

EFFECTO DE LA REOLOGÍA DE SUSPENSIONES DE ALÚMINA PARA LA FABRICACIÓN DE CRISOLES A PARTIR DE LA TÉCNICA DE COLAJE

J. F. Hernández Ruiz¹, M. C. Corrales Agudelo^{2*}, M. E. López Gómez³

1: Estudiante de Maestría en Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia.

2: Estudiante de Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia.

3: Ph. D. en Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de Oviedo. Oviedo, España.

* E-Mail: mcamila.corrales@udea.edu.co

RESUMEN

Se elaboraron crisoles utilizando la técnica de colaje, empleando suspensiones fabricadas con polvos de alúmina, los cuales se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) donde se determinó que tenía una distribución granulométrica d_{10} y d_{90} de 0,85 y 1,96 μm respectivamente, y que presentaba una morfología irregular. La composición química evaluada mediante fluorescencia de rayos X (FRX) fue de 99,81% (% en peso) de alúmina, además mediante difracción de rayos X (DRX) se encontró que la fase cristalina predominante es α -alúmina y la restante, en su mayoría corresponde a hidróxido de aluminio.

Las suspensiones se elaboraron empleando un diseño de experimentos 3^2 , cuyos factores fueron los porcentajes de sólidos y de defloculante (mezcla de poliacrilatos, PA), de los cuales se descartaron los niveles en los cuales la suspensión no presentaba características adecuadas para el proceso de colaje. Posteriormente, éstas fueron estudiadas reológicamente para determinar su coeficiente de tixotropía y/o reopexía, y así asociarlo con su comportamiento en el vaciado al molde de yeso. A las suspensiones que tuvieron mejor comportamiento se les realizó un análisis para determinar los módulos de almacenamiento y de pérdidas, de este modo se pudo verificar su estabilidad. Los crisoles fueron sinterizados a 1.600°C por 3 h, se les midió la porosidad superficial y la porosidad interna para determinar si tenían una buena sinterización. Los resultados indican que la suspensión con 80% de sólidos y 0,1% de la mezcla de poliacrilatos, presentó un mayor coeficiente de tixotropía y una baja porosidad en la sección transversal del crisol.

Palabras clave: Suspensiones de alúmina, defloculante, reología, crisoles, sinterización.

EFFECT OF THE RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF ALUMINA SUSPENSIONS USED FOR THE MANUFACTURING OF CRUCIBLES BY COLLAGES TECHNIQUE

ABSTRACT

The crucibles were made using the casting technique, by using suspensions manufactured with alumina powders, which were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and allowed to determine that a granulometric distribution d_{10} and d_{90} of 0.85 and 1.96 μm respectively, and that presented an irregular morphology. The chemical composition evaluated by X-ray

fluorescence (XRF) was 99.81% (% by weight) of alumina. Also it was found that the predominant crystalline phase is α -alumina and the remaining mostly corresponds to aluminum hydroxide as determined by X-ray diffraction (XRD).

The suspensions were elaborated using a design of experiments 3^2 , whose factors were the percentages of solids and deflocculant (mixture of polyacrylates, PA), from which the levels in which the suspension did not present adequate characteristics for the casting process were discarded. Subsequently, these samples were studied rheologically to see their thixotropy and/or reopexy coefficient, and thus associate it with their behavior in the casting to the gypsum mold. The suspensions with the best performance were analyzed to determine the storage and loss modules, thus verifying their stability. The crucibles were sintered at 1600°C for 3 h; the surface porosity and the internal porosity were measured to determine if they had a good sintering. The results indicate that the suspension with 80% solids and 0.1 of the polyacrylate mixture presented a higher thixotropy coefficient and a low porosity in the crucible cross section.

Keywords: Suspensions, deflocculant, rheology, crucibles, sintering.

