

# **EFFECTOS DE LOS ÓXIDOS DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS SOBRE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DE BALDOSAS**

**E. Rambaldi, A. Tucci, L. Esposito, D. Naldi, G. Timellini**

Centro Ceramico Bologna, Italia

## **RESUMEN**

La finalidad de este trabajo es la de realizar baldosas con mejores características mecánicas superficiales, al incorporar óxidos de partículas nanométricas, como la zircona y la alúmina, ya que se sabe que estos óxidos de cerámicas avanzadas tienen propiedades mecánicas excelentes además de una buena resistencia al ataque químico. Para evitar cualquier peligro, las partículas nanométricas se usaron en forma de suspensión acuosa y se pulverizaron, por medio de un aerógrafo, directamente sobre el soporte cerámico seco, antes de la cocción.

Para observar la distribución de las partículas nanométricas y para optimizar el tratamiento de la superficie, se realizó un análisis por MEB-EDS sobre las muestras cocidas. Se llevó a cabo un análisis de difracción de rayos X (DRX) para evaluar la evolución de las fases de los distintos materiales durante la fase de cocción. Las características mecánicas de la superficie de las muestras han sido evaluadas por el ensayo de resistencia al rayado y de dureza Vickers. Además, también se llevaron a cabo ensayos de resistencia química.

Las observaciones microestructurales han permitido entender cómo actuaron las partículas nanométricas de alúmina y zircona para mejorar las prestaciones superficiales de las baldosas cerámicas modificadas.

## 1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, los polvos con tamaño de partícula nanométrico son muy interesantes para muchos campos de aplicación debido a sus características físicas y químicas, y éstas se deben, esencialmente, a sus dimensiones [1,2,3]. En la ciencia de los materiales, los recubrimientos funcionalizados con estructuras nanométricas se obtienen, generalmente, usando metodologías que suelen ser muy costosas y complejas, como el sol-gel, las deposiciones vaporosas físicas o químicas. Además, no se puede negar que existe un riesgo para la salud humana, sobre todo en lo relativo a la inhalación y el contacto con la piel de partículas nanométricas, y esto ha dado lugar a un debate que aún está abierto [4,5].

Pueden explotarse las características peculiares de los materiales nanométricos y en particular la reactividad química mejorada, con la finalidad de desarrollar cerámicas basadas en silicatos con una nueva superficie de trabajo, caracterizada por propiedades superiores. Aunque se han publicado ya muchos trabajos con respecto a la mejora de las propiedades mecánico-físicas del gres porcelánico, que representa, hasta ahora, el mejor producto entre todas las tipologías de baldosas cerámicas [6,7,8], hay un interés incipiente en todo lo relativo al desarrollo de gres porcelánico con superficies funcionalizadas. El uso de la nanotecnología podría ser bastante interesante y además capaz de dar solución a estos requisitos. Por ejemplo, las nanopartículas de titania se han usado para desarrollar baldosas funcionalizadas con superficies foto catalíticas y autolimpiables [9,10]. La presencia de materiales nanométricos debería de ser capaz de aportarle a las baldosas valor añadido, ya que mejoran las propiedades de la superficie además de ampliar su espectro de aplicación.

En este trabajo, se obtuvieron muestras de gres porcelánico, con características mecánicas de superficie y resistencia química superiores usando óxidos con partículas nanométricas de circonita y alúmina. Se han elegido estos óxidos por su excelente resistencia química y resistencia al desgaste y su alto grado de dureza. Para evitar riesgos, las nanopartículas iniciales estaban en forma de suspensión acuosa y se aplicaron sobre el soporte cerámico crudo mediante pulverización con un aerógrafo. El uso del sistema de aerografía, aunque no favorezca un recubrimiento de superficie continuo, debería de favorecer la penetración de las nanopartículas en el material crudo, favoreciendo la interacción con el soporte cerámico durante la fase de cocción.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se seleccionaron para el presente trabajo dos suspensiones de nanopartículas de alúmina y circonita, denominadas A y Z (Ce.Ri.Col., Colorobbia, I), respectivamente. Para identificar sus fases mineralógicas, se secaron las suspensiones a 110°C y el polvo fue analizado con un difractómetro (PANalytical, PW3830, NL), con

un intervalo angular de 10-60 °2θ, con pasos de 0.02° y 1 s/paso. Las características de las suspensiones de nanopartículas se presentan en la tabla 1.

| Suspensión de nanopartículas | Óxido                          | Dispersante | concentración, % en peso | Dimensión promedio, nm | Fases mineralógicas        |
|------------------------------|--------------------------------|-------------|--------------------------|------------------------|----------------------------|
| A                            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | agua        | 1                        | 70                     | gibbsita<br>alúmina amorfa |
| Z                            | ZrO <sub>2</sub>               | agua        | 4                        | 80                     | circona amorfa             |

Tabla 1. Características físicas y mineralógicas de las suspensiones de nanopartículas.

