

REOLOGÍA DE SUSPENSIONES DE CIRCÓN CON ADICIÓN DE KCl Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MONOLITOS

R.A. Guevara (*), C.A. Gutiérrez, J.L. Rodríguez-Galicia, J. López-Cuevas, M. León-Carriedo

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. CINVESTAV-Unidad Saltillo, México.

*e-mail: rolandoantonioguevara@gmail.com

RESUMEN

El objetivo de este trabajo de investigación fue estudiar el comportamiento reológico de suspensiones de circón con adición de KCl en concentraciones (3M y 5M), utilizando 75 % e. p de sólidos e hidróxido de tetrametilamonio (HTMA) como dispersante. La reología de las suspensiones debe ser controlada para obtener mejoras en las propiedades de las piezas cerámicas, esto debido a que el procesamiento coloidal parte de una suspensión estable y homogénea. Se fabricaron monolitos de circón utilizando el método de conformado por colado tradicional, una vez obtenidos se determinó la densidad relativa en verde de los utilizando la técnica de inmersión en mercurio aplicando el principio de Arquímedes. Posteriormente las piezas en verde fueron sinterizadas empleando temperaturas de 1500°C y 1550°C por 3h y se obtuvieron las densidades finales alcanzadas después de tratarse térmicamente utilizando la técnica de inmersión en agua. Adicionalmente se identificó las fases presentes por medio de la técnica de difracción de rayos X y se observó la microestructura de dichos monolitos utilizando la técnica de Microscopía electrónica de barrido. Finalmente se realizó la caracterización mecánica de los monolitos tratados térmicamente de acuerdo con la norma ASTM C1161-02cc. Del estudio reológico se determinó que las suspensiones sin adición de KCl presentaron un comportamiento de flujo tipo dilatante en contraste con la adición de KCl se experimentó un flujo tipo plástico.

Tópico: 4

Palabras clave: circón, sal, colado, propiedades.

1. INTRODUCCIÓN

El procesamiento de materiales cerámicos para la obtención de piezas con forma y estructura definida consta de varias etapas como son adecuación de la materia prima inicial (polvos), un posterior conformado y tratamientos térmicos donde la pieza adquiere sus propiedades finales. Con el objetivo de mejorar dichas propiedades se emplea un método de conformado coloidal, el cual ha demostrado su eficacia para obtener materiales de forma compleja, mayor densidad, uniformidad y de menor costo [1]. El procesamiento coloidal es un método de conformado que utiliza suspensiones estables y homogéneas a partir de polvos cerámicos, estos tienden a presentar aglomeración entre las partículas efecto ocasionado por las fuerzas de Van Der Waals cuando son inmersos en agua. Por ello en una suspensión acuosa se debe actuar sobre las fuerzas coloidales para establecer una dispersión entre las partículas generando una fuerza de repulsión entre ellas mayor a la fuerza de atracción, esto da origen a los mecanismos de estabilidad, entre ellos la repulsión electrostática que se deriva de la interacción entre superficies cargadas, esta se obtiene modificando el pH o adicionando disoluciones de electrolito (sales inorgánicas).

Los polvos cerámicos al estar inmersos en un líquido polar adquieren cargas superficiales por la adsorción de iones de la solución induciendo a que la partícula se cargue superficialmente. En soluciones ácidas la adsorción de iones H^+ produce una superficie cargada positivamente, mientras que en soluciones básicas, la adsorción de iones OH^- conducen a una superficie cargada negativamente, de esta manera la superficie de los óxidos se carga positivamente a pH bajos que a pH altos es cargada negativamente [2].

El estudio de la suspensión se puede efectuar mediante una caracterización reológica con el fin de determinar las propiedades más importantes como son índice de fluidez, punto de flujo, viscosidad y tipo de flujo que presentan

y de esta forma determinar la técnica de conformado mas adecuada. Los diferentes tipos de comportamiento de flujo pueden ser asociados a diversos fenómenos en el caso de las suspensiones cerámicas, éstas pueden experimentar todos los tipos de comportamientos debido a la gran variedad de materiales, distribución de tamaño de partícula, morfología de las mismas y concentración, entre ellos se tienen flujo dilatante, newtoniano, pseudoplástico y plástico.

