

MINERAL DE MAGNESITA COLOMBIANA EN LA OBTENCIÓN DE REFRACTARIOS DE ESPINELA

por

Marcela Pachón*, Edgar Delgado**, Pilar Pena***, Emigdio Segura****

Resumen

Pachón, M., Delgado E., Pena P., Segura E.: Mineral de magnesita colombiana en la obtención de refractarios de espinela. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **25**(96):. 403-409, 2001. ISSN 0370-3908.

Se evaluó el comportamiento de una magnesita colombiana en la obtención de un material de espinela, comparando propiedades físicas y composición de fases por DRX, con la obtenida a partir de óxido de magnesio puro. La espinela es útil en la formulación de refractarios básicos, utilizados en la industria del acero y cemento (Henry, 1997), como material abrasivo, como sustrato en circuitos eléctricos, como membranas cerámicas y actualmente en odontología (Pasquier, 1991). La espinela se produce por la reacción entre la magnesia y la alúmina a temperaturas superiores a 1100°C. Con base en los diagramas de fase se diseñaron dos formulaciones. Los reactantes se llevaron a un tamaño de partícula menor a 10 mm, se conformaron y sinterizaron a 1650°C. Se encontró que el exceso de magnesia, y el contenido de sílice, en la materia prima natural favorecieron la sinterización.

Palabras clave: Cerámicas, Refractarios básicos, Espinela, Magnesita, Sinterización.

Abstract

A Colombian magnesite mineral behaviour in obtaining spinel was evaluated by comparing its physical properties and XRD determined phases to those of spinel produced from pure magnesium oxide. Spinel is useful as a refractory, in cement and steel industries (Henry, 1997), as abrasive media, as an electric circuit substrate, as ceramic membranes and lately as dental restoration material. Spinel is obtained by thermally activated reaction above 1100°C between magnesia and alumina. Two compositions based on phase diagrams were chosen and studied. Reactants with D_{80} smaller than 10 mm were dry pressed and sintered at 1650°C. Silica present in starting mineral and excess added magnesia facilitate sintering.

Key words: Ceramics, Refractories, Spinel, Magnesite, Sintering.

* INGEOMINAS. Diagonal 53 # 34 - 53. Bogotá. mpachon@ingecom.gov.co

** Universidad Nacional de Colombia. Dpto. de Química. Bogotá. edelgado@ciencias.ciencias.unal.edu.co

*** CSIC. Instituto de Cerámica y Vidrio. Madrid (España). ppena@icv.csic.es

**** SUMICOL. Medellín. esegura@corona.com.co

Introducción

Los ladrillos refractarios que contienen espinela, la cual es obtenida por reacción de una mezcla de óxido de magnesio y alúmina, tienen una aplicación muy amplia en la formulación de refractarios básicos ($\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$) ó de alta alúmina ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$) especialmente donde se trata de mejorar la resistencia al impacto, la erosión por metales, el choque térmico y la resistencia a la corrosión por escorias. Dichos materiales son exigentes en sus características microestructurales, debido a que en condiciones de operación los refractarios están expuestos durante largos periodos a altas temperaturas, al contacto con escorias altamente reactivas y a la erosión causada por las turbulencias del metal. Una de las principales ventajas de la presencia de espinela es la reducción de la penetración de escorias y por consiguiente de la corrosión o el deterioro del refractario. La escoria, cuyos componentes mayoritarios son hierro, calcio y silicio, al estar en contacto con el refractario forma una interfase refractario-escoria donde se llevan a cabo diversas reacciones. A nivel industrial se usan espinelas obtenidas a partir de materias primas sintéticas de alta pureza, lo cual reduce su aplicación debido al alto costo (Wang, 1992). Por lo anterior resultó de interés evaluar el comportamiento de una magnesita natural en la obtención de material de espinela.

