

EFFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN DE FASES EN CERÁMICOS PRODUCIDOS CON CAOLÍN Y PRECURSORES DE TITANATOS DE POTASIO

E. Sánchez ⁽¹⁾, J. L. Rodríguez ⁽¹⁾, A. Gorokhovskiy ⁽¹⁾, J. López ⁽¹⁾, y C. Gutiérrez ⁽¹⁾

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I. P. N. Unidad – Saltillo. Carretera. Saltillo-Monterrey. Km 13.5. Ramos Arizpe, Coahuila. México. Tel/Fax: 52 (844) 438-96-00.

E-mail: estebansanvaldes@gmail.com

RESUMEN.

Los titanatos de potasio ($K_2O_nTiO_2$), presentan diversas derivaciones entre las más empleadas de $n = 4, 6$ y 8 , además presentan una estructura fibrosa que actúa como agente de reforzamiento en sistemas cerámicos. Por otro lado, el Caolín mineral tiene los óxidos de SiO_2 y Al_2O_3 en su composición química, el Caolín se encuentra en estado amorfo por encima de $600^\circ C$ aumentando su reactividad química, por lo cual es favorable combinarse con otro material en este estado. El objetivo del presente trabajo es evaluar el efecto del tratamiento térmico, sobre la microestructura y composición de fases en sistemas producidos con precursores de titanatos de potasio y Caolín. Se estima que los precursores de titanatos de potasio, puedan reaccionar químicamente con el Caolín en estado amorfo, formando nuevas fases cristalinas como titanato de aluminio (Al_2TiO_5) y Leucita ($KAlSi_2O_6$), formando cerámicos con buenas propiedades mecánicas y térmicas, para aplicarse como materiales estructurales. Se desarrollaron 6 sistemas cerámicos, identificados como M1 a M6. En 3 se utilizaron precursores de titanatos de potasio sintetizados en sales fundidas (X1) con Caolín (Z1) y en 3 se utilizaron precursores de titanatos de potasio sintetizados en estado sólido (Y1) con Caolín (Z1). Las relaciones en porcentaje en peso utilizadas de X1-Z1 y Y1-Z1 fueron de 70-30, 50-50 y 30-70. Se prepararon preformas cerámicas de 70x43x12mm mediante compactación uniaxial aplicando una presión de 38 MPa. Se realizó la etapa de tratamiento térmico, aplicando una atmósfera oxidante a $900^\circ C$, $1300^\circ C$ y $1430^\circ C$ durante 1h, empleando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de $5^\circ C/min$. Los resultados demuestran que el tratamiento térmico a $900^\circ C$ no promueve interacción química entre los óxidos presentes en la materia prima, además los productos presentan una microestructura porosa. Los tratamientos térmicos a $1300^\circ C$ y $1430^\circ C$ favorecen la interacción química mediante los mecanismos de difusión en el estado sólido entre los óxidos presentes en las materias primas, obteniendo sistemas base Rutilo (TiO_2) y Calcilita ($KAlSiO_4$) en los sistemas M1 y M4 y Rutilo (TiO_2), Leucita ($KAlSi_2O_6$) y Titanato de Aluminio (Al_2TiO_5) en los sistemas M2, M3, M5 y M6. Los sistemas tratados térmicamente a $1430^\circ C/1h$ presentan menos defectos en su microestructura. Se observó que el tipo de precursor empleado como materia prima no implica un cambio considerable en la microestructura y formación de fases cristalinas.

Tópico 4: Materiales Cerámicos.

Palabras clave: Titanatos, Caolín, Sinterización.

1. INTRODUCCIÓN.

La investigación y desarrollo tecnológico de productos cerámicos es día a día más demandante, siendo necesario implementar diversas rutas de procesamiento. Los materiales cerámicos a su vez son básicos en diversas industrias debido a sus propiedades. Su desarrollo constituye el empleo de diversas materias primas y materiales. El Caolín mineral es ampliamente empleado para este fin debido a sus propiedades, además esta constituido principalmente por la fase cristalina Caolínita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) formada por una capa de tetraedros de sílice y una capa de octaedros de alúmina, dejando libre a los vértices de tetraedros de sílice en uno de los planos aniónicos de los octaedros [1]. Por otro lado, los titanatos de potasio ($K_2O_nTiO_2$) presentan una