En este trabajo se obtuvieron monolitos utilizando suspensiones estabilizadas con el mecanismo electrostático por colado tradicional, esta técnica consiste en el vertido de una suspensión dentro de un molde permeable (usualmente yeso). La succión capilar del molde causa que el líquido sea filtrado del medio de suspensión y que una densa capa de partículas se deposite en las paredes del molde. Este método de conformado presenta importantes ventajas con respecto a los métodos de prensado, extrusión, etc., ya que además de conducir a una mayor homogeneidad estructural, permite obtener piezas de geometría compleja y forma casi definitiva, reduciendo el mecanizado [3].

Se realizó una caracterización mecánica ya que es importante definir el comportamiento de un material cuando es sometido a la acción de una o varias fuerzas externas, la forma en que responden los materiales a las cargas aplicadas se define como las propiedades mecánicas y la cuantificación de estas se realiza a partir de ensayos experimentales utilizando pruebas mecánicas [4]. Las propiedades mecánicas de los monolitos obtenidos se midieron de acuerdo a la configuración B de ensayos de flexión de la norma ASTM C1161-02cc [5].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizó polvo de circón (PRICEMINERALS, USA), como medio de dispersión se utilizó agua destilada y como dispersante hidróxido de tetrametil amonio (HTMA, Merck - Shuchardt, USA). En una primera etapa se realizó la caracterización del material mediante el análisis químico, identificación de fase y tamaño de partícula, empleando las técnicas de fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X (Philips X Pert 3040) y difracción laser (LS 1000Q, Coulter Corporation).

Se efectuó un acondicionamiento del polvo de circón con un tamaño de partícula de 7 μm , posteriormente con el material obtenido se prepararon suspensiones con 3M y 5M de KCl, a pH 11, con una concentración de sólidos de 75%, la mezcla de la suspensión se realizó mediante agitación magnética. Una vez obtenida la suspensión se homogenizó por 3 horas en un molino de bolas.

Una vez que se obtuvieron suspensiones estables y homogéneas se procedió a realizar la medición de las propiedades reológicas, utilizando el reómetro AR2000 (TA Instruments UK), empleando el modo de operación de velocidad controlada (CR). Para realizar estas mediciones se utilizó un sensor de cilindros concéntricos (Standard DIN), bajo las siguientes condiciones de operación, temperatura constante de 25° C, y una precizalla de 1 minuto a una velocidad de cizalla de 300 1/s por un minuto, y para la obtención de las curvas de flujo se empleó un ascenso lineal de velocidad de 0-300 1/s, obteniendo 300 puntos de medición en 5 minutos y un descenso lineal de velocidad de 300-0 1/s y 300 puntos de medición en 5 minutos. Posteriormente, se obtuvieron monolitos utilizando colado tradicional en moldes de yeso como método de conformado. Para la medición de densidad en verde se utilizó pastillas esféricas y cuadrados de donde se seccionaron barritas para la obtención del modulo de Young y de ruptura por medio de la Norma ASTM C1161-02cc. El secado de las piezas se realizó a 80 C por 5 h y tratamientos térmicos a 1500 °C y 1550 °C por un tiempo de permanencia de 3 horas, con una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de 2C/min.

3. RESULTADOS

Las suspensiones preparadas fueron analizadas mediante la determinación de las propiedades reológicas utilizando un reómetro AR 2000, empleando el modo de operación de velocidad controlada, los resultados obtenidos nos brindan el comportamiento de las curvas de flujo, con el fin de obtener mayor información de la caracterización de las suspensiones se ajustaron los datos al modelo de flujo de Herschel_Bulkley, ya que este modelo es el que mas se ajusta a lo datos experimentales.

Se realizó una caracterización de las suspensiones formuladas con circón únicamente y con suspensiones conteniendo un 3M y 5M de KCl. Como se muestra en la figura 1, la curva de flujo de suspensiones con circón presenta un comportamiento dilatante correspondiente al comportamiento teórico, para conocer mas acerca de esta suspensión se empleo el modelo de ajuste de Herschel-Bulkley que nos proporciona los parámetros de

índice de fluidez (n) y el punto de flujo, de acuerdo al modelo si del ajuste de las curvas se obtiene un índice de fluidez mayor a 1 la suspensión presenta un flujo dilatante, se observa que esta suspensión posee un índice de 1.334 mayor a 1, y viscosidad $1.211e-3$ Pa.s.