Como soporte cerámico se eligió una mezcla de gres porcelánico industrial, designada P. En la tabla 2 se presenta la composición química y mineralógica de la mezcla, determinada por medio de espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado por inducción (ICP-OES Optima 3200 XL, Perkin-Elmer, EE.UU.) y análisis de difracción por rayos X (PANalytical, PW3830, NL).

Las materias primas mezcladas fueron molidas en húmedo, con un 33% en peso de agua y un 0.6 % en peso de dispersante (Fluicer CF907, Zschimmer & Schwarz Group, D), en una jarra porcelánica con un medios de alúmina, durante una hora. La distribución granulométrica de la suspensión, determinada usando un analizador láser de tamaño de partículas (MASTERSIZER 2000, Malvern, RU), se caracteriza por valores de  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ , y  $d_{90}$  de 1.5, 6.4 y 22.3 μm, respectivamente. Se secó la suspensión durante 24h a 110°C; luego se trituro y se tamizó la torta resultante a 125 μm.

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | ppc  | Fases mineralógicas                              |
|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|------|--------------------------------------------------|
| 72.36            | 17.15                          | 0.48             | 0.49                           | 0.68 | 0.25 | 1.85             | 3.53              | 3.19 | Cuarzo<br>Albita<br>Sanidina<br>Caolín<br>Illita |

Tabla 2. Composición química y mineralógica (% en peso de óxidos) de la mezcla de gres porcelánico.

Las probetas, en forma de disco de aproximadamente 40 mm de diámetro, se prepararon al incorporar al polvo seco un 6% en peso de agua, con prensado unidireccional a 52 MPa.

Las suspensiones de nanopartículas, A y Z, se pulverizaron directamente sobre las probetas prensadas crudas, tras secarlas a una temperatura de 60°C, por medio de un aerógrafo, con una presión de 0.2 MPa y una distancia de aproximadamente 20 cm desde la superficie de la probeta. Sobre la superficie de cada probeta, de 13 cm<sup>2</sup> de área, se aplicó 1 g de la suspensión de nanopartículas, en cuatro pasos, rotando de cada vez la muestra 90°. Las piezas cerámicas con las

suspensiones de nanopartículas A y Z se llamaron AP y ZP, respectivamente.

La sinterización de todas las muestras se llevó a cabo en un horno eléctrico de mufla de laboratorio, a la temperatura máxima de 1180°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, 5 min de tiempo de permanencia y enfriamiento natural hasta temperatura ambiente.

Las muestras cocidas se caracterizaron sobre la base de su contracción lineal y su absorción de agua, siguiendo la norma EN ISO 10545-3 [11].

La microestructura superficial de las muestras fue estudiada por MEB (EVO 40, ZEISS, D) equipado con un sistema EDS (Inca, Oxford Instruments, RU). Para examinar de forma cualitativa las fases cristalinas desarrolladas en las superficies cerámicas, con y sin las partículas nanométricas, se llevaron a cabo análisis de difracción de rayos X, con un intervalo angular de 5-60 °2 $\theta$ , con pasos de 0.02° y 1 s/paso.

Los ensayos de microdureza (Zwick, 3212, D) se realizaron sobre las superficies cocidas, con cargas de indentación de 0.49 y 1.96 N; se realizaron al menos siete mediciones por carga de indentación.

Se usó un aparato de ensayo de rayado (Open Platform, CSM Instruments SA, CH), equipado con un indentador de diamante Rockwell, de 200  $\mu$ m de diámetro, para producir microrrayas, con una longitud de 2 mm, sobre la superficie de las probetas. Los ensayos se llevaron a cabo con una carga que iba incrementándose de forma progresiva, desde 1N y hasta 30 N con una velocidad de carga de 14.5 N/min.

