



UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ

ESCUELA SUPERIOR DE TECNOLOGÍA Y CIENCIAS EXPERIMENTALES

Departamento de Ingeniería Química

**ESMALTES PARA BALDOSAS CERÁMICAS
PREPARADOS CON UNA NUEVA MATERIA
PRIMA BORÁCICA.
TRANSFORMACIONES FÍSICO-QUÍMICAS
QUE SE DESARROLLAN DURANTE LA
COCCIÓN**

MEMORIA
que para optar al grado de
Doctora en Ingeniería Química presenta
M^a PILAR GÓMEZ TENA

Castellón, 2013

JOSÉ LUIS AMORÓS ALBARO, CATEDRÁTICO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN Y ARNALDO VICENTE MORENO BERTO, PROFESOR TITULAR DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN.

CERTIFICAN: Que D^a. M^a Pilar Gómez Tena, ha realizado bajo su dirección, en los laboratorios del Instituto de Tecnología Cerámica, dentro del programa de doctorado del Departamento de Ingeniería Química, el trabajo que bajo el título “ESMALTES PARA BALDOSAS CERÁMICAS PREPARADOS CON UNA NUEVA MATERIA PRIMA BORÁCICA. TRANSFORMACIONES FÍSICO-QUÍMICAS QUE SE DESARROLLAN DURANTE LA COCCIÓN”, presenta en esta Memoria y que constituye su Tesis para optar al grado de Doctora en Ingeniería Química.

Y para que conste a los efectos oportunos, firman el presente certificado en Castellón, a 15 de Julio de 2013.

Fdo. *José Luis Amorós Alvaro*
Catedrático de Ingeniería Química

Fdo. *Arnaldo V. Moreno Berto*
Profesor Titular de Ingeniería
Química

***A mis padres, Ismael y Carmen,
excelentes docentes y un referente
en mi vida personal y profesional.***

Agradecimientos

Quisiera agradecer a la empresa Borax España S.A, hoy, Rio Tinto Minerals, por todo el apoyo económico y técnico que ha posibilitado la realización de este trabajo, es especial, me gustaría agradecer a Simon Cook y Miguel Galindo Cercós su inestimable ayuda, respaldo y confianza en el éxito de este trabajo.

Al Instituto de Tecnología Cerámica por poner a mi disposición los medios humanos y materiales necesarios, para poder llevar a cabo la experimentación de este trabajo, así como poder realizar la difusión de los resultados obtenidos.

Mi más sincero agradecimiento a los doctores José Luis Amorós Albaro y Arnaldo Moreno Berto por su trabajo, comentarios científicos y dedicación a la dirección de este trabajo.

Mi gratitud a todos mis compañeros del Instituto de Tecnología Cerámica que han colaborado en la realización de este trabajo, en especial a la doctora Encarna Bou por su apoyo técnico y personal, a M^a José Vicente, Eulalia Zumaquero y Encarna Blasco sin cuya colaboración, no habría sido capaz de abordar todo el trabajo experimental y de tratamiento de datos de esta memoria. Este trabajo es el resultado de un esfuerzo en el cual, directa o indirectamente, muchas personas han participado leyendo, opinando, asesorando, corrigiendo y dedicando su tiempo en alguna de sus fases.

A mis hermanos, familia y amigos, por sus ánimos, cariño, ayuda y comprensión.

Gracias a todos.

INDICE

1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCIÓN.....	3
2.1. UNA MIRADA AL PASADO	3
2.2. EL PROCESO DE FABRICACIÓN DE BALDOSAS CERÁMICAS A LO LARGO DE LA HISTORIA.....	7
2.3. BALDOSAS CERÁMICAS	10
2.3.1. Tipos de baldosas.....	10
2.3.2. Proceso de fabricación de baldosas cerámicas vidriadas.....	13
2.3.3. Aspectos socio-económicos	15
2.4. RECUBRIMIENTOS VIDRIADOS	21
2.4.1. Vidrios".....	21
2.4.2. Fritas.....	23
2.4.3. Engobes.....	27
2.4.4. Esmaltes	29
2.5. ESMALTES Y VIDRIADOS	31
2.5.1. Materias primas utilizadas en la composición de los esmaltes.....	31
2.5.2. Suspensiones de esmalte.....	32
2.5.3. Comportamiento reológico de las suspensiones de partículas.....	33
2.5.4. Propiedades de los esmaltes en fundido.....	43
2.5.5. Propiedades de los recubrimientos vidriados	46
2.5.6. Defectos de los vidriados cerámicos'	52
2.6. UTILIZACIÓN DE FUNDENTES EN LOS ESMALTES	54
2.6.1. Principales óxidos fundentes.....	54
2.6.2. El boro como componente de los esmaltes.....	58
2.7. SINTERIZACIÓN DE ESMALTES COMPLEJOS.....	63
2.7.1. Análisis de los métodos de cálculo de los parámetros cinéticos en análisis térmico. Su adaptación al estudio de la sinterización.	63
2.7.2. Modelos teóricos de sinterización de partículas de naturaleza exclusivamente vítrea.	77
2.7.3. Fenómenos involucrados en la sinterización de esmaltes complejos.	93
2.7.4. Sinterización en presencia de fase líquida de materiales cerámicos.	94
2.7.5. Modelo multi-etapa propuesto	95
3. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....	99
4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.....	101
4.1. MATERIALES.....	101
4.1.1. Materias primas de naturaleza cristalina	101
4.1.2. Fritas y esmaltes.....	113
4.1.3. Aditivos.....	122

4.2.	PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.....	123
4.2.1.	<i>Preparación de las fritas.....</i>	123
4.2.2.	<i>Preparación de las suspensiones de esmalte.....</i>	123
4.2.3.	<i>Preparación de las probetas vidriadas.....</i>	123
4.2.4.	<i>Preparación de esmaltes a escala de planta piloto.....</i>	124
4.2.5.	<i>Caracterización físico-química y microestructural.....</i>	126
4.2.6.	<i>Caracterización térmica.....</i>	130
4.2.7.	<i>Caracterización de las suspensiones de esmalte.....</i>	133
4.2.8.	<i>Determinación de la solubilidad.....</i>	134
4.2.9.	<i>Caracterización de los vidriados.....</i>	135
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	143
5.1.	CARACTERIZACIÓN DE LA NUEVA MATERIA PRIMA DE BORO (BORATO CALCINADO CBCA).....	143
5.1.1.	<i>Caracterización físico-química y microestructural.....</i>	143
5.1.2.	<i>Caracterización térmica.....</i>	149
5.1.3.	<i>Ensayos de solubilidad.....</i>	150
5.2.	FORMULACIÓN DE ESMALTES SIN FRITA (CRUDOS) PARA MONOCOCCIÓN.....	162
5.2.1.	<i>Vidriados brillantes y opacos para Azulejos.....</i>	162
5.2.2.	<i>Vidriados mates para Azulejos.....</i>	169
5.2.3.	<i>Vidriados Opacos Brillantes para pavimento gresificado (1140°C).....</i>	176
5.2.4.	<i>Vidriados mates para pavimento (1140°C).....</i>	184
5.2.5.	<i>Vidriados Opacos y Satinados para pavimento (1140°C).....</i>	192
5.2.6.	<i>Vidriados Opacos y Brillantes para gres porcelánico (1180°C).....</i>	200
5.2.7.	<i>Vidriados mate para gres porcelánico (1180°C).....</i>	206
5.2.8.	<i>Vidriados Satinados para gres porcelánico (1180°C).....</i>	213
5.2.9.	<i>Experimentos a escala de planta piloto de esmaltes mates.....</i>	220
5.3.	UTILIZACIÓN DEL BORATO COMO MATERIA PRIMA DE ESMALTES. ESTUDIO CINÉTICO DE LA SINTERIZACIÓN DE ESMALTES.....	226
5.3.1.	<i>Borato calcinado CBCa.....</i>	226
5.3.2.	<i>Esmalte EAOB-B.....</i>	248
5.3.3.	<i>Esmalte EAM(Ca)-B.....</i>	274
5.3.4.	<i>Esmalte EGS-B.....</i>	302
5.3.5.	<i>Esmalte EGPM-B.....</i>	327
5.3.6.	<i>Parámetros cinéticos del proceso de sinterización. Efecto de la composición del esmalte.....</i>	353
5.3.7.	<i>Viscosidad relativa efectiva, μ_r, de esmaltes. Efecto de la fracción volumétrica de cristales, Φ.....</i>	360
6.	CONCLUSIONES.....	363
7.	ANEXO. FORMULACIÓN DE ESMALTES TIPO.....	373
7.1.	ESMALTES PARA AZULEJOS.....	373
7.1.1.	<i>Esmaltes que conducen a vidriados brillantes y opacos.....</i>	373
7.1.2.	<i>Esmaltes que conducen a vidriados mates.....</i>	376
7.1.3.	<i>Esmaltes conducen a vidriados brillantes y transparentes.....</i>	380
7.2.	ESMALTES PARA PAVIMENTO. GRES ESMALTADO (1140°C).....	382
7.2.1.	<i>Esmaltes conducen a vidriados Opacos Brillantes.....</i>	382

7.2.2.	<i>Esmaltes que conducen a vidriados opacos mates</i>	384
7.2.3.	<i>Esmaltes que conducen a Vidriados Opacos y Satinados</i>	386
7.3.	ESMALTES PARA PAVIMENTO. GRES PORCELÁNICO ESMALTADO (1180°C)....	
	389
7.3.1.	<i>Esmaltes que conducen a vidriados Opacos y Brillantes</i>	389
7.3.2.	<i>Esmaltes que conducen a vidriados mates (1180°C)</i>	391
7.3.3.	<i>Esmalte que conducen a vidriados satinados (1180°C)</i>	393
8.	NOMENCLATURA	397
8.1.	ESMALTES DE REFERENCIA	397
8.2.	ESMALTES FORMULADOS CON LA NUEVA MATERIA PRIMA DE BORO.....	397
8.3.	PARÁMETROS DE CARACTERIZACIÓN	398
8.3.1.	<i>Suspensiones de esmalte</i>	398
8.3.2.	<i>Propiedades de los esmaltes en fundido</i>	398
8.3.3.	<i>Propiedades mecánicas de los recubrimientos vidriados</i>	399
8.3.4.	<i>Propiedades superficiales estéticas y de textura</i>	399
8.3.5.	<i>Sinterización</i>	399
9.	ARTÍCULOS Y CONTRIBUCIONES A CONGRESOS	403
10.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	405

1. Resumen

En este trabajo se ha estudiado, en primer lugar, la posibilidad de obtener esmaltes cerámicos sin la utilización de fritas. Para ello se ha empleado una nueva materia prima de boro sintética obtenida, a escala industrial, por calcinación de una mezcla de diferentes compuestos (Patente WO2007148101 A1). Se ha caracterizado esta nueva materia prima de boro determinando, además de la composición química y mineralógica, los aspectos microestructurales más relevantes (mediante microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX)), su comportamiento térmico (mediante microscopía de calefacción) y su solubilidad en medio acuoso, en condiciones similares a las que se utilizan en la preparación industrial de esmaltes. Se comprueba que, tanto en las suspensiones de borato calcinado como en los esmaltes que contenían esta materia prima como componente, las concentraciones máximas en disolución de los distintos iones eran lo suficientemente bajas como para poderse utilizar sin acarrear problemas reológicos en las suspensiones de esmalte estudiadas.

Se han formulado, preparado, aplicado sobre distintos soportes y cocido más de una cincuentena de composiciones de esmalte, exentas de fritas, con el objetivo de seleccionar las mejores, para utilizarse como vidriados industriales para azulejos, pavimento gresificado y gres porcelánico, con acabados brillantes, mates y satinados. Con cada una de las formulaciones seleccionadas, se han preparado esmaltes y vidriados, en los que se han determinado sus propiedades y características más relevantes. Al comparar los resultados obtenidos con los que se obtienen con esmaltes industriales convencionales, se comprueba que, tanto desde el punto de vista técnico como estético, los nuevos esmaltes resultan satisfactorios.

En la segunda parte del trabajo, se ha estudiado en profundidad, para la nueva materia prima de boro y para cuatro esmaltes diferentes, las transformaciones físico-químicas que se desarrollan durante la cocción de estos materiales, haciendo especial hincapié en el fenómeno de la sinterización. Para el estudio cinético de este proceso, se han adaptado métodos de cálculo utilizados en el análisis térmico de reacciones en estado sólido, a los resultados de sinterización obtenidos mediante microscopía de calefacción a distintas velocidades de calentamiento. Se ha comprobado que, incluso para los esmaltes más complejos, el proceso global de sinterización queda perfectamente descrito mediante un modelo cinético compuesto por varias etapas individuales, tres como máximo, que se desarrollan en paralelo. Cada una de las etapas individuales se ajusta bien al modelo de Avrami-Erofeev con un valor del índice de Avrami constante para cada tipo de material. A partir del modelo cinético de sinterización desarrollado, se ha calculado la curva de viscosidad efectiva de cada material y se han comparado los resultados con los obtenidos mediante otras metodologías (puntos fijos de viscosidad y estimación teórica a partir de la composición química y mineralógica). El acuerdo entre los resultados obtenidos por los diferentes procedimientos ha sido en todos los casos satisfactorio.

Abstract

This study examined, first, the possibility of obtaining ceramic glazes without using frits. For this purpose, a new synthetic boron raw material, obtained on an industrial scale by calcination of a mixture of different compounds, was used (Patent WO2007148101 A1). The new boron raw material was characterised by determining its chemical and mineralogical composition, its most noteworthy microstructural features (using scanning electron microscopy (SEM–EDX)), its thermal behaviour (using hot stage microscopy), and its solubility in aqueous medium under similar conditions to those used in industrial glaze preparation. It was verified that, in both the calcined borate suspensions and the glaze compositions that contained this raw material as an ingredient, the maximum concentrations of the different dissolved ions were sufficiently low to enable the material to be used without its leading to rheological problems in the studied glaze suspensions.

More than 50 fritless glaze compositions were formulated, prepared, applied on different bodies, and fired, with a view to selecting the best glaze compositions for use as industrial earthenware tile, stoneware floor tile, and porcelain tile glazes, with glossy, matt, and satin finishes. Each selected formulation was used to prepare glaze compositions and fired glaze coatings, the most noteworthy properties and characteristics of which were determined. When the results were compared with those obtained using conventional industrial glazes, it was verified that, from both a technical and an aesthetic viewpoint, the new glazes were satisfactory.

In the second part of the work, the physico-chemical transformations that developed during firing of the new boron raw material and four different glaze compositions were studied in depth, focusing in particular on the sintering phenomenon. In order to study the process kinetics, the calculation methods used in the thermal analysis of solid-state reactions were adapted to the sintering data obtained by hot stage microscopy at different heating rates. It was verified that, even for the most complex glaze compositions, the overall sintering process was perfectly described by means of a kinetic model consisting of several individual steps, three at most, which developed in parallel. Each of the individual steps fitted well to the Avrami–Erofeev model with a constant value of the Avrami index for each type of material. The developed kinetic model of sintering was used to calculate the effective viscosity curve of each material, and the results were compared with those obtained using other methods (fixed viscosity points and theoretical estimation from the chemical and mineralogical composition). The agreement between the results obtained by the different procedures was satisfactory in every case.

2. Introducción

2.1. Una mirada al pasado

Desde tiempos inmemoriales, el hombre ha deseado crear espacios habitables que fueran bellos, duraderos y cómodos.

Uno de los elementos que le han servido para cumplir este deseo ha sido el azulejo, que ha acompañado al hombre durante más de 4000 años. Así, la historia de la cerámica y de los acabados cerámicos discurre de forma paralela a la historia de la humanidad, siendo numerosos y variados los procesos y mejoras tecnológicas producidas a lo largo de los tiempos.^(1,2,3)

Las primeras noticias que se tienen sobre productos cerámicos se remontan al periodo neolítico, alrededor del año 6400 antes de nuestra era. Se trata de una cerámica muy rudimentaria, hecha a mano, que imita la cestería (Fig. 2.1).

Durante la edad de los metales se descubrió que el barro perdía su plasticidad cuando se sometía al fuego, aumentando al mismo tiempo su resistencia, y empezó a utilizarse distintas tierras coloreadas para su decoración. A este periodo corresponden las primera representaciones de la figura humana, las famosas "Venus", simbolizando la fecundidad, tanto humana, como de la Tierra. (Fig. 2.2)

Un primer avance tecnológico relevante fue la utilización del torno cerámico, que empezó a emplearse en Egipto, en el antiguo reino de Tebas (2600-2350 AC.) Los objetos cerámicos de esta época estaban esmaltados con colores verdes y azules (Fig. 2.3), destacando los escarabajos azules decorados con óxido de cobalto, y ya se utilizaban azulejos rudimentarios para revestir superficies en algunas pirámides.

Las civilizaciones mesopotámicas, caldeos y asirios, usaron el barro no solamente para la construcción de vasijas, sino también para la fabricación de ladrillos con los que construyeron edificios tanto de tipo civil como religioso. En ocasiones, estos ladrillos se decoraron con una pasta silícea coloreada que daba lugar a un acabado superficial vítreo (Fig. 2.4 y 2.5). Se podría decir que aparecían los primeros azulejos vidriados, cuando en Occidente todavía no se conocía el esmalte. El "friso de los arqueros", en el palacio de Darío en Susa, es un magnífico ejemplo de este tipo de material (Fig. 2.6).⁽⁴⁾

En Grecia, Rodas y Corinto, destaca la producción de cerámica arcaica, decorada con figuras rojas sobre fondo negro. Esta decoración se realizaba aplicando un engobe o pasta coloreada, generalmente negra, sobre la pieza durante su proceso de secado, para posteriormente imprimir sobre ella las figuras con un punzón, dejando al descubierto la arcilla original, habitualmente de color rojo.(Fig. 2.7)

La cerámica hace su aparición en la Península Arábiga durante el Siglo VIII, recogiendo la tradición de los pueblos sirio-persas. La característica más sobresaliente de la cerámica árabe es su acabado superficial con reflejo metálico, el cual se conseguía mediante una mezcla de cinabrio, sulfato de cobre, óxido de hierro, azufre y plata, actuando en ocasiones el vinagre como disolvente.

Las primeras noticias de que se dispone respecto a la cerámica en China datan del periodo comprendido entre 618 y 906 AC. A él corresponden unas figurillas de una pasta porosa, compacta, coloreada y revestida de un barniz con colores verdes y azules turquesa.⁵

En Europa, los azulejos decorados no fueron de uso general, excluyendo la parte morisca de España (Fig. 2.8), hasta el siglo XII, y no se conoció el secreto de la fabricación de la porcelana hasta el siglo XVIII en el que el alquimista F. Böttger descubrió el “secreto del caolín”.

Entre las novedades tecnológicas que llegaron a la Península Ibérica con la irrupción de la cultura musulmana en el siglo XI, se distinguen, por sus consecuencias posteriores, aquellas destinadas a dotar al producto cerámico de una capa vítrea que lo impermeabiliza y que constituye, además, el soporte y cubierta de su eventual cromatismo o de su decoración. Son el vidriado plumbífero transparente o ligeramente coloreado en tono verde, la decoración sobre engobe blanco y bajo barniz transparente, y la decoración de reflejos metalizados, realizada ya en el siglo XI y originaria de Mesopotamia, Persia o Egipto (Fig. 2.9 - 2.11).

Fue en el siglo XV cuando la zona en torno a Valencia, que constituía ya en época musulmana un importante foco de producción cerámica, desarrolló una habilidosa política comercial que se convirtió en un excelente soporte de la red de distribución de los productos cerámicos valencianos por los distintos estados cristianos y musulmanes del Mediterráneo. Esta distribución se realizó a través del puerto de Valencia, por entonces el más activo del Mediterráneo, e hizo enormemente popular la cerámica de Manises en toda esta área (Fig. 2.12).⁽⁶⁾

Hacia 1500, Sevilla y Toledo eran los principales focos de producción de una nueva técnica, la decoración del motivo principal sobre una pieza cuadrada bizcochada, que facilitaba enormemente la colocación de las piezas y la implantación de los primeros procedimientos de seriación. El éxito de esta técnica fue fulminante y en pocos años invadió el mercado español, europeo y americano.

Los mosaicos de España y Portugal, las baldosas de mayólica del renacimiento italiano, las “Faiences” de Amberes, el desarrollo de la iconografía de azulejos en Inglaterra o los Países Bajos y los azulejos de Alemania son algunos hitos destacados en la historia de las baldosas cerámicas posterior al siglo XV (Fig. 2.13-2.17).

Los siglos XVII y XVIII traerán cambios sustanciales que producirán fuertes fluctuaciones en los centros de producción, entrando posteriormente, en el siglo XIX (Fig.2.18) y principios del XX, en una etapa protoindustrial que desembocará en la aparición de los primeros catálogos impresos y la incorporación de aspectos promocionales al producto cerámico, incluida su presencia en eventos tales como la Exposición Universal de Barcelona de 1888.

Años más tarde, los avances tecnológicos llevarán a la cerámica española a las elevadas cotas de calidad que posee en los umbrales del siglo XXI.



Fig. 2.1 Vasijas Neolítico (cestería)



Fig. 2.2 Venus de Laussell



Fig. 2.3 Egipto 2500 AC



Fig. 2.4 Azulejo esmaltado 880 AC.

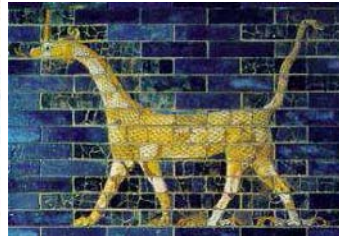


Fig. 2.5 Azulejo esmaltado 570 A.c.



Fig. 2.6 Azulejo esmaltado 518 A.c.



Fig. 2.7 Grecia. Siglo V

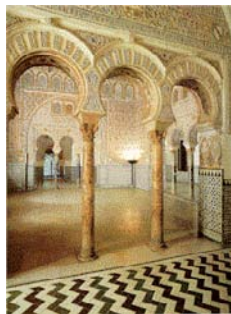


Fig. 2.8 Andalucía. Siglo XIII



Fig. 2.9 Afganistán Siglo XIII



Fig. 2.10 Irán. Siglo XIV



Fig. 2.11 Siria Siglo XV



Fig. 2.12 Manises. Siglo XV



Fig. 2.13 Italia. Mayólica Siglo XVI



Fig. 2.14 Siria. Siglo XVI



Fig. 2.15 Méjico. Siglo XVII



Fig. 2.16 India Siglo XVIII



Fig. 2.17 Países Bajos Siglo XVIII

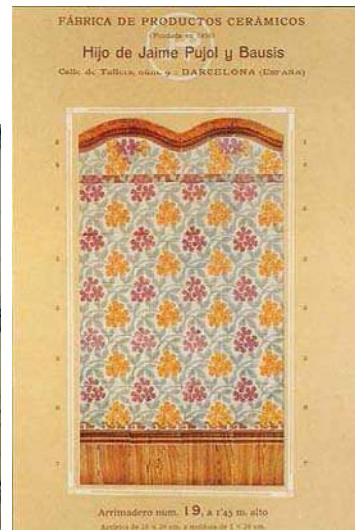


Fig. 2.18 Barcelona Siglo XIX-XX⁽⁷⁾

2.2. El proceso de fabricación de baldosas cerámicas a lo largo de la historia

En la antigüedad, los fundamentos y particularidades del proceso de fabricación de los azulejos eran conocidos tan sólo por un reducido grupo de artesanos, que transmitía su conocimiento oralmente de padres a hijos, o de maestros a aprendices.

Este hecho explica la dificultad existente a la hora de encontrar documentación en la que se describan procesos de fabricación, diseños de equipos o metodologías de trabajo, conociéndose apenas unos pocos tratados de arte en los que se trata de los productos cerámicos. La escasa información disponible sí permite afirmar, no obstante, que los productos cerámicos primitivos eran conformados manualmente.

En un primer estadio, se trataba simplemente de ladrillos de arcilla, la cual, convenientemente mezclada con agua para hacerla moldeable, se aplanaba y conformaba haciendo uso de herramientas cortantes, para ser la pieza resultante posteriormente secada al sol y, eventualmente, cocida. Más tarde se introdujo la utilización de moldes de madera como sistema de conformado de piezas que, una vez secas, eran rectificadas, haciéndolas así aptas para la confección de murales. La cocción de estas piezas les confería además una resistencia mayor y, con ello, permitía su esmaltado y decoración, que, a su vez y tras una segunda cocción, llevaba a la obtención de superficies vidriadas.

El cuerpo de la baldosa cerámica cocida y no esmaltada se denominó, a partir de un momento dado, “bisque”, término que ha derivado en el vocablo actual “bizcocho”, utilizado de forma generalizada para denominar la parte no esmaltada de la baldosa.

La industria cerámica moderna experimentó su mayor y más fundamental avance, dejando atrás las técnicas tradicionales, en torno a 1840, cuando se introdujo el método de prensado de polvo para conformar las baldosas cerámicas (Fig. 2.18 - 2.19). Este procedimiento, consistente en comprimir polvo prácticamente seco entre dos superficies metálicas, reemplazó al método tradicional de conformado manual de arcilla húmeda, permitiendo la mecanización del proceso de fabricación de baldosas, y llevando finalmente a la industrialización del proceso^(8,9).

El proceso de *bicocción*, único en vigor hasta mediados del siglo XX, se iniciaba con la conformación de las baldosas por prensado a partir de la mezcla arcillosa previamente molturada en seco, para proceder a continuación a la cocción de aquellas en hornos túnel, a temperaturas máximas del orden de 1000°C, con ciclos de unas 15 horas de duración. El soporte cerámico resultante presentaba unas elevadas porosidad y capacidad de absorción. Este producto era entonces esmaltado y decorado, para ser sometido de nuevo a una segunda cocción a temperaturas máximas del orden de 950°C y con ciclos de unas 8-12 horas de duración. Las piezas

cerámicas obtenidas de este modo abarcaron en su momento la totalidad de las tipologías de producto: del pavimento al revestimiento, del acabado brillante al mate y de la textura rústica a la más o menos elaborada.

Con el objetivo principal de reducir los costes de producción del proceso de bicocción descrito, denominado habitualmente “tradicional”, nació el conocido como “bicocción rápida”, que ya incorporaba, en la segunda de las cocciones, todas aquellas innovaciones relativas a la automatización y tecnología de cocción que han caracterizado posteriormente al sector azulejero. El uso de nuevos materiales de baja inercia térmica en la construcción de los hornos y la adopción de los rodillos como único elemento sustentante y de transporte de las baldosas en el interior de los mismos, permitieron incrementar su versatilidad y velocidad de trabajo y, en consecuencia, diseñar y optimizar los ciclos de cocción en función, entre otros factores, del formato de las piezas.

El paso siguiente, en parte superpuesto en el tiempo al anterior, en la evolución del proceso de fabricación de baldosas cerámicas, fue la irrupción de la denominada *monococción*, tecnología basada en la cocción simultánea del soporte y del esmalte.

Los avances experimentados por esta tecnología a lo largo de los años vienen definidos por el tipo de horno utilizado. Inicialmente eran hornos discontinuos los que se empleaban para obtener por monococción baldosas de pequeño formato. Esta situación, prolongada durante varios decenios, cambia a principios del siglo XX⁽¹⁾, con la aparición de los hornos túnel y la reducción consiguiente de los ciclos de cocción a 15-20 horas (Fig. 2.20-2.21). Irrumpe a continuación un nuevo tipo de horno, el denominado monoestrato, que permite, en un primer momento, la cocción de las baldosas sobre placas, reduciendo los tiempos necesarios para ello a 3-5 horas.

A mediados de la década de los 70 se produce un salto cualitativo importante al empezar a utilizarse los hornos monoestrato de rodillos sin placas para sustentar las piezas, lo que permite reducir aún más los ciclos de cocción. Esta tecnología, inicialmente aplicada a baldosas gresificadas para pavimento, se extiende a continuación a las piezas porosas de revestimiento, y va evolucionando progresivamente hasta la época actual, con temperaturas máximas de cocción comprendidas entre 1060°C y 1120°C y ciclos de 30-50 minutos de duración.

La coexistencia inicial de los procesos de bicocción rápida y monococción ha ido dando paso progresivamente, en especial durante los últimos diez años, a una clara disminución de la producción de baldosas cerámicas fabricadas por bicocción y un espectacular aumento de las obtenidas por monococción. Ello ha obligado a adaptar los materiales utilizados para la fabricación de baldosas cerámicas, esmaltes y soportes, a las nuevas condiciones y exigencias de este proceso.

Lo anteriormente expuesto pone de manifiesto que la historia del azulejo constituye una evolución continua⁽¹⁰⁾ e inconclusa a la búsqueda de nuevos

acabados cerámicos y de nuevos usos, así como de dotar a las baldosas cerámicas de nuevas y mejores propiedades. En estos momentos, el sector de pavimentos y revestimientos cerámicos se plantea objetivos cada vez más ambiciosos, tanto en cuanto a las propiedades de los productos finales como a temas de candente actualidad, como son la reducción de costes, el ahorro energético o la minimización del impacto ambiental.

Debe destacarse por último que el reciente desarrollo y aplicación de mejoras tecnológicas, energéticas y medioambientales, ha sido posible gracias a una labor continuada de investigación y desarrollo, llevada a cabo por un sector industrial que no ha escatimado esfuerzos a la hora de proponer mejoras e innovaciones que le han permitido poner a disposición del mercado una variada tipología de productos de elevada calidad y prestaciones, competitivos y fabricados mediante procesos respetuosos con el medio ambiente.



Fig. 2.19 Prensa manual de palanca. Primera mitad del siglo XIX. Museo del Azulejo de Onda⁽¹⁾



Fig. 2.20 Prensa de Volante manual con bolas. Finales del siglo XIX. Museo del Azulejo de Onda⁽¹⁾

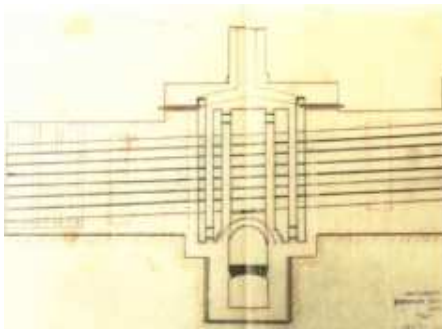


Fig. 2.21 Proyecto de horno de pasajes, 1939, F. Schielch. Museo del Azulejo de Onda⁽¹⁾



Fig. 2.22 Horno Túnel, 1930⁽¹⁾

2.3. Baldosas cerámicas

Se define^(11,12) las baldosas cerámicas como placas de poco grosor, generalmente utilizadas para el revestimiento de suelos y paredes, fabricadas a partir de arcillas y otras materias primas inorgánicas, que se someten a molienda y/o amasado, se moldean y seguidamente son secadas y cocidas a temperatura suficiente para que adquieran de manera estable las propiedades requeridas.

2.3.1. Tipos de baldosas⁽¹³⁾

Las baldosas cerámicas pueden clasificarse en función del tipo de moldeo utilizado (prensado o extrudido), de la absorción de agua que presenta el soporte, la cual viene determinada por la temperatura máxima a la que son tratadas térmicamente (confiriéndoles diferente porosidad) y, por último, del carácter vidriado o no de su superficie (tabla 2.1).

Tabla 2.1 Tipos de baldosas cerámicas

Tipo de baldosa	Moldeo	Soporte	Vidriado
Azulejo	Prensado	Poroso	Sí
Gres esmaltado	Prensado	No poroso	Sí
Gres porcelánico	Prensado	No poroso	No-Sí
Baldosín catalán	Extrudido	Poroso o ligeramente poroso	No
Gres rústico	Extrudido	No poroso	No-Sí
Barro cocido	Extrudido	Poroso	No

La norma europea UNE-EN-14411, equivalente a la norma internacional ISO 13006, de aplicación a las baldosas cerámicas, define y, establece los términos, requisitos y criterios de marcado de las baldosas cerámicas. Los ensayos utilizados para determinar estas características, se encuentran descritos en la norma internacional ISO 10545.

A continuación se describe las características más relevantes de los tres tipos de baldosas vidriadas más utilizadas: azulejo, gres esmaltado y gres porcelánico.

2.3.1.1. Azulejos

Azulejo es la denominación tradicional de las baldosas cerámicas con absorción de agua alta, prensadas en seco, vidriadas y fabricadas por procesos de bicocción o monococción. El cuerpo o soporte puede ser de color blanquecino-claro o rojizo-pardo.

Sus características (Tabla 2.2) los hacen particularmente adecuados para el revestimiento de paredes interiores de locales residenciales o comerciales. Los azulejos, junto con las baldosas de gres esmaltado fabricadas por monococción, representan el grueso de la producción española de baldosas cerámicas.

Tabla 2.2 Características habituales de los azulejos

Características del producto		
	Temperatura máxima de cocción	1080 - 1120°C
	Absorción de agua	12 – 18 %
	Densidad aparente	1,75-1,85 g/cm ³
	Estabilidad dimensional	
	Contracción lineal	< 1,5 %
	Resistencia mecánica	15 – 25 N/mm ²
	Estabilidad de las fases presentes	
	Expansión por humedad	< 0,1%
	Características superficiales-estéticas	
	Resistencia a los agentes químicos (ácidos y bases)	A (sin ataque químico) B (ligero ataque)

2.3.1.2. Gres esmaltado

Gres esmaltado es la denominación comúnmente aceptada para las baldosas cerámicas de absorción de agua baja o media-baja, prensadas en seco, vidriadas y fabricadas generalmente por monococción. Sus características esenciales se detallan en la tabla 2.3. Son empleadas preferentemente como recubrimiento de suelos interiores (pavimento) en locales residenciales o comerciales.

Cuando presentan una absorción de agua inferior al 3%, el soporte se denomina propiamente gres, y cuando dicha absorción se encuentra

comprendida entre el 3% y el 6%, el soporte debe considerarse como gresificado. En cualquiera de los dos casos, el color de dichos soportes puede ser blanquecino-claro u ocre-pardo. El recubrimiento vidriado de la cara vista, de aspecto mate o brillante, puede estar decorado con motivos diversos.

Tabla 2.3 Características habituales del gres esmaltado

Características del producto		
	Temperatura máxima de cocción	1120 - 1150°C
	Absorción de agua	2 -5 %
	Densidad aparente	2,20 – 2,35 g/cm ³
	Estabilidad dimensional	
	Contracción lineal	5 -7 %
	Resistencia mecánica	25 – 35 N/mm ²
	Estabilidad de las fases presentes	
	Expansión por humedad	Despreciable
	Características superficiales-estéticas	
	Resistencia a los agentes químicos	A (sin ataque químico) B (ligero ataque)
	Resistencia mecánica	>25 N/mm ²
	Resistencia a la helada	Resiste >100 ciclos de hielo-deshielo
	Resistencia a la abrasión	PEI(*) (3-5)
	Dureza al rayado (Vickers)	4,8-5,2 GPa

(*)Clasificación desarrollada por el "Porcelain Enamel Institute" (1: baja resistencia-5: elevada resistencia)

2.3.1.3. Gres porcelánico

Gres porcelánico es el término con que se denomina a las baldosas cerámicas con muy baja absorción de agua, prensadas en seco, vidriadas o no vidriadas y sometidas a una única cocción. Sus características principales se muestran en la Tabla 2.4. Se utilizan para recubrir suelos interiores en edificaciones residenciales y comerciales, suelos exteriores, fachadas e incluso como revestimiento de paredes interiores.

Este producto se puede presentar con acabado mate (tal como resulta tras la cocción), pulido (sometiendo la cara vista a un proceso de pulido) o, en ocasiones, vidriado.

Tabla 2.4 Características habituales del gres porcelánico

Características del producto		
	Temperatura máxima de cocción	1180 - 1230°C
	Absorción de agua	< 0,1 %
	Densidad aparente	2,37 – 2,45 g/cm ³
	Estabilidad dimensional	
	Contracción lineal	7-9 %
	Resistencia mecánica	35 – 45 N/mm ²
	Estabilidad de las fases presentes	
	Expansión por humedad	Despreciable
	Características superficiales-estéticas	
	Resistencia a los agentes químicos	A (sin ataque químico) B (ligero ataque)
	Resistencia mecánica	>35 N/mm ²
	Resistencia a la helada	Resiste >>100 ciclos de hielo-deshielo
	Resistencia a la abrasión	PEI (3-5)
	Dureza al rayado del producto pulido (Vickers)	5 -6 GPa
	Resistencia a las manchas del producto pulido	Clase(*) 3-5

(*) Clase 1: Manchas persistentes-Clase 5: Fácil limpieza con agua

2.3.2. **Proceso de fabricación de baldosas cerámicas vidriadas**

El proceso de fabricación de una baldosa cerámica se puede resumir en cuatro etapas que se desarrollan sucesiva y simultáneamente. La primera de ellas es la preparación de la mezcla de materias primas que constituye la composición del soporte, seguida del conformado de la pieza, el esmaltado y, por fin, el tratamiento térmico o cocción⁽¹⁴⁾. En la Figura 2.23 se muestra un esquema de este proceso.



Figura 2.23 Esquema del proceso de fabricación de baldosas cerámicas vidriadas

2.3.2.1. Preparación de la composición del soporte

Las materias primas con las que se preparan las composiciones de los soportes de las baldosas cerámicas vidriadas son habitualmente arcillas, caolines, feldspatos, arenas feldespáticas, cuarzo y carbonatos.^(15,16,17)

Estas materias primas son dosificadas en las proporciones adecuadas que requiere la composición. La mezcla resultante es molturada bien por vía seca bien por vía húmeda en molinos discontinuos. La suspensión resultante de la molienda por vía húmeda se somete a continuación a un proceso de secado por atomización. El material resultante de la molienda por vía seca es, por su parte, sometido a un proceso de humectación. En ambos casos el objetivo es lograr un polvo con una humedad del orden del 5% - 6% en base seca, apto para ser alimentado a las prensas con las que se conformará la baldosa.

2.3.2.2. Conformado

El conformado de la pieza se realiza mediante un proceso de prensado unidireccional⁽¹⁸⁾.

El material alimentado a la prensa, denominado habitualmente polvo de prensa, presenta, como ya se ha dicho, una humedad del orden del 5% - 6% en base seca. Una vez conformadas las piezas, estas se someten a un proceso de secado en secaderos continuos hasta alcanzar una humedad del 0,5% - 1% en base seca.

2.3.2.3. Esmaltado

El proceso de esmaltado se realiza sobre la pieza seca, y comprende habitualmente la aplicación de una capa de engobe, una o varias capas de esmalte y un número variable de efectos decorativos. La aplicación del

engobe y del esmalte se realiza normalmente en forma de suspensión acuosa mediante cortina continua, empleando dispositivos denominados “campanas”, o mediante pulverización utilizando dispositivos denominados “discos”.

Las aplicaciones mediante cortina continua dan lugar a capas de mayor espesor y dotan a las piezas de acabados con texturas más lisas, por lo que suele utilizarse esta técnica para esmaltar azulejos, producto en el que el acabado superficial es de suma importancia. Por el contrario, las aplicaciones mediante pulverización dan lugar a capas más finas y a acabados con texturas más rugosas, por lo que son habitualmente utilizados en la fabricación de pavimento de gres o gresificado. En ocasiones, puede aplicarse el esmalte en seco a fin de obtener características superficiales determinadas.

Por su parte, la decoración de la pieza, destinada a imprimir diversos motivos coloreados sobre el esmalte, se realiza haciendo uso de diferentes técnicas que van desde la serigrafía tradicional hasta las últimas tecnologías de impresión digital.

2.3.2.4. *Cocción*

La cocción de las baldosas cerámicas se lleva a efecto en hornos de rodillos⁽¹⁹⁾. En esta etapa del proceso de fabricación se producen un número elevado de transformaciones físico-químicas tanto en el soporte como en el esmalte. A medida que aumenta la temperatura, las partículas de éste se van haciendo más deformables y van sinterizando por un mecanismo de flujo viscoso⁽²⁰⁾, a la vez que se reduce la rugosidad de la superficie de la capa de esmalte. Simultáneamente, dichas partículas interaccionan con el soporte generando una interfase que consolida el anclaje del vidriado al soporte en el producto acabado.

Las variables fundamentales de esta etapa del proceso son el ciclo térmico (temperatura-tiempo) y la atmósfera del horno (contenido en oxígeno). Dependiendo del tipo de producto, como se ha comentado en apartados anteriores, las temperaturas máximas de cocción oscilan en promedio entre los 1100°C para los azulejos, los 1140°C para las baldosas de gres esmaltado y los 1180°C para el gres porcelánico.

2.3.3. **Aspectos socio-económicos**

2.3.3.1. *La fabricación, consumo y exportación de baldosas cerámicas en el mundo*

La producción está concentrada en unos pocos países, especialmente en Europa y Asia. En 2006, los cuatro primeros productores eran China, España, Italia y Brasil, sumando estos cuatro países más del 50% de la producción mundial. En 2011, tras la fuerte contracción sufrida en 2009,

España ocupa el séptimo lugar en producción, pasando a poseer un 3,8% de la producción mundial.

Según la Asociación Española de Fabricantes de Azulejos y Pavimentos Cerámicos (ASCER)⁽²¹⁾, la producción estimada mundial en 2006 fue de 7.779 millones de m². España era el segundo productor mundial (tras China) con una cuota del 7,8%, y el primer productor de la UE-27, por delante de Italia, con una cuota del 38,5%, los cambios económicos sufridos entre 2006-2010, han hecho que cambie el escenario mundial, dando paso como primeros productores a otros países emergentes. En la Figuras 2.24 se muestra la evolución de la producción mundial, China, como principal productor y Europa. En la Figura 2.25 se muestra la evolución de la producción de los principales países fabricantes de azulejos a excepción de China.

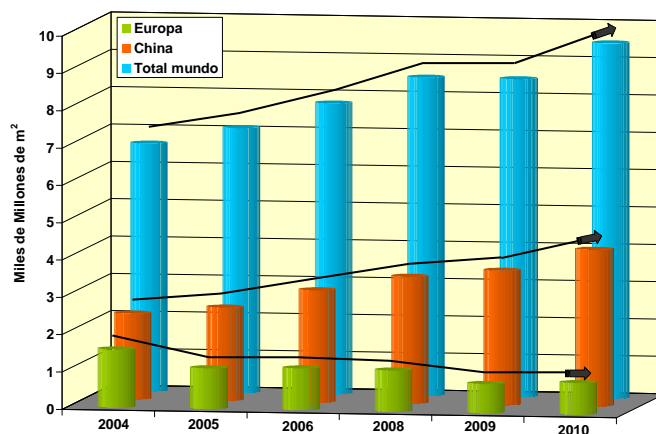


Figura 2.24 Evolución de la producción mundial, china y europea de entre los años 2004-2010.

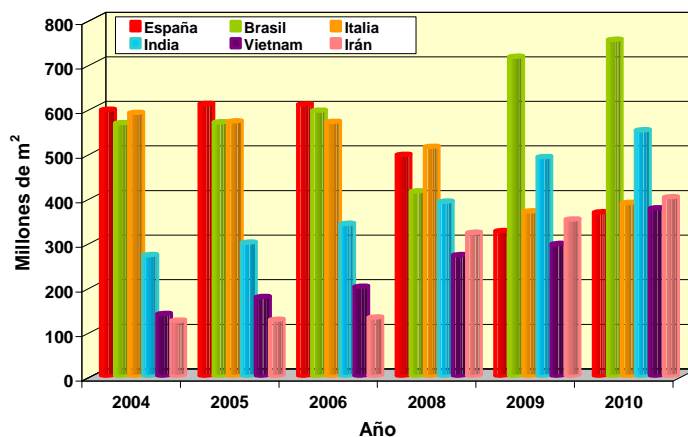


Figura 2.25 Evolución de la producción de los principales productores de azulejos a excepción de China. (Fuente: Elaboración ASCER⁽²⁰⁾ a partir de los datos de las asociaciones nacionales, y de las publicaciones Ceramic World Review y Andar per Ceramiche.)

En la Figura 2.26, se muestra la producción mundial por continentes en 2004 y 2010. Tal y como puede apreciarse, el mercado asiático, copa con creces, el mercado productivo de baldosas cerámicas y ha sufrido un gran incremento en los últimos años.

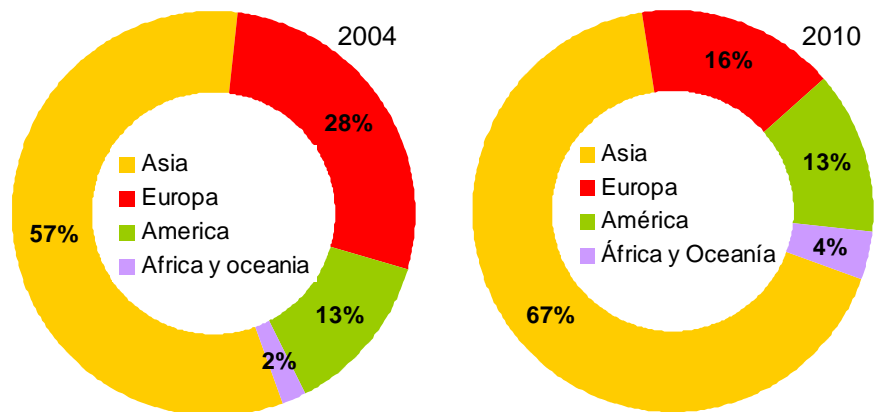


Figura 2.26 Porcentaje de la producción mundial de baldosas cerámicas distribuida por continentes (datos del 2010)⁽²²⁾

Es de esperar que de forma paulatina la producción española, más centrada en producir productos de alto valor añadido, que en crecer en volumen, pierda cuota en beneficio de los nuevos productores de Asia, América y Europa del Este.

Tabla 2.5 Principales países consumidores. Millones de m²

País	2003	2005	2007	2009	2011	% consumo mundial 2011
China	1792	1876	2700	3030	4000	38,6
Brasil	432	441	535	645	775	7,5
India	234	271	397	494	625	6,0
Irán	116	120	236	295	395	3,8
Vietnam	<100	<100	210	240	360	3,5
Indonesia	124	140	178	297	312	3,0
Arabia Saudí	91	111	110	166	203	2,0
EEUU	272	308	249	173	189	1,7
Rusia	110	116	176	139	181	1,7
México	157	157	174	163	177	1,7
España	256	264	314	156	128	1,2
Total mundo	6127	6532	8060	8600	10370	100

De los datos mostrados en la Tabla 2.5, se deriva que los grandes productores, son a su vez grandes consumidores. Cabe señalar la fuerte caída del consumo en España que en 2007 era el primer consumidor europeo y el que tiene el mayor consumo per cápita mundial y el gran aumento de consumo que en los últimos años está teniendo países asiáticos como India, Irán, Vietnam o Indonesia. Cabe destacar a EEUU como un país de baja producción pero alto consumo (Tabla 2.6), aunque ha habido un retroceso de este mercado a lo largo de los últimos años.

Tabla 2.6 Principales países importadores⁽²³⁾. Millones de m²

País	2007	2008	2009	2010	2011	% importaciones mundiales 2011
EEUU	202	157	124	130	131	6,2
Arabia Saudí	77	99	116	117	129	6,1
Francia	108	112	101	103	107	5,0
Alemania	83	80	78	80	90	4,2
Irak	10	23	40	60	79	3,7
Corea del Sur	66	59	55	59	63	2,9
Rusia	48	54	30	41	56	2,6
Emiratos A.U.	43	55	45	48	48	2,3
Nigeria	22	30	29	30	44	2,1
Tailandia	22	25	28	30	42	2,0
Total mundo	1910	1919	1750	1960	2130	100

Respecto a las exportaciones de baldosas cerámicas, desde 2005 China se ha colocado al frente de la exportación mundial en volumen de baldosas cerámicas, abasteciendo principalmente a los países de su entorno y a los mercados de bajo precio.

2.3.3.2. La industria española de baldosas cerámicas

La industria española de pavimentos y revestimientos cerámicos es en la actualidad reconocida internacionalmente por la gran competitividad de sus productos, basada tanto en su calidad estética como técnica.

Según la Asociación Española de Fabricantes de Azulejos y Pavimentos Cerámicos (ASCER)⁽²⁴⁾, el sector español de baldosas cerámicas alcanzó un máximo de producción en torno a los 608 millones de metros cuadrados los años 2005 y 2006, sufriendo una fuerte recesión en 2009 (Tabla 2.7). A pesar de que en 2011 mejoró la producción, dista mucho de los valores de producción entre 2000-2006. La producción de baldosas cerámicas en 2011 es del 3,7% de la producción mundial, mientras que tan sólo se consume el 1,2% de esa producción.

Tabla 2.7 Evolución de la producción de baldosas cerámicas en España. Millones de m²

2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
594	606	583	596	609	608	585	495	324	366	392	404

La producción en España se concentra en la provincia de Castellón, cuya producción representa en torno al 94,5% de la producción nacional. Las provincias de Valencia y Barcelona suponen el 0,6% y el 1,9% respectivamente. El resto (sobre el 3%) se reparte entre las pocas provincias donde hay empresas cerámicas, todas de pequeña dimensión.

Respecto a la tipología de productos, en España, la producción de baldosas cerámicas abarca todos los tipos de producto, correspondiendo a las vidriadas el 94% del total.⁽²⁵⁾ Cabe destacar que, desde su aparición en 1988, el gres porcelánico ha ido ganando terreno hasta situarse en un 20% de la producción en 2007 (Tabla 2.8), tendencia que se ha mantenido.

Tabla 2.8 Tipología de la producción de baldosas cerámicas en España. Datos en millones de m² y en porcentajes sobre la producción total.

	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Extrudidos	19,0	19,0	19,5	19,8	19,9	20,9
<i>% sobre prod. total</i>	3,1%	3,2%	3,3%	3,3%	3,3%	3,6%
Gres porcelánico	48,2	59,5	74,0	94,7	113,5	116,2
<i>% sobre prod. total</i>	8,0%	10,2%	12,4%	15,5%	18,7%	19,9%
Azulejos	236,3	233,4	235,0	238,1	242,1	240,0
<i>% sobre prod. total</i>	39,0%	40,0%	39,5%	39,1%	39,8%	41,0%
Gres esmaltado	302,1	271,6	267,1	256,6	232,9	207,6
<i>% sobre prod. total</i>	49,9%	46,5%	44,8%	42,1%	38,3%	35,5%

2.3.3.2.1. Exportaciones e importaciones

La exportación del sector en 2007, realizada a 177 países, fue de 2.295 millones €, un 5,1% más que en 2006. Durante 2008, las ventas internacionales del sector azulejero español entre enero y diciembre, realizadas a 179 países, fueron de 2.210,9 millones de Euros, lo que supone un descenso del 3,7% respecto al año 2007. En 2011 se exportaron 263 millones de m² lo que supone un 67% de la producción nacional y un 12,4% de las exportaciones mundiales situándolo después de China e Italia, como los países que más exportan. El 55,1% de las exportaciones en 2011 se destinaron a Europa seguidas del 24,0% a Asia. En 2012 las exportaciones a Europa han sido del 50%, la exportación a Oriente Medio ha aumentado un 21% respecto a 2011. Asimismo, en África el incremento experimentado ha

sido del 47%, en EEUU el incremento ha superado el 22% y en América del Sur se ha alcanzado un aumento del 23%.

La exportación se sostiene principalmente por la positiva evolución de las ventas en el mercado del Este de Europa (+15,9%) y por la búsqueda constante de nuevos mercados por parte del sector. Las ventas internacionales a Rusia, como país más representativo, han aumentado en 2008 cerca de un 35%. Destaca en positivo la evolución de los países de las zonas de Oriente Próximo (+12,1%) y África (+16,5%). Por el contrario, las ventas en EEUU y en América mantienen su acusado descenso, fruto de su situación económica e inmobiliaria local, el tipo de cambio del euro y la competencia de los países productores de la zona. En algunos países de la UE se aprecia una contracción significativa en sus importaciones (con Reino Unido y Portugal como principales ejemplos), aunque en conjunto el descenso es moderado (-6,6%).

Respecto a las importaciones, el valor de éstas en 2007 fue de 156,8 millones €, un 27,9% más que el año anterior, crecimiento similar al de 2006. Los principales orígenes fueron Italia (70,7 millones €, +17,0%), China (47,6 millones €, +28,7%), y Portugal (19,0 millones €, +24,6%). Se estima que las importaciones cubren el 5-6% del consumo nacional. En 2012, las importaciones de azulejos han bajado, sobre todo en España, que pasaron a ser de 18 millones de €, tras aporbarse una tasa tras una investigación de la Comisión Europea que las importaciones del país asiático habían penetrado en el mercado comunitario a precios irrealistas.

2.3.3.2.2. Generación de riqueza

El sector cerámico es el segundo que más riqueza genera en la Comunidad Valenciana, de un total de 104 sectores analizados, sólo superado por el sector de la distribución de mercancías (grandes superficies y detallistas), según el estudio Ardán 2004 del Impiva. Con datos de 2002, el sector azulejero generó el 6,8% del total de la riqueza creada en la Comunidad.

En 2008 en el sector hubo 22.300 empleos directos (lo que supone un descenso del 17% frente a los del 2007) y más de 7.000 indirectos, casi en su totalidad en la provincia de Castellón. En 2010 debido a las deceleraciones en la economía no sólo española, sino también internacional, los empleados en empresas del sector han sido unos 16.500 trabajadores, en su mayoría, en empresas de pequeño y mediano tamaño.

Por tanto, el sector de las baldosas cerámicas, tras las adversidades económicas que sufre, es un sector que busca nuevas soluciones de sostenibilidad, tanto a nivel económico, comercial y tecnológico, un sector que se reinventa a sí mismo.

Dentro de esta filosofía surge el trabajo que se presenta a continuación, nuevas soluciones a la formulación de esmaltes destinados a la producción de baldosas cerámicas con la introducción de un agente fundente diferente al utilizado en este momento, las fritas cerámicas.

2.4. Recubrimientos vidriados

Tal y como se ha indicado anteriormente, son muchas las baldosas cerámicas que se recubren con una capa vidriada que, además de impermeabilizar el soporte, debe de poseer unas características técnicas y estéticas adecuadas al uso final del producto.

Los vidriados cerámicos son vidrios homogéneos o materiales vitrocristalinos cuya naturaleza deriva del tratamiento térmico a que se somete a los esmaltes cerámicos tras ser aplicados sobre el soporte. Es esta naturaleza, en mayor o menor medida vítrea, la que los asemeja a los vidrios propiamente dichos.

2.4.1. Vidrios^(26,27,28)

Una de las definiciones del material vítreo más ampliamente aceptadas es la de la American Society for Testing of Materials (ASTM), según la cual un vidrio es un producto inorgánico fundido que se ha enfriado hasta alcanzar un estado rígido sin experimentar cristalización.⁽²⁹⁾

2.4.1.1. *Cristaloquímica de los vidrios*

La diferencia estructural entre los sólidos cristalinos y los vidrios estriba en que, en los primeros, sus unidades constituyentes (iones, átomos y moléculas) se disponen con una ordenación geométrica y una periodicidad de largo alcance en las tres direcciones del espacio, formando una red perfectamente definida, mientras que, en los segundos, las mismas unidades estructurales primarias no guardan una distribución regular. Como es bien sabido, si una estructura cristalina se somete a un haz de rayos X, se comporta como una red de difracción, y así, cuando dicho haz incide sobre el material con un ángulo determinado, se obtiene un diagrama constituido por una serie de líneas de interferencia de intensidad variable.⁽³⁰⁾ Sin embargo, si la estructura que se somete al haz de rayos X es vítrea, es decir, desordenada, el diagrama resultante no presenta líneas de interferencia definidas, sino tan solo una línea base continua.

La estructura de un vidrio puede considerarse formada principalmente por iones oxígeno dispuestos en coordinaciones predominantemente tetraédricas o triangulares, unidas entre sí por pequeños iones formadores (Si^{4+} , B^{3+} , P^{5+} , etc.).

El conjunto constituye una red distorsionada entre cuyos intersticios se sitúan los iones modificadores alcalinos o alcalinotérreos. Las propiedades de los vidrios dependen de sus características estructurales, que, a su vez, están determinadas por su composición química y, en menor medida, por su historia térmica.

Los vidrios de mayor interés industrial son los de silicio y los de boro, que son precisamente los más utilizados en la industria cerámica.

2.4.1.2. Vidrios de silicio

Dentro de la amplia gama de vidrios de silicio resulta especialmente importante el vidrio de composición SiO_2 , o sílice vítrea. Este vidrio está constituido por tetraedros SiO_4 unidos entre sí a través de átomos de oxígeno y agrupados desordenadamente en el conjunto de la estructura tridimensional resultante (Figura 2.27)

La adición de óxidos modificadores al vidrio de sílice provoca rupturas parciales de la red, debilitando su cohesión, disminuyendo su estabilidad y, consecuentemente, rebajando su temperatura de reblandecimiento.

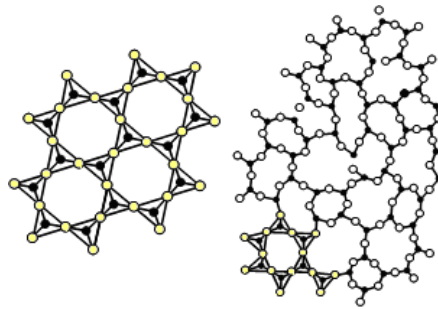


Figura 2.27 Estructura de la sílice vítrea

Así, un vidrio de sílice podrá incorporar cantidades crecientes de óxidos modificadores alcalinos hasta alcanzar una determinada proporción, a partir de la cual la cohesión reticular resulte tan pequeña que se produzca la desvitrificación de alguna o de varias fases cristalinas.

En el caso de que el óxido modificador sea de un metal alcalinotérreo, también se producirá ruptura en la red vítrea, pero el deterioro reticular resultará en parte compensado por el hecho de que, debido a su doble carga positiva, tales cationes actuarán a su vez como iones puente entre dos oxígenos.

El aluminio trivalente también actúa como ión modificador, pero en este caso la incorporación de Al_2O_3 aumenta la cohesión reticular y fortalece la estructura vítrea.

De particular interés, especialmente en el campo de los vidrios ópticos y artísticos, son las composiciones ricas en plomo, elemento que puede ser asimilado en elevadas proporciones por el retículo silícico. No obstante, debido a su toxicidad, y a pesar de que antaño fue utilizado de forma generalizada, este elemento ha caído actualmente en desuso en la industria cerámica.

2.4.1.3. Vidrios de boro

Los vidrios de boro están formados por grupos boroxol, en los que cada ión boro está unido a tres oxígenos, coordinados triangularmente al azar tal y como se indica en la figura 2.25, dando lugar a una estructura plana.

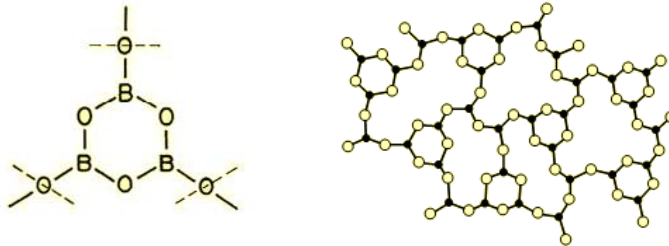


Figura 2.28 Grupo boroxol presente en los vidrios de boro y estructura del vidrio de boro

Al contrario de lo que sucede en los vidrios de silicio, la adición de óxidos alcalinos a un vidrio de boro origina inicialmente un progresivo fortalecimiento reticular, hasta alcanzar un valor máximo para una concentración determinada, por encima de la cual la red vítrea comienza a debilitarse.

2.4.2. Fritas

Las fritas cerámicas son materiales de naturaleza vítrea, preparadas por fusión, a temperaturas elevadas (en torno a los 1500°C), de una mezcla de materias primas de naturaleza cristalina. La masa fundida se enfría bruscamente con aire o agua, dando lugar a una masa vítrea que es la frita propiamente dicha. Desde el punto de vista cerámico, las fritas son materias primas elaboradas que se utilizan en la formulación de esmaltes y engobes.^(31,32)

La estructura de una frita es análoga a la de un vidrio, pudiéndose describir como una red vítrea constituida por pequeños cationes formadores (Si^{4+} , B^{3+}) y aniones O^{2-} . Como el retículo que forman ambos iones se encuentra distorsionado, aloja en los huecos intersticiales a los cationes modificadores (alcalinos y alcalinotérreos fundamentalmente).

2.4.2.1. Proceso de fabricación

El proceso de fabricación de fritas, cuyo esquema se muestra en la Figura 2.29, consta fundamentalmente de cuatro etapas: dosificación de materias primas, mezclado, fusión y enfriamiento. A continuación se dan algunos detalles de estas etapas.

- Dosificación de materias primas

Las materias primas se almacenan en silos, desde los que se dosifican a una tolva pesadora en la proporción indicada ("fórmula de carga") para alcanzar la composición de la frita.

- Mezclado

El mezclado íntimo de las materias primas, realizado en seco, favorece la correcta fusión de las mismas y la homogeneidad de la fase vítrea resultante.

- Fusión

La fusión de las materias primas se realiza en hornos continuos, a los que se alimenta la mezcla de materias primas mediante un tornillo sin fin. Estos hornos son cámaras en forma de paralelepípedo, por uno de cuyos extremos entra la mezcla de materias primas y por otro de los cuales sale el material fundido.

La fusión se produce como consecuencia del calor aportado, por llama directa, desde uno o varios quemadores que utilizan gas natural como combustible, siendo la temperatura de fusión y el tiempo de residencia en el interior del horno las variables que controlan el proceso. Ambos dependen principalmente de la composición de la frita y de la naturaleza de las materias primas utilizadas, debiendo ajustarse adecuadamente para obtener un fundido lo más homogéneo posible y exento de infundidos.

La fusión de todas las materias primas no se produce de forma simultánea, debido a que no todas ellas tienen el mismo punto de fusión. Así, aquellas con temperaturas de fusión más bajas (como los boratos o carbonatos) generan la fase vítrea inicial que acelera la fusión y/o disolución de los materiales de punto de fusión intermedio (como los feldespáticos) y, posteriormente, de los demás componentes más refractarios.

La temperatura máxima a la cual se trata la mezcla de materias primas se encuentra en torno a los 1500°C, por lo que el consumo energético de esta etapa es muy elevado.

- Enfriamiento:

El enfriamiento del fundido se puede llevar a cabo vertiéndolo en un tanque de agua o haciéndolo pasar entre rodillos refrigerados internamente con aire, siendo el primero de estos procedimientos el empleado casi exclusivamente en la actualidad.

2.4.2.2. *Propiedades*

Dos son las características más sobresalientes de las fritas cerámicas:

- Ser más insolubles en agua que algunas de las materias primas cristalinas a partir de las que se fabrican.
- Presentar amplios intervalos de fusión, a diferencia de las temperaturas fijas de fusión de las materias primas con las que se preparan, lo que contribuye a mejorar la homogeneidad de los vidriados de cuya composición forman parte.

2.4.2.3. *Tipos*⁽³³⁾

Las fritas pueden clasificarse de distintas formas atendiendo a diferentes criterios: grado de fusibilidad (fundentes o refractarias), composición química (alcalinas, borácicas, de cinc...), propiedades ópticas de los vidriados a que dan lugar (opacas, brillantes, satinadas, mates), tipo de proceso de fabricación de baldosas al cuál van a ser destinadas (bicocción, monococción de azulejos, monococción de gres,...)

Se indica a continuación algunas de las denominaciones más comunes con las que se identifican las fritas en el sector de fabricación de baldosas cerámicas:

- *Fritas transparentes*. Son las fritas de dan lugar a vidriados brillantes y transparentes.
- *Fritas opacas*. Los vidriados que se obtienen a partir de estas fritas son opacos y brillantes. Muchas de ellas contienen circonio, en cuyo caso se las denomina "fritas opacas de circonio"³⁴. No obstante, existen otros sistemas que dan lugar asimismo a vidriados opacos^(35,36) y se incluyen, obviamente, en este grupo.
- *Fritas mates*. Estas fritas se caracterizan por dar lugar a vidriados con aspecto mate, y suelen clasificarse en función del elemento responsable del mismo: mates de calcio, de cinc y de bario.
- *Fritas fundentes*: Son fritas que se caracterizan por contener óxidos de carácter fundente en proporción significativa, como el de boro o los de elementos alcalinos.

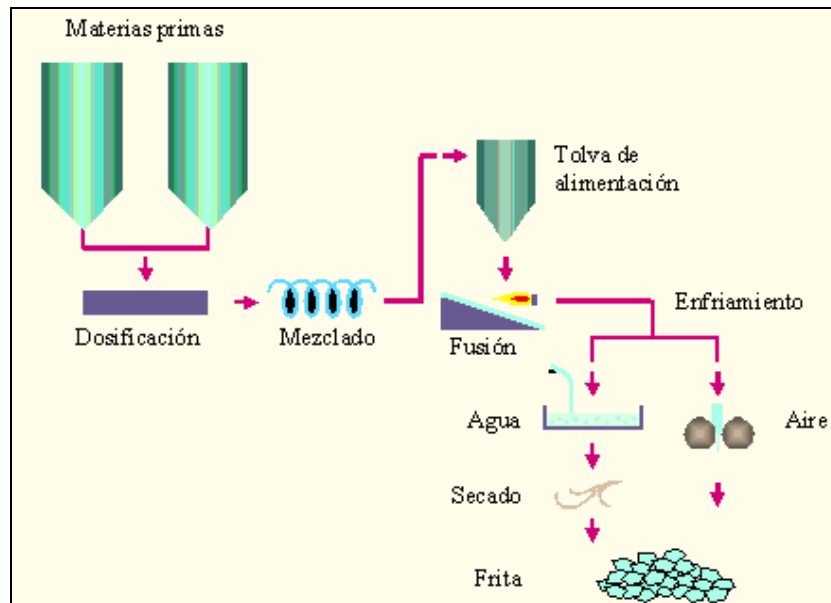


Figura 2.29 Proceso de fabricación de una frita

2.4.2.4. Materias primas

En teoría, una frita con una composición en óxidos determinada puede obtenerse a partir de muchas combinaciones de materias primas. Sin embargo, existen numerosos factores que limitan el uso de algunas de ellas, como pueden ser su coste y disponibilidad, o sus propias características físico-químicas.

En la Tabla 2.9 se muestran las materias primas más comunes empleadas en la fabricación de fritas, agrupadas según el óxido o los óxidos que aportan a la composición de las mismas.

Tabla 2.9 Materias primas empleadas en la obtención de las fritas.

Óxidos	Materias primas	
	Nombre	Fórmula
SiO ₂	Cuarzo Caolín Feldespatos alcalinos Circón	SiO ₂ 2SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·2H ₂ O 6SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·M ₂ O (M=Na,K) ZrO ₂ ·SiO ₂
B ₂ O ₃	Ácido bórico Colemanita Bórax Ulexita	B ₂ O ₃ ·3H ₂ O 2CaO·3B ₂ O ₃ ·5H ₂ O Na ₂ O·2B ₂ O ₃ ·5H ₂ O ½ Na ₂ O·CaO·½ B ₂ O ₃ ·8H ₂ O
Na ₂ O	Feldespato sódico Carbonato sódico Nitrato sódico Bórax Nefelina Ulexita	6SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·Na ₂ O Na ₂ O·CO ₂ Na ₂ O·NO ₂ Na ₂ O·2B ₂ O ₃ ·5H ₂ O 4SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·Na ₂ O ½ Na ₂ O·CaO·½ B ₂ O ₃ ·8H ₂ O
K ₂ O	Feldespato potásico Nitrato potásico Carbonato potásico	6SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·K ₂ O K ₂ O·NO ₂ K ₂ O·CO ₂
Li ₂ O	Esodumeno	4SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·Li ₂ O
MgO	Dolomita Talco Magnesita	CaO·MgO·(CO ₂) ₂ 3MgO·4SiO ₂ ·H ₂ O MgO·CO ₂
CaO	Carbonato cálcico Colemanita Dolomita	CaO·CO ₂ 2CaO·3B ₂ O ₃ ·5H ₂ O CaO·MgO·(CO ₂) ₂
BaO	Carbonato de Bario	BaO·CO ₂
ZnO	Óxido de cinc	ZnO
Al ₂ O ₃	Caolín Feldespatos alcalinos Alúmina hidratada Alúmina calcinada	2SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·2H ₂ O 6SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·M ₂ O (M=Na, K) Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O Al ₂ O ₃
ZrO ₂	Circón	ZrO ₂ ·SiO ₂

2.4.3. Engobes

Un engobe está constituido por una mezcla de materiales plásticos (arcillas y caolines) y no plásticos (fritas, cuarzo, feldespatos, etc.) que se aplica sobre el soporte cerámico para formar una capa fina que lo aisle de la capa de esmalte, a fin de, entre otras cosas, ocultar el color de dicho soporte y cubrir sus defectos superficiales.

El engobe puede considerarse como un tipo particular de esmalte rico en material arcilloso, lo que aproxima su composición a la del soporte. Además, la proporción de fase vítrea que se forma en él tras la cocción es bastante menor que la que presentan los vidriados.⁽³⁷⁾

Dicha fase vítrea se forma inicialmente como consecuencia de la fusión total o parcial de algunos de sus componentes fundentes, y contribuye a que se produzca la sinterización del conjunto de la composición, dando lugar finalmente a un producto de características microestructurales intermedias entre las correspondientes al soporte y al vidriado.

Como ya se ha dicho, la capa de engobe cumple la función de ocultar el color del soporte proporcionando un sustrato blanco y opaco sobre el que depositar el esmalte, así como la de evitar la formación de defectos en el vidriado originados por irregularidades en el soporte cerámico, pero también favorece el adecuado acoplamiento entre el esmalte y el soporte y forma una barrera impermeable que evita que la humedad que eventualmente pudiera difundirse a través de los soportes porosos, como son los de los azulejos, pueda hacerse visible desde la cara vista de la pieza, deteriorando su aspecto.

Los ingredientes de un engobe y las proporciones en peso en que se encuentran habitualmente se muestran en la Figura 2.30.⁽³⁸⁾

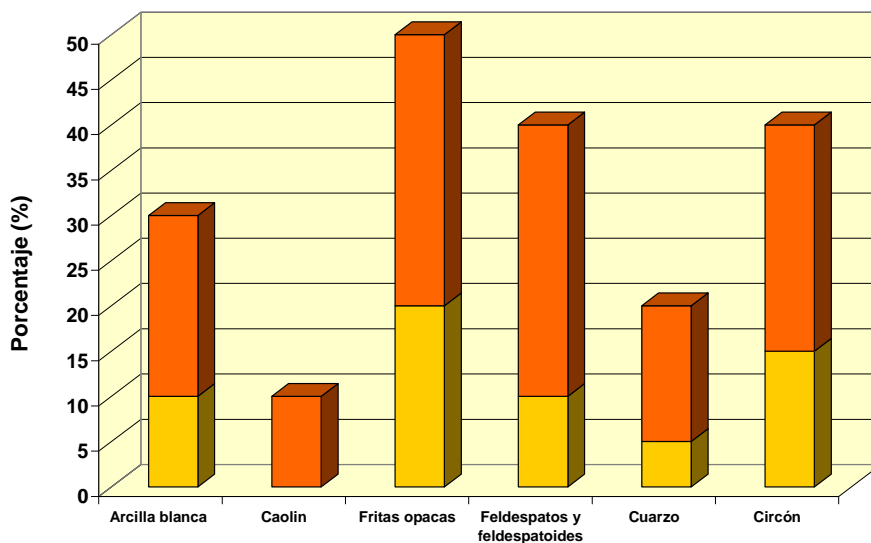


Figura 2.30 Porcentaje de las distintas materias primas utilizadas en la formulación de engobes.

2.4.4. Esmaltes⁽³⁹⁾

Los esmaltes se aplican sobre la capa de engobe previamente consolidada sobre el soporte cerámico, con la finalidad de obtener, tras la cocción, un vidriado con las características técnicas y estéticas requeridas.

Los esmaltes se pueden clasificar atendiendo a diferentes criterios: componente fundente principal, modo de preparación, tipo de soporte sobre el que se aplican, temperatura máxima del ciclo de cocción a que se les somete, microestructura del vidriado resultante y propiedades ópticas del vidriado final.

Una de las clasificaciones más utilizadas, y que engloba a dos de las anteriormente expuestas, las referidas al tipo de soporte y a la temperatura máxima de cocción, es la que atiende al uso final del vidriado, que además está haciendo referencia indirecta a las características finales solicitadas al mismo. Así, los esmaltes para baldosas se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- ❑ Esmaltes para azulejos
- ❑ Esmaltes para pavimentos

2.4.4.1. Esmaltes para azulejos

Están constituidos mayoritariamente por fritas, que entran a formar parte de su composición en proporciones que varían entre un 80 y un 95% en peso, y por pequeñas cantidades de materias primas cristalinas: caolín (que actúa como agente de suspensión), circón, alúmina, etc., que modifican ligeramente las características de las fritas utilizadas.

La razón que justifica la utilización de proporciones tan elevadas de frita en este tipo de esmaltes es que, debido a la naturaleza vítrea de aquel material, es relativamente fácil alcanzar a partir de él las exigentes características estéticas que habitualmente se solicita a este tipo de vidriados (brillo, transparencia, blancura), aunque por el mismo motivo, las características técnicas que se alcanzan son relativamente pobres. No obstante, dado el uso de los azulejos como revestimiento de paredes, estas últimas no son especialmente críticas y pueden satisfacerse con relativa facilidad.

Los vidriados más habitualmente utilizados para revestir azulejos pueden agruparse en tres grandes familias:

- Vidriados transparentes brillantes
- Vidriados opacos brillantes
- Vidriados opacos mates con diferentes texturas superficiales.

De ellos, los más utilizados son los transparentes y los opacos, ambos brillantes, y la mayoría, alrededor del 90%, se decoran mediante diferentes procedimientos.

Si bien, como ya se ha dicho, las propiedades técnicas solicitadas a estos vidriados no son demasiado exigentes, cabe destacar al menos dos que sí deben cumplir satisfactoriamente:

- Resistencia al cuarteo
- Resistencia al ataque por ácidos y por álcalis

2.4.4.2. *Esmaltes para pavimentos*

Este tipo de baldosas, al ir colocadas en suelos, están sometidas a acciones mecánicas y de limpieza muy intensas, por lo que los vidriados que las recubren deben poseer unas propiedades mecánicas y químicas muy superiores a las necesarias en los vidriados para azulejos.

Por este motivo, no es posible emplear grandes proporciones de material fritado en su composición (30-70% en peso), y hay que recurrir a la utilización masiva de materias primas cristalinas que contribuyan a mejorar las prestaciones del vidriado final (resistencia al desgaste por abrasión y al rayado, poca atacabilidad por productos químicos agresivos, etc.), lo que suele llevar a la consecución de superficies poco brillantes.

Por este motivo, este tipo de esmaltes no se suelen clasificar atendiendo a su acabado estético, sino al producto concreto en el cual se utilizan, y así se suele hablar de:

- Esmaltes para gres rojo
- Esmaltes para gres blanco
- Esmaltes para gres porcelánico

El tipo de soporte condiciona principalmente la temperatura de cocción de la baldosa y su expansión térmica, por lo que el esmalte debe adaptarse a él convenientemente.

2.4.4.3. ***Aspectos socio-económicos. El sector de fabricación de fritas, esmaltes y colores cerámicos***

El sector de fabricación de fritas, esmaltes y colores cerámicos ha experimentado en estos últimos años un amplio crecimiento.⁽⁴⁰⁾

Hace tan solo unos años que España consiguió alcanzar la situación actual de líder mundial en el sector de fritas y esmaltes cerámicos. Los esfuerzos dedicados a I+D+i (Investigación+Desarrollo+innovación), y la competitividad alcanzada han propiciado que España sobrepase a Italia, país tradicionalmente pionero en la fabricación de estos productos.

La facturación de los fabricantes ha sido en 2010 de 1100 millones de euros, según datos de la Asociación Nacional de Fabricantes de Fritas, Esmaltes, y Colores Cerámicos (ANFFECC)⁽⁴¹⁾. De esta cifra, el 70,1% corresponde a exportación, lo que supone 778 millones de euros, por lo que este sector es muy sensible a las necesidades de otros países. El número de trabajadores directamente adscritos a este sector fue de 3348 durante el 2010.

2.5. Esmaltes y vidriados

En este apartado se profundizará en diferentes aspectos relacionados con las características de los esmaltes para baldosas cerámicas y de los vidriados a que dan lugar tras el correspondiente tratamiento térmico.

2.5.1. Materias primas utilizadas en la composición de los esmaltes

En la Tabla 2.10 se muestran las materias primas cristalinas que se utilizan, junto con las fritas, en la formulación de esmaltes.^(42,43)

Una de las características comunes a todas ellas es su baja solubilidad en agua, lo que permite que las suspensiones preparadas con estos materiales sean estables. Como puede apreciarse en la mencionada Tabla 2.10 no se utilizan en la formulación de esmaltes otras materias primas que aporten boro que no sean las fritas.

Tabla 2.10 Materias primas empleadas en la formulación de esmaltes.

Óxidos	Materias primas	
	Nombre	Fórmula
SiO ₂	Cuarzo Caolín Feldespatos alcalinos Wollastonita	SiO ₂ 2SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·2H ₂ O 6SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·M ₂ O (M=Na, K) CaO SiO ₂
B ₂ O ₃	-----	-----
Na ₂ O	Feldespato sódico	6SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·Na ₂ O
K ₂ O	Feldespato potásico Nefelina	6SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·K ₂ O 4SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·M ₂ O (M=Na, K)
Li ₂ O	Esposdumeno	4SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·Li ₂ O
MgO	Dolomita Talco Magnesita	CaO·MgO·(CO ₂) ₂ 3MgO·4SiO ₂ ·H ₂ O MgO·CO ₂
CaO	Carbonato cálcico Dolomita Wollastonita	CaO·CO ₂ CaO·MgO·(CO ₂) ₂ CaO·SiO ₂
ZnO	Óxido de cinc	ZnO
BaO	Carbonato de Bario	BaO·CO ₂
Al ₂ O ₃	Caolín Feldespatos alcalinos Alúmina calcinada	2SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·2H ₂ O 6SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·M ₂ O (M=Na,K) α-Al ₂ O ₃
ZrO ₂	Circón	ZrO ₂ ·SiO ₂
TiO ₂	Anatasa	TiO ₂

Durante el proceso de cocción del esmalte algunas de estas materias primas, como los feldspatos y la nefelina, funden a temperaturas relativamente bajas, contribuyendo así, junto con las fritas, a formar la matriz vítrea del vidriado final. También lo hacen las que aportan óxidos alcalinotérreos y el óxido de cinc. En cambio, otras permanecen en estado cristalino sin disolverse en la fase vítrea ni fundir, impartiendo de este modo opacidad al vidriado resultante, como es el caso del circón, o adicionalmente reduciendo su brillo y dándole un aspecto mate, como es el caso de la alúmina.

Además, la presencia de partículas cristalinas dispersas en el seno de la fase vítrea contribuye siempre a la mejora de las propiedades mecánicas del vidriado.

Pueden encontrarse en la bibliografía referencias a algunos trabajos en los que se ha intentado formular y preparar esmaltes exentos de fritas, utilizando únicamente materias primas cristalinas, pero en ninguno de los casos los esmaltes formulados podían utilizarse sin efectuar cambios en los ciclos de cocción industriales. En unos casos, aunque estos eran rápidos, las temperaturas máximas necesarias eran superiores a 1200°C⁽⁴⁴⁾, y en otros, aunque las temperaturas máximas utilizadas se encontraban entre 1180°C y 1200°C, eran necesarios ciclos de cocción muy largos.⁽⁴⁵⁾ En otros trabajos encontrados en la bibliografía se evaluaba la posibilidad de preparar esmaltes sin fritas con agentes fundentes tales como residuos de la industria de la minería o materias primas borácicas tradicionales, pero los vidriados resultantes, o bien estaban fuertemente coloreados (12-15 % Fe₂O₃)⁽⁴⁶⁾, siendo por tanto de escaso interés cerámico, o bien eran muy fundentes, con temperaturas de sellado inferiores a 1100°C^(47,48), presentando además un aspecto mate^(49,50) o coloreado⁽⁵¹⁾. Por estas razones puede considerarse que, en la práctica y hasta la fecha, no hay constancia del uso industrial de esmaltes no fritados en la fabricación de baldosas cerámicas.

Tampoco hay constancia de la utilización industrial de esmaltes exentos de fritas en la fabricación de baldosas cerámicas, aunque sí en el caso de los productos de porcelana, ya que las elevadas temperaturas a las que se tratan estos productos, superiores a 1300°C, y la larga duración de los ciclos de cocción a que se someten, así lo permiten.

2.5.2. Suspensiones de esmalte

Los esmaltes se aplican en forma de suspensión acuosa sobre la superficie de las baldosas cerámicas. La preparación de esta suspensión consta de cuatro etapas:

- Dosificación de materias primas y de agua
- Molturación de la mezcla
- Almacenamiento
- Transporte

La molturación se suele realizar por vía húmeda en molinos discontinuos de bolas, y, una vez alcanzado el tamaño de partícula adecuado, las suspensiones resultantes se almacenan en tanques.

Las propiedades de las suspensiones de esmalte con más relevancia práctica a tener en cuenta durante su preparación y posterior utilización son la densidad y la viscosidad aparente. Los valores que deben poseer estos parámetros dependen del sistema concreto de aplicación del esmalte que se vaya a utilizar en cada caso particular, pero en cualquier caso deben ser tales que aseguren la obtención de una capa consolidada de esmalte seco de características adecuadas.

De hecho, el comportamiento reológico de las suspensiones de esmalte, del que la viscosidad aparente es tan sólo una muestra, es crítico a la hora de lograr una correcta aplicación, como se discutirá en el siguiente apartado. Este comportamiento se ajusta mediante la adición de algunos componentes minoritarios en la composición del esmalte:

1. Desfloculantes⁽⁵²⁾, que provocan la dispersión de las partículas sólidas estabilizando la suspensión y retrasando la sedimentación mediante diferentes mecanismos de actuación (efectos estéricos, repulsión electrostática...). Los más utilizados son el tripolifosfato sódico, el metasilicato sódico y productos orgánicos de la familia de los poliácridatos.
2. Ligantes, siendo el utilizado de forma casi universal la carboximetilcelulosa sódica.
3. Suspensionantes, como los caolines o las arcillas.

Uno de los problemas más importantes asociados a las suspensiones de esmalte es, precisamente, la inestabilidad de sus propiedades reológicas, debida, entre otros motivos, a la interacción continuada entre las partículas sólidas que forman las suspensiones, los productos utilizados para controlar las características reológicas de estas y los cationes disueltos en el agua, algunos de ellos procedentes de las propias materias primas y de las fritas utilizadas como ingredientes de los esmaltes. Por ello, se ha considerado oportuno dedicar un apartado específico al comportamiento reológico de las suspensiones de partículas en general y de esmaltes en particular.

2.5.3. Comportamiento reológico de las suspensiones de partículas.

La propiedad representativa por excelencia del comportamiento reológico de un fluido es la *viscosidad*, que representa su resistencia al flujo cuando éste se produce en régimen laminar y en condiciones estacionarias.

La viscosidad, η , se define como la razón entre la tensión de cizalla, σ , aplicada a un fluido y el gradiente de velocidades, γ , que se establece en su

seno. Cuando dicha razón se mantiene constante, independientemente del esfuerzo de cizalla aplicado y del tiempo de aplicación, se puede hablar de viscosidad en sentido estricto. Los fluidos que presentan este comportamiento se denominan newtonianos, ya que en este caso la viscosidad se ajusta a la ecuación de Newton.

Cuando la razón entre la tensión de cizalla y el gradiente de velocidad no se mantiene constante, se debe hablar de "viscosidad aparente". Si ésta disminuye cuando se incrementa el gradiente de velocidad o la tensión de cizalla, el comportamiento del fluido se denomina pseudoplástico, mientras que si se da la situación opuesta, se denomina dilatante⁽⁵³⁾.

Para visualizar el comportamiento reológico de los fluidos, se utilizan las "curvas de flujo", en las que se representa la viscosidad, η , en función del gradiente de velocidad, $\dot{\gamma}$, o de la tensión de cizalla, σ , en coordenadas logarítmicas (Figura 2.31a). La utilización de este tipo de coordenadas resulta imprescindible, ya que, para caracterizar el comportamiento reológico de un fluido, se necesita determinar su viscosidad en un amplio intervalo de gradientes de velocidad, que corresponderán a las distintas etapas del proceso (molturación, agitación, transporte, etc).

Tradicionalmente, si sólo se dispone de datos a gradientes de velocidad altos, también se utiliza otro tipo de representación gráfica para describir el tipo de flujo, en la que se muestra la variación de la tensión de cizalla con el gradiente de velocidad, en coordenadas lineales (Figura 2.31 b). En estas gráficas se puede apreciar fácilmente, a partir de la forma de la curva (lineal, convexa, cóncava), el tipo de comportamiento del fluido⁽⁴⁵⁾ (newtoniano, pseudoplástico, dilatante) en el intervalo de gradientes de velocidad altos ($>10 \text{ s}^{-1}$). Si además existe una tensión umbral, σ_u , por debajo de la cual no se detecta el flujo, se considera que el comportamiento del fluido es plástico.

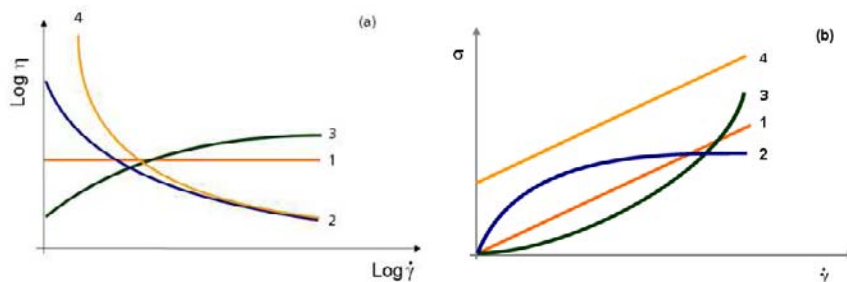


Figura 2.31. Curvas de flujo de un líquido newtoniano (1), pseudoplástico (2), dilatante (3) y plástico (4).

2.5.3.1. Fuerzas que actúan sobre las partículas de una suspensión

Una de las aproximaciones más acertadas para estudiar el comportamiento reológico de suspensiones concentradas se basa en el análisis de las

fuerzas que determinan la estructura de la suspensión, las cuáles, en definitiva, condicionan aquél.

Las partículas de una suspensión pueden estar sometidas a fuerzas de naturaleza muy diversa: hidrodinámicas o viscosas, brownianas, de Van der Waals, electrostáticas, gravitatorias y de inercia. Además, si en el medio líquido existe un polímero disuelto o adsorbido en las partículas, pueden generarse otras fuerzas, como las osmóticas y las estéricas.

A continuación se revisan las fuerzas que determinan la estructura microscópica de las suspensiones de partículas en un medio líquido, en ausencia de polímeros disueltos o adsorbidos.

2.5.3.1.1. Tipos de fuerzas

a) *Fuerzas hidrodinámicas*

Las fuerzas hidrodinámicas o viscosas se originan por la resistencia que ofrece un fluido al movimiento de una partícula en su seno o, de forma completamente equivalente, por la resistencia que opone la partícula al movimiento del fluido⁽⁵⁴⁾. Esta resistencia se debe al aumento de los procesos de fricción interna que se producen al deformarse las líneas de flujo (trayectorias del fluido) alrededor de la partícula. Como consecuencia, y tal como predice la ley de Stokes, si se considera una partícula esférica (o sin serlo, con un diámetro D equivalente⁽⁵⁵⁾) moviéndose en el seno de un fluido, la fuerza hidrodinámica que se opone a su movimiento es proporcional a la viscosidad del fluido, al tamaño de la partícula y a la diferencia de velocidades entre ambos.

En suspensiones muy diluidas, las partículas se encuentran muy alejadas entre sí, por lo que el efecto anterior es directamente proporcional al número de partículas o a su volumen^(48,49). Sin embargo, para suspensiones más concentradas, las trayectorias de las partículas, o su área de influencia, pueden coincidir, lo que produce una alteración de las líneas de flujo mayor que la que produciría las partículas individualmente.

Cuando se trata de partículas cargadas, el flujo deforma la doble capa que las rodea, lo que produce un aumento aún mayor de la viscosidad (efecto electroviscoso primario). Por otra parte, las interacciones electrostáticas entre las partículas condicionan su distribución espacial y alteran sus trayectorias durante el flujo, lo que también aumenta la viscosidad (efecto electroviscoso secundario)⁽⁵⁶⁾.

b) *Fuerzas brownianas*

De acuerdo con la teoría cinética, todas las moléculas de un fluido muestran un movimiento vibratorio constante, cuya velocidad es tanto mayor cuanto más elevada es la temperatura. Cuando las moléculas de un medio suspensionante líquido colisionan con las partículas coloidales, estas últimas

adquieren un movimiento aleatorio y continuo que se denomina browniano. La energía cinética adquirida por estas partículas es asimismo denominada energía browniana. A medida que aumenta el tamaño de la partícula, la velocidad que adquiere por colisión con las moléculas del medio dispersante es menor, mostrando únicamente un movimiento apreciable aquellas partículas con un tamaño menor de $1\ \mu\text{m}$. En el caso de partículas anisométricas, la energía browniana hace que su orientación sea aleatoria⁽⁴⁷⁾.

c) *Fuerzas de atracción de Van der Waals*

Estas fuerzas tienen su origen en la atracción electrostática que ejerce el núcleo de cada átomo sobre las nubes electrónicas de los demás y viceversa. Esta interacción electrodinámica hace que sus orientaciones se acoplen de tal forma que se atraigan unos a otros. Como consecuencia de su naturaleza atómica, estas fuerzas siempre están presentes entre cualquier tipo de sólidos o moléculas. El potencial de van der Waals varía inversamente con el cuadrado de la distancia de separación entre partículas (para una geometría plana) y aumenta muy rápidamente para distancias pequeñas. Este tipo de interacción de corto alcance apenas es efectivo a distancias relativamente pequeñas. A distancias próximas a la de contacto, otras fuerzas de muy corto alcance, que pueden ser repulsivas, son las preponderantes.

d) *Fuerzas electrostáticas*

Cuando las partículas en suspensión están cargadas eléctricamente, se genera un campo eléctrico a su alrededor que al interactuar con el de otras partículas vecinas produce una fuerza de interacción electrostática⁽⁴⁸⁾. Este potencial eléctrico tiene un valor máximo en la superficie de la partícula y disminuye gradualmente con la distancia a dicha superficie.

El potencial de repulsión, V_E , puede ser muy elevado a distancias relativamente pequeñas, disminuyendo exponencialmente con la distancia a la superficie de la partícula. Así pues, puede definirse un radio efectivo de partícula, a partir del cual las interacciones comienzan a ser importantes, que depende de la extensión de la doble capa. Esto implica que puede haber suspensiones interactivas con pequeños contenidos en sólidos.

Cuando la partícula se desplaza, existe una capa de líquido que se desplaza solidariamente con ella (como consecuencia de las mencionadas interacciones) (Figura 2.32). El potencial en el límite de dicha capa de líquido, también llamado plano de cizalla, se conoce con el nombre de Potencial Z ⁽⁵⁷⁾.

2.5.3.1.2. Importancia relativa

Cuando las fuerzas viscosas son mucho mayores que las de tipo browniano y que las de atracción y de repulsión, las partículas, debido a las fuerzas de

cizalla a las que están sometidas, se ordenan en capas para ofrecer la mínima resistencia al flujo. En consecuencia, la viscosidad relativa de la suspensión solo dependerá de la magnitud de las fuerzas hidrodinámicas, las cuáles también dependen, entre otros factores, de las características de la fase sólida (fracción volumétrica de sólidos, tamaño y forma de las partículas, etc.).

Si las fuerzas de difusión browniana son las preponderantes, la distribución de las partículas en la suspensión podrá considerarse prácticamente homogénea y desordenada.

Por el contrario, si las fuerzas de atracción son las predominantes, las partículas se aglomeran, formando flóculos o incluso un gel, y esta estructura no se alterará apreciablemente hasta que las fuerzas hidrodinámicas superen un determinado valor umbral.

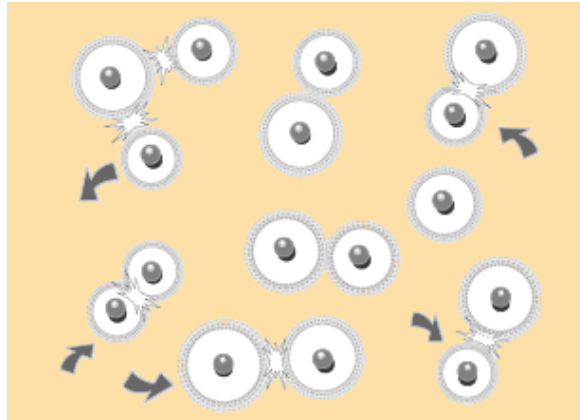


Figura 2.32 Interacción entre partículas

2.5.3.1.3. Factores que influyen sobre el comportamiento reológico de las suspensiones concentradas.

a) *Tamaño de partícula*

Se ha comprobado que la viscosidad intrínseca, η , que representa el aumento relativo de la viscosidad debido a la adición de sólidos a una suspensión infinitamente diluida, y que está por tanto íntimamente relacionada con la resistencia específica que ofrecen las partículas al flujo, depende considerablemente de la forma y tamaño de éstas o, en su caso, de los aglomerados, si estos últimos son las unidades de flujo, lo que sucede cuando la suspensión está total o parcialmente floculada.^(58,59)

Las partículas coloidales deben ser consideradas como las responsables del comportamiento no newtoniano de una suspensión, ya que la importancia de las fuerzas brownianas y superficiales respecto a las hidrodinámicas nunca

es despreciable. Por otro lado, el principal efecto de las partículas de mayor tamaño sobre el comportamiento reológico de una suspensión es el de incrementar la viscosidad del sistema debido a un aumento de las pérdidas de energía por disipación viscosa.

En el caso de suspensiones bimodales, las respectivas distribuciones de tamaños de partículas influyen muy sustancialmente sobre su mayor o menor empaquetamiento, y como consecuencia, sobre la proporción de agua libre. La gran reducción de la viscosidad que se aprecia cuando la fracción de partículas grandes es 0,6 se denomina efecto Farris, y se debe a que las partículas pequeñas llenan los huecos que dejan aquellas. En general, cuanto mayor es la amplitud de la distribución granulométrica de las partículas que forman una suspensión, menor será su viscosidad a igualdad de contenido en sólidos.

Así pues, el comportamiento reológico de una suspensión bimodal es el resultado de la suma de dos contribuciones independientes, la debida a las partículas coloidales, que son las que determinan el comportamiento no newtoniano de la suspensión, y la debida a las partículas grandes, cuyo efecto fundamental es provocar un incremento relativo de la viscosidad de la suspensión, prácticamente independiente del gradiente de velocidad.

b) *Contenido en sólidos*

En líneas generales, la viscosidad aparente de una suspensión concentrada aumenta cuando lo hace su contenido en sólidos. No obstante, la influencia de la fracción volumétrica de sólidos sobre el comportamiento reológico de las suspensiones coloidales concentradas depende de las interacciones existentes entre las partículas. De hecho, el estudio del mencionado comportamiento se lleva a efecto habitualmente basándose en los siguientes sistemas idealizados: sistemas de partículas no interactivas, sistemas estabilizados electrostáticamente y sistemas floculados.

En los sistemas de *partículas no interactivas*, las interacciones de tipo atractivo (van der Waals) y repulsivo (electrostática y estérica) son mínimas. En consecuencia, su comportamiento está condicionado por el movimiento browniano, por las fuerzas viscosas y por el volumen de exclusión de las partículas. Este podría ser el caso de suspensiones no muy concentradas de partículas no cargadas de tamaños nanométricos, como, por ejemplo, algunos tipos de tintas.

En los sistemas *estabilizados electrostáticamente*, la respuesta viscoelástica de las suspensiones coloidales tienen su origen en las interacciones repulsivas entre las partículas, las cuales empiezan a manifestarse cuando la distancia media de separación entre las partículas suspendidas es del mismo orden que el doble del radio efectivo de las partículas. La fuerza iónica juega un importante papel en las interacciones electrostáticas, debido a su influencia sobre la extensión de la doble capa eléctrica y, en consecuencia, sobre el radio efectivo de las partículas. Una fuerza iónica baja provoca que

la repulsión electrostática sea de largo alcance y la respuesta viscoelástica se manifieste a bajas fracciones volumétricas de sólidos. Por el contrario, un aumento de la fuerza iónica provoca una compresión de la doble capa (radio efectivo parecido al real) y una reducción importante del comportamiento elástico de la suspensión. El comportamiento de los sistemas estabilizados electrostáticamente se aproxima al de los sistemas de partículas no interactivas cuando el espesor de la doble capa es despreciable frente al tamaño de las partículas.

En *sistemas floculados*, en los que la fuerza resultante de la interacción entre las partículas es claramente atractiva, el aumento del módulo elástico con la reducción del tamaño de partícula se debe a un aumento del número de enlaces interparticulares por unidad de volumen.

2.5.3.1.4. Efectos tixotrópicos

El término *tixotropía* (del griego: *cambio por toque*) fue introducido por Peterfi para describir la transición isoterma gel-sol (sólido-líquido) que se produce en una suspensión debida a una agitación mecánica de la misma, y su posterior recuperación del estado inicial al dejar el sistema en reposo. Los sistemas que poseen un comportamiento tixotrópico presentan una reducción de la viscosidad muy pronunciada cuando se someten a una tensión de cizalla suficientemente elevada.⁽⁶⁰⁾

Aunque existen muchos sistemas que presentan un comportamiento tixotrópico, la inmensa mayoría son sistemas heterogéneos que contienen una fase de tamaño coloidal dispersa en el seno de un líquido.

Obviamente, la tixotropía de estos sistemas presupone siempre algún proceso cinético microscópico que cambie la estructura de la suspensión. Este proceso consiste frecuentemente en la agregación de las partículas inicialmente dispersas. En reposo, las partículas se unen por enlaces que son lo bastante débiles para que al someter la suspensión a una tensión de cizalla lo suficientemente elevada, las fuerzas hidrodinámicas que se originan rompan algunos de los enlaces entre las partículas. La reducción del tamaño de estos agregados permite disminuir la resistencia al flujo y, en consecuencia, la viscosidad de la suspensión.

Se ha comprobado que los sistemas formados por partículas anisotrópicas presentan una mayor tendencia a ser tixotrópicos, ya que en estas suspensiones se puede formar una estructura tridimensional, no sólo por el movimiento de traslación de las partículas, sino también por la rotación de las mismas.

2.5.3.1.5. Gelificación

El correcto desarrollo de numerosos procesos industriales en los que se manejan suspensiones está condicionado por la cinética del proceso de gelificación de las mismas. Así sucede, por ejemplo, en la etapa de molienda

de las suspensiones cerámicas, en la que la facilidad de vaciado de los molinos depende en gran medida del mayor o menor aumento de la viscosidad de la suspensión con el tiempo de reposo.

Tradicionalmente, el estudio del proceso de gelificación de suspensiones se ha realizado de forma indirecta, mediante ensayos de flujo. Algunos de estos experimentos consisten en la obtención de curvas de flujo después de someter la suspensión a diferentes periodos de agitación y/o reposo⁽⁵²⁾. En otros, se mide la variación de la viscosidad de la suspensión o de la fuerza de cizalla con el tiempo cuando la muestra se somete a un gradiente de velocidad pequeño y constante. Sin embargo, quizá el procedimiento más utilizado es el consistente en someter la muestra a un ensayo cíclico de flujo.

2.5.3.2. *Comportamiento reológico de las suspensiones de esmalte*

En líneas generales puede considerarse que las suspensiones de esmalte se comportan como fluidos no newtonianos, es decir, su viscosidad aparente depende tanto del gradiente de velocidades a que se someten como del tiempo de aplicación del mismo.

Las suspensiones de esmalte utilizadas industrialmente están constituidas por partículas de diferente tamaño, forma y naturaleza. Frecuentemente, dichas dispersiones pueden considerarse bimodales, ya que la fase dispersa es una mezcla de partículas grandes, generalmente por encima de 10 μm , y de partículas mucho más pequeñas, de tamaño coloidal, inferiores al micrómetro. Los materiales de tamaño grueso más utilizados son cuarzo, feldspatos, calcita, dolomita, alúmina, circón, frita, etc., dependiendo del tipo de producto a obtener, mientras que el constituyente coloidal de estas suspensiones lo integran fundamentalmente minerales arcillosos.

Para obtener la distribución de tamaños requerida, y teniendo en cuenta que uno de los parámetros que afecta de forma crítica a la estabilidad de las suspensiones es el tamaño de partícula, los esmaltes son sometidos a un proceso de molienda en medio acuoso. De hecho, los únicos componentes de los esmaltes que podrían permanecer en suspensión sin necesidad de ser molturados son los minerales arcillosos, mientras que todos los restantes, debido a su mayor tamaño, no pueden hacerlo en su estado original. Dichas partículas arcillosas, extremadamente finas, forman una suspensión coloidal susceptible de mantenerse estable durante periodos de tiempo muy prolongados⁽⁵⁸⁾. Ello es debido a que las partículas de arcilla y caolín poseen cargas eléctricas en su superficie, responsables de la fuerza de repulsión electrostática que exhiben, de mayor magnitud que la de la gravedad, y que, por tanto, hacen que dichas partículas se mantengan en suspensión.

Dado pues que estas suspensiones están formadas por partículas coloidales en continuo movimiento que entran en colisión con frecuencia, cuando esto sucede las fuerzas de atracción pueden superar a las de repulsión,

provocando un fenómeno de agregación de partículas (floculación) que va progresando con el tiempo. Cuando estos agregados alcanzan un tamaño determinado, las cargas superficiales no son suficientes para mantenerlos en suspensión y sedimentan. Además, para tiempos suficientemente largos, el sedimento resultante puede llegar a consolidarse.

Desde el punto de vista de la utilización industrial de las suspensiones de esmalte, es importante asegurarse de que, aunque éstas sedimenten, sea posible volver a hacer fluir con facilidad la masa que haya sedimentado, incluso tras periodos de tiempo relativamente largos. En caso contrario, se hace inviable el manejo de la suspensión⁽⁶¹⁾. Por tanto, es imprescindible controlar los fenómenos de floculación relacionados con estos comportamientos, así como también el de gelificación, ya que si la suspensión de esmalte presenta cinéticas de gelificación rápidas, tampoco podrá utilizarse industrialmente.

La práctica industrial ha llevado a la adopción de unas condiciones de trabajo generalizadas para las suspensiones de esmalte: porcentajes de minerales arcillosos del 6-8%, contenido en sólidos comprendidos entre el 60-65% y tamaños medios de partículas en torno a los 20 micrómetros.

Dado que las susodichas condiciones de trabajo son comunes a toda la industria cerámica, va a ser la fuerza iónica de las suspensiones la que determinará los procesos de floculación y coagulación de las suspensiones de esmalte. Las variables que afectan a esta fuerza iónica son varias: el pH, el uso de compuestos con actividad desfloculante que actúan sobre las cargas de las partículas, y la presencia de iones en disolución provenientes de la solubilización parcial continuada de alguna de las materias primas que forman el esmalte.

Las suspensiones de esmalte son en la práctica suspensiones tamponadas en torno a valores de pH de 9-10, y para evitar procesos de floculación es habitual el empleo de los denominados desfloculantes, que mediante diferentes mecanismos, dependiendo de su naturaleza, previenen la floculación de las partículas y las mantienen individualizadas. Además, aunque llegue a producirse una cierta agregación y sedimentación, en una suspensión desfloculada el sedimento nunca adquiere una consistencia compacta y puede redispersarse mediante agitación (Figura 2.33).

La presencia de iones en disolución tiene efecto distinto en función de la carga de los mismos. Tanto los aniones como los cationes pueden adsorberse sobre la superficie de las partículas, modificando la carga eléctrica de la doble capa y el potencial zeta de la suspensión. En cualquier caso, resulta siempre problemática la presencia de estas especies en el sistema, máxime cuando ésta se produce de manera progresiva e incontrolada, caso de la solubilidad que presentan algunas materias primas empleadas en la composición de los esmaltes⁽⁶²⁾.

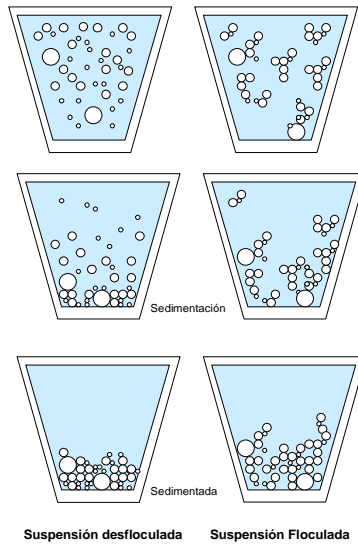
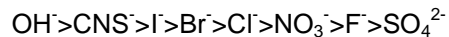
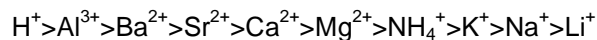


Figura 2.33 Sedimentación de suspensiones de esmalte floculadas y desfloculadas

En general, los aniones tienen un efecto desfloculante, es decir, contribuyen a la desaglomeración de partículas, si bien, dada la diferente tendencia que presentan a adsorberse sobre la superficie de las mismas, su efecto varía consecuentemente. Esta tendencia sigue el orden que indica la serie de Hofmeister o liotrópica:



De la misma forma, puede ordenarse la tendencia de los cationes a ser adsorbidos sobre la superficie de las partículas sólidas que forman una suspensión:



Sin embargo, una vez se supera un cierto valor de la concentración de electrolito, la acumulación de cationes en la doble capa hace disminuir la influencia de la superficie cargada negativamente, se produce la compresión de la doble capa y los cationes pueden llegar a invadir la misma superficie y rebajar la densidad de carga, produciéndose la coagulación o aglomeración.

Por este motivo, son los cationes con más tendencia a adsorberse superficialmente (H^+ , Al^{3+} , ...) los que con mayor rapidez provocan este efecto floculante, mientras que los monovalentes en baja concentración favorecen la desfloculación, si bien su eficacia como desfloculantes disminuye a medida que crece su peso atómico, es decir, en el orden $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$. Los cationes floculantes favorecen así la formación de

uniones entre partículas, aumentando los valores del límite de fluencia de las suspensiones y contribuyendo a formar estructuras tixotrópicas, redundando todo ello en el incremento de la viscosidad aparente del sistema. Si estos cationes son reemplazados por Na^+ , Li^+ o NH_4^+ , que aumentan los valores del potencial zeta, las fuerzas de atracción entre partículas serán superadas por las fuerzas electrostáticas de repulsión y resultará un sistema desfloculado, es decir, con valores del límite de fluencia y de la viscosidad aparente bajos.

El efecto del boro sobre la aglomeración de las partículas presentes en las suspensiones de esmalte es similar a los del sodio y el potasio.^(63,64)

Lo anterior pone de manifiesto la gran importancia que reviste conocer la solubilidad de una determinada materia prima a la hora de escogerla como ingrediente de un esmalte, sobre todo en lo que se refiere a aquellos cationes que, como se ha visto, pueden ejercer una notable influencia en el comportamiento reológico de la suspensión resultante.

2.5.4. Propiedades de los esmaltes en fundido

2.5.4.1. Expansión térmica^(26,27)

La dilatación que experimentan la mayoría de los materiales por acción del calor es una consecuencia del incremento de su energía interna, la cual aumenta la amplitud de las vibraciones térmicas moleculares, y, por lo tanto, provoca un mayor distanciamiento entre sus constituyentes estructurales. Este aumento dimensional viene dado para cada material por un factor característico dependiente de la temperatura, denominado coeficiente de dilatación, que puede referirse al volumen (coeficiente de dilatación cúbico, γ), a la superficie (coeficiente de dilatación superficial, β) o a una sola dimensión (coeficiente de dilatación lineal, α).

Así, cuando la temperatura de un cuerpo sólido se eleva desde un valor T hasta otro $T+\Delta T$, su longitud l sufre un alargamiento Δl . El coeficiente de dilatación lineal medio entre ambas temperaturas viene dado por la relación:

$$\alpha = \frac{1}{l} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T} \dots\dots\dots (\text{ec.2.1})$$

y puede definirse como el alargamiento experimentado por la unidad de longitud al elevarse su temperatura un grado. Su valor se expresa en K^{-1} . Se define γ como el coeficiente de expansión volumétrico cuyo valor es aproximadamente 3 veces el de α .

Dado que los esmaltes se encuentran indisolublemente unidos al soporte que recubren, las diferentes expansión y contracción térmicas que experimentan ambas capas durante la cocción de la baldosa como

consecuencia de su diversa naturaleza físico-química, provocan tensiones en ésta que se manifiestan como curvaturas en la pieza final⁽⁶⁵⁾. Para minimizar este hecho, conviene que las curvas de expansión térmica del soporte y del esmalte sean similares, de forma que las tensiones generadas entre las dos capas durante el enfriamiento de la pieza en el horno sean de pequeña magnitud.

2.5.4.2. Viscosidad

El cambio gradual de la viscosidad, μ , por efecto de la temperatura es una propiedad característica de los materiales vítreos, que los distingue netamente de los materiales cristalinos, ya que éstos pasan del estado sólido al líquido en un intervalo de temperaturas muy corto⁽⁶⁶⁾.

En los materiales vítreos⁽²⁶⁾, debido a su estructura de orden de corto alcance, los enlaces interatómicos no presentan valores de energías reticulares únicos, sino intervalos más o menos amplios dependiendo de su composición específica, de forma que los enlaces más débiles se rompen a temperaturas bajas y, a medida que aumenta la temperatura del proceso, lo van haciendo progresivamente los restantes, produciéndose una disminución gradual de la viscosidad.

En el caso de los esmaltes cerámicos, la viscosidad a la temperatura máxima del ciclo de cocción, denominada comúnmente “temperatura de maduración”, debe ser tal que permita la correcta fluencia de los mismos sobre el soporte⁽²⁶⁾.

En la Figura 2.34 se muestra la influencia del tipo de óxido sobre la viscosidad en fundido del vidrio o esmalte del que forma parte.

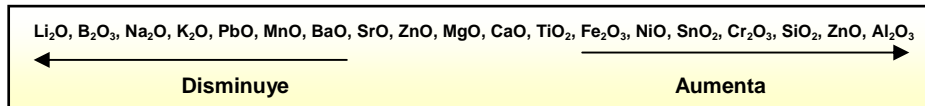


Figura 2.34 Efecto de los diferentes óxidos sobre la viscosidad de una masa vítrea

La baja viscosidad de los vidrios y esmaltes bóricos se explica por la menor simetría espacial de los enlaces en la estructura de agrupamientos triangulares [BO₃], lo que los hace mucho más frágiles que los correspondientes a las estructuras tetraédricas (SiO₄).

2.5.4.3. Tensión superficial

La tensión superficial, γ , es una manifestación energética de los líquidos, incluidos los materiales vítreos fundidos, por la cual estos tienden a presentar una superficie exterior mínima. En este estado de menor energía, las partículas de vidrio o esmalte fundido tienden a adquirir la forma esférica, que es la que posee una menor superficie exterior. Ello hace que la capa de

esmalte fundido, especialmente cuando éste presenta una elevada tensión superficial, se extienda con dificultad sobre la superficie del soporte, mojándola inadecuadamente⁽²⁶⁾.

Cuanto más baja sea pues la tensión superficial del esmalte fundido, mejor cubrirá al soporte que recubre, más regular será la capa que forme y más lisa su superficie. Además, en otro orden de cosas, con mayor facilidad desaparecerán las burbujas que puedan formarse en su interior.

En la Figura 2.35 se muestra la influencia del tipo de óxido sobre la tensión superficial en fundido del vidrio o esmalte del que forma parte y puede apreciarse que la tendencia es similar a la de la viscosidad.

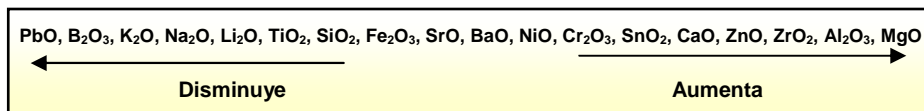


Figura 2.35 Efecto de los diferentes óxidos sobre la tensión superficial de una masa vítrea.

2.5.4.4. Intervalo de maduración y temperatura de sellado

Durante la cocción del esmalte se desarrollan una serie de transformaciones físico-químicas (sinterización, cambios de fase, disolución de componentes, separación de fases inmiscibles, cristalizaciones, etc.) que determinan las propiedades y el aspecto de la superficie del recubrimiento vidriado final.

Para que dicha superficie posea las características deseadas, es preciso por tanto que las propiedades del vidriado se alcancen a la temperatura máxima del tratamiento térmico al que se somete el esmalte. Dado que en la práctica industrial esta temperatura máxima puede variar de un horno a otro, e incluso en un mismo horno como consecuencia de ajustes del mismo por causas varias, es conveniente que dichas propiedades permanezcan constantes en un intervalo de temperaturas relativamente amplio. Para ello, es preciso no sólo que la viscosidad, tensión superficial y proporción de fase vítrea sean las adecuadas a la temperatura máxima de cocción, sino que su variación con la temperatura sea lo más pequeña posible.

Asimismo es imprescindible que el esmalte no se haga impermeable, o selle, por debajo de la temperatura a la que se producen desgasificaciones en el soporte (descomposición de carbonatos, combustión de materia orgánica,...), a fin de evitar que los gases desprendidos puedan provocar defectos superficiales en la superficie de la capa de esmalte. Esta temperatura de sellado es un parámetro también relacionado con la viscosidad del esmalte y con su variación con la temperatura.

2.5.5. Propiedades de los recubrimientos vidriados

2.5.5.1. Propiedades mecánicas^(67,68)

2.5.5.1.1. Microdureza

La microdureza de un material, o más exactamente su "dureza por microindentación", es la resistencia que opone un cuerpo a ser penetrado por otro⁽⁶⁹⁾. Se puede referir esta propiedad a condiciones de carga estáticas, en cuyo caso lo que se mide en realidad es la resistencia a la deformación plástica, o dinámicas, que en algunas condiciones pueden ser similares a un ensayo de impacto, y que en el caso de ensayos dinámicos cíclicos, también permiten medir la fatiga del material o el denominado SCG (slow crack growth).

2.5.5.1.2. Elasticidad

Cuando un cuerpo se somete a la acción de una fuerza, sufre una deformación más o menos acusada debido al cambio que experimentan las distancias entre los átomos que lo constituyen. Si al cesar la fuerza aplicada el cuerpo recupera de modo totalmente reversible su forma original, se dice que presenta un comportamiento elástico, mientras que si el cambio de forma se mantiene de forma permanente, se dice que su comportamiento es plástico.

El caso más sencillo de comportamiento elástico viene definido por la ley de Hooke, la cual establece que, si las deformaciones producidas no pasan de cierto límite, existe una proporcionalidad entre la tensión o fuerza aplicada por unidad de superficie (σ) y la deformación producida (δ):

$$\sigma = E \cdot \delta \dots\dots\dots (ec.2.2)$$

siendo E un factor de proporcionalidad característico de cada material, que recibe el nombre de módulo de Young. Su valor recíproco 1/E se denomina coeficiente de elasticidad o de deformación. Así, cuanto más deformable sea un material menor será el valor de su módulo de Young, E.

En muchos casos, cuando se aplica un esfuerzo progresivamente creciente sobre un material, este experimenta en primer lugar, para pequeños valores de la fuerza aplicada, una deformación elástica que cumple la ley de Hooke, pero, a partir de una tensión determinada, se pierde la proporcionalidad fuerza-deformación y esta aumenta en mayor medida que la tensión que la produce. Finalmente, tras pasar por un máximo de deformación, se produce su rotura definitiva. Este comportamiento elasto-plástico es típico, por ejemplo, de los metales.

Los vidrios, por debajo de su temperatura de relajación, se caracterizan por presentar únicamente un intervalo de deformación elástica ideal y una fractura frágil que se produce espontáneamente cuando se sobrepasa su límite de elasticidad. No obstante, este comportamiento elástico ideal deja de manifestarse si la tensión se aplica sobre áreas muy reducidas o si actúa durante tiempos muy prolongados.

La fragilidad del vidrio se debe a la escasa velocidad con que se relajan en él las tensiones mecánicas aplicadas, ya que en estado rígido no presenta deformación plástica apreciable que pueda absorber la energía aplicada, a diferencia de lo que sucede en los materiales plásticos, dúctiles o tenaces, cuya fractura va precedida de una deformación plástica.

2.5.5.1.3. Tenacidad

La fractura de un material comienza en un punto en el cual la concentración de las tensiones es máxima, como puede ser el extremo de una grieta aguda. La intensidad del esfuerzo en el extremo de la grieta depende tanto de las tensiones aplicadas como de la extensión de la misma. Para expresar y cuantificar la combinación de ambos efectos se utiliza el factor de intensidad de tensiones $K_I^{(70)}$. El subíndice de la K indica el modo de aplicación de la carga sobre la grieta; el modo I corresponde a la apertura de la grieta (fuerza normal al plano de la grieta) y suele ser el más importante.

El factor de intensidad de tensiones se puede calcular como:

$$K_I = Y \sigma (\pi a)^{1/2} \dots\dots\dots (ec.2.3)$$

donde:

- K_I = factor de intensidad de tensiones (MPa·m^{1/2})
- σ = esfuerzo nominal aplicado (MPa)
- a = longitud de la grieta en el borde de la lámina, o mitad de la longitud de una grieta interna (m)
- Y = constante geométrica adimensional (depende de la forma de aplicación de la carga -flexión en 3 puntos, en 4 puntos o uniaxial- y de la geometría de la grieta y la pieza).

El valor crítico del factor de intensidad de tensiones que ocasiona la rotura de la pieza se conoce como tenacidad a la fractura (K_{IC}) del material. Poniendo la ecuación 2.3 en función de la tensión de fractura (σ_f) resulta:

$$K_{IC} = Y \sigma_f (\pi a)^{1/2} \dots\dots\dots (ec.2.4)$$

Los valores de la tenacidad a la fractura se expresan en el sistema internacional en MPa·m^{1/2}.

Los materiales dúctiles (metales) presentan valores de K_{IC} bastante altos, mientras que los que experimentan poca deformación plástica antes de la fractura los presentan valores relativamente bajos y tienden a ser más quebradizos. En este último grupo se encuentran los materiales cerámicos.

El conocimiento del valor de la tenacidad es muy útil para interpretar el comportamiento mecánico de los vidriados cerámicos puesto que, normalmente, su deterioro comienza con la formación y propagación de fisuras o pequeñas grietas sobre su superficie. Por tanto, cuanto más fácilmente se propaguen las fisuras, más rápidamente se desgastará el vidriado.

2.5.5.1.4. Resistencia al desgaste por abrasión

El mecanismo por el cual se produce normalmente el desgaste de la superficie de las baldosas cerámicas es el de abrasión, que se puede definir como “el desplazamiento de material causado por la presencia de partículas duras, situadas sobre el material que se desgasta o entre dos superficies que se hallan en movimiento relativo, o por la presencia de protuberancias sobre una o ambas superficies”⁽⁷¹⁾ (Figura 2.36).

En el caso de los vidriados que recubren los pavimentos cerámicos, el desgaste por abrasión se produce prioritariamente por la acción de “partículas duras”, que pueden provenir del entorno, como sucede con el cuarzo (arena), o ser fragmentos de la misma superficie que se desgasta. Dichas partículas quedan atrapadas entre la propia superficie de las baldosas y otras que se le superponen (suelas de zapatos, ruedas...), comprimiéndolas y arrastrándolas, provocando de esta forma la abrasión y el deterioro consiguiente: pérdida de brillo, cambio de color, modificación de la textura, etc.

La resistencia a la abrasión depende no sólo de la composición química del esmalte, sino también, y en gran medida, de la macro y microestructura del vidriado resultante. La presencia de fases cristalinas de elevada dureza, bien desvitrificadas bien agregadas directamente como tal, contribuye grandemente a mejorar dicha resistencia. Como contrapartida, si el anclaje de estos cristales a la matriz vítrea es deficiente, pueden desprenderse con facilidad al ser sometidos a acciones como las descritas anteriormente, llevando también al deterioro del vidriado.

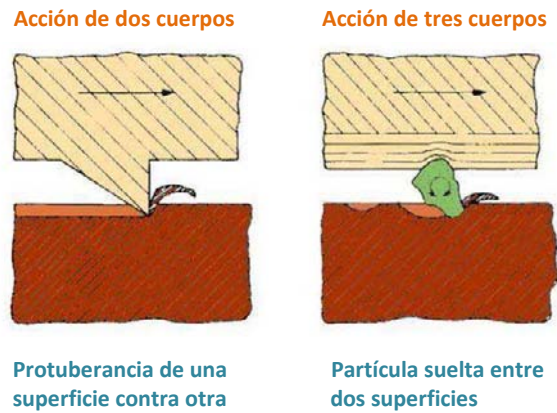


Figura 2.36 Mecanismos de desgaste por abrasión

2.5.5.2. Propiedades superficiales

2.5.5.2.1 Color⁽⁷²⁾

Un determinado color es el resultado de la absorción de una radiación con una determinada longitud de onda característica, y a su vez, del reflejo de otra longitud de onda característica del color complementario.⁽⁷³⁾

Los mecanismos por los que se puede colorear un vidriado son principalmente dos:

- Inclusión de elementos cromóforos en la propia red vítrea como parte integrante de la misma. Los vidriados así obtenidos son transparentes.
- Inclusión en la estructura del vidriado de pigmentos calcinados (partículas cristalinas cromóforas) como componentes del mismo. Los vidriados resultantes son en este caso opacos.

Los colores, desde el punto de vista sensorial, pueden ser definidos por tres características⁽⁷⁴⁾.

- *Luminosidad*. Es la sensación visual con que se percibe una superficie al emitir ésta más o menos luz.
- *Tono*. Es la sensación visual que permite distinguir un color como azul, verde, amarillo....Lo determina una longitud de onda característica que corresponde a cada color del espectro.
- *Saturación*. Es el atributo de la sensación visual que permite estimar cuán puro es el tono.

El tono y la saturación determinan las características colorimétricas de un color, y el conjunto de ambas reciben el nombre de cromaticidad.

El sistema CIELab⁽⁷⁵⁾, uno de los sistemas de medida de color más extendido en la industria cerámica, permite ubicar los estímulos de color en un espacio tridimensional y asignarle unas coordenadas cromáticas L^* , a^* , b^* . El eje L^* indica la luminosidad y va de 0 (negro) a 100 (blanco). Los otros dos ejes a^* y b^* representan la variación rojo-verde y amarillo-azul, respectivamente. De este modo, aquellos colores que presentan valores de $a^* = b^* = 0$ son acromáticos, es decir, se encuentran sobre el eje L^* , que representa así la escala de grises puros.

Los valores de L^* , a^* y b^* de una determinada muestra se obtienen a partir de los valores triestímulo X , Y , Z haciendo uso de las siguientes expresiones matemáticas:

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 \dots\dots\dots (ec.2.5)$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \dots\dots\dots (ec.2.6)$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \dots\dots\dots (ec.2.7)$$

donde X_n , Y_n , y Z_n son los respectivos valores de X , Y y Z correspondientes al objeto difusor perfecto bajo el mismo iluminante y observador utilizados en las medidas de una determinada muestra (valores X , Y y Z) (Figura 2.37).

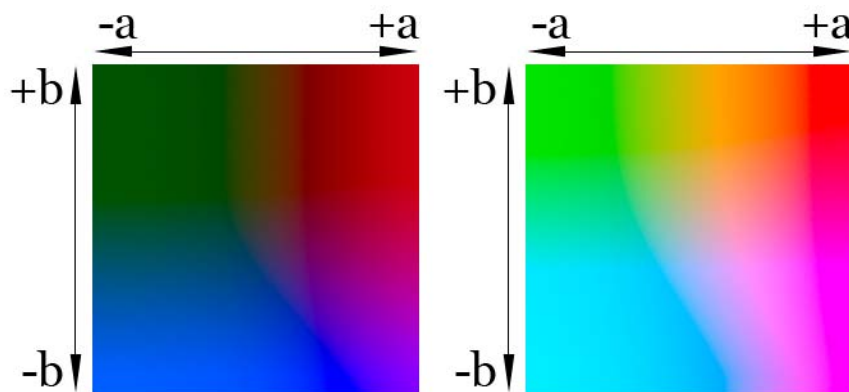


Figura 2.37 Colores representados por a^* y b^* para una luminosidad del 25 y del 75%

2.5.5.2.2 Blancura

La blancura esta definida por la ASTM (American Society for Testing Materials) como “el atributo por el cual un objeto de color es comparado con un blanco estándar”. El sistema de coordenadas cromáticas utilizado para medirla es el CIELab⁽⁶⁰⁾, descrito en el punto anterior.

En el caso de superficies blancas, como es el caso de numerosos vidriados cerámicos, se suelen utilizar también los siguientes índices:

- Blancura Hunter 60. (I_b)
- Amarillez ASTM D1925. (I_a)

2.5.5.2.3 Brillo

El brillo es la propiedad de las superficies por la que éstas muestran un aspecto más o menos luminoso o con mayor o menor brillo, y se asocia generalmente con la reflexión especular de la luz en la superficie de los objetos⁽⁷²⁾, cuya intensidad viene determinada, a su vez, por la rugosidad de dicha superficie.

Desde el punto de vista sensorial, al ser el brillo una propiedad que depende del ángulo de incidencia de los haces luminosos sobre la superficie, su percepción por el ojo humano es más complicada que la del color.

2.5.5.2.4 Rugosidad

La textura de una superficie engloba tres características geométricas: rugosidad, ondulación y forma. Las propiedades ópticas de las superficies, principalmente el brillo, están relacionadas con la primera de ellas, que es la causante de la dispersión de la luz.

La rugosidad puede definirse como “el conjunto de irregularidades de una superficie, definidas convencionalmente, en una sección donde los errores de forma y las ondulaciones han sido eliminadas”⁽⁷⁶⁾.

La medida de la rugosidad se puede hacer de forma directa, a partir de perfiles superficiales, o de forma indirecta, relacionándola con la dispersión que experimenta la luz al incidir sobre ella. Cada tipo de medida tiene sus ventajas y sus limitaciones. La primera de ellas, relativamente compleja, proporciona información referida solamente a un área reducida de la superficie. Por otro lado, las medidas de dispersión de la luz, aunque más fáciles de llevar a cabo, proporcionan únicamente un promedio estadístico de la rugosidad.

2.5.5.2.5 Resistencia química

Entre las características principales de los vidrios destaca su elevada resistencia química, la cual, excepción hecha de determinados tipos de composiciones, como las de algunos vidrios de boratos, fosfatos y silicatos

alcalinos, le han acreditado como material insustituible para un sinnúmero de aplicaciones prácticas. Aun así, ni siquiera los mejores vidrios pueden considerarse rigurosamente inertes, y aunque débil, siempre tiene lugar una mayor o menor interacción entre el vidrio y los agentes químicos con los que se pone en contacto.

Dado el carácter eminentemente vítreo de los vidriados, lo mismo sucede con ellos, si bien en ocasiones, debido a la descompensación estructural que caracteriza a la fase vítrea de algunos de ellos, presentan una mayor vulnerabilidad química. Las partículas cristalinas que forman parte de su composición, sin embargo, contribuyen a reforzar su resistencia al ataque químico, dado su carácter mayoritariamente inerte.

2.5.6. Defectos de los vidriados cerámicos ^(77,78)

A continuación se describen someramente algunos de los defectos más comunes asociados a los vidriados cerámicos.

2.5.6.1. Curvaturas. Cuarteo y desconchado.

Como ya ha quedado dicho (2.5.4.1), la falta de ajuste entre la expansión térmica del esmalte y del soporte genera tensiones entre estas capas que, al liberarse en una cierta medida, producen curvaturas cóncavas o convexas en las piezas cocidas. Así mismo, la presencia de dichas tensiones esmalte-soporte en una baldosa puede provocar, si son de magnitud suficientemente grande, además de curvaturas, defectos tales como el cuarteo y el desconchado del vidriado.

Se denomina cuarteo a las fisuras que aparecen en los vidriados en forma de finas líneas de fractura limitadas a la superficie, del tipo que se muestra en la Figura 2.34. Las fisuras pueden ser más o menos largas y mostrar forma circular o irregular. Este defecto se produce cuando el vidriado está sometido a un esfuerzo de tracción por el soporte, ya que los materiales vítreos, por su propia naturaleza, son especialmente sensibles a este tipo de tensión.



Figura 2.38 Defecto de cuarteo

Por su parte, se denomina desconchado⁽⁷⁹⁾ al desprendimiento de pequeñas porciones de vidriado como consecuencia del efecto sumado de dos factores: un elevado esfuerzo de compresión originado por el soporte sobre el vidriado y una falta importante de adherencia entre estas dos capas.

2.5.6.2. Pinchados

Se conoce como pinchados, las discontinuidades puntuales que en ocasiones aparecen en la capa vidriada por motivos de diferente índole, entre los que cabe destacar las impurezas que a veces presentan las materias primas empleadas en las composiciones de soportes y esmaltes, la forma en que se aplica el esmalte, las condiciones reológicas que éste posee o el propio proceso de cocción. En una gran mayoría de ocasiones, la causa última de la aparición de los pinchados es la existencia de burbujas en la capa de esmalte que han llegado hasta su superficie ocasionando el defecto visible.