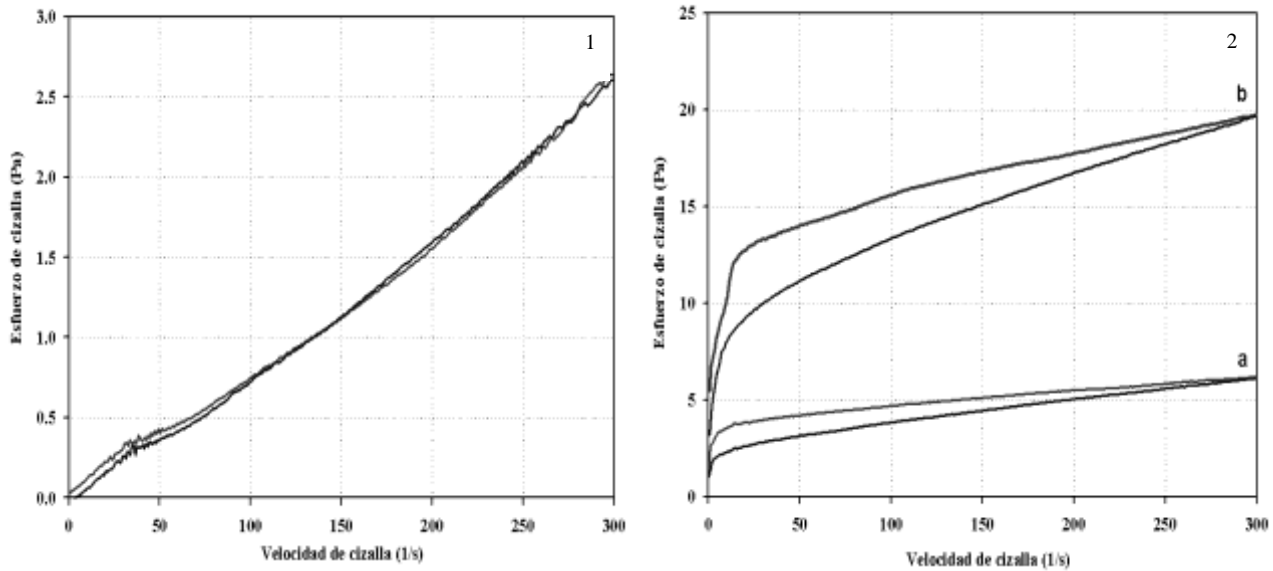


Figura 1. Curvas de flujo de suspensiones 1) Circón, 2a) circón 3M de KCl; 2b) circón 5M KCl.

Se puede observar, en la figura 1.1, que el comportamiento es característico de un fluido tipo dilatante con un índice de fluidez de 1.334 y una viscosidad de $1.211e-3$ Pa.s; éste puede ser producto de la morfología de las partículas (aciculares, angulares), esto puede ocasionar la formación de estructuras de tipo castillo de naipes, que en este caso se debe al carácter irregular de las partículas. Como se muestra en la figura 1.2 el comportamiento de flujo tras la adición de concentración de sales cambió de flujo dilatante a un flujo plástico, esto se refiere a que al adicionar las sales se puede ocasionar por la formación de flóculos o aglomerados de partícula que a velocidades de cizalla altas sean desaglomerados, y esto se verifica con el comportamiento de las curvas ya que disminuye su viscosidad.

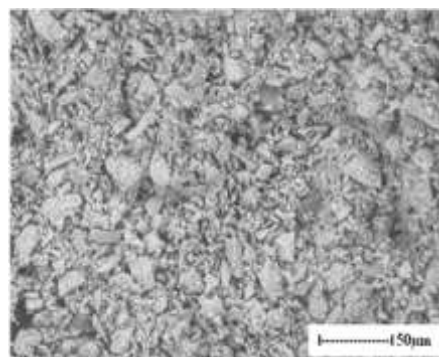


Figura 2. Fotomicrografía de la morfología de partículas de los polvos de circón utilizados.

Para las suspensiones con KCl se obtuvieron los valores correspondientes de viscosidad para la concentración 5M fue de 7,295 Pa.s y para 3M de 0.2966 Pa.s. La densidad relativa en verde de los monolitos obtenidos se determinó utilizando la técnica de inmersión en mercurio aplicando el principio de Arquímedes, los resultados fueron un 61% para monolitos preparados sin adición de KCl y de 46.7% y 46% para los obtenidos empleando 3M y 5M de KCl, respectivamente. la densidad disminuyo conforme aumento la concentración de KCl, esto es consecuencia de la formación de agregados tras la coagulación de la suspensión y por ende estos pueden aumentar la porosidad de los monolitos.

