

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y FÍSICA DE CERÁMICOS DESARROLLADOS A PARTIR DE PRECURSORES DE TITANATO DE POTASIO Y CAOLÍN MINERAL

*Esteban Sánchez¹, José Luís Rodríguez¹, Jorge López¹, Carlos Gutiérrez¹,
Alexander Gorokhovskiy²*

1: Maestro en Ciencias en Ingeniería Cerámica, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Saltillo, México

2: Profesor Investigador, Saratov State Technical University, Saratov, Russia

* Contacto: estebansanvaldes@gmail.com

RESUMEN

Los titanatos de potasio ($K_2O_nTiO_2$) presentan estructura fibrosa y gradientes en su composición química de $n = 4, 6$ y 8 , además, poseen propiedades mecánicas atractivas para su explotación [1, 2]. El caolín mineral constituye una de las materias primas más importantes en la industria cerámica [3]. El objetivo fue desarrollar y caracterizar las propiedades mecánicas y físicas de un nuevo cerámico fabricado a partir de precursores de titanato de potasio y caolín mineral. TiO_2 y KOH fueron utilizados para sinterizar los precursores. Se realizaron 4 sistemas de precursores y caolín: X1, X2, Y1 y Y2. Los sistemas se trataron térmicamente a $1300^\circ C$ y $1430^\circ C/1h$. Los productos obtenidos fueron evaluados mecánicamente mediante resistencia a la flexión en 4 puntos, dureza Vickers, además se determinó la densidad. Las fases cristalinas y microestructura se determinaron mediante XRD y MEB. El sistema X2 presentó las mejores propiedades mecánicas y densidad de 2.6 g/cm^3 . Esto fue atribuido a la homogeneidad del Titanato de Aluminio (Al_2TiO_5) dentro de la microestructura.

Palabras Clave: *Precursores de Titanatos de potasio, Caolín mineral, Resistencia a la flexión*

ABSTRACT

Potassium titanates ($K_2O_nTiO_2$) have gradients in fiber structure and chemical composition of $n = 4, 6$ and 8 also have attractive mechanical properties for exploitation [1, 2]. The kaolin mineral is one of the most important raw materials in the ceramic industry [3]. The objective was to develop and characterize the mechanical and physical properties of a new ceramic manufactured from potassium titanate precursors and kaolin mineral. TiO_2 and KOH were used to synthesize precursors. There were 4 systems of precursors and kaolin: X1, X2, Y1 and Y2. Systems were heat treated at $1300^\circ C$ and $1430^\circ C/1h$. The products obtained were evaluated by mechanically bending strength at 4 points, Vickers hardness, and density was determined. The crystalline phases and microstructure were determined by XRD and SEM. The X2 system presented the best mechanical properties and density of 2.6 g/cm^3 . This was attributed to the homogeneity of Aluminum Titanate (Al_2TiO_5) within the microstructure.