Dado el carácter de este tipo de defectos, tanto la tensión superficial como la viscosidad del esmalte a la temperatura de maduración son factores que condicionan la persistencia del mismo o su minimización o incluso desaparición, en la medida en que de ellas depende que el propio esmalte fundido fluya y cubra total o parcialmente la discontinuidad superficial.⁽⁶⁴⁾

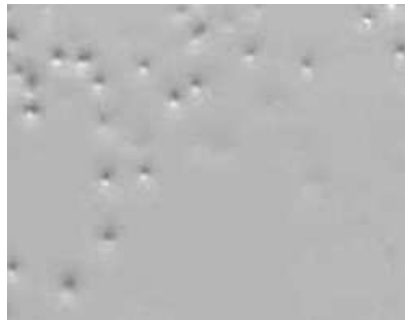


Figura 2.39 Imagen ampliada de una superficie vidriada con defectos de pinchados

2.5.6.3. Grietas

Este defecto consiste en la formación de regiones irregulares no esmaltadas visibles sobre la superficie de los productos esmaltados. Las principales causas de este defecto se encuentran en la tensión superficial, la viscosidad, la adhesión entre el esmalte y el soporte en crudo, la contracción de la capa del esmalte durante el secado y cocción, así como la resistencia de la capa de esmalte no cocida. Este defecto también puede estar ocasionado por una elevada presencia de sustancias volátiles.

2.5.6.4. Ondulaciones superficiales o "Piel de naranja"

Se denomina así al aspecto ondulado que presentan las superficies vidriadas cuando no llegan a alcanzar la tersura deseada, sino que presentan una cierta rugosidad que recuerda a la que caracteriza a la piel de las naranjas. Pueden ser varias las causas de este defecto, pero suele estar relacionado con fenómenos de cristalización superficial.

2.5.6.5. Pérdida de brillo

Existen varias causas que provocan la pérdida de brillo de una superficie vidriada, entre las que cabe destacar las siguientes: volatilización o disolución parcial de alguno de los componentes del esmalte, fenómenos de cristalización superficial e incompleta fusión del esmalte.

2.5.6.6. Variaciones en el desarrollo de color

La tonalidad de un vidriado depende tanto del pigmento utilizado como del resto de componentes del esmalte⁽⁸⁰⁾. Esto es así hasta el punto de que en ocasiones la presencia o ausencia de un determinado componente puede alterar muy significativamente el color generado por un pigmento en un determinado vidriado tono que un pigmento dado confiere al vidriado. Ejemplos de este hecho son las radicales modificaciones de color que provoca la presencia de cinc en el vidriado cuando se utilizan pigmentos con cromo⁽⁴¹⁾, el efecto negativo de la presencia de elevadas cantidades de boro sobre los pigmentos rosa coral (hierro encapsulado en estructura de circón)⁽⁸¹⁾ o sobre los pigmentos azules en vidriados para terracota⁽⁸²⁾, o el del calcio sobre el desarrollo de color del pigmento rosa con estructura malayaita ((Cr) CaO SnO₂ SiO₂)⁽⁸³⁾.

2.6. Utilización de fundentes en los esmaltes

La presencia de elementos u óxidos de carácter fundente, capaces de formar fase vítrea a bajas temperaturas, en la composición de los esmaltes, permite que éstos puedan alcanzar su temperatura de maduración en los ciclos habitualmente empleados para fabricar baldosas cerámicas. Ya se ha visto anteriormente cuáles son estos elementos al tratar de la viscosidad en fundido de los esmaltes (2.5.4.2), pero en este apartado se va a profundizar en sus características y mecanismos de actuación. También se va a tratar aquí de la forma en que estos elementos pueden aportarse al esmalte, bien como parte de una materia prima cristalina bien como componente de una frita.

2.6.1. Principales óxidos fundentes

Los óxidos de carácter fundente utilizados como componentes de los esmaltes cerámicos son los de cationes monovalentes y divalentes y el de boro, es decir, los siguientes:

- Óxidos de cationes monovalentes: Li_2O , Na_2O y K_2O
- Óxidos de cationes divalentes: CaO , MgO , BaO , ZnO y PbO ,
- Óxido de boro, B_2O_3

La Figura 2.40 muestra los intervalos de temperaturas en los que se manifiesta de forma efectiva el carácter fundente de estos óxidos y de algunas materias primas que los contienen.

Los puntos de fusión de estos óxidos son en ocasiones altos (2800°C para el MgO), si bien al combinarse con otros elementos, y por las razones expuestas en el apartado 2.4.1, pueden llegar a rebajar notablemente la temperatura de inicio de fusión del conjunto. En otros casos, como el PbO , el propio óxido ya presenta una temperatura de fusión baja (866°C).

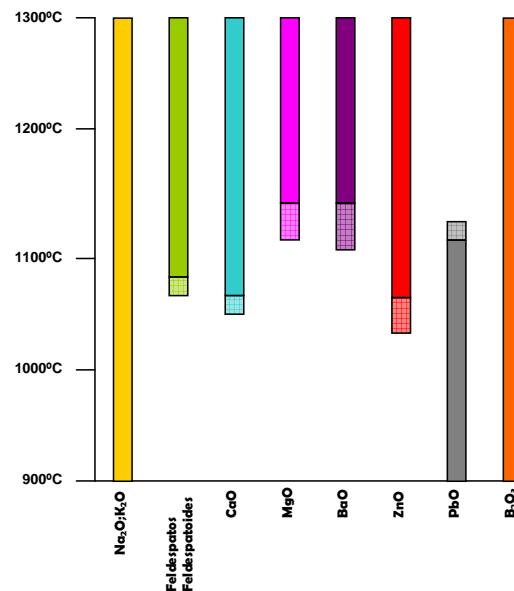


Figura 2.40 Intervalos de temperaturas a los que algunos óxidos son efectivos como fundentes en un esmalte⁵⁴

2.6.1.1. Óxidos monovalentes

Los elementos alcalinos se introducen en la red vítrea de sílice como modificadores, debilitan notablemente su estructura y reducen consiguientemente su temperatura de fusión. Como puede apreciarse en la Figura 2.40, tanto el Na_2O como el K_2O son fundentes enérgicos en un amplio intervalo de temperaturas. No obstante la similitud entre ambos, el óxido de sodio es algo más fundente que el de potasio y es, en líneas generales, uno de los fundentes por excelencia utilizados en los esmaltes cerámicos. Además, las fases vítreas ricas en sodio desarrollan muy bien el color que aportan los pigmentos sin alterar significativamente su efectividad.

Sin embargo, la presencia de Na_2O en los vidrios y vidriados contribuye a incrementar el coeficiente de dilatación de los mismos, pudiendo, en los casos en que su proporción es muy elevada, provocar defectos de cuarteo. Los vidriados con alto contenido en sodio tienden, debido a la debilidad de su estructura vítrea, a deteriorarse, desde el punto de vista mecánico, con facilidad, es decir, son blandos y desgastables, y además son relativamente solubles en ácidos. No obstante, su correcta combinación con otros óxidos permite aprovechar sus ventajas como fundente y minimizar los problemas asociados a su uso.

La diferencia más importante que presenta el K_2O respecto al Na_2O deriva de su mayor peso atómico y tamaño que hace que su efecto fundente sea menor y que también lo sean el resto de efectos que imparte al vidriado.

En cuanto al Li_2O , independientemente de su efectividad como fundente, su elevado coste ha restringido su uso en la formulación de esmaltes cerámicos⁽⁸⁴⁾.

Los óxidos alcalinos pueden aportarse a los esmaltes indistintamente en forma de frita (casi todas las llevan en su composición en mayor o menor proporción) o como materia prima cristalina en forma de feldespatos o feldespatoides (nefelina).

2.6.1.2. Óxidos divalentes

Debido al menor grado de distorsión que generan en la estructura de la sílice vítrea, los elementos alcalinotérreos sólo poseen efecto fundente a elevadas temperaturas. Incluso puede considerarse que por debajo de los 1000°C contribuyen más bien a reducir la fundencia de la fase vítrea que a incrementarla.

Una gran mayoría de esmaltes contienen CaO , bien aportado en forma de frita bien en forma de carbonato cálcico, dolomita o wollastonita. En cualquier caso, su coste es bajo y contribuye a dotar a los vidriados de un conjunto de propiedades imprescindibles para su correcta utilización. Su efecto fundente no se basa tanto en la reducción del punto de fusión de la mezcla cuanto en la drástica disminución de la viscosidad de la fase vítrea que provoca. No obstante, si la proporción de CaO presente en el esmalte es muy alta, puede producirse la cristalización de anortita y/o wollastonita y llevar a la obtención de sistemas opacos mates.

La acción de los otros óxidos alcalinotérreos es similar al CaO , si bien cabe resaltar que a medida que aumenta su peso atómico disminuye su efecto fundente. Así, el BaO es el más refractario de todo el grupo, aunque es el que mayor brillo imparte al vidriado, debido a que contribuye a incrementar muy notablemente el índice de refracción del mismo.

El ZnO muestra un comportamiento análogo al discutido para los óxidos de elementos alcalinotérreos, por lo que su efecto fundente se manifiesta también sobre los 1100°C . En elevadas concentraciones, sin embargo,

puede provocar la cristalización de willemita y gahnita dando lugar a vidriados opacos mates. Es de resaltar que la presencia de ZnO puede tener un efecto negativo en el desarrollo del color que proporcionan determinados pigmentos, siendo incluso incompatible con algunos de ellos. Se aporta indistintamente en forma de frita y como óxido cristalino.

En cuanto al PbO, su comportamiento difiere de los anteriores óxidos significativamente, ya que el carácter marcadamente polar que presenta hace que distorsione la red vítrea mucho más de lo que sería esperable, y que, por lo tanto, tenga un efecto fundente mucho más enérgico de lo que le correspondería por su carácter de óxido divalente. El plomo ha sido un elemento utilizado extensamente a lo largo de los tiempos, dado que permite desarrollar coloraciones muy vivas e imparte un elevado brillo a los vidrios y vidriados en que se emplea, pero su toxicidad en cualquiera de las formas en que se encuentre ha limitado últimamente su uso a aquellos casos en que resulta imprescindible. Además, por encima de 1150°C volatiliza con facilidad aun estando integrado en una fase vítrea, lo que limita todavía más su utilización. Por los motivos expuestos, el PbO siempre se aporta a los esmaltes en forma de frita.

2.6.1.3. Óxido de boro

El gran efecto fundente que presenta el óxido de boro, similar al de los óxidos alcalinos, no deriva, como en estos, del carácter de elemento modificador de aquel. Como ya se indicó (2.4.1.3), el boro es un elemento formador de estructura vítrea que da lugar a redes planas. Cuando esta red se intercala con la de sílice, tridimensional (2.4.1.2), se produce el efecto debilitador del conjunto que se manifiesta en forma de incremento de la fundencia de éste. La ventaja del óxido de boro respecto de los óxidos alcalinos, similares en lo que se refiere a la fundencia que aportan, radica en que, mientras éstos incrementan el coeficiente de expansión térmica, limitando su uso a proporciones relativamente pequeñas, el primero apenas lo modifica. Por su parte, los óxidos alcalinotérreos y el óxido de cinc actúan como fundentes a elevadas temperaturas, mucho mayores que aquellas a las que actúa el óxido de boro, por lo que su uso se encuentra más limitado en las composiciones de esmaltes de baja temperatura.

Debido a la alta solubilidad en agua de la mayoría de materias primas que contienen B₂O₃, este óxido se suele introducir en las composiciones de esmalte en forma de frita. En la actualidad, el boro es difícilmente sustituible por otro elemento que aporte las mismas funciones, ya que, como ha quedado dicho, es el único capaz de dotar al vidriado de fundencia a bajas temperaturas sin modificar su coeficiente de dilatación, si se exceptúa el óxido de plomo. Sin embargo, ha sido el B₂O₃ el que ha sustituido progresivamente al PbO debido al carácter tóxico de éste, por lo que parece improbable una inversión de esta tendencia.

Como resumen de lo anterior vale la pena citar a Eppler et al.⁽⁶⁴⁾ cuando dicen: "Por tanto, se puede decir que el óxido de boro actúa como un

vigoroso fundente sin aumentar el coeficiente de expansión térmica, y la alternativa al uso de boro es la utilización de óxido de plomo, que se descarta debido a su toxicidad, o la utilización de fundentes tales como cationes alcalinos, alcalinotérreos y óxido de cinc. No obstante, dependiendo de las características de determinados esmaltes, en muchos casos es inviable su sustitución con los ciclos actuales de cocción industrial.”

2.6.2. El boro como componente de los esmaltes

La mayoría de las composiciones de los esmaltes utilizados en la fabricación de baldosas cerámicas contienen boro. Como el óxido de este elemento y las materias primas que lo aportan son relativamente solubles en agua, no pueden usarse directamente como ingredientes de los esmaltes. Por tanto, el boro se incorpora previamente a las fritas, quedando insolubilizado, y así se introduce en la composición de los esmaltes.

El contenido en boro de las fritas depende del tipo de vidriado que se pretenda conseguir con ellas, pero, en líneas generales, va asociado al grado de fundencia del mismo, como se ha indicado en los apartados anteriores. A su vez, la fundencia de un determinado esmalte está condicionada por el proceso de cocción que vaya a sufrir el soporte sobre el que se aplica. En la Tabla 2.7 se asocia los tipos de esmalte más habituales con las características de su proceso de cocción y la proporción de boro que contienen.

En España, el grueso de la producción de baldosas cerámicas corresponde a azulejos y baldosas de pavimento vidriado fabricados por monococción, por lo que la mayoría de las fritas utilizadas como ingredientes de los esmaltes que las recubren presentan un contenido en boro inferior al 6% en peso de B_2O_3 . Cabe también resaltar que, ante la cada vez menor importancia de los procesos de doble cocción lenta, la cantidad máxima de óxido de boro que hoy en día se encuentra en un esmalte raramente supera el 10% en peso.

Tabla 2.7 Contenido en B_2O_3 de las fritas utilizadas para obtener vidriados tipo

Producto y proceso	Contenido en B_2O_3 de las fritas (% peso)	Ciclos de cocción ($T_{máx}$ / t)
Azulejos/Bicocción lenta	8 - 20	(980-1000) $^{\circ}C$ / (360-720) min.
Azulejos/Bicocción rápida	4 - 10	(1060-1080) $^{\circ}C$ / (30-55) min.
Azulejos/Monococción	3 - 6	(1100-1120) $^{\circ}C$ / (35-55) min.
Pavimento gresificado/Monococción	0 - 3	(1140-1180) $^{\circ}C$ / (35-55) min.

Vale la pena reproducir literalmente la descripción que hacen tres importantes autores de las ventajas que aporta la presencia del boro en los vidriados cerámicos.

En 1973 Parmelee⁽³⁹⁾ señalaba: “El boro se usa en importantes tipos de vidriados porque:

- Permite la obtención de silicatos de fácil fusión de interés en vidriados cerámicos.
- Tiene una fuerte acción disolvente de óxidos colorantes.
- Posee una baja expansión térmica hasta un porcentaje del 12% en peso a partir del cual se invierte este efecto.
- Incrementa el brillo del vidriado al aumentar su índice de refracción.
- Permite la formación de fases vítreas viscosas a baja temperatura pero desproporcionadamente más fluidas a altas.
- No cristaliza a partir de fundidos y eso hace que se favorezca el proceso de cristalización de otras fases.
- Reduce la tensión superficial.
- Usado de forma adecuada, puede incrementar mucho la resistencia al ataque químico.
- Cuando se presenta en elevadas concentraciones en una frita, tiene tendencia a absorber agua para formar boratos sódicos hidratados o ácido bórico”.

Por su parte, Taylor y Bull, en su libro publicado en 1986⁽⁸⁵⁾, también proporcionan una exhaustiva descripción de las funciones del B_2O_3 en los vidriados cerámicos y la resumen afirmando:

“El óxido bórico (B_2O_3) puede formar vidrio por sí solo, pero su utilidad radica en su doble uso como fundente y como formador de red. El valor del boro como fundente se ha conocido desde hace tiempo... y este valor se comprueba con facilidad, ya que es excepcional no encontrar boro en composiciones de vidriados de baja temperatura (p. Ej. <1100°C)”

Finalmente es necesario destacar que en los vidrios silico-borácicos, en los que coexisten dos redes diferentes (una plana, la otra tridimensional), se produce con relativa facilidad fenómenos de separación de fases inmiscibles derivados de la propia estructura heterogénea de la fase vítrea. Estos fenómenos se manifiestan macroscópicamente como una reducción de la transparencia del vidrio o vidriado correspondiente.

2.6.2.1. Materias primas borácicas.

2.6.2.1.1. Boratos naturales

Las unidades fundamentales de los boratos son los grupos BO_3 o BO_4 . Las unidades BO_3 son capaces de polimerizarse (de un modo similar a como lo hacen los grupos tetraédricos SiO_4 en los silicatos) y formar cadenas, hojas y grupos múltiples aislados. Además de los grupos BO_3 y BO_4 , los boratos naturales pueden contener también grupos iónicos complejos como el $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{+2}$ o $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{-2}$ (Fig. 2.36).

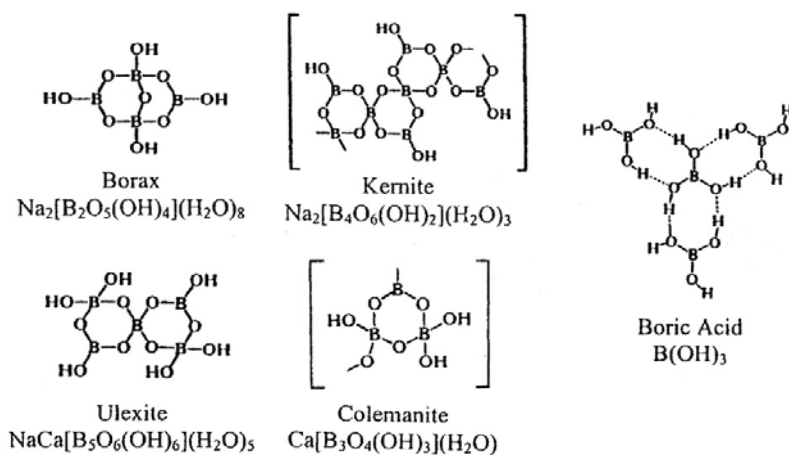


Figura 2.41 Estructura de algunos boratos

Los boratos naturales pueden encontrarse en formas hidratadas o anhidras, si bien la mayoría se presentan en la primera de estas formas. Son de densidad baja, blandos, de color gris o blanquecino, cristalizan en los sistemas monoclinico o triclinico y son solubles en agua y/o medio ácido.

Las formas hidratadas se encuentran comúnmente asociadas a otros minerales como el yeso y la halita y se forman habitualmente en zonas poco profundas y sometidas a climas áridos. Las formas anhidras tienen origen ígneo y presentan una dureza en torno a 7,5 en la escala de Mohs.

Se conocen al menos 150 minerales diferentes que contengan boro, pero muy pocos son comunes o de importancia comercial^(86,87,88). En la Tabla 2.8 se muestran las características de los principales minerales de boro disponibles comercialmente.

En lo que se refiere a la fabricación de fritas cerámicas, los boratos naturales utilizados habitualmente han sido y siguen siendo la colemanita y la ulexita. También se ha utilizado de forma ocasional, pero en menor medida, la hidroboracita.

Tabla 2.8 Principales minerales de boro

Mineral	Fórmula	%B ₂ O ₃	Dureza	Sistema cristalino	Anotaciones
BORATOS SÓDICOS					
Bórax (tincal)	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O	36.5	2 – 2½	Monoclínico	El mineral de boro en mayor proporción; Producido en California, USA y Kirka, TURQUIA; Depósitos en salinas(lagos) eflorescencias en suelo de zonas áridas
Tincalconita (mohavita)	Na ₂ B ₄ O ₇ · 5 H ₂ O	47.8	--	Trigonal	Mineral intermedio o acesorio
Kernita	Na ₂ B ₄ O ₇ · 4 H ₂ O	51	2½ - 3	Monoclínico	En vetas y masas irregulares, en depósitos salinos. Presente mayoritariamente en Borón, California, USA y Tincajavu ARGENTINA
BORATOS SÓDICO – CÁLCICOS					
Ulexita (boronatrocálcita)	NaCaB ₅ O ₉ · 8 H ₂ O	43	2½	Trigonal	Uno de los minerales mayoritarios. Común en Sudamérica; Depósitos salinos por desecación en zonas áridas; Depósitos de vesos asociados con anhidrita, alabasterita y boratos
Proberita (Kamerita)	NaCaB ₅ O ₉ · 5 H ₂ O	49.6	3½	Monoclínico	Asociado a colemanitas y ulexitas; mineral secundario
BORATOS CÁLCICOS					
Inyoita (Pandermita)	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ · 13 H ₂ O	37.6	2	Monoclínico	Principalmente en Kazakhstan
Priccita (Pandermita)	Ca ₅ B ₁₂ O ₂₃ · 7 H ₂ O	49.8	3 – 3½	Triclinico?	Principalmente en Bigadic, TURQUIA; Masas compactas asociadas con aragonito y como nódulos en arcillas asociadas a vesos
Meyerhofferita	Ca ₂ B ₈ O ₁₁ · 7 H ₂ O	46.7	2	Triclinico	Alteración de la inyoita; se presenta raramente
Colemanita	CaB ₆ O ₁₁ · 5 H ₂ O	50.8	4½	Monoclínico	Mineral mayoritario particularmente en TURQUIA; Presente en depósitos salinos desecados
BORATOS MAGNÉSICOS					
Boracita (stassfurita)	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2	7 – 7½	Ortorrmbico	Asociado con depósitos potásicos, particularmente en EUROPA
Hidroboracita	CaMgB ₆ O ₁₁ · 6 H ₂ O	50.5	2 - 3	Monoclínico	Presente en el sudeste asiático y California.
Szabelyita	MgBO ₃ (OH)	41.4	3 – 3½	Monoclínico	Principal mineral en Rusia
SILICATOS					
Danburita	CaB ₂ (SiO ₄) ₂	28.3	7	Ortorrmbico	Con feldespatos en dolomitas en Danbury, Connecticut, USA
Datolita	CaBSi ₂ O ₇ (OH)	21.8	5– 5½	Monoclínico	Asociado a menas cálcicas, mineral en Darnegorskoye, Rusia
OTROS					
Cannita	Ca ₂ AsBO ₆ · 2 H ₂ O	11.7	3	Tetragonal	Presente en Emet, TURQUIA
Sassolita	H ₃ BO ₃	56.4	1	Triclinico	Producto de sublimación cerca de volcanes. Ácido bórico natural sólo de interés histórico,
Tunellita	SrB ₆ O ₆ (OH) ₂ · 3 H ₂ O	52.9	2½	Monoclínico	Mineral secundario en depósitos californianos y en Sarikaya TURQUIA
Veatchita - A	Sr ₂ B ₁₁ O ₁₆ (OH) ₅ · H ₂ O		2	Triclinico	Presente en Emet, TURQUIA

2.6.2.1.2. Boratos sintéticos

Además del bórax y del ácido bórico, existe una gran variedad de boratos sintéticos, obtenidos a partir de aquellos, con una no menor variedad de aplicaciones industriales. En la tabla 2.11 se muestran los más utilizados.

Tabla 2.11 Boratos sintéticos comerciales

Borato	Fórmula	Composición química (% en peso)						
		B ₂ O ₃	H ₂ O	ZnO	Na ₂ O	(NH ₄) ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃
Ácido bórico anhidro	B ₂ O ₃	100						
Ácido ortobórico	H ₃ BO ₃	56,3	43,7					
Borato de cinc	2ZnO 3B ₂ O ₃ 3.5H ₂ O	35,3	37,2	27,5				
Bórax anhidro	Na ₂ B ₄ O ₇	69,2			30,8			
Bórax pentahidrato	Na ₂ B ₄ O ₇ 5H ₂ O	47,8	30,9		21,3			
Bórax decahidrato	Na ₂ B ₄ O ₇ 10 H ₂ O	36,5	47,2		16,3			
Metaborato sódico dihidrato	NaBO ₂ 2 H ₂ O	34,2	35,3		30,4			
Octaborato tetrahidrato	Na ₂ B ₈ O ₁₃ 4 H ₂ O	67,5	17,5		15,2			
Pentaborato amónico	NH ₄ B ₅ O ₈ 4H ₂ O	64,0	26			10		
Pentaborato potásico	KB ₅ O ₈ 4H ₂ O	59,4	24,6				16,1	16,1
Hexaborato cálcico tetrahidrato ⁸⁹	CaB ₆ O ₁₀ 4H ₂ O	62,0	21,4				16,6	16,6
Borato de Aluminio ⁹⁰	Al ₁₈ B ₄ O ₃₃	13,2						86,8

Además de estos boratos sintéticos, también se pueden encontrar referencias de materiales ricos en boro, obtenidos por calcinación de materias primas borácicas^(91,92), o por reacción química en medio ácido⁽⁹³⁾ de boratos naturales como las ulexitas.

2.7. Sinterización de esmaltes complejos.

2.7.1. *Análisis de los métodos de cálculo de los parámetros cinéticos en análisis térmico. Su adaptación al estudio de la sinterización.*

2.7.1.1. Aspectos generales

El microscopio de calefacción (Hot Stage microscope) en adelante HSM, permite registrar en continuo la silueta de una probeta que, hasta temperaturas y/o tiempo a las que la deformación sea excesiva, puede considerarse cilíndrica.

Si L y R son la longitud y el radio de la probeta respectivamente, en cualquier estado del proceso, la contracción axial y radial, vendrán dadas por:

$$\varepsilon_z = \ln \frac{L}{L_0} \quad \text{y} \quad \varepsilon_R = \ln \frac{R}{R_0} \dots\dots\dots (\text{ec.2.8})$$

Siendo L_0 y R_0 la altura y el radio de la probeta al inicio de la sinterización.

Análogamente, la contracción de la superficie de la silueta será:

$$\varepsilon_A = \ln \frac{A}{A_0} = \varepsilon_z + \varepsilon_R \dots\dots\dots (\text{ec.2.9})$$

Si se considera que la contracción de la probeta es isotrópica, es decir $\varepsilon_z = \varepsilon_R$ resulta que $\varepsilon_A = 2 \varepsilon_z = 2 \varepsilon_R$

Análogamente la contracción volumétrica vendrá dada por:

$$\varepsilon_V = \ln \frac{V}{V_0} = 3\varepsilon_z = 3\varepsilon_R \dots\dots\dots (\text{ec.2.10})$$

ó

$$\varepsilon_V = \frac{3}{2} \varepsilon_A \dots\dots\dots (\text{ec.2.11})$$

Basándose en estas relaciones, se puede definir un grado de avance de la sinterización, X, en función de la contracción de la superficie de la silueta de la probeta, fácilmente medible. En efecto, el grado de avance de la sinterización X se puede definir como:

$$X = \frac{\varepsilon_V}{\varepsilon_{V_{\max}}} \dots\dots\dots (ec.2.12)$$

Siendo $\varepsilon_{V_{\max}}$ la máxima contracción volumétrica alcanzada por la probeta, que define el comienzo de la expansión de la misma.

De la ec 2.10, 2.11 y 2.12 se obtiene:

$$X = \frac{\ln \frac{A}{A_0}}{\ln \frac{A_{\max}}{A_0}} = \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_{A_{\max}}} \dots\dots\dots (ec.2.13)$$

De acuerdo con esta definición del grado de avance de sinterización, determinando la superficie de la silueta durante su densificación se pueden obtener la curva de sinterización (X vs T) en experimentos no isoterms.

Por otra parte, la densidad relativa o compacidad, ρ , está relacionada con la contracción volumétrica, ε_V , mediante la ecuación:

$$\rho = \rho_0 \exp(|\varepsilon_V|) \dots\dots\dots (ec.2.14)$$

Siendo ρ_0 la compacidad inicial.

Aplicando la ec. 2.14 cuando la sinterización es completa, es decir, $|\varepsilon_V| = |\varepsilon_V|_{\max}$ y $\rho = 1$, se tiene:

$$\rho_0 = \exp(-|\varepsilon_V|_{\max}) \dots\dots\dots (ec.2.15)$$

De las ecuaciones 2.12, 2.14 y 2.15 se obtiene la relación entre X y ρ .

$$\rho = \exp[\ln \rho_0 (1 - X)] \dots\dots\dots (ec.2.16)$$

Tomando logaritmos naturales y derivando respecto del tiempo se obtiene:

$$\frac{d\varepsilon_V}{dt} = \frac{d\rho}{\rho dt} = \frac{dX}{dt} \ln \frac{1}{\rho_0} \dots\dots\dots (ec.2.17)$$

La mayoría de los métodos cinéticos usados en el área de análisis térmico (ATD, DSC, TG, HSM etc.) consideran que la velocidad del proceso, $\frac{dX}{dt}$, es sólo función de los valores de la temperatura, T, y del grado de conversión X, en nuestro caso sinterización:

$$\frac{dX}{dt} = k(T)f(X) \dots\dots\dots (ec.2.18)$$

La dependencia de la velocidad del proceso de la temperatura, está representada por la constante de velocidad $k(T)$, y la dependencia del grado de sinterización por el modelo de sinterización, $f(X)$.

La ecuación 2.18, describe la velocidad del proceso que ocurre en una sola etapa. El grado de sinterización, X , varía entre 0 a 1, conforme el proceso progresa desde el inicio hasta que se completa. Debe resaltarse que la propiedad física que medimos, cambio de tamaño de la pieza, usualmente no puede relacionarse directamente con transformaciones o reacciones específicas. Por esta razón, el valor de X típicamente refleja el proceso global de la densificación del material, el cual, generalmente involucrará más de una transformación sencilla, o en otras palabras, múltiples etapas. Una de la principales recomendaciones del ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) es que es esencial para que los modelos cinéticos sean reproducibles que sean capaces de detectar y tratar cinéticas multietapa.

Conviene recalcar que, aunque un proceso quede bien descrito con la ecuación 2.18, ello no supone necesariamente que el mecanismo del proceso consiste en una única etapa. Muy probablemente, lo que ocurre es que el mecanismo del proceso involucra algunas etapas, pero sólo una de ellas, la controlante, determina la velocidad del mismo.

La dependencia de la temperatura de la velocidad del proceso típicamente se parametriza con la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \dots\dots\dots (ec.2.19)$$

Donde A y E son los parámetros cinéticos, factor pre-exponencial y energía de activación, respectivamente, y R , la constante universal de los gases. No obstante, se ha constatado⁽⁹⁴⁾ que algunos procesos no obedecen la ley de Arrhenius. Los parámetros cinéticos determinados experimentalmente se denominan apropiadamente “efectivos”, “aparentes” o “globales” para recalcar el hecho que estos, frecuentemente, no corresponden a los parámetros intrínsecos de ciertas etapas individuales.

En efecto, la complejidad del proceso de sinterización de esmaltes crudos (sin frita), estudiado por el HSM (microscopio de calefacción), imposibilita que se puedan obtener los parámetros cinéticos intrínsecos de una etapa, como por ejemplo, de la sinterización propiamente dicha por flujo viscoso, sin

que éstos estén afectados por las contribuciones cinéticas de otras etapas, como la disolución parcial de partículas más refractarias o la cristalización de fases en el fundido, etc. Así pues, en general, los parámetros cinéticos efectivos que se obtienen, son una combinación de los parámetros cinéticos intrínsecos de las etapas individuales que intervienen en el proceso.

La relación entre la velocidad del proceso, dX/dT , y el grado de sinterización, X , se puede expresar utilizando un modelo cinético de sinterización genérico $f(X)$. Existen un número significativamente importante de modelos de sinterización, que difieren, entre otros aspectos, en las características del material que se utiliza para describir el avance de la densificación (porosidad, compacidad, densidad relativa, contracción de cocción, etc.)

Ahora bien, cuando se utiliza el grado de avance para seguir el progreso, todos ellos se reducen a tres mayoritarios (Tabla 2.12):

i. Modelos de la ley de la potencia

$$f(X) = X^{-n} \text{ con } n > 0 \dots\dots\dots(\text{ec.2.20})$$

ii. Modelos de orden de reacción

$$f(X) = (1 - X)^n \text{ con } n > 0 \dots\dots\dots(\text{ec.2.21})$$

iii. Modelos de Avrami-Erofeev

$$f(X) = n (1 - X) [-\ln(1 - X)]^{\frac{(n-1)}{n}} \text{ con } 0 < n \leq 1 \dots\dots\dots(\text{ec.2.22})$$

Todos estos modelos son del tipo *decelerante*, y por tanto en condiciones isotermas, $T = \text{constante}$, describen procesos cuya velocidad, que es máxima al inicio del proceso, va disminuyendo continuamente conforme el grado de avance progresa. Nótese, que para $n=1$ los modelos de las ec 2.21 y 2.22 coinciden. También conviene señalar que los modelos tipo ley de la potencia, se utilizan generalmente para describir las etapas iniciales de la sinterización⁽⁹⁵⁾. En cambio, las ecuaciones 2.14 y 2.15 se utilizan para modelizar los estados intermedios y finales del proceso, como se verá posteriormente.

El tratamiento térmico no isoterma más utilizado es aquel en el que la temperatura aumenta linealmente con el tiempo:

$$a = \frac{dT}{dt} \dots\dots\dots(\text{ec.2.23})$$

Para condiciones de calentamiento constante, combinando las ecuaciones 2.18, 2.19 y 2.23, se obtiene:

$$a \frac{dX}{dT} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(X) \dots\dots\dots(\text{ec.2.24})$$

Se deduce fácilmente que, en un experimento a velocidad de calentamiento constante, puesto que T y X, y por supuesto f(X), varían simultáneamente, y su efecto sobre la velocidad del proceso es antagónica, la representación de (dX/dT) vs T o X presenta siempre una máximo. Y, en consecuencia, la curva de sinterización X vs T es una curva sigmoideal.

Separando variables e integrando la ec. 2.24 se transforma en:

$$g(x) = \int_0^x \frac{dX}{f(X)} = \frac{A}{a} \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \dots\dots\dots(\text{ec.2.25})$$

donde g(X) es la forma integral del modelo de sinterización (Tabla 2.12)

Conviene señalar que la aplicación de esta ecuación únicamente se circunscribe a procesos y velocidades de calentamiento en las que la temperatura de la muestra no se desvía significativamente de la temperatura de referencia.

Uno de los propósitos de análisis cinético del proceso de sinterización, es establecer la relación matemática entre la velocidad de sinterización, (dX/dt), el avance del proceso, X, y la temperatura, T. Para procesos sencillos, que se desarrollan en una sola etapa, o que sólo una etapa del proceso es la controlante, la determinación de A, E y f(X) o g(X), también denominado "tripleto cinético" debería ser suficiente para predecir la cinética del proceso para cualquier programa de temperatura T(t). En el caso de procesos de sinterización más complejos, integrados por una combinación de etapas individuales (transformaciones), consecutivas y/o paralelas, se deberían de determinar múltiples tripletes cinéticos.

Tabla 2.12. Tipos de modelos de sinterización:

Modelo	$f(X)$	$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)}$
Ley de la potencia	X^{-n}	$\frac{1}{n+1} X^{n+1}$
Orden de reacción	$(1-X)^n$ $n \neq 0$ y $n \neq 1$	$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-X)^{n-1}} - 1 \right)$
	$(1-X)$ $n=1$	$-\ln(1-X)$
Avrami-Erofeev	$n (1-X) \left[-\ln(1-X) \right]^{\frac{(n-1)}{n}}$ $0 < n < 1n$	$\left[-\ln(1-X) \right]^{\frac{1}{n}}$
	$(1-X)$ $n=1$	$-\ln(1-X)$

2.7.1.2. Ventajas de la experimentación a velocidad de calentamiento constante sobre la isoterma

En todo experimento isoterma, siempre existe un periodo asociado al calentamiento de la muestra en el que no se cumple la condición de temperatura constante. De ahí deriva que sólo puedan obtenerse buenos datos en un limitado intervalo de temperatura. En efecto, a bajas temperaturas, a la que corresponde una baja velocidad de sinterización, puede que no se alcance la conversión completa en un tiempo razonable. En otros casos, el desarrollo de otras transformaciones concurrentes, como la desvitrificación de fases cristalinas, que pueden darse a velocidades apreciables, puede llegar a paralizar la sinterización. A temperaturas elevadas, a las que la velocidad de sinterización es alta, el periodo de calentamiento de la muestra se vuelve comparable al tiempo característico del proceso, por lo que la mayor parte de la sinterización de la muestra ocurre en estado no estacionario. Además, en este último caso, se potencia la formación de porosidad cerrada, impidiendo que se complete la densificación. Estos problemas son fácilmente evitables en experimentos a velocidad de calentamiento constante, si comienza el calentamiento a temperaturas muy por debajo de la que empieza a producirse la sinterización.

Una de los principales desventajas de este método, reside en que la velocidad de calentamiento es una variable crítica, que figura en todas las expresiones para el cálculo de los parámetros cinéticos, por lo que cualquier desviación entre la velocidad de calentamiento programada y la que

experimenta la muestra puede ocasionar grandes errores en la determinación de E y A. Estas desviaciones son tanto mayores cuanto mayores son las dimensiones de la muestra y la velocidad de calentamiento. Para tratar de minimizar estos problemas conviene, además de reducir al máximo el tamaño de la muestra, realizar más de tres experimentos a velocidades de calentamiento diferentes, analizando en su caso cualquier desviación sistemática.

2.7.1.3. Métodos isoconversionales

2.7.1.3.1. Aspectos generales

Todos estos métodos se basan en el siguiente principio:

“La velocidad de reacción (sinterización) para un grado de conversión (sinterización) constante sólo depende de la temperatura”.

Es decir, que la velocidad de sinterización, en lo que al programa térmico se refiere, sólo depende de la temperatura (T) y no de la historia térmica. Dicha hipótesis suele no cumplirse en el caso de que concurren simultáneamente otras transformaciones (separación de fases, cristalizaciones, etc...) frecuentes en la cocción de esmaltes cerámicos.

En el supuesto que se considere válido este principio, tomando logaritmos naturales en la ecuación 2.18 y derivando respecto de T^{-1} , para X= constante, se obtiene:

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{dX}{dt} \right)}{\partial T^{-1}} \right]_X = \left[\frac{\partial \ln K(T)}{\partial T^{-1}} \right]_X + \left[\frac{\partial \ln f(X)}{\partial T^{-1}} \right]_X \dots\dots\dots(\text{ec.2.26})$$

donde X indica el valor del grado sinterización fijado. Ahora bien, puesto que X=constante, f(X) también lo será, por lo que su derivada se hace cero. Así pues:

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{dX}{dt} \right)}{\partial T^{-1}} \right]_X = - \frac{E_x}{R} \dots\dots\dots(\text{ec.2.27})$$

De la ecuación 2.27 se desprende que determinando la velocidad del proceso puede obtenerse un valor de la energía de activación para un determinado valor de X, sin necesidad de asumir a priori ningún modelo de sinterización. Por este motivo, a estos métodos se les denomina también

“model-free”, o de modelo libre. Ahora bien, aunque estos métodos no necesitan identificar el modelo de sinterización, $f(X)$ o $g(X)$, en ellos se asumen que en todo el proceso se sigue el mismo modelo.

Para determinar E_x , o en su caso la variación de E_x con X , $E_x(X)$, se programan experimentos a varias velocidades de calentamiento, generalmente entre 3 y 5, y, de acuerdo a la ec. 2.27, se determinan los valores de E_x dentro de un amplio intervalo de X ($0.05 \leq X \leq 0.95$). La dependencia $E_x(X)$ es importante para detectar, y en su caso tratar, los procesos complejos con múltiples etapas. Una variación significativa de E_x con X implica que el proceso es altamente complejo, y que, por tanto, no puede describirse adecuadamente mediante una ecuación sencilla del tipo de la ec. 2.18 ó 2.24.

2.7.1.3.2. *Método isoconversional diferencial*

Este método, también denominado de Friedman⁽⁹⁶⁾, está basado en la ecuación:

$$\ln \left[a_i \left(\frac{dX}{dT} \right)_{X,i} \right] = \ln [f(X)A_x] - \frac{E_x}{RT_{X,i}} \dots\dots\dots(\text{ec.2.28})$$

Ecuación que resulta de aplicar el principio isoconversional a la ec.2.24. El subíndice (i) se ha introducido para indicar las diferentes velocidades de calentamiento utilizadas. Así pues $T_{X,i}$ y $\left(\frac{dX}{dT} \right)_{X,i}$ representan los valores de estas magnitudes cuando el grado de sinterización alcanzado es X , utilizando una velocidad de calentamiento a_i . Para cada valor de X , el valor de E_x se determina a partir de la pendiente de la recta que resulta al representar el primer miembro de la ec. 2.28 frente a $T_{X,i}^{-1}$.

En principio este método no hace uso de ninguna aproximación, a excepción del principio de isoconversión (ec.2.26), por lo que potencialmente es más fiel o exacto que el método integral que se considerará a continuación. Ahora bien, puesto que los datos de que disponemos del microscopio de calefacción (HSM), son en forma integral (contracción en función de la temperatura), es decir $X=X(T)$, la aplicación de métodos de diferenciación numérica a los datos originales en forma integrada, introducen imprecisión (o ruido) en los datos de (dX/dT) vs T , por lo que al tratar de suavizar estas curvas, (reducir el ruido), podemos perder exactitud. Así pues, en nuestro caso, el método diferencial no supone, en principio, mayor precisión o exactitud que el integral.

2.7.1.3.3. Método isoconversional integral

La integral del segundo miembro de la igualdad de la ec.2.25 no tiene solución analítica. Por esta razón se pueden obtener expresiones ligeramente distintas, que sólo difieren en las aproximaciones utilizadas en el cálculo de la integral de la temperatura. En efecto, la integración de la ec.2.25 conduce a la expresión:

$$g(X) = \frac{A}{a} \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT = \frac{A}{a} T E_2\left(\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots(\text{ec.2.29})$$

donde E_2 es la función exponencial de orden 2, definida como:

$$E_2\left(\frac{E}{RT}\right) = \left[\frac{\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)}{\left(\frac{E}{RT} + 2\right)} \right] (1 + \mathfrak{R})$$

Siendo \mathfrak{R} un desarrollo en serie, cuyo primer término es:

$$\mathfrak{R} \cong 2 \frac{1}{\left(\frac{E}{RT} + 2\right)^2} \quad \text{para valores de } \frac{E}{RT} \gg 2, \text{ que es lo usual en}$$

estos procesos, $\mathfrak{R} \ll 1$ la ecuación 2.29 se convierte en:

$$g(X) = \frac{ART^2}{aE} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \dots\dots\dots(\text{ec.2.30})$$

reordenando términos y tomando logaritmos se tiene:

$$\ln\left(\frac{a}{T^2}\right) = \ln\frac{AR}{E g(X)} - \frac{E}{RT} \dots\dots\dots(\text{ec.2.31})$$

que al aplicar el principio isoconversional, se convierte en:

$$\ln\left(\frac{a_i}{T_{x,i}^2}\right) = cte - \frac{E_x}{RT_{x,i}} \dots\dots\dots(\text{ec.2.32})$$

Así pues, como en el método anterior, para cada valor de X, el valor de E_x se determina de la pendiente que resulta al representar los valores de $\ln\left(\frac{a_i}{T_{x,i}^2}\right)$

frente a los de $\frac{1}{T_{X,i}}$. Como en el apartado anterior, el subíndice "i" hace referencia a la velocidad de calentamiento. A esta expresión se le denomina frecuentemente ecuación de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)⁽⁹⁷⁾.

La aproximación utilizada por Doyle⁽⁹⁸⁾ para resolver la integral de temperatura conduce a la misma expresión que la conocida ecuación de Ozawa⁽⁹⁹⁾ o de Flynn and Wall⁽¹⁰⁰⁾:

$$\ln(a_i) = cte - \frac{E_X}{RT_{X,i}} \dots\dots\dots(ec.2.33)$$

Los valores E_X obtenidos por esta ecuación son bastante inexactos, debido a que la resolución de la integral exponencial que conduce a la ecuación 2.33 es poco rigurosa.

Más recientemente Starink⁽¹⁰¹⁾ ha comprobado que la mayor exactitud en la estimación de E_X se obtiene mediante la ecuación:

$$\ln\left(\frac{a_i}{T_{X,i}^{1,92}}\right) = cte - 1,0008 \frac{E_X}{RT_{X,i}} \dots\dots\dots(ec.2.34)$$

que como puede comprobarse, prácticamente coincide con la ec 2.32.

Los métodos isoconversionales integrales que acabamos de describir (ec 2.31, 2.33 y 2.34) están basados en la resolución de la integral de temperatura suponiendo que el valor de E_X permanece constante sobre el intervalo de integración, es decir E_X es independiente de X. En la práctica, comúnmente, E_X varía con X^(94,102), lo que introduce un error sistemático en la determinación de E_X , que puede ser superior al 20-30% si la variación de E_X con X es grande⁽¹⁰³⁾. Esta fuente de error no se da en el método diferencial de Friedman [2.7.1.3.2].

Así pues, a modo de resumen, se puede concluir que de los métodos isoconvencionales, el método diferencial de Friedman es uno de los más universales en su aplicación. Sin embargo, en muchos casos, los métodos integrales (ec 2.26 y 2.28), más sencillos, son suficientes. Ahora bien, en aquellos casos en los E_X varía significativamente con X, es decir, cuando la diferencia entre los valores máximo y mínimo de E_X sea mayor que el 20-30% del valor de $E_{X_{medio}}$, debe recurrirse al método de Friedman.

2.7.1.3.4. Causas de la variación de E_X con X

Si E_X es rigurosamente constante en todo el intervalo de sinterización y no se observan ni picos ni hombros en la curva de sinterización, a velocidad de calentamiento constante, $X=X(T)_a$, es muy probable que el proceso esté controlado por una sola etapa de transformación (física o química) y que por

tanto, pueda describirse por un modelo de etapa única ("single-step"). Sin embargo lo más común, al tratar la sinterización de esmaltes complejos, es que E_x varíe con X y que la curva de sinterización, $X=X(T)_a$, se aparte de la forma sigmoideal. En este caso, se trata de un proceso controlado por múltiples etapas paralelas y/o consecutivas.

En general, una variación sistemática y más o menos pronunciada de E_x con X en la sinterización de vidrios, compuestos de matriz vítrea, y en general, de materiales que sinterizan por un mecanismo de flujo viscoso (porcelanas, gres, porcelánico, etc) indica un cambio de mecanismo controlante del proceso.

Así por ejemplo, un aumento de E_x con X en la sinterización de vidrios con desvitrificación concurrente se explica basándose en el aumento de la viscosidad aparente o efectiva del sistema^(104,105). Análogamente, en la sinterización de baldosas cerámicas, tanto en experimentos isoterms como no isoterms, se aprecia un cambio importante en la energía de activación al pasar de los estados iniciales del proceso, en el que el mecanismo controlante de la densificación es la reordenación de las partículas en presencia de fase líquida, a la de los estados intermedios, controlado por el mecanismo de solución-precipitación. No obstante, en otros casos, como en la sinterización de vidrios, que no desvitrifican en todo el proceso, se ha comprobado que E_x disminuye con X de forma suave pero progresiva. Dicha variación se asocia con que la fluidez del vidrio (inversa de su viscosidad) es directamente proporcional a la constante de velocidad de sinterización por flujo viscoso de vidrios, no se ajusta exactamente a Arrhenius. En este punto, conviene señalar que la ecuación más utilizada para describir la variación de la viscosidad de un vidrio con la temperatura, que es la de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), implica que el efecto de la temperatura sobre la viscosidad, también denominada energía de activación por flujo viscoso, E_v , es mucho mayor a altas viscosidades que a bajas.

Así pues, exceptuando este último caso, y algunos casos que se detallan en la bibliografía^(106,107), en el que la variación de E_x con X no supone un proceso complejo en varias etapas, la variación progresiva o brusca de E_x con X fácilmente perceptible en la curva de sinterización debe tratarse como procesos multi-etapa.

2.7.1.4. El método Kissinger⁽¹⁰⁸⁾

De los métodos de velocidad de calentamiento múltiple, éste ha sido el más utilizado, a pesar de que presenta algunas limitaciones importantes, que derivan de que en su desarrollo se asumen algunas hipótesis simplificadoras de dudosa validez. El método se basa en aplicar la condición matemática de máximo, indicado por el subíndice m , a la ecuación de velocidad (ec. 2.24). En este punto:

$$\left(\frac{d^2 X}{dT^2}\right) = a^2 \left(\frac{d^2 X}{dT^2}\right)_m = 0 \dots\dots\dots(ec.2.35)$$

Con lo que la ec. 2.18 se transforma en la ec. 2.36:

$$a^2 \left(\frac{dX}{dT}\right)_m = a \left(\frac{dX}{dT}\right) \left[\frac{Ea}{RT_m^2} + A \left(\frac{df(X)}{dX}\right)_m \exp\left(\frac{-E}{RT_{m,i}}\right) \right] = 0 \dots\dots\dots(ec.2.36)$$

Reordenando términos y tomando logaritmos se transforma:

$$\ln\left(\frac{a_i}{T_{m,i}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E} \left(\frac{df(X)}{dX}\right)_m - \frac{E}{RT_{m,i}}\right) \dots\dots\dots(ec.2.37)$$

el subíndice “i” se refiere a la velocidad de calentamiento empleada, a_i .

En el método de Kissinger, el primer miembro de la ecuación se representa frente a $1/T_{m,i}$ dando una recta de pendiente, E/R, de donde se obtiene la energía de activación.

Una de las limitaciones de este método, deriva del hecho de que $\left(\frac{df(X)}{dX}\right)_m$ debe ser independiente de la velocidad de calentamiento a_i .

En efecto, si el primer término del segundo miembro de la ecuación 2.36 no fuera constante, la representación de $\left[\ln\left(\frac{a_i}{T_{m,i}^2}\right) \text{ vs } 1/T_{m,i}\right]$ debería desviarse consecuentemente de una línea recta, provocando un error sistemático en la pendiente (E/R). El factor $\left(\frac{df(X)}{dX}\right)_m$ sólo es estrictamente independiente de “a” para transformaciones de orden 1, $f(X)=1-X$.

Para otros modelos cinéticos, $\left(\frac{df(X)}{dX}\right)$ depende de X, por lo que una variación de X en el máximo, $X=X_m$, con la velocidad de calentamiento, a, puede modificar el valor de $\left(\frac{df(X)}{dX}\right)_m$ con “a”. La variación de X_m con a, es también despreciable para los modelos de Avrami-Eurofeev^(109,110). Sin embargo, X_m puede variar significativamente para otros modelos^(111,112). Puesto que para que este método sea válido X_m no debe variar prácticamente con a, esta condición debe ser siempre evaluada. Al respecto

conviene señalar, que un cambio significativo de la forma del pico en la curva $\left[\left(\frac{dX}{dT}\right) \text{ vs } T\right]$ con la velocidad de calentamiento, a , implica una variación también significativa de X_m con " a "⁽¹¹³⁾. También es de destacar que el error sistemático que se comete por este concepto, disminuye conforme aumenta $\frac{E}{RT}$, de tal modo que para valores de $\frac{E}{RT} > 10$, el error de E no excede del 5% para muchos modelos cinéticos.^(112,114,115)

La otra limitación importante es que el modelo sólo proporciona un valor de la energía de activación para el proceso, independientemente de su complejidad cinética real. Así, cuando el proceso está bien descrito por una única etapa, el método es válido. Ahora bien, este resultado no es adecuado cuando en un proceso es importante más de una etapa, requiriendo en este caso, más de un valor de la energía de activación.

2.7.1.5. Métodos de ajuste al modelo

Mediante estos métodos la obtención de los parámetros cinéticos está asociada al modelo de sinterización, $f(x)$ o $g(X)$, que se considera que representa la influencia del grado de sinterización, X , sobre la velocidad de sinterización dX/dt . Estos métodos difieren significativamente en su fiabilidad. En particular, los resultados basados en el ajuste a un modelo de los datos obtenidos a una única velocidad de calentamiento, a , son muy poco fiables⁽¹¹⁶⁾. Por el contrario, cuando series de datos obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento se ajustan simultáneamente al modelo apropiado, los resultados obtenidos son bastante fiables, tanto o más que los modelos isoconversionales⁽¹¹⁷⁾. Además, éste es el procedimiento idóneo para la descripción de cinéticas complejas que requieren modelos multietapa, y el único aplicable cuando no se cumple el principio de isoconversión.

La primera etapa, y quizás la más importante, de estos métodos es la identificación del modelo apropiado.

En primer lugar, es esencial, a la vista de las curvas de sinterización, ($g(X)$ vs T), verificar la existencia o no de etapas múltiples, basada en la presencia de puntos de inflexión y hombros en la curva de sinterización. Los datos en forma diferencial $\left[\frac{dX}{dt} \text{ vs } X \text{ ó } \frac{dX}{dt} \text{ vs } T\right]$ son más sensibles al efecto.

Si se aprecia la coexistencia de transformaciones múltiples paralelas y parcialmente solapadas, que es lo que ocurre frecuentemente, es cuando es imprescindible utilizar métodos de regresión no lineal. En este caso se debe recurrir, si es posible, a un mecanismo multietapa, formado por una combinación en paralelo del mínimo número posible de etapas individuales de cinéticas sencillas.

Si, por el contrario, no hay evidencia de un proceso multietapa al examinar las curvas de sinterización a velocidad constante ($g(X)$ vs T) y además los valores de energía de activación, E_x , obtenidos por métodos isoconversionales, no varían significativamente con el avance de la sinterización, X , los datos experimentales deben de tratar de ajustarse a los modelos cinéticos sencillos descritos en la Tabla 2.1. Ahora bien, en aquellos casos en los que no son aplicables los métodos isoconversionales, porque la velocidad de sinterización, $\frac{dX}{dT}$, depende no sólo de la temperatura y del grado de sinterización, X , sino también de la historia térmica, también es necesario probar distintos modelos, j , con los datos experimentales obtenidos a velocidades de calentamiento diferentes

Reordenando factores y tomando logaritmos naturales de la ec. 2.30 se tiene:

$$\ln \left[\frac{g_j(X)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{A_j R}{a E_j} \right) - \frac{E_j}{RT} \dots\dots\dots(\text{ec.2.38})$$

el subíndice “j” se refiere al modelo $g_j(X)$ ensayado.

En el tratamiento de los datos resultantes de los ensayos a velocidad de calentamiento constante, es frecuente, que varios modelos describan adecuadamente los resultados⁽¹¹⁶⁾ y, lo que es peor, que los valores de A_j y E_j sean muy dependientes del modelo $g_j(X)$ elegido. Para reducir esta ambigüedad, en muchos casos, es imprescindible recurrir a ensayos isotermos. La bondad del ajuste obtenido al modelo seleccionado no garantiza que la descripción cinética que se hace del proceso sea adecuada.

Una variación sustancial con la velocidad de calentamiento, a , de los parámetros cinéticos, A_j y E_j , o incluso del intervalo de grado de sinterización en que los resultados se adaptan a un determinado modelo $g_j(X)$, ponen claramente de manifiesto la existencia de transformaciones concurrentes dependientes de la historia térmica.

2.7.1.6. *Resumen de las recomendaciones del “Kinetics Committee of the International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)” para el cálculo de parámetros cinéticos de datos de análisis térmicos⁽¹¹⁷⁾*

Para el cálculo de parámetros cinéticos de datos de análisis térmicos se recomiendan las siguientes etapas:

- i. La obtención de datos de calidad, utilizando al menos tres experimentos a velocidad de calentamiento constante.

- ii. En segundo lugar, se debe de aplicar al menos, un método isoconversional, para obtener la relación entre la energía de activación, E_x , y el grado de avance del proceso, X .
- iii. Si E_x no varía significativamente con X , el proceso de sinterización puede ser adecuadamente descrito por un modelo cinético de una única etapa. En este caso, utilizando un modelo de ajuste lineal o no, se determinará el triplete cinético, es decir, el modelo cinético, $f(X)$ o $g(X)$, el factor pre-exponencial, A , y la energía de activación, E .
- iv. Si E_x varía significativamente con X , el proceso debe ser descrito mediante un modelo multietapa, requiriendo múltiples tripletes cinéticos. En este caso, es necesario recurrir a modelos de ajuste no lineal, y es recomendable seguir los siguientes pasos:
 - a. Seleccionar el apropiado mecanismo multietapa. Para ello se requiere decidir el mecanismo formal del modelo (etapas paralelas, consecutivas o combinación de unas y otras o ambas). Siempre que se pueda, se recomienda recurrir a una combinación de etapas en paralelo ya que su solución numérica es más sencilla.
 - b. Decidir el número de etapas individuales a incluir en el mecanismo multietapa. En general, cada punto de inflexión y/u hombro en la curva (X vs T), representa al menos una etapa de transformación.
 - c. Seleccionar el modelo cinético apropiado a cada etapa individual del proceso de sinterización. En este sentido siempre que se pueda, deben de elegirse entre los modelos cinéticos apropiados, aquellos más sencillos.

2.7.2. Modelos teóricos de sinterización de partículas de naturaleza exclusivamente vítrea.

2.7.2.1. Modelos teóricos que conducen a cinéticas de orden 1.

Se ha comprobado en experimentos isotermos de sinterización de compactos de partículas de vidrio^(118,119,120,121,122,123,124,125), que la ecuación de velocidad del proceso puede expresarse como:

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X) \dots\dots\dots(\text{ec.2.39})$$

que convenientemente integrada se transforma en :

$$g(X) = \ln(1 - X) = k t \dots\dots\dots(\text{ec.2.40})$$

donde la constante de velocidad k, depende de las características físicas (tamaño de partícula, compacidad de la probeta...) y químicas (composición química...) y de la temperatura del tratamiento. Para determinar la dependencia funcional de k con las características antes mencionadas debemos recurrir a los diferentes modelos que se han desarrollado para describir la sinterización de partículas de vidrio. En la Tabla 2.13 se detallan algunas expresiones de k, correspondientes a modelos teóricos.

Tabla 2.13. Modelos teóricos sencillos de sinterización de partículas de vidrio que conducen a cinéticas de orden.

Modelo	Expresión de la constante de velocidad, k
Bordia & Raj ¹²¹	$k = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{-1/3} \frac{\gamma \cdot \ln(1/\rho_0)}{r_0 \cdot \eta}$
Zagar ¹¹⁸	$k = \frac{9 \cdot \gamma}{4 \cdot r_0 \cdot \eta}$
Giess ¹²⁰	$k = \frac{3 \cdot \gamma}{2 \cdot r_0 \cdot \eta}$
Exner & Giess ¹²²	$k = \frac{\pi \cdot \gamma}{2 r_0 \cdot \eta \cdot (1 - \rho_0^{1/3})}$

η y γ : viscosidad y tensión superficial del vidrio, en (Pa·s) y (N/m) y r_0 : radio de partícula inicial, (m). ρ_0 : densidad relativa inicial del compacto.

Como puede comprobarse, todos ellos predicen una proporcionalidad directa entre k y la tensión superficial del vidrio, γ , y una relación, también proporcional, pero inversa, entre k y la viscosidad del vidrio, η . Asimismo, también se aprecia que la constante de velocidad, k, es inversamente proporcional al tamaño de partícula, r_0 .

En cualquier caso, los valores de r_0 y ρ_0 están relacionados entre sí, de forma unívoca, una vez establecida la microestructura inicial del modelo (empaquetamiento regular de la partículas esféricas, poros esféricos, etc).

Así pues, de las relaciones de la Tabla 2.13 se deduce que la constante de velocidad de la sinterización de vidrios, según estos modelos, puede expresarse como:

$$k = cte \frac{\gamma}{\eta \cdot r_0} \dots\dots\dots(\text{ec.2.41})$$

2.7.2.2. Modelos teóricos que conducen a cinéticas más complejas.

Otros modelos, como el de Scherer^(126,127,128), el de Mackenzie y Shuttleworth⁽¹²⁹⁾, e incluso algunos modelos que resultan de modificaciones de este último^(130,131,132), Tabla 2.14, no se ajustan a cinéticas de orden 1, pero algunas sí lo hacen al modelo de Avrami-Erofeev con valor de n, $0 < n < 1$.

El modelo de Scherer, desarrollado para describir la sinterización de compactos poco densos de partículas de vidrio, considera que su microestructura está formada por celdas cúbicas, cuyas aristas son cilindros, de radio "a_s" y longitud "L_s", cuyas dimensiones van modificándose conforme avanza la sinterización.

Tabla 2.14 Modelos teóricos que conducen a modelos cinéticos más complejos

Modelo	Ecuación de velocidad	
Scherer	$\frac{d\rho}{\rho dt} = \frac{\gamma}{L_{s0}\rho_0^{\frac{1}{3}}\eta} \frac{(3\pi)^{\frac{1}{2}}}{2} \frac{2 - 3c\left(\frac{a_s}{L}\right)}{\left(\frac{a_s}{L_s}\right)^{\frac{1}{3}} \left(1 - c\frac{a_s}{L_s}\right)^{\frac{2}{3}}}$ <p>(ec.2.42)</p>	$\rho = 3\pi\left(\frac{a_s}{L_s}\right)^2 - 8\sqrt{2}\left(\frac{a_s}{L_s}\right)^3$ <p>(ec.2.43)</p>
Mackenzie & Shuttleworth	$\frac{d\rho}{\rho dt} = \frac{3}{2} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} \gamma \frac{n^{\frac{1}{3}}}{\eta} \left(\frac{1-\rho}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}}$ <p>(ec.2.44)</p>	$n = \left(\frac{1-\rho_0}{\rho_0}\right) \frac{3}{4} \frac{1}{\pi} \frac{1}{r_{p0}^3}$ <p>(ec.2.45)</p>
Kingery & otros	$\frac{d\rho}{\rho dt} = \frac{3}{2} \left(\frac{\gamma}{r_p\eta}\right) \left(\frac{1-\rho}{\rho}\right)$ <p>(ec.2.46)</p>	$n = \left(\frac{1-\rho}{\rho}\right) \frac{3}{4} \frac{1}{\pi} \frac{1}{r_p^3}$ <p>(ec.2.47)</p>

γ = tensión superficial del vidrio; η = viscosidad del vidrio; $c=8(2)^{0.5}/3\pi$; a y L = radio y longitud del cilindro del modelo de Scherer; n= concentración numérica de poros; r_p =radio del poro y el subíndice "0" indica el inicio de sinterización.

La relación entre la densidad relativa ρ , y las dimensiones del cilindro, viene dado por la ec. 2.43 de la Tabla 2.14 y la ecuación de velocidad del proceso en la ec. 2.42.

De las ecuaciones 2.16, 2.42 y 2.43, se ha calculado la variación de la velocidad de sinterización con el avance de la sinterización, tomando como densidad relativa en crudo, $\rho_0 = 0,4$.

Los resultados se representan en la Figura 2.42, en forma normalizada, como la razón (velocidad de sinterización/velocidad de sinterización para $X=0,5$), $\dot{X}/\dot{X}(0,5)$. En la misma figura se ha representado la variación que resulta cuando la cinética es de orden 1.

Se aprecia que la disminución de la velocidad de sinterización con el avance del proceso, que predice este modelo, es pequeña, mucho más pequeña que la obtenida experimentalmente^(133,134,135) y que la correspondiente a la cinética de orden 1.

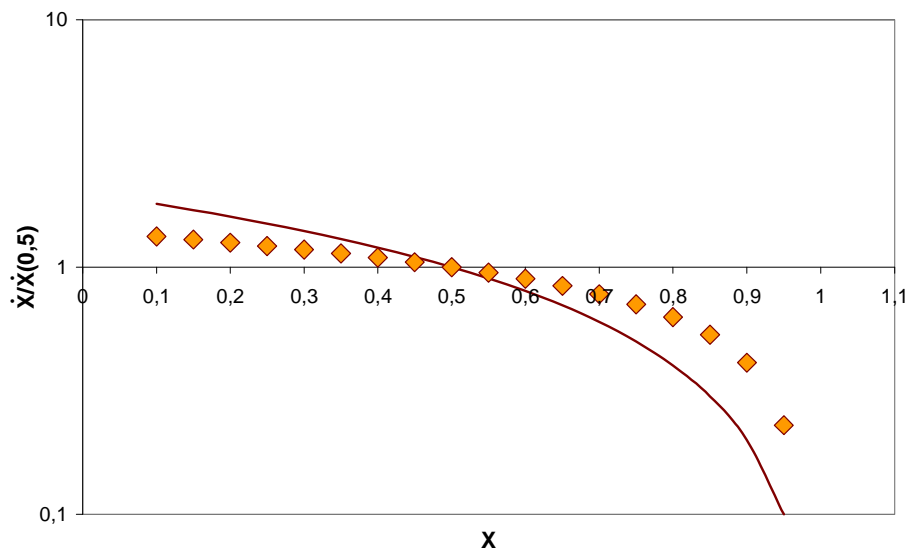


Figura 2.42 Variación de la velocidad de sinterización normalizada frente al grado de avance según Scherer y según cinética de orden 1 (línea continua)

El modelo de Mackenzie y Shuttleworth, cuya ecuación de velocidad, \dot{X} , viene dada por la ec 2.44 (Tabla 2.14) considera una distribución homogénea de poros esféricos en el seno de una matriz vítrea. Según este modelo, a medida que la sinterización progresa el tamaño de los poros se reduce, sin que se altere su concentración numérica, n . Dicho parámetro, n , está relacionado con el radio de poro inicial, r_{p_0} , y la densidad relativa inicial, ρ_0 , mediante la ec. 2.45 (Tabla 2.14).

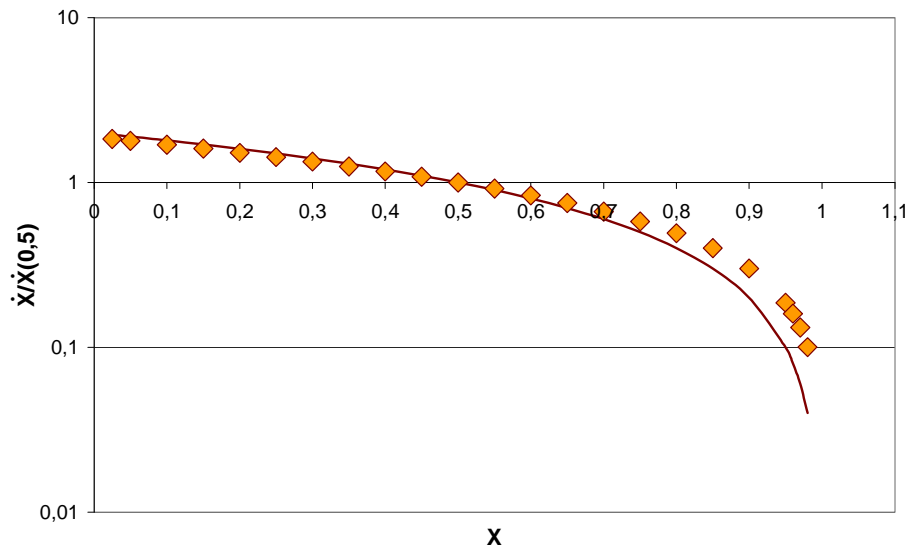


Figura 2.43 Variación de la velocidad de sinterización normalizada, $\dot{X} / X^{(0,5)}$ frente al grado de avance, X , según Mackenzie & Shuttleworth con cinética de orden 1 (línea continua)

La relación de la velocidad de sinterización, en forma normalizada, $\dot{X} / X^{(0,5)}$, con el avance del proceso, X ; que predice este modelo, se compara con la que resulta de una cinética de orden 1 (Figura 2.43). Se comprueba que para estados iniciales e intermedios de sinterización $X < 0,8$, los resultados de la disminución de la velocidad de proceso con el avance del mismo, es prácticamente concordante con el de orden 1.

Kingery⁽¹³²⁾, al igual que otros autores^(130,131), sustituye en la expresión de Mackenzie y Shuttleworth (ec 2.44 de la Tabla 2.14), la concentración numérica de poros n por la ec. 2.47, que relaciona n con ρ y con el radio del poro, r_p , con lo que obtiene la ecuación de velocidad buscada ec 2.46 (Tabla 2.14).

Ahora bien, a diferencia del modelo anterior, estos autores especifican, que el tamaño de poro permanece constante, en vez de la concentración de poros. Como resultado de esta hipótesis, la disminución de la velocidad de sinterización con el avance del proceso que predice la ec. 2.46, es mayor que la de los modelos anteriores (Figura 2.44).

En efecto, se comprueba, que este modelo predice un efecto del grado de conversión, X , sobre la velocidad de sinterización algo mayor, que la que resulta de una cinética de orden 1, especialmente a valores bajos de X , mientras que para otros modelos, el efecto es menor.

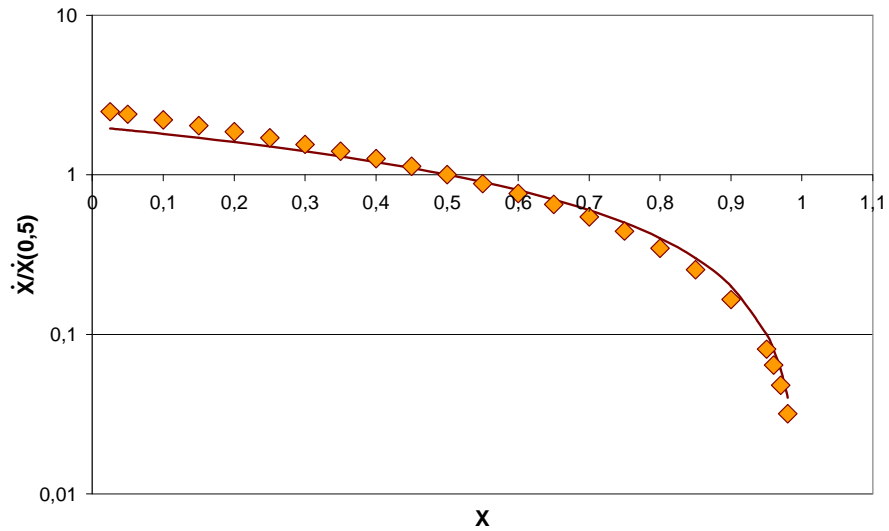


Figura 2.44 Variación de la velocidad de sinterización normalizada $\dot{X}/\dot{X}(0,5)$ frente al grado de avance, X , según Kingery con cinética de orden 1.

En la Figura 2.45, se puede apreciar, que los resultados que predice este modelo todavía concuerda más con el modelo cinético de Avrami-Erofeev con $n=0,9$ (línea punteada).

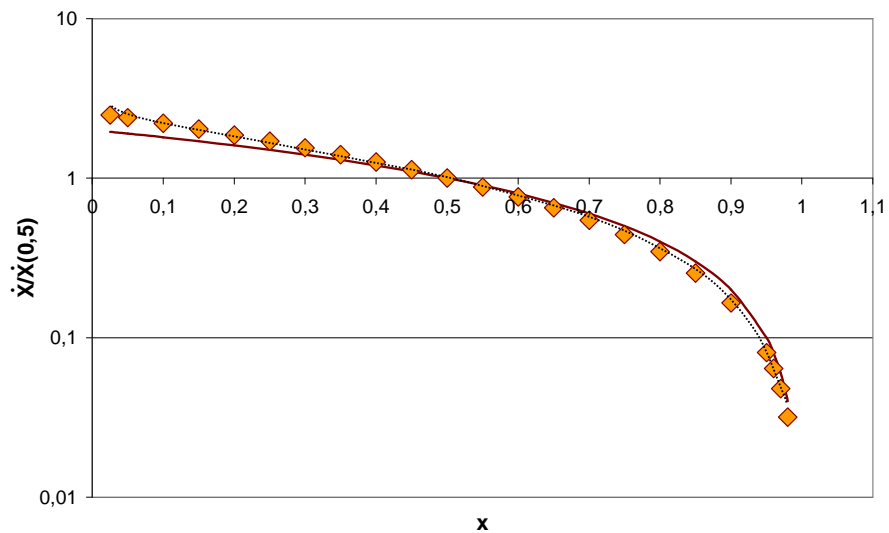


Figura 2.45 Variación de la velocidad de sinterización normalizada $\dot{X}/\dot{X}(0,5)$, frente al grado de avance X según Kingery con cinética de orden 1 (continua) y Avrami-Erofeev, $n=0,9$ (discontinua).

2.7.2.3. Modelos reológicos

Para un material poroso cuyas propiedades reológicas pueden considerarse visco-lineales, la velocidad de sinterización, $\frac{d\varepsilon_V}{dt}$, cuando sobre el sistema no actúa ninguna tensión externa, de acuerdo con la teoría continua de la sinterización^(129,136) viene dada por:

$$\frac{d\varepsilon_V}{dt} = \frac{P_L}{K_p} \dots\dots\dots(\text{ec.2.48})$$

donde: P_L es la presión efectiva de Laplace, también denominada tensión de sinterización, que representa la acción colectiva de todas las tensiones capilares en un material poroso. K_p es la viscosidad global de un material poroso ("bulk viscosity") que representa la resistencia viscosa a la densificación.

Ambas propiedades dependen, por una parte, de las características intrínsecas del material exento de porosidad, es decir de su esqueleto sólido, y por otra, de su estructura porosa. En consecuencia, tanto P_L como K_p , suelen expresarse en función de la porosidad ($1-\rho$) del material, siendo la relación de dependencia entre cada propiedad de comportamiento P_L y k , y dicha característica diferente, según el modelo estructural elegido para representar el material.

2.7.2.3.1. Presión de sinterización, P_L , en función del tamaño de partícula inicial, r_0 , y la densidad relativa, ρ .

La expresión general de la presión de sinterización, P_L , para la sinterización de compactos de partículas de vidrio, con un tamaño de poro, r_p , viene dada por:

$$P_L = \frac{2\gamma}{r_p} \dots\dots\dots(\text{ec.2.49})$$

Ahora bien, puesto que no se sigue la sinterización determinando r_p sino ρ ó X , P_L debe expresarse en términos de ρ ó X . Para ello, debe de recurrirse a considerar una estructura porosa ideal.

En la Tabla 2.15, se resumen los distintos modelos que se analizarán en el presente apartado.

Tabla 2.15 Modelos reológicos que relacionan la presión de sinterización P_L con el tamaño de partícula inicial, r_0 , y la densidad relativa, ρ

Modelo	Expresión de P_L	$\rho_L = \frac{P_L}{3\gamma/r_0}$
Ducamp y Raj	$\frac{2\gamma}{r_0} \left(\frac{\rho}{1-\rho} \right)^{\frac{1}{3}}$	$\frac{2}{3} \left(\frac{\rho}{1-\rho} \right)^{\frac{1}{3}}$
Skovohod	$\frac{3\gamma}{r_0} \rho^2$	ρ^2
Bouvard & McMeeking	$\frac{3\gamma}{r_0} \rho^{\frac{5}{3}}$	$\rho^{\frac{5}{3}}$
Ashby	$\frac{3\gamma}{r_0} \left(\frac{6\rho}{1-\rho} \right)^{\frac{1}{3}}$	$\left(\frac{6\rho}{1-\rho} \right)^{\frac{1}{3}}$
Scherer	$\frac{\gamma}{L_0 \rho_0^{\frac{1}{3}}} \left[\frac{3\pi^4 \left(\frac{a_s}{L_s} \right)^5}{\left(\frac{1-8\sqrt{2}}{3\pi(a_s/L_s)} \right)^2} \right]^{\frac{1}{3}}$	---

γ = tensión superficial del vidrio; η = viscosidad del vidrio; a_s y L_s = radio y longitud del cilindro del modelo de Scherer; r = radio de la partícula y el subíndice "0" indica el inicio de sinterización.

i. Modelo de Ducamp y Raj⁽¹³⁷⁾

Este modelo asume que todos los poros son idénticos y que hay un poro en cada una de las celdas cúbicas, que forman la estructura del compacto de partículas de vidrio. El volumen de cada una de estas celdas, es la suma del volumen de sólido y del poro. Para relacionar ρ con r_p se considera que el vidrio forma una capa esférica que rodea al poro. Esta aproximación conduce a la relación:

$$\frac{r_p}{r_0} = \left(\frac{1}{\rho} - 1 \right)^{\frac{1}{3}} \dots\dots\dots(\text{ec.2.50})$$

De la ecuación 2.49 y 2.50 se obtiene la expresión buscada:

$$P_L = \frac{2\gamma}{r_0} \left(\frac{\rho}{1-\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \dots\dots\dots(\text{ec.2.51})$$

De acuerdo con este modelo, la presión de sinterización incrementa monotónicamente con la densidad relativa, ρ , y tiende a infinito cuando ρ tiende a 1. Estos autores comprobaron que el buen acuerdo entre los valores de P_L , medidos y teóricos, para valores de $\rho < 0,95$. Por encima de esta densidad, los poros más pequeños desaparecen y los más grandes crecen. Ambos procesos conducen a una marcada dispersión en los valores de P_L .

ii. Modelo de Skovohod^(138,139)

Este modelo asume que:

$$P_L = \frac{dF_S}{dV} \dots\dots\dots(\text{ec.2.52})$$

Donde F_S es la energía libre superficial del sistema y V el volumen de los poros.

Introduciendo el área superficial específica, $S_V =$ superficie de los poros/Volumen de sólido, y la tensión superficial del vidrio, γ , y operando, la ec. 2.52 se transforma:

$$P_L = \gamma \rho^2 \left(\frac{-dS_V}{d\rho} \right) \dots\dots\dots(\text{ec.2.53})$$

Considerando las partículas esféricas, los poros cuasi esféricos e isométricos y basándose en un análisis probabilístico, Skovohod, obtuvo:

$$S_V = \frac{3\gamma}{r_0} (1 - \rho) \dots\dots\dots(\text{ec.2.54})$$

De 2.53 y 2.54 se obtiene:

$$P_L = \frac{3\gamma}{r_0} \rho^2 \dots\dots\dots(\text{ec.2.55})$$

De acuerdo con este modelo, P_L , aumenta con el cuadrado de la densidad relativa, ρ , hasta un valor máximo de $(3\gamma/r_0)$ cuando se completa la sinterización $\rho=1$.

Olevsky, en su artículo de revisión sobre sinterización, enumera algunas expresiones de P_L ⁽¹³⁸⁾, que junto a la desarrollada por Scherer⁽¹⁴⁰⁾ se detallan en la Tabla 2.15. En esta misma tabla, se incluye, también, la expresión correspondiente a la presión de Laplace adimensional, sugerida por este autor:

$$\rho_L = \frac{P_L}{3\gamma/r} \dots\dots\dots(ec.2.56)$$

Para visualizar cómo afecta el avance de la sinterización a la presión de sinterización, P_L , que predicen los distintos modelos, se han calculado los valores de P_L para distintos valores de X , mediante las expresiones de la Tabla 2.15 y la ec. 2.16 tomando como $\rho_0=0,4$. Los resultados se detallan en la Figura 2.46 en la forma normalizada, es decir $P_L(X)/P_L(0,5)$ vs X .

Se comprueba que, prácticamente para todo el intervalo de valores de X , $0,05 \leq X \leq 0,95$, la tendencia que sigue la presión de sinterización normalizada, $P_L(X)/P_L(0,5)$ con X , es en todos los casos parecida, aún cuando existen diferencias cualitativas entre los diferentes modelos.

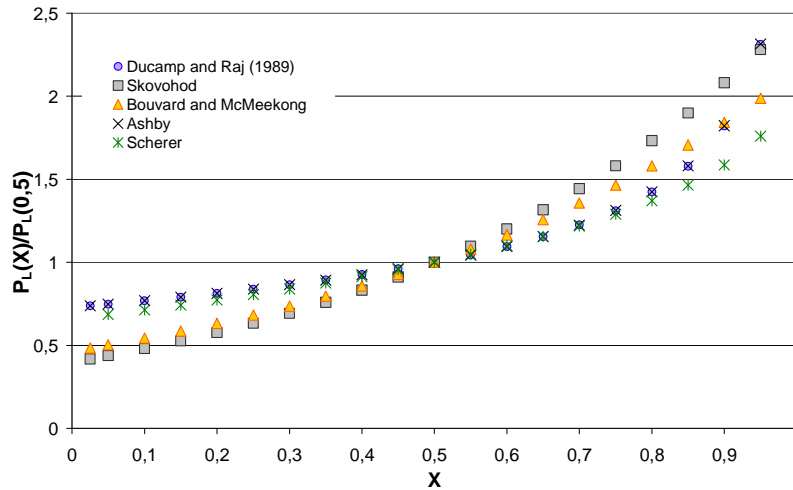


Figura 2.46 Variación de la presión de sinterización normalizado $P_L(X)/P_L(0,5)$ con el avance de la sinterización, X , según distintos modelos.

2.7.2.3.2. Módulo viscoso global (K_p) en función de la viscosidad del vidrio poroso, η_p , y de la densidad relativa, ρ .

Ducamp⁽¹³⁷⁾, Shorohod⁽¹³⁹⁾ y Olesky⁽¹³⁸⁾ han llegado a la misma expresión:

$$K_p = \frac{4}{3} \eta_p \left(\frac{\rho}{1-\rho} \right) \dots\dots\dots(ec.2.57)$$

En su desarrollo se basaron en el modelo de Mackenzie y Shuttleworth⁽¹²⁹⁾ pero con una diferencia sustancial. En el modelo de estos últimos, el

elemento representativo del sistema para el cálculo de K_p se basa en un poro esférico rodeado por una capa de sólido incompresible al que le corresponde una viscosidad del medio exento de porosidad, η . En cambio, para los primeros, el material que rodea al poro es compresible, por lo que corresponde una viscosidad de un vidrio poroso (η_p).

Ducamp⁽¹³⁷⁾ comprobó un muy buen acuerdo entre los valores de K_p determinadas experimentalmente y los calculados con la ec. 2.57.

2.7.2.3.3. Viscosidad de vidrios porosos, η_p . Efecto de la compacidad del vidrio, ρ .

Estudios teóricos y experimentales predicen un aumento de la viscosidad, η_p , con la compacidad, ρ , del vidrio, cuyas expresiones se analizan a continuación.

Mackenzie⁽¹³⁶⁾, Scherer⁽¹⁴⁰⁾ y Shorohod⁽¹³⁹⁾ han desarrollado modelos teóricos para describir la relación entre la viscosidad de un vidrio poroso, η_p , la viscosidad del vidrio exento de poros, η y la compacidad del mismo, ρ . Mackenzie describe un tratamiento teórico de constantes elásticas de un sólido con una pequeña fracción volumétrica de poros esféricos idénticos, donde los campos de tensiones de los poros vecinos no interactúan.

Aplicando la analogía viscoso-elástica se llega a la expresión:

$$\frac{\eta_p}{\eta} = \left(1 - \frac{5}{3}(1 - \rho)\right) \dots\dots\dots(\text{ec.2.58})$$

La mayor limitación de la ec. 2.52 es que sólo es aplicable cuando la porosidad es pequeña $\rho > 0,9$ ó $0,95$ ⁽¹⁴¹⁾.

Utilizando un procedimiento similar al de Mackenzie, para materiales más porosos y con poros cilíndricos, Shorohod⁽¹³⁹⁾ obtuvo la expresión:

$$\frac{\eta_p}{\eta} = \rho^2 \dots\dots\dots(\text{ec.2.59})$$

El modelo de Sherer⁽¹⁴⁰⁾ considera una microestructura de cilindros de vidrios formando las aristas de un cubo, donde los poros son continuos y abiertos. Aplicando también la analogía visco-elástica se llega a la expresión:

$$\frac{\eta_p}{\eta} = \frac{3\rho}{2 + (1 + 2(1 - \rho)) + \sqrt{1 + (1 - \rho) - 2(1 - \rho)^2}} \dots\dots\dots(\text{ec.2.60})$$

Rahaman et al⁽¹³³⁾, encuentran un considerable desacuerdo entre los valores medidos y los teóricos (ec.2.60). Según estos autores, la falta de acuerdo puede ser debida a la morfología particular de los poros de este modelo.

Ducamp et al.⁽¹³⁷⁾ para vidrios a la temperatura de sinterización y para valores de $\rho \geq 0,55$, proponen la expresión:

$$\frac{\eta_p}{\eta} = \exp\left(-\alpha \frac{1-\rho}{\rho}\right) \dots\dots\dots(\text{ec.2.61})$$

Aunque esta ecuación no tiene base teórica, si que cumple tres requisitos que se consideran importantes: La relación no debe ser lineal; para valores de ρ altos debe recurrirse a la ec. 2.58 y por último, para $\rho=1$ debe cumplirse que $\eta_p = \eta$. Los autores obtienen un buen ajuste de sus datos con $\alpha=2,4$ a altas porosidades y con $\alpha=4$ para valores de $\rho > 0,75$

Rahaman et al⁽¹³³⁾ para vidrios a las temperaturas de sinterización, con poros muy irregulares y en el intervalo de compacidad de $0,65 < \rho < 0,90$, ajustan sus resultados experimentales a la ecuación:

$$\frac{\eta_p}{\eta} = \exp(-11,2(1-\rho)) \dots\dots\dots(\text{ec.2.62})$$

Sura y Panda⁽¹⁴¹⁾, teniendo en cuenta, por una parte, que la forma de los poros cambia durante la sinterización y, por otra, que la morfología del poro afecta a la viscosidad del vidrio, desarrollan una ecuación semi-empírica:

$$\frac{\eta_p}{\eta} = \frac{3\Omega\rho^2}{3\Omega\rho + 2(1-\rho)} \dots\dots\dots(\text{ec.2.63})$$

siendo Ω , un factor de forma que varía entre 0 y 1 según la esfericidad de los poros.

Tras analizar sus datos y los de otros autores^(133,137) establece la relación entre Ω y ρ . Para $\rho > 0,9$, los poros son esféricos, por lo que $\Omega=1$. Por el contrario, para $\rho < 0,85$, la estructura del poro es abierta, y su forma irregular, por lo que Ω varía entre 0,15 y 0,20.

2.7.2.3.4. Modulo viscoso adimensional, ψ

El modelo de sinterización viscoso de Shorohod-Olevsky (SOVS) ("Shorohod-Olevsky Viscous Sintering Model") define un módulo viscoso adimensional, ψ , mediante la ecuación:

$$\Psi = \frac{K_p}{2\eta} \dots\dots\dots(ec.2.64)$$

que al introducir en la ec. 2.57 se convierte en:

$$\Psi = \frac{2}{3} \left(\frac{\rho}{1-\rho} \right) \left(\frac{\eta_p}{\eta} \right) \dots\dots\dots(ec.2.65)$$

que de acuerdo con las ecuaciones 2.58 a 2.63 sólo depende de la densidad relativa del material. De las ec. 2.58 a 2.63 de la ec. 2.16 tomando $\rho_0=0,4$ se han calculado los valores de Ψ que predicen los diferentes modelos para distintos valores de X. (Figura 2.47)

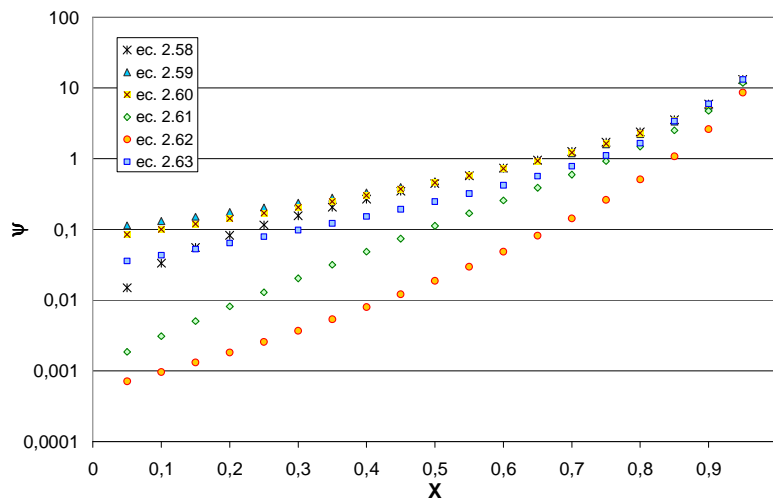


Figura 2.47 Variación del módulo viscoso adimensional Ψ , con el grado de avance X, según distintos modelos.

Se comprueba que para todos los modelos de viscosidad ensayados, el módulo viscoso adimensional Ψ , que expresa la resistencia adimensional que opone el material a la sinterización, aumenta conforme avanza la sinterización, X, hasta que el material se vuelve incompresible, $\Psi=\infty$, cuando su sinterización ya es completa, $X=1$. Ahora bien, el efecto cuantitativo que ejerce X sobre Ψ , es muy diferente si se utiliza un modelo para la estimación de la viscosidad u otro.

En efecto, se puede comprobar fácilmente, que los dos modelos empíricos ec. 2.61y 2.62 implican un efecto mayor del grado de sinterización, X, sobre el módulo viscoso adimensional Ψ , que los restantes modelos de viscosidad de vidrios porosos tanto teóricos (ec. 2.59-2.61) como semi-empíricos (ec 2.63).

2.7.2.3.5. Modelos de sinterización basados en la teoría continua de la sinterización viscosa. Su relación con el modelo de Avrami-Erofeev

De la ecuación de la velocidad de sinterización (2.4.1) y de las definiciones de presión de sinterización adimensional \wp_L (ec 2.56), y de módulo viscoso adimensional Ψ (ec 2.61) se obtiene:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{\ln\left(\frac{1}{\rho_0}\right)} \frac{3\gamma \wp_L}{2r_0\eta \Psi} \dots\dots\dots(\text{ec.2.66})$$

que al compararla con la ec.2.12 se desprende la siguiente correspondencia:

$$f(X) = \frac{\wp_L}{\Psi} \dots\dots\dots(\text{ec.2.67) (a)}$$

$$k(T) = \frac{1}{\ln\left(\frac{1}{\rho_0}\right)} \frac{3\gamma}{2r_0\eta} \dots\dots\dots(\text{ec.2.67) (b)}$$

En consecuencia se pueden obtener tantas expresiones concretas para el modelo de sinterización genérico, $f(X)$, como combinaciones pueden establecerse entre las cuatro expresiones de \wp_L (Tabla 2.15) y las seis de Ψ (que resultan de introducir las ecuaciones 2.58 a 2.63) en la ecuación 2.66.

A continuación sólo analizamos algunas ecuaciones de interés. De las expresiones de Skovohod para \wp_L y Ψ , se llega a la ecuación desarrollada por Kingery, e independientemente por otros⁽¹³²⁾, que como se ha visto anteriormente, su cinética queda perfectamente descrita por el modelo de Avrami con $n=0,9$.(Figura 2.4)

Combinando las expresiones de Ducamp y Raj para \wp_L y Ψ , ambas comprobadas experimentalmente, se llega a un modelo de sinterización que también queda perfectamente descrito mediante el modelo de Avrami con $n=0,55$ (Figura 2.48). Se aprecia que este modelo empírico, implica un mayor efecto de X sobre la velocidad de sinterización, $f(X)$, que los teóricos antes analizados.

Manteniendo la expresión de Ducamp y Raj⁽¹³⁷⁾ para \wp_L , pero tomando para Ψ la expresión que resulta del modelo empírico de viscosidad de Rahaman⁽¹³³⁾ (ec. 2.62), se obtiene un modelo cinético, que excepto para pequeños valores de X , $X < 0,2$, se adecua perfectamente al modelo de Avrami con $n=0,35$ (Figura 2.49) Este modelo aún predice una caída de la velocidad de sinterización con el avance del proceso mayor que los anteriores modelos.

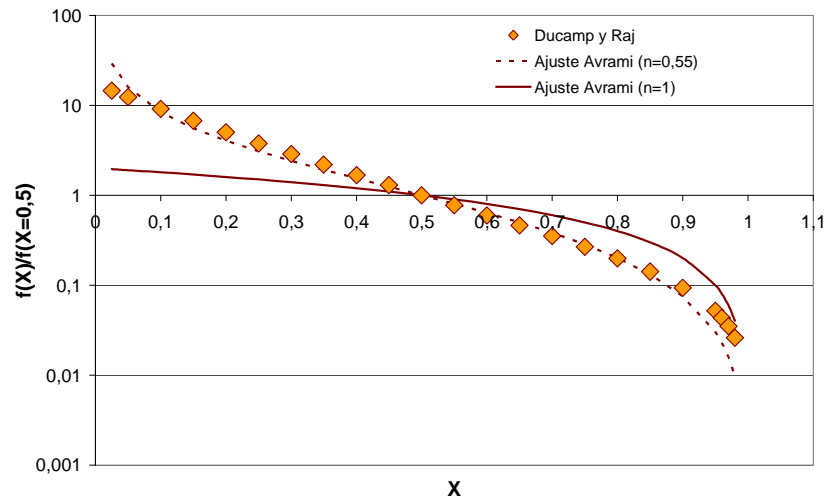


Figura 2.48 Comparación entre el modelo teórico de Ducamp y Raj y el de Avrami para $n=0,55$ y $n=1$

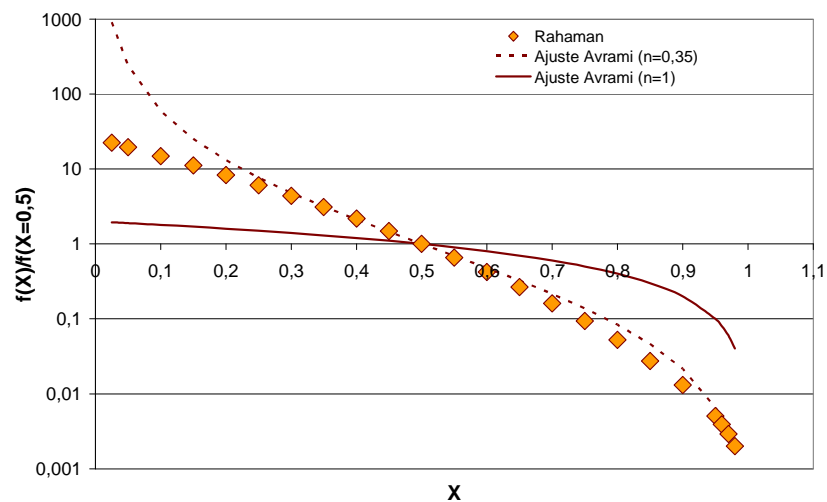


Figura 2.49 Comparativa del modelo teórico de Rahaman y el de Avrami para $n=0,35$ y $n=1$.

Siguiendo este mismo procedimiento, pero utilizando en el cálculo de Ψ los modelos de viscosidad de vidrios porosos de Mackenzie (ec. 2.58), Scherer (ec. 2.60) y Sura & Panda (ec. 2.63) se obtienen los respectivos modelos cinéticos (Fig. 2.50 a Fig. 2.51). En todos los casos, excepto para los valores de X pequeños, $X < 0,15$, los modelos cinéticos se ajustan muy bien al modelo de Avrami con valores de n de 0,6, 0,85 y 0,9.

En resumen, puede concluirse que la práctica totalidad de modelos cinéticos de sinterización analizados, tanto teóricos como empíricos, conducen a cinéticas que pueden también describirse con el modelo de Avrami-Erofeev con valores de n menores que 1, generalmente $0,35 \leq n \leq 1$.

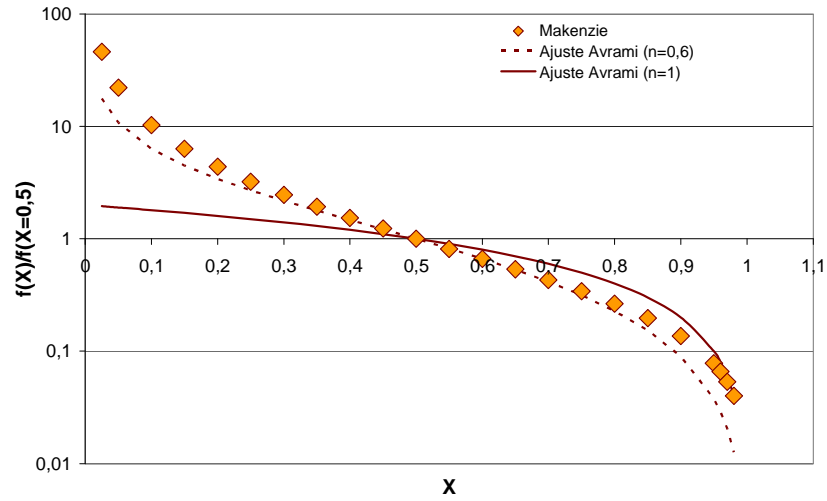


Figura 2.50 Comparación entre el modelo de Makenzie y el de Avrami para $n=0,6$ y $n=1$

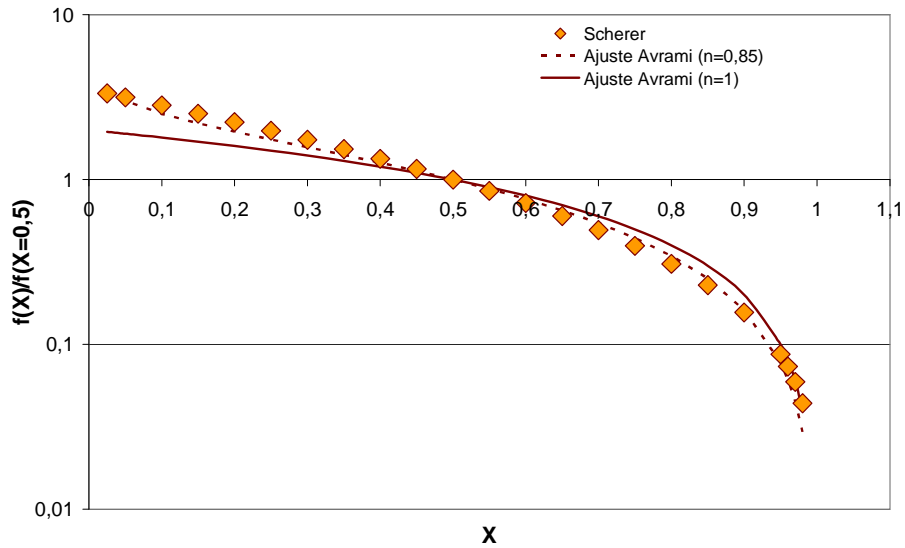


Figura 2.51 Comparación entre el modelo de Scherer y el de Avrami para $n=0,85$ y $n=1$.

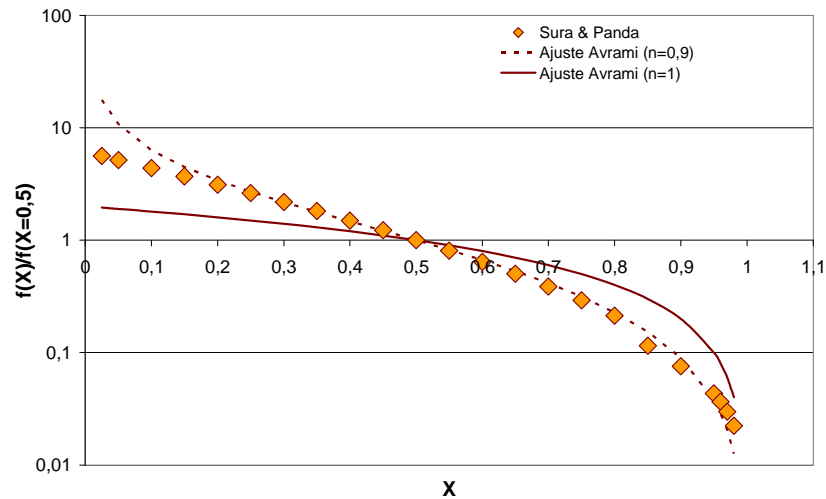


Figura 2.52 Comparación entre el modelo de Sura & Panda y el de Avrami para $n=0,9$ y $n=1$

2.7.3. Fenómenos involucrados en la sinterización de esmaltes complejos.

Los esmaltes cerámicos industriales en general, y aquellos exentos de fritas en particular, son muy complejos en su composición. En consecuencia, durante el proceso de cocción del esmalte, paralelamente a la sinterización del mismo, se desarrollan, o pueden desarrollarse según su composición, un conjunto de transformaciones que al afectar al contenido de fases cristalinas, residuales y formadas, tamaño de cristal, etc...van a determinar el mecanismo y la cinética del proceso de sinterización posibles. De estas transformaciones cabe citar las siguientes:

- i. Formación de fases líquidas por reacción entre los componentes más fundentes o reactivas de la mezcla (feldespatos, fases amorfas, etc....)
- ii. Formación de nuevas fases cristalina por reacción entre fases cristalinas introducidas como materias primas (Corindón, cincita, etc.)
- iii. Disolución parcial en el fundido de las partículas cristalinas dispersas más refractarias (cuarzo, alúmina, circón, etc.)
- iv. Cristalización o desvitrificación de fases en el seno de un fundido.

- v. Hinchamiento de las piezas en la etapa final de la sinterización, el aumento de la presión de los gases que quedan atrapados en los poros cerrados, reduce la densificación de la pieza.

El efecto que ejercen las citadas transformaciones sobre la viscosidad efectiva del sistema es complejo; por lo que resulta prácticamente imposible disponer de un modelo cinético, que abarque todo el proceso de sinterización.

2.7.4. Sinterización en presencia de fase líquida de materiales cerámicos

Si bien no existen en la bibliografía, estudios que traten de las cinéticas de sinterización de los esmaltes crudos (sin frita), si se han podido localizar trabajos que aborden la sinterización de “composites” (matriz vítrea con inclusiones de partículas refractarias^(142,143), de vidrios con desvitrificaciones concurrentes^(144,145), de gres⁽¹⁴⁶⁾. Del análisis de estos trabajos, se pueden extraer una serie de consideraciones de interés para abordar el tema que nos ocupa:

- i. A igual que en la sinterización de esmaltes sin frita, el mecanismo responsable del proceso es la vitrificación o la sinterización por flujo viscoso.
- ii. En los sistemas más sencillos, tales como los formados por una mezcla de partículas de vidrio y de partículas cristalinas, para describir la cinética del proceso de sinterización se recurre a los modelos desarrollados para vidrios⁽¹⁴⁷⁾, pero sustituyendo la viscosidad del vidrio η_v por una viscosidad efectiva η_{eff} . Dicha viscosidad efectiva, que se obtendría como resultado del ajuste de los datos de sinterización a los modelos teóricos, algunos autores tratan de relacionarla con el contenido de fase líquida del sistema y con su viscosidad, recurriendo a ecuaciones empíricas desarrolladas para suspensiones coloidales concentradas. Así pues, frecuentemente se emplea la ecuación de Krieger⁽¹⁴⁸⁾:

$$\eta_{eff} = \eta_v \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-n} \dots\dots\dots(ec.2.68)$$

donde Φ es la fracción volumétrica de partículas cristalinas, $\Phi_{m\acute{a}x}$ es la fracción máxima del empaquetamiento, normalmente $\Phi_{m\acute{a}x}=0,60-0,64$ y $n \geq 2,5$, dependiendo de la forma de los cristales.

- iii. Otros autores en el estudio de la sinterización de “composites” formados por inclusiones rígidas no interaccionantes, partículas cristalinas refractarias dispersas en una matriz vítrea, recurren a ecuaciones del tipo:

$$X = 1 - \exp(-Kt^n)$$

o bien

$$g(X) = [-\ln(1-X)]^{1/n} \dots\dots\dots(\text{ec.2.69})$$

en la que n es menor de 1. Dicha ecuación también ha sido aplicada con éxito en la sinterización de gres⁽¹⁴⁷⁾, gres porcelánico⁽¹⁴⁹⁾. De forma general, la energía de activación aparente del proceso, E, y el parámetro n cambian bastante al modificar la temperatura. Ahora bien, para intervalos de temperatura relativamente pequeños, n y E, se han considerado constantes.

- iv. En el caso de sinterización y cristalización simultáneas de partículas vítreas, las aproximaciones utilizadas, se basan en considerar que la velocidad de sinterización del material que parcialmente desvitrifica es proporcional a la fracción superficial de vidrio residual^(150,151). Es decir:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_c = \frac{dX}{dt} (1-\alpha_s) \dots\dots\dots(\text{ec.2.70})$$

Siendo α_s la fracción superficial de vidrio cristalizada, que al incluirse en ec 2.8 se convierte en:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_c = K (1-X) (1-\alpha_s) = K_c (1-X) \dots\dots\dots(\text{ec.2.71})$$

En dicha relación se asume que la constante de velocidad global K_c , es proporcional a la cantidad de fase vítrea residual en la superficie.

La ecuación predice una paralización de la sinterización por el mecanismo de flujo viscoso, en el momento que se agote en la superficie la fase vítrea residual.

2.7.5. Modelo multi-etapa propuesto

En la sinterización de esmaltes complejos, intervienen diferentes mecanismos parcialmente solapados que, de una forma u otra, contribuyen a la sinterización del esmalte. En efecto, a bajas temperaturas, la densificación del esmalte, probablemente, es consecuencia de la sinterización de las partículas de frita propiamente dichas y/o la reordenación de las partículas más refractarias debido a la fase líquida presente. A temperaturas más elevadas, conforme se incrementa el contenido en fase líquida por fusión (congruente o incongruente de algunos componentes) y/o por disolución en el fundido de partículas más refractarias (cuarzo, alúmina, etc...) la velocidad

a la que se desarrolla la sinterización estará condicionada a la velocidad a la que se desarrollan los procesos anteriores. Dicho mecanismo es el responsable de la sinterización cuando el porcentaje de fase líquida es inferior a la porosidad del esmalte.

Simultáneamente, o parcialmente solapada a la disolución de partículas más refractaras en el fundido, pueden desvitrificar fases cristalinas en otras zonas de la pieza de composición diferente, ralentizando la velocidad de sinterización.

Por último, a temperaturas próximas a la cocción del esmalte, la cantidad de fase líquida es alta, debido a que tanto la fusión de cristales, que previamente han desvitrificado, como de disolución de partículas cristalinas refractarias residuales, se ha desarrollado en gran extensión. En este estado, la velocidad de sinterización es alta y similar a la de vidrios en la etapa final.

En vista de la complejidad del proceso y de acuerdo con el apartado 2.7.1.6 se plantearon distintos modelos multietapa según la composición del esmalte, basándose en las siguientes consideraciones:

- i. El proceso global de sinterización, y en consecuencia el grado de avance del proceso, X , es la suma de las “ m ” contribuciones o etapas individuales que se desarrollan en paralelo, parcial o totalmente solapadas. A velocidad de calentamiento constante, a , la velocidad de sinterización, debida a cada contribución, o etapa “ i ”, viene dada por:

$$\left(\frac{dX}{dT}\right)_i = \frac{A_i}{a} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) f_i(X) \dots\dots\dots(\text{ec.2.72})$$

siendo: $f_i(X)$ el modelo de sinterización (que expresa la influencia de X sobre la velocidad del proceso), A_i y E_i , el factor pre-exponencial y la energía aparente de activación y a la velocidad de calentamiento.

Separando variables e integrando, se obtiene la forma integral del modelo de sinterización, $g_i(X)$, y su dependencia con la temperatura. Es decir:

$$g_i(X) = \int_0^X \frac{dX}{f_i(X)} = \frac{A_i}{a} \int_0^T \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) dT = \frac{A_i RT^2}{a E_i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \dots\dots(\text{ec.2.73})$$

- ii. Cada etapa individual puede describirse adecuadamente mediante el modelo de sinterización de Avrami-Erofeev, con un mismo valor de n para todas las etapas, comprendido entre 0 y 1. En forma integrada:

$$g_i(X) = \left[-\ln \left(1 - \frac{X}{w_i} \right) \right]^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots(\text{ec.2.74})$$

siendo w_i , la máxima contribución de la etapa "i" al proceso global de sinterización.

- iii. El grado de avance de la sinterización, X, de (ec. 2.73) y (ec. 2.74) vendrá dada por la expresión:

$$X = \sum_{i=1}^m w_i \left\{ 1 - \exp \left\{ - \left[\frac{A_i R T^2}{a E_i} \exp \left(\frac{-E_i}{RT} \right) \right]^n \right\} \right\} \dots\dots\dots(\text{ec.2.75})$$

siendo w_i , A_i y E_i los valores de triplete cinético de cada etapa.

- iv. Por analogía con la ley de velocidad que describe los procesos que transcurren en una sola etapa (ec. 2.18), se define una constante de velocidad global o efectiva del proceso:

$$K_{\text{eff}}(T) = \left(\frac{dX}{dt} \right) \frac{1}{f(X)} = \frac{dX}{dT} \frac{a}{f(X)} \dots\dots\dots(\text{ec.2.76})$$

siendo $f(X)$ la forma diferencial del modelo cinético de Avrami (ec 2.22).

- v. De los modelos basados en la teoría continua de la sinterización viscosa se ha obtenido la relación de la ec 2.67(b), en la que al sustituir $K(T)$ por $K_{\text{eff}}(T)$ se transforma en una expresión que relaciona, la viscosidad efectiva del material exento de poros $\eta_{\text{eff}}(T)$ con la constante efectiva de velocidad $K_{\text{eff}}(T)$:

$$\eta_{\text{eff}}(T) = \frac{3\gamma}{2K_{\text{eff}}(T) \ln \left(\frac{1}{\rho_0} \right) r_0} \dots\dots\dots(\text{ec.2.77})$$

siendo: γ la tensión superficial de la fase vítrea; r_0 , el radio medio de partícula y ρ_0 la compacidad.

Así pues, a partir de la ecuación 2.76 y 2.77 se pueden calcular fácilmente, la evolución que sigue $\eta_{\text{eff}}(T)$ del material con la temperatura. Esta información nos permitirá comprender mejor el papel que los componentes

del esmalte y las condiciones de cocción ejercen sobre la sinterización que sí se utiliza, a tal efecto, la constante de velocidad efectiva $K_{\text{eff}}(T)$. En efecto, a diferencia de la $K_{\text{eff}}(T)$ que es un parámetro cinético empírico, la $\eta_{\text{eff}}(T)$ es una propiedad del material, que depende, además de la temperatura, de sus características microestructurales (porcentaje de fases cristalinas y vítreas, composición, tamaño y forma del cristal, etc.), y para la cual se han podido establecer, aunque en muchos casos de forma aproximada, una relación clara entre esta propiedad, $\eta_{\text{eff}}(T)$ y algunas de las características microestructurales antes mencionadas, como algunas de las descritas sucintamente en él.

3. Objetivos y plan de trabajo

El primer objetivo de este trabajo es el estudio de la viabilidad del empleo de una nueva materia prima borácica sintética (Patente WO2007148101 A1) como componente en la formulación de nuevos esmaltes exentos de frita, que conduzcan a vidriados idóneos para azulejos, pavimento gresificado y gres porcelánico con acabados brillantes, satinados y mates. La importancia de este estudio es primordial, ya que, en el supuesto de conseguir este objetivo, se reducirían, tanto el coste energético, asociado a la fabricación de fritas, como el económico, al sustituir materiales que deben fundirse a temperaturas próximas a los 1500°C, por otros crudos o simplemente calcinados.

Para conseguir este objetivo se ha planificado el siguiente trabajo:

- i. Realizar una caracterización detallada de la nueva materia prima borácica sintética, obtenida a escala industrial. Dicha tarea consiste en la determinación de la composición química y mineralógica del material, su caracterización micro-estructural mediante microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX), su caracterización térmica (ensayo de fusión en un microscopio de calefacción) y, por último, la realización de distintos ensayos para determinar la solubilidad en agua de la nueva materia prima borácica, en condiciones similares a las que se emplean industrialmente en la preparación de esmaltes para su aplicación.
- ii. Formular, preparar y aplicar sobre distintos soportes, y cocer ocho tipos distintos de esmaltes, más de cincuenta mezclas distintas, con vistas a seleccionar las más idóneas. Para ello, en los vidriados obtenidos de cada esmalte se determinarán las coordenadas cromáticas y el brillo, la presencia o ausencia de defectos superficiales y los valores de las temperaturas de sellado.
- iii. Determinar las características y propiedades de cada esmalte seleccionado, y de su vidriado resultante, y compararlo con un esmalte industrial tomado como referencia. Esta caracterización comprende, tanto de los nuevos esmaltes como de los de referencia, las siguientes determinaciones o ensayos: Ensayo de fusión de esmaltes mediante microscopía de calefacción, expansión térmica de los vidriados obtenidos, caracterización estructural mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, determinación de las características técnicas (mecánicas y químicas) y estéticas (coordenadas cromáticas y brillo) de los vidriados obtenidos.

La segunda parte de este trabajo tiene como objetivo el estudio de las transformaciones físico-químicas que se desarrollan en algunos de estos nuevos esmaltes desarrollados, haciendo especial hincapié en el fenómeno

de la sinterización. El interés de este estudio se basa en los siguientes argumentos:

- i. Las composiciones de estos esmaltes son muy complejas, ya que su constitución o "fórmula de carga" incluye generalmente más de seis componentes. Esta complejidad se traduce en un comportamiento también complejo durante la cocción, en la que se desarrollan, al mismo tiempo o de forma parcialmente solapada, procesos tan diferentes tales como la disolución de fases cristalinas, la cristalización de fases nuevas y fenómenos de sinterización.
- ii. La complejidad antes citada y la escasez de estudios relacionados sobre este tema dificultan extremadamente la formulación de esmaltes crudos de forma científica y eficiente.
- iii. A pesar de que la principal función de un vidriado era y es la impermeabilización de un soporte, el fenómeno de la sinterización de esmaltes, responsable de dicha propiedad, ha sido escasamente estudiada.

En consecuencia, se ha planificado el siguiente trabajo:

- a. Estudio de los principales procesos de transformación que experimenta la nueva materia prima de boro y cuatro nuevos esmaltes seleccionados durante su calentamiento a 25°C/min. Esta tarea comprende los siguientes ensayos o determinaciones: Análisis térmico diferencial, evolución de fases cristalinas, evolución de la microestructura y análisis de la sinterización, reblandecimiento y "spreading", mediante microscopía de calefacción.
- b. Estudio del efecto de la velocidad de calentamiento sobre los procesos de sinterización, reblandecimiento y "spreading". En esta tarea, se determinarán las temperaturas características de los esmaltes y sus curvas de sinterización, obtenidas a cuatro velocidades de calentamiento diferentes ($\alpha=0,5, 5, 25$ y 60 °C/min).
- c. Estudio cinético de la sinterización de esmaltes. El análisis cinético del fenómeno comprende: la determinación de la energía de activación aparente de las distintas etapas individuales que comprende el proceso global, la selección del modelo cinético apropiado y la estimación de la viscosidad efectiva del esmalte a diferentes temperaturas, a partir del modelo cinético desarrollado (curva de viscosidad efectiva del esmalte).
- d. Comparación de los valores de la curva de viscosidad efectiva con los experimentales de los puntos fijos de viscosidad y con los estimados teóricamente a partir de la composición química y mineralógica del esmalte a diferentes temperaturas.

4. Materiales y procedimientos experimentales

4.1. Materiales

Para la realización de este trabajo fue necesario preparar una serie de fritas y esmaltes (4.1.2) a partir de un conjunto de materias primas de naturaleza cristalina (4.1.1). En la tabla 4.1 se muestra de manera resumida el conjunto de los materiales utilizados y su función.

Tabla 4.1 Materiales utilizados

MATERIALES		
Materias primas de naturaleza cristalina	Materias primas convencionales utilizadas en la preparación de fritas y esmaltes	Arcillosas: caolín
		Compuestos borácicos: ácido bórico, colemanita, Vitribor®
		Carbonatos de bario, calcio, estroncio y magnesio
		Feldespatos (potásico, sódico) y nefelina
		Nitrato sódico
		Fosfato dicálcico
		Óxidos: alúmina, cuarzo
	Silicatos: wollastonita, talco	
	Materias primas obtenidas por calcinación	Compuestos borácicos: nueva materia prima CBCa
Fritas y esmaltes		Fritas para azulejo
		Esmaltes para azulejo, pavimento gresificado y gres porcelánico
Compuestos minoritarios		Ligantes: CMC
		Desfloculantes: polifosfatos, poliacrilatos

4.1.1. Materias primas de naturaleza cristalina

En la tabla 4.2 se indican, ordenadas alfabéticamente, todas las materias primas cristalinas utilizadas a excepción de las obtenidas por calcinación (borato calcinado CBCa). De cada una de ellas se detalla la denominación común, la fórmula química, los óxidos que introduce en la composición y si se ha utilizado para la preparación de fritas o de esmaltes.

Las distintas materias primas se han caracterizado según los procedimientos descritos en 4.2.1 y 4.2.2.

Tabla 4.2 Materias primas de naturaleza cristalina empleadas en la preparación de fritas y esmaltes

MATERIAS PRIMAS DE NATURALEZA CRISTALINA			
Denominación común	Fórmula química	Óxidos introducidos en la composición	Utilización en la preparación
Acido bórico	H_3BO_3	(B_2O_3)	Fritas
Alúmina	Al_2O_3	(Al_2O_3)	Fritas Esmaltes
Caolín	$2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$	$(SiO_2) \cdot (Al_2O_3)$	Esmaltes
Carbonato de bario	$BaCO_3$	(BaO)	Fritas Esmaltes
Carbonato cálcico	$CaCO_3$	(CaO)	Fritas Esmaltes
Carbonato de estroncio	$SrCO_3$	(SrO)	Fritas Esmaltes
Carbonato de magnesio	$MgCO_3$	(MgO)	Fritas Esmaltes
Circón	$ZrSiO_4$	$(SiO_2) \cdot (ZrO_2)$	Fritas Esmaltes
Colemanita	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5(H_2O)$	$(CaO) (B_2O_3)$	Fritas Esmaltes
Cuarzo	SiO_2	(SiO_2)	Fritas Esmaltes
Espodumena	$LiAlSi_2O_6$	$(Li_2O) \cdot (Al_2O_3) \cdot (SiO_2)$	Esmaltes
Feldespató potásico	$6SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$	$(SiO_2) \cdot (Al_2O_3) \cdot (K_2O)$	Fritas
Feldespató sódico	$6SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O$	$(SiO_2) \cdot (Al_2O_3) \cdot (Na_2O)$	Fritas Esmaltes
Fosfato dicálcico	Ca_2HPO_4	$(CaO) (P_2O_5)$	Esmaltes
Nefelina	$(Na,K)AlSiO_4$	$(Na_2O) (K_2O) (Al_2O_3) (SiO_2)$	Fritas Esmaltes
Nitrato potásico	KNO_3	(K_2O)	Fritas
Óxido de cinc	ZnO	(ZnO)	Fritas Esmaltes
Talco	$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	$(MgO) \cdot (SiO_2)$	Esmaltes
Vitribor®	$CaB_6O_{10} \cdot 4H_2O$	$(CaO) \cdot (B_2O_3)$	Esmaltes
Wollastonita	$CaSiO_3$	$(CaO) \cdot (SiO_2)$	Esmaltes

4.1.1.1. Borato calcinado "CBCa"

Se trata de un producto, desarrollado por la empresa Rio Tinto Minerals (patente WO 2007/148101 A1)⁽¹⁵²⁾, con una riqueza en óxido de boro del (10-12)% en peso.

Se obtiene mediante un proceso de calcinación (1000 - 1200 °C) de una mezcla de materias primas naturales de naturaleza silíceo y materias primas sintéticas borácicas (Fig. 4.1). En la Figura 4.2 se muestra el aspecto que presenta el producto tras dicha calcinación. Se trata de agregados de partículas de gran tamaño que es necesario deshacer para que el material pueda ser utilizado. Ello se consigue sometiendo a un proceso de molienda hasta que ninguna partícula o agregado de partículas presenta un diámetro superior a 1 mm.

En el capítulo 5.1 se describe exhaustivamente las características de este producto.

Se ha producido este material a escala industrial, denominándose comercialmente E-4972.

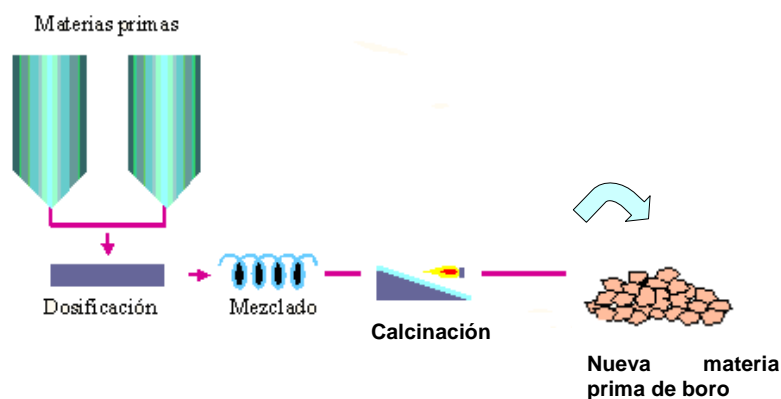


Figura 4.1 Proceso de obtención del borato calcinado



Figura 4.2 Borato calcinado

4. Experimental

4.1.1.2. Ácido bórico

En las tablas 4.3 y 4.4 se muestra las composiciones química y mineralógica, respectivamente, del ácido bórico utilizado, suministrado por la empresa Rio Tinto Minerals.

Tabla 4.3 Composición química del ácido bórico (% en peso)

Óxido	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
% en peso	56,2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Ppc (900°C) % en peso	43,7
------------------------------	------

Tabla 4.4 Composición mineralógica del ácido bórico

Estructura cristalina	Fórmula	Porcentaje (%) (en peso)
Sassolita	H ₃ BO ₃	99 ± 1

4.1.1.3. Alúmina

En las tablas 4.5 y 4.6 se muestra las composiciones química y mineralógica, respectivamente, de la alúmina utilizada, suministrada por la empresa Aluminium Pechiney.

Tabla 4.5 Composición química de la alúmina (% en peso)

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
% en peso	<0,1	99,53	0,03	0,04	<0,01	0,31	<0,1	<0,05

Ppc (1025°C) % en peso	0,1
-------------------------------	-----

Tabla 4.6. Composición mineralógica de la alúmina

Estructura cristalina	Fórmula	Porcentaje (%) (en peso)
Corindón	Al ₂ O ₃	94 ± 2
Diaoyudaoita	NaAl ₁₁ O ₁₇	6 ± 1

4.1.1.4. Caolín

En las tablas 4.7 y 4.8 se muestra las composiciones química y mineralógica, respectivamente, del caolín utilizado, suministrado por la empresa Imerys Tiles Minerals.

Tabla 4.7 Composición química del caolín (% en peso)

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
% en peso	47,6	37,3	0,78	0,04	0,24	0,02	1,14	0,12

Ppc (1025°C) % en peso	12,81
-------------------------------	-------

Tabla 4.8 Composición mineralógica del caolín

Estructura cristalina	Fórmula	Porcentaje (%) (en peso)
Caolinita	(Si ₂ Al ₂ O ₇ ·2H ₂ O)	90 ± 2
Illita/Mica Moscovita	KAl ₂ (Al Si ₃ O ₁₀)(OH) ₂	6 ± 1
Cuarzo	SiO ₂	4 ± 1

4.1.1.5. Carbonato de Bario

En las tablas 4.9 y 4.10 se muestra las composiciones química y mineralógica, respectivamente, del carbonato de bario utilizado, suministrado por la empresa Guzmán Global (anteriormente Arenas Minerales).

Tabla 4.9 Composición química del carbonato de bario (% en peso)

Óxido	BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
% en peso	77,3	<0,1	<0,05	<0,01	0,06	<0,01	<0,01	0,03
Óxido	PbO	SrO	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅			
% en peso	<0,01	0,39	<0,01	0,50	0,03	Ppc (1025°C) % en peso	21,69	

Tabla 4.10 Composición mineralógica del carbonato de bario

Estructura cristalina	Fórmula	Porcentaje (%) (en peso)
Witherita	BaCO ₃	98 ± 1

4.1.1.6. Carbonato cálcico

En las tablas 4.11 y 4.12 se muestra las composiciones química y mineralógica, respectivamente, del carbonato cálcico utilizado, suministrado por la empresa Quimialmel.

Tabla 4.11 Composición química del carbonato cálcico (% en peso)

Óxido	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
% en peso	55,4	0,45	0,36	0,06	0,13	0,02	0,03	0,02

Ppc (1025°C) % en peso	43,5
-------------------------------	------

Tabla 4.12 Composición mineralógica del carbonato cálcico

Estructura cristalina	Fórmula	Porcentaje (%) (en peso)
Calcita	CaCO ₃	99 ± 1

4.1.1.7. Carbonato de estroncio

En las tablas 4.13 y 4.14 se muestra las composiciones química y mineralógica, respectivamente, del carbonato de estroncio utilizado, suministrado por la empresa Quimialmel.

Tabla 4.13 Composición química del carbonato de estroncio (% en peso)

Óxido	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	MnO
% en peso	68,8	<0,1	<0,05	0,01	0,44	0,02	<0,01	<0,01
Óxido	PbO	BaO	TiO ₂	SO ₃				
% en peso	<0,01	1,1	<0,01	<0,01	Ppc (1025°C) % en peso		29,6	

Tabla 4.14 Composición mineralógica del carbonato de estroncio

Estructura cristalina	Fórmula	Porcentaje (%) (en peso)
Estroncianita	SrCO ₃	97 ± 2

4.1.1.8. Carbonato de magnesio

En las tablas 4.15 y 4.16 se muestra las composiciones química y mineralógica, respectivamente, del carbonato de magnesio utilizado, suministrado por la empresa Mario Pilato Blat.

Tabla 4.15 Composición química del carbonato de magnesio (% en peso)

Óxido	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
% en peso	44,8	3,5	0,1	0,08	1,5	<0,1	<0,1	<0,1

Ppc (1025°C) % en peso	50,3
-------------------------------	------

Tabla 4.16 Composición mineralógica del carbonato de magnesio

Estructura cristalina	Fórmula	Porcentaje (%) (en peso)
Magnesita	MgCO ₃	91 ± 2
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	6 ± 1
Cuarzo	SiO ₂	3 ± 0,5
Calcita	CaCO ₃	<0,5

4.1.1.9. Circón

En las tablas 4.17 y 4.18 se muestra las composiciones química y mineralógica, respectivamente, del circón utilizado, suministrado por la empresa Mario Pilato Blat.

Tabla 4.17 Composición química del circón (% en peso)

Óxido	SiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
% en peso	33,0	64,5	1,3	0,25	0,07	0,13	0,02
Óxido	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂				
% en peso	<0,2	0,02	0,15				

Ppc (1025°C) % en peso	0,34
-------------------------------	------

Tabla 4.18 Composición mineralógica del circón

Estructura cristalina	Fórmula	Porcentaje (%) (en peso)
Circón	ZrSiO ₄	99 ± 1

4. Experimental

4.1.1.10. Colemanita

En las tablas 4.19 y 4.20 se muestra las composiciones química y mineralógica, respectivamente, de la colemanita utilizada, suministrada por la empresa Mario Pilato Blat.

Tabla 4.19 Composición química de la colemanita (% en peso)

Óxido	B ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
% en peso	43,5	26,9	2,99	<0,03	0,04	1,49	0,01	<0,01
Óxido	SrO	S	TiO ₂					
% en peso	0,95	0,15	<0,01	Ppc (900°C) % en peso				24,1

Tabla 4.20 Composición mineralógica de la colemanita

Estructura cristalina	Fórmula	Porcentaje (%) (en peso)
Colemanita	(Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O)	77±3
Borato cálcico hidratado	(Ca ₂ B ₁₀ O ₁₇ 5 H ₂ O)	7±1
Dolomita	(CaMg(CO ₃) ₂)	7±1
Calcita	(CaCO ₃)	4±1
Cuarzo	SiO ₂	3±0,5
Celestina	(SrCO ₃)	1±0,2

4.1.1.11. Cuarzo

En las tablas 4.21 y 4.22 se muestra las composiciones química y mineralógica, respectivamente, del cuarzo utilizado, suministrado por la empresa Sibelco Minerales.

Tabla 4.21 Composición química del cuarzo (% en peso)

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
% en peso	99,2	0,48	0,05	0,03	0,01	<0,01	0,05	0,02
Ppc (1025°C) % en peso			0,26					

Tabla 4.22 Composición mineralógica del cuarzo

Estructura cristalina	Fórmula	Porcentaje (%) (en peso)
Cuarzo	SiO ₂	99 ± 2
Microclina	(KSi ₃ AlO ₈)	<0,5
Caolinita	(Si ₂ Al ₂ O ₅ (OH) ₄)	<0,5
Calcita	CaCO ₃	<0,1

4.1.1.12. *Espodumeno*

En las tablas 4.23 y 4.24 se muestra las composiciones química y mineralógica, respectivamente, de la espodumeno utilizada, suministrada por la empresa Guzmán Global.

Tabla 4.23 Composición química del espodumeno (% en peso)

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Li ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	
% en peso	64,5	26,5	0,07	7,60	0,05	0,24	0,30	0,12	
Óxido	TiO ₂								
% en peso	0,02							Ppc (1025°C) % en peso 0,45	

Tabla 4.24. Composición mineralógica del espodumeno

Estructura cristalina	Fórmula	Porcentaje (%) (en peso)
Espodumeno	LiAlSi ₂ O ₆	90 ± 2
Cuarzo	SiO ₂	6 ± 1
Mica Moscovita	KAl ₂ (Al Si ₃ O ₁₀)(OH) ₂	3 ± 0,5
Otros	----	1 ± 1

4.1.1.13. *Feldespató potásico*

En las tablas 4.25 y 4.26 se muestra las composiciones química y mineralógica, respectivamente, del feldespató potásico utilizado, suministrado por la empresa Euroarce (Grupo Samca).

Tabla 4.25 Composición química del feldespató potásico (% en peso)

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	BaO
% en peso	68,8	16,9	0,13	10,8	0,43	0,04	2,19	0,11
Óxido	TiO ₂	P ₂ O ₅						
% en peso	0,03	0,09	Ppc (1025°C) % en peso 0,45					

Tabla 4.26 Composición mineralógica del feldespató potásico

Estructura cristalina	Fórmula	Porcentaje (%) (en peso)
Feldespató potásico	KAlSi ₃ O ₈	61 ± 3
Albita	NaAlSi ₃ O ₈	19 ± 3
Cuarzo	SiO ₂	14 ± 2
Illita/Mica Moscovita	KAl ₂ (Al Si ₃ O ₁₀)(OH) ₂	4 ± 1

4. Experimental

4.1.1.14. Feldespato sódico

En las tablas 4.27 y 4.28 se muestra las composiciones química y mineralógica, respectivamente, del feldespato sódico utilizado, suministrado por la empresa Guzmán Global (Arenas Minerales).