La resistencia química de la superficie cerámica se evaluó usando una solución básica, solución de KOH (20 g/l). Se preparó un cilindro de vidrio, 10 mm de diámetro y 2 mm de altura, adherido a la superficie de la muestra con un material de sellado y se llenó con una solución básica. Luego, tras transcurrir 7 días, se retiró. Se realizaron observaciones microestructurales de las muestras antes y después del ataque químico con ayuda del microscopio electrónico de barrido.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La presencia de la capa de óxidos de partículas nanométricas no ha alterado los valores de contracción lineal y absorción de agua, que permanecieron iguales, 8.5% y 0.01% en peso, respectivamente, en todas las muestras cocidas, P, AP y ZP.

Los análisis morfológicos llevados a cabo sobre las superficies de las muestras AP, figura 1a, y ZP, figura 2a permitieron reconocer la presencia de granos nanométricos de alúmina y zircona, tal y como ha revelado el espectro EDS, figuras 1b y 2b, respectivamente, cuyas dimensiones no son significativamente distintas

de las de las partículas nanométricas presentes en las suspensiones iniciales A y Z. Estas estructuras nanométricas cubren, de forma bastante homogénea, toda la superficie cerámica del sustrato.

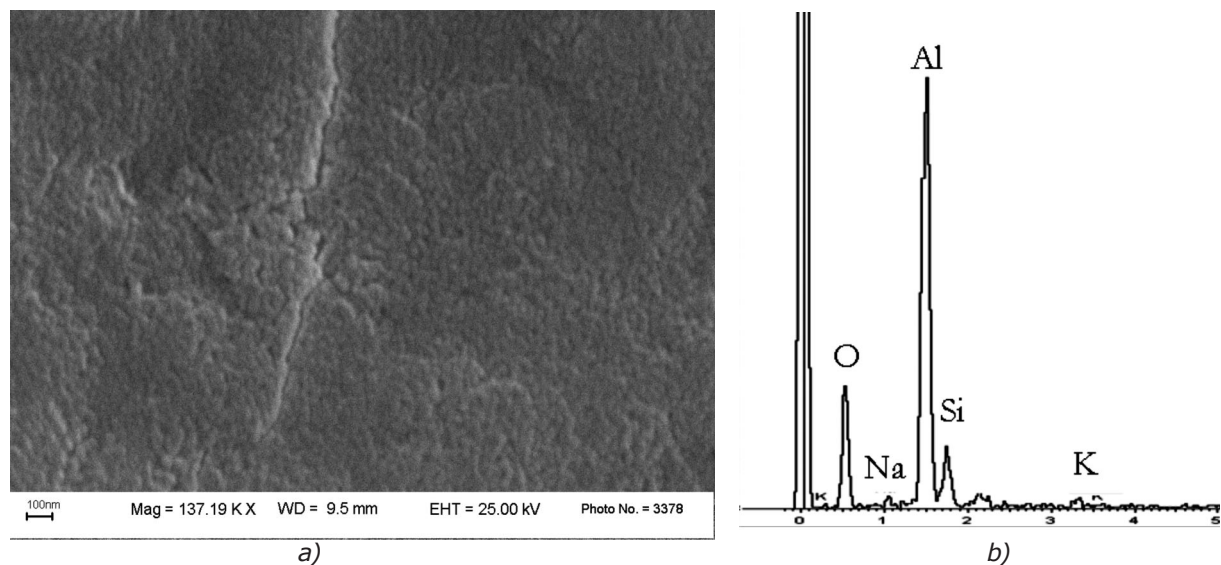


Figura 1. Micrografía por MEB de la muestra AP (a) y el espectro EDS correspondiente (b).

