

Opacificación y endurecimiento de vidriados cerámicos mediante scheelita

J.B. Vicent*, J. Calbo*, A. García*, J.A. Badenes* y G. Monrós*

Resumen En esta comunicación se presentan los resultados obtenidos en la utilización de scheelita obtenida por diferentes procedimientos (ruta cerámica y precipitación química) en la opacificación y endurecimiento de vidriados cerámicos comparándose los resultados con los obtenidos por coprecipitación *in situ* de Scheelita por adición de WO_3 al molino. Los estudios de dureza al rayado, microdureza Vickers así como de índice de blancura y brillo de los materiales obtenidos se asocian al tipo de microestructura obtenido en material compuesto vidrio-cerámica.

Palabras clave Scheelita. Material compuesto. Desvitrificación.

Opacification and strength of ceramic glazes by scheelite

Abstract The effect of addition of scheelite, obtained by both ceramic and coprecipitation route, on the opacity and strength of ceramic glazes are discussed and compared with the scheelite obtained by *in situ* devitrification from addition of WO_3 . Mohs hardness, Vickers microhardness, gloss and whiteness measurements of resulting glazes are associated with the obtained microstructure of glass-ceramic composite.

Keywords Scheelite. Glass-ceramic composite. Devitrification.

1. INTRODUCCION

El procedimiento clásico de opacificación y endurecimiento de vidriados cerámicos se basa en la introducción en la matriz vítrea de un particulado cristalino reforzante de alto índice de refracción^[1]. Si el material compuesto vidrio-partícula cristalina así obtenido presenta un recorrido libre medio entre las partículas corto (0,5-1 μm), los fenómenos interfaciales son de singular importancia con el fin de evitar la disgregación de particulado por la carga abrasiva y es muy importante disminuir la tensión interfacial partícula-matriz, esto supone en general, trabajar con matrices de baja tensión superficial^[2]. En este sentido el WO_3 es un agente de lustres utilizado desde siempre en la tecnología cerámica con el fin de producir estos efectos por desvitrificación de diferentes tungstatos. Asimismo es un potente agente tensoactivo en los medios vítreos fundidos, de modo que, es de prever permita reducir la tensión interfacial matriz vítrea-partícula cristalina en el material compuesto^[4,5], de bajo tamaño de partícula cerámica desvitrificada a desarrollar.

La Scheelita ($CaWO_4$), cuya dureza Mohs es 5 y su índice de refracción 1,9, se puede obtener por desvitrificación de materiales para pavimento cerámico ricos en calcio y por adición de WO_3 al vidriado. Asimismo, se puede obtener previamente añadiéndose, directamente, como $CaWO_4$.

En el presente trabajo se obtiene scheelita por reacción entre WO_3 y $CaCO_3$ (scheelita CE) así como por precipitación por adición de una disolución de $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ a la disolución amoniacal de WO_3 (Scheelita CO). Se analiza el tipo de material compuesto vidrio-scheelita obtenido por adición a diferentes vidriados cerámicos cálcicos de WO_3 que desvitrifica scheelita así como la propia scheelita sintetizada por reacción entre WO_3 y $CaCO_3$ (muestra CE), así como por precipitación, por adición de una disolución de $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ a la disolución amoniacal de WO_3 (muestra CO); los polvos se calcinaron a 1.100 °C/2h con el fin de desarrollar la fase cristalina totalmente. Los polvos presentan partículas de 2 μm en CO/1.100 °C, mientras que la muestra cerámica presenta partículas nanométricas en torno a 500-800 nm que forman agregados de 5-7 μm .

(*) Dpto. Química Inorgánica Universitat Jaume I Campus Biu Sec. 12017 Castellón (España).

2. PARTE EXPERIMENTAL

En la tabla I se presentan las fórmulas Seger de los tres vidriados utilizados: A) vidriado transparente plúmbico de bicocción, B) vidriado transparente de monococción para revestimiento cerámico rico en Ca-Zn, y C) vidriado mate por monococción para pavimento cerámico con Ca-Zn-Zr.

Las muestras se han caracterizado haciendo uso de las siguientes técnicas: Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, Brillo, con un Reflectómetro Minolta Multi-Gloss 268, y el Índice de Blancura (WI), para caracterizar la blancura producida por la desvitrificación y Microdureza Vickers.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla II se resumen los resultados obtenidos con las adiciones a los diferentes vidriados comparados con la adición de 1% de silicato de circonio de 3-5 μm de tamaño medio.

En la figura 1 se presenta la clusterización de scheelita desvitrificada observada en la muestra del vidriado A con adición del 6% de WO_3 observada por microscopía electrónica; en la figura 2 se presenta la micrografía de la muestra A con 3% de scheelita CE; y la figura 3 presenta la adición al 3% de scheelita CO al mismo vidriado A.