Tabla 4.27 Composición química del feldespato sódico (% en peso)

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
% en peso	69,3	18,5	0,05	0,63	0,03	10,7	0,16	0,19
Ppc (1025°C) % en peso	0,27							

Tabla 4.28 Composición mineralógica del feldespato sódico

Estructura cristalina	Fórmula	Porcentaje (%) (en peso)
Albita	NaAlSi ₃ O ₈	90 ± 2
Cuarzo	SiO ₂	6 ± 1
Mica Moscovita	KAl ₂ (Al Si ₃ O ₁₀)(OH) ₂	3 ± 0,5
Otros	----	1 ± 1

4.1.1.15. Fosfato dicálcico

Aunque denominado comercialmente fosfato dicálcico, este producto, suministrado por la empresa Quimialmel, es en realidad una mezcla de hidrógeno fosfato cálcico y calcita. Su composición química y mineralógica se muestra en las tablas 4.29 y 4.30, respectivamente.

Tabla 4.29 Composición química del fosfato dicálcico (% en peso)

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
% en peso	<0,01	<0,01	<0,01	43,4	<0,1	<0,1	<0,1	44,3
Ppc (1025°C) % en peso	12,2							

Tabla 4.30 Composición mineralógica del fosfato dicálcico

Estructura cristalina	Fórmula	Porcentaje (%) (en peso)
Monenita	CaHPO ₄	85 ± 2
Calcita	CaCO ₃	15 ± 1

4.1.1.16. *Nitrato potásico*

Se empleó un nitrato potásico de grado analítico purísimo (>99%) suministrado por la firma Sigma-Aldrich.

4.1.1.17. *Nefelina*

En las tablas 4.31 y 4.32 se muestra las composiciones química y mineralógica, respectivamente, de la nefelina utilizada, suministrada por la empresa Guzmán Global.

Tabla 4.31 Composición química de la nefelina (% en peso)

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
% en peso	60,4	22,9	0,10	0,40	0,03	10,8	4,90	0,02

Ppc (1025°C) % en peso	0,52
------------------------	------

Tabla 4.32. Composición mineralógica de la nefelina

Estructura cristalina	Fórmula	Porcentaje (%) (en peso)
Albita	NaAlSi ₃ O ₈	57 ± 2
Nefelina	(Na,K)AlSiO ₄	26 ± 2
Microclina	KAl ₂ (Al Si ₃ O ₁₀)(OH) ₂	17 ± 2
Otros	----	1 ± 1

4.1.1.18. *Óxido de cinc*

En las tablas 4.33 y 4.34 se muestra las composiciones química y mineralógica, respectivamente, del óxido de cinc utilizado, suministrado por la empresa Mario Pilato Blat.

Tabla 4.33 Composición química del óxido de cinc (% en peso)

Óxido	ZnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
% en peso	99,8	<0,1	<0,05	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	0,02	0,02

Tabla 4.34 Composición mineralógica del óxido de cinc

Estructura cristalina	Fórmula	Porcentaje (%) (en peso)
Cincita	ZnO	99 ± 1

4. Experimental

4.1.1.19. Talco

En las tablas 4.35 y 4.36 se muestra las composiciones química y mineralógica, respectivamente, del talco utilizado, suministrado por la empresa Luzenac Ibérica.

Tabla 4.35 Composición química del talco (% en peso)

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
% en peso	57,2	0,05	0,07	0,99	32,4	0,02	<0,01	<0,01

Ppc (1025°C) % en peso	9,3
-------------------------------	-----

Tabla 4.36 Composición mineralógica del talco

Estructura cristalina	Fórmula	Porcentaje (%) (en peso)
Talco	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	89 ± 3
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	7 ± 1
Cuarzo	SiO ₂	1 ± 0,2
Calcita	CaCO ₃	3 ± 0,5

4.1.1.20. Vitribor®

Se trata de una materia prima borácica preparada y comercializada por Rio Tinto Minerals cuya composición química se muestra en la tabla 4.37.

Tabla 4.37 Composición química de la materia prima borácica Vitribor® (% en peso)

Óxido	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
% en peso	62,0	<0,1	<0,1	<0,05	16,6	<0,2	<0,1	0,12

Ppc (900°C) % en peso	21,3
------------------------------	------

En la tabla 4.38 se indica el resultado de la identificación de las fases cristalinas presentes en esta materia prima. Dada la naturaleza mayoritariamente amorfa de la misma, la cantidad de dichas fases cristalinas es prácticamente inapreciable (inferior al 5%)

Tabla 4.38 Fases cristalinas presentes en la materia prima borácica Vitribor®, inferiores al 5%.

Estructura cristalina	Fórmula
Nobleita	(CaB ₆ O ₁₀ ·4H ₂ O)
Borato cálcico	(CaB ₂ O ₄)
Sibirsquita	(CaHBO ₃)
Tetraborato cálcico	(CaB ₄ O ₇)

4.1.1.21. *Wollastonita*

En las tablas 4.39 y 4.40 se muestra las composiciones química y mineralógica, respectivamente, de la wollastonita utilizada, suministrada por la empresa Guzmán Global.

Tabla 4.39 Composición química de la wollastonita (% en peso)

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
% en peso	52,2	0,31	0,21	45,0	0,71	<0,01	0,12	0,01

Ppc (1025°C) % en peso	1,07
------------------------	------

Tabla 4.40 Composición mineralógica de la wollastonita

Estructura cristalina	Fórmula	Porcentaje (%) (en peso)
Wollastonita	CaSiO ₃	93 ± 2
Cuarzo	SiO ₂	4 ± 0,5
Calcita	CaCO ₃	2 ± 0,5

4.1.2. *Fritas y esmaltes*

En la Tabla 4.41, se resumen las fritas y esmaltes de referencia empleados en este estudio, así como el aspecto de los vidriados obtenidos con ellos.

Tabla 4.41 Fritas y esmaltes de referencia utilizados a lo largo del trabajo.

ESMALTES			
Referencia	Tipo de soporte	Vidriados	Utilización
EOB	Azulejo	Opacos y brillantes	Esmalte de referencia
EMCa	Azulejo	Mates (de calcio)	Esmalte de referencia
EBB	Gres	Brillante	Esmalte de referencia
ESB	Gres	Satinado	Esmalte de referencia
EMAB	Gres Gres porcelánico	Mate	Esmalte de referencia
EBA	Gres porcelánico	Brillante y opaco	Esmalte de referencia
ESA	Gres porcelánico	Satinado	Esmalte de referencia
FRITAS			
Referencia	Tipo de soporte	Utilización	
F-CBCa	CBCa fritado	Ensayo de solubilidad	
F-OB	Azulejo	Formulación Esmalte referencia E-OB	
F-MCa	Azulejo	Formulación esmalte referencia E-MCa	

4.1.2.1. *Frita F-CBCa*

La frita F-CBCa se ha obtenido por fusión del borato calcinado CBCa. En consecuencia, su composición química es la misma que la de este (tabla 4.51), pero su naturaleza es totalmente vítrea.

Tabla 4.42 Composición química de la frita F-CBCa

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO
% peso	59,4	19,3	10,1	0,26	5,26	0,19	4,77	0,41	<0,01
Óxido	BaO	ZrO ₂	Li ₂ O	TiO ₂					
% peso	<0,01	<0,01	<0,01	0,08	Ppc (1025°C) % en peso		0,23		

En la Tabla 4.43 se indican los resultados de la caracterización térmica de esta frita, que incluye ensayos de fusión, ensayos dilatométricos y la determinación de la temperatura de sellado.

Tabla 4.43 Resultados de la caracterización térmica de la frita F-CBCa

Ensayo de fusión		Ensayo dilatométrico	
Temperatura característica	°C	Coeficiente	K ⁻¹
Inicio de contracción (T _{IC})	785 ± 10	α (50-300)	51.10 ⁻⁷
Final de contracción (T _{FC})	915 ± 5	α (300-500)	50.10 ⁻⁷
Reblandecimiento (T _R)	1030 ± 10		
Esfera (T _E)	1110 ± 10		
Semiesfera (T _{1/2})	1340 ± 10		
Fusión (T _F)	1395 ± 10		
		Temperatura de sellado(°C)	987

4.1.2.2. Frita F-OB y Esmalte EOB

La composición química de la frita F-OB (Tabla 4.44) una frita comercial empleada para obtener vidriados opacos brillantes para azulejos. En la Tabla 4.45 se muestra la "fórmula de carga" de la mencionada frita.

Tabla 4.44 Composición química de la frita F-OB

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO
% peso	55,7	4,3	3,65	0,05	10,2	2,5	0,10	3,9	12,0
Óxido	BaO	ZrO ₂	Li ₂ O	TiO ₂					
% peso	<0,01	7,0	<0,01	0,05	Ppc (1025°C) % en peso		0,20		

Tabla 4.45 "Fórmula de carga" de la frita F-OB

Materias primas	Porcentaje en peso
Ácido bórico	5,6
Carbonato cálcico	15,5
Carbonato de magnesio	4,7
Circón	9,4
Cuarzo	23,6
Feldespato potásico	30,7
Óxido de cinc	10,4

En la Tabla 4.61 se indican los resultados de la caracterización térmica de la frita OB, que incluye ensayos de fusión, ensayos dilatométricos y la determinación de la temperatura de sellado.

Tabla 4.46 Resultados de la caracterización térmica de la frita F-OB

Ensayo de fusión		Ensayo dilatométrico	
Temperatura característica	°C	Coefficiente	K ⁻¹
Inicio de contracción (T _{IC})	810 ± 10	α (50-300)	61 · 10 ⁻⁷
Final de contracción (T _{FC})	1035 ± 5	α (300-500)	59 · 10 ⁻⁷
Reblandecimiento (T _R)	1045 ± 10		
Esfera (T _E)	1085 ± 10		
Semiesfera (T _{1/2})	1195 ± 10		
Fusión (T _F)	1240 ± 10		
		Temperatura de sellado(°C)	985-990

Mezclando la frita OB con caolín, en la proporción 92/8 (en peso), se obtuvo el esmalte EOB, el cual, tras el tratamiento térmico correspondiente, dio lugar a un vidriado opaco brillante análogo a los existentes en el mercado.

4.1.2.3. Frita F- MCa y Esmalte EMCa

La composición química de la frita MCa (Tabla 4.47) se corresponde con una frita comercial comúnmente “mate de calcio”, empleada para obtener vidriados opacos mates para azulejos. En la Tabla 4.48 se muestra la “fórmula de carga” de la mencionada frita.

En la Tabla 4.49 se indican los resultados de la caracterización térmica de la frita MCa, que incluye ensayos de fusión, ensayos dilatométricos y la determinación de la temperatura de sellado.

Mezclando la frita MCa con caolín, en la proporción 92/8 (en peso), se obtuvo el esmalte EMCa, el cual, tras el tratamiento térmico correspondiente, dio lugar a un vidriado opaco mate análogo a los comerciales.

Tabla 4.47 Composición química de la frita MCa

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO
% peso	54,2	6,2	3,9	0,08	28,6	0,8	0,2	0,4	0,2
Óxido	BaO	ZrO ₂	Li ₂ O	TiO ₂					
% peso	<0,01	3,4	0,94	0,02					
Ppc (1025°C) % en peso									0,20

Tabla 4.48 "Fórmula de carga" de la frita MCa

Materias primas	Porcentaje en peso
Ácido bórico	5,5
Alúmina	1,8
Carbonato cálcico	41,1
Carbonato de magnesio	1,3
Circón	4,2
Cuarzo	33,6
Esodumeno	9,9
Feldespató potásico	2,4
Óxido de cinc	0,2

Tabla 4.49 Resultados de la caracterización térmica de la frita MCa

Ensayo de fusión		Ensayo dilatométrico	
Temperatura característica	°C	Coeficiente	K ⁻¹
Inicio de contracción (T _{IC})	860 ± 10	α (50-300)	65·10 ⁻⁷
Final de contracción (T _{FC})	1020 ± 5	α (300-500)	74·10 ⁻⁷
Reblandecimiento (T _R)	1130 ± 10		
Esfera (T _E)	1170 ± 10		
Semiesfera (T _{1/2})	1240 ± 10		
Fusión (T _F)	1205 ± 10		
		Temperatura de sellado(°C)	980-990

4.1.2.4. Esmalte EBB

La composición del esmalte EBB (Tabla 4.50 y Tabla 4.51) es la de un esmalte comercial para pavimento gresificado que da lugar a un vidriado opaco brillante.

En la Tabla 4.52 se indican los resultados de la caracterización térmica del esmalte EBB, que incluye ensayos de fusión, ensayos dilatométricos y la determinación de la temperatura de sellado.

Tabla 4.50 Composición química del esmalte EBB

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO
% peso	62,4	12,0	0,57	0,15	4,81	0,75	2,58	2,22	4,66
Óxido	BaO	ZrO ₂	Li ₂ O	TiO ₂					
% peso	1,03	6,85	<0,01	0,07					
Ppc (1025°C) % en peso									1,54

Tabla 4.51 "Fórmula de carga" del esmalte EBB^(*)

Materias primas	Porcentaje en peso
Caolín	9 ± 1
Circón	10 ± 1
Cuarzo	15 ± 1
Feldespató K	5 ± 1
Nefelina	22 ± 1
Frita	39 ± 2

(*) Dado que se desconocía las materias primas utilizadas en la formulación del esmalte, para determinar su fórmula de carga se determinó primeramente la composición mineralógica del mismo mediante difracción de rayos X, y posteriormente se ajustó utilizando la composición de las materias primas descritas en el apartado (4.1.1).

Tabla 4.52 Resultados de la caracterización térmica del esmalte EBB

Ensayo de fusión		Ensayo dilatométrico	
Temperatura característica	°C	Coeficiente	K ⁻¹
Inicio de contracción (T _{IC})	930 ± 10	α (50-300)	65 · 10 ⁻⁷
Final de contracción (T _{FC})	1125 ± 5	α (300-500)	71 · 10 ⁻⁷
Reblandecimiento (T _R)	1175 ± 10	Temperatura de reblandecimiento (°C)	810
Esfera (T _E)	1235 ± 10	Temperatura de sellado(°C)	1060-1070
Semiesfera (T _{1/2})	1325 ± 10		
Fusión (T _F)	1375 ± 10		

4.1.2.5. Esmalte ESB

La composición del esmalte ESB (Tabla 4.53 y Tabla 4.54) es la de un esmalte comercial para pavimento gresificado que da lugar a un vidriado opaco satinado.

En la Tabla 4.55 se indican los resultados de la caracterización térmica del esmalte ESB, que incluye ensayos de fusión, ensayos dilatométricos y la determinación de la temperatura de sellado.

Tabla 4.53 Composición química del esmalte ESB

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO
% peso	48,8	17,3	1,07	0,17	5,57	0,62	4,16	3,67	8,9
Óxido	BaO	ZrO ₂	Li ₂ O	TiO ₂					
% peso	5,71	1,27	<0,01	0,06					
Ppc (1025°C) % en peso									1,8

Tabla 4.54 “Fórmula de carga” del esmalte ESB^(*)

Materias primas	Porcentaje en peso
Caolín	10 ± 1
Cuarzo	15 ± 1
Feldespató K	5 ± 1
Nefelina	18 ± 1
Frita	67 ± 2

(*) Dado que se desconocía las materias primas utilizadas en la formulación del esmalte, para determinar su fórmula de carga se determinó primeramente la composición mineralógica del mismo mediante difracción de rayos X, y posteriormente se ajustó utilizando la composición de las materias primas descritas en el apartado (4.1.1).

Tabla 4.55 Resultados de la caracterización térmica del esmalte ESB

Ensayo de fusión		Ensayo dilatométrico	
Temperatura característica	°C	Coeficiente	K ⁻¹
Inicio de contracción (T _{IC})	785 ± 10	α (50-300)	61·10 ⁻⁷
Final de contracción (T _{FC})	1085 ± 5	α (300-500)	60·10 ⁻⁷
Reblandecimiento (T _R)	1115 ± 10	Temperatura de reblandecimiento (°C)	990
Esfera (T _E)	1145 ± 10	Temperatura de sellado(°C)	1060-1070
Semiesfera (T _{1/2})	1180 ± 10		
Fusión (T _F)	1225 ± 10		

4.1.2.6. Esmalte EMAB

La composición del esmalte EMAB (tablas 4.56 y 4.57) es la de un esmalte comercial para pavimento gresificado y gres porcelánico que da lugar a un vidriado opaco mate.

En la Tabla 4.58 se indican los resultados de la caracterización térmica del esmalte EMAB, que incluye ensayos de fusión, ensayos dilatométricos y la determinación de la temperatura de sellado

Tabla 4.56 Composición química del esmalte EMAB

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO
% en peso	43,8	24,0	2,22	0,23	13,8	0,48	3,27	1,71	2,92
Óxido	BaO	ZrO ₂	Li ₂ O	TiO ₂					
% en peso	<0,01	4,84	<0,01	0,14	Ppc (1025°C) % peso		2,11		

Tabla 4.57 "Fórmula de carga" del esmalte EMAB^(*)

Materias primas	Porcentaje en peso
Alúmina	12 ± 1
Caolín	7 ± 1
Circón	7 ± 1
Nefelina	27 ± 1
Óxido de cinc	2 ± 1
Wollastonita	20 ± 1
Frita	25 ± 2

(*) Dado que se desconocía las materias primas utilizadas en la formulación del esmalte, para determinar su fórmula de carga se determinó primeramente la composición mineralógica del mismo mediante difracción de rayos X, y posteriormente se ajustó utilizando la composición de las materias primas descritas en el apartado (4.1.1).

Tabla 4.58 Resultados de la caracterización térmica del esmalte EMAB

Ensayo de fusión		Ensayo dilatométrico (1140°)	
Temperatura característica	°C	Coeficiente	K ⁻¹
Inicio de contracción (T _{IC})	890 ± 10	α (50-300)	72·10 ⁻⁷
Final de contracción (T _{FC})	1105 ± 5	α (300-500)	72·10 ⁻⁷
Reblandecimiento (T _R)	1125 ± 10	Temperatura de reblandecimiento (°C)	1050
Esfera (T _E)	1150 ± 10	Temperatura de sellado(°C)	1070-1080
Semiesfera (T _{1/2})	1170 ± 10		
Fusión (T _F)	1205 ± 10		

4.1.2.7. Esmalte EBA

La composición del esmalte EBA (Tablas 4.59 y 4.60) es la de un esmalte comercial para gres porcelánico que da lugar a un vidriado opaco brillante.

En la Tabla 4.61 se indican los resultados de la caracterización térmica del esmalte EBA, que incluye ensayos de fusión, ensayos dilatométricos y la determinación de la temperatura de sellado.

Tabla 4.59 Composición química del esmalte EBA

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO
% en peso	59,8	10,6	0,52	0,12	9,65	0,69	0,10	3,26	6,79
Óxido	BaO	ZrO ₂	Li ₂ O	TiO ₂					
% en peso	<0,01	6,00	<0,01	0,07	Ppc (1025°C) % peso		1,88		

Tabla 4.60 "Fórmula de carga" del esmalte EBA^(*)

Materias primas	Porcentaje en peso
Alúmina	12 ± 1
Caolín	7 ± 1
Circón	7 ± 1
Nefelina	27 ± 1
Óxido de cinc	2 ± 1
Wollastonita	20 ± 1
Frita	25 ± 2

(*) Dado que se desconocía las materias primas utilizadas en la formulación del esmalte, para determinar su fórmula de carga se determinó primeramente la composición mineralógica del mismo mediante difracción de rayos X, y posteriormente se ajustó utilizando la composición de las materias primas descritas en el apartado (4.1.1).

Tabla 4.61 Resultados de la caracterización térmica del esmalte EBA

Ensayo de fusión		Ensayo dilatométrico	
Temperatura característica	°C	Coeficiente	K ⁻¹
Inicio de contracción (T _{IC})	875 ± 10	α (50-300)	66·10 ⁻⁷
Final de contracción (T _{FC})	1065 ± 5	α (300-500)	72·10 ⁻⁷
Reblandecimiento (T _R)	1115 ± 10	Temperatura de reblandecimiento (°C)	848
Esfera (T _E)	1155 ± 10	Temperatura de sellado(°C)	1030-1040
Semiesfera (T _{1/2})	1235 ± 10		
Fusión (T _F)	1310 ± 10		

4.1.2.8. Esmalte ESA

La composición del esmalte ESA (Tablas 4.62 y 4.63) es la de un esmalte comercial para gres porcelánico que da lugar a un vidriado opaco satinado.

En la Tabla 4.64 se indican los resultados de la caracterización térmica del esmalte ESA, que incluye ensayos de fusión, ensayos dilatométricos y la determinación de la temperatura de sellado.

Tabla 4.62 Composición química del esmalte ESA

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO
% en peso	49,4	18,6	0,55	0,10	4,49	0,13	4,65	2,73	10,2
Óxido	BaO	ZrO ₂	Li ₂ O	TiO ₂					
% en peso	6,45	1,19	<0,01	0,05					
Ppc (1025°C) % peso									1,31

Tabla 4.63 “Fórmula de carga” del esmalte ESA

Materias primas	Porcentaje en peso
Alúmina	3 ± 1
Caolín	7 ± 1
Feldespató Potásico	7 ± 1
Nefelina	15 ± 1
Frita	68 ± 2

(*) Dado que se desconocía las materias primas utilizadas en la formulación del esmalte, para determinar su fórmula de carga se determinó primeramente la composición mineralógica del mismo mediante difracción de rayos X, y posteriormente se ajustó utilizando la composición de las materias primas descritas en el apartado (4.1.1).

Tabla 4.64 Resultados de la caracterización térmica del esmalte ESA

Ensayo de fusión		Ensayo dilatométrico	
Temperatura característica	°C	Coeficiente	K ⁻¹
Inicio de contracción (T _{IC})	790 ± 10	α (50-300)	58 · 10 ⁻⁷
Final de contracción (T _{FC})	1105 ± 5	α (300-500)	65 · 10 ⁻⁷
Reblandecimiento (T _R)	1130 ± 10	Temperatura de reblandecimiento (°C)	1054
Esfera (T _E)	1155 ± 10	Temperatura de sellado(°C)	1060-1070
Semiesfera (T _{1/2})	1185 ± 10		
Fusión (T _F)	1240 ± 10		

4.1.3. Aditivos

Para preparar y aplicar correctamente las suspensiones de esmalte fue necesario acondicionarlas reológicamente. Ello se consiguió mediante la adición de pequeñas proporciones de los compuestos que se indica a continuación.

4.1.3.1 Ligante

Se utilizó como ligante la carboximetilcelulosa sódica CMC 30 de la empresa Gardenia Aditivos.

4.1.3.2 Desfloculantes

Se emplearon dos tipos de desfloculante: tripolifosfato sódico (TPF) de la empresa Quimialmel y poliacrilato sódico (NaPPA) “REOTÁN L” de la empresa Lamberti Aditivos Cerámicos, dependiendo de las condiciones específicas de desfloculación solicitadas en cada caso.

4.2. Procedimientos experimentales

4.2.1. Preparación de las fritas

Se mezclaron las diferentes materias primas, en la proporción indicada por la "fórmula de carga", en un molino rápido de laboratorio con bolas de alúmina, empleando acetona como medio dispersante. La suspensión así obtenida se secó bajo lámparas de infrarrojos, obteniéndose de este modo la mezcla de materias primas en forma de polvo seco.



Esta mezcla, convenientemente colocada en un crisol de alúmina, se introdujo en un horno eléctrico de laboratorio previamente calentado a 500°C. A continuación se elevó la temperatura del horno hasta 1450 °C a una velocidad de 20°C/min. El crisol con la mezcla se mantuvo entonces a esa temperatura durante un tiempo de 30 minutos, transcurridos los cuales se procedió al enfriamiento de la masa fundida vertiéndola sobre agua fría, obteniéndose así la frita.

Figura 4.3 Imagen la obtención de fritas y una frita cerámica

4.2.2. Preparación de las suspensiones de esmalte

Las suspensiones acuosas de esmalte fueron obtenidas por molturación en vía húmeda, a un contenido en sólidos del 70% en peso, en un molino rápido de laboratorio con bolas de alúmina, empleando como ligante carboximetilcelulosa sódica y como desfloculante tripolifosfato sódico, ambos en una proporción del 0,3% en peso respecto al sólido.

4.2.3. Preparación de las probetas vidriadas

Las suspensiones de esmalte fueron aplicadas sobre soporte cerámico cocido empleando un aplicador con una apertura de 600µm. Se realizaron aplicaciones con y sin engobe.

En aquellos casos en que los esmaltes iban a ser tratados a elevadas temperaturas (1180°C), las suspensiones fueron aplicadas sobre soporte de gres porcelánico crudo con y sin engobe. Además, para evitar defectos de aplicación, el soporte se calentaba en una estufa eléctrica de laboratorio y se humectaba previamente a la aplicación del esmalte. Las probetas así esmaltadas se secaron en estufa a 110°C antes de ser cocidas.

4. Experimental

La cocción de las probetas esmaltadas se realizó en horno eléctrico de laboratorio, siguiendo el ciclo térmico indicado a continuación:

- Subida rápida hasta 500°C.
- Calentamiento a una velocidad de 25°C/min desde 500°C hasta la temperatura máxima ($T_{m\acute{a}x}$) (1100°C, 1140°C ó 1180°C)
- Permanencia a la $T_{m\acute{a}x}$ durante seis minutos.
- Enfriamiento rápido desde $T_{m\acute{a}x}$ hasta 590°C.
- Enfriamiento a 5°C/min desde 590°C hasta 540°C.
- Enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente.

4.2.4. Preparación de esmaltes a escala de planta piloto

4.2.4.1. Preparación del esmalte en molino de bolas

El equipo utilizado para realizar la molturación vía húmeda fue un molino de bolas a escala planta piloto (Figura 4.4), de 50cm de diámetro y 53 cm de longitud útiles, lo cual supone un volumen útil de 104 dm³. La velocidad de giro a la que opera el molino es de 47 r.p.m.



La velocidad de giro a la que opera el molino es de 47 r.p.m.

A partir del volumen útil del molino y conociendo la densidad de las bolas de alúmina, (3,57 g/cm³), es posible calcular la carga óptima, que resulta ser de 122 kg. En la Tabla 4.65 se muestra la distribución de tamaños de bolas utilizada en la carga del molino.

Figura 4.4 Fotografía del molino utilizado para la realización de las pruebas a escala de planta piloto

Tabla 4.65 Distribución de tamaño de bolas utilizadas en la carga del molino.

% en peso	Diámetro (mm)
25	25
50	44
25	60

4.2.4.1.1. Carga de material

Respecto a la cantidad de material a molturar, el volumen óptimo se calcula a partir de la consideración de que un 25% del volumen del molino debe quedar libre para que la molienda sea eficaz. El volumen de llenado en estas condiciones es de 44·10⁻³ m³.

4.2.4.1.2. Descarga del material

Una vez finalizada la etapa de molienda, el material fue descargado y tamizado en un vibrotamiz de luz de malla de 500 μm .

4.2.4.1.3. Determinación del tamaño de partícula del material resultante de la molienda

La determinación del tamaño de partícula se realizó vía húmeda obteniendo el porcentaje en peso de muestra que queda retenida en el tamiz de luz de malla 40 μm . El porcentaje de rechazo a 40 μm alcanzado tras 10 h 30 min de molienda fue de $R_{40} \cong 2\%$.

4.2.4.1.4. Caracterización del esmalte

Al esmalte obtenido se le determinó la viscosidad (tiempo de caída en Copa Ford), la tixotropía y la densidad.

4.2.4.2. Aplicación del esmalte en línea de esmaltado

La aplicación del esmalte se realizó a escala piloto en una línea de esmaltado. El equipo utilizado para la aplicación fue una campana como la que se muestra en la fotografía (Figura 4.5). En la campana el esmalte se bombea desde el recipiente que lo contiene hasta un depósito que se encuentra encima de la campana. Dicho depósito deja caer la suspensión por gravedad, sobre la superficie de la campana, formándose una cortina continua. El bombeo de la suspensión de esmalte produce su calentamiento, lo cual ocasiona una reducción de la viscosidad.



Figura 4.5 Fotografía de la campana utilizada en la realización de las pruebas, previamente y durante el proceso de esmaltado.

El gramaje, o gramos de esmalte por metro cuadrado de baldosa, aplicado se controla con la válvula en la parte inferior del depósito, así como con la velocidad de la línea de esmaltado. Las variaciones de viscosidad producen

variaciones en el gramaje aplicado, debido a ello controlar este último parámetro es difícil en las condiciones de trabajo del laboratorio. Por este motivo, el ensayo se realizó en aquellas condiciones que permitían obtener una cortina lo más homogénea posible.

Se realizaron aplicaciones del esmalte sobre un soporte de azulejo y gres de cocción roja engobado y sobre soporte de gres porcelánico. Ambos soportes eran humectados previamente a la aplicación del esmalte.

4.2.5. Caracterización físico-química y microestructural

4.2.5.1. Análisis químico

La determinación de boro se llevó a cabo mediante valoración potenciométrica, utilizando NaOH 0,1N como valorante. El equipo utilizado fue un pHmetro Crison modelo 2002.

La determinación de litio se realizó por espectrofotometría de absorción atómica según la norma UNE 77-056, utilizando un equipo de espectrofotometría de absorción atómica modelo 1100B de la marca Perkin Elmer.

El resto de elementos se determinó mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) por dispersión de longitudes de onda, utilizando patrones de referencia que garantizan la trazabilidad de las medidas. El equipo utilizado fue un espectrómetro de fluorescencia modelo PW2400 de la marca Philips y las muestras se prepararon en forma de discos fundidos⁽¹⁵³⁾. La técnica de FRX se basa en la utilización de los rayos X como elemento analítico y es posible determinar con ella todos los elementos del Sistema Periódico desde el flúor hasta el uranio. Asimismo, mediante la utilización de los patrones adecuados es posible realizar el análisis cuantitativo de los elementos presentes⁽¹⁵⁴⁾.

4.2.5.2. Identificación y cuantificación de estructuras cristalinas.



La determinación de fases cristalinas se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX)⁽¹⁵⁵⁾. Se ha empleado un difractómetro Theta-Theta modelo D8 ADVANCE de la firma Bruker con un detector sensible a la posición (VANTEC).

Figura 4.6 Difractómetro de rayos X Theta-Theta D8 Advance Bruker

4.2.5.2.1. Identificación de estructuras cristalinas

Las condiciones de medida empleadas para el análisis a temperatura ambiente de las muestras en polvo fueron las que se detalla en la Tabla 4.66.

Tabla 4.66 Condiciones de medida a temperatura ambiente para la identificación de estructuras cristalinas.

Parámetro	Condiciones
Tubo	Cobre
Voltaje	40kV
Intensidad	30mA
Detector	Sensible a la posición (Vantec)
Rendija de divergencia	Fija
Cte de tiempo	0,5s
Tamaño de paso	0,02°
Intervalo de trabajo	2θ= 5-90°

4.2.5.2.2. Cuantificación de estructuras cristalinas

Existen numerosos métodos de cuantificación de fases cristalinas^(156,157). De entre ellos, y a pesar de la complejidad que supone basarse en un ajuste multi-paramétrico, el método de Rietveld (publicado por Hugo Rietveld en 1969)^(158,159) se ha impuesto como el más utilizado en los últimos tiempos.

El “refinamiento” de una estructura cristalina por el método de Rietveld consiste en minimizar la diferencia entre un difractograma experimental y un difractograma calculado utilizando un modelo estructural aproximado y unos parámetros que permitan distribuir las intensidades de las diferentes reflexiones de Bragg del difractograma. Este método no usa las intensidades integradas de pico, sino que emplea todo el difractograma, y resuelve, al menos en parte, el problema del solapamiento de picos. Además, y por este mismo motivo, permite extraer la máxima información existente en el difractograma experimental.

Durante el “refinamiento”, los parámetros atómicos y los globales se optimizan por un método de mínimos cuadrados hasta obtener el mejor ajuste posible.

La intensidad calculada $y_i^{(c)}$, para cada punto, $2\theta_i$, se obtiene como suma de las contribuciones de todas las reflexiones (\mathbf{k}) con intensidad en ese punto del difractograma, más la contribución del fondo del difractograma a dicho punto:

$$y_i^{(c)} = b(2\theta_i) + S_\alpha \sum m_k |F_k|^2 h(2\theta_i - 2\theta_k) L_p(2\theta_i) P_k \dots\dots\dots(\text{ec. 4.1})$$

donde:

$b(2\theta_i)$ es la contribución del fondo del difractograma; S_α es el factor de escala de la fase pura estudiada; k representa los índices de Miller para una reflexión dada; m_k es la multiplicidad de la fase k ; $h(2\theta_i-2\theta_k)$ es la función que describe la forma de la reflexión; $L_p(2\theta_i)$ contiene los factores de corrección de Lorentz y polarización; P_k es una función que puede corregir los efectos de orientación preferente, factor de corrección de absorción y de extinción; F_k es el factor de estructura.

Por tanto, para cada muestra se han ajustado teóricamente los parámetros estructurales o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, etc., así como los experimentales, que dependen de las condiciones de experimentación, al perfil completo del difractograma en polvo, suponiendo que este es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas.

Los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico. Los valores así ajustados de los factores de escala y las densidades de las fases presentes permiten obtener sus fracciones en peso. Dada la elevada presencia de fase vítrea en la mayoría de las muestras, para poder cuantificarla, se utilizó fluorita (CaF_2) como patrón interno. Las condiciones de medidas para la cuantificación de las muestras en polvo a temperatura ambiente fueron las mostradas en la Tabla 4.67:

Para realizar los cálculos se utilizó un programa comercial TOPAS-4 (BRUKER) y las estructuras resueltas de la ICDD PDF-4.

Tabla 4.67 Condiciones de medida para la cuantificación de las muestras a temperatura ambiente.

Parámetro	Condiciones
Tubo	Cobre
Voltaje	40kV
Intensidad	30mA
Detector	Vantec
Rendija de divergencia	0,6°
Cte de tiempo	0,5s
Tamaño de paso	0,0080°
Intervalo de trabajo	2 θ = 5-90°

4.2.5.3. Observación por Microscopía Electrónica de Barrido^(160,161)

Las muestras se observaron con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo Quanta 200F de la marca FEI conectado a un equipo de microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDXA).



Figura 4.7 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo Quanta 200F de la marca FEI

Mediante esta técnica, se puede obtener información sobre:

- ❑ *La microestructura de un material* mediante imágenes generadas bien por electrones secundarios bien por electrones retrodispersados. Estas imágenes permiten visualizar la topografía de la muestra y su microestructura, en diferente medida dependiendo de cómo se haya preparado aquella.
- ❑ *La composición de la muestra* mediante la señal de rayos X característicos. Se puede obtener un espectro de rayos X de la zona en observación o bien, seleccionando una línea característica de un determinado elemento, es posible observar en la pantalla, mediante una imagen de puntos, la distribución del elemento en la zona de observación. Esta imagen es denominada habitualmente “mapa de rayos X”.

4.2.5.4. Determinación de la distribución de tamaño de partícula^(162, 163, 164)

Las distribuciones de tamaño de partícula de las diferentes muestras se han determinado utilizando un equipo de difracción de láser MASTERSIZER de la firma Malvern, provisto de 32 detectores para recoger la luz dispersada por las partículas. La interpretación de la señal de dispersión se ha realizado utilizando el modelo de difracción de Fraunhofer.

Se siguió el procedimiento de preparación de muestra que se describe a continuación. Cada muestra sólida fue puesta en suspensión en una disolución acuosa de 1,8g de hexametáfosfato sódico y 0,4g de carbonato

sódico anhidro en 1 litro de agua. La suspensión resultante fue sometida a la acción combinada de ultrasonidos y agitación magnética durante 5 minutos, y se la dejó a continuación en reposo un tiempo mínimo de 24 horas con el fin de lograr la total dispersión de las partículas. Una vez pasado este tiempo, la suspensión fue sometida de nuevo a 5 minutos de ultrasonidos y agitación magnética antes de introducirla en la cubeta del equipo de difracción de láser para efectuar la determinación de la distribución de tamaño de partícula del sólido dispersado.

4.2.5.5. *Determinación de la superficie específica*

La superficie específica se obtuvo a partir de la isoterma de adsorción-desorción por el método BET. Dicha isoterma, a su vez, se determinó por adsorción de nitrógeno con un equipo TriStar 3000 de la firma Micromeritics.

Previamente a la realización del ensayo, cada muestra se secó en estufa a 110°C durante 2 horas y, a continuación, fue sometida a desgasificación por corriente de nitrógeno a 150°C.

4.2.6. **Caracterización térmica**

4.2.6.1. *Ensayos de fusión mediante microscopía de calefacción*

Se utilizó un microscopio de calefacción MISURA modelo 3.3 de la firma Expert System que permite visualizar y grabar en soporte informático los cambios morfológicos que experimenta una muestra, conformada en forma de cilindro, cuando es sometida a un tratamiento térmico. A partir de las imágenes grabadas, que muestran la silueta de la probeta, es posible determinar, mediante un equipo de análisis de imagen, la evolución de la contracción de la muestra en función de la temperatura (curva contracción-temperatura), así como las siguientes temperaturas características:

Inicio de contracción (T_{IC}), la temperatura a la que el grado de avance de la sinterización es el 5%; es decir, $X=0,05$

Inicio de contracción (T_{IC}^*) correspondiente al momento en que el área de la silueta de la probeta es un 95% de su área inicial.

Final de contracción (T_{FC}), la temperatura a la que el grado de avance de la sinterización es el 95%; es decir, $X=0,95$

Reblandecimiento (T_R), correspondiente al momento en que los bordes de la probeta comienzan a redondear.

Esfera (T_E), correspondiente al momento en que la probeta adopta la forma más próxima a una esfera.

Semiesfera ($T_{1/2}$), correspondiente al momento en que la probeta adopta la forma más próxima a una semiesfera.

Fusión (T_F), correspondiente al momento en que la probeta adopta la forma más próxima a un casquete esférico equivalente a 1/3 del volumen de una esfera.



Figura 4.8 Microscopio de calefacción MISURA-3 (Expert System)

El proceso de preparación de la muestra fue el siguiente. En primer lugar, el material se molturó hasta hacerlo pasar por una malla de 100 μm . A continuación, con él se conformó por prensado un botón cilíndrico de 3 mm de diámetro y 3 mm de altura, el cual se colocó sobre un soporte que a su vez se alojó en el portamuestras del microscopio de calefacción.

El tratamiento térmico consistió en ensayos a velocidad constante a = 0,5, 5, 25 y 60°C/min.

Diversos autores han realizado estudios para determinar la viscosidad asignada a las distintas temperaturas características. Respecto a la temperatura de transformación, T_g , coinciden en asignar una viscosidad muy parecida, Kemethmüller et al⁽¹⁶⁵⁾ de 10^{12} Pa·s, $\eta_V(T_g) = 10^{12}$ Pa·s y Eberstein et al⁽¹⁶⁶⁾ $\eta_V(T_g) = 10^{12,3}$ Pa·s. Por el contrario, lo referente a las temperaturas de inicio de contracción, no sólo existen divergencias en las definiciones de estas temperaturas, T_{IC}^* y T_{IC} , sino también en los valores de la viscosidad que se les asigna. En efecto, Kim et al⁽¹⁶⁷⁾, considerando la temperatura de inicio de sinterización similar a la que hemos definido como T_{IC} (temperatura a la que $x=0,05$), comprobaron en vidrios de composición muy diferente, que a esta temperatura (T_{IC}) le correspondía una viscosidad de $\eta_V(T_{IC}) = 10^{10,7 \pm 0,8}$ Pa·s. En cambio, Pascual et al⁽¹⁶⁸⁾, considera una temperatura de inicio de sinterización T_{IC}^* (muy utilizada en equipos comerciales), comprobaron también, para algunos vidrios de composición diferente, que a esta temperatura, les corresponde una viscosidad $\eta_V(T_{IC}^*) = 10^{8 \pm 0,3}$ Pa·s más baja que la que asigna Scholze^(169,170) $\eta_V(T_{IC}^*) = 10^{9 \pm 0,3}$ o Eberstein et al⁽¹⁶⁶⁾ $\eta_V(T_{IC}^*) = 10^{8,6 \pm 0,3}$. En lo que respecta a la temperatura de final de contracción T_{FC} (temperatura a la que $X=0,95$), Pascual et al⁽¹⁶⁸⁾ y Eberstein et al⁽¹⁶⁶⁾, le corresponde una viscosidad de $\eta_V(T_{FC}) = 10^{6,9 \pm 0,2}$ Pa·s.

Tabla 4.68 Valores de viscosidad (Pa·s) asignadas a las temperaturas características, según distintos autores.

Temperatura característica	η [Pa·s] SCHOLZE	η [Pa·s] PASCUAL	η [Pa·s] EBERSTEIN	η [Pa·s] KIM
T_{IC}	-	-	-	$10^{10,7\pm 0,8}$
T_{IC}^*	$10^{9\pm 0,3}$	$10^{7,9\pm 0,3}$	$10^{8,6\pm 0,3}$	-
T_{FC}	$10^{7,2\pm 0,5}$	$10^{6,9\pm 0,2}$	$10^{6,9\pm 0,2}$	-
T_R	$10^{5,1\pm 0,2}$	$10^{5,6\pm 0,2}$	-	-
$T_{1/2}$	$10^{3,6\pm 0,1}$	$10^{3,5\pm 0,1}$	-	-
T_F	$10^{3,1\pm 0,1}$	$10^{2,1\pm 0,2}$	-	-

4.2.6.2. Determinación de la expansión térmica

El equipo utilizado fue un dilatómetro absoluto DIL 402-C de la marca Netzsch calibrado con un patrón de zafiro. La velocidad de calentamiento a la que se realizaron los ensayos fue de 5°C/min, la cual se mantuvo constante hasta la temperatura de reblandecimiento^(171,172,173).

Para preparar las muestras se procedió, en primer lugar, a molturarlas en un molino de bolas utilizando como fluido acetona. La suspensión obtenida fue secada en lámparas de infrarrojos, y el polvo resultante se humectó hasta una humedad de 0,06 Kg agua/Kg sólido. Con este polvo húmedo se conformó por prensado una probeta prismática de dimensiones aproximadas 30x5x5 mm³ que se secó en estufa de laboratorio a 110°C durante al menos dos horas.

Posteriormente, esta probeta se cuece en un horno eléctrico de laboratorio de ciclo rápido hasta que se alcance la sinterización (se considera que esto sucede cuando los bordes de la probeta han redondeado). Finalmente, se lijan y rectifican sus extremos hasta obtener caras planas y paralelas. La probeta se introduce entonces introducida en el dilatómetro.



Figura 4.9 Dilatómetro absoluto DIL 402-C de la marca Netzsch

4.2.6.3. Determinación de la temperatura de sellado

Se prepararon suspensiones que se aplicaron sobre soporte cerámico cocido sin engobe, empleando un aplicador con una apertura de 400 μ m. Las probetas así esmaltadas se cocieron en horno eléctrico de laboratorio con el ciclo térmico siguiente:

- i. Subida rápida hasta 500°C.
- ii. Calentamiento a 25°C/min desde 500°C hasta la temperatura máxima ($T_{m\acute{a}x}$).
- iii. Permanencia a la $T_{m\acute{a}x}$ durante seis minutos.
- iv. Enfriamiento rápido desde $T_{m\acute{a}x}$ hasta 590°C.
- v. Enfriamiento a 5°C/min desde 590°C hasta 540°C.
- vi. Enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente.

Se ensayaron diferentes temperaturas máximas, a intervalos de 10°C, con el objeto de determinar aquella a la que el esmalte se hacía impermeable, lo cual se comprobaba dejando caer una gota de agua sobre la pieza cocida y fría y observando si aquella era succionada.

4.2.7. Caracterización de las suspensiones de esmalte

4.2.7.1. Determinación de parámetros reológicos

Se empleó un reómetro BOHLIN CVO 120HR, variando controladamente la fuerza de cizalla aplicada y midiendo la deformación producida por aquella en cada instante. Los ensayos se realizaron manteniendo la muestra termostatada a 25°C.

Las medidas se efectuaron empleando un sistema de cilindros concéntricos, situando la muestra en el espacio anular entre ambos. El cilindro giratorio fue el interior, mientras que el exterior se mantuvo fijo (sistema de Searle).



Para obtener las curvas de flujo se utilizó la secuencia de etapas siguiente:

- i. Agitación intensa de la muestra a elevados gradientes de velocidad durante 30s
- ii. Periodo de reposo de 60s
- iii. Rampa logarítmica de fuerzas de cizalla crecientes
- iv. Rampa logarítmica de fuerzas de cizalla decrecientes

Figura 4.10 reómetro BOHLIN CVO 120HR (Micromeritics)

Derivando las curvas de flujo así obtenidas se obtuvieron las curvas de viscosidad.

4.2.7.2. *Determinación de la estabilidad de burbujas*

Para estudiar el periodo de permanencia de las burbujas en la superficie de una suspensión se utilizó un montaje experimental que consta de un recipiente de plástico que contiene la muestra, suspendido verticalmente, por cuya parte inferior se inyecta con una jeringuilla aire bombeado a través de un tubo.

La jeringuilla se presiona mediante un “perfusor” automático (bomba de jeringa) con diferentes velocidades de desplazamiento. Al aumentar la presión en el tubo comienza a crecer en su extremo una burbuja, que se mantiene unida a este gracias a las fuerzas de tensión superficial. En el momento en que las fuerzas de empuje y de presión superan a aquellas, la burbuja se desprende del tubo y comienza a ascender a través de la suspensión. En la figura 4.11 se muestra un esquema de este dispositivo.

Para conocer la estabilidad de las burbujas así generadas se cronometró su vida desde el momento en que alcanzaban la superficie de la suspensión hasta que se rompían. Para cada muestra se determinó la vida de veinte burbujas tomándose un valor medio y realizando el correspondiente tratamiento estadístico de los datos.

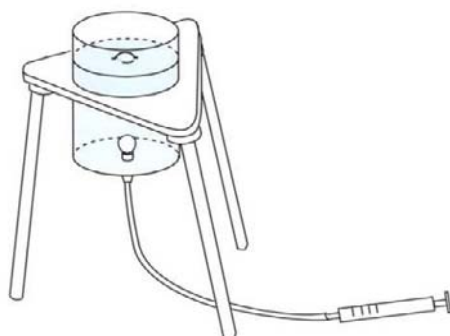


Figura 4.11 *Esquema del dispositivo utilizado para la determinación de la estabilidad de burbujas de una suspensión*

4.2.8. *Determinación de la solubilidad*

Los ensayos de solubilidad se llevaron a efecto siguiendo el procedimiento que se describe a continuación:

4.2.8.1. *Preparación de las suspensiones*

Se prepararon suspensiones molturando vía húmeda la mezcla de materias primas en un molino rápido de laboratorio con bolas de alúmina, a un contenido en sólidos del 60% en peso, empleando agua destilada como medio dispersante, carboximetilcelulosa sódica como ligante en una proporción del 0,3% en peso respecto al sólido y poliacrilato sódico como

desfloculante en una proporción del 0,5% en peso respecto al sólido. La molturación se llevó a cabo durante un tiempo de 33 minutos. Cada preparación se realizó por duplicado.

4.2.8.2. Separación de la fracción líquida

Se realizaron diferentes extracciones de las suspensiones preparadas como se ha indicado anteriormente. De cada una de ellas se separó la fracción líquida mediante centrifugación a 4500 rpm durante 35 minutos y posterior filtración a vacío, utilizando un filtro de nitrato de celulosa de 0,2 μm de tamaño de poro y una bomba de alta potencia.

4.2.8.3. Determinación de los elementos presentes en la fracción líquida^(174,175,176)

En la fracción líquida obtenida tras la filtración se determinaron los siguientes elementos: calcio, magnesio, potasio, silicio y boro. El equipo utilizado para ello fue un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) modelo DRE (Direct Reading Echelle) de la marca Leeman Labs, Inc.

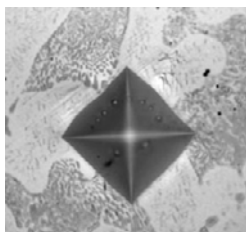
Las curvas de calibrado de cada uno de los elementos se prepararon utilizando los siguientes materiales de referencia: para el calcio, SRM 393 de BAS; para el magnesio, solución patrón de 1000 ppm de Mg de FLUKA; para el potasio, KCl de MERCK; para el silicio, solución patrón de 1000 ppm de Si de MERCK; y para el boro, solución patrón de 1000 ppm de B de FLUKA. Todas estas curvas de calibrado fueron validadas con soluciones patrón certificadas.

4.2.9. Caracterización de los vidriados

4.2.9.1. Determinación de las propiedades mecánicas

4.2.9.1.1. Microdureza

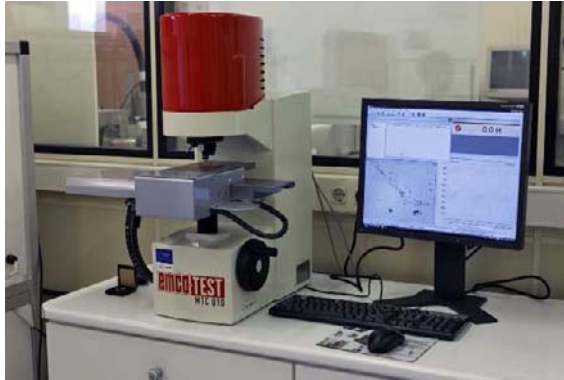
Se determinaron dos tipos de microdureza: Vickers y Berkovich.



El método de indentación Vickers es ampliamente utilizado para determinar la microdureza de metales y cerámicas denominadas técnicas. Consiste en apoyar una punta de diamante en forma de pirámide de base tetragonal (indentador), de dimensiones conocidas, sobre la superficie a ensayar, aplicando sobre ella una carga determinada, durante un tiempo establecido.

Figura 4.12 Huella al realizar el ensayo de Microdureza Vickers

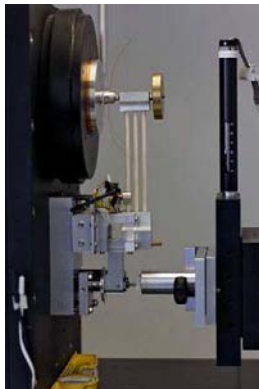
Después de retirado el indentador se miden las diagonales de la huella resultante mediante un microscopio óptico. Esta determinación se efectúa generalmente, sobre superficies lisas, previamente pulidas.



Para realizar este ensayo se empleó un microdurómetro LECO modelo M1C 010 (EMCOTEST), efectuando sobre cada muestra diez indentaciones y aplicando una carga de 200 g durante 15 s. A continuación se calculó la media aritmética y la desviación típica de los diez valores obtenidos.

Figura 4.13 Microdurómetro M1C 010 (EMCOTEST)

Por su parte, el método que conduce a la determinación de la microdureza Berkovich se basa en ensayos de indentación dinámica. Estos consisten en presionar con un indentador en forma de pirámide de base triangular con un ángulo de $65,3^\circ$ (indentador Berkovich) la superficie de la muestra a medir hasta alcanzar un valor determinado de fuerza normal aplicada y, a continuación, retirar progresivamente el indentador hasta que la fuerza aplicada sea nula.



Además, estos ensayos poseen la característica de que se registra en tiempo real la profundidad de penetración del indentador en la muestra y la fuerza normal o carga aplicada durante el ciclo entero de carga-descarga. Las curvas que representan la penetración del indentador en función de la carga aplicada son conocidas como curvas carga-descarga o curvas de indentación. A partir de ellas es posible determinar la microdureza (denominada en este caso Berkovich) y el módulo de elasticidad, pero, además, también es posible conocer otros parámetros que caracterizan mecánicamente el material y que no son evaluables con los métodos de indentación estáticos.

Figura 4.14 Detalle nanoindentador modelo Nanotest de la marca Micro Materials

Así, por ejemplo, permiten determinar la cantidad de deformación elástica y plástica que se crea en el material, la fluencia del mismo, los cambios de fase que eventualmente pudieran producirse como consecuencia de la acción mecánica, o detectar fallos de adherencia en el sistema recubrimiento-sustrato de las capas finas.

Para determinar la microdureza Berkovich se utilizó un nanoindentador modelo Nanotest de la marca Micro Materials. El valor de carga máximo aplicado fue de 1000 mN.

4.2.9.1.2. Elasticidad

Como se ha indicado en 4.2.8.1.1, el módulo de elasticidad se determinó a partir de los ensayos de indentación dinámica. Durante el inicio de la descarga, el área de contacto entre la muestra y el indentador se mantiene constante, de forma que, en ese tramo inicial de la curva de descarga, el comportamiento del material se adapta a la ecuación propuesta por Sneddon, es decir, el contacto es perfectamente elástico. Por tanto, la pendiente de la curva en dicho punto es proporcional al módulo de elasticidad del material.

$$E_r = \frac{S}{2} \sqrt{\frac{\pi}{24,5h_c^2}} \dots\dots\dots(\text{ec. 4.2})$$

donde

E_r es el módulo de elasticidad, S es la pendiente de la recta y H_c es el punto de corte de la recta con el eje de abscisas o profundidad plástica

4.2.9.1.3. Tenacidad

El método de determinación aplicado se basa en la medida de las grietas radiales que se generan a partir de los vértices de la huella romboidal que aparece sobre la superficie estudiada, como consecuencia de una indentación Vickers. A partir de los valores de la longitud de dichas grietas y de las diagonales de las huellas, los valores del módulo de elasticidad y los de la microdureza, se calcula la tenacidad, aplicando la ecuación siguiente:

$$K_{Ic} = 0,016 \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{0,5} \cdot P \cdot c^{-1,5} \dots\dots\dots(\text{ec. 4.3})$$

siendo K_{Ic} la tenacidad ($\text{MPa m}^{1/2}$), H la microdureza Berkovich (GPa), E el módulo de elasticidad (GPa), P la carga aplicada en el ensayo de indentación dinámica y c la distancia desde el centro de la huella hasta el extremo de la grieta (μm).

A fin de generar grietas en la superficie del material, se realizaron varias indentaciones Vickers utilizando un LECO modelo M1C 010 (EMCOTEST), aplicándose una carga máxima de 1kg durante 20 s, y haciendo uso de un equipo de análisis de imagen MICROIMAGE versión 4.0 de la marca Olympus, se midió las distancias entre el centro de las huellas y los extremos de las grietas (c).

4.2.9.1.4. Resistencia al desgaste por abrasión

El ensayo de abrasión se realizó siguiendo el método descrito en la norma

UNE EN ISO 10545-7: 1999 "Baldosas Cerámicas - Parte 7: Determinación de la resistencia a la abrasión superficial de baldosas esmaltadas", que consiste en someter la superficie vista de las probetas a la acción de una carga abrasiva, compuesta de bolas de acero, corindón y agua destilada, en un abrasímetro normalizado. El equipo utilizado fue un abrasímetro modelo PEI.



Figura 4.15 Abrasímetro

4.2.9.1.5. Resistencia al rayado

Para conocer el comportamiento de las muestras frente al rayado se utilizó un equipo de nanoindentación modelo Nanotest de la firma Micro Materials, provisto de un indentador de diamante de geometría cónica (Rockwell) con punta esférica de 25 μm de radio.

El ensayo se efectuó por triplicado sobre cada muestra. La longitud de las rayas obtenidas fue de 1 mm, aumentándose progresivamente la carga aplicada a lo largo de las mismas, de 0 a 2000 mN. Antes y después de rayar la superficie, el indentador recorre la zona a ensayar aplicando una carga mínima, registrando así el perfil de la superficie. De esta forma, se pueden detectar los cambios de profundidad experimentados por la zona rayada.

4.2.9.2. Determinación de las propiedades superficiales

4.2.9.2.1. Color

La determinación de las coordenadas cromáticas L^* , a^* y b^* se realizó con un espectrofotómetro de reflectancia difusa MACBETH modelo Color-Eye 7000a.

Las condiciones de medida fueron:

- Iluminante estándar CIE C
- Observador estándar CIE 2°
- Componente ultravioleta incluida

A continuación se indica el significado de las tres coordenadas cromáticas L^* , a^* , b^* del sistema CIELab:



- L^* : Eje de luminosidad ($L^* = 100$ blanco, $L^* = 0$ negro).
- a^* : Eje rojo – verde ($a^* > 0$ rojo, $a^* < 0$ verde).
- b^* : Eje amarillo – azul ($b^* > 0$ amarillo, $b^* < 0$ azul).

Figura 4.16 espectrofotómetro de reflectancia difusa MACBETH modelo Color-Eye 7000a

Sobre cada muestra se realizaron varias medidas en diferentes puntos de su superficie. A partir de dichas medidas se determinó el valor medio de cada coordenada y la desviación estándar de cada parámetro como indicador de la variabilidad de la medida.

4.2.9.2.2. Blancura

Se utilizó el mismo equipo y condiciones de medida que en la medida del color (4.2.8.2.1), y se determinaron los parámetros siguientes:

- Índice de blancura Hunter 60.
- Índice de amarillez ASTM D1925.

Sobre cada muestra se realizaron varias medidas en diferentes puntos de su superficie, a partir de las que se determinó su valor medio.

4.2.9.2.3. Brillo

Se utilizó un reflectómetro Novo gloss de la marca GardCo, que permite medir la cantidad de luz reflejada por una superficie a diferentes ángulos de incidencia de aquella.

La escala de medición, unidades de brillo (UB), de un medidor de brillo es una escala basada en un estándar de referencia de cristal negro altamente pulido, con un índice de refracción se define con una reflectancia especular de 100UB en el ángulo especificado. Este estándar se utiliza para establecer una calibración de un punto superior de 100 con el punto extremo inferior establecido en 0 en una superficie perfectamente mate. Este escalado es adecuado para la mayoría de los recubrimientos y materiales (pinturas y plásticos) no metálicos, ya que generalmente caen dentro de este intervalo. Para otros materiales, altamente reflectante en la apariencia (espejos, componentes metálicos plateados / crudo), los valores más altos se pueden lograr alcanzar hasta 2.000 unidades de brillo. Junto con el brillo, se ha de indicar el ángulo de incidencia que puede variar entre 20° , 60° ó 85° en

función del brillo de la muestra, como se indica en la figura 4.4. El ángulo más utilizado el de 60°, reservándose el de 20° para metales y espejos.

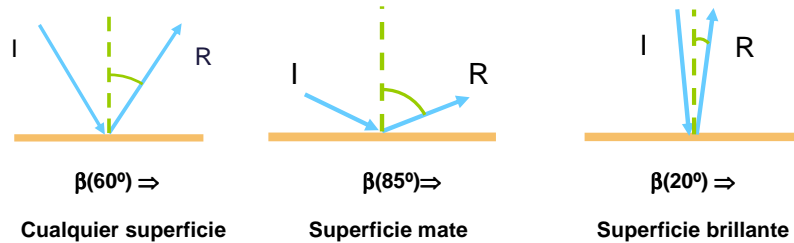


Figura 4.4 Ángulos de incidencia utilizados por el reflectómetro en función del tipo de superficie.

En este trabajo, todas las medidas se efectuaron con un ángulo de incidencia de 60° sobre la superficie de ensayo.

4.2.9.2.4. Ondulaciones superficiales en superficies de vidriados



Para cuantificar las ondulaciones superficiales de los vidriados brillantes, responsables del defecto conocido como “piel de naranja” y de la pérdida de nitidez en las imágenes reflejadas, se determinó el parámetro DOI, o nitidez de imagen, con un equipo Micro Wave-Scan de la firma Gardner Co, que simula la observación visual. Este equipo dispone de una cámara CCD que evalúa la reflexión difusa originada por estructuras finas, al hacer incidir una longitud de onda menor que 0,1 mm. Este parámetro no se puede determinar para muestras con valores de brillo inferiores a valores de 50.

Figura 4.17 Orange Peel Micro Wave-Scan de la firma Gardner Co

4.2.9.3. Resistencia al ataque químico

El ensayo de resistencia al ataque químico de ácidos y álcalis en baja y alta concentración se realizó de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 10545-13:1998 “Baldosas cerámicas - Parte 13: Determinación de la resistencia química”, que consiste, en líneas generales, en aplicar, sobre la superficie de la baldosa, una serie de reactivos durante un cierto tiempo, y medir posteriormente los efectos producidos.

La concentración de las soluciones utilizadas y sus tiempos de permanencia sobre las probetas a ensayar se detallan en la tabla 4.87.

Tabla 4.87 Condiciones experimentales del ensayo de resistencia al ataque químico

Solución empleada	Tiempo de ensayo
Ácidos y bases en alta concentración	
Ácido clorhídrico ($d \cong 1,19$) 18 % (v/v)	4 días
Ácido láctico 5 % (v/v)	4 días
Hidróxido potásico 100 g/l	4 días

Después de lavar y secar las probetas, se procede a su clasificación según el método descrito en la norma mencionada.

Este incluye tres tipos de ensayo: raya de lápiz, reflexión o estimación visual, en cuyo caso debe indicarse el código (V). De esta forma, las muestras pueden clasificarse como:

- A Sin efectos visibles
- B Cambio de aspecto bien definido
- C Pérdida parcial o completa de la superficie original.

Así, para las muestras ensayadas en este trabajo, la clasificación definitiva incluirá los siguientes códigos:

- G por ser productos vidriados
- H por utilizar reactivos en alta concentración
- A, B o C, y en su caso (V), dependiendo del efecto producido.

Con ello, la clasificación definitiva podrá ser GHA(V), GHB(V) o GHC(V).

5. Resultados y Discusión

5.1. Caracterización de la nueva materia prima de boro (borato calcinado CBCa)

Tal y como se indicó en 4.1.1.1, en este capítulo se va a describir y discutir los resultados obtenidos de la caracterización del borato calcinado CBCa, a fin de estimar su idoneidad para formar parte de la composición de esmaltes borácicos no fritados. Por su relevancia y por la complejidad de la metodología utilizada, se tratan por separado los resultados correspondientes al estudio de la solubilidad de esta materia prima.

5.1.1. Caracterización físico-química y microestructural

5.1.1.1. Caracterización química

En la Tabla 5.1 se muestra la composición química del borato calcinado CBCa. Los resultados corresponden a valores medios de los obtenidos para muestras provenientes de diferentes lotes de fabricación.

Tabla 5.1 Composición química del borato calcinado CBCa

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
% en peso	59,3±0,5 ¹	18,8±0,2	10,5±0,3	0,30±0,06	5,0±0,1	0,11±0,04

Óxido	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	BaO	ZnO
% en peso	4,9±0,2	0,41±0,04	0,14±0,08	<0,01	<0,01	0,02±0,01	<0,01

Óxido	PbO	P ₂ O ₅	SrO
% en peso	<0,01	0,04±0,02	0,010±0,005

Ppc (900°C)	0,4±0,1
-------------	---------

La variación en la composición de las muestras correspondientes a diferentes lotes de fabricación se encuentra dentro de los intervalos de variabilidad comunes en las materias primas de uso industrial en el sector de fritas y esmaltes.

5.1.1.2. Caracterización mineralógica y estructural.

Las fases cristalinas identificadas en el borato calcinado CBCa han sido cuatro: cuarzo, anortita, wollastonita y mullita. En la Tabla 5.2 se muestra la

¹ Intervalo de variación de los distintos lotes de borato.

proporción en que se encuentran y el porcentaje de fase amorfa presente en la muestra, determinados por el método de Rietveld.

Tabla 5.2 Fases presentes en el borato calcinado CBCa

Estructura cristalina	Fórmula	Porcentaje en peso
Cuarzo	(SiO ₂)	16 ±2%
Anortita	(CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	9 ±1%
Wollastonita	(CaSiO ₃)	2 ±1%
Mullita	(Si ₃ Al ₆ O ₁₅)	4 ±1%
Fase amorfa		69±2%

A partir de la composición química de la muestra (Tabla 5.1) y la composición de fases cristalinas presentes (Tabla 5.2) es posible estimar la composición química de la fase amorfa del borato calcinado (Tabla 5.3).

Se comprueba que esta fase amorfa, de aspecto vitrificado (Figura 5.1), es más rica en sodio y boro que la composición global, siendo asimismo más pobre en calcio y sílice.

Tabla 5.3 Composición química estimada (% peso) de la fase amorfa del borato calcinado CBCa

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
% en peso	54,8	18,8	15,4	3,3	0,2	7,2	0,6

La muestra original sin molturar es bastante heterogénea, pudiendo distinguirse claramente las siguientes zonas diferenciadas:

- i. Zonas muy vitrificadas, antes señaladas como (V), cuyo análisis por EDX (Figura 5.2) muestra un elevado contenido en oxígeno y sodio, de acuerdo con su composición estimada (Tabla 5.3) (por EDX no se detecta el boro)
- ii. Grandes cristales blancos irregulares (W en Figura 5.1) o en forma de aguja de Wollastonita, integrante como materia prima, cuyo EDX se presenta en la Figura 5.4
- iii. Grandes partículas de cuarzo residual (Q en Figura 5.1), como lo demuestra el espectro EDX correspondiente (Figura 5.5).
- iv. Zonas con pequeños cristales (An en la Figura 5.1), de mayor contenido en aluminio y calcio que la fase vítrea (V) (análisis en Figura 5.3). Estos cristales deben formarse por cristalización superficial de las zonas vítreas durante la calcinación del material.

- v. Cristales referenciados como M en la Figura 5.1, se corresponden con mullita. Esta mullita se forma en la calcinación del caolín. El aspecto de estas zonas a mayor aumento (Figura 5.7), así como su análisis (Figura 5.6) confirman el origen arcilloso de estas zonas. Este resultado confirma que durante el tratamiento térmico al que se ha sometido la mezcla de materias primas del borato, sólo se ha alcanzado un grado de transformación muy alejado del equilibrio. La reacción entre los componentes es parcial.

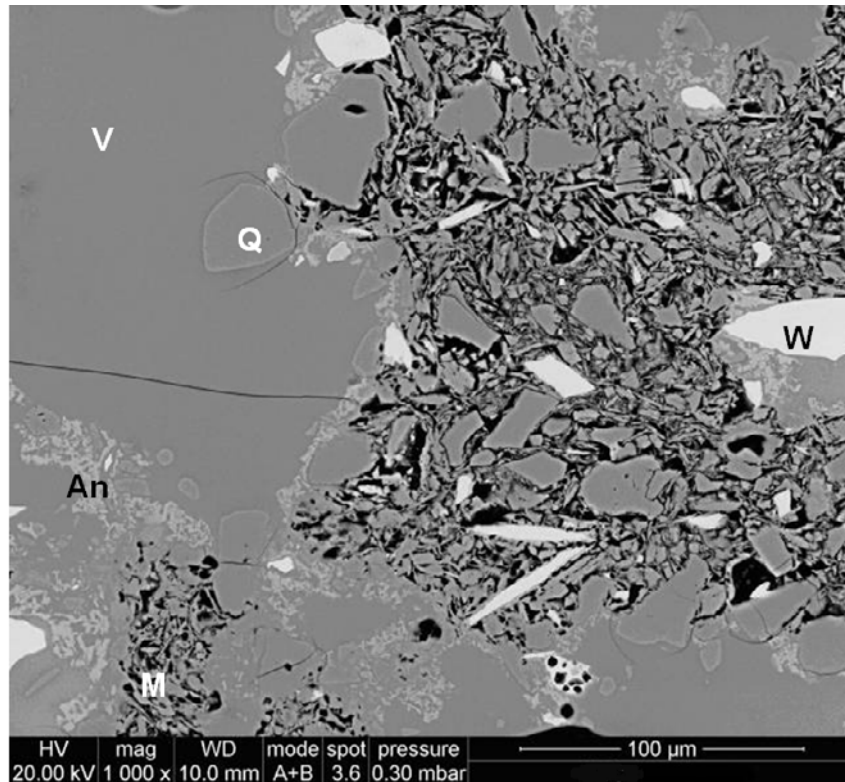


Figura 5.1. Observación del borato cálcico calcinado CBCa al MEB (1000X) 20KV

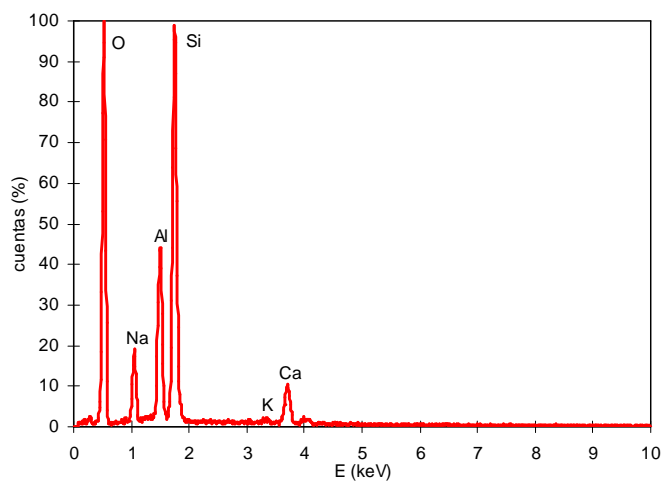


Figura 5.2. Análisis EDX global de las zonas vítreas, señaladas como V en la Figura 5.1

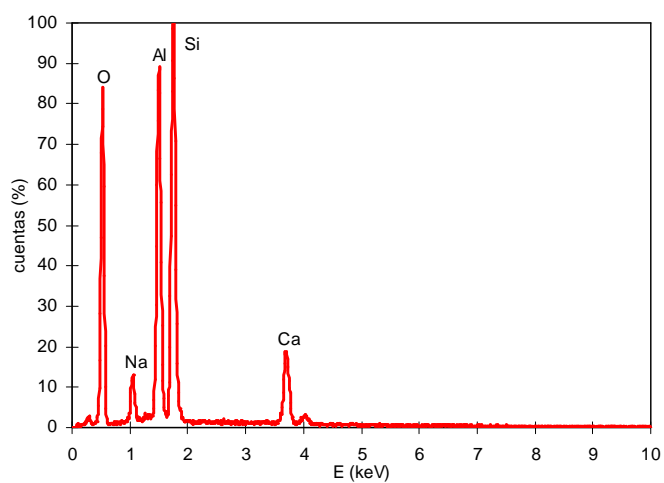


Figura 5.3. Análisis EDX global de los cristales que rodean las zonas vítreas (anortita), señaladas como An en la Figura 5.1.

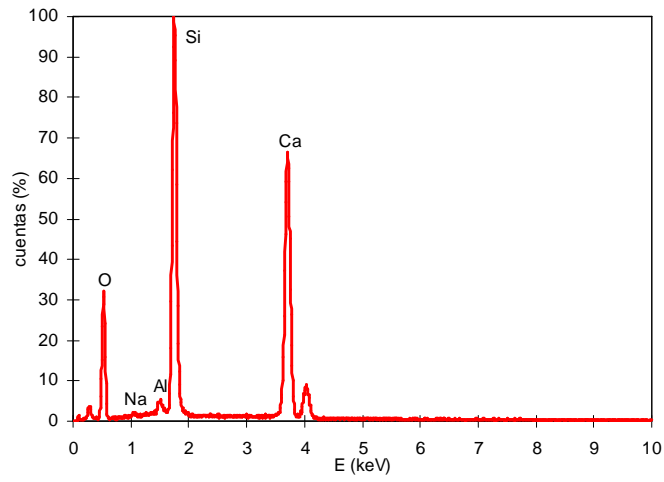


Figura 5.4. Análisis EDX global de los cristales de tonalidad blanca (wollastonita), señaladas como W en la Figura 5.1.

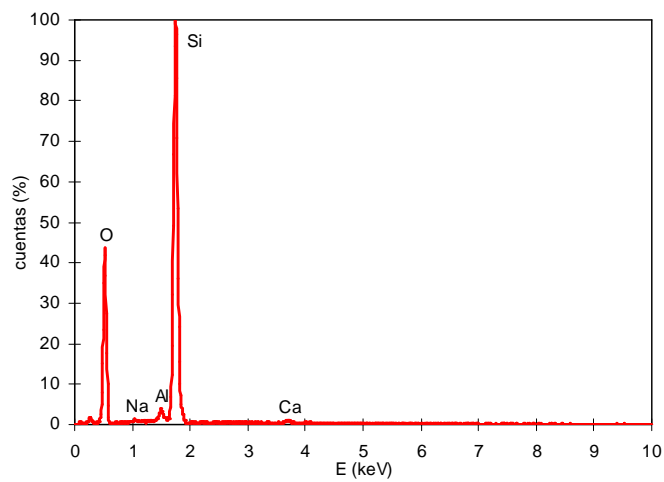


Figura 5.5. Análisis EDX de las partículas de tonalidad oscura (cuarzo), señaladas como Q en la Figura 5.1

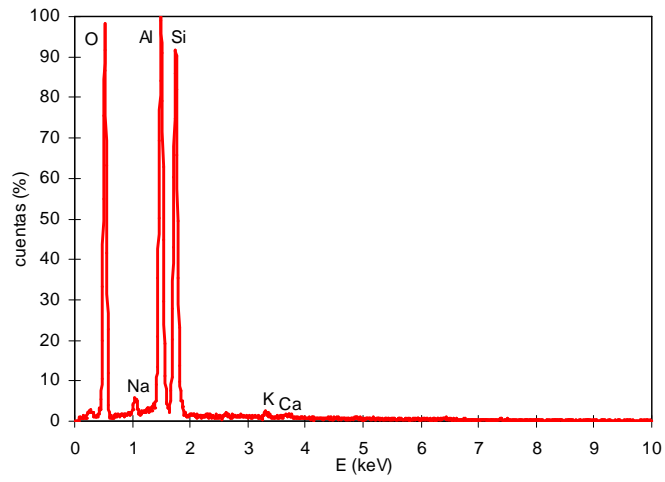


Figura 5.6. Análisis EDX de de zonas con alto contenido en caolín calcinado (mullita), señaladas como M en la Figura 5.1.

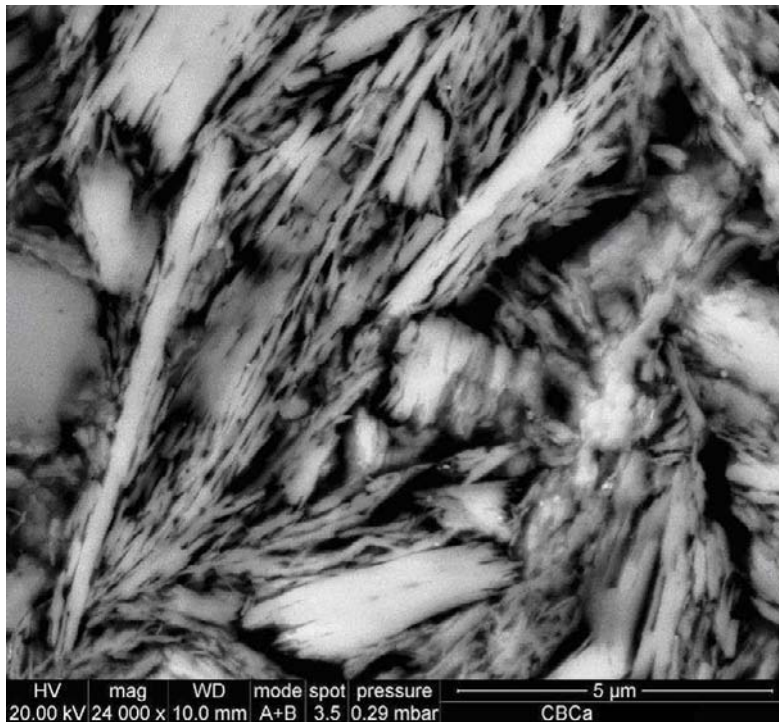


Figura 5.7 Zona de caolín calcinado referenciada como M en la Figura 5.1 (24000 X) 20 kV.

5.1.2. Caracterización térmica

En la Figura 5.8 se muestra una selección de imágenes correspondientes a la silueta de la muestra durante la realización del ensayo de fusión con el microscopio de calefacción. En la Tabla 5.4 se muestran sus temperaturas características y su temperatura de sellado.

Tabla 5.4 Temperaturas características del borato calcinado CBCa.

Temperatura Característica	(°C)
Inicio de contracción (T_{IC})	665 ± 10
Final de contracción (T_{FC})	955 ± 5
Reblandecimiento (T_R)	1060 ± 10
Esfera (T_E)	1220 ± 10
Semiesfera ($T_{1/2}$)	1340 ± 10
Fusión (T_F)	1420 ± 10
Temperatura de sellado	$885-890$ °C

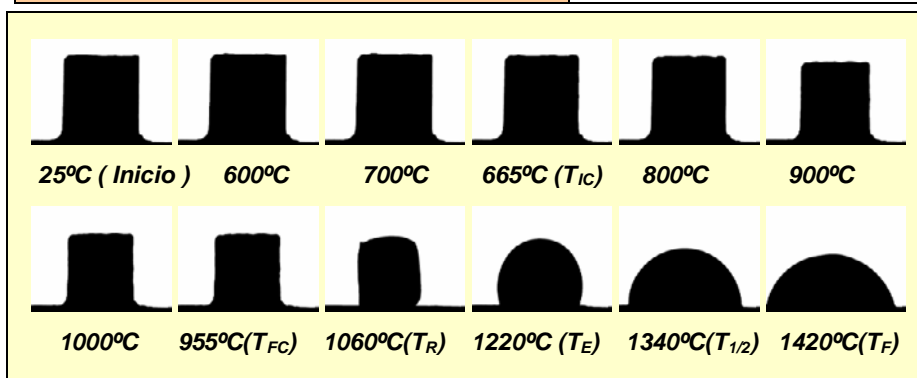


Figura 5.8 Imágenes de la silueta de la muestra a diferentes temperaturas

Se comprueba que el intervalo de sinterización ($T_{FC} - T_{IC}$) es relativamente largo, del orden de unos 150°C , algo más amplio que los habituales en materiales de naturaleza totalmente vítrea de composición similar. Dicho comportamiento puede deberse a la presencia de fases cristalinas residuales en el borato calcinado.

En lo referente al comportamiento dilatométrico se comprueba que tanto la curva de expansión térmica (Figura 5.9), como los coeficientes de dilatación del mismo (Tabla 5.5) son similares a los de las fritas de alto contenido en boro habitualmente utilizadas en la formulación de esmaltes.

Tabla 5.5. Coeficientes de dilatación del borato calcinado CBCa

α_{50-300} ($10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	63
γ_{50-300} ($10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	189
$\alpha_{300-500}$ ($10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	67
$\gamma_{300-500}$ ($10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	201
T^a reblandecimiento ($^\circ\text{C}$)	731

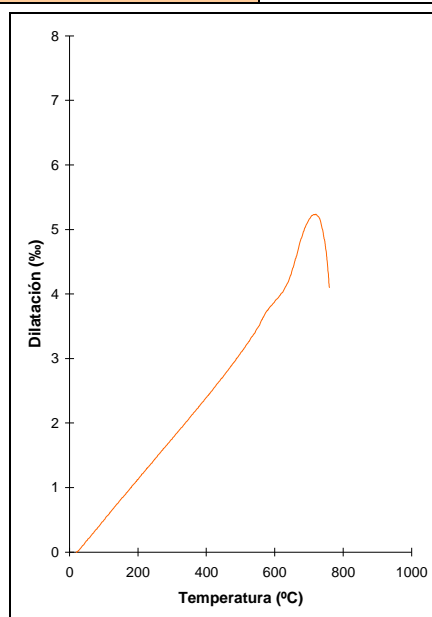


Figura 5.9 Curva de expansión térmica del borato calcinado CBCa

5.1.3. Ensayos de solubilidad

Las propiedades reológicas de las suspensiones de esmalte, una vez fijadas, deben mantenerse constantes con el tiempo a fin de evitar problemas en la aplicación sobre el soporte cerámico. La excesiva solubilidad en agua de los iones procedentes de las materias primas del esmalte, provoca a menudo la pérdida de estabilidad coloidal de la suspensión y de sus propiedades reológicas, debido a un incremento desmedido de la fuerza iónica del medio acuoso. Por ello, es requisito imprescindible que las materias primas integrantes del esmalte sean insolubles o muy poco solubles en agua.

Por este motivo, se planificó una serie de ensayos que permitieran determinar en términos comparativos el grado de solubilidad del borato calcinado CBCa en diferentes condiciones de uso.

5.1.3.1. Solubilidad del borato calcinado CBCa

Se prepararon dos tipos de suspensiones en condiciones industriales; una utilizando Tripolifosfato sódico (TPF) como desfloculante y la otra utilizando un poliacrilato sódico (NaPAA).

Se seleccionaron estos dos desfloculantes para tratar de averiguar si sus respectivos mecanismos de actuación^(177,178), afectaban a la solubilidad de las distintas materias primas ensayadas. En la preparación de las distintas suspensiones el TPF se adicionó en un 0,3% en peso respecto al sólido y el poliacrilato sódico en un 0,5%.

Con cada desfloculante, se prepararon a su vez cuatro suspensiones, de composición química similar, que sólo diferían en la forma en la que se incorporaba el boro (Tabla 5.6). En la Tabla 5.7 se muestra el análisis químico(% en peso) de las composiciones mostradas en la Tabla 5.6.

Las dos primeras suspensiones fueron formuladas con el borato CBCa, la primera, en la forma en la que lo suministra la empresa proveedora (composición S1) y en la segunda tratado térmicamente a 1500°C hasta que su naturaleza fuese totalmente vítrea (4.1.2.1), tal como sucede en las fritas (composición S2). Las otras dos composiciones (S3 y S4) incluyen otras materias primas borácicas utilizadas en la fabricación industrial de fritas, combinadas con otros materiales, también de uso habitual como componentes de los esmaltes, para alcanzar composiciones químicas globales equivalentes. Para lograrlo fue necesario mezclar la colemanita y el Vitribor® con otros materiales insolubles utilizados habitualmente en la preparación de esmaltes.

Cabe destacar que la concentración de boro en estas composiciones es elevada, muy superior a la concentración de este elemento en las composiciones habituales de esmalte. De esta manera, se pretendía favorecer la posible solubilización de boro, en las condiciones más desfavorables que se pueden presentar en el uso de esmaltes.

La preparación de las suspensiones y la determinación de la solubilidad se realizaron siguiendo el procedimiento experimental descrito en 4.2.6. Cabe señalar la extremada dificultad que entrañó la extracción de la fracción líquida de las composiciones S3 y S4, ya que se obtuvieron suspensiones muy viscosas y parcialmente floculadas.

En la Tabla 5.8 y en Tabla 5.9 se muestran los resultados obtenidos de solubilidad de iones para cada composición y tipología de desfloculante. El pH de todas las suspensiones preparadas se mantuvo prácticamente constante, entre 9,4 y 9,8.

Tabla 5.6 Composiciones utilizadas para determinar la solubilidad intrínseca del borato calcinado CBCa en condiciones de preparación industriales (porcentajes en peso)

Materia prima	Composición S1	Composición S2	Composición S3	Composición S4
F-CBCa	96	--	--	--
CBCa	--	96	--	--
Colemanita	--	--	23	--
Vitribor®	--	--	--	15,6
Cuarzo	--	--	55,7	55,4
Corindón	--	--	17,3	18,7
Talco	--	--	--	0,3
Wollastonita	--	--	--	5,3
Feldespató K	--	--	--	2,8
Caolín	4	4	4	4

Tabla 5.7 Análisis químico (porcentaje en peso) de las composiciones mostradas en la Tabla 5.6

Óxido	S1	S2	S3	S4
SiO ₂	59,4	59,3	59,3	60,4
Al ₂ O ₃	19,3	18,8	18,2	20,1
B ₂ O ₃	10,1	10,5	10,6	10,0
CaO	5,3	5,0	5,6	5,2
MgO	0,1	0,1	0,6	0,1
K ₂ O	0,4	0,4	0,1	0,3

Tabla 5.8 Concentración de los distintos cationes solubilizados por las suspensiones preparadas con las composiciones mostradas en la Tabla 5.6 utilizando NaPAA como defloculante

Composición	B (mg. L ⁻¹)	Ca (mg. L ⁻¹)	Mg (mg. L ⁻¹)	K (mg. L ⁻¹)	Si (mg. L ⁻¹)
S1 (NaPAA)	259 ± 33 ²	173 ± 18	3 ± 2	13 ± 3	214 ± 58
S2 (NaPAA)	596 ± 21	285 ± 23	9 ± 2	23 ± 6	300 ± 45
S3 (NaPAA)	1605 ± 63	233 ± 18	78 ± 2	31 ± 9	87 ± 18
S4 (NaPAA)	2901 ± 55	285 ± 23	9 ± 2	23 ± 6	50 ± 15

² Desviación estándar de tres preparaciones de muestra.

Tabla 5.9 Concentración de los distintos cationes solubilizados por las suspensiones preparadas con las composiciones mostradas en la Tabla 5.6 utilizando TPF como defloculante.

Composición	B (mg. L ⁻¹)	Ca (mg. L ⁻¹)	Mg (mg. L ⁻¹)	K (mg. L ⁻¹)	Si (mg. L ⁻¹)
S1 (TPF)	370 ± 26	200 ± 21	16 ± 6	17 ± 4	326 ± 50
S2 (TPF)	606 ± 21	275 ± 33	19 ± 2	21 ± 6	305 ± 45
S3 (TPF)	2590 ± 69	272 ± 37	152 ± 20	34 ± 9	166 ± 18
S4 (TPF)	5352 ± 61	227 ± 53	14 ± 3	39 ± 12	73 ± 45

De los resultados mostrados en la Tabla 5.8 y en la Tabla 5.9 se desprende lo siguiente:

- i. El boro es el elemento que más se solubiliza en los casos estudiados, si bien, tan sólo en las suspensiones preparadas con Colemanita (S3) y Vitribor® (S4) se supera, con creces, la concentración de 1100mg B⁺³L⁻¹, a partir de la cual se alteran significativamente las propiedades reológicas de las suspensiones⁽¹⁷⁹⁾ La concentración de boro solubilizado con la composición S2 es mucho menor que en las dos anteriores, tal y como se pretendía, pero ligeramente superior al valor solubilizado por una frita (S1).
- ii. La concentración de calcio en el medio acuoso, de gran importancia en la estabilidad reológica de la suspensiones⁽¹⁸⁰⁾, es, asimismo, inferior al valor que se considera crítico para la estabilidad de la suspensión (400 mg Ca⁺² L⁻¹). No obstante, los menores valores se obtienen con la composición S1, formada por frita.
- iii. La concentración de magnesio en solución, es siempre muy inferior a la crítica (250 mg Mg⁺² L⁻¹) en todos los casos. Su valor es más alto para la suspensión preparada con colemanita (S3), debido a que presenta una mayor proporción de este elemento (Tabla 5.7).
- iv. La cantidad de potasio solubilizado, en cualquiera de las suspensiones ensayadas, es muy pequeña, inferior a la que se considera crítica a efectos estabilizadores de la suspensión (3900 K^{+L}-1)⁽¹⁷⁹⁾
- v. La concentración de silicio en el medio acuoso, como cabría esperar, tan sólo es significativa cuando parte del silicio no está formando una estructura cristalina (S1 y S2). No obstante, la presencia de este elemento en solución no supone problema alguno para la estabilidad de dicha suspensión.
- vi. De forma general, el empleo de tripolifosfato (TPF), como defloculante provoca un incremento en la concentración de los

iones solubilizados, a excepción del calcio, que se modifica muy poco. Esto último se debe probablemente a la formación de fosfatos insolubles de calcio y magnesio. En efecto, la concentración de estos iones puede superar la concentración crítica a partir de la cual que precipitan. Esto también puede explicar la mayor solubilidad de otros cationes, si se acepta que el TPF, al provocar una mayor extracción de cationes, debilita más la estructura del sólido de boro, así como la mayor solubilización de sílice. Este efecto es tanto mayor cuanto menos vítrea es la estructura por lo que su influencia sobre la nueva materia prima de boro y sobre la frita es menor

Tal y como se ha comentado anteriormente, la solubilidad de la nueva materia prima de boro CBCa es superior a la que presenta una frita, especialmente en lo referente al boro y al calcio. Dicho comportamiento, puesto que la distribución de tamaño de partícula obtenido tras la molturación (Figura 5.10) es similar a la de otras materias primas utilizadas en esmaltes y/o fritas (Figura 5.11), se puede deber, a los siguientes factores:

- i. La elevada superficie específica que presenta el borato calcinado CBCa ($2,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) superior al de una frita molturada que varía entre $0,8\text{-}1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
- ii. La fase amorfa del borato calcinado, debido a su concentración y menor contenido en sílice (Tabla 5.3) que la frita, lo hace más soluble. En efecto, la solubilidad en agua de los vidrios de silicio, aumenta con el contenido de iones alcalinos⁽¹⁸¹⁾, y reduce el contenido en sílice.

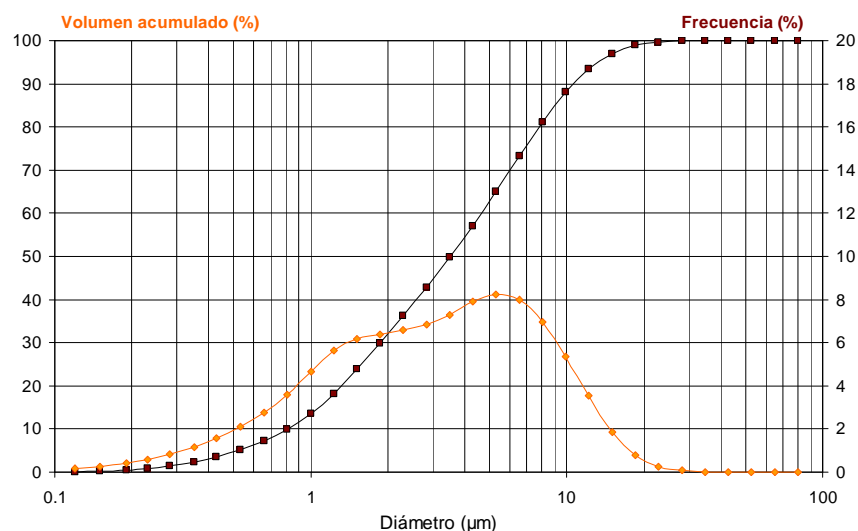


Figura 5.10 Distribución de tamaño de partícula del borato calcinado CBCa molturado.

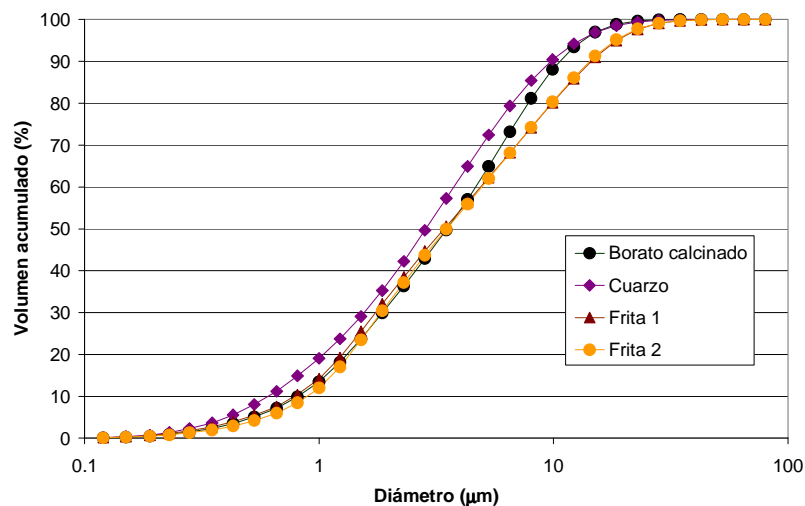


Figura 5.11 Comparación de la distribución de tamaño de partícula del borato calcinado CBCa molido con las de otros componentes de los esmaltes.

5.1.3.2. Solubilidad de esmaltes utilizando como componente la nueva materia prima de boro.

Existen esmaltes, como los esmaltes mates de calcio, que pueden presentar problemas reológicos, debido a que solubilizan cantidades de cationes, frecuentemente calcio, que por su naturaleza afectan en gran medida a la reología de las suspensiones. Puesto que la nueva materia prima de boro presenta una solubilidad algo superior, aunque similar, a la de un vidrio homogéneo (frita), se consideró necesario el determinar la solubilidad en este tipo de esmaltes cerámicos. Además, se pensó que sería conveniente conocer también la influencia del tipo de desfloculante sobre la solubilidad. En la Tabla 5.10 se indica las composiciones ensayadas y en la Tabla 5.11, su análisis químico. Los resultados obtenidos del ensayo de solubilidad se muestran en la Tabla 5.12 y en la Figura 5.12.

Tabla 5.10 Composiciones de esmaltes mate de calcio preparados con frita y con la nueva materia prima de boro CBCa (% en peso).

Materias primas	Composición S5-NaPAA	Composición S6-NaPAA	Composición S5-TPF	Composición S6-TPF
Frita CBCa	24,8	--	24,9	--
CBCa	--	29,8	--	29,8
Alúmina	12,9	10,9	12,9	10,9
Circón	6,9	6,9	6,9	6,9
Nefelina	26,8	22,8	26,8	22,9
Wollastonita	19,8	20,8	19,9	20,9
Caolín	8,0	8,0	8,0	8,0
CMC	0,3	0,3	0,3	0,3
NaPAA	0,5	0,5	--	--
TPF	--	--	0,3	0,3

Tabla 5.11 Composición (% óxidos en peso) de las composiciones S5 y S6 mostradas en la Tabla 5.10

Óxidos	Composición S5	Composición S6
SiO ₂	47,5	47,5
Al ₂ O ₃	24,1	24,7
B ₂ O ₃	3,1	3,1
CaO	12,4	11,0
MgO	0,3	0,03
K ₂ O	2,2	1,4
Na ₂ O	3,4	3,9
ZrO ₂	4,5	4,5

Tabla 5.12 Concentración (mg L⁻¹) de los distintos cationes solubilizados por las suspensiones preparadas con las composiciones de la tabla 5.10.

Composición	B (mg. L ⁻¹)	Ca (mg. L ⁻¹)	Mg (mg. L ⁻¹)	K (mg. L ⁻¹)	Si (mg. L ⁻¹)
S5-NaPAA	97 ± 9 ³	288 ± 26	9 ± 2	155 ± 10	480 ± 34
S6-NaPAA	232 ± 14	316 ± 21	11 ± 2	126 ± 9	539 ± 41
S5- TPF	138 ± 11	297 ± 38	11 ± 3	211 ± 11	447 ± 42
S5- TPF	251 ± 24	370 ± 41	15 ± 4	139 ± 8	513 ± 44

³ Desviación estándar de las medidas

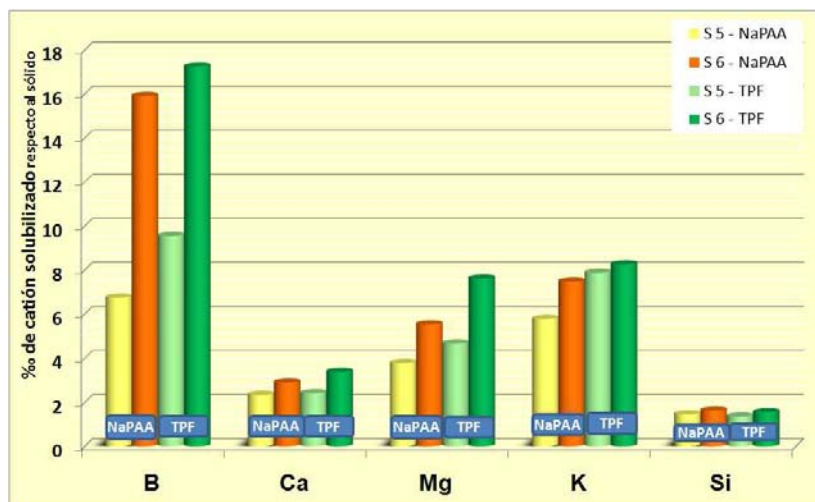


Figura 5.12 % de los distintos cationes solubilizados por las suspensiones preparadas con las composiciones mostradas en la Tabla 5.10

Se puede apreciar que la concentración de los cationes solubilizados es algo mayor (Tabla 5.12) si se emplea la nueva materia prima de boro que si se utiliza frita en la formulación del esmalte, especialmente en el caso del boro, por las razones que se indica en el apartado anterior. No obstante, en ningún caso se alcanza valores susceptibles de provocar problemas reológicos (1100 mg L^{-1}). También, y por las razones expuestas en el apartado anterior, la utilización de TPF como desfloculante, incrementa la solubilidad de boro.

Respecto al calcio en solución, cuando se utiliza la nueva materia prima de boro y TPF, su concentración se encuentra próxima al límite por encima del cuál podría empezar a modificarse sensiblemente el comportamiento reológico de las suspensiones de esmalte (400 mg L^{-1}). No obstante, debe señalarse que la composición ensayada es un caso especialmente desfavorable, ya que pocos esmaltes contienen más de un 14 % en peso de CaO .

Otro resultado significativo es la solubilización de sílice, que en este caso es mayor en las composiciones estudiadas en el apartado anterior, indicativo de una menor estabilidad de los componentes frente al ataque químico de los grupos oxidrilo de la suspensión acuosa.

Se confirma que la utilización de tripolifosfato sódico como desfloculante incrementa la solubilidad de todos los elementos.

5.1.3.3. Variación de la solubilidad del esmalte con el tiempo de almacenamiento

En muchas ocasiones las suspensiones de esmalte permanecen almacenadas durante días antes de ser utilizadas. Por ello, se consideró

oportuno determinar la posible variación de la solubilidad de los esmaltes S5 y S6 con el tiempo.

Para ello, las suspensiones se mantuvieron en agitación continua durante cinco días, extrayendo alícuotas para determinar la concentración de iones solubilizados a las 6, 12, 24 y 168h desde su preparación. En la Tabla 5.13 y en las figuras 5.12 a 5.16 se muestran los resultados obtenidos. El pH de las disoluciones se mantuvo constante a lo largo de todo el experimento, alrededor de 9.5.

Se observa una disminución de la cantidad disuelta de Ca y Mg, debida probablemente a la precipitación continuada de fosfatos alcalinotérreos, lo que reduce la concentración de estos elementos en la disolución. Esto es debido al bajo producto de solubilidad de los fosfatos de calcio y de magnesio. Lo contrario sucede con el Si y el B, dado que estos dos elementos no forman precipitados con el anión fosfato. En ambos casos se aprecia que la velocidad de solubilización va disminuyendo asintóticamente conforme avanza el proceso, tendiendo hacia valores constantes. No obstante, las variaciones de solubilidad medidas son pequeñas, alcanzándose la máxima solubilidad a tiempos cortos. El mecanismo de disolución no parece modificarse en ambas composiciones, si se utiliza frita o el borato CBCa.

En ningún caso las concentraciones de los iones que se alcanzan en disolución pueden provocar problemas reológicos en las suspensiones de esmaltes estudiadas.

Tabla 5.13 Concentración (mg. L⁻¹) a diferentes tiempos de ensayo de los cationes solubilizados por las composiciones C5 y C6 utilizando TPF como desfloculante.

Cación	Composición	Tiempo (horas)				
		0	6	24	48	120
B	S5 TPF	138±9 ⁽¹⁾	147 ± 12	167 ± 22	186 ± 26	205 ± 29
	S6 TPF	251± 16	265 ± 20	294 ± 21	323 ± 9	352 ± 18
Ca	S5 TPF	297±30	290 ± 29	281 ± 27	272 ± 23	257 ± 20
	S6 TPF	370 ± 25	351 ± 25	333 ± 20	319 ± 23	317 ± 26
Mg	S5 TPF	11 ± 2	10 ± 2	9 ± 3	8 ± 4	8 ± 4
	S6 TPF	15 ± 2	14 ± 2	13 ± 3	12 ± 2	11 ± 3
K	S5 TPF	211 ± 15	218± 18	226 ± 15	233 ± 20	236± 16
	S6 TPF	221 ± 16	227±20	231 ± 19	237±22	243±25
Si	S5 TPF	447 ± 28	461 ± 29	483 ± 34	500 ± 43	570 ± 36
	S6 TPF	513 ± 26	520 ± 33	544 ± 29	561 ± 40	615 ± 53

(1) Desviación estándar de los valores de las medidas

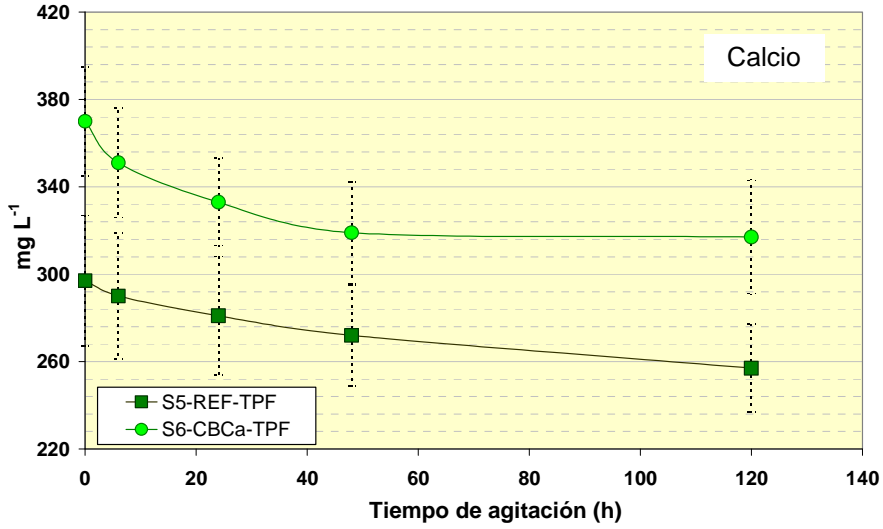


Figura 5.13 Variación con el tiempo de la concentración de Ca (mg. L⁻¹) solubilizado por las suspensiones preparadas con las composiciones S5-TPF y S6-TPF (Tabla 5.10)

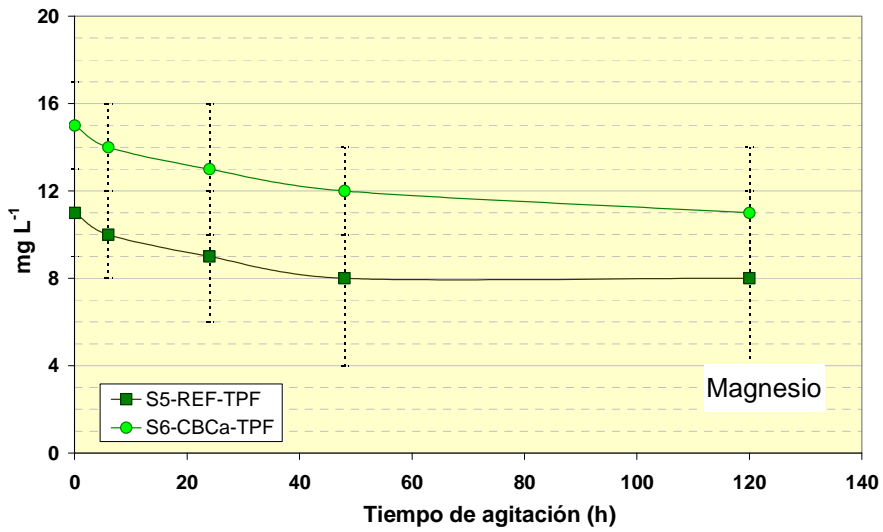


Figura 5.14 Variación con el tiempo de la concentración de Mg (mg. L⁻¹) solubilizado por las suspensiones preparadas con las composiciones C5-TPF y C6-TPF (Tabla 5.10)

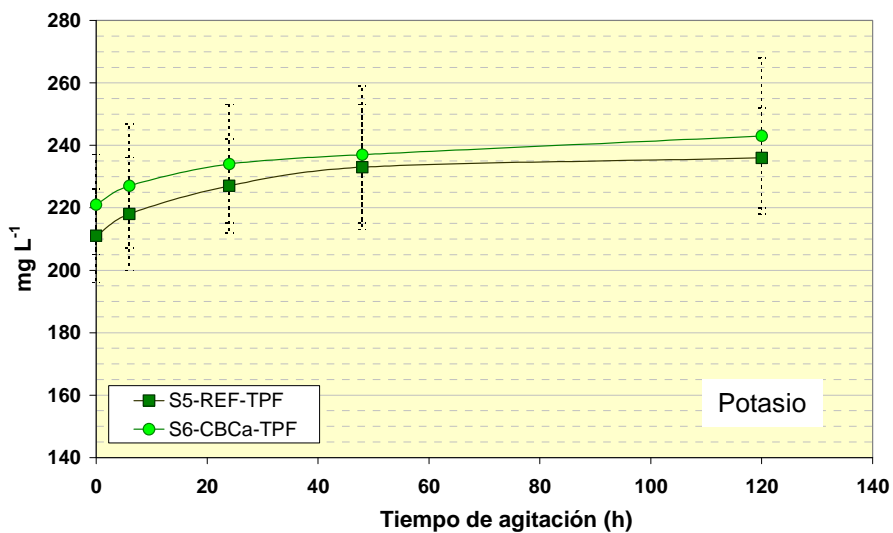


Figura 5.15 Variación con el tiempo de la concentración de K (mg L^{-1}) solubilizado por las suspensiones preparadas con las composiciones C5-TPF y C6-TPF (Tabla 5.10)

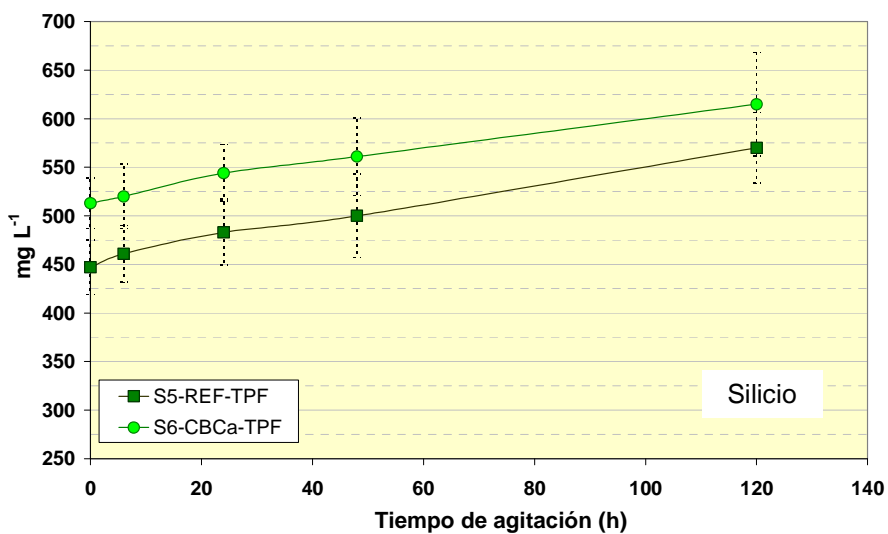


Figura 5.16 Variación con el tiempo de la concentración de Si (mg L^{-1}) solubilizado por las suspensiones preparadas con las composiciones C5-TPF y C6-TPF (Tabla 5.10)

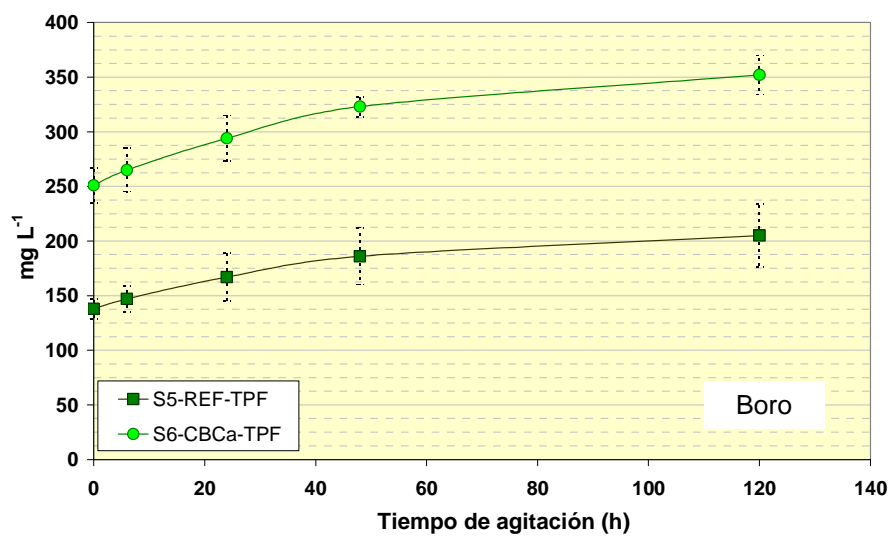


Figura 5.17 Variación con el tiempo de la concentración de B (mg L^{-1}) solubilizado por las suspensiones preparadas con las composiciones C5-TPF y C6-TPF (Tabla 5.10)

5.2. Formulación de esmaltes sin frita (crudos) para monococción

En este capítulo se muestran los resultados de la parte del estudio dedicada a determinar la viabilidad de uso del borato calcinado CBCa como materia prima de composiciones de esmaltes crudos (sin frita) que conduzcan a diferentes tipos de vidriados.

5.2.1. Vidriados brillantes y opacos para Azulejos

5.2.1.1. Preparación de esmaltes crudos. Selección del más idóneo.

Se utilizó como referencia el esmalte comercial EOB preparado a partir de la frita OB (4.1.2.4) y caolín. Todas las fritas de este tipo contienen circonio que desvitrifica como circón durante la cocción del esmalte. Esta fase cristalina, fina y homogéneamente dispersa en la fase vítrea del vidriado resultante, es la causa directa de su opacidad^(182,183,184,185).

Por tanto, a la hora de formular nuevas composiciones empleando el borato CBCa y exentas de frita, se ha considerado imprescindible el empleo de este elemento. También se han ensayado otras posibilidades basadas en la desvitrificación de dióxido de silicio, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, fósforo, aluminio o cinc^(186,187,188,189,190,191,192). Para ello ha sido imprescindible la introducción en proporciones notables en la composición de los esmaltes, de materias primas que contienen óxidos alcalinotérreos, óxido de aluminio y óxido de fósforo. El detalle de la experimentación se muestra en el Anexo 1 (pg 373). Los resultados más relevantes que pueden extraerse de esta parte del trabajo son:

- i. Los esmaltes preparados añadiendo circón como materia prima no dan lugar a vidriados tan opacos como el de referencia. Esto se debe, probablemente, a que en el vidriado de referencia el tamaño de los cristales del circón que desvitrifica en el seno de la frita es menor y está más homogéneamente distribuido que el que resulta al añadirlo como materia prima en el esmalte EOB-CBCa-9.
- ii. El esmalte preparado con fósforo no conduce a un vidriado de mayor blancura que los restantes, como cabía esperar según la bibliografía consultada^(193,194). Las razones de este hecho no pueden explicarse con los datos que se dispone, ni es objeto de este trabajo. Los esmaltes preparados añadiendo óxido de cinc, en forma de cincita (Tabla 5.14) conducen a vidriados con buenas propiedades estéticas, aunque no se logre igualar totalmente las propiedades de los vidriados comerciales (Tabla 5.15 y Tabla 5.16). En este sentido se seleccionó el esmalte EOB-CBCa-9, que continuaremos denominando EAOB-B para su ulterior caracterización pormenorizada.

- iii. En la Tabla 5.14 se muestra la fórmula de carga del esmalte seleccionado junto con el de referencia. En la Tabla 5.15 y la Tabla 5.16 se muestran las características estéticas de los vidriados obtenidos con ambos esmaltes, aplicado sobre soportes engobados y no engobados.

Tabla 5.14 Fórmula de carga del esmalte opaco brillante de referencia y la composición seleccionada como óptima (% en peso)

Materia prima	EOB	EOB-B
Frita OB	92	--
CBCa	--	73,6
Óxido de cinc	--	9,2
Circón	--	9,2
Caolín	8	8

Tabla 5.15 Coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes indicados en la Tabla 5.15. Soporte sin engobe a 1100°C

Esmalte	L*	a*	b*	Brillo (UB 60°)
EOB	88,0	0,24	-2,66	96
EOB-CBCa-9	88,3	-0,50	0,05	90

Tabla 5.16 Coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes indicados en la Tabla 5.15. Soporte con engobe a 1100°C

Esmalte	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
EOB	94,4	0,13	1,28	89,1	2,6	96
EOB-CBCa-9	93,4	-0,58	3,46	81,2	6,5	92

5.2.1.2. Características y propiedades del esmalte seleccionado y del vidriado resultante.

5.2.1.2.1. Comportamiento térmico de esmaltes y vidriados

A continuación, en la Tabla 5.17 y Tabla 5.18, se muestran los resultados correspondiente a la caracterización térmica (fusión y expansión térmica) de los esmaltes opacos y brillantes para azulejo seleccionados. En la Figura 5.18 se muestran las curvas de expansión térmica dilatométrica de los vidriados. Se han incluido los datos obtenidos para dichas determinaciones en el esmalte y vidriado de referencia OB.

Tabla 5.17. Temperaturas características y de sellado de los esmalte OB y EAOB-B (°C).

Temperatura Característica	Esmalte EOB	Esmalte EAOB-B
Inicio de contracción (T _{IC})	880 ± 5	750 ± 5
Final de contracción (T _{FC})	1055 ± 5	970 ± 5
Reblandecimiento (T _R)	1065 ± 10	1075 ± 10
Esfera (T _E)	1130 ± 10	1180 ± 10
Semiesfera (T _{1/2})	1305 ± 10	1315 ± 10
Fusión (T _F)	1330 ± 10	1365 ± 10
Temperatura de sellado(°C)	1000-1010	950-960

Tabla 5.18 Análisis dilatométrico. Coeficientes de expansión térmica lineal de los esmaltes ensayados

Coeficientes·10 ⁻⁷ °C ⁻¹	Esmalte EOB	Esmalte EAOB-B
α ₅₀₋₃₀₀	61	63
α ₃₀₀₋₅₀₀	59	67
T. reblandecimiento (°C)	823	740

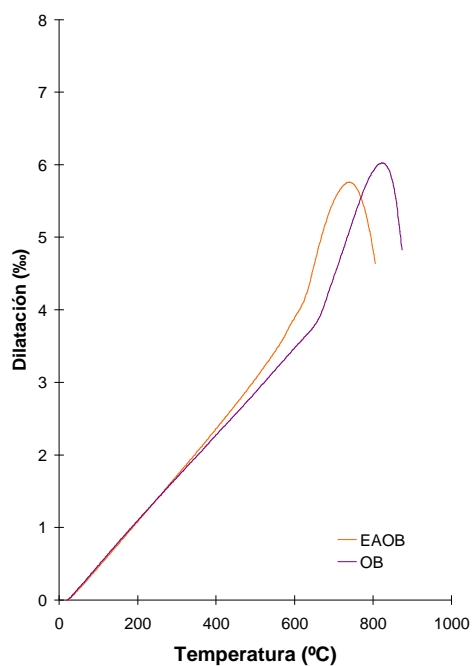


Figura 5.18. Expansión térmica de los vidriados EAOB-B y EOB

- i. Del examen de los valores de las temperaturas características obtenidas para dichos esmaltes (Tabla 5.17), se aprecia que el esmalte EAOB-B es algo más fundente que el de referencia hasta temperaturas próximas al reblandecimiento (T_R). A temperaturas más altas, esta diferencia se hace aún más acusada, aunque dicho comportamiento ya no tiene interés tecnológico, puesto que la temperatura de cocción de azulejos se encuentra en torno a los 1100°C.
- ii. En lo referente a la temperatura de sellado de estos esmaltes se comprueba que el intervalo de los valores de la temperatura de sellado del esmalte preparado a partir del borato EAOB-B es bastante elevado, aunque inferior al esmalte de referencia EOB. En consecuencia, su empleo en la fabricación de azulejos por monococción no debe de originar problemas asociados con la impermeabilización del soporte a temperaturas inadecuadas, originando defectos.
- iii. Al examinar el comportamiento dilatométrico de estos esmaltes, no se aprecian diferencias significativas (Tabla 5.18 y Figura 5.18), lo cual implica que ambos esmaltes se comportarán de forma adecuada y similar, sin problemas aparentes de acoplamiento esmalte-soporte.

5.2.1.2.2. Caracterización microestructural de los vidriados obtenidos

En la Figura 5.19 y la Figura 5.20 se muestran la microestructura de los esmaltes formulados con y sin frita (EOB y EAOB-B). Se puede apreciar en las figuras antes mencionadas, que:

- i. En el vidriado **EAOB-B** (Figura 5.20) se aprecian claramente partículas residuales de cuarzo (Q) y circón (ZrSi), procedentes de las materias primas del esmalte. La presencia de estos infundidos es habitual en esmaltes en los que se adicionan estas materias primas. También se observa zonas con pequeños cristales más ricos en Al y Zn que tras realizar su microanálisis (Figura 5.21) y los ensayos por difracción de rayos X (Tabla 5.19), se determinó que se trataba de gahnita (Gah). En el vidriado OB (Figura 5.19) se observa la existencia de partículas de tonalidad clara y pequeño tamaño, uniformemente distribuidas en la matriz vítrea, que corresponden al circón (ZrSi) que ha desvitrificado durante la cocción del esmalte. (Tabla 5.19).

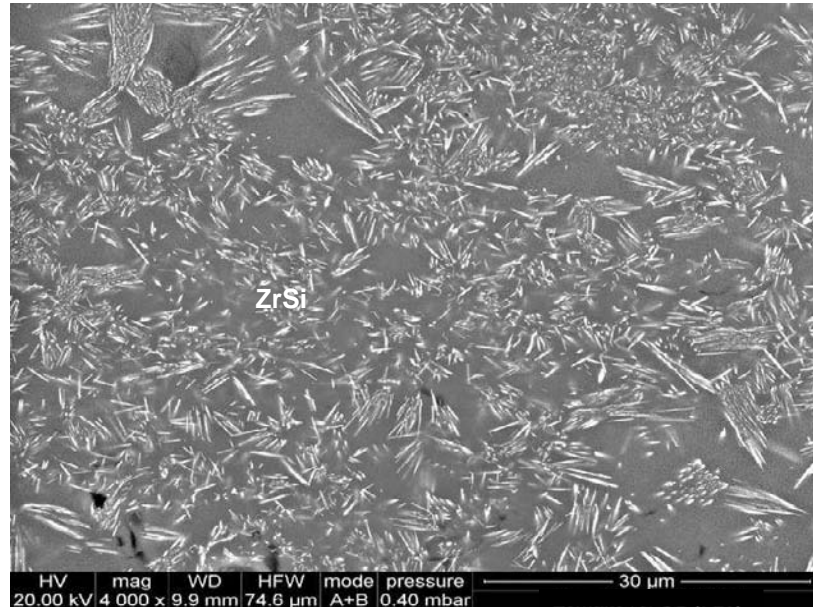


Figura 5.19: Aspecto de las partículas dispersas en la matriz vítrea del esmalte OB a 1100°C (4000x (20kV))

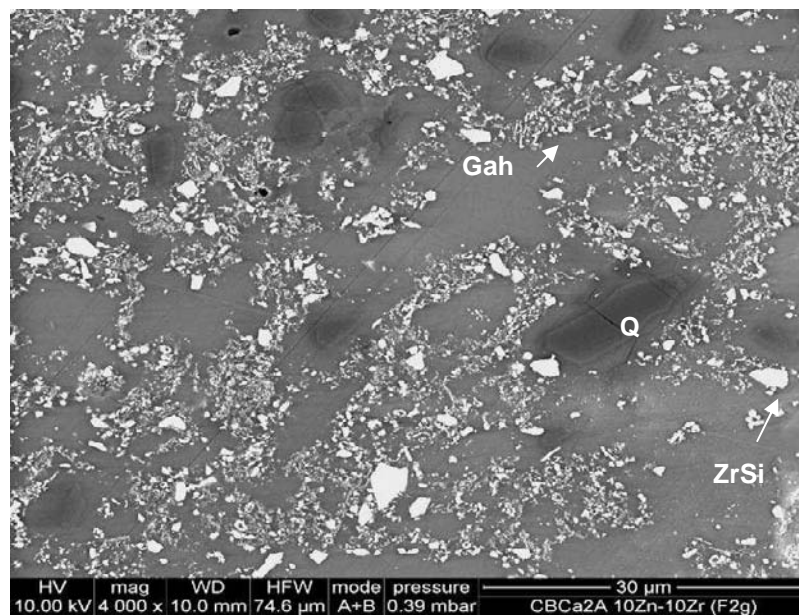


Figura 5.20: Aspecto de las partículas dispersas en la matriz vítrea del esmalte EAOB-B 1100°C (4000x (10kV))

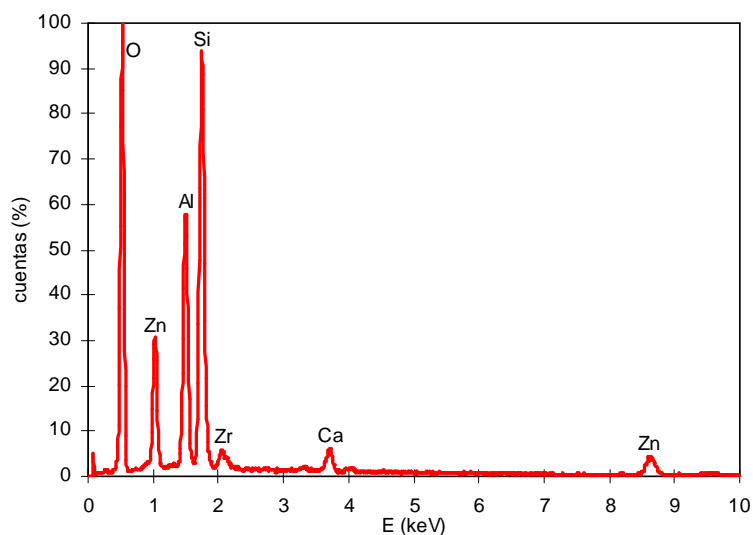


Figura 5.21: Análisis EDX de las partículas blancas de gahnita señaladas como Gah en la Figura 5.19.

Tabla 5.19 Porcentaje de fases cristalinas presentes en los esmaltes OB y EAOB-B en crudo y cocidas a 1100°C. Determinación por DRX mediante el método de Rietveld

Esmalte	Esmalte en crudo		Esmalte tratado térmicamente a 1100°C	
	Fase cristalina	%	Fase cristalina	%
EOB	Cuarzo (SiO ₂)	0,5	Circón (ZrSiO ₄)	12
	Caolinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	7		
EAOB-B	Cuarzo ⁴ (SiO ₂)	12	Cuarzo (SiO ₂)	3
	Cincita (ZnO)	9	Circón (ZrSiO ₄)	8
	Circón (ZrSiO ₄)	9	Gahnita (ZnAl ₂ O ₄)	14
	Albita (NaAlSi ₃ O ₈)	1		
	Wollastonita (CaSiO ₃)	1		
	Caolinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	7		

⁴ El esmalte EAOB-B está compuesto por cincita, circón, caolín y la nueva materia prima de boro. El cuarzo que se aprecia lo incorpora el borato así como la wollastonita presente. La presencia de albita es debida a impurezas en las materias primas adicionadas, tal como el caolín. También se aprecia la presencia de mullita procedente del borato aunque en muy baja proporción.

5.2.1.2.3. Características estéticas de los vidriados obtenidos

En la Tabla 5.20 y la Tabla 5.21 se comparan los valores de color y brillo correspondientes a cada uno de los vidriados obtenidos, aplicadas sobre el mismo soporte con y sin engobe.

Tabla 5.20. Coordenadas cromáticas de los vidriados a partir de los esmaltes EAOB-B y EOB. Soporte sin engobe

Temperatura (°C)	Referencia	L*	a*	b*
1100	EOB	88,0	0,24	-2,66
	EAOB-B	88,2	-0,50	-0,05

Tabla 5.21. Coordenadas cromáticas. Índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados OB y EAOB-B. Soporte con engobe

Temperatura (°C)	Referencia	L*	a*	b*	lb	la	Brillo(UB 60°)
1100	EOB	94,4	0,13	1,28	89,1	2,6	96
	EAOB-B	93,4	-0,58	3,46	81,2	6,5	92

- i. Cuando se compararan los parámetros de color y brillo de los vidriados obtenidos con ambos esmaltes (Tabla 5.20 y Tabla 5.21), se observa que el correspondiente al esmalte EAOB-B es menos brillante y con un índice de amarillez ligeramente superior al vidriado de referencia OB. Su menor brillo, 92% frente a un 96%, se debe a una apreciable cantidad de partículas cristalinas residuales (cuarzo y circón) de tamaño excesivo en el vidriado (Figura 5.20).
- ii. La opacidad, medida como L*, es elevada en ambos vidriados. En el EAOB-B, se debe a la desvitrificación de la gahnita (14%). En el vidriado OB, la opacidad la proporciona las partículas de circón, en forma de agujas que se agrupan formando abanicos, y que se distribuyen uniformemente en el seno del vidriado. En el esmalte EAOB-B se aprecia un gran número de cristales de gahnita que se distribuyen por todo el esmalte, aunque no de forma tan homogénea, debido principalmente a la presencia de grandes partículas de cuarzo y circón.
- iii. La heterogeneidad microestructural del vidriado obtenido a partir del borato (EAOB-B) es la causa de su peor estirada, lo cual se apreció visualmente de las probetas una vez cocidas.

5.2.1.2.4. Características técnicas. Resistencia al ataque químico.

Ambos vidriados, poseen una buena resistencia al ataque químico (Tabla 5.22). En cambio, el vidriado EAOB-B es menos resistente al ataque con ácido láctico. Este comportamiento es común a los vidriados con elevado

contenido en cinc y se debe a que el ácido láctico forma complejos muy estables con este elemento¹⁹⁵ especialmente cuando no se integra completamente en el fase vítrea (en el esmalte EAOB-B devitrifica gahnita).

Tabla 5.22 Resistencia al ataque químico de los vidriados de los esmaltes EAOB-B y EOB

Reactivo	Esmalte EOB	Esmalte EAOB-B
Ácido clorhídrico ($d \approx 1,19$) 18 % (v/v)	GHA	GHA
Ácido láctico 5 % (v/v)	GHA	GHB
Hidróxido potásico 100 g/l	GHA	GHA

5.2.2. Vidriados mates para Azulejos

5.2.2.1. Preparación de esmaltes. Selección del más idóneo.

Se utilizó como referencia el esmalte comercial EMCa (Tabla 5.23) compuesto mayoritariamente de la frita MCa (4.1.2.5), frecuentemente empleada en esmaltes comerciales que dan lugar a vidriados mates.

Todas las fritas comerciales de este tipo, con alta proporción de calcio, conducen a la desvitrificación de wollastonita durante la cocción. La matidez del vidriado resultante se debe a la considerable cantidad de grandes cristales de wollastonita uniformemente distribuidos en el vidrio residual.¹⁹⁶

En consecuencia, en las nuevas composiciones a ensayar se introdujeron materias primas que contuvieran calcio en su composición, como la wollastonita.

Otras materias primas utilizadas fueron feldespató sódico, alúmina, talco, circón y cuarzo.

Los resultados obtenidos de la experimentación realizada incluida en el Anexo 1 (pg 376) se pueden resumir en los siguientes epígrafes:

- i. A partir de esmaltes no fritados se pueden obtener vidriados de características estéticas similares, aunque un poco menos opacos o con un acabado superficial menos terso. En efecto, los esmaltes (EMCa-CBCa-4 y EMCa-CBCa-5), preparados con feldespató sódico y wollastonita, dan lugar a vidriados con texturas similares al de referencia, aunque algo menos opacos. En cambio, los esmaltes en que la proporción de borato calcinado CBCa supera el 40% en peso (EMCa-CBCa-2 y EMCa-CBCa-3) dan lugar a vidriados más brillantes que el de referencia, como consecuencia de la elevada fundencia de esta materia prima. Por el contrario, se ha obtenido un vidriado de elevada matidez, a partir del esmalte EMCa-CBCa-6, el cual, sería apropiado para conseguir algunos acabados especiales.

- ii. Con el esmalte EMCa-CBCa-5 (Tabla 5.23) se ha conseguido un vidriado que reproduce aceptablemente bien el de referencia, como puede comprobarse en la Tabla 5.24 y la Tabla 5.25.

Tabla 5.23 Fórmula de carga de los esmaltes mates de calcio para azulejo (% en peso)

Materia prima	EMCa	EMCa-CBCa5
Frita MCa	62	--
CBCa	--	31
Wollastonita	--	31
Feldespató sódico	30	30
Caolín	8	8

Tabla 5.24. Coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes indicados en la Tabla 5.23. Soporte sin engobe

Esmalte	L*	a*	b*	Brillo (UB 60°)
EMCa	62,5	5,22	6,05	47
EMCa-CBCa5	54,7	6,38	7,81	40

Tabla 5.25 Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados obtenidos a partir del esmalte EMCa-CBCa-5 sometido a distintas temperaturas máximas de cocción. Soporte engobado.

Temperatura (°C)	Referencia	L*	a*	b*	Ib	Ia	Brillo (UB 60°)
1100	EMCa	92,3	-0,49	5,18	74,8	10,8	51
	EMCa-CBCa5	90,7	-0,79	6,27	69,9	12,0	30

5.2.2.2. Características y propiedades del esmalte seleccionado y del vidriado resultante.

5.2.2.2.1. Comportamiento térmico de los esmaltes y los vidriados

Del examen de los resultados obtenidos de la caracterización térmica de los esmaltes mates de calcio se aprecia:

- i. De los valores de las temperaturas características correspondientes a los dos esmaltes (Tabla 5.26) se desprende que el esmalte obtenido con el borato sinteriza en un intervalo de temperaturas (T_{IC} a T_{FC}) más elevado que el esmalte obtenido con la frita. En cambio, el comportamiento de ambos esmaltes a las temperaturas de cocción (en torno a la T_R) y superior es similar.

- ii. El intervalo de temperaturas de sellado del esmalte EMCa-CBCa5, en adelante EAM(Ca)-B, es más alto que el correspondiente al esmalte de referencia, por lo que no debe de producirse problemas asociados a la desgasificación del soporte en monococción utilizando el nuevo esmalte.
- iii. Aunque el esmalte EAM(Ca)-B posee una temperatura de reblandecimiento dilatométrico (Tabla 5.27), mayor que el de referencia (MCa), sus temperaturas de transformación y su comportamiento de expansión en función de la temperatura en el estado elástico del material son muy parecidos (Figura 5.22). Por ello, no es de esperar problemas de acoplamiento esmalte – soporte con el nuevo esmalte formulado.

