

EFECTO DE LA COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA MATRIZ CERÁMICA EN LA COLORACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS NTC/CAOLÍN Y NTC/MULLITA

Elda M. Lozada-Ascencio, Felipe Legorreta-García, Leticia E. Hernández-Cruz, Juan C. Flores-Segura

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
marle_loas@yahoo.com

RESUMEN

Se sintetizaron compósitos de matriz cerámica a partir de caolín de mina y mullita con nanotubos de carbono (NTC) comerciales, previamente purificados, los cuales mostraron diferente coloración, misma que fue asociada con la composición y estructura química de los materiales cerámicos precursores, las cuales fueron determinadas mediante difracción de rayos X de polvos (DRX), plasma acoplado por inducción (ICP) y espectroscopía de infrarrojo (IR). El caolín de mina presentó la existencia de sílice (SiO_2) en forma de cuarzo y cristobalita, las cuales se dispersaron con hexametáfosfato de sodio, mientras que la mullita solamente presentó SiO_2 en forma de cristobalita como parte de sus impurezas. A partir del desplazamiento de los modos de vibración, atribuidos al estiramiento de los enlaces Si-O superficiales presentes en los cerámicos, se determinó que la cristobalita posee una mayor fuerza de enlace, por lo que al preparar los nanocompósitos con NTC, se favorece una mayor interacción NTC-cerámico, lo cual se refleja en la coloración grisácea del nanocomposito NTC/mullita.

1. INTRODUCCIÓN

Las matrices cerámicas se caracterizan por su resistencia al desgaste y alta estabilidad química y térmica; sin embargo, su fragilidad intrínseca suele ser un obstáculo para su uso en la industria [1]. Con la finalidad de superar esta limitación y mejorar sus propiedades mecánicas, en general, se han incorporado componentes disipadores de energía, tales como filamentos, fibras, plaquetas o partículas, originando así un aumento del índice de fractura hasta el triple de su valor original [2]. Esto debido a que los refuerzos desvían la grieta y/o proporcionan elementos puente, que dificultan la apertura de las mismas. Además, los elementos de refuerzo pueden aportar una segunda función al compósito, con lo que se pueden obtener nuevas y mejores propiedades que en un principio el material no tenía [3].

Debido a sus excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y ópticas, el uso de NTC como elementos de refuerzo se ha implementado en una gran diversidad de nanocompositos cerámicos, en los cuales se ha observado un mejoramiento de las propiedades mecánicas como la dureza, la tenacidad a la fractura y el desgaste por rozamiento [4]; sin embargo, en algunas ocasiones se ha observado también una contribución negativa, cuya explicación suele relacionarse con una mala densificación de los nanomateriales compuestos en relación a los materiales puros, la posible aglomeración de NTC que conduce a defectos en la microestructura y la falta de una interfase con la resistencia adecuada para inducir mecanismos que absorban energía durante la fractura, por ejemplo deflexión de grieta, separación de NTC en la interfase, etc. [5-6]. En este sentido, es importante estudiar tanto los parámetros que intervienen en la síntesis de los nanocompósitos como las interacciones NTC-cerámico

que se forman en estos. Estas últimas pueden afectar tanto las propiedades físicas como químicas de los nanocompositos resultantes pero, a su vez, pueden ser o no favorecidas por las propiedades de los cerámicos de partida por lo que el estudio de estas relaciones es de suma importancia. Por tal motivo, en este trabajo de investigación se estudió la estructura y composición químicas de nanocompositos NTC/caolín y NTC/mullita por medio de DRX, ICP e IR, observándose una influencia importante en la coloración de los mismos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El caolín de mina (CM) se procesó mecánicamente a fin de obtener partículas finas y homogéneas, con un tamaño inferior a los 37 μ m. Posteriormente, este mineral se dispersó con hexametaphosfato de sodio ((NaPO₃)_n) con el objetivo de reducir la mayor cantidad de sílice libre. Para ello, en una celda de flotación (marca Denver), se agregó agua desionizada y la cantidad adecuada de caolín a fin de obtener una pulpa con 45% en masa de sólidos. Una vez generada la pulpa, se añadió 1 KgTon⁻¹ de (NaPO₃)_n (96%, Aldrich), el cual se utilizó como dispersante. La pulpa se agitó a 300 rpm durante 30 min, para lo cual se utilizó el aditamento del atricionador para mezclar la pulpa. A continuación, se adicionó otro tanto de agua desionizada a fin de diluir la pulpa a una concentración de 20 % en masa de sólidos, se agitó un poco y se vació en una probeta de 1 L. Después de asentarse durante 30 min, se obtuvieron dos productos: la pulpa que queda en la parte superior de la probeta, a la cual se le llamará caolín disperso (CD) y la pulpa que se asienta y se desecha, denominada asentado.

