

POSTER REF 72

UTILIZACIÓN DE LA CÁMARA DE ALTA TEMPERATURA (HTK-XRD) PARA EL ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN DE FASES CRISTALINAS EN ESMALTES CERÁMICOS

M.P. Gómez-Tena, E. Zumaquero, R. Caballero, C. Machi

Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE). Universitat Jaume I. Castellón. España.

Palabras clave: Difracción de rayos X (DRX), Cámara de alta temperatura (HTK), esmalte, cristalización

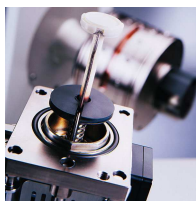
1 Introducción

La técnica de difracción de rayos X en condiciones de temperatura no ambiente (HTK-DRX) [1], es una técnica muy utilizada en el estudio de múltiples procesos que necesitan ser investigados in situ, tales como reacciones en estado sólido, transiciones cristalinas, expansión térmica... no obstante, esta técnica ha sido de limitada aplicación en el campo de los esmaltes cerámicos por dos razones fundamentalmente, en primer lugar por la baja sensibilidad de los detectores y el carácter fundente de estos materiales. Sin embargo, la introducción de mejoras instrumentales en el ámbito de los detectores de rayos X (sensibles a la posición) y cambios en los diseños de las cámaras de alta temperatura, ha posibilitado la puesta a punto de nuevas metodologías de análisis para el estudio de esmaltes cerámicos, simulando ciclos industriales de cocción.

2 Objetivo y motivaciones

El objetivo de este trabajo es el estudio in situ de la evolución de las fases cristalinas con la temperatura en un esmalte industrial utilizando la técnica de difracción de rayos X con una cámara de alta temperatura. Además se realizará una comparación de los resultados obtenidos con esta metodología HTK-DRX con los tradicionalmente utilizados (botones de fusión y piezas sometidas a ciclos industriales de cocción).

3 Metodología y materiales



El equipo utilizado para el análisis de fases cristalinas es un difractómetro de rayos X Theta-Theta Bruker modelo D8 Advance, acoplado con una cámara HTK 1200N de Anton Paar, con geometría Bragg-Bentano y espejo Göbel. Las condiciones experimentales de medida se muestran en la tabla 1.

Se ha seleccionado un esmalte industrial utilizado en la fabricación de gres esmaltado para la obtención de superficies vidriadas mates.

Tabla 1 Condiciones de medida

Tubo	Voltaje (kV)	Intensidad (mA)	Rendija Diverg.	Intervalo (2θ)	Cte t (s)	Paso (2θ)	$V_{calentam.}$ ($^{\circ}\text{C/s}$)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{m\acute{a}x}$ ($^{\circ}\text{C}$)
Cobre	40	45	0,5 $^{\circ}$	19-48	0,25	0,02	0,5	100	1140

Para la comparación de metodologías se han preparado botones de fusión y se han tratado térmicamente en un horno de laboratorio hasta temperaturas máximas de 400 $^{\circ}\text{C}$, 600 $^{\circ}\text{C}$, 800 $^{\circ}\text{C}$, 900 $^{\circ}\text{C}$, 1000 $^{\circ}\text{C}$, 1100 $^{\circ}\text{C}$ y 1140 $^{\circ}\text{C}$. Además el esmalte se ha aplicado sobre un soporte de gres y se ha tratado térmicamente en un horno industrial hasta la temperatura máxima de 1140 $^{\circ}\text{C}$. La cuantificación de fases cristalinas se ha realizado

mediante el ajuste completo del difractograma utilizando el método de Rietveld y el corindón como patrón interno [2].

4 Resultados y discusión

Mediante la técnica HTK-DRX se ha podido seguir la evolución de las fases cristalinas in situ (figura 1) con resolución suficiente para su posterior cuantificación. Se observan el fenómeno de deshidroxilación del mineral arcilloso (caolín), disolución de feldespatos, cuarzo y circón a temperaturas superiores a 900°C, así como la cristalización y desvitrificación de fases cálcicas. Existe un desplazamiento de los ángulos de difracción a lo largo del ciclo térmico debido a la expansión térmica que sufren los materiales, que afecta a los

parámetros estructural es de cada uno de las fases cristalinas y por tanto, a la posición y forma de los picos. Dicho fenómeno hay que tenerlo en