estructura fibrosa y diversas derivaciones de $n = 4, 6, 8$. Poseen propiedades mecánicas atractivas para su explotación empleándose como agentes de reforzamiento en cerámicos y refractarios [2,3,4]. Asimismo, se emplean como materia prima en la fabricación de filtros cerámicos, intercambiadores iónicos, materiales compósitos [5,6,7]. El objetivo de este trabajo de investigación es evaluar el efecto del tratamiento térmico sobre la microestructura y composición de fases de sistemas cerámicos producidos con precursores de titanatos de potasio y Caolín mediante la caracterización de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Para la fabricación de los sistemas cerámicos se empleó Caolín mineral suministrado por la empresa KOPRIMO S. A en la ciudad del Carmen Nuevo León, México. Además, se fabricaron 2 tipos de precursores de titanatos de potasio. El primero se fabricó mediante la ruta de síntesis en sales fundidas a 500°C y el segundo fue fabricado mediante síntesis por reacciones químicas en el estado sólido.

2.1. FABRICACIÓN DE PRECURSORES DE TITANATOS DE POTASIO.

Se empleó la ruta de síntesis en sales fundidas y síntesis mediante reacciones en el estado sólido. Para el primer caso se utilizó una mezcla de 85, 5 y 10% e. p de KNO_3 (Marca Jalmek 99.5% de pureza), KOH (Marca Jalmek 99.9% de pureza) y TiO_2 (Marca spectrum 99.9% de pureza). El KNO_3 y KOH fueron mezclados por 10 minutos en un mortero de porcelana, posteriormente se introdujo la mezcla dentro de un crisol de acero inoxidable con capacidad de 1 litro, se empleó una mufla (Barnstead/Thermolyne, modelo 62700) calentando hasta 500°C/1h. Para este propósito se empleó una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Al estabilizar la temperatura en el baño de sales se añadió el TiO_2 dejando reaccionar el TiO_2 a 500°C/1h. Los productos se colocaron sobre una placa de acero inoxidable 316L a temperatura ambiente por 30 minutos y fueron sometidos a la etapa de lavado empleando para este propósito agua purificada a 80°C/30min con la finalidad de eliminar las sales remanentes de KNO_3 . Además, se empleó la etapa de secado a 120°C/48h utilizando una estufa de vacío (Lab-line, modelo 3625). Finalmente los productos fueron pasados por la malla 100 con apertura de 150µm. Para el segundo caso se empleó un 20 y 80 % e. p de KOH y TiO_2 . La mezcla se colocó dentro de un crisol de acero inoxidable empleando el equipo descrito anteriormente, calentando a 200°C/2h con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min. Los productos obtenidos fueron sometidos a una etapa de molienda mecánica por 2h a 60 RPM, empleando para este propósito un molino de alúmina con bolas de alúmina como medio de molienda. La relación entre medio de molienda y productos fue de 2:1. Los precursores de titanatos de potasio sintetizados a partir de la síntesis en sales fundidas son denominados como (X1), para el caso de los precursores sintetizados mediante reacciones en estado sólido (Y1) y el Caolín (Z1).

2.2. FABRICACIÓN DE SISTEMAS CERÁMICOS.

Los sistemas cerámicos fueron procesados en diversas etapas. Inicialmente se fabricaron preformas cerámicas de 70X43X12mm empleando el método semiseco con la adición del 10% en peso de agua destilada. Se empleó compactación uniaxial aplicando una presión de 38MPa, para este propósito se utilizó una prensa Carver. La nomenclatura de los sistemas cerámicos desarrollados, así como la relación de materias primas se enlista en la tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura y relación de materias primas de los sistemas cerámicos.

Materia prima	Sistemas / % e. p					
	M1	M2	M3	M4	M5	M6
X1	70	50	30	----	----	----
Y1	----	----	----	70	50	30
Z1	30	50	70	30	50	70

Los sistemas cerámicos fueron sometidos a una etapa de secado a temperatura ambiente por 24h y posteriormente a 80°C/24 utilizando una estufa de vacío (Lab-line, modelo 3625). Después se trataron térmicamente a las temperaturas de 900°C, 1300°C y 1430°C durante 1h. Para este propósito se empleó un horno (Linderg/blue, modelo BF51433) utilizando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min. La tabla 2 muestra la composición química semicuantitativa de las materias primas.

Tabla 2. Composición química semicuantitativa de materias primas.

