

SÍNTESIS POR SOL-GEL DE HEXALUMINATO DE CALCIO

P.G. de la Iglesia¹, J. L. Menéndez¹, O. García-Moreno¹, R. Torrecillas¹

¹Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN) (Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad de Oviedo-Principado de Asturias), p.gomez@cinn.es

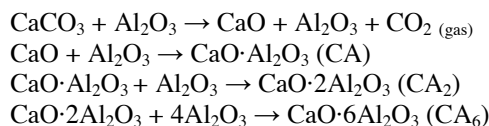
Resumen: El compuesto más rico en alúmina entre los compuestos intermedios en el sistema CaO-Al₂O₃ es el hexaluminato calcio (CaAl₁₂O₁₉). La formación de este aluminato se produce por la reacción entre el CaO y la Al₂O₃, con la consecuente formación de compuestos intermedios con el aumento de la temperatura con menores contenidos en alúmina (CaAl₄O₇, CaAl₂O₄,...). En este trabajo se ha sintetizado el hexaluminato cálcico (CA₆) mediante el método sol-gel basado en nitratos, el cual permite obtener precursores de hexaluminato cálcico de gran pureza y de tamaño de grano nanométrico.

Palabras clave: dialuminato de calcio (CA₂), hexaluminato de calcio (CA₆).

1. INTRODUCCIÓN

El hexaluminato de calcio (CaAl₁₂O₁₉), o mineral hibonita, presenta la estructura de la magnetoplumbita (PbFe₁₂O₁₉) y cristaliza en un sistema hexagonal con grupo espacial P6₃/mmc [1]. Esta estructura consiste en bloques de espinela y capas de conducción que se disponen alternativamente para formar una especie de estructura en capas de oxígenos y aluminios con una secuencia (chhhcchhhc), donde c y h simbolizan capas cúbicas y hexagonales respectivamente. Las capas cúbicas constituyen los bloques de espinela que quedan embebidas entre las capas hexagonales, donde se acomodan los iones Ca²⁺ con un plano de simetría especular [2]. La morfología de los cristales o granos de CA₆ muestra un crecimiento preferencial a lo largo de su plano basal. La difusión de los iones Ca²⁺ y O²⁻ desde las fases ricas en calcio a las fases ricas en alúmina controla la formación del CA₆ [3, 4].

Entre las magnetoplumbitas que presentan este tipo de morfología, el CA₆ ha sido elegido como material de reforzamiento en compuestos de alúmina por su compatibilidad química con dicho material [5]. Estudios previos han mostrado que la secuencia de reacciones que tienen lugar en la formación del CA₆ son:



donde las temperaturas de reacción pueden variar en función del tamaño de grano, la dispersión del polvo, el método de formación, etc [6].

Los primeros estudios sobre la formación de CA₆ datan de 1968, en los que Kohatsu y Brindley [7] analizaron la reacción en estado sólido entre el CaO y la α -alúmina a 1330° C. En dicho estudio se encontraron todas las fases intermedias del diagrama CaO-Al₂O₃ orientadas con sus ejes c paralelos a la superficie de reacción. Llegaron a la

conclusión de que esta orientación se debía a un crecimiento preferencial (según la dirección perpendicular al eje c) perpendicularmente al frente de reacción y no a una orientación particular de la alúmina. Encontraron así que la migración principal de los cationes correspondía a una difusión de los iones Ca²⁺ hacia la alúmina.

Otros autores han investigado sobre el estudio de métodos de síntesis no convencionales. Callender et al. [8] informaron sobre la formación de CA₆ cristalino por un proceso de termólisis de carboxilato de calcio y aluminóxanos a 1400° C. Cinibulk y Hay [9] estudiaron la formación de CA₆ formando inicialmente un sol de alúmina que contenía acetato de calcio y vieron que después de la calcinación a 1400° C el resultado era una mezcla de CaO·6Al₂O₃, α -alúmina y CaO·2Al₂O₃. También Cinibulk [6] usó un sol polimérico para la formación de una única fase pura de CA₆ a 1300° C en 1 hora. Lazau et al. intentaron obtener CaO·6Al₂O₃ puro después de una calcinación de calcio y glioxalato de aluminio a 1000° C durante 1 hora como se hace referencia en [3].