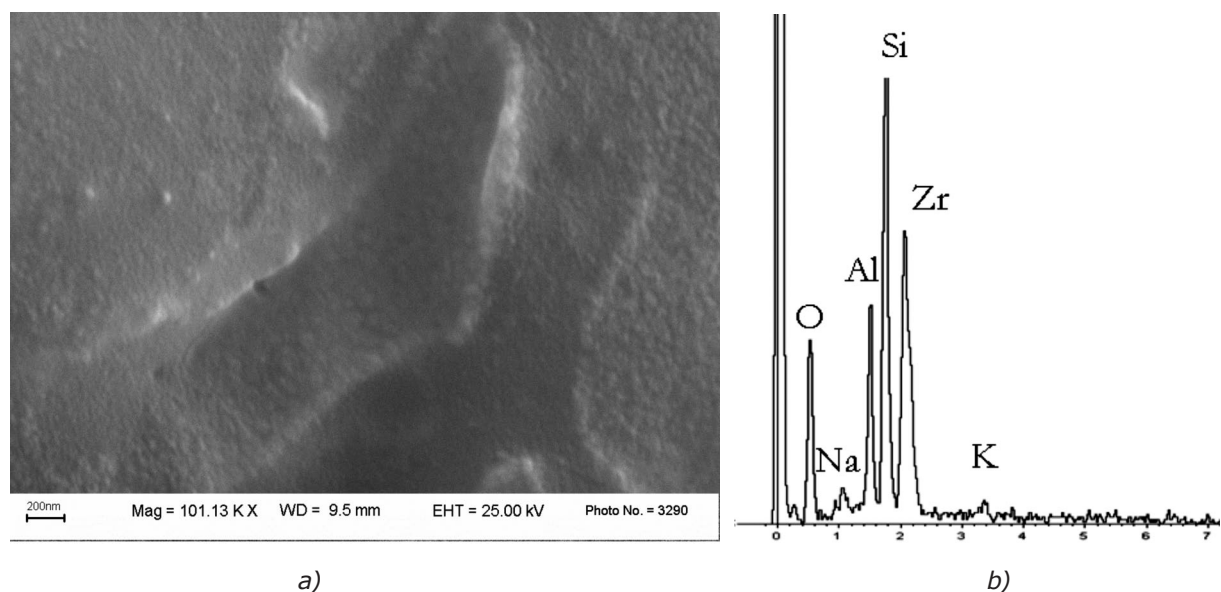


Figura 2. Micrografía por MEB de la muestra ZP (a) y el espectro EDS correspondiente (b).

La composición mineralógica de las superficies tratadas de forma distinta se muestra en la tabla 3.

Las condiciones de sinterización utilizadas han permitido una cristalización completa de las partículas de óxido de partida. Para la suspensión de nanopartículas, la gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) y la alúmina amorfa se transformaron en  $\alpha$ -alúmina; para la suspensión de nanopartículas Z, la circonita amorfa se cristalizó en su fase tetragonal. Cabe destacar que, incluso cuando no había óxido estabilizador alguno, sólo está presente la fase tetragonal, metaestable a temperatura ambiente.

La temperatura máxima alcanzada durante la fase de cocción no ha permitido un crecimiento de los granos de circonita hasta la transformación de la dimensión crítica para la fase de transformación de tetragonal a monoclinica [12,13,14]. De esta forma, se maximiza la retención tetragonal y está disponible para incrementar las propiedades mecánicas por la transformación de fase inducida por tensión.

Los resultados de la caracterización mecánica de las superficies, en términos de dureza Vickers, se muestran en la figura 3. Debido a la contribución de la alúmina y de las capas nanoestructuradas de circonita, en ambas muestras, AP y ZP, se incrementa la microdureza de forma significativa. El incremento de los valores de microdureza se debe al "efecto de tamaño de indentación" cuando se reduce la carga aplicada. (ISE) [15].

| Muestra | Fases mineralógicas                             |
|---------|-------------------------------------------------|
| P       | Cuarzo, Mullita, Plagioclasa                    |
| AP      | Cuarzo, Mullita, Plagioclasa, $\alpha$ -alúmina |
| ZP      | Cuarzo, Mullita, Plagioclasa, t-circona         |

Tabla 3. Composición mineralógica de la superficie de las muestras cocidas.

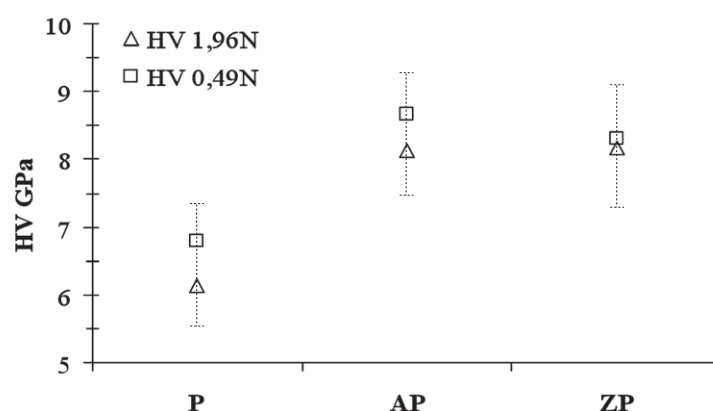


Figura 3. Dureza Vickers de las muestras.

