

SINTERIZACIÓN, MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE UN ESMALTE. EFECTO DE LA ADICIÓN DE CAOLÍN.

E. Blasco, J. L. Amorós, C. Feliu, A. Moreno

Group for glazes and whiteware sinter-crystallisation. Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE). Universitat Jaume I. Castellón. España.

RESUMEN

Se ha estudiado el efecto de la adición de caolín a una frita del sistema: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ ($\text{R}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}$), que desvitrifica anortoclasa y dióxido, sobre la sintercristalización a velocidad de calentamiento constante, microestructura y microdureza del material. Se ha comprobado por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y por microscopía de calefacción (HSM) que conforme se incrementa el contenido en caolín y la velocidad de calentamiento, la cristalización se desplaza hacia temperaturas más elevadas. El proceso de sinterización de la frita, excepto a altas velocidades de calentamiento, y de sus mezclas con caolín se desarrollan en dos etapas: en la primera, la sinterización se produce por flujo viscoso del material antes de que comience la cristalización; en la segunda, la sinterización se produce por flujo viscoso de la mezcla: vidrio residual-fases desvitrificadas. Se han preparado probetas por prensado que se han cocido a una velocidad de calentamiento de 15K/min hasta diferentes temperaturas máximas, con un tiempo de permanencia a esta temperatura de 6min. En las probetas cocidas se han determinado, además de las propiedades tecnológicas habituales, su microestructura, la porosidad abierta y cerrada, la distribución del tamaño de los poros y su microdureza. Se ha comprobado que con el incremento del contenido en caolín: aumenta la temperatura a la que la pieza alcanza la máxima densificación; disminuye la contracción lineal de cocción; y se obtienen probetas a partir de frita y de frita más 8% en peso de caolín de baja porosidad cerrada ($\approx 3\text{--}4\%$) y valores de la microdureza elevados ($\approx 12\text{GPa}$). Los resultados de la microdureza se han interpretado en base a las características microestructurales de los materiales obtenidos.

1. INTRODUCCIÓN

La aplicación de la tecnología de sintercristalización, que implica en un mismo tratamiento térmico la densificación de una frita y el posterior proceso de desvitrificación, permite la obtención de materiales de naturaleza vitrocrystalina, con buenas propiedades mecánicas, empleando ciclos térmicos similares a los utilizados en la industria de pavimentos y revestimientos cerámicos. Este proceso también puede aplicarse añadiendo a la frita cantidades moderadas de otros aditivos y cuando la cristalización parcialmente se solapa con la densificación. En trabajos anteriores se ha estudiado, empleando una frita basada en el sistema: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ ($\text{R}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}$), el efecto que ejercen el tamaño de partícula de la frita y la velocidad de calentamiento sobre la naturaleza de las fases que desvitrifican y sobre su cinética de sinterización y cristalización [1][2][3]. Se comprobó que el proceso de sintercristalización, cuando se realizaba a velocidades de calentamiento adecuadas, conducía a materiales exentos de porosidad que desvitrificaban anortoclasa y diópsido. Además, se determinó que el mecanismo de cristalización era superficial, por lo que el tamaño de partícula de la frita de partida determinaba en gran medida la cinética de los procesos de sinterización y cristalización y el tamaño del cristal resultante.

En un trabajo reciente [4] se ha estudiado el efecto que ejerce el caolín sobre la cinética de sintercristalización de esta frita, con vistas a su posible utilización como componente mayoritario de un vidriado o de láminas de gran formato que posean mejores propiedades mecánicas que las obtenidas actualmente utilizando las composiciones tradicionales. En esta ponencia se resumen los resultados de un trabajo más extenso en el que se han determinado las propiedades tecnológicas, la microestructura y la microdureza de los materiales cocidos a diferentes temperaturas preparados a partir de la frita antes mencionada y de sus adiciones con caolín.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se ha partido de una frita (F) con la siguiente composición molar: SiO_2 (60), Al_2O_3 (12), RO (22) y R_2O (6). Su distribución de tamaño de partícula es la que habitualmente se emplea a escala industrial [4]. Se han preparado, por vía húmeda, mezclas añadiendo un 8% (F8) y un 16% (F16) en peso de un caolín de uso industrial. Con la frita y sus mezclas secadas se han preparado probetas de 2cm de diámetro y 5mm de espesor por prensado, a 30MPa y 5% humedad. La absorción de agua, AA (%), la contracción lineal, CL, y la densidad aparente, ρ_{ap} , se han determinado siguiendo los procedimientos estándar. El grado de avance de la sinterización, X, se ha determinado mediante la expresión:

$$X = \frac{\ln(S_0/S)}{\ln(S_0/S_{min})} \quad \text{Ec. 1}$$

siendo S_0 , S y S_{min} las áreas de la silueta de la probeta inicial, instantánea y mínima, obtenidas por microscopía de calefacción (HSM) a diferentes velocidades de calentamiento.

