

UNIVERSIDAD DE VALENCIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

INFLUENCIA DE LA ADICION DE MINERALIZADORES EN LA
MICROESTRUCTURA DE LA PORCELANA

Memoria presentada en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Valencia para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas por el Licenciado D. JAVIER ALARCON NAVARRO



UMI Number: U603110

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U603110

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

DON CLAUDIO GUILLEM MONZONIS, PROFESOR ADJUNTO NUMERARIO DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

C E R T I F I C A : Que la presente Memoria titulada " INFLUENCIA DE LOS MINERALIZADORES EN LA MICROESTRUCTURA DE LA PORCELANA " que para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas, presenta D. JAVIER ALARCON NAVARRO, ha sido realizada bajo mi dirección en el Laboratorio de este Departamento.

Y para que así conste, expido el presente certificado en Burjasot (Valencia) a Veintiuno de Abril de Mil Novecientos Ochenta y Dos

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'C. Guillem', with a long horizontal flourish underneath.

Fdo.: Claudio Guillem Monzonis

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. D. Claudio Guillem Monzonis, Profesor Adjunto Numerario de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Valencia y Director de esta Tesis, por sus orientaciones en la planificación y desarrollo de este trabajo.

Deseo expresar mi gratitud a todos los miembros del Departamento de Química Inorgánica y en especial, a los que me han ayudado con su continuo apoyo moral.

Asímismo quiero agradecer la ayuda prestada, en cuanto a la utilización de aparatos al Departamento de Química Técnica de esta Facultad y al Instituto de Cerámica y Vidrio del C.S.I.C.

He de dejar constancia de la ayuda prestada en todo lo referente a Microscopía de el Dr. D. Joaquin Bastida de esta Facultad, al Dr. Aballe del CENIM del C.S.I.C. y del Dr. D. Jesús Rincón del Instituto de Cerámica y Vidrio del C.S.I.C.

Finalmente, quiero poner de manifiesto mi agradecimiento a Pepe Pitart por la realización de las gráficas y a Charo por su labor de mecanografía de este manuscrito.



OBJETIVO

Las temperaturas de cocción de las porcelanas duras se sitúan normalmente entre 1300 y 1400 °C. El alto coste que - últimamente han alcanzado los combustibles, especialmente - los derivados del petróleo, han despertado un gran interés - en el ahorro energético en los procesos de cocción de los productos cerámicos.

En este sentido, la finalidad de este trabajo, ha sido estudiar la posible disminución de la temperatura de cocción de la porcelana dura para colaje, mediante la adición de algunos mineralizadores introducidos en la composición inicial.

El primer objetivo ha sido ver el efecto de una serie de compuestos químicos sobre dicha temperatura de cocción, - seleccionar los más efectivos, sin que su presencia en las - barbotinas y en los objetos moldeados cree problemas en la - fabricación de la porcelana.

Profundizar en el estudio de la acción mineralizante - de alguno de los aditivos seleccionados, siguiendo la evolu- ción de las fases cristalinas y vítreas, y de la disolución del cuarzo, a medida que crece el contenido en mineralizador, lo que en definitiva nos indicará el avance del proceso de - maduración de la porcelana y la posibilidad de alcanzar el - estado final de la misma a temperaturas más bajas.

I N D I C E

I. INTRODUCCION	1
I.1. Materiales Cerámicos	1
I.2. Clasificación	3
I.3. Porcelana	3
I.3.1. Porcelana dura	5
I.3.2. Breve historia de la porcelana	6
I.4. Procesos de Densificación en Cerámica.....	8
I.4.1. Sinterización	8
I.5. Técnicas de Fabricación	13
I.5.1. Principios del colaje	13
I.5.2. Teorías del colaje	14
I.5.3. Teorías de la defloculación	15
I.5.4. Reología de las barbotinas	16
I.5.5. Mecanismo de formación de la capa colada	17
I.6. Barbotinas para Colaje	18
I.6.1. Fase sólida	20
I.6.2. Fase líquida	21
I.6.3. Defloculantes	22
I.7. Materias Primas Cerámicas	23
I.7.1. Arcillas	24
I.7.2. Caolines	29
I.7.3. Componentes químicos de las arcillas ...	31
I.7.4. Sílice	34
I.7.5. Feldespatos	35
I.8. Bibliografía	37