1. INTRODUCCIÓN

Los crisoles son elementos básicos de laboratorio, de gran importancia para los procesos que en ellos se llevan a cabo; las propiedades que deben tener estos utensilios dependen del uso al cual se vayan a exponer, pero en general deben de tener gran resistencia a altas temperaturas, tener baja reacción química con las sustancias que se le puedan adicionar y estabilidad dimensional en amplios rangos de temperatura [1]. Para dar forma a estos crisoles existen varias técnicas, pero una de las más usadas es el colaje, Omura ha logrado realizar crisoles y filtros a partir de suspensiones de 67% en sólidos [2]. Por su parte Sun y colaboradores, han fabricado piezas que podrían ser usadas en implantes con un 70% en sólidos de alúmina y circonia, con las que han tenido muy buenos resultados en cuanto a su densidad en verde y después de sinterizadas las muestras [3].

En todos los casos de estudio, han visto que para esta técnica se debe analizar la reología de las suspensiones, para que tengan un rendimiento óptimo al momento de fabricar las diferentes piezas [4]. Normalmente se usan contenidos de sólidos entre 30 y 50 %, esto para que puedan manipularse por un tiempo prudente, lo que se logra con bajos porcentajes de sólidos; pero también hay que tener en cuenta que tengan una buena homogenización, la cual se ve disminuida al aumentar el porcentaje de sólidos [2–4]. Esto significa que se podría sacrificar una correcta densificación, ya que a medida que se aumenta la cantidad de líquido es posible que las piezas finales tengan más porosidad, pero esto es algo que los investigadores y fabricantes buscan controlar, ya que si no tiene mucha fase líquida en la suspensión, el desmolde se puede tornar complicado [4]. En diversos estudios, se ha visto que se ve favorecido el proceso cuando se usan suspensiones con un comportamiento tixotrópico, ya que se favorece el flujo de la suspensión al interior del molde [2], [5–7], para esto se debe estudiar la cantidad adecuada de defloculante a usar y las interacciones que pueda tener la suspensión, lo que normalmente es evaluado mediante el potencial Z [8,9]. Por esto se han propuesto usar suspensiones con un porcentaje de sólidos en peso entre 60% y un 80%, con diferentes concentraciones de defloculante para así poder determinar el porcentaje óptimo para elaborar los crisoles [8].

2. METODOLOGÍA

2.1. Materias primas

Para este estudio se empleó alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) con d_{10} y d_{90} de 0,85 y 1,96 μm respectivamente, con 99,8 % de pureza. Como defloculante se empleó una mezcla de poliacrilatos de la casa MERK KGaA. Se utilizó yeso mineral (yeso maravilla blanco, Corona Materials Co.) para la preparación de los moldes.

2.2. Preparación de la suspensión

Se analizaron los efectos de dos factores de influencia mediante un diseño de experimentos factorial 3^2 , en correspondencia con el número de factores considerados, los cuales fueron el contenido de sólidos y de defloculante. Se seleccionaron estos dos factores, teniendo en cuenta que, según datos teóricos y experimentales, tanto la concentración de sólidos como el contenido de defloculante influyen en la viscosidad de las suspensiones. En las Tablas 1 y 2 se muestran los detalles fundamentales para aplicar este método estadístico.

Tabla 1. Factores considerados en el diseño de experimentos.

Factores	Variable	Nivel		
		-1	0	1
Contenido sólidos (% en peso)	Cs	60	70	80
Contenido defloculante (% en peso)	Cd	0,1	0,8	1,5

Tabla 2. Planteamiento experimental 3^2 .