La cinética de la cristalización se ha estudiado por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la naturaleza de las fases que desvitrifican por difracción de rayos X (DRX). La distribución del tamaño de poros, su densidad numérica por unidad de superficie, N , y la porosidad total, ε , se han determinado por microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis de imagen. El número de poros mínimo medidos en cada muestra fue de 4000. El tamaño de los poros se ha calculado como el diámetro del círculo cuya área coincide con la del poro medido. Las distribuciones porosimétricas se han determinado en número y en volumen. El tamaño medio de una serie de j poros, d_{av} , se ha calculado mediante la ecuación:

$$d_{av} = \frac{1}{j} \sum_{i=1}^{i=p} d_i \quad \text{Ec. 2}$$

La porosidad total, ε , se ha calculado como la razón: área de poro total/área poro + área sólido. La porosidad abierta, $\varepsilon_{abierta}$, se ha determinado como el producto de la densidad aparente y la absorción de agua. Para cada probeta, la incertidumbre de cada parámetro se ha calculado como la desviación estándar de los valores obtenidos en cada una de las imágenes. La microdureza se ha determinado por nanoindentación, utilizando un indentador Berkovich de diamante. En la sección pulida de cada probeta se han realizado 36 nanoindentaciones a una carga máxima de 1N y una distancia entre huellas de 50 μ m. Los resultados se han ajustado al modelo de Weibull [5]:

$$F(H) = 1 - \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{H}{H_M} \right)^m \right] \quad \text{Ec. 3}$$

siendo $F(H)$ la función de distribución en forma acumulada, H_M el valor medio de la dureza y m el índice de uniformidad.

3. RESULTADOS

3.1 SINTERCRISTALIZACIÓN DE MATERIALES. EFECTO DEL CONTENIDO EN CAOLÍN Y DE LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO.

Se ha comprobado, por DRX (**Figura 1**), que la fase anortoclasa es la mayoritaria en todas las composiciones. Conforme se incrementa el contenido en caolín disminuye la proporción de diópsido que desvitrifica hasta anularse prácticamente en la probeta F16. Estos resultados confirman los obtenidos en trabajos anteriores [4].

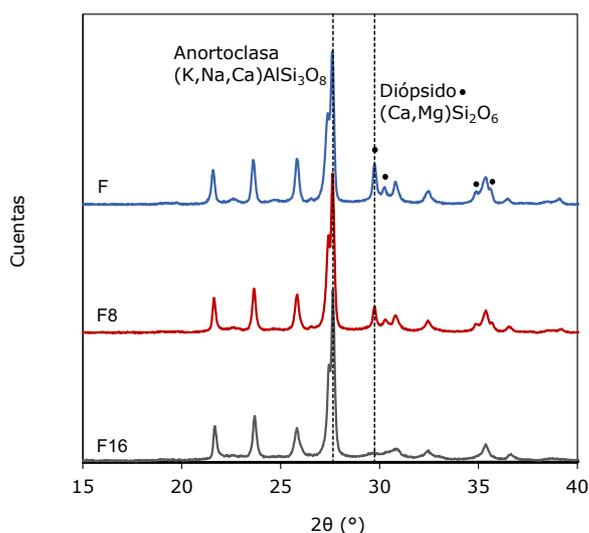


Figura 1. Difractograma DRX correspondiente a las probetas F, F8 y F16 cocidas a 1100 °C. Velocidad de calentamiento 15K/min y 6min de permanencia

Las curvas DSC correspondientes a la frita (F) mostraron un doble pico exotérmico correspondiente a la cristalización solapadas de anortoclasa y diópsido, entre 900 °C y 1000 °C (Figura 2a). Con la adición de caolín el pico se desplaza hacia mayores temperaturas y se va haciendo más simétrico, convirtiéndose en un pico agudo y simétrico para F16, en la que ya no cristaliza diópsido. Asimismo, se aprecia que el pico endotérmico asociado a la fusión de cristales que han desvitrificado es más grande y está mejor definido en F que para las restantes composiciones (T_m en Figura 2). El proceso de sinterización para la frita F (Figura 2a) se completa prácticamente al comienzo de la cristalización, por lo que la curva de sinterización, X vs T, puede describirse prácticamente mediante una única etapa. Ahora bien, conforme se incrementa el contenido en caolín (Figura 2b) aumenta el solapamiento de ambos procesos, por lo que la curva de sinterización, X vs T, comprende dos etapas: la primera se asocia a la sinterización por flujo viscosos del material de partida; la segunda a la sinterización, también por flujo viscoso, pero de la mezcla vidrio residual-fases cristalinas desvitrificadas. Este comportamiento se debe a que las partículas de caolín rodean las partículas de frita, reduciendo su superficie de contacto y dificultando, con ello, con ello la cristalización y la sinterización. En efecto, ambos procesos se retrasan con el incremento del contenido en caolín.