II.	MATERIAS PRIMAS	40
II.1.	Introducción	40
II.2.	Ensayo de Coloración de los Materiales cocidos	41
II.3.	Análisis Químico	41
II.4.	Cálculo de la Composición Mineralógica de las Materias Primas	43
II.5.	Análisis Térmico Diferencial	47
II.6.	Análisis Termogravimétrico	48
II.7.	Análisis Dilatométrico	52
II.8.	Análisis por Difracción de Rayos X	57
II.9.	Curvas de Defloculación de los caolines	59
III.	COMPOSICIÓN DE LA PASTA PATRON	63
III.1.	Materias Primas Utilizadas para la Composi- ción de la Pasta Patrón	63
III.2.	Composición de la Pasta Patrón	63
III.2.1.	Cálculo de la receta de carga a partir de la fórmula racional	63
III.3.	Preparación de la Pasta Patrón	68
III.3.1.	Molturación de la barbotina	72
III.4.	Propiedades de la Barbotina de la Pasta Pa- trón	73
III.5.	Preparación de las Probetas de Colaje	74
III.5.1.	Velocidad de colaje	75

III.6. Cocción de la Pasta Patrón	75
III.6.1. Propiedades de las probetas cocidas	77
III.6.1a. Capacidad de absorción de agua	77
III.6.1b. Difracción de Rayos X de las probetas cocidas	78
IV. PASTAS CON DIFERENTES ADITIVOS	82
IV.1. Introducción	82
IV.1.1. Reacciones en estado sólido	82
IV.1.2. Consideraciones generales sobre los mine- ralizadores	83
IV.1.2.1. Adición de mineralizadores	85
IV.1.3. Mecanismos de mineralización	85
IV.1.4. Algunos ejemplos de utilización de aditi- vos en porcelana	87
IV.2. Aditivos Utilizados en este Trabajo	88
IV.3. Composición de las Pastas Preparadas	89
IV.3.1. Fórmula empírica de la pasta patrón	90
IV.3.2. Fórmulas empíricas de las pastas con adi- tivos	92
IV.3.3. Fórmulas de carga de las pastas con adi- tivos	94
IV.4. Preparación de Barbotinas	95
IV.5. Propiedades de las Barbotinas	95
IV.6. Preparación de Probetas	98
IV.6.1. Velocidad de colaje	98



IV.7.	Cocción de las Pastas	99
IV.7.1.	Propiedades de las probetas cocidas	99
IV.7.1.1.	Capacidad de absorción de agua	100
IV.7.1.2.	Aspectos de las probetas cocidas	101
IV.7.1.3.	Difracción de rayos X de las probetas cocidas	102
V.	UTILIZACION DEL CARBONATO CALCICO COMO ADITIVO	115
V.1.	Elección de los Aditivos a Estudiar	115
V.2.	Estudio del CaCO_3 como aditivo	115
V.2.1.	Fórmulas empíricas de las pastas preparadas	115
V.2.2.	Fórmulas de carga de las pastas	117
V.2.3.	Propiedades de las barbotinas	118
V.2.4.	Preparación de las probetas	119
V.2.5.	Cocción de las pastas	119
V.2.5.1.	Difracción de rayos X	121
V.3.	Utilización del Feldespato Sódico	131
V.3.1.	Fórmula empírica de las pastas	131
V.3.2.	Fórmula de carga	133
V.3.3.	Propiedades de las barbotinas	134
V.3.4.	Preparación de las probetas	134
V.3.5.	Cocción de las pastas	135
V.3.5.1.	Difracción de rayos X	135
VI.	USO DEL LITIO COMO ADITIVO	146
VI.1.	Introducción	146

