

CAPAS VITROCERÁMICAS DELGADAS DE LZSA PARA PAVIMENTO CERÁMICO DE DOBLE COCCIÓN RÁPIDA

**⁽¹⁾ G. Freitas, ⁽²⁾ L. Corradini, ⁽³⁾ B.G. Oliveira, ⁽⁴⁾ D. Sighinolfi,
⁽¹⁾ M. Viana, ⁽²⁾ C. Siligardi, ⁽¹⁾ D. Hotza, ⁽¹⁾ A.P. Novaes de Oliveira**

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

⁽²⁾ Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia (UNIMORE)
Modena (MO), Italia

⁽³⁾ Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE), Joinville (SC), Brasil

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

1. INTRODUCCIÓN

Las vitrocerámicas son materiales sólidos policristalinos que contienen una fase vítrea residual. [1,2] Estos materiales muestran propiedades interesantes, y se han encontrado para ellos aplicaciones en diferentes áreas de la sociedad, y la industria, como son cocinas vitrocerámicas, recipientes para hornear y cocinar, y soportes para hilos de coser en la industria textil. [1-3] Estos materiales han encontrado también aplicación en el campo de la baldosa cerámica. De hecho, hay ejemplos de éxito de estas aplicaciones, como lo son las marcas registradas "Neoparies" y "Enduro". [1,4] El sistema LZS ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$) destaca entre los sistemas vitrocerámicos de interés práctico ya que el vidrio resultante y las fases cristalinas obtenidas que se forman, zircón (ZrSiO_4) y disilicato de litio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), proporcionan materiales vitrocerámicos con propiedades adecuadas para aplicaciones como esmaltes para baldosas. Los trabajos previos de investigación realizados por los autores [5-10] demostraron que ciertas composiciones del sistema LZS presentan, en particular, una alta resistencia a la flexión, así como una resistencia química y de abrasión elevadas en comparación con los materiales tradicionales. Además, inicialmente son materiales blancos y permiten la coloración mediante la introducción del pigmento inorgánico adecuado. Se producen a temperaturas bajas (800-900°C) en tiempos cortos (35-60 min) usando las mismas condiciones y máquinas que una fábrica cerámica tradicional. Sin embargo, el uso de este sistema se ve limitado por el alto coeficiente de dilatación térmica, CTE ($9\text{-}11 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), en comparación con los soportes cerámicos ($5.5\text{-}7.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Por tanto, considerando que el CTE global del sistema cerámico depende de las propiedades intrínsecas de cada fase cristalina presente, se ensayó la sustitución parcial de circona por alúmina para formar la β -espodumenass (solución sólida de β -espodumena, $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{-}10\text{SiO}_2$). [11-13] La fase cristalina de β -espodumena ($\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$) presenta un CTE ($0.9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Una proporción adecuada de β -espodumena cristalizada podría compensar los efectos originados por otras fases cristalinas formadas, como el zircón ($4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) y el disilicato de litio ($11 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), en particular, disminuyendo el CTE del material y originando por tanto un nuevo sistema vitrocerámico denominado LZSA ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) basado principalmente en fases cristalinas de zircón y de β -espodumena. [11-13] En este contexto, y teniendo en cuenta las características peculiares de la vitrocerámica LZSA según nuestros anteriores estudios, este trabajo muestra los resultados con respecto a las capas delgadas de esmalte de vitrocerámica LZSA obtenidos por medio de la tecnología de cocción doble rápida. Se preparó una suspensión concentrada con un contenido de polvo vítreo de matriz LZSA y una base líquida polimérica, y luego se la aplicó sobre soportes cerámicos cocidos usando la técnica de serigrafía. La cocción doble se llevó a cabo en un horno de rodillos en un intervalo de temperatura de 700-1000°C y tiempos de cocción entre 30 y 120 min. Las muestras en polvo se analizaron químicamente por medio de fluorescencia de rayos X (FRX). El comportamiento en la sinterización de los compactos vítreos se evaluó por medio de mediciones de contracción térmica en un dilatómetro óptico (DIL). La temperatura de cristalización

se determinó por medio del análisis térmico diferencial (ATD) y la microestructura y el grosor de la capa del esmalte por medio de un microscopio electrónico de barrido (MEB). Finalmente, las muestras de baldosas de pavimento acabadas se evaluaron por medio de ensayos cerámicos típicos. Los resultados indican que la tecnología de cocción doble rápida, en este caso, es una solución técnica adecuada para obtener capas de esmalte vitrocerámico delgadas para producir baldosas de altas prestaciones para una aplicación dada.