Óxidos	Materia prima / % en peso		
	X1	Y1	Z1
MgO	1.06	----	----
Al ₂ O ₃	42.4	----	----
SiO ₂	54.3	----	----
K ₂ O	0.91	18.4	11.7
TiO ₂	----	81.6	88.3
CaO	0.13	----	----
Fe ₂ O ₃	1.2	----	----

2.3. CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS CERÁMICOS.

Los productos cerámicos fueron caracterizados por la técnica de difracción de rayos X. Para este propósito los sistemas fueron triturados y pulverizados con un mortero de ágata, los polvos resultantes fueron pasados por la malla 100 con apertura de 150µm, el análisis se realizó en un equipo difractómetro (Philips X'pert) utilizando un voltaje de excitación de 40kV, corriente de 30mA y radiación monocromática Ka del Cu, realizando un barrido en un intervalo 2θ de 10-80°C con 3 conteos por segundo. Además, se realizó la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido. Para este propósito los sistemas cerámicos fueron cortados en cubos de 10X10X10mm empleando una cortadora de baja velocidad (Buehler Isomet, serie 420-IS-13752) utilizando un disco de borde diamantado. Las muestras fueron desbastadas con lijas de SiC (Número 320-800), posteriormente se aplicó la etapa de pulido con lijas de SiC (Número 1200-4000), pasando a la etapa de pulido fino con pasta de diamante de 3 y 1 ¼ µm. Las muestras fueron sometidas a limpieza empleando un baño ultrasónico por 30 minutos. Posteriormente se recubrieron las muestras con grafito utilizando una evaporadora. Las muestras fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido (Philips XL30, ESEM) utilizando la técnica de electrones retrodispersados, además de realizar análisis en cada fase mediante la técnica de espectroscopia por dispersión de energía (EDS).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE LA FORMACIÓN DE FASES.

El análisis de los sistemas cerámicos a 900°C/1h indica que no se favorece una adecuada interacción química entre los óxidos presentes en las muestras M1 a M5 (Figura 1 y 2) debido a que solo se detectó la fase cristalina Anatasa (TiO₂). Además, el sistema M6 presenta un halo amorfo en un intervalo de 20 a 30° 2θ, el cual es atribuido al 70% en peso de Caolín contenido en el sistema, debido a que el Caolín se encuentra en un estado amorfo a temperaturas de 650°C a 1000°C [8]. A 1300°C/1h y 1430°C/1h existe un comportamiento similar entre las muestras M1 y M4, M2 y M5, M3 y M6. Los sistemas M1 y M4 presentaron la formación de Rutilo (TiO₂) y Calcilita (KAlSiO₄), su formación es atribuida a reacciones de difusión en el estado sólido entre el K₂O presente en los precursores de titanatos de potasio con Al₂O₃ y SiO₂ presentes en el Caolín. Los sistemas M2 y M5 presentan la formación de las fases Rutilo (TiO₂) con una menor cristalinidad respecto a los sistemas M1 y M4, debido al decremento de precursores de titanatos de potasio en los sistemas, además se formó Titanato de Aluminio (Al₂TiO₅) y Leucita (KAlSi₂O₅) que presentan un cristalinidad similar. La formación del Titanato de

Aluminio (Al_2TiO_5) es atribuida al incremento de los mecanismos de difusión entre los óxidos de Al_2O_3 y TiO_2 presentes en la materia prima. Además la Leucita ($KAlSi_2O_6$) presenta una composición química similar a la Calcilita ($KAlSiO_4$) con una mayor relación de SiO_2 indicando que mayor reactividad entre los óxidos presentes. Los sistemas M2, M3, M5 y M6 tratados térmicamente a $1430^\circ C/1h$ presentan las mismas fases cristalinas formadas al tratarse térmicamente a $1300^\circ C/1h$, presentando un decremento en la fase cristalina Rutilo (TiO_2), este comportamiento es atribuido al decremento del 70 y 50% e. p al 30% e. p de precursores de titanatos de potasio.