Las observaciones microestructurales de las rayas permitieron destacar los comportamientos diferentes que mostraron las muestras P, AP y ZP.

La muestra P presenta un comportamiento rígido, típico del material cerámico. Ya en el inicio del recorrido de la raya, las asperezas de la superficie en contacto con el indentador se rompen y los restos formados se compactan y manchan la superficie cerámica, figura 4a. La muestra P es también la única muestra para la que se alcanzó una carga crítica [16] con un valor  $L_{C1}$  de 14N. Esto se puede observar en la figura 4b, donde las grietas hertzianas sobre la huella del rayado son claramente visibles.

La presencia de capas nanoestructuradas, en AP y ZP, cambia de forma pronunciada la resistencia al rayado, incrementándola, y la morfología de la huella. En ambas muestras, las rayas presentan superficies más suaves que las origina-



les, figuras 5 y 6. Los materiales aparecen fuertemente deformados y, sólo en sus partes finales, son visibles algunas grietas, saliendo de las partes externas de las huellas de rayado (figuras 5b y 6b). En cualquier caso, las grietas no tienen energía suficiente como para ramificarse y formar grietas hertzianas. Este comportamiento concuerda con la dimensión nanométrica de los granos de los óxidos, que forman la capa superficial. De hecho, se sabe que la dimensión reducida de los granos favorece un alto nivel de deformación plástica en comparación con el mismo material micrométrico [17].

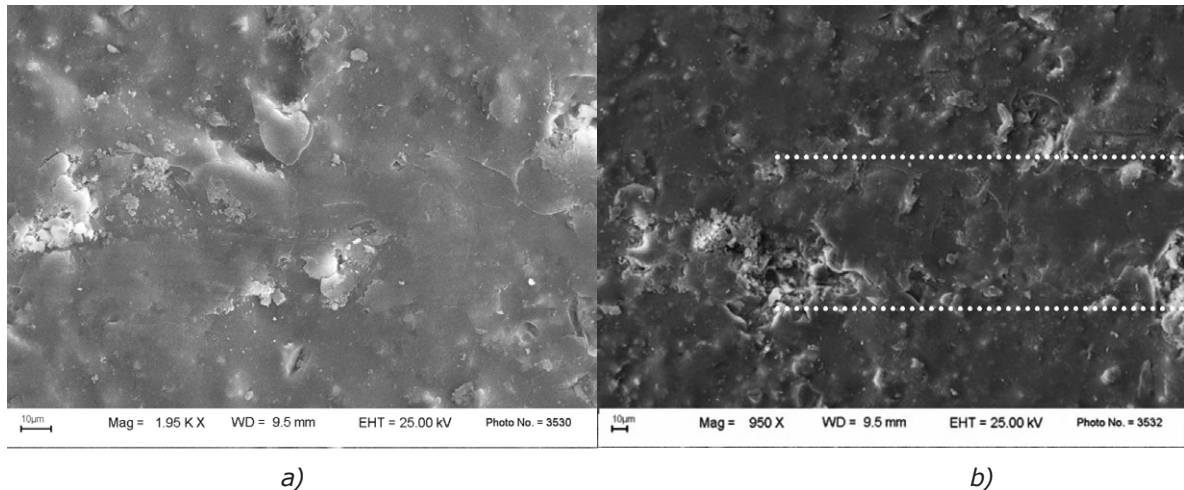


Figura 4. Micrografías por MEB de la raya en la muestra P: (a) restos deformados al inicio del recorrido de la raya, y (b) las grietas hertzianas en la posición  $L_{CI}$ .

