

POLVOS DE VIDRIO LZSA CON INTERCAMBIO IÓNICO PARA LA PRODUCCIÓN DE MATERIALES VITROCERÁMICOS DE BAJA POROSIDAD PARA PAVIMENTOS CERÁMICOS

**⁽¹⁾ P. Ronsoni, ⁽¹⁾ K. Donadel, ⁽¹⁾ K. Mundstock, ⁽²⁾ B.G. Oliveira,
⁽³⁾ O.R.K. Montedo, ⁽⁴⁾ D. Sighinolfi ,
⁽¹⁾ D. Hotza, ⁽¹⁾ A.P. Novaes de Oliveira**

⁽¹⁾ Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis (SC), Brasil

⁽²⁾ Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE), Joinville (SC), Brasil

⁽³⁾ Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), Criciúma (SC), Brasil

⁽⁴⁾ Expert System Solutions S.r.l., Advanced Laboratory Equipment,
Modena (MO), Italia

1. INTRODUCCIÓN

El sector cerámico está buscando continuamente la forma de desarrollar nuevos materiales para obtener productos con mejores prestaciones. A lo largo de los últimos 40 años, los materiales vitrocerámicos han ido asumiendo una posición de gran importancia entre los materiales cerámicos desarrollados, ya que tiene propiedades típicas del vidrio pero también de los sólidos cristalinos [1-3]. Tradicionalmente, la vitrocerámica se obtiene a partir de la fusión de óxidos y la formación de líquido viscoso [1-2]. Este proceso es similar al usado en la fabricación de vidrios, aún en el caso de que el material resultante presente cristales y fase vítrea residual [3]. En los últimos 20 años, los materiales vitrocerámicos se están produciendo por medio de la tecnología de polvos. En este caso, el polvo vitrocerámico de partida se compacta con la forma y dimensión deseada, y en una fase final del proceso, la pieza compactada obtenida se somete a un tratamiento térmico, con la sinterización y la cristalización y, por tanto, la consolidación y definición de las propiedades [3]. De hecho, las propiedades de los materiales vitrocerámicos dependen, fundamentalmente, de las propiedades intrínsecas de las fases cristalina y vítrea formadas y de sus proporciones, dimensiones y morfología, y también, en este caso, de la porosidad residual. La porosidad residual puede ser una limitación importante en algunas aplicaciones. La reducción o eliminación de la porosidad implica una densificación del material más elevada, que se puede obtener por medio de tratamientos térmicos de sinterización y cristalización adecuados, así como también por medio de un ajuste o modificación de las características y de las propiedades, del polvo vítreo del polvo vitrocerámico de partida. Los tratamientos químicos usados para reducir las heterogeneidades pueden ser una alternativa para modificar las superficies de la partícula de los polvos de vidrio y, de este modo, retardar los procesos de nucleación y de cristalización, ampliando por tanto el intervalo de sinterización a temperaturas más altas. Algunos ejemplos de los tratamientos de superficie, que mejoran la sinterabilidad de los polvos vítreos, son el ataque por medio de soluciones de NaOH, el recubrimiento químico y el intercambio iónico [4-5]. El intercambio iónico se usa para obtener vitrocerámica de alta densidad y consiste en la substitución de un pequeño ión en la red vítrea amorfa por un ión más grande de una mezcla de sales alcalinas. La vitrocerámica sinterizada resultante de los polvos vítreos tratados por medios químicos, podría aportar densidades más elevadas con respecto a los que no han sido tratados. En este contexto, este trabajo tiene como objetivo la producción y caracterización del polvo de vidrio que corresponde al sistema vitrocerámico LZSA ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) [6-7] modificado por medio de intercambio iónico en sales sódicas para obtener materiales vitrocerámicos de alta densidad con propiedades optimizadas y altas prestaciones para aplicaciones en piezas de pavimento cerámico. En este caso, podrían obtenerse baldosas de pavimento esmaltadas y no esmaltadas con una resistencia mayor a las manchas.

