

Cinética de sinterización y transporte de masa en engobes cerámicos

MARCELO DAL BÓ^{1,2*}, ANSELMO O. BOSCHI³, DACHAMIR HOTZA^{1,4}

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 88040-900 Florianópolis, SC, Brasil

²Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) Câmpus Feliz, 95770-000 Feliz, RS, Brasil

³Laboratório de Revestimentos Cerâmicos (LaRC), Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 13565-905 São Carlos, SP, Brasil

⁴Departamento de Engenharia Química (EQA), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 88040-900 Florianópolis, SC, Brasil

* Contacto: Tel.: +55 48 3465 4882; fax: +55 48 3721 7615

E-mail: marcelodalbo@hotmail.com (Dal Bó, M.)

En este trabajo se estudiarán la cinética de sinterización y los mecanismos de transferencia de masa en engobes cerámicos. Para eso, fueron preparados cuerpos de prueba de una formulación de engobe, conformados por colaje y luego sometidos a un tratamiento térmico realizado en dos etapas: (i) con velocidad de calentamiento constante a 7,5 °C/min y (ii) con un tratamiento isotérmico, durante 120 min. Mediante las curvas dilatométricas obtenidas de la sinterización del engobe, durante el tratamiento isotérmico de 120 min, se determinó el mecanismo de sinterización dominante y la velocidad de las reacciones, en un rango de temperatura entre 775 y 975 °C. Los resultados mostraron que, en el rango de 775 a 800 °C, la velocidad de sinterización con la temperatura puede ser representada por la ecuación $\ln[d(\Delta L/L_0)/dt] = -5,64 + 1,77 \cdot 10^{-3}T$, mientras que a temperaturas más altas, entre 850 y 975 °C, esta velocidad pudo ser expresada por la ecuación $\ln[d(\Delta L/L_0)/dt] = -30,73 + 3 \cdot 10^{-2}T$. Los mecanismos de transferencia de masa obtenidos fueron de reordenamiento de granos, reacción solución-precipitación y reacción en borde de grano.

Palabras clave: Sinterización, transporte de masa, engobe, cerámica de revestimiento, cinética de sinterización.

Sintering kinetics and mass transport in ceramic engobes

This work is concerned to study the sintering rate and mass transport mechanism in ceramic engobes. Specimens of engobes were prepared from a determined formulation by slip casting. Sintering was carried in two steps: (i) at constant heating rate of 7.5 °C/min and (ii) with an isothermal treatment, during 120 min. According to the dilatometric curves obtained with the engobe sintering during isothermal treatment, the dominant sintering mechanism and the rate of reactions, between the 775 and 975 °C, were determined. The results showed that between 775 and 800 °C, the sintering rate can be described by $\ln[d(\Delta L/L_0)/dt] = -5.64 + 1.77 \cdot 10^{-3}T$. At higher temperatures, from 850 to 975 °C, this rate can be expressed by $\ln[d(\Delta L/L_0)/dt] = -30.73 + 3 \cdot 10^{-2}T$. The dominant transport mass mechanisms were the grain rearrangement, solution-precipitation and grain boundaries reaction.

Keywords: Sintering, mass transports, engobe, ceramic tiles, sintering rate.

1. INTRODUCCIÓN

El engobe cerámico es una capa intermedia aplicada entre el soporte y el vidriado (esmalte), como muestra la Figura 1. A pesar de estar presente en prácticamente todos los productos cerámicos esmaltados, no hay estudios muy específicos sobre su comportamiento durante la sinterización.

El engobe cerámico tiene varias funciones importantes, como (1):

- Poder opacificante, con el objetivo de ocultar la coloración del soporte cerámico;
- Disminución de las diferencias físico-químicas del soporte y vidriado;

- Impermeabilización, impidiendo las diferencias de coloración en el soporte debido a la absorción de humedad (mancha de agua).