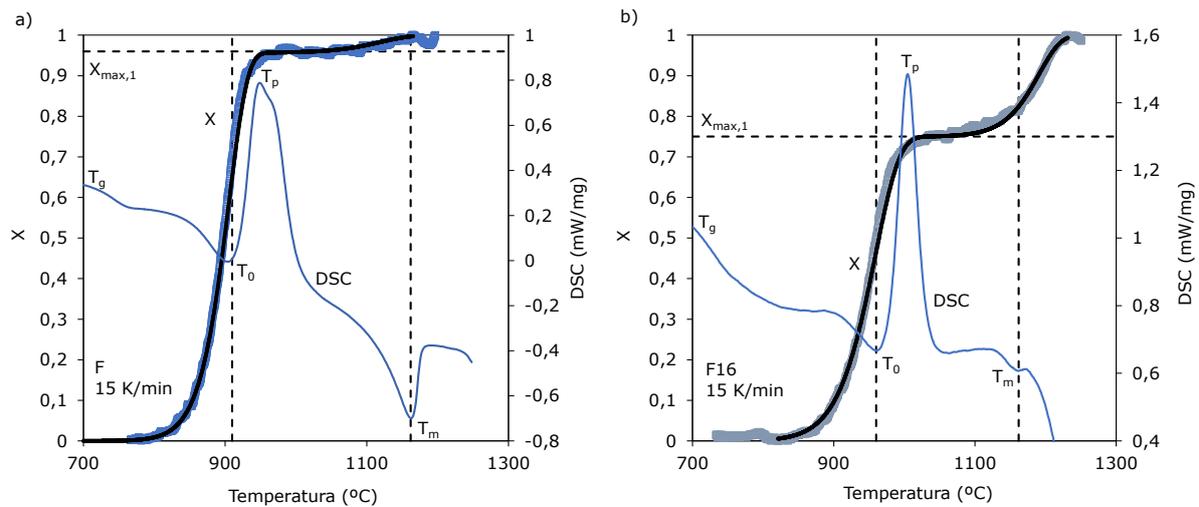


Figura 2. Curvas de sinterización (X vs Temperatura) y de cristalización (DSC) obtenidas a una velocidad de calentamiento de 15K/min para F y F16. T_g , T_0 , T_p y T_m son las temperaturas de transformación, inicio de cristalización, máxima velocidad de cristalización y fusión, respectivamente; $X_{max,1}$ es el máximo grado de cristalización alcanzado en la etapa 1 de la sinterización. Curvas continuas de sinterización, calculadas según modelo [4].

Se comprueba (Figura 3) que, con el aumento de la velocidad de calentamiento, β , y/o del contenido en caolín se incrementan las temperaturas de inicio de cristalización, T_0 , de máxima velocidad de cristalización, T_p . Dicho efecto es de tipo logarítmico (Figura 3a). En cambio, la temperatura de fusión, T_m , es independiente del contenido en caolín y depende muy poco de la velocidad de calentamiento, β . Asimismo, se aprecia que con la disminución de la velocidad de calentamiento y/o el aumento del contenido en caolín se incrementa el grado de solapamiento entre los procesos de cristalización y sinterización (Figura 3b y c). De forma general, a bajas velocidades de calentamiento ($\beta=5\text{K/min}$), en todas las muestras se aprecia, claramente, un intervalo de temperatura en el que se paraliza la sinterización debido a la cristalización de la frita, lo que conduce a que las temperaturas a las que las piezas alcanzan la máxima densificación se desplacen a valores más altos que las obtenidas a velocidades de calentamiento más elevadas (50K/min). Este comportamiento se debe a que el efecto de la velocidad de calentamiento sobre la cristalización es mayor que sobre la sinterización por flujo viscoso. A elevadas velocidades de calentamiento (Figura 3c) tanto la frita, F, como su mezcla con el 8% en peso de caolín, F8, sinterizan antes de que se produzca la desvitrificación de fases cristalinas, lo que conduce a una temperatura de máxima densificación muy baja.

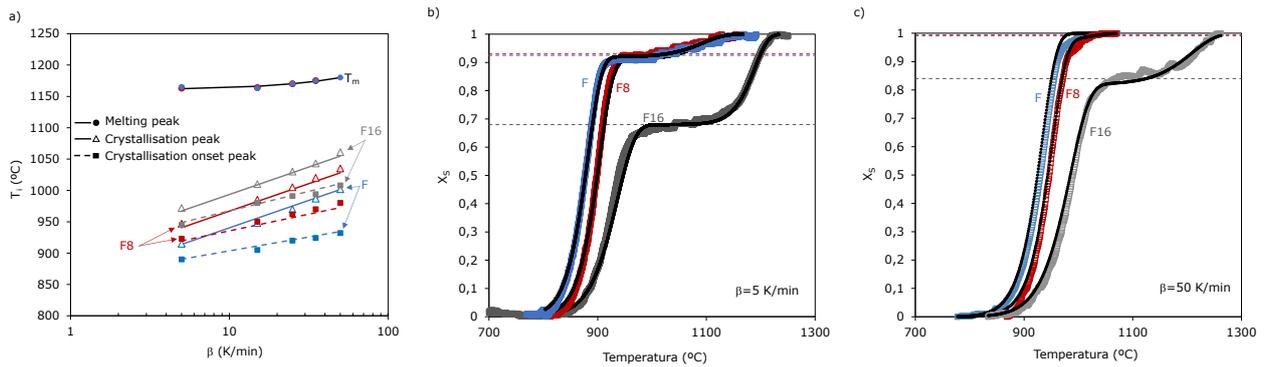


Figura 3. Efecto combinado del contenido en caolín y de la velocidad de calentamiento sobre: a) la cristalización; y b) y c) la sinterización. Curvas continuas de sinterización, calculadas según modelo [4].

3.2 EVOLUCIÓN DE LA MICROESTRUCTURA CON LA TEMPERATURA DE COCCIÓN.

Para la frita F (Figura 4), a 900 °C se aprecia una incipiente cristalización superficial en los bordes de las partículas de frita ya sinterizadas; entre 900 °C y 1100 °C se incrementa el contenido en fase cristalina y crece el tamaño del cristal. A partir de esta temperatura, disminuye el contenido en anortoclasa y se disuelve totalmente el dióxido. A todas las temperaturas se aprecian poros pequeños, de forma irregular, entre cristales, asociados a la cristalización de dióxido, principalmente. La presencia de estos poros inducidos por la cristalización se debe a que la densidad de los cristales de dióxido es mucho mayor que la del vidrio de la que proceden [4].