Químicamente estos compuestos han sido llamados aluminatos o ferritas. Las espinelas de aluminato de magnesio son óxidos complejos de fórmula general $\{A^{2+}\}^{\text{tet}}\{B_2^{3+}\}^{\text{oct}}O_4$, donde A es un metal divalente (habitualmente magnesio, hierro, cinc o manganeso), y B es un metal trivalente (aluminio, hierro o cromo);

A nivel mineralógico, la espinela está constituida por una estructura en la que los iones O^{2-} forman un empaquetamiento cúbico compacto con los iones Mg^{2+} y Al^{3+} en los intersticios tetraédricos y octaédricos respectivamente; en particular la mitad de los huecos octaédricos están ocupados por Al^{3+} y un octavo de los lugares

tetraédricos por Mg^{2+} . (Fyfe, 1964). La espinela tiene una gran celdilla unidad cúbica con $a = 8.08 \text{ \AA}$ que contiene ocho unidades fórmula lo que corresponde a $Mg_8Al_{16}O_{32}$.

La espinela se obtiene por sinterización† reactiva de la magnesita y la alúmina cuando se mezclan homogéneamente y se tratan a una temperatura adecuada para que tengan lugar la sinterización y la reacción siguiendo el mecanismo de reacción de Wagner (West, 1985). Para obtener las proporciones de los reaccionantes se utilizó el diagrama de equilibrio de fases ternario $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$, teniendo en cuenta que el carbonato de magnesio utilizado como materia prima contenía como impureza principal la sílice. El calcio también se encontraba como impureza, pero de acuerdo a la relación molar CaO/SiO_2 se pueden conocer las temperaturas aproximadas de primera formación de fases líquidas por este concepto. Para conocer las fases que teóricamente deben formarse a la temperatura de sinterización que se usó en el presente trabajo (1650°C), se utilizó el diagrama de la Figura 1, el cual representa la sección isotérmica a 1650°C del sistema ternario $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ donde se han marcado las áreas de compatibilidad en las que podemos observar que las espinelas ricas en alúmina, en presencia de pequeñas impurezas de sílice, forman fases líquidas, y las ricas en magnesita forma forsterita ($2MgO.SiO_2$). En esta figura los espacios sombreados corresponden a campos de cristalización de una fase primaria y líquido, los cuales son señalados de esta forma para reconocer rápidamente las regiones donde coexisten dos fases.

El objetivo del presente trabajo fue evaluar el comportamiento de una magnesita, de la vereda de San Pedro de la Sierra en la costa norte de Colombia, para la obtención de un aluminato de magnesio por prensado y posterior sinterización de una mezcla de la magnesita y una alúmina suministrada por Martinswerk (Alemania) y comparar algunas de las propiedades con las de una espinela obtenida a partir de óxido de magnesio reactivo analítico.

* Es la reacción fisicoquímica entre partículas sólidas individuales de un material, mediante la aplicación de una temperatura inferior al punto de fusión, para obtener un producto duro, menos poroso y de menor tamaño.

También puede definirse como un proceso térmicamente activado donde ocurre la densificación de un cuerpo policristalino, con disminución de la energía interfacial. Este proceso se puede llevar a cabo con o sin fase líquida presente.

Sinterización reactiva:

Cuando dos o más reaccionantes se mezclan homogéneamente y a continuación se tratan a una temperatura adecuada para que tengan lugar la sinterización y la reacción. Durante el tratamiento térmico puede aparecer una fase líquida transitoria a baja temperatura que enaltece el proceso tanto de reacción como de sinterización. Cuando hay un solo componente se da la sinterización sin reacción.