VI.2.	Utilización del Li_2CO_3 y del LiF como Aditivos	147
VI.3.	Utilización de la Petalita como Aditivo ...	150
VI.3.1.	Fórmulas empíricas de las pastas preparadas	150
VI.3.2.	Fórmula de carga de las pastas	151
VI.3.3.	Preparación de barbotinas	151
VI.3.4.	Propiedades de las barbotinas	151
VI.3.5.	Preparación de las probetas	152
VI.3.6.	Cocción de las probetas	152
VI.3.6.1.	Difracción de rayos X	152
VII.	ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE ALGUNAS VARIABLES.	161
VII.1.	Introducción	161
VII.2.	Influencia del Palier de Cocción	162
VII.3.	Evolución de las Fases Cristalinas Mediante el Enfriamiento	171
VIII.	MICROSCOPIA	192
VIII.1.	Introducción	192
VIII.2.	Microscopía Óptica	192
VIII.3.	Microscopía Electrónica	198
IX.	CONCLUSIONES GENERALES	205
X.	BIBLIOGRAFIA	212
	ENSAYOS A NIVEL INDUSTRIAL	219

I. INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

I.1. Materiales cerámicos

La cerámica es la combinación de lo que los antiguos griegos consideraron como los cuatro elementos integrantes del mundo. Los objetos cerámicos se hacen de tierra, se moldean con ayuda - del agua, precisan del aire para secarlos (y para cocerlos) y se hacen duraderos mediante el fuego (RADO, 1969).

Su manufactura comprende análogas etapas que la elaboración del pan: molienda de la materia prima (el trigo), mezclado de la harina con agua (amasado), darle forma (moldeo), secado y cocción. En la fabricación del pan se parte de un producto de la tierra. En la cerámica, es la propia tierra la que sirve de materia prima.

Los productos cerámicos constituyen un dominio de la ciencia de materiales extraordinariamente interesante y en el que la evolución experimentada en los últimos años ha sido rápida (ALI PRANDI, 1979). En un sentido amplio, los productos cerámicos son materiales sólidos, de naturaleza inorgánica, no metálicos, de estructura fundamentalmente policristalina, constituidos por granos aglomerados como consecuencia de un tratamiento térmico llamado cocción y cuyo conjunto de reacciones a temperatura alta - que integran el "sinterizado", explica los mecanismos de los procesos de densificación.

Los granos, cuyo diámetro medio varía desde unos μm a varios mm, son esencialmente monocristalinos o policristalinos, a veces ligados por una fase vítrea cuya proporción puede llegar al 70%. La porosidad del producto puede variar de 0 a 75%, según la naturaleza del mismo y su proceso de fabricación.

El campo de la Cerámica es muy amplio. Tradicionalmente se ha referido a especies comerciales definidas, tales como ladrillos, tejas, azulejos, lozas, greses, porcelanas, refractarios, etc., constituidos principalmente por silicatos o aluminosilicatos. A este respecto conviene destacar que el 99% de la corteza terrestre lo integran los diez óxidos siguientes:

SiO ₂	59,12 %	CaO	5,08 %
Al ₂ O ₃	15,34 "	Na ₂ O	3,84 "
Fe ₂ O ₃	3,88 "	K ₂ O	3,13 "
FeO	3,00 "	H ₂ O	1,15 "
MgO	3,49 "	TiO ₂	1,05 "

Todos ellos son componentes comunes de los objetos cerámicos tradicionales, siendo los dos primeros sus pilares fundamentales.

Pero en la actualidad se incluyen en la Cerámica materiales no silicatados, como los óxidos puros (MgO, Al₂O₃, ZrO₂, UO₂, etc) y carburos, boruros, nitruros, siliciuros, sulfuros, etc.

