

Influencia del Agregado de CeO₂ en las Propiedades Térmicas de Vidrios del Sistema Li₂O-ZnO-SiO₂

Influence of the Addition of CeO₂ on the Thermal Properties of Glasses of the System Li₂O-ZnO-SiO₂

Presentación: 05/08/2024

Doctoranda:

Marisa Adriana SIERRA

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires – Argentina.
msierra@frba.utn.edu.ar

Director:

Ulises E. GILABERT

Resumen

Los vitrocerámicos del sistema Li₂O-ZnO-SiO₂ (LZS) tienen un rango amplio de coeficiente de expansión térmica (CET) ($\alpha = 50-200 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), además presentan buena resistencia química y mecánica. Estas características los hacen adecuados para ser utilizados como sello sobre paneles y filtros metálicos destinados a trabajar en condiciones de elevada temperatura, erosión y corrosión, como podrían ser las que se presentan en las celdas de combustible sólido "Solid Oxide Fuel Cell-SOFC". Se obtuvieron vidrios del sistema Li₂O-ZnO-SiO₂ con el agregado de diferentes cantidades de CeO₂ con el fin de estudiar los efectos de su agregado en las propiedades térmicas de estos vidrios. Para ello se efectuaron ensayos de DSC y HSM para determinar parámetros térmicos que resultan imprescindibles para diseñar las etapas de nucleación y cristalización que conducen a la obtención de vitrocerámicos. Además con los datos relevados se evaluó un parámetro definido como $Sc = T_x - T_{ms}$ que resulta un indicador de la capacidad del vidrio para ser sinterizado, siendo T_x la temperatura del comienzo del proceso de cristalización y T_{ms} , la temperatura de máxima contracción.

Palabras clave: Vitrocerámico, sinterizado, sello, fundente, coeficiente de expansión térmica.

Abstract

The glass-ceramics of the Li₂O-ZnO-SiO₂ (LZS) system have a wide range of coefficient of thermal expansion (CTE) ($\alpha=50-200 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), and present good chemical and mechanical resistance. These characteristics make them suitable for use as a seal on metal frame and filters which works in conditions of high temperature, erosion and corrosion, such as those found in solid fuel cells (SOFC). Glasses were obtained from the Li₂O-ZnO-SiO₂ system, with the addition of different amounts of CeO₂, used as flux agent, DSC and HSM tests were carried out to determine thermal parameters to be used nucleation and crystallization stages. Additionally, with the data collected, a parameter was evaluated, defined as, $Sc= T_x-T_{ms}$, which provides an indicator of the capacity of the glass to be sintered, with T_x being the temperature of the beginning of the crystallization process and T_{ms} , the maximum temperature contraction.

Keywords: Glass- ceramics, sintering, seals, flux agent, thermal expansion coefficients, thermal expansion coefficients.

Introducción

Las tendencias en el desarrollo de materiales para ser usados en el futuro como sellos en distintos sistemas señalan a los vitrocerámicos entre los más prometedores. Entre otras aplicaciones para las que resultarían imprescindibles se cuentan las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), los dispositivos de conexión eléctrica que requieran hermeticidad y los revestimientos protectores de la alta temperatura [1].

Entre los sistemas a partir de los cuales se pueden obtener vitrocerámicos, el ternario Li₂O-ZnO-SiO₂ es uno de los mejores candidatos potenciales para sellado debido a su amplio rango de coeficiente de expansión térmica (de 50 a 200 · 10⁻⁷ K⁻¹) [2]. Además, los vitrocerámicos de este sistema presentan una serie de ventajas distintivas sobre otros sistemas, por ejemplo, una temperatura de sellado moderada, alta fluidez, alta resistividad eléctrica y buena durabilidad química. Por lo tanto, son candidatos perfectos para la fabricación de sellos herméticos para una variedad de metales y aleaciones, incluidos cobre, acero inoxidable, etc. Para que el vitrocerámico actúe adecuadamente como sello protector, se debe lograr una película sin grietas, sin poros, uniforme, con buena adhesión y con un coeficiente de expansión térmica similar al del sustrato. Estas propiedades dependen de la optimización del proceso de sinterizado.

En este trabajo se obtuvieron vidrios del sistema Li₂O-ZnO-SiO₂ con el agregado de diferentes cantidades de CeO₂ con el fin de estudiar los efectos de su agregado en las propiedades térmicas de estos vidrios. Estas propiedades son esenciales, entre otras cosas, para diseñar los programas térmicos necesarios tanto para el proceso de sinterizado como para la obtención de vitrocerámicos a partir de vidrios. Los parámetros térmicos necesarios para transformar vidrios en vitrocerámicos se obtuvieron mediante ensayos de DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) y HTM (Microscopía de alta temperatura). Además de esos ensayos se pudo evaluar el parámetro definido como $Sc = T_x - T_{ms}$ que resulta un indicador de la capacidad del vidrio para ser sinterizado. T_x es la temperatura del comienzo del proceso de cristalización y T_{ms} la temperatura de máxima contracción por sinterizado.

