

# BALDOSAS VITROCERÁMICAS LSA FABRICADAS POR PRENSADO DE POLVO

<sup>(1)</sup> Fernando Cardoso Figueira, <sup>(2)</sup> Adriano Michael Bernardina

**amb@unescc.net**

<sup>(1)</sup> Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense,  
Criciúma, Santa Catarina, Brasil

<sup>(2)</sup> Tecnologia em Cerâmica, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial,  
Tijucas, Santa Catarina, Brasil

## RESUMEN

Una alternativa de bajo coste para la producción de materiales vitrocerámicos es el prensado de polvos vítreos de matriz y su consolidación simultánea con la cristalización y en una fase única de sinterización. El objetivo principal de este trabajo ha sido la obtención de vitrocerámica LSA con una expansión térmica baja, procesada mediante el prensado y la sinterización de un polvo de frita cerámica. Las materias primas se homogeneizaron, se fundieron (1480°C, 80min), y a continuación la masa fundida se vertió en agua. Se caracterizó, química (FRX y AAS) y térmicamente (ATD, 10°C/min, aire) el vidrio, y luego se molturó (60min y 120min). Los polvos molturados se caracterizaron (DTP, difracción de láser) y se compactaron (35MPa Y 45MPa), formando cuatro sistemas. Las piezas prensadas se secaron (150°C, 24h) y sinterizaron (1175°C y 1185°C, 10°C/min). Finalmente, se caracterizó el sistema vitrocerámico por medio de análisis microestructural (MEB y DRX), comportamiento mecánico ( $\sigma_{flexión}$ ) y análisis térmico ( $\alpha$ ). Los mejores resultados para la expansión térmica se obtuvieron con la vitrocerámica procesada con partículas de tamaño menor y una presión de compactación más elevada.

## 1. INTRODUCCIÓN

Hasta hace 50 años, la cerámica tradicional, tal y como se la conocía, se basaba en productos de loza, porcelana, ladrillos, tejas, pavimentos y revestimientos cerámicos, e incluso vidrio y cerámica para altas temperaturas, que se basaban en la arcilla como materia prima principal. De todas formas, una necesidad creciente del mercado hacia productos nuevos que presentaran una mejora en las propiedades siempre ha estimulado la comprensión de la naturaleza fundamental de estos materiales y de los fenómenos que se generan dentro de ellos y que es responsable de sus características únicas. Por tanto, estos estudios han llevado a una nueva generación de materiales, y el término 'cerámica' ha pasado a tener un significado más amplio. Con la llegada de la electrónica, los ordenadores, la comunicación, la industria aeroespacial y todo una serie de nuevas industrias, el mercado cerámico ha ido mejorando [1-4].

En los últimos cuarenta años, estos nuevos tipos de materiales cerámicos han encontrado en la vitrocerámica su piedra angular; la vitrocerámica la constituyen materiales cerámicos preparados mediante fusión y cristalización del vidrio que puede desarrollar microestructuras con tamaños de grano pequeños, una orientación aleatoria, fases cristalinas residuales, y un nivel de porosidad bajo. Estas características permiten obtener materiales con unas propiedades distintas de aquellas observadas en la cerámica realizada mediante procesos convencionales, y las vitrocerámicas se caracterizan por una gran diversidad de comportamientos [5]. Estos materiales tienen aplicaciones para distintas industrias, debido a que presentan toda una serie de propiedades de interés como son: un nivel alto de dureza, resistencia a la abrasión, resistencia mecánica, y resistencia al choque térmico, así como una excelente durabilidad química y una baja conductividad tanto térmica como eléctrica [1,2,4].

La fabricación de materiales vitrocerámicos consiste en la preparación de componentes vítreos monolíticos, aplicando las mismas tecnologías usadas en la fabricación de vidrio, y más tarde mediante el uso de un tratamiento térmico de cristalización de nucleación y crecimiento cristalino [6]. No obstante, esta tecnología requiere un nivel alto de inversión, y sólo se puede justificar mediante grandes volúmenes de producción. Una alternativa podría ser la producción de materiales vitrocerámicos procesados a partir de polvos, consolidados por sinterización, aunque es posible usar el mismo equipo de la planta cerámica tradicional para la producción de componentes con una geometría compleja. El proceso está constituido por las siguientes fases: (a) fusión y enfriamiento del vidrio, (b) atomización, (c) conformación por medio de tecnología cerámica (prensado uniaxial, extrusión, colado de barbotina, moldeo por inyección, entre otros), (d) sinterización para la consolidación y cristalización [6].