Tabla 5.26. Temperaturas características y de sellado de los esmaltes mates de calcio para azulejo (°C).

Temperatura Característica	Esmalte EMCa	Esmalte EAM(Ca)-B
Inicio de contracción (T_{IC})	860	890
Final de contracción (T_{FC})	1020	1080
Reblandecimiento (T_R)	1115	1110
Esfera (T_E)	1130	1140
Semiesfera ($T_{1/2}$)	1170	1180
Fusión (T_F)	1205	1220
Temperatura de sellado(°C)	980-990	1040-1050

Tabla 5.27 Análisis dilatométrico de los vidriados de los esmaltes mates ensayados.

Coeficientes $\cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Esmalte EMCa	Esmalte EAM(Ca)-B
α_{50-300}	65	71
γ_{50-300}	195	213
$\alpha_{300-500}$	74	71
$\gamma_{300-500}$	222	213
T. reblandecimiento (°C)	792	1047

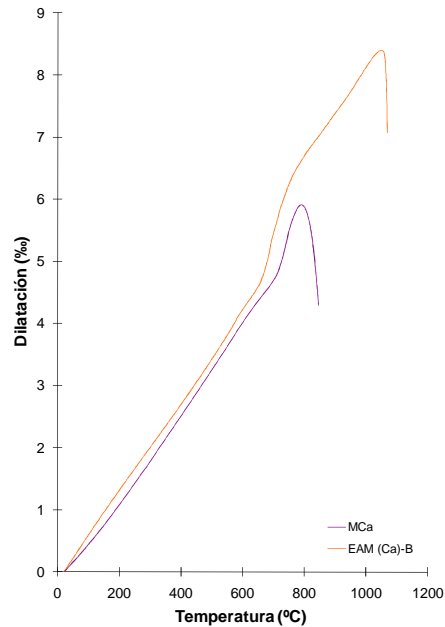


Figura 5.22. Expansión térmica de los esmaltes EM(Ca)-B y EMCa

5.2.2.2.2. Caracterización microestructural de los vidriados obtenidos.

En la Figura 5.23 y Figura 5.24 se muestran micrografías de los vidriados mates para azulejo estudiados. De su examen se desprende:

- i. En el vidriado **EAM(Ca)-B** (Figura 5.24) se aprecian claramente grandes partículas residuales de wollastonita, albita y cuarzo, de las materias primas del esmalte. Rodeando, generalmente, a las partículas de albita (zonas más oscuras), se pueden apreciar pequeños cristales más claros, probablemente anortita, de acuerdo con la Tabla 5.28, procedentes de la reacción entre el borato y el feldespato fundido, principalmente. También se observan cristales de wollastonita más pequeños y de cantos más redondeados que los cristales residuales, que resultan de una desvitrificación durante la cocción del esmalte.
- ii. En el vidriado procedente del esmalte comercial **EMCa** (Figura 5.23), también se observan algunas partículas de cuarzo y albita residuales de las materias primas, como en el esmalte anterior. Por el contrario, los cristales de wollastonita que han desvitrificado, son de forma irregular y de tamaño relativamente más grande que los del vidriado EAM(Ca)-B. Los cristales de anortita formados son pequeños y están muy homogéneamente repartidos. La proporción de fases

cristalinas que se aprecian concuerdan aceptablemente bien con lo obtenido mediante difracción de rayos X (DRX).(Tabla 5.28).

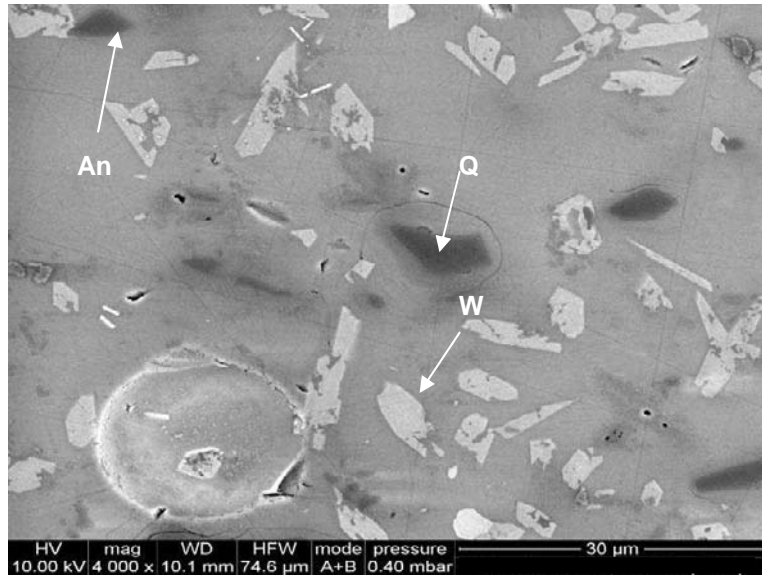


Figura 5.23: Esmalte EMCa (Mate de calcio referencia)(4000x)(10 kV).

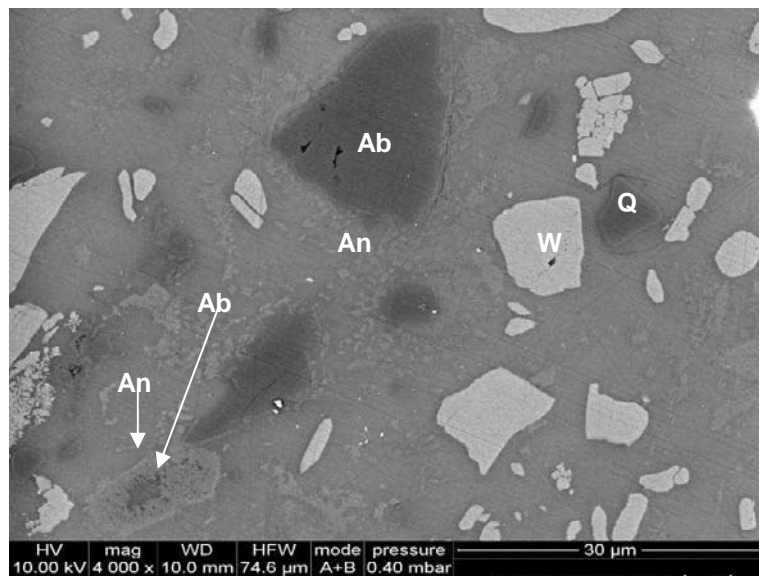


Figura 5.24: Esmalte EAM(Ca)-B (Mate de calcio formulado sin frita) (4000x)(10kV)

Tabla 5.28 Porcentajes de fases cristalinas presentes en los esmaltes EMCa y EAM(Ca)-B. Cuantificación por DRX mediante e Método de Rietveld

Esmalte	Esmalte en crudo		Cocción a 1100°C	
	Fase Cristalina	%	Fase cristalina	%
EMCa	Cuarzo (SiO ₂)	2	Wollastonita (CaSiO ₃)	12
	Albita (NaAlSi ₃ O ₈)	25	Cuarzo (SiO ₂)	1
	Caolinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	8	Anortita (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	10
EAM(Ca)-B	Wollastonita (CaSiO ₃)	30	Wollastonita (CaSiO ₃)	17
	Caolinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	7	Cuarzo (SiO ₂)	3
	Cuarzo (SiO ₂)	8	Anortita (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	14
	Albita (NaAlSi ₃ O ₈)	25		

5.2.2.2.3. Características estéticas de los vidriados obtenidos

Los vidriados mates, en general, poseen intervalos de cocción reducidos; es decir, el aspecto se modifica apreciablemente con pequeñas alteraciones de la temperatura de cocción. Por ello, es imprescindible determinar el cambio de aspecto de estos vidriados con la temperatura de cocción. Cada uno de ellos se aplicó sobre soporte con y sin engobe, ensayándose tres temperaturas máximas de cocción en cada caso. Se observa (Tabla 5.29 y Tabla 5.30) que los vidriados obtenidos empleando el borato calcinado como materia prima presentan un brillo ligeramente superior que los obtenidos a partir del esmalte de referencia a la misma temperatura de cocción y un índice de amarillez también mayor (b*).

No obstante, el nuevo esmalte desarrollado posee un intervalo de cocción más amplio que el de referencia. En efecto, la variación del brillo con la temperatura de cocción del esmalte, EAM(Ca)-B es mucho menor que el correspondiente al de referencia.

Tabla 5.29 Coordenadas cromáticas de los vidriados EAM(Ca)-B y EMCa. Soporte sin engobe

Temperatura (°C)	Esmalte	L*	a*	b*
1080	EMCa	68,3	6,62	6,96
	EAM(Ca)-B	60,0	7,74	8,71
1100	EMCa	62,5	5,22	6,05
	EAM(Ca)-B	54,7	6,38	7,82
1120	EMCa	58,8	3,72	4,97
	EAM(Ca)-B	51,3	3,70	6,15

Tabla 5.30. Coordenadas cromáticas de los vidriados EAM(Ca)-B y EMCa. Índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados. Soporte con engobe

Temperatura (°C)	Esmalte	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
1080	EMCa	93,0	-0,45	5,58	74,5	10,7	3
	EAM(Ca)-B	92,1	-0,71	7,22	68,8	13,6	11
1100	EMCa	92,3	-0,49	5,18	74,8	10,0	51
	EAM(Ca)-B	90,7	-0,79	6,27	69,9	12,0	30
1120	EMCa	90,3	-0,45	3,96	76,0	7,8	85
	EAM(Ca)-B	89,6	-0,73	5,14	71,8	9,9	64

5.2.2.2.4. Características técnicas. Resistencia al ataque químico.

Ambos vidriados presentan cambios apreciables de aspecto cuando son sometidos al ataque de ácidos con una elevada concentración (Tabla 5.31). Dicho comportamiento se debe a que las fases cristalinas wollastonita y en menor medida anortita, fases presentes en proporciones notables en ambos vidriados, son atacadas con facilidad en ácidos fuertes, hecho, que ha sido documentado en la bibliografía^(197,198,199,200). Este es un comportamiento habitual observado en esmaltes mates de calcio en los que la presencia de anortita es elevada.

Tabla 5.31 Resistencia al ataque químico de los esmalte EAM(Ca)-B y EMCa

Reactivo	Esmalte EMCa	Esmalte EAM(Ca)-B
Ácido clorhídrico (d ₂₀ 1,19) 18 % (v/v)	GHB	GHB
Ácido láctico 5 % (v/v)	GHA	GHA
Hidróxido potásico 100 g/l	GHA	GHA

5.2.3. Vidriados Opacos Brillantes para pavimento gresificado (1140°C)

5.2.3.1. Preparación de esmaltes. Selección del más idóneo

Se utilizó como referencia el esmalte comercial EBB (4.1.2.7) (Tabla 5.32). Conviene señalar que este tipo de esmaltes, en particular y en general para todos los esmaltes de pavimento, el contenido de material fritado suele ser inferior al 50%.

En un principio, se partió de la preparación de un esmalte, EBB-CBCa, cuya composición coincidía con la del esmalte comercial EBB, pero empleando la nueva materia prima borácica en lugar de frita.

El resto de esmaltes preparados (Anexo 1 pg 382) corresponden con diferentes combinaciones de borato calcinado, óxido de cinc, circón y otras materias primas usualmente utilizadas en la preparación de este tipo de esmaltes.

De los resultados obtenidos se desprende:

- i. Todas las composiciones de esmaltes ensayadas, con la excepción de la del EBB-CBCa-4, compuesto únicamente por la nueva materia prima de boro, feldespato sódico y una pequeña proporción de óxido de cinc, dan lugar a vidriados de opacidad similar al de referencia, aunque algo más brillantes.
- ii. El esmalte de composición química idéntica al de referencia conduce a la obtención de un vidriado más brillante y amarillento que el de referencia.
- iii. Los esmaltes EBB-CMCA-3 y EBB-CMCA-5, son los que dan lugar a vidriados más parecidos al de referencia, si bien, siempre presentan una mayor amarillez.
- iv. De los esmaltes ensayados, es el esmalte EBB-CBCa-5 (Tabla 5.32), en adelante EGB-B, aquel que da lugar a vidriados más parecidos al de referencia (EBB), tanto en sus propiedades a la temperatura normal de cocción de estos productos (1140°C) como a temperaturas ligeramente diferentes (Tabla 5.33)

Tabla 5.32 Fórmula de carga de los esmaltes brillantes para gres esmaltado ensayados (% en peso)

Materia prima	EBB	EBB-CBCa5
Frita	39	--
Borato calcinado CBCa	--	32
Óxido de cinc	--	5
Nefelina	22	26
Circón	10	10
Cuarzo	16	19
Feldespató potásico	5	--
Caolín	8	8

Tabla 5.33 Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados obtenidos a partir del esmalte EBB-CBCa-5 y de referencia sometido a distintas temperaturas máximas de cocción. Soporte con engobe.

Temp. (°C)	Esmalte	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
1120	EBB	92,0	0,10	2,49	82,4	5,2	41
	EBB-CBCa5	92,3	-0,39	3,63	79,4	7,1	57
1140	EBB	91,9	-0,23	1,75	84,4	3,5	63
	EBB-CBCa5	91,8	-0,51	2,55	82,0	4,9	72
1160	EBB	91,4	-0,29	1,08	85,8	2,2	73
	EBB-CBCa5	91,6	-0,61	1,81	83,9	3,4	79

5.2.3.2. Características y propiedades de los esmaltes seleccionados y de los vidriados resultantes.

5.2.3.2.1. Comportamiento térmico

De los resultados obtenidos en la caracterización térmica de los esmaltes en ensayos de fusión (Tabla 5.34), así como las temperaturas de sellado para ambos esmaltes, y de los ensayos de expansión térmica dilatométrica de los vidriados resultantes (Tabla 5.35 y Figura 5.35) se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El esmalte formulado sin frita (EGB-B) presenta un intervalo de sinterización (T_{IC} a T_{FC}) a menor temperatura que el esmalte de referencia. No obstante, ambos esmaltes presentan prácticamente la misma temperatura de reblandecimiento (T_R). A temperaturas más elevadas, esta tendencia se invierte y el esmalte sin frita se vuelve algo más refractario.
- El intervalo de temperaturas de sellado, tanto para el esmalte EGB-B como para el de referencia (EBB), se presenta a temperaturas lo suficientemente altas como para no esperar problemas (defectos).

Tabla 5.34. Temperaturas características y de sellado de los esmaltes brillantes para pavimento gresificado (1140°C) seleccionados.

Temperatura Característica	Esmalte EBB	Esmalte EGB-B
Inicio de contracción (T_{IC})	955	830
Final de contracción (T_{FC})	1140	1090
Reblandecimiento (T_R)	1170	1090
Esfera (T_E)	1225	1280
Semiesfera ($T_{1/2}$)	1325	1385
Fusión (T_F)	1385	1415
Temperatura de sellado(°C)	1060-1070	1020-1030

Tabla 5.35 Análisis dilatométrico de los esmaltes brillantes para pavimento gresificado ensayados.

Coeficientes· $10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Esmalte EBB	Esmalte EGB-B
α_{50-300}	67	71
γ_{50-300}	201	213
$\alpha_{300-500}$	69	73
$\gamma_{300-500}$	207	219
T. reblandecimiento (°C)	799	778

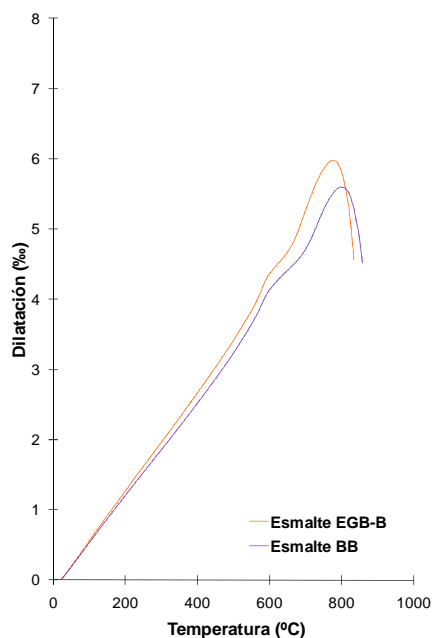


Figura 5.25. Expansión térmica de los esmaltes EBB y EGB-B

5.2.3.2.2. Características microestructurales de los vidriados obtenidos

Se realizó la observación microestructural de los esmaltes EBB y EGB-B tratados térmicamente a 1140°C mediante microscopía de barrido. De la observación de las micrografías obtenidas se deduce:

- i. En el vidriado EGB-B (Figura 5.27) se distinguen fácilmente partículas blancas y brillantes correspondientes al circón (SiZr) y grandes partículas oscuras de cuarzo (Q) dispersas en la matriz vítrea. Ambas son fases residuales procedentes de las materias primas. También se aprecian pequeños cristales de anortita (An) y gahnita (Gah), las cuales se han desarrollado durante la cocción del esmalte.
- ii. En el vidriado EBB, dispersas en la matriz vítrea, también se distinguen partículas oscuras de cuarzo y partículas blancas de circón residuales de las materias primas. Ahora bien, junto a los pequeños cristales de anortita, similares a los del vidriado EGB-B, se aprecian pequeños cristales aciculares blancos de circón que han desvitrificado durante la cocción.
- iii. El aspecto de estos vidriados es bastante heterogéneo, incluso a bajos aumentos y está de acuerdo con lo determinado en la cuantificación de fases cristalinas mediante difracción de rayos X mediante el método de Rietveld (Tabla 5.36).

Tabla 5.36 Porcentaje de fases cristalinas presentes en los esmaltes EBB y EGB-B en crudo y cocidos a 1140°C.

Esmalte	Esmalte en crudo		Cocción a 1140°C	
	Fase Cristalina	%	Fase cristalina	%
EBB	Albita (NaAlSi ₃ O ₈)	14	Albita (NaAlSi ₃ O ₈) Anortita (CaAl ₂ Si ₂ O ₈) Circón (ZrSiO ₄) Cuarzo (SiO ₂)	2 3 10 8
	Caolinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	8		
	Circón (ZrSiO ₄)	10		
	Cuarzo (SiO ₂)	17		
	Feldespato potásico (KAlSi ₃ O ₈)	3		
	Illita/Moscovita (KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂)	1		
	Nefelina ((Na, K)AlSiO ₄)	6		
EGB-B	Albita (NaAlSi ₃ O ₈)	15	Anortoclasas (Albita (NaAlSi ₃ O ₈) -Anortita (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)) Circón (ZrSiO ₄) Cuarzo (SiO ₂) Gahnita (ZnAl ₂ O ₄)	16 10 7 6
	Caolinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	7		
	Cincita (ZnO)	5		
	Circón (ZrSiO ₄)	10		
	Cuarzo (SiO ₂)	26		
	Feldespato potásico (KAlSi ₃ O ₈)	4		
	Illita/Moscovita (KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂)	1		
	Nefelina ((Na, K)AlSiO ₄)	7		

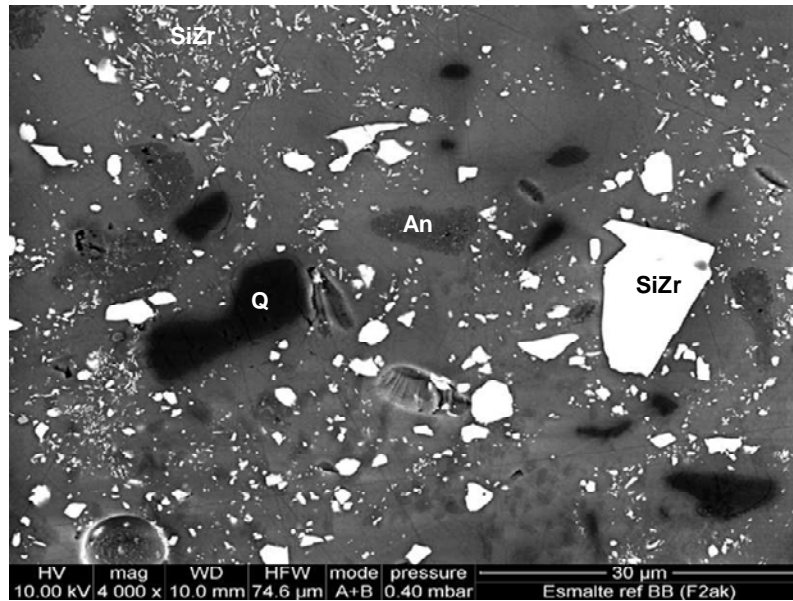


Figura 5.26 Microestructura del esmalte de referencia BB (4000x) (10kV) (SiZr: Circón, An: Anortita, Q: Cuarzo)

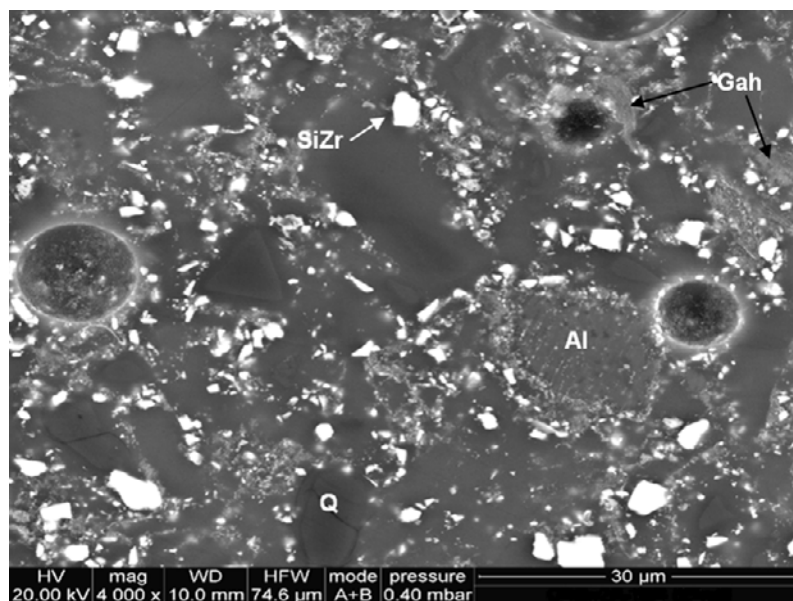


Figura 5.27 MEB. Microestructura del esmalte EGB-B (4000x) (10kV) (SiZr: Circón, Al: Albita, Q: Cuarzo, Gah: Gahnita)

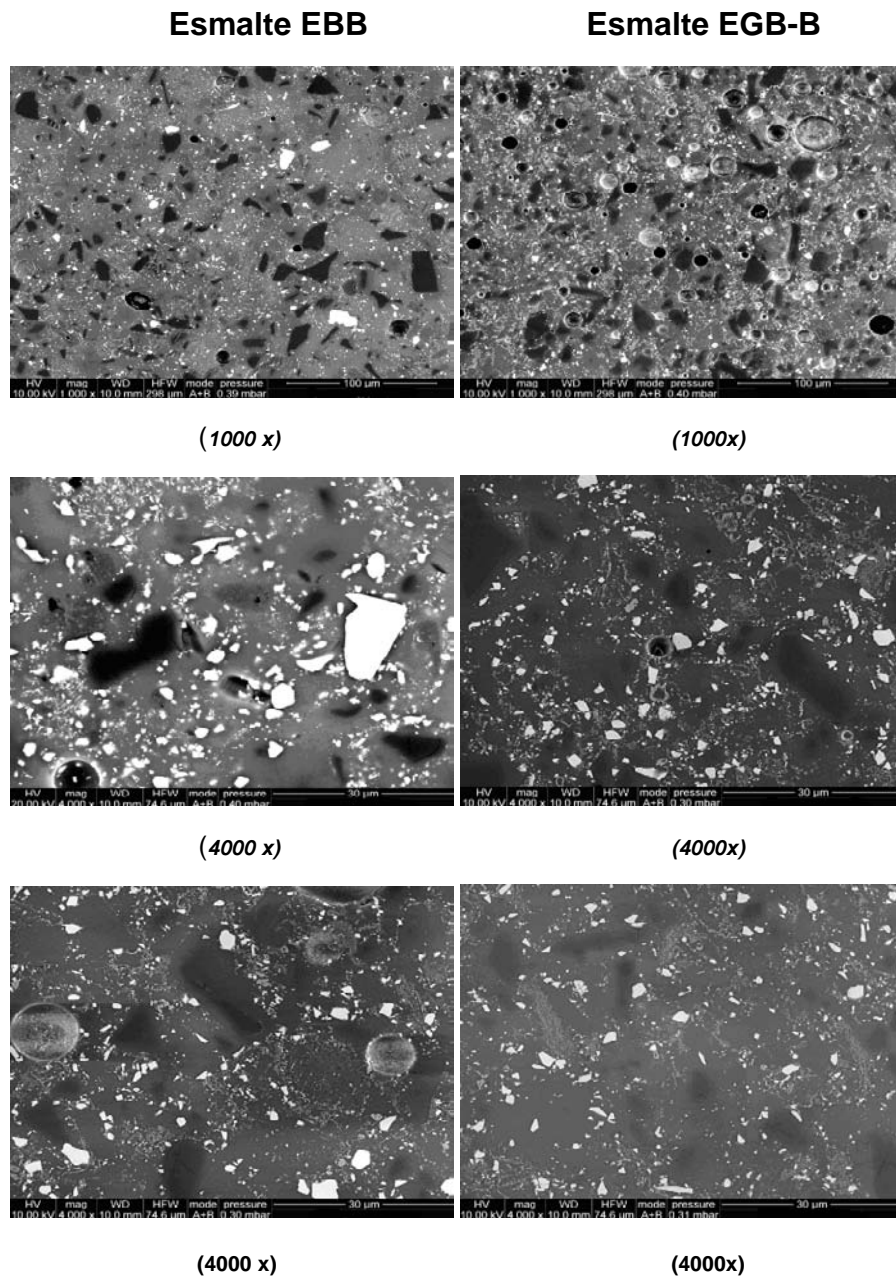


Figura 5.28 Comparación de la microestructura de los esmaltes EBB y EGB-B tratados térmicamente a 1140°C

5.2.3.2.3. Características estéticas de los esmaltes estudiados

Del examen de los valores de las características estéticas de los vidriados obtenidos al aplicar los dos esmaltes sobre el soporte sin engobe y cocerlos a tres temperaturas para evaluar su intervalo de cocción (Tabla 5.37 y Tabla 5.38) se desprende:

- i. A igualdad de temperatura de cocción el vidriado obtenido del esmalte EGB-B es siempre más brillante. No obstante esta discrepancia se reduce con el aumento de la temperatura, hasta igualarse a temperaturas de 1160°C. Dicho comportamiento está relacionado con la mayor fundencia del esmalte EGB-B, de acuerdo con los valores de la Tabla 5.34.
- ii. La opacidad, medida como L* de todos los vidriados, es similar. Estos resultados parecen indicar que el efecto opacificante de la gahnita desvitrificada en la cocción del esmalte EGB-B es similar al producido por la desvitrificación del circón de la frita del esmalte EBB en la cocción.
- iii. El esmalte EGB-B tiene un intervalo de cocción (la variación del brillo con la temperatura de cocción) un poco más amplio que el esmalte de referencia EBB. Por el contrario, todos los vidriados son más amarillentos.

Tabla 5.37. Coordenadas cromáticas de los vidriados a partir de los esmaltes EGB-B y EBB. Soporte sin engobe

Temperatura (°C)	Esmalte	L*	a*	b*
1120	EBB	86,3	0,43	-0,38
	EGB-B	87,5	-0,22	0,60
1140	EBB	85,6	-0,01	-0,76
	EGB-B	87,7	-0,40	0,22
1160	EBB	85,7	-0,17	-0,80
	EGB-B	88,0	-0,50	-0,04

Tabla 5.38. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados a partir de los esmaltes EGB-B y EBB. Soporte con engobe

Temperatura (°C)	Esmalte	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
1120	BB	92,0	0,10	2,49	82,4	5,2	41
	EGB-B	92,3	-0,39	3,63	79,4	7,1	57
1140	BB	91,9	-0,23	1,75	84,4	3,5	63
	EGB-B	91,8	-0,51	2,55	82,0	4,9	72
1160	BB	91,4	-0,29	1,08	85,8	2,2	73
	EGB-B	91,6	-0,61	1,81	83,9	3,4	79

5.2.3.2.4. Características técnicas. Resistencia al ataque químico y propiedades mecánicas.

Para los esmaltes destinados a la fabricación de productos de pavimento, las características técnicas a evaluar son de dos tipos. Por una parte, la resistencia al ataque químico y por otra, el vidriado ha de poseer unas buenas propiedades de dureza y resistencia (propiedades mecánicas).

Para determinar si la no adición de frita en los esmaltes para el desarrollo de vidriados de gres afectaba a las propiedades mecánicas de éstos, se realizaron ensayos tanto de dureza como de tenacidad.

De los resultados obtenidos se desprende:

- i. Los esmaltes obtenidos, poseen una resistencia al ataque químico excelente (Tabla 5.39).
- ii. Los vidriados obtenidos con los dos esmaltes, poseen unas buenas propiedades mecánicas, superiores a los que se exige para su uso como vidriados de pavimento. No obstante, los valores de las propiedades mecánicas del vidriado EGB-B son ligeramente más bajos que los del vidriado EBB.

Tabla 5.39 Resistencia al ataque químico de los esmalte EBB y EGB-B. Temperatura de cocción 1140°C.

Reactivo	Esmalte EBB	Esmalte EGB-B
Ácido clorhídrico ($d \approx 1,19$) 18 % (v/v)	GHA	GHA
Ácido láctico 5 % (v/v)	GHA	GHA
Hidróxido potásico 100 g/l	GHA	GHA

Tabla 5.40 Microdureza Vickers y Tenacidad de los vidriados obtenidos con los esmaltes EBB y EGB-B. Temperatura de cocción 1140°C.

Propiedad mecánica	Esmalte EBB	Esmalte EGB-B
Dureza Vickers	4,7±0,1	4,4±0,1
Microdureza Berkovich (GPa)	10,2±0,8	9,5±0,8
Módulo de elasticidad (GPa)	99±6	88±10
Tenacidad (MPa·m ^{1/2})	0,91±0,17	0,70±0,11

5.2.4. Vidriados mates para pavimento (1140°C)

5.2.4.1. Preparación de esmaltes. Selección del más idóneo.

El esmalte de referencia utilizado fue el esmalte comercial EMAB (4.1.2.9) (Tabla 5.41)

Se prepararon diez esmaltes distintos utilizando el borato calcinado cuyas formulaciones, que se muestran en el Anexo 1 (pg 384), se corresponden con diferentes combinaciones de borato calcinado CBCa, alúmina, circón y otras materias primas portadoras de elementos, que deben contribuir a conferir opacidad y matidez a los vidriados finales.

De los resultados obtenidos de esta parte del trabajo se desprende lo siguiente:

- i. La utilización de nefelina en lugar de feldespató sódico, reduce considerablemente la tonalidad amarillenta de los vidriados resultantes. Esto es debido a que el contenido de hierro y titanio, responsables de dicha coloración, es más bajo en la nefelina que en el feldespató.
- ii. El esmalte EMB-CBCa, de la misma composición que el esmalte de referencia EMAB, pero preparado sin fritar, da lugar a un vidriado más brillante y más opaco que el de referencia, lo que pone de relieve, una vez más, la imposibilidad de reproducir el mismo acabado superficial con esmaltes fritos y no fritos, manteniendo la misma composición química.
- iii. Algunos de los esmaltes preparados, EMB-CBCa2, EMB-CBCa7, EMB-CBCa8 y EMB-CBCa9, dan lugar a vidriados cuyo aspecto es similar al de referencia, tanto sobre soporte con engobe como no engobado. Ello corrobora la viabilidad de la utilización del borato calcinado CBCa como componente de esmaltes opacos mates no fritos para pavimento gresificado. De éstos, se ha seleccionado el **EMB-CBCa9**, ya que conduce a un vidriado de aspecto prácticamente coincidente con el de referencia. (Tabla 5.42 y Tabla 5.43)

Tabla 5.41 Composición de los esmaltes destinados a la obtención de vidriados opacos mates para pavimento (% en peso)

Materia prima	EMAB	EMB-CBCa9
Frita	25	--
Borato calcinado CBCa	--	24
Circón	7	7
Corindón	12	10
Nefelina	27	24
Cuarzo	--	4
Óxido de cinc	2	4
Wollastonita	20	19
Caolín	8	8

Tabla 5.42 Coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes indicados en la Tabla 5.41

Esmalte	L*	a*	b*	Brillo (UB 60°)
EMAB	76,5	0,05	0,76	4
EMB-CBCa-9	78,8	0,11	0,13	5

Tabla 5.43. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados obtenidos sobre soporte engobado de vidriados mates para pavimento gresificado

Referencia	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
EMAB	89,6	0,82	2,36	79,8	4,4	8
EMB-CBCa-9	92,2	-0,46	3,65	79,3	7,0	8

5.2.4.2. Características y propiedades de los esmaltes seleccionados y de los vidriados resultantes.

5.2.4.2.1. Comportamiento térmico

De los resultados obtenidos en este apartado, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- i. Los valores de las temperaturas características de inicio de contracción (T_{IC}) y de final de contracción (T_{FC}) correspondientes a los dos esmaltes son prácticamente coincidentes. (Tabla 5.44). Para ambos esmaltes la temperatura de reblandecimiento (T_R) es parecida, aunque ligeramente mayor para el nuevo esmalte sin frita. No obstante, a temperaturas más elevadas, el comportamiento del nuevo esmalte sin frita, es cada vez más refractario, especialmente en el intervalo entre la temperatura de reblandecimiento y la de fusión.

- ii. El intervalo de la temperatura de sellado (Tabla 5.44) de ambos esmaltes (1040-1050°C para el caso del esmalte sin fritas, y de entre 1060-1070°C para el esmalte de referencia) es similar y lo suficientemente elevado para que ambos esmaltes puedan utilizarse en monococción.
- iii. La curva de expansión térmica del nuevo esmalte desarrollado es similar al de referencia (Figura 5.29); por lo que la utilización de este esmalte no debe ocasionar problemas de acoplamiento esmalte-soporte.

Tabla 5.44. Temperaturas características y temperaturas de sellado de los esmaltes EMAB y EGPM-B (°C).

Temperatura Característica	Esmalte EMAB	Esmalte EGPM-B
Inicio de contracción (T_{IC})	910 ± 5	860± 5
Final de contracción (T_{FC})	1105 ± 5	1100± 5
Reblandecimiento (T_R)	1125 ± 10	1155± 10
Esfera (T_E)	1160 ± 10	1190± 10
Semiesfera ($T_{1/2}$)	1170 ± 10	1220± 10
Fusión (T_F)	1205 ± 10	1265± 10
Temperatura de sellado(°C)	1060-1070	1040-1050

Tabla 5.45. Coeficientes de dilatación de los vidriados de los esmaltes EMAB y EGPM-B a 1140°C

Coeficientes·10 ⁷ °C ⁻¹	Esmalte EMAB (1140°C)	Esmalte EGPM-B (1140°C)
α_{50-300}	72	68
γ_{50-300}	216	204
$\alpha_{300-500}$	72	71
$\gamma_{300-500}$	216	213
T. Reblandecimiento (°C)	1050	975

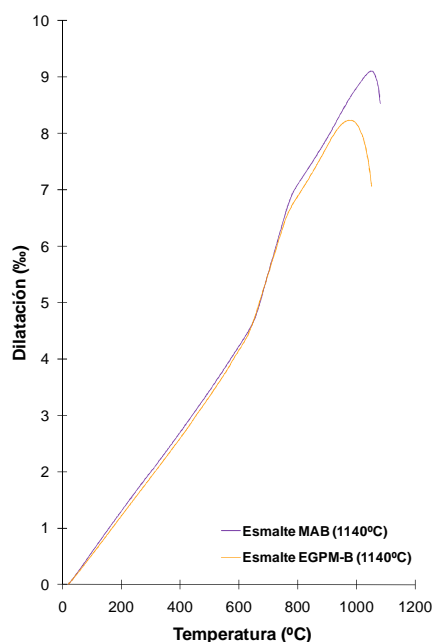


Figura 5.29 Expansión térmica de los esmaltes EMAB y EGPM-B 1140°C

5.2.4.2.2. Caracterización microestructural de los vidriados obtenidos.

De los resultados obtenidos en la observación mediante microscopía electrónica de barrido los dos esmaltes, tanto el de referencia EMAB como el formulado sin la utilización de frita EGPM-B, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- i. El esmalte de referencia **EMAB** (Figura 5.30) se distinguen, dispersas en la matriz vítrea, partículas residuales de circón, wollastonita, cuarzo, albita, corindón y agrupaciones de cristales de gehlenita y diópsido, identificadas en las micrografías. De forma puntual se encontró alguna partícula de gahnita. Estos resultados son consistentes con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X (Tabla 5.46). Tanto las partículas de cuarzo, como las de albita son de tonalidad oscura y están integradas en la matriz vítrea, por lo que para diferenciarlas entre sí es necesario analizarlas. Las partículas oscuras de corindón tienen un contorno irregular y generalmente están rodeadas por cristales de silicoaluminatos de calcio. Estos cristales, probablemente, se han formado por desvitrificación del fundido de alto contenido en aluminio, que se forma al disolverse parcialmente el corindón.

- ii. Dispersas en la matriz vítrea del esmalte **EGPM-B** a 1140°C (Figura 5.31), se han observado partículas residuales de circón (ZrSi) blancas y de gahnita (Gah), partículas de cuarzo (Q), albita (Ab) y corindón (Co), oscuras, y partículas de tonalidad intermedia de anortita (An) y gehlenita (Geh) procedentes de la desvitrificación del fundido y que en ocasiones están rodeando a las partículas de corindón. Como en el caso anterior, estos resultados son consistentes con los obtenidos por difracción de rayos X en probetas cocidas en idénticas condiciones (Tabla 5.46). Ocasionalmente se han localizado agrupaciones de pequeños cristales de gahnita, que deben proceder de la cristalización a partir de aglomerados de óxido de cinc.

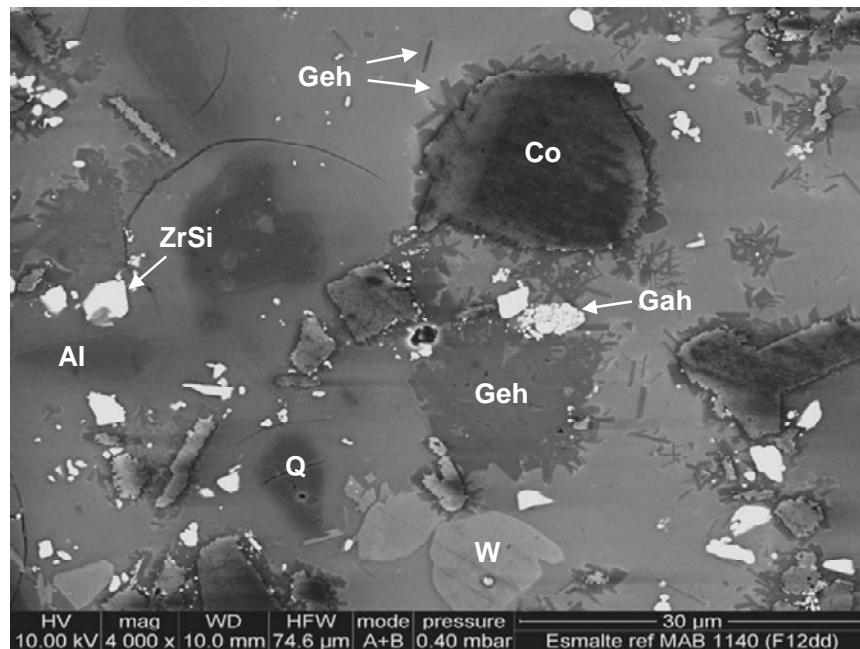


Figura 5.30 Microestructura del esmalte de referencia EMAB 1140°C (4000x) (10kV)

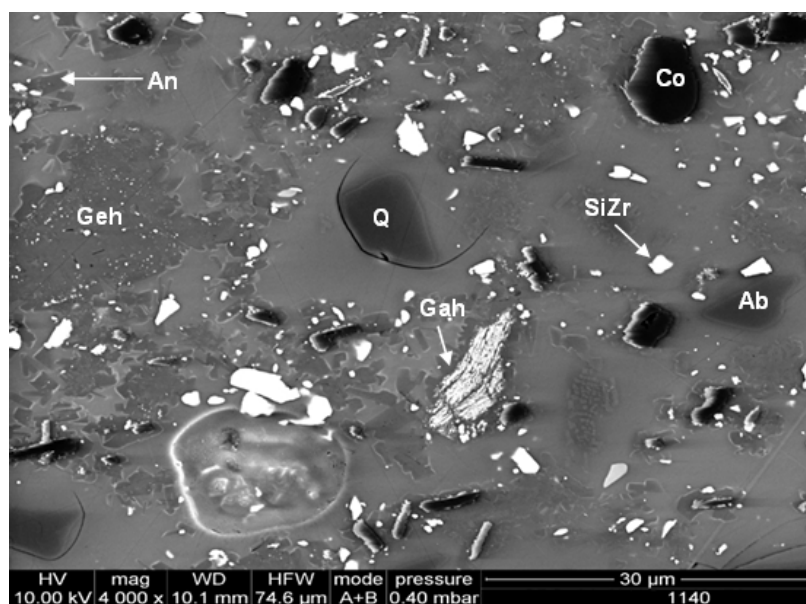


Figura 5.31 Microestructura del esmalte EGPM-B 1140°C(10 kV) (4000x)

Tabla 5.46 Porcentaje de fases cristalinas presentes en los esmaltes EMAB y EGPM-B en crudo y cocidos a 1140°C. Cuantificación por DRX mediante el método de Rietveld

Esmalte	Esmalte en crudo		Cocción a 1140°C	
	Fase Cristalina	%	Fase cristalina	%
EMAB	Corindón (Al_2O_3)	12	Corindón (Al_2O_3)	6
	Circón (ZrSiO_4)	7	Circón (ZrSiO_4)	4
	Cincita (ZnO)	2	Cuarzo (SiO_2)	1
	Cuarzo (SiO_2)	4	Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	18
	Wollastonita (CaSiO_3)	20	Gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)	2
	Nefelina ((Na, K)AlSiO ₄)	9		
	Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	12		
	Feldespato potásico (KAlSi_3O_8)	5		
	Caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)	8		
EGPM-B	Corindón (Al_2O_3)	9	Corindón (Al_2O_3)	5
	Circón (ZrSiO_4)	7	Circón (ZrSiO_4)	4
	Cincita (ZnO)	4	Cuarzo (SiO_2)	1
	Cuarzo (SiO_2)	9	Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	20
	Caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)	8	Gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)	1
	Wollastonita (CaSiO_3)	19	Wollastonita (CaSiO_3)	<1
	Nefelina ((Na, K)AlSiO ₄)	6	Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	2
	Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	14		
	Feldespato potásico (KAlSi_3O_8)	4		

5.2.4.2.3. Características estéticas

Se han determinado las coordenadas cromáticas y el brillo del esmalte a las temperaturas de cocción de 1120, 1140 y 1160°C. (Tabla 5.47 y Tabla 5.48) No se apreciaron diferencias significativas entre los vidriados obtenidos a partir de uno u otro esmalte. No obstante, los correspondientes al de referencia son algo más amarillentos debido a un mayor contenido de óxidos de hierro y titanio en las materias primas.

En ambos vidriados, el aspecto mate se debe, por una parte, a la presencia de infundidos (mate por inmadurez, es decir, por aplicación de un ciclo térmico insuficiente), y por otra, a la desvitrificación de cristales de anortita y gehlenita (mate verdadero).

Tabla 5.47. Coordenadas cromáticas de los vidriados a partir de los esmaltes EGPM-B y EMAB. Soporte sin engobe

Temperatura (°C)	Esmalte	L*	a*	b*
1120	EMAB	78,0	0,39	0,67
	EGPM-B	79,5	0,38	0,15
1140	EMAB	76,5	0,05	0,76
	EGPM-B	78,8	0,11	0,13
1160	EMAB	77,3	-0,15	0,62
	EGPM-B	79,6	-0,06	0,08

Tabla 5.48. Coordenadas cromáticas. Índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados a partir de los esmaltes EGPM-B y EMAB. Soporte con engobe

Temperatura (°C)	Referencia	L*	a*	b*	Ib	Ia	Brillo (UB 60°)
1120	EMAB	90,6	-0,70	3,28	78,3	6,2	6
	EGPM-B	91,6	-0,44	3,02	80,3	5,9	4
1140	EMAB	89,6	-0,82	2,39	79,8	4,4	8
	EGPM-B	89,9	-0,58	1,74	82,1	3,3	5
1160	EMAB	88,8	-0,97	1,53	81,3	2,6	9
	EGPM-B	89,7	-0,75	1,19	83,4	2,0	8

5.2.4.2.4. Características técnicas. Ataque químico y propiedades mecánicas)

- i. En ambos casos, la resistencia al ataque químico es similar (Tabla 5.49). No presentan cambios en el aspecto cuando se tratan con bases fuertes, aunque se aprecian ligeros cambios de aspecto cuando son tratados con ácidos. Este comportamiento lo muestran los vidriados con una cantidad significativa de anortita y/o wollastonita en el vidriado final.⁽¹⁹⁶⁻¹⁹⁸⁾
- ii. Las propiedades mecánicas de los vidriados obtenidos (Tabla 5.50) muestran que los esmaltes son adecuados para el tipo de producto al que van destinados (pavimento). No obstante, se aprecia, que los valores correspondientes al nuevo esmalte desarrollado sin frita son sensiblemente más altas.

Tabla 5.49. Resistencia al ataque químico de los esmalte EMAB y EGPM-B (1140°C)

Reactivo	Esmalte EMAB	Esmalte EGPM-B
Ácido clorhídrico ($d \approx 1,19$) 18 % (v/v)	GHB (v)	GHB
Ácido láctico 5 % (v/v)	GHB (v)	GHB
Hidróxido potásico 100 g/l	GHA	GHA

Tabla 5.50. Propiedades mecánicas. Dureza Vickers y Tenacidad de los vidriados EMAB y EGPM-B (1140°C)

Propiedad mecánica	Esmalte EMAB	Esmalte EGPM-B
Dureza Vickers	$5,4 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,3$
Microdureza Berkovich (GPa)	$9,3 \pm 0,8$	$11,2 \pm 0,8$
Módulo de elasticidad (GPa)	85 ± 9	114 ± 19
Tenacidad ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	$0,94 \pm 0,10$	$1,12 \pm 0,12$

5.2.5. Vidriados Opacos y Satinados para pavimento (1140°C)

5.2.5.1. Preparación de esmaltes crudos. Selección del más idóneo

El esmalte seleccionado como referencia en el esmalte comercial ESB (4.1.2.8), cuya fórmula de carga se detalla en la Tabla 5.51.

Se formularon nueve composiciones distintas utilizando como materias primas, óxido de cinc, wollastonita, feldespatos potásico, corindón y circón. Como en todos los esmaltes, se utilizó caolín. (Anexo 1 pg 386).

Del análisis de los resultados, se desprende:

- i. La mayor parte de los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes formulados con borato calcinado CBCa son menos opacos y más brillantes que el tomado como referencia. En líneas generales, puede afirmarse que cuanto mayor es la opacidad de los vidriados, menor es su brillo. El circón resulta ser un componente decisivo a la hora de incrementar la opacidad de los vidriados sin alterar sustancialmente las otras características representativas. En efecto, la sustitución de feldespatos sódico por circón incrementa considerablemente la opacidad de los vidriados resultantes (comparar los resultados de los esmaltes (ESB-CBCa-5, 7 y 8)
- ii. El esmalte **ESB-CBCa-7**, en adelante ESG-B, cuya fórmula se detalla en la Tabla 5.51 junto con el de referencia, da lugar a un vidriado de características similares al de referencia (Tabla 5.52 y Tabla 5.53). Al someter este esmalte, junto al de referencia, a diferentes temperaturas de cocción (Tabla 5.54) se comprueba que ambos esmaltes conducen a vidriados cuyas características estéticas variaban poco con la temperatura de cocción. Estos resultados confirman que es factible obtener vidriados opacos satinados para pavimento gresificado a partir de esmaltes no fritados, utilizando el borato calcinado CBCa como materia prima.

Tabla 5.51 Fórmula de carga de los esmaltes satinados y opacos para gres esmaltado ensayados (% en peso)

Materia prima	ESB	ESG-B
Frita	67	--
Borato Calcinado CBCa	--	28
Óxido de cinc	--	9
Wollastonita	--	13
Feldespato sódico	5	29
Alúmina	--	7
Circón	--	6
Nefelina	20	--
Caolín	8	8

Tabla 5.52. Coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes indicados en la Tabla 5.51. Soporte sin engobe

Esmalte	L*	a*	b*	Brillo (UB 60°)
ESB	74,0	0,61	2,09	14
ESG-B	79,0	0,07	0,84	10

Tabla 5.53. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados obtenidos sobre soporte engobado 1140°C.

Esmalte	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
ESB	89,5	-0,64	2,35	79,7	4,5	16
ESG-B	90,3	-0,63	2,76	79,5	5,3	15

Tabla 5.54. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados opacos para pavimento (1140°C) sometidos a distintas temperaturas máximas de cocción. Soporte engobado.

Temperatura (°C)	Esmalte	L*	a*	b*	lb	la	Brillo(UB 60°)
1120	ESB	90,5	-0,46	3,22	78,4	6,3	15
	ESG-B	91,3	-0,56	3,49	78,7	6,7	10
1140	ESB	89,5	-0,64	2,36	79,7	4,5	16
	ESG-B	90,3	-0,63	2,76	79,5	5,3	15
1160	ESB	87,6	-0,81	1,24	80,8	2,1	18
	ESG-B	89,6	-0,82	1,83	81,4	3,3	13

5.2.5.2. *Características y propiedades de los esmaltes seleccionados y de los vidriados resultantes.*

5.2.5.2.1. Comportamiento térmico

- i. En lo referente a las temperaturas características (Tabla 5.55), el comportamiento del esmalte formulado sin frita (EGS-B) es bastante similar al comportamiento del esmalte de referencia, a excepción del inicio de contracción, que en el esmalte de referencia es unos 70°C más baja. No obstante, en el caso del esmalte de referencia, el proceso de sinterización sufre una clara paralización, debido a un fenómeno de cristalización (Figura 5.32). La abundante cristalización de hialofana ((K,Ba)Al(Si,Al)₃O₈) y de otras estructuras cristalinas, tales como anortita, en el seno de la matriz vítrea, provocan un aumento de la viscosidad del sistema, que prácticamente, paraliza temporalmente la sinterización por flujo viscoso. Únicamente a temperaturas más altas ($T^a > 1050^{\circ}\text{C}$) la viscosidad del sistema vuelve a reducirse (debido en parte a la disolución de cristales) y se reinicia la sinterización (contracción)
- ii. El intervalo de temperaturas de sellado en ambos esmaltes es suficientemente alto para no ocasionar defectos asociados a la impermeabilización temprana del soporte. La cristalización abundante del esmalte de referencia es la causa más probable de su alta temperatura de sellado.
- iii. Las curvas de expansión térmica de los dos vidriados obtenidos con los dos esmaltes son semejantes (Figura 5.32) y, a su vez, adecuados a las características dilatómetricas del tipo de soportes utilizados para pavimento. En consecuencia, es improbable que la utilización de ambos esmaltes generen problemas debido a su inadecuado acoplamiento esmalte-soporte.

Tabla 5.55. Temperaturas características y de sellado de los esmaltes seleccionados.

Temperatura Característica	Esmalte ESB (°C)	Esmalte EGS-B (°C)
Inicio de contracción (T _{IC})	785± 10	835± 10
Final de contracción (T _{FC})	1085± 10	1070± 10
Reblandecimiento (T _R)	1115± 10	1120± 10
Esfera (T _E)	1145(*)± 20	1170(*)± 20
Semiesfera (T _{1/2})	1180± 10	1220± 10
Fusión (T _F)	1225± 15	1280± 15
Temperatura de sellado(°C)	1060-1070	1020-1030

(*) La temperatura característica de esfera del esmalte EGS-B no se produce esfera completa al igual que en el caso del esmalte SB

Tabla 5.56 Análisis dilatométrico de los esmaltes ensayados satinados para pavimento (1140°C)

Coefficientes · 10 ⁷ °C ⁻¹	Esmalte ESB	Esmalte EGS-B
α_{50-300}	61	62
γ_{50-300}	183	186
$\alpha_{300-500}$	69	63
$\gamma_{300-500}$	207	189
T. reblandecimiento (°C)	990	978

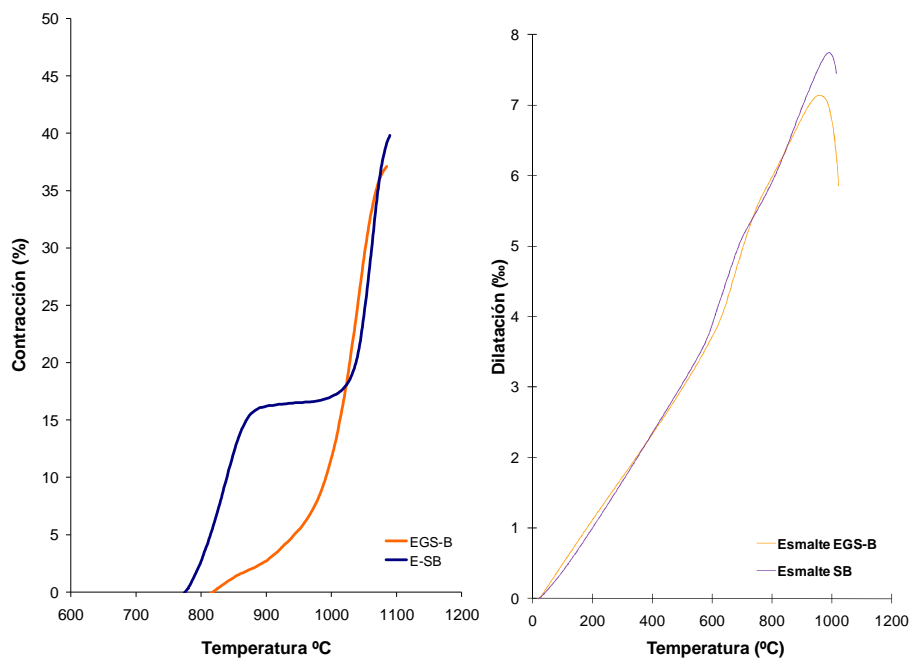


Figura 5.32. Curvas de contracción y expansión térmica de los esmaltes ESB y EGS-B

5.2.5.2.2. Caracterización microestructural de los vidriados obtenidos.

De la observación microestructural de los vidriados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), se desprende:

- i. En el vidriado **EGS-B** (Figura 5.34 y Figura 5.35) se aprecian partículas residuales de circonio (SiZr), corindón (Co) y cuarzo (Q), en proporciones que están de acuerdo con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X (Tabla 5.57). También se pueden

observar abundantes cristales de plagioclasas (una solución sólida de albita-anortita), de forma irregular, (en forma de agujas o bien de forma poligonal). Dichos cristales deben formarse por desvitrificación del fundido que se forma, principalmente por reacción de la wollastonita con el caolín y la albita. Finalmente, también se han observado pequeños cristales de gahnita, generalmente rodeando a las partículas de corindón, en forma de aureola blanquecina, y ocasionalmente dispersas en la matriz vítrea. La relativa abundancia de fases que se aprecia en las micrografías es consistente con los datos de difracción de rayos X.

- ii. En el vidriado **ESB** (Figura 5.33) se observan abundantes cristales prismáticos de hialofana, formados por la desvitrificación del fundido resultante de la frita de partida. La abundante desvitrificación de hialofana es el fenómeno responsable de la paralización de la sinterización anteriormente mencionada. También se han apreciado ocasionalmente agrupaciones de pequeños cristales de circona (ZrO_2), no detectados por difracción de rayos X, producto de la desvitrificación del circonio presente en la frita. Finalmente se pueden observar cristales de plagioclasas, principalmente anortita, como consecuencia de su alto contenido en calcio y cristales residuales de feldespato sódico-potásico y de albita.

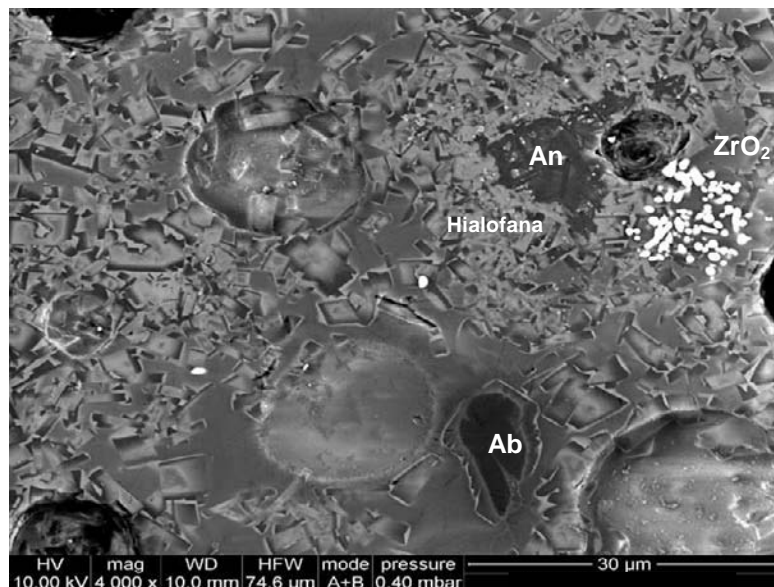


Figura 5.33. Microestructura del esmalte SB 1140°C. 4000x 10kV

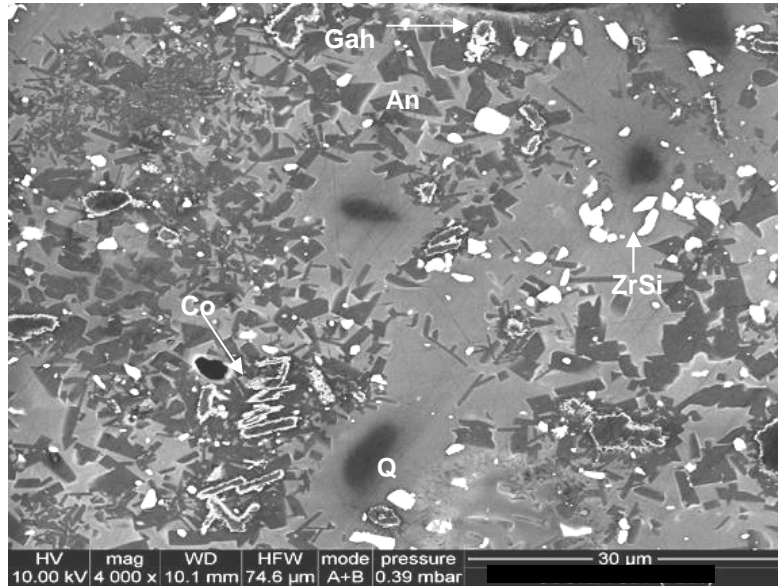


Figura 5.34.MEB. Microestructura del esmalte EGS-B 1140°C. 4000x 10kV

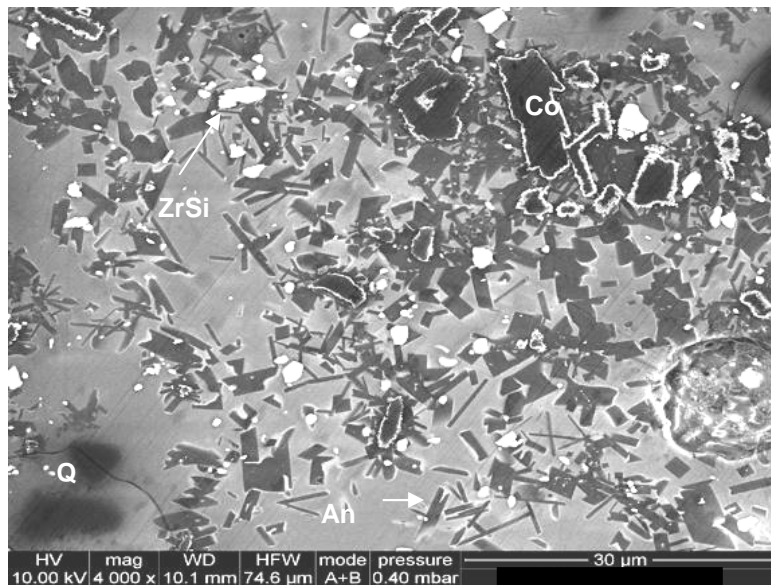


Figura 5.35.MEB. Microestructura del esmalte EGS-B 1140°C. 4000x 10kV

Tabla 5.57 Porcentajes de fases cristalinas presentes en los esmaltes ESB y EGS-B en crudo y a 1140°C. Determinación por el método de Rietveld.

Esmalte	Crudo		Cocción a 1140°C	
	Fase cristalina	%	Fase cristalina	%
ESB	Caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)	8	Hialofana($(\text{K},\text{Ba})\text{Al}(\text{Si},\text{Al})_3\text{O}_8$)	30
	Nefelina ($(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$)	6	Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	6
	Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	7	Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	3
	Feldespató potásico (KAlSi_3O_8)	6		
EGS-B	Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	26	Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	21
	Cincita (ZnO)	10	Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	7
	Cuarzo (SiO_2)	7	Circón (ZrSiO_4)	5
	Corindón (Al_2O_3)	7	Corindón (Al_2O_3)	4
	Circón (ZrSiO_4)	6	Gahnita (ZnAl_2O_4)	3
	Wollastonita (CaSiO_3)	12	Cuarzo (SiO_2)	1
	Caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)	8		

5.2.5.2.3. Características estéticas

Al comparar los valores de las coordenadas cromáticas y brillo (Tabla 5.58 y Tabla 5.59) correspondientes a los esmaltes ESB y EGSB, aplicados sobre soporte con y sin engobe y cocidos a 1120, 1140 y 1160°C, se aprecia que dichos valores son similares, especialmente a 1140°C, que es la temperatura estándar de cocción. Para ambos esmaltes, también se aprecia que tanto los valores de las coordenadas cromáticas como del brillo varían muy poco con la temperatura de cocción. De esto se deduce que su intervalo de cocción es apropiado.

Tabla 5.58. Coordenadas cromáticas de los vidriados a partir de los esmaltes EGS-B y ESB. Soporte sin engobe

Temperatura (°C)	Esmalte	L*	a*	b*
1120	ESB	75,8	0,96	1,27
	EEGS-B	79,3	0,22	0,82
1140	ESB	74,0	0,61	2,09
	EEGS-B	79,0	0,07	0,84
1160	ESB	73,0	0,24	1,42
	EEGS-B	79,3	-0,10	0,88

Tabla 5.59. Coordenadas cromáticas. Índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados. Soporte con engobe

Temperatura (°C)	Esmalte	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
1120	ESB	90,5	-0,46	3,22	78,4	6,3	15
	EEGS-B	91,3	-0,56	3,49	78,7	6,7	10
1140	ESB	89,5	-0,64	2,36	79,7	4,5	16
	EEGS-B	90,3	-0,63	2,76	79,5	5,3	15
1160	ESB	87,6	-0,81	1,24	80,8	2,1	18
	EEGS-B	89,6	-0,82	1,83	81,4	3,3	13

5.2.5.2.4. Características técnicas. Resistencia al ataque químico y resistencia mecánica.

- i. Los vidriados no presentan cambios en el aspecto cuando se tratan con bases fuertes (Tabla 5.60). No obstante, frente a los ácidos fuertes, el esmalte de referencia presenta un peor comportamiento que el formulado con la nueva materia prima de boro. Frente al ácido láctico, ambos esmaltes presentan cambios de aspecto, debido a la formación de un complejo entre el reactivo y el cinc o el bario⁽¹⁹⁵⁾.
- ii. Respecto a sus propiedades mecánicas, al comparar los valores de dureza Vickers, microdureza Berkovich, módulo de elasticidad y tenacidad de los vidriados, se comprueba que ambos poseen valores similares y lo suficientemente altos para comportarse adecuadamente como pavimentos.

Tabla 5.60 Resistencia al ataque químico de los esmalte ESB y EGS-B

Reactivo	Esmalte ESB	Esmalte EGS-B
Ácido clorhídrico ($d \approx 1,19$) 18 % (v/v)	GHB (v)	GHA
Ácido láctico 5 % (v/v)	GHB (v)	GHB (v)
Hidróxido potásico 100 g/l	GHA	GHA

Tabla 5.61 Dureza Vickers y Tenacidad de los esmalte ESB y EGS-B

Propiedad mecánica	Esmalte ESB	Esmalte EGS-B
Dureza Vickers	$4,7 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,1$
Microdureza Berkovich (GPa)	$9,5 \pm 0,8$	$8,6 \pm 0,8$
Módulo de elasticidad (GPa)	90 ± 8	91 ± 9
Tenacidad ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	$0,97 \pm 0,12$	$1,07 \pm 0,10$

5.2.6. Vidriados Opacos y Brillantes para gres porcelánico (1180°C)

5.2.6.1. Preparación de esmaltes crudos. Selección del más idóneo

Se ha seleccionado como referencia el esmalte comercial EBA (Tabla 5.62). De forma general, en la fórmula de carga de este tipo de esmaltes de alta temperatura de cocción, el porcentaje de frita es bastante bajo.

En la formulación de los nuevos esmaltes, exentos de frita, se han utilizado las materias primas siguientes: talco, óxido de cinc, feldespato potásico, wollastonita, circón, cuarzo o corindón (Anexo 1 pg 389). Del análisis de los resultados obtenidos se deduce lo siguiente:

- i. Se han obtenido una serie de nuevos vidriados opacos brillantes, aptos para recubrir soportes de gres porcelánico, utilizando el borato calcinado, CBCa, como ingrediente de sus respectivas composiciones.
- ii. El vidriado obtenido a partir del esmalte EBA-CBCa-3 presenta una gran cantidad de pinchados en superficie, probablemente debido a la elevada proporción de borato calcinado CBCa empleado en su formulación. El esmalte **EBA-CBCa-2** (Tabla 5.62) da lugar a un vidriado de aspecto muy similar al de referencia y sin defectos en su superficie, aunque presenta una tonalidad ligeramente más amarillenta (Tabla 5.63 -Tabla 5.65) por lo que se decidió seleccionarlo.

Tabla 5.62 Fórmula de carga de los esmaltes brillantes para gres esmaltado tanto la nueva formulación como el de referencia (% en peso)

Materia prima	EBA	EBA-CBCa2
Frita	25	--
Borato calcinado CBCa	--	28
Óxido de cinc	2	9
Feldespato sódico	--	38
Wolastonita	20	9
Circón	7	8
Nefelina	26	--
Corindón	12	--
Caolín	8	8

El esmalte EBA-CBCa-2 se referenciará en adelante EPB-B.

Tabla 5.63. Coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes indicados en la tabla 5.62 (1180°C)

Esmalte	L*	a*	b*	Brillo (UB 60°)
EBA	88,4	0,32	3,77	93
EPB-B	88,2	0,06	4,13	94

Tabla 5.64. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados brillantes para porcelánico obtenidos sobre soporte engobado a 1180°C

Esmalte	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
EBA	92,9	-0,30	3,04	81,8	6,0	92
EPB-B	92,3	-0,44	3,66	79,3	7,1	91

Tabla 5.65. Coordenadas cromáticas de los vidriados brillantes para porcelánico a distintas temperaturas. Soporte con engobe.

Temp. (°C)	Esmalte	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
1160	EBA	93,6	-0,15	3,68	80,8	7,3	93
	EPB-B	92,4	-0,24	4,50	77,0	8,8	82
1180	EBA	92,9	-0,30	3,04	81,8	6,0	92
	EPB-B	92,3	-0,44	3,66	79,3	7,1	91
1200	EBA	92,6	-0,35	2,63	82,7	5,1	93
	EPB-B	91,3	-0,37	3,35	79,0	6,6	94

5.2.6.2. Características y propiedades de los esmaltes seleccionados y los vidriados resultantes.

5.2.6.2.1. Comportamiento térmico

- i. Del examen de los valores de las temperaturas características de los dos esmaltes (Tabla 5.66), se aprecia, que el comportamiento de ambos esmaltes es muy similar, a excepción de la temperatura de inicio de sinterización, que en el esmalte de referencia es unos 25°C más baja.
- ii. El intervalo de las temperaturas de sellado (Tabla 5.66), en ambos esmaltes, se sitúa a temperaturas lo suficientemente altas (>1020°C) como para concluir que el empleo de estos esmaltes no pueda acarrear en el producto, defectos derivados de la temprana impermeabilización del soporte.
- iii. Aunque las curvas de expansión-temperatura de los dos vidriados presenten algunas diferencias, especialmente a temperaturas

próximas a las de reblandecimiento (Figura 5.36), sus coeficientes de dilatación son similares y apropiados (Tabla 5.67) para que en este tipo de producto, no se produzcan problemas asociados a una falta de acoplamiento esmalte-soporte.

Tabla 5.66. Temperaturas características y temperaturas de sellado de los esmaltes EBA y EPB-B (°C).

Temperatura Característica	Esmalte EBA (°C)	Esmalte EPB-B(°C)
Inicio de contracción (T _{IC})	875 ± 10	905 ± 10
Final de contracción (T _{FC})	1065 ± 10	1070 ± 10
Reblandecimiento (T _R)	1115 ± 10	1105 ± 10
Esfera (T _E)	1155 ± 10	1180 ± 10
Semiesfera (T _{1/2})	1235 ± 10	1210 ± 10
Fusión (T _F)	1310 ± 10	1275 ± 10
Temperatura de sellado(°C)	1030-1040	1015-1025

Tabla 5.67 Análisis dilatométrico de los esmaltes BA y EPB-B

Coeficientes-10 ⁻⁷ °C ⁻¹	Esmalte EBA	Esmalte EPB-B
α ₅₀₋₃₀₀	66	63
γ ₅₀₋₃₀₀	198	189
α ₃₀₀₋₅₀₀	72	66
γ ₃₀₀₋₅₀₀	216	198
T. reblandecimiento (°C)	848	960

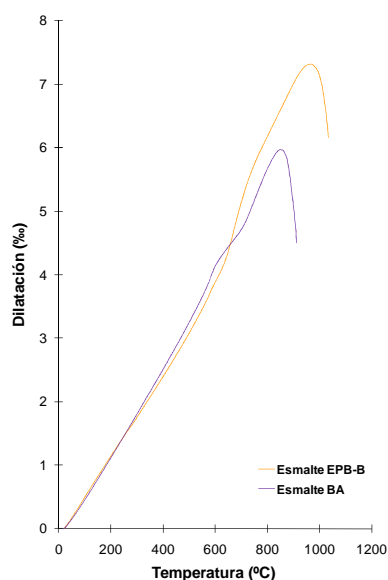


Figura 5.36. Expansión térmica de los esmaltes EBA y EPB-B

5.2.6.2.2. Caracterización microestructural de los vidriados

- i. La microestructura final del vidriado resultante del esmalte **EPB-B** cocido a **1180°C** es bastante sencilla (Figura 5.38). Se distinguen, por orden de abundancia, en primer lugar, partículas residuales de circón, que han sido poco atacadas por el fundido (Tabla 5.68). Las restantes fases muy minoritarias, son partículas de cuarzo residual, cristales de gahnita (Gah), bien formando agrupaciones de pequeños cristales en zonas localizadas, que deben corresponder a aglomerados de cincita en el esmalte crudo, o bien recubriendo partículas residuales de corindón (no detectado por difracción de rayos X). También, de forma ocasional, se aprecian agrupaciones de anortita.
- ii. La microestructura del vidriado resultante a partir del esmalte de referencia (EBA), aunque también es bastante sencilla (Figura 5.37), presenta una mayor abundancia de de fases cristalinas (Tabla 5.68) y algunos rasgos diferenciados que conviene destacar. En primer lugar, se distinguen partículas de circón (SiZr) de tamaño muy diferente, los que corresponde al circón residual, y, más grandes, los cristales desvitrificados a partir de la frita, mucho más pequeñas. Nótese, que el contenido de circón en el vidriado cocido a 1180°C es mayor que en el esmalte en crudo. En segundo lugar, a diferencia del vidriado anterior, la cantidad de partículas residuales de cuarzo es bastante elevada (6% en peso según difracción de rayos x) y de tamaño relativamente grande. Finalmente, de forma ocasional, se apreciaron cristales de corindón y agrupaciones de pequeños cristales de anortita.

Tabla 5.68 Porcentaje de fases cristalinas presentes (% peso) en los esmaltes EBA y EPB-B en crudo y a 1180°C.

Esmalte	Crudo		Cocción a 1180°C	
	Fase cristalina	%	Fase cristalina	%
EBA	Circón (ZrSiO ₄)	7	Circón (ZrSiO ₄)	10
	Cuarzo (SiO ₂)	17	Cuarzo (SiO ₂)	6
	Corindón (Al ₂ O ₃)	17	Anortita (CaAl ₂ Si ₃ O ₆)	<1
	Caolinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	8		
	Cincita (ZnO)	2		
EPB-B	Circón (ZrSiO ₄)	9	Circón (ZrSiO ₄)	8
	Cuarzo (SiO ₂)	7	Cuarzo (SiO ₂)	1
	Caolinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	7	Gahnita (ZnAl ₂ O ₄)	1
	Cincita (ZnO)	9	Anortita (CaAl ₂ Si ₃ O ₆)	<1
	Wollastonita (CaSiO ₃)	10		
	Albita (NaAlSi ₃ O ₈)	35		

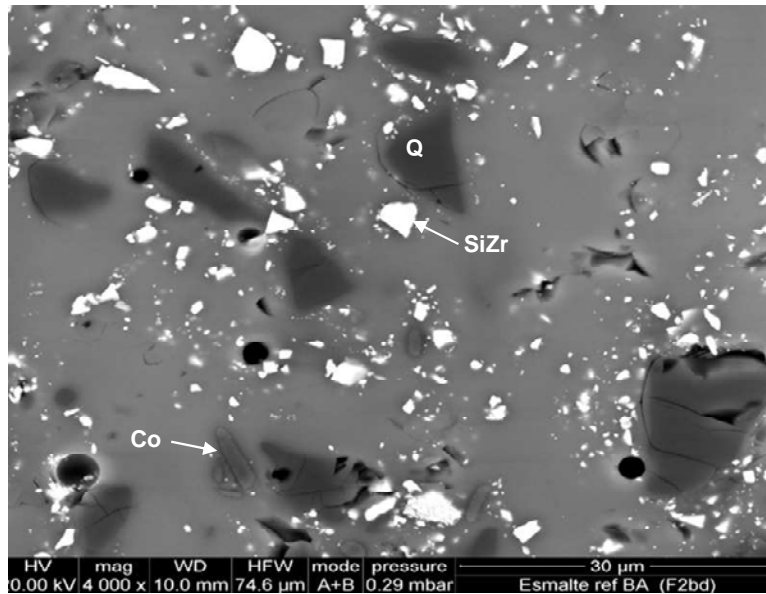


Figura 5.37. Microestructura del esmalte E BA 1180°C. 4000x 10kV

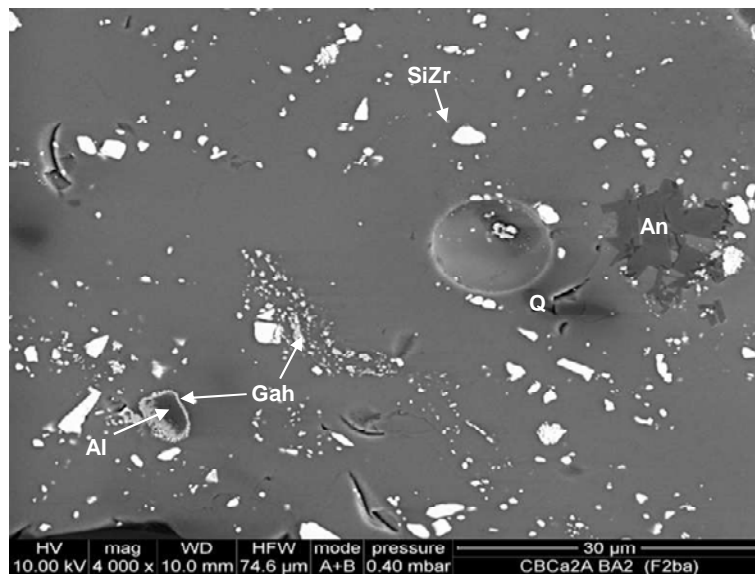


Figura 5.38 Microestructura del esmalte EPB-B 1180°C. 4000x 10kV

5.2.6.2.3. Características estéticas.

Al comparar los valores de las coordenadas cromáticas y del brillo correspondiente a los vidriados obtenidos con los esmaltes seleccionados cocidos a 1160, 1180 y 1200°C (Tabla 5.69 y Tabla 5.70), se aprecia una gran similitud en sus valores. Sin embargo, los vidriados obtenidos con el nuevo esmalte EPB-B, preparado con borato, son algo más amarillentos, debido a la presencia de los iones cromóforos Fe y Ti, en las materias primas utilizadas en la obtención de la nueva materia prima de boro. Asimismo, también puede apreciarse, que a excepción del brillo del vidriado EPB-B cocido a 1160°C, los valores de todos los parámetros estéticos analizados son prácticamente independientes de la temperatura.

Tabla 5.69. Coordenadas cromáticas de los vidriados de los esmaltes EPB-B y EBA. Soporte sin engobe

Temperatura (°C)	Esmalte	L*	a*	b*
1160	EBA	91,1	0,49	4,56
	EPB-B	90,3	0,33	5,63
1180	EBA	89,8	0,41	4,15
	EPB-B	89,6	0,27	5,14
1200	EBA	88,9	0,35	3,92
	EPB-B	88,4	0,16	4,62

Tabla 5.70. Coordenadas cromáticas. Índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados de los esmaltes EPB-B y EBA. Soporte con engobe

Temperatura (°C)	Esmalte	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
1160	EBA	93,6	-0,15	3,68	80,8	7,3	93
	EPB-B	92,4	-0,24	4,50	77,0	8,8	82
1180	EBA	92,9	-0,30	3,04	81,8	6,0	92
	EPB-B	92,3	-0,44	3,66	79,3	7,1	91
1200	EBA	92,6	-0,35	2,63	82,7	5,1	93
	EPB-B	91,3	-0,37	3,35	79,0	6,6	94

5.2.6.2.4. Características técnicas. Resistencia al ataque químico y resistencia mecánica.

- i. De acuerdo con los resultados obtenidos en la Tabla 5.71, la resistencia de ambos esmaltes al ataque de las bases, ácidos fuertes y al ácido láctico, es excelente.
- ii. Los valores de dureza Vickers, microdureza Berkovich, módulo de elasticidad y tenacidad de los dos vidriados, son muy similares y

adecuados por lo que su comportamiento durante el uso de éstos también debe serlo.

Tabla 5.71 Resistencia al ataque químico de los vidriados de los esmaltes EBA y EPB-B

Reactivo	Vidriado EBA	Vidriado EPB-B
Ácido clorhídrico ($d \approx 1,19$) 18 % (v/v)	GHA	GHA
Ácido láctico 5 % (v/v)	GHA	GHA
Hidróxido potásico 100 g/l	GHA	GHA

Tabla 5.72 Dureza Vickers y Tenacidad de los esmalte EBA y EPB-B

Propiedad mecánica	Vidriado EBA	Vidriado EPB-B
Dureza Vickers	$4,7 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,1$
Microdureza Berkovich (GPa)	$9,6 \pm 0,8$	$10,4 \pm 0,8$
Módulo de elasticidad (GPa)	102 ± 8	100 ± 15
Tenacidad ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	$1,05 \pm 0,10$	$1,07 \pm 0,11$

5.2.7. Vidriados mate para gres porcelánico (1180°C)

5.2.7.1. Preparación de esmaltes crudos. Selección del más idóneo

Se ha utilizado como esmalte de referencia, el esmalte comercial EMAB (Tabla 5.83), ya que con él, modificando únicamente la temperatura máxima de cocción, se obtienen buenos vidriados opacos mates, tanto para pavimento gresificado como para gres porcelánico.

Se han preparado cinco esmaltes, utilizando como materias primas en todas las composiciones, el borato calcinado CBCa, wollastonita y feldespato sódico o nefelina. Tan sólo en algunas composiciones, además de estos componentes, se ha utilizado corindón, cuarzo u óxido de cinc.

Del análisis de los resultados obtenidos, mostrados en el ANEXO 1 pg 391 se desprenden las siguientes conclusiones:

- i. Únicamente dos de las formulaciones ensayadas, la CBCa- MAB-3 y CBCa- MAB-4, con un 13 y un 11% de corindón respectivamente en su fórmula de carga, proporcionan texturas mates a los vidriados resultantes similares a la textura del de referencia (7.3.2 pg 391). No obstante todos los esmaltes ensayados conducen a acabados superficiales adecuados para recubrimientos de baldosas de gres porcelánico.

- ii. Atendiendo a las coordenadas cromáticas y a los valores de brillo, se ha seleccionado como más adecuado el esmalte CBCa- MAB-4, cuya composición coincide con la utilizada para la obtención del vidriado mate para pavimento gresificado (Tabla 7.32).
- iii. Al comparar el aspecto y propiedades estéticas de los vidriados obtenidos a 1160, 1180 y 1200°C, a partir del nuevo esmalte y del de referencia (Tabla 5.76) se comprueba que tanto los valores de las coordenadas cromáticas como del brillo son prácticamente independientes de la temperatura de cocción ensayada. El intervalo de cocción en ambos esmaltes es amplio.

Tabla 5.73 “Fórmulas de carga” de los esmaltes destinados a la obtención de vidriados opacos mates para gres porcelánico (% en peso)

Materia prima	EMAB	EMAB-CBCa-4
Frita	24	--
Borato CBCa	--	24
Wollastonita	20	19
Circón	7	7
Corindón	12	10
Nefelina	27	24
Cuarzo	--	4
Óxido de cinc	2	4
Caolín	8	8

Tabla 5.74. Coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes indicados en la Tabla 5.73 a 1180°C. Soporte no engobado.

Esmalte	L*	a*	b*	Brillo (UB 60°)
EMAB	85,9	0,08	5,92	7
EMAB-CBCa-4	89,7	0,32	5,48	7

Tabla 5.75. Coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes indicados en la Tabla 5.73. Soporte engobado

Referencia	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
EMAB	90,4	-0,64	3,99	76,1	7,7	7
EMAB-CBCa-4	92,2	-0,46	3,65	79,3	7,0	7

Tabla 5.76. Coordenadas cromáticas de vidriados mates (Tabla 5.73) para porcelánico a distintas temperaturas. Soporte con engobe.

Temp. (°C)	Esmalte	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
1160	EMAB	91,9	-0,43	4,55	76,2	8,8	7
	EMAB-CBCa-4	92,7	-0,32	4,22	78,2	8,2	7
1180	EMAB	90,4	-0,64	3,99	76,1	7,7	7
	EMAB-CBCa-4	92,2	-0,46	3,65	79,3	7,0	7
1200	EMAB	91,2	-0,52	3,97	77,1	7,7	8
	EMAB-CBCa-4	91,8	-0,53	3,10	80,4	5,9	8

5.2.7.2. *Características y propiedades de los esmaltes seleccionados y los vidriados resultantes.*

5.2.7.2.1. Comportamiento térmico

La sinterización y fusión de estos esmaltes ya ha sido tratada en el apartado (5.2.4.2). En lo que respecta a la expansión térmica de los vidriados, se comprueba que las curvas de expansión térmica de los esmaltes cocidos a 1180°C (Figura 5.39) son prácticamente coincidentes, y sus valores adecuados (Tabla 5.77), para el tipo de soporte al que van destinados estos esmaltes.

Tabla 5.77. Coeficientes de dilatación de los esmaltes MAB y EGPM-B a 1180°C

Coeficientes · 10 ⁻⁷ °C ⁻¹	Esmalte E MAB (1180°C)	Esmalte EGPM-B (1180°C)
α_{50-300}	71	67
γ_{50-300}	213	201
$\alpha_{300-500}$	72	67
$\gamma_{300-500}$	216	201
T. Reblandecimiento (°C)	1009	997

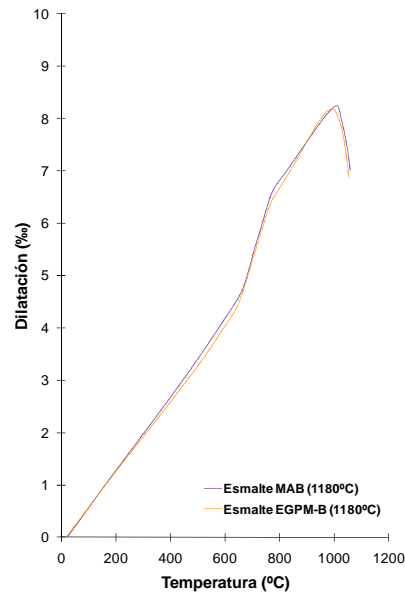


Figura 5.39. Comparación ensayo dilatometría esmaltes EMAB y EGPM-B 1180°C

5.2.7.2.2. Caracterización microestructural de los vidriados obtenidos.

De la observación de las micrografías y los ensayos de difracción de rayos X de los vidriados, se desprende:

- i. El vidriado obtenido con el esmalte **EGPM-B** cocido a 1180°C (Figura 5.42 y Figura 5.43) contienen como fases mayoritarias (Tabla 5.78) plagioclasas (principalmente anortita), bien en forma de aglomeraciones en pequeños cristales aciculares dispersos en la matriz, o bien como cristales de la misma forma, que crecen perpendicularmente desde la superficie a las partículas de corindón). También se observan partículas residuales de corindón y circón en porcentajes mucho menores (Tabla 5.78). Ocasionalmente se observan partículas de cuarzo residual y alguna agrupación de cristales de gahnita, detectados por difracción de rayos X.
- ii. El vidriado obtenido con el esmalte de referencia **EMAB** cocido a 1180°C, presenta una microestructura muy similar al vidriado anterior, tanto en lo referente a las fases presentes y tamaño (Figura 5.40 y Figura 5.41), como en el contenido de cristales. De ahí la similitud de propiedades tanto técnicas como estéticas de estos vidriados, las cuales, se indican en el siguiente apartado.

Tabla 5.78 Porcentaje de fases cristalinas presentes en los esmaltes EMAB y EGPM-B en crudo y cocidos a 1180°C. Cuantificación por DRX mediante el método de Rietveld

Esmalte	Esmalte en crudo		Cocción a 1180°C	
	Fase Cristalina	%	Fase cristalina	%
EMAB	Corindón (Al ₂ O ₃)	12	Corindón (Al ₂ O ₃) Circón (ZrSiO ₄) Cuarzo (SiO ₂) Anortita (CaAl ₂ Si ₂ O ₈) Gehlenita (Ca ₂ Al ₂ SiO ₇)	5 2 1 12 2
	Circón (ZrSiO ₄)	7		
	Cincita (ZnO)	2		
	Cuarzo (SiO ₂)	4		
	Wollastonita (CaSiO ₃)	20		
	Nefelina ((Na, K)AlSiO ₄)	9		
	Albita (NaAlSi ₃ O ₈)	12		
	Feldespato potásico (KAISi ₃ O ₈)	5		
	Caolinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	8		
EGPM-B	Corindón (Al ₂ O ₃)	9	Corindón (Al ₂ O ₃) Circón (ZrSiO ₄) Cuarzo (SiO ₂) Anortita (CaAl ₂ Si ₂ O ₈) Gehlenita (Ca ₂ Al ₂ SiO ₇) Gahnita (ZnAl ₂ O ₄) Albita (NaAlSi ₃ O ₈)	5 4 1 15 1 1 2
	Circón (ZrSiO ₄)	7		
	Cincita (ZnO)	4		
	Cuarzo (SiO ₂)	9		
	Caolinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	8		
	Wollastonita (CaSiO ₃)	19		
	Nefelina ((Na, K)AlSiO ₄)	6		
	Albita (NaAlSi ₃ O ₈)	14		
	Feldespato potásico (KAISi ₃ O ₈)	4		

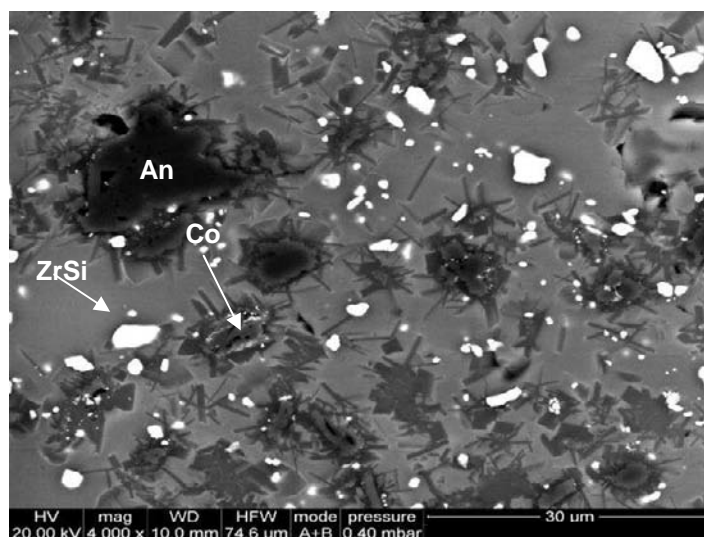


Figura 5.40 . Microestructura del esmalte MAB 1180°C (4000x) (20kV)

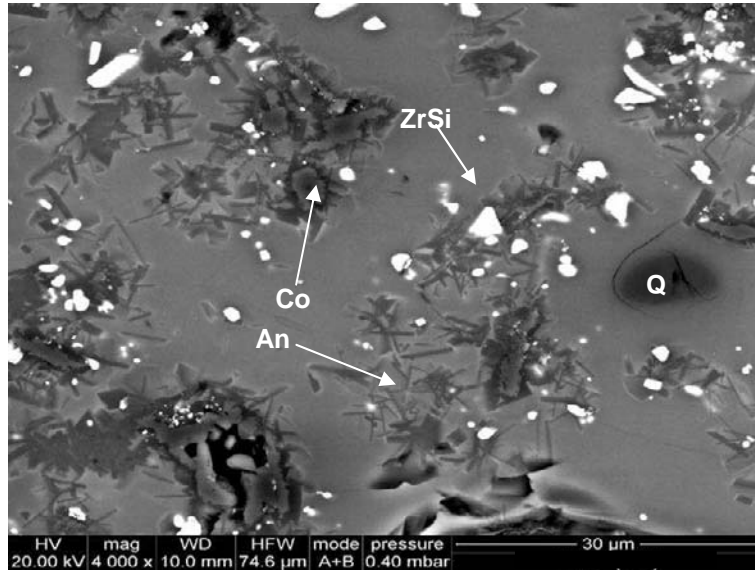


Figura 5.41. Microestructura del esmalte MAB 1180°C (4000x) (20kV)

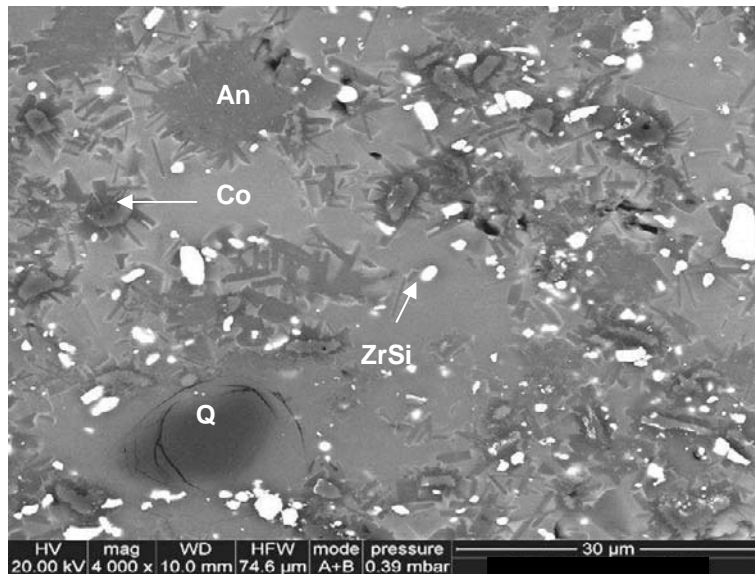


Figura 5.42. Microestructura del esmalte EGPM-B 1180°C (4000x) (20kV)

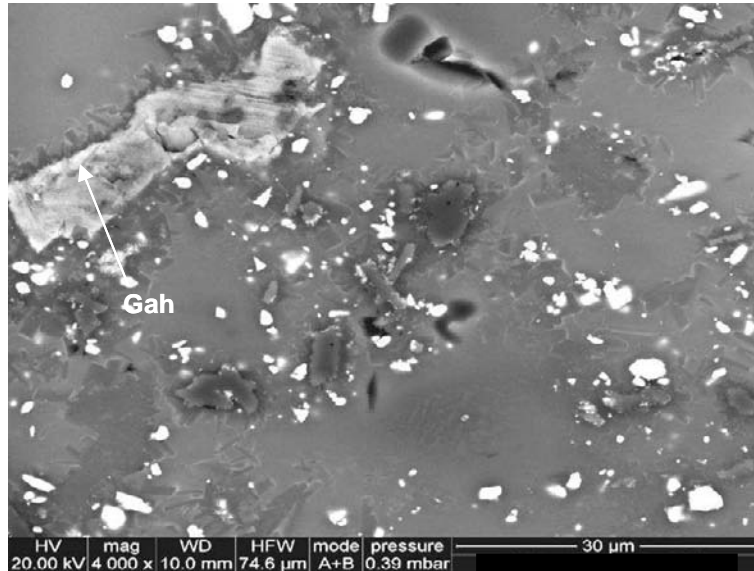


Figura 5.43. Microestructura del esmalte EGPM-B 1180°C (4000x) (20kV)

5.2.7.2.3. Características estéticas

Ver apartado 5.2.4.2.3.

5.2.7.2.4. Características técnicas. Resistencia al ataque químico y propiedades mecánicas.

- i. La resistencia al ataque químico de los vidriados obtenidos a 1180°C es también similar (Tabla 5.79). No presentan cambios en el aspecto cuando se tratan con bases fuertes, aunque se aprecian ligeros cambios de aspecto cuando son tratados con ácido clorhídrico y láctico. Este comportamiento lo muestran los vidriados con una cantidad significativa de anortita y/o wollastonita en el vidriado final ⁽¹⁹⁶⁻¹⁹⁸⁾
- ii. Para evaluar las propiedades mecánicas de los vidriados obtenidos como en casos anteriores, se seleccionaron los parámetros de dureza y tenacidad de los vidriados cuyos resultados se muestran en la Tabla 5.80. que los esmaltes son adecuados para el tipo de producto al que van destinados a gres porcelánico. El buen comportamiento de estos vidriados se confirmó mediante ensayos de resistencia a la abrasión en piezas obtenidas a escala piloto (Apartado 5.2.9.1.4).

Tabla 5.79. Resistencia al ataque químico de los esmalte MAB y EGPM-B (1180°C)

Reactivo	Esmalte EMAB	Esmalte EGPM-B
Ácido clorhídrico ($d \approx 1,19$) 18 % (v/v)	GHB (v)	GHB
Ácido láctico 5 % (v/v)	GHB	GHB
Hidróxido potásico 100 g/l	GHA	GHA

Tabla 5.80. Propiedades mecánicas. Dureza Vickers y Tenacidad de los vidriados EMAB y EGPM-B (1180°C)

Propiedad mecánica	Esmalte EMAB	Esmalte EGPM-B
Dureza Vickers	5,6 \pm 0,2	5,3 \pm 0,3
Microdureza Berkovich (GPa)	9,5 \pm 0,8	9,3 \pm 0,8
Módulo de elasticidad (GPa)	101 \pm 10	77 \pm 21
Tenacidad (MPa·m ^{1/2})	1,10 \pm 0,08	0,99 \pm 0,11

5.2.8. Vidriados Satinados para gres porcelánico (1180°C)

5.2.8.1. Preparación de esmaltes. Selección del más idóneo.

El esmalte de referencia utilizado fue el esmalte comercial ESA (Tabla 5.81).

Se han formulado y preparado once esmaltes, utilizando las materias prima siguientes: Borato calcinado, óxido de cinc, wollastonita, feldespatos y feldespatoideos, circón, corindón, cuarzo y caolín. (Anexo 1. pg. 393)

Las conclusiones más relevantes de la experimentación realizadas son:

- i. La utilización del feldespato sódico como componente de los esmaltes, conduce a vidriados con una acusada tonalidad amarillenta, debido a la elevada proporción de óxidos de hierro y titanio (pg 110) que presenta dicha materia prima. Su sustitución por nefelina, conduce a vidriados más blancos.
- ii. Se han conseguido varios vidriados de aspecto bastante similar al de referencia a partir de esmaltes con el borato calcinado CBCa, atendiendo a las propiedades estética evaluadas (blancura, opacidad y brillo) (Tabla 5.82-Tabla 5.84). No obstante, a excepción del esmalte ESA- CBCa -4, todos los demás, condujeron a vidriados más brillantes que el de referencia. De ahí, que el esmalte seleccionado sea éste último, en adelante EPS-B, cuya fórmula de carga se detalla en la Tabla 5.81.

Tabla 5.81 Composiciones de esmalte con borato para obtener un vidriado con características similares al ESA (satinado para porcelánico).

Materia prima	ESA	SA-CBCa-4
Frita	68	--
Borato calcinado CBCa	--	27
Óxido de cinc	--	6
Wollastonita	--	9
Feldespató sódico	--	41
Feldespató potásico	7	--
Circón	--	3
Corindón	3	6
Nefelina	15	--
Caolín	8	8

Tabla 5.82. Coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados satinados para porcelánico obtenidos. Soporte sin engobe. 1180°C

Esmalte	L*	a*	b*	Brillo (UB 60°)
ESA	85,2	0,42	6,92	11
ESA-CBCa4	84,2	0,26	8,81	12

Tabla 5.83. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados obtenidos sobre soporte engobado

Esmalte	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
ESA	91,6	-0,22	4,12	77,1	8,2	11
ESA-CBCa4	90,1	-0,35	5,56	72,0	10,4	10

Tabla 5.84. Coordenadas cromáticas de vidriados satinados para porcelánico a distintas temperaturas. Soporte con engobe.

Temp. (°C)	Esmalte	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
1160	ESA	93,1	-0,19	4,46	77,9	8,8	11
	ESA-CBCa4	91,2	-0,26	7,03	68,4	13,8	9
1180	ESA	91,6	-0,22	4,12	77,1	8,2	11
	ESA-CBCa4	90,8	-0,35	5,56	72,0	10,9	10
1200	ESA	90,8	-0,26	3,42	78,2	6,9	12
	ESA-CBCa4	90,0	-0,43	5,32	71,8	10,5	20

5.2.8.2. *Características y propiedades de los esmaltes seleccionados y de los vidriados resultantes.*

5.2.8.2.1. Comportamiento térmico

- i. Del examen de los valores de las temperaturas características (Tabla 5.85) se deduce que el esmalte formulado sin fritas (EPS-B) es más refractario que el de referencia, tanto en el intervalo de sinterización como en el de reblandecimiento y fusión. Además, durante la cocción, el esmalte de referencia ESA, al igual que ocurre con su homólogo ESB (utilizado para pavimento gresificado) se produce una paralización de la sinterización a temperaturas relativamente bajas (Figura 5.44), debido a la cristalización de fases cristalinas, principalmente hialofana, en seno de la fase vítrea. Únicamente a temperaturas relativamente altas, se reinicia el proceso de sinterización, debido a la fusión paralela de fases cristalinas y la disminución de la viscosidad de la fase líquida.
- ii. El intervalo de temperatura de sellado es lo suficientemente amplio en ambos esmaltes, para que no presenten problemas asociados a una impermeabilización temprana del soporte por el esmalte.
- iii. Aunque la temperatura de reblandecimiento dilatométrico del vidriado EPS-B sea sensiblemente más baja que la del de referencia, el tramo de las curvas representativas del comportamiento elástico (Tabla 5.86), inferior a la temperatura de transformación, al igual que los coeficientes de expansión térmica (Tabla 5.86), son similares y adecuados para este tipo de vidriados.

Tabla 5.85. Temperaturas características y temperatura de sellado de los esmaltes ESA y EPS-B (°C).

Temperatura Característica	Esmalte ESA (°C)	Esmalte EPS-B (°C)
Inicio de contracción (T_{IC})	790	915
Final de contracción (T_{FC})	1100	1135
Reblandecimiento (T_R)	1130	1185
Esfera (T_E)	1150	1230
Semiesfera ($T_{1/2}$)	1185	1330
Fusión (T_F)	1240	1365
Temperatura de sellado(°C)	1060-1070	1070-1080

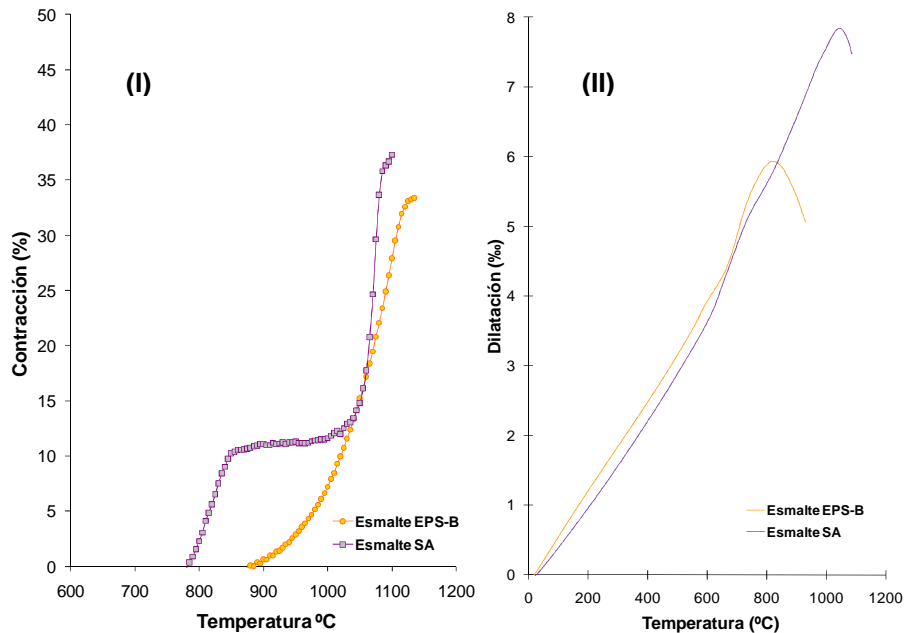


Figura 5.44 Curvas contracción – temperatura de los esmaltes ESA y EPS-B (I) y Comparación ensayo dilatométrica esmaltes ESA y EPS-B (II)

Tabla 5.86 Análisis dilatómetro de los esmaltes ESA y EPS-B

Coeficientes- $10^7 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	Esmalte ESA	Esmalte EPS-B
α_{50-300}	58	66
γ_{50-300}	174	198
$\alpha_{300-500}$	65	66
$\gamma_{300-500}$	195	198
T. reblandecimiento ($^\circ\text{C}$)	1054	827

5.2.8.2.2. Caracterización microestructural de los vidriados obtenidos.

- i. El vidriado obtenido del esmalte ESA cocido a 1180°C (Figura 5.45) está constituido principalmente por las siguientes fases cristalinas: partículas de tonalidad clara, cuyo análisis mediante EDAX indica que se trata de un silicoaluminato rico en bario, que de acuerdo con los datos de difracción de rayos X, es hialofana; agrupaciones de cristales de anortita (An) y partículas residuales de corindón (Co). Dicha microestructura, presenta ciertas similitudes con la

correspondiente al vidriado comercial satinado para pavimento gresificado.

- ii. El vidriado EPS-B presenta un aspecto más vítreo (Figura 5.46) que el de referencia (Tabla 5.87). Sus principales fases cristalinas son: Anortita (An), corindón (Co) y cuarzo residuales. También se apreciaron ocasionalmente, pequeños cristales muy blancos de gahnita (Gah), bien recubriendo las partículas de corindón, bien formando agrupaciones en el seno la matriz vítrea.

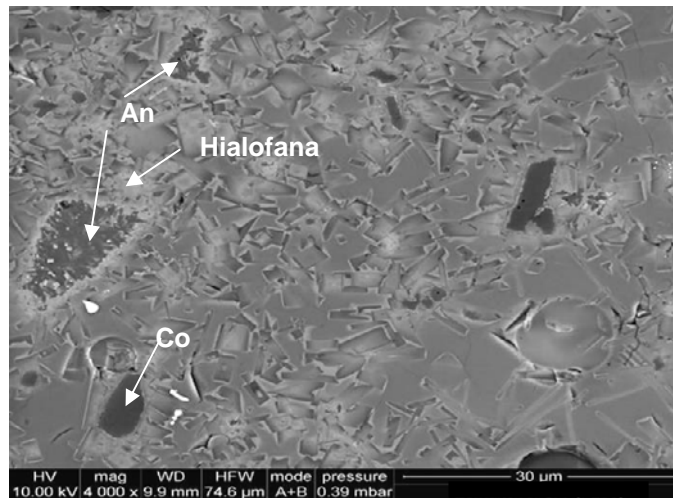


Figura 5.45. Microestructura del esmalte ESA a 1180°C (10kV) (4000x)

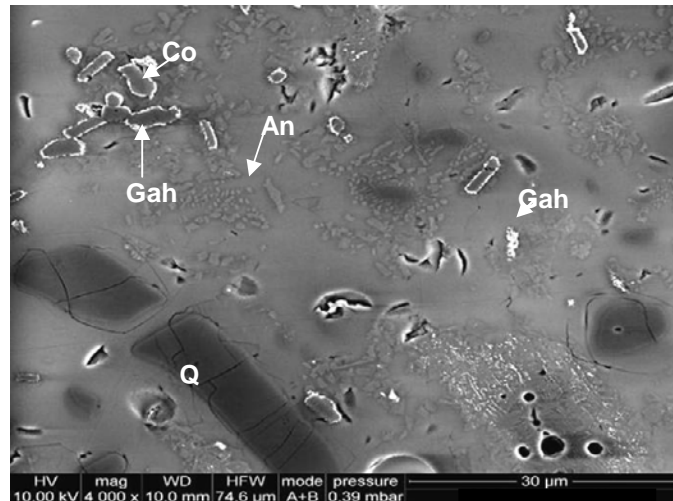


Figura 5.46. Microestructura del esmalte EPS-B a 1180°C (10kV) (4000x)

Tabla 5.87 Porcentaje de fases cristalinas presentes en los esmaltes ESA y EPS-B en crudo y cocidos a 1180°C determinadas por el método de Rietveld

Esmalte	Crudo		Cocción a 1180°C	
	Fase cristalina	%	Fase cristalina	%
ESA	Corindón (α - Al_2O_3)	4	Corindón (Al_2O_3)	3
	Caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)	8	Hialofana ($(\text{K},\text{Ba})\text{Al}(\text{Si},\text{Al})_3\text{O}_8$)	16
	Nefelina ($(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$)	5	Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	1
	Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	8	Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	8
	Feldespato potásico (KAlSi_3O_8)	7		
SBP	Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	40	Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	1
	Cuarzo (SiO_2)	8	Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	8
	Cincita (ZnO)	4	Cuarzo (SiO_2)	2
	Wollastonita (CaSiO_3)	10	Gahnita (ZnAl_2O_4)	1
	Caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)	8	Corindón (Al_2O_3)	6
	Corindón (Al_2O_3)	7		

5.2.8.2.3. Características estéticas de los vidriados resultantes.

Del examen de los resultados de la Tabla 5.88 y Tabla 5.89 se desprenden los siguientes resultados:

- i. El esmalte EPS-B conduce a vidriados más amarillentos debido al contenido de Fe y Ti del feldespato sódico que en este esmalte interviene en gran proporción. Asimismo, también se aprecia que a 1200°C, el brillo del vidriado óptimo del esmalte EPS-B, es mucho mayor que el de los restantes vidriados. Dicho comportamiento puede deberse a la disolución de fases cristalinas, de por sí escasas en el vidriado, al aumentar la temperatura de 1180 a 1200°C.

Tabla 5.88. Coordenadas cromáticas de los vidriados de los esmaltes EPS-B y ESA. Soporte sin engobe

Temperatura (°C)	Esmalte	L*	a*	b*
1160	ESA	89,2	0,67	7,22
	EPS-B	87,9	0,58	9,97
1180	ESA	85,2	0,42	6,92
	EPS-B	86,2	0,53	9,48
1200	SA	85,5	0,55	7,20
	EPS-B	84,7	0,46	9,01

Tabla 5.89. Coordenadas cromáticas. Índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados de los esmaltes ESA y EPS-B. Soporte con engobe

Temperatura (°C)	Esmalte	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
1160	SA	93,1	-0,19	4,46	77,9	8,8	11
	EPS-B	91,2	-0,26	7,03	68,4	13,8	9
1180	SA	91,6	-0,22	4,12	77,1	8,2	11
	EPS-B	90,8	-0,35	5,56	72,0	10,9	10
1200	SA	90,8	-0,26	3,42	78,2	6,9	12
	EPS-B	90,0	-0,43	5,32	71,8	10,5	20

5.2.8.2.4. Características técnicas. Resistencia al ataque químico y propiedades mecánicas.

De los resultados obtenidos de los ensayos de ataque químico y resistencia mecánica realizados sobre los vidriados, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- i. Ambos vidriados son ligeramente atacables por los ácidos fuertes, al igual que todos los vidriados de aspecto mate o satinado que contienen fases cálcicas (wollastonita o anortita).
- ii. Del examen de los resultados de la Tabla 5.91 se deduce que ambos vidriados poseen buenas propiedades mecánicas, lo que los hacen aptos para su utilización en la fabricación de gres porcelánico.

Tabla 5.90 Resistencia al ataque químico de los esmalte ESA y EPS-B

Reactivo	Esmalte ESA	Esmalte EPS-B
Ácido clorhídrico ($d \approx 1,19$) 18 % (v/v)	GHB	GHB
Ácido láctico 5 % (v/v)	GHB	GHB
Hidróxido potásico 100 g/l	GHA	GHA

Tabla 5.91 Dureza Vickers y Tenacidad de los esmalte ESA y EPS-B

Propiedad mecánica	Esmalte ESA	Esmalte EPS-B
Dureza Vickers	4,7 ± 0,3	4,6 ± 0,2
Microdureza Berkovich (GPa)	9,7 ± 0,8	9,8 ± 0,8
Módulo de elasticidad (GPa)	94 ± 8	101 ± 10
Tenacidad (MPa·m ^{1/2})	1,20 ± 0,20	1,05 ± 0,11

5.2.9. Experimentos a escala de planta piloto de esmaltes mates.

Con objeto de comprobar la viabilidad industrial de los nuevos esmaltes formulados sin fritada, con la nueva materia prima de boro, se realizaron pruebas a escala de planta piloto. Se seleccionaron un esmalte mate para azulejo, y otro también de aspecto mate para pavimento gresificado y gres porcelánico, por ser éstos de los que pueden originar mayores problemas de carácter reológico, por la solubilización de cationes divalentes y trivalentes.

Se prepararon 50 kg de cada esmalte en un molino discontinuo de bolas de alúmina. Los esmaltes se aplicaron sobre soportes de gres de cocción roja, gres porcelánico y azulejo utilizando una campana. La cocción se realizó en todos los casos en hornos industriales.

5.2.9.1. Experimentos a escala piloto del nuevo esmalte mate para pavimento gresificado y gres porcelánico (EGPM-B)

5.2.9.1.1. Molienda

En la Tabla 5.92 se muestran las cantidades de material molturadas para un contenido en sólidos del 72%, adicionando un 0,3% de desfloculante (TPF), un 0,3% de cola (CMC) y el 28% de agua. La duración de la molienda para lograr un rechazo a 40 micras del 2% en peso, el habitual a escala industrial, fue de 10 h 30'.

Tabla 5.92. Composición ensayada (% en peso). (Esmalte EMGP-B-Piloto)

Composición	% en peso	Masa (kg)
Nueva Materia prima de boro CBCA	24	14,45
Nefelina	24	14,45
Circón	7	4,21
Alúmina	10	6,02
Cuarzo	4	2,41
Óxido de zinc	4	2,41
Wollastonita	19	11,44
Caolín	8	4,82

5.2.9.1.2. Caracterización de la suspensión de esmalte a distintos tiempos de almacenamiento.

a) Distribución de tamaño de partícula.

En la Tabla 5.93 y la Figura 5.47 se muestra la distribución granulométrica de la suspensión "EMGP-B-Piloto". Se comprobó la distribución granulométrica obtenida, a escala de planta piloto, era muy similar a la que se emplea industrialmente.

Tabla 5.93 Características de tamaño de partícula de la suspensión "EMGP-B-Piloto"

d_{10}	d_{50}	d_{90}	d_v	d_s
0,92 μm	5,80 μm	24,9 μm	9,95 μm	2,48 μm

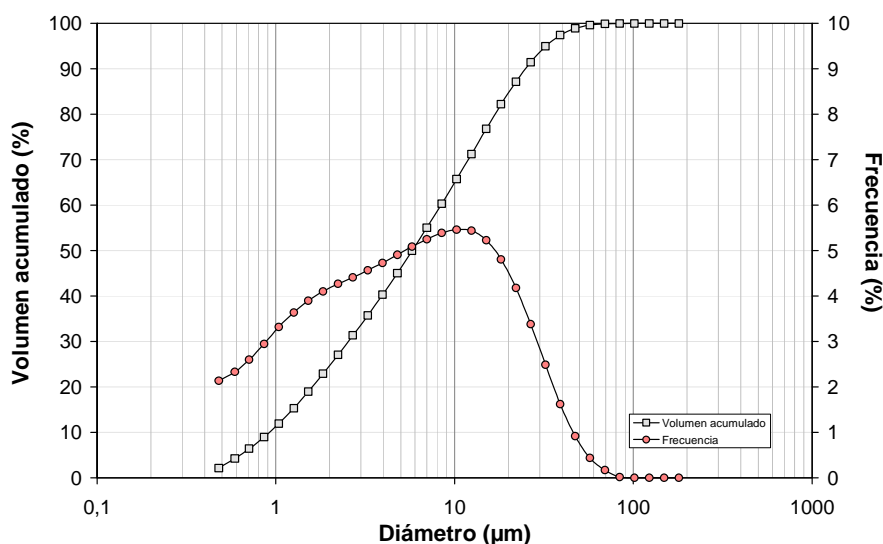


Figura 5.47 Distribución de tamaño de partícula de la suspensión "EMGP-B-Piloto"

b) Caracterización reológica del esmalte a distintos tiempos de almacenamiento.

Uno de los problemas que pueden presentar las suspensiones de esmalte es la variación de su viscosidad con el tiempo. En consecuencia, se procedió a determinar la curva de flujo de la suspensión de esmalte transcurridos varios días desde la preparación de la suspensión. Los ensayos se realizaron a 25°C.

En la Figura 5.48 se ha representado todas las curvas de flujo obtenidas. Se observan como características más importantes:

- i. La suspensión presenta una curva de flujo típica de un esmalte industrial: bien desfloculada y con una tixotropía baja.
- ii. No se produce una variación apreciable de la viscosidad con el tiempo, lo cual indica que la suspensión se comporta adecuadamente durante su almacenamiento y esmaltado.

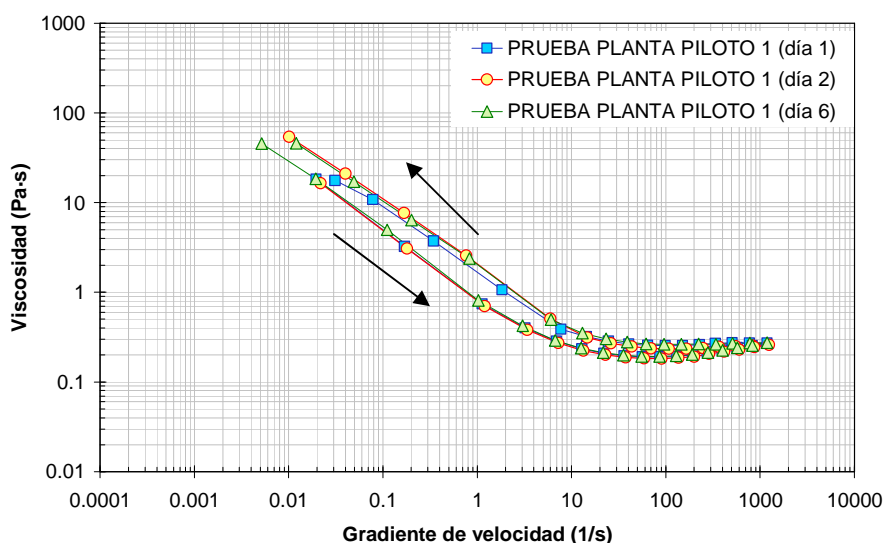


Figura 5.48 Curva de flujo del esmalte EGPM-B-Piloto después de 1, 2 y 6 días de almacenamiento.

Otros ensayos reológicos industriales habituales para la caracterización del esmalte tras la molienda se muestran en la Tabla 5.94. Se comprueba que los valores eran similares a los obtenidos para otros esmaltes en molindas industriales.

El tiempo medio de estabilidad de las burbujas en la superficie de la suspensión del esmalte fue de 1 ± 1 segundo, por lo que se puede concluir que el esmalte no muestra tendencia a estabilizar burbujas.

Tabla 5.94 Características de la suspensión de esmalte EGPM-B-Piloto

Variables	Valores	
Tiempo de caída Copa Ford nº 4 (s)	73"	
Tixotropía (Gallenkamp)	5° G	1' = 300°G (600 cP)
		6' = 295°G (660 cP)
Densidad	1,89 g/cm ³	

5.2.9.1.3. Cocción de las piezas esmaltadas

Las piezas obtenidas fueron cocidas en hornos industriales, a la temperatura requerida por el soporte. Las piezas fueron cocidas en dos empresas, en una de ellas las aplicadas sobre soporte de gres de cocción roja y en la otra las aplicadas sobre soporte de gres porcelánico. Los ciclos térmicos utilizados fueron los que disponía la empresa en el momento de llevar a cabo la cocción. En la Tabla 5.95 se muestran las coordenadas cromáticas del esmalte tras su cocción industrial.

Tabla 5.95. Coordenadas cromáticas. Índices de blancura y amarillez y brillo del esmalte EGPM-B-Piloto y su homólogo de referencia

Referencia	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
MAB	85,7	-0,07	5,50	66,3	11,6	10
EGPM-Piloto	86,9	0,06	4,61	70,2	9,8	14

Durante dicha cocción no apareció ningún problema, las piezas obtenidas tenían un buen aspecto superficial y no presentaban curvaturas significativas.

Estos resultados ponen de manifiesto que el esmalte obtenido empleando el borato no causa problemas durante el proceso de cocción de la baldosa.

5.2.9.1.4. Resistencia a la abrasión de las piezas obtenidas

Al realizar ensayos de resistencia a la abrasión según procedimientos normalizados para baldosas (UNE EN ISO 10545-7: 1999 "Baldosas Cerámicas - Parte 7: Determinación de la resistencia a la abrasión superficial de baldosas esmaltadas), que consiste en someter la superficie vista de las probetas a la acción de una carga abrasiva, midiendo la diferencia de peso seco, antes del ensayo y después de una etapa de abrasión de 6000 revoluciones, se corroboró el buen comportamiento de los vidriados formulados con la nueva materia prima de boro frente a la abrasión (Tabla 5.96).

Tabla 5.96. Pérdida de peso a 6000 rev (mg) de los vidriados muestra: EMAB y EMGP-piloto 1180°C.

Baldosa	Vidriado EMAB (1180°C)	Vidriado EGPM-Piloto (1180°C)
	Pérdida de peso a 6000 rev. (mg)	Pérdida de peso a 6000 rev. (mg)
1	6	26
2	5	24
3	18	23
Valor medio	10 ± 6	24 ± 2

5.2.9.2. *Ensayos a escala piloto con un esmalte mate para azulejo (EAM(Ca)-B)*

El esmalte preparado en condiciones de planta piloto se denominó EAM(Ca)-B-Piloto.

La preparación del esmalte respecto a la molturación, carga de bolas, volumen óptimo y descarga del esmalte fue similar a la del apartado 5.2.9.1.1. Utilizando un contenido en sólidos del 72%, adicionando un 0,3% de desfloculante (TPF), un 0,3% de cola (CMC) y el 28% de agua.

Tabla 5.97. Composición ensayada (% en peso). Esmalte EAM(Ca)-B-Piloto

Composición	% en peso	Masa (kg)
Nueva Materia prima de boro CBCa	19	11,44
Nefelina	31	18,66
Circón	8	4,82
Alúmina	3	1,81
Cuarzo	4	2,41
Óxido de zinc	9	5,42
Wollastonita	9	5,42
Caolín	6	3,61
Dolomita	4	2,41
Carbonato de bario	7	4,21

El tiempo de molienda necesario para alcanzar el rechazo requerido fue de 8 horas.

5.2.9.3. *Caracterización de la suspensión de esmalte*

En la Tabla 5.98 se muestran los resultados de la caracterización del esmalte tras la molienda. El esmalte, presenta resultados similares a los obtenidos para otros esmaltes en molindas industriales.

Tabla 5.98 Características de la suspensión de esmalte EAM(Ca)-B-Piloto

Variables	Valores	
Tiempo de caída Copa Ford nº 4 (s)	53"	
Tixotropía (Gallenkamp)	5° G	1' = 308°G (500 cP)
		6' = 306°G (525 cP)
Densidad	1,92 g/cm ³	
Rechazo 40µm	2	

Se realizó una cocción industrial de las piezas. Durante dicha cocción no apareció ningún problema: las piezas obtenidas tenían un buen aspecto superficial y no presentaban curvaturas significativas. Estos resultados ponen de manifiesto que el nuevo esmalte obtenido, empleando la nueva

materia prima de boro, no causa problemas durante el proceso de cocción de la baldosa. La evaluación de las piezas en comparación con piezas industriales con esmaltes fritados fue positiva. En la Tabla 5.99 se muestran las coordenadas cromáticas del esmalte tras su cocción industrial.

Tabla 5.99. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo del esmalte EAM(Ca)-B-Piloto y el de referencia

Esmalte	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
EMCa	89,9	-0,17	2,59	79,6	5,3	18
EAM(Ca)-B-Piloto	90,7	-0,14	3,27	78,5	6,7	24

De la realización de la prueba a escala piloto con un esmalte que contiene borato, y que no contienen frita, se concluye que el uso del borato, en estas condiciones de trabajo, no da problemas durante el proceso de preparación y aplicación del esmalte, habiéndose obtenido piezas con adecuadas características tras su cocción en horno industrial.

5.3. Utilización del borato como materia prima de esmaltes. Estudio cinético de la sinterización de esmaltes.

5.3.1. Borato calcinado CBCa

5.3.1.1. Procesos de transformación durante el calentamiento a 25°C/min

i. Análisis térmico diferencial.

En el análisis térmico diferencial, ATD-TG, se observa que el material ya calcinado, cuando se vuelve a calentar de nuevo tan sólo pierde un 0,3% de su peso (Figura 5.49) en dos etapas: la evaporación del agua adsorbida en la superficie de las partículas, cuya velocidad máxima se presenta sobre los 170°C, y la pérdida mucho más gradual de grupos OH, en el intervalo de temperatura comprendido entre 350 y 600°C. Dichas transformaciones son endotérmicas, observándose una buena concordancia entre la curva de ATD (banda endotérmica) y la correspondiente a la velocidad de pérdida de peso (DTG).

En la curva de ATD (Figura 5.50) se pueden apreciar otros fenómenos, no asociados a la pérdida de peso de carácter endotérmico. Se puede distinguir un cambio en la pendiente de la curva, asociado a la transición vítrea del material, que a una velocidad de calentamiento de 25°C/min se encuentra en torno a los 650°C, aunque el proceso comienza sobre los 600°C. A partir de los 900°C se aprecian transformaciones exotérmicas asociadas a la formación y cristalización de plagioclasas. En torno a 1100°C se aprecia el pico correspondiente a una transformación endotérmica asociada a la fusión de cristales. El inicio de ese proceso se corresponde con la temperatura de reblandecimiento obtenida mediante microscopía de calefacción (1060°C) (Figura 5.52)

ii. Evolución de fases cristalinas, difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 5.51, se detallan los difractogramas de DRX correspondientes a las probetas cocidas a temperaturas de 650, 750, 850 y 950 °C y en la Tabla 5.100 los valores de contenido en fases cristalinas (determinadas por el método de Rietveld). Se aprecia que, conforme se incrementa la temperatura de ensayo, por encima de 750°C, comienza a disolverse en la matriz vítrea, pequeños cristales de cuarzo, wollastonita y mullita. A 950°C, ya se aprecia un claro incremento del número de cristales de plagioclasas (principalmente anortita) y una reducción de las fases residuales.

Tabla 5.100 Evolución de fases cristalinas (% peso) del borato CBCa con la temperatura

		650°C	750°C	850°C	950°C
Cuarzo (SiO₂)		16 ± 1	17 ± 1	16 ± 1	12 ± 1
Plagio-clasas	Anortita (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	6 ± 1	8 ± 1	8 ± 1	11 ± 1
	Albita (Na ₂ Al ₂ Si ₂ O ₈)	3 ± 1	3 ± 1	4 ± 1	4 ± 1
Wollastonita (CaSiO₃)		2 ± 0,5	2 ± 0,5	1 ± 0,5	<1
Mullita (~Al₆Si₃O₁₅)		4 ± 1	4 ± 1	3 ± 1	2 ± 1

iii. **Evolución de la microestructura.**

En la Figura 5.52 se muestran las micrografías correspondientes a la evolución de la microestructura del borato CBCa con al temperatura. A 650°C, a temperaturas próximas a la de transformación ($T_g=630^\circ\text{C}$), el proceso de sinterización por flujo viscoso aún no ha comenzado. Por ello, las partículas están sueltas y sus cantos son vivos. (Figura 5.52) A 750°C, temperatura ligeramente superior a la de reblandecimiento dilatométrico $T_R=735^\circ\text{C}$, el proceso de sinterización ya es evidente, puesto que sólo se aprecian partículas individualizadas de forma ocasional y unidas con otras partículas. Se observan áreas claramente densificadas. Se aprecia asimismo un aumento del tamaño medio de poro, debido principalmente a la eliminación de los más pequeños. A 850°C, el proceso de sinterización prácticamente se ha completado (Figura 5.52). Los poros, la mayoría esféricos, son cerrados y están dispersos en una matriz continua. A 950°C, el volumen de poros y su tamaño es mayor que a 850°C y su forma totalmente esférica. Todas estas características son representativas de un sistema vítreo de baja viscosidad, que con un aumento moderado de la temperatura, provoca una marcada expansión de los gases ocluidos en los poros.

En lo que respecta a las fases cristalinas, las micrografías de las probetas cocidas muestran, especialmente a 850 y 950°C, la presencia de grandes cristales residuales de cuarzo, generalmente junto a grietas, y de wollastonita muy blancos. También se aprecian cristales más pequeños de plagioclasa, mayoritariamente en forma cristales de anortita, que parecen aumentar en número al pasar de 850 a 950°C, de acuerdo con los datos de difracción de rayos X. (Tabla 5.100)

iv. Sinterización, reblandecimiento y “spreading” (microscopía de calefacción)

En la Figura 5.53 se ha representado la contracción de la superficie de la silueta de la probeta cilíndrica $\epsilon_a = \ln A_0/A$ en función de la temperatura. Se incluyen en esta misma figura, los valores de las temperaturas características.

Se comprueba que la sinterización comienza a temperaturas $T_{IC}=665^\circ\text{C}$, ligeramente superior a la temperatura de transformación, $T_g=630^\circ\text{C}$, y alcanza la máxima densidad a $T_{FC} = 955^\circ\text{C}$. Un posterior calentamiento, provoca una marcada reducción de la compacidad o contracción de la probeta, debido a la expansión de los gases atrapados en los poros. La forma sigmoideal de las curva de contracción frente a la temperatura, entre T_{IC} y T_{FC} , es típica de la sinterización de compactos de partículas de naturaleza exclusiva o mayoritariamente vítrea, durante la cual no se produce la cristalización de fases del fundido o lo hace en muy poca extensión.

En este caso la cantidad de fase vítrea en todo el intervalo de sinterización es alta ($\approx 70\%$ en peso) y sólo se detecta un incremento pequeño de la cantidad de plagioclasa (anortita) inferior al 5%, en las etapas finales de la sinterización (Tabla 5.100).

En lo que respecta al intervalo de sinterización y fusión del material, se aprecia que éste es bastante amplio, si se compara con el que correspondería a vidrios de composición parecida. Esto se debe a que en este tipo de materiales, a diferencia de los exclusivamente vítreos, con el aumento de la temperatura, se producen dos procesos simultáneos: uno, la disolución progresiva del cuarzo y de la mullita en el fundido, el otro, la cristalización de plagioclasa. Ambos procesos, tienden a aumentar la viscosidad efectiva del sistema (dispersión de partículas cristalinas en el fundido) ralentizando la rápida disminución de la viscosidad que experimentaría el fundido con el aumento de la temperatura, en ausencia de estos.