En este contexto, se presenta una variación del método sol-gel presentado por otros autores en los que se utilizan precursores más sencillos y económicos, para la eficaz formación de hexaluminato de calcio.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este trabajo se ha investigado la formación de hexaluminato de calcio por un método sol-gel en medio acuoso. La formación del sol se llevó a cabo mediante la reacción de Ca(NO₃)₂·4H₂O y Al(NO₃)₃·9H₂O según la estequiometría de formación de CA₆, con una relación molar 1:12, respectivamente [10]. Este proceso se realizó en medio básico (pH=9) controlando dicho pH con NH₄OH (28 % v/v) y teniendo lugar la precipitación del sol en el medio acuoso. Tras la adición de la solución salina y el NH₄OH, el sol formado se mantuvo con agitación mecánica durante 2h para favorecer la

distribución homogénea de los iones de calcio y aluminio. Transcurrido este tiempo se dejó reposar durante 24h para fomentar el envejecimiento del gel.

El secado del gel obtenido se llevó a cabo mediante dos métodos. En el primero de ellos se eliminó el líquido sobrenadante mediante centrifugado (Himac CT GEL, Hitachi Kaki Co, Ltd) y posteriormente el gel centrifugado se secó por liofilización (Telstar Cryodos). En el segundo, el gel obtenido se secó por Spray Drying (Büchi Mini Spray Dryer B-290).

El análisis termogravimétrico de ambos polvos se realizó siguiendo una rampa de calentamiento de 10°C/min en aire hasta 1550°C con una estancia de 10min a la máxima temperatura, usando un equipo TGA/DSC 1 Star[®] System (Mettler Toledo). Se analizó la granulometría de ambos productos para observar posibles diferencias en función del método de secado. Para ello se utilizó un analizador de tamaño de partícula Analysette 22 Microtec XT (Fritsch).

A los polvos obtenidos por ambos métodos de secado se realizaron tratamientos térmicos en intervalos de temperatura desde 1400°C hasta 1600°C con rampas de calentamiento de 5°C/min y diferentes estancias para, con un posterior análisis por Difracción de Rayos X, estudiar las fases presentes en la sinterización y evaluar si las diferentes estancias tienen influencia en la formación de CA₆.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se hizo un primer estudio de los polvos obtenidos por el primer método de secado del gel, es decir, centrifugado y liofilizado. En la Figura 1 se muestra el análisis termogravimétrico del polvo de partida, a partir del cual se seleccionaron las condiciones idóneas de síntesis de CA₆.

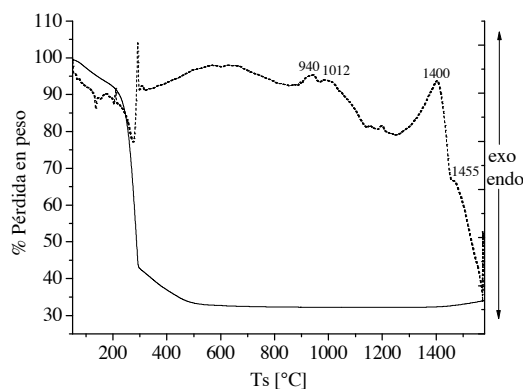


Figura 1. TG/ADT polvo liofilizado.

De la TG se deduce que aparentemente a partir de 1400°C la transformación está completa, por tanto, se realizó una primera calcinación a 1400°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min y una estancia de 5h. Sin embargo, tras este tratamiento térmico la transformación no ha sido completa. Tal y como se observa en la Figura

2, se puede ver que aún hay Al₂O₃ libre. Teniendo en cuenta estos resultados, se ensayó una segunda calcinación, incrementando la temperatura final a 1460°C y manteniendo el resto de condiciones, observándose que en ambos tratamientos térmicos se obtienen mezclas de CA₆ y alúmina en ausencia de CA₂ (dialuminato de calcio). Teniendo en cuenta que la reacción se ha llevado a cabo con contenidos de Ca y Al estequiométricos para la formación de CA₆, la presencia de alúmina implicaría a su vez la presencia de otro compuesto más rico en calcio, como el CA₂ [11].