La producción de la vitrocerámica no parece difícil si tenemos en cuenta la definición de la misma; sin embargo, sólo existen unas pocas compañías en el mundo que dominen la tecnología y producción de la vitrocerámica con propie-

dades aceptables para su uso comercial. Por tanto, el principal objetivo de este trabajo es realizar un estudio preliminar para la obtención de vitrocerámica con un nivel bajo de expansión térmica usando una técnica sencilla para la consolidación del polvo: el prensado unidireccional. El prensado unidireccional es un proceso con una alta productividad y que aporta un nivel alto de resistencia en crudo al producto conformado. El prensado es el proceso de fabricación para baldosas en el que se forma el sustrato en prensas, a partir de una mezcla finamente molturada, y que generalmente contiene una cantidad baja de agua o un ligante, y se compacta por presión hasta llegar a su forma final.

Las vitrocerámicas LSA ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) poseen un gran interés, ya que presentan muchas propiedades especiales, como una mínima expansión térmica (o incluso una nula expansión térmica), en un amplio espectro de temperaturas, a la vez que presentan propiedades ópticas deseables como lo son una transmisibilidad y translucidez elevadas. Estas propiedades hacen que este tipo de vitrocerámica resulte satisfactoria para muchas aplicaciones distintas, y en particular para las aplicaciones tecnológicas [7-9]. Esta combinación poco usual de propiedades se obtiene debido a la formación de soluciones sólidas de tipo cristalino de  $\beta$ -espodumena y  $\beta$ -cuarzo en la matriz vitrocerámica. La combinación de las propiedades mencionadas se obtiene a partir de la precipitación de una fracción volumétrica importante de fases cristalinas en la vitrocerámica en una morfología controlada, con cristales muy pequeños (nm a nm).

En el sistema vitrocerámico LSA las fases principales de una solución sólida de  $\beta$ -espodumena/ $\beta$ -eucryptita se producen en la vitrocerámica por medio de la cristalización controlada de un vidrio base con un intervalo de composición entre 55% y 70% de  $\text{SiO}_2$ , 15% a 27% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 1% a 6% de  $\text{Li}_2\text{O}$  (fracción de masa), y la incorporación de aditivos específicos [3].

Por tanto, el objetivo principal de este estudio ha sido la obtención del sistema vitrocerámico LSA ( $\text{LiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), al fundir el vidrio en forma de frita cerámica, seguido por la molturación, granulación, compactación por prensado unidireccional y sinterización de forma simultánea hasta la cristalización del sistema [10].

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las materias primas usadas para producir el sistema LSA en este estudio han sido: feldespato de litio, carbonato de litio y dióxido de titanio (como agente de cristalización). Las materias primas se secaron en un molino excéntrico de laboratorio (Servitech CT 42, rectificadoras de alta alúmina, 300mL, 5min) y la formulación se fundió en un crisol en un horno de gas a 1480°C durante 80 min para su homogeneización. El vidrio se vertió en agua, con agitación, para obtener una frita vitrocerámica, y ésta se secó en una estufa (150°C, 24h). El análisis química de la frita se realizó por fluorescencia de rayos X (Philips PW2400, muestra fundida) y con llama AAS (Unicam 969) para determinar el elemento de litio.

Tras su caracterización, la frita se molturó en un molino excéntrico (Servitech CT 42, rectificadoras de alta alúmina) durante 60min y 120min, para obtener dos distribuciones granulométricas distintas. Éstas se determinaron por medio de difracción láser (CILAS 1064, lecturas de 10s), y el comportamiento térmico se determinó mediante el uso de dilatometría óptica (HT Misura, 10°C/min, muestras compactadas a 25MPa con un 9% de humedad y 2 mm de diámetro y de altura).

Tras la molturación, el polvo se compactó por prensado unidireccional (prensa hidráulica Gabbrielli, probetas prensadas de 32mm × 100mm) añadiendo un 7% en peso en humedad y con una presión de compactación de 35MPa y 45MPa. Tras el prensado, las piezas se secaron nuevamente en una estufa (150°C, 2h).

Se obtuvieron, por medio de dilatometría óptica, dos temperaturas de sinterización, 1175°C y 1185°C, y las muestras se sinterizaron en un horno eléctrico de laboratorio (Jung LF0612) usando estas temperaturas con una velocidad de calentamiento de 10°C/min para conseguir que la sinterización se diese de forma simultánea a la cristalización.

