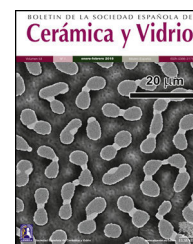




BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE

Cerámica y Vidrio

www.elsevier.es/bsecv


Incremento de resistencia mecánica en materiales de gres porcelánico a partir de tratamiento químico de intercambio iónico

Marcelo Dal Bó^{a,b,*}, André Zimmer^b, Sílvia Regina Grando^b, Paloma Kaspari^b y Dachamir Hotza^c

^a Departamento de Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina (IFSC), Campus Criciúma, Brasil

^b Departamento de Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS), Campus Feliz, Brasil

^c Departamento de Engenharia Mecânica, Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Brasil

INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Historia del artículo:

Recibido el 24 de marzo de 2016

Aceptado el 7 de junio de 2016

On-line el 25 de junio de 2016

Palabras clave:

Gres porcelánico

Resistencia mecánica

Templado químico

Intercambio iónico

R E S U M E N

Este trabajo aporta una novedosa metodología para incrementar la resistencia mecánica de materiales porcelánicos. Para lograr este objetivo, se utilizó un polvo constituido por feldespato sódico y arcillas. El polvo fue humectado hasta un 8% en peso con agua. Posteriormente fueron conformadas probetas de sección rectangular por prensado uniaxial a 21 MPa. Las probetas secas se sinterizaron en un horno de laboratorio a una temperatura máxima de 1.218 °C. A continuación las probetas fueron sometidas a un tratamiento químico de intercambio iónico con el objetivo de incrementar sus propiedades mecánicas, también conocido por templado químico. La temperatura y el tiempo del tratamiento químico fueron variados según un diseño factorial. Los resultados mostraron un incremento de ~74% en la resistencia a la rotura del material. Eso proporcionó una reducción del espesor del material de aproximadamente un 15%. Por consiguiente, este trabajo mostró que el proceso de templado químico puede ser usado para incrementar la fuerza de rotura de materiales porcelánicos, disminuyendo su espesor, ahorrando materias primas y energía en el proceso de producción.

© 2016 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Increase mechanical strength in porcelain stoneware tile by ion exchange

A B S T R A C T

This work provides a novel method for increasing the mechanical strength of porcelain materials. To achieve this was used a ceramic powder prepared from sodium feldspar and clay. This powder was wetted up to 8 wt.% with water and pieces of rectangular section are formed by uniaxial pressing at 21 MPa. The dried specimens were then sintered in a laboratory furnace (1,218 °C). These specimens were subjected to a chemical ion exchange

Keywords:

Porcelain stoneware tiles

Mechanical strength

Chemical tempering

Ion exchange

* Autor para correspondencia.

Correo electrónico: marcelodalbo@hotmail.com (M. Dal Bó).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.06.001>

0366-3175/© 2016 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

treatment in order to increase their mechanical properties, also known chemical tempering. Temperature and time were varied during chemical treatment according to a factorial design. The results showed an increase of ~74% in breaking force of porcelain material, providing a reduction of the material thickness greater than 15%. Therefore, the process of chemical tempering can be used to increase the breaking force and consequently decreasing the thickness, saving raw materials and energy in the production process.

© 2016 SECV. Published by Elsevier España, S.L.U. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Introducción

Los materiales de gres porcelánico presentan excelentes propiedades respecto a otras tipologías de baldosas cerámicas. Por esta razón la producción de este producto presentó un significativo aumento en los últimos años. Actualmente, China, Brasil e India son los grandes productores a nivel mundial con respecto a la cantidad producida. Por otro lado, novedosas soluciones, como la impresión por chorro de tinta, fueron aportadas por países de la comunidad europea, como España e Italia [1–3].

Las baldosas de gres porcelánico presentan características específicas como baja porosidad y, por consiguiente, baja capacidad de absorción de agua y también óptimas propiedades mecánicas. Los porcelánicos son fabricados generalmente a partir de arcillas, que aportan plasticidad; feldespatos, responsables de la formación de fase viscosa y, consecuentemente la sinterización y, también con materias primas inertes como el cuarzo [4].