2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

Se molturó, por medio de un horno de laboratorio de bolas de aluminio una frita vitrocerámica de LZSA ($19\text{Li}_2\text{O} \cdot 8\text{ZrO}_2 \cdot 64\text{SiO}_2 \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$ -base molar) obtenida por fusión ($1500^\circ\text{C}/7\text{h}$) de materia primas industriales (ZrSiO_4 , Li_2CO_3 , cuarzo y espodumena natural) para obtener un polvo con una granulometría principal de aproximadamente $15\text{ }\mu\text{m}$, determinado por análisis de dispersión del láser (CILAS 1064 L). Luego, las mezclas con un contenido (proporción: 1:2) de polvos de vidrio de LZSA y sales alcalinas (70% de NaNO_3 en peso y 30% de NaSO_4 en peso) se prepararon y se sometieron a tratamiento térmico (horno eléctrico) a 450°C durante 2-10 h a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ para el intercambio iónico. Tras los tratamientos térmicos, los polvos se lavaron con agua desionizada y una solución de $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de HCl. Además, se midió la conductividad eléctrica para obtener una conductividad eléctrica similar a la del agua desionizada. Se determinaron las composiciones químicas de los polvos LZSA sometidos a tratamiento térmico (polvos con intercambio de iones) y los no tratados por medio de espectroscopia de fluorescencia de rayos-X (Philips, PW 2400) y absorción atómica (UNICAM, Solar 969) para la determinación del litio.

La contracción lineal térmica ($\Delta L/L_0$) de las muestras compactadas (50 MPa) se midió usando un dilatómetro óptico (Expert System Solutions, MISURA ODHT) a $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ en aire. La temperatura de cristalización de los polvos de vidrio se midió usando un análisis térmico diferencial, ATD (Netzsch, STA EP 409) en aire a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ usando muestras en polvo de más o menos 60 mg en un portamuestras de alúmina con un crisol de alúmina vacío como material de referencia. Las muestras compactadas obtenidas, tras ser secadas a $110 \pm 5^\circ\text{C}$, se sinterizaron de forma isotérmica en un horno eléctrico a $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ en aire a $800\text{-}850^\circ\text{C}$ durante 30 min. Tras la sinterización, se enfriaron al aire y a temperatura ambiente.

La densidad teórica (ρ_t) de las muestras sinterizadas se midió usando un picnómetro y la densidad aparente (ρ_{ap}) se midió mediante el principio de Arquímedes por inmersión en agua a 20°C . Teniendo en cuenta las mediciones de densidad aparente y densidad teórica, se calcularon la densidad relativa (ρ_r) y la porosidad. Tras la sinterización las muestras se cortaron de forma transversal, se molieron y se pulieron con pasta de alúmina de $1\text{ }\mu\text{m}$. A continuación, todas las muestras se recubrieron con una película fina de Au para realizar las observaciones mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) (Modelo Philips XL-30). Para investigar las fases cristalinas formadas durante los tratamientos térmicos, se analizaron las muestras de polvo con un difractómetro de polvo por rayos-X, Philips PW 3710 (Cu K α) (XRD). Tras los tratamientos térmicos, las muestras se sometieron, con los formatos adecuados, a mediciones de desgaste por abrasión de la superficie, (NBR 13818/97 – Parte D) y manchado (NBR 13818/97 – Parte G e ISO 10545-14/95).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 1 presenta los resultados relacionados con la composición química de los polvos sometidos a tratamiento térmico (polvos con intercambio iónico) a 450°C durante 30, 60, 120, 360, y 480 min y los polvos de LZSA no tratados térmicamente. Se puede ver, a partir de la tabla 1, que el intercambio iónico se ha producido eficazmente en todos los polvos LZSA tratados térmicamente, en particular en lo que se refiere a las muestras tratadas a 450°C durante 120 min (los iones pequeños de litio fueron remplazados por iones de sodio).