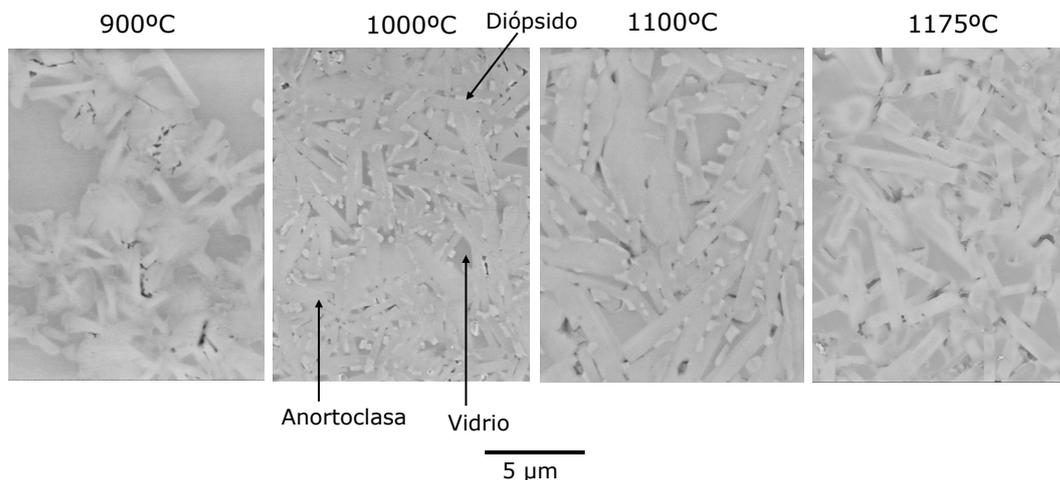


Figura 4. Evolución de la microestructura de la frita F con la temperatura de cocción (velocidad de calentamiento 15K/min y 6min de permanencia).

Para las mezclas F8 y F16 se observa un comportamiento análogo en lo que respecta al crecimiento de las fases cristalinas con la temperatura. No obstante, se aprecia que con el aumento del contenido en caolín se reduce la proporción de fases cristalinas, especialmente el diópsido que ya no cristaliza en F16 (Figura 5). La porosidad inducida por la cristalización también disminuye conforme se incrementa el contenido en caolín. Obviamente, en F16, para la que no cristaliza diópsido, tampoco se observa la porosidad inducida por la cristalización.

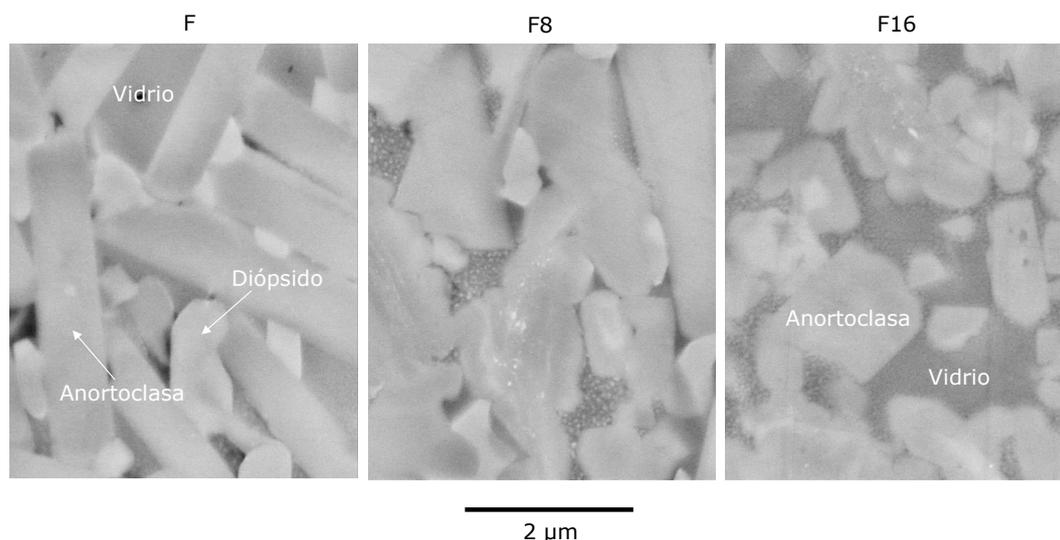


Figura 5. Efecto del contenido en caolín sobre la microestructura de las muestras F, F8 y F16 cocidas a 1100 °C (velocidad de calentamiento 15K/min y 6min de permanencia).

Se han determinado las distribuciones de tamaño de poro en área y en número, DTP. En la Figura 6 se representan estos resultados para F y F16. Para la fritas F, en la que la porosidad en el intervalo de temperatura estudiado es cerrada, se observa: i) las DTP expresadas en número se desplazan hacia tamaños de poro más pequeños que las calculadas en área; ii) entre 900 °C y 1100 °C se aprecia un marcado incremento de la porosidad y del número de poros de tamaño inferior a 1 μm que son inducidos por cristalización. Los tramos de curva superiores a 1 μm prácticamente no se modifican hasta 1100 °C; iii) a 1175 °C, cuando ya se ha disuelto completamente el diópsido y parcialmente la anortoclasa en la fase vítrea, el número de poros de tamaño inferior a 1 μm disminuye y el número de poros de tamaño superior aumenta. El comportamiento de F16 es el habitual en la sinterización de vidrios y composites vidrio-fase cristalina [6][7]. Es decir, conforme se incrementa la temperatura va disminuyendo la porosidad y la eliminación de poros es secuencial: primero desaparecen los poros más pequeños y, posteriormente, los de tamaño mayor. Para esta mezcla, la porosidad es más elevada y esencialmente abierta, como puede comprobarse en la Figura 7.