El estudio de los mecanismos de transferencia de masa y la temperatura en que ellos ocurren son importantes para el conocimiento del comportamiento del engobe durante la sinterización. De acuerdo con la curva de sinterización empleada para cocer los productos cerámicos, es posible ajustar la composición del engobe, mediante los mecanismos de transferencia de masa, con el objetivo de optimizar las características del engobe. Las propiedades finales de los

materiales cerámicos presentan fuerte relación con el grado de su sinterización, en trabajo anterior Amorós et al. estudiaron la influencia de la sinterización sobre la porosidad de esmaltes cerámicos (2). El grado de sinterización también puede afectar la curvatura de revestimientos cerámicos (3) y, con relación a los engobes, pueden afectar la mancha de agua (4,5).

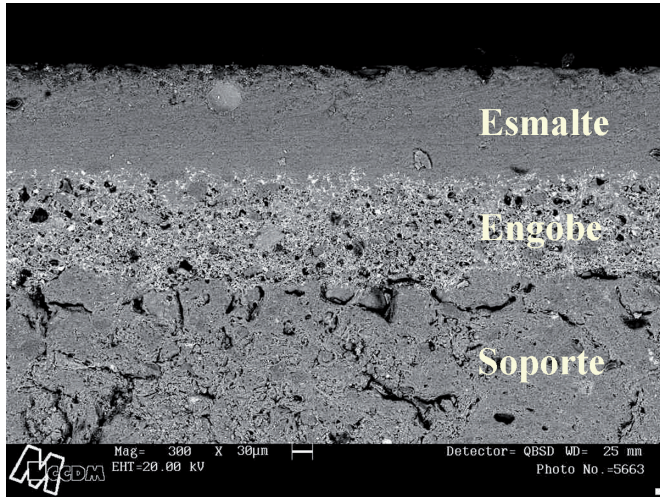


Figura 1: Ilustración obtenida por microscopia electrónica de barrido (MEB), de un revestimiento cerámico (1).

Por lo tanto, la resistencia mecánica, porosidad, microestructura y curvatura son características finales de baldosas cerámicas que están relacionadas con el proceso de sinterización utilizado. Actualmente, existen diversas metodologías para estudiar la cinética de sinterización. Una de ellas es mediante el estudio de la evolución de la densificación con el aumento de la temperatura (2,6), lo cual se puede realizar con un dilatómetro de contacto, o con el dilatómetro óptico (7).

De acuerdo con las teorías de sinterización en fase líquida, el proceso puede ser dividido en tres etapas distintas: reacomodamiento de partículas, reacción solución-precipitación y reacción en la frontera de grano (8). Asumiendo un efectivo recubrimiento del sólido por la fase líquida una densificación ocurre como resultado de la fuerza ejercida por el líquido sobre las partículas sólidas. Las partículas se retraen como un sólido disuelto en el líquido produciendo un reacomodamiento de partículas, ese proceso resulta en un cuerpo cerámico más denso, liberando líquido para llenar los poros entre las partículas sólidas. En la segunda etapa, de solución-precipitación, los efectos de la densificación son dependientes de la solubilidad del sólido en el líquido y su difusividad. El sólido se disuelve en la interface sólido-líquido, existiendo un transporte del sólido por el líquido hasta la precipitación del sólido en otro punto del material con un potencial químico menor. La densificación durante las reacciones de solución-precipitación es también acompañada por modificaciones en la forma de los granos. La etapa final de la sinterización por fase líquida es controlada por la densificación del esqueleto formado por las partículas sólidas. Ese proceso es lento pues hay grandes distancias en la estructura sólida para ocurrir la difusión (8).

Mecanismos de sinterización de materiales porcelánicos fueron estudiados por Dondi et al. (6). Entre otros, Amorós et al. estudiaron los mecanismos y la cinética de sinterización en

esmaltes cerámicos (2), mientras que no se encontró trabajos estudiando los mecanismos de sinterización en engobes cerámicos.