Posteriormente a los monolitos de circón obtenidos se sometieron a un tratamiento térmico de sinterización y se analizaron las fases cristalinas formadas por medio de la técnica de difracción de rayos X, los resultados obtenidos se muestran en la figura 3, como se puede observar se presenta la fase circón correspondiente a la carta (83-1375) y en los monolitos tratados térmicamente a 1500°C y 1550°C por un tiempo de permanencia de 3h, ya existe la presencia de la fase circona correspondiente a la carta (36-0420).

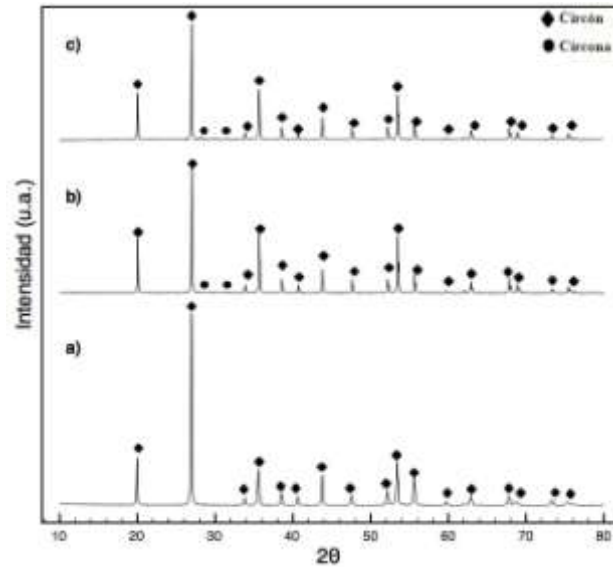


Figura 3. Patrones de difracción a) circón sin tratamiento térmico, b) circón a 1500C, 3h; c) circón a 1550C, 3h.

Las densidades relativas alcanzadas después de los tratamientos térmicos, para la temperatura de sinterización de 1500°C por un tiempo de permanencia de 3h se alcanzó un 88.51% sin KCl y para monolitos obtenidos con 3M y 5M de KCl se obtuvieron 85.8% y 84.74%, respectivamente. Por otra parte, cuando se empleó una temperatura de 1550°C por 3h se alcanzaron densidades relativas de los monolitos de 88.94% sin KCl y 86.5 % y 86% con 3M y 5M, como se puede observar se incremento la densidad conforme se incremento la temperatura, esto debido a que a mayor temperatura de sinterización se adquiere una mayor consolidación del material.