Los resultados indican:

- con la adición de la scheelita el vidriado A opacifica moderadamente (WI y Brillo disminuyen y aumentan respectivamente, al nivel de la adición de 1% de circonio) y aumenta la microdureza Vickers de forma significativo. Sin embargo al comparar el efecto con la adición

Tabla I. Composición Seger de los vidriados

Table I. Seger composition of glazes

Base	Composición Seger				
A	Na ₂ O	0,576			
	K ₂ O	0,094	Al ₂ O ₃	0,633	SiO ₂ 6,916
	CaO	0,193			
	PbO	0,137			
B	K ₂ O	0,106			
	CaO	0,565	Al ₂ O ₃	0,323	SiO ₂ 1,972
	ZnO	0,329			
	Na ₂ O	0,01			
C	K ₂ O	0,05			SiO ₂ 0,88
	MgO	0,05	Al ₂ O ₃	0,15	ZrO ₂ 0,07
	CaO	0,67			
	ZnO	0,22			

Tabla II. Resultados de las adiciones a los vidriados

Table II. Results of the additions to glazes

Muestra	WI	Brillo	Mohs	DRX	HV (GPa)
VIDRIADO A					
1% ZrSiO ₄	38,9	76,3			
Base	42,0	77,2	5	vítreo	5,3
1% WO ₃	35,0	78,0	5	S(m) Q(md)	5,3
3% WO ₃	24,1	122,0	5	S(mf) Q(md)	5,2
6% WO ₃	19,6	157,0	5	S(mf) Q(md)	5,2
1% CE	41,0	77,6	5-6		7,3
1% CO	42,1	77,3	6		7,1
3% CE	33,9	75,9	5		7,1
3% CO	35,7	76,1	6		6,5
VIDRIADO B					
1% ZrSiO ₄	17,3	76,9			
Base	17,7	82,4	6	vítreo	5,9
1% WO ₃	17,7	83,9	6	vítreo	5,7
3% WO ₃	14,9	103,1	6	S(mf)	5,8
6% WO ₃	11,9	125,0	6	S(mf)	5,9
1% CE	17,2	73,6	6		5,6
1% CO	17,4	80,2	6-7		5,3
3% CE	17,1	78,9	6		5,6
3% CO	17,6	83,7	6-7		5,8
VIDRIADO C					
1% ZrSiO ₄	11,0	69,9	6		
Base	12,5	95,8	6	Zr(m)	5,9
3% WO ₃	10,7	100,0	6	S(mf) Zr(m)	5,9
6% WO ₃	12,2	107,0	6	S(mf) Zr(m)	6,0
1% CE	11,6	55,2	6		5,8
1% CO	11,6	59,6	5-6		5,6
3% CE	11,8	62,6	6		5,3
3% CO	12,2	68,7	6		5,6

Fases cristalinas: Zr(ZrSiO₄), S(CaWO₄); Intensidad picos: md (muy débil), d(débil), m(medio), mf(muy fuerte)

de WO_3 , la opacificación y aumento de brillo es mucho más significativo en el proceso de desvitrificación que está desarrollado ya con sólo 1% de adición.

- en el vidriado B la scheelita no muestra efecto sobre la opacidad o blancura de vidrio, la microdureza Vickers disminuye ligeramente y también el brillo. La adición de WO_3 si que desarrolla un efecto opacificante significativo.
- en el vidriado opaco C el comportamiento indica que si bien el WO_3 muestra un cierto efecto de blanqueamiento y aumento de brillo en el material, la adición de scheelita no parece ejercer un efecto blanqueador significativo y en cambio presenta una tendencia a disminuir el brillo y también los valores de HV.

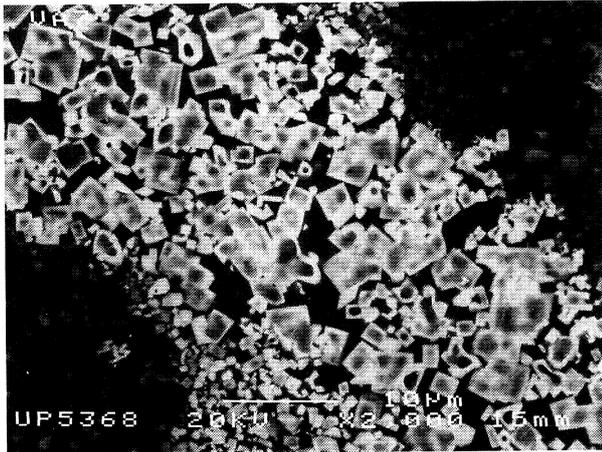


Figura 1. Vidriado A con adición de 6% de WO_3 .

Figure 1. Glaze A with addition of 6% of WO_3 .