Keywords: *Potassium titanate precursors, Kaolin mineral, Bending strength*

1 INTRODUCCIÓN

Los titanatos de potasio han sido reconocidos como materiales estructurales desde la última década, presentan diversas derivaciones con fórmula $K_2O \cdot nTiO_2$ con $n = 2, 4, 6$ u 8 formando diversos titanatos de potasio [1, 2]. Las fibras de titanatos de potasio con fórmulas químicas $K_2Ti_2O_5$, $K_2Ti_4O_9$ y $K_2Ti_6O_{13}$ son las únicas fibras de óxido de titanio y metal alcalino manufacturadas industrialmente. Estas fibras y sus productos subsecuentes, tales como las fibras basadas en la titania y otros titanatos metálicos, son ya ampliamente usados como agentes de reforzamiento para la preparación de compósitos, catalizadores dopados, conductores iónicos y fotocatalizadores [4, 5]. Las fibras de titanatos de potasio han sido preparadas por métodos de síntesis hidrotérmica, calcinación y reacción con fusión. Los titanatos de potasio tienen características físicas tales como color blanco, baja dureza Mohs, baja conductividad térmica y un alto índice de refracción. El octatitanato de potasio ($K_2O \cdot 8TiO_2$), hexatitanato de potasio ($K_2O \cdot 6TiO_2$), y el tetratitanato de potasio ($K_2O \cdot 4TiO_2$) son producidos generalmente en forma de compuestos fibrosos y son ampliamente utilizados con reforzamiento en resinas y materiales resistentes al desgaste por su resistencia superior y altas propiedades como aislantes, aditivos, reforzamientos en plásticos, pinturas para altas temperaturas, lubricantes, materiales resistentes al calor, materiales aislantes del calor, como refractarios, materiales para aislamiento eléctrico, materiales y partes que requieren tener alta resistencia mecánica tales como los empleados en la industria eléctrica y electrónica [4]. Por otro lado, el caolín mineral está 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, este aluminosilicato constituye una de las materias primas más importantes en la industria cerámica, atribuido a sus características y propiedades [3]. El conjunto de materias primas tratadas térmicamente permitirán el desarrollo de un material cerámico con mejores propiedades dando lugar a la formación de titanato de aluminio como agente de reforzamiento.

2 CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS

2.1 Materias Primas

Caolín mineral suministrado por la empresa KOPRIMO S. A. de C. V ubicada en la ciudad del Carmen, Nuevo León, México y precursores de titanatos de potasio sintetizados por reacciones en el estado sólido a $200^\circ C$ fueron utilizados. El caolín se empleó sin acondicionamiento previo, presentando un 96% de cristalización de la fase caolínita y un promedio de tamaño de partícula de $5\mu m$ con base a los datos del proveedor. Los precursores de titanatos de potasio fueron fabricados utilizando una mezcla de polvo de anatasa (TiO_2) con pureza del 98% en peso, marca Spectrum y hojuelas de KOH con pureza del 98% en peso con una relación de $TiO_2:KOH$ de 80:20 en porcentaje en peso, está se colocó en un crisol de alúmina y fue calentada a $200^\circ C/2h$ en una mufla (Barnstead/Thermolyne, modelo 62700) con una velocidad de calentamiento de $5^\circ C/min$ con la finalidad de obtener los precursores. Después se sometieron a molienda mecánica por 2h utilizando un molino de porcelana y bolas de alúmina como medio de molienda.

2.2 Fabricación de cuerpos cerámicos y su caracterización

Se fabricaron 4 sistemas cerámicos identificados con X1, X2, Y1 y Y2 (ver Tabla 1). Se prepararon muestras de 80g y fue añadido un 10% en peso de agua purificada, cada sistema se homogenizó por 5 minutos en un mortero de porcelana y se introdujo en un dado metálico con dimensiones de 70x43x12 mm y se prensó de forma uniaxial aplicando una presión de 28MPa utilizando una prensa hidráulica (CARVER NC, modelo 4350). Los cuerpos cerámicos se secaron a temperatura ambiente por 24h y después a 80°C/24h en una estufa de vacío (Lab-line, modelo 3625). El tratamiento térmico se efectuó calentando a 1300°C y 1430°C por una hora en un horno (Lindberg/blue, modelo BF51433) aplicando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min. Los productos fueron caracterizados mediante resistencia a la flexión en 4 puntos de acuerdo a la norma ASTM C1161 utilizando una maquina de ensayos universales (MQU-LPF-01 MTS Q TEST/100), con velocidad de avance del cabezal de 0.5 mm/s. La dureza Vickers se determinó empleando un durómetro (Wilson Tukon, Modelo 300FM) aplicando una carga de 10kgf, realizando 10 indentaciones por sistema. La densidad se determinó utilizando el principio de Arquímedes de acuerdo a la Norma ASTM C20-00 utilizando una balanza analítica (Ohaus, Explorer) y etanol como líquido auxiliar. Los productos fueron caracterizados por difracción de rayos X utilizando un difractómetro (Philips X'pert), utilizando polvos para el análisis y se utilizó un voltaje de excitación de 40 kV, corriente de 30 mA y una radiación monocromática K α del cobre, empujando un intervalo de barrido 2 θ de 10-80° con una velocidad de barrido de 3 pasos por segundo. Las morfologías de las materias primas se obtuvieron mediante microscopia electrónica de barrido utilizando un equipo (Philips XL30) mediante la técnica de electrones secundarios, asimismo, la identificación de fases se obtuvieron por la técnica de electrones retrodispersados, tomando en cuenta el contraste producido por el peso molecular de los compuestos químicos presentes en el material. La composición química cuantitativa de las materias primas se determinó por ICP. La determinación de la resistencia a la flexión, dureza Vickers y densidad se realizó utilizando las ecuaciones 1, 2 y 3.