La mullita se obtuvo a partir de CM y CD y la cantidad estequiométrica de óxido de aluminio Al₂O₃ (99.99%, Aldrich). La suspensión formada se agitó vigorosamente, luego se secó y se calcinó a 1500°C durante 2 h, con una rampa de calentamiento de 20°/min, dejándose enfriar de manera natural.

Por otra parte, la preparación de los nanocompositos se llevó a cabo con ayuda un sonicador marca Sonics and Materials ajustado a 30 V. Para ello, se ocuparon 2 g de cerámico, el cual se dispersó en una solución con 2% p/v de TritónTM GR-5M (marca Dow Corning), y la cantidad correspondiente a 2% de NTC purificados previamente mediante una digestión ácida.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición mineralógica del CM se determinó mediante DRX, a partir de la cual se obtuvo el difractograma mostrado en la figura 1, donde se destaca la presencia de caolinita (PDF 29-1488), como fase cristalina mayoritaria.

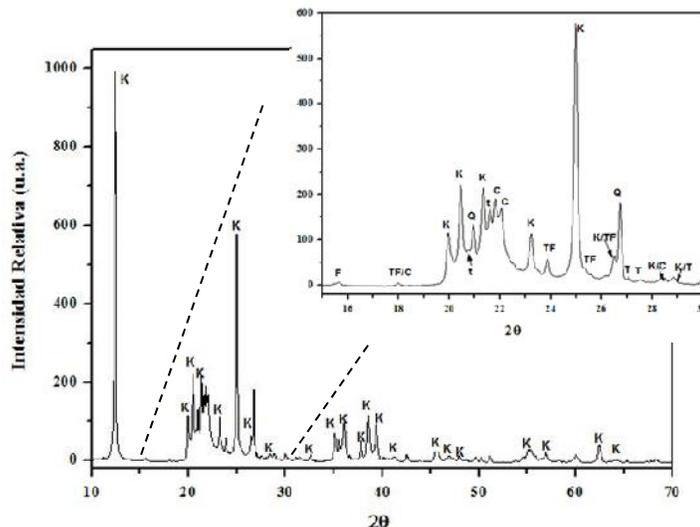


Figura 1. Difractograma de caolín de mina (CM) con una ampliación de la zona donde se aprecia la coexistencia de cristobalita (C) y cuarzo (Q). Además de esta fases, se tiene caolinita (K), óxidos de hierro (F), óxidos de titanio (T) y óxidos titaníferos (TF)

Por otro lado, los picos alrededor de 21 y 26.4° indican la presencia de sílice libre en forma de cuarzo (PDF-2-ICDD01-083-0539), así como cristobalita (PDF-2-ICDD01-082-1403) indicados por los picos alrededor de 21.8 y 22.1°. Una vez que se realiza la dispersión de esta arcilla con $(\text{NaPO}_3)_n$ se observa la disminución del porcentaje de SiO_2 en el caolín disperso, mientras que en el asentado se incrementa (ver Tabla 1). Lo anterior corrobora los resultados de F. Legorreta y col. [7], quienes observaron la dispersión de partículas con un diámetro inferior a los 10 μm , las cuales se componían principalmente por SiO_2 .