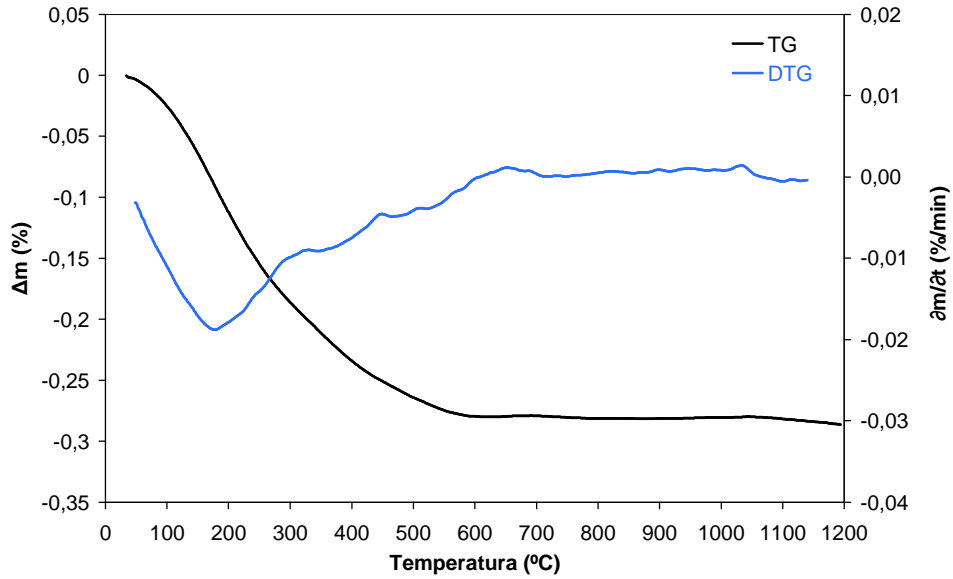


Figura 5.49 Resultados del análisis termogravimétrico (TG) del material CBCa. Velocidad de calentamiento, $a= 25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

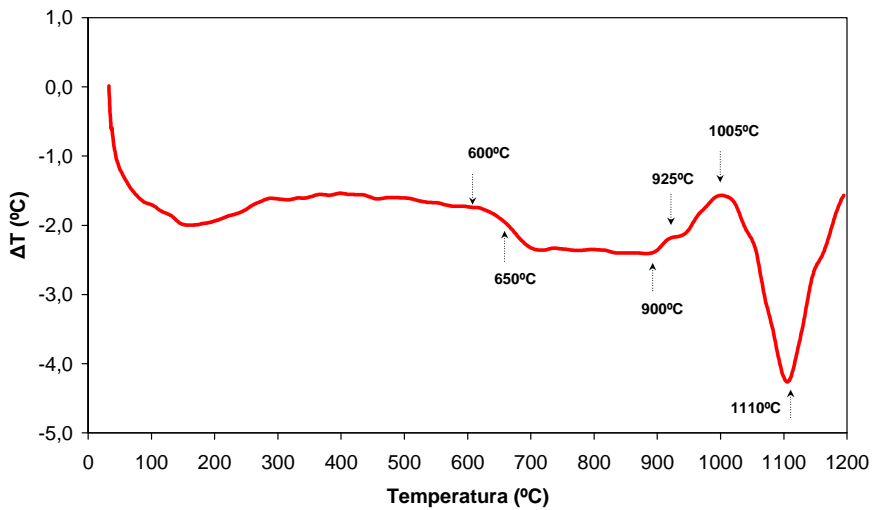


Figura 5.50 Resultados del análisis térmico diferencial (ATD) del material CBCa. Velocidad de calentamiento, $a= 25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

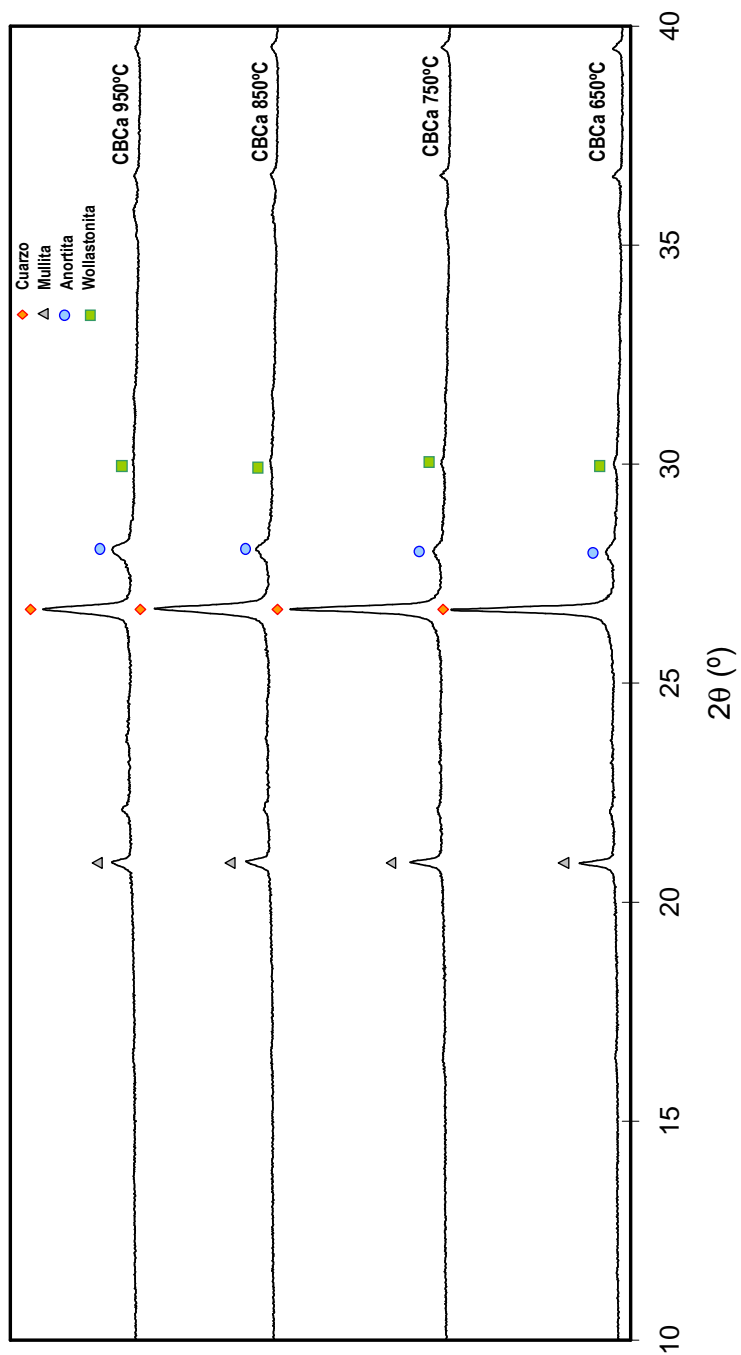


Figura 5.51 Difractogramas del material CBCa cocido a diferentes temperaturas máximas. Velocidad de calentamiento, $a=25^\circ\text{C}/\text{min}$.

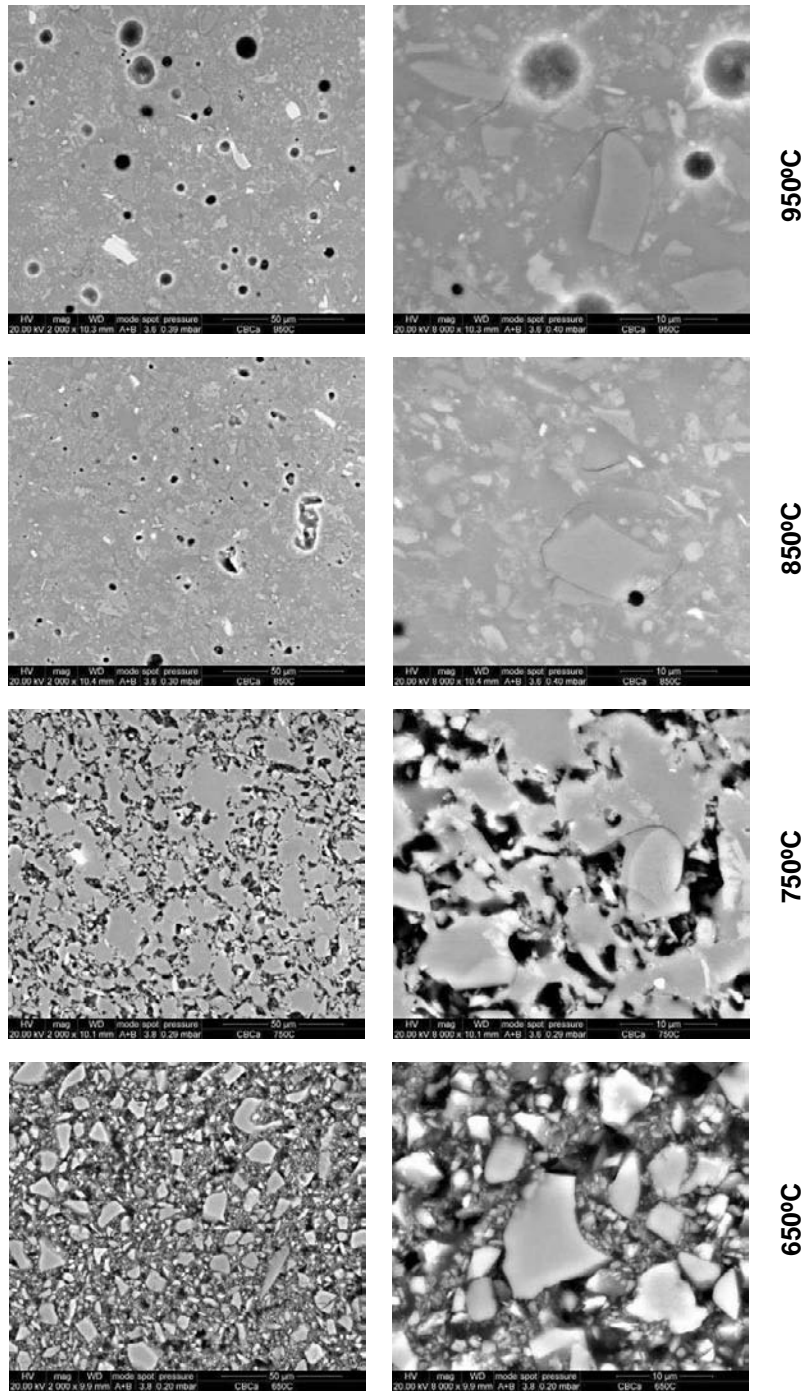


Figura 5.52 Evolución de la microestructura del borato CBCa con la temperatura máxima de cocción. Velocidad de calentamiento, $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

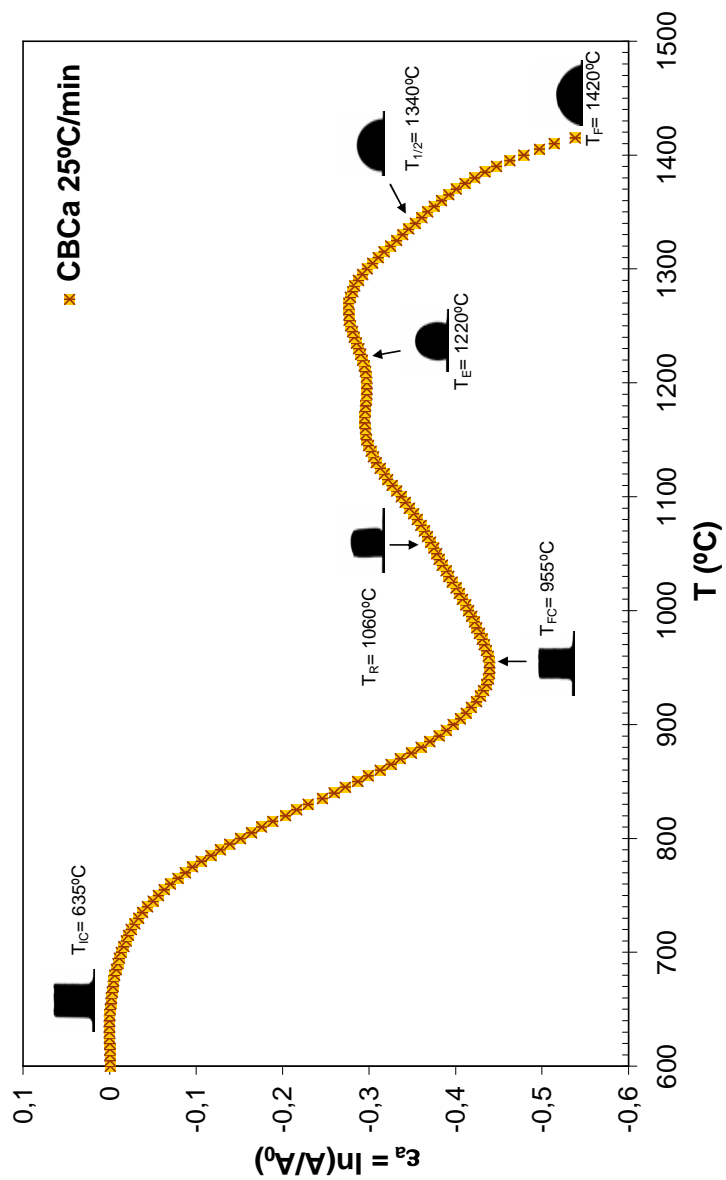


Figura 5.53. Temperaturas características y evolución de la contracción superficial de la silueta con la temperatura para la muestra CBCa. Velocidad de calentamiento, $a = 25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

5.3.1.2. *Procesos de transformación durante el calentamiento (Sinterización, Reblandecimiento y "Spreading".) Efecto de la velocidad de calentamiento.*

- i. La forma de las curvas de sinterización: ϵ_a vs T (Figura 5.54) no se modifica apenas con el aumento de la velocidad de calentamiento, sólo se observa un desplazamiento de las mismas hacia temperaturas más altas. Únicamente, en la curva correspondiente a la velocidad de calentamiento más pequeña (0,5°C/min), se puede apreciar que a temperaturas próximas a la de máxima densificación, la velocidad de sinterización se ralentiza un poco, antes de completarse el proceso. Este comportamiento, al igual que el amplio intervalo de temperaturas de reblandecimiento ($T_{FC} - T_E$), mayor que el correspondiente a otras velocidades de calentamiento (Tabla 5.101), parece ser debido a una mayor cristalización de plagioclasa (fundamentalmente anortita) a temperaturas próximas a la de máxima densificación. En efecto, a medida que se reducen las velocidades de calentamiento aumenta la velocidad relativa a la que se desarrollan los procesos de cristalización respecto a los de la sinterización, como puede comprobarse del examen de las micrografías de la Figura 5.55. A temperaturas a las que se alcanza la máxima densificación de las probetas a 0,5°C/min (900°C) y 25 °C/min (950°C), la cantidad de cristales de plagioclasa que han desvitrificado en la probeta cocida a 900°C, con el ciclo más lento, es más alta, que en la cocida a mayor temperatura (950°C), y con un calentamiento más rápido (Figura 5.55 (a) y (d)).

En cambio, cuando se compara la microestructura de las probetas cocidas, a estas dos velocidades de calentamiento diferente, pero a temperaturas, a las que se alcanza la mitad de la contracción máxima (Figura 5.57), se aprecia, que la desvitrificación de cristales de anortita es muy escasa en ambas.

- ii. De forma general, un aumento considerable de la velocidad de calentamiento (a), sólo supone un ligero incremento de los valores de las temperaturas características de inicio de contracción (T_{IC} y T_{IC}^*), de final de contracción (T_{FC}) y de reblandecimiento (T_R) (Figura 5.58). Por el contrario, los valores de la temperatura de esfera (T_E) se reducen muy poco con la velocidad de calentamiento, mientras que los valores de temperatura de semiesfera ($T_{1/2}$) y de fusión (T_F), especialmente esta última, aumentan, significativamente, con la velocidad de calentamiento (Figura 5.59).
- iii. Si se le asigna a cada temperatura característica, un valor de viscosidad, los resultados anteriores, se pueden representar en forma de curva ($\log \eta$ vs T) (Figura 5.60) tal y como se ha indicado en el apartado 4.2.6.1, Tabla 4.68, (pg.132). Se aprecia que un aumento de la velocidad de calentamiento, implica un lógico desplazamiento hacia temperaturas más altas del intervalo de temperaturas de sinterización ($T_{FC} - T_{IC}^*$) en los que la viscosidad (η)

varía de 10^8 a $10^{6,9}$ Pa·s, sin que se modifique la amplitud de dicho intervalo. En cambio el intervalo de temperaturas de $(T_{FC}-T_E)$, correspondientes a valores de viscosidad $10^{4,4} < \eta < 10^{6,9}$, aumenta notablemente conforme se reduce la velocidad de calentamiento.

Dicho comportamiento debe de estar asociado a la desvitrificación de plagioclasa, que se ve favorecida con la reducción de la velocidad de calentamiento en este intervalo de viscosidad. A temperaturas más elevadas, $(T > T_E)$, a la que corresponden viscosidades del sistema (η) mucho más bajas, la disminución de la viscosidad con el aumento de la temperatura (pendiente de los correspondientes tramos de las curvas ($\log \eta$ vs T) para $T > T_E$, es mucho más abrupta cuanto menor es la velocidad de calentamiento. Dicho comportamiento es mucho más acusado en el intervalo de temperaturas de “spreading” ($T_F - T_{1/2}$), tal como predicen los modelos cinéticos⁽²⁰¹⁾.

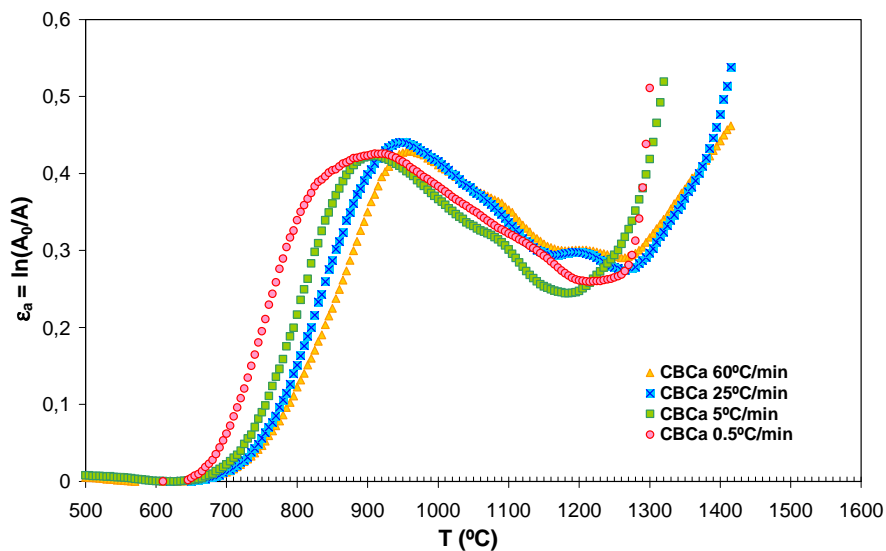


Figura 5.54 Curvas de sinterización del borato CBCa. Efecto de la velocidad de calentamiento, a.

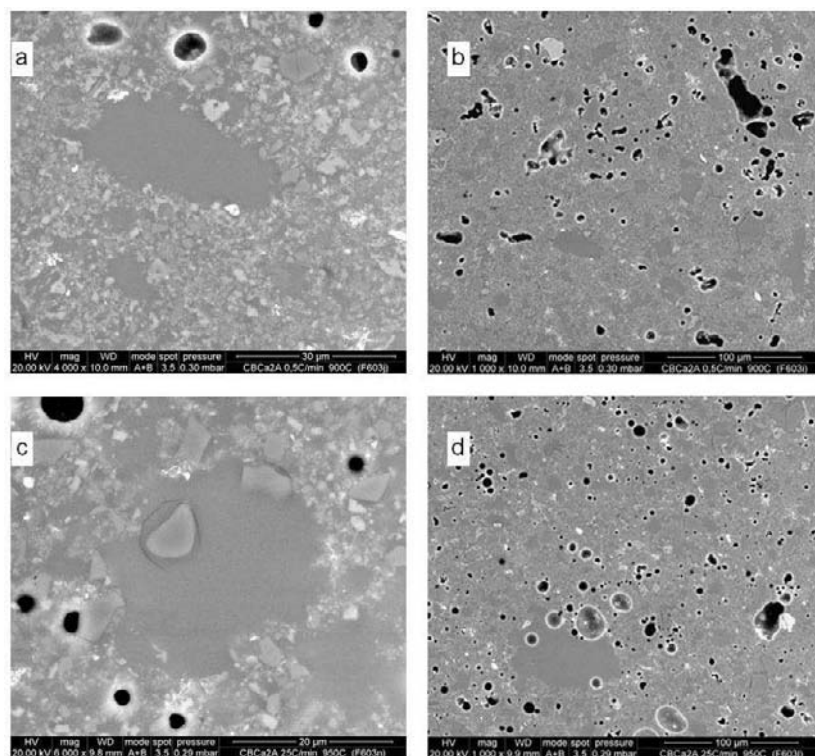


Figura 5.55 Micrografías del borato CBCa a la temperatura del máximo de sinterización. (a) 0,5°C/min 900°C, (b) 0,5°C/min 900°C, (c) 25°C/min 950°C y (d) 25°C/min 950°C.

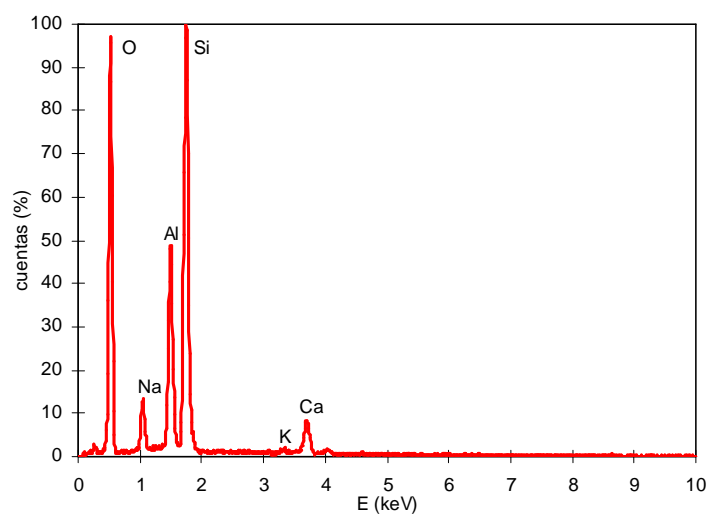


Figura 5.56. Análisis EDX de las zonas con agrupaciones de cristales claros.

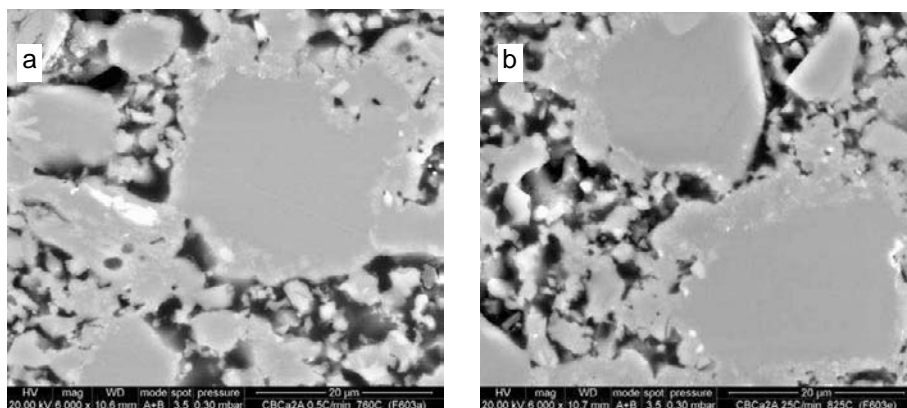


Figura 5.57 Micrografías del borato CBCa 20 kV 6000 x (a) 0,5°C/min 760°C (b) 25°C/min 825°C

Tabla 5.101 Temperaturas características del borato CBCa a distintas velocidades de calentamiento

Temperatura característica	Velocidad de calentamiento (°C/min)			
	0,5	5	25	60
T _{IC} (°C)	665	695	720	725
T* _{IC} (°C)	705	745	765	780
T _{FC} (°C)	845	870	915	930
T _R (°C)	1020	1040	1060	1090
T _E (°C)	1245	1215	1220	1220
T _{1/2} (°C)	1300	1290	1340	1350
T _F (°C)	1310	1340	1420	1500

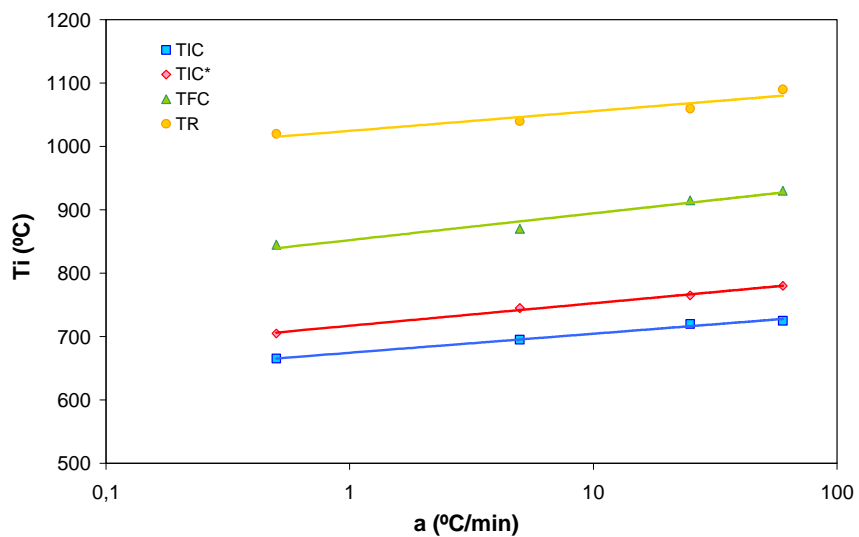


Figura 5.58 Variación de las temperaturas características (T_{IC} , T_{IC}^* , T_{FC} y T_R) con la velocidad de calentamiento, a .

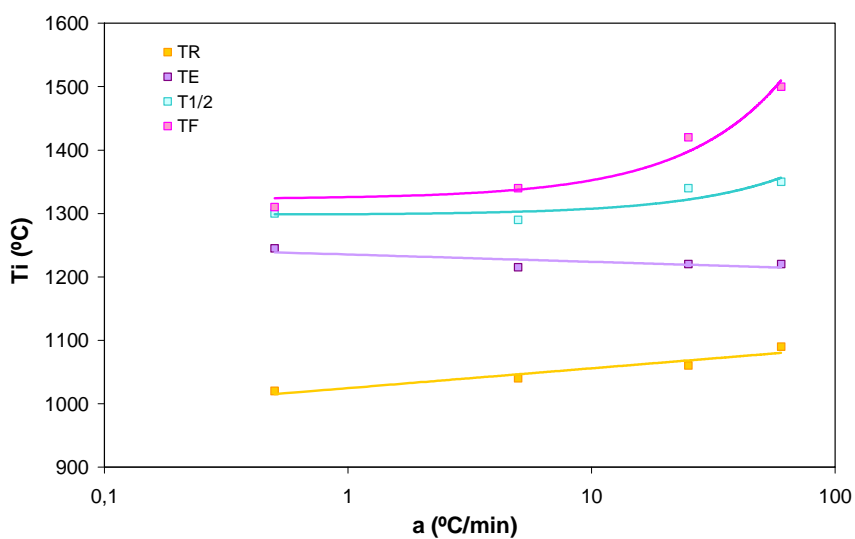


Figura 5.59 Variación de las temperaturas características (T_R , T_E , $T_{1/2}$ y T_F) con la velocidad de calentamiento, a .

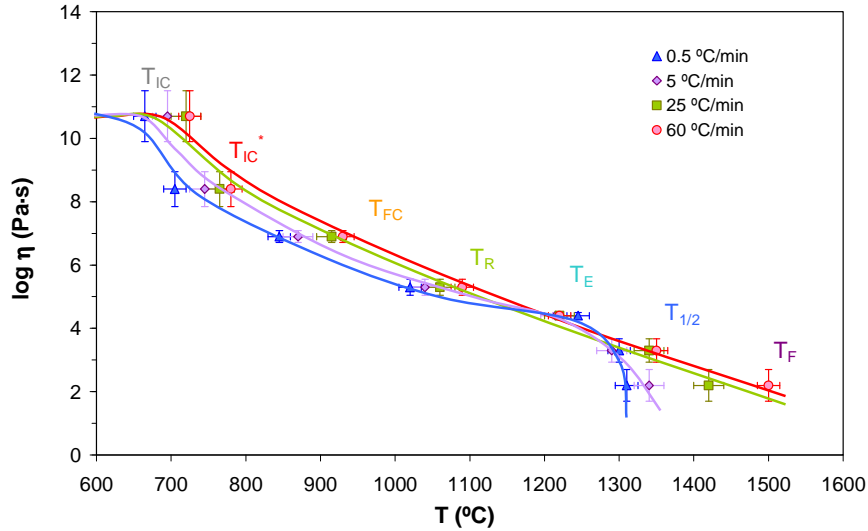


Figura 5.60 Curvas de viscosidad del borato CBCa obtenidas por el microscopio de calefacción. Efecto de la velocidad de calentamiento.

5.3.1.3. Sinterización a velocidad de calentamiento constante. Análisis cinético de los resultados

Las curvas de sinterización de este material, obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento (Figura 5.61a) son claramente sigmoideas, lo que indica que, en principio, pueden ser descritas mediante modelos con una única etapa, o una única contribución. En la Figura 5.61b, se han incluido las curvas correspondientes a dos ensayos a 25°C/min. Se comprueba que la repetibilidad de los experimentos es muy buena, ya que los resultados obtenidos en los ensayos duplicados, son prácticamente coincidentes.

5.3.1.3.1. Métodos isoconversionales

En la Figura 5.62 se representan frente al grado de sinterización, X , los valores de la energía de activación aparente, E_x , que resultan de aplicar el método de Kissinger-Akahira-Sunose, KAS, (ecuación 2.32) y el método de Friedman, (ecuación 2.28) a los datos de curvas de sinterización que se representan en la Figura 5.61. Para el cálculo de los valores de $(dX/dT)_{x,i}$ necesarios para aplicar el método diferencial, las curvas experimentales $X=X(T)$ se han ajustado, por tramos, a polinomios de distinto grado (hasta 5) calculando analíticamente su derivada.

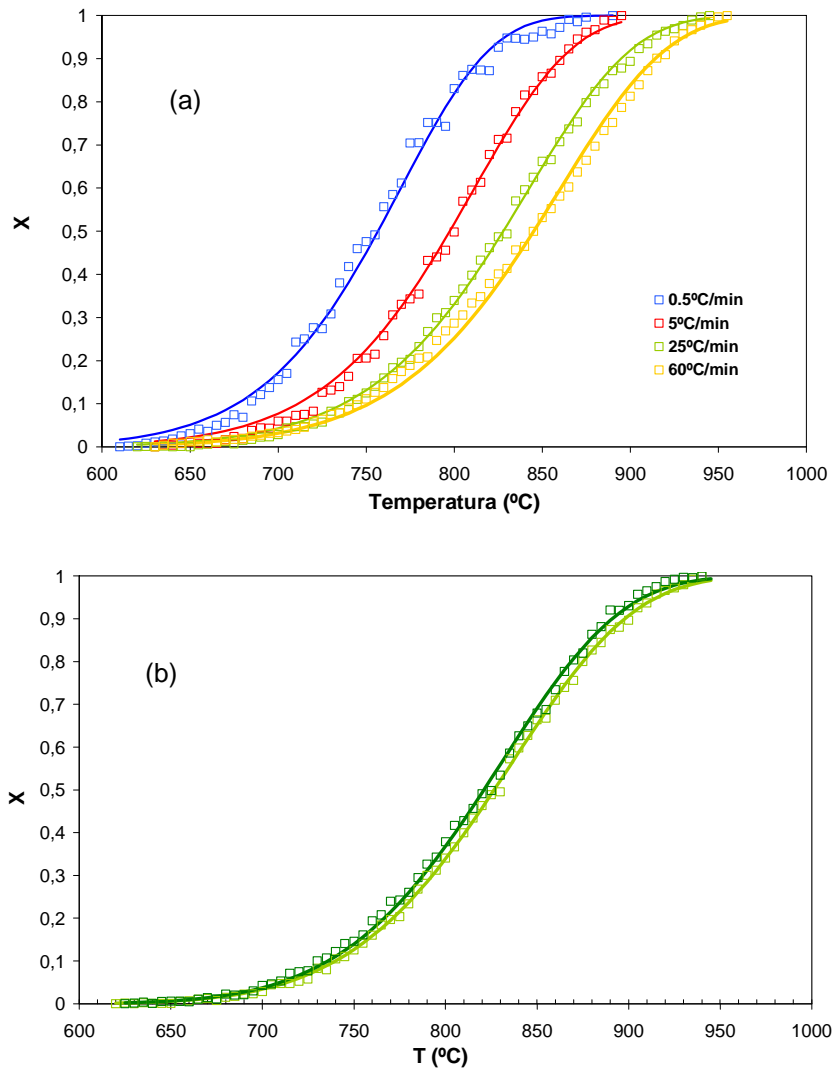


Figura 5.61 Curvas de sinterización del borato CBCa. Efecto de la velocidad de calentamiento (a) y ensayos duplicados a 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (b)

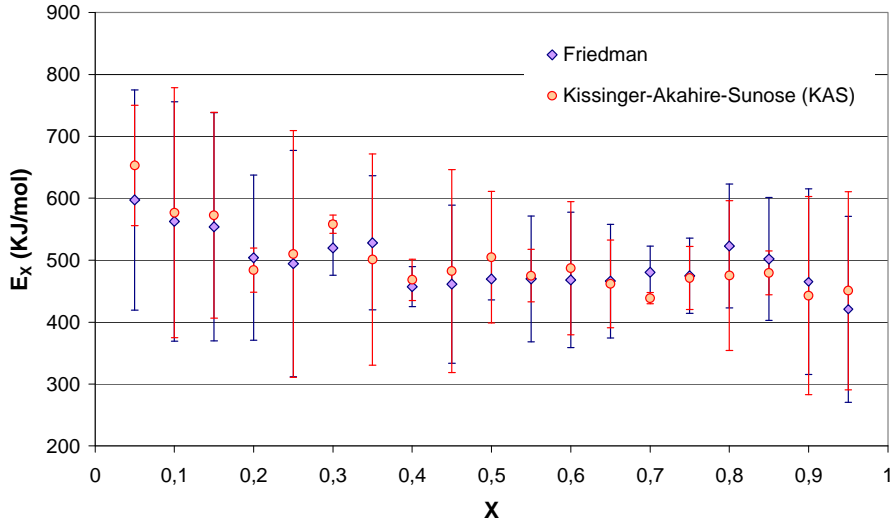


Figura 5.62 Variación de la energía de activación, E_x , con el grado de conversión, X .

Se comprueba que los resultados obtenidos por uno y otro método son muy similares. Asimismo se aprecia que, si bien E_x parece disminuir con el aumento de X , dicha variación no es muy grande, sobre todo si se compara con el error en la determinación de E_x , que es también elevado, debido a que en la determinación de dicho parámetro, sólo se emplean cuatro velocidades de calentamiento diferentes. El valor promedio de E_x , \bar{E}_x , y la desviación estándar obtenida por ambos métodos ha sido:

$$\bar{E}_x = 496 \pm 43 \text{ kJ/mol} \dots \text{por el método de Friedman}$$

$$\bar{E}_x = 500 \pm 54 \text{ kJ/mol} \dots \text{por el método de KAS}$$

5.3.1.3.2. Método de Kissinger

Al aplicar este método, ec. 2.27, se ha obtenido como resultado una recta de ajuste (Figura 5.63) con un bajo coeficiente de correlación ($R^2=0,9686$). El valor de la energía de activación ha sido de $365 \pm 200 \text{ kJ mol}^{-1}$. Se comprueba que el valor obtenido por este método es sensiblemente menor que el obtenido por los métodos isoconversionales. Asimismo, la incertidumbre asociada al resultado es mucho mayor.

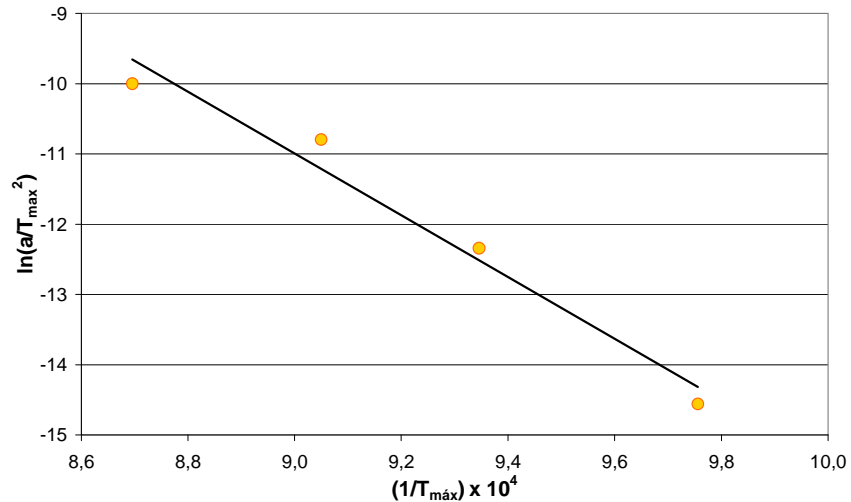


Figura 5.63 Determinación de la Energía de activación según el modelo de Kissinger (ec. 2.27)

5.3.1.3.3. Método de ajuste al modelo

Insertando cada una de las expresiones integradas, $g(X)$, de los distintos modelos (Tabla 2.1) en la ecuación 2.26 y ajustando a la ecuación resultante por regresión lineal, los pares de valores X y T , correspondientes a la velocidad de calentamiento, a , se obtienen los parámetros de Arrhenius y la bondad del ajuste (r^2). El ajuste de los resultados experimentales al modelo de Avrami-Erofeev, para diferentes valores de n , con $0 < n < 1$, fueron buenos ($R^2 > 0,99$) y estadísticamente equivalentes, excepto los correspondientes a la velocidad de calentamiento de $0,5 \cdot \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ (Tabla 5.102) cuya representación muestra una considerable curvatura a temperaturas altas debido a la cristalización de plagioclasa. El ajuste correspondiente a los restantes modelos de la Tabla 5.102 en todos casos fue muy pobre $R^2 < 0,96$.

Para cada velocidad de calentamiento, a , se comprueba que los parámetros de Arrhenius E y $\ln A$ son muy dependientes del parámetro n elegido. En efecto, los valores de E y de $\ln A$ obtenidos aumentan considerablemente conforme se reduce el valor de n . También se aprecia, que para cada valor de n , conforme aumenta la velocidad de calentamiento, a , se reducen E y $\ln A$, pero dicha dependencia, a diferencia de la anterior, es más pequeña.

Estos resultados confirman que con este método, se pueden obtener, como en este caso sucede, ajustando a diferentes modelos de sinterización (o con diferentes valores de n), resultados buenos y equivalentes, desde el punto de vista estadístico, por lo que no es posible, solamente mediante el empleo de este método, seleccionar el triplete cinético correcto, en nuestro caso, una vez fijado el mejor modelo cinético, el valor de n , E y $\ln A$.

Para resolver esta ambigüedad, dado que la energía de activación obtenida por los métodos isoconversionales, E_x , varía muy poco con X, para $0,05 \leq X \leq 0,95$, resulta más efectivo tomar como correcto este valor de la energía de activación y determinar por ajuste al modelo los valores de n y lnA.

Tabla 5.102 Parámetros de ajuste al modelo de Avrami-Erofeev ($g(X) = (-\ln(1-X))^{1/n}$). Intervalo de ajuste $0 \leq X \leq 0,95$

a (°C/min)	n	E (kJ/mol)	Ln (A(s ⁻¹))	R ²
60	0,33	539	58,05	0,9961
	0,5	353	38,00	0,9960
	1	167	17,62	0,9955
25	0,33	568	61,21	0,9951
	0,5	373	39,84	0,9949
	1	177	18,15	0,9943
5	0,33	615	66,71	0,9947
	0,5	404	43,02	0,9945
	1	193	19,01	0,9939
0,5	0,33	570	61,78	0,9800
	0,5	374	38,96	0,9799
	1	179	15,81	0,9777

Al comparar los valores de E obtenidos de la Tabla 5.102 con los valores medios obtenidos por los métodos isoconversionales, $\overline{E_x} \approx 500$, se aprecia que el valor de n del modelo de Avrami que conduce a valores de E más próximos a $\overline{E_x}$ está comprendido entre 0,33 y 0,5. Dicha apreciación es consistente con la bibliografía (Pg 90), en la que se confirma la validez del modelo Avrami-Erofeev con valores de $n \leq 1$ para describir la cinética de la sinterización por flujo viscoso de materiales con alto contenido en fase vítrea

5.3.1.3.4. Selección del modelo. Determinación del triplete cinético.

El ajuste del modelo de Avrami-Erofeev se realiza mediante regresión no lineal, que minimiza la diferencia entre los valores de X obtenidos experimentalmente, X_{exp} , y calculados, X_{cal} , mediante la expresión:

$$RCS = \sum (X_{exp} - X_{cal})^2 = \min \dots\dots\dots (ec. 5.1)$$

Los valores de X_{cal} se han calculado sustituyendo los valores a y T y los parámetros cinéticos $E = \overline{E_x} = 500 \text{ kJ mol}^{-1}$, $0,33 < n < 0,5$, y A en la ecuación:

$$X_{cal} = 1 - \exp\left\{-\left[\left(\frac{A}{a}\right)\left(\frac{RT^2}{E}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right]^n\right\} \dots\dots\dots(\text{ec. 5.2})$$

Los resultados se han ajustado al modelo de Avrami-Erofeev resultando para el triplete cinético los siguientes valores: $\ln(A(s^{-1}))=49,8$; $E=500\text{kJ/mol}$ y $n=0,37$. Para realizar los ajustes se tomaron 238 puntos experimentales correspondientes a las curvas de sinterización de la Figura 5.61. La varianza del ajuste fue $s^2=3,5 \cdot 10^{-4}$.

En la Figura 5.64 (a) y (b) se han representado los valores de la velocidad de sinterización $\left(\frac{dX}{dt} = a \frac{dX}{dT}\right)$ frente a la temperatura, T, y grado de avance de la sinterización, X, respectivamente. Los puntos experimentales se han obtenido diferenciando respecto a la temperatura la función que resulta de ajustar por tramos las curvas experimentales de sinterización a polinomios de orden elevado (hasta 6). Las curvas continuas corresponden a los valores calculados según el modelo cinético. Se comprueba que tanto la curva de sinterización, en forma integral, $X=X(T)$ (Figura 5.61) como los resultados en forma diferencial (Figura 5.63) quedan perfectamente descritos mediante el modelo cinético desarrollado.

5.3.1.3.5. Curva de viscosidad efectiva del material exento de porosidad, $\eta_{\text{eff}}(T)$

Para la estimación de la curva de viscosidad efectiva del material, $\text{Log } \eta_{\text{eff}}(T)$ vs T, en primer lugar se han obtenido los pares de valores: constante efectiva de velocidad-temperatura (K_{eff}, T), a partir de los valores de dX/dT y $f(X)$ calculados con el modelo (ec 5.2) y de la ecuación (ec. 2.67). Posteriormente se ha calculado los pares de valores; viscosidad efectiva-temperatura, (η_{eff}, T) a partir de los pares de valores (K_{eff}, T), mediante la ecuación 2.70. Las características y propiedades que se han utilizado en ec. 2.71 han sido los siguientes:

- El valor de r_0 que se ha tomado en la mitad del diámetro medio superficial, promedio determinado experimentalmente en varios esmaltes; es decir $r_0=2,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$.
- El valor de la compacidad en crudo, ρ_0 , corresponde al valor promedio de la compacidad medida en diferentes probetas con distintos esmaltes: $\rho_0=0,40 \pm 0,02$
- El valor de γ utilizado es el valor de la tensión superficial estimada para la fase vítrea del borato tratado térmicamente a 950°C . Su composición se ha calculado a partir de la composición global del material y de los resultados de difracción de rayos X. El valor de $\gamma=0,32 \pm 0,02 \text{ N/m}$ utilizado, es el que resulta de promediar los

valores estimados según los modelos de Dietzel (^{202,203}), Lyon (²⁰⁴) y Rubenstein (²⁰⁵).

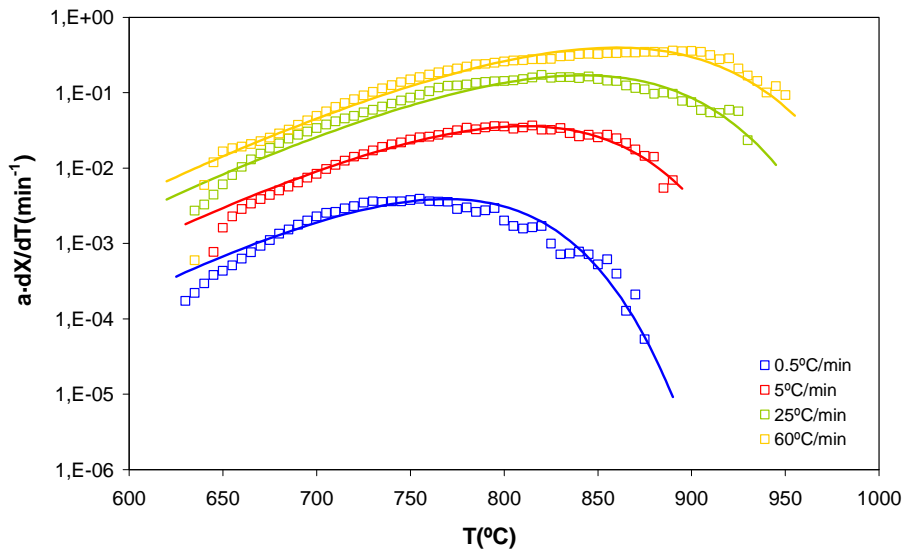


Figura 5.64 (a) Velocidad de sinterización frente a la temperatura T para el borato calcinado. Comparación entre los valores experimentales y los calculados según el modelo cinético.

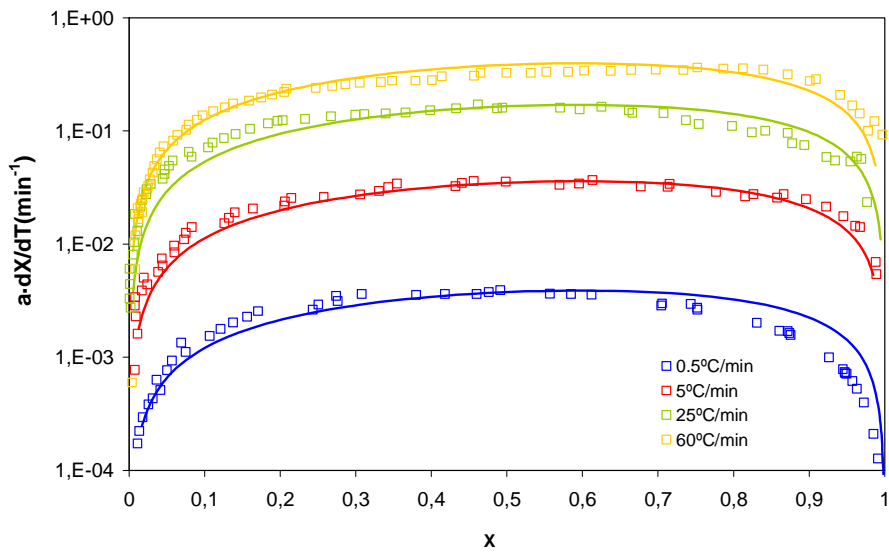


Figura 5.64 (b) Velocidad de sinterización frente al grado de conversión X para el borato calcinado. Comparación entre los valores experimentales y los calculados.

a) *Comparación con los valores experimentales de los puntos fijos de viscosidad.*

En la Figura 5.65 se ha representado la curva de viscosidad efectiva estimada en la forma: $\text{Log } \eta_{\text{eff}} \text{ vs } T$.

Se ha incluido en esta representación algunos puntos característicos correspondientes a las temperaturas de transformación, T_g , a los de inicio de contracción, T_{IC}^* y T_{IC} y final de contracción T_{FC} , a las que en la bibliografía para materiales vítreos y en condiciones de cocción de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ se asigna una determinada viscosidad como se indica en el apartado 4.2.6.1, Tabla 4.68, (pg.132).

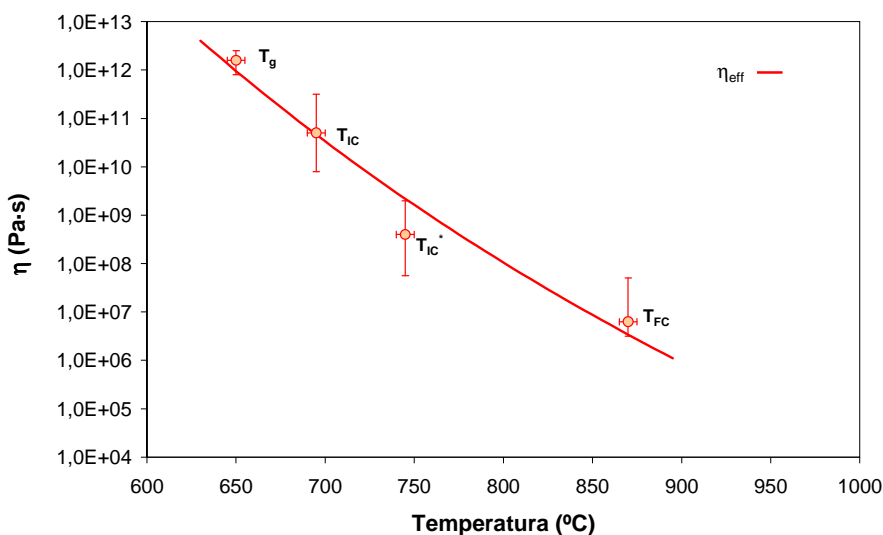


Figura 5.65 Curva de la viscosidad efectiva a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ frente a la temperatura para la muestra CBCa. Comparación con los valores fijos de viscosidad.

Del examen de los resultados se desprende que la curva de viscosidad efectiva, $\text{Log } \eta_{\text{eff}} \text{ vs } T$, estimada del modelo de sinterización se ajusta muy bien a los puntos característicos de viscosidad asignados para vidrios (únicamente el punto correspondiente a T_{IC}^* se desvía significativamente de T_{IC} y de la curva). Estos resultados vienen a confirmar por una parte, que los valores del modelo utilizado sirve para describir la sinterización de este material compuesto mayoritariamente de fase vítrea en el que concurren reacciones de disolución y cristalización de fases. Por otra parte, que los valores de viscosidad asignados a los tres puntos característicos, $\eta(T_g)$, $\eta(T_{IC})$ y $\eta(T_{FC})$ para vidrios, se adecuan aceptablemente bien a materiales compuestos de naturaleza mayoritariamente vítrea.

b) *Comparación de los valores estimados teóricamente a partir de la composición química y mineralógica del material.*

Como ya se ha indicado en el apartado 2.7.4 (ii), la ecuación de Krieger (ec. 2.62) es de las más utilizadas para la estimación o estudio del efecto del contenido en cristales sobre la viscosidad de un sistema de compactos de vidrio y partículas cristalinas dispersas. Ahora bien, existen discrepancias entre los valores de $\Phi_{\text{máx}}$ y n a emplear. Así mientras Müller et al.⁽¹⁸⁹⁾, en el sistema vidrio-alúmina, comprobó experimentalmente que los resultados mejores se obtenían con valores de $\Phi_{\text{máx}}=0,6$ y $n=4,5$, otros investigadores al determinar la viscosidad de vidrios parcialmente cristalizados^(206,207), obtienen buenos resultados con el mismo valor de $\Phi_{\text{máx}}$ ($\Phi_{\text{máx}}=0,6$) y con un valor teórico de n para esferas ($n=2,5$). En un reciente estudio sobre la reología de magmas basálticos⁽²¹¹⁾, en los que los principales cristales son plagioclasas y ocasionalmente espinela, se ha comprobado que los mejores resultados se obtienen considerando $n=2$ y $\Phi_{\text{máx}}$ variable con la razón de aspecto de los cristales, R , (considerando estos como esferoides) según la ecuación (5.3):

$$\Phi_{\text{máx}} = \frac{2}{0,321 \cdot R + 0,302} \dots\dots\dots(\text{ec. 5.3})$$

Con estas consideraciones Vona⁽²¹¹⁾ obtiene muy buenos resultados para materiales magmáticos con contenidos en plagioclasas de hasta el 27% con razón de aspecto $7,3 > R > 5,4$ lo que corresponde, de acuerdo con la ec. 5.3, a valores de $\Phi_{\text{máx}}$ de $0,37 < \Phi_{\text{máx}} < 0,416$.

La viscosidad de la fase vítrea se ha calculado mediante el modelo de Fluegel⁽²⁰⁸⁾ a partir de su composición química. Esta última se ha obtenido a partir de la composición global del material y del contenido y naturaleza de fases cristalinas determinadas por difracción de rayos X (DRX) en las probetas cocidas a una velocidad de calentamiento de 25 K/min. (Tabla 5.100)

El valor de la fracción volumétrica de cristales, Φ , necesario para calcular teóricamente la viscosidad efectiva del material a una temperatura determinada, aplicando el modelo apropiado, se ha calculado a partir de los valores de las fracciones másicas cristalinas presentes (determinadas por difracción de rayos X), de sus densidades reales tomadas de la bibliografía, y de la densidad real de la matriz vítrea. Esta última se ha estimado a partir de la composición química de la fase vítrea, aplicando los modelos de Baillei⁽²⁰⁹⁾ y Haggins&Sun⁽²¹⁰⁾. Debido a que, por lo general, la diferencia entre los valores obtenidos por uno y otro método, en ocasiones, eran significativas (~10%) se utilizó el valor promedio.

En la Figura 5.66 se ha representado la curva de viscosidad de la fase vítrea estimada, μ_v vs T y la de viscosidad efectiva-temperatura, η_{eff} vs T y los

valores de la viscosidad del material calculados según Vona⁽²¹¹⁾, η_v , $n=2$ y $\Phi_{\text{máx}}=0,4$ y según Müller⁽²¹²⁾, η_M , $n=4,5$ y $\Phi_{\text{máx}}=0,6$.

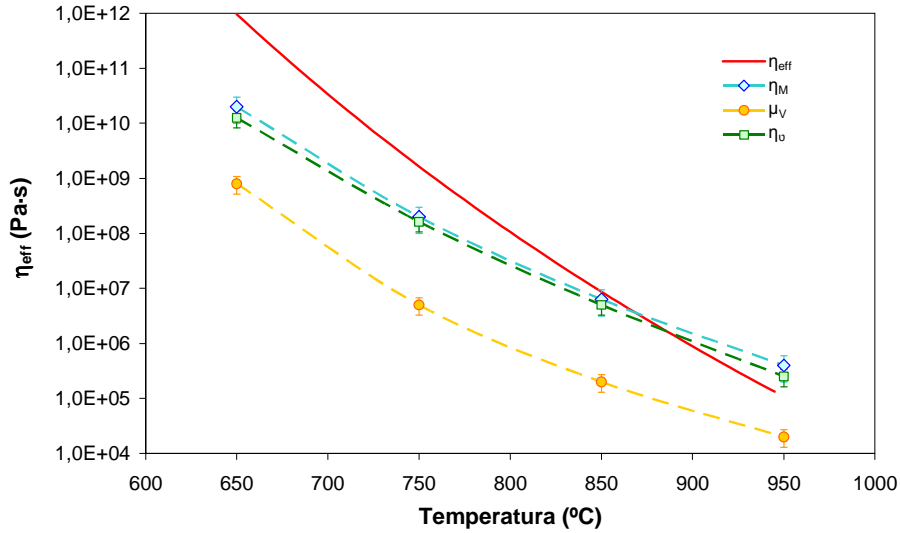


Figura 5.66 Variación con la temperatura de los valores de viscosidad de la fase vítrea estimada, μ_v , de la viscosidad efectiva, η_{eff} calculada a 25°C/min, de la viscosidad según Vona, η_v , y según Müller η_M , para la muestra CBCa

Del examen de los resultados se desprende lo siguiente:

- i. Los valores de la viscosidad del material, calculados según el modelo Vona⁽²¹¹⁾, η_v , son en todos los casos muy parecidos a los calculados según el modelo de Müller⁽²¹²⁾, η_M .
- ii. Los valores de la viscosidad calculada η_v y η_M , son generalmente menores que los valores de η_{eff} , dicha diferencia disminuye conforme aumenta la temperatura, hasta desaparecer a las temperaturas más altas ensayadas. Dicho comportamiento parece estar asociado a un aumento de la homogeneidad y fluidez de la fase vítrea con el incremento de la temperatura.

5.3.2. Esmalte EAOB-B

5.3.2.1. Procesos de transformación durante el calentamiento a 25°C/min

i. Análisis térmico diferencial.

El análisis térmico diferencial, ATD-TG del material, muestra que el esmalte posee una pérdida de 2,1% en peso (Figura 5.67). Esta pérdida de peso es debida fundamentalmente a la deshidroxilación de los minerales arcillosos tipo caolinita que se produce en torno a los 540°C (Figura 5.68). En esta muestra, además, se puede apreciar una pérdida de peso en torno a los 315°C debido a la descomposición de hidróxidos/fases hidratadas y/o a la combustión de materia orgánica. A partir de la deshidroxilación del mineral arcilloso, ya no se aprecian cambios significativos de peso (Figura 5.67). La evaporación del agua adsorbida en la superficie de las partículas, la descomposición de hidróxidos y deshidroxilación de material arcilloso son procesos endotérmicos, con picos en la curva de ATD a 150 y 545°C. Por el contrario, el pico de DTG a 315°C que se asocia a un proceso exotérmico (pico de ATD a 350°C) puede deberse a la combustión de materia orgánica presente en alguna materia prima o aditivo.

Se realizó una segunda curva de ATD (Figura 5.69) del esmalte ya calcinado a 700°C para tratar de apreciar otros fenómenos que pudieran estar enmascarados por los procesos asociados a la pérdida de peso de carácter endotérmico, antes señalados (especialmente la deshidroxilación del mineral arcilloso). Se puede distinguir un cambio en la pendiente de la curva, asociado a la transición vítrea del material que, a una velocidad de calentamiento de 25°C/min, se encuentra en torno a los 650°C, aunque el proceso comienza alrededor de los 620°C. A partir de los 900°C se aprecian procesos de transformaciones exotérmicas asociados a la formación de cristales, aunque son procesos poco significativos térmicamente. En torno a 1100°C se aprecia el pico endotérmico asociado a la fusión de cristales. El inicio de ese proceso se corresponde con la temperatura de reblandecimiento obtenida mediante microscopía de calefacción (1060°C) (Figura 5.76).

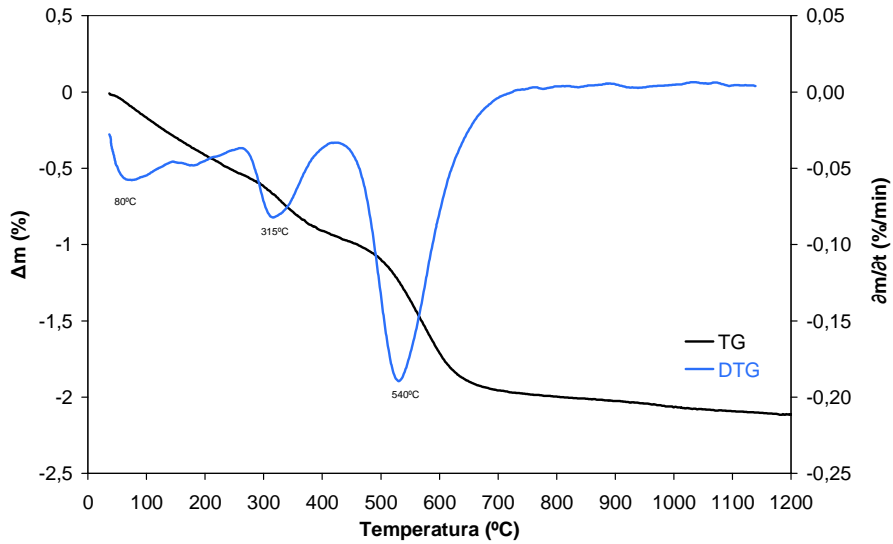


Figura 5.67 Resultados del análisis termogravimétrico TG-DTG del esmalte EAOB-B. Velocidad de calentamiento, $\alpha=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

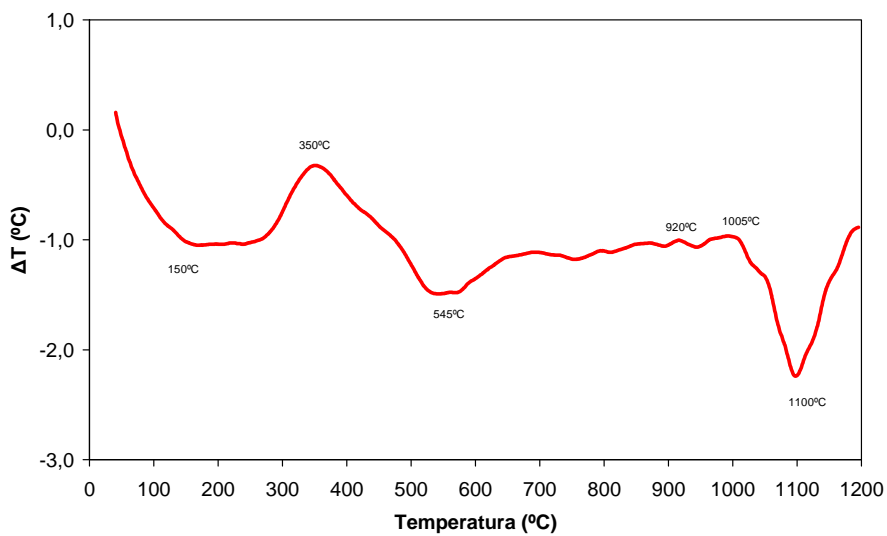


Figura 5.68 Resultados del análisis térmico diferencial ATD del esmalte EAOB-B. Velocidad de calentamiento, $\alpha=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

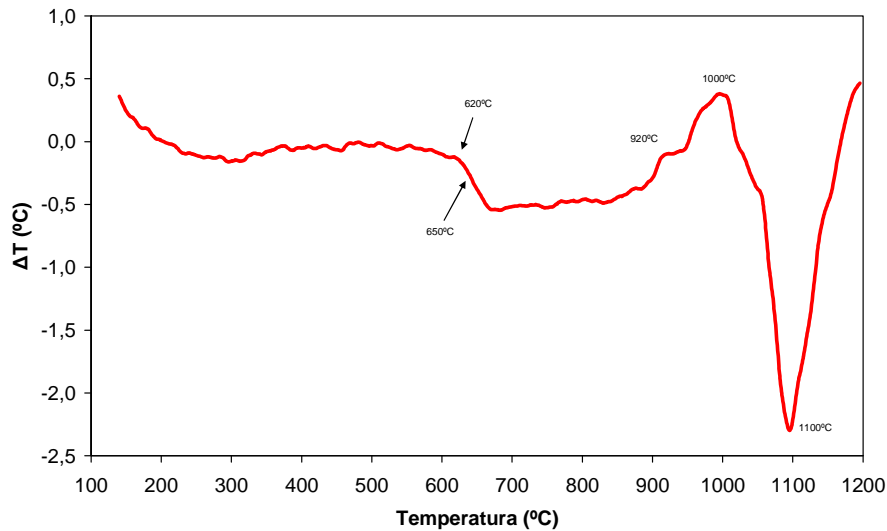


Figura 5.69 Resultados del análisis térmico diferencial del esmalte EAOB-B, previamente calcinado a 700°C.

ii. Evolución de fases cristalinas, difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 5.70 se muestran los difractogramas correspondientes a las probetas cocidas a temperaturas comprendidas entre 400 y 1100°C, señalando los picos de máxima intensidad de las fases identificadas.

La evolución cuantitativa del porcentaje de fases cristalinas, determinadas mediante el método de Rietveld, frente a la temperatura máxima de cocción se indica en la Figura 5.71.

Se comprueba que, de las materias primas cristalinas introducidas en la composición, la caolinita y la cincita son las primeras en descomponerse y/o reaccionar con el resto de componentes. Por el contrario, el cuarzo, introducido con el borato, y el circón, aunque van disolviéndose progresivamente en el fundido, a temperaturas superiores a los 800°C, todavía se detecta su presencia a la temperatura más alta ensayada, especialmente el circón. Otras fases muy minoritarias introducidas con el borato (albita, mullita y wollastonita) ya no se detectan a 900°C.

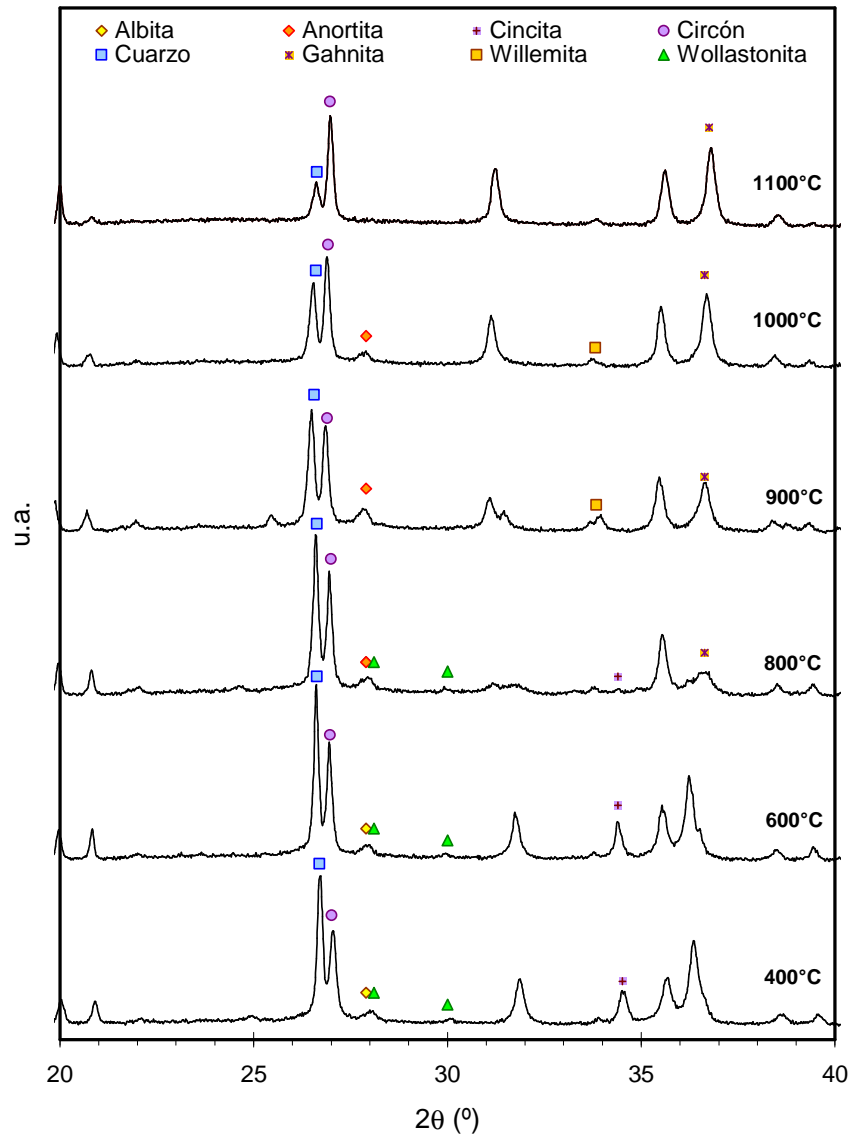


Figura 5.70. Difractogramas del esmalte EAOB-B cocido a diferentes temperaturas máximas. Velocidad de calentamiento, $a=25^\circ\text{C}/\text{min}$. Evolución de estructuras cristalinas⁵.

⁵ Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Cincita (ZnO), Circón (ZrSiO_4), Cuarzo (SiO_2), Gahnita (ZnAl_2O_4), Willemite (ZnSiO_3) y Wollastonita (CaSiO_3)

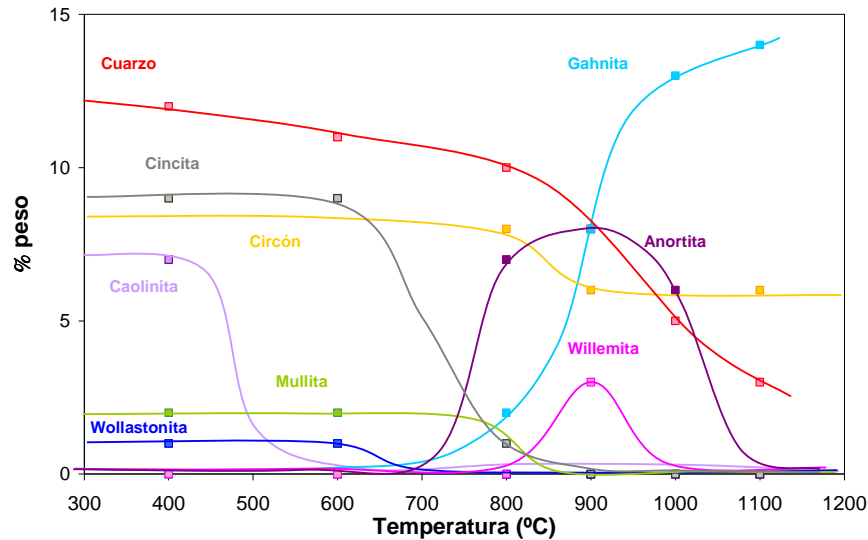


Figura 5.71 Evolución del porcentaje de fases cristalinas con la temperatura de cocción para el esmalte EAOB-B. $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

En lo que respecta a las nuevas fases desvitrificadas, se constata la formación de plagioclasas (fundamentalmente anortita) a temperaturas relativamente bajas (800°C), debido probablemente, a su cristalización en algunas de las partículas de borato calcinado (partículas P de la Figura 5.72). En otras partículas de borato calcinado (partículas B), no se aprecia la formación de estos cristales. En consecuencia, la distribución de la anortita es heterogénea. Esta fase ya no se aprecia a temperaturas en torno los 1100°C , ya que se ha disuelto completamente en el fundido.

La gahnita, también comienza a formarse a temperaturas bajas (800°C), en las zonas más ricas en cinc, (pequeños puntos blancos de la Figura 5.73) procedentes de la cincita. A bajas temperaturas su formación, al igual que la de la willemita, se produce mayoritariamente y en escasa extensión, en la superficie del borato calcinado (Figura 5.73) alcanzando su mayor cantidad (14% en peso) a 1100°C . A temperaturas más elevadas, la formación de gahnita es abundante, tanto en la superficie de las partículas del borato calcinado, como en las zonas más ricas en caolín calcinado y/o mullita, bien introducidas por el borato calcinado, bien introducidas directamente a partir del caolín (Figura 5.73). Asimismo, se produce una pequeña cristalización de willemita en torno a los 900°C , que se disuelve al alcanzar los 1000°C .

Así pues, el esmalte a su temperatura habitual de cocción (1100°C), está formado por un 75% de vidrio y de un 25% de fases cristalinas (gahnita, circón y cuarzo).

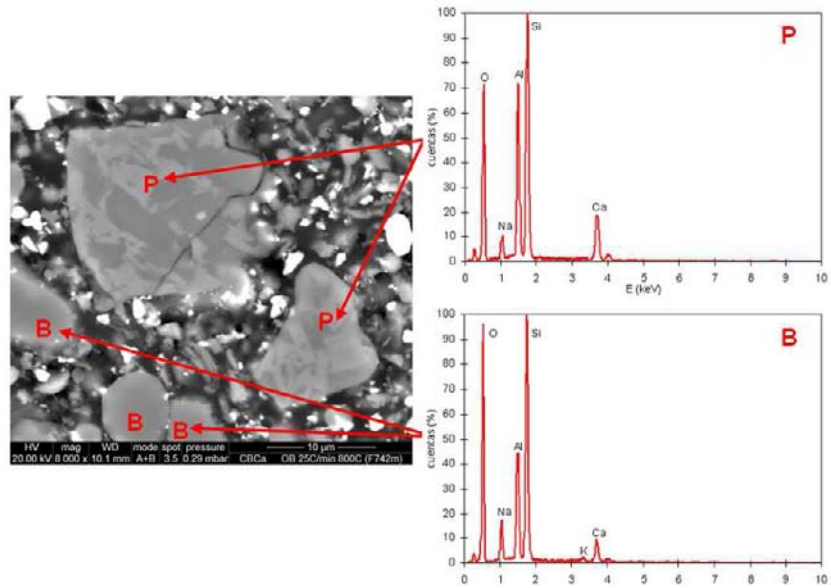


Figura 5.72 Partículas de borato calcinado con cristalización de plagioclasas (P) y exentas de cristales (B). Esmalte EAOB-B. T^a cocción=800°C, $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

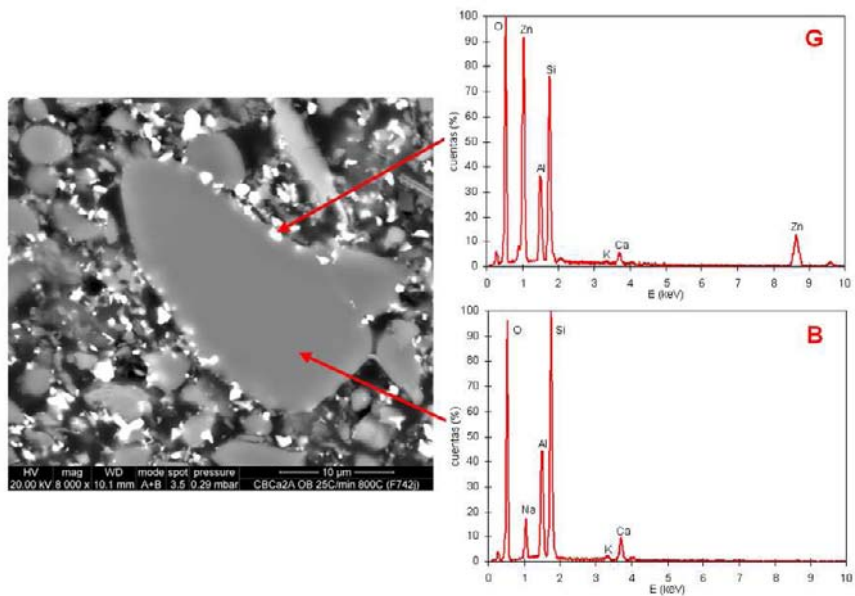


Figura 5.73 Formación de cristales ricos en óxido de cinc (G) sobre la superficie de las partículas de borato calcinado (B). Esmalte EAOB-B. T^a cocción=800°C, $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

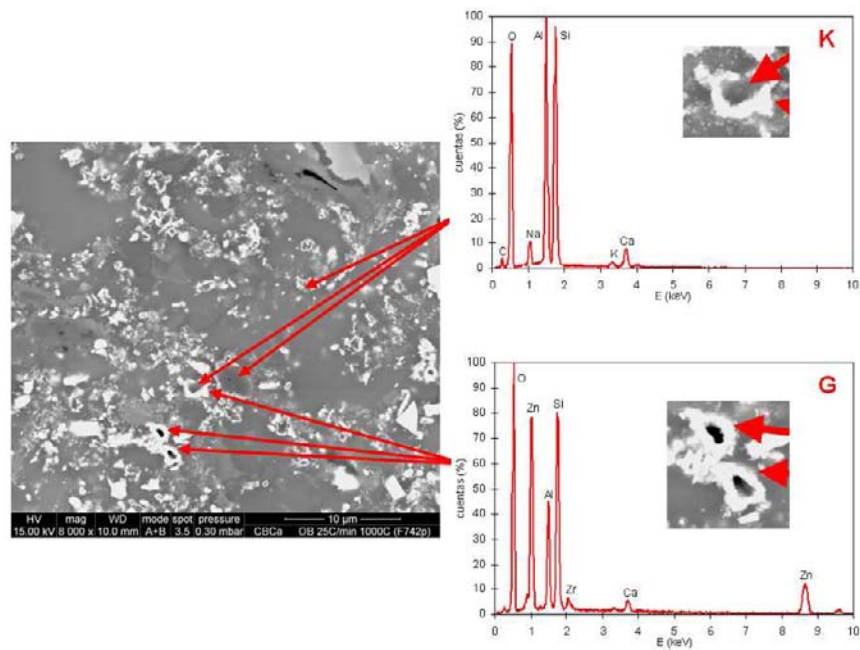


Figura 5.74 EAOB-B 25°C/min 1000°C. Formación de gahnita (G) alrededor de zonas ricas en caolín calcinado (K). Esmalte EAOB-B. Tª cocción= 1000°C, a=25°C/min.

iii. Sinterización, Reblandecimiento y “spreading” (ensayo de microscopía de calefacción)

En la Figura 5.76, se ha representado al contracción de la superficie de la silueta de la probeta, $\epsilon_a = \ln A/A_0$, en función de la temperatura. Se incluyen también en esta representación, los valores de las temperaturas características.

La sinterización comienza sobre los 700°C, más alta que la temperatura de transformación del borato $T_g = 650^\circ\text{C}$, que es el principal componente del esmalte (~75%) y alcanza su máxima densidad relativa sobre los 1000°C. A partir de esta temperatura, la forma de la probeta se va apartando progresivamente de la forma cilíndrica, por lo que un aumento de la ϵ_a , no implica un aumento de la compacidad de la probeta.

Al igual que ocurre en la sinterización del borato calcinado (Figura 5.53), la forma de la curva de sinterización es sigmoïdal, típica, como ya se ha indicado anteriormente, de procesos de densificación de compuestos de partículas de naturaleza mayoritariamente vítrea, durante la cual no se producen desvitrificaciones concurrentes en gran extensión. En efecto, aunque sobre los 750°C, comienza la desvitrificación de nuevas fases (Anortita, Gahnita y Willemita) en

proporciones moderadas, su suma nunca supera el 20% en peso del total, por lo que en la densificación de este esmalte, el contenido en fase vítrea siempre supera el 65% (Figura 5.75).

Al comparar el intervalo de sinterización de este esmalte con el del borato calcinado, se comprueba que el primero se desplaza a temperaturas un poco más altas que el segundo. Estos resultados parecen indicar que la sinterización del esmalte viene determinada por una alta proporción de borato calcinado. Por el contrario, los valores de las temperaturas características, T_E , $T_{1/2}$ y T_F para este esmalte son sensiblemente menores que para el borato calcinado.

Este comportamiento, probablemente, es consecuencia de que a altas temperaturas, debido a la disolución de la gahnita, se produce un marcado aumento del contenido de óxido de cinc en la fase vítrea, que reduce considerablemente su viscosidad.

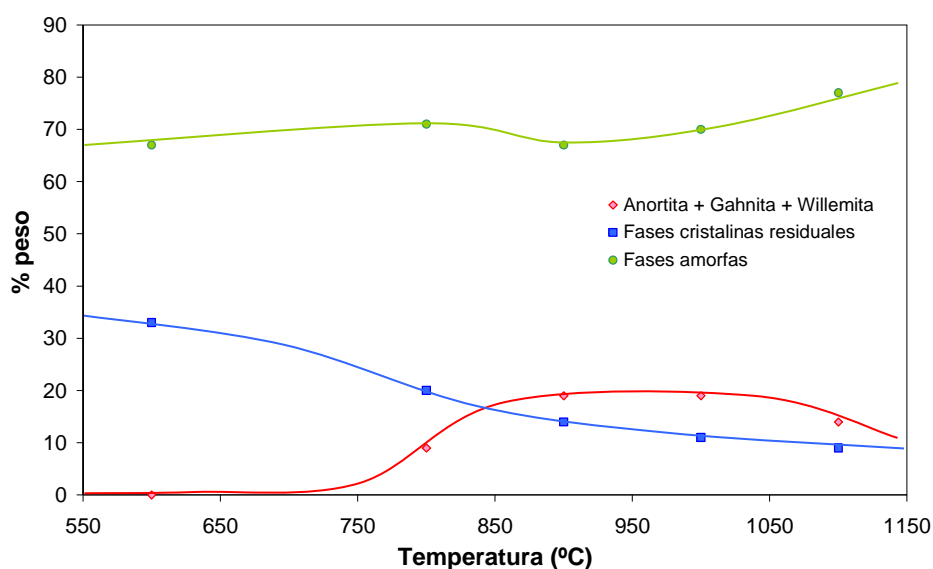


Figura 5.75 Evolución con la temperatura de fases cristalinas (residuales y formadas) y amorfas/vítrea en la cocción del esmalte EAOB-B. $a=25^\circ\text{C}/\text{min}$.

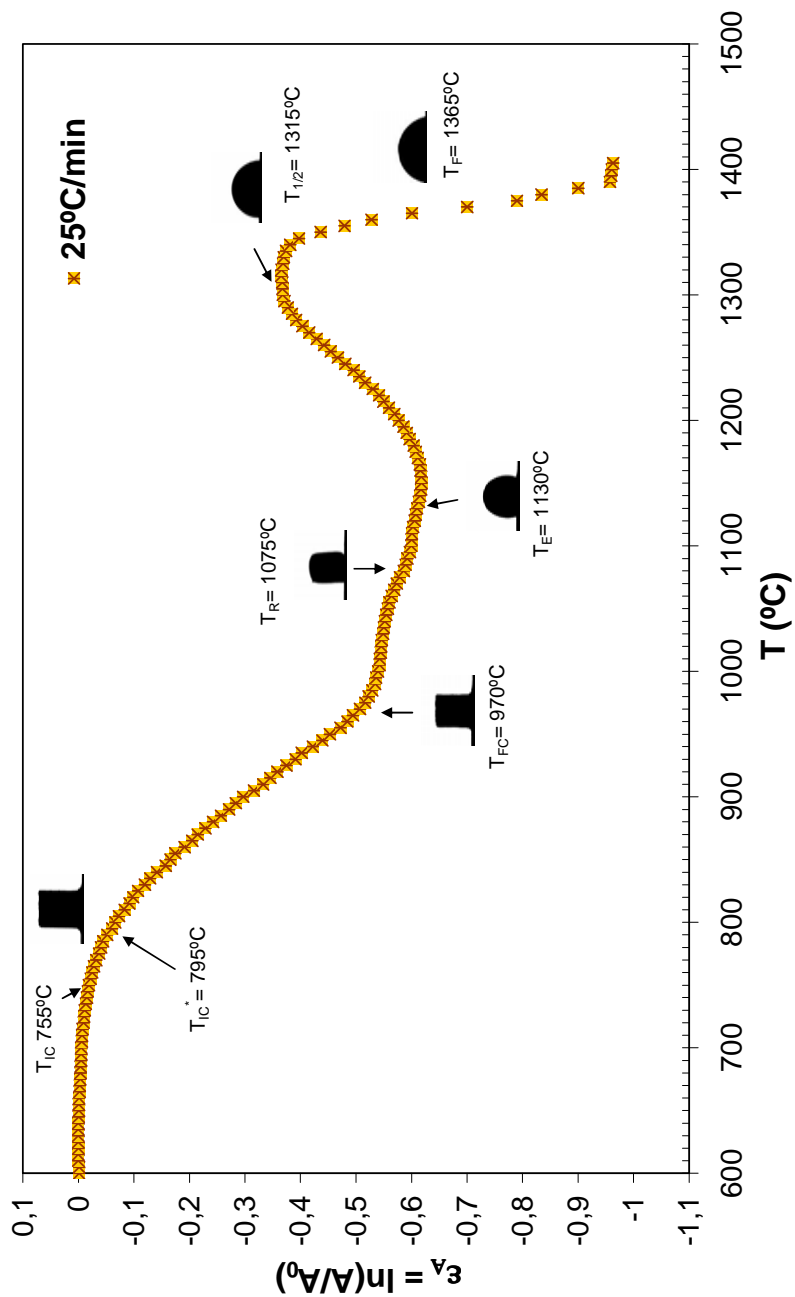


Figura 5.76 Temperaturas características y evolución de la contracción superficial de la silueta con la temperatura para el esmalte EA0B-B. $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

5.3.2.2. *Procesos de transformación durante el calentamiento (sinterización, reblandecimiento y "spreading"). Efecto de la velocidad de calentamiento.*

- i. La forma de las curvas de sinterización correspondientes a las velocidades de calentamiento más altas (25 y 60°C/min) son prácticamente sigmoideas, con un leve desplazamiento de la curva a 60°C/min hacia temperaturas más altas (Figura 5.77). Por el contrario, las curvas de contracción correspondientes a las dos velocidades de calentamiento más bajas (0,5 y 5°C/min), especialmente la correspondiente a 0,5°C/min, presenta una marcada ralentización del proceso (disminución de la pendiente de la curva), durante un pequeño intervalo de temperaturas alrededor de 800°C. A partir de los 830°C, la sinterización comienza a acelerarse hasta alcanzar velocidades (pendiente de la curva) mayores que las correspondientes a velocidades de calentamiento más bajas. En la curva correspondiente a 5°C/min, dicho fenómeno se aprecia en menor extensión. Este comportamiento se asocia a la cristalización de fases (gahnita y anortita), que se ve favorecido con la reducción de la velocidad de calentamiento, tal como ocurría en la sinterización del borato calcinado en la que cristalizaban también plagioclasas entre los 800-850°C.

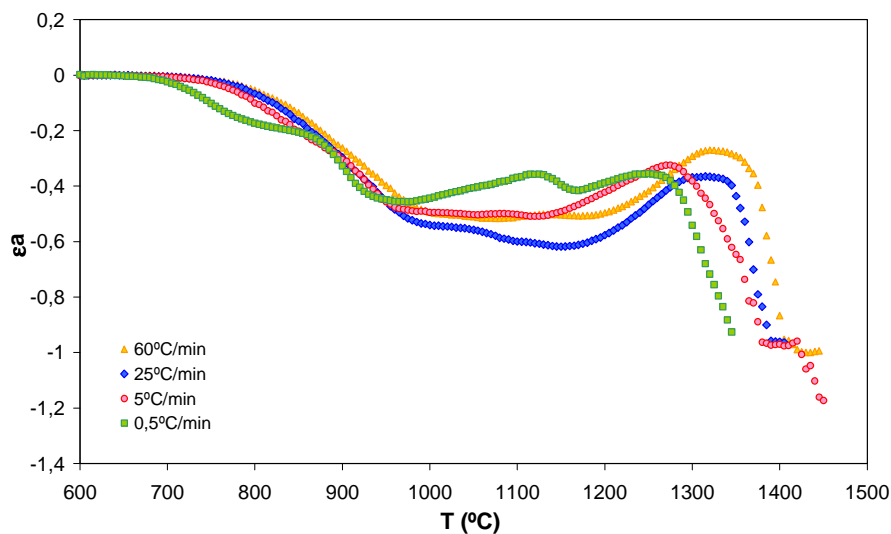


Figura 5.77 Curvas de sinterización del esmalte EA0B-B. Efecto de la velocidad de calentamiento, a.

En efecto, al observar las micrografías de las muestras cocidas a 800°C, pero a velocidad de calentamiento muy diferente (0,5 y 60°C/min) (Figura 5.78), se aprecia que la correspondiente a la velocidad más lenta, la superficie de las partículas de borato

calcinado crecen cristales de plagioclasa, lo que provoca que la forma de las partículas sea irregular. Por el contrario, en la micrografía correspondiente a la velocidad de calentamiento más rápida, no se aprecian cristales de plagioclasa en la superficie de las partículas de borato calcinado y su superficie es más lisa y de forma más redondeada.

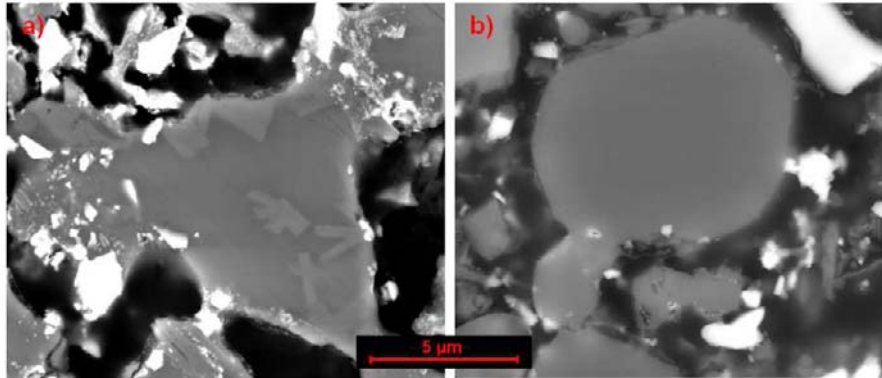


Figura 5.78 Muestra EAOB-B a $T=800^{\circ}\text{C}$: a) $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y b) $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Efecto de la velocidad de calentamiento sobre la microestructura del esmalte.

- ii. De forma general, un aumento de la velocidad de calentamiento, a , provoca un ligero aumento de los valores de las temperaturas características de inicio de contracción, T_{IC} y T_{IC} , de final de contracción, T_{FC} , (Figura 5.79) de reblandecimiento T_R y de fusión T_F (Figura 5.80). Análogamente, los valores de las temperaturas características de esfera, T_E , y semiesfera $T_{1/2}$, también aumentan conforme lo hace la velocidad de calentamiento. Ahora bien, el efecto de la velocidad de calentamiento sobre T_E y $T_{1/2}$ es despreciable al pasar de 5 a $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- iii. Al asignar, tal y como se ha indicado en el apartado 4.2.6.1 pg 130, a cada temperatura característica un valor de viscosidad, de los resultados anteriores, se pueden obtener las curvas ($\text{Log } \eta$ vs T) para cada velocidad (Figura 5.81). De su examen se desprende que un aumento de la velocidad de calentamiento, a , supone un moderado desplazamiento hacia temperaturas más altas del intervalo de sinterización, $T_{FC}-T_{IC}$, en la que la viscosidad para vidrios η , varía de $10^{10,7}$ a $10^{6,9}$ Pa·s y del intervalo de temperaturas de reblandecimiento, T_E , T_{FC} , que corresponde a un intervalo de viscosidades de $10^{4,4} < \eta < 10^{6,9}$. A temperaturas $T > T_E$, la caída de la viscosidad η con el aumento de la temperatura es mayor cuanto menor es la velocidad de calentamiento, especialmente en el intervalo de temperaturas de “spreading” ($T_F - T_{1/2}$) análogamente a lo que ocurre con el borato calcinado.

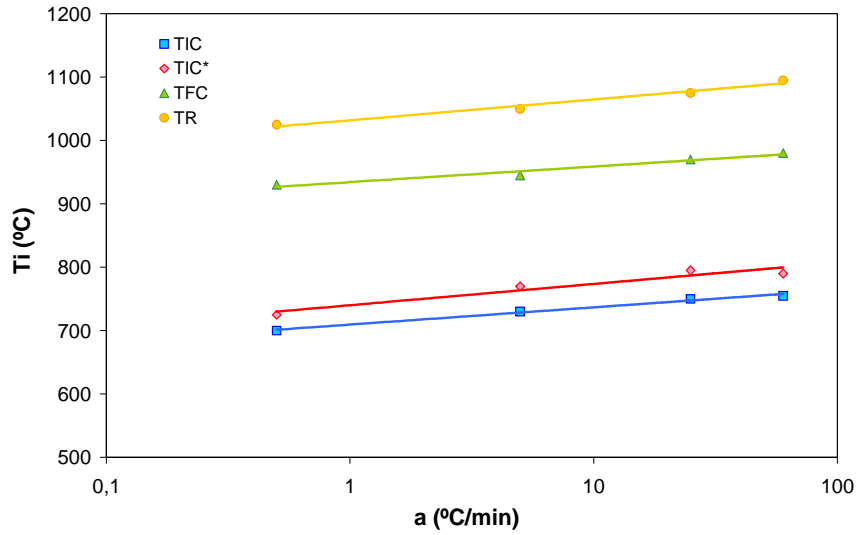


Figura 5.79 Variación de las temperaturas características T_{IC} , T_{IC}^* , T_{FC} y T_R con la velocidad de calentamiento, a para el esmalte EAOB-B.

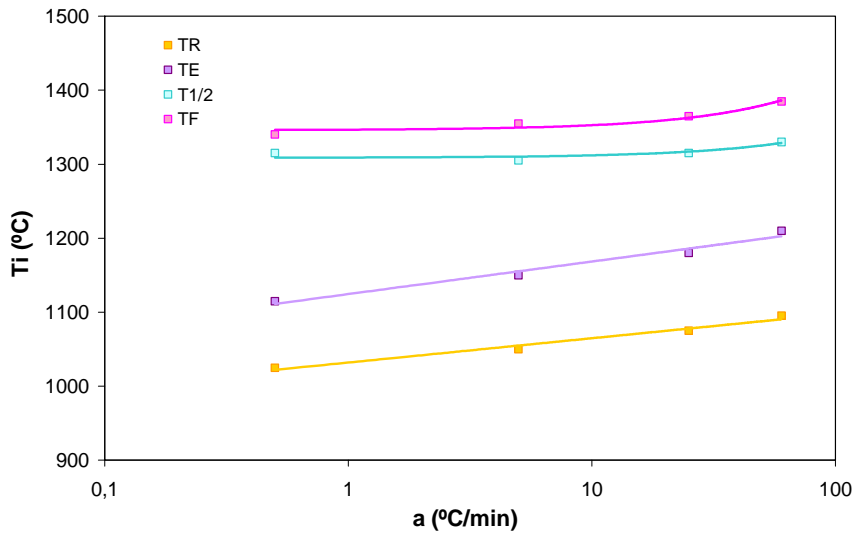


Figura 5.80 Variación de las temperaturas características T_R , T_E , $T_{1/2}$ y T_F con la velocidad de calentamiento, a , para el esmalte EAOB-B.

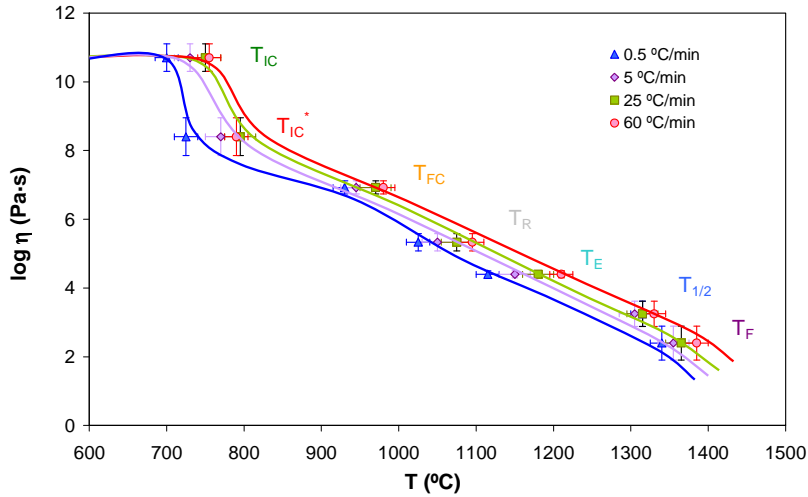


Figura 5.81 Variación de la viscosidad del esmalte EAOB-B, obtenida mediante microscopia de calefacción. Efecto de la velocidad de calentamiento, a.

5.3.2.3. Sinterización a velocidad de calentamiento constante. Análisis cinéticos de los resultados.

Las curvas de sinterización de este esmalte correspondiente a las velocidades de calentamiento de 5 y 0,5°C/min, claramente, no pueden ser descritas en una sola etapa, ya que no son curvas sigmoidales.

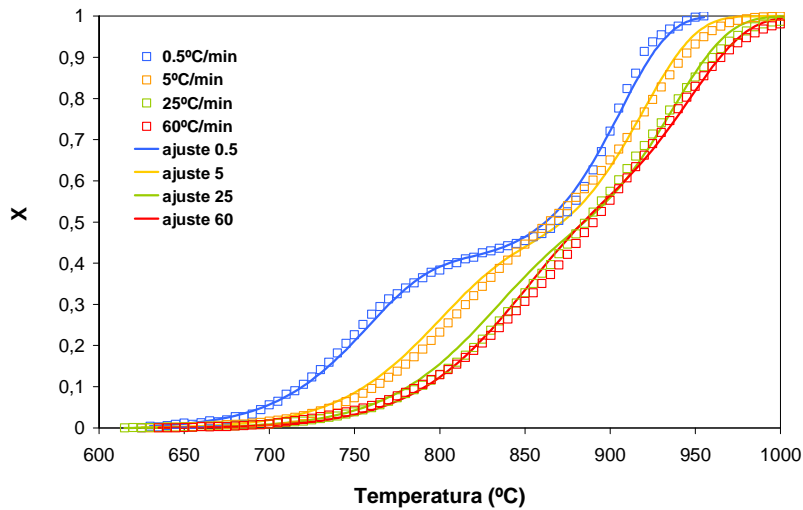


Figura 5.82 Curvas de sinterización del esmalte EAOB-B, a diferentes velocidades de calentamiento. Comprobación del modelo desarrollado.

En cambio, en las curvas correspondientes a velocidades mayores, apenas se aprecia la ralentización de la velocidad de sinterización asociada a la desvitrificación de fases cálcicas y de cinc antes mencionada.

5.3.2.3.1. Métodos isoconversionales

Al aplicar el método KAS (ec. 2.32) y el modelo de Friedman (ec. 2.28) a los datos de sinterización, se han obtenido valores de la energía de activación, E_x para distintos valores de X . En la Figura 5.83, se detallan los resultados. Para valores de $X > 0,4$, no se obtienen buenos resultados al representar

$\left(a \frac{dX}{dt}\right)_X$ vs $\left(\frac{1}{T_X}\right)$ de acuerdo con el modelo de Friedman, ni siquiera al

representar $\left(\frac{a}{T_X^2}\right)$ vs $\left(\frac{1}{T_X}\right)$, según el modelo de KAS, por lo que no se ha podido calcular los valores de E_x en ese intervalo.

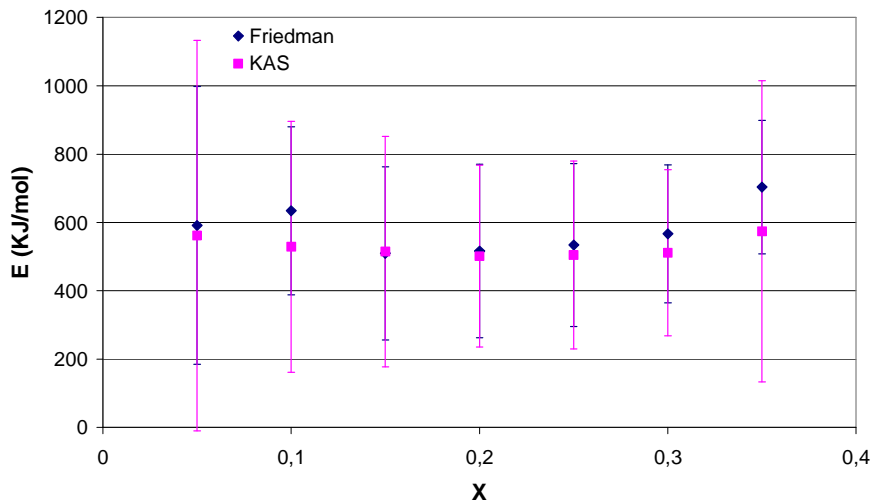


Figura 5.83 Variación de la energía de activación, E_x , con el grado de conversión, X .

En cambio, para valores de $X \leq (0,3-0,35)$, los valores de E_x obtenidos por uno u otro método son prácticamente idénticos e independientes de X .

El valor promedio de E_x , $\overline{E_x}$, y la desviación estándar obtenidos para ambos modelos en los dos intervalos de X , se detallan en la Tabla 5.103.

Tabla 5.103 Valores de la energía de activación E_x según Friedman y KAS para el esmalte EAOB-B.

Modelo	Intervalo de X	E_x (KJ/mol)
Friedman	$0,05 \leq X \leq 0,35$	508 ± 70
K.A.S.	$0,05 \leq X \leq 0,35$	514 ± 28

La variación de E_x con X confirma la necesidad de describir el proceso de sinterización mediante más de una etapa.

5.3.2.3.2. Método de ajuste al modelo

Se han ensayado distintas expresiones integradas, $g(X)$, de los distintos modelos de la Tabla 2.1, por tanto, para ajustar los resultados experimentales al modelo de Avrami-Erofeev, con valores de $n=0,33, 0,5$ y 1 , se detallan en la Tabla 5.104. En la Figura 5.84 a y b, se representan los resultados correspondientes a las dos velocidades de calentamiento extremas ($0,5$ y 60 °C/min).

Tabla 5.104 Parámetros de ajuste al modelo de Avrami-Erofeev ($g(X) = -\ln(1-X)^{1/n}$). Intervalo de ajuste $0 \leq X \leq 0,95$

a (°C/min)	n	E (KJ/mol)	Ln(A (s ⁻¹))	R ²
60	0,33	594	89,7	0,9991
	0,5	402	69,9	0,9991
	1	210	49,7	0,9992
25	0,33	582	54,9	0,9953
	0,5	382	38,6	0,9951
	1	182	17,5	0,9944
5	0,33	498	50,0	0,9974
	0,5	325	31,8	0,9869
	1	153	13,2	0,9851
0,5	0,33	366	39,4	0,9194
	0,5	238	20,5	0,9156
	1	110	11,3	0,9024

Se comprueba que los resultados experimentales correspondientes a la máxima velocidad de calentamiento (Figura 5.84 a) y Tabla 5.104, se ajustan muy bien al modelo para cualquier valor de n ensayado. En cambio, a medida que se reduce la velocidad de calentamiento, los ajustes van siendo peores hasta llegar a valores muy malos para velocidades de calentamiento de $0,5$ °C/min (Figura 5.84 b) y Tabla 5.104. Estos resultados vienen a confirmar el efecto de la formación de nuevas fases cristalinas, simultánea o anterior a la sinterización, ejercen sobre la velocidad del proceso. En efecto,

a la velocidad de calentamiento más rápida, en la que la desvitrificación debe darse a temperaturas más altas y en menor extensión que a velocidades de calentamiento más lentas, la cinética de sinterización puede describirse, de forma aproximada, mediante un sola etapa, tal y como se aprecia en la Figura 5.85.

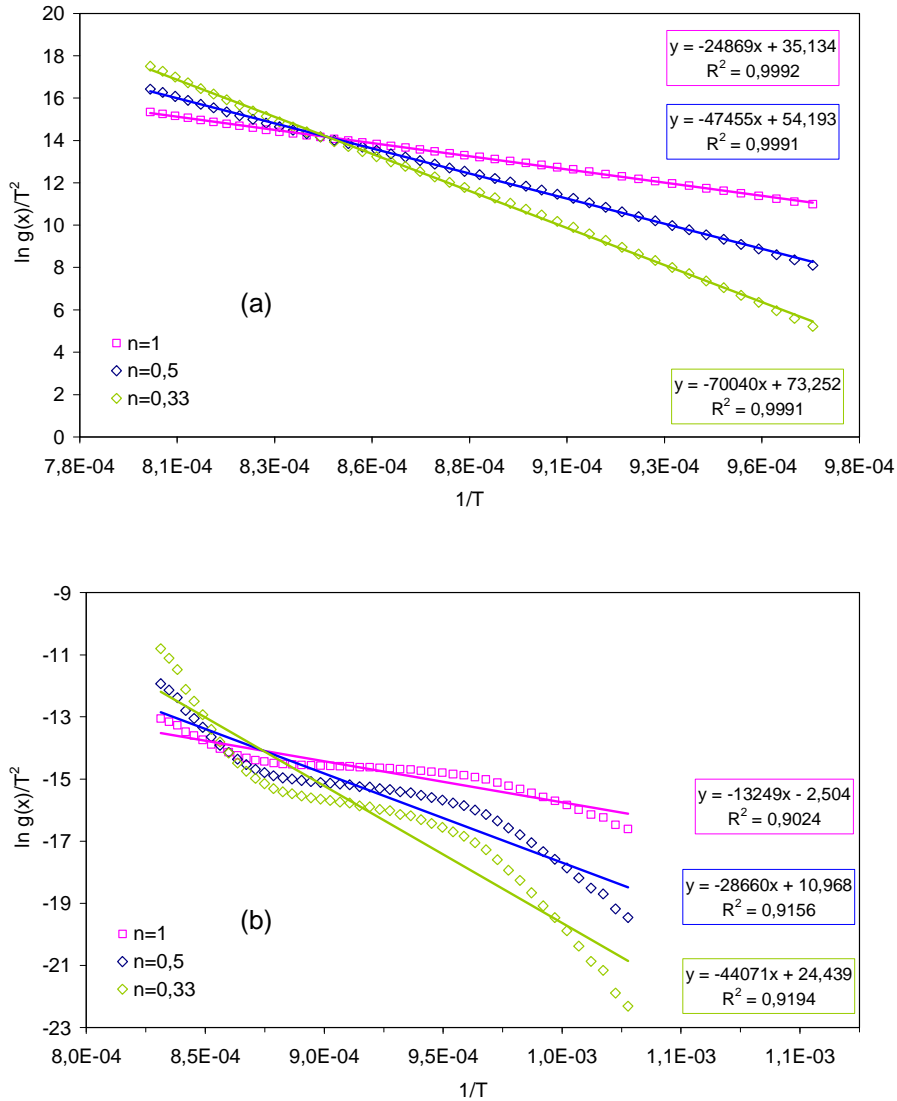


Figura 5.84 Ajustes de los resultados experimentales al modelo de Avrami-Erofeev para velocidad de calentamiento de 60°C/min (a) y 0,5°C/min (b)

En Figura 5.86, se ha representado la curva de sinterización, X vs T, correspondiente a 60°C/min, y el ajuste al modelo de Avrami-Erofeev de los resultados experimentales, tomando como energía de activación para todo el proceso 515 KJ/mol (valor correspondiente a E_x de la Tabla 5.103 para $0,05 \leq X \leq 0,35$).

Con los valores de $n=0,38$ y $\ln A=48,8$, obtenidos de este ajuste, se ha calculado también las curvas de sinterización correspondientes a las restantes velocidades de calentamiento, con estos mismos parámetros. Se aprecia claramente, que conforme va disminuyendo la velocidad de calentamiento, más se va separando para valores de $x \geq 0,30$, la curva de sinterización real de la que se produciría en ausencia de desvitrificación.

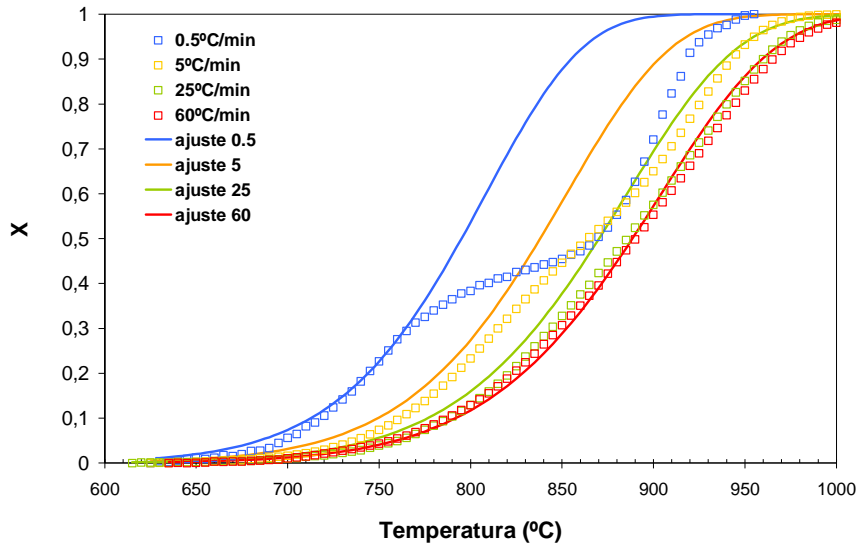


Figura 5.85 Curvas de sinterización experimentales y calculadas suponiendo una única etapa. Efecto de la velocidad de calentamiento, a.

5.3.2.3.3. Selección del modelo. Determinación de los parámetros cinéticos

Lo anteriormente expuesto en los apartados 5.3.2.3.1 y 5.3.2.3.2 revelan la necesidad de emplear un modelo cinético compuesto de dos etapas o contribuciones que se desarrollan en paralelo.

El ajuste al modelo se realiza mediante regresión no lineal, de acuerdo con la (ec. 5.1).

Los valores de X_{cal} , se calculan mediante las expresiones:

$$X_{cal} = X_1 + X_2 \dots\dots\dots (ec. 5.4)$$

$$X_1 = W_1 \left(1 - \exp \left\{ \left[\left(\frac{A_1}{a} \right) \left(\frac{RT^2}{E_1} \right) \exp \left(\frac{-E_1}{RT} \right) \right]^n \right\} \right) \dots\dots\dots (ec. 5.5)$$

$$X_2 = (1 - W_1) \left(1 - \exp \left\{ \left[\left(\frac{A_2}{a} \right) \left(\frac{RT^2}{E_2} \right) \exp \left(\frac{-E_2}{RT} \right) \right]^n \right\} \right) \dots\dots\dots (ec. 5.6)$$

En el ajuste se han tenido en cuenta los siguientes requisitos:

- i. El valor de n debe ser el mismo para los dos tramos. Dicho parámetro se ha calculado como el que mejor se ajusta a los valores de $X \leq 0,4$, correspondiente a las cuatro velocidades ensayadas a la ecuación (II), tomando para E_1 el valor obtenido previamente $E_1=510$ kJ/mol y A_1 fijo.
- ii. Los valores A_2 y E_2 se consideran en principio dependientes de la velocidad de calentamiento (a), ya que la velocidad de sinterización en esta etapa, depende, entre otros factores del contenido en fase cristalina (residual y cristalizada), la cual depende a su vez de la velocidad de calentamiento.

Con estas condiciones, considerando además que W_1 y W_2 ($W_2=1-W_1$) es independiente de a y que A_2 y E_2 varían con el logaritmo de a (Figura 5.86) se ha conseguido describir adecuadamente el proceso global de sinterización (Figura 5.89) en dos etapas que se desarrollan en paralelo. Cada una de las cuales queda perfectamente descrita por el modelo de Avrami-Erofeev con $n=0,5$ y con valores de los parámetros de Arrhenius que se detallan en la Tabla 5.105

Tabla 5.105 Parámetros de ajuste a modelo de dos etapas, descritas por las ecuaciones 5.4 a 5.6.

a (°C/min)	Tramo I				Tramo II		
	n	W ₁	Ln(A ₁ (s ⁻¹))	E ₁ (kJ/mol)	W ₂	Ln(A ₂ (s ⁻¹))	E ₂ (kJ/mol)
0,5	0,5	0,4	51,755	510	0,6	84,419	900
5	0,5	0,4	51,755	510	0,6	70,513	750
25	0,5	0,4	51,755	510	0,6	60,784	650
60	0,5	0,4	51,755	510	0,6	56,327	600

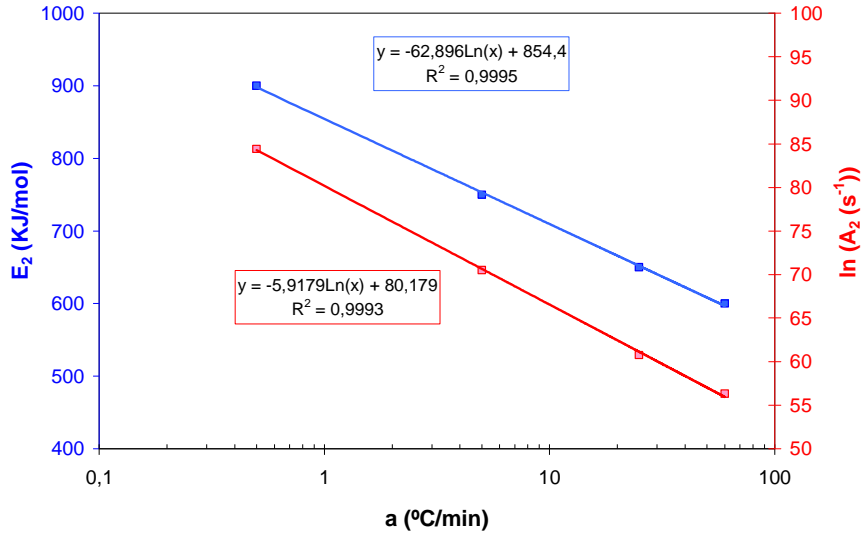


Figura 5.86 Efecto de la velocidad de calentamiento, a , sobre los parámetros A_2 y E_2 .

En la Figura 5.87 y Figura 5.88, se han representado, para las cuatro velocidades de calentamiento ensayadas, los valores de la velocidad de sinterización, ($a \cdot dX/dT$), obtenidos experimentalmente, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado (5.3.1.3.4) y calculados a partir del modelo cinético frente al grado de conversión y frente a la temperatura, respectivamente.

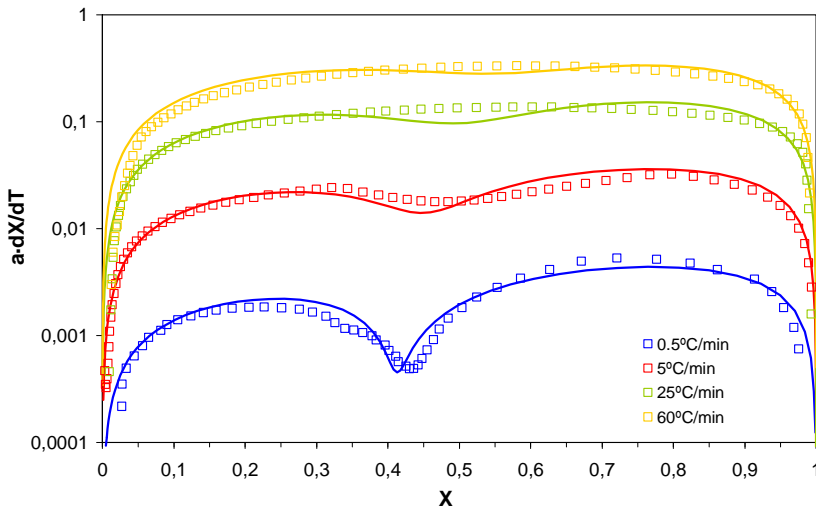


Figura 5.87 Variación de los valores de la velocidad de sinterización obtenidos experimentalmente y calculados, según el modelo, frente al grado de conversión, para el esmalte EA0B-B.

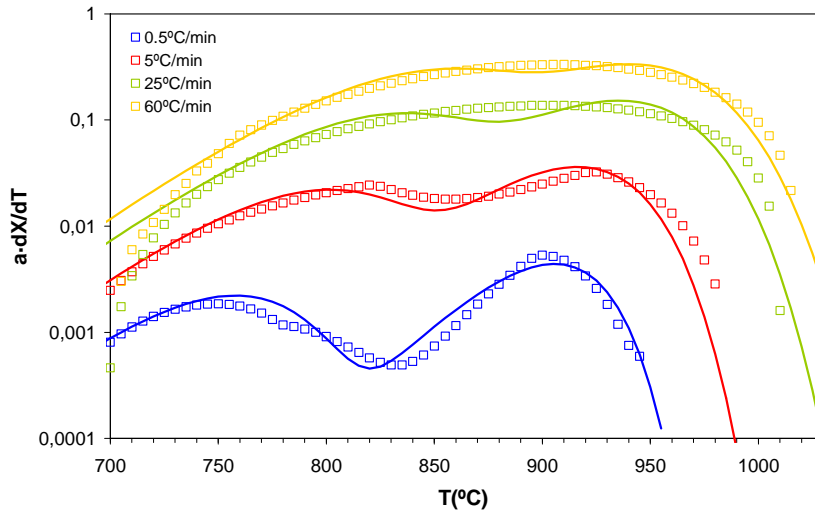


Figura 5.88 Representación de los valores de la velocidad de sinterización obtenidos experimentalmente y calculados según el modelo, frente a la temperatura, para el esmalte EAOB-B.

En la Figura 5.89, se ha representado, para las cuatro velocidades de calentamiento ensayadas, junto a los valores experimentales y calculados de la curva de sinterización X vs T , la curva de velocidad de sinterización global, $(dX/dT$ vs T) y las correspondientes a cada etapa (dX_1/dT) y (dX_2/dT) vs T , calculados a partir del modelo.

Del examen del conjunto de resultados se desprende que:

La velocidad de calentamiento afecta considerablemente al grado de solapamiento entre ambas etapas. Dicho comportamiento está asociado al efecto que ejerce la velocidad de calentamiento sobre la velocidad relativa a la que se desarrolla la formación y crecimiento de cristales respecto a la sinterización. En efecto, la primera etapa, o etapa inicial del proceso se asocia, por una parte, a la formación de cuellos o uniones entre partículas de naturaleza vítrea, con superficies exentas o con pequeñas proporciones de fases cristalinas. Por otra, a la reordenación de las partículas más refractarias debido al mojado y posterior flujo capilar del vidrio entre las partículas. La segunda etapa, también se asocia a la sinterización en presencia de fase líquida, pero a diferencia de la etapa anterior, la disolución en el fundido de las partículas más refractarias y/o la fusión parcial de algunas fases cristalinas previamente formadas, son los mecanismos dominantes.

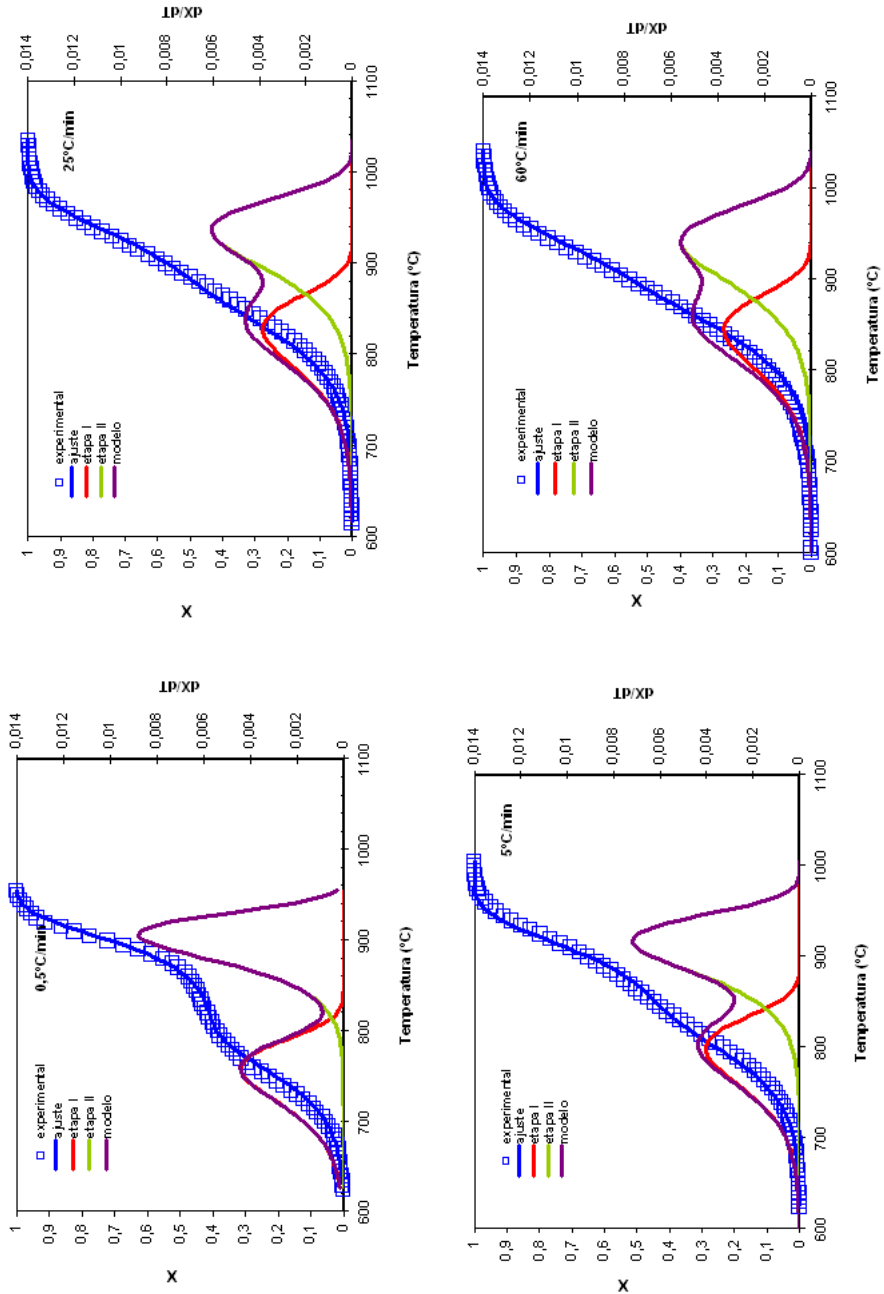


Figura 5.89 Curva de velocidad de sinterización global, (dX/dT vs T) y las correspondientes a cada etapa (dX_1/dT) y (dX_2/dT) vs T , calculados a partir del modelo para cuatro velocidades de calentamiento.

La velocidad a la que se desarrolla la primera etapa estará por tanto, muy influenciada, entre otros factores, por el contenido en fase vítrea y por el porcentaje de la superficie de las partículas de vidrio ocupada por los cristales. Este último factor depende considerablemente de la formación de núcleos cristalinos, lo que depende a su vez, de la velocidad de calentamiento.

Así pues, una reducción de la velocidad de calentamiento, al potenciar más la formación de cristales que la sinterización, provoca que en la superficie de las partículas de vidrio se formen más cristales a la misma temperatura (Figura 5.90). La segunda etapa comienza a ser operativa cuando, debido a una disminución de la viscosidad del vidrio y/o una disminución del porcentaje de cristales con el aumento de la temperatura, la viscosidad efectiva del sistema (vidrio + cristales) se reduce lo suficiente. El hecho de que las probetas cocidas a menor velocidad hayan cristalizado más a temperaturas intermedias conduce a una etapa final de sinterización más brusca. En efecto, la energía de activación de esta etapa aumenta conforme se reduce la velocidad de calentamiento.

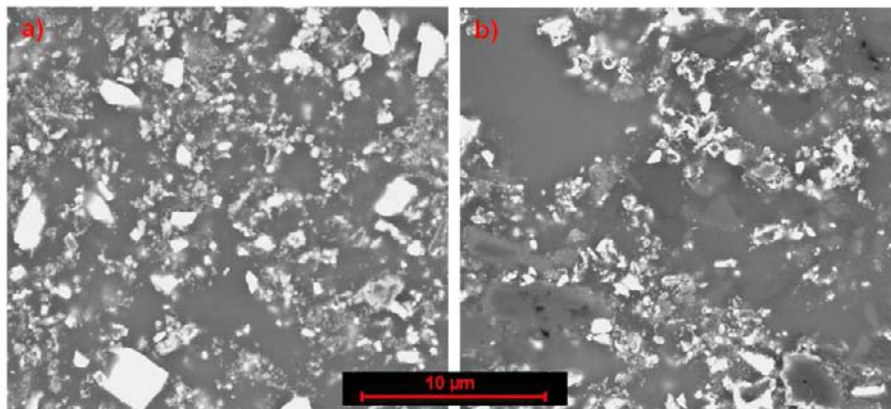


Figura 5.90 Muestra EAOB-B a $T=1000^{\circ}\text{C}$: a) $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y b) $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Efecto de la velocidad de calentamiento sobre la microestructura del esmalte

5.3.2.3.4. Curva de viscosidad efectiva del material exento de poros $\eta_{\text{eff}}(T)$

Para el cálculo, a cada velocidad de calentamiento, de la curva de viscosidad efectiva, es decir ($\text{Log } \eta_{\text{eff}}$ vs $1/T$) (Figura 5.91), se ha seguido el mismo procedimiento y se han tomado los mismos valores de r_0 y ρ_0 que los utilizados para el borato calcinado (5.3.1.3.5).

El valor de γ correspondiente al valor de la tensión superficial estimada, según el procedimiento antes descrito, para la fase vítrea del esmalte cocido a 1100°C , ha sido, $\gamma=0,35\text{N}/\text{m}$

En la Figura 5.91 se representan las curvas de viscosidad efectiva calculada para las cuatro velocidades de calentamiento, a.

Del examen de los resultados se desprende lo siguiente:

- i. La variación que sigue ($\text{Log } \eta_{\text{eff}} \text{ vs } T$), es consistente con los cambios mineralógicos que sigue la probeta con la temperatura, En efecto, para la velocidad de calentamiento de $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (de la que se dispone la evolución de las fases cristalinas con la temperatura), a bajas temperaturas, inferior a 800°C , un aumento de la temperatura supone, además de un ligero incremento de fase amorfa, una disminución de la viscosidad tipo Arrhenius, lo que se traduce en una marcada disminución de la η_{eff} . A temperaturas próximas a los 850°C , la velocidad de formación de fases cristalinas (Figura 5.75) es máxima lo que contrarresta en parte la disminución de la viscosidad de la fase amorfa con el aumento de la temperatura. En consecuencia, la disminución de la viscosidad efectiva η_{eff} , con la temperatura, en este intervalo ($800\text{-}900^{\circ}\text{C}$) se ralentiza. A temperaturas superiores a los 900°C , se vuelve a incrementar el contenido de fase amorfa (Figura 5.75), lo que junto a la disminución propia que experimenta la viscosidad de la fase líquida con la temperatura, provoca una disminución de η_{eff} con la temperatura más alta.
- ii. Una disminución de la velocidad de calentamiento, conduce a una formación de fases cristalinas más pronta y abundante, lo que se traduce, por una parte, en que en el intervalo de temperaturas en el que la viscosidad se ralentiza, e incluso aumenta, se desplaza a temperaturas más bajas. Por lo que dicho fenómeno se potencia. En efecto, a 800°C , la viscosidad efectiva del esmalte obtenido a $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ es mucho mayor que la correspondiente a $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en consonancia con el contenido en fases cristalinas (Figura 5.78).
- iii. A temperaturas elevadas, la viscosidad efectiva es mayor y su disminución con la temperatura (pendiente) (Figura 5.91), es tanto más brusca cuanto más lento es el calentamiento. Este comportamiento se asocia con una mayor cantidad de fases cristalinas, en las condiciones de cocción de menor velocidad de calentamiento, como puede comprobarse en las micrografías de la Figura 5.90.

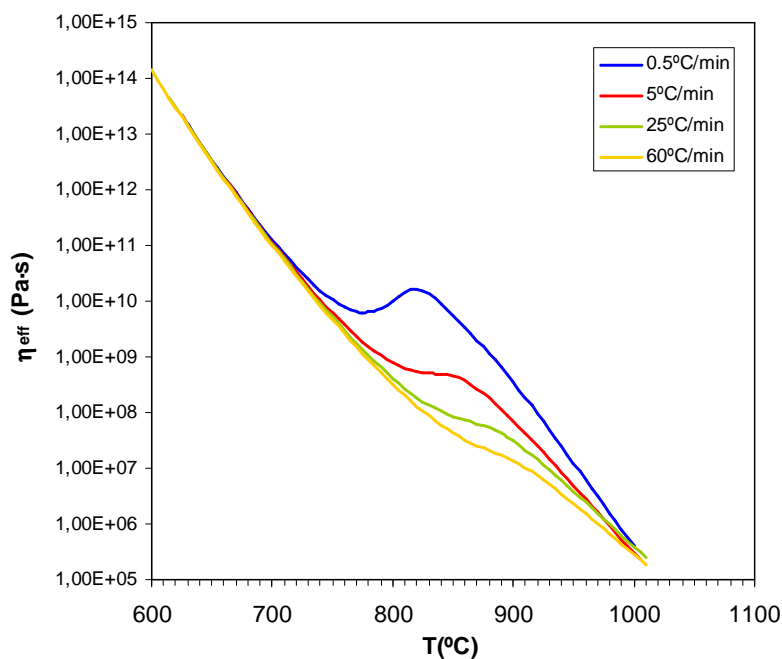


Figura 5.91 Curvas de viscosidad efectiva η_{eff} del esmalte EAOB-B calculadas a partir del modelo. Efecto de la velocidad de calentamiento, a.

a) Comparación con los valores experimentales de los puntos fijos de viscosidad

En la Figura 5.92 se ha representado la curva de la viscosidad efectiva calculada del modelo cinético propuesto, correspondiente a una velocidad de calentamiento $a = 5^\circ\text{C}/\text{min}$. Al igual que se hizo en el apartado 5.3.1.3.5.a se incluyen en esta representación los valores experimentales de los puntos fijos de viscosidad correspondientes a esta misma velocidad ($a = 5^\circ\text{C}/\text{min}$).

Se comprueba que, a excepción del punto característico T_{IC}^* que se aparta apreciablemente de la curva $\log \eta_{eff}$ vs T , los restantes puntos experimentales se sitúan prácticamente sobre la curva calculada, al igual que ocurría con el borato calcinado (5.3.1.3.5.a). Estos resultados, por tanto, vienen a confirmar la validez del modelo cinético y de la utilidad para este esmalte del empleo de las temperaturas características para la estimación de la viscosidad en materiales de naturaleza mayoritariamente vítrea.

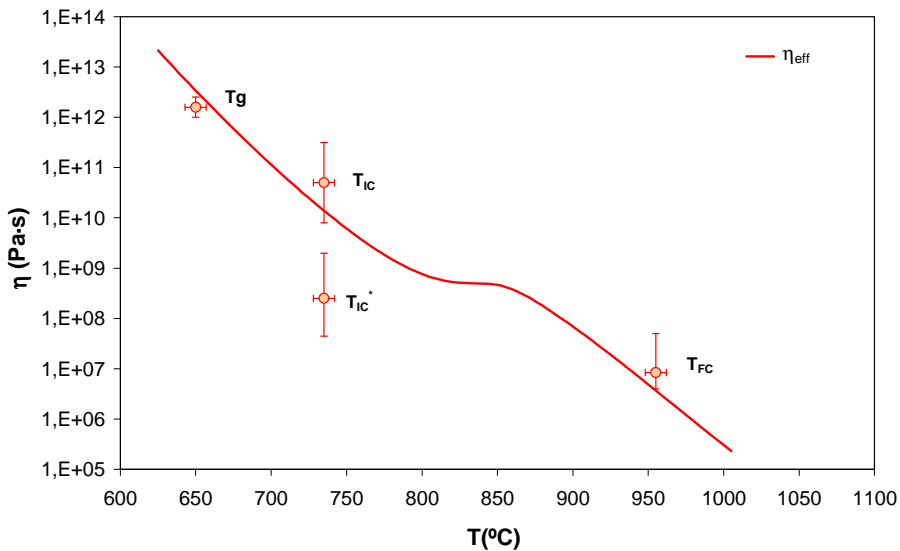


Figura 5.92 Curva de viscosidad efectiva a 5°C/min y calculada según el modelo para el esmalte EAOB-B. Comparación con los valores de las temperaturas características.

b) Comparación con los valores estimados teóricamente a partir de la composición química y mineralógica del material

Siguiendo el mismo procedimiento que el descrito en el apartado 5.3.1.3.5 b se han estimado los valores de la viscosidad de la fase vítrea, μ_v y del material según Müller, η_M , y según Vona, η_v . En la Figura 5.93 se han representado los resultados junto con la curva de viscosidad efectiva correspondiente a $a=25^\circ\text{C}/\text{min}$.