Se han determinado, para la frita y sus mezclas, la variación que siguen con la temperatura de cocción: la densidad numérica de poros, N , la porosidad total, ε , y abierta, $\varepsilon_{abierta}$, y el diámetro medio de poro, d_{av} , (**iError! No se encuentra el origen de la referencia.**). Estos resultados confirman los obtenidos anteriormente. En efecto, para la frita F, la densidad numérica de poros, N , aumenta al pasar de 900 °C a 1000 °C, debido a la formación de porosidad inducida por cristalización, y se mantiene prácticamente entre 1000 °C y 1100 °C. A 1175 °C, debido a la desaparición de fases cristalinas y al crecimiento del tamaño de los poros, N disminuye considerablemente. La porosidad total, ε , que es cerrada, entre 1000 °C y 1175 °C se mantiene prácticamente constante. En la muestra F16, hasta 1000 °C, la porosidad es esencialmente abierta, $\varepsilon_{abierta}$, como se observó en la Figura 7. La porosidad total, ε , y la densidad numérica de poros, N , van disminuyendo con el aumento de la temperatura, mientras que el tamaño de poro medio, d_{av} , aumenta. Este comportamiento de crecimiento de poro simultáneamente a la disminución de la porosidad, ε , y de la densidad numérica de poros, N , es el habitual en la sinterización de composites vidrio-fase cristalina [6][7]. El comportamiento de la muestra F8 es intermedio.

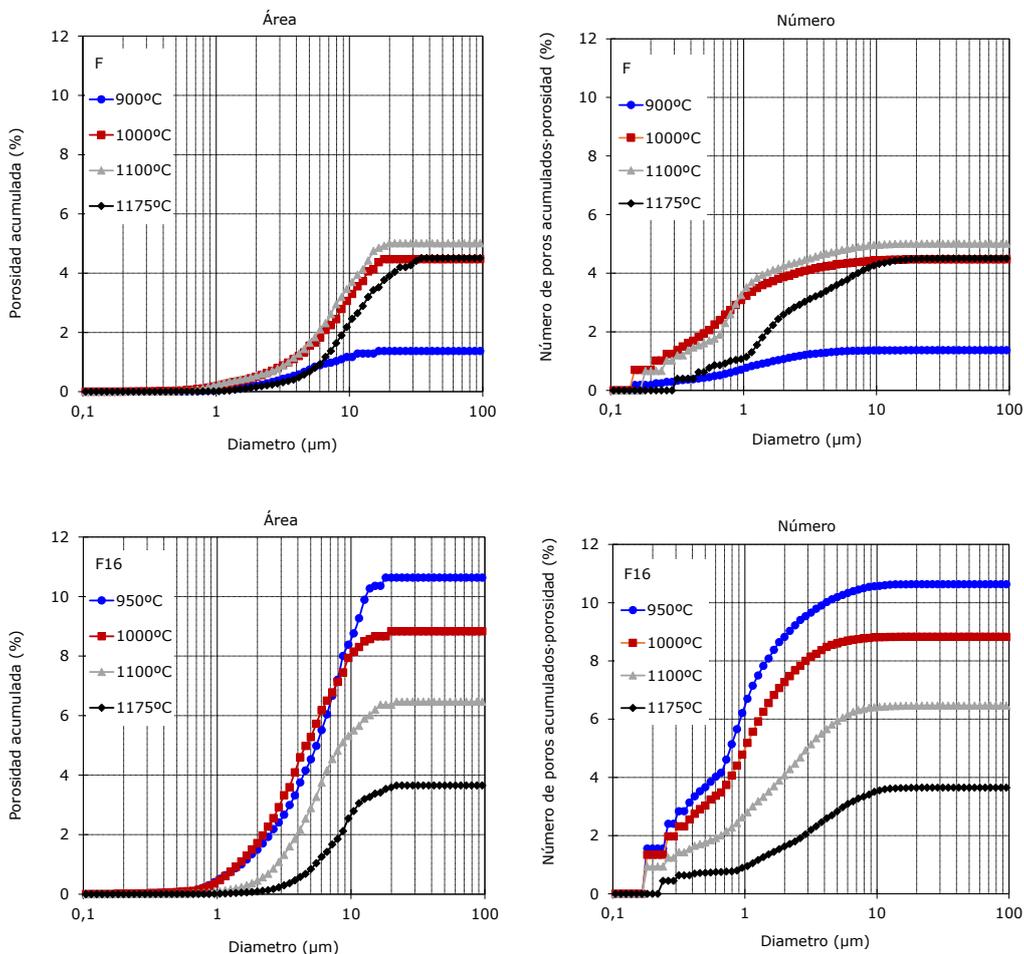


Figura 6. Evolución con la temperatura de cocción de la distribución del tamaño de poro en forma acumulada, en área y en número, de la frita F y de la mezcla F16 (velocidad de calentamiento 15K/min y 6min de permanencia).