Suspensión	Cs (%)	Cd (%)	Suspensión	Cs (%)	Cd (%)
1	60	0,1	6	80	0,8
2	70	0,1	7	60	1,5
3	80	0,1	8	70	1,5
4	60	0,8	9	80	1,5
5	70	0,8	-	-	-

Después de mezclar, las suspensiones se homogeneizaron y se molieron en un molino Retsch, con taza y bolas de zirconio de 10 mm de diámetro, a una velocidad aproximada de 600 rpm durante 2 h. Luego, se vertieron en los moldes prediseñados de 3 x 2 x 0,8 cm, con paredes de 2,5 mm de espesor, con un tiempo de permanencia en estos, de aproximadamente cinco minutos con el fin de facilitar el desmolde y garantizar el secado de los cuerpos coagulados en húmedo. Las muestras secas se sintetizaron a 1.600°C durante 3 h, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

2.3. Caracterización de la materia prima y de las suspensiones

La caracterización de la alúmina se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un microscopio JEOL-JSM 6490LV, el análisis químico elemental se realizó mediante

la técnica de espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX), para lo cual se utilizó un espectrómetro Thermo Scientific ARL OPTIM'X WDXRF. Para el análisis por difracción de rayos X (DRX) se utilizó un equipo de marca XPert PANalytical Empyrean Serie II modelo 2012 con Dectetor PIXel 3D usando radiación $\text{CoK}\alpha$, con una velocidad de barrido de 2° por paso. Estos espectros fueron analizados con la ayuda del software X'pert HighScore Plus para determinar las fases y compuestos presentes.

Se realizó un análisis de reología a las suspensiones 3, 6 y 9 de la Tabla 2, utilizando un reómetro compacto modular controlado por tensión (MCR 302, Anton Paar, GmbH, Alemania), con una geometría de cono y placa con un diámetro de 50 mm, un ángulo de cono de 1° y un espacio de 0,105 mm, a una temperatura de 25°C para todas las pruebas reológicas. Las mediciones del flujo de corte se realizan en el rango de velocidad de corte de $0,1\text{ s}^{-1}$ - 1000 s^{-1} , donde se utilizó para los experimentos de corte 100 pasos logarítmicos con un tiempo de espera ($\delta t = 10\text{ s}$) por punto.

2.4. Preparación del molde de yeso

En la fabricación de crisoles se utilizó yeso blanco para su elaboración, con una proporción de aproximadamente 100 partes de yeso por 68 partes de agua (medidas en volumen), la cual se mezcló hasta obtener una consistencia cremosa sin grumos y se depositó sobre las muestras de para que adoptaran su forma como moldes “macho y hembra”, luego se llevaron los moldes al secador y se dejaron reposar durante 15 min a 60°C y finalmente, se obtuvieron los moldes de yeso con una consistencia firme para el conformado de los crisoles. Una vez elaborados los moldes se vierten cada una de las suspensiones y se deja reposar durante 5 min para que adsorba la humedad necesaria y se puedan desmoldar los crisoles en verde. En la Figura 1, se pueden observar los crisoles rectangulares de 3 x 2 cm obtenidos.



Figura 1. Crisoles de alúmina.

2.5. Cocción de los crisoles

La cocción de las muestras se realizó en una mufla Electric Reheat Furnace modelo CSL-17-18Y, de una potencia *single -phase* AC220V, 18k VA. Siguiendo el ciclo presentado en la Figura 2, se utilizó una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y un sostenimiento durante aproximadamente 3 h a una temperatura de 1.600°C , para así lograr una buena sinterización de la alúmina y disminuir la porosidad en los crisoles.

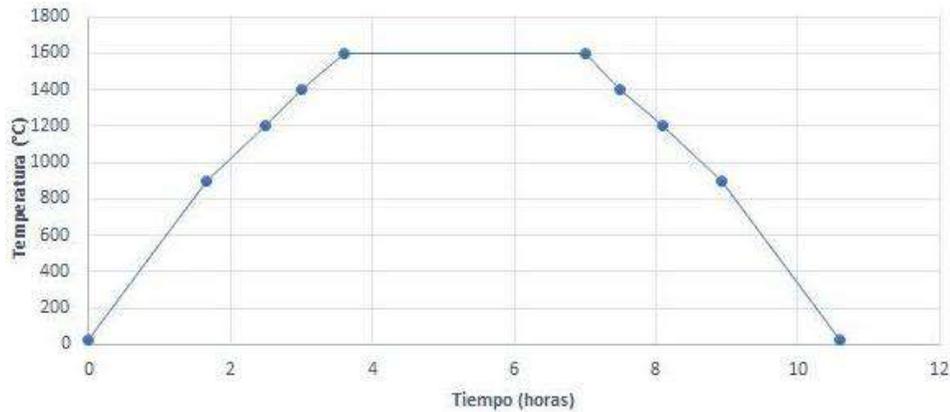


Figura 2. Rampa de calentamiento para sinterización de la alúmina.