Óxidos constitutivos	Polvos no sometidos a tratamiento térmico (% en peso)	Polvos sometidos a tratamiento térmico (% en peso) a 450°C				
		30 min	60 min	120 min	360 min	480 min
SiO ₂	60,04 ± 2,6	55,82 ± 0,0	56,23 ± 0,7	56,62 ± 1,3	56,61 ± 1,5	56,24 ± 0,5
Al ₂ O ₃	15,05 ± 0,5	13,81 ± 0,0	13,94 ± 0,2	14,14 ± 0,3	14,13 ± 0,4	14,03 ± 0,2
CaO	0,58 ± 0,6	0,49 ± 0,0	0,52 ± 0,0	0,48 ± 0,0	0,47 ± 0,0	0,47 ± 0,0
Fe ₂ O ₃	0,20 ± 0,0	0,19 ± 0,0	0,18 ± 0,0	0,19 ± 0,0	0,19 ± 0,0	0,19 ± 0,0
K ₂ O	0,51 ± 0,0	0,71 ± 0,1	0,75 ± 0,3	0,51 ± 0,0	0,52 ± 0,1	0,51 ± 0,0
MgO	0,17 ± 0,1	0,12 ± 0,0	0,15 ± 0,0	0,22 ± 0,0	0,18 ± 0,0	0,19 ± 0,0
MnO	0,06 ± 0,0	0,05 ± 0,0	0,05 ± 0,0	0,05 ± 0,0	0,05 ± 0,0	0,06 ± 0,0
Na₂O	1,01 ± 0,0	10,87 ± 0,0	10,82 ± 0,1	11,71 ± 0,6	11,51 ± 0,6	11,46 ± 0,2
P ₂ O ₅	0,07 ± 0,0	0,07 ± 0,0	0,06 ± 0,0	0,06 ± 0,0	0,06 ± 0,0	0,06 ± 0,0
TiO ₂	0,03 ± 0,1	-	-	-	-	0,03 ± 0,0
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-
Li₂O	8,52 ± 0,0	3,07 ± 0,1	3,02 ± 0,0	2,81 ± 0,1	2,96 ± 0,0	2,92 ± 0,0
BaO	0,50 ± 0,2	0,67 ± 0,1	0,46 ± 0,1	0,41 ± 0,2	0,43 ± 0,2	0,34 ± 0,1
ZnO	0,92 ± 0,0	0,65 ± 0,0	0,72 ± 0,1	0,75 ± 0,1	0,78 ± 0,1	0,78 ± 0,0
ZrO ₂	14,19 ± 0,4	13,40 ± 0,1	13,33 ± 0,2	13,39 ± 0,5	13,53 ± 0,3	13,0 ± 0,2

Tabla 1. Composición química de los polvos de vidrio LZSA sometidos a tratamiento térmico (a 450°C durante 30-480 min) y los no sometidos a tratamiento térmico.

La tabla 2 muestra los resultados relacionados con la composición química de los polvos sometidos a tratamiento térmico (polvos de intercambio iónico) a 450°C durante 30, 60, 120, 360, y 480 min y de los polvos de vidrio de LZSA tratados, pero en base molar para los principales óxidos presentes. En la tabla 2 se puede ver que los iones de litio, de hecho, fueron remplazados y compensados por los de sodio para que se mantuviera, de forma aproximada, la fórmula estequiométrica inicial $[19(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})\cdot 8\text{ZrO}_2\cdot 64\text{SiO}_2\cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3]$ con una substitución de litio parcial.

Óxidos constituyentes	Polvo no sometido a tratamiento térmico (mol%)	Polvos sometidos a tratamiento térmico (mol%) a 450°C				
		30 min	60 min	120 min	360 min	480 min
SiO ₂	64,0	63,1	63,3	63,1	63,0	63,0
Al ₂ O ₃	9,3	9,2	9,3	9,3	9,3	9,3
Na ₂ O	1,0	11,9	11,8	12,7	12,4	12,5
Li ₂ O	18,0	7,0	6,8	6,3	6,6	6,6
ZrO ₂	7,3	7,4	7,3	7,3	7,3	7,1

Tabla 2. Porcentaje molar de los óxidos principales presentes en los polvos de vidrio LZSA sometidos a tratamiento térmico (a 450°C durante 30-480 min) y los no sometidos a tratamiento térmico.

La sinterabilidad de los polvos sometidos a tratamiento térmico se vio fuertemente afectada: es decir, la densificación representada por la contracción lineal térmica (figura 1) fue mucho mayor para las muestras de polvo de vidrio sometidas a tratamiento térmico que para las que no fueron sometidas a tratamiento térmico (0 h).