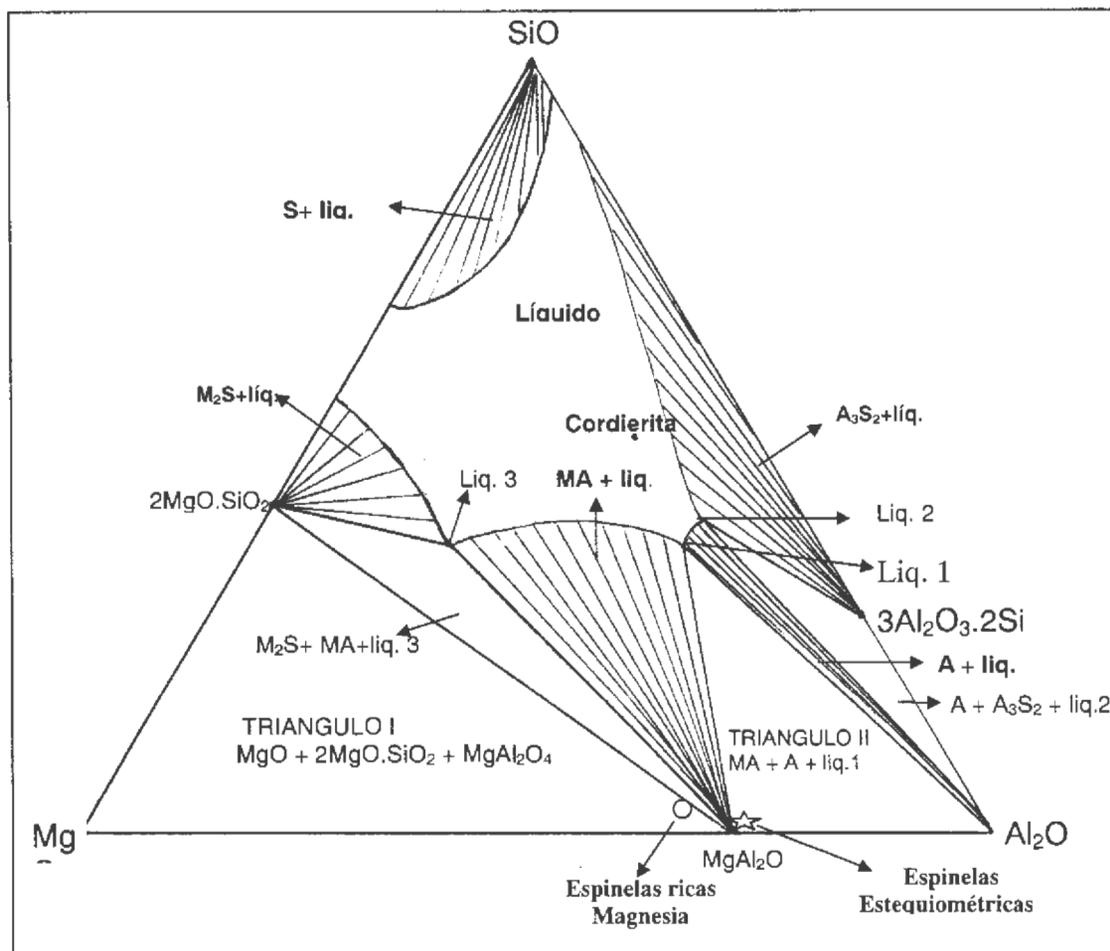
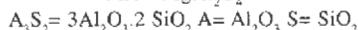
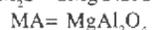
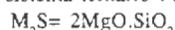


Figura 1. Sección isotérmica a 1650°C, al sistema ternario MgO-Al₂O₃-SiO₂ (Pena, 1998) Nomenclatura:



Líquidos 1, 2 y 3 = Líquidos de composición fija

Metodología

Con el objeto de obtener diferencias en el comportamiento a la sinterización se escogieron mezclas en diferentes proporciones de los reactivos. De acuerdo con la reacción de formación de la espinela: $MgO + Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4$, se escogieron dos formulaciones: una en proporciones estequiométricas de magnesia y alúmina (28.32% y 71.67% en peso respectivamente) (estrella en la figura 1) y otra enriquecida en magnesia (40% magnesia - 60% alúmina) (círculo negro en la Figura 1). Estas proporciones se prepararon con la magnesita (carbonato de magnesio), con la magnesia (óxido de magnesio obtenido por calcinación del carbonato) y con el óxido de magnesio reactivo analí-

tico cada uno con alúmina. A las mezclas se realizó análisis dilatométrico para conocer su comportamiento con la temperatura.