2.6. Prueba

2.6.1 Porosidad aparente.

Para medir la porosidad aparente y la absorción de agua, los crisoles fabricados se pesaron y se introdujeron en agua, la cual se calentó hasta hervir y se mantuvo por dos horas, luego, se dejaron reposando sumergidos a temperatura ambiente durante un periodo de aproximadamente 14 h y posteriormente se sacaron para tomar el peso de cada crisol. Finalmente, se secó la superficie con un paño humedecido y se volvieron a pesar para obtener el peso saturado. Se realizó toda la prueba y los cálculos como lo indica la norma ASTM C20.

3. RESULTADOS Y ANALISIS

3.1. Caracterización de la alúmina

La Tabla 3 muestra los parámetros d_{10} , d_{50} y d_{90} de la distribución de tamaño de partícula de la alúmina utilizada como materia prima para la fabricación de crisoles, calculada por medio de análisis de imagen mediante el programa ImageJ, se muestra que se tiene un tamaño medio de 1,22 μm correspondiente al d_{50} de los polvos analizados.

Tabla 3. Parámetros d_{10} , d_{50} y d_{90} de la distribución de tamaño de partícula de Al_2O_3 .

Distribución de tamaño Al_2O_3 (μm)	
d_{10}	0,85
d_{50}	1,22
d_{90}	1,96

Se evidencia en la Figura 3, la microestructura morfológica y el tamaño de los polvos de partida, donde se observan partículas de ángulos agudos, debido al método de conminución utilizado.

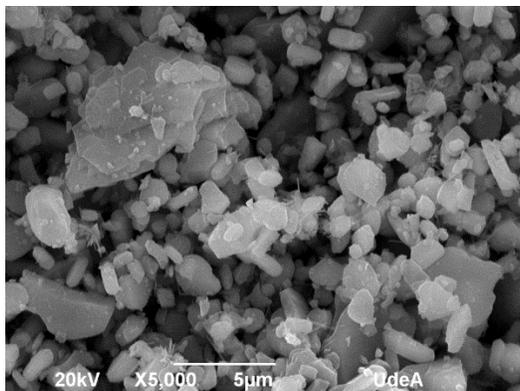


Figura 3. Partículas de alúmina con las que se elaboran los crisoles.

En la Figura 4, se muestra el difractograma de la alúmina, el cual muestra las fases presentes en la muestra que son principalmente α - Al_2O_3 y β - $Al(OH)_2^{4+}$ (correspondiente a la Bohemita) esta última fase que se atribuye al carácter hidrofílico de la alúmina, el cual facilita la rápida formación de hidróxidos [10].

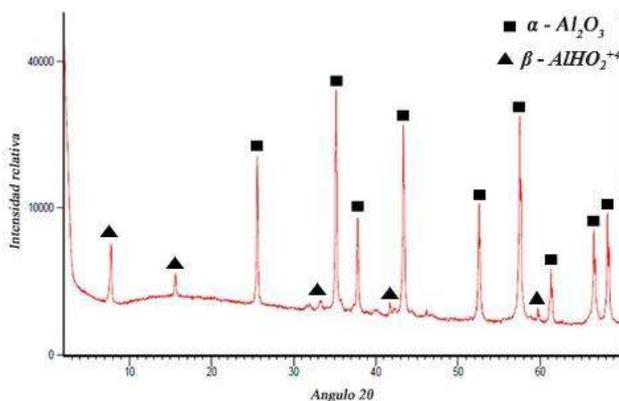


Figura 4. Patrón DRX del polvo de alúmina.