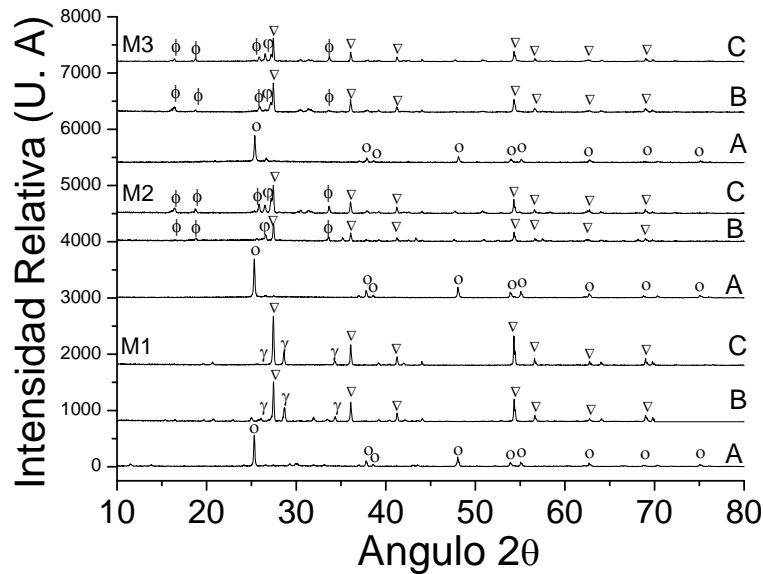


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de los sistemas cerámicos M1-M3, tratados térmicamente a A= $900^\circ C/1h$, B= $1300^\circ C/1h$ y C= $1430^\circ C/1h$. o Anatasa (TiO_2), ∇ Rutilo (TiO_2), γ Calcilita ($KAlSiO_4$), ϕ Titanato de Aluminio (Al_2TiO_5), ϕ Leucita ($KAlSi_2O_6$).

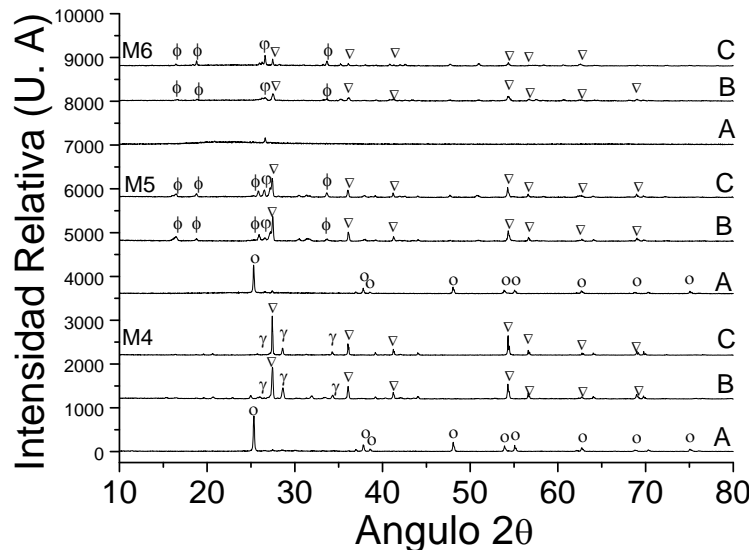


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de los sistemas cerámicos M4-M6, tratados térmicamente a A= $900^\circ C/1h$, B= $1300^\circ C/1h$ y C= $1430^\circ C/1h$. o Anatasa (TiO_2), ∇ Rutilo (TiO_2), γ Calcilita ($KAlSiO_4$), ϕ Titanato de Aluminio (Al_2TiO_5), ϕ Leucita ($KAlSi_2O_6$).

El tratamiento térmico a 1300°C y 1430°C con permanencia de 1h favorece una adecuada interacción química mediante los mecanismos de difusión en el estado sólido entre los óxidos presentes en cada sistema, favoreciendo la cristalización de las fases cristalinas Leucita ($KAlSi_2O_6$), Titanato de Aluminio (Al_2TiO_5) y Calcilita ($KAlSiO_4$). La formación de las fases cristalinas Leucita y Calcilita es importante debido a que ambas presentan un punto de fusión por encima de los 1700°C, asimismo presentan buena resistencia al desgaste y choque térmico. Además, la formación de Titanato de Aluminio es favorable, debido a que los cerámicos base Titanato de Aluminio presentan excelente propiedades mecánicas, resistencia al choque térmico y bajo coeficiente de expansión térmica [9, 10].

3.2. EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE LA MICROESTRUCTURA.

Los sistemas cerámicos M1-M6 tratados térmicamente a 900°C/1h (Figura 3) presentan una microestructura porosa. La fase cristalina de Anatasa (TiO_2) fue detectada por DRX, representando a los cristales blancos. Además, se observó que no existe una adecuada densificación en la microestructura, por lo cual la temperatura de tratamiento térmico de 900°C/1h no favorece interacción química entre los óxidos.