En la Tabla 1 se da la composición química y de fases de las materias primas utilizadas para las mezclas y en la Tabla 2, primera fila, se explican e identifican con un número las diferentes mezclas y proporciones de los reactivos.

Las condiciones utilizadas para el procesamiento cerámico fueron:

- Tamaño de partícula: D_{90} de los materiales de partida menor de 10 mm

Tabla 1. Composición de las materias primas

TIPO DE ANÁLISIS	MgCO ₃	MgO NATURAL	MgO R.A.	Al ₂ O ₃
Fases por DRX	Carbonato de Magnesio	Periclusa Brucita Forsterita	Periclusa Brucita	α - alúmina
Humedad 105°C,%	0,96	0,66	0,68	< 0,01
P.P.I.* a 1000°C, %	48,17	11,66	11,24	0,05
SiO ₂ , %	4,21	6,80	0,05	0,05
MgO,%	45,24	79,39	87,78	0,10
CaO,%	0,62	1,09	0,01	0,01 - 0,05 _{max.}
Fe ₂ O ₃ , %	0,04	0,10	< 0,01	0,03 _{max.}
Al ₂ O ₃ , %	0,06	0,13	< 0,01	99,71**
Na ₂ O,%	< 0,01	0,02	0,01	≤ 0,1
K ₂ O,%	< 0,01	< 0,01	0,01	-

* Pérdidas por ignición

** Obtenido por diferencia

Composición Química promedio de dos determinaciones para las muestras naturales. Para el Oxido de Magnesio reactivo Analítico y para la Alúmina los valores se tomaron de la ficha técnica.

El contenido de boro (elemento que forma fases líquidas a muy bajas temperaturas) es menor a 0,001%. Este porcentaje fue determinado para una muestra de la misma mina en un trabajo anterior (Mojica, 1997).

- Conformado por prensado uniaxial en seco (humedad aproximada de 6% utilizando carboximetilcelulosa y alcohol polivinílico al 0.1%).
- Presión de conformado: 300 MPa.
- Velocidad de calentamiento: 2°C/min.
- Temperatura de sinterización: 1650°C
- Tiempo de permanencia a 1650°C: 180 minutos

Resultados y discusión

En la Figura 2 se presenta el análisis dilatométrico para una de las mezclas con carbonato de magnesio - alúmina.

En este análisis se observa que hacia los 600°C se inicia una contracción, que coincide con la pérdida del CO₂, lo cual es habitual en los carbonatos (Morrel, 1985). A los 1100°C empieza una expansión debida a la formación de la espinela. Por último a los 1300°C se inicia una densificación como causa de la sinterización que se pro-

longa hasta los 1500°C. Para las otras mezclas la tendencia general es la misma.

De acuerdo con los resultados de la Tabla 2 para los análisis por DRX, observamos que las fases para cada uno de los conformados concuerdan en general con lo esperado según la sección isotérmica del diagrama tridimensional del sistema MgO-Al₂O₃-SiO₂ (Figura 1), en los triángulos de compatibilidad I y II, que son los triángulos en los cuales se encuentran las formulaciones escogidas (círculo negro para las formulaciones 40% MgO - 60% Al₂O₃ y estrella para las formulaciones en relación estequiométrica). La fase líquida que se espera que aparezca en las formulaciones estequiométricas no se detecta por DRX.

En cuanto a las mezclas preparadas con magnesia reactivo analítico, es decir, donde el contenido de sílice es despreciable, se está trabajando sobre el lado binario de la figura 1 correspondiente al sistema magnesia- alúmina, donde se encuentra la espinela. Para el caso 5 solamente debería haberse detectado la espinela, ya que