Del examen de los resultados se desprende lo siguiente:

- i. Los dos modelos utilizados para estimar la viscosidad de un compuesto: vidrio-cristales, dan para este material valores muy similares, al igual que ocurre con el borato calcinado (5.3.1.3.5.b). No obstante los valores estimados según el modelo de Müller, η_M (con $n=4,5$ y $\Phi_{\text{máx}}=0,6$ en la ecuación 2.60) son un poco mayores que los que resultan con el modelo de Vona (con $n=0,4$ y $\Phi_{\text{máx}}=0,4$)
- ii. Los valores de la viscosidad estimados a partir de la composición, η_M y η_v , y los que resultan del modelo de sinterización, son prácticamente coincidentes, lo que justifica la validez del modelo cinético obtenido y de los métodos de estimación de la viscosidad.

- iii. Los valores de la viscosidad del material estimados η_M y η_V a 1100°C, fuera del intervalo de sinterización son prácticamente coincidentes y sus valores son similares al asignado a la temperatura de esfera, T_E , $\eta(T_E)=10^{4,4\pm 0,1}$, confirmando de nuevo la validez del método de estimación.

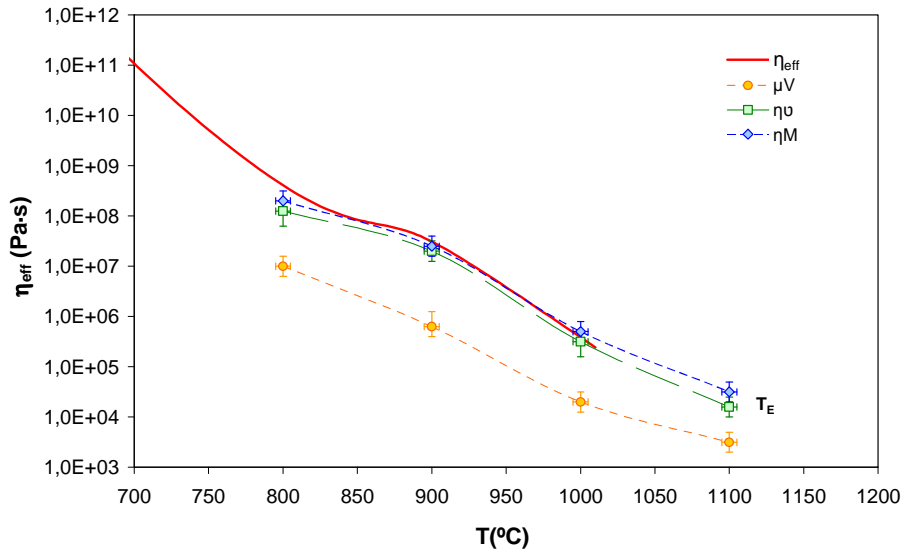


Figura 5.93 Variación con la temperatura de los valores de viscosidad de la fase vítrea estimada, μ_V , de la viscosidad efectiva calculada a 25°C/min, η_{eff} de la viscosidad estimada según Vona, η_V , y según Müller η_M , para la muestra EAOB-B.

5.3.3. Esmalte EAM(Ca)-B

5.3.3.1. Procesos de transformación durante el calentamiento a 25°C/min

i. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (Figura 5.94), muestra una pérdida de peso próxima al 2,5% en peso en varias etapas:

- a. La evaporación de agua adsorbida en la superficie de las partículas, asociada a la banda ancha de DTG entre 50 y 250°C
- b. Una segunda pérdida gradual, cuyo pico de DTG se sitúa sobre 300°C, debido a la descomposición de alguna impureza de las materias primas o a la descomposición de hidróxidos.
- c. La pérdida de grupos oxhidrilo de la caolinita presente en el caolín, cuyo pico de DTG asociado es intenso y bien definido, el cual se sitúa sobre los 550°C.
- d. Un primer pico, también bien definido, sobre los 700°C, que puede deberse a pequeñas impurezas de carbonato cálcico. Todas estas transformaciones endotérmicas, se corresponden con bandas grandes y anchas que aparecen en el ATD (Figura 5.95) sobre los 200°C, 550°C y de menor intensidad y más estrecha a los 700°C.

A temperaturas más elevadas se aprecia una banda ancha exotérmica sobre los 980°C, asociada a la formación de nuevas fases cristalinas (plagioclasas). A temperaturas más altas, se puede observar una ancha banda endotérmica, asociada a la disolución de fases cristalinas residuales, cambios estructurales o de nueva formación, cuyo máximo se presenta en torno a los 1160°C. El termograma de ATD (Figura 5.96) que resulta de la precalcinación a 700°C, no muestra grandes diferencias significativas respecto a del esmalte sin calcinar, salvo la identificación del pico asociado a la transformación alotrópica del cuarzo (573°C) y una mayor definición de la banda asociada a la fusión (1165°C). La ancha banda exotérmica, adscrita a la formación de nuevas fases cristalinas es poco significativa desde el punto de vista energético. Esto puede ser debido, como se verá posteriormente, a que junto a la formación de nuevas fases (transformaciones exotérmicas) también se disuelven en el fundido otras, (transformaciones endotérmicas), por lo que al producirse dos efectos contrapuestos, resulta de ambos un efecto energético pequeño.

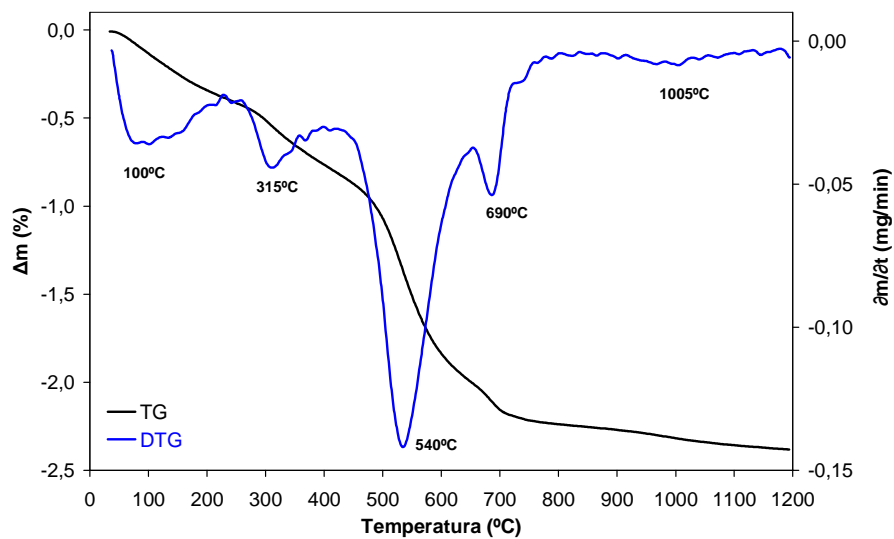


Figura 5.94 Resultados del análisis termogravimétrico TG-DTG del esmalte EAM(Ca)-B. Velocidad de calentamiento, $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

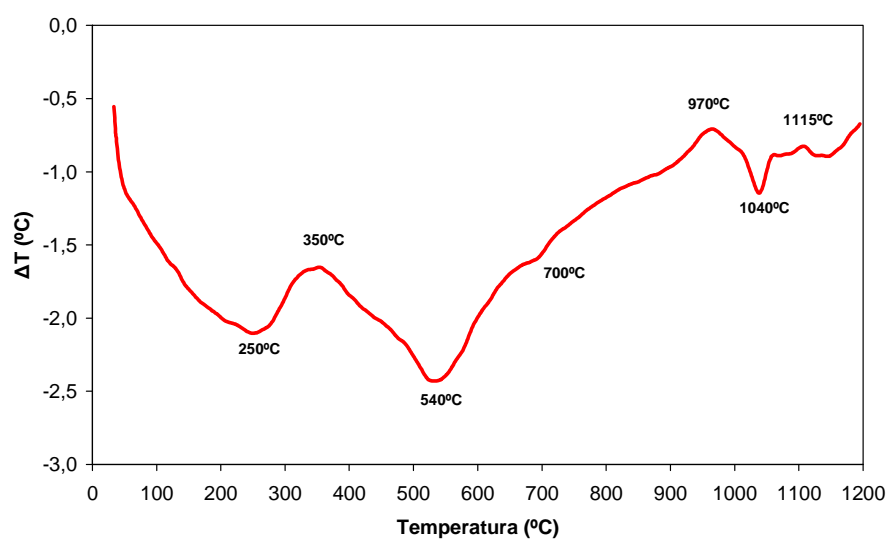


Figura 5.95 Resultados del análisis térmico diferencial ATD del esmalte EAM(Ca)-B. Velocidad de calentamiento, $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

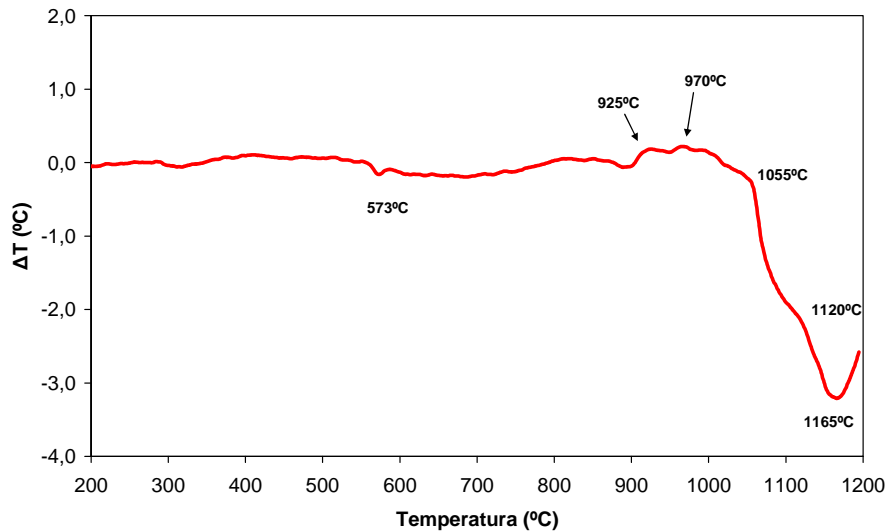


Figura 5.96 Resultados del análisis térmico diferencial del esmalte EAM(Ca)-B calcinado a 700°C

ii. Evolución de fases cristalinas mediante difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 5.97 se muestran los difractogramas correspondientes a las probetas cocidas a temperaturas máximas entre los 400 y 1100°C, señalando los picos de máxima intensidad de las fases identificadas.

La evolución cuantitativa del porcentaje másico de fases cristalinas, determinadas mediante el método de Rietveld, frente a la temperatura máxima de cocción se indica en la Figura 5.98.

Se comprueba que, a bajas temperaturas, únicamente la caolinita se descompone. Las restantes fases cristalinas comienzan a disolverse en el fundido a temperaturas próximas a los 900°C y todavía se detecta su presencia a la temperatura de cocción más alta ensayada (1100°C). La única fase cristalina que se forma es una plagioclasa con estructura de anortita principalmente. En efecto, la similitud de estructura entre la albita y la anortita, que se manifiesta, entre otras características, por una superposición de prácticamente todos los picos de difracción (Figura 5.99), hace difícil establecer la proporción entre albita y anortita, incluso con el método Rietveld. No obstante, a pesar de la imprecisión, puede concluirse con ayuda de la observación por MEB y EDX del esmalte, que una plagioclasa más cálcica (Anortita), se forma al menos por tres mecanismos diferentes:

- a) A partir de la albita por contra-difusión entre el sodio (de la albita) y el calcio del vidrio. b) A partir de las zonas más ricas en caolín calcinado por reacción con el calcio del vidrio (Figura 5.100) b y c) por cristalización a partir de las zonas de vidrio más ricas en calcio y aluminio (Figura 5.101).

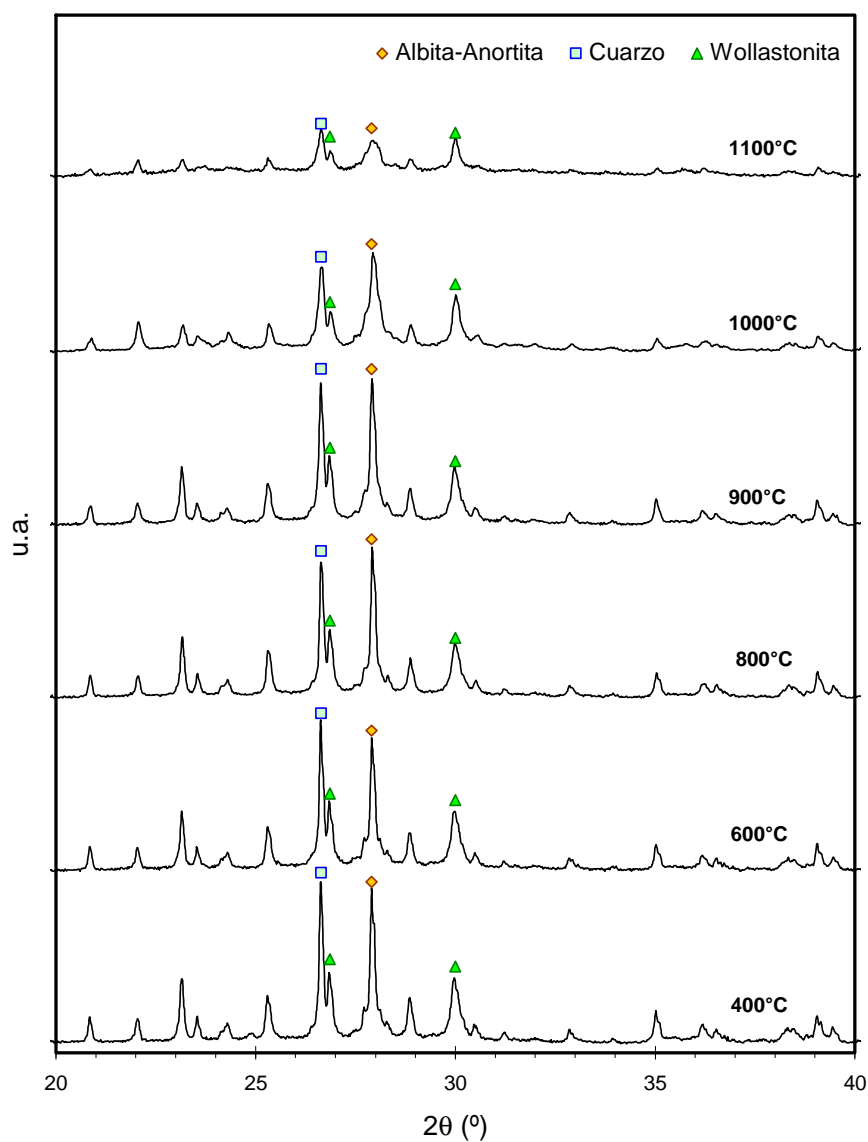


Figura 5.97. Difractogramas del esmalte EAM(Ca)-B cocido a diferentes temperaturas máximas a velocidad de calentamiento $\alpha=25^\circ\text{C}/\text{min}$ Evolución de estructuras cristalinas⁶

⁶ Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Cuarzo (SiO_2), y Wollastonita (CaSiO_3)

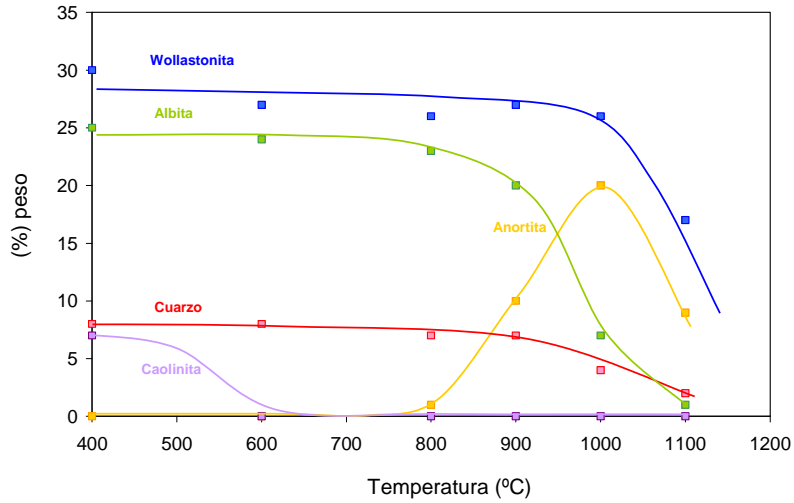


Figura 5.98 Evolución del porcentaje de fases cristalinas con la temperatura para el esmalte EAM(Ca)-B. $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

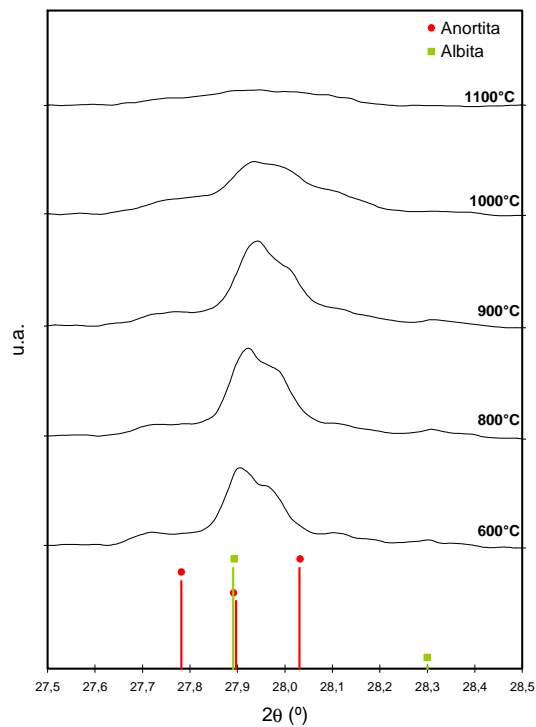


Figura 5.99 Evolución de las reflexiones de máxima intensidad correspondientes a la albita y la anortita con la temperatura, para el esmalte EAM(Ca)-B.

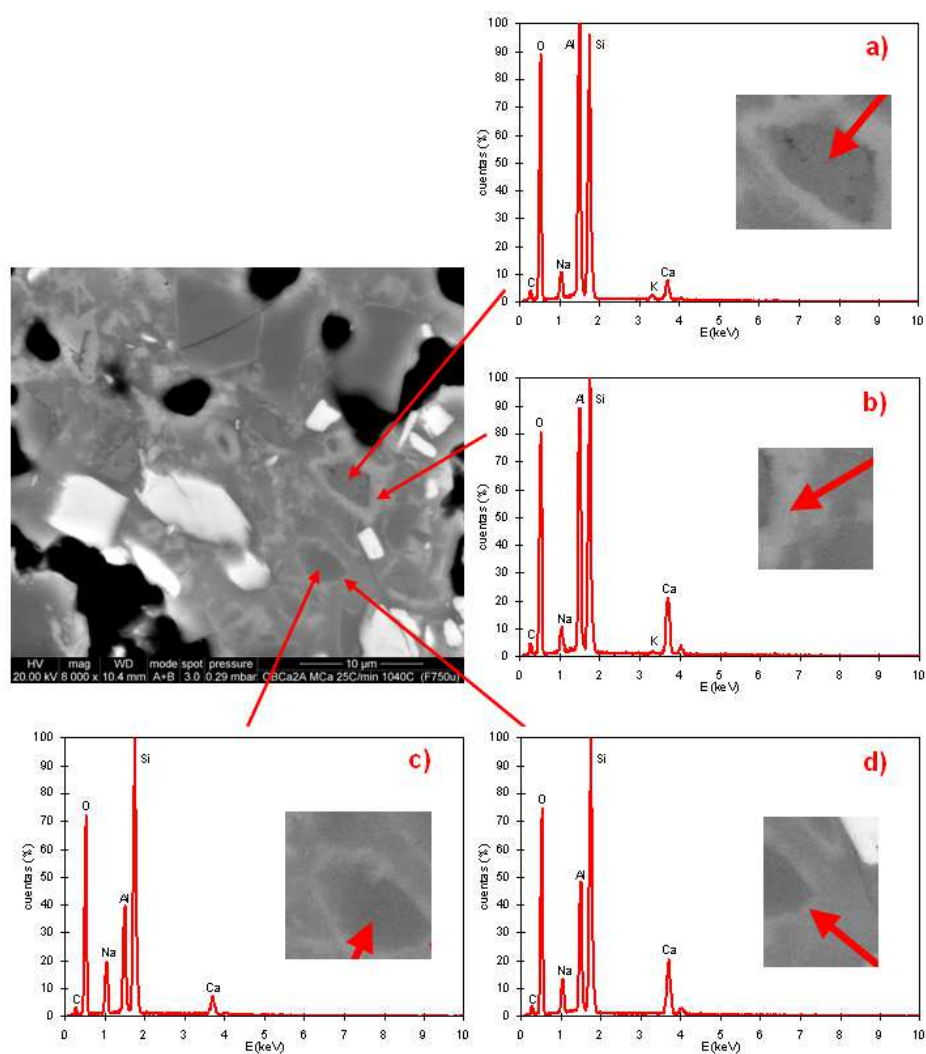


Figura 5.100 Formación de plagioclasa (anortita) en el Esmalte EAM(Ca)-B. a) Composición de la zona rica en caolín calcinado. b) composición de la plagioclasa formada alrededor de a). c) composición de albita. d) plagioclasa formada alrededor de c). Condiciones de cocción: $T=1040^{\circ}\text{C}$ y $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

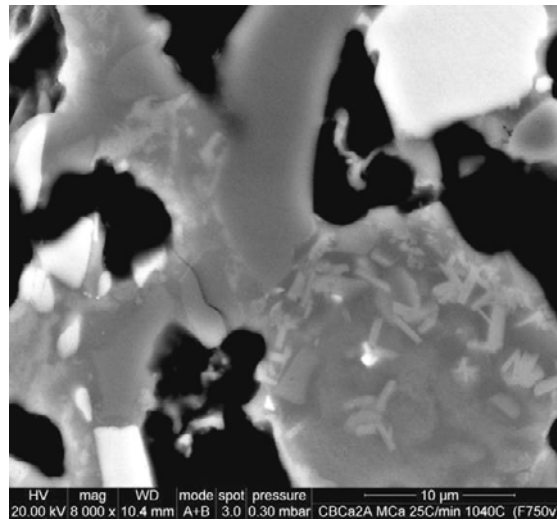


Figura 5.101. Cristalización de anortita a partir de fase vítrea en el esmalte EAM(Ca)-B. Condiciones de cocción: $T=1040^{\circ}\text{C}$ y $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Todas estas transformaciones se ven además favorecidas con un aumento de la disolución de la wollastonita en la matriz vítrea, conforme aumenta la temperatura, como puede comprobarse en las micrografías correspondientes al esmalte cocido a 1100°C . En efecto, la formación de plagioclasa cálcica (anortita) a partir de zonas ricas de caolín calcinado, es prácticamente completa, si éstas son de un tamaño reducido <10 micras (Figura 5.102). En cambio, el proceso de formación de la plagioclasa más cálcica (anortita) a partir de las sódicas (albita), queda lejos de completarse (Figura 5.102)

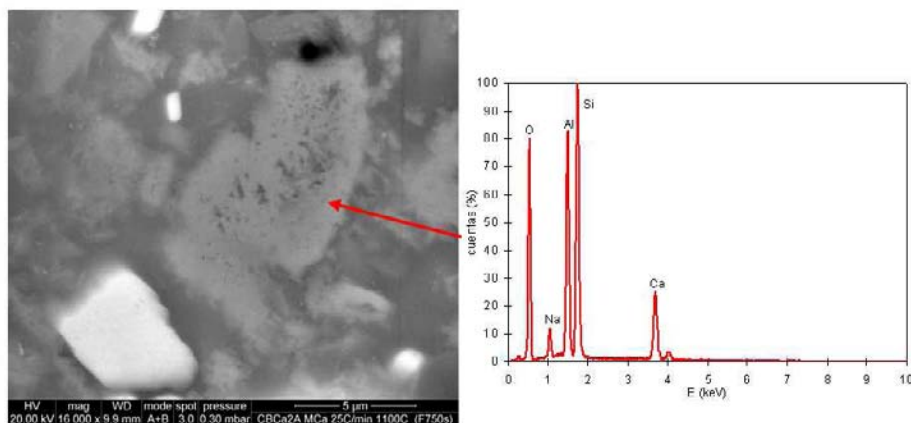


Figura 5.102 Formación de anortita a partir de zonas ricas en caolín calcinado en el esmalte EAM(Ca)-B. Condiciones de cocción: $T=1100^{\circ}\text{C}$ y $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

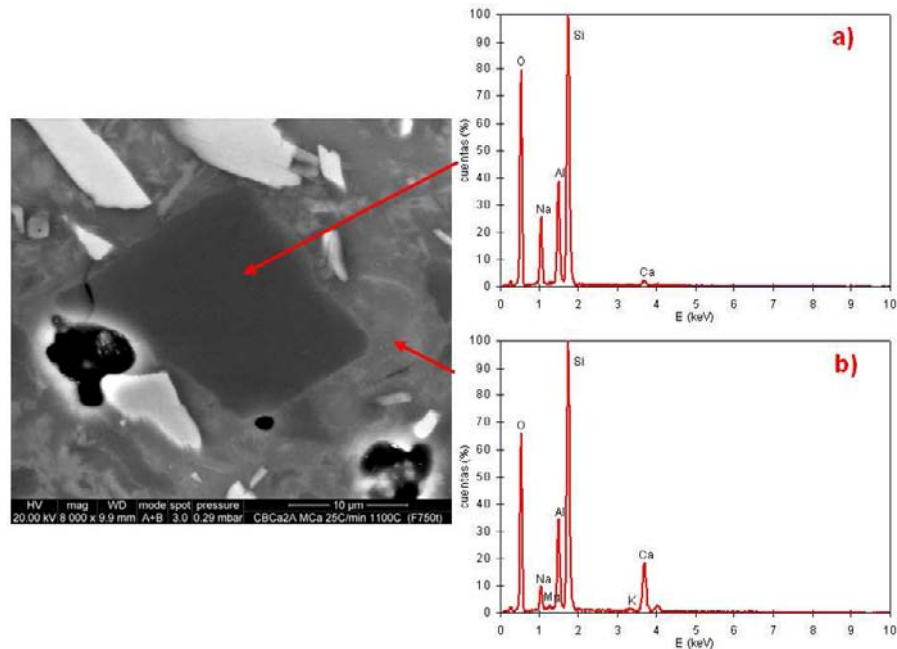


Figura 5.103 Formación de anortita a partir de albita en el esmalte EAM(Ca)-B. a) Composición de la albita. b) Plagioclasa formada a partir de la albita. Condiciones de cocción: $T=1100^{\circ}\text{C}$ y $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

iii. Sinterización, reblandecimiento y “spreading”

En la Figura 5.104, se ha representado la contracción de la silueta ($\epsilon_a = \ln A/A_0$) y una contracción volumétrica de la probeta ($\epsilon_v = \ln V/V_0$) en función de la temperatura. Para el cálculo de esta última curva, ϵ_v , se ha supuesto que la probeta es un cilindro perfecto hasta temperaturas a las que la deformación es elevada. A temperaturas superiores a la de semiesfera, el volumen de la probeta se calcula suponiendo que la forma de ésta es un casquete esférico. Se incluyen también en esta representación, los valores de las temperaturas características.

A diferencia de lo que ocurría en los dos esmaltes estudiados anteriormente, la contracción superficial de la silueta ϵ_a , aumenta de forma continua con la temperatura hasta la fusión de la misma, por lo que a partir de esta característica, ϵ_a , no puede determinarse el grado máximo de compactación o densificación de la probeta. La razón de este comportamiento está asociada probablemente a la brusca variación de la viscosidad efectiva del esmalte a temperaturas superiores a la de final de sinterización. Por este motivo, se ha determinado el valor de $\epsilon_{a \text{ max}}$ como el valor correspondiente de $\epsilon_v \text{ max}$ de la Figura 5.104.

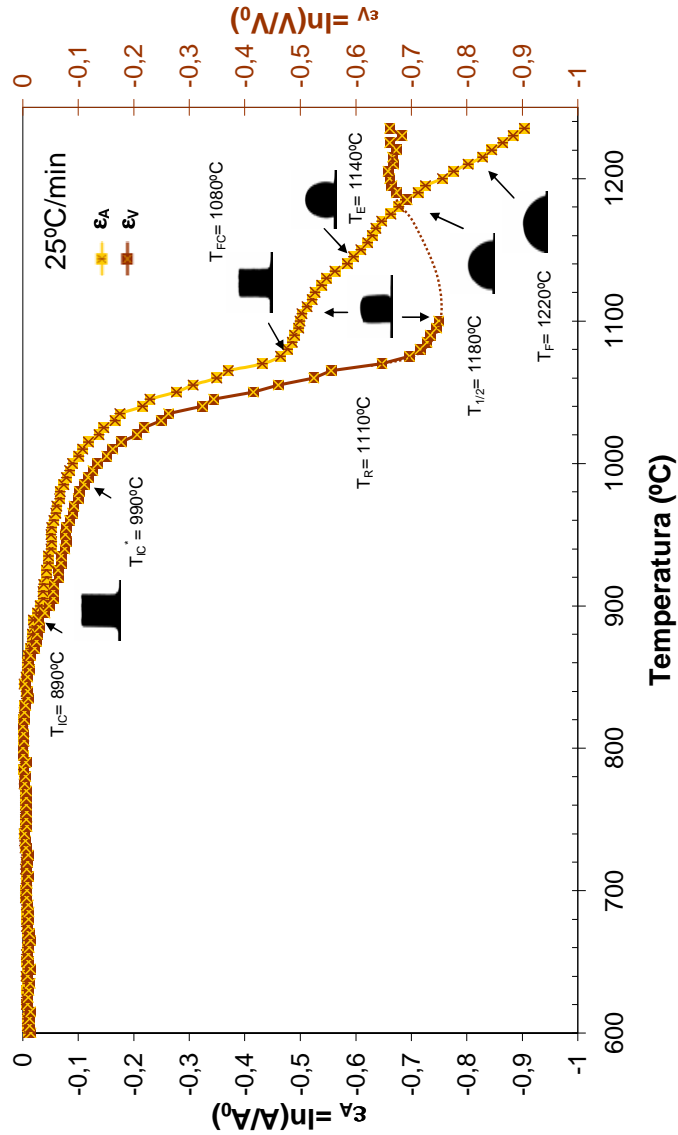


Figura 5.104 Temperaturas características y variación de la contracción superficial (ϵ_A) de la silueta y de la contracción volumétrica (ϵ_V) del esmalte EAM(Ca)-B con la temperatura. Velocidad de calentamiento, $a=25^\circ\text{C}/\text{min}$.

La sinterización comienza sobre los 850°C , temperatura mucho más alta que la temperatura de transformación del borato calcinado, $T_g=650^\circ\text{C}$, debido a que aún siendo éste el componente más fundente del esmalte, su contenido es sólo del 32%. La máxima densidad relativa de la probeta (que coincide con la máxima contracción volumétrica, ϵ_V) se alcanza sobre los 1100°C .

Como era de esperar, dada la complejidad de la composición de este esmalte y de los procesos de solución-precipitación que se desarrollan de forma concurrente a su densificación (apartado 5.3.3.1ii), la curva de sinterización de este esmalte es bastante compleja, pudiéndose distinguir al menos 3 tramos o tres etapas en las que se divide el proceso.

Un primer tramo, a bajas temperaturas, entre los 850 y 900°C, en que se aprecia una pequeña contracción asociada al reblandecimiento del borato calcinado que produce la sinterización inicial por flujo viscoso del esmalte. El segundo tramo, que se extiende entre los 900 y 1000°C, en el que tanto la sinterización como su velocidad son bajas. Esta etapa se asocia con la sinterización por un mecanismo de solución-precipitación. En este estado del proceso, se forma anortita a partir de la albita, caolín calcinado y vidrio, de acuerdo con los mecanismos que se han descrito en el apartado anterior, mientras que la wollastonita y el cuarzo comienzan a disolverse en el fundido. El contenido en fase vítrea es bajo en este intervalo (Figura 5.105) por lo que la velocidad de sinterización también lo es. A temperaturas más elevadas, debido a la progresiva disolución de fases residuales y de la anortita, con el aumento de la temperatura, la cantidad de fase vítrea aumenta considerablemente (Figura 5.105) Este hecho, junto con la natural disminución de la viscosidad del fundido con la temperatura, conduce a que la viscosidad efectiva del sistema (vidrio + cristales) sea baja y su disminución con la temperatura elevada. Ambos fenómenos, por una parte, conducen que la velocidad de sinterización sea elevada hasta temperaturas próximas a la máxima densificación. Por otra parte, a que el intervalo de temperaturas comprendido entra la temperatura de reblandecimiento, T_R , y la de fusión, T_F , sea mucho más pequeña que en otros esmaltes.

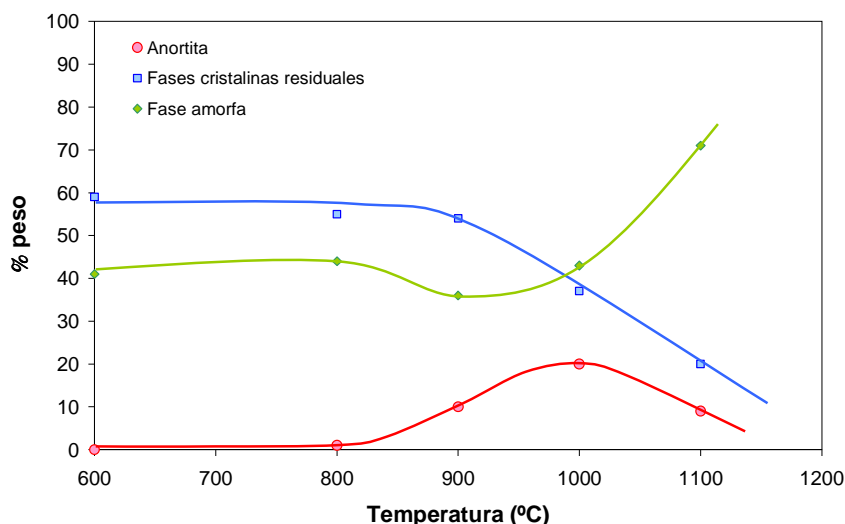


Figura 5.105 Evolución del porcentaje (% peso) de las fases cristalinas (residuales y formadas) y la fase amorfa/vítrea con la temperatura para el esmalte EAM(Ca)-B, $a=25^\circ\text{C}/\text{min}$.

5.3.3.2. *Procesos de transformación durante el calentamiento (sinterización, reblandecimiento y "spreading"). Efecto de la velocidad de calentamiento.*

Debido a la dificultad que supone para este tipo de esmalte determinar la temperatura de máxima densificación de la probeta a partir de la curva ϵ_A vs T, como ya se ha visto en el apartado anterior (Figura 5.104), además de las curvas ϵ_A vs T, se han representado las de (ϵ_V vs T) (Figura 5.106), obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento. Del examen de estas representaciones se desprende:

- i. Independientemente de la velocidad de calentamiento todas las curvas de sinterización, muestran tres etapas o tramos. Ahora bien, el intervalo de temperatura en que se desarrolla la segunda etapa de sinterización, asociada a un mecanismo de solución-precipitación, aumenta conforme se reduce la velocidad de calentamiento. Este efecto es tan acusado a bajas velocidades de calentamiento que el esmalte cocido a 0,5°C/min alcanza la máxima densificación a una temperatura mucho más alta que las cocidas a velocidades más elevadas, a pesar de que comienza a sinterizar a temperaturas menores. El marcado efecto que ejerce la velocidad de calentamiento sobre el desarrollo de los procesos que conducen a la disminución de wollastonita, cuarzo y albita y a la formación de plagioclasas (anortita) se aprecia claramente en la Figura 5.107. En ésta se detallan las microestructuras de dos probetas que han experimentado la misma densificación, pero a velocidades diferentes a = 0,5°C/min y 60°C/min.

Se aprecia claramente que en el esmalte cocido a velocidad baja (Figura 5.107 a) la wollastonita presenta los cantos más redondeados y la formación de anortita, principalmente a partir de albita o por cristalización, es mucho mayor que en el esmalte cocido a velocidad elevada (Figura 5.107 b). Al comparar el efecto de la velocidad de calentamiento a temperaturas más altas (Figura 5.108), se aprecia que en el esmalte cocido a 60°C/min todavía están presentes una cantidad apreciable de cuarzo y albita, mucho mayor que la que se observa en la probeta cocida a 0,5°C/min (Figura 5.108 a). Por el contrario, esta última todavía está muy lejos de alcanzar la máxima desvitrificación (Figura 5.108 b), ya que todavía se encuentra en el segundo tramo de sinterización (solución-precipitación).

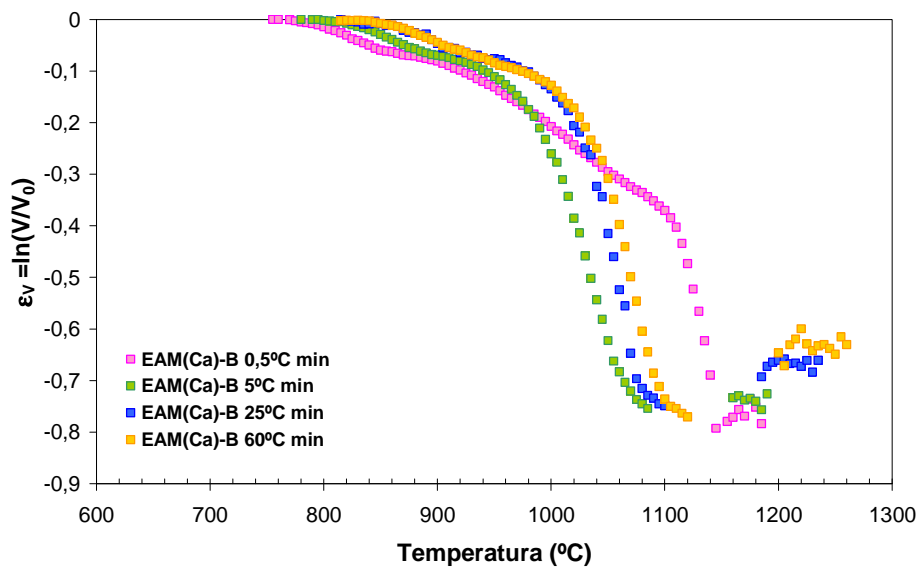
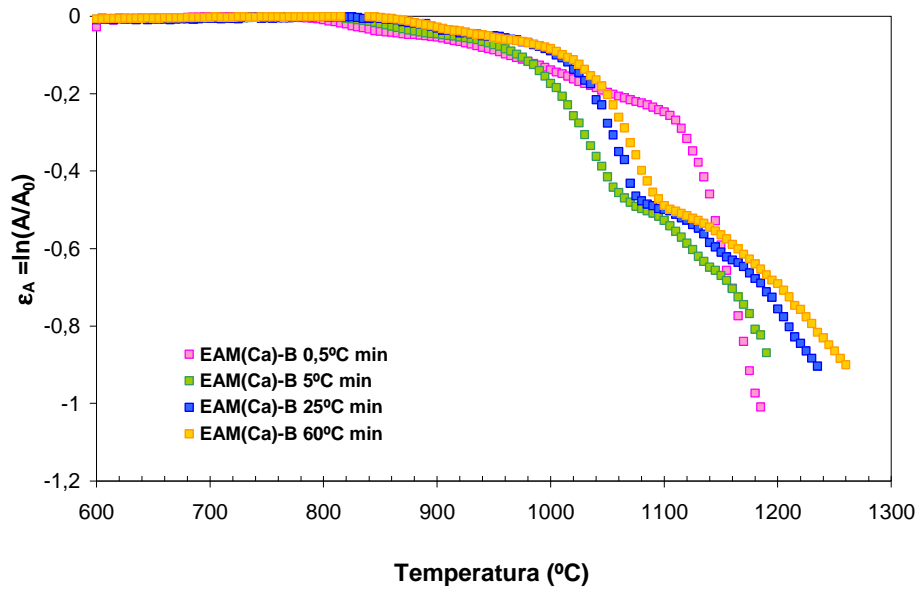


Figura 5.106 Evolución de la contracción de la superficie de la silueta ($\epsilon_a = \ln A/A_0$) y de la contracción volumétrica de la probeta ($\epsilon_v = \ln V/V_0$) en función de la temperatura. Efecto de la velocidad de calentamiento, a .

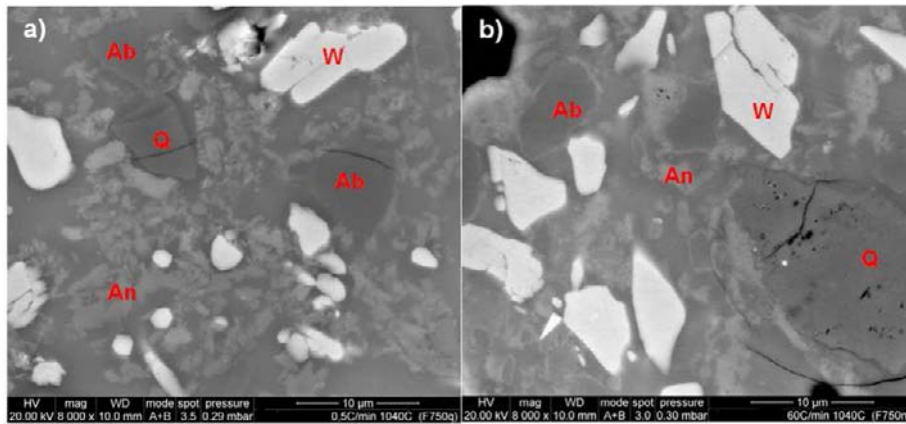


Figura 5.107 Efecto de la velocidad de calentamiento, a , sobre la microestructura del esmalte EAM(Ca)-B. a) $a=0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, b) $a=60^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Temperatura de cocción = 1040°C

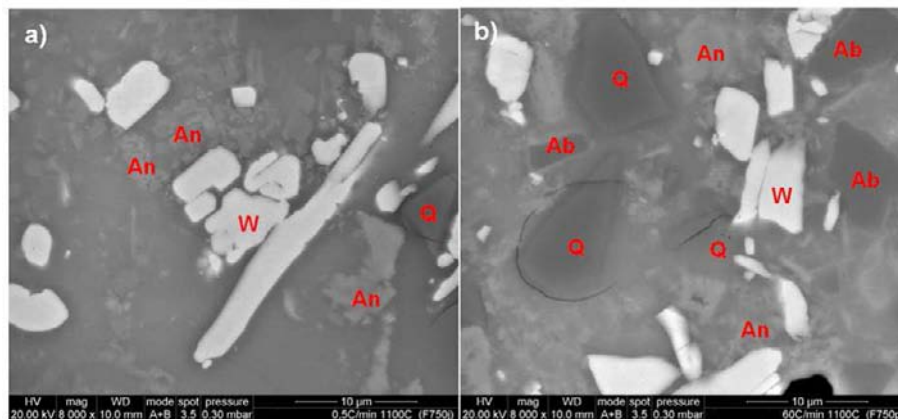


Figura 5.108 Efecto de la velocidad de calentamiento, a , sobre la microestructura del esmalte EAM(Ca)-B. a) $a=0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, b) $a=60^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Temperatura de cocción = 1100°C

- ii. De forma general, un aumento de la velocidad de calentamiento, a , provoca un ligero incremento de los valores de las temperaturas características de inicio de contracción, T_{IC} y T_{IC}^* (Figura 5.109). En cambio, los valores de las temperaturas características de final de contracción, T_{FC} , de reblandecimiento T_R y de esfera T_E , correspondientes a la velocidad de calentamiento de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, son considerablemente más altos que los que se obtienen a velocidades menores (Figura 5.109 y Figura 5.110), los cuales siguen la tónica habitual. Dicho comportamiento se explica por la gran extensión de la etapa de sinterización, correspondiente a la solución-precipitación, en el

caso de 0,5°C/min, como ya se ha comentado antes. En lo que respecta a los valores de las temperaturas de semiesfera, $T_{1/2}$, y fusión, T_F , estos disminuyen conforme se reduce la velocidad de calentamiento, a (Figura 5.110).

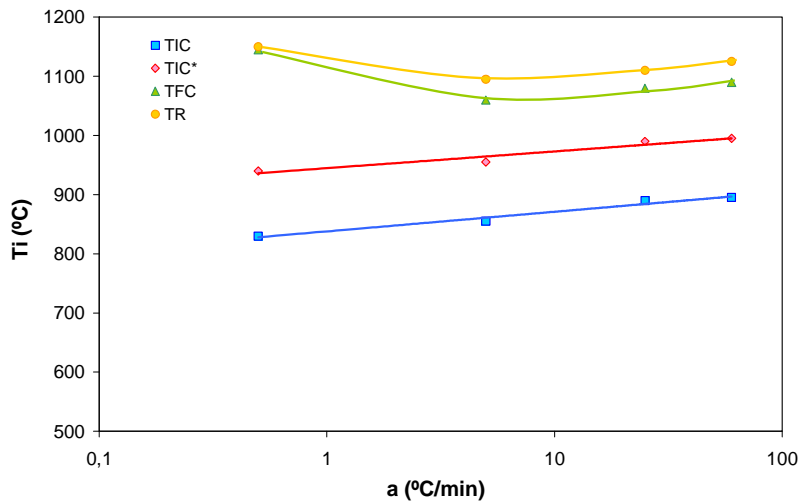


Figura 5.109 Variación de las temperaturas características T_{IC} , T_{IC}^* , T_{FC} y T_R con la velocidad del calentamiento, a , para el esmalte EAM(Ca)-B

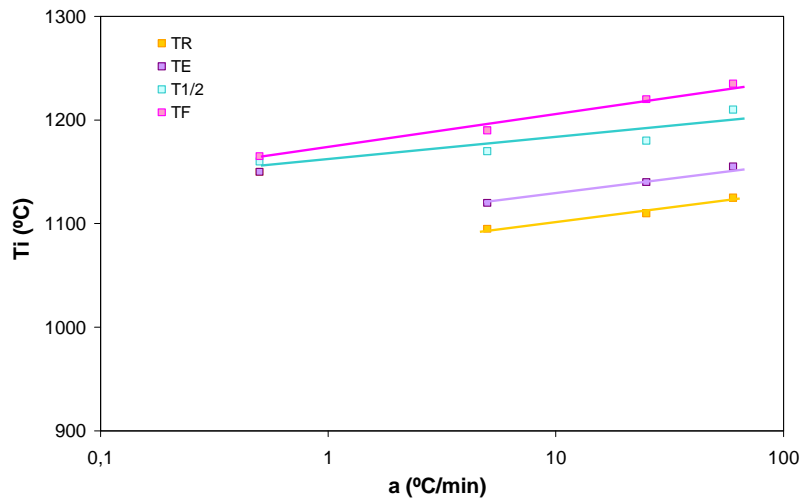


Figura 5.110 Variación de las temperaturas características T_E , $T_{1/2}$ y T_F con la velocidad del calentamiento, a , para el esmalte EAM(Ca)-B.

- iii. Asignando, tal y como se ha indicado en el 4.2.6.1, a cada temperatura característica un valor de la viscosidad, de los valores de estas temperaturas se han obtenido las curvas de viscosidad en la forma $\log \eta$ vs T . (Figura 5.111). Se comprueba que en todos los casos, un aumento de la velocidad de calentamiento conduce a un desplazamiento moderado del tramo de la curva T_{IC} y T_{IC}^* correspondientes a la viscosidad más alta de la curva ($10^{10,7}$ a $10^{8,1}$ Pa's) hacia temperaturas mayores. Lo propio sucede, para toda la curva de viscosidad excepto para la obtenida a la velocidad de calentamiento más bajo $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. En este último caso, la considerable amplitud del intervalo de temperaturas en el que la etapa de solución-precipitación es la controlante y su elevada cristalización de fases cristalinas, provoca por una parte que se desplace el punto de viscosidad correspondiente al final de la sinterización a una temperatura anormalmente alta, y por otra parte, conduce a un intervalo de fusión muy reducido.

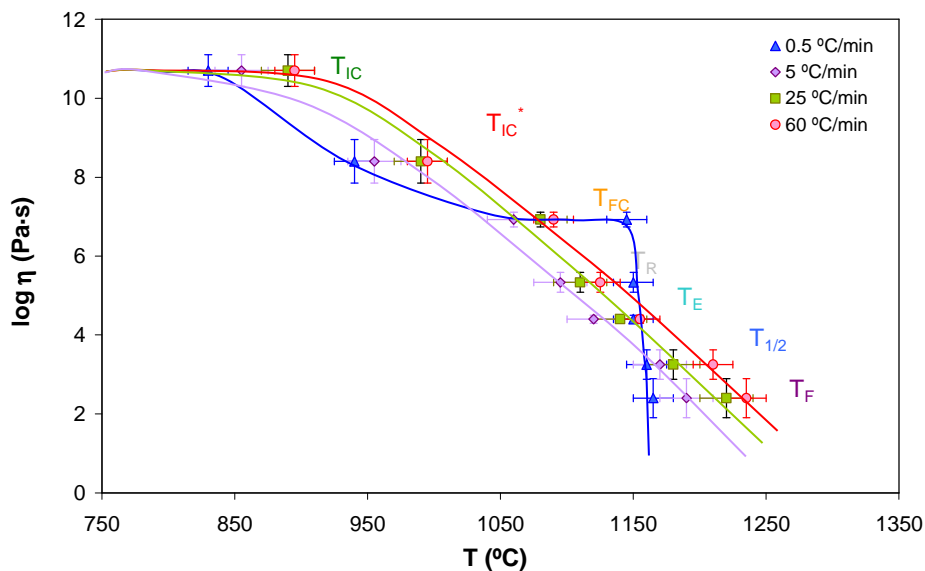


Figura 5.111 Curva de viscosidad del esmalte EAM(Ca)-B, obtenido a partir por microscopia de calefacción (HSM). Efecto de la velocidad de calentamiento.

5.3.3.3. Sinterización a velocidad de calentamiento constante. Análisis cinético de los resultados.

Las curvas de sinterización del esmalte (Figura 5.112) para todas las velocidades de calentamiento ensayadas, necesitan ser descritos por tres etapas o tramos, como ya se ha indicado anteriormente.

5.3.3.3.1. Métodos isoconversionales

El principio de “isoconversionalidad” (2.7.1.3.1) sólo puede cumplirse para la primera etapa de sinterización, en la que no se producen cristalizaciones, y por tanto, la velocidad del proceso sólo depende de la temperatura y del grado de sinterización. Dado que el grado de sinterización que se alcanza en esta etapa inicial del proceso es pequeño, $X < 0,1$, para no introducir más imprecisión con la diferenciación de los datos originales de la parte inicial de la curva de sinterización (Figura 5.112), sólo se aplicará el modelo K.A.S (ec 2.32) para el cálculo de la energía de activación correspondiente a esta primera etapa.

Se comprueba que para valores de $X \leq 0,07$, los resultados se adaptan muy bien al modelo K.A.S., obteniéndose en todos los casos rectas prácticamente paralelas (Figura 5.113). El valor promedio de E_x , $\overline{E_x}$, y la desviación estándar obtenidos al promediar los valores experimentales de E_x para los 6 valores de X indicados en la Figura 5.113 fue de 755 ± 30 kJ/mol.

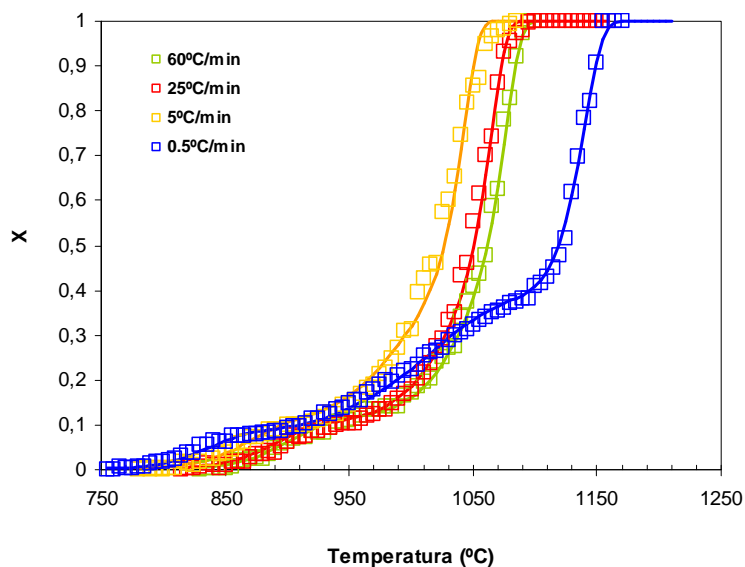


Figura 5.112 Curvas de sinterización del esmalte EAM(Ca)-B a diferentes velocidades de calentamiento. Comprobación del modelo desarrollado.

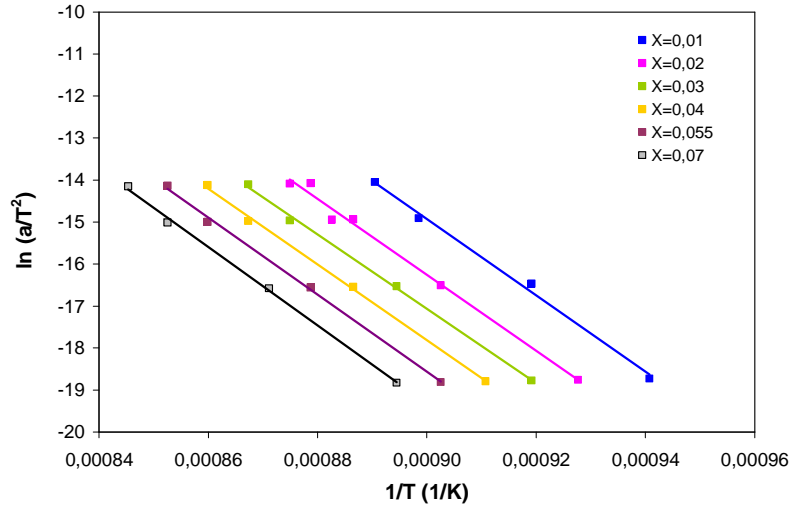


Figura 5.113 Rectas resultantes de la aplicación del modelo K.A.S. para el cálculo de la energía de activación, E_x , del esmalte EAM(Ca)-B, para valores de $X < 0,07$.

5.3.3.3.2. Método de ajuste al modelo

Obviamente, ninguna de las distintas expresiones integrales, $g(X)$ de los distintos modelos de la Tabla 2.1 son capaces de describir el conjunto del proceso de sinterización. Ahora bien, la representación gráfica de los valores de $g(X)/T^2$ vs $1/T$, utilizando el modelo de Avrami-Erofeev con $n=1$, puede ayudar a determinar un intervalo aproximado de valores de cada uno de los tramos y el efecto que ejerce la velocidad de calentamiento sobre la extensión de cada etapa. Conviene señalar que, como ya se ha comprobado en el apartado 5.3.2.3.2 para otro esmalte, al modificar el parámetro n sólo se altera el valor de la energía aparente de activación (aumenta conforme n se reduce), manteniéndose prácticamente constante los intervalos de temperatura en la que se desarrolla mayoritariamente cada etapa. En la Figura 5.114 se representa, en la forma antes indicada, los resultados correspondientes a las velocidades de $a = 0,5, 5$ y $60^\circ\text{C}/\text{min}$.

Se comprueba la existencia de tres etapas diferenciadas, identificadas en la Figura 5.114, por tres tramos prácticamente rectos, de longitud (extensión de la etapa) y pendiente (relacionada con la energía de activación) dependientes de la velocidad de calentamiento. Únicamente la pendiente del primer tramo, relacionada con la energía de activación de la etapa inicial de sinterización prácticamente no varía con la velocidad de calentamiento.

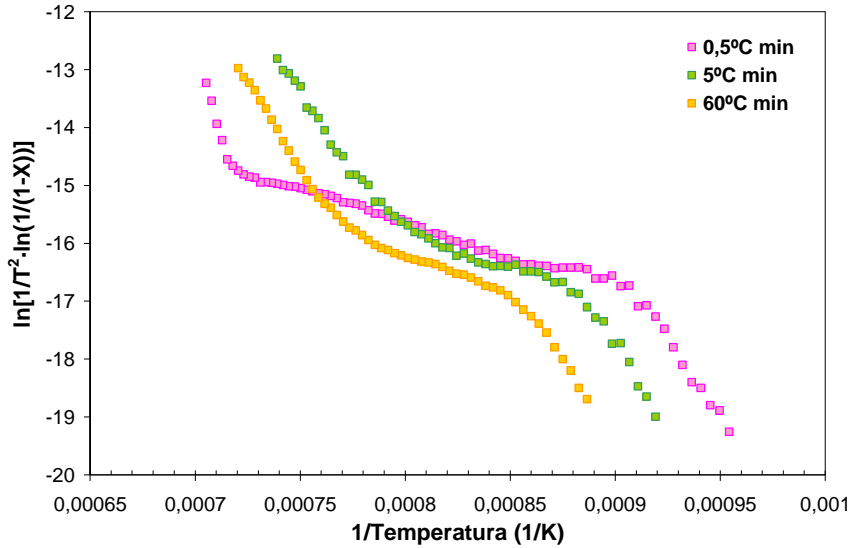


Figura 5.114 Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Avrami-Erofeev con $n=1$ para el esmalte EAM(Ca)-B, para tres velocidades de calentamiento.

5.3.3.3. Selección del modelo. Determinación de parámetros cinéticos.

Lo anteriormente expuesto (5.3.3.3.1 y 5.3.3.3.2) implica la necesidad de utilizar un modelo cinético compuesto de tres etapas que se desarrollan en paralelo.

El ajuste del modelo se realiza mediante la regresión no lineal de acuerdo con la ec. 5.1.

Las expresiones para el cálculo de X_{cal} han sido:

$$X_{cal} = X_1 + X_2 + X_3 \dots\dots\dots (ec. 5.7)$$

$$X_1 = W_1 \left(1 - \exp \left\{ \left[\left(\frac{A_1}{a} \right) \left(\frac{RT^2}{E_1} \right) \exp \left(\frac{-E_1}{RT} \right) \right]^n \right\} \right) \dots\dots\dots (ec. 5.8)$$

$$X_2 = W_2 \left(1 - \exp \left\{ \left[\left(\frac{A_2}{a} \right) \left(\frac{RT^2}{E_2} \right) \exp \left(\frac{-E_2}{RT} \right) \right]^n \right\} \right) \dots\dots\dots (ec. 5.9)$$

$$X_3 = (1 - W_1 - W_2) \left(1 - \exp \left\{ \left[\left(\frac{A_3}{a} \right) \left(\frac{RT^2}{E_3} \right) \exp \left(\frac{-E_3}{RT} \right) \right]^n \right\} \right) \dots\dots\dots (\text{ ec. 5.10})$$

En el ajuste se han tenido en cuenta los siguientes requisitos:

- i. El valor de n debe ser el mismo para todas las etapas. Dicho parámetro se ha obtenido ajustando los valores de X correspondientes a la primera etapa, para las distintas velocidades de calentamiento ensayadas (ec. 5.8) tomando para $E_1 = 755$ kJ/mol y A_1 fijo.
- ii. Los valores de los parámetros que determinan el peso de las contribuciones o etapas, W_1 y W_2 ($W_3 = 1 - W_1 - W_2$), los valores de las energías de activación aparente de la 2ª y 3ª etapa, E_2 y E_3 así como el factor pre-exponencial A_2 y A_3 , se han considerado dependientes de la velocidad de calentamiento. Esto se debe a que tanto la contribución de cada etapa, relacionado con W_i , como el intervalo de temperaturas en el que predomina cada etapa, relacionado con E_i y A_i , depende de la velocidad de calentamiento, ya que dicha variable afecta en gran medida, aunque de forma diferente, a los procesos de disolución y fusión de fases, como ya se ha visto anteriormente.
- iii. Los valores de los parámetros W_1 y W_3 (Figura 5.115), E_2 , E_3 , A_2 y A_3 (Figura 5.116), se ha considerado que varían linealmente con el logaritmo de la velocidad de calentamiento. El comportamiento singular que sigue el esmalte cuando se somete a una velocidad tan lenta, caracterizado principalmente por la gran extensión de la segunda etapa, asociada al mecanismo de solución-precipitación, es la causa de una sinterización y de una fusión muy brusca que se pone de manifiesto por una E_3 muy elevada.

Con estos requisitos se logra describir adecuadamente el proceso global (Figura 5.112) compuesto por tres etapas que se desarrollan en paralelo. Cada una de las cuales, queda perfectamente descrita por el modelo de Avrami-Erofeev con $n=0,55$ y los valores de los parámetros de Arrhenius que se detallan en la Tabla 5.106.

En la Figura 5.117 y la Figura 5.118 se han representado, frente al grado de avance de la sinterización y frente a la temperatura, para las cuatro velocidades de calentamiento ensayadas, los valores de la velocidad de sinterización experimentales ($a dX/dT$), obtenidas por diferenciación de las curvas de sinterización experimentales, y las calculadas a partir del modelo cinético. Se comprueba que el acuerdo entre los valores experimentales y los calculados es muy bueno.

Tabla 5.106 Parámetros de ajuste (W_i , A_i (s^{-1}), E_i (KJ/mol) al modelo de Avrami-Erofeev en tres etapas para el esmalte EAM(Ca)-B. Parámetros de Arrhenius.

a (°C/min)	n	Tramo I			Tramo II			Tramo III		
		W_1	$\ln(A_1(s^{-1}))$	E_1 (KJ/mol)	W_2	$\ln(A_2(s^{-1}))$	E_2 (KJ/mol)	W_3	$\ln(A_3(s^{-1}))$	E_3 (KJ/mol)
0,5	0,55	0,075	74,27	755	0,305	75,29	500	0,620	75,09	2100
5	0,55	0,095	74,27	755	0,305	61,03	700	0,600	75,11	2230
25	0,55	0,100	74,27	755	0,305	81,78	925	0,595	74,84	2350
60	0,55	0,110	74,27	755	0,305	88,37	995	0,585	73,87	2430

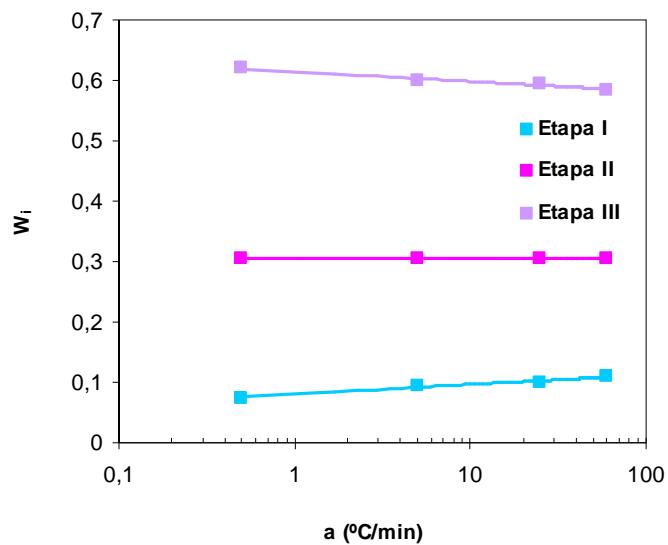


Figura 5.115. Variación el parámetro W_i correspondiente con cada etapa de sinterización con la velocidad de calentamiento, a , para del esmalte EAM(Ca)-B.

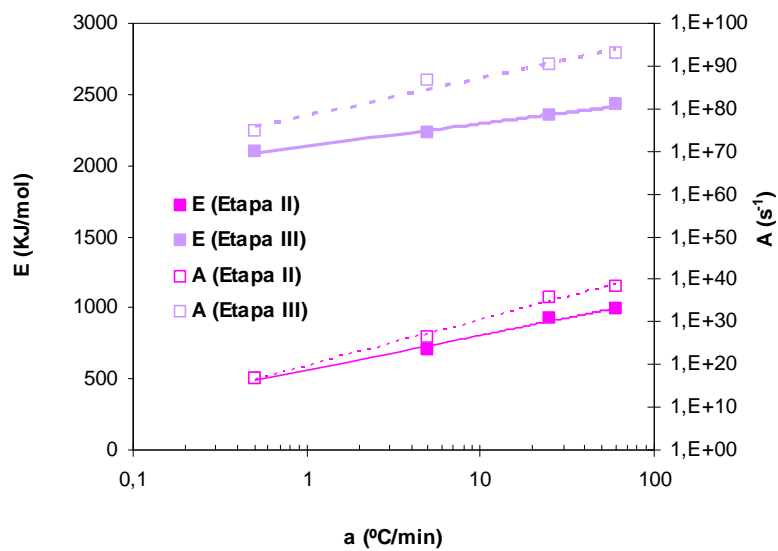


Figura 5.116 Variación de los parámetros E_i y A_i correspondientes a las etapas II y III con la velocidad de calentamiento, a , para el esmalte EAM(Ca)-B.

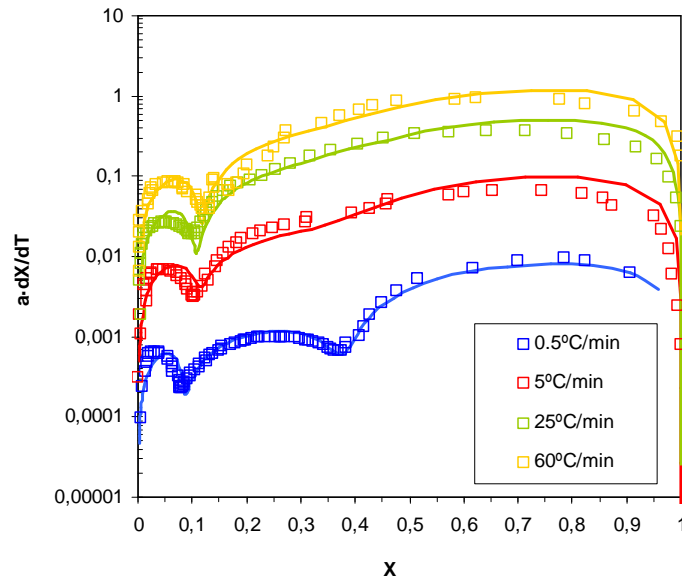


Figura 5.117 Variación de los valores de la velocidad de sinterización obtenidos experimentalmente y calculados según el modelo, con el grado de avance de la reacción (sinterización), para el esmalte EAM(Ca)-B.

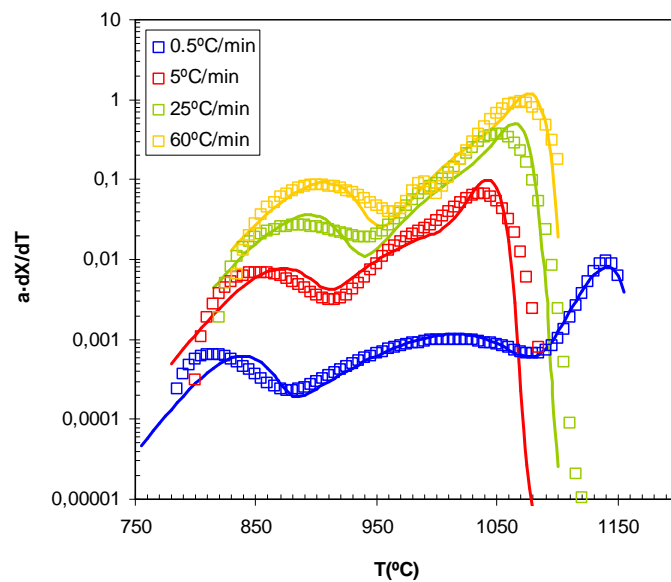


Figura 5.118 Variación de los valores de la velocidad de sinterización obtenidos experimentalmente y calculados según el modelo, con la temperatura, para el esmalte EAM(Ca)-B.

En la Figura 5.119, se ha representado (para las cuatro velocidades de calentamiento ensayadas) junto a la curva de sinterización obtenida experimentalmente, la contribución de cada una de las etapas: X_i vs T de la sinterización y la curva global: X vs T calculadas según el modelo. En la Figura 5.120, se incluyen junto a la curva de sinterización, la curva de velocidad de sinterización global (dX/dT) y las combinaciones correspondientes de cada etapa (dX_i/dT), calculadas según el modelo.

Del examen del conjunto de estos resultados se desprende lo siguiente:

- i. La contribución de cada una de las etapas al proceso global de sinterización depende considerablemente de la velocidad de calentamiento. En efecto, de forma general, una disminución de la velocidad de calentamiento favorece los procesos de disolución en el fundido de fases cristalinas, introducidas como materias primas en el esmalte, y la formación de nuevas fases cristalinas, como ya se ha indicado anteriormente. En consecuencia, una reducción de la velocidad de calentamiento, por una parte, reducirá la contribución de la etapa I (Figura 5.117 y Figura 5.119) debido a una temprana desvitrificación de cristales superficiales en el material vítreo.
- ii. El intervalo de temperaturas y la amplitud en el que predomina cada etapa, también dependen considerablemente de la velocidad de calentamiento (Figura 5.118 y Figura 5.120). En efecto, el intervalo de temperatura en el que se desarrolla la primera etapa (etapa inicial de sinterización) se va desplazando hacia temperaturas más elevadas conforme aumenta la velocidad de calentamiento, sin que se altere prácticamente su amplitud. En cambio, la segunda etapa, asociada al mecanismo de solución-precipitación, aunque la temperatura a la que ésta comienza a ser efectiva también aumenta con la velocidad de calentamiento (Figura 5.118), la temperatura a la que prácticamente finaliza dicho proceso, y por tanto, la amplitud en que dicho mecanismo es efectivo, disminuye considerablemente con la velocidad de calentamiento, hasta ser prácticamente imperceptible a altas velocidades de calentamiento (Figura 5.120), solapándose con la tercera etapa (Figura 5.118). Para las tres velocidades de calentamiento más altas (5, 25 y 60°C/min) la variación del intervalo de temperaturas en el que se desarrolla la tercera etapa sigue una tendencia lógica.

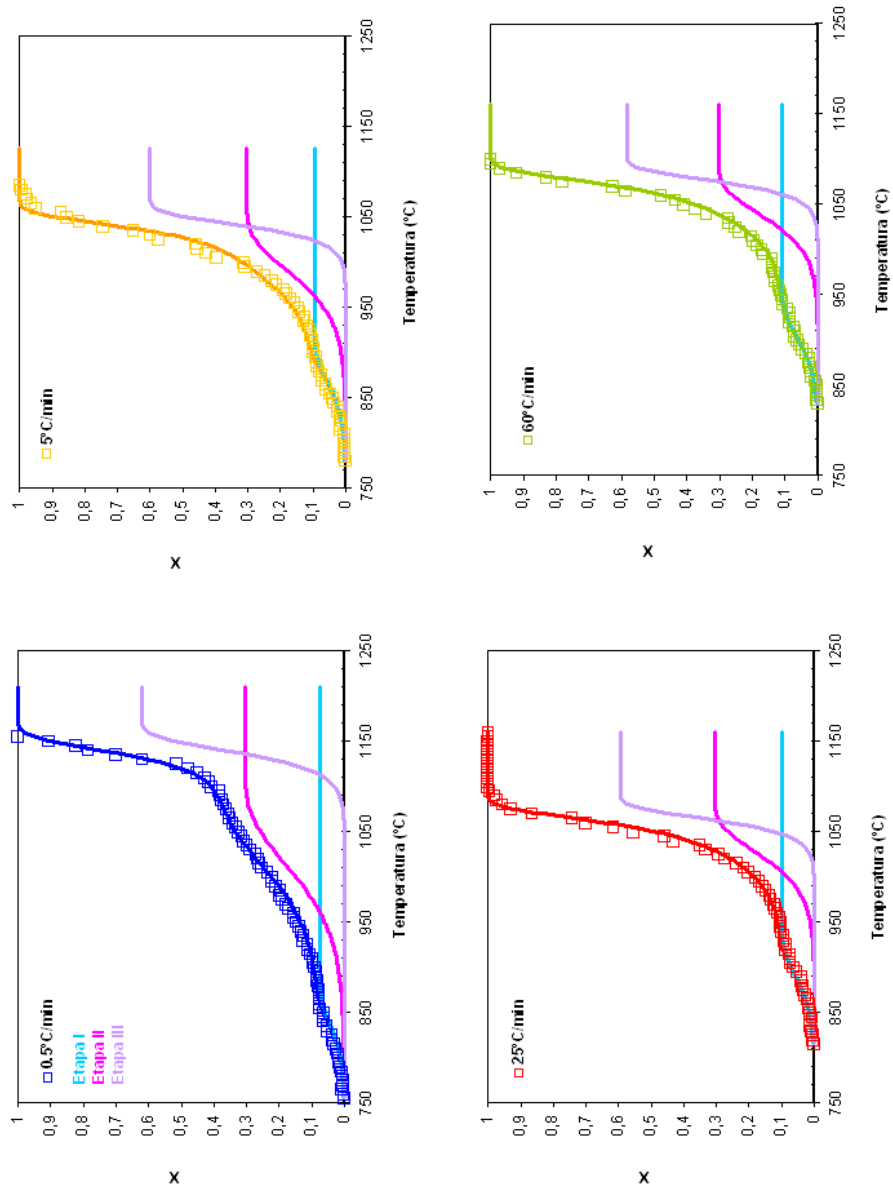


Figura 5.119 Curvas de sinterización global y de cada etapa para el esmalte EAM(Ca)-B. Efecto de la velocidad de calentamiento.

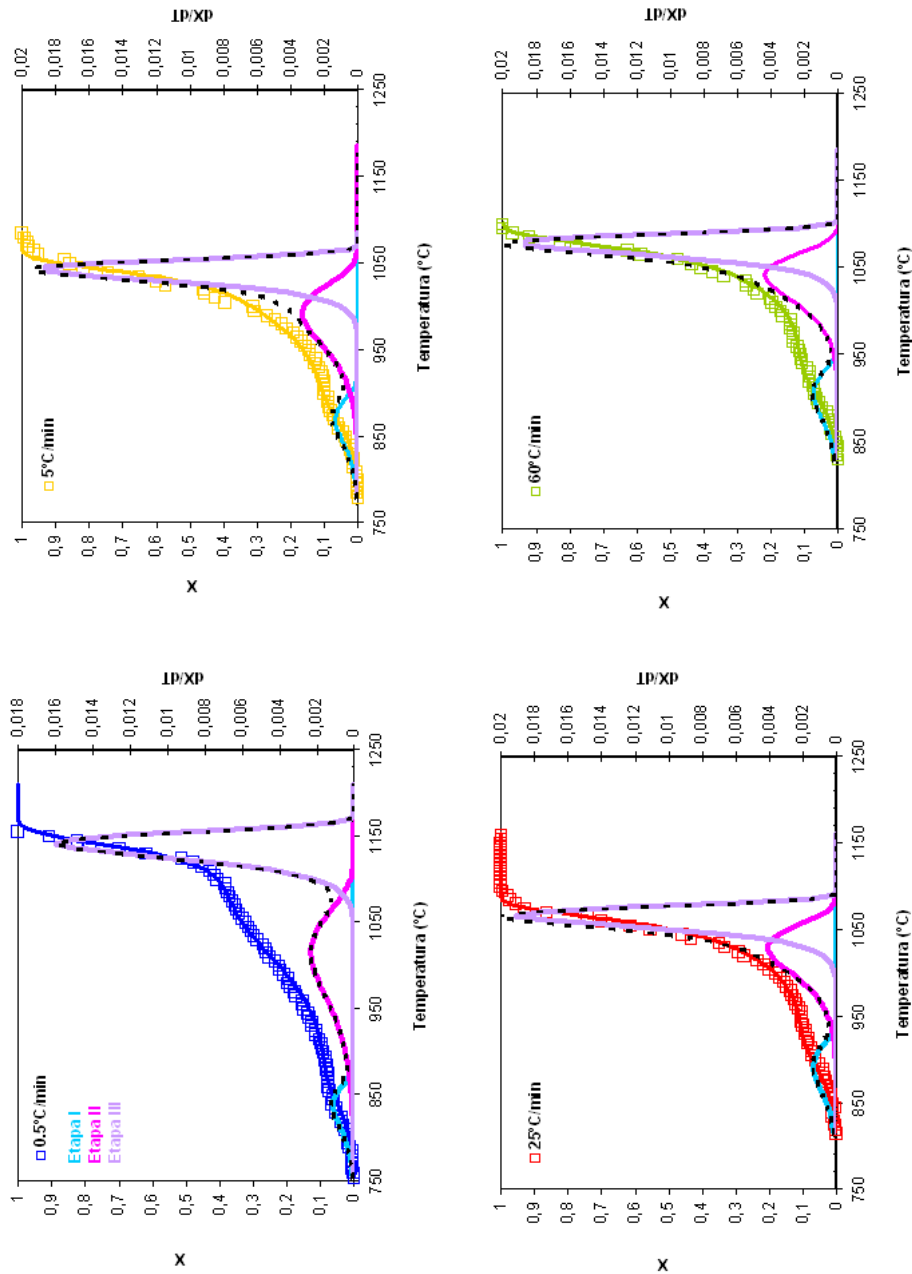


Figura 5.120 Curvas de la velocidad de sinterización global (dX/dT) y de las correspondientes de cada etapa (dX_i/dT), para el esmalte EAM(Ca)-B. Efecto de la velocidad de calentamiento.

5.3.3.3.4. Curva de viscosidad efectiva del material exento de poros, $\eta_{\text{eff}}(T)$

Siguiendo el mismo procedimiento que el utilizado en el apartado 5.3.1.3.5 y tomando los mismos valores para r_0 y ρ_0 , se ha calculado la curva de viscosidad efectiva del esmalte ($\text{Log } \eta_{\text{eff}}$ vs $1/T$). El valor de γ , correspondiente al valor de la tensión superficial de la fase vítrea del esmalte cocido a 1100°C, estimada según el procedimiento descrito, ha sido de $\gamma=0,37$ N/m.

En la Figura 5.121 se representan las curvas de viscosidad efectiva calculadas para las distintas velocidades de calentamiento, a.

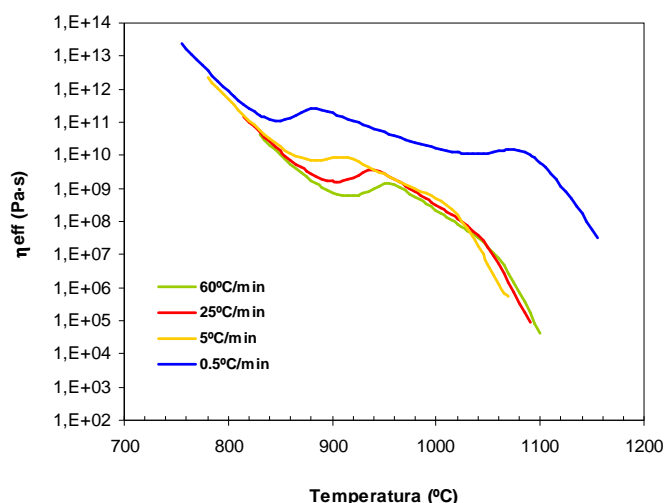


Figura 5.121 Curvas de viscosidad efectiva η_{eff} para el esmalte EAM(Ca)-B calculadas a partir del modelo. Efecto de la velocidad de calentamiento.

Del examen de los resultados, se desprende lo siguiente:

- i. Para la velocidad de calentamiento correspondiente a 25°C/min (de la que se dispone de la evolución de las fases cristalinas con la temperatura) se aprecia una gran consistencia entre la curva de viscosidad y las variaciones de su composición mineralógica. En efecto, a bajas temperaturas ($T < 900^\circ\text{C}$), un aumento de temperatura supone una disminución considerable de la viscosidad efectiva η_{eff} debido a un ligero aumento de la fase amorfa (Figura 5.105) y a la disminución habitual de su viscosidad, η_v , con el aumento de dicha variable, T . La ralentización en la disminución de η_{eff} alrededor de los 900°C, y su posterior aumento en torno a los 950°C, se debe a la formación de anortita. A temperaturas más elevadas, el incremento de la fase vítrea, debido a la disolución de fases residuales, a partir

de los 900°C, y de anortita a partir de los 1000°C (Figura 5.97, Figura 5.98 y Figura 5.105) y la disminución de su viscosidad con el aumento de la temperatura, conduce a la disminución de η_{eff} .

- ii. Una reducción de la velocidad de calentamiento conduce a la formación de plagioclasa cálcica (anortita) más pronta y abundante, lo que se manifiesta principalmente en un desplazamiento hacia temperaturas más bajas del intervalo de temperaturas en el que la viscosidad efectiva alcanza su máximo. Dicho fenómeno se ve considerablemente marcado para la curva de la viscosidad efectiva correspondiente a la velocidad más lenta. En este caso, la extensión de la etapa de solución-precipitación provoca que la viscosidad efectiva del esmalte sea anormalmente alta hasta temperaturas próximas a 1100°C, a la que sobreviene la fusión de las fases cristalinas.

a) *Comparación con los valores experimentales de los puntos fijos de viscosidad.*

En la Figura 5.122 se ha representado la curva de la viscosidad efectiva calculada a partir del modelo cinético correspondiente a la velocidad de 5°C/min. Se han incluido también en dicha figura los valores experimentales de los puntos fijos de viscosidad obtenidos a esta misma velocidad ($a=5^\circ\text{C}/\text{min}$).

Se comprueba que, al igual que ocurre en el esmalte EAOB-B, y en el borato calcinado, a excepción del punto característico T_{IC}^* , que se desvía significativamente de la curva de viscosidad calculada, los restantes puntos experimentales se sitúan prácticamente sobre dicha curva, lo que viene a confirmar de nuevo la validez del modelo cinético y la utilidad del procedimiento de determinación de las temperaturas características para la estimación de la viscosidad para este tipo de materiales.

b) *Comparación con los valores estimados teóricamente a partir de la composición química y mineralógica*

Siguiendo el mismo procedimiento que en apartados anteriores (5.3.1.3.4.b y 5.3.2.3.4b) se han estimado los valores de viscosidad de la fase vítrea η_V . Para el cálculo de la viscosidad efectiva del esmalte, η_{eff} , se ha utilizado el modelo de Müller η_M con $n=4,5$, pero con un valor de $\Phi_{\text{max}}=0,74$. La razón del cambio de Φ_{max} de 0,6 a 0,74 deriva del hecho de que para este esmalte, la cantidad de fases cristalinas y la distribución de tamaños es muy ancha, lo que implica un valor de Φ_{max} elevado. Concretamente, el más alto utilizado para expresar el efecto del contenido en sólidos sobre la viscosidad en magmas fundidos⁽²¹³⁾. En la Figura 5.123 se ha representado η_M y η_V , junto a la curva de viscosidad efectiva calculada para una velocidad de calentamiento de 25°C/min. Se comprueba que los valores de viscosidad efectiva a partir del modelo desarrollado para compuestos vitro-cristalinos,

como el de Müller utilizando el valor de Φ_{\max} apropiado, son consistentes con los que se obtienen a partir del modelo de sinterización. Al respecto, conviene señalar, que tanto la estimación teórica de la viscosidad del vidrio a partir de su composición, como la propia determinación de la composición del vidrio, a partir de la composición mineralógica del esmalte, están sujetas a un considerable error.

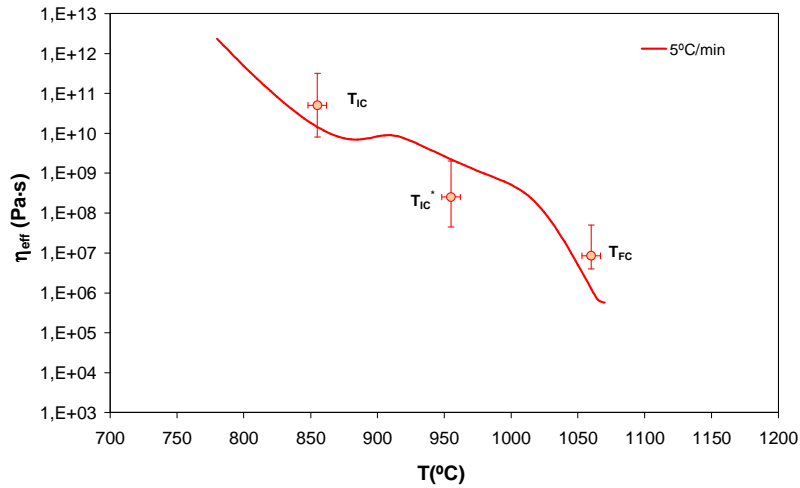


Figura 5.122 Curva de la viscosidad efectiva calculada a partir del modelo cinético y los valores experimentales de los puntos fijos de viscosidad correspondiente a la velocidad de 5°C/min para el esmalte EAM(Ca)-B).

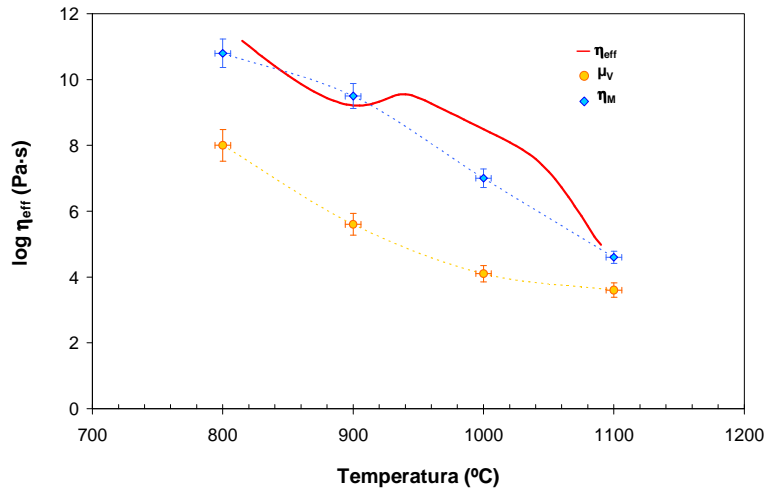


Figura 5.123 Variación con la temperatura de los valores de viscosidad de la fase vítrea estimada, μ_v , de la viscosidad efectiva calculada a 25°C/min, η_{eff} de la viscosidad estimada según Müller η_M , para la muestra EGPM-B

5.3.4. Esmalte EGS-B

5.3.4.1. Procesos de transformación durante el calentamiento a 25°C/min

i. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (Figura 5.124) muestra una pérdida de peso próxima al 2% en peso. Su termograma es muy similar al del esmalte anterior, debido a que sus cuatro componentes mayoritarios de la fórmula de carga son los mismos que conforman el esmalte (EAM(Ca)-B); es decir, caolín 8%, feldespato sódico 29%, borato calcinado CBCa 28% y Wollastonita 13%. Así pues, las tres bandas diferenciadas de pérdida de peso del DTG cuyos mínimos que se sitúan sobre los 70°C, 310°C y 540°C, se asocian con la evaporación de agua adsorbida, descomposición de impurezas de las materias primas (hidróxidos) y dehidroxilación de la caolinita respectivamente. Dichos procesos endotérmicos, se asocian con los picos de ATD (Figura 5.125) con mínimos en las temperaturas a 40, 265 y 545°C. A temperaturas más elevadas, sobre los 850°C, se aprecia una banda ancha exotérmica, asociada a la formación de nuevas fases cristalinas (anortita y willemita). A temperaturas aún más altas, sobre los 1075°C, se observa una banda endotérmica asociada, probablemente, a la disolución y fusión parcial de las fases cristalinas residuales (wollastonita, cuarzo, albita...) y/o fusión de las de nueva formación (anortita y willemita).

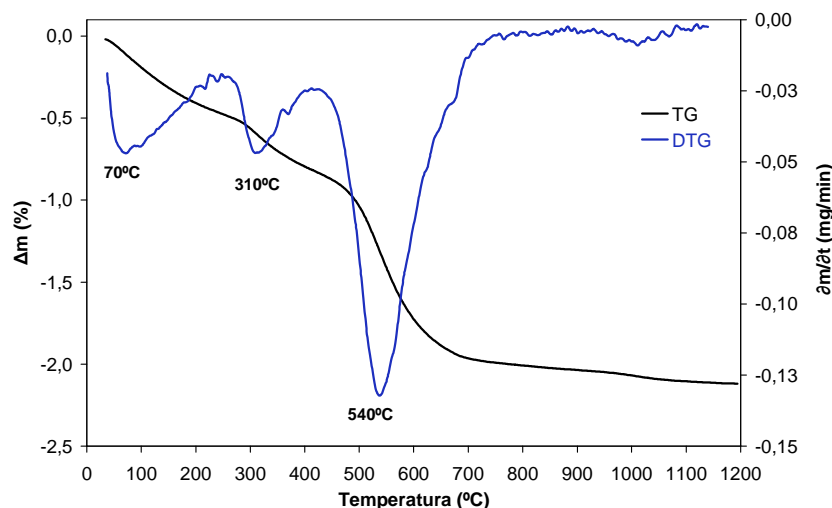


Figura 5.124 Resultados del análisis termogravimétrico TG-DTG del esmalte EGS-B. Velocidad de calentamiento, $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

El termograma de ATD (Figura 5.126) que resulta de la precalcinación a 700°C, presenta dos bandas exotérmicas, una

sobre los 850°C, asociada probablemente a la formación de anortita y willemita y otra sobre los 1000°C, que puede ser debida a la formación de gahnita. Al igual que ocurre con el esmalte EAM(Ca)-B, la banda exotérmica asociada a la fusión de fases cristalinas, que comienza sobre los 1050°C y alcanza el mínimo a unos 1170°C, es también más intensa y mejor definida en el termograma del esmalte precalcinado a 700°C.

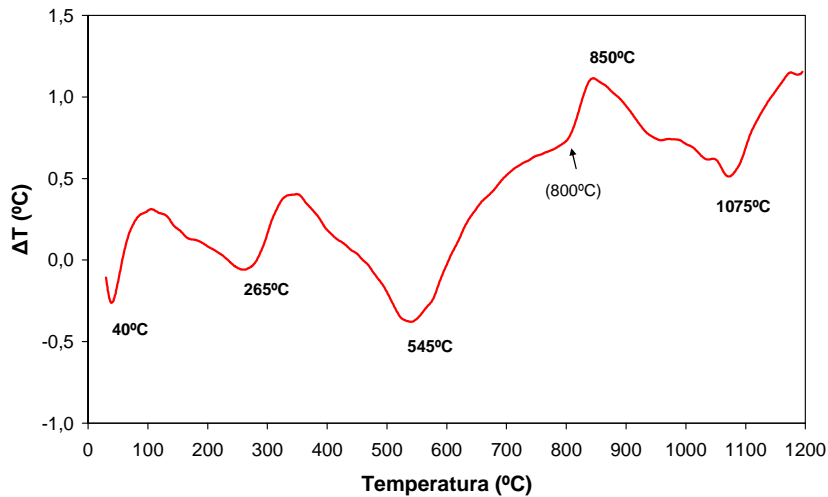


Figura 5.125 Resultados del análisis térmico diferencial ATD del esmalte EGS-B. Velocidad de calentamiento, $\alpha=25^\circ\text{C}/\text{min}$

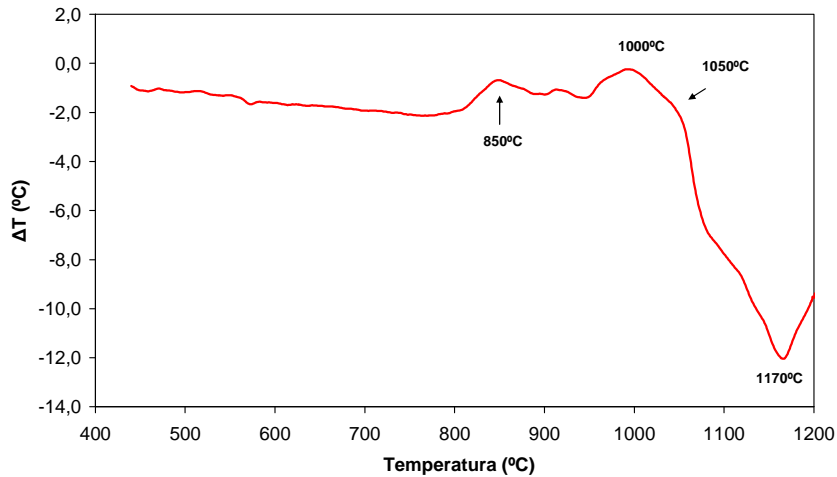


Figura 5.126 Análisis térmico diferencial del esmalte EGS-B del esmalte precalcinado a 700°C.

ii. Evolución de fases cristalinas mediante difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 5.127 se muestran los difractogramas correspondientes a las probetas cocidas a diferentes temperaturas máximas comprendidas entre 400 y 1140°C. La evolución cuantitativa de las fases cristalinas, determinadas mediante el método Rietveld, frente a la temperatura máxima de cocción se representa en la Figura 5.128.

Del examen se desprende que a bajas temperaturas, inferiores a los 800°C, sólo la caolinita se ha descompuesto a metacaolín. De las restantes fases cristalinas, sólo la cincita (ZnO) ha comenzado a reaccionar en cantidades apreciables a esta temperatura (800°C), hasta no detectarla por difracción a los 900°C. Parte de este óxido de cinc se transforma por reacción con la sílice del borato calcinado (CBCa) en Willemita (Figura 5.129). Dicha reacción sólo se produce en la superficie de las partículas de borato calcinado sobre las que se ha depositado el óxido de cinc (Figura 5.129) y posiblemente en las zonas ricas en caolín calcinado en contacto con la cincita. Esta fase cristalina es transitoria, ya que a temperaturas superiores a los 1100°C no se detecta. La disolución de la wollastonita en el fundido comienza a ser apreciable a partir de los 900°C y ya se ha completado a temperaturas próximas a los 1100°C. La albita, parte se disuelve en el fundido y parte se transforma en plagioclasa más cálcica (anortita), al igual que ocurría al esmalte EAM(Ca)-B (Figura 5.130). La anortita en este esmalte, al igual que el esmalte EAM(Ca)-B es la fase cristalina mayoritaria (Figura 5.128). De los tres mecanismos de formación posibles antes citados (5.3.3.1 ii), la cristalización a partir de las zonas de vidrio más ricas en CaO y Al₂O₃, se aprecia muy claramente, tanto en el interior de las partículas de borato calcinado a temperaturas relativamente bajas (Figura 5.129) como a temperaturas más elevadas en el seno del fundido (Figura 5.130 y Figura 5.131).

En efecto a 1050°C, los grandes cristales de plagioclasa cálcica (anortita) que han desvitrificado del fundido se localizan principalmente en las proximidades de los cristales de corindón (Figura 5.131) y de albita (Figura 5.130), ya que en dichas zonas la concentración de Al₂O₃ en el fundido es más alta que en otras, como por ejemplo en las proximidades de los cristales de cuarzo (Figura 5.130). La gahnita se forma principalmente por reacción entre el óxido de cinc del fundido y el corindón, formando una delgada costra blanquecina a temperaturas elevadas (Figura 5.131). El circón, prácticamente no se disuelve en el esmalte. La cantidad de corindón añadido se reduce poco, y lo hace a alta temperatura, ya que sólo forma una pequeña cantidad de gahnita y se disuelve poco en el fundido.

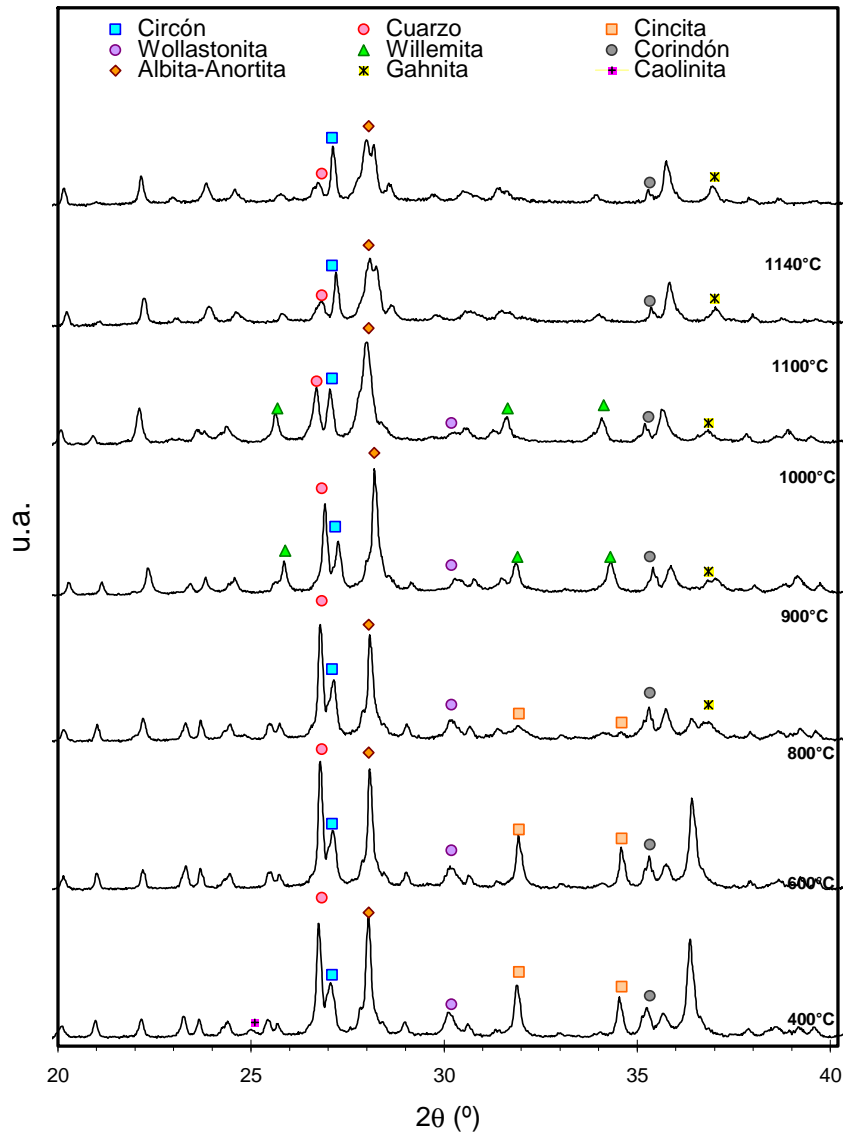


Figura 5.127. Difractogramas del esmalte EGS-B cocido a diferentes temperaturas máxima a velocidad de calentamiento $\alpha=25^\circ\text{C}/\text{min}$ Evolución de estructuras cristalinas⁷.

⁷ Circón (ZrSiO_4), Cuarzo (SiO_2), Cincita (ZnO), Wollastonita (CaSiO_3), Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Anortita ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_7$), Microclina (Feldespato potásico) (KAlSi_3O_8), Nefelina ($(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$), Corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), Gahnita (ZnAl_2O_4), Willemita (ZnSiO_3) y Caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$)

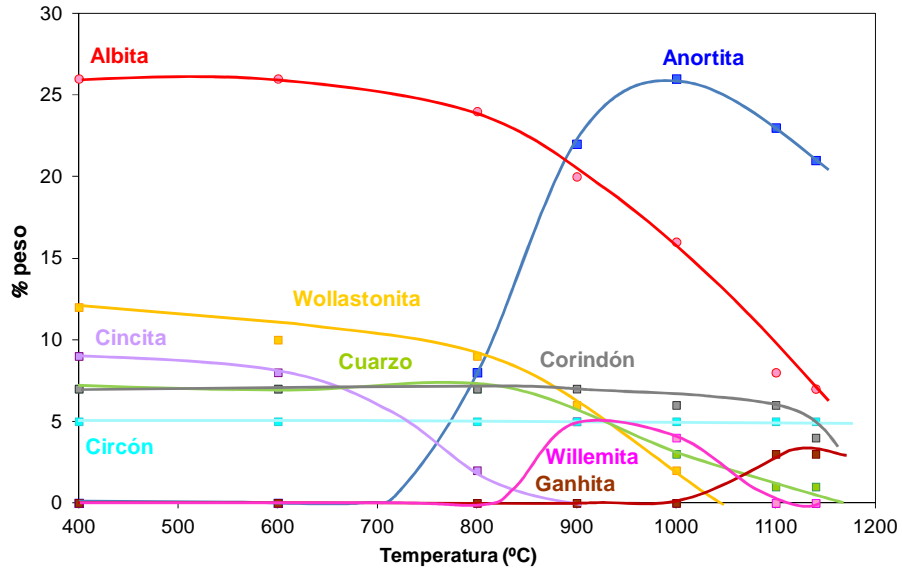


Figura 5.128. Evolución del porcentaje de fases cristalinas con la temperatura para el esmalte EGS-B, $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

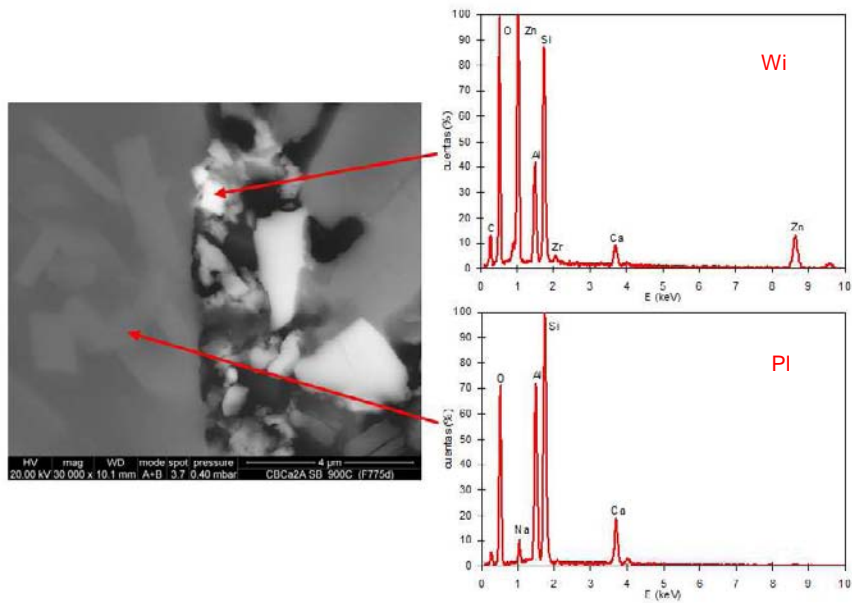


Figura 5.129. Partículas de borato calcinado con cristalización de plagioclasas (PI) y formación de willemita (Wi) en el esmalte EGS-B. Condiciones de cocción: $T=900^{\circ}\text{C}$ y $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

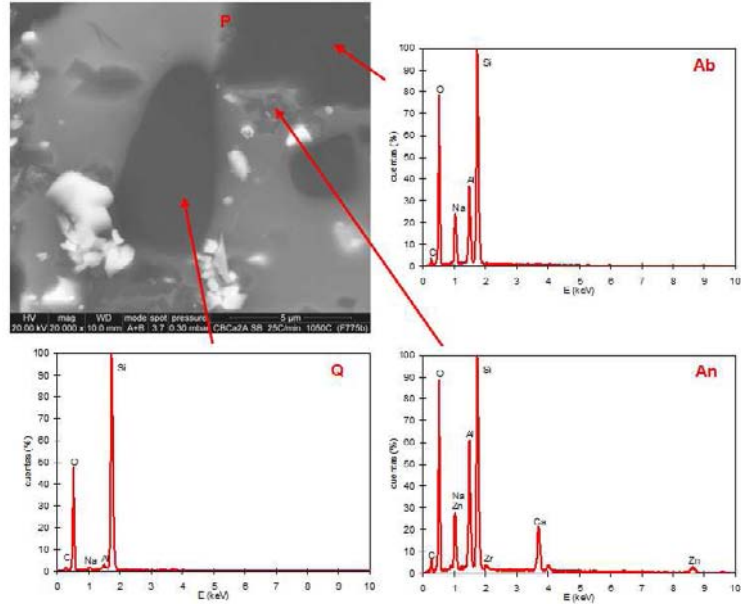


Figura 5.130. Formación de plagioclasa (P) en el borde de la albita (Ab) y por cristalización del fundido (An) en el esmalte EGS-B. Condiciones de cocción: $T=1050^{\circ}\text{C}$ y $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

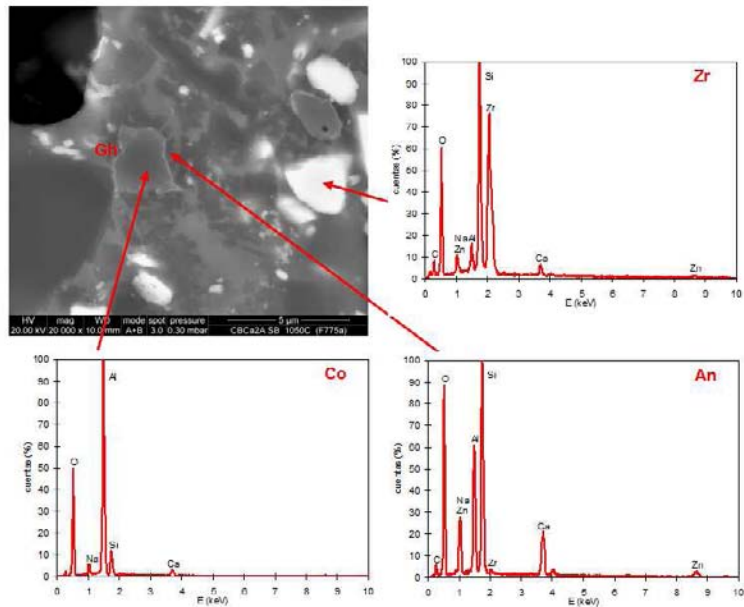


Figura 5.131. Formación de gahnita (Gh) en el borde de cristales de corindón (Co). Cristalización de anortita (An) del fundido en el esmalte EGS-B. Condiciones de cocción: $T=1050^{\circ}\text{C}$ y $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

iii. Sinterización, reblandecimiento y “spreading”

En la Figura 5.132, se ha representado la contracción de la superficie de la silueta ($\epsilon_A = \ln A/A_0$) y la contracción volumétrica de la probeta ($\epsilon_V = \ln V/V_0$) en función de la temperatura. El procedimiento seguido para el cálculo de la curva: ϵ_V vs T, así como las razones para ello, ya se han descrito en el apartado 5.3.3.1 iii.

La sinterización del esmalte comienza sobre los 750°C, y su máxima compacidad, que coincide con la máxima contracción volumétrica, se alcanza sobre los 1100°C. La complejidad de la composición de este esmalte, formulado con siete materias primas diferentes, que se manifiesta mediante diferentes procesos de disolución en el fundido de fases cristalinas y formación de otras nuevas, como ya se ha visto en el apartado anterior (5.3.3.4 ii), conduce a una curva de sinterización compleja, que como en el esmalte EAM(Ca)-B, también deba incluir en tres tramos. En efecto, a pesar de las diferencias significativas que existen entre ambos esmaltes, los dos tienen en común, una variación del contenido en fase amorfa con la temperatura muy parecida (Figura 5.105 y Figura 5.133), lo que debe conducir a un proceso de sinterización también similar.

Así pues, el primer tramo, se distingue, a bajas temperaturas, entre 750 y 850°C, por una pequeña contracción, asociada principalmente al reblandecimiento del borato calcinado, que provoca una pequeña sinterización inicial del esmalte por flujo viscoso. En el segundo tramo, asociado al mecanismo solución-precipitación, que se extiende entre 850 y 1000°C, tanto la densificación producida como la velocidad a la que esta se desarrolla son bajas. En efecto, en este estado del proceso, se forma anortita y willemita mientras desaparecen por disolución en el fundido y reacción albita, wollastonita, cincita y cuarzo fundamentalmente, como ya se ha discutido anteriormente (apartado 5.3.3.4 ii). Como consecuencia de ello, el contenido en fase vítrea es menor y el contenido de pequeños cristales de nueva formación mayor (Figura 5.133) que en las restantes etapas.

Ambos factores conducen a que la viscosidad efectiva del sistema (vidrio + cristales) sea más alta y su disminución con la temperatura más baja que la esperada en ausencia de estas transformaciones.

A temperaturas más elevadas, la disolución de fases cristalinas en el fundido (tanto residuales como de nueva formación), con el aumento de la temperatura, conduce a un aumento paralelo del contenido en fase líquida, lo que junto a la disminución de la viscosidad del fundido con dicha variable, provoca un aumento considerable de la contracción y de la velocidad de sinterización por flujo viscoso hasta temperaturas próximas a la de la máxima densificación (estado final), a partir de la cual la velocidad del proceso se reduce

drásticamente. Estos dos factores son también la causa de que el intervalo de temperaturas comprendido entre la temperatura de reblandecimiento, T_R , y la de fusión, T_F , sea bastante estrecho, al igual que ocurría en el esmalte EAM(Ca)-B.

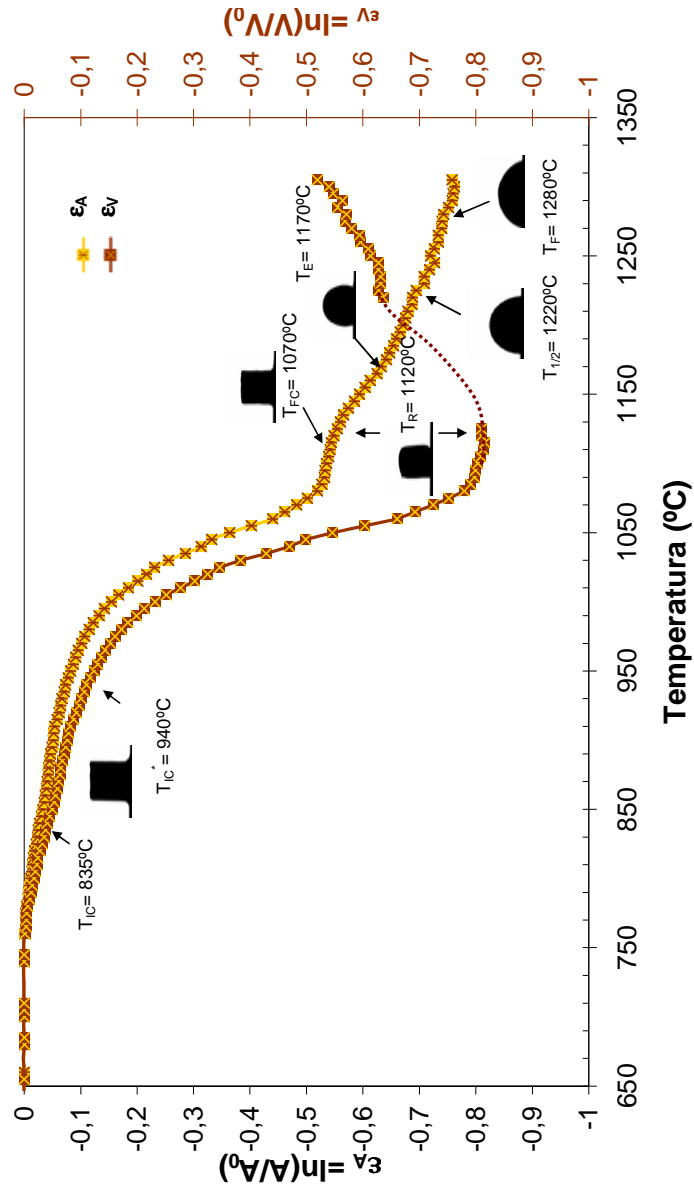


Figura 5.132 Temperaturas características y variación de la contracción superficial (ϵ_A) de la silueta y de la contracción volumétrica (ϵ_V) del esmalte EGS-B con la temperatura. Velocidad de calentamiento, $a = 25^\circ\text{C}/\text{min}$.

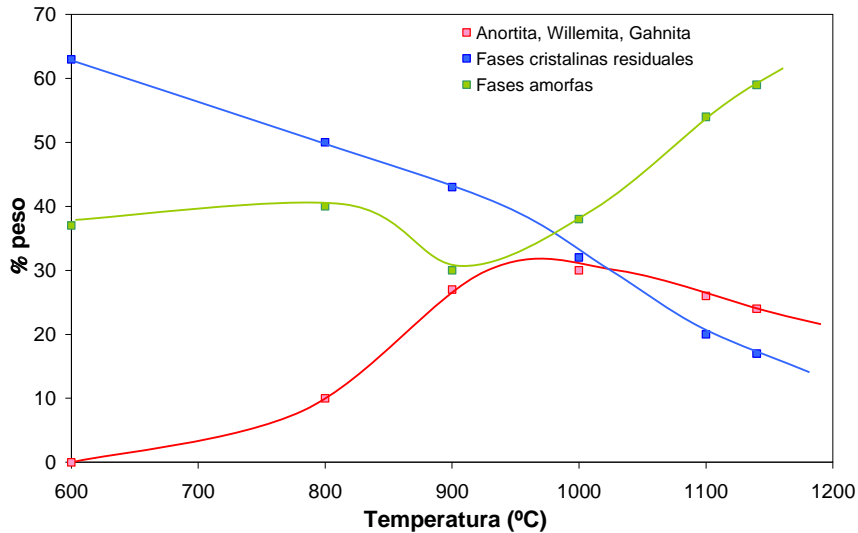


Figura 5.133 Evolución del porcentaje (% peso) de las fases cristalinas (residuales y formadas) y la fase amorfa/vítrea con la temperatura para el esmalte EGS-B, $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

5.3.4.2. *Procesos de transformación durante el calentamiento (sinterización, reblandecimiento y “spreading”) Efecto de la velocidad de calentamiento.*

En las Figura 5.134 se han representado las curvas ϵ_A vs T y los ϵ_V vs T, obtenidas a las 4 velocidades de calentamiento ensayadas. Del examen de estas representaciones se desprende:

- i. Independientemente de la velocidad de calentamiento utilizada, todas las curvas de sinterización muestran tres etapas o tramos, al igual que lo hacía el esmalte EAM(Ca)-B. También se comprueba que el intervalo de temperaturas en el que se extiende el mecanismo de solución-precipitación se va reduciendo conforme se incrementa la velocidad de calentamiento. En consecuencia, aunque la temperatura a la que se inicia la sinterización va aumentando conforme aumenta la velocidad de sinterización, la temperatura a la que la probeta alcanza la máxima densificación no sigue esta misma tendencia lógica. A igual que ocurría también en el esmalte EAM(Ca)-B, dicho efecto es más acusado en la muestra cocida a una velocidad de calentamiento $a=0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Este comportamiento está relacionado, como se ha comentado en el apartado 5.3.3.3, con el marcado efecto que ejerce la velocidad de calentamiento sobre los procesos que conducen a la desaparición y formación de fases cristalinas, tal como puede apreciarse claramente en las micrografías de las Figura 5.135 y Figura 5.136.

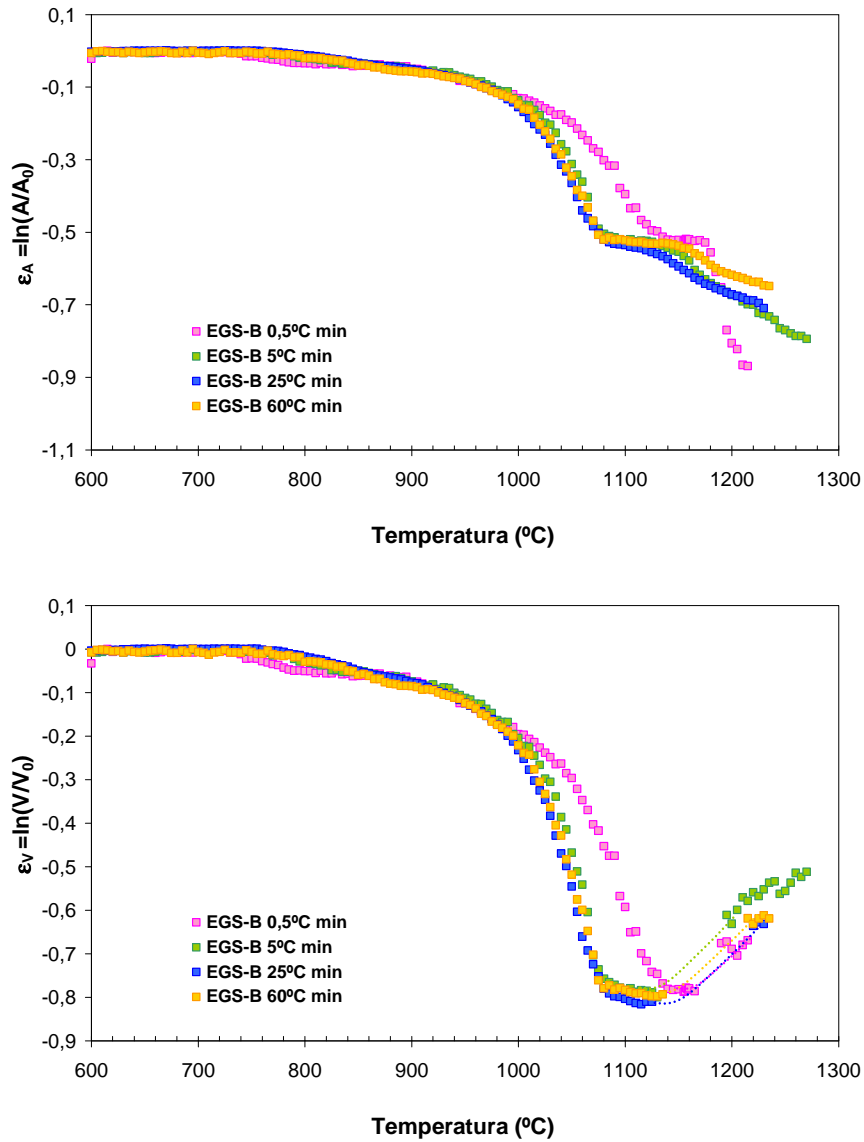


Figura 5.134 Variación con la velocidad de calentamiento, de la contracción de la superficie de la silueta ($\epsilon_a = \ln A/A_0$) y una contracción volumétrica de la probeta ($\epsilon_v = \ln V/V_0$) en función de la temperatura.

En la primera de ellas (Figura 5.135) se comparan las microestructuras de los esmaltes que han sido cocidos a la misma temperatura (900°C) y a velocidades de calentamiento muy diferentes (0,5 y 60°C/min). A estas temperaturas a las que comienzan los procesos de solución-precipitación a ser efectivos, la porosidad de ambos esmaltes es muy elevada; ahora bien, la formación de uniones entre partículas y el

5. Resultados y Discusión

desarrollo de los procesos de cristalización superficiales y disolución de fases, está mucho más desarrollado en el esmalte cocido a velocidad más baja. A 1050°C (Figura 5.136), temperatura a la que los procesos de disolución y formación de cristales ya se han producido en mayor extensión, se comprueba que en el esmalte cocido a una menor velocidad (0,5°C/min), la formación de gahnita, alrededor de las partículas de corindón, la cantidad de cristales de plagioclasa, anortita, que ha desvitrificado en el fundido y el tamaño de sus cristales son mayores con la cocción a menor velocidad. Por el contrario, los cristales de albita y cuarzo presentes en el esmalte cocido a 0,5°C/min es mucho menor que en el cocido a 60°C/min.

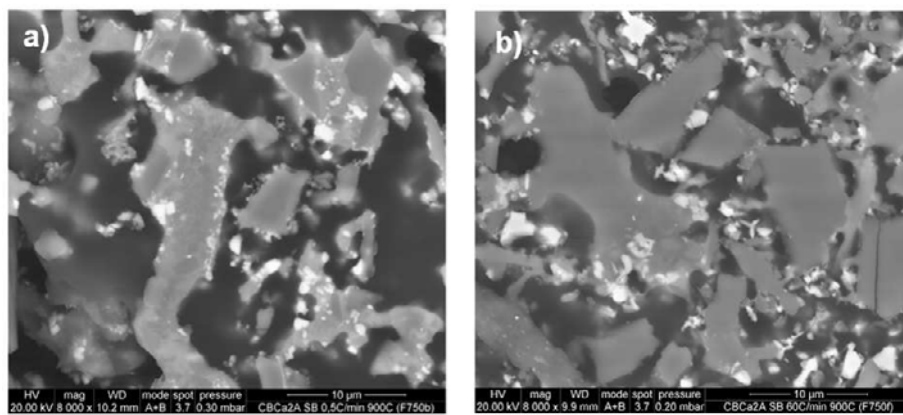


Figura 5.135. Efecto de la velocidad de calentamiento sobre la microestructura del esmalte cocido EGS-B a $T=900^{\circ}\text{C}$: a) 0,5°C/min y b) 60°C/min.

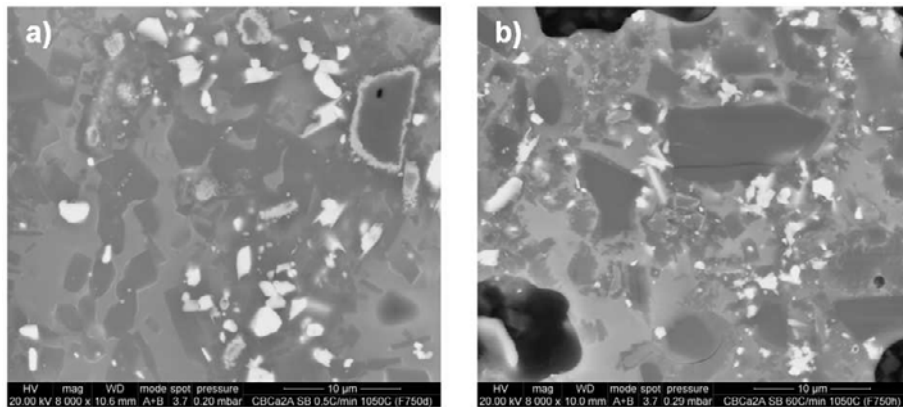


Figura 5.136. Efecto de la velocidad de calentamiento sobre la microestructura del esmalte cocido EGS-B a $T=1050^{\circ}\text{C}$: a) 0,5°C/min y b) 60°C/min.

- ii. De forma general, un aumento de la velocidad de calentamiento, a, como en todos los esmaltes estudiados, provoca un pequeño aumento de los valores de las temperaturas características de inicio

de contracción, T_{IC} y T_{IC}^* , (Figura 5.137). En cambio, al igual a lo que ocurre en el esmaltes EAM(Ca)-B, los valores de las temperaturas características de final de contracción T_{FC} , y de reblandecimiento, T_R , correspondientes a la velocidad de calentamiento de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ son considerablemente más altas que los que se obtienen a velocidades menores (Figura 5.137 y Figura 5.138), los cuales varían muy poco con la velocidad de calentamiento. Dicho comportamiento está asociado por la gran extensión de la etapa de solución-precipitación en el caso del esmalte cocido a la velocidad más lenta. En lo referente a las temperaturas de semiesfera $T_{1/2}$ y fusión T_F , sus valores disminuyen conforme se reduce la velocidad de calentamiento, siguiendo la tendencia general en vidrios y esmaltes (Figura 5.138).

- iii. Asignando, tal y como se ha indicado en el apartado 4.2.6.1, a cada temperatura característica un valor de la viscosidad, de los valores de estas temperaturas se han obtenido las curvas de viscosidad en la forma $\log \eta$ vs T . (Figura 5.139). Se comprueba que las curvas de viscosidad y el efecto de la viscosidad y el efecto de la velocidad de calentamiento sobre dicha característica para este esmalte, son similares en todos los aspectos, al descrito anteriormente para el esmalte EAM(Ca)-B.

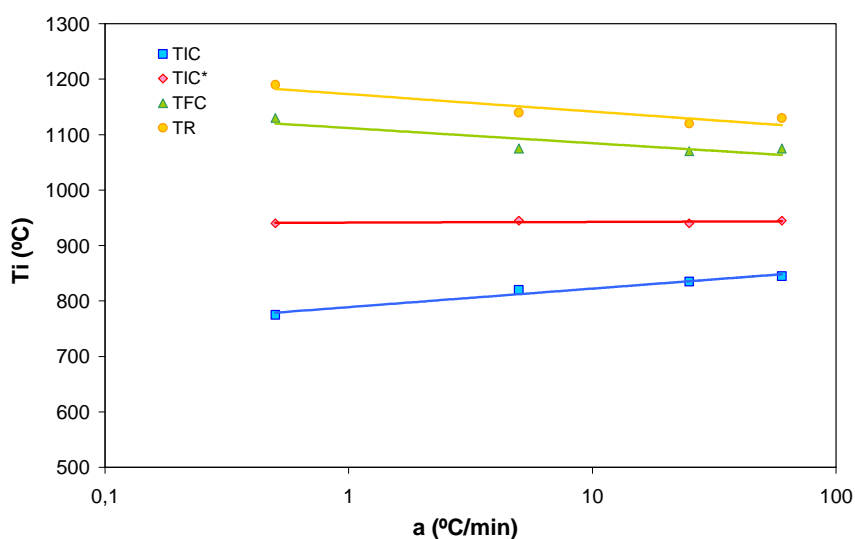


Figura 5.137 Variación de las temperaturas características T_{IC} , T_{IC}^* , T_{FC} y T_R con la velocidad del calentamiento, a , para el esmalte EGS-B.

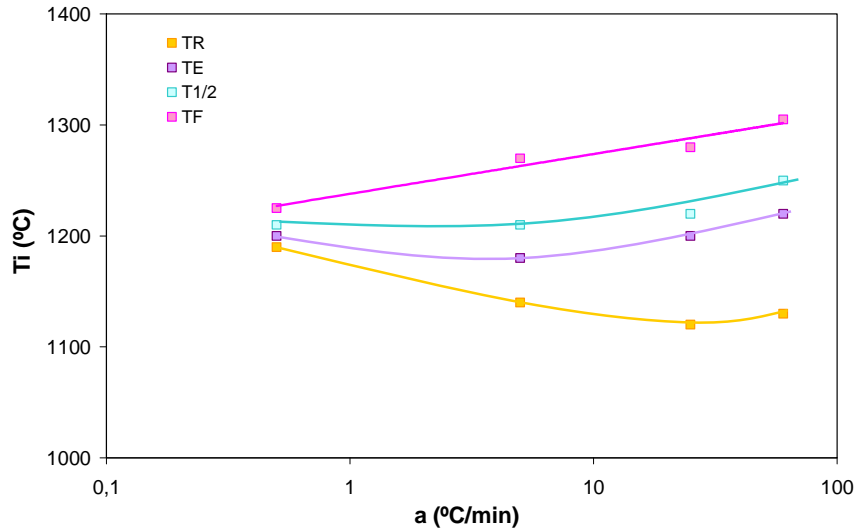


Figura 5.138 Variación de las temperaturas características T_R , T_E , $T_{1/2}$ y T_F con la velocidad del calentamiento, a , para el esmalte EGS-B.

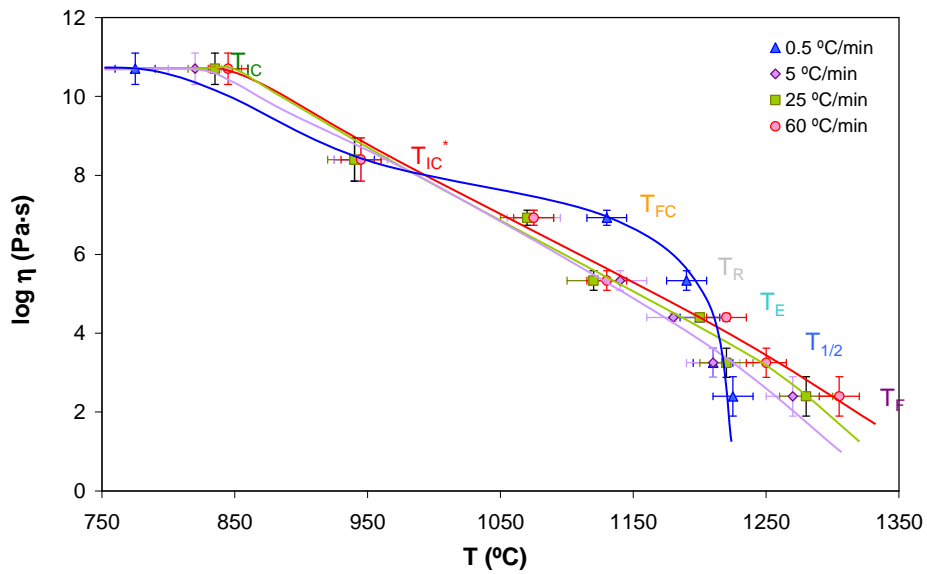


Figura 5.139 Curva de viscosidad del esmalte EGS-B, obtenido a partir de los datos de microscopia de calefacción (HSM). Efecto de la velocidad de calentamiento.

5.3.4.3. Sinterización a velocidad de calentamiento constante. Análisis cinéticos de los resultados.

Al igual que para el esmalte EAM(Ca)-B, las curvas de sinterización de este esmalte (Figura 5.140), para las cuatro velocidades de calentamiento ensayadas, deben ser descritas mediante tres etapas, como ya se ha comentado en el apartado anterior.