La Tabla 4 muestra el resultado composicional, en el cual se comprueba la pureza de la materia prima utilizada y se observa la formación de algunos óxidos en pequeñas proporciones con una baja desviación estándar. Como se esperaba, el aluminio fue el elemento que estuvo en mayor proporción debido a que es el componente principal, que bajo ciertas condiciones termodinámicas proporciona el óxido de aluminio más conocido como alúmina (α - Al_2O_3).

Tabla 4. Resultados composicionales de fluorescencia de rayos x de la alúmina.

Fase	% peso	Desv. Est.	Elemento	% peso	Desv. Est.
Al_2O_3	99,81	0,02	Al	52,82	0,01
CaO	0,144	0,008	Ca	0,103	0,006
Fe_2O_3	0,0376	0,0037	Fe	0,0263	0,0026
NiO	0,123	0,0017	Ni	0,0097	0,0014

3.2. Caracterización de las suspensiones

Las pruebas de reología se realizaron por duplicado. A partir de éstas, se obtuvieron las curvas presentadas en la Figura 5, las cuales representan el esfuerzo de cizalla contra la tasa de cizalla utilizando los intervalos de ascenso y descenso, donde se evidenció en la suspensión de alúmina con 80% en sólidos y solo 0,1% de PA un comportamiento inicialmente reopéctico, debido a su comportamiento inicial de ascenso como de descenso y finalmente, con un cambio posterior comportamiento a tixotrópico. Las demás suspensiones presentaron un comportamiento solo tixotrópico.

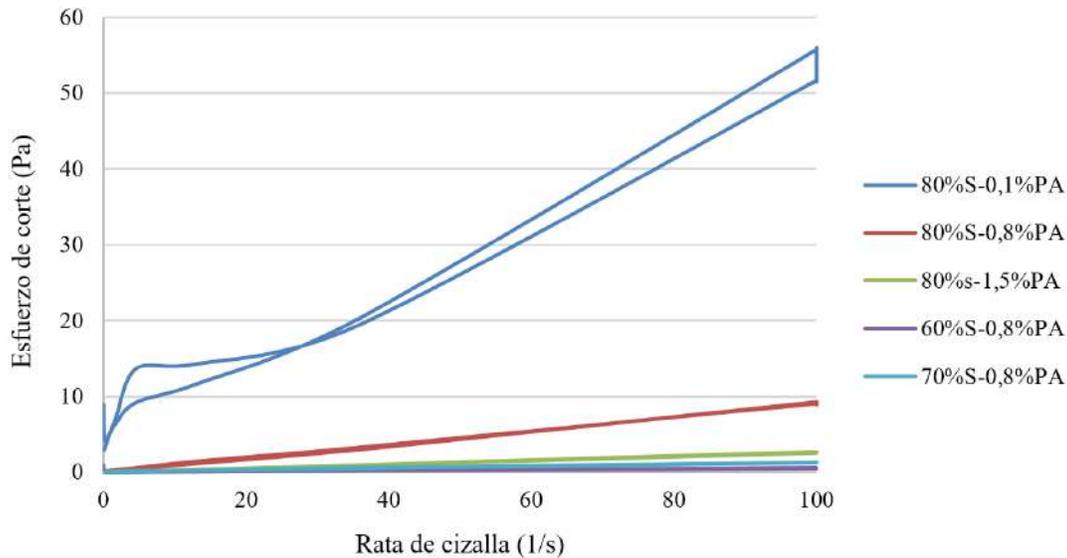


Figura 5. Ciclo de histéresis observado para las suspensiones de alúmina.