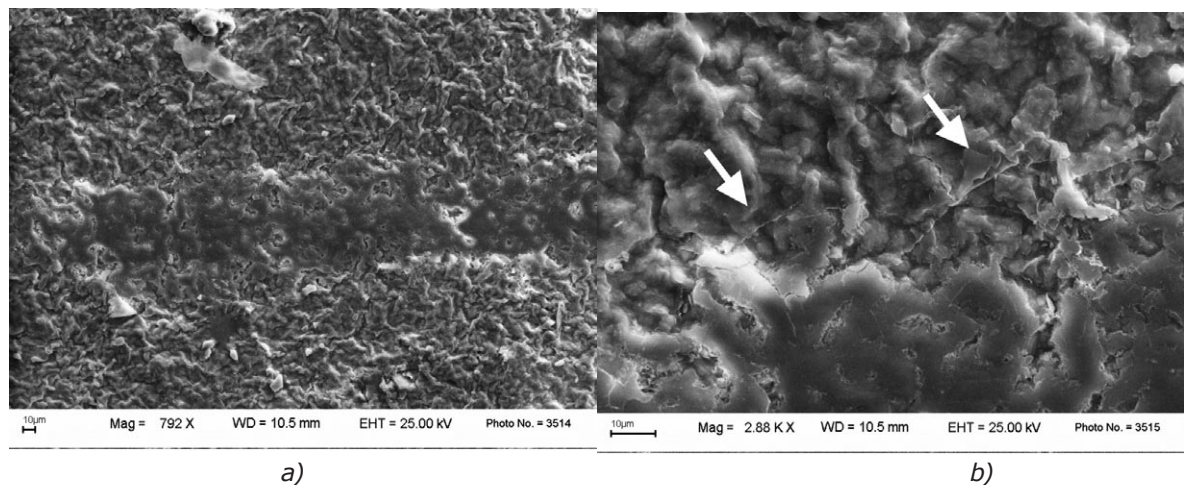


Figura 5. Muestra AP, micrografías por MEB de (a) el final de la raya y (b) una ampliación de (a) en la que se señalan con flecha las grietas que surgen de la huella de la ralla.

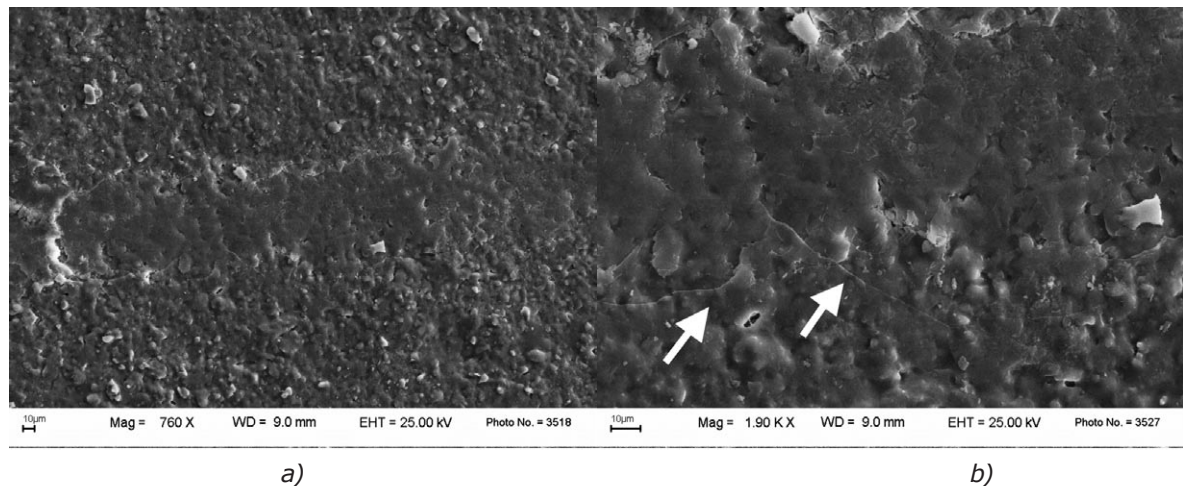


Figura 6. Muestra ZP, micrografías por MEB de (a) el final de la raya y (b) una ampliación de (a) en la que se señalan con flecha las grietas que salen de la huella de la raya.

La observación por MEB de la superficie de las muestras tras el ataque químico básico mostró que, para este tipo de materiales a base de silicatos, la corrosión se inicia con la despolimerización de la fase vítrea. Se sabe que los vidrios silicatados, que generalmente resisten al ataque de agua y de los ácidos, son susceptibles a una fuerte solución alcalina, debido a la presencia de iones OH que son capaces de romper el enlace de sílice-oxígeno, destruyendo la red silicatado [18]. De acuerdo con este mecanismo, la superficie de la muestra P, tras el ataque básico, presenta una gran disolución de la fase vítrea que revela la presencia de cristales de mullita, figura 7, mucho más resistente al medio alcalino [19,20]. Este mismo fenómeno se encuentra activo también en las muestras de superficie tratada, pero la presencia de alúmina y circonia, al cubrir de forma bastante homogénea la superficie silicatado, evita la corrosión de la fase vítrea. Sólo se detectaron unas zonas bastante estrechas afectadas por la corrosión básica, figura 8.