En este trabajo, se han obtenido resultados relativos a la cinética de sinterización y al mecanismo de transporte de masa durante la cocción de engobes cerámicos. Esos datos pueden ser usados para optimizar la formulación de los engobes o la curva de sinterización empleada para optimizar la densificación del engobe y consecuentemente las propiedades tecnológicas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se pesó la formulación del engobe, con composición descrita en la Tabla 1, en una balanza de resolución de $\pm 0,01$ g para el estudio de la cinética de sinterización. Con el objetivo de disminuir el tamaño de partícula de las materias primas, se realizó la conminución de la composición en un molino planetario de laboratorio (con recubrimiento y bolas de alúmina) durante 15 min con 35 % de agua. El tamaño de partícula fue controlado con tamiz malla #325 Tyler, quedando un residuo entre $1,25 \pm 0,25$ %. Con la suspensión obtenida fueron elaborados, por colaje, cuerpos de prueba rectangulares de aproximadamente $50,0 \times 8,0 \times 6,0$ mm.

La variación del tamaño de la probeta con la temperatura fue determinada con un dilatómetro de contacto vertical (RB-3000, BP Engenharia). Los ensayos fueron realizados en dos etapas: (i) con velocidad de calentamiento constante a $7,5$ °C/min hasta la temperatura máxima y (ii) un tratamiento isotérmico, manteniendo la temperatura constante ($\pm 2,0$ °C) durante 120 min.

Las materias-primas utilizadas en el trabajo fueron suministradas por Endeka Ceramics Ltda. (Brasil). La frita cerámica utilizada es una blanca de circonio, generalmente utilizada para formulaciones de engobes. Las otras materias-primas presentan elevado grado de pureza.

TABLA 1: COMPOSICIÓN DEL ENGOBE.

Materias primas	Porcentaje en masa (%)
Frita A	18,5
Arcilla	15,5
Cuarzo	25,0
Feldespato sódico	32,0
Talco	3,0
Circón	6,0

3. RESULTADOS

3.1. Cinética de sinterización

Las curvas de sinterización se exponen en la Figura 2, correspondientes al tratamiento isotérmico durante 120 min a distintas temperaturas. El tamaño inicial de los cuerpos de prueba es el tamaño a partir del inicio del tratamiento isotérmico, o sea, cuando $t = 0$; $L = L_0$.

Para establecer una relación entre la velocidad de sinterización con el tiempo del tratamiento isotérmico se usó una ecuación exponencial. Con eso, usando las curvas del tratamiento isotérmico, la velocidad de sinterización

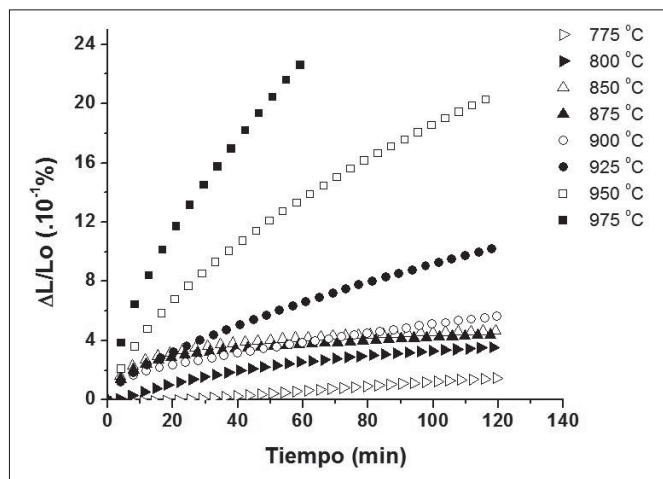


Figura 2: Curvas de dilatación isotérmica del engobe cerámico.

(densificación) puede ser descrita como la variación del tamaño de la probeta con el tiempo $[d(\Delta L/L_0)/dt]$. Por tanto, la relación de la velocidad de sinterización con la temperatura (T) sigue la forma de la siguiente ecuación:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right) = e^{(a+b.T)} \tag{1}$$

dónde:

- $\Delta L = L_t - L_0$; Variación del tamaño de la muestra cerámica (mm);
- L_0 ; Tamaño de la muestra en $t = 0$ min (mm);
- t: Tiempo del tratamiento isotérmico (min);
- T: Temperatura (°C).