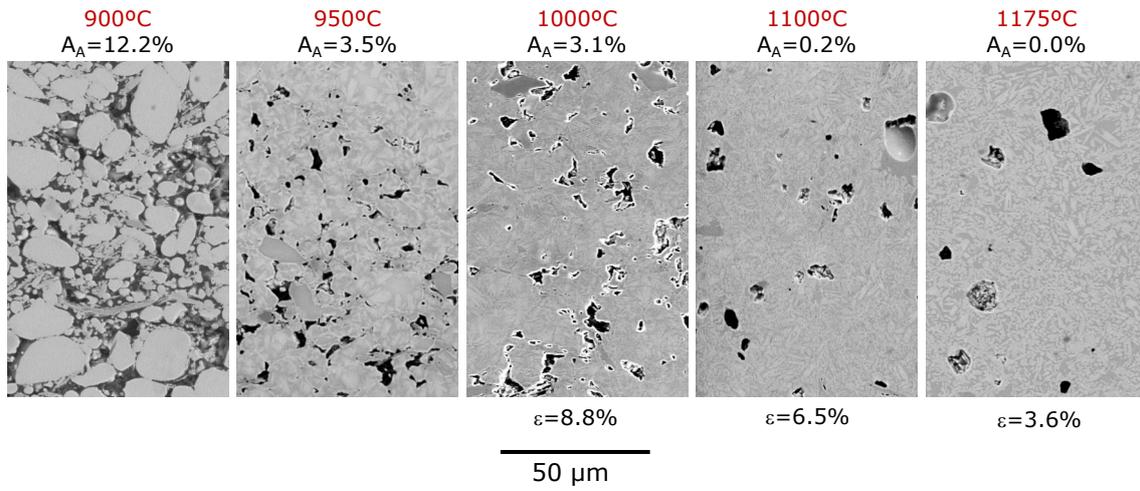


Figura 7. Evolución de la microestructura de la mezcla F16 con la temperatura de cocción (velocidad de calentamiento 15K/min y 6min de permanencia).

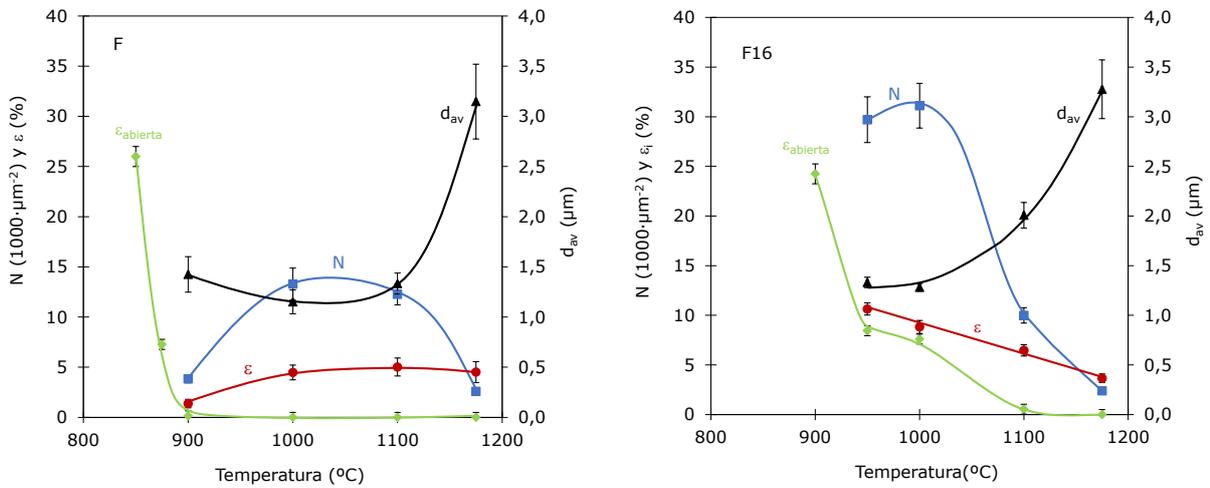


Figura 8. Evolución con la temperatura de cocción de la densidad numérica de poros, N , de la porosidad total, ϵ , y abierta, $\epsilon_{abierta}$, y del diámetro medio de poro, d_{av} , (velocidad de calentamiento 15K/min y 6min de permanencia).

3.3 MICRODUREZA DE LOS MATERIALES. RELACIÓN CON SU MICROESTRUCTURA.

Se han determinado los valores de microdureza, mediante nanoindentación, de las secciones pulidas de las probetas cocidas a 1000 °C, 1100 °C y 1175 °C. En la Figura 8a se han representado los valores promedio y la desviación estándar (barras de error) correspondientes a cada probeta. Se aprecia que los valores de la microdureza de las muestras F8 y F16 aumentan con la temperatura de cocción, debido a una disminución paralela de su porosidad. Asimismo, se observa que los valores correspondientes a la muestra F16 son más bajos que los de la F8; esto se debe, principalmente, a un menor contenido en fases cristalinas. En cambio, la muestra F presenta la máxima dureza a 1100 °C. Este comportamiento se debe a que, a esta temperatura (1100 °C), la fracción másica de cristales es la más alta mientras que su porosidad es prácticamente la misma para las tres temperaturas.