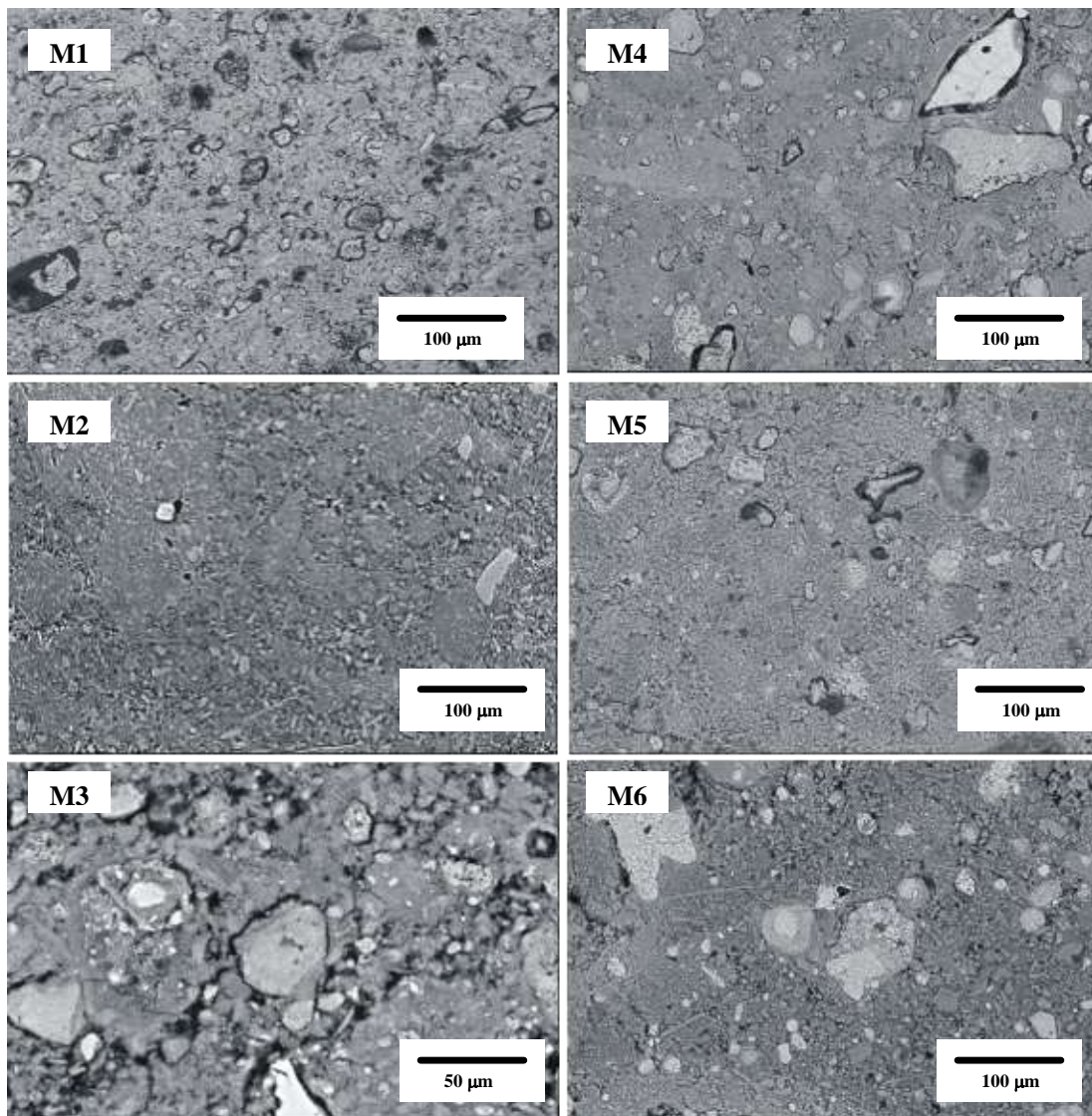


Figura 3. Micrografías de los sistemas M1-M6 tratados térmicamente a 900°C/1h.

A $1300^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ (Figura 4) los sistemas presentan microestructuras similares respecto al contenido de materia prima. En los sistemas M1 y M4 la matriz esta constituida por la fase cristalina Calcilita (KAlSiO_4) y cristales blancos de la fase cristalina Rutilo (TiO_2). Sin embargo existe porosidad. Los sistemas M2, M3 y M5, M6 presentan una microestructura con una matriz constituida por la fase cristalina Leucita (KAlSi_2O_6), donde se localizan cristales blancos del Rutilo (TiO_2) y cristales grises del Titanato de Aluminio (Al_2TiO_5). Además el sistema M6 presenta segregación del Rutilo (TiO_2) y más porosidad con respecto al sistema M3. En comparación a los sistemas tratados térmicamente a $900^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ existe un interacción química mediante difusión en el estado sólido entre los óxidos de K_2O , Al_2O_3 y SiO_2 formando la fase cristalina Leucita (KAlSi_2O_6). Asimismo los óxidos de TiO_2 y Al_2O_3 forman la fase cristalina Titanato de Aluminio (Al_2TiO_5). Además existe la transformación de Anatasa que presenta una transformación y cristaliza en Rutilo (TiO_2).