Desarrollo

La composición de los vidrios de base obtenidos se encuentra en la tabla 1. Estos vidrios se obtuvieron, por la técnica convencional de fusión a temperatura elevada en un crisol de platino con colada posterior en agua para obtener una frita. Los vidrios se sometieron a molienda y tamizado, con estas muestras en polvo se realizaron los ensayos de DSC con un equipo TA-Q600. A partir de estos ensayos se determinó: la temperatura de transición vítrea (T_g) de cada vidrio, las temperaturas de inicio de la cristalización T_x y las temperaturas de los máximos de cada pico de cristalización (T_{max1} y T_{max2}). Además, sobre las muestras se realizaron ensayos con un microscopio de calentamiento, (HSM), Missura Heating Microscope, a partir de los resultados obtenidos se determinaron las temperaturas del comienzo del sinterizado (T_{fs}) y la temperatura de máximo sinterizado (T_{ms}) para cada uno de los vidrios obtenidos.

Con estos datos se calculó el parámetro $Sc = (T_x - T_{ms})$ - tabla 2- y se lo analizó como parámetro de optimización de sellado (SC), que representa un balance entre el compactado del vidrio en el proceso de sinterizado y el proceso de nucleación y cristalización del vitrocerámico. [3] Kim and Khalil mencionan que en todos los casos el proceso de sinterizado debe ocurrir antes de la cristalización.

Composición de los vidrios en %m/m	Li ₂ O	ZnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CeO ₂
CeO ₂ : 0	9	22	57	5	4	3	0
CeO ₂ : 2	8,82	21,6	55,86	4,9	3,92	2,90	2
CeO ₂ : 4	8,64	21,1	54,72	4,8	3,84	2,88	4
CeO ₂ : 5	8,55	20,59	54,15	4,75	3,80	2,85	5
CeO ₂ : 6	8,46	20,37	53,58	4,7	3,76	2,82	6
CeO ₂ : 8	8,28	20,2	52,44	4,6	3,50	2,76	8

Tabla 1a

Vidrio	Li ₂ O	ZnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CeO ₂
C0	18,19	16,31	57,34	2,96	3,93	1,27	0
C2	18,05	16,22	56,92	2,94	3,86	1,29	0,73
C4	17,93	16,13	56,51	2,92	3,85	1,24	1,43
C5	18,14	15,97	55,97	2,95	3,88	1,24	1,86
C6	17,79	15,96	56,07	2,89	3,83	1,26	2,2
C8	17,65	15,87	55,64	2,87	3,76	1,21	3,00

Tabla 1b

Tablas 1a: composición de los vidrios de base en % m/m y 1b: composición de los vidrios en % molar.

Vidrio	Tg	Tx	T1max	T2max	A/A0	Tcs	TMs	Sc=(Tx-Tms)
CeO ₂ : 0	475,91	582,45	646,61		95,5	529	593	-10,55
CeO ₂ : 2	477,12	610,29	676,87	777,36	95,3	535	586	24,00
CeO ₂ : 4	485,6	618,76	679,1	788,25	95	523	593	25,76
CeO ₂ : 5	487	623,61	688,98	785,83	94,9	538	594	29,61
CeO ₂ : 6	491	662,35	708	794,3	94,9	538	596	66,35
CeO ₂ : 8	492,32	642,98	725,3	795,52	95,4	529	602	40,98

Tabla 2: Temperaturas características de cada vidrio de los ensayos de DSC y HSM.

Resultados

Se observa, que el vidrio de base presenta una Tg de 475,5°C y a medida que se incorpora el CeO₂ está temperatura sube hasta 492°C, esto muestra una influencia sobre la viscosidad del vidrio de base del óxido de tierras raras.[4] Sohn et al. Encontraron que el CeO₂ presenta un marcado efecto sobre el descenso de la viscosidad de vidrios del sistema MgO-Al₂O₃-SiO₂. Para los vidrios estudiados en este trabajo, en cambio, el agregado de dióxido de cerio tiene el efecto inverso, la Tg aumenta a medida que crece su concentración. También en dichos ensayos, se puede observar que el vidrio base (C-0) presenta un pico exotérmico consistente con la formación de una única fase cristalina, con una temperatura en el máximo del pico de 646,35°C. Los otros vidrios, con CeO₂, presentan otro pico atribuible a la formación de una segunda fase cristalina. se manifiesta también en los vidrios con CeO₂ un desplazamiento hacia mayores temperaturas del pico correspondiente a la formación de la primera fase cristalina(Figura 1).