Debido al incremento de producción de porcelánicos la comunidad científica viene presentando algunas contribuciones en esta área de conocimiento con diversos trabajos aportando la incorporación de residuos en la producción de baldosas cerámicas. La incorporación de vidrio calcosódico como sustituyente del feldespato fue estudiada por Bernardo et al. [5], donde se comprobó la posibilidad del uso de residuos de vidrio para la formación de fase viscosa en baldosas cerámicas. Por otro lado, Dondi et al. [6] estudiaron la utilización de vidrios de monitores de PC y TV en la fabricación de ladrillos y tejas.

A lo largo de los últimos 15 años, diversos trabajos aportaron novedosas soluciones a la superficie de las baldosas, proponiendo funcionalidades específicas para los revestimientos cerámicos. Fujishima [7], resumió diversas funcionalidades en su trabajo, como el efecto anticondensación, el efecto hidrofóbico y el efecto esterilizante. La actividad fotocatalítica es otra funcionalidad empleada en las baldosas cerámicas y fue estudiada por Tezza et al. [8] y también por Ruiz et al. [9].

Por otro lado, no se ha visto una gran dedicación a trabajos sobre la mejora de las propiedades mecánicas de los materiales de gres porcelánicos. El incremento de propiedades mecánicas es un punto clave durante la producción de baldosas, con lo cual se puede disminuir el espesor del material y, por consiguiente, ahorrar energía y materias-primas en el proceso productivo.

Existen algunas metodologías para incrementar las propiedades mecánicas de materiales cerámicos. El proceso de

templado puede ser utilizado para aumentar la resistencia mecánica a flexión del material. Este proceso tiene el objetivo de generar una tensión de compresión en la superficie del material. El templado puede ser obtenido vía tratamiento térmico (templado térmico) o por un tratamiento químico (templado químico) [10,11].

Tanto el templado térmico como el químico son procesos aplicados generalmente en vidrios. En materiales porcelánicos el templado térmico fue estudiado recientemente, donde los resultados mostraron un incremento de aproximadamente 12 MPa en su resistencia mecánica debido a las tensiones de compresión generadas en la superficie del material [12]. Eso fue equivalente a aproximadamente el 15% de incremento en la resistencia mecánica. Por otro lado, es conocido que el templado químico puede incrementar mucho más la resistencia mecánica a flexión. En vidrios se han conseguido incrementos del orden de 200 a 250% en la resistencia mecánica [13–15].

Teniendo en cuenta que el templado químico puede presentar óptimos resultados en el incremento de resistencia mecánica y que este proceso nunca ha sido estudiado en materiales porcelánicos, este trabajo tiene el objetivo de estudiar este novedoso proceso para baldosas de gres porcelánico, donde algunas variables fueron estudiadas, como la temperatura del proceso y el tiempo de tratamiento químico.

Materiales y metodología

Materiales y procesamiento

Un polvo de material porcelánico constituido por feldespato sódico, arcillas y materiales inertes fue utilizado para estudiar el incremento de resistencia mecánica a través del proceso de templado químico.

Fue desarrollado un planteamiento factorial 2^2 variando la temperatura de tratamiento químico (360; 420 y 480 °C) y el tiempo de tratamiento (1; 5,5 y 10 h).

El polvo porcelánico fue conformado por prensado uniaxial a 21 MPa, resultando probetas con dimensiones de 70 × 30 × 6 mm. Las probetas fueron secadas en estufa a 110 °C durante 24 h. La sinterización se realizó en horno de mufla a 1.200 °C durante 18 min en esta temperatura.

Para cada ensayo realizado variando la temperatura y el tiempo de tratamiento fueron preparadas 10 probetas.

Templado químico

Nitrato de potasio (KNO_3) >99% PA ACS Química Moderna fue utilizado durante el proceso de templado químico, este

compuesto aporta iones potasio para el intercambio catiónico con el material porcelánico. Las probetas sinterizadas fueron sumergidas en el baño de nitrato fundido, permaneciendo en este durante los tiempos previamente citados. Terminado el tiempo de tratamiento las probetas se lavaron en agua corriente y fueron secadas a 110 °C en estufa durante 1 h.