Finalmente, las piezas cocidas fueron caracterizadas por difracción de rayos X (Philips PW1830, CuK $\alpha$  (1.5418 Å), operando a 30kV y 15mA, con un rango de  $2\theta$  entre 0° y 75°, paso de 0.05° y tiempo de lectura de 1s), microscopía electrónica de barrido (Philips XL 30, 10kV, muestras atacadas con 5% de HF en volumen, durante 60s), dilatometría (BP RB 3000-20, 10°C/min, 25°C a 325°C) y resistencia mecánica por el método de flexión a tres puntos (EMIC DL 10000, 1mm/min).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 1 presenta el análisis químico de la frita (XRF y AAS), que muestra los componentes principales del vidrio de óxido (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O y TiO<sub>2</sub>), que están dentro de los valores previstos para la vitrocerámica final.

Óxido	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Contenido (% en peso)	64.7	22.4	6.8	0.5	0.8	1.0	1.8	0.6

Tabla 1. Análisis químico de la vitrocerámica (fluorescencia de rayos X y espectrometría de absorción atómica de la llama).

Hay algunos otros óxidos como impurezas, sobre todo Na<sub>2</sub>O, que actúan como agente de ablandamiento en el sistema vítreo. Se ha considerado insignificante la presencia de estos óxidos en la vitrocerámica estudiada.

La figura 1 muestra las curvas granulométricas de distribución (y los histogramas acumulativos) de los vidrios molturados durante 1 y 2 horas respectiva-

mente. Para el vidrio molturado durante 1 hora, el diámetro medio de partícula es 9.1 $\mu\text{m}$ , con un 90% de la distribución por debajo de 22.0 $\mu\text{m}$ . Para el de dos horas, el diámetro medio es aproximadamente 7.1 $\mu\text{m}$ , con un 90% de la distribución por debajo de 16.7 $\mu\text{m}$ .

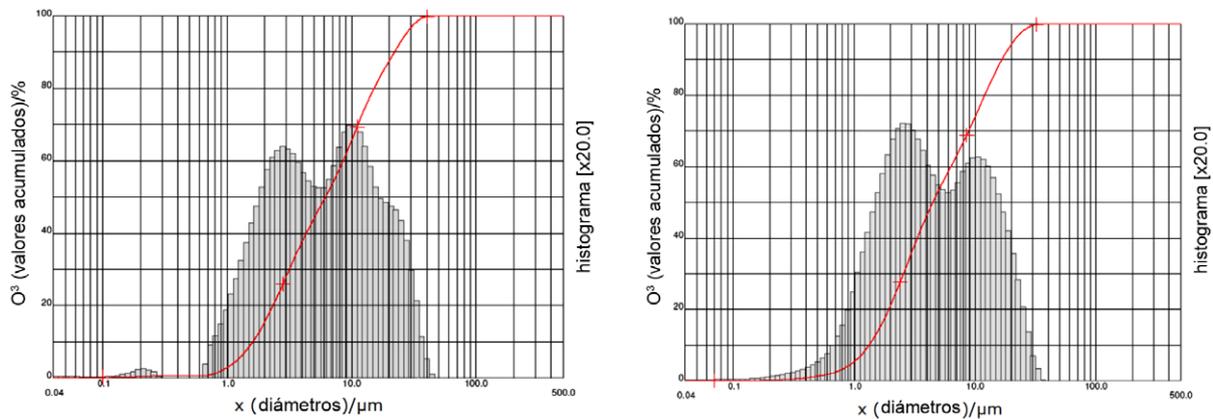


Figura 1. Las distribuciones granulométricas del vidrio prensado durante 1h y 2h respectivamente.

Las curvas de dilatometría óptica, figura 2, muestran que el vidrio molturado durante una hora se empieza a contraer a los 669 $^{\circ}\text{C}$  y que la velocidad de sinterización máxima está cerca de los 1185 $^{\circ}\text{C}$ . Para el vidrio molturado durante 2h, el inicio de la contracción se da a los 647 $^{\circ}\text{C}$ , y el índice de contracción máximo se dio a los 1175 $^{\circ}\text{C}$  aproximadamente. Este comportamiento se puede explicar por una mayor reactividad del vidrio molturado durante 2 horas debido a un tamaño de partículas más pequeño ( $D_{50}=7.1\mu\text{m}$ ), lo cual está relacionado con el incremento del tiempo de molturación.