Con eso, se puede estimar la variación de la sinterización ajustando la ecuación a una forma lineal, como muestra la ec. 2.

$$\ln \left(\frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right) \right) = a + b.T \tag{2}$$

Así, se puede expresar de forma lineal la velocidad de sinterización con la temperatura. Las variaciones de $d(\Delta L/L_0)/dt$

$L_0)/dt$ fueron sacadas entre un rango de tiempo entre 80 y 120 min, cuando esta variación fue constante para cada temperatura. Los valores encontrados para la variación de sinterización se presentan en la Tabla 2.

TABLA 2: VARIACIÓN DE LA SINTERIZACIÓN CON EL TIEMPO PARA DIFERENTES TRATAMIENTOS ISOTÉRMICOS.

Temperatura (°C)	$\frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)$	$\ln \left(\frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right) \right)$
775	$1,39 \cdot 10^{-2}$	-4,27
800	$1,46 \cdot 10^{-2}$	-4,23
850	$6,53 \cdot 10^{-3}$	-5,03
875	$1,03 \cdot 10^{-2}$	-4,58
900	$2,91 \cdot 10^{-2}$	-3,54

En la Figura 3, se presentan por medio de ajuste de expresiones, las ecuaciones 1 y 2. A partir de la pendiente de la recta (Figura 3b), se puede expresar la variación de la sinterización con el aumento de la temperatura de forma lineal.

Los resultados mostraron que para temperaturas por debajo de 850 °C la velocidad de sinterización fue muy baja. Eso es explicable porque aún no ocurrió la formación de la fase líquida en el engobe. A temperaturas superiores, se desarrolló la formación de fase líquida; ayudando así a aumentar la velocidad de sinterización del cerámico de forma exponencial con la temperatura. Con eso, después de la formación de la fase líquida, la velocidad de sinterización puede ser expresada como función de la temperatura, según la ec. 3:

$$\ln(V) = -30,73 + 3 \cdot 10^{-2} \cdot T \tag{3}$$

Donde V es la velocidad de sinterización $[d(\Delta L/L_0)/dt]$.

Según la ec. 3, para temperaturas de sinterización por encima de 850 °C, la velocidad de sinterización (V) del engobe sigue una forma exponencial de acuerdo con la temperatura del tratamiento térmico (T).

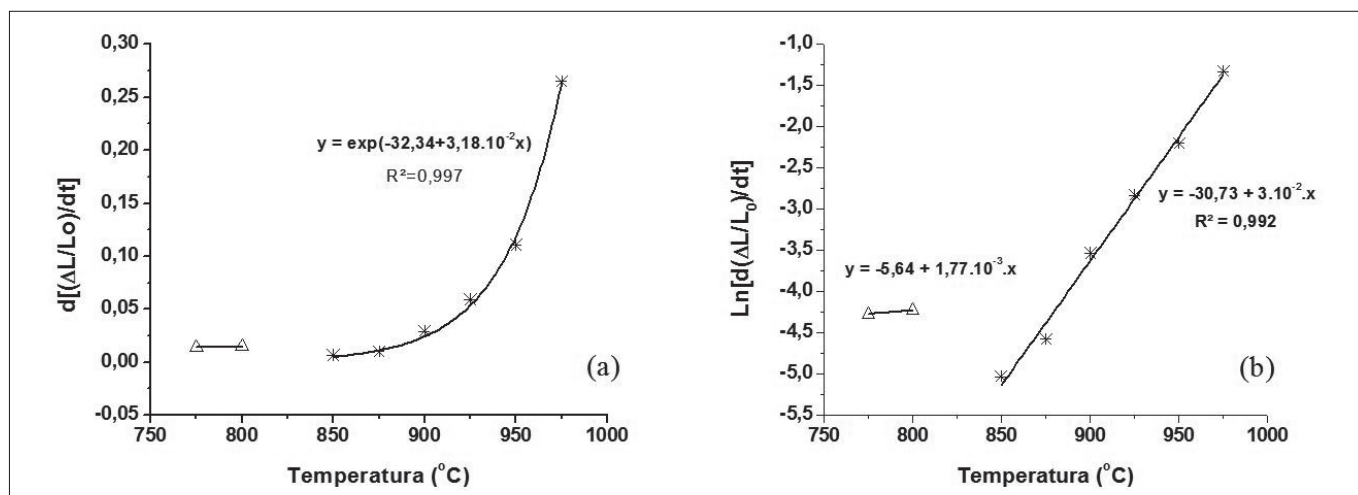


Figura 3: Velocidades de sinterización del engobe cerámico: exponencial (a), lineal (b).