Caracterización mecánica y química

El ensayo de resistencia mecánica fue hecho en un flexímetro Contenco modelo BIV a una velocidad de 4,5 kgf/s. Los resultados fueron estudiados con la ayuda del software Statistica 7.0.

Para comprobar el intercambio catiónico entre el K^+ del KNO_3 y el Na^+ del feldespato presente en el material porcelánico se realizó una caracterización química en la sección transversal del material. Para eso fue utilizado un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL JSM 6390. Los análisis utilizaron el modo SE (electrones secundarios) y un potencial de 15 kV. Las probetas también fueron sometidas a un microanálisis utilizando un equipo de energía dispersiva de Rayos-X (EDS Thermo 6733-A) añadido al microscopio. Por último, la concentración de iones potasio y sodio fueron estudiadas con la ayuda del software ImageJ.

Posibilidad de reducción del espesor

En la última parte del trabajo fue estudiada la posibilidad de reducción en el espesor del material. El objetivo fue reducir el espesor durante la producción del gres porcelánico y realizar el templado químico posterior a sinterización de este material. Para ello, una reducción de aproximadamente un 15 y un 35% con respecto al espesor inicial fue implementada.

Los procesos de compactación, sinterización y templado químico se realizaron siguiendo metodología anterior. Solamente fue incorporado un tiempo de tratamiento de 15 min en esta parte del trabajo.

Para la comparación de los resultados fue utilizada la fuerza de rotura del material (F), ya que la tensión de rotura a flexión (σ_r) es una variable dependiente del espesor [16].

Resultados

Propiedades mecánicas

De acuerdo con la figura 1 el incremento de resistencia mecánica a la flexión obtenida con el proceso de templado químico

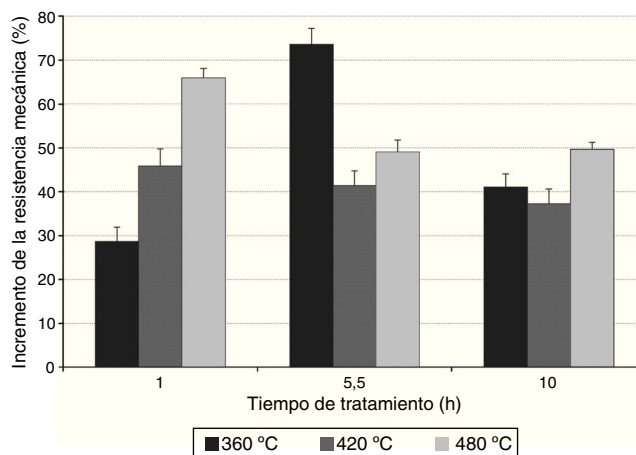


Figura 1 – Incremento en la resistencia mecánica a flexión del gres porcelánico.

del gres porcelánico llegó a un 74%. Este resultado fue obtenido utilizando una temperatura de 360 °C con un tiempo de tratamiento de 5,5 h. Resultados similares fueron también encontrados utilizando 480 °C durante 1 h de tratamiento. Se muestra también que para todos los ensayos realizados hubo un incremento en la resistencia mecánica.

Análisis microestructural

La figura 2 muestra los resultados de la micrografía de MEB y del análisis químico, por EDS, hecha en la sección transversal del producto cerámico. Se nota una baja porosidad en la microestructura del material, característica del gres porcelánico. Por otro lado, el análisis químico muestra una variación del perfil de concentración de los iones sodio y potasio en la sección transversal del producto cerámico. Con esto se comprueba la difusión y el intercambio iónico entre el KNO_3 fundido y el gres porcelánico.

Se puede ver en el análisis químico que el intercambio iónico ocurrió hasta cerca de 200 μm de la superficie del material. Eso está de acuerdo con los perfiles de tensión obtenidos en el proceso de templado químico ya aplicados en vidrios [11].