Se hallaron los coeficientes de tixotropía para cada una de las muestras, midiendo el área bajo la curva tomando la sección de descenso luego de la intercepción, donde se obtuvo 36,48 Pa/s, 4,12 Pa/s, 4,13 Pa/s y 10,62 Pa/s, para las suspensiones 3, 6, 9 y 4 respectivamente. La suspensión 3 muestra el mejor comportamiento tixotrópico, ya que presentan una buena estabilidad y su viscosidad disminuye con la tasa de cizalla, lo que hace que la fabricación de crisoles se vea facilitada usando esta suspensión sobre las otras estudiadas.

Asimismo, se evidencia en la Figura 6 el ensayo oscilatorio realizado a la suspensión 3, donde a mayor frecuencia angular la suspensión se comporta como un sólido lo cual es requerido para que al verterla adquiera la forma del recipiente luego del colaje. También se observa que a medida que ésta disminuye, las curvas que muestran el módulo de almacenamiento y pérdida se aproximan, lo cual está relacionado con un cambio de la suspensión a un comportamiento líquido, el cual se presentaría luego de que las curvas se intercepten mostrando así una conducta tixotrópica.

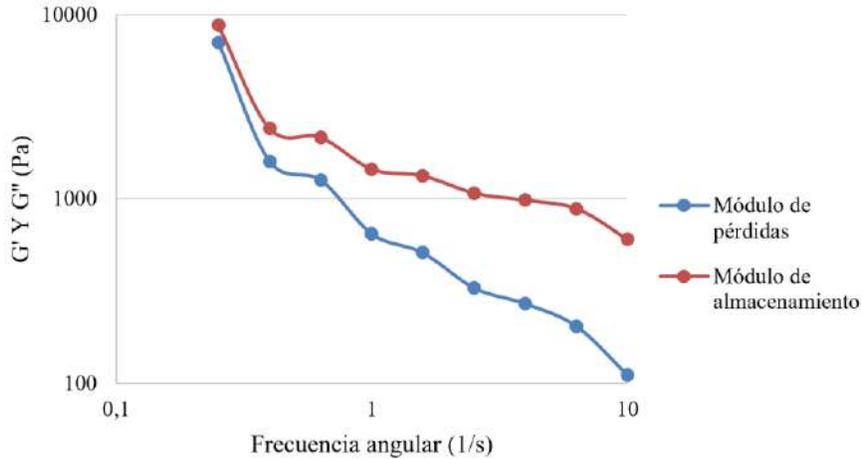


Figura 6. Ensayo oscilatorio para las suspensiones de alúmina.

3.3. Porosidad aparente de los crisoles fabricados

Los resultados de porosidad aparente son mostrados en la Figura 7, donde se observa que las muestras con menor porcentaje de sólidos de alúmina presentan un mayor porcentaje de porosidad tal como se evidencia para las suspensiones 1 y 2, por otro lado, también se puede apreciar que el efecto del defloculante muestra una disminución de la porosidad cuando se usa un 0,8 % del mismo, pero cuando se adiciona más la porosidad aumenta apreciablemente. Los crisoles realizados con la suspensión 6 que tiene un mayor porcentaje de sólidos y un porcentaje de defloculante de 0,8 % fueron los que presentaron un menor porcentaje de porosidad, pero teniendo en cuenta factores del procesamiento es mejor trabajar con la suspensión 3 ya que tiene una porosidad baja y se copia mejor la forma que la suspensión 6 en el proceso de colaje.

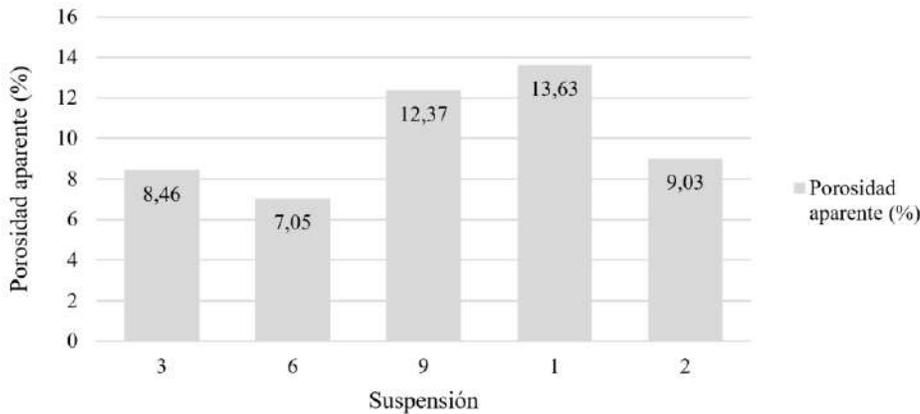


Figura 7. Porosidad aparente de los crisoles fabricados a partir de las suspensiones mencionadas.