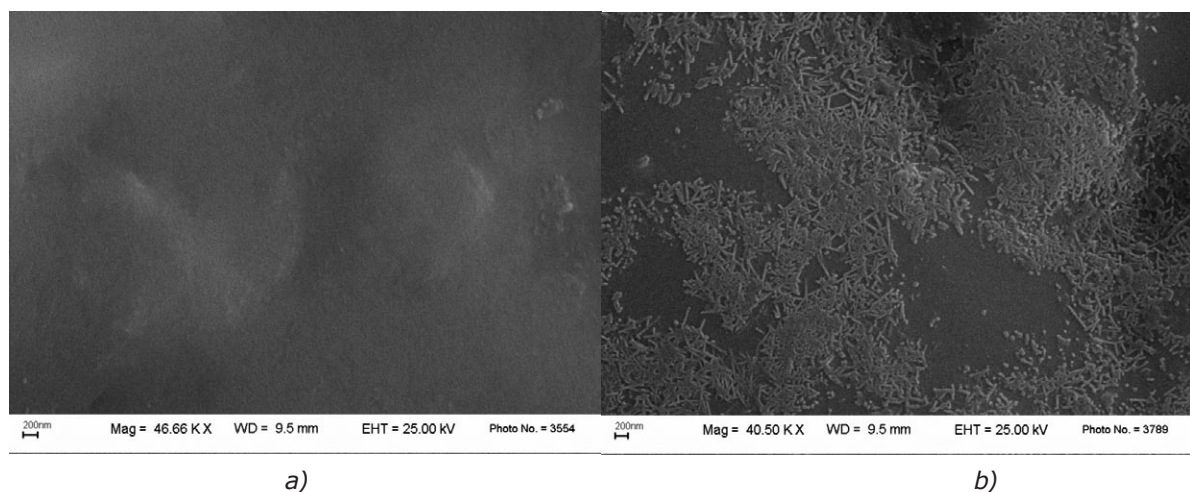
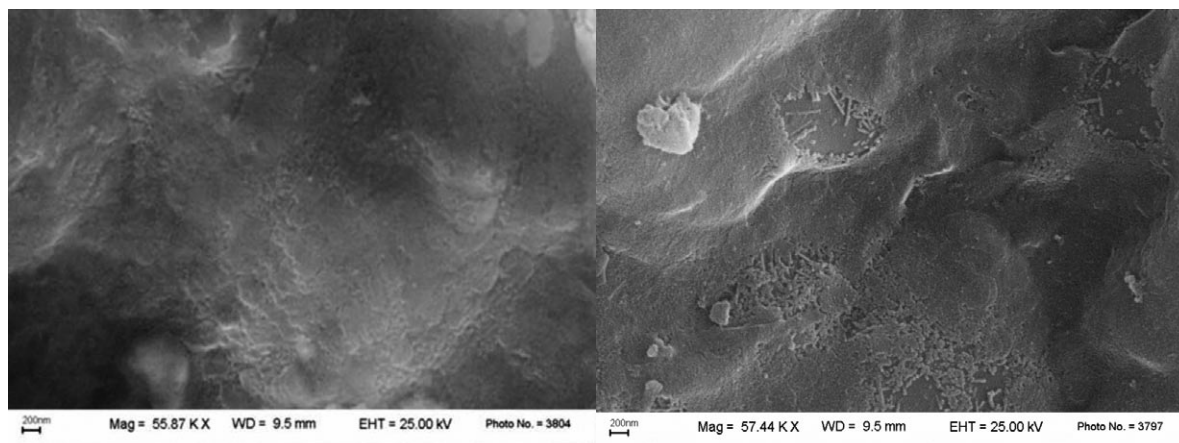


Figure 7 – Micrografías por MEB de la muestra P antes (a) y tras (b) el ataque químico, los cristales alargados son mullita.





a) b)  
*Figura 8. Micrografías por MEB de la muestra AP antes (a) y tras (b) los ataques químicos, los cristales alargados son mullita.*

## 4. CONCLUSIÓN

En este trabajo, la posibilidad de funcionalizar la superficie de materiales de gres porcelánico con óxidos de partículas nanométricas se ha ensayado con éxito. La presencia de óxidos de partículas nanométricas mejora las características de la superficie del gres porcelánico, en términos de dureza y resistencia al rayado. También se ha mejorado su resistencia en un medio básico.