Reducción del espesor

La tabla 1 muestra los resultados de fuerza de rotura obtenidos con la reducción del espesor de las probetas de gres porcelánico. Las probetas estándar (Std) tienen un espesor de 5,2 mm,

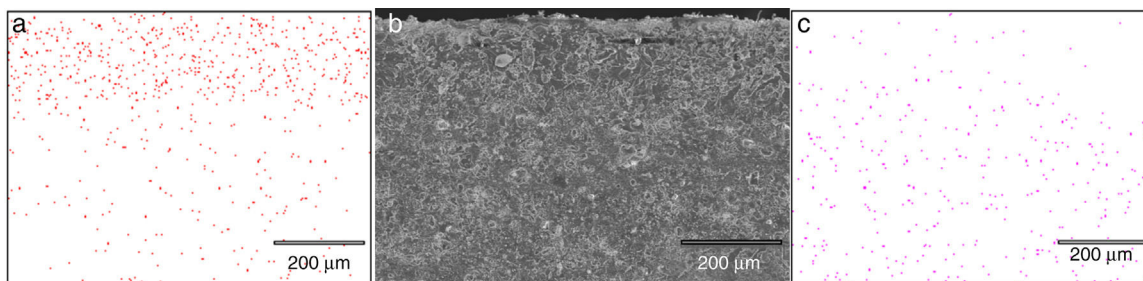


Figura 2 – Microestructura por MEB y análisis químico por EDS realizado por mapping. a) Concentración de iones potasio. b) Microestructura del gres porcelánico. c) Concentración de sodio en la sección transversal del gres porcelánico.

Tabla 1 – Resultados de fuerza de rotura con la reducción del espesor del gres porcelánico

Espesor (mm)	Reducción del espesor (%)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Fuerza de rotura (N)
5,2	Std		Sin templado	369,5
3,6	31,9		Sin templado	211,3
3,4	35,1	360 °C	1,0	250,9
3,4	35,1	360 °C	5,5	282,9
4,6	12,4		Sin templado	324,7
4,5	13,5	480 °C	0,25	427,4
4,4	17,0	360 °C	1,0	390,3
4,5	14,1	360 °C	5,5	427,5

las probetas con ~3,5 mm de espesor representan una reducción de ~35% de fuerza de rotura y las probetas con 4,5 mm de espesor representan una reducción de ~15%.

Los resultados mostraron que el gres porcelánico con el espesor estándar alcanzó ~370 N de fuerza de rotura. El templado químico incrementó la fuerza de rotura del material de 211,3 N para resultados mayores que 250 N utilizando probetas con 3,4 mm de espesor, mostrando que no fue posible mantener la fuerza de rotura con una reducción del espesor de un 35% en el espesor. Por otro lado, incluso con la reducción del espesor de ~15% fue posible obtener resultados de fuerza de rotura mayores que del material con el espesor estándar. Eso lleva a pensar que la reducción del espesor puede llegar a resultados mayores que un 15%.

Es notable que cuando hubo la reducción del espesor de 5,2 para 4,5 mm la fuerza de rotura tuvo un marcado descenso. Pero después del tratamiento químico de intercambio catiónico fue posible llegar a resultados superiores del estándar (~370 N) incluso con la reducción del espesor de la probeta (>390 N).

Otro resultado importante es que, con apenas 15 min de tratamiento químico, la resistencia mecánica fue incrementada al mismo nivel de los tratamientos hechos con 1 h; 5,5 h y 10 h. Eso lleva a considerar que es posible incrementar la resistencia mecánica de materiales de gres porcelánicos con tratamientos muy rápidos.