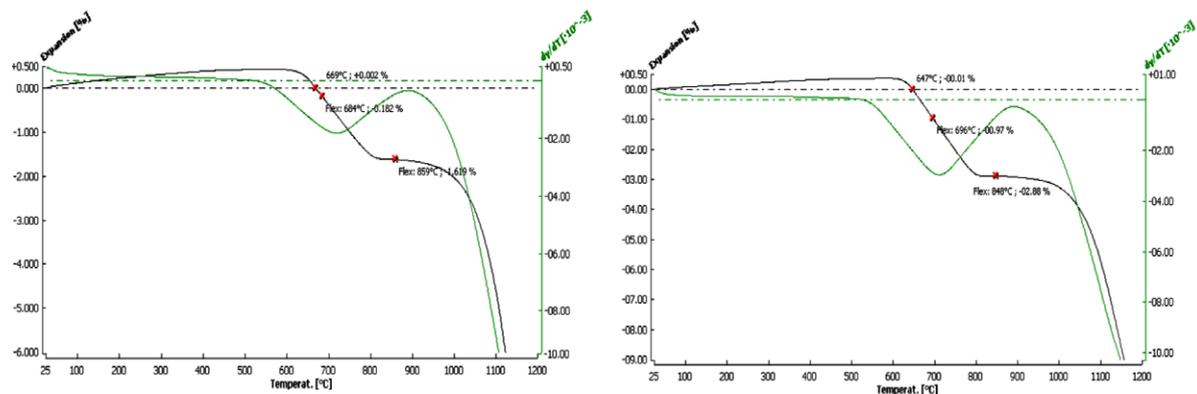


Figura 2. Curvas dilatométricas para los vidrios molturados durante 1h y 2h, respectivamente.

Tras la caracterización del vidrio base (frita), las vitrocerámicas se obtuvieron por medio de prensado de polvo (35MPa y 45MPa) del vidrio base molturado (1h y 2h) y la sinterización (1175 $^{\circ}\text{C}$  y 1185 $^{\circ}\text{C}$ ) a continuación. Los coeficientes de expansión térmica ( $CET_{(25-325)}$ ) de las vitrocerámicas se obtuvieron por medio de dilatometría, siendo esta la propiedad de mayor interés del sistema objeto de estudio,

debido a que las vitrocerámicas LSA se utilizan en situaciones en las que se busca un bajo coeficiente de expansión térmica. La determinación del  $CET_{(25-325)}$  fue llevada a cabo con muestras vitrocerámicas prensadas a 35MPa y 45MPa y sinterizadas a 1175°C y 1185°C, tabla 2.

Condiciones	1h, 35MPa, 1185°C	1h, 45MPa, 1185°C	2h, 35MPa, 1175°C	2h, 35MPa, 1175°C
$CET_{(25-325)} (10^{-6}C^{-1})$	1.37	1.33	1.29	1.23

Tabla 2.  $CET_{(25-325)}$  para distintas condiciones de procesado de las vitrocerámicas estudiadas.

Al comparar los valores de  $CET_{(25-325)}$  entre las vitrocerámicas procesadas bajo diferentes condiciones, se observa hay una reducción del coeficiente de expansión térmica (CET) debido a que se reduce el tamaño de partícula, y se aumenta la presión de compactación, tabla 2. Con la reducción del tamaño de la partícula y el incremento de la presión de compactación durante el prensado, se produce una reducción de la porosidad debido al aumento del empaquetado de las partículas de vidrio durante el prensado, lo cual aumenta, por tanto, la velocidad de cristalización durante el proceso de sinterización, reduciendo así el valor de  $CET_{(25-325)}$ .

El comportamiento mecánico de la vitrocerámica se evaluó por medio de la determinación de la resistencia a la flexión en tres puntos. La Tabla 3 presenta los promedios del módulo de resistencia a la flexión para cada vitrocerámica obtenida en condiciones de procesado distintas.

Condiciones	1h, 35MPa, 1185°C	1h, 45MPa, 1185°C	2h, 35MPa, 1175°C	2h, 35MPa, 1175°C
Módulo d resistencia a la flexión (MPa)	80±3	70±10	71±8	79±2

Tabla 3. Módulo de resistencia a la flexión para condiciones de proceso distintas de la vitrocerámica estudiada.