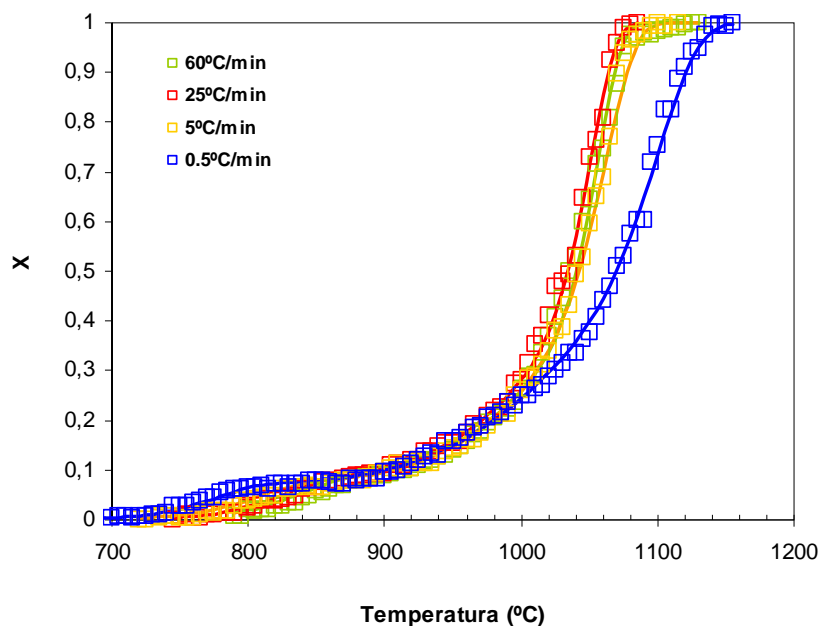


Figura 5.140 Curvas de sinterización del esmalte EGS-B a diferentes velocidades de calentamiento. Comprobación del modelo desarrollado.

5.3.4.3.1. Métodos isoconversionales

Para este esmalte, igual que para el EAM(Ca)-B, sólo se cumple el principio de “isoconversionalidad” en la etapa inicial de la sinterización, que sólo se extiende hasta valores de X muy pequeños, $X < 0,1$. En consecuencia, al igual que se hizo en el apartado 5.3.3.1, para el cálculo de la energía de activación correspondiente a esta primera etapa, sólo se aplicará el modelo K.A.S (ecuación 2.32). En la Figura 5.141 se representan las rectas experimentales resultantes para seis valores distintos de $X < 0,07$. Se comprueba que los resultados se adaptan bien al modelo K.A.S resultando un valor promedio de E_x de $\bar{E}_x = 700$ kJ/mol y una desviación estándar de 26 kJ/mol.

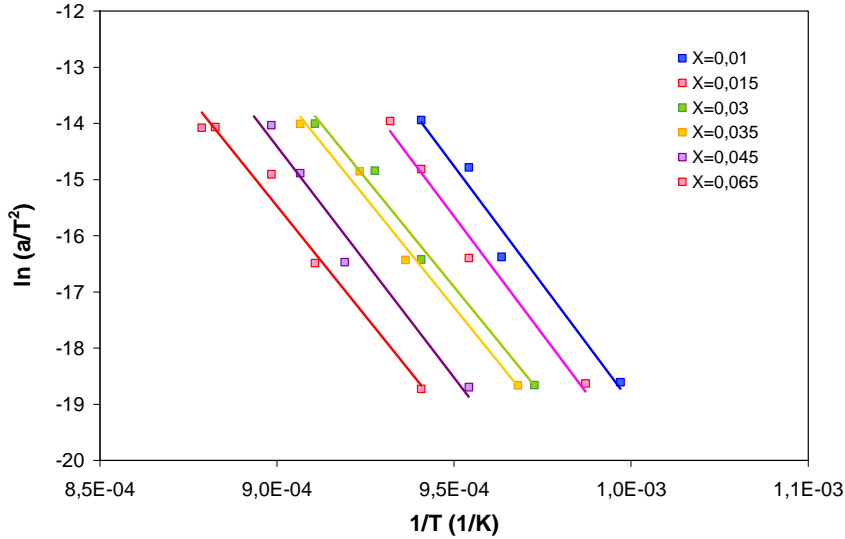


Figura 5.141 Rectas resultantes de la aplicación del modelo K.A.S. para el cálculo de la energía de activación, E_x , del esmalte EGS-B, para valores de $X < 0,065$. Modelo de ajuste al modelo

Por los mismos motivos que los descritos en el apartado 5.3.3.3.2, al estudiar el esmalte EAM(Ca)-B, se han representado los resultados de los experimentos de sinterización de 0,5, 5 y 60°C/min en la forma de $g(X)/T^2$ vs $1/T$, seleccionando como $g(X)$ el modelo de Avrami-Erofeev con $n=1$ (Figura 5.142).

Se confirma la existencia de tres etapas diferenciadas, que se corresponden con los tres tramos de la Figura 5.142, de los cuales los dos más extremos pueden considerarse rectos. El tramo intermedio, cuya extensión depende considerablemente de la velocidad de calentamiento y que se asocia a la sinterización mediante un mecanismo de solución-precipitación, presenta una notable curvatura. Únicamente la pendiente del primer tramo, relacionada con energía de activación de la sinterización inicial por flujo viscoso, es prácticamente independiente de la velocidad de calentamiento, confirmando de este modo los resultados del apartado anterior.

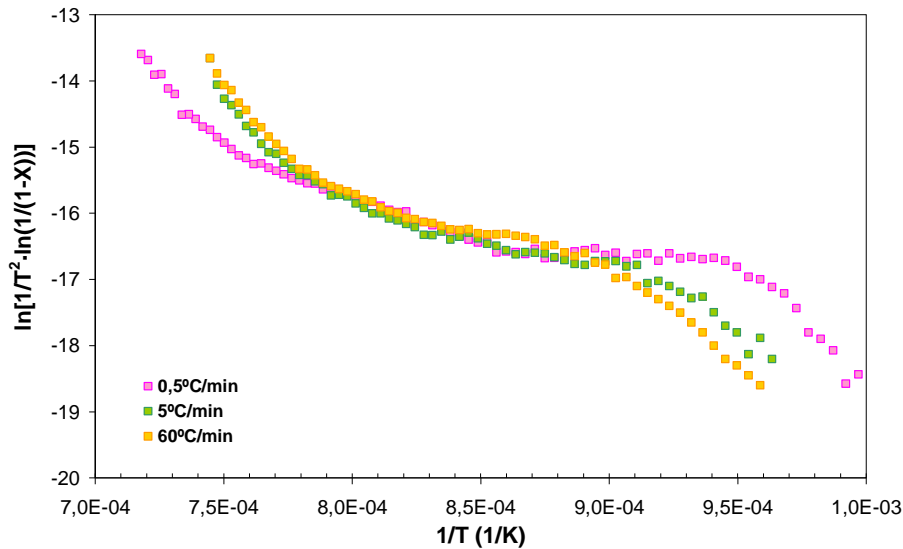


Figura 5.142 Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Avrami-Erofeev con $n=1$ para el esmalte EGS-B, para tres velocidades de calentamiento.

5.3.4.3.2. Selección del modelo. Determinación de parámetros cinéticos.

A la vista de los resultados obtenidos en los apartados 5.3.4.3.1 y 5.3.4.3.2 y su similitud con los obtenidos para el esmalte EAM(Ca)-B para describir las curvas de sinterización se ha recurrido al modelo cinético de tres etapas que se desarrollan en paralelo, siguiendo el mismo procedimiento que el seguido en el apartado 5.3.3.3 En el ajuste de los valores experimentales de X a las ecuaciones 5.1, 5.7, 5.8, 5.9 y 5.10 se ha procurado reducir al máximo el número de parámetros dependientes de la velocidad de calentamiento "a". Ello se ha traducido en lo siguiente:

- ii. El valor de n debe ser el mismo par todas las etapas. Dicho parámetro se ha obtenido ajustando los valores de X experimentales correspondientes a la primera etapa de la ecuación 5.8 tomando por $E_1=700$ kJ/mol y A_1 fijo.
- iii. Los valores de los parámetros que determinan el peso de las distintas contribuciones o etapas, W_1 y W_3 , el valor de la energía de activación de la 3ª etapa, E_3 , y los valores de los factores pre-exponenciales de la 2ª y 3ª etapa, A_2 y A_3 se han considerado que varían con el logaritmo de la velocidad de calentamiento (Figura 5.143). Los valores de los parámetros W_2 y E_2 se han podido considerar constantes sin que ello afecte significativamente a la bondad del ajuste. Con estos requisitos, se ha descrito

adecuadamente el proceso global de sinterización (Figura 5.140). Cada una de las tres etapas queda bien descrita por el modelo de Avrami-Erofeev con $n=0,45$ y los valores de los parámetros de Arrhenius que se detallan en la Tabla 5.107.

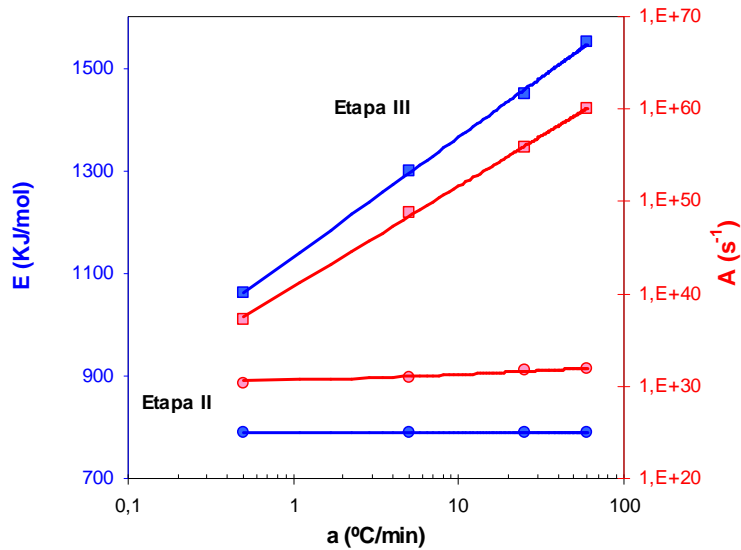


Figura 5.143 Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Avrami-Erofeev con $n=1$ para el esmalte EGS-B, para tres velocidades de calentamiento.

En la Figura 5.144 y Figura 5.145 se han representado, frente al grado de avance de la sinterización y frente a la temperatura, para las cuatro velocidades de calentamiento ensayadas, los valores de la velocidad de sinterización experimentales, obtenidos por diferenciación de las curvas de sinterización experimentales, y las calculadas del modelo. En ambos casos, se comprueba que el acuerdo entre los valores experimentales y los calculados es muy bueno.

En la Figura 5.146 se ha representado (para las cuatro velocidades de calentamiento ensayadas) junto a la curva de sinterización obtenida experimentalmente, la contribución de cada una de las etapas de la sinterización, X_i vs T , y la curva global, X vs T , calculada según el modelo. En la Figura 5.147 se incluyen, junto a la curva de sinterización, la curva de velocidad de sinterización global, dX/dT y la correspondiente, a cada etapa dX_i/dT , calculada según el modelo.

Tabla 5.107 Parámetros de ajuste (W_i , A_i (s^{-1}), E_i (kJ/mol) al modelo de Avrami-Erofeev en tres etapas para el esmalte EGS-B. Parámetros de Arrhenius.

a ($^{\circ}C/min$)	n	Tramo I			Tramo II			Tramo III		
		W_1	$\ln(A_1(s^{-1}))$	E_1 (kJ/mol)	W_2	$\ln(A_2(s^{-1}))$	E_2 (kJ/mol)	W_3	$\ln(A_3(s^{-1}))$	E_3 (kJ/mol)
0,5	0,45	0,070	72,715	700	0,150	69,548	790	0,780	$1,75 \cdot 10^{37}$	1060
5	0,45	0,072	72,715	700	0,150	71,329	790	0,778	$6,69 \cdot 10^{33}$	1300
25	0,45	0,082	72,715	700	0,150	72,919	790	0,768	$6,95 \cdot 10^{55}$	1450
60	0,45	0,086	72,715	700	0,150	73,539	790	0,860	$9,17 \cdot 10^{93}$	1550

Del examen del conjunto de los resultados se desprende:

- i. Una disminución de la velocidad de calentamiento, a , implica una disminución de la contribución de la etapa I al proceso global de sinterización (Figura 5.144 y Figura 5.146) debido a una menor desvitrificación de cristales superficiales en las partículas de borato calcinado. En cualquier caso, el efecto de la velocidad de calentamiento, a , sobre los valores de W_1 y W_3 son más pequeños que los observados con los esmaltes antes estudiados. Muy probablemente, la sustitución de parte de la wollastonita del esmalte EAM(Ca)-B por un 7% de alúmina y un 6% de circón en este esmalte, conduce a una menor cantidad de fase vítrea, en el intervalo de temperaturas, en el que el mecanismo de solución-precipitación es predominante, lo que se traduce en una baja contribución de esta etapa, incluso a velocidades lentas.
- ii. Los intervalos de temperaturas en los que predomina cada etapa depende, como era de esperar, de la velocidad de calentamiento, a (Fig 5.146 y 5.147). En efecto, el intervalo de temperaturas en el que se desarrolla la etapa I, se ve desplazada hacia temperaturas mayores a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, sin que la amplitud de dicho intervalo apenas se modifique. En cambio, aunque los valores de temperatura a los que la etapa II comienza a predominar (mínimo de la curva dX/dT vs T (Figura 5.145)) sigue la tónica habitual, los valores de la temperatura a la que esta contribución deja de ser predominante aumenta con la disminución de la velocidad de calentamiento. No obstante, dicho efecto sólo se aprecia claramente en la curva correspondiente a la menor velocidad de calentamiento ensayada (Figura 5.145), debido al efecto que dicha variable ejerce sobre los procesos de solución-precipitación antes indicados. Para las restantes velocidades, las etapas II y III están prácticamente solapadas. La etapa III sigue la tendencia habitual con la velocidad de calentamiento, a , a excepción de la correspondiente a la velocidad de calentamiento menor, $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$, debido a que un mayor desarrollo de cristales con la etapa anterior retrasa el inicio de la etapa III asociada a una disminución de la viscosidad efectiva del sistema provocada por un abundante fusión y/o disolución de fases cristalinas en el fundido.

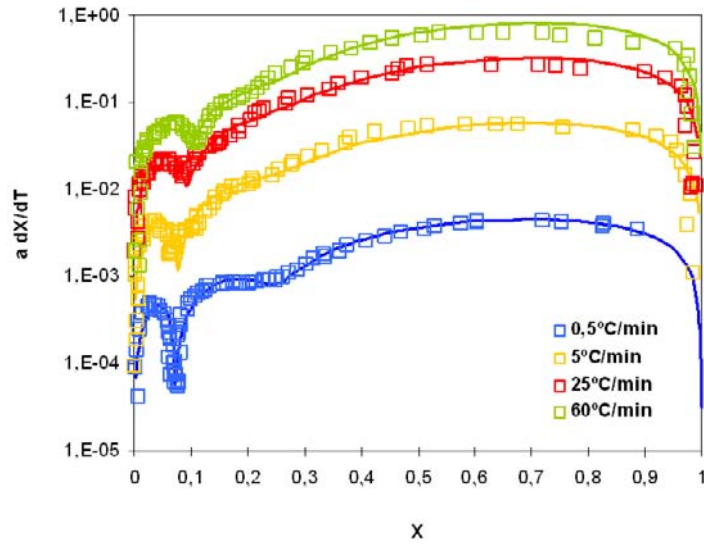


Figura 5.144 Variación de los valores de la velocidad de sinterización obtenidos experimentalmente y calculados según el modelo, frente al grado de avance de la reacción, para el esmalte EGS-B.

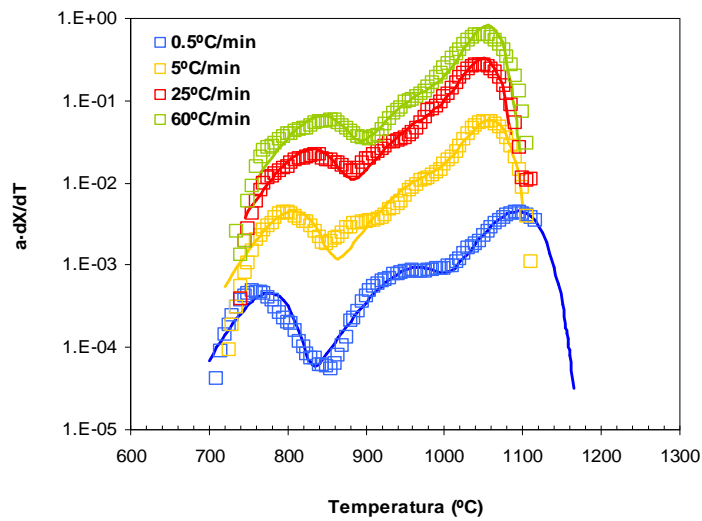


Figura 5.145 Variación de los valores de la velocidad de sinterización obtenidos experimentalmente y calculados según el modelo, a la temperatura, para el esmalte EGS-B.

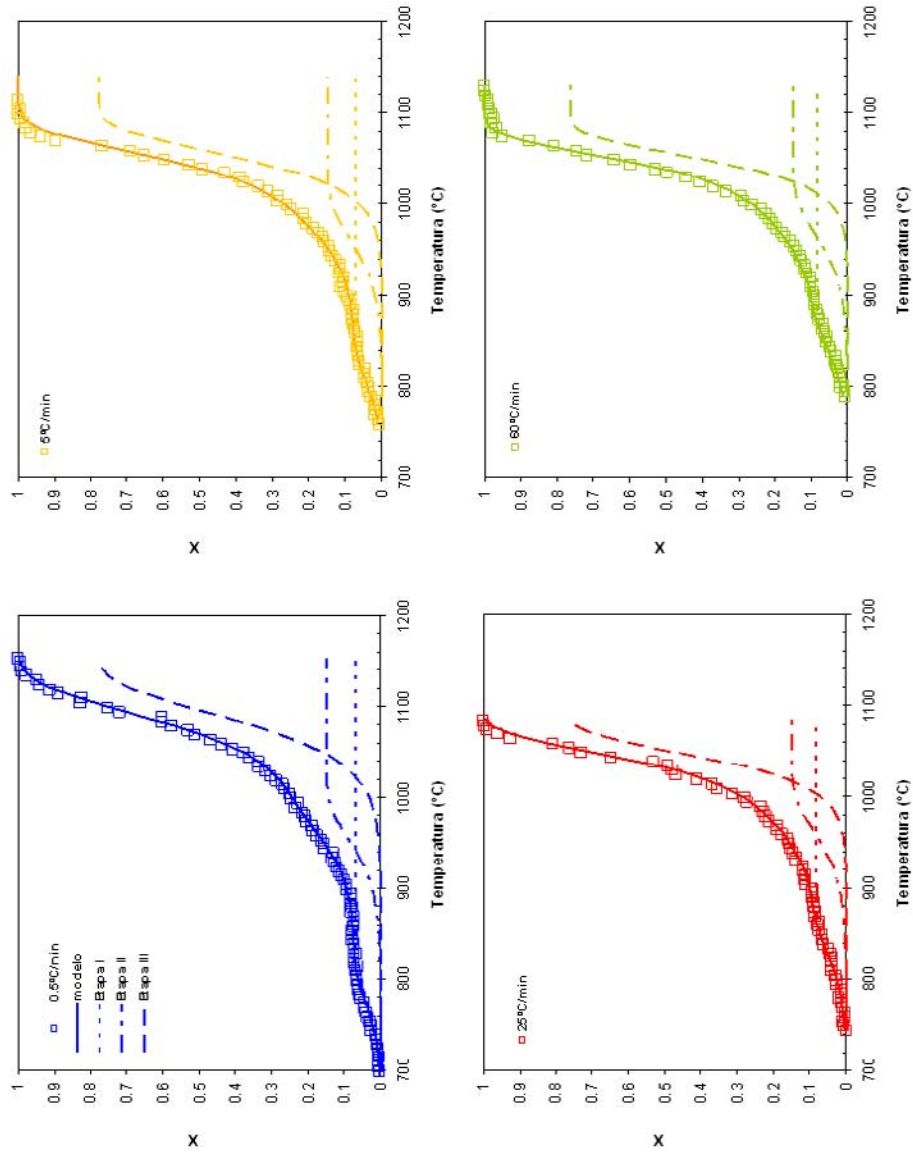


Figura 5.146 Curvas de sinterización global y de cada etapa para el esmalte EGS-B. Efecto de la velocidad de calentamiento.

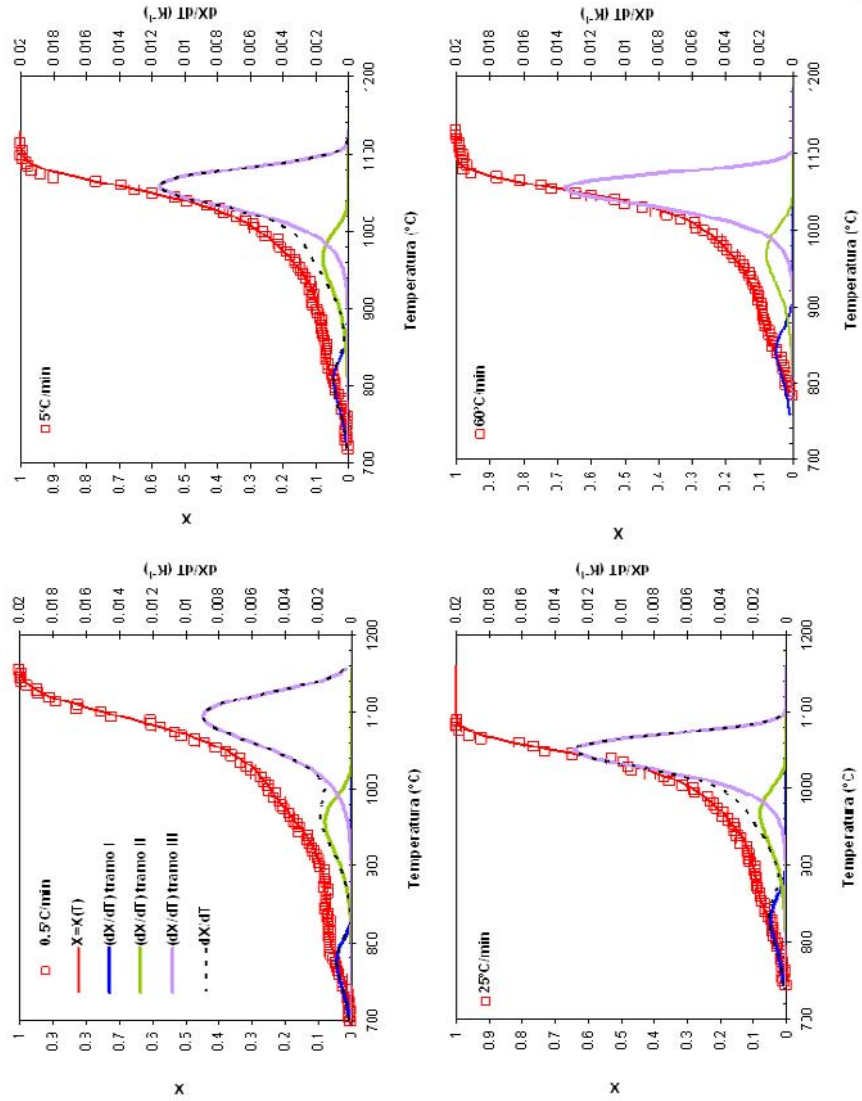


Figura 5.147 Curvas de la velocidad de sinterización global (dX/dT) y de las correspondientes de cada etapa (dX_i/dT), para el esmalte EGS-B. Efecto de la velocidad de calentamiento

5.3.4.3.3. Curva de la viscosidad efectiva del material exento de poros, $\eta_{\text{eff}}(T)$

Siguiendo el mismo procedimiento que el utilizado en el apartado 5.3.1.3.5 y tomando los mismos valores para r_0 y ρ_0 , se ha calculado la curva de viscosidad efectiva ($\log \eta_{\text{eff}}$ vs T). El valor de γ , correspondiente al valor de la tensión superficial del esmalte cocido a 1140°C, estimado según el procedimiento descrito, ha sido de $\gamma=0,35\text{N/m}$.

En la Figura 5.148 se representan las curvas de viscosidad efectiva calculadas para las distintas velocidades de calentamiento “a”.

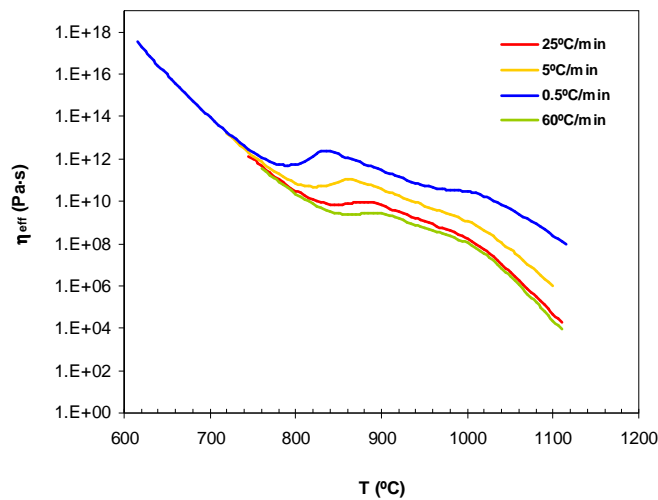


Figura 5.148 Curvas de viscosidad efectiva η_{eff} para el esmalte EAM(Ca)-B calculadas a partir del modelo. Efecto de la velocidad de calentamiento.

Del examen de los resultados se desprende lo siguiente:

- i. Al comparar, para la velocidad de calentamiento de 25°C/min, las curvas de variación de fases con la temperatura (Figura 5.128 y Figura 5.133) con la curva de viscosidad efectiva se aprecia una gran coherencia entre ambos resultados. En efecto, a bajas temperaturas ($T < 800^\circ\text{C}$) un aumento de la temperatura supone una marcada disminución considerable de la viscosidad efectiva, η_{eff} , debido a un ligero aumento de la cantidad de fase amorfa (Figura 5.133) y la considerable disminución de la viscosidad de esta fase η_v , con el aumento de la temperatura. La ralentización de la disminución de η_{eff} con T , alrededor de 900°C, se correlaciona muy bien con la formación de cristales (mayoritariamente anortita, Figura 5.127) y reducción de la fase amorfa (Figura 5.133) hasta el punto que el pequeño máximo de la curva (η_{eff} vs T) (Figura 5.148)

prácticamente coincide con el mismo de la curva de la fase amorfa vs T (Figura 5.133). A temperaturas más elevadas, por una parte, el aumento de la cantidad de fase vítrea y por otra, la disminución de la viscosidad de esta fase, η_v , con el aumento de la temperatura, conducen a una disminución considerable de η_{eff} con dicha variable.

- ii. Una disminución de la velocidad de calentamiento, provoca que la formación de fases cristalinas comienza a temperaturas más bajas y que dicho proceso se desarrolla en mayor extensión, lo que se manifiesta principalmente en un desplazamiento de las curvas: η_{eff} vs T hacia temperaturas más bajas, en un incremento de la viscosidad, a igualdad de temperatura y en una mayor longitud del tramo recto intermedio de la curva de viscosidad asociado a dicho fenómeno.

a) *Comparación con los valores experimentales de los puntos fijos de viscosidad*

En la Figura 5.149 se comprueba que, al igual que ocurría con los otros esmaltes ya discutidos, a excepción de T_{IC}^* , que se desvía significativamente de la curva de viscosidad calculada, los restantes tres puntos experimentales, se localizan prácticamente sobre la curva, confirmando una vez más la validez del modelo cinético descrito.

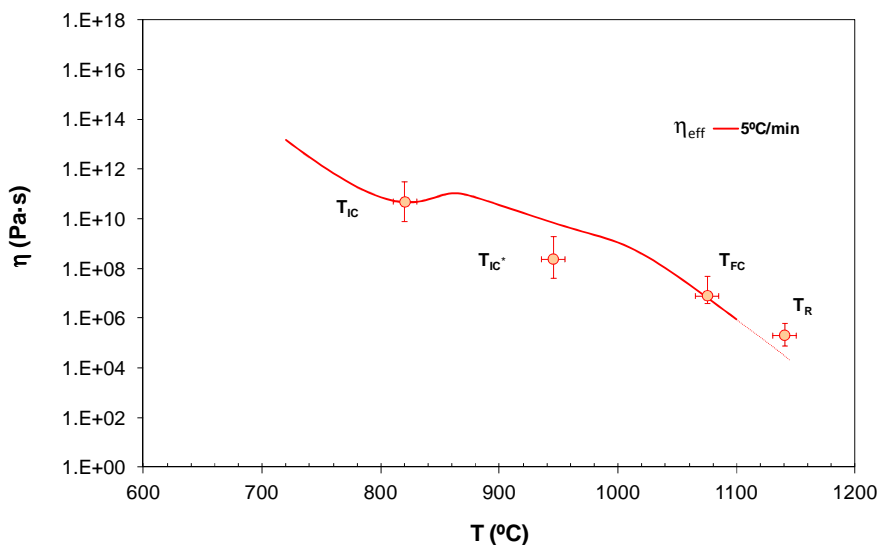


Figura 5.149 Curva de la viscosidad efectiva calculada a partir del modelo cinético y los valores experimentales de los puntos fijos de viscosidad correspondiente a la velocidad de 5°C/min para el esmalte EGS-B.

b) Comparación con los valores estimados teóricamente a partir de la composición química y mineralógica.

Siguiendo el mismo procedimiento que en apartados anteriores (descrito en el apartado 5.3.1.3.4 b) se han estimado los valores de la viscosidad de la fase vítrea, η_V . Para el cálculo de la viscosidad efectiva del esmalte η_{eff} , por las mismas razones que las descritas en el apartado 5.3.3.3.4.b, se ha utilizado el modelo de Müller, η_M , con $n=4,5$ y $\Phi_{max}=0,74$.

En la Figura 5.150 se comprueba que los valores de la viscosidad efectiva estimados a partir del modelo de Müller, η_M , utilizando un valor de $\Phi_M=0,74$ son consistentes con los que se obtienen a partir del modelo de sinterización desarrollado.

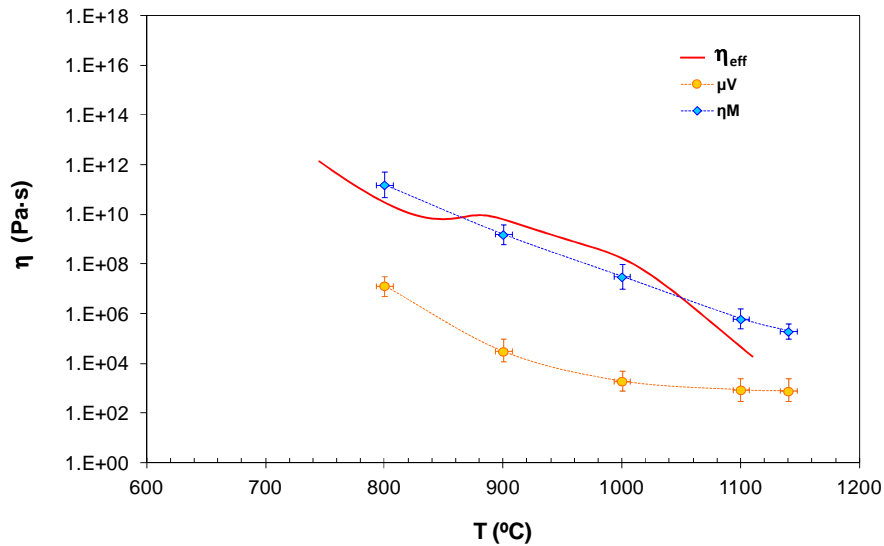


Figura 5.150 Variación con la temperatura de los valores de viscosidad de la fase vítrea estimada, μ_V , de la viscosidad efectiva calculada a 25°C/min, η_{eff} de la viscosidad estimada según Müller η_M , para la muestra EGPM-B

5.3.5. Esmalte EGPM-B

5.3.5.1. Procesos de transformación durante el calentamiento a 25°C/min

i. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (Figura 5.151) muestra una pérdida de peso próxima al 2% en peso. Su termograma es muy similar al de esmaltes anteriores (EGS-B y EAM(Ca)-B), presentando cuatro bandas diferenciadas de pérdida de peso en la curva DTG cuyos mínimos (correspondientes con la máxima velocidad de pérdida de peso) se sitúan sobre los 70 °C, 325 °C, 540 °C y 700°C . Estas bandas en el DTG se corresponden aproximadamente con las bandas endotérmicas en el ATD (Figura 5.152), cuyos mínimos se presentan en 70°C, 275°C, 535°C y 700°C, los cuales se asocian a los procesos de evaporación de agua adsorbida, descomposición de hidróxidos presentes en las materias primas, deshidroxilación de la caolinita y descomposición de la calcita, presente en la wollastonita como impureza. A temperaturas más elevadas, se aprecia una banda ancha exotérmica, cuyo máximo se sitúa sobre los 870°C, asociada a la formación de nuevas fases cristalinas (plagioclasa cálcica, fundamentalmente). A temperaturas más altas, se observa una banda endotérmica asociada, como en los otros dos esmaltes, a la disolución de fases cristalinas residuales (wollastonita, cuarzo, albita, etc...) y/o fusión de las de nueva formación (anortita, etc...).

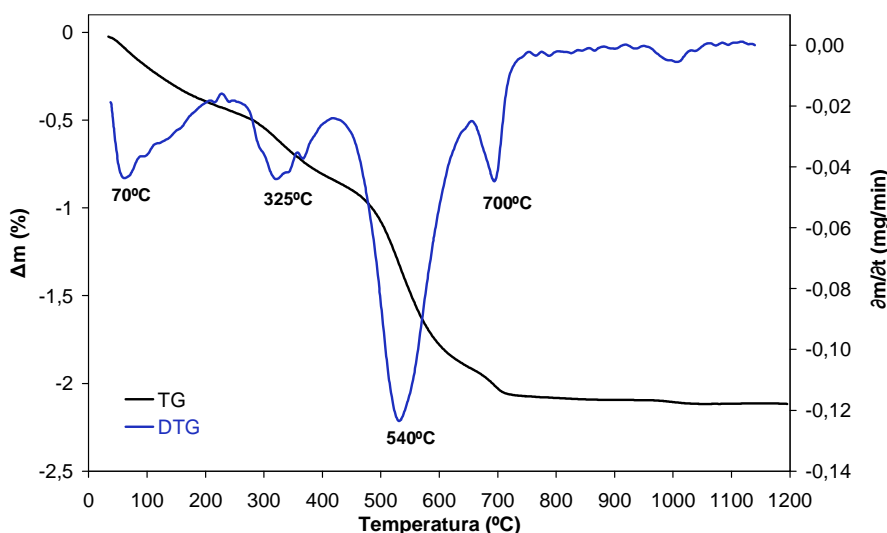


Figura 5.151 Resultados del análisis termogravimétrico TG-DTG del esmalte EGPM-B. Velocidad de calentamiento, $\alpha=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

El termograma de ATD (Figura 5.153), que resulta de la precalcinación a 700°C de este esmalte, presenta tres pequeñas bandas exotérmicas, cuyos

picos se sitúan sobre los 860°C, 920°C y 1000°C, asociados probablemente a la formación de anortita, gehlenita y gahnita respectivamente. También, al igual que ocurre en los esmaltes antes estudiados, se aprecia muy claramente, una banda endotérmica intensa, que comienza sobre los 1050°C y alcanza el máximo sobre los 1170°C, asociada a la fusión de fases cristalinas.

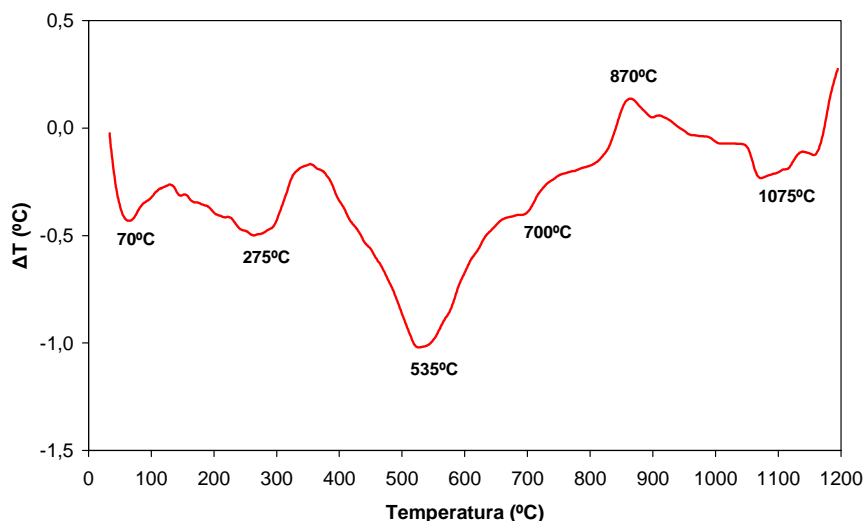


Figura 5.152 Resultados del análisis térmico diferencial ATD del esmalte EGPM-B. Velocidad de calentamiento, $a=25^\circ\text{C}/\text{min}$.

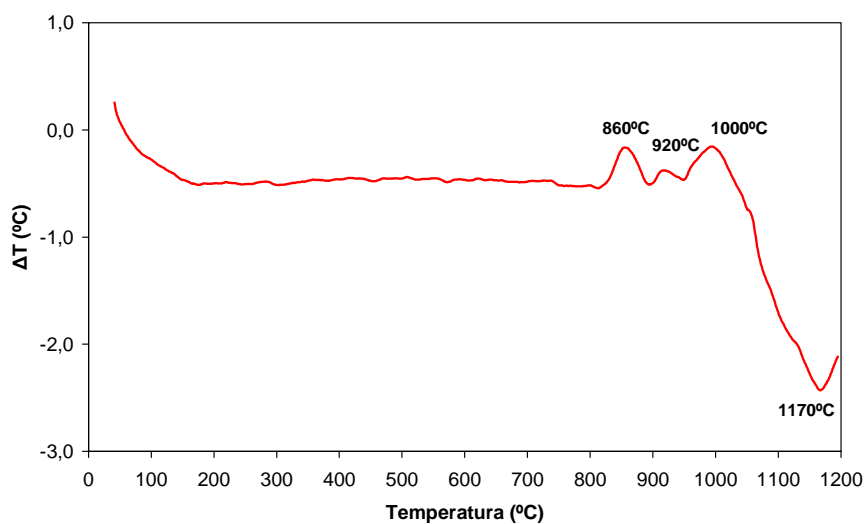


Figura 5.153 Resultados del análisis térmico diferencial del esmalte EGPM-B calcinado a 700°C

ii. Evolución de fases cristalinas mediante difracción de rayos x (DRX)

En la Figura 5.154, se muestran los difractogramas correspondientes a las probetas cocidas a diferentes temperaturas máximas comprendidas entre 400 y 1180°C. La evolución cuantitativa de las fases cristalinas, determinadas mediante el método de Rietveld, frente a la temperatura máxima de cocción se representa en la Figura 5.155.

Al igual que ocurre con los otros esmaltes estudiados, a bajas temperaturas, la única transformación importante es la descomposición de la caolinita a temperaturas inferiores a los 600°C. Sobre los 800°C, la cincita ya ha comenzado a reaccionar en cantidades apreciables, y a los 900°C ya no se detecta por difracción de rayos x. La anortita, al igual que en otros esmaltes, también es la primera fase cristalina en formarse; a bajas temperaturas; se forma por cristalización en el seno del borato calcinado (Figura 5.156) y como consecuencia de la reacción en los puntos de contacto entre feldespatoides, wollastonita y borato calcinado. En cambio, a temperaturas más altas (1100°C) el mecanismo predominante de formación es por cristalización en la matriz vítrea en las zonas más ricas en CaO y Al₂O₃. Dichas áreas, como ya se ha visto anteriormente, se localizan generalmente en las proximidades de los cristales de albita y/o nefelina y de corindón (Figura 5.157 y Figura 5.158) y raramente cerca de las partículas de cuarzo (Figura 5.157). En efecto, la disolución parcial de Al₂O₃ y albita y/o nefelina enriquecen en óxido de aluminio la fase líquida, ya rica en calcio, debido a la disolución de la wollastonita. La gahnita, que se forma en escasa extensión, sólo se aprecia en temperaturas altas, como pequeños cristales claros, rodeando a las partículas de corindón (Figura 5.158).

En lo que respecta a las fases cristalinas más refractarias introducidas como materias primas (cuarzo, corindón y circón), su disolución en el fundido es prácticamente despreciable a temperaturas inferiores a 1000°C (Figura 5.155), presentando los cristales superficies nítidas y formas angulosas, como puede comprobarse en la Figura 5.159, para el caso del circón y el corindón. A temperaturas superiores a los 1100°C, la disolución de estas fases ya es significativa (Figura 5.155) y la forma de las partículas es más redondeada y su superficie menos nítida (Figura 5.157 y Figura 5.158). La reacción entre las distintas fases menos refractarias tales como el borato calcinado, feldespatoides, cincita y wollastonita, comienza a ser significativa, a temperaturas superiores a los 800°C (Figura 5.155), pero sólo entre las partículas en las que se establece contacto real, que a bajas temperaturas es reducida (Figura 5.159 y Figura 5.160). A temperaturas altas (1100°C), las reacciones entre estos componentes son prácticamente completas, y de estas fases reactivas, solamente la albita se observa en cantidad apreciable (Figura 5.155), rodeada de vidrio y/o cristales de plagioclasa desvitrificadas (Figura 5.157).

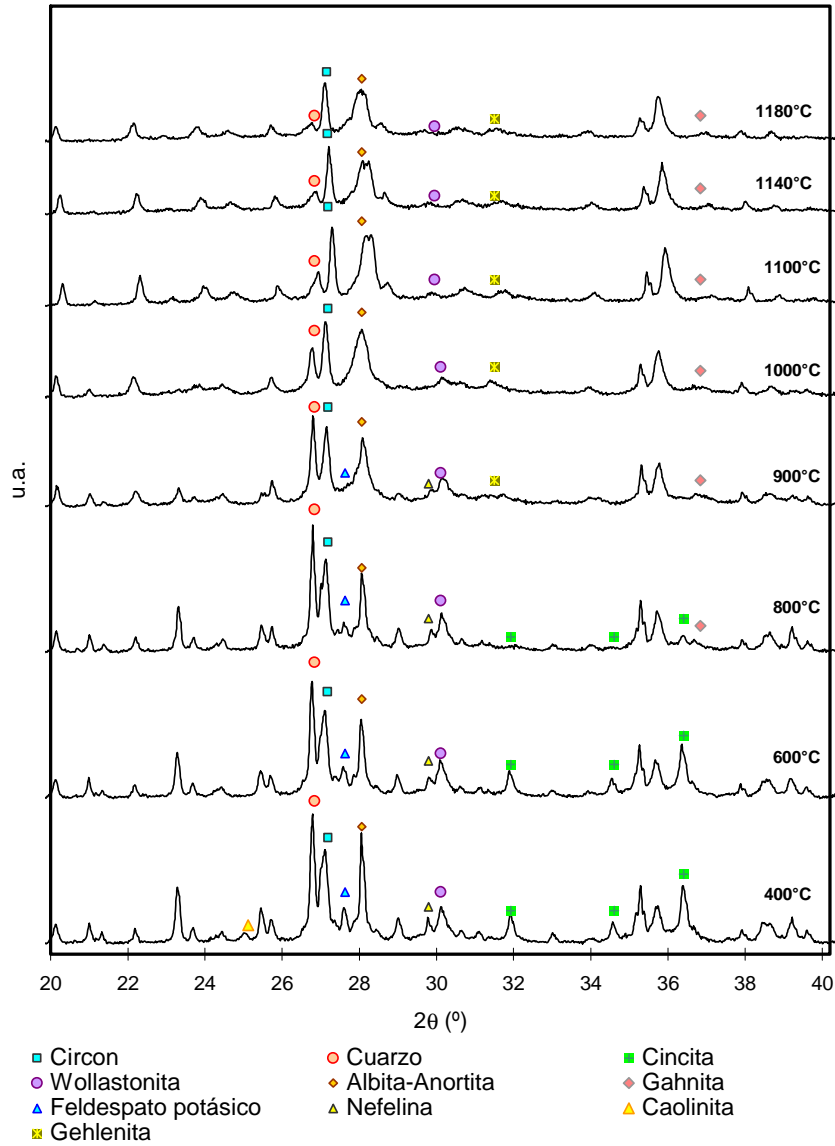


Figura 5.154 Difractogramas del esmalte EGPM-B cocido a diferentes temperaturas máxima a velocidad de calentamiento $\alpha=25^\circ\text{C}/\text{min}$ Evolución de estructuras cristalinas⁸.

⁸ Circón (ZrSiO_4), Cuarzo (SiO_2), Cincita (ZnO), Wollastonita(CaSiO_3), Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Anortita($\text{CaAl}_2\text{SiO}_7$), Microclina (Feldespato potásico)(KAlSi_3O_8), Nefelina ($(\text{Na,K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$), Gehlenita($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), Gahnita (ZnAl_2O_4) y Caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$)

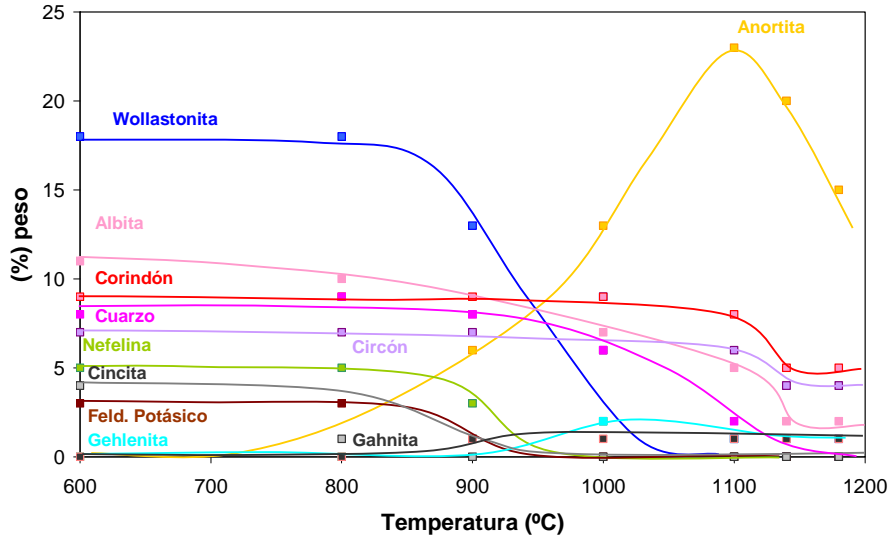


Figura 5.155 Evolución del porcentaje de fases cristalinas con la temperatura para el esmalte EGPM-B. $\alpha = 25^\circ\text{C}/\text{min}$.

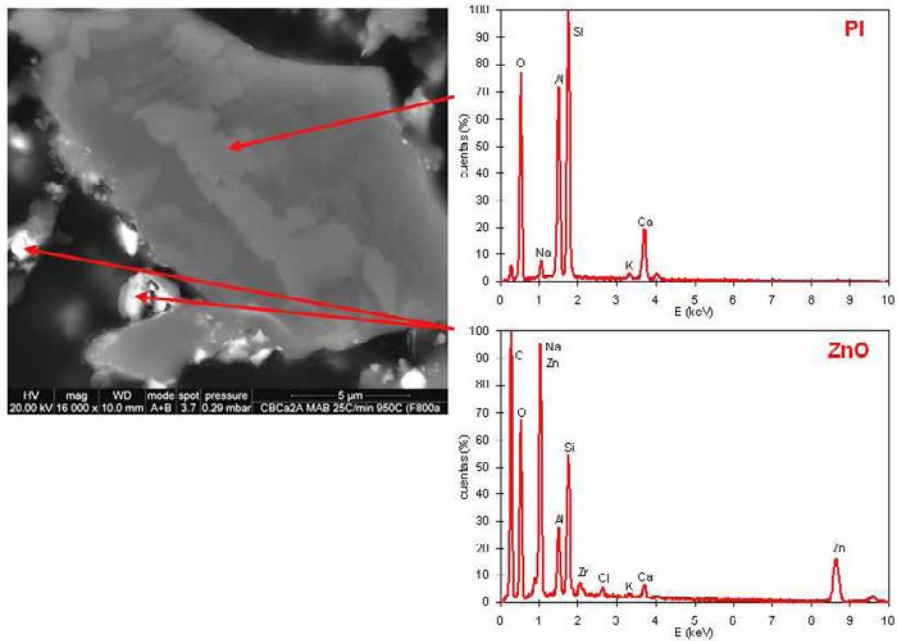


Figura 5.156 Formación de plagioclasa en el seno del borato calcinado (PI). ZnO: Áreas de alto contenido en cinc. Esmalte EGPM-B. Condiciones de cocción: $T=950^\circ\text{C}$ y $\alpha=25^\circ\text{C}/\text{min}$.

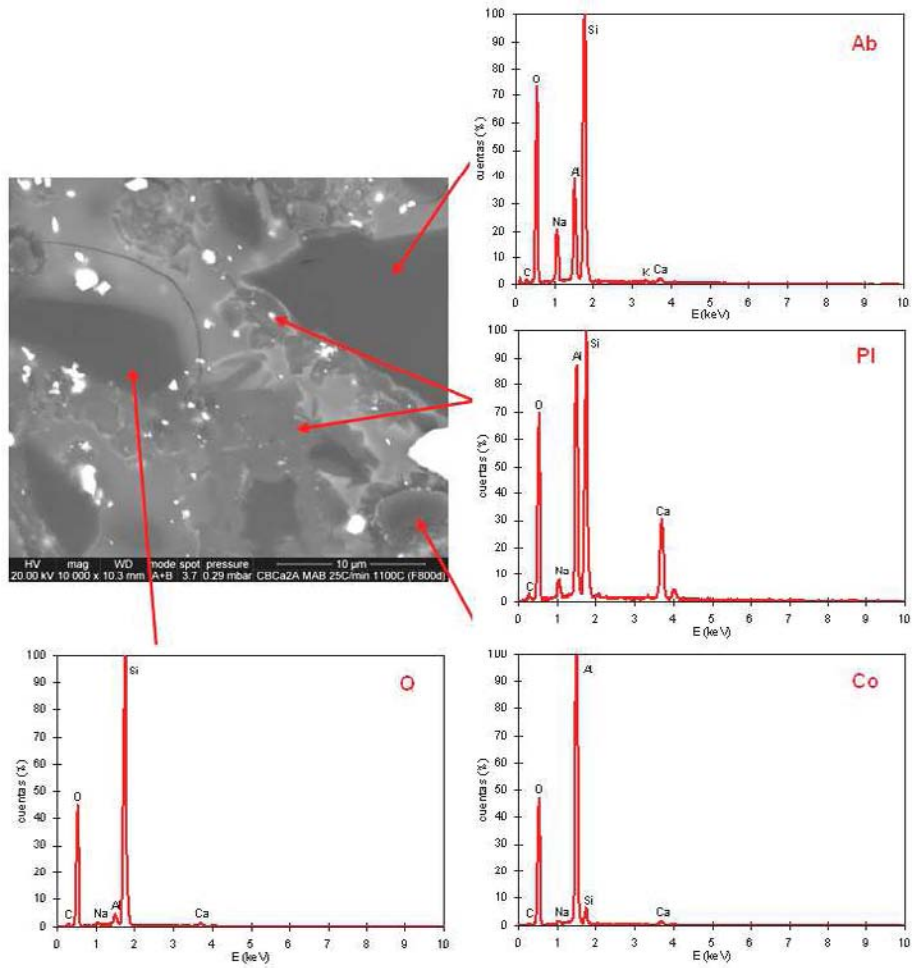


Figura 5.157 Formación de plagioclasa (anortita). Ab: Albita. Co: Corindón. Q: Cuarzo. Pl: Plagioclasa. Esmalte EGPM-B. Condiciones de cocción: $T=1100^{\circ}\text{C}$ y $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

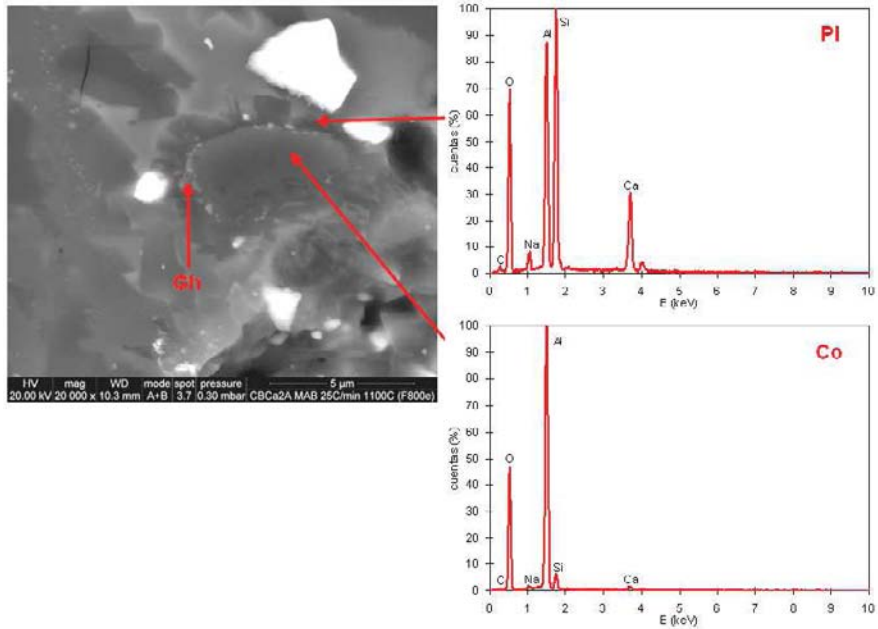


Figura 5.158 Formación de plagioclasa y gahnita alrededor de partículas de corindón. Esmalte EGPM-B Condiciones de cocción: $T=1100^{\circ}\text{C}$ y $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

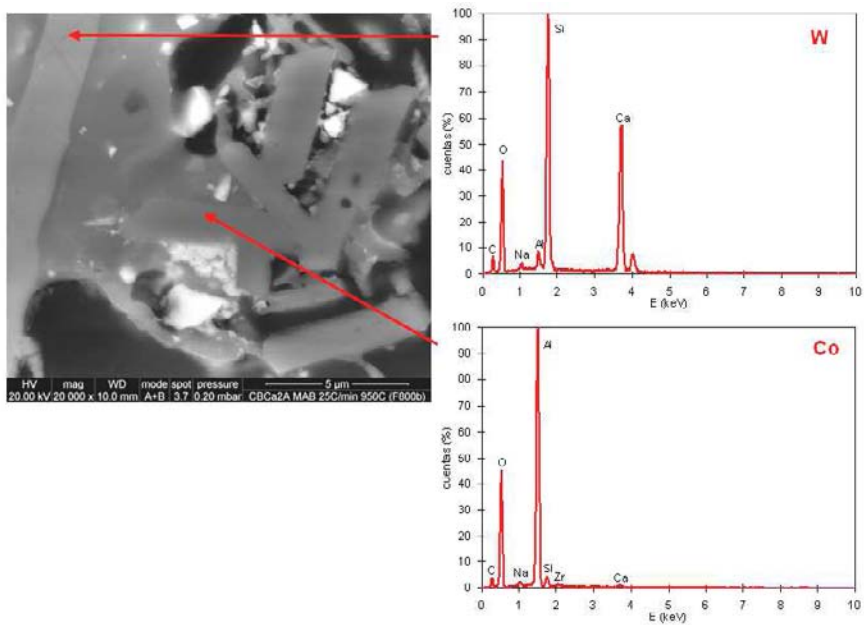


Figura 5.159 Microestructura del esmalte EGPM-B: W) Wollastonita. Co: Corindón. Condiciones de cocción: $T=950^{\circ}\text{C}$ y $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

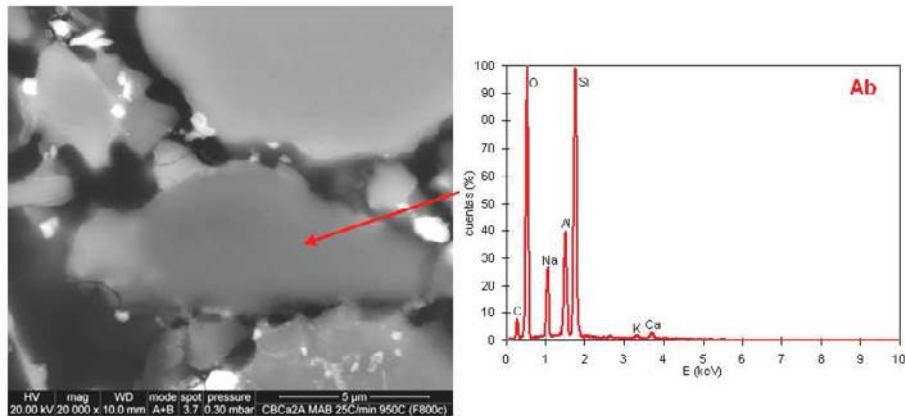


Figura 5.160 Microestructura del esmalte EGPM-B: (Ab) Albita. Condiciones de cocción: $T=950^{\circ}\text{C}$ y $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

iii. Sinterización, Reblandecimiento y “Spreading”

En la Figura 5.161 se ha representado la contracción de la superficie de la silueta ($\epsilon_A = \ln A/A_0$) y la contracción volumétrica de la probeta ($\epsilon_V = \ln V/V_0$) en función de la temperatura. La sinterización de este esmalte comienza sobre los 800°C y finaliza sobre los 1100°C . La composición de este esmalte es la más compleja de los esmaltes estudiados, ya que en su formulación se han empleado ocho materias primas diferentes. En consecuencia, su comportamiento durante el tratamiento térmico también es complejo, con disolución de fases cristalinas en el fundido y formación de otras nuevas por desvitrificación, que se desarrollan de forma concurrente, en ciertos intervalos amplios de temperatura. Este comportamiento térmico, similar en cuanto a los procesos que concurren al de los esmaltes EAM(Ca)-B y EGS-B, también se manifiesta en una curva de sinterización que puede dividirse en tres tramos.

El primer tramo consiste en una pequeña contracción, asociada principalmente, como en los otros esmaltes, a la sinterización por flujo viscoso, como consecuencia del reblandecimiento o fusión parcial del borato calcinado. El segundo tramo, que se extiende entre los 850 y 1000°C , al igual que ocurría en los esmaltes EAM(Ca)-B y EGS-B, se caracteriza por un escaso desarrollo del proceso de la densificación y por un pequeño efecto de la temperatura sobre dicho proceso, debido principalmente a la concurrencia de la disolución de fases cristalinas (wollastonita, feldespatos, etc) y a la cristalización de anortita, principalmente (Figura 5.155). Ambos procesos conducen a que el contenido en fase amorfa en este estado sea bajo (alrededor de un 40%) y que su variación con la temperatura también lo sea (Figura 5.162), por consiguiente, la sinterización por el mecanismo de disolución-precipitación, que depende principalmente del contenido de esta fase, se desarrollará escasamente y a velocidad baja, aunque la viscosidad de la fase amorfa, vaya disminuyendo con la temperatura. A temperaturas

superiores a los 1000°C, con el aumento de la temperatura, el contenido en fase amorfa se incrementa de forma prácticamente exponencial (Figura 5.162), lo que, junto a la disminución de la viscosidad de esta fase, conduce a un aumento de la densificación y de su velocidad también de tipo exponencial (Figura 5.161) hasta temperaturas próximas a 1100°C (etapa final de la sinterización).

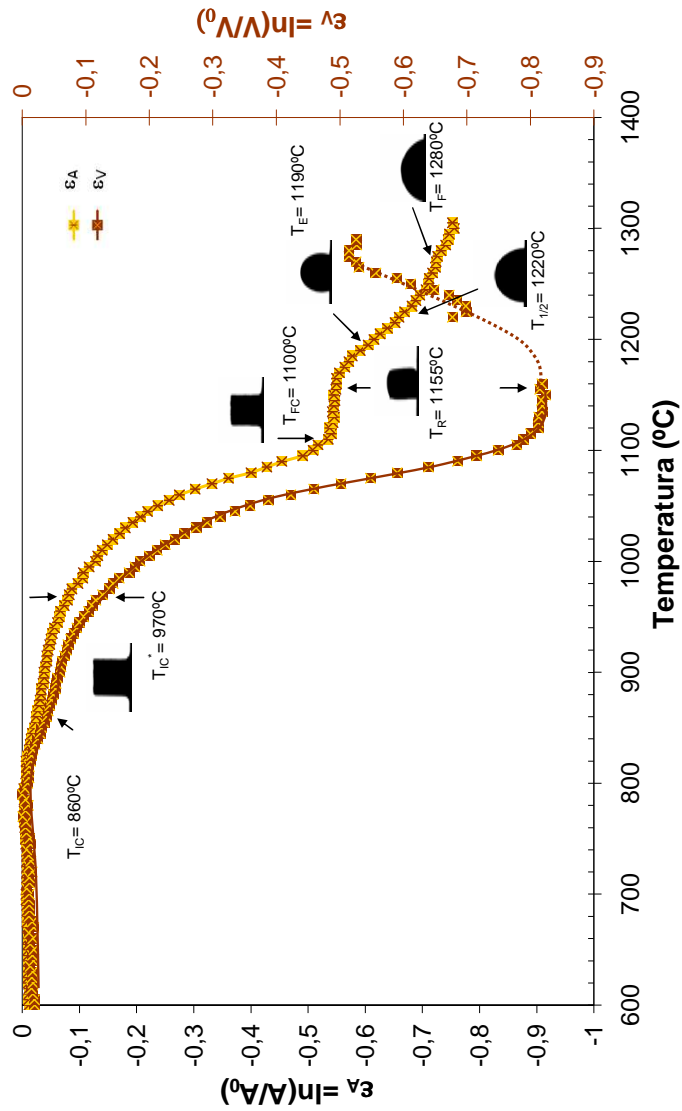


Figura 5.161 Temperaturas características y variación de la contracción superficial (ϵ_A) de las siluetas y de la contracción volumétrica (ϵ_V) del esmalte EGPM-B con la temperatura. Velocidad de calentamiento, $a = 25^\circ\text{C}/\text{min}$.

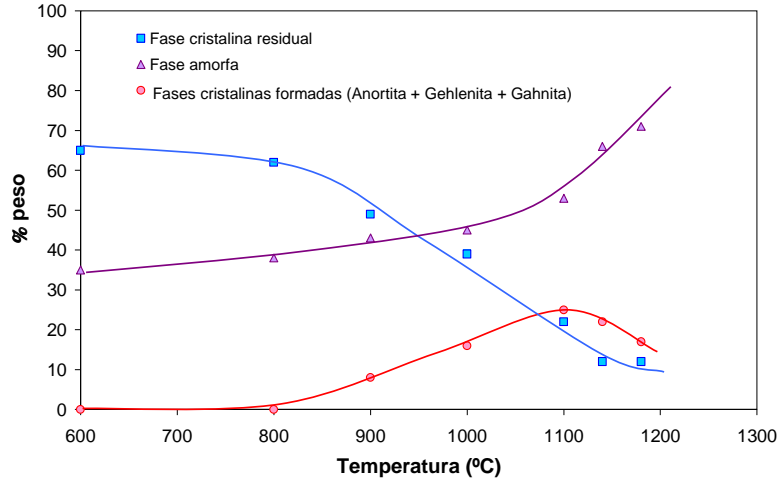


Figura 5.162 Evolución del porcentaje (% peso) de las fases cristalinas (residuales y formadas) y la fase amorfa/vítrea con la temperatura para el esmalte EGPM-B, $a=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$

5.3.5.2. *Procesos de transformación durante el calentamiento (sinterización, reblandecimiento y “spreading”). Efecto de la velocidad de calentamiento.*

En la Figura 5.163 se han representado las curvas ϵ_A vs T y ϵ_V vs T, obtenidas a las cuatro velocidades de habituales de calentamiento ensayadas.

De forma general se comprueba que el efecto de la velocidad de calentamiento sobre la sinterización para este esmalte es similar al ya discutido para el esmalte EAM(Ca) y EGS-B. También, al igual que ocurría con estos dos esmaltes, la marcada amplitud del intervalo de temperaturas que comprende el tramo II de la sinterización para el esmalte calentado a $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, provoca que la máxima desvitrificación se alcance a temperaturas más altas que cuando se calienta a temperaturas menores. Este comportamiento, como ya se ha comentado en apartados anteriores, se debe al marcado efecto de la velocidad de calentamiento sobre los procesos de disolución y precipitación de fases cristalinas, como se comprueba de la observación de las micrografías (Figura 5.164 y Figura 5.165). En efecto, al comparar la micrografías de las probetas del esmalte cocidas a 950°C (Figura 5.164), se aprecia que la correspondiente a la velocidad de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Figura 5.164 (a)) presenta abundante cristalización de plagioclasa cálcica (anortita) en la superficie de las áreas ricas en borato calcinado y una formación incipiente de gahnita en la superficie de los cristales de corindón, mientras que en las micrografías correspondientes a $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Figura 5.164 (b) y (c)) no se observan signos de desarrollo de estos procesos.

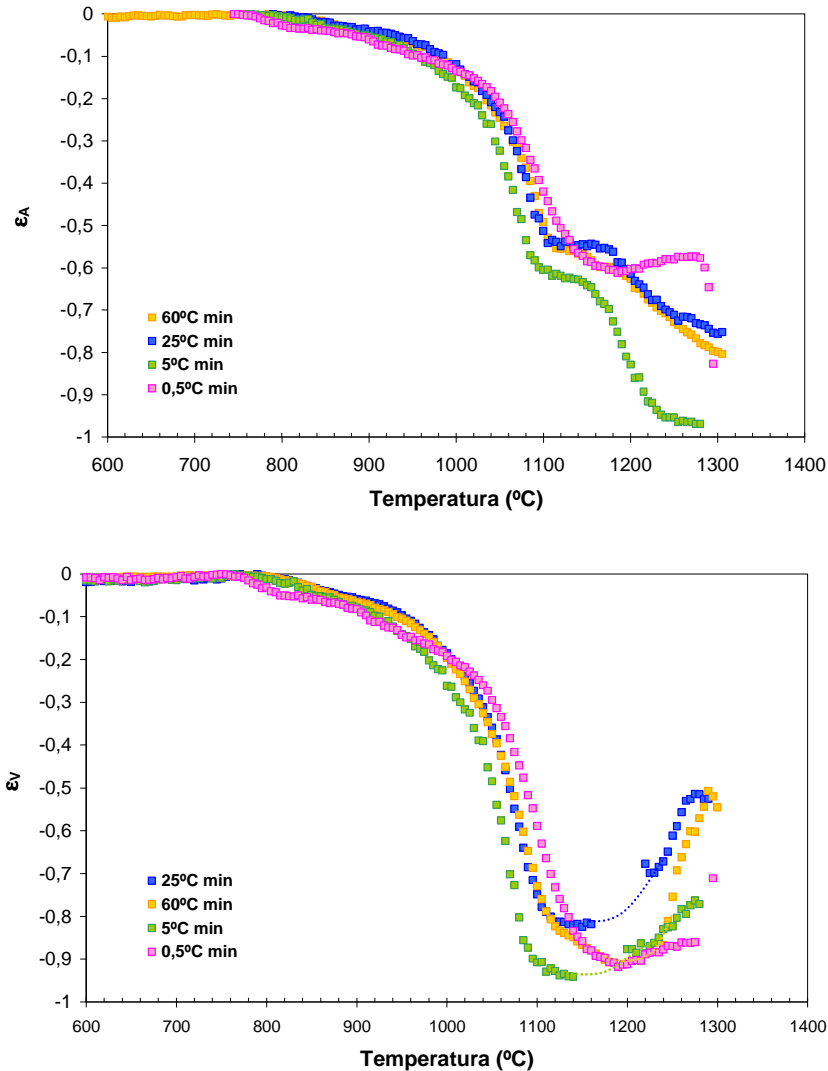


Figura 5.163 Evolución de la contracción de la superficie de la silueta ($\varepsilon_a = \ln A/A_0$) y de la contracción volumétrica de la probeta ($\varepsilon_v = \ln V/V_0$) en función de la temperatura para el esmalte EGPB-B. Efecto de la velocidad de calentamiento, a.

En la Figura 5.164 (a)), correspondiente a 0,5°C/min, también se puede observar que las partículas de wollastonita (W), corindón (Co) y circon (Zr) rodeadas por la masa vítrea comienzan a presentar cantos más redondeados que las correspondientes a calentamientos más rápidos (Figura 5.164 (b) y (c)), lo que indica que en estos últimos procesos de disolución de esas fases es prácticamente despreciable.

Al comparar la micrográficas de las probetas cocidas a 1100°C, en la correspondiente a 0,5°C (Figura 5.165 (a)), puede apreciarse claramente una mayor abundancia de cristales de anortita y gahnita ya que se favorece la cristalización en el calentamiento sobre los procesos de disolución.

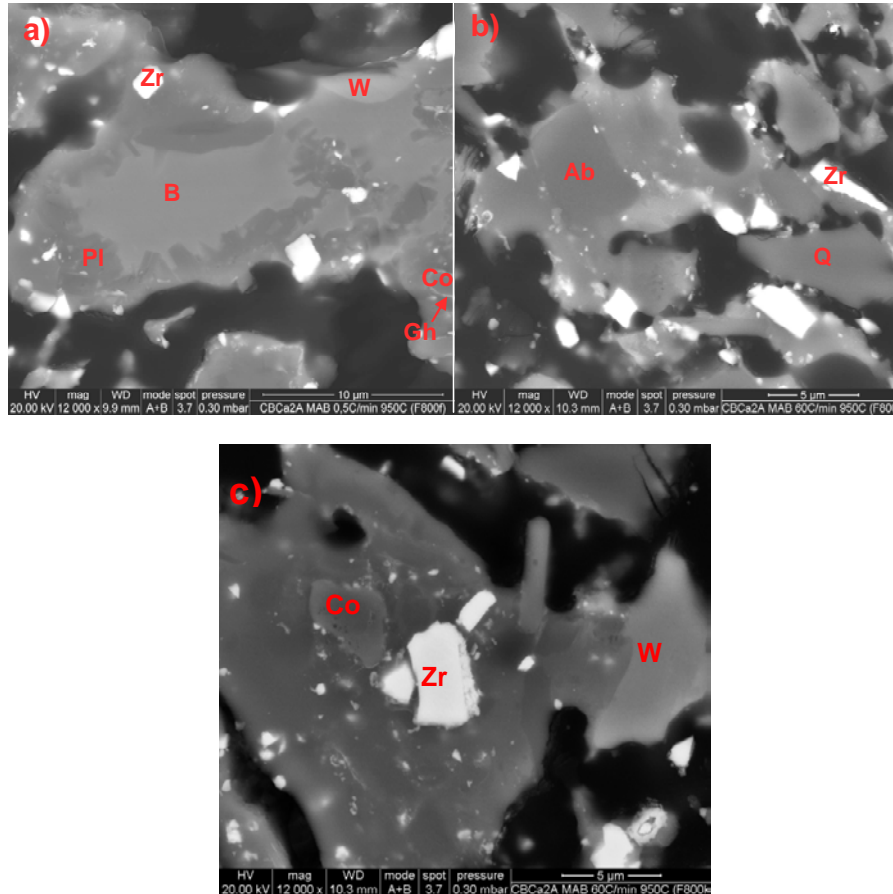


Figura 5.164 Efecto de la velocidad de calentamiento, a, sobre la microestructura del esmalte EGPM-B. a) $a=0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, b) y c) $a=60^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Temperatura de cocción = 950°C . (W) Wollastonita, (Zr) Circón, Co (Corindón), (B) Borato calcinado, (Pl) Plagioclasa-anortita, (Gh) Gahnita, Ab (Albita), (Q) Cuarzo

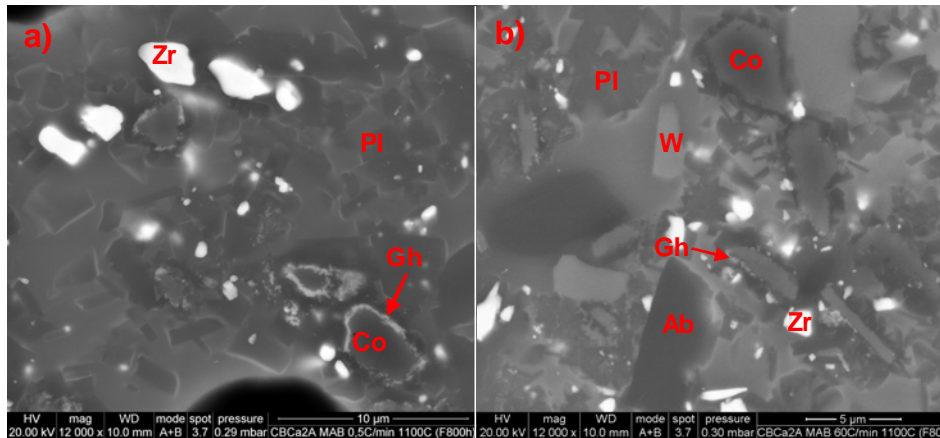


Figura 5.165 Efecto de la velocidad de calentamiento, *a*, sobre la microestructura del esmalte EGPM-B. *a)* $a=0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, *b)* $a=60^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Temperatura de cocción = 1100°C . (*W*) Wollastonita, (*Zr*) Circón, (*Co*) Corindón, (*PI*) Plagioclasa-anortita, (*Gh*) Gahnita, *Ab* (Albita)

- i. Al igual que ocurre para todos los esmaltes estudiados, un aumento de la velocidad de calentamiento, “*a*”, provoca un pequeño aumento de los valores de las temperaturas características de inicio de contracción, T_{IC} y T_{IC}^* , (Figura 5.166). Excepto la velocidad de calentamiento $a=0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, el efecto de la velocidad “*a*” sobre las restantes temperaturas características sigue la tendencia lógica y esperable. Ahora bien, al igual que ocurre en los esmaltes (EAM(Ca)-B y EGS-B) en los que la etapa de solución-precipitación es importante, especialmente a bajas velocidades de calentamiento, las temperaturas características de final de sinterización, T_{FC} , reblandecimiento, T_R , esfera, T_E , semiesfera, $T_{1/2}$ y fusión, T_F , (Figura 5.167) correspondientes a la velocidad $a=0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ son más altas que las de las restantes velocidades.
- ii. Siguiendo el mismo procedimiento que en los capítulos anteriores, se han obtenido las curvas de viscosidad de este esmalte para cada velocidad de calentamiento (Figura 5.168). La forma de estas curvas y el efecto que sobre estas ejerce la velocidad de calentamiento, “*a*”, es el habitual. En efecto, excepto para $a=0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, un aumento de “*a*” desplaza las curvas hacia temperaturas más altas, siguiendo la tendencia esperada y lógica. Por el contrario, la gran extensión de la etapa de solución – precipitación en la probeta cocida a $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, con la consiguiente formación abundante de cristales provoca, por una parte, un desplazamiento hacia temperaturas más altas de la curva correspondiente al final de la sinterización, reblandecimiento y fusión. Por otra parte, la fusión de una cantidad abundante de cristales, conduce a un intervalo de fusión muy estrecho.

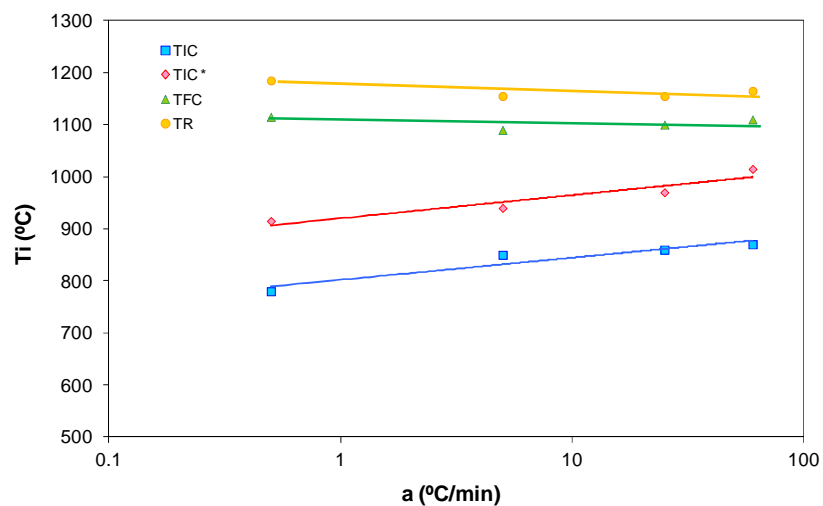


Figura 5.166 Variación de las temperaturas características T_{IC} , T_{IC^*} , T_{FC} y T_R del esmalte EGPM-B con la velocidad del calentamiento.

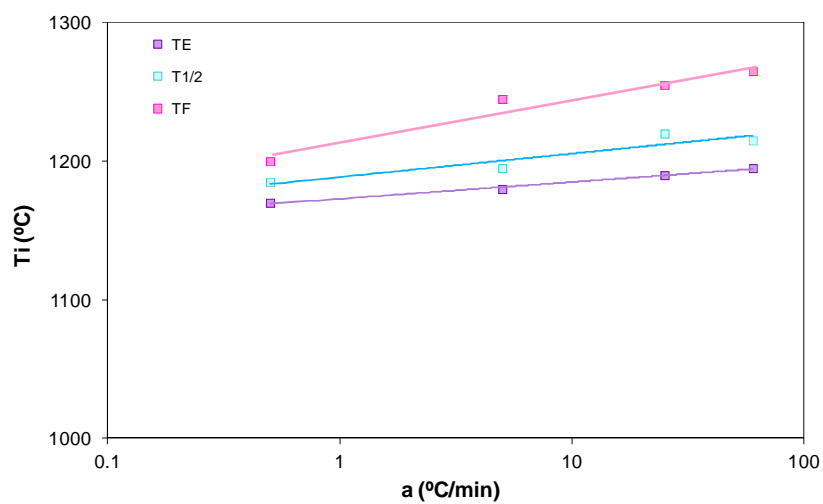


Figura 5.167 Variación de las temperaturas características T_E , $T_{1/2}$ y T_F del esmalte EGPM-B con la velocidad del calentamiento

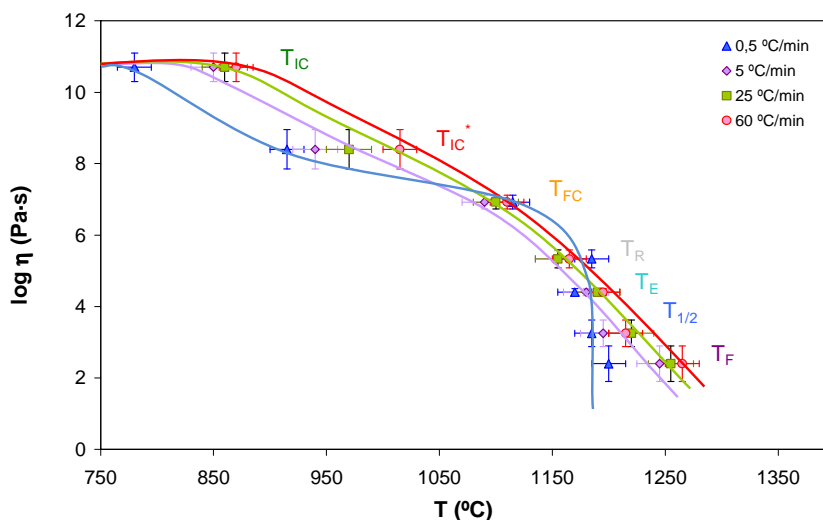


Figura 5.168 Curva de viscosidad del esmalte EGPM-B, obtenido a partir por microscopia de calefacción (HSM). Efecto de la velocidad de calentamiento.

5.3.5.3. Sinterización a velocidad de calentamiento constante. Análisis cinéticos de los resultados.

A la vista de la forma de las curvas de sinterización de este esmalte (Figura 5.169), la descripción de la sinterización requiere la definición de tres etapas, al igual que los esmaltes EAM(Ca)-B y EGS-B.

5.3.5.3.1. Métodos isoconversionales

Para este esmalte tan sólo se cumple el principio de “isoconversionalidad” en la etapa inicial de sinterización que sólo se extiende hasta valores de $X \leq 0,6$. Por ello, al igual que se ha hecho en los apartados 5.3.3.3.1 y 5.3.4.3.1, para calcular la energía de activación de esta etapa sólo se aplica el método K.A.S. (ecuación 2.32). En la Figura 5.170 se representan las rectas de ajuste al modelo K.A.S para cinco valores distintos de $X < 0,06$. Se comprueba que los resultados se adaptan bien a la ecuación 2.21, lo que permite un buen cálculo de la energía de activación, E_x , para cada valor de X . El valor promedio de E_x resultante ha sido de $\bar{E}_x = 810$ KJ/mol y una desviación estándar de 18 kJ/mol.

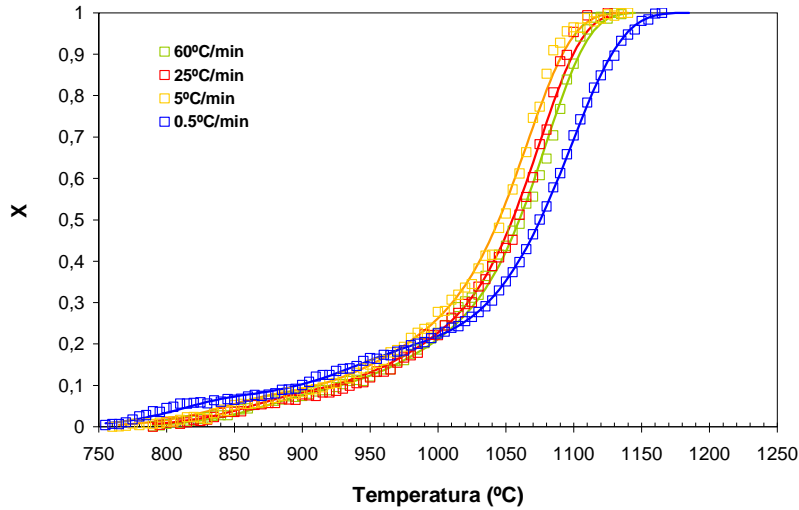


Figura 5.169 Curvas de sinterización del esmalte EGPM-B a diferentes velocidades de calentamiento. Comprobación del modelo desarrollado.

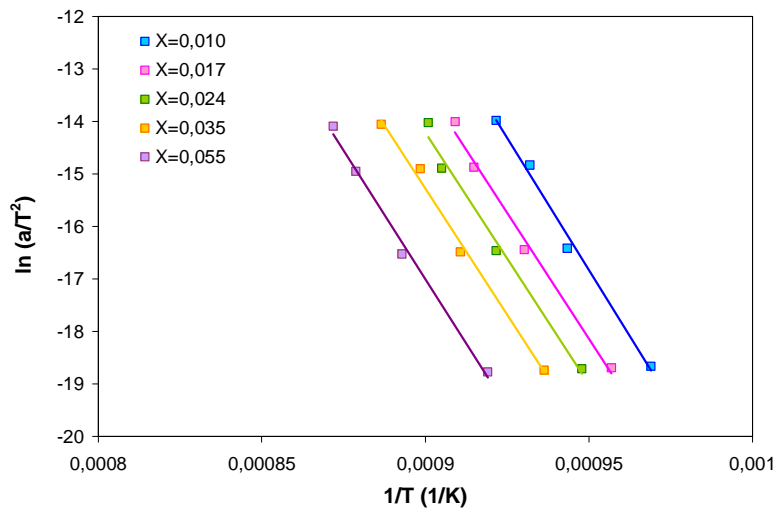


Figura 5.170 Rectas resultantes de la aplicación del modelo K.A.S. para el cálculo de la energía de activación, E_x , del esmalte EGPM-B, para valores de $X < 0,055$.

5.3.5.3.2. Método de ajuste al modelo

Por los mismos motivos que los descritos en el apartado 5.3.3.3.2, los resultados de los experimentos de sinterización a velocidades de 0,5, 5 y

60°C se han representado en la forma de $g(X)/T^2$ vs $1/T$, seleccionando como $g(X)$ el modelo de Avrami-Erofeev con $n=1$ (Figura 5.171).

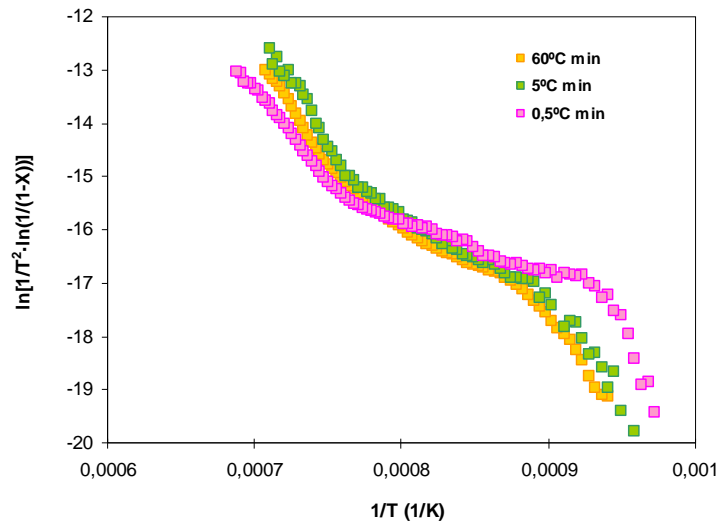


Figura 5.171 Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Avrami-Erofeev con $n=1$ para el esmalte EGPM-B, para tres velocidades de calentamiento.

Para cada velocidad de calentamiento se aprecian 3 tramos, que se aproximan a rectas de pendiente diferente. También, al igual que ocurría en los esmaltes EAM(Ca)-B y EGS-B, se comprueba que la extensión del tramo intermedio asociado a la sinterización por el mecanismo de solución-precipitación, depende considerablemente de la velocidad de calentamiento y que únicamente la pendiente del 1er tramo relacionada con la energía de activación de la sinterización inicial por flujo viscoso puede considerarse prácticamente independiente de la velocidad de calentamiento.

5.3.5.3.3. Selección del modelo. Determinación de parámetros cinéticos.

A la vista de los resultados obtenidos en los apartados 5.3.5.3.1 y 5.3.5.3.2 y su similitud con los obtenidos para el esmalte EAM(Ca)-B y EGS-B, para describir las curvas de sinterización se ha recurrido al modelo cinético de tres etapas que se desarrollan en paralelo, siguiendo el mismo procedimiento que el seguido en el apartado 5.3.3.3 En el ajuste de los valores experimentales de X a las ecuaciones 5.1, 5.7, 5.8, 5.9 y 5.10 se ha procurado reducir al máximo el número de parámetros dependientes de la velocidad de calentamiento "a". Ello se ha traducido en lo siguiente:

- i. El valor de n ha sido el mismo par todas las etapas. Dicho parámetro se ha obtenido ajustando los valores de X experimentales correspondientes a la primera etapa de la ecuación 5.8 tomando par $E_1=810\text{kJ/mol}$ y A_1 fijo.
- ii. Los valores de los parámetros que determinan el peso de las distintas contribuciones o etapas, se han considerado constantes. En cambio, el valor de la energía de activación de la 3ª etapa, E_3 , y los valores de los factores pre-exponenciales de la 2ª y 3ª etapa, A_2 y A_3 se ha considerado que varían con el logaritmo de la velocidad de calentamiento (Figura 5.172). Con estos requisitos, se ha descrito adecuadamente el proceso global de sinterización (Figura 5.169). Cada una de las tres etapas queda bien descrita por el modelo de Avrami-Erofeev con $n=0,4$. Los restantes valores de los parámetros cinéticos se detallan en la Tabla 5.107.

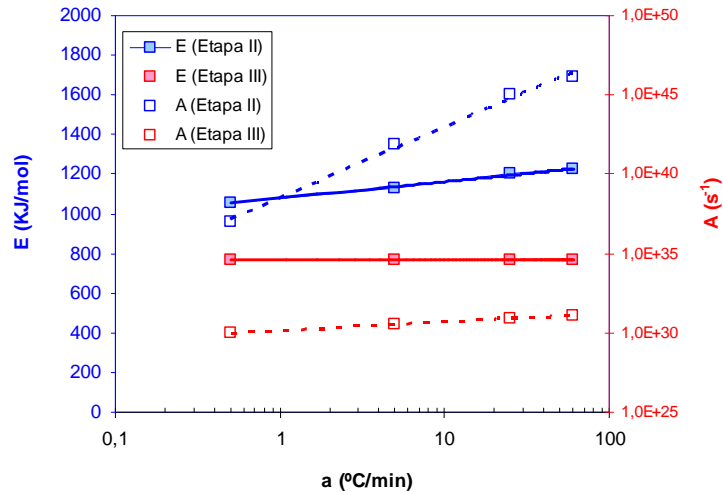


Figura 5.172. Variación de los parámetros E_i y A_i correspondientes a las etapas II y III con la velocidad de calentamiento, a , para el esmalte EGPM-B.

En la Figura 5.173 y Figura 5.174 se han representado, frente al grado de avance de la sinterización y frente a la temperatura, para las cuatro velocidades de calentamiento ensayadas, los valores de la velocidad de sinterización experimentales, obtenidos por diferenciación de las curvas de sinterización experimentales, y las calculadas del modelo. En ambos casos, se comprueba que el acuerdo entre los valores experimentales y los calculados es aceptablemente bueno, presentándose la mayor discrepancia para valores bajos de temperatura (<950°C).

Tabla 5.108 Parámetros de ajuste (W_i , A_i (s^{-1}), E_i (KJ/mol) al modelo de Avrami-Erofeev en tres etapas para el esmalte EGMP-B. Parámetros de Arrhenius.

a (°C/min)	n	Tramo I			Tramo II			Tramo III		
		W_1	$\ln(A_1(s^{-1}))$	E_1 (kJ/mol)	W_2	$\ln(A_2(s^{-1}))$	E_2 (kJ/mol)	W_3	$\ln(A_3(s^{-1}))$	E_3 (kJ/mol)
0,5	0,4	0,065	82,536	810	69,078	1,00	770	0,82	85,196	1058
5	0,4	0,065	82,536	810	70,231	3,17	770	0,82	96,348	1130
25	0,4	0,065	82,536	810	71,157	8,00	770	0,82	103,57	1200
60	0,4	0,065	82,536	810	69,363	1,33	770	0,82	106,29	1225

En la Figura 5.175 se ha representado (para las cuatro velocidades de calentamiento ensayadas) junto a la curva de sinterización obtenida experimentalmente, la contribución de cada una de las etapas de la sinterización X_i vs T , y la curva global, X vs T , calculada según el modelo. En la Figura 5.176 se incluyen, junto a la curva de sinterización, la curva de velocidad de sinterización global, dX/dT y las contribuciones correspondientes a cada etapa dX_i/dT calculadas según el modelo.

Del examen del conjunto de los resultados se desprende:

- i. Los intervalos de temperaturas en los que predomina cada etapa dependen, como era de esperar, de la velocidad de calentamiento, a (Figura 5.174). En efecto, el intervalo de temperaturas en el que se desarrolla la etapa II, se ve desplazada hacia temperaturas mayores a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, sin que la amplitud de dicho intervalo apenas se modifique. En cambio, aunque los valores de temperatura a los que la etapa III comienza a predominar (mínimo de la curva dX/dT vs T (Figura 5.174)) siguen la tónica habitual, los valores de la temperatura a la que la velocidad es todavía significativa aumentan con la disminución de la velocidad de calentamiento.

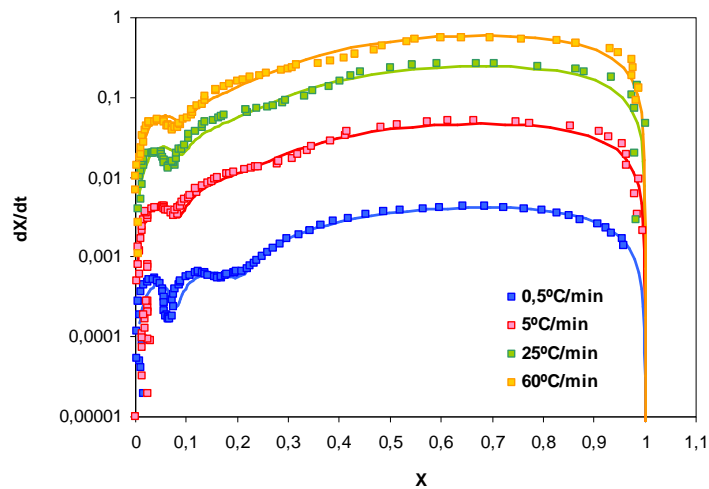


Figura 5.173 Variación de los valores de la velocidad de sinterización obtenidos experimentalmente y calculados según el modelo, frente al grado de avance de la reacción, para el esmalte EGPM-B.

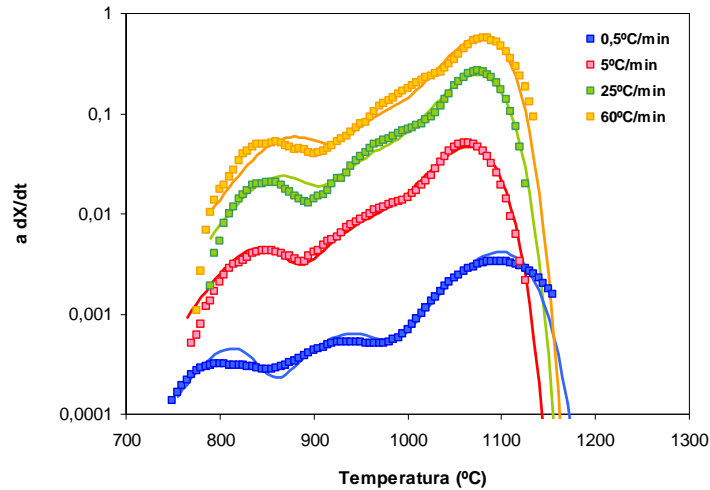


Figura 5.174 Variación de los valores de la velocidad de sinterización obtenidos experimentalmente y calculados según el modelo, a la temperatura, para el esmalte EGPM-B.

5.3.5.3.4. Curva de la viscosidad efectiva del material exento de poros, $\eta_{\text{eff}}(T)$

Siguiendo el mismo procedimiento que el utilizado en el apartado 5.3.1.3.5 y tomando los mismos valores para r_0 y ρ_0 , se ha calculado la curva de viscosidad efectiva ($\log \eta_{\text{eff}}$ vs T). El valor de γ , correspondiente al valor de la tensión superficial del esmalte cocido a 1140°C , estimado según el procedimiento descrito, ha sido de $\gamma=0,35\text{N/m}$.

En la Figura 5.177 se representan las curvas de viscosidad efectiva calculadas para las distintas velocidades de calentamiento "a".

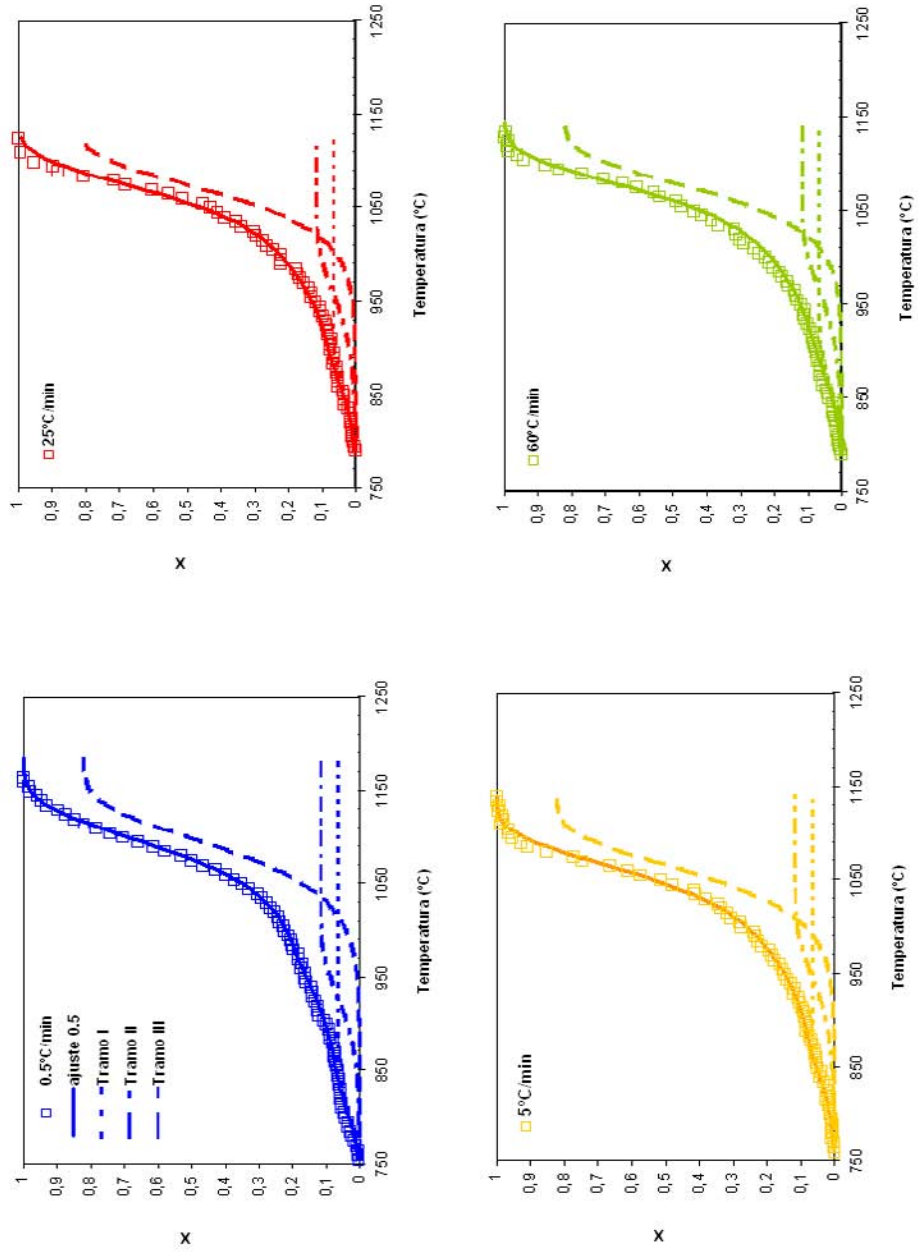


Figura 5.175 Curvas de sinterización global y de cada etapa para el esmalte EGPM-B. Efecto de la velocidad de calentamiento.

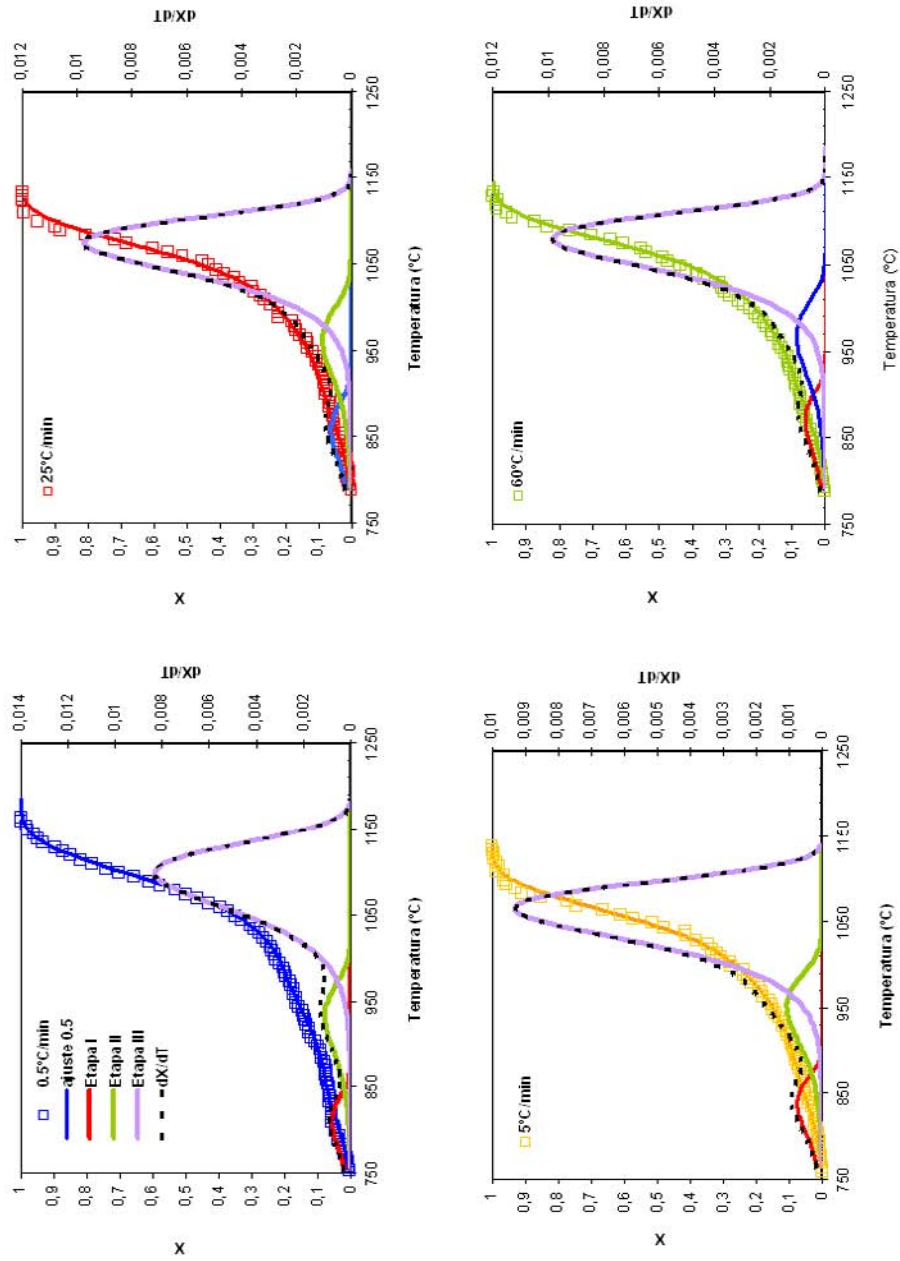


Figura 5.176 Curvas de la velocidad de sinterización global (dX/dT) y de las correspondientes de cada etapa (dX_i/dT), para el esmalte EGPM-B. Efecto de la velocidad de calentamiento

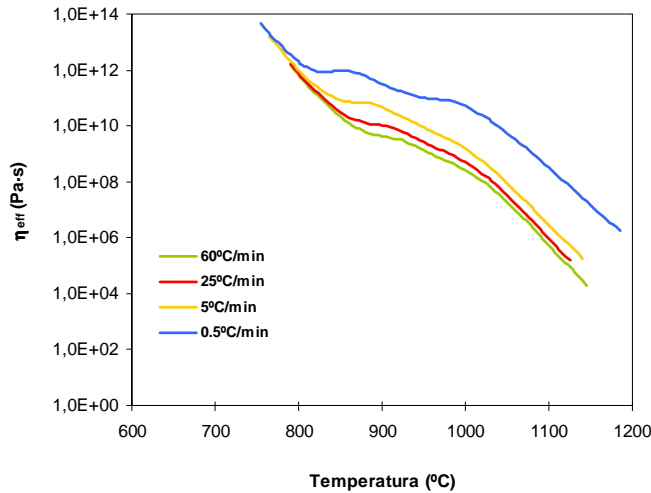


Figura 5.177 Curvas de viscosidad efectiva η_{eff} para el esmalte EGPM-B calculadas a partir del modelo. Efecto de la velocidad de calentamiento.

Del examen de los resultados se desprende lo siguiente:

- i. Al comparar, para la velocidad de calentamiento de 25°C/min, las curvas de variación de fases con la temperatura (Figura 5.154 y Figura 5.155) con la curva de viscosidad efectiva (Figura 5.177) se aprecia una gran coherencia entre ambos resultados. En efecto, a bajas temperaturas ($T < 800^\circ\text{C}$) un aumento de la temperatura conduce a una marcada disminución de la viscosidad efectiva, η_{eff} , debido a un ligero aumento de la cantidad de fase amorfa (Figura 5.162) y la considerable disminución de la viscosidad de esta fase η_v , con el aumento de la temperatura. La ralentización de la disminución de η_{eff} con T , alrededor de 900°C , se correlaciona muy bien con la formación de cristales (mayoritariamente anortita, Figura 5.154) y la estabilización en el contenido en fase amorfa. A temperaturas superiores a los 1000°C , por una parte, el aumento de la cantidad de fase vítrea y por otra, la disminución de la viscosidad de esta fase, η_v , con el aumento de la temperatura, conducen a una disminución considerable de η_{eff} con dicha variable.
- ii. Una disminución de la velocidad de calentamiento, provoca que la formación de fases cristalinas comience a temperaturas más bajas y que dicho proceso se desarrolle en mayor extensión, lo que se manifiesta principalmente en un desplazamiento de las curvas: η_{eff} vs T hacia temperaturas más bajas, en un incremento de la viscosidad, a igualdad de temperatura.

a) *Comparación con los valores experimentales de los puntos fijos de viscosidad*

En la Figura 5.178 se comprueba que, al igual que ocurría con los otros esmaltes ya discutidos, a excepción de T_{IC}^* , que se desvía significativamente de la curva de viscosidad calculada, los restantes tres puntos experimentales se localizan prácticamente sobre la curva, confirmando una vez más la validez del modelo cinético descrito.

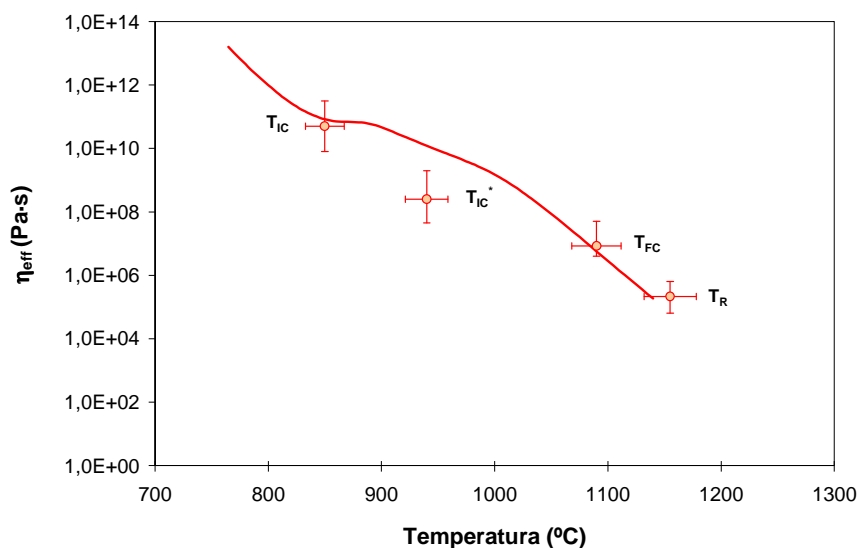


Figura 5.178 Curva de la viscosidad efectiva calculada a partir del modelo cinético y los valores experimentales de los puntos fijos de viscosidad correspondiente a la velocidad de 5°C/min para el esmalte EGPM-B.

b) *Comparación con los valores estimados teóricamente a partir de la composición química y mineralógica.*

Siguiendo el mismo procedimiento que en apartados anteriores (descrito en el apartado 5.3.1.3.4 b) se han estimado los valores de la viscosidad de la fase vítrea, η_V . Para el cálculo de la viscosidad efectiva del esmalte η_{eff} , por las mismas razones que las descritas en el apartado 5.3.3.4.b, se ha utilizado el modelo de Müller, η_M , con $n=4,5$ y $\Phi_{max}=0,74$.

En la Figura 5.179 se comprueba que los valores de la viscosidad efectiva estimados a partir del modelo de Müller, η_M , utilizando un valor de Φ_M apropiado ($\Phi_M=0,74$) son consistentes con los que se obtienen a partir del modelo de sinterización desarrollado η_{eff} , y con los valores correspondientes a los puntos fijos de viscosidad (T_R y T_E)

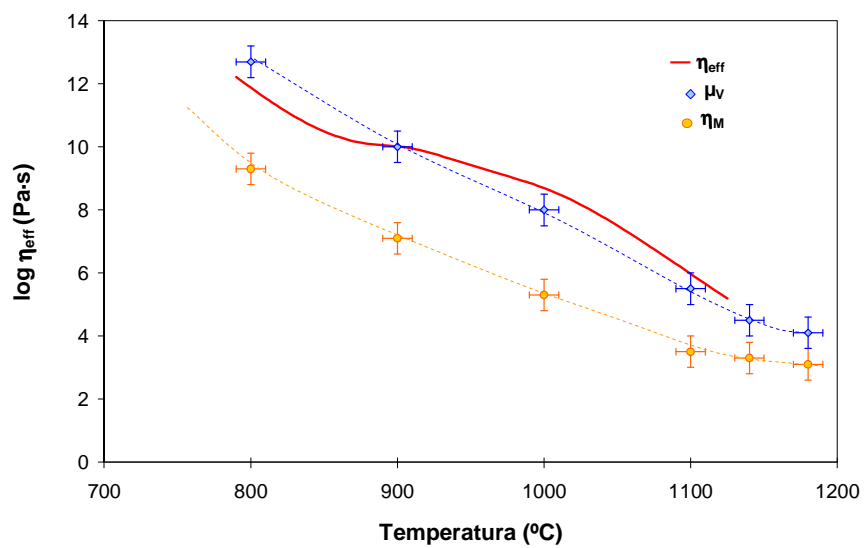


Figura 5.179 Variación con la temperatura de los valores de viscosidad de la fase vítrea estimada, μ_v , de la viscosidad efectiva calculada a 25°C/min, η_{eff} de la viscosidad estimada según Müller η_M , para la muestra EGPM-B

5.3.6. **Parámetros cinéticos del proceso de sinterización. Efecto de la composición del esmalte.**

i. **Índice de Avrami, n**

El valor del parámetro, n, del modelo de Avrami oscila entre 0,37 y 0,55 resultando un valor promedio de $\bar{n} = 0,45 \pm 0,07$. No se aprecia, una variación sistemática del índice de Avrami con la composición del esmalte. De acuerdo con el apartado 2.7.2.3.5 el valor de $n=0,55$, valor máximo obtenido, implica que el efecto del grado de sinterización, X, sobre la velocidad del proceso, f(X), es el que predice el modelo de sinterización viscoso (ec. 2.60) con las expresiones de Ducamp y Raj⁽¹³⁷⁾ para la presión de sinterización (ec 2.55). Análogamente, el valor de $n=0,37$, valor mínimo obtenido, es ligeramente superior a $n=0,35$, que es el valor para el modelo de Avrami que implica una cinética de sinterización muy parecida a la que predice el modelo de sinterización viscosa (ec 2.60), manteniendo la expresión de Ducamp y Raj⁽¹³⁷⁾ para la presión de sinterización, pero utilizando para la viscosidad de vidrios porosos la ecuación de Rahaman⁽¹³³⁾.

ii. **Máxima contribución de cada etapa, i, al proceso global de sinterización, \bar{W}_i (%)**

En general, el efecto de la velocidad de calentamiento sobre W_i era pequeño (Tabla 5.109), únicamente para los esmaltes EAMCa-B y EGS-B y para las etapas 1 y 3 del proceso, era significativo, resultando para el primer esmalte, EAMCa-B, un valor de $\bar{W}_1 = 9,5 \pm 1,5\%$ y $\bar{W}_3 = 61 \pm 2\%$ y para el segundo, EGS-B, valores de $\bar{W}_1 = 7,5 \pm 0,8\%$ y $\bar{W}_3 = 77 \pm 1\%$.

Tabla 5.109. Valores de \bar{W}_i para cada material y cada etapa del proceso de sinterización, así como su desviación típica (σ)

Material/Esmalte	\bar{W}_1 (%)	$\sigma_1(a_i)$ (%)	\bar{W}_2 (%)	\bar{W}_3 (%)	$\sigma_3(a_i)$ (%)
CBCa	100	--	--	--	--
EAOb	40	--	--	60	--
EAMCaB	9,5	1,47	30,5	61	1,78
EGSB	7,75	0,77	15	77	0,93
EGPM	7	--	11,5	81,5	--

En los restantes casos, no ha sido necesario considerar W_i variable con la velocidad de calentamiento (a_i) para obtener buenos resultados. En la Figura 5.180 se representan los valores de \bar{W}_i correspondientes a cada etapa frente al contenido inicial introducido de fases amorfas de

cada composición con la nueva materia prima de boro (CBCa) y en la Figura 5.181 con el contenido inicial de fases cristalinas reactivas.

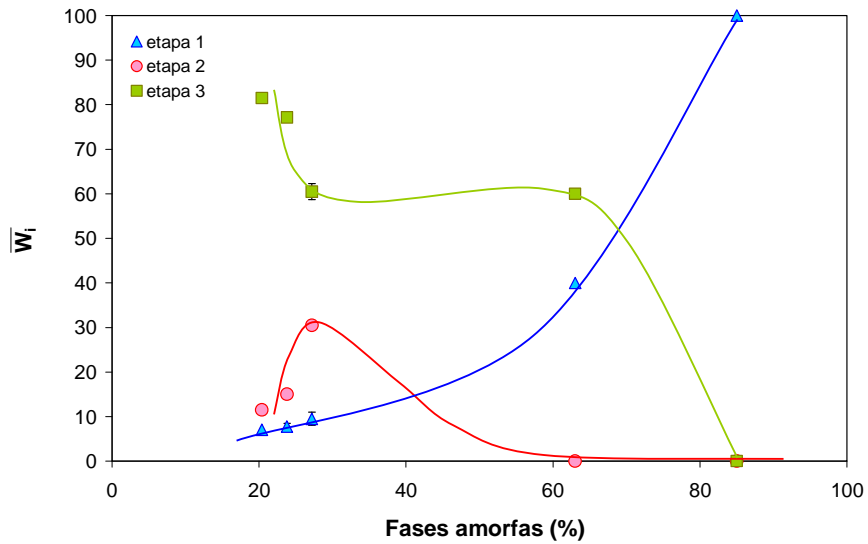


Figura 5.180 Variación de \bar{W}_i con el porcentaje inicial de fases amorfas.

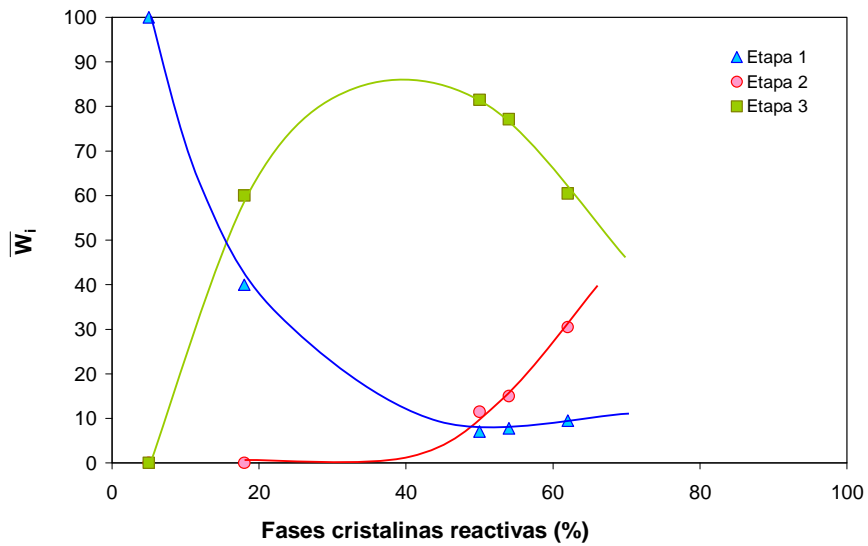


Figura 5.181 Variación de \bar{W}_i con el porcentaje inicial de fases cristalinas reactivas.

Se confirma, como ya se había supuesto, que la contribución de la primera etapa a la sinterización por flujo viscoso del esmalte, asociada al reblandecimiento de la fase vítrea inicialmente presente, aumenta \overline{W}_1 considerablemente con el contenido de esta fase. En cambio, la contribución correspondiente a la etapa 2, la que se asocia al proceso de solución-precipitación, que implica por tanto la formación de nuevos cristales a partir de las fases cristalinas inicialmente presentes más reactivas, presenta un máximo. Análogamente, la contribución de la etapa 3, asociada a la sinterización por flujo viscoso con abundante fase líquida, procedente de la disolución y/o fusión de cristales (de fases inicialmente presentes o formadas en la etapa anterior), como era de esperar, no sigue una variación lógica con el contenido de fase amorfa inicialmente presente. Para analizar la evolución de estas dos últimas contribuciones, parece más lógico representar sus valores frente al contenido inicial de fases potencialmente reactivas, capaces de formar nuevas fases cristalinas y vítreas. En vista de los resultados obtenidos en el apartado 5.3.1.1 al 5.3.5.1, respecto a la variación del contenido en fases cristalinas con la temperatura, se han considerado reactivas las siguientes: Caolinita, Cincita, Wollastonita, Albita, Nefelina y Feldespato Potásico. Se comprueba una clara relación directa entre el contenido en estas fases y el valor de \overline{W}_2 para contenidos de éstas elevadas (superiores al 40%). Para bajos contenidos iniciales en estas fases cristalinas reactivas, a la que corresponden, altos contenidos en fases amorfas, la contribución por este mecanismo de solución-precipitación es despreciable.

En lo que respecta a la tercera etapa, la variación de su contribución \overline{W}_3 , con el contenido inicial de fases cristalinas reactivas presenta un máximo. Para altos contenidos en estas fases, la contribución \overline{W}_3 disminuye conforme aumenta su porcentaje, puesto que \overline{W}_2 aumenta y \overline{W}_1 es prácticamente constante y pequeño ($\overline{W}_1 < 10\%$). Para el esmalte EAOB con un bajo porcentaje en fases cristalinas reactivas iniciales, la contribución de la segunda etapa es nula. De ahí que la 3ª etapa sea significativa.

Por otra parte, debido a que las composiciones más ricas en óxidos alcalinotérreos y óxido de cinc son más propensas a la formación de cristales durante la cocción, a diferencia de lo que ocurre con los materiales con mayor contenido en alcalinos y boro, se ha tratado de relacionar los valores de \overline{W}_i con el porcentaje molar de cada uno de estos grupos de óxidos.

En la Figura 5.182 y Figura 5.183 se representan los valores de \overline{W}_i frente a X_A , porcentaje molar de óxidos alcalinos más el óxido de boro de la composición y frente a X_B , porcentaje molar de los óxidos alcalinotérreos y de cinc de la composición.

Se comprueba, como cabría esperar, que, de forma cualitativa, la variación que sigue \bar{W}_i con el porcentaje de fases amorfas es similar a la que siguen estos parámetros con el porcentaje molar de óxidos alcalinos y boro. El mismo paralelismo se aprecia al considerar el efecto de las fases reactivas y de los óxidos alcalinotérreos y de cinc sobre \bar{W}_i

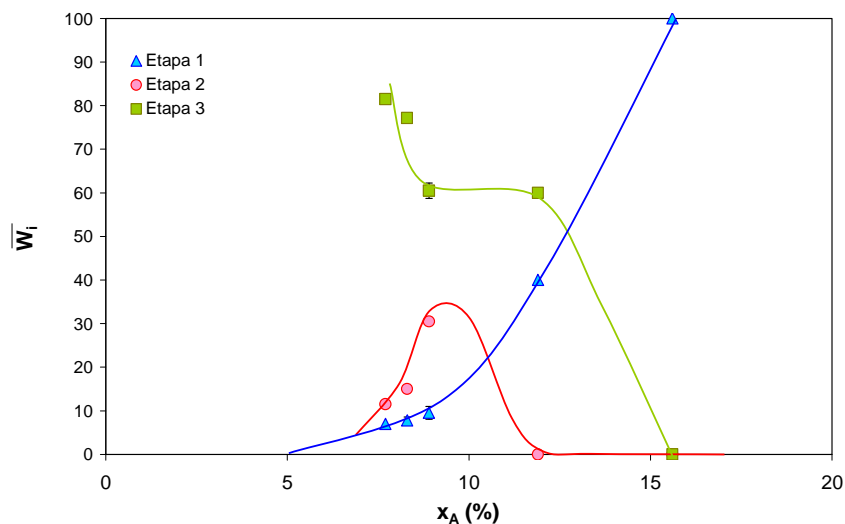


Figura 5.182 Variación de \bar{W}_i con el porcentaje molar de óxidos alcalinos más el óxido de boro de la composición, X_A .

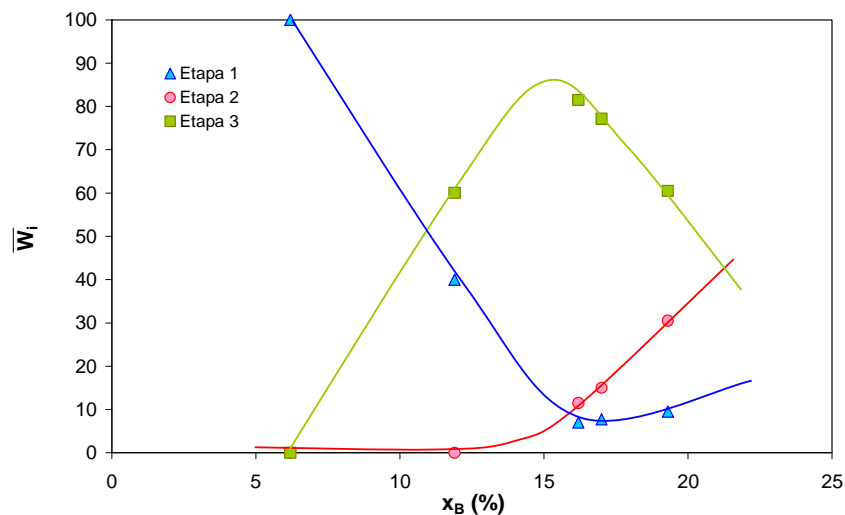


Figura 5.183 Variación de \bar{W}_i con el porcentaje molar de los óxidos alcalinotérreos y de cinc de la composición, X_B .

iii. Energía aparente de activación, E_i

Para cada material y para las etapas 2 y 3 del proceso de sinterización se han calculado los valores de \bar{E}_i promediando los valores individuales obtenidos a cada velocidad de calentamiento. El valor de \bar{E}_1 se ha obtenido por métodos isoconversionales, por lo que se considera que es independiente de la velocidad de calentamiento (Tabla 5.110)

Tabla 5.110. Valores de la energía aparente de activación, E_i , para cada material y cada etapa del proceso de sinterización.

Material/Esmalte	\bar{E}_1 (kJ/mol)	\bar{E}_2 (kJ/mol)	$\sigma_2(a_i)$ (kJ/mol)	\bar{E}_3 (kJ/mol)	$\sigma_3(a_i)$ (kJ/mol)
CBCa	500	--	--	--	--
EA0B	510	--	--	725	132
EAMCaB	755	780	225	2278	144
EGSB	700	790	--	1328	198
EGPM	810	770	--	1153	75

Se comprueba que excepto para el esmalte EAMCa-B, en el que ha sido necesario considerar que la energía de activación de la etapa 2, \bar{E}_2 , depende considerablemente de la velocidad de calentamiento (a_i), $\sigma_2(a_i)=225$ kJ/mol, para los demás materiales ésta se ha podido considerar independiente de la velocidad de calentamiento (a_i) en los correspondientes modelos cinéticos, obteniendo buenos resultados. En que respecta a la 3ª etapa, el efecto de la velocidad de calentamiento sobre \bar{E}_3 es significativo, ya que $\sigma_3(a_i)$ en ningún caso es inferior a 75 kJ/mol. Dicho comportamiento es consecuencia, probablemente, del efecto que ejerce la velocidad de calentamiento (a_i) sobre la formación de fases cristalinas, en consecuencia, sobre la viscosidad efectiva del sistema vidrio+cristales y la variación de esta última con la temperatura.

Análogamente a como se hizo en el subapartado anterior, en la Figura 5.184 se representan los valores de \bar{E}_i frente al contenido inicial en fases amorfas y en la Figura 5.185 estos mismos valores frente al contenido inicial de las fases cristalinas consideradas como más reactivas.

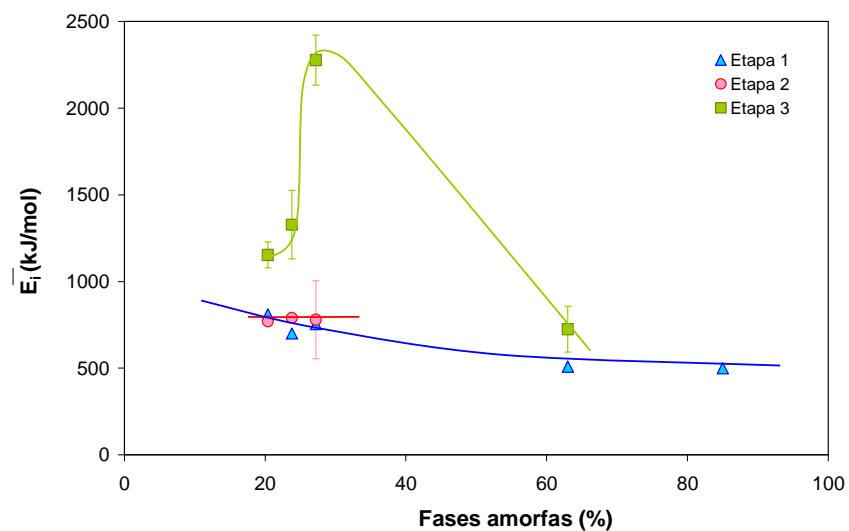


Figura 5.184 Valores de \bar{E}_i frente al contenido en fases amorfas

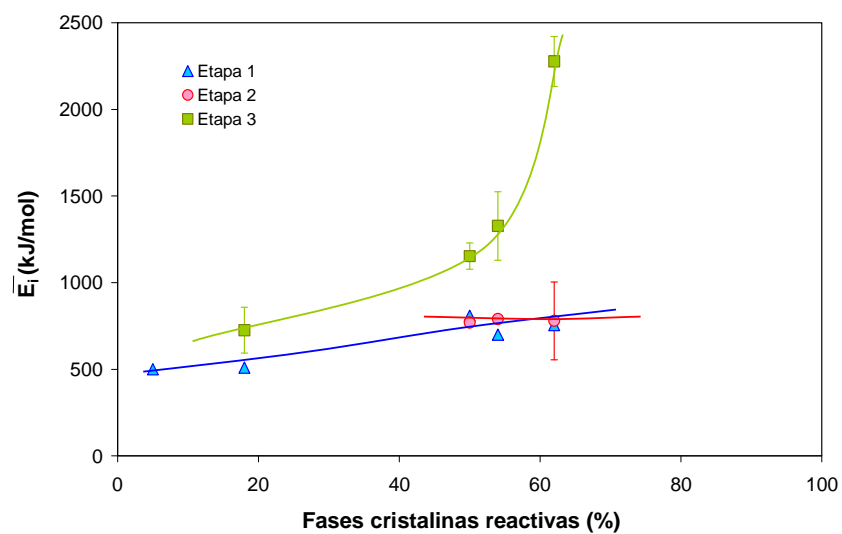


Figura 5.185 Valores de \bar{E}_i frente al contenido en fases cristalinas reactivas.

Del examen de estos resultados se desprende lo siguiente:

- i. La energía de activación aparente de la 1ª etapa, \bar{E}_i , la de sinterización por flujo viscoso asociada al reblandecimiento de la

fase vítrea inicialmente presente (Figura 5.184), va disminuyendo, desde los valores de 810 a 500 kJ/mol, conforme aumenta el contenido en esta fase.

- ii. La energía de activación aparente correspondiente a la 2ª etapa de sinterización, \bar{E}_2 , asociada al mecanismo de solución-precipitación, varía muy poco con la composición, manteniéndose prácticamente en valores $\bar{E}_2 = 800$ kJ/mol, al variar el contenido en fases reactivas entre el 45 al 65% (para menores contenidos de estas fases ya no interviene este mecanismo) (Figura 5.185). En cambio, para el esmalte EAMCa-B, en el que la contribución al proceso de sinterización de esta etapa es la mayor de todos los demás, el efecto de la velocidad de calentamiento sobre \bar{E}_2 también es la menos importante.
- iii. La energía de activación aparente correspondiente a la 3ª etapa de sinterización, asociada a la sinterización por flujo viscoso con abundante fase líquida, procedente de la disolución y/o fusión de partículas cristalinas, \bar{E}_3 aumenta de forma prácticamente exponencial con el contenido de fases reactivas.

Al representar los valores \bar{E}_i frente a X_A , (porcentaje de óxidos alcalinos y boro) y X_B (de óxidos alcalinotérreos y de cinc) (Figura 5.185 y Figura 5.186), se comprueba que estas representaciones son similares a las obtenidas en la Figura 5.184 y Figura 5.185.

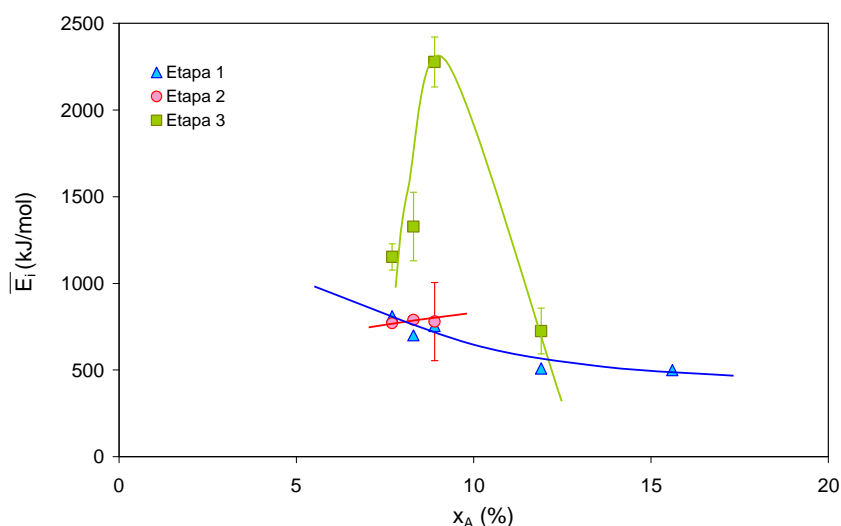


Figura 5.186 Variación de \bar{E}_i con el porcentaje molar de óxidos alcalinos más el óxido de boro de la composición, X_A .