2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

Se molturó en húmedo, usando un horno de rodillos de laboratorio, una fritta vitrocerámica de LZSA (base molar $19\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.8\text{ZrO}_2\cdot 64\text{SiO}_2\cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$) obtenida por fusión ($1500^\circ\text{C}/7\text{h}$) de materias primas industriales (ZrSiO_4 , Li_2CO_3 , cuarzo y espodumena natural), durante 45 horas, para obtener un polvo con un tamaño de partícula medio de $10\ \mu\text{m}$, determinado mediante análisis por dispersión de láser (CILAS 1064 L). La composición química del polvo de vidrio LZSA se determinó por espectroscopia de fluorescencia de rayos X (Philips, PW 2400) y por absorción atómica (UNICAM, Solar 969) para la determinación del litio. La contracción lineal térmica (TLS) de las muestras compactadas se midió usando un dilatómetro óptico (Expert System Solutions, MISURA ODHT) a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ al aire. La temperatura de cristalización de los polvos de vidrio se midió por 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.

Luego, se preparó una suspensión concentrada con un contenido del 56% en peso de polvo de vidrio LZSA y un 44% de medio orgánico (TF 057/A Manchester) para aplicaciones serigráficas en baldosas cerámicas industriales cocidas. Después de las aplicaciones serigráficas, ($110\ \text{g}/\text{m}^2$), las muestras cerámicas se secaron a 110°C durante 2 h y luego se cocieron en un horno de rodillos en el intervalo de temperatura de $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ durante 5 min a la temperatura máxima, de modo que el ciclo completo duró desde 30 a 120 min, respectivamente. Las muestras cocidas seleccionadas se recubrieron con una película fina de Au para realizar las observaciones por microscopía electrónica de barrido (MEB) (Modelo Philips XL-30). Se prepararon muestras adicionales y se les sometieron a ensayos típicos aplicados para baldosas cerámicas, es decir, resistencia química, resistencia a la abrasión, y coeficiente de fricción, (método Tortus) de acuerdo con la ISO 10545. También se evaluó la rugosidad en las superficies esmaltadas, antes y después del desgaste por abrasión.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 presenta la curva de contracción lineal de un compacto de vidrio LZSA. Podemos comprobar, a partir de la figura 1, que la densificación, representada por la contracción lineal, se inicia a más o menos 600°C en estricto acuerdo con la temperatura de transición del vidrio (~600°C) determinada por ATD, alcanzando el máximo a 850°C cuando la velocidad de contracción tiende a cero. Este comportamiento está relacionado, inicialmente, con la cristalización, principalmente con las fases cristalinas de zircón, litio, silicatos y β -espodumena de acuerdo con el análisis por DRX de nuestros anteriores trabajos de investigación [11-13]. A mayores temperaturas (>1000°C) las fases cristalinas se funden completamente tal y como se ve en la figura 1, ya que la contracción aumenta. Este comportamiento también fue confirmado por medio de ATD.