Con respecto a los valores medidos del módulo de resistencia a la flexión, no hay variación expresiva del módulo para las condiciones estudiadas de molturación, compactación y sinterización del sistema vitrocerámico LSA, ya que se obtuvieron valores muy similares. Los resultados demuestran la necesidad de determinar el comportamiento mecánico usando la distribución Weibull para este sistema.

Las micrografías presentadas en la figura 2 muestran los cristales que se han formado en la superficie de la vitrocerámica (cristalización superficial típica) tras el ataque químico con ácido (HF de 5% en volumen, 60s). Según las micrografías, parece que el vidrio precursor molturado durante 1 hora presenta cristales de mayor tamaño en comparación con el vidrio molturado durante 2 horas. Debido a que la

crystalización se produce en la superficie de las partículas, las vitrocerámicas con partículas de mayor tamaño forman cristales más grandes, mientras que las vitrocerámicas molidas durante 2 horas se componían de cristales más pequeños.

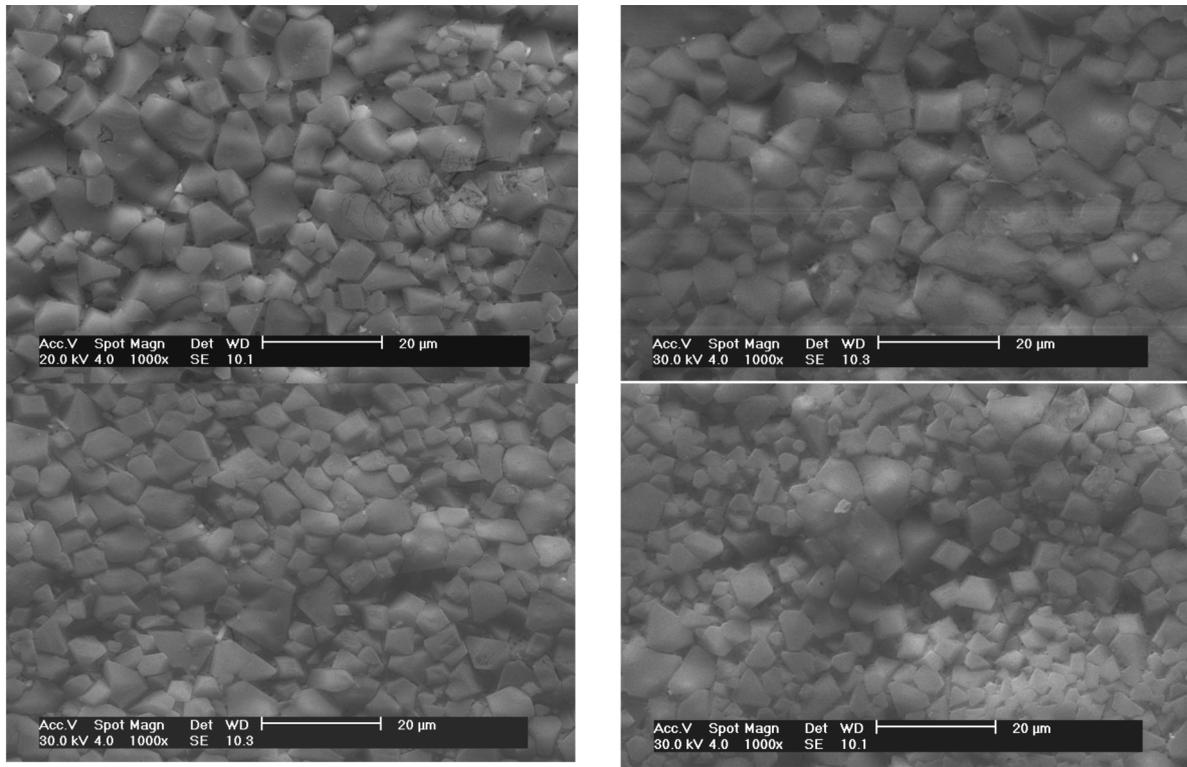


Figura 3. Micrografías de la superficie de las vitrocerámicas (MEB, 5% de HF en volumen, 60s): 1h, 35MPa, 1185°C; 1h, 45MPa, 1185°C; 2h, 35MPa, 1175°C; 2h, 45MPa, 1175°C.