DILATOMETRIA

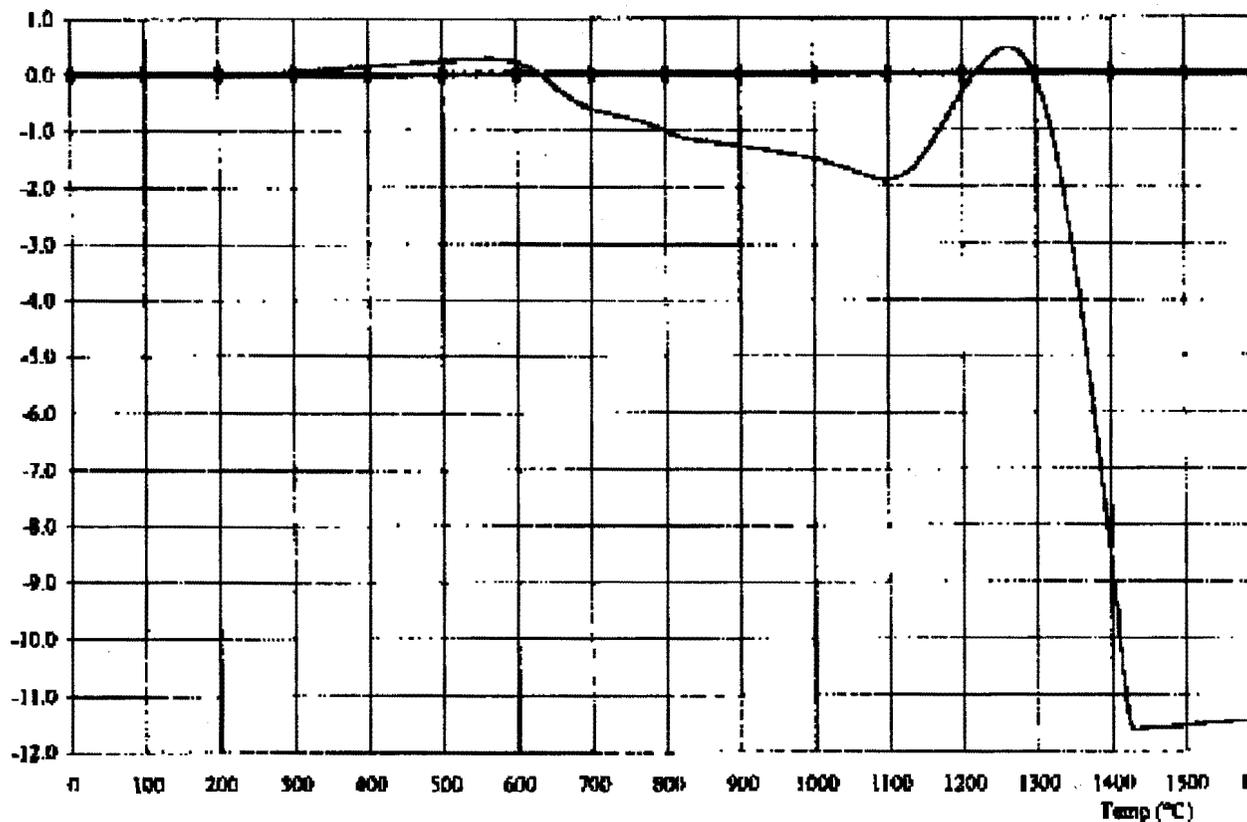


Figura 2. Análisis dilatométrico para la mezcla carbonato de magnesio - alúmina, en proporciones estequiométricas

corresponde al punto de composición estequiométrica de su formación; sin embargo algo de periclasa se detectó en el análisis, lo cual podría atribuirse a una o varias de las siguientes causas: a) que no se haya alcanzado el equilibrio y por tanto la reacción fue incompleta. b) que haya faltado homogenización en la muestra. c) que haya ocurrido segregación durante el proceso. Para la mezcla 6, es decir la enriquecida en magnesia y que por tanto se encuentra ubicada en el diagrama sobre la línea de composición binaria $MgO-MgAl_2O_4$, se comprobó la coexistencia de Periclasa y espinela, tal como se esperaba del diagrama de la figura 1.

Con respecto a los resultados expuestos en la tabla 2, se observa que una vez sinterizadas las mezclas se lograron densidades cercanas a la teórica (densidad teórica de la espinela = $3,55 \text{ g/cm}^3$) (Hurlbut, 1978), lo cual indica que las condiciones de tamaño de partícula, de prensado

y sinterización fueron favorables; además puede decirse que la expansión volumétrica debida a la formación de la espinela no interfirió para lograr densidades, cercanas a la teórica.