Por ello se habla de cerámica clásica (lozas, porcelanas, greses, etc) constituida predominantemente por silicatos, y productos cerámicos nuevos, sumamente interesantes en el campo de la técnica, por su gran estabilidad potencial, química o mecánica, a temperaturas altas.



I.2. Clasificación

Los materiales cerámicos presentan generalmente una estructura más o menos porosa que depende del tipo de producto y de la técnica de fabricación. Por ello algunos productos deben cubrirse con un revestimiento vítreo impermeable, con fines prácticos o estéticos. Siguiendo estos criterios, se pueden clasificar los productos cerámicos tradicionales en dos grandes grupos: porosos y no porosos (o densos), que a su vez, y desde el punto de vista - del color que presentan después de cocidos, se subdividen en cuerpos coloreados y blancos.

Los cuerpos blancos a la cocción han venido incluyéndose bajo la denominación de "cerámica blanca", expresión que tiende a ser reemplazada por la de "cerámica fina". Abarca principalmente las lozas, las porcelanas, los greses y pastas relacionadas. Las lozas pertenecen a los cuerpos porosos y las porcelanas, a los densos.

I.3. Porcelana

La porcelana se puede definir como un producto de pasta blanca, denso, generalmente de composición triaxial, vitrificado, homogéneo y traslúcido. La composición clásica de la porcelana consiste en una mezcla de caolín, feldespato y cuarzo. Los caolines utilizados en la fabricación de porcelana han de ser muy blancos a la cocción y a veces se les acompaña de una pequeña cantidad de arcilla muy plástica de primera calidad.

Existen diversos tipos de porcelana, según su temperatura de cocción: duras, semiduras y tiernas.

Las porcelanas duras se cuecen en el intervalo de 1300 a 1600°C. Entre ellas están las denominadas feldespáticas, como las utilizadas en la fabricación de vajillas (1300-1400°C), en electrotécnica (hasta 1600°C); las cordieríticas (1350-1400°C) y otras llamadas especiales (hasta 1500°C), a base de esteatita, forsterita, wollastonita, alúmina, etc.

Las porcelanas semiduras constan de un tiesto traslúcido de porosidad pequeña o nula, a menudo designada por china vítrea principalmente utilizada para vajilla en los Estados Unidos. El intervalo de cocción es 1250-1280°C.

Entre las porcelanas tiernas cabe mencionar: la "porcelana fritada", elaborada principalmente en Francia, en cuya composición reemplaza total o parcialmente al feldespato una mezcla rica en álcalis, previamente fritada (fundida y desmenuzada). Su cocción se efectúa a 1150-1250°C. Otro tipo es la conocida "china de hueso", porcelana fosfática, producto específicamente inglés, cuya composición consta de 20-30% de caolín, 25-30% de pegmatita (material feldespático) y 25-50% de ceniza de hueso. Su temperatura de cocción es de 1250°C.

Generalmente los objetos cerámicos se someten a dos tratamientos térmicos: el primero, a temperatura más alta, llamado bizcochado, y el segundo, a temperatura más baja, después de haberle aplicado a la pieza bizcochada una capa de revestimiento fundente (esmalte o vidriado), y que a menudo se denomina "cocción de brillo o de esmaltado".

En contraste con esto, la porcelana se deshidrata (o se bizcocha) a temperatura baja (900-950 °C) y la segunda cocción de brillo se efectúa a temperatura alta, durante la cual "madura el cuerpo y el esmalte. En algunos casos se practica la monococ-

ción, como en la porcelana eléctrica, o sea que se realiza un - tratamiento térmico único a la máxima temperatura adecuada a la naturaleza química de la pasta.

Circunstancialmente las porcelanas se designan por su utilización. Así tenemos " Porcelana de mesa ", " Porcelana sanita-
ria ", " Porcelana química ", " Porcelana electrotérmica ", " Por-
celana artística ", etc.