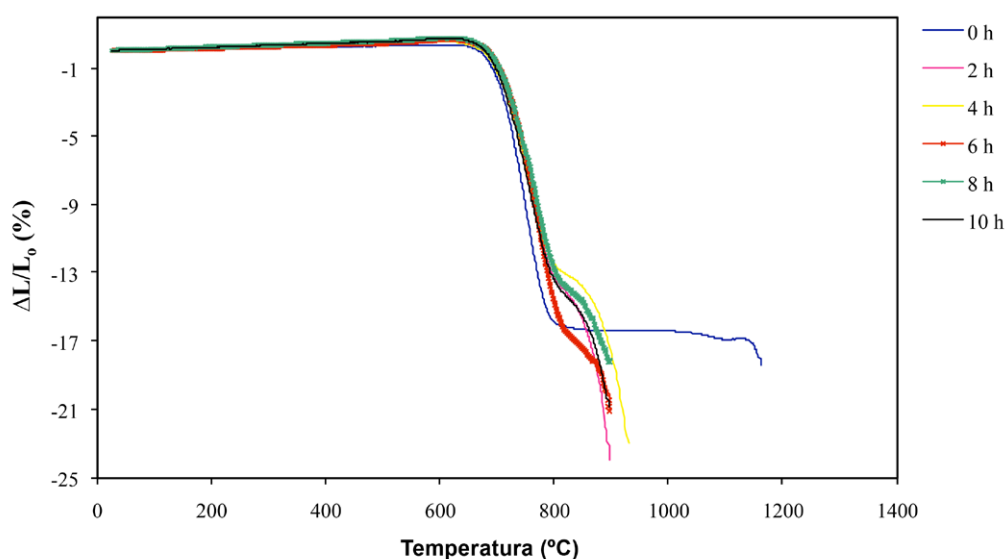


Figura 1. Contracción lineal térmica de las probetas compactadas obtenidas a partir de polvos vitrocerámicos con tratamiento térmico a una temperatura de 450°C en sales sódicas, y sin tratamiento térmico en sales sódicas (0 h).

La densificación se inició a una temperatura de aproximadamente 600°C para todas las condiciones, de acuerdo con la temperatura de transición de vidrio (~600°C) determinada por ATD, obteniendo los valores máximos a 756°C para el polvo no tratado, y a 758, 750, 781, 776, 758°C durante 30-480 min, respectivamente, para los polvos sometidos a tratamiento térmico, cuando la contracción tiende a cero. Este comportamiento se relaciona, inicialmente, por la cristalización

principalmente de zircón, y las fases cristalinas de β -espodumena de acuerdo con el análisis de DRX y, a una temperatura más alta, por una formación de volumen de la fase líquido viscosa originada por una fracción de volumen mayor ocupada por los iones de sodio. De hecho, las micrografías MEB (figura 2) de las piezas prensadas de polvo de vidrio sometidas a tratamiento térmico, y las no sometidas a tratamiento térmico, sinterizadas a 800 y 850°C durante 30 min, respectivamente, muestran que las muestras sometidas a tratamiento térmico con sales alcalinas (a 450°C durante 360 min) son más densas que las no tratadas, como también demostraron los cálculos de densidad relativa, es decir, 85% para las muestras no tratadas y de 91 a 96% para todas las muestras tratadas con sales sódicas.

Los ensayos preliminares de resistencia a las manchas usando óxidos de cromo y de hierro en superficies erosionadas, tras 12,000 revoluciones en el equipo de ensayo de abrasión, revelaron que no había puntos de manchas en las muestras tratadas con sales alcalinas indicando que es posible obtener baldosas de pavimento esmaltadas o no esmaltadas con porosidad optimizada para una aplicación específica.