4. CONCLUSIONES

De los crisoles obtenidos, los que se elaboraron con una suspensión con 80% de sólidos y 0,8% de PA tienen una menor porosidad aparente, 7,05 %; pero considerando su comportamiento en el momento de la fabricación de los moldes, la suspensión de 80% en sólidos y un 0,1% de PA tiene un mejor copiado del crisol así este tenga una porosidad de 8,46 %, posiblemente debido a que la suspensión de 80% en sólidos y un 0,1% de PA, tiene un coeficiente de tixotropía más alto que las

demás suspensiones (36,48 Pa/s), donde se encontró que los resultados son acordes a los teóricos en donde las mejores características para copiar piezas en moldes de yeso se favorecen al tener coeficientes de tixotropía cada vez más altos dado que la suspensión penetra en todo el molde y copia la forma de este totalmente.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Universidad de Antioquia, Colombia, en especial a los grupos de investigación DYFOMEKO y Coloides de la Facultad de Ciencias Exactas y naturales de la Universidad de Antioquia y a la empresa Erecos S.A (Empresa de refractarios colombianos SA, Colombia) por su apoyo.

6. REFERENCIAS

- [1] D. R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*, 6.a ed. Columbia: CL Engineering, pp. 896, 2010.
- [2] N. Omura, Y. Hotta, K. Sato, Y. Kinemuchi, S. Kume, y K. Watari, «Slip Casting of Al₂O₃ Slurries Prepared by Wet Jet Milling», vol. 497, pp. 495-497, 2005.
- [3] Y. H. Sun, W. H. Xiong, y C. H. Li, «Fabrication of ultrahigh density ZnO-Al₂O₃ ceramic composites by slip casting», *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 20, n.o 4, pp. 624-631, 2010.
- [4] L. F. G. Setz, A. C. Silva, S. C. Santos, S. R. H. Mello-Castanho, y M. R. Morelli, «A viscoelastic approach from α -Al₂O₃ suspensions with high solids content», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, n.o 15-16, pp. 3211-3219, 2013.
- [5] J. Marie, J. Bourret, P. M. Geffroy, A. Smith, V. Chaleix, y T. Chartier, «Eco-friendly alumina suspensions for tape-casting process», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, n.o 16, pp. 5239-5248, 2017.
- [6] H. Xing et al., «Preparation and characterization of UV curable Al₂O₃ suspensions applying for stereolithography 3D printing ceramic microcomponent», *Powder Technol.*, vol. 338, pp. 153-161, 2018.
- [7] S. Goel, S. Björklund, N. Curry, U. Wiklund, y S. V. Joshi, «Axial suspension plasma spraying of Al₂O₃ coatings for superior tribological properties», *Surf. Coatings Technol.*, vol. 315, pp. 80-87, 2017.
- [8] P. C. Hidber, T. J. Graule, y L. J. Gauckler, «Citric acid - A dispersant for aqueous alumina suspensions», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, n.o 7, pp. 1857-1867, 1996.
- [9] R. O'Neill et al., «Critical review: Injectability of calcium phosphate pastes and cements», *Acta Biomater.*, vol. 50, pp. 1-19, 2017.
- [10] T. Tesar et al., «Development of suspension plasma sprayed alumina coatings with high enthalpy plasma torch», *Surf. Coatings Technol.*, vol. 325, pp. 277-288, 2017.