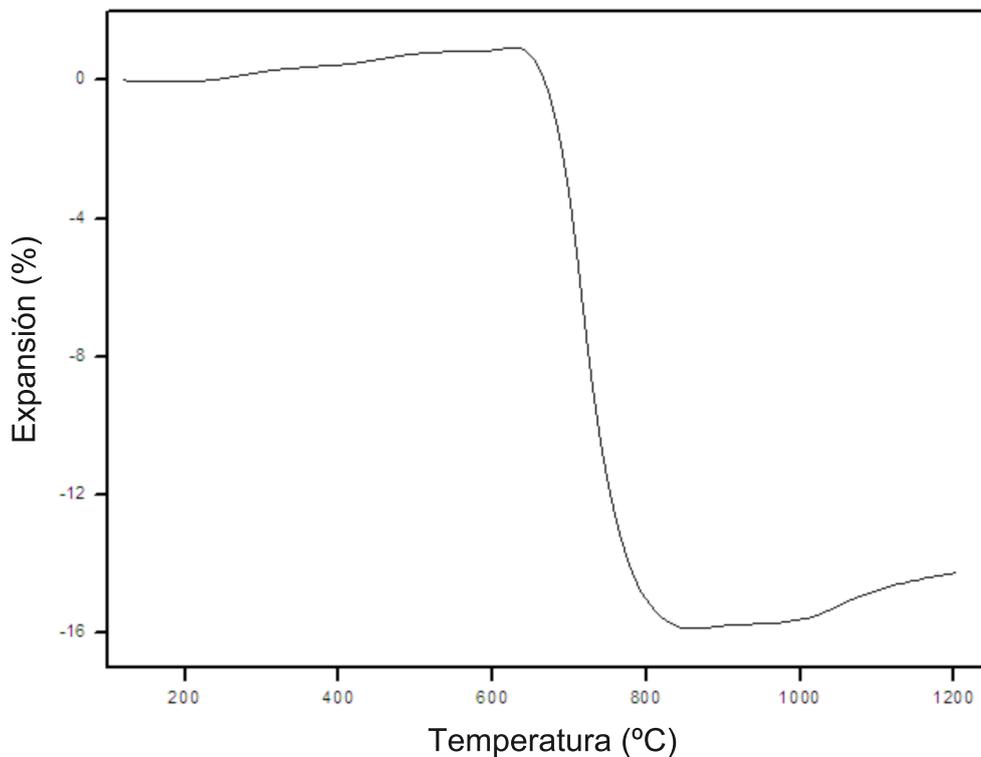


Figura 1. Contracción lineal del compacto de vidrio LZSA. Velocidad de calentamiento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

De acuerdo con la figura 1, se cocieron muestras seleccionadas para análisis ATD y microestructural a una temperatura de 800°C durante 5 min ya que ésta fue la mejor condición en términos de porosidad y estabilidad dimensional.

De hecho, la figura 2 muestra micrográficas por MEB relacionadas con una muestra cocida a una temperatura de 800°C durante 5 min en las que es posible observar una capa esmaltada de LZSA muy densa y delgada (con un grosor promedio de 30 μm) con respecto a la capa de engobe y al soporte cerámico. Es importante señalar que el grosor de los esmaltes industriales para baldosas corresponde con, aproximadamente, 75-500 μm para que se apliquen de 500 a 750 g/m^2 de suspensiones.

Los ensayos de manchas preliminares usando cromo y óxidos de hierro en superficies sometidas a abrasión, después de las 12000 revoluciones en el equipo de ensayo para la abrasión, no muestran puntos de manchas y esto indica que es posible obtener baldosas cerámicas de pavimento esmaltadas con una porosidad óptima para una aplicación específica. Los ensayos de resistencia química arrojan los mejores resultados (clase AA). El coeficiente de fricción medido fue de aproximadamente 0.64 en condiciones secas y 0.59 en condiciones húmedas, respectivamente.

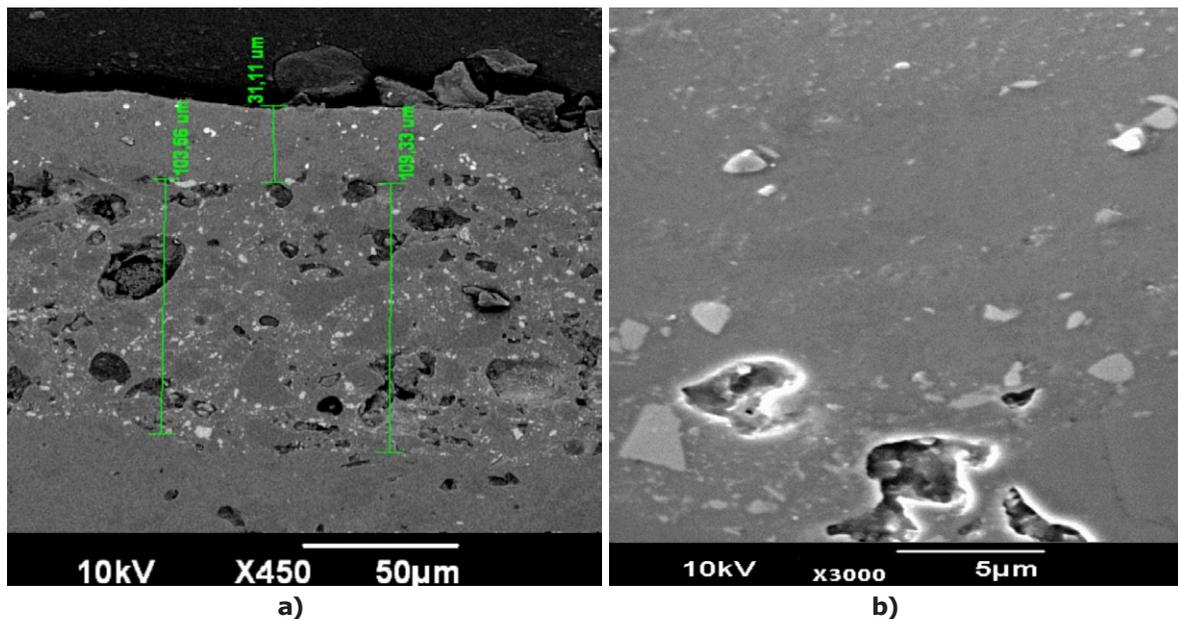


Figura 2. Micrográficas por MEB de las secciones transversales de las muestras cocidas a 800°C durante 5 min (a) con una amplificación baja (soporte cerámico, capa de engobe intermedia, recubrimiento superior de esmalte LZSA) y (b) con una amplificación superior donde se aprecia la capa de esmalte LZSA sobre el engobe.