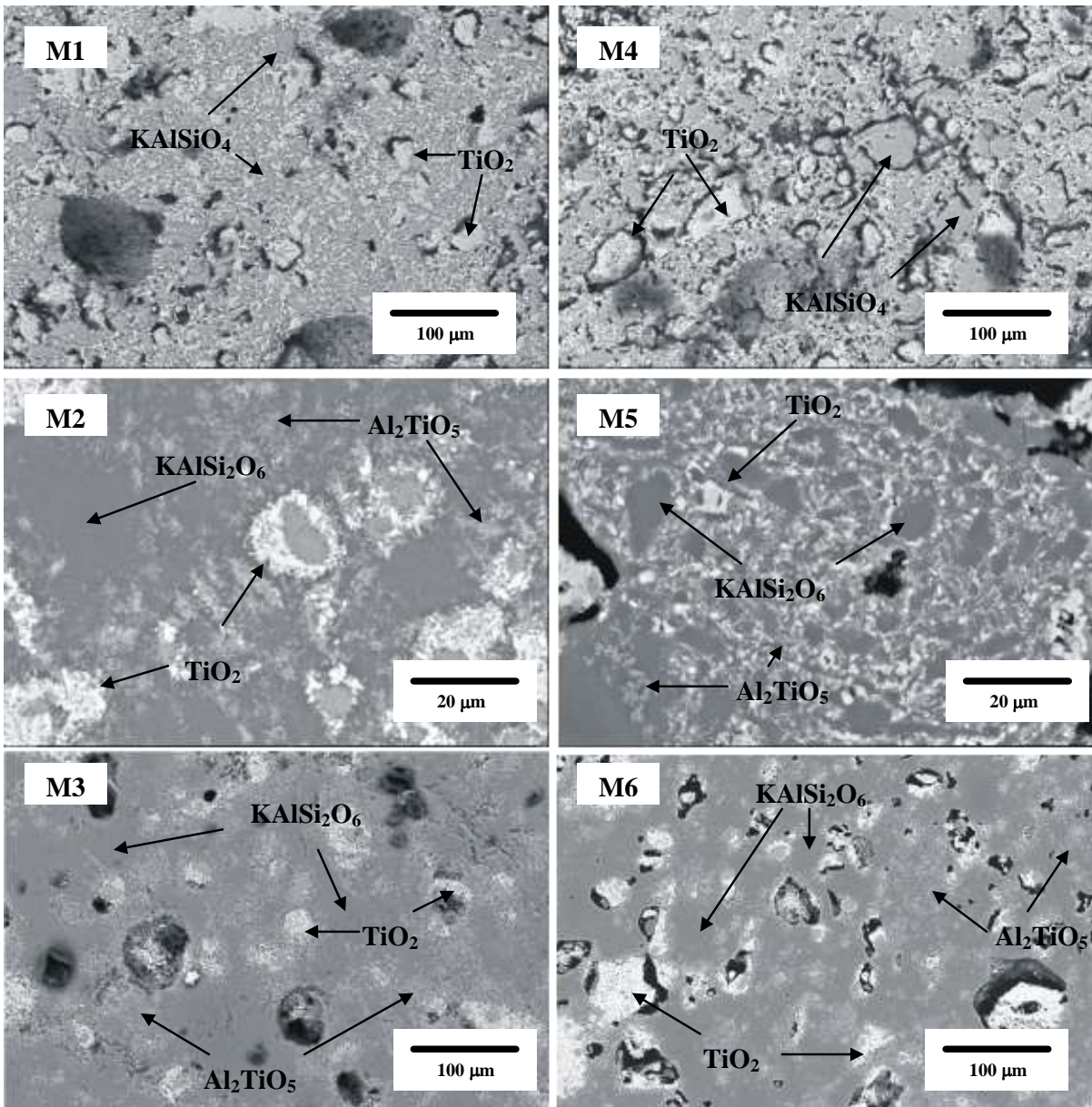


Figura 4. Micrografías de los sistemas M1-M6 tratados térmicamente a $1300^{\circ}\text{C}/1\text{h}$.