Los valores de contracción lineal más bajos se encontraron para los sinterizados 1, 3 y 5, lo cual está de acuerdo con los resultados de absorción de agua y porosidad aparente más altos y las densidades aparentes más bajas. Es decir en estas mezclas se logró una menor densificación. Este efecto se presentó muy marcado para la mezcla 5, para la que se logró apenas un 92,4% de la densidad teórica.

En las mezclas con carbonato de magnesio, donde no hubo una calcinación previa de esta materia prima (1 y 3) se obtuvieron buenos resultados. Esto es importante ya que para la producción de los materiales de espinela podría partirse del carbonato, evitando así un paso interme-

Tabla 2. Ensayos físicos y DRX de los conformados sinterizados

Conformado Análisis	1. MgCO ₃ natural - Al ₂ O ₃ rel. estequiométrica	2. MgCO ₃ natural - Al ₂ O ₃ 40% MgO	3. MgO natural - Al ₂ O ₃ rel. estequiométrica	4. MgO natural - Al ₂ O ₃ 40% MgO	5. MgO R.A. - Al ₂ O ₃ rel. estequiométrica	6. MgO R.A. - Al ₂ O ₃ 40% MgO
DRX	Espínela ^{***} (e) Alúmina ^{**} (e)	Espínela ^{***} (e) Periclasa [*] (e) Forsterita [*] (e)	Espínela ^{***} (e) Forsterita [*] (n.e) Alúmina [*] (e)	Espínela ^{***} (e) Periclasa ^{**} (e) Forsterita [*] (e)	Espínela ^{***} (e) Periclasa [*] (n.e)	Espínela ^{***} (e) Periclasa ^{**} (e)
Contracción lineal, %*	12,7	20,8	17,2	19,6	7,20	21,2
Densidad en crudo g/cm ³	2,48	2,25	2,21	2,04	2,21	2,01
Densidad aparente, g/cm ³ ^{**}	3,37	3,50	3,35	3,49	3,28	3,44
(% de la densidad teórica)	(94,9)	(98,6)	(94,4)	(98,3)	(92,4)	(96,9)
Absorción de agua, %*	1,51	0,03	0,17	0,02	10,31	0,05
Porosidad aparente, %*	5,09	0,10	0,57	0,07	33,82	0,17

*** Abundante ** Común * Pobre * Escasa

** Datos promedio de tres determinaciones

(e) Fase esperada según figura 1

* Datos promedio de cinco determinaciones

* y ** Técnicas realizadas según método ASTM C 20 -74

(n.e) Fase no esperada según figura 1

dio de calcinación. Estos datos son similares a los logrados por Bailey y Russell quienes utilizaron carbonato de magnesio reactivo analítico y una temperatura de sinterización de 1640°C (Bailey, 1968).

Las mezclas enriquecidas en magnesia presentaron una contracción lineal mayor, un porcentaje de absorción de agua menor, una porosidad aparente más baja, y las densidades aparentes más altas, lo cual indica que en estas mezclas la sinterización fue mejor. Este hecho se puede explicar si se tiene en cuenta que las propiedades de los sinterizados, también pueden mejorarse con la adición de reguladores del crecimiento de grano. Varios autores han estudiado el efecto de la adición de magnesia en la sinterización de materiales como la alúmina encontrando que aquella facilita los sinterizados de alta calidad. Estos autores, han llegado al consenso de que la magnesia actúa ejerciendo un control sobre el crecimiento normal de los granos de la alúmina a través de una reducción en la movilidad de la frontera de grano. El mecanismo por el cual sucede este fenómeno no está dilucidado aún, pero si está comprobado este efecto benéfico de la magnesia sobre la sinterización de alúmina. Este mismo efecto puede suceder sobre la sinterización de la espínela. (Handwerker, 1988).