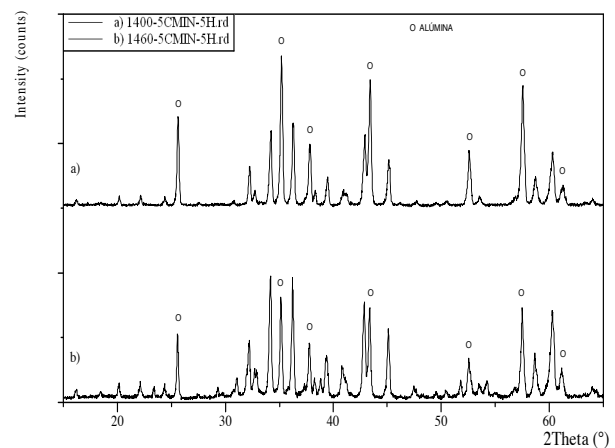


Figura 2. Difractogramas de RX del polvo de CA₆ sintetizado por el método sol-gel y liofilizado, calcinado a diferentes temperaturas.

El hecho de que no aparezcan fases intermedias y quede una gran cantidad de alúmina sin reaccionar, permite concluir que se está perdiendo la relación estequiométrica Ca/Al en alguna de las etapas previas al secado. Con el fin de evaluar si la modificación en la composición está teniendo lugar en la etapa de eliminación de disolvente previa al secado, se realizó una síntesis sol-gel por duplicado y se tomaron muestras de dos maneras diferentes. En una primera se centrifugó el gel y se recogió un alícuota del disolvente centrifugado, etapa previa al secado posterior del gel por liofilización. En la segunda, se tomó una alícuota del disolvente sobrenadante que aparecía tras dejar reposar el gel y que sería anterior al proceso de centrifugación. En la Tabla 1 se muestran las cantidades de Al y Ca presentes en las alícuotas recogidas.

Tabla 1. Contenidos de Ca y Al de las alícuotas tomadas antes de la liofilización.

muestra	Ca (ppm)	Al (ppm)
Polvo centrifugado	310.11	1.82
Polvo sin centrifugar	282.01	1.52

Teniendo en cuenta que la fórmula empírica del CA₆ es CaAl₁₂O₁₉, para que el contenido de los iones en la disolución fuese estequiométrico, la cantidad de Al debería ser muy superior a la de Ca. Sin embargo, la cantidad de Ca analizada es muy superior a la de Al, lo

que indica que durante la formación del gel, no se completa la reacción entre los iones de aluminio y calcio, permaneciendo una mayor proporción de este último en el disolvente como consecuencia de su mayor solubilidad. Por lo tanto, el gel obtenido está enriquecido en aluminio, y en consecuencia existe una pérdida de calcio durante la eliminación del disolvente para la posterior liofilización. Por este motivo, se ha decidido cambiar el método de secado para evitar esta pérdida y se recurre a un secado por Spray. Mediante este método de secado se garantiza la conservación de la relación Ca/Al de acuerdo a la composición inicial. También se ha llevado a cabo la liofilización directa del gel sin un proceso previo de eliminación del disolvente.

Se ha realizado una comparación del tamaño de partícula final de los polvos obtenidos por ambos métodos para estudiar si existen diferencias significativas. En las Figuras 3 y 4 se puede ver los resultados de los análisis granulométricos realizados.

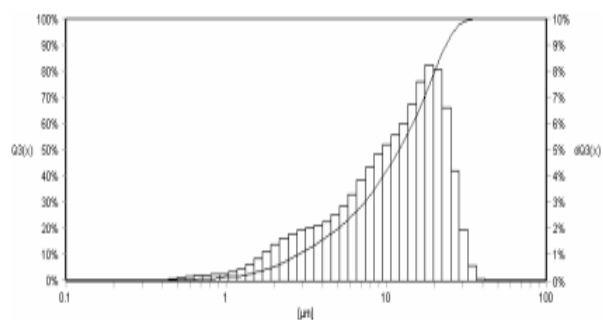


Figura 3. Análisis granulométrico del polvo liofilizado.

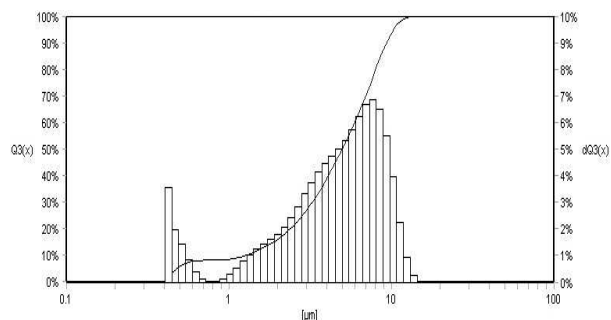


Figura 4. Análisis granulométrico del polvo obtenido por Spray drying.