A 1430°C/1h (Figura 5) los sistemas presentan una microestructura más densa respecto a los sistemas tratados térmicos a 900°C/1h y 1300°C/1h. Además, existe un incremento en el tamaño de los cristales de las fases cristalinas de Titanato de Aluminio (Al_2TiO_5) y Rutilo (TiO_2). Este comportamiento es atribuido a un incremento en la difusión en el estado sólido entre los óxidos presentes en las materias primas, permitiendo la nucleación y crecimiento más intenso en los cristales de Titanato de Aluminio (Al_2TiO_5) y el crecimiento de los cristales de Rutilo (TiO_2). Además la microestructura de los sistemas M1-M3 indica la presencia de poros no interconectados con respecto a los sistemas M4-M6. Por otro lado, la temperatura de tratamiento térmico de 1430°C/1h permite la obtención de productos con una mayor densificación microestructural, por lo cual se estima que estos sistemas pueden presentar mayores propiedades mecánicas respecto a los sistemas tratados a 1300°C/1h. Esto puede ser atribuido a que existe una disminución de los defectos en la microestructura por la adecuada densificación e interacción química de los óxidos presentes en las materias primas.

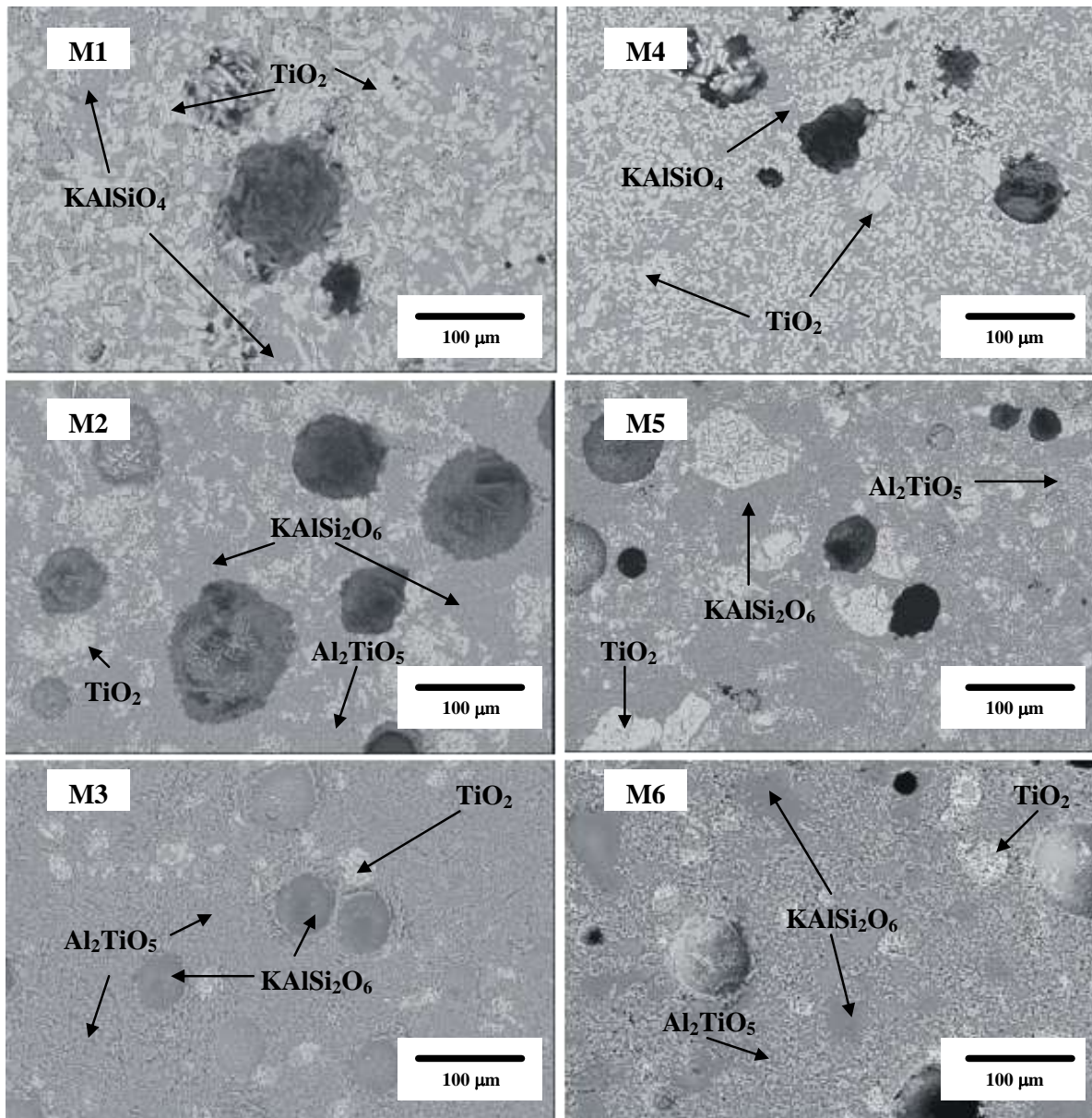


Figura 5. Micrografías de los sistemas M1-M6 tratados térmicamente a 1430°C/1h.