Tabla 1. Composición química de caolín de mina, disperso y asentado

Muestra	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	ZrO_2	TiO_2
Mina	34.850	49.577	1.913	0.171	1.078
Disperso	46.301	37.734	1.424	0.177	1.039
Asentado	32.569	51.390	1.800	0.122	0.853

Los difractogramas de estas muestras igualmente corroboran la sustracción de la SiO_2 , ya sea en forma de cuarzo (Q) o cristobalita (C), ver figura 2; sin embargo, llama la atención el pico intenso alrededor de 21.8° correspondiente a la cristobalita, el cual no aparece en ninguno de los otros difractogramas, pero sí en el asentado, lo que sugiere que el $(\text{NaPO}_3)_n$ ha sustraído una importante cantidad de esta fase.



Figura 2. Difractogramas de las muestras de caolín de mina, caolín disperso y caolín asentado, donde cuarzo (Q) o cristobalita (C)

Por otra parte, al analizar los difractogramas de la mullita obtenida a partir tanto de CM como de CD, ver figura 3, se observan picos característicos de la cristobalita, los cuales son más intensos en la muestra MCM debido a la presencia de una mayor cantidad de sílice en el CM, la cual se suma a la obtenida como subproducto de la transformación de caolín a mullita, y que durante el proceso de calcinación se convierte toda a cristobalita a alrededor de 1470°C [8].

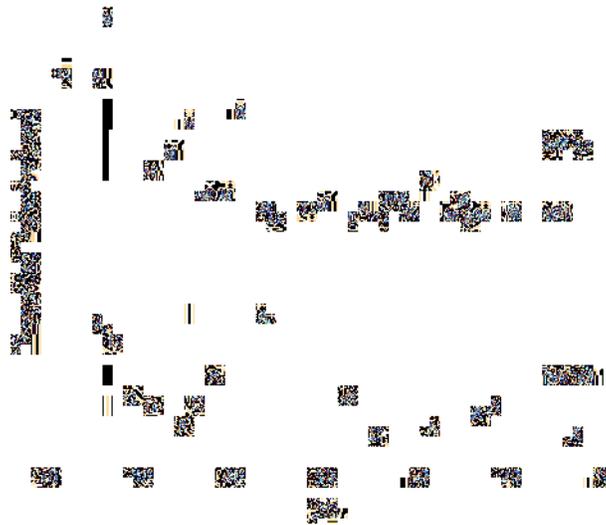


Figura 3. Difractogramas de mullita obtenida a partir de caolín de mina (MCM) y caolín disperso (MCD), calcinada a 1500°C. M=mullita, C=cristobalita y A=alúmina (corundum)

Debido a la cristalinidad y mayor pureza de la muestra MCD, este material fue el que se empleó para posteriores estudios y para preparar el nanocompósito NTC/mullita. Así mismo, se utilizó CD para

preparar el nanocomposito NTC/caolín, a fin de comparar la influencia de las especies de sílice en la estructura química y textura de los mismos. Para ello, previamente los dos cerámicos se analizaron mediante IR. Los espectros obtenidos se muestran en la figura 4.



Figura 4. Espectros de infrarrojo de mullita (MCD) y caolín disperso (CD)

La identificación de los modos de vibración permitió diferenciar las geometrías de las especies de Al y Si presentes en la caolinita, y su influencia en el comportamiento de los grupos hidroxilo (OH) superficiales, los cuales son los que van a interactuar con los NTC. De esta forma, en la muestra CD, las bandas localizadas entre 3692 y 3620 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración de estiramiento de las especies Al-O-H, donde el Al posee una geometría octaédrica [9]. Por otro lado, entre 1300 y 400 cm^{-1} se observan las bandas de absorción características de los enlaces Si-O. Así, la banda intensa observada en 1038 cm^{-1} , corresponde al estiramiento del Si-O; mientras que las bandas localizadas alrededor de 547 y 472 cm^{-1} se atribuyeron a los doblamientos de los enlaces Si-O-Al y Si-O-Si, respectivamente. Finalmente, en esa misma región se observan las bandas de absorción asociadas al doblamiento de los grupos OH presentes en la capa octaédrica de la caolinita, cuyo desplazamiento depende del tipo de estructura, ya sea 1:1 o 2:1, de la arcilla. En este caso, las bandas alrededor de 911 y 688 cm^{-1} , sugieren la presencia de ambas estructuras; sin embargo, de acuerdo a su intensidad, se determinó la prevalencia de arcilla 1:1, que es la que caracteriza a la caolinita.