$$\sigma_f = \frac{3PL}{4Wh^2} \quad (1)$$

Donde σ_f es la resistencia a la flexión, P es la carga aplicada, L es la distancia entre los puntos de apoyo, W es el ancho de la muestra y h es la altura.

$$HV = \frac{1.85P}{a^2} \quad (2)$$

Donde HV es la dureza Vickers, P es la carga aplica y a es la diagonal de la huella producida por el indentador.

$$\rho = \frac{X}{X - Y} \rho_o \quad (3)$$

Donde ρ es la densidad, ρ_o es la densidad del líquido auxiliar a temperatura ambiente, X es el peso de la muestra en seco y Y es el peso de la muestra en el líquido auxiliar.

Tabla 1. Nomenclatura de sistemas cerámicos

Sistema	Mezcla de materias primas PTKs-Caolín (% en peso)	Temperatura de tratamiento térmico (°C)
X1	50:50	1300
X2	50:50	1430
Y1	30:70	1300
Y2	30:70	1430

PTKs = precursores de titanatos de potasio

2.3 Resultados y discusión.

La Tabla 2 indica la composición química en óxidos presentes de materias primas, para el caolín el Al_2O_3 y SiO_2 son los constituyentes mayoritarios, además de K_2O y Fe_2O_3 como fundentes. Respecto a los PTKs están constituidos por K_2O y TiO_2 , atribuido a la ruta de obtención sintética. La relación de estos óxidos permitirá una adecuada interacción química durante el régimen de tratamiento térmico favoreciendo la formación de silicatos de aluminio y potasio como matriz del material, además de titanato de aluminio como agente de reforzamiento.

Tabla 2. Composición química de las materias primas en porcentaje en peso.

Óxidos							
% en peso	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	TiO_2	CaO	Fe_2O_3
Caolín	1.06	42.4	54.3	0.91	-----	0.13	1.2
PTKs	-----	-----	-----	11.7	88.3	-----	-----

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de los productos cerámicos. El comportamiento es similar, existiendo la formación de las fases cristalinas de rutilo, leucita y titanato de aluminio en los sistemas Y1 y Y2. En el caso de X1 y X2, rutilo, titanato de aluminio y calcilita fueron las fases cristalinas que se formaron. El incremento de temperatura permitió el aumento en la intensidad relativa de las fases. Además, la formación de titanato de aluminio en mayor intensidad del sistema X2 es atribuido a dos factores: el incremento de PTKs en la mezcla y la mayor interacción química de los óxidos presentes durante el tratamiento térmico.

La Figura 2 indica las fotomicrografías de las materias primas y productos obtenidos de los sistemas X2 y Y2 con mejores propiedades mecánicas. La morfología del caolín presentó granos equiaxiales con tamaño inferior a las 10 μm . Los PTKs presentan una morfología de hojuelas aglomeradas inferiores a 1 μm , la diferencia de formas y tamaños es adecuada debido a que permite un mejor acomodo de partículas durante la etapa de compactación y por consecuencia una mejor densificación durante el tratamiento térmico. La micrografías (C y D) muestran el tipo de fractura después de evaluar los sistemas a resistencia a la flexión, en ambos sistemas (X2 y Y2) existió fractura intergranular a través de la matriz del material, no obstante, el sistema X2 presenta mayor formación de titanato de aluminio reforzando la matriz del material, asociado a la temperatura e incremento de PTKs.