Como en ambos casos el tamaño medio de partícula es muy similar, alrededor de $6 \mu\text{m}$, éste no debería ser un parámetro que influya de manera importante en la formación de CA_6 .

Teniendo en cuenta los resultados previos obtenidos tras las calcinaciones realizadas hasta 1460°C , se ha incrementado progresivamente la temperatura del tratamiento térmico hasta 1600°C , aplicando rampas de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y variando las estancias para ver la influencia de estos parámetros en la formación de CA_6 [12]. En la Figura 5 se muestran los difractogramas de las muestras calcinadas a diferentes temperaturas, con rampas de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y tiempos de

estancia en todos los casos de 5h. Los resultados muestran una formación mayoritaria de CA_6 y una pequeña proporción de CA_2 y alúmina estando de acuerdo con la composición inicial.

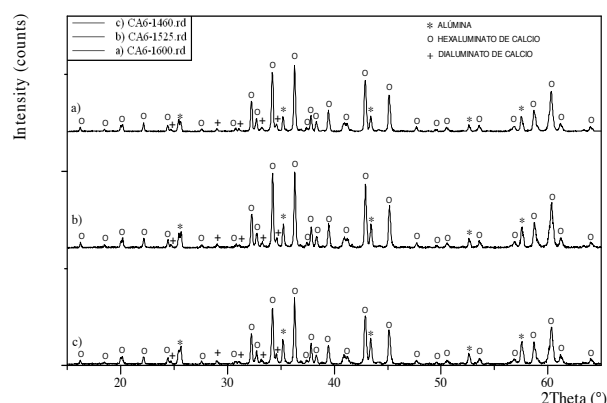


Figura 5. Difracción de Rayos X de la síntesis de CA_6 a diferentes temperaturas.

A medida que aumentamos la temperatura hay una disminución en la intensidad de los picos de alúmina, acompañado de una disminución de la intensidad del CA_2 y un aumento del CA_6 . El que la intensidad de la alúmina sea muy superior a la de CA_2 es totalmente razonable ya que, como vimos en la secuencia de reacciones de formación de CA_6 , por cada mol de CA_2 que reacciona se necesitan 4 moles de Al_2O_3 para su formación [13]. En la Tabla 2 se muestran los valores teóricos [14] y experimentales del % p/p para los átomos de Ca y Al calcinados a 1460°C .

Tabla 2. % p/p de Ca y Al, estequiométrico y calcinado.

muestra	Ca (% p/p)	Al (% p/p)
CA_6 estequiométrico [14]	8.19	91.81
CA_6 - 1460°C	8.04	92.28

Las diferencias entre los valores teóricos y los experimentales son muy pequeñas. Por tanto, la utilización de secado por Spray no conlleva problemas de segregación y pérdida de componentes, como ocurría con la centrifugación. Además el porcentaje de Al_2O_3 y CA_2 presentes tras las calcinaciones son muy bajos, lo que permite obtener CA_6 prácticamente puro.

La temperatura de sinterización de CA_6 por mezcla de polvos es de 1700°C , con lo cual, con el secado mediante Spray Drying hemos conseguido disminuir dicha temperatura a 1600°C . A esta temperatura, se varió el tiempo de estancia para las mismas condiciones de sinterización. De esta manera se pretende estudiar la cinética de la reacción a 1600°C . La Figura 6 revela los datos obtenidos para las calcinaciones a 1600°C , calentando a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y con estancias de 0.5, 5 y 15 horas.

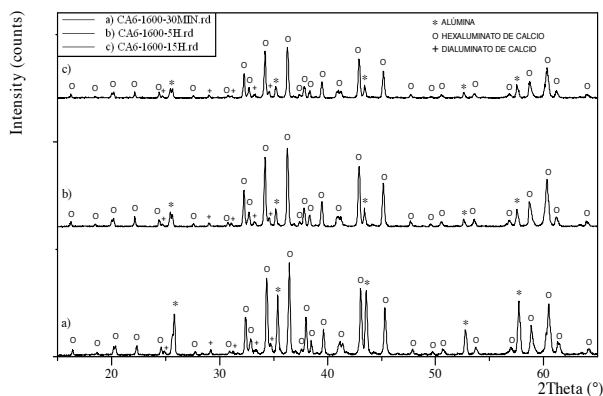


Figura 6. Influencia del tiempo de estancia en la formación de CA_6 a $1600^\circ C$.