En la Figura 8b se representa la distribución de la microdureza en forma acumulada para las probetas F, F8 y F16 cocidas a la temperatura óptima. Las curvas continuas corresponden al ajuste de los valores experimentales (símbolos) al modelo de Weibull (Ec. 3). En todos los casos se observa un elevado valor del índice de uniformidad, m , y un valor también elevado de la dureza media, H_M , este último muy superior al que presentan distintos composites vidrio-fase cristalina y los esmaltes cerámicos [5][8][9]. En muchas de las distribuciones de microdureza experimentales, se aprecia un cierto comportamiento bimodal, pudiéndose explicar los bajos valores de dureza con la porosidad de las probetas. Al efecto, se han ajustado las curvas de distribución que presentan un comportamiento bimodal a la suma de dos distribuciones de Weibull (Figura 9). Además, se ha calculado el volumen de material sensitivo a la indentación, VSI, como la semiesfera de radio igual a 3-5 veces la profundidad máxima de indentación [5][10][11]. A modo de ejemplo, en la Figura 9 se ha representado una posible distribución de las medidas de indentación con sus correspondientes VSI. Se observa la presencia de poros, de distinto tamaño, total o parcialmente incluidos en los VSI (círculos discontinuos). Los valores de dureza de estas indentaciones corresponden a la curva de Weibull de bajos valores de dureza; del resto, la mayor parte correspondería a VSI exentos de poros (círculos continuos) y constituirían el tramo de la curva de Weibull de mayor dureza. Así pues, una reducción de la porosidad de la muestra redundaría en la eliminación de bajos valores de la dureza, lo que incrementaría la uniformidad de esta propiedad, m , y su valor promedio, H_M .

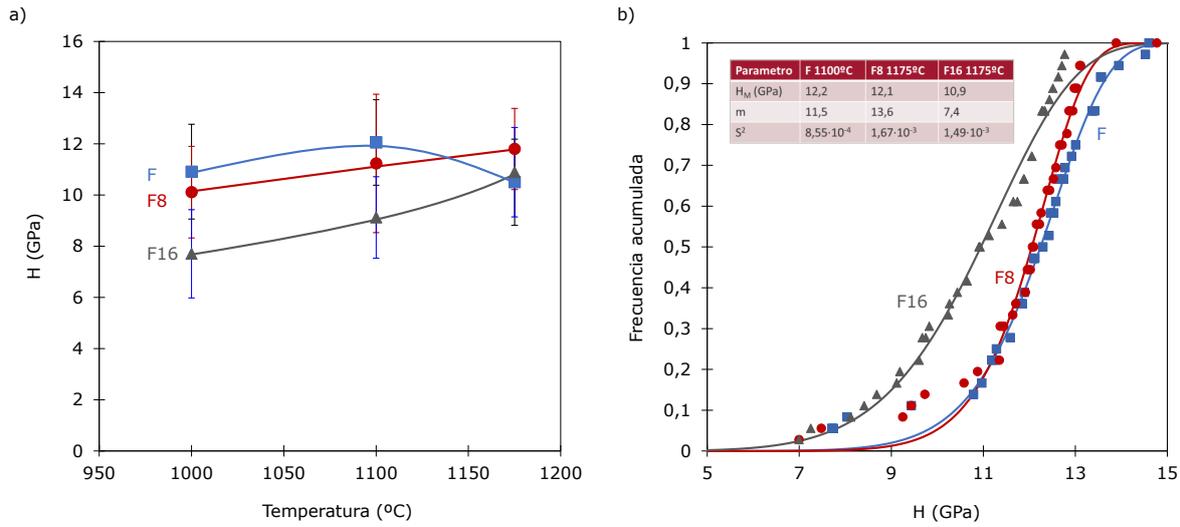


Figura 8. Efecto de la adición de caolín sobre la microdureza de las muestras F, F8 y F16: a) valores promedio y desviación estándar (barras de error) de las probetas cocidas a 1000 °C, 1100 °C y 1175 °C; b) distribución acumulada de la microdureza para las probetas cocidas a su temperatura óptima. Ajuste de los valores experimentales (símbolos) al modelo de Weibull (curvas continuas). Velocidad de calentamiento 15K/min y 6min de permanencia.

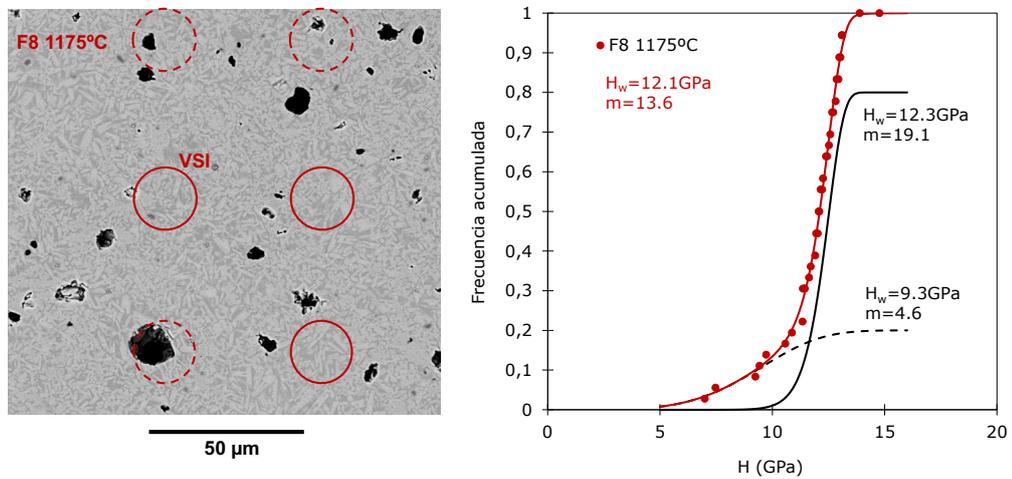


Figura 9. Ajuste de la distribución bimodal de la microdureza determinada experimentalmente (símbolos) a la suma de dos distribuciones de Weibull (curvas). Modelo de distribución de las VSI y su solapamiento con los poros.