3.2. Mecanismos de transferencia de masa en la sinterización

Los modelos cinéticos de sinterización más utilizados pretenden relacionar variables macroscópicas fácilmente medibles, como la temperatura, el tiempo y la densificación, con parámetros cinéticos del proceso. La expresión de esos modelos, para la sinterización asistida por fase líquida, con algunas variaciones, puede escribirse de la siguiente forma (8-11):

$$\frac{\Delta L}{L_0} \cong K' \cdot t^n \quad (4)$$

dónde: K' es la constante de velocidad específica, que depende de diferentes parámetros, como la temperatura, el espesor de la capa líquida, el tamaño del grano y el coeficiente de difusión en la fase líquida; t es el tiempo de sinterización; ΔL es la variación del tamaño de la muestra, cuyo valor inicial es L_0 . El parámetro n es el orden de la ecuación, simbolizando la velocidad de los mecanismos que controlan las fases de la sinterización y los procesos de disolución-difusión-precipitación.

La constante de velocidad específica (K') sigue la ley de Arrhenius (12,13), donde el factor pre-exponencial es determinado por las propiedades del material. El orden de la ecuación n , está relacionado con el mecanismo de transporte de masa que controla el proceso de sinterización (9,14), como se muestra en la Tabla 3. Una de las correlaciones obtenidas de manera exitosa, entre el orden de la ecuación y el mecanismo dominante, ha sido reportada por Wang (10).

Representando la ecuación (4) de forma lineal y representando $\ln(\Delta L/L_0)$ vs $\ln(t)$, se puede obtener el valor de n , que tiene relación con el mecanismo de sinterización del engobe cerámico. La Figura 4 muestra los ajustes para cada temperatura de sinterización del engobe cerámico.

TABLA 3: RELACIÓN ENTRE EL ORDEN DE LA ECUACIÓN Y EL MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE MASA CONTROLADOR DEL PROCESO DE SINTERIZACIÓN, PARA PARTÍCULAS ESFÉRICAS.

Fase de la sinterización	Mecanismo de transferencia de masa controlador	Orden de la ecuación, n
1	Reacomodamiento de partículas	> 1
2	Reacción solución – precipitación	0,33
3	Reacción en el contorno del grano / frontera	0,50

Los resultados mostraron que la sinterización asistida por fase líquida comenzó a evidenciarse entre las temperaturas de 800 y 825 °C. A temperaturas mayores, se formó fase líquida a un tiempo de tratamiento isotérmico de aproximadamente 8 min.

En la Tabla 4 se indican los valores de los coeficientes n para cada temperatura, sus respectivos tiempos y el mecanismo de transferencia de masa predominante en el proceso de sinterización del engobe.

4. CONCLUSIONES

Este trabajo tuvo como objetivo estudiar la cinética de sinterización y los mecanismos de transferencia de masa durante la cocción del engobe cerámico. Características como la microestructura final y las propiedades mecánicas, son dependientes del desarrollo de la sinterización durante el tratamiento térmico.

De acuerdo con los resultados, se determinó el intervalo donde empieza a desarrollarse la fase líquida en la muestra de engobe, auxiliando de esta forma la sinterización del material cerámico. Después de la formación de la fase líquida, la velocidad de sinterización se puede expresar con la temperatura de forma exponencial.

