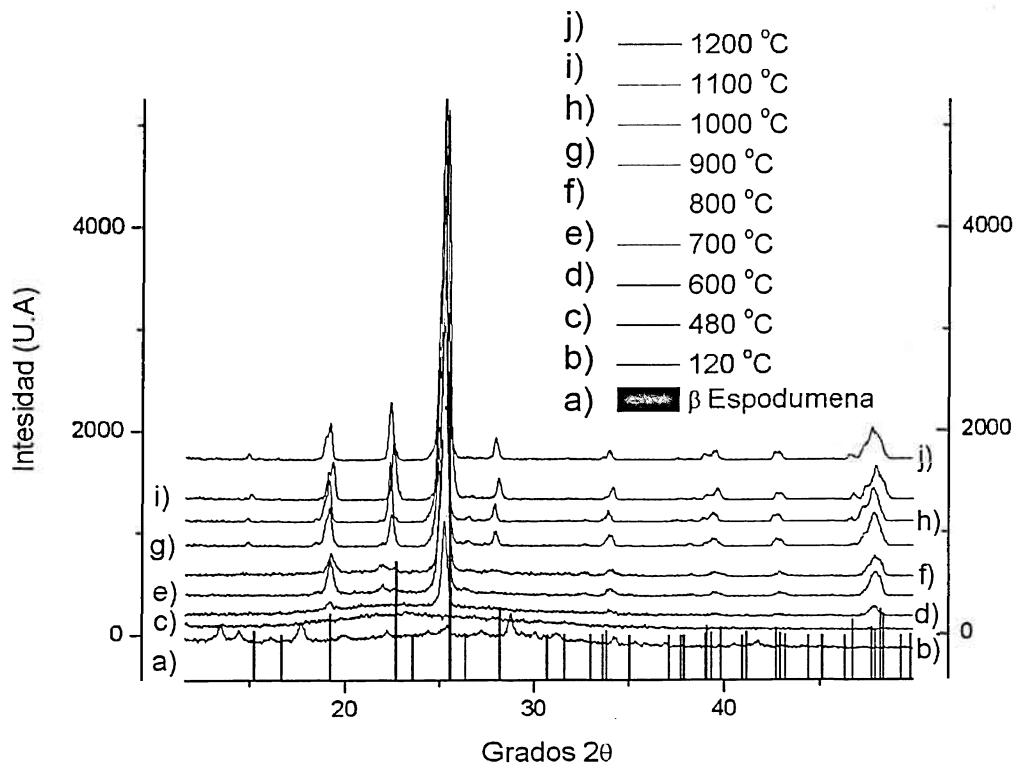


FIGURA 5.
Difractogramas de rayos X para las muestras tratadas térmicamente entre los 120 °C y los 1200 °C.

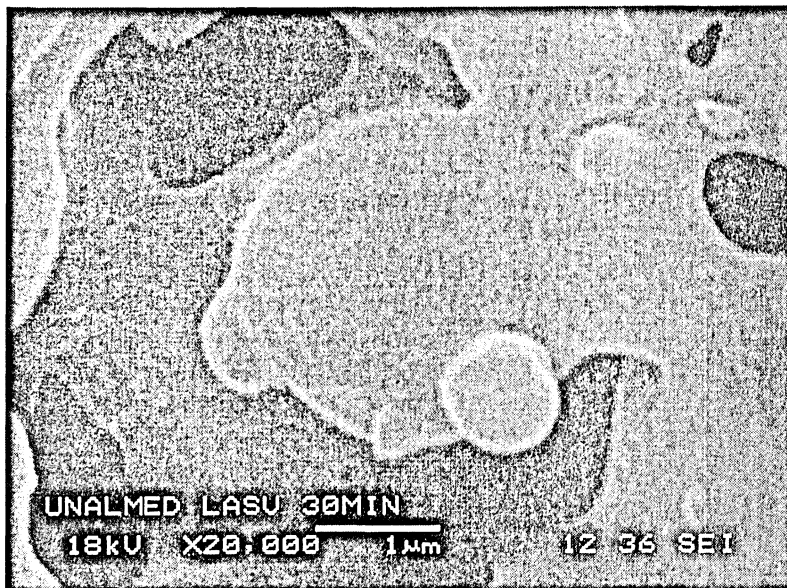


FIGURA 6.
Microestructura de la muestra sinterizada a los 1100 °C durante 30 min.