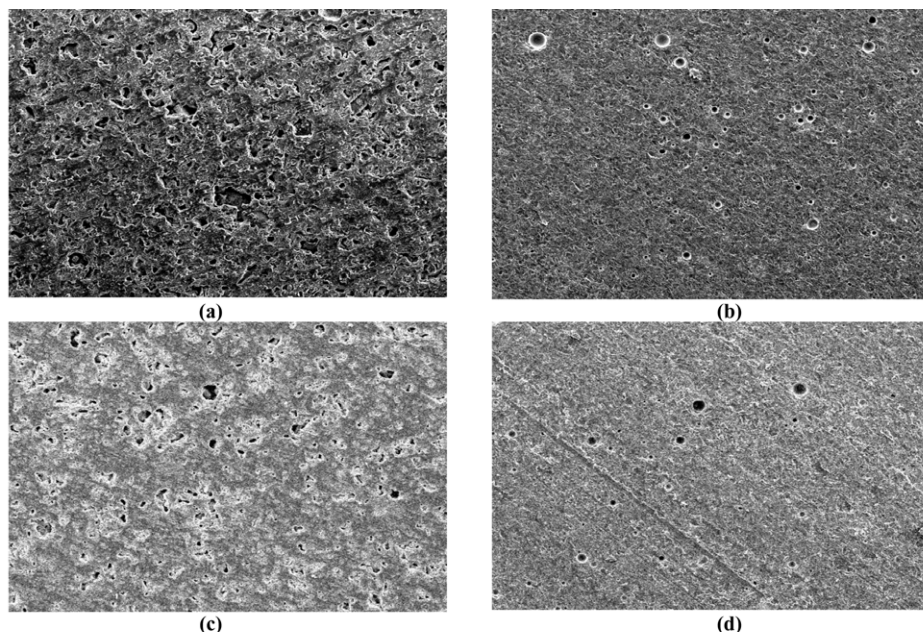


Figura 2. Micrografías MEB de muestras sinterizadas: (a) y (c) vitrocerámica LZSA no tratada y sinterizada a 800°C y a 850°C durante 30 min, respectivamente; (b) y (d) vitrocerámica LZSA tratada (en sales alcalinas) a 450°C durante 6 h (360 min) y sinterizada a 800°C y 850°C durante 30 min, respectivamente. Amplificación: 100 X.

4. CONCLUSIONES

Los polvos de vidrio del sistema vitrocerámico LZSA han sido obtenidos, con éxito, mediante intercambio iónico en sales sódicas a una temperatura de 450°C durante 2-10 h. Los iones de litio fueron remplazados eficazmente por iones de sodio, de modo que, a los 30 minutos aproximadamente, en las sales alcalinas el

contenido sódico en los polvos vítreos era aproximadamente del 10% en peso. Las piezas obtenidas a partir de los polvos tratados térmicamente, y de los no tratados térmicamente, respectivamente, mostraron densidades relativas de hasta un 96% aproximadamente. Los ensayos de machas preliminares (usando óxidos de cromo o de hierro) en superficies erosionadas (tras usar 12.000 revoluciones en el equipo de ensayo de abrasión) con contenido de vitrocerámica LZSA obtenida a partir de polvos de vidrio tratados térmicamente, no mostró punto alguno de manchado. Este último resultado es muy alentador, ya que indica que es posible obtener baldosas cerámicas esmaltadas y no esmaltadas con una porosidad relativamente baja para una aplicación dada.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a Capes y CNPq/Brasil la financiación de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Strnad, Z. 'Glass Science and Technology'; 9, 1996, Nueva York, Elsevier.
- [2] Höland, W. and Beall, G. Glass-Ceramic Technology. Publicado por The American Ceramic Society, Ohio, 2002.
- [3] Rabinovich, E.M. Review. Preparation of glass by sintering. Journal of Materials Science, 20, 4259-97, 1985.
- [4] Varshneya, A.K. Fundamentals of Inorganic Glasses. Nueva York, Academic Press, Inc., 1994.
- [5] Winter, W. Preparation of Cordierite Glass-Ceramic from Surface-Modified Glass Powders. Fourth Euro Ceramics, v. 2, p. 457-462, 1997.
- [6] Montedo, O.R.K. Projeto, Caracterização e Preparação de Camada de Proteção, para Revestimento Cerâmico, Constituída por Vitrocerâmico do Sistema LZSA. Tesis Doctoral, PGMAT/UFSC. Florianópolis, 2005. 140 p.
- [7] Montedo, O.R.K., Oliveira, A.P.N., "Relação entre Desgaste Abrasivo Superficial e Brilho em Porcelanato Esmaltado", Cerâmica Industrial, 12 (5) 14-21 2007.