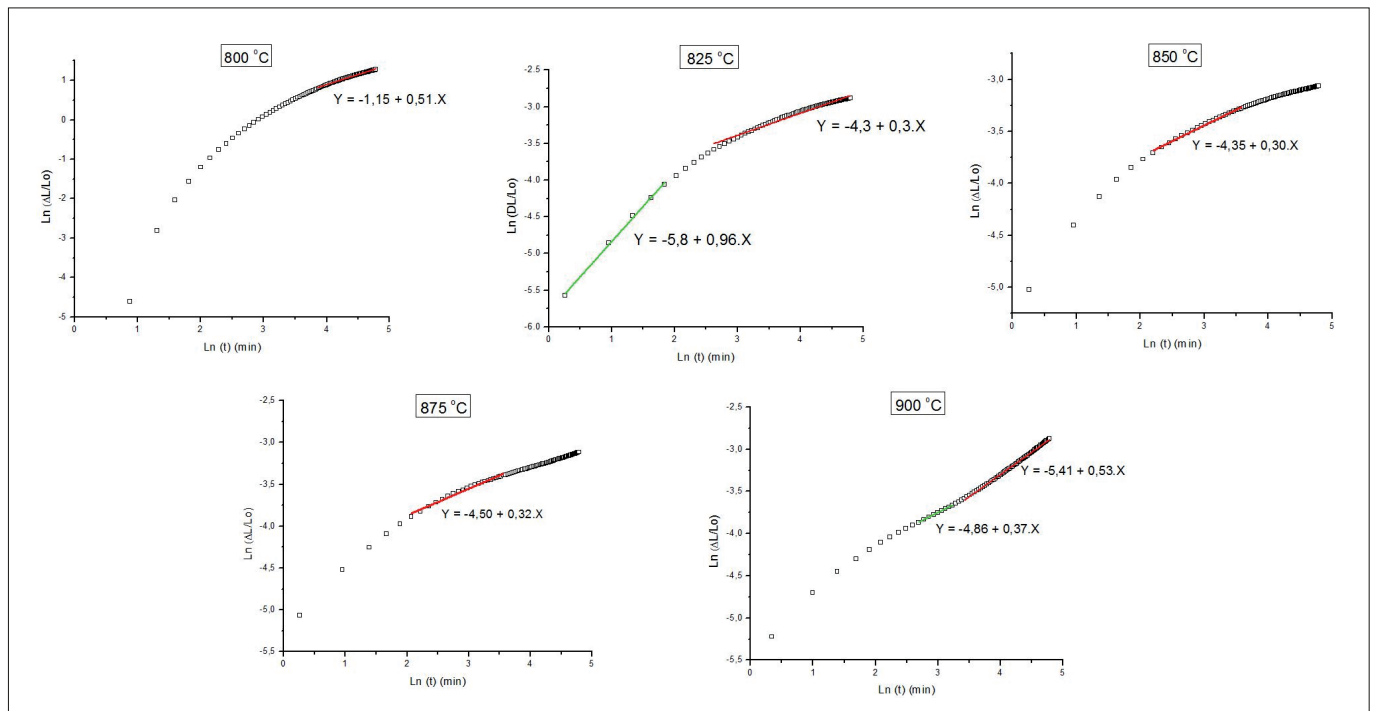


Figura 4: Determinación del orden de la ecuación para las temperaturas entre 800 y 900 °C.

Tabla 4: VALORES DE n PARA LOS TRATAMIENTOS ISOTÉRMICOS ESTUDIADOS.

Tratamiento Isotérmico (°C)	Valor de n	Tiempo (min)	Mecanismo de transferencia de masa predominante en la sinterización
800	0,51	30 - 120	Reacción en Contorno del Grano
825	0,97	8 - 35	Reordenamiento de Partículas
	0,30	30 - 120	Reacción Solución – Precipitación
850	0,30	8 - 35	Reacción Solución – Precipitación
875	0,32	8 - 35	Reacción Solución – Precipitación
900	0,37	8 - 35	Reacción Solución – Precipitación
	0,53	30 - 120	Reacción en Contorno del Grano

Los resultados mostraron que el incremento en la máxima temperatura lleva a una mayor densificación del engobe cuando se compara con el palier hecho durante la máxima temperatura. Con eso, se demuestra que el incremento de la máxima temperatura de sinterización puede traer ventajas en la maduración del engobe cuando se compara con el tiempo de palier.

Las velocidades de sinterización por debajo de 850 °C fueron muy bajas, evidenciando la diferencia de las reacciones que ocurrieron entre dos rangos de temperaturas comprendidos entre 775 y 850 °C y el rango entre 850 y 975 °C.