4 CONCLUSIONES

Se ha comprobado que al añadir cantidades crecientes de caolín a una frita del sistema: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ ($\text{R}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}$) disminuye la cantidad de fases cristalinas que desvitrifican (anortoclasa y diópsido). La adición de un 16% en peso de caolín a la frita impide la formación de diópsido. Con el aumento del contenido en caolín y/o la velocidad de calentamiento, la sinterización y la cristalización del material se desplazan hacia temperaturas más elevadas. El grado de solapamiento de ambos procesos aumenta conforme se reduce la velocidad de calentamiento y aumenta el contenido en caolín, por lo que a altas velocidades de calentamiento y bajos contenidos en caolín se obtienen piezas más densas a baja temperatura de cocción.

Se ha determinado la variación de la microestructura de la frita y de sus mezclas con caolín con la temperatura de cocción. Se ha comprobado que la frita conduce a la formación de porosidad inducida por cristalización, debido a la mayor densidad del diópsido respecto a la del vidrio del que desvitrifica. Para el intervalo de temperaturas comprendido entre 1000 °C y 1175 °C, la porosidad de la frita es baja, cerrada y permanece prácticamente constante. Con el aumento del contenido en caolín, la formación de porosidad inducida por cristalización disminuye hasta anularse para un 16% en peso de este componente. La porosidad de las mezclas cocidas en este intervalo de temperaturas disminuye con esta variable hasta valores bajos ($\approx 3\text{--}4\%$) a 1175 °C. Para todas las composiciones, un aumento de la temperatura máxima de cocción supone un crecimiento del tamaño medio de poro.

Se ha comprobado que la microdureza aumenta con el contenido en fase cristalina y/o con la disminución de la porosidad. La curva de distribución de la microdureza se ha ajustado al modelo de Weibull. Con las muestras F y F8 cocidas a 1100 °C y 1175 °C se han obtenido materiales de baja porosidad cerrada ($\approx 3\text{--}4\%$), de microdureza elevada ($>12\text{GPa}$) y con índices de uniformidad de esta propiedad altos ($m > 11$). Los valores individuales de microdureza anormalmente bajos que se observan en algunas probetas se justifican por el solapamiento del volumen sensible de la indentación, VSI, con los poros.

5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. L. Amorós, E. Blasco, A. Moreno, N. Marín, C. Feliu. Sinter-crystallisation kinetics of a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SrO}$ glass-ceramic glaze. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 532, 119900, 2020.
- [2] J. L. Amorós, E. Blasco, A. Moreno, N. Marín, C. Feliu. Effect of particle size distribution on the sinter-crystallisation kinetics of a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SrO}$ glass-ceramic glaze. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 542, 120148, 2020.
- [3] J. L. Amorós, E. Blasco, C. Feliu, A. Moreno. Effect of particle size distribution on the evolution of porous, microstructural, and dimensional characteristics during sinter-crystallisation of a glass-ceramic glaze. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 572, 121093, 2021.
- [4] J. L. Amorós, E. Blasco, C. Feliu, A. Moreno. Effect of kaolin addition on the sinter-crystallisation kinetics of compacts of a crystallising frit. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 596, 121864, 2022.
- [5] J. L. Amorós, E. Blasco, A. Moreno, C. Feliu, A. O. Boschi, N. Marín. Improvement of the mechanical and aesthetic properties of a coating by inkjet technology. *International Journal of Applied Ceramic Technologies*, 18, 937–946, 2021.
- [6] J. L. Amorós, E. Blasco, A. Moreno, E. Zumaquero, C. Feliu. Non-isothermal sintering of powdered vitrified composites. A kinetic model. *Materials Letters*, 236, 236–239, 2019.
- [7] J. L. Amorós, A. Moreno, E. Blasco. Viscous flow sintering in glass matrix composites with rigid inclusions. *Ceramics in Modern Technologies*, 3, 155–162, 2019.
- [8] J. L. Amorós, E. Blasco, A. Moreno, C. Feliu. Mechanical properties obtained by nanoindentation of sintered zircon-glass matrix composites. *Ceramics International*, 46, 10691–10695, 2020.
- [9] F. N. Bertan, O. R. K. Montedo, C. R. Rambo, D. Hotza, A. P. Novaes de Oliveira. Extruded ZrSiO_4 particulate-reinforced LZSA glass-ceramics matrix composite. *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 1134–1142, 2009.
- [10] G. Constantinides, K. S. Ravi Chandran, F. J. Ulm, K. J. Van Vliet. Grid indentation analysis of composite microstructure and mechanics: principles and validation. *Materials Science and Engineering: A*, 1–2(430), 189–202, 2006.
- [11] P. L. Larsson, A. E. Giannakopoulos, E. Söderlund, D. J. Rowcliffe, R. Vestergaard. Analysis of Berkovich indentation. *International Journal of Solids and Structures*, 2(33), 221–248, 1996.