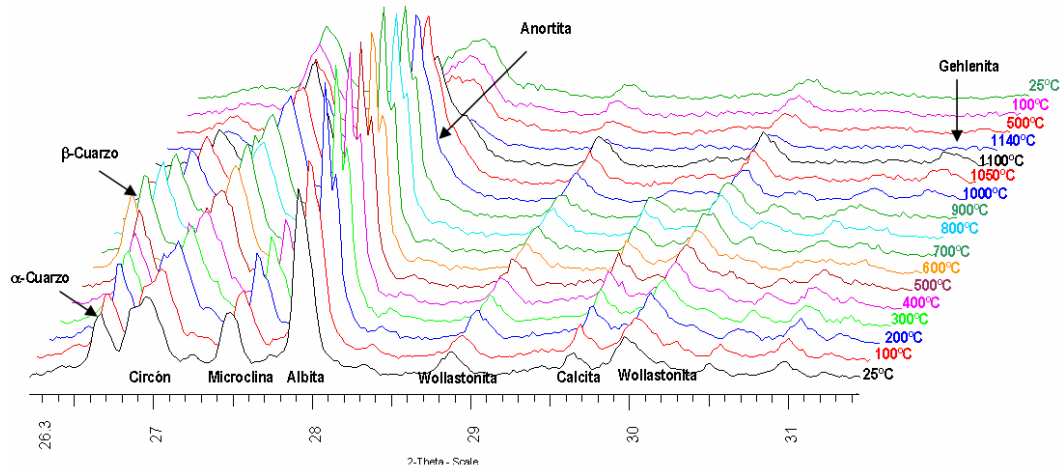


Figura 1 Evolución de estructuras cristalinas del esmalte ensayado con HTK-DRX (2Theta=26-31°)

cuenta a la hora de realizar la cuantificación y resulta más intenso en aquellas fases cristalinas que presentan mayor expansión como son cuarzo o wollastonita.

En la tabla 2 se muestra el porcentaje en peso de las fases cristalinas para las tres metodologías ensayadas tras el enfriamiento al ser sometidos a un ciclo térmico semejante al industrial hasta la temperatura máxima de 1140°C.

Tabla 2. Fases cristalinas (% peso) tras el ciclo térmico (1140°C).

Fase cristalina	W (*)	An	Co	ZrSi	Q	Geh	F.V.
Botón de fusión	<1	45±4	10±1	5±1	1±0,5	2±1	37±4
HTK-DRX	9±2	24±5	8±2	5±2	1±0,5	1±2	52±5
Pieza industrial	3±1	24±2	10±2	6±1	<1	<1	56±4

(*) (W: Wollastonita (CaSiO₃); An: Anortita (CaAl₂Si₂O₈); Co: Corindón (Al₂O₃); ZrSi: Circón (ZrSiO₄); Q: Cuarzo (SiO₂); Geh: Gehlenita (Ca₂Al₂SiO₇); F.V. (Fase vítrea)

Existe una buena correlación de los resultados obtenidos con la técnica HTK-DRX y los que presenta la pieza tras la cocción industrial. Se observan diferencias significativas entre los resultados obtenidos con los botones de fusión para las fases cálcicas que probablemente sea debido a la diferencia de enfriamiento y de cantidad de material que favorece las cristalizaciones en masa.

5 Conclusiones

- La técnica HTK-DRX permite el estudio de la evolución de fases cristalinas, in situ, durante el tratamiento térmico de un esmalte, aún estando éste parcialmente fundido.
- Al mismo tiempo permite el estudio de procesos reversibles que tienen lugar a alta temperatura, como son las transformaciones alotrópicas (ej α - β del cuarzo).
- La cuantificación de fases cristalinas a partir de difractogramas obtenidos con HTK-DRX es más compleja debido a la expansión térmica de las estructuras cristalinas que afecta a los parámetros de red de las estructuras cristalinas, pero

realizando los ajustes matemáticos necesarios, se obtienen resultados satisfactorios.

6 Agradecimientos

La realización del presente trabajo ha sido apoyada por la Unión Europea a través del Fondo Europeo de Desarrollo Regional y por el IMPIVA (Generalitat Valenciana).

7 Bibliografía

- [1] CHUNG, D.D.L , et al. *X-ray diffraction at elevated temperatures: a method for in situ process analysis*. New York: VCH, 1993.
- [2] YOUNG, R.A. *The Rietveld method*. Oxford: University Press, 1996.