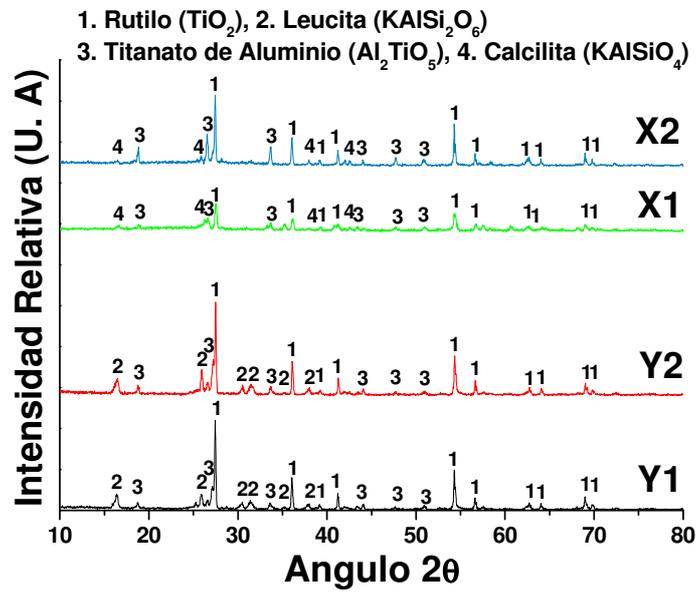


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de los sistemas cerámicos.

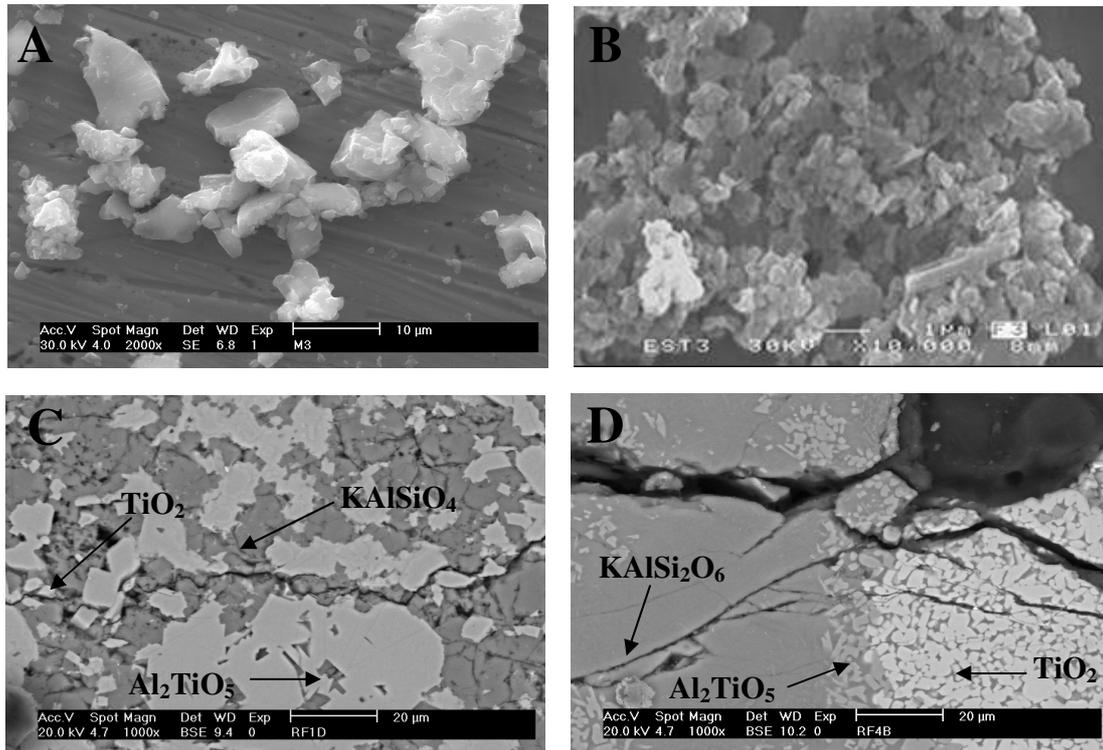


Figura 2. Micrografías de materias primas y productos cerámicos. A) Morfología del caolín a 2000X. B) Morfología de los PTKs a 10000X. C y D) Tipo de grieta del sistema X2 y Y2 después de evaluarse a resistencia a la flexión.