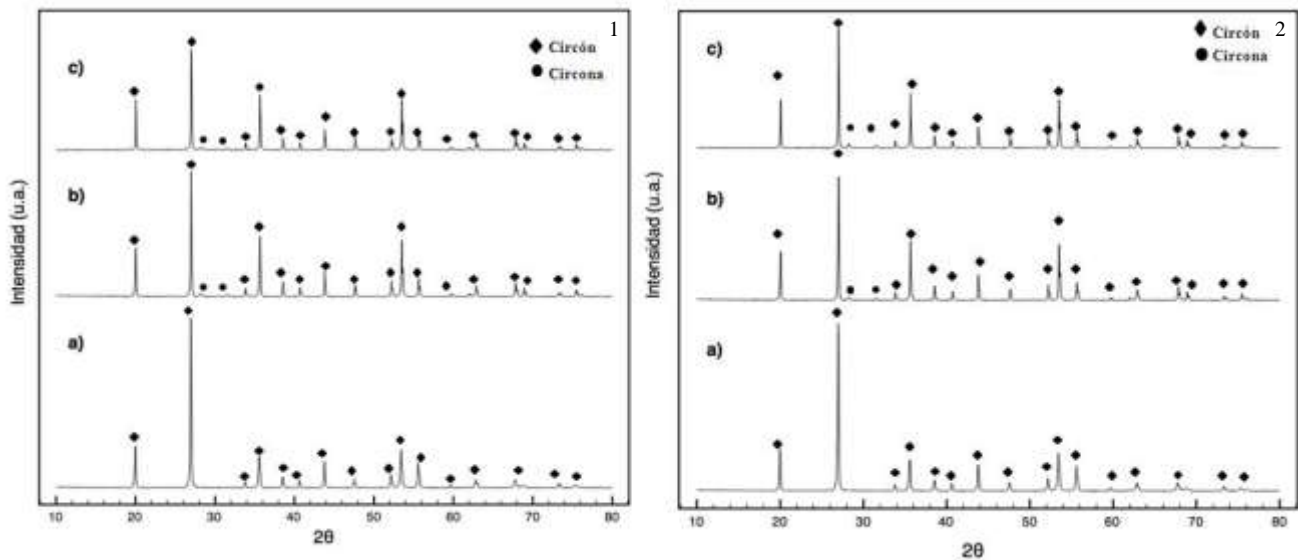


Figura 4. Patrones de difracción 1a) circón sin tratamiento, 1b) circón 3M KCl a 1500°C, 3h, 1c) circón 3M KCl a 1550°C, 3h, 2a) circón sin tratamiento, 2b) circón 5M a 1500°C, 3h; 2c) circón 5M a 1550°C, 3h.

La microestructura de los monolitos obtenidos se presentan en la figura 5, podemos observar que los monolitos presentan porosidad en todos los casos, para monolitos de circon se encontró que ya existe una formación de la fase circona, esto correspondiente al análisis de difracción de rayos X, se logra observar en figura 5a) y 5b) que el tratamiento de 1500°C inicio a obtenerse dicha fase, también se observa cuellos de sinterización lo que nos indica consolidación de la piezas. En los monolitos obtenidos con 3M de KCl igualmente se observa también la presencia de la circona como se muestra en la figura 5c) y 5d), y de forma similar para monolitos obtenidos con 5M de KCl como se identifica en la figura 5e) y 5f).

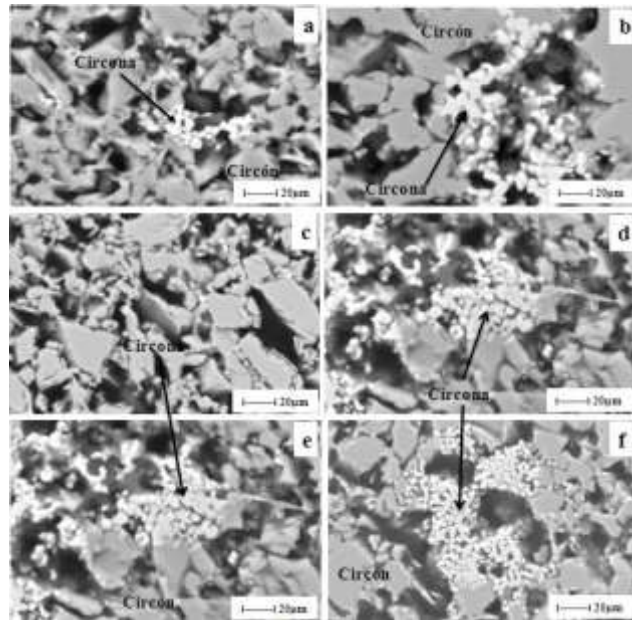


Figura5. Fotomicrografías de monolitos a) Circón 1500°C, 3h; b)circón 1550°C,3h; c)circón 3M 1500°C,3h; d)circón 3M 1550°C,3h; e) circón 5M 1500°C,3h; f)circón 5M 1550°C, 3h.

Los valores obtenidos de modulo de Young y de modulo de ruptura de los monolitos se muestran en la figura 6, se obtuvo mayores propiedades para monolitos obtenidos sin adición de KCl, esto concuerda con los valores de densidad en verde y finales obtenidas.