Los resultados de la resistencia química al desgaste por abrasión están directamente relacionados con las fases cristalinas sobre todo el zircón ya que tiene una dureza relativa y estabilidad química altas, (7.5 en la escala Mohs). Por otro lado, la alta resistencia a las manchas está relacionada con la baja porosidad observada en las superficies esmaltadas LZSA, y también con la rugosidad relativamente baja medida. De hecho, las superficies antes y después del desgaste por abrasión muestran valores de rugosidad (Ra) de 1.44 µm y 1.74 µm, respectivamente.

4. CONCLUSIONES

Las piezas de pavimento cerámico esmaltadas de vitrocerámica LZSA han sido obtenidas mediante cocción doble rápida a una temperatura de 800°C durante 5 min. Tras el proceso de cocción se obtuvieron capas esmaltadas relativamente delgadas (30 µm) con un baja porosidad, aplicadas por medio de la técnica de serigrafía, y con un contenido principalmente de cristales de zircón y de silicoaluminatos.

Las baldosas cerámicas obtenidas no presentaron puntos de mancha, incluso después de las 12000 revoluciones en el equipo de ensayo de abrasión.

La resistencia química fue de clase AA, mientras que el coeficiente de fricción puede ser adecuado para aplicaciones de prevención del resbalamiento.

Sobre la base de los resultados preliminares obtenidos, es posible afirmar que las piezas de pavimento cerámico producidas son potenciales candidatos para toda una serie de aplicaciones, pero en particular, para aquellos casos en los que la limpieza es un requisito importante.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen 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, Westerville, Ohio, 2002.
- [3] Rabinovich, E.M. Review. Preparation of glass by sintering. *Journal of Materials Science*, 20, 4259-97, 1985.
- [4] Barbieri, L.; Corradi, A.; Leonelli, C.; Manfredini, T. Glass-Ceramics as Tiles Glazes. En: *Glass-Ceramic Materials, Fundamentals and Applications*. Editado por Mucchi, Modena (MO), Italia, 1997.
- [5] Oliveira, A.P.N., Leonelli, C. Properties of glasses belonging to the $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system. *Physics and Chemistry of Glasses*, v.39, n.4, p.213-221, 1998.
- [6] Oliveira, A.P.N., Manfredini, T., Pellacani, G.C., Leonelli, C. Sintering and crystallization of a glass powder in the $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system. *Journal of the American Ceramic Society*, v.81, n.3, p.777-780, 1998.
- [7] Oliveira, A.P.N., Manfredini, T., Leonelli, C., Pellacani, G.C. Physical properties of quenched glasses in the $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system. *Journal of the American Ceramic Society*, v.79, n.4, p.1092-1094, 1996.
- [8] Oliveira, A.P.N., Manfredini, T., Leonelli, C. The effect of the addition of ZrSiO_4 on the crystallization of 30 $\text{Li}_2\text{O}/70\text{SiO}_2$ powder glass. *Thermochimica Acta*, v.286, p.375-386, 1996.
- [9] Oliveira, A.P.N., Manfredini, T., Leonelli, C. Sintering, Crystallization and properties of a $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ glass-ceramic for ceramic tile applications. En: *V Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico - Qualicer 98, Castellón-España*, v.2. p.193-204, 1998.

- [10] Oliveira, A.P.N., Manfredini, T., Pellacani, G.C. Vetroceramico preparato mediante sinterizzazione e cristallizzazione di vetro appartenenti al sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ En: IV Congresso Nazionale AIMAT, Cagliari – Italia, 1998.
- [11] Montedo, O.R.K.; Bertan, F.M.; Piccoli, R.; Hotza, D.; Klein, A.N.; Oliveira, A.P.N. Low thermal expansion sintered LZSA glass-ceramics. American Ceramic Society Bulletin, v. 87, N. 7, p. 34-40, 2008.
- [12] Oliveira, A.P.N.; Montedo, O.R.K. Esmaltes Vitrocerâmicos: Características e Soluções Técnicas. Cerâmica Industrial, v. 12, p. 11-14, 2007.
- [13] Montedo, O.R.K.; Oliveira, A.P.N. Relação entre desgaste abrasivo superficial e brilho em porcelanato esmaltado. Cerâmica Industrial, v. 12, p. 14-21, 2007.