Al comparar los modos de vibración de los enlaces Si-O de la muestra CD con los de la MCD se observa el desplazamiento de las bandas en general, a números de onda mayores (por ejemplo, de 1038 a 1107 cm^{-1}), es decir a mayor energía. Esto es, que se incrementa la fuerza de enlace Si-O de la cristobalita presente en la mullita. Lo anterior sugiere que las especies Si-O de la sílice libre presentes tanto en el caolín como en la mullita sean las que estén interactuando favorablemente con los NTC dentro del compósito, ya que al analizar los difractogramas de ambos nanocompósitos, no se observan cambios significativos en la estructura química tanto de la caolinita como de la mullita debidos a la presencia de los NTC. Finalmente, la coloración grisácea del nanocompósito NTC/MCD hace pensar que la fuerza del enlace Si-O de las especies de cristobalita actúa positivamente en la interfase NTC-cerámico, favoreciendo una mayor interacción con los NTC.

CONCLUSIONES

La dispersión del caolín de mina con $(\text{NaPO}_3)_n$ permitió sustraer una importante cantidad de sílice en forma de cuarzo y cristobalita. Por otro lado, a partir de la calcinación de MCD, tanto la sílice libre presente en el CD como la que se iba obteniendo como subproducto de la síntesis de este refractario, se transformó a cristobalita, por lo que se determinó que esta fuera la única especie de sílice presente. A partir del estudio de IR de las muestras CD y MCD, se observó que los enlaces Si-O poseen mayor fuerza en la muestra MCD, es decir, en la cristobalita, cuya interacción con los NTC pudo ser mayor debido a la coloración que presentó el nanocomposito formado con este cerámico.

BIBLIOGRAFÍA

1. H. Schneider, S. Komarneni, "Crystal chemistry of mullite and related phases" in *Mullite* (Ed. Wiley-VCH, 2005) Chapter 1, pp. 1-5.
2. P. F. Becher, "Microstructural design of toughened ceramics", *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 74, 2, 1991, pp. 255 -269.
3. P. H. Cury-Camargo, K. G. Satyanarayana, F. Wypych, "Nanocomposites: Synthesis, Structure, Applications and New Opportunities", *Mater. Res.*, Vol. 12, 1, 2009, pp. 1-39.
4. V. N. Popov, "Carbon nanotubes: properties and application", *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 43, 2004, pp. 61-102.
5. A. R. Boccaccini, D. R. Acevedo, G. Brusatin, P. Colombo, "Borosilicate glass matrix composites containing multi-wall carbon nanotubes", *J. Europ. Ceram. Soc.*, Vol. 25, 2005, pp.1515-1523.
6. A. R. Boccaccini, "Nanotubos de carbono en materiales cerámicos: ¿curiosidad académica o materiales útiles", *Cerámica y cristal*, Vol. 140, 2005, pp. 54-62.
7. F. Legorreta-García, V. E. Hernández-Cruz, P. F. Mata-Muñoz, *Rev. Latinoam. Metal. Mat.*, pp. 308-315.
8. H. Wang, C. Li, Z. Peng, S. Zhang, S. "Characterization and thermal behavior of kaolin", *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 105, 2011, pp. 157-160.
9. B. Davarcioglu, "Kolsuz-Ulukisla-Nigde Clays, Central Anatolian Region – Turkey and Petroleum Exploration", in *Clay Minerals in Nature – Their Characterization, Modification and Application*, (Intech, New York, 2012) pp. 39-54. 96.
10. V. C. Farmer, "Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH stretching vibration in single crystals of kaolinite and dickite", *Spectrochim Acta A*, Vol. 56, 2000, pp. 927-930.