Conclusiones

- Se ha desarrollado una metodología novedosa para incrementar la resistencia mecánica en materiales de gres porcelánico.
- El proceso de templado químico mostró ser aplicable también en baldosas cerámicas.
- El intercambio catiónico promovido durante el proceso de templado químico llevó a un incremento de resistencia mecánica a flexión del orden de ~74%.
- El análisis microestructural por MEB y químico por EDS comprobó la difusión y el intercambio catiónico entre el sodio (presente en el gres porcelánico) y el nitrato de potasio fundido.
- El incremento de resistencia mecánica promovido por el templado químico posibilitó la reducción del espesor del material, donde los resultados mostraron que es posible llegar a una reducción mayor que un 15%.

- La reducción del espesor del material contribuye a ahorrar materias primas, disminuir la extracción de minerales y principalmente reduce la energía necesaria para la fabricación del gres porcelánico.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecen la financiación aportada en el proyecto MEC/SETEC/CNPq N° 94/2013 por el Ministerio de Educación y Cultura del Brasil.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Gardini, F. Matteucci, M. Blosi, A.L. Costa, M. Dondi, C. Galassi, et al., *Propiedades quimiofísicas de las tintas cerámicas nanométricas para la impresión por chorro de tinta*, en: IX World Congress on Ceramic Tile Quality, Castellón de La Plana, España, 2006, pp. 415–428.
- [2] V. Sanz, C. Ribes, Y. Bautista, C. Feliu, Y. Reig, J.V. Bono, *Technical evolution of ceramic tile digital decoration*, NIP & Digital Fabrication Conference. 2 (2011) 532–536.
- [3] A.M. Berto, *Ceramic tiles: Above and beyond traditional applications*, J Eur Ceram Soc. 27 (2–3) (2007) 1607–1613, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.146>
- [4] C. Zanelli, M. Raimondo, M. Dondi, G. Guarini, P.M.T. Cavalcante, *Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles*, en: VIII World Congress on Ceramic Tile Quality, Castellón de La Plana, España, 2004, pp. 247–259, pp. P.GI.
- [5] E. Bernardo, L. Esposito, E. Rambaldi, A. Tucci, 'Glass based stoneware' as a promising route for the recycling of waste glasses, Adv Appl Ceram. 108 (1) (2009) 2–8, <http://dx.doi.org/10.1179/174367608x364311>
- [6] M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, C. Zanelli, *Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles*, Waste Manage. 29 (6) (2009) 1945–1951, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2008.12.003>
- [7] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, BKC, 1999.
- [8] V.B. Tezza, M. Scarpato, L.F.S. Oliveira, A.M. Bernardin, *Effect of firing temperature on the photocatalytic activity of anatase ceramic glazes*, Powder Technol. 276 (2015) 60–65, <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2015.01.076>
- [9] O. Ruiz, F. Sanmiguel, C. Gargori, F. Galindo, G. Monrós, *Study of the photocatalytic degradability of ceramic glazes*, en: X World Congress on Ceramic Tile Quality, Castellón de La Plana, España, 2008, pp. P.BC 15 - P.BC 31.
- [10] J.M. Fernandes Navarro, *El Vidrio*, 3th. ed., CSIC, Madrid, España, 2003.

- [11] S. Karlsson, Modification of float glass surfaces by ion exchange, Linnaeus University, Sweden, 2012.
- [12] M. Dal Bó, Estudo de tensões residuais e defeitos microestruturais gerados no resfriamento de compósito de matriz vítrea com partículas cristalinas de quartzo, alumina e zirconita, Departamento de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, Brasil, 2012, pp. 199.
- [13] M.E. Nordberg, E.L. Mochel, H.M. Garfinkel, J.S. Olcott, Strengthening by ion exchange, *J Am Ceram Soc.* 47 (5) (1964) 215–219, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb14399.x>
- [14] S. Karlsson, B. Jonson, C. Stålhandske, The technology of chemical glass strengthening - a review, *Glass Technol-Part A.* 51 (2) (2010) 41–54.
- [15] R. Gy, Ion exchange for glass strengthening, *Mater Sci Eng B-Adv.* 149 (2) (2008) 159–165, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2007.11.029>
- [16] W.D. Callister, *Structures and Properties of Ceramics*, en: *Materials Science and Engineering: An Introduction*, John Wiley & Sons, New York, NY, 2007, pp. 447–448.