La capa de óxidos de partículas nanométricas ha demostrado, al cubrir de forma homogénea las superficies cerámicas, una buena interacción con el sustrato que es responsable de los resultados positivos obtenidos. El uso combinado de la suspensión de partículas nanométricas y la aerografía, para funcionalizar las superficies cerámicas, resultó ser estrictamente compatible en los procesos cerámicos tradicionales.

En la actualidad, se están realizando más trabajos, como la evaluación del nivel de penetrabilidad de los óxidos, la influencia de la concentración de la suspensión de partículas nanométricas y la evaluación cuantitativa de los ataques químicos.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Profesora Valeria Cannillo y la Dra. Antonella Sola (DIMA, de la Universidad de Modena y Reggio Emilia) por las medidas de rayado, y al Dr. Giovanni Baldi (Ce.Ri.Col., Colorobbia, I) por facilitar las suspensiones de partículas nanométricas.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. Gleiter, Nanostructured materials: state of the art and perspectives, *Nanostructured Materials*, 1995, 6, 22-36.
- [2] P. Moriarty, Nanostructured materials, *Reports on Progress in Physics*, 2001, 65, 287-381.
- [3] K.P. Jayadevan, T.Y. Tseng, Oxide Nanoparticles, *Encyclopedia of Nanomaterials*, 2004, 8, 333-376.
- [4] A. Maynard, D. Rejeski, Too small to overlook, *Nature*, 2009, 460, 174.
- [5] V. Murashov, J. Howard, Essential features for proactive risk management, *Nature Nanotechnology*, 2009, 4, 467-470.
- [6] C. Leonelli, F. Bondioli, P. Veronesi, M. Romagnoli, T. Manfredini, G.C. Pellacani, V. Cannillo, Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach, *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21, 785-793.
- [7] M. Dondi, G. Ercolani, G. Guarini, C. Melandri, M. Raimondo, E. Rocha and Almen-dra, P.M. Tenorio Cavalcante, The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 357-365.
- [8] A. Tucci, L. Esposito, L. Malmusi, E. Rambaldi, New body mixes for porcelain stone-ware tiles with improved mechanical characteristics, *Journal of the European Ce-ramic Society*, 2007, 27, 1875-1881.
- [9] F. Bondioli, R. Taurino, A.M. Ferrari, Functionalisation of ceramic tile surface by sol-gel technique, *Journal of Colloidal Interface Science*, 2009, 334, 195-201.
- [10] P. São Marcos, J. Marto, T. Trindade, J.A. Labrincha, Screen-printing of TiO<sub>2</sub> photo-catalytic layers on glazed ceramic tiles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, 197, 125-131.
- [11] EN ISO 10545-3: Ceramic tiles – Definition, classification, characteristics and mark-ing, 1998.
- [12] R.C. Garvie, The occurrence of metastable tetragonal zirconia as crystallite size ef-fect, *Journal of Physical Chemistry*, 1965, 69, 1238.
- [13] R. Srinivasan, L. Rice, B.H. Davis, Critical particle size and phase transformation in zirconia: transmission electron microscopy and X-ray diffraction studies, *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73, 3528-3530.
- [14] S. Scholz, S. Kaskel, Surface functionalization of ZrO<sub>2</sub> nanocrystallites for the inte-gration into acrylate nanocomposite films, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 323, 84-91.
- [15] J. Gong, J. Wu, Z. Guan, Examination of the Indentation Size Effect in Low-load Vick-ers Hardness Testing of Ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19, 2625-2631.

- [16] ISO 20502, Fine ceramic (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Determination of adhesion of ceramic coatings by scratch testing, 2005.
- [17] A.J.A. Winnubst, M.M.R. Boutz, Y.J. He, A.J. Burggraaf, H. Verweij, Plasticity of Nanocrystalline Zirconia Ceramics and Composites, *Ceramics International*, 23, 1997, 215-221.
- [18] R. Eppler, D. Eppler, *Glazes and Glass Coatings*, American Ceramic Society, Ohio, 2000.
- [19] L. Fröberg, T. Kronberg, S. Törnblom, L. Hupa, Chemical durability of glazed surfaces, *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27, 1811-1816.
- [20] V. Cannillo, L. Esposito, E. Rambaldi, A. Sola, A. Tucci, Microstructural and mechanical changes by chemical ageing of glazed ceramic surfaces, *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29, 1561-1569.