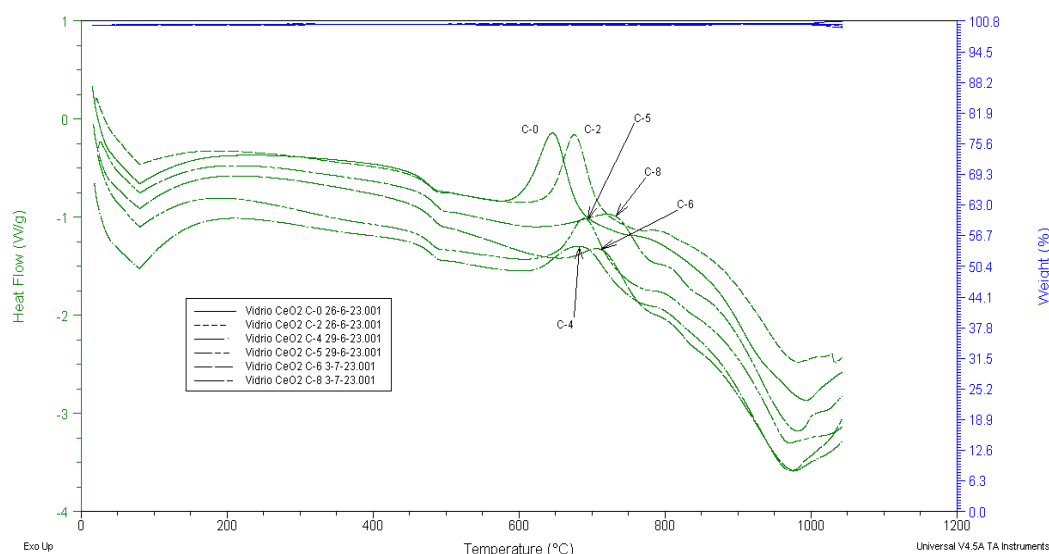


Figura 1: Ensayos de DSC para los distintos vidrios

Con los resultados de las temperaturas T_g , T_x y T_{max} obtenidas de ensayo de DSC, podemos establecer dos tratamientos térmicos, que serán aplicados sobre los vidrios para transformarlos en vitrocerámicos.

En dichos vidrios se puede observar un comportamiento de incremento en la temperatura de sinterizado en todas las muestras, con excepción del vidrio que tiene la máxima concentración de CeO_2 .

Conclusiones

Todos los vidrios mostraron temperatura de primer sinterizado antes del comienzo del proceso de nucleación y cristalización, lo que representa un buen resultado para el sinterizado y el tratamiento térmico.

Se observa que la incorporación del CeO_2 tiene efectos sobre la viscosidad del vidrio de base pero, son distintos a los observados en otros sistemas de vidrios. En esos sistemas este óxido actúa como modificador de red, en el sistema estudiado en este trabajo el efecto es diferente y explicación más compleja.

Se observa que las temperaturas de los máximos aumentan con el agregado del nucleante y a su vez disminuye la intensidad del pico.

En el vidrio C-0 se produce una superposición entre el proceso de sinterizado y el de cristalización. En consecuencia, el CeO_2 mejora el proceso de cristalización de esta familia de vidrios.

La diferencia observada entre los vidrios, sobre el parámetro SC es mayor en el caso del vidrio C-6, a la vez que el porcentaje de contracción del material es el mayor, esto nos auspicia un proceso de sinterizado óptimo para el sello en el caso de este vidrio.

Además la presencia de CeO_2 genera la formación de otro pico menos exotérmico, concurrente con otra fase cristalina. Esto podría significar que se contaría con otra herramienta para controlar el coeficiente de expansión térmica de los vitrocerámicos obtenidos a partir de estos vidrios.

Referencias

- Amiun Hu, K. M. Liang y F. Zhou. (2005). *Ceramic Processing Research*. 31, 11-14.
- J. Temuujin, U. Bayarzul, E. Surenjav, K. D. Sung y C. Y. Sik. (2017). *Ceramic Process*. 18, 112-115.
- K. D. Kim y T. K. Khalil. (2000). *Non Cryst Solids*. 195, 218-222.
- S. B. Sohn, S. Y. Choi y Y. K. Lee. (2000). *Journal Material Science*. 35, 4815-4821.
- .