Con respecto a las diferencias en la compactación de la vitrocerámica, se puede observar en la figura 4 que el vidrio molido durante 1 hora y sinterizado a 1185°C, cuando ha sido sometido a una presión de compactación de 45MPa, presenta una microestructura más cerrada, con los cristales más cerca unos de otros en comparación con el vidrio compactado a 35MPa y molido y sinterizado en las mismas condiciones (1 hora y 1185°C). Se puede verificar la misma situación para el vidrio molido durante 2 horas y sinterizado a una temperatura de 1175°C cuando se ha compactado a 45MPa en comparación con su homólogo compactado a 35MPa, figura 4. Las micrografías presentadas en las figuras 3 y 4 han mostrado una distribución uniforme del tamaño de cristales, siendo ésta una característica de extrema importancia en lo que se refiere a las propiedades finales de la vitrocerámica.

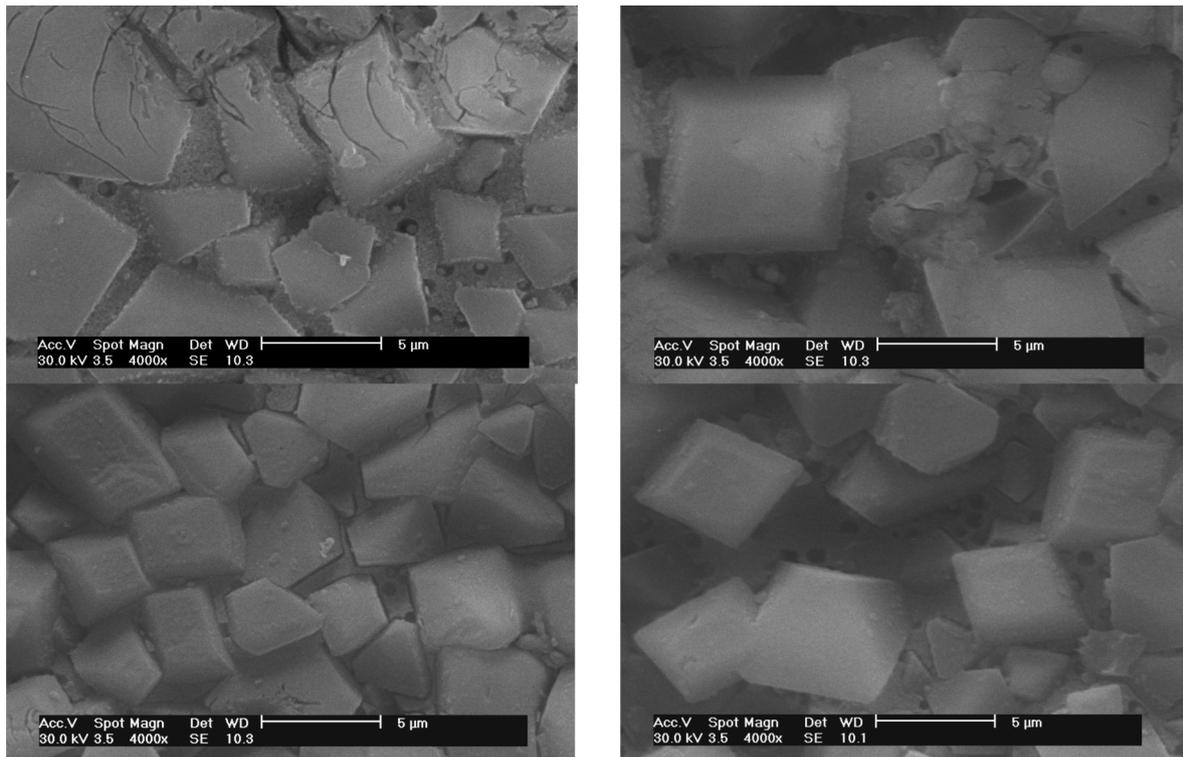


Figura 4. Micrografías de la superficie de las vitrocerámicas (MEB, 5% de HF en volumen, 60s): 1h, 45MPa, 1185°C; 1h, 35MPa, 1185°C; 2h, 45MPa, 1175°C; 2h, 35MPa, 1175°C.

Las vitrocerámicas obtenidas mostraron una alta densidad de poros cerrados, tal y como se observa en la micrografía transversal de la muestra, figura 5. Sin embargo, estos poros aparecen con forma redondeada y una distribución uniforme, lo cual tiende a evitar los concentradores de tensión.