4. CONCLUSIONES.

- La temperatura de tratamiento térmico a 900°C/1h no promueve reacción química entre los óxidos presentes en las materias primas por lo cual no existió densificación de los materiales, asimismo no existe formación de fases cristalinas, salvo la Anatasa que esta presente en los precursores.
- El comportamiento del efecto del tratamiento térmico sobre la formación de fases es similar en los sistemas M1-M6 tratados térmicamente a las temperaturas de 1300°C y 1430°C/1h.
- Los sistemas M1 y M4 con 70% e. p de precursores de titanatos de potasio obtenidos a partir de la síntesis en sales fundidas y por reacciones en estado sólido presentan las fases cristalinas de Rutilo (TiO_2) y Calcilita (KAlSi_2O_4).
- Los sistemas M2, M3, M5 y M6 con un decremento en el porcentaje en peso del 70% e. p hasta el 30% e. p en los precursores de titanatos de potasio presentan las fases cristalinas de Rutilo (TiO_2), Leucita (KAlSi_2O_6) y Titanato de Aluminio (Al_2TiO_5) después de tratarse térmicamente a 1300°C y 1430°C/1h.
- A 1430°C/1h los sistemas presentan una microestructura más densa con menor cantidad de defectos por lo cual se considera realizar investigación en estos sistemas.
- El tipo de materia prima (precursores de titanatos de potasio obtenidos a partir de la síntesis en sales fundidas y por reacciones en el estado sólido) no afecta significativamente la microestructura y formación de fases cristalinas en los sistemas desarrollados.

5. AGRADECIMIENTOS.

Se agradece al CONACYT por la beca otorgada para realizar los estudios de postgrado. Asimismo, se agradece al M. C. Sergio Rodríguez por el apoyo en la caracterización de DRX y al M. C Marta Rivas por el apoyo en la caracterización microestructural.

6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1]. J. F. Bartolomé. "El Caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones", *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, Vol. 36 1997, p. 7-19.
- [2]. S. Anderson and A. D. Wadsley, "The Structure of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and $\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and the Alkali Metal Titanates" *Acta Crystallography*. Vol. 15 1962, p. 194–201.
- [3]. D. Yu, J. Wu, L. Zhou, D. Xie, and S. Wu, "The Dielectric and Mechanical Properties of a Potassium-Titanate-Whisker-Reinforced PP/PA Blend," *Comp. Sci. Technol*. Vol. 60 2000, p. 499–508.
- [4]. D. Y. Ding and J. N. Wang, "Interfacial Reactions in $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}(\text{w})/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ Composite," *Materials Science Technology*. Vol. 17 2001, p. 833–6.
- [5]. H. Izawa, S. Kikkawa, and M. Kolzumi, "Ion Exchange and Dehydration of Layered Titanates, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$," *Journal of Physics Chemistry*. Vol. 86 1982, p. 5023–6.
- [6]. L. M. Nunes, V. de A. Cardoso, and C. Aioldi, "Layered Titanates in Alkaline, Acidic and Intercalated with 1, 8-Octyldiamine forms as Ion-Exchangers with Divalent Cobalt, Nickel and Copper Cations," *Mat. Res. Bull*. Vol. 41 2006, p. 1089–96.
- [7]. E. Sánchez Valdés. Tesis de Maestría, "Compósitos cerámicos en base a polititanatos de potasio", Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Saltillo. 2007.
- [8]. F. R. Albuquerque, B. Parente, S. J. G. Lima, C. A. Paskocimas, E. Longo, A. G. Souza, I. M. G. Santos and V. J. Fernandes Jr. "Thermal transformation of clay before and after Kaolin addition" *Journal of thermal analysis and calorimetric*. Vol. 75 2004, p. 677-685.
- [9]. A. R. Boccaccini, K. Pfeiffer and H. Kern. "Thermal shock resistance Al_2TiO_5 -glass matrix composite". *Journal of materials Science Letters*. Vol. 18 1999, p. 1907-1909.
- [10]. H. L. Lee, J. Y. Jeong and H. M. Lee. "Preparation of Al_2TiO_5 from alkoxides and the effects of additives on its properties". *Journal of Materials Science*. Vol. 32 1997, p. 5687-5695.