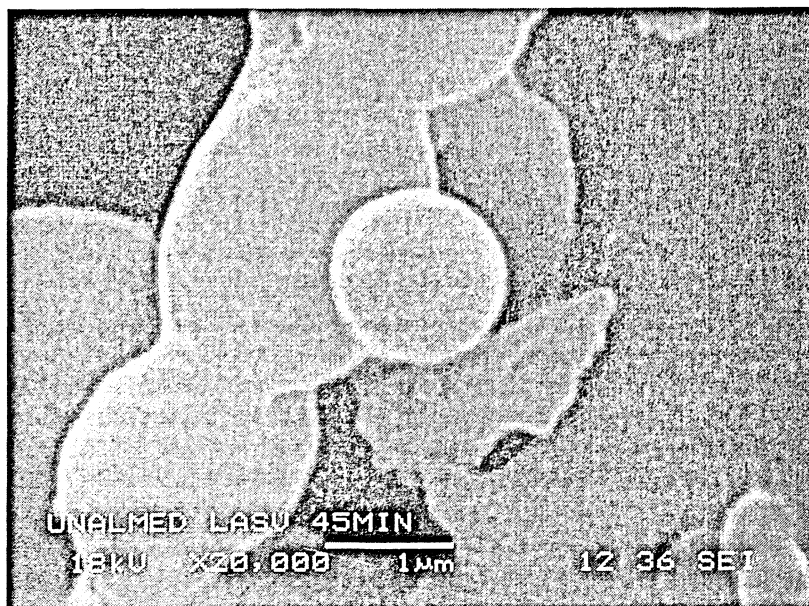


FIGURA 7.
Microestructura de la muestra sinterizada a los 1100 °C durante 45 min.

4. CONCLUSIONES

Partículas vítreas de composición $\text{Li}_4\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{22}$ (Virgilita) fueron preparadas mediante la gelificación de tetraetilortosilicato en presencia de soluciones acuosas de formiato de litio y aluminio. Mediante esta ruta fue posible controlar la homogeneidad, el tamaño de partícula y las fases cristalinas desarrolladas. El polvo obtenido presenta una granulometría bastante fina y contienen una significativa porción de partículas de tamaño nanométrico.

Para eliminar la fracción orgánica del gel y mantener el carácter amorfo de las partículas, se requieren temperaturas de 480 °C dejando así una matriz vítrea de carácter inorgánico. La formación de polimorfos del cuarzo (SiO_2) está presente hacia los 600 °C, y hacia los 1000 °C se encuentran aluminatos propios de la b- espodumena. Por lo tanto dentro de las transformaciones de fase podemos decir que existe la formación tanto de polimorfos del cuarzo como de cristales de b- espodumena, lo cual en la literatura cerámica se conoce como Virgilita.

Durante la sinterización se presenta una cristalización concurrente, y la unión de los cuellos de las partículas verifica que es posible sinterizar por flujo viscoso, pero por los efectos de la cristalización presentes a altas temperaturas frenan la densificación y se genera una porosidad remanente la cual es mayor para las muestras con menor tiempo de tratamiento térmico.

Por lo tanto luego de la síntesis, caracterización y verificación de la sinterabilidad de este precursor del tipo virgilita, se hace necesario efectuar estudios complementarios de las temperaturas y ciclos térmicos necesarios para densificar materiales con bajo coeficiente de dilatación térmica.

5. RECONOCIMIENTOS

Universidad Nacional de Colombia proyecto DIME Código: 030802733, "Obtención de materiales de bajo coeficiente de expansión térmica mediante sinterización de partículas vítreas del sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2$ "

6. BIBLIOGRAFÍA

- Amini, M. M., Mehraban, Z. y Sabounchei, S. J. S., 2003. *Materials Chemistry and Physics* 78, pp. 81-87.
- Brinker, C. J. y Scherer, G. W., 1990. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. New York: Academic Press, Inc.
- Ghosh, N. N. y Pramanik, P., 1997. *Materials Science and Engineering B* 49, pp. 79-83.
- Höland, W. y Beall, G., 2002. *Glass-Ceramic Technology*. Westerville, Ohio: The American Ceramic Society.
- Hongwu Xu, Peter J. Heaney, y George H. Beall., 2000. *American Mineralogist* 85, pp. 971-979.
- Hu, Y. y Tsai, H.-T., 2001. *Journal of Non-Crystalline Solids* 286, pp. 51-57.
- James, P. F., Iqbal, Y., Jais, U. S., Jordery, S. y Lee, W. E., 1997. *Journal of Non-Crystalline Solids* 219, pp. 17-29.
- Lee, G. S., Messing, G. L. y Delaat, F. G. A., 1990. *Journal of Non-Crystalline Solids* 116, pp. 125-132.
- Pannhorst, W., 1997. *Journal of Non-Crystalline Solids* 219, pp. 198-204.
- Rahaman, M. N., 1995. *Ceramic Processing and Sintering*. Marcel Dekker Inc.
- Sanchez, C., Livage, J., Henry, M. y Babonneau, F., 1988. *Journal of Non-Crystalline Solids* 100, pp. 65-76.
- Segal, D. L., 1984. *Journal of Non-Crystalline Solids* 63, pp. 183-191.
- Sung, Y.-M., 1997. *Ceramics International* 23, pp. 401-407.
- Tulyaganov, D. U., Agathopoulos, S., Fernandes, H. R. y Ferreira, J. M. F., 2004. *Ceramics International* 30, pp. 1023-1030.
-