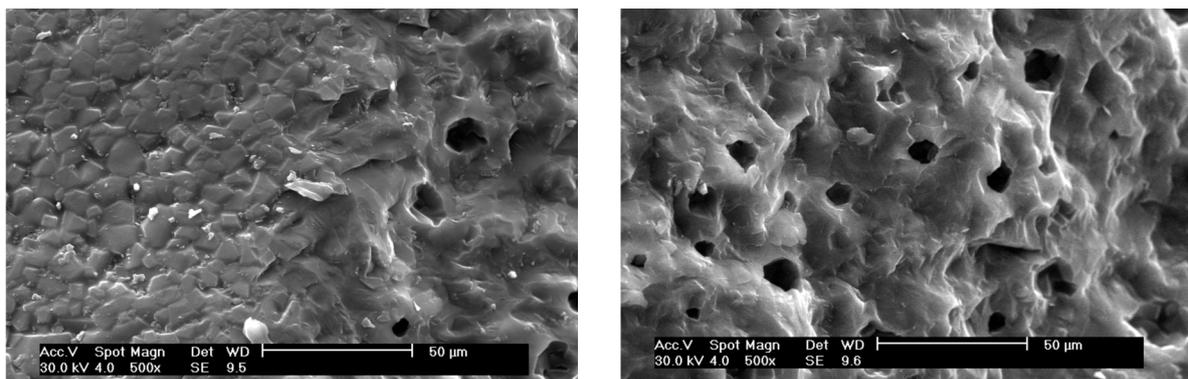


Figura 5. Micrografías de la sección transversal para la vitrocerámica molturada durante 1 hora, compactada a 45MPa y sinterizada a 1185°C.

Finalmente, el análisis por difracción de rayos X muestra que el proceso de tratamiento térmico, la sinterización con cristalización en una fase única, ha favorecido la formación de la fase cristalina deseada, y, en todas las condiciones de proceso, hay una presencia de fase de espodumena, figura 6.