Los mecanismos de transferencia de masa, en la sinterización asistida por fase líquida, fueron evidenciados a temperaturas mayores de 800 °C. En estas condiciones, los mecanismos que controlaron la sinterización del engobe cerámico fueron el reordenamiento de partículas, la reacción solución-precipitación y la reacción en el contorno del grano. El cálculo del orden de la ecuación (n) permitió encontrar los mecanismos de transferencia de masa para cada rango de temperatura estudiado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente trabajo desean agradecer a CAPES-Brasil por el apoyo financiero, al LaRC/UFSCar por la disponibilidad en la utilización de los equipos y la ENDEKA Ceramics por las materias primas concedidas. También agradecen a Diana Ortega, por su contribución.

REFERENCIAS

1. Santos, G. R. dos; Melchiades, F. G.; Boschi, A. O. (2007): Desenvolvimento de uma Metodologia para o Acompanhamento da Evolução do Amadurecimento de Engobes Durante a Queima. *Cerâmica Industrial*, 12 (5): 22-27.

2. Amorós, J. L.; Orts, M. J.; Gozalbo, A.; Belda, A.; Sanmiguel, E.; Rodrigo, J. L.; Fernando, V. (1996): *Evolución de la porosidad de esmaltes durante la cocción. Mecanismo y cinética de la sinterización*. Paper presented at the IV Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico, Qualicer 1996., Castellón de la Plana, España, 10-13 Marzo, 1996.

3. Dal Bó, M.; Hotza, D.; Melchiades, F. G.; Boschi, A. O. (2011): *Interaction between support-glaze and support-engobe in ceramic tiles*. Paper presented at the ECerS XII - 12th Conference of the European Ceramic Society, Stockholm - Sweden, June 19-23, 2011.

4. Melchiades, F. G.; Romachelli, J. C.; Boschi, A. O. (2000): A Mancha d'água em Revestimentos Cerâmicos: Contribuição para o desenvolvimento de um método de medida. *Cerâmica Industrial*, 5 (4): 21-25.

5. Melchiades, F. G.; Silva, L. L.; Silva, V. A.; Romachelli, J. C.; Vargas, D. D. T.; Boschi, A. O. (2002): Sobre engobes e mancha d'água. *Cerâmica Industrial*, 7 (4): 31-39.

6. Zanelli, C.; Raimondo, M.; Dondi, M.; Guarini, G.; Cavalcante, P. M. T. (2004): *Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles*. Paper presented at the Qualicer 2004: VIII World Congress on Ceramic Tile Quality, Castellón de La Plana, Spain, March 7 - 10, 2004.

7. Paganelli, M. (2002): Using the optical dilatometer to determine sintering behavior. *American Ceramic Society Bulletin*, 81 (11): 25-30.

8. Rahaman, M. (2003): *Ceramic Processing and Sintering*. 2 edn. Basel: Marcel Dekker Inc., New York.

9. Kingery, W. (1959): Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I Theory. *Journal of Applied Physics*, 30 (3): 301-306.

10. Wang, H.; Yen, T. S.; Zhuang, H.; Sun, W. (1995): Densification and Sintering Kinetics of Rare Earth (α+ β')-Sialon Composites. *Journal of Materials Sciences Technology*, 11 (2): 137-140.

11. Li, Z.; Jia, C.; He, Y.; Chen, L. (2006): Kinetic characteristics of liquid phase sintering of mechanically activated W-15wt %Cu powder. *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, 13 (4): 338-345.

12. German, R. M. (1994): *Powder Metallurgy Science*. Metal Powder Industries Federation, 1994, Princeton, NJ, USA.

13. Sørensen, O. T. (1992): Thermogravimetric and dilatometric studies using Stepwise Isothermal Analysis and related techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 38 (1): 213-228.

14. KANG, S.-J. L. (2005): *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*. Elsevier Butterworth-Heinemann (February 2, 2005), Oxford.

Recibido: 31/05/2013

Recibida versión corregida: 15/10/2013

Aceptado: 16/10/2013