La Tabla 3 indica las propiedades de los productos obtenidos, el sistema X2 presentó las mejores propiedades mecánicas atribuido al mayor contenido de titanato de aluminio en la matriz del material, este comportamiento es visible en la micrografía mostrada en la Figura 2C, además se apreció que las propiedades mecánicas están ligadas al régimen de tratamiento térmico, al incrementar la temperatura existe mejor interacción química del K_2O y TiO_2 de los PTKs con el Al_2O_3 y SiO_2 del caolín, dando lugar a la formación de sistemas cerámicos con matrices base leucita y calcilita, reforzadas con titanato de aluminio. Respecto a la densidad se obtuvieron resultados similares en un rango de 2.55 a 2.62 g/cm^3 , siendo adecuado en consideración de materiales constituidos por las fases cristalinas de de rutilo, leucita, calcilita y titanato de aluminio.

Tabla 3. Propiedades de productos cerámicos.

Sistemas	R. M. P (% e. p)	T. T (°C)	σF (MPa)	S. D de $\sigma. F$	H. V (MPa)	S. D de H. V	Densidad (g/cm^3)	S. D de densidad
X1	50:50	1300	27	0.58	380	3.7	2.55	0.07
X2	50:50	1430	42	0.61	740	3.1	2.56	0.1
Y1	30:70	1300	24	0.55	330	2.9	2.62	0.03
Y2	30:70	1430	29	0.49	600	3.7	2.56	0.09

R. M. P = Relación de materias primas en porcentaje en peso (PTKs-Caolín), *T. T* = Temperatura de tratamiento térmico, σF = Resistencia a la flexión, *H. V* = Dureza Vickers, *S. D* = Desviación estándar

3 CONCLUSIONES

La producción de cerámicos a partir de precursores de titanatos de potasio sintetizados por reacciones en el estado sólido y caolín mineral es posible. La composición de ambas materias primas favoreció la interacción química durante el tratamiento térmico y permitió la formación de cerámicos base rutilo (TiO_2), leucita ($KAlSi_2O_6$), titanato de aluminio (Al_2TiO_5) para el sistema Y1 y Y2, además de la formación de calcilita ($KAlSiO_4$) para los sistemas X1 y X2. El sistema X2 presentó las mejores propiedades mecánicas; 42 MPa en resistencia a la flexión, dureza Vickers de 740MPa y densidad de 2.6 g/cm^3 . Este comportamiento fue atribuido al incremento de titanato de Aluminio (Al_2TiO_5) en la matriz del material además de la consolidación de una matriz con mayor homogeneidad de sus constituyentes.

4 AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para los estudios de doctorado en ciencias en la especialidad en Ingeniería Metalúrgica y Cerámica.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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,” *Composite Science Technology*. Vol. 60, pp. 499–508, 2000.
2. D. Y. Ding and J. N. Wang, “Interfacial Reactions in $K_2Ti_6O_{13}$ (w)/ Al_2O_3 /Al Composite” *Materials Science Technology*. Vol. 17, pp. 833–6, 2001.
3. J. F. Bartolomé. “El Caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones”, *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, Vol. 36, pp. 7-19, 1997.
4. E. Sánchez. “Compósitos cerámicos en base polititanatos de potasio”, Tesis de maestría en ingeniería cerámica, Centro de investigación y de estudios avanzados del I. P. N Unidad Saltillo, 2007.
5. H. Izawa, S. Kikkawa, and M. Kolzumi, “Ion Exchange and Dehydration of Layered Titanates, $Na_2Ti_3O_7$ and $K_2Ti_4O_9$,” *Journal of Physics Chemistry*. Vol. 86 pp. 5023–6, 1982.