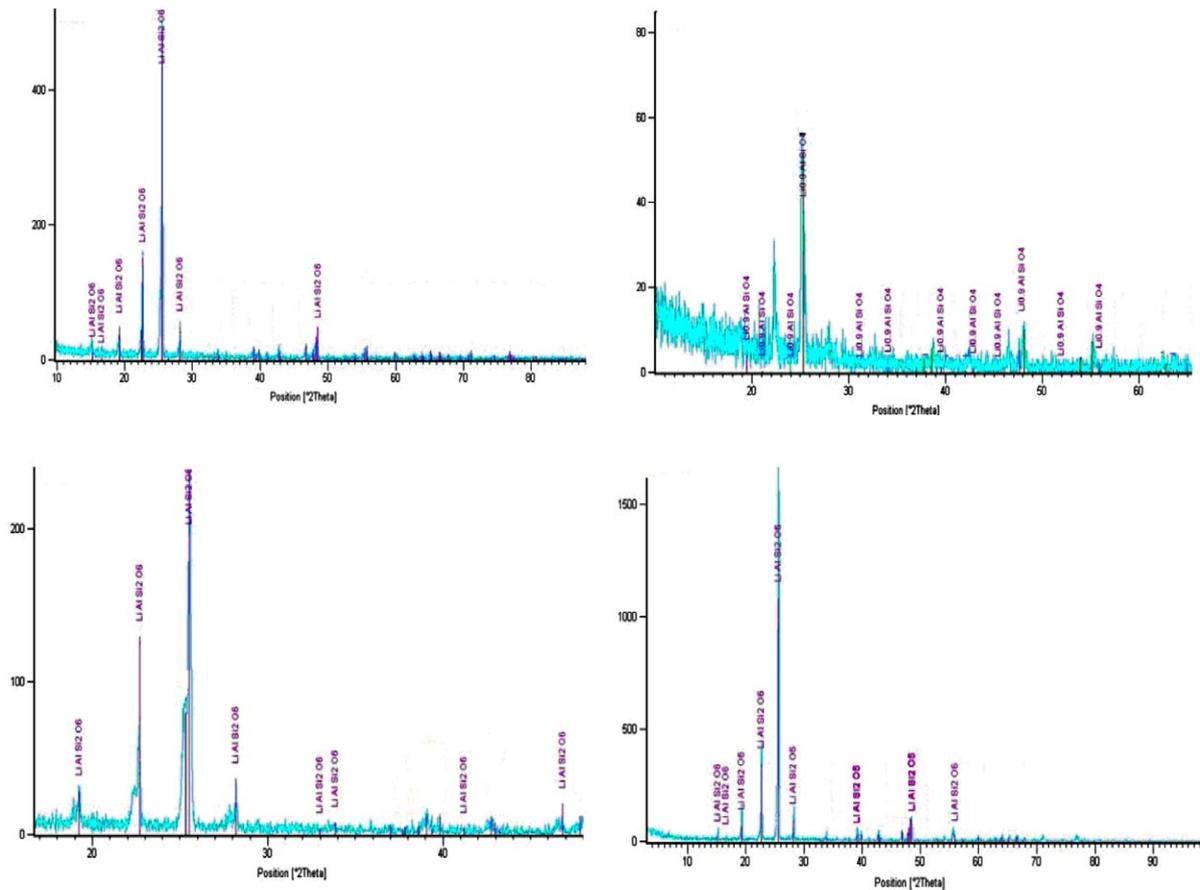


Figura 6. Difractogramas de las vitrocerámicas: 1h, 35MPa, 1185°C; 1h, 45MPa, 1185°C; 2h, 35MPa, 1175°C; 2h, 45MPa, 1175°C.

#### 4. CONCLUSIÓN

Los materiales vitrocerámicos pueden procesarse usando las técnicas convencionales que se suelen utilizar en la fabricación de baldosas como son: la fusión del vidrio, la molturación, el prensado y la sinterización. La temperatura de contracción máxima fue influenciada por los procesos de molturación y prensado; existe una reducción de la temperatura de contracción máxima con una mayor presión de compactación y una reducción del tamaño de las partículas.

Con respecto al comportamiento mecánico del sistema vitrocerámico estudiado, el módulo de resistencia a la flexión mostró valores satisfactorios, con un promedio de 80MPa. Todas las vitrocerámicas han presentado un coeficiente de expansión térmica compatible con el sistema LSA. Sin embargo, cuanto menor es el tamaño de partícula y mayor es la presión de compactación, menor es el coeficiente de expansión térmica.

Basándonos en los análisis microestructurales de las vitrocerámicas para las condiciones de proceso estudiadas, se verificó la formación de cristales durante

la sinterización y la influencia de la molturación en el tamaño final de los cristales formados, siendo estos más pequeños a medida que se reduce el tamaño de la partícula del vidrio precursor.

Finalmente, el tratamiento térmico aplicado a la vitrocerámica LSA estudiada ha resultado apropiado para la cristalización y la sinterización simultánea. La fase vitrocerámica más importante que se ha cristalizado a partir de la sinterización de las piezas prensadas de polvo obtenido de frita cerámica molturada ha sido identificada como la espodumena.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Neves, E., Obtenção de materiais vítreos e vitrocerâmicos a partir de cinzas volantes de carvão mineral (Glass and glass-ceramics obtained from mineral coal fly ashes), Florianópolis, Santa Catarina Federal University, 1997, 91p.
- [2] Kniess, C.T., Utilização de cinzas pesadas de carvão mineral com adição de carbonato de lítio na obtenção de materiais vitrocerâmicos (Use of mineral coal bottom ashes with lithium carbonate to obtain glass-ceramic materials), Florianópolis, Santa Catarina Federal University, 2001, 154p.
- [3] Höland, W., Beall, G.H., Glass-Ceramic Technology, Ohio: American Ceramic Society, 2002.
- [4] Bertan, F.M., Extrusão de material vitrocerâmico do sistema LZSA reforçado com partículas de  $ZrSiO_4$ , (Extrusion of LZSA system glass-ceramic material reinforced with  $ZrSiO_4$  particles), Florianópolis, Santa Catarina Federal University, 2006, 104p.
- [5] Fernandez Navarro, J.M., El vidrio, 3a ed., Madrid: Consejo Sup. de Investigaciones Cient., 2003.
- [6] Fonseca, A.T., Tecnologia do Processamento Cerâmico. Lisboa: Universidade Aberta, 2000.
- [7] Montedo, O.R.K. et al., Extruded LZS glass-ceramics, American Ceramic Society Bulletin, v.83, p.9201-9206, 2004.
- [8] Montedo, O.R.K. et al., Injection moulding of  $Li_2O-ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$  (LZSA) glass-ceramics, Glass Technol., v.46, p.277-280, 2005.
- [9] Montedo, O.R.K. et al., Roll pressed LZSA glass-ceramics, Advances in Science and Technology, v.45, p.442-446, 2006.
- [10] Siligardi, C. et al., Sintering behavior of glass-ceramic frits, American Ceramic Society Bulletin, v.79, 2000.