I.3.1. Porcelana dura

La porcelana dura puede situarse, desde un punto de vista formal (RADO, 1975), en el sistema triaxial caolinita-ortoclasa cuarzo, pues en rigor la presencia de otras sustancias como impu-
rezas rompe el carácter triaxial de la composición. Las composi-
ciones de las pastas destinadas a la fabricación de loza, china
vítrea, porcelana dura y porcelana eléctrica difieren relativamen-
te poco, sólo hay una disminución gradual del contenido en cuar-
zo en favor de los componentes feldespáticos. El factor determi-
nante de las características visuales que marcan notables diferen-
cias entre los productos finales mencionados es la temperatura a
que se detienen las reacciones dentro del sistema triaxial común
a los mismos.

Sin embargo, cuando a una pasta de porcelana se le aumenta
el porcentaje de materia arcillosa a expensas del cuarzo, la mi-
croestructura del producto obtenido, cocido a la misma temperatu-
ra experimenta una notable variación. Por ejemplo, los únicos --
cristales visibles son de mullita, habiéndose disuelto en la fase
líquida toda la sílice cristalina, y el producto resultante es mu

cho menos traslúcido que el de una porcelana dura normal. Destaca el hecho de que exista una mayor diferencia en la microestructura entre dos porcelanas duras, que han recibido el mismo tratamiento térmico que entre tipos de cuerpos cerámicos enteramente distintos, cocidos a temperaturas que difieren en unos cientos de grados.

En definitiva, la composición de la porcelana dura es muy flexible, pues cambios relativamente pequeños en las proporciones de sus tres componentes clásicos posibilitan variaciones radicales en las propiedades del producto. Así, por ejemplo, si se busca calidad estética sin importar la pérdida en la resistencia al rayado y al choque térmico (propiedades típicas de la porcelana dura tradicional), se usará una pasta rica en cuarzo, del tipo china vítrea, pero sin arcilla plástica (ball-clay) y bizcochada a temperatura normal de porcelana dura, en atmósfera reductora y aplicarle un esmalte brillante de borosilicato de plomo - con temperatura de maduración a 1100 °C.

Si se quiere mejorar la resistencia al choque térmico y elevar sustancialmente la resistencia mecánica, deberá incrementarse el contenido en arcilla o reemplazar total o parcialmente el cuarzo por alúmina. Así se formarán más cristales de mullita que reforzarán la porcelana, pero al mismo tiempo ocasionarán - una desigualación óptica que destruirá la translucidez.

I.3.2. Breve historia de la porcelana

El origen primitivo de la porcelana dura lo sitúan algunos arqueólogos en el siglo X antes de Cristo. En la antigua China se descubrió una arcilla blanca, en la localidad de " Kao Ling " (al



ta montaña), de donde se deriva nuestro vocablo " caolín " (el " china clay " para los ingleses). Pero los chinos no lo usaron para fabricar loza, sino para elaborar porcelana dura, uno de los tipos de cerámica más complicados de obtener. Los chinos mezclaron la tierra infusible (caolín) con roca fusible (pe-tun-se, material feldespático), para hacer el bizcocho y el esmalte, simplemente variando las proporciones. (RADO, 1971 y 1975).