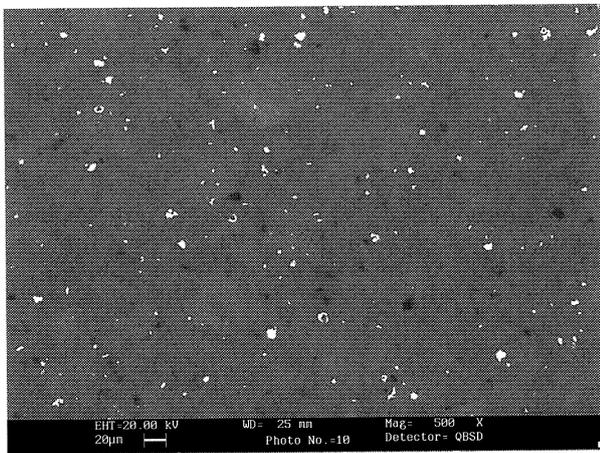


Figura 2. Vidriado A con adición de 3% de scheelita CE.

Figure 2. Glaze A with 3% of scheelite CE.

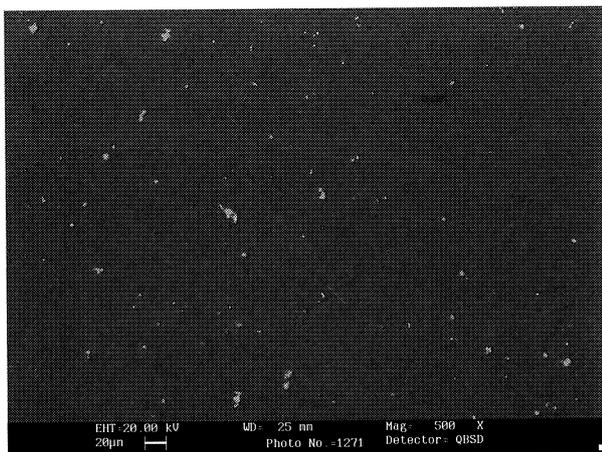


Figura 3. Vidriado A con adición al 3% de scheelita CO.

Figure 3. Glaze A with addition of 3% scheelite CO.

En las figuras 1-3 se observan las microestructuras características de la scheelita desvitrificada a partir de WO_3 (Fig. 1) y la obtenida por adición de

las scheelitas (Fig. 2): mientras que en el primer caso se desarrollan clusterizaciones de scheelita con espacios libres en el cluster del orden de la micra, en el segundo caso las scheelitas se han dispersado homogéneamente en vidriado, como resultado de esta situación los clusters desvitrificados incrementan notablemente la blancura y brillo del material pero sin capacidad reforzante, en cambio las dispersiones de scheelita tienen menos efecto blanqueante y de brillo pero desarrollan un cierto efecto refuerzo. En los casos de los vidriados semibrillantes (B) y mates (C) la dispersión no ejerce un efecto refuerzo e incluso parece dificultar el efecto reforzante de las partículas de circonio en C. Los datos indican, además, que la scheelita cerámica presenta siempre un efecto blanqueante y reforzante ligeramente superior, aunque un efecto sobre el brillo inferior, a la muestra preparada por precipitación química.

4. CONCLUSIONES

La adición de scheelita, previamente sintetizada, desarrolla dispersiones homogéneas de la misma en los vidriados, que tienen un efecto reforzante en los plúmbicos de bicocción, no afectan de modo significativo al vidriado transparente de monococción rico en Zn-Ca y parecen debilitar al vidriado mate basado en silicato de circonio. Asimismo el efecto sobre la blancura y brillo de los vidriados, si bien sigue la misma tendencia que el efecto obtenido por desvitrificación *in situ* de scheelita por adición de WO_3 a los vidriados, es mucho menos significativo. La scheelita de tamaño de partícula relativamente grande (CO) tiene un efecto sobre el brillo ligeramente más significativo que la scheelita de bajo tamaño de partícula aglomerada (CE).

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del trabajo a través del Proyecto CICYT MAT98-0392.

REFERENCIAS

- [1] E. BREVAL, G.C. DODDS y N.H. MCMILLAN, *Mat. Res. Bull.* 20 (1985) 413-429.
- [2] A.P.N. DE OLIVEIRA, C. DONEDA y O.E. ALARCÓN, *Estudo do desgaste abrasivo de superficies ceramicas esmaltadas utilizando un rugosímetro*, Anais do X CBECIMAT, S. Paulo, Brasil, 1992.
- [3] P.W. MCMILLAN, *Glass-Ceramics*, Academic Press, 2a. ed., New York, 1979.
- [4] KENONG XIA y TERENCE G. LANGDON, *J. Mat. Sci.* 29 (1994) 5219-5231.