Las velocidades altas de sinterización en la obtención de espínelas ricas en magnesio, se atribuyen a la creación de vacancias en la red que tienen un efecto positivo o acelerante de la sinterización. La presencia de magnesia

en exceso permite la creación de vacancias de sitios de oxígeno en la red, llegándose a obtener una espínela con deficiencia aniónica. (Zografou, 1983).

La presencia de sílice en la magnesia natural, facilita la sinterización por la producción de fases líquidas que actúan como lubricante, favoreciendo el acomodamiento de los granos y la difusión en la frontera de grano. En este sentido algunos autores sugieren que es necesario sinterizar con un contenido de sílice entre el 1 y 2%, lo que permite utilizar temperaturas más bajas de sinterización. Debe tenerse cuidado con contenidos mayores de sílice, pues pueden crearse zonas mecánicamente frágiles en los materiales en trabajo y desmejorar la calidad del producto. (Prasad, 1982) (Zografou, 1983).

La falta de sílice, el tamaño de partícula y la cantidad de magnesia limitada a la necesaria estequiométrica, no favorecieron la sinterización de la mezcla 5. Es posible que para estos reactantes de alta pureza se necesiten temperaturas de sinterización más elevadas.

Conclusiones

El tamaño de partícula con un D_{80} menor 10 μ m, la presión de conformado de 300 MPa, la velocidad de calentamiento lenta de 2°C/min favorecieron la sinterización, presentándose diferencia en el comportamiento para las formulaciones escogidas. El exceso de magnesia en las formulaciones 2, 4 y 6 favoreció la cali-

dad de la sinterización, así como también la presencia de sílice en la magnesita natural. Para la formulación 2, en la que se parte de carbonato de magnesio, se obtienen buenos resultados lo cual es importante pues se evita un paso intermedio de calcinación, lo cual reduce los costos del proceso. Es posible que para reactantes de alta pureza (formulaciones 5 y 6) se requieran temperaturas de cocción más elevadas para mejorar la calidad de los sinterizados. Finalmente, puede aseverarse que la magnesita natural de la costa norte de Colombia, es apropiada para la obtención de materiales de espinela, con buenas propiedades físicas y composición de fases.

Bibliografía

- Bailey, J., Russell, R. 1968. "Sintered spinel ceramics". Ceramic Bulletin. 47 (11): 1025-1029.
- Fyfe, W.S. 1964. "Geochemistry of solids". 1ST ed. McGraw-Hill Book Company. New York.
- Handwerker, C., Blendell, J. 1988 "Ceramic Transactions. Sintering of Advanced Ceramics". National Institute of Standards and Technology. Westerville, Ohio. 13
- Henry, W. and Stendera, J. 1997. "Producing basic refractories for steel applications". Ceramic Industry, february : 29-32.

- Mojica, A. 1997. "Estudio de la potencialidad refractaria de algunas magnesitas nacionales". (Tesis de Grado) Universidad Nacional de Colombia. 117 p. Bogotá.
- Morrel, R. 1985. "Handbook of properties & engineering ceramics. Part 1. An introduction for the engineer and designer". National Physical Laboratory. New York.
- Pasquier, J., Komarneni, R. and Roy, R. 1991. "Synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel: seeding effects on formation temperature". Journal of Materials Science, 26, 3797 - 3802.
- Pena, P. 1998. Diagrama elaborado por Pilar Pena y enviado por correo. Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Madrid - España.
- Prasad, T., Radovanovich, S. 1982. "Studies on sintering of some natural magnesites and crystal growth of periclase at high temperature". Trans. Ind. Ceram. Soc. 21(2): 37 - 48.
- Wang, J., Zhang, L., Ren, X., Zhu, X. and Gao, P. 1992. "Compositions of alumina - magnesia spinel synthesized from natural raw materials". Interceram, 41 (1).
- West, A. 1985. "Solid state chemistry and its applications". 1st ed. John Wiley & Sons Ltd. New York.
- Zografou, C., Reynen, P. & Mallinckrodt, D. 1983. "Non-stoichiometry and sintering of MgO and $MgAl_2O_4$ ". Interceram. (2): 40-42.