A medida que aumenta el tiempo de estancia aumenta la cantidad formada de CA_6 y en consecuencia, las intensidades de la alúmina y CA_2 son menores. Este resultado pone de manifiesto la influencia de factores cinéticos en la formación de CA_6 . Por tanto, a la vista de los resultados obtenidos, el mejor ciclo para la obtención del hexaluminato de calcio de mayor pureza es el realizado a $1600^\circ C$, con una rampa de calentamiento de $5^\circ C/min$ y 15 horas de estancia.

4. CONCLUSIONES

a) Mediante el método sol-gel se ha conseguido obtener hexaluminato de calcio con elevada pureza utilizando como método de secado del gel el Spray Drying.

b) Los análisis de difracción de Rayos X evidencian que, tanto el aumento de la temperatura como el ajuste del tiempo de estancia facilita la formación de CA_6 , con la aparición de una pequeña cantidad de la fase secundaria CA_2 y alúmina.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos los comentarios y sugerencias en este trabajo al doctor Adolfo Fernández Valdés. Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación por la financiación mediante el proyecto MAT2009-14534-C03-03. P. G. de la Iglesia, agradece al programa JAE por la beca predoctoral.

6. REFERENCIAS

[1] Dominguez, C., et al., Thermomechanical properties and fracture mechanisms of calcium hexaluminato. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(7): p. 907-917.

- [2] Holtstam, D., Iron in hibonite: A spectroscopic study. Physics and Chemistry of Minerals, 1996. **23**(7): p. 452-460.
- [3] Ianos, R., et al., Peculiarities of $CaO \cdot 6Al_2O_3$ formation by using low-temperature combustion synthesis. European Journal of Inorganic Chemistry, 2008(6): p. 925-930.
- [4] Mackenzie, K.J.D., et al., Evolution of crystalline aluminates from hybrid gel-derived precursors studied by XRD and multinuclear solid state MAS NMR IV: Calcium dialuminato, $CaAl_4O_7$ and calcium hexaluminato, $CaAl_12O_{19}$. Thermochemica Acta, 2000. **363**(1-2): p. 181-188.
- [5] Dominguez, C., et al., Microstructure development in calcium hexaluminato. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(3): p. 381-387.
- [6] Cinibulk, M.K., Effect of precursors and dopants on the synthesis and grain growth of calcium hexaluminato. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(12): p. 3157-3168.
- [7] Kohatsu I., B.G.W., Solid state reactions between CaO and Al_2O_3 . Physics and Chemistry, Neue Folge, 1968. **60**: p. 79-89.
- [8] Callender R. L., A.A.R., New route to hexaluminato ceramics via a novel transmetalation reaction. Ceramic Engineering and Science Proceedings 1999. **20**: p. 27-34.
- [9] Cinibulk, M.K., Hay R. S., Textured magnetoplumbite fiber matrix intherphase derived from sol gel fiber coatings. Journal of American Ceramic Society, 1996. **79**(5): p. 1233-1246.
- [10] Vishista, K., F.D. Gnanam, and H. Awaji, Sol-gel synthesis and characterization of alumina-calcium hexaaluminato composites. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(5): p. 1175-1179.
- [11] Asmi, D. and I.M. Low, Processing of an in-situ Layered and Graded Alumina/Calcium-Hexaluminato composite: Physical Characteristics. Journal of the European Ceramic Society, 1998. **18**(14): p. 2019-2024.
- [12] Asmi, D., et al., Characteristics of a layered and graded alumina/calcium-hexaluminato composite. Materials Letters, 1999. **40**(2): p. 96-102.
- [13] Singh, V.K., M.M. Ali, and U.K. Mandal, Formation kinetics of calcium aluminatos. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(4): p. 872-876.
- [14] Vazquez, B.A., et al., Corrosion mechanism of polycrystalline corundum and calcium hexaluminato by calcium silicate slags. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(8): p. 1347-1360.