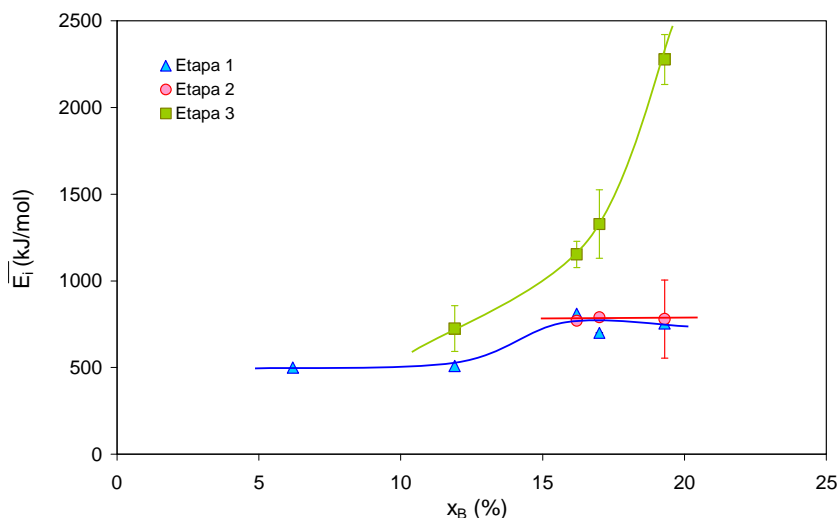


Figura 5.187 Variación de \bar{E}_i con el porcentaje molar de los óxidos alcalinotérreos y de cinc de la composición, X_B .

5.3.7. Viscosidad relativa efectiva, μ_r , de esmaltes. Efecto de la fracción volumétrica de cristales, Φ .

A partir de los valores de la viscosidad efectiva, η_{eff} , obtenidos de los experimentos de sinterización a 25°C/min, para los diferentes esmaltes y de los correspondientes valores de la viscosidad de la fase vítrea, μ_r , estimados teóricamente a partir de la composición química y mineralógica del esmalte, se han calculado los valores de la viscosidad relativa efectiva como la razón: $\mu_r = \eta_{\text{eff}}/\eta_v$.

Esta propiedad depende únicamente de la fracción volumétrica de cristales, Φ , y de sus características (forma, tamaño y distribución de tamaño) pero es independiente de la naturaleza de la fase vítrea. En consecuencia, se ha tratado de encontrar una relación aproximada entre μ_r y Φ , aun a sabiendas que algunas de las características de las partículas cristalinas (naturaleza), como tamaño y forma, se alteran con la variación de temperatura y al pasar de una composición a otra.

Para ello se han representado los valores de μ_r y Φ correspondientes a los materiales estudiados en el apartado 5.3.1 al 5.3.5, valores en la forma $\log \mu_r$ vs Φ , tratando de ajustar los resultados a los modelos reológicos utilizados en el apartado 2.7. A la vista de los resultados se ha ensayado el modelo de Müller⁽²¹⁴⁾ con $n=4,5$ y Φ_{max} variable. Los valores, aunque dispersos, se ajustaron aceptablemente bien con el valor de $\Phi_{\text{max}}=0,69$. Este valor es muy parecido a $\Phi_{\text{max}}=0,74$, utilizado en el

apartado 4.2.6.1 para estimar la variación de la viscosidad efectiva del esmalte con la temperatura, para esmaltes con altos contenidos en fases cristalinas. También se comprueba que el empleo del modelo de Vona, utilizado en los apartados 5.3.1.3.5 (pg. 243), 5.3.2.3.4 (pg. 269), 5.3.3.3.4 (pg 299), 5.3.4.3.3 (pg. 324), 5.3.5.3.3 (pg. 343) para esmaltes con bajos contenidos en fase cristalina, es aceptable para valores de $\Phi \leq 0,3$ (Figura 5.188).

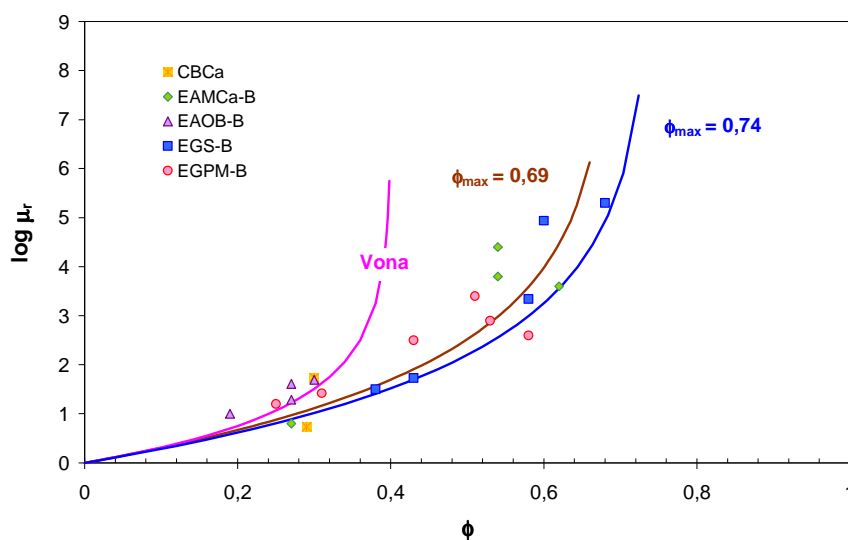


Figura 5.188 Efecto de la fracción volumétrica de sólidos, Φ , sobre la viscosidad relativa efectiva, μ_v . Modelos de Vona y Müller con Φ_{max} 0,69 y 0,74.

En general, la elevada dispersión de los resultados se debe a que los valores de μ_r corresponden a la razón de η_{eff} y η_v , y cada una de estas dos últimas viscosidades ya que está imbuida de un considerable error. En efecto, η_{eff} se obtiene a partir del modelo de sinterización semiempírico desarrollado y η_v se estima teóricamente, como ya se ha indicado anteriormente.

Por otra parte, se comprueba que $\Phi_{max}=0,69$ obtenido en este trabajo, es sensiblemente mayor que el obtuvo Müller en composites de vidrio borosilicato y corindón ($\Phi_{max}=0,6$)⁽²¹⁴⁾ (Figura 5.189). Esto se debe, probablemente, a que este autor sólo estudió composites con $\Phi \leq 0,35$, con muchos menos cristales que en nuestros esmaltes ($\Phi \leq 0,68$). En efecto, para bajos contenidos en fases cristalinas, los resultados se ajustan aceptablemente bien con $\Phi_{max}=0,6$.

En la Figura 5.189 se ha representado también la curva que resulta de utilizar valores de los parámetros utilizados por Champallier⁽²¹⁵⁾ $n=4,0 \pm 0,7$ y $\Phi_{max}=0,66 \pm 0,1$, obtenidos al estudiar la reología de

mezclas de fundidos magmáticos y en proporciones elevadas ($\Phi \leq 0,75$). Se comprueba que el modelo también ajusta aceptablemente los valores de η_r y Φ obtenidos en este trabajo.

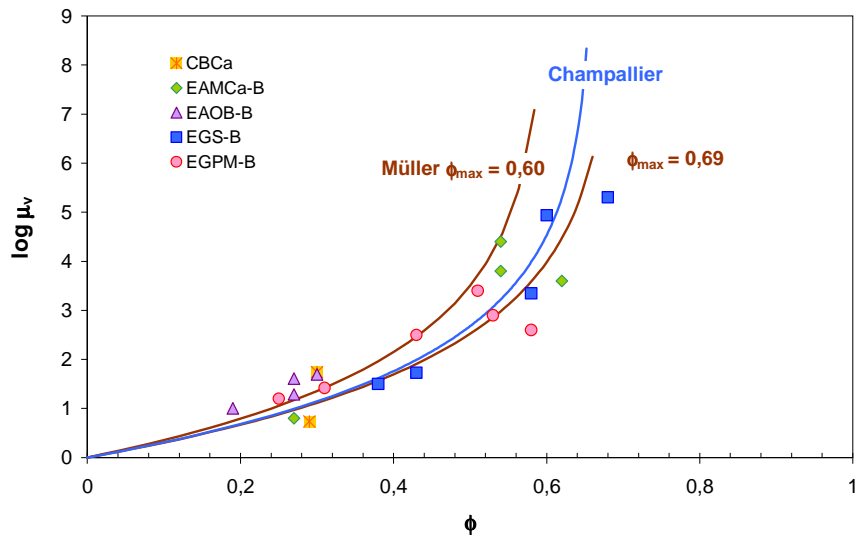


Figura 5.189 Viscosidad relativa efectiva, η_v frente a la fracción volumétrica de cristales, Φ . Modelos de Champallier y Müller con Φ_{max} 0,6 y 0,69.

6. Conclusiones

De la realización de la **primera parte** del trabajo, que tiene como objetivo el empleo de una nueva materia prima borácica en la formulación de esmaltes exentos de frita adecuados para conseguir vidriados para baldosas, se extraen las siguientes conclusiones:

1. Caracterización de la nueva materia prima borácica.

- i. La caracterización físico-química y microestructural de diferentes lotes de fabricación industrial de la nueva materia prima de boro no mostró diferencias significativas entre una y otra partida. Ahora bien, a escala microestructural, los gránulos de material eran bastante heterogéneos, pudiéndose identificar zonas de características muy diferentes, detectándose dos zonas de un aspecto más vítreo junto a otras más ricas en fases cristalinas. La naturaleza del material es mayoritariamente amorfa y/o vítrea (70%), aunque también se ha identificado la presencia de cuarzo (15%) y anortita (10%), junto a wollastonita y mullita en proporciones muy minoritarias.
- ii. La solubilidad de la nueva materia prima de boro en suspensiones acuosas, preparadas en condiciones similares a las industriales (elevado contenido en sólidos y con los desfloculantes habituales) es, en todos los casos, algo mayor que la solubilidad correspondiente a los esmaltes con frita de la misma composición y mucho menor que la que se obtiene utilizando otras materias primas de boro naturales o sintéticas. Ahora bien, la solubilidad de los esmaltes que contienen la nueva materia prima de boro como componente, aunque era ligeramente mayor que cuando contienen una frita de igual composición, era lo suficientemente baja para no provocar problemas reológicos durante el almacenamiento y aplicación del esmalte.

2. Formulación de esmaltes sin la utilización de fritas cerámicas.

- i. Utilizando un contenido elevado de borato calcinado ($\approx 74\%$) se ha formulado un nuevo esmalte que conduce a un vidriado para azulejo de aspecto brillante y opaco, de características técnicas y estéticas satisfactorias. La desvitrificación de pequeños cristales de gahnita, junto con el silicato de circonio añadido al esmalte, conducen a una opacidad del vidriado elevada, similar a la que se obtiene con una frita de circonio. En cambio, los valores de brillo y la resistencia al ácido láctico del nuevo esmalte, son un poco

más bajos, y el índice de amarillez más alto que el de referencia.

- ii. Se ha obtenido un nuevo vidriado para azulejos de aspecto mate sustituyendo en la fórmula de carga del esmalte de referencia toda la frita (62%) por la nueva materia prima borácica y wollastonita. Se ha comprobado que, aun existiendo diferencias apreciables en el contenido en fases cristalinas y en la microestructura (tamaño y forma de los cristales) entre los vidriados obtenidos a partir de los dos esmaltes, las características técnicas (resistencia al ataque químico) y estéticas (matidez y opacidad) son muy similares y apropiadas.
- iii. Se ha formulado un esmalte exento de frita que conduce a vidriados para pavimento gresificado de aspecto brillante y opaco, sustituyendo toda la frita (39%) del esmalte de referencia por borato calcinado (32%), óxido de cinc (5%) y ajustando, en pequeñas proporciones, el resto de componentes de la fórmula de carga (nefelina, cuarzo, etc...) Los dos vidriados contienen las mismas fases (albita, anortita, circón y cuarzo) a excepción de la gahnita que sólo se forma en el nuevo esmalte. La microestructura es bastante heterogénea y similar en ambos esmaltes. La principal diferencia estriba, en que en el nuevo esmalte los cristales responsables de la opacidad son pequeños cristales de gahnita, mientras que en el de referencia son de circón. La opacidad y el brillo de ambos vidriados son muy similares. Su resistencia química es excelente. En cambio, el índice de amarillez del nuevo esmalte es un poco más alto y sus propiedades mecánicas ligeramente más bajas que el tradicional, aunque en todo caso superiores a las que se exigen para su uso como vidriados de pavimento.
- iv. Se ha seleccionado un nuevo esmalte exento de frita, que según la temperatura de cocción a la que se somete, conduce a buenos vidriados de aspecto mate para pavimento gresificado (T^a de cocción=1140°C) o para gres porcelánico (T^a = 1180°C). Su fórmula de carga es compleja (ocho componentes) al igual que la de todos los esmaltes tradicionales de este tipo (7 componentes en el de referencia). La principal diferencia en la formulación de ambos esmaltes es la sustitución de un 25% de frita rica en calcio por la nueva materia prima borácica. El contenido y naturaleza de las fases presentes en ambos vidriados es muy parecida así como su microestructura. En este vidriado, el aspecto mate se debe, por una parte, a la presencia de infundidos, y por otra, a la desvitrificación de cristales de

anortita y gehlenita. No se apreciaron diferencias significativas en lo que respecta a las características técnicas y estéticas entre los vidriados obtenidos a partir del nuevo esmalte y el de referencia.

- v. Se ha obtenido un buen vidriado para pavimento de aspecto satinado, partiendo de un nuevo esmalte complejo, exento de frita y con un 28% de borato calcinado. Al comparar sus características microestructurales con las del vidriado de referencia, obtenido a partir de un esmalte que contenía 67% de frita con alto contenido en bario, se apreció en ambos una elevada cantidad de cristales (25-30%), responsables de su aspecto superficial, de hialofana en el vidriado de referencia, y de anortita y gahnita en el nuevo. Las propiedades mecánicas y las características estéticas de los vidriados eran similares y adecuadas al uso. Ahora bien, su resistencia química al ácido láctico era limitada en ambos. En cambio, la resistencia a los ácidos fuertes del nuevo vidriado era adecuada, mientras que era limitada en la de referencia.
- vi. Utilizando un 28% de la nueva materia prima borácica, se ha formulado un esmalte exento de frita que conduce a un buen vidriado opaco para gres porcelánico de aspecto brillante. El vidriado es de naturaleza casi exclusivamente vítrea, al igual que el vidriado de referencia (ambos casos >85%). Su opacidad es debida a la presencia de circón, (en el de referencia), y circón y gahnita en el nuevo. Las características estéticas (brillo y blancura) y las técnicas (propiedades mecánicas y resistencia química) son similares en ambos vidriados y adecuados al uso.
- vii. De la experimentación a escala de planta piloto con dos nuevos esmaltes (los más conflictivos desde el punto de vista reológico), se concluye que en las condiciones de trabajo (prácticamente coincidentes con las industriales) la nueva materia prima borácica no origina ningún tipo de problema durante la preparación, almacenamiento y aplicación del esmalte, obteniéndose piezas de características adecuadas tras su cocción en un horno industrial.

De la realización de la **segunda parte** del trabajo, que tenía como objetivo el estudio de las transformaciones físico-químicas que se desarrollan durante la cocción de algunos esmaltes, y en especial la sinterización, se pueden extraer las siguientes conclusiones, agrupadas para cada material:

1. Borato calcinado

- i. Al tratar térmicamente a una velocidad de calentamiento elevada (25°C/min) la nueva materia prima de boro, su elevado porcentaje de fase amorfa/vítrea (75% en peso) se altera muy poco, puesto que la disolución del cuarzo se compensa con la desvitrificación de plagioclasas (principalmente anortita) y wollastonita. En consecuencia, la densificación del material se desarrolla por un mecanismo de flujo viscoso y la curva de sinterización es sigmoideal. La forma de la curva es indicativa de los procesos de sinterización sencillos, que pueden describirse mediante una única etapa.
- ii. Se ha comprobado que el modelo de Avrami-Erofeev con un valor del índice de $n=0,37$ reproduce muy bien los resultados experimentales, utilizando como valor de la energía aparente de activación, el valor medio obtenido por métodos isoconversionales. También se demostró que el valor de la energía de activación obtenido por el método de Friedman ($496 \pm 43 \text{ KJ mol}^{-1}$) era el mismo que el obtenido por el método K.A.S. ($500 \pm 54 \text{ KJ mol}^{-1}$)
- iii. Al comparar los valores experimentales de los puntos fijos de viscosidad con los valores de la curva de viscosidad efectiva, obtenidos a partir del modelo de sinterización desarrollado, se comprueba un buen acuerdo entre ambos. En cambio, los valores estimados teóricamente, mediante los modelos de Vona y Müller, a partir de la composición químico-mineralógica del material a distintas temperaturas, son generalmente más bajos que los experimentales, especialmente a bajas temperaturas.

2. Esmalte para azulejos con aspecto opaco y brillante.

- i. Se ha comprobado que, durante la cocción de este esmalte a 25°C/min, a bajas temperaturas (700-800°C) comienza a cristalizar, anortita, willemita y gahnita. De ellas sólo la gahnita, permanecen a la temperatura normal de cocción (1100°C). De las fases cristalinas introducidas en la fórmula de carga, (wollastonita, caolinita, cincita, cuarzo y circón), sólo el cuarzo y el circón permanecen en el material cocido

en cantidades elevadas, especialmente este último, cuya disolución en la matriz vítrea es mínima. El contenido en fases amorfas durante el intervalo de temperaturas, 600-1000°C, es alto (>65%), por lo que la densificación del material se produce por flujo viscoso, y la curva de sinterización es sigmoideal, indicando que el proceso de sinterización es sencillo.

- ii. Las curvas de sinterización del esmalte obtenidas a las velocidades de calentamiento 0,5 y 5 °C/min no son sigmoideales, apreciándose una ralentización en la densificación, asociada a un mayor desarrollo de la formación de fases cálcicas y de cinc que no se producen en cocciones más rápidas. Para este esmalte, el proceso global de sinterización queda perfectamente descrito mediante dos etapas que se desarrollan en paralelo. Ambas cumplen el modelo de Avrami-Erofeev con un valor de $n=0,5$ y su contribución al proceso global son de $W_1=0,4$ y $W_2=0,6$.
- iii. Al comparar los valores de la curva de viscosidad efectiva del esmalte, obtenidos del modelo cinético de sinterización, con los que se obtienen experimentalmente de los puntos fijos de viscosidad y con los estimados teóricamente, a partir de la comparación química y mineralógica del esmalte, (mediante los modelos de Müller y Vona), se comprueba que el acuerdo entre los distintos valores es muy bueno.

3. Esmalte para azulejos de aspecto mate

- i. A una velocidad de calentamiento de 25°C/min, las transformaciones mineralógicas que mayoritariamente contribuyen a la sinterización del esmalte y a su evolución microestructural son: la formación de plagioclasas (fundamentalmente anortita), mayoritariamente, a partir de wollastonita y albita, y la disolución parcial de estas últimas y del cuarzo en la matriz vítrea fundida. En consecuencia, la curva de sinterización del esmalte es bastante compleja, debiéndose descomponer en tres tramos o etapas. La primera, que consiste en una pequeña contracción entre 850-900°C, está asociada al reblandecimiento del borato calcinado (sinterización viscosa) que en esta composición sólo entra en un 30% en peso. La segunda etapa, que se adscribe a la sinterización por un mecanismo de solución-precipitación, se desarrolla mayoritariamente entre los 900 y 1000°C. En dicha etapa el contenido en fases amorfas es inferior al 40%. La tercera etapa, es también una sinterización por flujo viscoso, que comienza a desarrollarse

cuando la disolución de fases cristalinas residuales y de anortita ($T^a > 1000^\circ\text{C}$) conduce a un aumento considerable de fase vítrea.

- ii. Al modificar la velocidad de calentamiento se modifica también la velocidad a la que se desarrollan las diferentes transformaciones (disoluciones, cristalizaciones, etc...), lo que se traduce en cambios en la curva de sinterización. Se ha comprobado que el más evidente y de mayor trascendencia en el desarrollo del modelo cinético es el incremento de la amplitud del intervalo de temperaturas, en el que predomina la segunda etapa, con la reducción de la velocidad de calentamiento. Para un buen ajuste de los resultados, el modelo requiere tres etapas individuales (descritas cada una por el modelo de Avrami $n=0,55$), que se desarrollan en paralelo. De estas, únicamente en la primera, los parámetros de Arrhenius son independientes de la velocidad de calentamiento (A_1, E_1). En cambio, los parámetros de Arrhenius de las otras dos etapas (A_2, E_2 y A_3, E_3) se han considerado que varían con el logaritmo de la velocidad de calentamiento.
- iii. Al igual que en los esmaltes anteriores, el acuerdo entre los valores de la viscosidad efectiva, obtenidos del modelo cinético, y los valores obtenidos experimentalmente (puntos fijos de viscosidad) es bastante bueno. En lo que respecta a los valores de la viscosidad estimados teóricamente a partir de la composición del esmalte, para que los resultados estimados fueran buenos, el modelo de Müller se ha modificado cambiando el valor del parámetro de fracción máxima de cristales de $\Phi_{\text{máx}}=0,6$ a $0,74$.

4. Esmalte para pavimento gresificado de aspecto opaco y brillante.

- i. La complejidad en la composición de este esmalte (6 componentes) conduce a que a una velocidad de calentamiento de $25^\circ\text{C}/\text{min}$, se desarrollen simultáneamente múltiples procesos que conducen, por una parte, a la formación de fases cristalinas (anortita, willemita, gahnita...) y por otro, a la desaparición total de algunas otras, inicialmente presentes en el esmalte (wollastonita, cincita o caolinita) o sólo parcial de otras (albita, cuarzo, corindón y circón). En consecuencia, al igual que en el esmalte anterior, la curva de sinterización del esmalte resultó también compleja (tres etapas), aunque la contribución de cada una

al proceso global de sinterización y el intervalo de temperaturas en el que cada una predomina sean distintos.

- ii. Al modificar la velocidad de calentamiento, también se comprobó que los intervalos de temperatura en las que se desarrollan en cada etapa y su amplitud se alteraban significativamente. También, como en el caso del esmalte mate para azulejos, sólo en la primera etapa, los parámetros de Arrhenius (A_1 , E_1) son independientes de la velocidad de calentamiento. Para las demás etapas, al menos uno o los dos de estos parámetros (A_2 , E_2 y A_3 , E_3) dependen de la velocidad de calentamiento en forma logarítmica.
- iii. El acuerdo entre los valores de viscosidad efectiva, obtenido del modelo de sinterización, y los obtenidos experimentalmente (puntos fijos de viscosidad) y los estimados mediante el modelo de Müller, con un valor de $\Phi_{\text{máx}}=0,74$, es bueno.

5. Esmalte para pavimento gresificado y gres porcelánico de aspecto mate.

- i. La fórmula de carga de este esmalte es la más compleja de todos (8 componentes) y su contenido en la nueva materia prima de boro es el más bajo. En consecuencia, la curva de sinterización de este esmalte también comprende tres etapas, de las cuales, la contribución de la primera etapa al proceso global de la sinterización, asociada al reblandecimiento de borato, es más pequeña que en los otros esmaltes. A la velocidad de calentamiento de 25°C/min, las transformaciones mineralógicas que mayoritariamente contribuyen a la sinterización del esmalte y a su evolución microestructural son: la formación de nuevas fases cristalinas (anortita mayoritariamente, y en pequeñas proporciones gehlenita y gahnita), la desaparición total de las materias primas más reactivas (nefelina, cincita, feldespato potásico, albita y wollastonita), la disolución parcial en la matriz vítrea de los componentes menos reactivos (circón y cuarzo) y la reacción parcial del corindón durante su proceso de disolución. El conjunto de todas estas transformaciones se traduce en un progresivo aumento del contenido en fase vítrea con la temperatura que se acentúa a temperaturas superiores a los 1000-1050°C (tercera etapa de sinterización)

- ii. Al modificar la velocidad de calentamiento, al igual que ocurre en los esmaltes más complejos (esmaltes satinados para pavimento gresificado y mates para azulejos), se alteran los intervalos de temperatura en las que predomina cada una de las tres etapas de sinterización, y la amplitud relativa de cada una de ellas. También, al igual que en los esmaltes antes citados, sólo los parámetros de Arrhenius (A_1 , E_1) resultan independientes de la velocidad de calentamiento. Para las demás etapas, al menos uno de los dos parámetros cinéticos dependen de la velocidad de calentamiento en forma logarítmica. A diferencia de los esmaltes satinados para pavimento gresificado y mate para azulejo, la contribución máxima de cada una de las etapas al proceso global de sinterización, se ha considerado independiente de la velocidad de calentamiento.
- iii. El acuerdo entre los valores de viscosidad efectiva obtenidos del modelo de sinterización, y las correspondientes a los puntos fijos de viscosidad o las estimadas, es muy bueno.

De análisis del conjunto de resultados sobre la **sinterización** de los distintos materiales y, en general, sobre el efecto de la composición de los esmaltes sobre los parámetros cinéticos del modelo y sobre la viscosidad efectiva, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- i. El proceso global de sinterización de cada esmalte queda perfectamente descrito mediante el modelo multietapa propuesto, compuesto por varias etapas individuales en paralelo, a lo sumo tres, para los esmaltes más complejos, que siguen el modelo de Avrami-Erofeev con el mismo valor de índice de Avrami, n . El valor del parámetro n obtenido oscila entre 0,37 y 0,55, sin que se aprecie una variación sistemática de este índice de Avrami con la composición del esmalte.
- ii. Se ha determinado que el efecto de la velocidad de calentamiento sobre la máxima contribución de cada etapa "i" al proceso de sinterización, W_i , es pequeño frente al que ejerce la composición. Se ha confirmado, como ya se había supuesto, que la contribución de la primera etapa \bar{W}_1 a la sinterización del esmalte, asociada al reblandecimiento de la fase vítrea inicialmente presente, aumenta con el contenido de esta fase. En lo que respecta a la contribución de la segunda \bar{W}_2 , asociada a procesos de solución-precipitación, se ha encontrado una clara relación entre el contenido inicial en fases cristalinas reactivas (caolinita, cincita, wollastonita,

albita, nefelina y feldespato potásico) y el valor de \bar{W}_2 para contenidos de estas fases superior al 40%, es decir, para los esmaltes complejos.

- iii. Se ha comprobado que el valor de la energía de activación aparente correspondiente a la primera etapa, obtenido por métodos isoconversionales (y por tanto independiente de la velocidad de calentamiento) disminuye de 800 a 500 KJ/mol, conforme aumenta el contenido en fase amorfa en la composición de partida. El valor de la energía de activación aparente de la segunda etapa $\bar{E}_2 = 800$ KJ/mol es prácticamente independiente de la composición. Únicamente para el esmalte mate para azulejo EAMCa-B (de mayor contenido en las fases cristalinas antes mencionadas), se ha observado una influencia considerable de la velocidad de calentamiento sobre E_2 . Se ha comprobado que, aunque el valor de la energía de activación de la tercera etapa para todos los esmaltes variaba sensiblemente con la velocidad de calentamiento, su efecto era mucho menor que el que ejerce la composición. En efecto, se observa que \bar{E}_3 aumentaba considerablemente, de 700 a 2300 KJ/mol, y de forma prácticamente exponencial con el contenido inicial de fases reactivas.
- iv. Independientemente de la composición del esmalte y de la temperatura de cocción, se ha comprobado que el efecto del contenido en fases cristalinas sobre la viscosidad efectiva del sistema queda perfectamente descrito por el modelo de Müller modificado (cambiando $\Phi_{\text{máx}}=0,6$ por $\Phi_{\text{máx}}=0,69$).

7. ANEXO. Formulación de esmaltes tipo

En este capítulo se muestran los resultados de la parte del estudio dedicada a determinar la viabilidad de uso del borato calcinado CBCa como ingrediente de composiciones de diferentes tipos de esmaltes.

7.1. Esmaltes para azulejos

Se ensayaron cuatro tipos de esmaltes de uso generalizado en el sector de baldosas cerámicas.

7.1.1. *Esmaltes que conducen a vidriados brillantes y opacos*

7.1.1.1. Composiciones sin frita

Se utilizó como referencia el esmalte comercial EOB preparado a partir de la frita OB (4.1.2.4). Ambos materiales coinciden con los de esmaltes y fritas comerciales que dan lugar a vidriados opacos y brillantes.

En la Tabla 7.1 se muestra las “fórmulas de carga” de todos los esmaltes ensayados. Como punto de partida se preparó el esmalte EOB-CBCa, de composición química idéntica a la del esmalte EOB, pero formulado con materias primas no fritadas. El resto de composiciones corresponden a diferentes combinaciones de materias primas con elementos que deben contribuir a conferir las propiedades deseadas a los vidriados finales.

Las probetas vidriadas correspondientes fueron obtenidas siguiendo el procedimiento experimental descrito en 4.2.7, utilizando soportes engobado y no engobado y fijando la temperatura máxima del ciclo térmico a 1100°C. En la Tabla 7.2 y la Tabla 7.3 se indican los valores representativos del color y brillo de cada uno de estos vidriados, al aplicarlos sin y con engobe respectivamente.

En líneas generales, puede apreciarse que todos los vidriados obtenidos sin frita, con la excepción del V-OB-CBCa-9, presentan una opacidad (L^*) inferior al de referencia. Los valores del brillo, sin embargo, son bastante similares, salvo alguna excepción, aunque la tersura superficial es, en todos los casos, peor que la del vidriado V-OB. Además, los nuevos vidriados obtenidos con el borato calcinado CBCa presentan valores de la coordenada cromática b^* positivos o menos negativos que el vidriado de referencia, es decir, muestran una tonalidad más amarillenta que este último. Se comprueba que los vidriados en los que la única fase cristalina responsable de la opacidad debe ser el circón (V-OB-CBCa, V-OB-CBCa-1 y V-OB-CBCa-2), son menos opacos que el de referencia, aun cuando el contenido en dicha fase cristalina sea incluso superior a este último. Este hecho, junto a al elevado coste de esta materia prima, lleva a la decisión de no seguir ensayando composiciones con mayor contenido en circón.^(32,182,186,191,216,217)

Tabla 7.1 *Fórmula de carga de los esmaltes ensayados (% en peso)*

Materia prima	OB	OB-CBCa	OB-CBCa1	OB-CBCa2	OB-CBCa3	
Frita OB	92	--	--	--	--	
CBCa	--	31,1	31,1	31,1	31,1	
Óxido de cinc	--	10,9	10,9	10,9	10,9	
Wollastonita	-	17,5	17,5	17,5	14,7	
Talco	--	7,0	7,0	7,0	7,0	
Circón	--	9,7	13,8	18,4	18,4	
Cuarzo	--	15,9	11,8	7,2	7,2	
Fosfato bicálcico	--	--	--	--	2,8	
Caolín	8	8	8	8	8	
Materia prima	CBCa-OB4	OB-CBCa5	OB-CBCa6	OB-CBCa7	OB-CBCa8	OB-CBCa9
CBCa	34,3	37,3	78,2	73,6	73,6	73,6
Óxido de cinc	--	--	13,8	13,8	13,8	9,2
Wollastonita	27,2	29,6	--	--	--	--
Talco	30,5	33,5	--	--	--	--
Circón	--	--	--	--	--	9,2
Cuarzo	--	--	--	4,6	--	--
Alúmina	--	--	--	--	4,6	--
Caolín	8	--	8	8	8	8

Tabla 7.2 *Coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados resultantes de laTabla 7.1. Soporte sin engobe. Temperatura de cocción: 1100°C*

Referencia	L*	a*	b*	Brillo (UB 60°)
V-OB	88,0	0,24	-2,66	96
V-OB-CBCa	82,1	0,35	1,55	96
V-OB-CBCa-1	83,9	0,10	1,35	97
V-OB-CBCa-2	85,9	-0,09	0,96	98
V-OB-CBCa-3	86,1	-0,12	1,35	98
V-OB-CBCa-4 V-OB-CBCa-5	No selladas a 1100°C, selladas a 1140°C			
V-OB-CBCa-6	83,5	-0,57	-0,20	92
V-OB-CBCa-7	83,9	-0,36	-0,84	95
V-OB-CBCa-8	85,4	-0,38	-1,02	83
V-OB-CBCa-9	88,3	-0,50	0,05	90

Tabla 7.3 Coordenadas cromáticas y brillo de alguno de los vidriados resultantes de la Tabla 7.1. Soporte con engobe. Temperatura de cocción: 1100°C

Referencia	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
V-OB	94,4	0,13	1,28	89,1	2,6	96
V-OB-CBCa-2	93,1	-0,65	3,62	80,3	6,8	95
V-OB-CBCa-7	92,5	-0,53	3,68	79,4	7,0	95
V-OB-CBCa-8	92,7	-0,54	3,31	80,8	6,3	82
V-OB-CBCa-9	93,4	-0,58	3,46	81,2	6,5	92

También se aprecia que el incremento de la tonalidad amarillenta con respecto al vidriado de referencia es especialmente notable en aquellos vidriados en que se ha utilizado circón como materia prima (V-OB-CBCa, V-OB-CBCa-1, V-OB-CBCa-2, V-OB-CBCa-3 y V-OB-CBCa-9). Ello puede ser debido a dos efectos complementarios: por un lado, un mayor contenido en impurezas cromóforas, Fe_2O_3 y TiO_2 , provenientes del circón, y por otro, a la menor tendencia a separar fases líquidas inmiscibles que muestran estos vidriados sin fritas. En efecto, los vidriados obtenidos a partir de fritas que contienen circonio suelen presentar una tonalidad ligeramente azulada, prácticamente inapreciable a simple vista, debido a la existencia de una separación de fases de muy pequeño tamaño de gota, fenómeno que no debe producirse en los vidriados obtenidos a partir de esmaltes sin fritas^(34,184, 185,186)

Precisamente el mecanismo por el que el fósforo contribuye a incrementar la opacidad y la blancura de los vidriados es la formación de fases líquidas inmiscibles^(193,194,218,219). Sin embargo, en nuestro caso, ni la opacidad ni la blancura han mejorado (véase V-OB-CBCa3 y V-OB-CBCa). Al contrario de lo que podría esperarse es más amarillento, debido probablemente, a que no se ha producido la separación de fases buscada.

Respecto a las composiciones diseñadas para favorecer la cristalización de dióxido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) durante la cocción del esmalte y con ello la opacidad del vidriado, (EOB-CBCa-4 y EOB-CBCa-5), éstas han resultado ser demasiado refractarias para los ciclos térmicos que se emplean, puesto que aún no han sellado a la temperatura máxima ensayada de 1100°C.

El cinc fue otro de los elementos ensayados para intentar obtener vidriados opacos brillantes. El esmalte E-OB-CBCa-6 dio lugar a un vidriado con brillo relativamente alto y una tonalidad menos amarillenta que los esmaltes exentos de este elemento; ahora bien presentaba una temperatura de sellado demasiado baja, lo que podía ser causa de defectos superficiales en el vidriado. Por ello se procedió a preparar otras composiciones para intentar aumentar la temperatura de sellado (E-OB-CBCa-7 E-OB-CBCa-8 y E-OB-CBCa-9). En el caso de esta última, el circón añadido debía, además, de contribuir a incrementar la opacidad del vidriado resultante. En efecto, estos

tres últimos esmaltes sellan a temperaturas más adecuadas a los ciclos de cocción industriales y son aún más opacas que E-OB-CBCa-6, muy especialmente el que lleva circón en su composición. Sin embargo, la presencia de esta misma materia prima parece ser la responsable de la mayor tonalidad amarillenta que presenta el vidriado correspondiente. Aun así, y atendiendo al conjunto de las propiedades de este (opacidad, amarillez y brillo), se consideró que la composición del esmalte E-OB-CBCa-9 era la que daba lugar a vidriados de características más equiparables a las del de referencia.

Tabla 7.4 Temperatura de sellado de alguno de los esmaltes formulados en la Tabla 7.1

Referencia	Temperatura de sellado (°C)
V-OB	980-990
V-OB-CBCa-6	890-900
V-OB-CBCa-9	960-970

7.1.2. Esmaltes que conducen a vidriados mates

De entre las composiciones de esmalte que habitualmente se emplean para obtener vidriados opacos mates se decidió tomar como referencia un esmalte del tipo “mate de calcio” ya que este tipo de esmalte se prefiere a los “mates de cinc” por razones económicas.

Se utilizó como referencia el esmalte EMCa preparado a partir de la frita MCa (4.1.2.5), también comercial, y feldespato sódico (Tabla 7.5).

A partir de estas fritas con alto contenido en calcio, durante la cocción se produce la desvitrificación de wollastonita y/o anortita. Los cristales relativamente grandes, de estas fases cristalinas, dispersos en la matriz vítrea confieren matidez y opacidad a estos vidriados⁽¹⁹⁶⁾

En consecuencia, a la hora de definir las nuevas composiciones a ensayar a partir del borato calcinado CBCa y exentas de frita, se ha recurrido a introducir el calcio en forma de wollastonita.

En la Tabla 7.5 se muestra las “fórmulas de carga” de todos los esmaltes ensayados. La composición química del EMCa-CBCa es idéntica a la del esmalte EMCa, pero formulado sin fritas. El resto de composiciones corresponden a diferentes combinaciones de borato calcinado CBCa, wollastonita y otras materias primas que deben contribuir a conferir opacidad y matidez a los vidriados finales.

Las probetas vidriadas fueron obtenidas siguiendo el procedimiento experimental descrito en 4.2.7, utilizando en soporte no engobado y siendo la temperatura máxima del ciclo térmico de 1100°C. En la Tabla 6.6 se indican los valores del color y brillo de cada uno de estos vidriados sobre soporte sin engobe. En la Tabla 7.7 se detallan los valores de las

coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados obtenidos (Tabla 7.6) con una mayor matidez.

Cabe destacar que, como sucedía en los casos precedentes, la tersura de todos los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes sin fritura era peor que la del vidriado de referencia, probablemente debido a la menor viscosidad en fundido del esmalte origen de éste.

Tabla 7.5 Fórmula de carga de los esmaltes Mates de calcio (% en peso)

Materia prima	MCa	E-MCa-CBCa	E-MCa-CBCa-1	E-MCa-CBCa-2	E-MCa-CBCa-3	E-MCa-CBCa-4	E-MCa-CBCa-5	E-MCa-CBCa-6
Fritura MCa	62	--	--	--	--	--	--	--
CBCa	--	31,1	37,6	46	41,4	25,3	31	32,2
Óxido de cinc	--	10,9	--	--	--	--	--	--
Wollastonita	--	17,5	54,4	46	50,6	36,7	31	32,2
Talco	--	7,0	--	--	--	--	--	--
Circón	--	9,7	--	--	--	--	--	--
Cuarzo	--	11,8	--	--	--	--	--	--
Feldespato sódico	30	--	--	--	--	30	30	18,4
Alúmina								9,2
Caolín	8	8	8	8	8	8	8	8

Tabla 7.6. Coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes indicados en la Tabla 7.5. Soporte sin engobe. Temperatura de cocción: 1100°C.

Referencia	L*	a*	b*	Brillo (UB 60°)
V-MCa	62,5	5,22	6,05	47
V-MCa-CBCa	65,6	1,82	3,00	38
V-MCa-CBCa-1	57,8	3,19	5,47	44
V-MCa-CBCa-2	53,8	3,51	6,75	76
V-MCa-CBCa-3	56,2	3,31	5,86	58
V-MCa-CBCa-4	56,3	5,80	6,61	34
V-MCa-CBCa-5	54,7	6,38	7,81	40
V-MCa-CBCa-6	63,2	3,69	3,96	10

Tabla 7.7. Coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos a partir de algunos de los esmaltes indicados en Tabla 7.5. Soporte con engobe. Temperatura de cocción: 1100°C

Referencia	L*	a*	b*	la	lb	Brillo (UB 60°)
V-E-MCa	92,3	-0,49	5,18	74,8	10,0	51
V-E-MCa-CBCa4	91,1	-0,74	6,53	69,6	12,4	16
V-E-MCa-CBCa5	90,7	-0,79	6,27	69,9	12,0	30

Se constata la imposibilidad de lograr vidriados de iguales características y que los resultados obtenidos son muy dispares, alcanzándose grados de matidez muy distintos, dependiendo de la composición ensayada. Este comportamiento se explica fácilmente si se tiene en cuenta que el efecto mate depende tanto del tamaño de cristal como de su mayor o menor proximidad a la superficie del vidriado, y que ambas características se ven muy influenciadas no sólo por la naturaleza y proporción de la fase cristalina responsable del efecto, sino también por el resto de componentes del sistema, en la medida en que de ellos depende la viscosidad en fundido del esmalte.

De entre los vidriados obtenidos, es el VMCa-CBCa-5 el que presenta, en su conjunto, un aspecto más similar al de referencia a excepción del V-MCa-CBCa. No obstante, este último no suponía una mejora sustancial de las propiedades del esmalte VMCa-CBCa-5 y presentaba un elevado coste debido a la presencia en cantidades notables de óxido de cinc o circón. Debido a que el intervalo de cocción de este tipo de esmaltes suele ser estrecho, su aspecto cambia bastante con la temperatura máxima de cocción, el esmalte EMCa-CBCa-5, se sometió, aplicado sobre soporte engobado y no engobado, a temperaturas máximas de cocción de 1080°C y 1120°C. Los valores de color y brillo de estos esmaltes se indican en la Tabla 7.8 y la Tabla 7.9.

Los resultados confirman que los vidriados obtenidos empleando el borato calcinado CBCa son más amarillos (mayor valor de la coordenada cromática b*) que los obtenidos a partir de la frita. Además, los vidriados obtenidos a partir del esmalte de referencia presentan un brillo ligeramente superior que los obtenidos a partir de los esmaltes formulados con la nueva materia prima borácica, lo cual no es negativo si se pretende la formulación de un esmalte mate. Se comprobó que el intervalo de cocción de este tipo de esmaltes es muy ancho.

Tabla 7.8 Coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos a partir del esmalte EMCa-CBCa-5 sometido a distintas temperaturas máximas de cocción. Soporte engobado.

Temperatura (°C)	Referencia	L*	a*	b*
1080	V-MCa (1080)	68,3	6,62	6,96
	V-MCa-CBCa5 (1080)	60,0	7,74	8,71
1110	V-MCa (1110)	62,5	5,22	6,05
	V-MCa-CBCa5 (1110)	54,7	6,38	7,82
1120	V-MCa (1120)	58,8	3,72	4,97
	V-MCa-CBCa5 (1120)	51,3	3,70	6,15

Tabla 7.9 Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados obtenidos a partir del esmalte EMCa-CBCa-5 sometido a distintas temperaturas máximas de cocción. Soporte no engobado.

Temperatura (°C)	Referencia	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
1080	V-MCa	93,0	-0,45	5,58	74,5	10,7	3
	V-MCa-CBCa5	92,1	-0,71	7,22	68,8	13,6	11
1100	V-MCa	92,3	-0,49	5,18	74,8	10,8	51
	V-MCa-CBCa5	90,7	-0,79	6,27	69,9	12,0	30
1120	V-MCa	90,3	-0,45	3,96	76,0	7,8	85
	V-MCa-CBCa5	89,6	-0,73	5,14	71,8	9,8	64

Por último se determinó la temperatura de sellado del esmalte E-MCa-CBCa-5 tres esmaltes ensayados. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 7.10.

Tabla 7.10 Temperatura de sellado de los esmaltes E-MCa y E-MCa-CBCa-5

Esmalte	Temperatura de sellado (°C)
E-MCa	980-990
E-MCa-CBCa-5	1040-1050

Como puede observarse, los dos esmaltes impermeabilizan al soporte a una temperatura lo suficientemente elevada para poder ser utilizados en la fabricación de azulejos por monococción.

Además, el esmalte preparado con el borato calcinado CBCa presenta una temperatura de sellado más elevada que el obtenido a partir de la frita, lo que supone una ventaja al respecto.

7.1.3. Esmaltes conducen a vidriados brillantes y transparentes

Los vidriados brillantes y transparentes se obtienen a partir de esmaltes compuestos íntegramente por fritas, con pequeñas adiciones de caolín, con vistas de conseguir un vidriado de elevado brillo y exento de defectos superficiales que deterioren su calidad.

Como referencia se utilizó el esmalte ETB preparado a partir de la frita TB (Tabla 7.11) y caolín (8% en peso). La composición química de la frita TB es una frita comercial empleada para obtener vidriados transparentes brillantes para azulejos.

Tabla 7.11 Composición química de la frita TB

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO
% peso	59,9	5,5	3,3	0,08	13,5	0,38	0,63	2,92	8,6
Óxido	BaO	ZrO ₂	Li ₂ O	TiO ₂					
% peso	4,30	0,17	<0,01	0,04	Ppc (1025°C) % en peso		0,20		

En la Tabla 7.12 se detallan las “fórmulas de carga” de todos los esmaltes ensayados. El esmalte E-TB-CBCa coincide con la composición en óxidos del esmalte E-TB.

Tabla 7.12 “Fórmulas de carga” de los esmaltes ensayados (% en peso)

Materia prima	Esmalte ETB	Esmalte ETB-CBCa	Esmalte ETB-CBCa-1	Esmalte ETB-CBCa-2	Esmalte ETB-CBCa-3	Esmalte ETB-CBCa-4
Frita TB	92					
Borato calcinado CBCa	--	28,2	33,3	28,2	82,8	73,6
Óxido de cinc	--	7,9	7,9	7,9	--	--
Wollastonita	--	24,9	24,9	24,9	--	--
Carbonato de bario	--	5,1	--	--	--	--
Cuarzo	--	25,9	25,9	25,9	--	--
Talco	--	--	--	5,1	--	--
Carbonato de magnesio	--				9,2	18,4
Caolín	8	8	8	8	8	8

Los resultados pusieron de manifiesto que no era posible alcanzar las propiedades estéticas y la calidad del vidriado de referencia a partir de ninguno de los esmaltes ensayados.

Las probetas vidriadas fueron obtenidas siguiendo el procedimiento habitual, utilizando en esta ocasión soporte no engobado y siendo la temperatura máxima del ciclo térmico de 1100°C. A los vidriados resultantes se les determinó además de los valores de coordenadas cromáticas y brillo, las de acabado superficial o “estirada” (DOI). (Tabla 7.13).

Tabla 7.13 Coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes indicados en la Tabla 7.12 (sin engobe)

Referencia	L*	a*	b*	Brillo (UB 60°)	DOI
V-TB	48,9	9,06	12,23	100	91
V-TB-CBCa	53,8	4,92	11,72	89	72
V-TB-CBCa-1	54,4	4,38	10,74	86	68
V-TB-CBCa-2	58,8	4,15	9,68	81	62
VTB-CBCa-3	55,4	3,37	5,42	88	71
V-TB-CBCa-4	59,4	2,31	5,73	92	77

En efecto, todos los vidriados obtenidos a partir de las composiciones sin frita, presentan una tersura inferior que el de referencia, con menores valores de DOI, y pinchados en su superficie. Este último defecto parece estar provocado por la presencia de carbonatos en la composición del esmalte. De todos los esmaltes obtenidos, es el esmalte E-TB-CBCa-4, el que presenta un mejor aspecto.

Se desestima la continuación de la formulación de este tipo de esmaltes en el desarrollo del trabajo, ya que no se alcanzan las características mínimas requeridas para este tipo de productos reemplazando en su totalidad la frita por la nueva materia prima de boro.

7.2. Esmaltes para Pavimento. Gres Esmaltado (1140°C)

Como se describió en 2.4.4.2, a diferencia de lo que sucede con los esmaltes utilizados para recubrir azulejos, compuestos prácticamente por material vítreo fritado (fritas), tanto los empleados para recubrir pavimento gresificado como los que recubren baldosas de gres porcelánico (como se verá en 5.2.3) están compuestos por fritas, cuyo contenido no suele superar el 50% y otras materias primas cristalinas (2.5.1).

Se ensayaron tres tipos de esmaltes para pavimento gresificado que conducen a los tres tipos de vidriados más utilizados

7.2.1. Esmaltes conducen a vidriados Opacos Brillantes

Se utilizó como referencia el esmalte comercial E-BB (4.1.2.7).

En la Tabla 7.14 se muestran las “fórmulas de carga” de los esmaltes ensayados. El esmalte E-BB-CBCa tenía la misma composición química que la del esmalte E-BB pero exento de fritas.

Las probetas vidriadas fueron obtenidas siguiendo el procedimiento experimental descrito en 4.2.7, utilizando soporte no engobado y siendo la temperatura máxima del ciclo térmico de 1140°C. En la Tabla 7.15 se detallan las coordenadas cromáticas de color y el brillo de cada uno de los vidriados.

Tabla 7.14 Fórmula de carga de los esmaltes para gres esmaltado opaco y brillante ensayados (% en peso)

Materia prima	E-BB	E-BB-CBCa	E-BB-CBCa1	E-BB-CBCa2	E-BB-CBCa3	E-BB-CBCa4	E-BB-CBCa5
Frita	39	--	--	--	--	--	--
Borato CBCa	--	28	28	28	28	28	32
Óxido de cinc	--	9	9	9	5	9	5
Feld. sódico	--	46	48	42	52	55	--
Nefelina	23	--	--	--	--	--	27
Circón	10	9	7	7	7	--	10
Cuarzo	15	--	--	2	--	--	18
Feld. Potásico	5	--	--	4	--	--	--
Caolín	8	8	8	8	8	8	8

Tabla 7.15 *Coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes indicados en la Tabla 7.14*

Referencia	L*	a*	b*	Brillo (UB 60°)
V-BB	85,6	-0,01	-0,76	68
V-BB-CBCa	89,9	-0,01	2,68	93
V-BB-CBCa1	86,4	-0,46	-0,54	92
V-BB-CBCa2	86,2	-0,42	-0,63	96
V-BB-CBCa3	84,5	-0,41	0,06	78
V-BB-CBCa4	77,6	-0,43	-2,46	98
V-BB-CBCa5	87,5	-0,42	-0,01	73

Dado que los vidriados V-BB-CBCa-3 y V-BB-CBCa-5 eran los que presentaban un aspecto (combinación de brillo, opacidad y color) más similar al vidriado de referencia V-BB, se decidió ensayar los correspondientes esmaltes E-BB-CBCa-3 y E-BB-CBCa-5 sobre soporte engobado. En la Tabla 7.16 se detallan los resultados.

Tabla 7.16 *Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados obtenidos sobre soporte engobado*

Referencia	L*	a*	b*	Ia	Ib	Brillo(UB 60°)
V-BB	91,9	-0,23	1,75	3,5	84,4	63
V-BB-CBCa3	91,0	-0,70	3,56	6,8	78	84
V-BB-CBCa5	91,7	-0,46	2,49	4,8	82	73

Se comprobó que el esmalte E-BB-CBCa-5 es el que conduce a un vidriado más similar al de referencia, por lo que se decidió estudiar el efecto de la temperatura máxima del ciclo térmico sobre ambos esmaltes. Los resultados se muestran en la Tabla 7.17 y la Tabla 7.18.

Tabla 7.17 *Coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos a partir del esmalte EBB-CBCa-5 sometido a distintas temperaturas máximas de cocción. Soporte no engobado.*

Temperatura (°C)	Referencia	L*	a*	b*
1120	V-BB	86,3	0,43	-0,38
	V-BB-CBCa5	87,5	-0,22	0,60
1140	V-BB	85,6	-0,01	-0,76
	V-BB-CBCa5	87,7	-0,40	0,22
1160	V-BB	85,7	-0,17	-0,80
	V-BB-CBCa5	88,0	-0,50	-0,04

Tabla 7.18 *Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados obtenidos a partir del esmalte EBB-CBCa-5 sometido a distintas temperaturas máximas de cocción. Soporte con engobe.*

Temp.(°C)	Referencia	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
1120	V-BB	92,0	0,10	2,49	82,4	5,2	41
	V-BB-CBCa5	92,3	-0,39	3,63	79,4	7,1	57
1140	V-BB	91,9	-0,23	1,75	84,4	3,5	63
	V-BB-CBCa5	91,8	-0,51	2,55	82,0	4,9	72
1160	V-BB	91,4	-0,29	1,08	85,8	2,2	73
	V-BB-CBCa5	91,6	-0,61	1,81	83,9	3,4	79

Se concluye que el aspecto de los vidriados obtenidos con los dos esmaltes, son bastante similares.

7.2.2. Esmaltes que conducen a vidriados opacos mates

El esmalte comercial utilizado como referencia fue el esmalte EMAB (4.1.2.9).

En la Tabla 7.19 se muestran las fórmulas de carga de los esmaltes ensayados. La composición en óxidos del esmalte E-MB-CBCa era similar al de referencia.

Las probetas vidriadas fueron obtenidas siguiendo el procedimiento experimental descrito en 4.2.7, utilizando soporte no engobado y siendo la temperatura máxima del ciclo térmico de 1140°C. En la Tabla 7.20 se indican los valores representativos del color y brillo de cada uno de estos vidriados.

A la vista de los resultados indicados en la Tabla 7.20, puede concluirse que los vidriados más parecidos al de referencia son los V-MB-CBCa2, V-MB-CBCa7, V-MB-CBCa8 y V-MB-CBCa9. Para confirmar estos resultados y seleccionar el más idóneo de los cuatro, se decidió aplicarlos sobre soporte engobado. En la Tabla 7.21 se indican los resultados.

El mejor aspecto, atendiendo fundamentalmente al índice de blancura y amarillez, se da en el vidriado V-MB-CBCa8.

Tabla 7.19 “Fórmulas de carga” de los esmaltes destinados a la obtención de vidriados opacos mates (% en peso)

Materia prima	E-MB-CBCa	E-MB-CBCa1	E-MB-CBCa2	E-MB-CBCa3
Borato calcinado CBCa	28	28	28	30
Feldespató sódico	58	59	61	61
Circón	6	5	3	--
Corindón	--	--	--	3
Nefelina	--	--	--	--
Caolín	8	8	8	8

Materia prima	E-MB-CBCa 4	E-MB-CBCa 5	E-MB-CBCa 6	E-MB-CBCa 7	E-MB-CBCa 8	E-MB-CBCa 9
Borato calcinado CBCa	28	28	28	28	24	24
Feldespató sódico	58	58	55	--	--	--
Circón	3	--	3	3	7	7
Corindón	3	6	6	--	12	10
Nefelina	--	--	--	61	24	24
Cuarzo	--	--	--	--	4	4
Óxido de cinc	--	--	--	--	2	4
Wollastonita	--	--	--	--	19	19
Caolín	8	8	8	8	8	8

Tabla 7.20 Coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes indicados en Tabla 7.19

Referencia	L*	a*	b*	Brillo (UB 60°)
V-MAB	76,5	0,05	0,76	4
V-MB-CBCa	82,6	0,00	1,47	8
V-MB-CBCa1	79,8	0,26	1,43	4
V-MB-CBCa2	75,5	0,85	1,68	4
V-MB-CBCa3	68,9	2,02	3,57	3
V-MB-CBCa4	76,8	0,65	1,69	5
V-MB-CBCa5	71,6	1,44	2,85	3
V-MB-CBCa6	79,5	0,59	2,11	2
V-MB-CBCa7	76,9	1,14	0,53	9
V-MB-CBCa8	78,3	0,06	-0,17	3
V-MB-CBCa9	78,8	0,11	0,13	5

Tabla 7.21. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados obtenidos sobre soporte engobado de vidriados mates para pavimento gresificado

Referencia	L*	a*	b*	Ib	Ia	Brillo UB 60°)
VMAB	89,6	0,82	2,36	79,8	4,4	8
V-MB-CBCa2	88,0	-1,01	4,66	71,4	8,9	3
V-MB-CBCa7	88,9	0,50	3,13	76,8	7,0	12
V-MB-CBCa8	89,9	-0,53	2,05	81,2	4,0	5
V-MB-CBCa9	92,2	-0,46	3,65	79,3	7,0	8

7.2.3. Esmaltes que conducen a Vidriados Opacos y Satinados

El esmalte seleccionado como referencia fue el esmalte comercial ESB (4.1.2.8). En la Tabla 7.22 e muestran las “fórmulas de carga” de los esmaltes ensayados.

Tabla 7.22 Fórmula de carga de los esmaltes brillantes para gres esmaltado ensayados (% en peso)

Materia prima	E-SB-CBCa	E-SB-CBCa1	E-SB-CBCa2	E-SB-CBCa3	
Borato Calcinado CBCa	29	28	30	28	
Óxido de cinc	9	5	4	9	
Wollastonita	18	18	10	9	
Feldespato sódico	37	37	50	40	
Alúmina (Corindón)	--	5	6	6	
Caolín	8	8	8	8	
Materia prima	E-SB-CBCa4	E-SB-CBCa5	E-SB-CBCa6	E-SB-CBCa7	E-SB-CBCa8
Borato Calcinado CBCa	28	28	28	28	28
Óxido de cinc	9	9	9	9	9
Wollastonita	13	13	13	13	13
Feldespato sódico	37	35	35	29	32
Alúmina (Corindón)	6	7	6	7	7
Circón	--	--	2	6	3
Caolín	8	8	8	8	8

El procedimiento seguido en la obtención de probetas vidriadas se ha descrito en el apartado 4.2.7. La temperatura máxima de cocción fue de 1140°C. Inicialmente sólo se ensayaron soportes de gres no engobados.

En la Tabla 7.23 se indican para los esmaltes ensayados los valores en la determinación del color y el brillo de los vidriados resultantes.

Se aprecia que los vidriados V-SB-CBCa7 y V-SB-CBCa8 son los que presentaban un aspecto estético (combinación de brillo, opacidad y color) más similar al vidriado de referencia V-SB. En consecuencia, se decidió ensayar estos esmaltes sobre soportes engobados (Tabla 7.24)

Tabla 7.23. Coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes indicados en Tabla 7.21. Soporte no engobado

Referencia	L*	a*	b*	Brillo (UB 60°)
V-SB	74,0	0,61	2,09	14
V-SB-CBCa	53,4	2,98	11,90	77
V-SB-CBCa1	56,6	1,89	6,16	77
V-SB-CBCa2	64,6	0,96	2,57	13
V-SB-CBCa3	69,1	0,63	2,53	31
V-SB-CBCa4	65,8	1,07	4,58	12
V-SB-CBCa5	67,9	0,87	3,58	10
V-SB-CBCa6	67,8	0,78	3,94	14
V-SB-CBCa7	79,0	0,07	0,84	10
V-SB-CBCa8	72,4	0,45	2,24	11

Tabla 7.24. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados obtenidos sobre soporte engobado

Referencia	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
V-SB	89,5	-0,64	2,35	79,7	4,5	16
V-SB-CBCa7	90,3	-0,63	2,76	79,5	5,3	15
V-SB-CBCa8	89,5	-0,57	2,78	78,5	5,4	9

Los resultados indicados en la Tabla 7.24 revelaron que el esmalte E-SB-CBCa7 era el que daba lugar al vidriado más similar al de referencia, por lo que se decidió estudiar el efecto de la temperatura máxima del ciclo térmico sobre ambos esmaltes (Tabla 7.25 y Tabla 7.26).

Tabla 7.25. Coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos a partir del esmalte E-SB-CBCa7 sometido a distintas temperaturas máximas de cocción. Soporte sin engobe.

Temperatura (°C)	Referencia	L*	a*	b*
1120	V-SB	75,8	0,96	1,27
	V-SB-CBCa7	79,3	0,22	0,82
1140	V-SB	74,0	0,61	2,09
	V-SB-CBCa7	79,0	0,07	0,84
1160	V-SB	73,0	0,24	1,42
	V-SB-CBCa7	79,3	-0,10	0,88

Tabla 7.26. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados obtenidos a partir del esmalte ESB-CBCa-7 sometido a distintas temperaturas máximas de cocción. Soporte engobado.

Temperatura (°C)	Referencia	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
1120	V-SB	90,5	-0,46	3,22	78,4	6,3	15
	V-SB-CBCa7	91,3	-0,56	3,49	78,7	6,7	10
1140	V-E -SB	89,5	-0,64	2,36	79,7	4,5	16
	V -SB-CBCa7	90,3	-0,63	2,76	79,5	5,3	15
1160	V-SB	87,6	-0,81	1,24	80,8	2,1	18
	V -SB-CBCa7	89,6	-0,82	1,83	81,4	3,3	13

Se concluye que el aspecto de los dos esmaltes es muy parecido y que ambos presentan un buen intervalo de cocción.

7.3. Esmaltes para Pavimento. Gres Porcelánico Esmaltado (1180°C)

7.3.1. Esmaltes que conducen a vidriados Opacos y Brillantes

El esmalte seleccionado como referencia fue el esmalte comercial E-BA (4.1.2.10). En la Tabla 7.27 se muestran las fórmulas de carga de los esmaltes ensayados. El esmalte E-BA-CBCa, tenía la misma composición química que el esmalte de referencia EBA.

Tabla 7.27 Fórmula de carga de esmaltes de gres porcelánico para la obtención de vidriados opacos y brillantes (% en peso)

Materia prima	E-BA-CBCa	E-BA-CBCa1	E-BA-CBCa2	E-BA-CBCa3
Borato calcinado CBCa	28	19	28	56
Talco	9	9	--	--
Óxido de cinc	9	9	9	7
Feldespató sódico	38	46	38	--
Wollastonita	--	--	9	
Circón	8	8	8	9
Cuarzo	--	--	--	17
Alúmina (Corindón)	--	--	--	4
Caolín	8	8	8	8

Las probetas vidriadas se obtuvieron siguiendo el procedimiento experimental descrito en 4.2.7, utilizando soporte no engobado y engobado siendo la temperatura máxima del ciclo térmico de 1180°C. En la Tabla 7.28 se indican los resultados del color y brillo de cada uno de estos vidriados. Los valores correspondientes al vidriado obtenido a partir del esmalte E-BA-CBCa-3 se excluyen de la tabla, ya que presentaba un excesivo número de defectos superficiales (pinchados).

Los tres vidriados ensayados presentan un aspecto bastante semejante al de referencia, aunque es el E-BA-CBCa-2 es el más parecido. Para confirmar este resultado, estos esmaltes se aplicaron sobre soporte engobado. En la Tabla 7.29 se indican los valores del color y brillo de estos vidriados junto a los del de referencia.

Los valores expuestos en la Tabla 7.30 confirman lo expuesto y, por lo que se seleccionó el esmalte E-BA-CBCa-2 y a continuación se decidió estudiar el efecto de la temperatura máxima de cocción, sobre este esmalte y el de referencia.

Se comprueba que, Tabla 7.31, a 1180 y 1200°C, el aspecto de ambos vidriados es muy similar, pudiéndose apreciar, únicamente, que los vidriados a partir del esmalte E-BA-CBCa2 son algo menos opacos.

Tabla 7.28. Coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes indicados en la Tabla 7.27. Soporte no engobado. Temperatura de cocción: 1180°C

Referencia	L*	a*	b*	Brillo (UB 60°)
V-BA	88,4	0,32	3,77	93
V-BA-CBCa	90,2	-0,01	2,68	99
V-BA-CBCa1	90,2	0,01	2,57	100
V-BA-CBCa2	88,2	0,06	4,13	94

Tabla 7.29. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados brillantes para porcelánico obtenidos sobre soporte engobado a 1180°C

Referencia	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
V-BA	92,9	-0,30	3,04	81,8	6,0	92
V-CBCa2A-BA	92,9	-0,33	3,12	81,6	6,1	98
V-CBCa2A-BA1	92,9	-0,28	3,05	81,8	6,0	99
V-CBCa2A-BA2	92,3	-0,44	3,66	79,3	7,1	91

Tabla 7.30. Coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos a partir del esmalte EBA-CBCa-2 sometido a distintas temperaturas máximas de cocción. Soporte no engobado.

Temperatura	Referencia	L*	a*	b*
1160	V-BA	91,1	0,49	4,56
	V-BA-CBCa2	90,3	0,33	5,63
1180	V-BA	89,8	0,41	4,15
	V-BA-CBCa2	89,6	0,27	5,14
1200	V-BA	88,9	0,35	3,92
	V-BA-CBCa2	88,4	0,16	4,62

Tabla 7.31. Coordenadas cromáticas de los vidriados brillantes para porcelánico a distintas temperaturas. Soporte con engobe.

Temp (°C)	Referencia	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
1160	V-BA	93,6	-0,15	3,68	80,8	7,3	93
	V-BA-CBCa2	92,4	-0,24	4,50	77,0	8,8	82
1180	V-BA	92,9	-0,30	3,04	81,8	6,0	92
	V-BA-CBCa2	92,3	-0,44	3,66	79,3	7,1	91
1200	V-BA	92,6	-0,35	2,63	82,7	5,1	93
	V-BA-CBCa2	91,3	-0,37	3,35	79,0	6,6	94

7.3.2. Esmaltes que conducen a vidriados mates (1180°C)

El esmalte comercial de referencia utilizado fue el esmalte EMAB (4.1.2.9), que también se toma como referencia en vidriados mates para pavimento gresificado. Es común en la industria, utilizar el mismo esmalte si es posible, para obtener dos vidriados que sólo se diferencien en la temperatura de cocción.

En la Tabla 7.32 se detallan las fórmulas de carga de los esmaltes ensayados.

Tabla 7.32 “Fórmulas de carga” de los esmaltes destinados a la obtención de vidriados opacos mates para gres porcelánico (% en peso)

Materia prima	E-MA - CBCa	E-MA – CBCa1	E-MA – CBCa2	E-MA – CBCa3	E-MA – CBCa4
Borato calc. CBCa	28	21	28	24	24
Wollastonita	9	9	9	19	19
Feldespató sódico	49	55	46	--	--
Circón	6	6	6	7	7
Alúmina	--	--	3	12	10
Nefelina	--	--	--	24	24
Cuarzo	--	--	--	4	4
Óxido de cinc	--	--	--	2	4
Caolín	8	8	8	8	8

Las probetas vidriadas se obtuvieron siguiendo el procedimiento experimental descrito en 4.2.7, utilizando soporte no engobado y fijando la temperatura máxima del ciclo térmico de 1180°C. En la Tabla 7.33 se detallan las coordenadas cromáticas y brillo de cada uno de los vidriados.

Se aprecia que los esmaltes de cuya composición forma parte mayoritaria la alúmina (E-MA-CBCa-3 y EMAB-CBCa-4) son los que dan lugar a vidriados mates y similares al de referencia.

Para seleccionar el más adecuado se decidió ensayar dichos esmaltes sobre soporte engobado, comprobándose que el vidriado V -MA-CBCa-4 es el óptimo (Tabla 7.33). Al estudiar el efecto de la temperatura máxima de cocción en el aspecto de la superficie de estos vidriados, el seleccionado y el de referencia, se comprobó que el comportamiento de ambos era muy similar, presentando ambos un intervalo de cocción suficientemente amplio.

Tabla 7.33. Coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes indicados en la Tabla 7.32. Soporte no engobado. Temperatura de cocción: 1180°C.

Referencia	L*	a*	b*	Brillo (UB 60°)
V-MAB	85,9	0,08	5,92	7
V -MA-CBCa	87,1	0,14	5,62	27
V -MA-CBCa-1	87,8	0,06	5,39	22
V -MA-CBCa-2	88,0	0,07	5,02	14
V -MA-CBCa-3	88,4	0,41	5,57	4
V -MA-CBCa-4	89,7	0,32	5,48	7

Tabla 7.34. Coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados obtenidos a partir algunos de los esmaltes seleccionados. Soporte engobado. Temperatura 1180°C

Referencia	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
V-MAB	90,4	-0,64	3,99	76,1	7,7	7
V -MA-CBCa-3	91,9	-0,39	3,85	78,2	7,5	6
V -MA-CBCa-4	92,2	-0,46	3,65	79,3	7,0	7

Tabla 7.35. Coordenadas cromáticas de vidriados mates obtenidos a partir de los esmaltes seleccionados a distintas temperaturas. Soporte sin engobe. Temperatura 1180°C

Temperatura	Referencia	L*	a*	b*
1160	V-MAB	88,8	0,27	6,53
	V -MA-CBCa-4	89,8	0,38	5,59
1180	V-MA	88,0	0,22	6,17
	V -MA-CBCa-4	89,7	0,32	5,48
1200	V-MAB	86,4	0,14	5,66
	V -MA-CBCa-4	88,1	0,17	4,52

Tabla 7.36. Coordenadas cromáticas, índices de blacura y amarillez y brillo de vidriados mates obtenidos a partir de los esmaltes seleccionados a distintas temperaturas. Soporte con engobe. Temperatura 1180°C

Temp (°C)	Referencia	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
1160	V-E- MAB	91,9	-0,43	4,55	76,2	8,8	7
	V -MA-CBCa-4	92,7	-0,32	4,22	78,2	8,2	7
1180	V-E- MAB	90,4	-0,64	3,99	76,1	7,7	7
	V -MA-CBCa-4	92,2	-0,46	3,65	79,3	7,0	7
1200	V-E- MAB	91,2	-0,52	3,97	77,1	7,7	8
	V -MA-CBCa-4	91,8	-0,53	3,10	80,4	5,9	8

7.3.3. Esmalte que conducen a vidriados satinados (1180°C)

El esmalte comercial tomado como referencia fue el ESA (4.1.2.11).

En la Tabla 7.37 se muestran las “fórmulas de carga” de los esmaltes ensayados. Además, y siguiendo la metodología habitual, también se preparó el esmalte E-SA-CBCa cuya composición química coincidía con la del esmalte ESA.

Las probetas vidriadas fueron obtenidas siguiendo el procedimiento experimental habitual (4.2.7), soporte no engobado y fijando la temperatura máxima del ciclo térmico de 1180°C. En Tabla 7.38 se indican los valores de las coordenadas cromáticas y brillo de cada uno de estos vidriados.

Se aprecia claramente que tanto el esmalte ESA-CBCa, que posee la misma composición química que el de referencia, como los ESA-CBCa-8 y ESA-CBCa-9, dan lugar a vidriados mucho más brillantes que el VSA, por lo que no se siguió trabajando con ellos. Los restantes, en mayor o menor medida, se asemejaban bastante al de referencia, por lo que, antes de seleccionar alguno de ellos, se consideró oportuno ensayarlos sobre soporte engobado. De todos los esmaltes, el E-SA-CBCa3 resultó el más adecuado.

Tabla 7.37 “Fórmula de carga” de los esmaltes destinados a obtener vidriados satinados de gres porcelánico (% peso)

Materia prima	E-SA-CBCa	E-SA-CBCa1	E-SA-CBCa2	E-SA-CBCa3	E-SA-CBCa4	
Borato calcinado CBCa	28	28	28	28	28	
Óxido de cinc	4	4	6	4	6	
Wollastonita	9	9	9	9	9	
Feldespató sódico	48	45	43	44	40	
Circón	--	--	--	--	3	
Alúmina	3	6	6	7	6	
Nefelina	--	--	--	--	--	
Caolín	8	8	8	8	8	
Materia prima	E-SA-CBCa5	E-SA-CBCa6	E-SA-CBCa7	E-SA-CBCa8	E-SA-CBCa9	E-SA-CBCa10
CBCa	28	28	47	29	29	29
ZnO	6	6	10	10	6	2
Wollastonita	9	9	4	4	4	4
Feldespató sódico	20	--	--	--	--	--
Circón	3	3	3	3	3	3
Alúmina	6	6	--	--	4	8
Nefelina	20	40	21	39	39	39
Cuarzo	--	--	7	7	7	7
Caolín	8	8	8	8	8	8

Tabla 7.38. Coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados satinados obtenidos a partir de los esmaltes de la Tabla 7.37. Soporte sin engobe. Temperatura de cocción 1180°C

Referencia	L*	a*	b*	Brillo (UB 60°)
V-SA	85,2	0,42	6,92	11
V-SA-CBCa	82,6	0,27	10,51	33
V-SA-CBCa1	83,5	0,28	9,17	16
V-SA-CBCa2	83,8	0,28	8,77	18
V-SA-CBCa3	84,2	0,26	8,81	12
V-SA-CBCa4	85,5	0,23	7,42	17
V-SA-CBCa5	84,2	0,28	7,02	15
V-SA-CBCa6	84,9	0,28	4,92	14
V-SA-CBCa7	88,0	0,41	5,14	93
V-SA-CBCa8	88,2	0,49	5,10	98
V-SA-CBCa9	88,2	0,49	5,33	75
V-SA-CBCa10	87,9	0,64	5,84	21

Tabla 7.39. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados obtenidos sobre soporte engobado

Referencia	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
V-SA	91,6	-0,22	4,12	77,1	8,2	11
V-SA-CBCa	90,3	-0,38	5,83	70,7	11,5	21
V-SA-CBCa1	90,4	-0,32	5,66	71,3	11,2	13
V-SA-CBCa2	90,9	-0,41	5,49	72,3	10,7	15
V-SA-CBCa3	90,8	-0,35	5,56	72,0	10,9	10
V-SA-CBCa4	91,3	-0,45	4,85	74,7	9,4	18
V-SA-CBCa5	91,0	-0,33	4,52	75,2	8,9	14
V-SA-CBCa6	91,3	-0,41	4,49	75,7	8,8	13
V-SA-CBCa7	91,7	-0,40	3,70	78,4	7,2	83
V-SA-CBCa8	91,8	-0,38	3,78	78,4	7,4	98
V-SA-CBCa10	91,6	-0,45	3,86	77,9	7,0	19

También se comprobó la estabilidad de las características estéticas con la temperatura de cocción (Tabla 7.40 y la Tabla 7.41) era alta para el esmalte seleccionado y para el de referencia.

Tabla 7.40 *Coordenadas cromáticas de vidriados satinados para porcelánico a distintas temperaturas. Soporte sin engobe.*

Temperatura	Referencia	L*	a*	b*
1160	V-SA	89,2	0,67	7,22
	V-SA-CBCa3	87,9	0,58	9,97
1180	V-SA	85,2	0,42	6,92
	V-SA-CBCa3	86,2	0,53	9,48
1200	V-SA	85,5	0,55	7,20
	V-SA-CBCa3	84,7	0,46	9,01

Tabla 7.41. *Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de vidriados satinados para porcelánico a distintas temperaturas. Soporte con engobe.*

Temp (°C)	Referencia	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (UB 60°)
1160	V-SA	93,1	-0,19	4,46	77,9	8,8	11
	V-SA-CBCa3	91,2	-0,26	7,03	68,4	13,8	9
1180	V-SA	91,6	-0,22	4,12	77,1	8,2	11
	V-SA-CBCa3	90,8	-0,35	5,56	72,0	10,9	10
1200	V-SA-1200	90,8	-0,26	3,42	78,2	6,9	12
	V-SA-CBCa3	90,0	-0,43	5,32	71,8	10,5	20

8. Nomenclatura

CBCa: *Nueva materia prima de boro sintética preparada a escala de laboratorio. (Pg 103,143)*

E-4972: *Nueva materia prima de boro sintética preparada a nivel industrial.(Pg 103)*

8.1. Esmaltes de referencia

EOB: *Esmalte comercial destinado a la fabricación de azulejo con acabado opaco y brillante (Pg.115)*

EMCa: *Esmalte comercial destinado a la fabricación de azulejo con acabado mate, siendo el calcio el elemento matificante (Pg. 116)*

EBB: *Esmalte comercial destinado a la fabricación de pavimento gresificado con acabado opaco y brillante (Pg 117)*

ESB: *Esmalte comercial destinado a la fabricación de pavimento gresificado con acabado satinado (Pg 118)*

EMAB: *Esmalte comercial destinado a la fabricación de pavimento gresificado y gres porcelánico con acabado mate (Pg.119)*

EBA: *Esmalte comercial destinado a la fabricación de gres porcelánico con acabado brillante (Pg.120)*

ESA: *Esmalte comercial destinado a la fabricación de gres porcelánico con acabado satinado (Pg.121)*

8.2. Esmaltes formulados con la nueva materia prima de boro

EAOB-B: *Esmalte formulado únicamente por materias primas utilizando la nueva materia prima de boro destinado a la fabricación de azulejo con acabado opaco y brillante (Pg 162, 248, 373)*

EAM(Ca)-B: *Esmalte formulado únicamente por materias primas utilizando la nueva materia prima de boro destinado a la fabricación de azulejo con mate, siendo el calcio el elemento matificante (Pg 169, 274, 376)*

EGB-B: *Esmalte formulado únicamente por materias primas utilizando la nueva materia prima de boro destinado a la fabricación de pavimento gresificado con acabado opaco y brillante (Pg 176, 382)*

EGPM-B: *Esmalte formulado únicamente por materias primas utilizando la nueva materia prima de boro destinado a la fabricación de pavimento gresificado y gres porcelánico con acabado mate (Pg 184, 327)*

EGS-B: *Esmalte formulado únicamente por materias primas utilizando la nueva materia prima de boro destinado a la fabricación de pavimento gresificado con acabado satinado (Pg 192, 386)*

EPB-B: *Esmalte formulado únicamente por materias primas utilizando la nueva materia prima de boro destinado a la fabricación de gres porcelánico con acabado brillante (Pg 200, 389)*

EPS-B: *Esmalte formulado únicamente por materias primas utilizando la nueva materia prima de boro destinado a la fabricación de gres porcelánico con acabado satinado (Pg 213, 393)*

EMGP-B-Piloto: *Esmalte formulado únicamente por materias primas utilizando la nueva materia prima de boro destinado a la fabricación de pavimento gresificado y gres porcelánico con acabado mate a nivel de planta piloto (Pg 220)*

EAM(Ca)-B-piloto: *Esmalte formulado únicamente por materias primas utilizando la nueva materia prima de boro destinado a la fabricación de azulejo con mate, siendo el calcio el elemento matificante a nivel de planta piloto (Pg 224)*

8.3. Parámetros de caracterización

8.3.1. Suspensiones de esmalte

η : Viscosidad de una suspensión; $[\eta] = [\text{Pa s}] = [\text{Kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$ (Pg. 33)

σ : tensión de cizalla, $[\sigma] = [\text{N}\cdot\text{m}^{-2}]$ (Pg. 33)

γ : Gradiente de velocidad; $[\gamma] = [\text{s}^{-1}]$ (Pg. 33)

8.3.2. Propiedades de los esmaltes en fundido

$\alpha (T_1-T_2)$: Coeficiente de dilatación térmica lineal entre las temperaturas T_1 y T_2 . $[\alpha] = [K^{-1}]$ (Pg 43)

$\gamma (T_1-T_2)$: Coeficiente de dilatación térmica volumétrico entre las temperaturas T_1 y T_2 . $[\gamma] = [K^{-1}]$ (Pg 43)

μ : Viscosidad de un material vítreo en fundido $[\mu] = [\text{Kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$ (Pg.44)

γ . Tensión superficial de un material vítreo fundido; $[\gamma] = [N \cdot m^{-1} = J \cdot m^{-2}]$ (Pg. 44)

8.3.3. Propiedades mecánicas de los recubrimientos vidriados

HV (F): Dureza Vickers a una fuerza aplicada F ; $[HV] = [kgf/mm^2]$ (Pg. 46, 135, 191,199)

HB (F): Dureza determinada por nanoindentación con un indentador Berkovich F ; $[HB] = [kgf/mm^2]$ (Pg. 46, 135, 191,199)

E: módulo de Young ($1/E =$ coeficiente de elasticidad o de deformación); $[E] = [Pa] = [N m^{-2}] = [Kg m^{-1} s^{-2}]$; (Pg. 46, 137,191,199)

K_{IC} : Tenacidad a la fractura de un material; $[K_{IC}] = [MPa m^{1/2}]$ (Pg 47, 137, 191, 199)

GHA: Resistencia a los ácidos de alta concentración sin efectos visibles

GHB: Resistencia a los ácidos de alta concentración sin efectos visibles

8.3.4. Propiedades superficiales estéticas y de textura

L^* = En el sistema de medida de color CIELAB indica la luminosidad (0=negro y 100=blanco) (Pg. 49,138)

a^* = En el sistema de medida de color CIELAB representa la variación rojo-verde (Pg. 49,138)

b^* = En el sistema de medida de color CIELAB representa la variación amarillo-azul. (Pg. 49,138)

$Ia =$ Índice de amarillez ASTM D1925 (Pg 51, 138)

$Ib =$ Índice de blancura Hunter 60 (Pg 51,139)

DOI = Parámetro que se utiliza par cuantificar las ondulaciones superficiales de vidriados. (Pg 140)

8.3.5. Sinterización

ϵ_A = Contracción de la superficie de una probeta medida por microscopio de calefacción (Pg 63)

$L =$ longitud probeta [m] (Pg 63)

$V =$ Volumen probeta [m^3] (Pg 63)

X = grado de avance de la sinterización (Pg 63)

$\epsilon_{V_{max}}$ = la máxima contracción volumétrica (pg 64)

ρ = densidad relativa o compacidad (Pg 64, 83)

ρ_0 = densidad relativa inicial del compacto. (Pg 79)

T = temperatura [K](Pg 64)

k = constante de velocidad (Pg 65)

A = Parámetro cinético, factor pre-exponencial en la ecuación de Arrhenius (Pg 65)

E = Parámetro cinético, energía de activación en la ecuación de Arrhenius (Pg 65)

$f(X)$ = modelo cinético de sinterización genérico (Pg 66, 68)

n = orden de la reacción en los modelos de grado de avance. (Pg 66)

$g(X)$ = forma integral del modelo de sinterización (Pg 68)

t = tiempo [s] (Pg 67)

E_x = Energía de activación para un determinado grado de avance de la reacción (Pg 69)

a = velocidad de calentamiento [K/s] (Pg 70)

T_{xi} = Del modelo isoconversional diferencial, temperatura para cada grado de conversión (X) y cada velocidad de calentamiento a_i [K] (Pg 70)

\mathfrak{R} = Del modelo isoconversional integral, desarrollo en serie (Pg 71)

η = viscosidad en [Pa·s] (Pg 79)

γ = tensión superficial del vidrio, [N/m] (Pg 79)

r_0 = radio de partícula inicial, [m]. (Pg 79, 83)

P_L = la presión efectiva de Laplace, [Pa] (Pg 83)

K_p = la viscosidad global de un material poroso [Pa·s] (Pg 83)

r_p = radio de poro, [m] (Pg 83)

a_S = radio del cilindro del modelo de Scherer (Pg 79, 84)

L_S = longitud del cilindro del modelo de Scherer (Pg 79, 84)

F_s = la energía libre superficial del sistema, [J] (Pg 85)

S_v = superficie de los poros/Volumen de sólido [m^2](Pg 85)

K_p = Módulo viscoso global (Pg 86)

η_p = viscosidad del vidrio poroso [Pa·s] (Pg 86)

Ω = un factor de forma en la ecuación de Suri y Panda (Pg 88)

Ψ = Modulo viscoso adimensional del modelo de sinterización viscoso de Shorohod-Olevsky (Pg 88)

Φ = la fracción volumétrica de partículas cristalinas en la ecuación de Krieger (Pg 94)

α_s = la fracción superficial de vidrio cristalizada (Pg 95)

$\eta_{\text{eff}}(T)$ = la viscosidad efectiva del material exento de poros, [Pa·s] (Pg 97)

$K_{\text{eff}}(T)$ = la constante efectiva de velocidad (Pg 97)

HSM = Microscopio de calefacción (Hot Stage Microscopy) (Pg 63, 130)

T_{IC} = Temperatura de inicio de contracción (la temperatura a la que el grado de avance de la sinterización es el 5%; es decir, $X=0,05$ (Pg 130)

T_{IC}^* = Temperatura de inicio de contracción correspondiente al momento en que el área de la silueta de la probeta es un 95% de su área inicial. (Pg 130)

T_{FC} = Temperatura de final de contracción, la temperatura a la que el grado de avance de la sinterización es el 95%; es decir, $X=0,95$ (Pg 130)

T_{R} = Temperatura de reblandecimiento, correspondiente al momento en que los bordes de la probeta comienzan a redondear. (Pg 130)

T_{E} = Temperatura de esfera, correspondiente al momento en que la probeta adopta la forma más próxima a una esfera. (Pg 130)

$T_{1/2}$ = Temperatura de semiesfera, correspondiente al momento en que la probeta adopta la forma más próxima a una semiesfera. (Pg 130)

T_{F} = Temperatura de fusión, correspondiente al momento en que la probeta adopta la forma más próxima a un casquete esférico equivalente a 1/3 del volumen de una esfera. (Pg 130)

9. Artículos y contribuciones a congresos

1.- GÓMEZ-TENA, M.P.; BOU, E.; MORENO, A.; COOK, S.; GALINDO, M. Fritless glaze compositions for tile single fast-firing process. *Interceram*, 58(2-3), 78-84, 2009.

2.- GÓMEZ-TENA, M.P.; BOU, E.; MORENO, A.; COOK, S.; GALINDO, M. Formulación de esmaltes para baldosas sin la utilización de fritas. *Cerámica Información*, 360, 57-64, 2009.

3.- GÓMEZ, P.; MORENO, A.; BOU, E.; COOK, S.; GALINDO, M. Fritless tile glaze compositions. *Ceramic Industry*, 159(3), 14-16, 2009.

4.- GÓMEZ-TENA, M.P.; BOU, E.; MORENO, A.; COOK, S.; GALINDO, M. Nueva materia prima borácica como componente de esmaltes cerámicos. Estudio de su solubilidad en suspensiones acuosas concentradas. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 48 (1), 45-52, 2009.

5.- GÓMEZ, M.P.; MORENO, A.; BOU, E.; COOK, S.; GALINDO, M.; VICENTE, M.J. Utilización de una nueva materia prima borácica para la formulación de esmaltes. *XI CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERAMICO. QUALICER Castellón 15-16 febrero 2010.* (Oral)

6.- AMORÓS, J.L.; GÓMEZ, P.; BLASCO, E.; ZUMAQUERO, E.; MORENO, A.; SALES, S. Cristalización y sinterización de vidriados obtenidos a partir de fritas con alto contenido en metales divalentes (MO=30 wt %). Influencia de la velocidad de calentamiento. *IV Congreso Luso-Español de Cerámica y Vidrio . LI Congreso de la SECV Aveiro, Portugal 15 - 18 noviembre 2011* (Póster)

7.- AMORÓS, J.L.; GÓMEZ-TENA, M.P.; MORENO, A.; BLASCO, E.; COOK, S.; GALINDO, M. Estudio de la sinterización y cristalización de esmaltes satinados. Efecto de la naturaleza del esmalte. En: *Qualicer 2012: XII FORO GLOBAL DEL RECUBRIMIENTO CERÁMICO. QUALICER 2012 Castellón 13 - 14 febrero 2012* (Póster)

8.- AMORÓS, J.L.; GÓMEZ-TENA, M.P.; MORENO, A.; BLASCO, E.; ZUMAQUERO, E.; GALINDO, M. Glass-ceramic coatings on ceramic tiles: a novel sintering model. *ANQUE's International Congress of Chemical Engineering. ANQUE-ICCE 2012 Sevilla 24 - 27 June 2012* (Póster)

9.- AMORÓS, J.L.; GÓMEZ-TENA, M.P.; MORENO, A.; BLASCO, E.; ZUMAQUERO, E.; GALINDO, M.. Sinterización no isoterma de esmaltes exentos de frita. Modelo cinético. *LII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio Burgos, España 3-6 Octubre 2012* (Póster).

10.-AMORÓS, J.L.; GÓMEZ-TENA, M.P.; MORENO, A.; BLASCO, E.; ZUMAQUERO, E.; GALINDO, M. Dissolution, crystallisation, and sintering of a raw matt glaze for porcelain tiles. *Advanced Materials Research* Vol. 704, 132-140 (2013)

10. Referencias bibliográficas

- ¹ *La ruta de la cerámica (Castellón. 2000)*. Castellón: Alicer et al., (2000)
- ² COOPER, E. *Historia de la cerámica*. Barcelona: Ceac, (1987)
- ³ PÉREZ-DOLZ, F. *Historia y técnica de la cerámica*. Barcelona, E. Meseguer, editor, (1943)
- ⁴ BIEK; L., BAYLEY, J. Glass and other Vitreous Materials. *World Archaeology*, Vol. 11, No. 1, Early Chemical Technology, 1-25, (1979)
- ⁵ STEVENSON, J.P. Use of borates in glazes and recent developments. *Industrial Ceramics*, 887, 720-726, (1993)
- ⁶ SOLER, M. P., PÉREZ CAMPS, J. *Historia de la cerámica valenciana. Tomo IV*. Valencia: Vicent García Editores, (1992).
- ⁷ SUBIAS PUJADAS M. P. *Pujol i Bausis, centre productor de cerámica arquitectónica a Esplugues de Llobregat*. Capítulo I(VI). Ajuntament Esplugues de Llobregat, (2005).
- ⁸ ESCARDINO BENLLOCH, A. Fabricación de revestimiento cerámico por monococción. *Cerámica Información*, 181, 16-37, (1992).
- ⁹ ESCARDINO BENLLOCH, A. *Single-fired ceramic wall tile manufacture*. Part 2. *Cfi Ber. DKG*, 69(7/8), 258-265, (1992).
- ¹⁰ ESCARDINO, A. La innovación tecnológica en la industria cerámica de Castellón. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 40 [1] 43-1, (2001)
- ¹¹ UNE EN 14411: 2004 Baldosas cerámicas. Definiciones, clasificación, características y marcado, y su Erratum: 2005
- ¹² ISO 13006: 1998. Ceramics Tiles. Definitions, classifications, characteristics and marking
- ¹³ Guía del la Baldosa Cerámica. 4ª Edición Valencia: Instituto Valenciano de la Edificación, (2003)
- ¹⁴ REED, J. *Introduction to the principles of ceramic processing*. John Wiley & Sons, (1988)
- ¹⁵ ENRIQUE NAVARRO, J.E.; AMORÓS ALBARO, J.L. Materias primas para la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos. *Cerám. cristal*, 92, 52-55, (1984)

- ¹⁶ BELTRÁN, V.; BAGÁN, V.; SÁNCHEZ, E.; NEGRE, F. Características técnicas de las arcillas utilizadas para la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos en pasta roja. *Técnica Cerámica*, 164, 280-287, (1988)
- ¹⁷ BARBA, A. ET AL. *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*. 2ª ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, (2002)
- ¹⁸ AMORÓS, J.L.; BAGÁN, V.; ORTS, M.J.; ESCARDINO, A. La operación de prensado en la fabricación de pavimentos por monococción. I. Influencia de la naturaleza del polvo de prensas sobre las propiedades de las piezas en crudo. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 27(5), 273-282, (1988)
- ¹⁹ GARCÍA, J.; SÁNCHEZ, E.; AMORÓS, J.L.; GARCÍA, M.C. Composiciones para la fabricación de baldosas cerámicas. Influencia de los distintos componentes sobre su comportamiento en el proceso de fabricación. *Cerámica Información*, 243, 37-43, (1998)
- ²⁰ BOCCACCINI, A.R., ONDRACEK, G. J. Viscous sintering of non-spherical borosilicate-glass powder. *Glastech. Ber.*, 65(3), 73-78, (1992).
- ²¹ <http://www.ascer.org>
- ²² Ceramic World Review
(<http://www.kpmg.com/ES/es/ActualidadyNovedades/ArticulosyPublicaciones/Documents/Estudio-sector-azulejero-2010.pdf>)
- ²³ GIACOMINI, P., BARALDI, L. Produccione e consumo mondiale di piastrelle di ceramica. *Ceramic World Review* n°98, 46-66, (2012)
- ²⁴ <http://www.ascer.org>. Datos del sector de fabricación de baldosas cerámicas en 2007. Julio de 2008
- ²⁵ http://www.tecnociencia.es/entidades/itc/tcn_its1.html
- ²⁶ FERNÁNDEZ NAVARRO, J.M. El vidrio. 3ª ed. Madrid: CSIC, 2003.
- ²⁷ MARI, E. A. Los vidrios: propiedades, tecnologías de fabricación y aplicaciones. Buenos Aires: Américalee, 1982
- ²⁸ SCHOLZE, H. *Glass: nature, structure, and properties*. New York: Springer-Verlag, 1991
- ²⁹ REYES MELO, M.E., HINOJOSA RIVERA, M. Estructura de sólidos amorfos. *Ingenierías*. Vol III. Nº 9 Octubre-Noviembre 2000
- ³⁰ KLUG, H.P., ALEXANDER, L.E. *X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials*. 2nd Ed. New York: John Wiley, 1974

- ³¹ Fritas, colores, esmaltes. Reibold & Strick, Chermisch-Keramische Werke [s.a.].
- ³² ESCARDINO, A. Crystalline Glazes. *Ceram. Acta*, 4/5, 5-35, (1996).
- ³³ HEVIA, R. ET AL. Introducción a los esmaltes cerámicos. Castellón: Faenza editrice ibérica, (2002)
- ³⁴ MORENO BERTO, A. *Estudio de la formación de fases cristalinas en vidriados blancos de circonio: factores que influyen sobre su índice de blancura. [Tesis doctoral]*. Castellón: Universitat Jaume I, Departamento de Ingeniería Química, (1994).
- ³⁵ FELÍU MINGARRO, C. *Estudio cinético de la desvitrificación de dióxido de silicio en fritas basadas en el sistema de óxidos SiO₂-MgO-CaO. [Tesis doctoral]*. Castellón: Universitat Jaume I, Departamento de Ingeniería Química, (1996).
- ³⁶ BOU SOLSONA, E. *Alternativas al uso del circonio como materia prima para preparar recubrimientos vidriados opacos, con el fin de reducir su consumo [Tesis doctoral]*. Castellón: UJI, (2006).
- ³⁷ RODRIGO, J.L.; VIVES, M.; MORENO, A.; MONFORT, E. Comportamiento del engobe durante la operación de esmaltado. *Técnica Cerámica*, 204, 404-416, (1992).
- ³⁸ MORENO, A.; BOU, E.; NAVARRO, M.C.; GARCÍA, J. Influencia de los materiales plásticos sobre las características de los engobes. I. Tipo de material arcilloso. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 39(5), 617-621, (2000)
- ³⁹ PARMELEE, C.W. *Ceramic glazes. 3rd ed. Boston: Cahners Books, (1973)*
- ⁴⁰ PRESIDENCIA DE LA GENERALITAT VALENCIANA. "Estudio sobre el papel de las fritas, esmaltes y colores en la evolución del sector cerámico de la comunidad Valenciana" Generalitat Valenciana (2008)
- ⁴¹ <http://www.anffecc.com/es/>
- ⁴² Materias primas para fritas, materias primas para esmaltes y colores cerámicos. Castellón: Asociación Española de Técnicos Cerámicos, (1996)
- ⁴³ KLEIN, C.; HURLBUT, C.S. Manual de mineralogía I: basado en la obra de J. Dana. 4ª ed.. Barcelona: Reverté, (2002).
- ⁴⁴ FRÖBERG, L., VANE-TEMPEST, S., HUPA, L. Composición superficial y topografía de composiciones de esmaltes sin fritar sometidas a cocción rápida. QUALICER, (2004), Castellón.
- ⁴⁵ MAZURA, N.V.; LEVITSKII, I.A. Use of wollastonite in nonfritted zirconium glazes. *Glass and Ceramics*. Vol. 63, Nos. 7-8, (2006)

- ⁴⁶ MUKAMEDZHANOVA M.T.; IRKAKHODZHAEVA, A.P. Synthesis of colored, nonfritted glazes based on mining-ore waste products *Glass and Ceramics*, 48, 7, 283-284, (1991) (Translated from *Steklo i Keramika*, No. 7, 6-7, 1991)
- ⁴⁷ SALAKOV, A.M.; SPIRINA, O.V.; REMIZNIKOVA, V.I.; KHOZIN, V.G. Low-menting glaze for structural ceramics. *Glass and Ceramics*. Vol 58, Nos 5-6, (2001)
- ⁴⁸ LEVITSKII, I.A.; PAPKO L.F. Nonfritted glazes using electroplating sludges. *Glass and Ceramics*, 50, 11-12, 487-481, (1993)
- ⁴⁹ LEVITSKII, I.A. Unfritted matt glazes using plating sludges. *Glass and Ceramics*, 50 (8), 323-26, (1993).
- ⁵⁰ ZUBEKHIN, A.P.; TABARINA, N.V., YATSENKO,N.D.; RAT'KOVA, V.P. A resource-saving technology for fabricating tile. *Glass and Ceramics*. Vol 5, Nos. 5-6, (1996).
- ⁵¹ LEVITSKII, I.A.; BIRYUK, V.A. Colored nonfritted glazes from available raw materials for facade ceramics. *Glass and Ceramics*, 52, 1-2, 20-23, (1995)
- ⁵² SÁNCHEZ MUÑOZ, L.; CARDA, M. Materias primas y aditivos cerámicos / Castelló, J.B Enciclopedia Cerámica. Tomo 2.1. cap. I a VII (2002) y Tomo 2.2. cap VIII a XVI (2003). Ed: Faenza Editrice Ibérica S.L. Castellón.
- ⁵³ BARNES, H.A.; HUTTON, J.F.; WALTERS, D.K. An introduction to Rheology. Amsterdam: Elsevier, (1989)
- ⁵⁴ RUSSEL, W.B.; SAVILLE, D.A.; SCHOWALTER, W.R. Colloidal dispersions. Cambridge: Cambridge University Press, (1989)
- ⁵⁵ MACOSKO, C.W. Rheology: principles, measurements, and applications., New York: VCH, (1994).
- ⁵⁶ HUNTER, R.J. Zeta Potential in colloid Science: Principles and applications. London: academic Press, (1988).
- ⁵⁷ WEBB P.A.; ORR, C. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics, (1977)
- ⁵⁸ KRIEGER, I. M. Rheology of monodisperse lattices. *Adv. Colloid Interface Sci.* 3, III-136, (1972).
- ⁵⁹ KRIEGER, I.M., DOUGHERTY, T.J. A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. *Trans. Soc. Rheology* 3, 137-152, (1959).
- ⁶⁰ BARNES H.A. Thixotropy - A Review. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 70, [1-2], 1-33, (1997).
- ⁶¹ GREEN, D. A handbook of pottery glazes. London: Faber and Faber, (1978)

- ⁶² GAZULLA BARREDA, M.F. *Estudio cinético de la disolución de componentes de una frita en medio acuoso [Tesis doctoral]*. Castellón: UJI, (2005).
- ⁶³ NEGRE, F.; FELÍU, C.; MORENO, A.; SÁNCHEZ, E.; BOU, E. Effect of frit cation release on rheological behaviour of glaze suspensions. *Br. ceram. trans.*, 95(2), 53-57, (1996).
- ⁶⁴ EPPLER, R.A.; EPPLER, D.R. *Glazes and glass coatings*. Westerville: ACERS, (2000).
- ⁶⁵ AMORÓS, J.L.; NEGRE, F.; BELDA, A.; SÁNCHEZ, E. *Acuerdo esmate-soporte I. Causas y factores de los que depende. Técnica Cerámica*, 178, 582-592, (1989)
- ⁶⁶ MATTES W. *Vidriados Cerâmicos*. Ed Omega, (1990).
- ⁶⁷ KARL-HEINZ ZUM GAHR. *Microstructure and wear of materials*. Amsterdam: Elsevier, (1987).
- ⁶⁸ IBÁÑEZ GARCÍA, M.J. *Estudio de las propiedades mecánicas y superficiales de recubrimientos vidriados de piezas cerámicas. Puesta a punto de nuevas técnicas de medida. [tesis doctoral]*Castellón: Universidad Jaume I, Departamento de Ingeniería Química, (1998).
- ⁶⁹ SZYMANSKI, A., SZYMANSKI, J.M. *Hardness estimation of minerals, rocks and ceramic materials*. Amsterdam: Elsevier, (1989).
- ⁷⁰ ATKINS, A.G.; MAI Y.W. *Elastic and Plastic fracture*. Chichester: Ellis Horwood, (1985).
- ⁷¹ UNE 67154: 1985 y UNE 67154/1M: 1992. Baldosas Cerámicas. Resistencia a la abrasión. Baldosas esmaltadas.
- ⁷² HUNTER, R.S., HAROLD, R.W. *The measurement of appearance*. New York: John Wiley & Sons, (1987).
- ⁷³ PAWLICKI, E.J.; SAAD, E. Color Matching in Ceramic Glaze Systems. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 15 1, 239-248, (1994)
- ⁷⁴ BERGER-SCHUNN, A. *Practical color measurements. A primer for the Beginner. A Reminder for the Expert*. New York. John Wiley & Sons, (1994).
- ⁷⁵ CIE (COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ÉCLAIRAGE) *Colorimetry*. Central Bureau of CIE . Publication CIE N°15.2 (1986)
- ⁷⁶ Asociación Española para el Control de la Calidad. Comité de Metrología; *Comentarios sobre la medición actual de la rugosidad*.
- ⁷⁷ AMOROS J.L. et al. *Defectos de Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos*. AICE-ITC. Valencia, (1991).

- ⁷⁸ MONZÓ I FUSTER, M. *Estudio de las causas de los defectos de fabricación en la industria de pavimentos y revestimientos cerámicos. [Tesis doctoral]* Castelló: Universitat Jaume I, Departament d'Enginyeria Química, (1994).
- ⁷⁹ STEFANOV S., BATSCHWAROV S. Smalti Ceramici. Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., Faenza, (1991).
- ⁸⁰ DECKER, C.T. Optimizing color development in glazes formulated without lead for fast-fire systems. *Ceram. eng. sci. proc.*, 13 (1-2), 330-337, (1992).
- ⁸¹ DECKER, C.T. A study of boron-to-silica ratios in fast-fire frits and their effect on color development. *Ceram. eng. sci. proc.*, 14 (1-2), 155-162, (1993)
- ⁸² HYO J. L.; CARTY, W.; GILL, J. Color degradation in a terra cotta glaze. *Ceram. eng. sci. proc.*, 21 (2), 45-58, (2000).
- ⁸³ ESCARDINO, A.; MESTRE, S.; FELÍU, C.; JODAR, P.; DÍAZ, L. Stability of the (Cr) CaO.SnO₂.SiO₂ pink pigment in different ceramic frits. *Br. ceram. trans.*, 110(5), 213-220, (2002).
- ⁸⁴ COMMONS C; ROMANO C. The effects of lithium-containing minerals on properties of semiporcelain sanitary ceramics. *Glass and Ceramics* April 1960, Volume 17, Issue 4, pp 219-220, (1960)
- ⁸⁵ TAYLOR, J.R.; BULL, A.C. *Ceramics glaze technology*. Oxford: Pergamon Press, (1986)
- ⁸⁶ BARKER, J.M, LEFOND S.J. Borates: Economic Geology and production. Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc. New York, (1995).
- ⁸⁷ HARBEN P.W., KUŽVART M. A global Geology. Industrial Minerals Information Ltd. Metal Bulletin PLC. London (1996)
- ⁸⁸ HARBEN P.W., BATES R.L: Geology and World Deposits. Industrial Minerals Division. Metal Bulletin Plc London, (1990)
- ⁸⁹ CAO, C.E.; WANG, Y.J.; ZHENG, N.Z.; XIONG, C.H.; SHEN, H.R. Study on the synthetic process of calcium borate. En: Wei Pan, Jianghong Gong, Chang-Chun Ge, Jing-Feng Li (Eds.) High performance ceramics III. Uetikon-Zuerich: *Trans tech*, 605-608, (2005)
- ⁹⁰ RAY, S.P. *Preparation and Characterization of Aluminum Borate*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(9), 2605-609, (1992).
- ⁹¹ YILDIZ, Ö. The effect of heat treatment on colemanite processing: a ceramics application. *Powder Technology* 142, (1), 7-12, (2004)

- ⁹² BATARA, T.; KAHRAMANA, B.; CIRITB, E. AND CELIKB, M.S. Dry processing of borax by calcination as an alternative to wet methods. *International Journal of Mineral Processing* Volume 54, Issue 2, Pages 99-110, July (1998)
- ⁹³ *Method for producing calcium borates*. United States Patent 4270944. Owens-Corning Fiberglas Corporation (Toledo, OH)
- ⁹⁴ VYAZOWKIN, S. The Handbook of Thermal Analysis & Calorimetry, in: BROWN M.E. GALLAGHER, P.K. (Eds.). *Recent Advances, Techniques and Applications*, vol.5, 503, (2008).
- ⁹⁵ PÉREZ-MAQUEDA L.A., CRIADO J.M., REAL C. Kinetics of the Initial Stage of Sintering from Shrinkage Data: Simultaneous Determination of Activation Energy and Kinetic Model from a Single Nonisothermal Experiment. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [4] 763-68, (2002)
- ⁹⁶ FRIEDMAN, H.L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application a phenolic plastic. *J. Polym.Sci. Part C 6*, 183-195, (1964).
- ⁹⁷ AKAHIRA, T., SUNOSE, T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. Res. Report Chiba Inst. Technol.(Sci. Technol) 16, 22-31, (1971).
- ⁹⁸ DOYLE, C.D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. *J. Appl. Polym. Sci.* 6, 639, (1962).
- ⁹⁹ OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetry data. *Bull. Chem. Soc. Japan* 38, 1881, (1965).
- ¹⁰⁰ FLYNN, J.H., WALL, L.A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. *J. Res. Nat. Bur. Standards*, Part A 70, 487, (1966).
- ¹⁰¹ STARINK, M.J. The determination of activation energy from lineal heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochim. Acta* 404, 163-176 (2003)
- ¹⁰² VYAZOWKIN, S., SBIRRAZZUOLI, N. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. *Macromol. Rapid Commun.* 27, 1515-1532, (1964).
- ¹⁰³ VYAZOWKIN, S. Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy. *J. Comput. Chem.* 22, 178-183, (2001).
- ¹⁰⁴ BOCCACCINI, AR. CHEN, QZ. LEFEBVRE L., GREMILLARD, L., CHEVALIER, J. Sintering, crystallization a biodegradation behavior of Bioglass®-derived glass-ceramics. *Faraday Dis* 136, 27-44, (2007).

- ¹⁰⁵ PRADO, M.O., FREDERICCI, C., ZANOTTO, E.D. Non-isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda-lime-silica glass beads. *J. Non-Cryst Sol* 331 (1-3), 157-167, (2003).
- ¹⁰⁶ VYAZOVKIN, S., DRANCA, I. Isoconversional analysis of combined melt and glass crystallization data. *Macromol. Chem. Phys.* 207, 20-25, (2006).
- ¹⁰⁷ ALZINA, C., SBIRRAZZUOLI, N., MIJA, A. Hybrid nanocomposites: advanced nonlinear method for calculating key kinetics parameters of complex cure kinetics. *J. Phys. Chem. B* 114, 12480-12487, (2010).
- ¹⁰⁸ KISSINGER, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.* 29, 1702-1706, (1957).
- ¹⁰⁹ DE BRUIJN, T.J.W., DE JONG W.A., VAN DEN BERG, P.J., Kinetic parameters in Avrami—Erofeev type reactions from isothermal and non-isothermal experiments. *Thermochim. Acta Volume* 45, 3, 315-325, (1981).
- ¹¹⁰ CHEN D., GAO X, DOLLIMORE D. A generalized form of the Kissinger equations. *Thermochim. Acta* 215, 109-117, (1993).
- ¹¹¹ BRAUN R.L., KURNHAM A.K. Analysis of chemical reaction kinetics using a distribution of activation energies and simpler models. *Energy Fuels* 1, 153-161, (1987).
- ¹¹² CRIADO, J.M, ORTEGA, A. Non-isothermal transformation kinetics: remarks on the Kissinger method. *J. Non-Cryst. Solids* 87, 302-3011, (1986).
- ¹¹³ SBIRRAZZUOLI, N., GIRAULT, Y., ELÉGANT, L. Simulations for evaluating kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part 3- Peak maximum evolution methods and isoconversional methods. *Thermochim. Acta* 293, 25-37, (1997).
- ¹¹⁴ CRIADO, J.M, ORTEGA, A. Non-isothermal crystallization kinetics of metal glasses: simultaneous determination of both, the activation energy and the exponent n of the JMA kinetic law. *Acta Metall.* 35, 1715-1721, (1987).
- ¹¹⁵ BUDRUGEAC, P., SEGAL, E. Applicability of the Kissinger equation in thermal analysis: revisited. *J. Therm. Anal. Calorim.* 88, 703-703, (2007).
- ¹¹⁶ VYAZOVKIN, S., WIGHT, C.A. MODEL-FREE AND MODEL FITTING APPROACHES TO KINETIC ANALYSIS OF ISOTHERMAL AND NONISOTHERMAL DATA. *THERMOCHIM. ACTA* 304-341, 53-68, (1999).
- ¹¹⁷ BROWN M.E., MACIEJEWSKI M., VYAZOVKIN S., NOMEN R., SEMPERE J., BURNHAM A., OPFERMANN J., STREY R., ANDERSON H.L., KEMMLER A., KEULEERS R., JANSSENS, J., DESSEYN H.O., LI, C.R., TANG T. B., RODUIT B., MALEK J., MITSUHASHI T. Computational aspects of kinetic analysis. Part A:

The ICTAC kinetics project: data, methods, and results. *Thermochim. Acta* 355, 125-143 , (2000).

¹¹⁸ ZAGAR, L., Theoretical Aspects of Sintering Glass Powders. 'Sintering - New Developments'. *Proc. Fourth Int. Round Table Conf. on Sintering held at Dubrovnik, Yugoslavia, Sept. 5-10, 1977. Edited by M.M. Ristic. Elsevier Sci. Publishing Co., Amsterdam, p. 57 , (1979).*

¹¹⁹ GIESS, E. A., FLETCHER, J. P. AND HERRON, L. W. Isothermal Sintering of Cordierite-Type Glass Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 67: 549–552. (1984).

¹²⁰ GIESS, E. A., GUERCI, C. F., WALKER, G. F. AND WEN, S. H. Isothermal Sintering of Spheroidized Cordierite-Type Glass Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 68: C-328–C-329. (1985).

¹²¹ BORDIA, R. K. AND RAJ, R. Analysis of Sintering of a Composite with a Glass or Ceramic Matrix. *Journal of the American Ceramic Society*, 69: C-55–C-57. (1986).

¹²² EXNER H.E., GIESS E.A. A stereology-based equation for isotropic shrinkage during sintering by viscous flow. *Proc. Round Table on Sintering, Herzeg-Novi, 73-79 ,(1989).*

¹²³ BOCCACCINI A. R. Anisotropic densification during sintering of glass powder compacts. *Journal of Materials Science Letters. Volume 12, Number 12, 943-945 , (1993).*

¹²⁴ BOCCACCINI A., BOSSERT J. Der einsatz des leitz-Erhitzungsmikroskops zur untersuchung des sinterverhaltens von pulverpresslingen. *Mittelilungen für Wissenschaft und Technik Bd. X Nr.8 S. 274-282, December (1994).*

¹²⁵ Prado M.O., Zanotto E.D., Müller R. Model for sintering polydispersed glass particles. *Journal of Non-Crystalline Solids* 279, 169-178 , (2001).

¹²⁶ SCHERER, G. W. Sintering of Low-Density Glasses: I, Theory. *Journal of the American Ceramic Society*, 60: 236–239 , (1977).

¹²⁷ SCHERER, G. W. AND BACHMAN, D. L. Sintering of Low-Density Glasses: II, Experimental Study. *Journal of the American Ceramic Society*, 60: 239–243, (1977).

¹²⁸ SCHERER, G. W. Sintering of Low-Density Glasses: III, Effect of a Distribution of Pore Sizes. *Journal of the American Ceramic Society*, 60: 243–246. (1977)

¹²⁹ MACKENZIE J.K, SHUTTLEWORTH R. A Phenomenological Theory of Sintering. *Proc. Phys. Soc. B* 62 Vol 12, 833-852, (1949)

- ¹³⁰ PHALIPPOU J., WOIGNIER T., ZARZYCKI J. Behaviour of Monolithic Silica Aerogels at Temperatures Above 1000°C. *in: Chapter 7. Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites*, eds. LL Hench and DR Ulrich (Wiley, New York, 1984)
- ¹³¹ REIJNEN P., FIRALTI A.C., GOERG H., ARSLAN R. THE Mechanisms of pore growth during vitrification. *Ceram. Forum INT./BER.DKG Ceram. Forum Int./Ber. DKG*. Vol. 61, no. 9/10, 441-445, (1984).
- ¹³² KINGERY W., BOWEN H., UHLMAN D. Introduction to Ceramics. Wiley. New York (1976)
- ¹³³ RAHAMAN, M. N., DE JONGHE, L. C., SCHERER, G. W. AND BROOK, R. J. Creep and Densification During Sintering of Glass Powder Compacts. *Journal of the American Ceramic Society*, 70: 766-774 , (1987).
- ¹³⁴ BOCCACCINI A.R., ONDRACEK G. Viscous sintering of non-spherical borosilicate-glass powder. *Glastech. Ber.* 65, Vol. 65, N° 3, 73-78, (1992).
- ¹³⁵ BOCCACCINI A. R. Anisotropic densification during sintering of glass powder compacts. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 32 ,1, 27-30, (1993).
- ¹³⁶ MACKENZIE J.K. Elastic Constants of a Solid Containing Spherical Holes. *Proc. Phys. Soc. B* 63, 2-11, (1950).
- ¹³⁷ DUCAMP V.C., RAJ R. Shear and Densification of Glass Powder Compacts. *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [5] 789-804, (1989).
- ¹³⁸ OLEVSKY, E.A. Theory of Sintering: from Discrete to Continuum. *Mater.Sci. Eng. R23*,41-100 , (1998).
- ¹³⁹ SHOROHOD V.V. Rheological Basis of the Theory of Sintering. *Naukova Dumka, Kiev*, (1972)
- ¹⁴⁰ SCHERER G.W. Sintering Inhomogeneous Glasses: Application to Optical Waveguides *J.Non-Cryst. Solids*, 34, 239-56 , (1979).
- ¹⁴¹ SURA V.M., PANDA P.C. Viscosity of porous glasses. *J. Am. Ceram. Soc* 73, 2697-2701 , (1990).
- ¹⁴² BOCCACCINI, A.R. Sintering of glass matrix composites containing Al₂O₃ platelet inclusions. *J. Mater. Sci.*, 29, 4273-4278, (1994).
- ¹⁴³ BOCCACCINI, A.R.. Sintering of glass powder compacts containing rigid inclusions. *Sci. Sint.*, 23(3), 151-161, (1991).
- ¹⁴⁴ BOCCACCINI, A.R.; STUMPFE, W.; TAPLIN, D.M.R.; PONTON, C.B. Densification and crystallization of glass powder compacts during constant heating rate. *Mater. sci. eng.*, A219, 26-31, (1996).

- ¹⁴⁵ LAMBRINOU, K.; BIEST, O. VAN DER; BOCCACCINI, A.R.; TAPLIN, D.M.R. Densification and crystallisation behaviour of barium magnesium aluminosilicate glass powder compacts. *J Eur Ceram Soc*, 16(11), 1237-1244, (1996).
- ¹⁴⁶ ORTS, M.J.; AMORÓS, J.L.; ESCARDINO, A.; GOZALBO, A.; FELÍU, C. Kinetic model for the isothermal sintering of low porosity floor tiles. *Appl. clay sci.*, 8 (2/3), 231-245, (1993).
- ¹⁴⁷ MÜLLER, R.; EBERSTEIN, S.; REINSCH, S.; SCHILLERM, W.A.; DEUBENER, J.; THIEL, A. Effect of rigid inclusions on sintering of low-temperature co-fired ceramics. *Phys. Chem. Glass.*, B 48, 259-266, (2007).
- ¹⁴⁸ KRIEGER, I.M., DOUGHERTY T.J. A mechanism for non-Newtonian flow in suspension of rigid spheres. *Trans. Soc. Rheol.*, 3, 137-152, (1959).
- ¹⁴⁹ JAZAYERI, S.H.; SALEM, A.; TIMELLINI, G.; RASTELLI, E. A kinetic study on the development of porosity in porcelain stoneware tile sintering. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 46(1), 1-6, (2007).
- ¹⁵⁰ GUTZOW, I; PASCOVA, R; KARAMANOV, A.; SCHEMELZER, J. The kinetics of surface induced sinter crystallization and the formation of glass-ceramic materials. *J. Mater. Sci.*, 33, 5265-5273, (1998).
- ¹⁵¹ MÜLLER, R., On the kinetics of sintering and crystallization of glass powders. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, 67C,93-99, (1994).
- ¹⁵² WO 2007/148101 A1 "Glaze compositions"
- ¹⁵³ BUHRKE, E.[ET AL.](EDS.) A practical guide for the preparation of specimens for x-ray fluorescence and x-ray diffraction analysis. New York [etc]: Wiley-VCH, (1998).
- ¹⁵⁴ BERTIN, E. P. *Principles and practice of X-Ray spectrometric analysis*. 2^o ed. New York: Plenum. (1984).
- ¹⁵⁵ KLUG, H.P. AND ALEXANDER, L.E. *X-ray diffraction procedures : for polycrystalline and amorphous materials II*. 2nd ed. New York: John Wiley, (1974)
- ¹⁵⁶ ZEVIN S. LEV.; KIMMEL, G.; Quantitative X-ray Diffractometry. Edited by Inez Mureinik SPRINGER, (1995)
- ¹⁵⁷ *Methods and practices in x-ray powder diffraction*. Swarthmore: International Centre for Diffraction Data, (1987-1997)
- ¹⁵⁸ YOUNG, R.A. (ED.) *The Rietveld method*. Oxford: University Press, (1996)
- ¹⁵⁹ ESTEVE, V. (ED.) *El método Rietveld*. Castellón: UJI, (2006)

- ¹⁶⁰ GOLDSTEIN, J.I. [Et Al.] Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis : a text for biologists, materials scientists, and geologists. 2nd ed. New York: Plenum Press, (1992).
- ¹⁶¹ LAWES, G. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. Chichester, etc.: *John Wiley & Sons*, (1987)
- ¹⁶² BARTH (ED.) *Modern methods of particle size analysis*. New York: John Wiley, (1984)
- ¹⁶³ JILLAVENKATESA, A.; DAPKUNAS, S.J; LIEN-SIEN H. LUM *Particle size characterization*. Washington: NIST, (2001)
- ¹⁶⁴ ISO 13320-1 (1999) PARTICLE SIZE ANALYSIS. LASER DIFFRACTION METHODS. PART 1. GENERAL PRINCIPLES
- ¹⁶⁵ KEMETHMÜLLER S., HAGYMASI M., STIEGELSCHMITT A, ROOSEN A. "Viscous Flow as the Driving Force for the Densification of Low-Temperature Co-Fired Ceramics" *J.Am.Ceram. Soc.*, 90[1] 64-70 (2007)
- ¹⁶⁶ EBERSTEIN M., REINSCH S., MÜLLER R., DEUBENER J., SCHILLER W. A. "Sintering of glass matrix composites with small rigid inclusions" *J. Europ. Ceram. Soc.* 29, 2569-2479, (2009)
- ¹⁶⁷ KIM K.D. ONDRACEK G. "Sintering and Viscosity of Commercial Glass Powders" *J.Mater. Sci. Lett.*, 14,455-6 (1995)
- ¹⁶⁸ PASCUAL, M.J., PASCUAL, L., DURÁN A. Determination of the viscosity-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by hot stage microscopy. *Phys. Chem. Glasses*, 42(1),61-6, (2001)
- ¹⁶⁹ SCHOLZE H., KREIDL N.J., "Technological aspects of viscosity", *Glass Science and Technology, vol. 3 Viscosity and Relaxation*, Academic Press, Orlando, D.R. Uhlmann, N.J. Kreidl (Eds.), pp. 233–273, (1986)
- ¹⁷⁰ SCHOLZE, H. Influence of viscosity and surface tension on hot-stage microscopy measurements on glasses. *Ver. Dtsch. Keram. Ges.*, 391,63-68, (1962).
- ¹⁷¹ DIN 51045-01 (1993) DETERMINATION OF THE THERMAL EXPANSION OF SOLIDS. PRINCIPLES.
- ¹⁷² ISO 7991 (1987) GLASS-DETERMINATION OF COEFFICIENT OF MEAN LINEAR THERMAL EXPANSION.
- ¹⁷³ ASTM C 372 (1988) STANDARD TEST METHOD FOR LINEAR THERMAL EXPANSION OF PORCELAIN ENAMEL AND GLAZE, FRITS AND FIRED CERAMIC WHITEWARE PRODUCTS BY THE DILATOMETER METHOD.

- ¹⁷⁴ NÖLTE, J. ICP emission spectrometry. A practical guide. Weinheim Wiley-VCH cop. (2003)
- ¹⁷⁵ ILIÉ Z. Determination of calcium, boron and impurities in colemanite by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-OES). *Chem. Anal. (Warsaw)*, **41**, 263-268, (1996).
- ¹⁷⁶ JEFFREY, A.J.; MCCALLUM, L.E. Investigation of a hot 0.01M CaCl₂ soil boron extration procedure followed by ICP-OES analysis. *Commun. In Soil Sci. Plant Anal.*, Vol.19(6), 663-673, (1988).
- ¹⁷⁷ FAROOQ A, AMMANUEL MEHRETEAB, GUY BROZE, NAGARAJ DIXIT, DONALD HSU Rheological properties of alumina-polyacrylate gel dispersions *JAOCs*, Vo]. 72, no. 7 (1995)
- ¹⁷⁸ CELIK, N.; MELTON, I.E.; RAND, B. Rheological and casting behaviour of kaolinitic clay suspensions. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 82, 136-142, (1983).
- ¹⁷⁹ RASTEIRO, M.G., SIMÕES E., JORGE A. GASSMANT. Effect of aging on glaze suspensions. *Rheology J.Am. Ceram.*, 90[6] 1693-1702 (2007)
- ¹⁸⁰ NEGRE, F.; FELÍU, C.; MORENO, A.; SÁNCHEZ, E.; BOU, E. Effect of frit cation release on rheological behaviour of glaze suspensions. *Br. ceram. trans.*, 95(2), 53-57, (1996).
- ¹⁸¹ FERNÁNDEZ NAVARRO, J.M. El vidrio. 3ª ed. Madrid: CSIC, pg191-192, (2003).
- ¹⁸² KARAVELI, K.; KARASU, B.; ONAL, H.S. Decreasing of zircon content in opaque wall tile frits. En: HEINRICH, J.G.; ANEZIRIS, C.G. (EDS.) *Proceedings of the 10th International conference of the European ceramic society*. Baden-Baden: Göller, pp. 1602-1605, (2008).
- ¹⁸³ EARL, D. A.; CLACK, D.E. Effects of glass frit oxides on crystallization and zircon pigment dissolution in whiteware coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (9), 2170-2176, (2000).
- ¹⁸⁴ CASTILONE, R.J.; CARTY, W.M. Metal marking behaviour of matte, gloss, and zircon-opacified glazes. *Ceram. eng. sci. proc.*, 18 (2), 81-95, (1997).
- ¹⁸⁵ APARICI, J.; MORENO, A.; ESCARDINO, A.; AMORÓS, J.L.; MESTRE, S. Study of opacification in zirconium ceramic glazes used in single fired wall tile manufacture. *Int. Ceram. J.*, Dec. 1994, 40-44, (1994).
- ¹⁸⁶ BOU, E.; BORDES, M.C.; FELÍU, C.; GAZULLA, M.F. Variables de las que depende el aspecto mate de algunos vidriados para revestimiento y pavimento cerámico. *Cerámica Información*, 304, 33-42, (2004).

- ¹⁸⁷ KAYA, G.; KARASU, B.; ÇAKIR, A. Characterization of diopside based glass-ceramic porcelain tile glazes containing borax solid wastes. En: HEINRICH, J.G.; ANEZIRIS, C.G. (EDS.) *Proceedings of the 10th International conference of the European ceramic society*. Baden-Baden: Göller, pp. 1714-1718, (2008).
- ¹⁸⁸ TORRES, F.J.; ALARCÓN, J. Pyroxene based glass-ceramics as glazes for floor tiles. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (4), 349-355, (2005).
- ¹⁸⁹ MÜLLER, R.; ZANOTTO, E.D.; FOKIN, V.M. Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics. *J. Non Cryst. Solids*, 274, 208-231, (2000).
- ¹⁹⁰ COLE, S.S. Fundamental aspects in research on titania-opacified enamels. *J. Am. Ceram. Soc.*, 35 (7), 181-188, (1952).
- ¹⁹¹ KARASU, B.; DÖLEKÇEKİÇ E.; ÖZDEMİR, B. Compositional modifications to floor tile glazes opacified with zircon. *Br Ceram Trans*, 100 (2), 81-85, (2001).
- ¹⁹² ANDREWS, A.J.; CLARK, G.L.; ALEXANDER, H.W. The determination by x-ray-methods of crystalline compounds causing opacity in enamels. *J. Am. Ceram. Soc.*, 16(8), 385-392, (1933).
- ¹⁹³ SCHULLER, S., BART. F., PHALIPPOU, J. Phase separation and crystallization induced by addition of Mo and P to a calcium-sodium silicate glass. 2002 Glass Odyssey 6th ESG Conference, Montpellier, France, (2006).
- ¹⁹⁴ SCHULLER, S., PINET, O., GRANDJEAN, A., BLISSON, T. Phase separation and crystallization of borosilicate glass enriched in MoO₃, P₂O₅, ZrO₂, CaO *Journal of Non-Crystalline Solids* 354, 296–300 (2008)
- ¹⁹⁵ FURIA, T.E. *CRC Handbook of Food Additives*, 2nd ed. 1972. Chapter 6 - Sequestrants in Foods Stability Constants (log K₁) of Various Metal Chelates.
- ¹⁹⁶ MAZURA, N., LEVITSKII, I. Use of wollastonite in nonfritted zirconium glazes *Glass and Ceramics*, Volume 63, Numbers 7-8, pp. 267-270(4), (2006)
- ¹⁹⁷ MASLENNIKOVA, G.N., FOMINA, N.P., SOKOLINA É. A. AND LARIONOV, V. N. Study of chemical resistance of ceramic materials. *Glass and Ceramics* Volume 35, Number 2 / febrero (94-97) Springer New York (1978)
- ¹⁹⁸ GARZA-GARCÍA, M., LÓPEZ-CUEVAS, J., GUTIERREZ CHEVARRÍA, C.A. , RENDÓN ÁNGELES, J.C. Y VALLEFUENTES, J.F. Study of a mixed Alkaline Earth Effect on Some Properties of Glasses of the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ System. *Bol.Soc. Esp. Ceram. V.*, 46 [3] 153-162 (2007)
- ¹⁹⁹ CORMIER, L., GHALEB, D., NEUVILLE, D.R., DELAYE, J-M, CALAS, G. Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate

glasses: A computer simulation study. *J. Non-Cryst. Solids* 332, 255-270 (2003)

²⁰⁰ ESCARDINO; A., AMORÓS, J.L.; GOZALBO, A.; ORTS, M.J., LUCAS, F.; BELDA, A. Interaction between glaze layers during firing. Chemical resistance of the resulting glazes. *Proceedings Qualicer* (2002)

²⁰¹ DENESUK et al. *Phys. Chem. Glasses*, 34, [5], 203-211 (1993)

²⁰² DIETZEL, A. Zusammenhänge zwischen Oberflächenspannung und Struktur von Glasschmelzen (Correlaciones entre la tensión superficial y la estructura del vidrio fundido) (1942). *Colloid & polymer science* 100 S. 368-380 (1942)

²⁰³ DIETZEL, A. Practical significance and calculation of surface tension of glass, enamels and glazes. National Aeronautics and Space Administration in Washington, DC (1987)

²⁰⁴ LYON K. C. Calculation of surface tension of glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 27, Issue 6, p186-189, (1944)

²⁰⁵ RUBESTEIN, C. Factors for the calculation of the surface tension of glass at 1.200°C. *Glass Technol.* 5, 36-40, (1964)

²⁰⁶ MARSH, B.D. On the crystallinity, probability of occurrence, and rheology of lava and magma. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 78, 85-98, (1981)

²⁰⁷ LEJEUNE, A.-M., RICHET, P. Rheology of crystal-bearing silicate melts: an experimental study at high viscosities. *Journal of Geophysical Research*, 100, 4215-4299, (1995)

²⁰⁸ FLUEGEL A., VARSHNEYA A. K., EARL D. A., SEWARD T. P., OKSOY D. Improved composition-property relations in silicate glasses, part I. VISCOSITY *Proceedings of the 106th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Ceramic Transactions*, vol. 170, p 129-143

²⁰⁹ BAILLIE, W. L. Relations between the density and composition of glasses. *J. Soc. Chem. Ind.* 40,12, 141 -148, (1921)

²¹⁰ HUGGINS M. L., SUN K.-H. Calculation of density and optical constants of a glass from its composition in weight percentage. *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 36, 1943, p 6-11. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-916.1943.tb15176.x/abstract>

²¹¹ VONA A., ROMANO C., DINGWELL D.B., GIORDANO D. The rheology of crystal-bearing basaltic magmas from Stromboli and Etna. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 ,3214-3236 (2011)

- ²¹² MÜLLER S., LLEWELLIN E. W., MADER H. M. "The rheology of suspensions of solid particles" *Proc. R. Soc. A* 466, 1201–1228 (2010)
- ²¹³ PETFORD, N. Which effective viscosity? *Mineralogical Magazine, Volume 73, Number 2, 167-191 (2009)*
- ²¹⁴ MÜLLER, R., EBERSTEIN, M., REINSCH, S., DEUBENER, J., THIEL, A., SCHILLER, W.A. Effect of Rigid Inclusions on Sintering of Low Temperature Co-Fired Ceramics. *Eur. J. Glass Sci. Technol., B48, 259-66 (2007)*
- ²¹⁵ CHAMPALLIER, R., BYSTRICKY, M., ARBARET, L. Experimental investigation of magma rheology at 300 MPa: From pure hydrous melt to 76 vol.% of crystals. *Earth Planet Sci Lett* 267(3-4):13 (2008)
- ²¹⁶ SÁNCHEZ, E., GARCÍA-TEN, J., REGUEIRO, M. Materias para la industria cerámica española. Situación actual y prespectivas. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 45 [1] 1-12 (2006)
- ²¹⁷ <http://www.infomine.com>
- ²¹⁸ SCHULLER, S., BART, F., PHALIPPOU, J. Phase separation and crystallization induced by addition of Mo and P to a calcium-sodium silicate glass. *2002 Glass Odyssey 6th ESG Conference, Montpellier, France, 2006.*
- ²¹⁹ SCHULLER, S., PINET, O., GRANDJEAN, A., BLISSON, T. Phase separation and crystallization of borosilicate glass enriched in MoO₃, P₂O₅, ZrO₂, CaO *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 296–300, (2008)