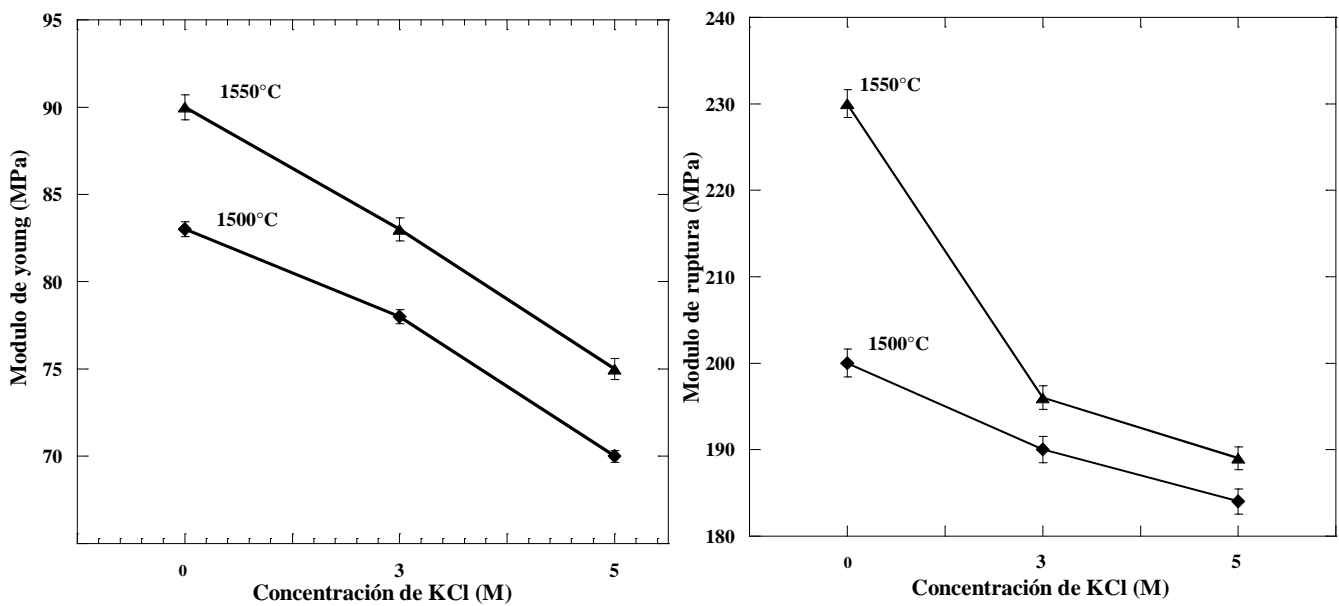


Figura 6. Propiedades mecánicas a) Módulo de Young, b) Módulo de ruptura.

El modulo de Young nos indica el grado de rigidez de un material, por lo tanto los resultados obtenidos nos indican que pueden resistir cargas mas altas sin sufrir deformación y por lo tanto sin fractura aquellos monolitos que fueron tratados térmicamente a 1550°C como podemos observar en la grafica. Además los valores obtenidos de modulo de ruptura se obtuvieron mayores para monolitos sin adición de KCl, como se observa en la figura 6 se obtuvieron valores de modulo de Young mayores.

4. CONCLUSIONES

De la caracterización reológica se concluye que es posible modificar las propiedades de flujo que posee una suspensión, ya que suspensiones de circón sin adición de sales presentaron un flujo tipo dilatante debido a que su índice de fluidez obtenido del ajuste al modelo de Hershel-Bulkely fue mayor a 1 y con la adición de KCl presento un flujo tipo plástico con un índice de fluidez menor a la unidad, esto puede atribuirse a la posible formación de flóculos que podrían tener morfología esférica o cuasi-esférica.. A su vez se observó una disminución en la densidad relativa en verde de monolitos con adición de sales, y consecuentemente en las densidades relativas finales.

Del análisis de fase se determinó la presencia de la fase circonita, la cual también se identifico en las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido, esto concuerda con datos encontrados en la literatura que reportan una disociación en estado solido del circón en circonita y una fase vítrea.

De la caracterización mecánica se concluye que el mayor modulo de Young y modulo de ruptura lo presentaron monolitos sin adición de KCl, y una disminución para monolitos con adición de 3M y 5M de KCl, esto nos indica que este tipo de material puede presentar resistir menor carga para llegar a su fractura.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT México) por la beca otorgada para la realización de la tesis de maestría y al proyecto “Diseño de compositos cerámicos multilaminares con diferentes propiedades estructurales y funcionales” financiado por el fondo SEP-CONACYT en la modalidad de ciencia básica.

REFERENCIAS

- [1]R. Moreno, “Reología de suspensiones cerámicas”, 2005, Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid España.
- [2] R G Horn. “Surfaces Forces and their action in Ceramics Materials”, J.Am.Ceram.Soc., 73 (5), 1990, pp. 1117-35.
- [3] F.M Tiller C.D Tsai Theory of filtration of ceramic slip casting J.Am.Ceram Soc.69 (12)882-87 (1986).
- [4] William Callister Jr., “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales”, 1995, Reverté.
- [5] International, ASTM. Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. (ASTM C 1161-02cc), January 2003.