La porcelana dura se desarrolló (se reinventó) en Europa a principios del siglo XVIII. Augusto el Fuerte, Elector de Sajonia, era un apasionado de la porcelana, pero había que importarla de China y esto, en lenguaje actual, suponía un " desequilibrio en la balanza de pagos ". Para evitarlo, debía fabricarse en el propio país. Recurrió a un joven alquimista, Boettger, que lo puso bajo el asesoramiento de von Tschirnhaus, su amigo y confidente. Este eminente científico dedujo que la porcelana china era una mezcla de varias tierras y que requería muy altas temperaturas para convertirse en porcelana. Boettger, en su primera "porcelana" experimental, usó los mismos materiales calcáreos que una factoría de loza próxima a Dresden. A la consecución de su propósito de obtener el "oro blanco" como se le llamaba a la porcelana, contribuyeron algunos hechos como el descubrimiento de Tschirnhaus de que el cuarzo y la cal, aunque altamente refractarios, si se calientan por separado, cuando están finamente divididos y homogéneamente mezclados, funden a temperatura relativamente baja. Además, probablemente debió observar que en determinadas partes del horno, frente a los hogares, la temperatura alcanzaba un valor más alto que en el resto del horno, temperatura suficiente para producir vitrificación. La combinación de la temperatura más alta con la introducción de porcentajes comparativamente grandes de cal y la incorporación esencial de caolín, le -

llevaron a la porcelana dura. Hasta conseguirlo, en 1709, permaneció prácticamente prisionero durante 10 años.

Esta primera porcelana dura europea fué de naturaleza calcárea. La auténtica porcelana feldespática se logrará algunos años más tarde al reemplazar los minerales calcáreos por feldespato.

I.4. Procesos de densificación en Cerámica

La amplia variedad de materiales que se incluyen dentro del campo de la Cerámica tienen en común el camino por el que se elaboran: un tratamiento térmico (cocción) que es insuficiente para llevar el material a un estado completamente fundido. Así, pues, la densificación que se produce durante la cocción es de suma importancia (BUDWORTH, 1970).

Los procesos de densificación en cerámica pueden agruparse en tres clases principales: sinterización, vitrificación y prensado en caliente o sinterización a presión. Mencionaremos sólo algunos aspectos de los dos primeros.

I.4.1. Sinterización

Aunque el fenómeno es muy complejo, la sinterización se puede definir como un proceso de tratamiento térmico mediante el cual un sistema de partículas individuales, o un cuerpo poroso, modifica algunas de sus propiedades en el sentido de una evolución hacia un estado de máxima compacidad, o sea, de porosidad nula. (KINGERY, 1976).

Cuando dos o más granos de una sustancia a sinterizar se hallan en contacto a cierta temperatura, se origina una serie de transformaciones que esquemáticamente se desarrollan en tres etapas:

a) Las partículas empiezan a unirse entre sí por formación de puentes o zonas de unión.

b) Se produce un crecimiento de granos al mismo tiempo que las partículas comienzan a perder su identidad, que conduce a la formación de una estructura tridimensional, porosa y abierta. El efecto macroscópico más destacado de esta etapa es una notable contracción de la muestra.

c) Los poros adquieren formas esféricas y como consecuencia del crecimiento de los granos quedan aislados en el interior de la masa del producto. En este momento, la velocidad de densificación decrece y la contracción se hace mucho menos acusada.

Para que un material se transforme en un producto sinterizado es necesario que haya una fuerza motriz o impulsadora, capaz de conducir al sistema hacia una situación de estabilidad termodinámica máxima. En orden a la comprensión del mecanismo del sinterizado, la tendencia teórica actual es considerar como fuerza motriz el proceso de exceso de energía libre superficial en un sistema finamente disperso; pero, a medida que la sinterización avanza y que se forman los puentes interpartículas, hay que considerar también el papel desempeñado por la aparición de superficies redondeadas en el sistema.

Por definición, la energía superficial específica σ_s viene dada por

$$\sigma_s = \frac{d E_t}{d A}$$

Si el sólido es homogéneo, la energía superficial total E_t vale:

$$E_t = \sigma_s \int dA$$

siendo A la superficie total.

Teniendo en cuenta esta definición, se puede deducir cómo el paso de un cuerpo de dimensiones muy grandes (cuya energía superficial será despreciable) a un estado finamente dividido va acompañado de un incremento considerable de energía superficial.

El exceso de energía adquirida es inversamente proporcional al tamaño de partícula y se hace notable para tamaños del orden de 1 μ m. Con un material cuyas partículas sean de esta magnitud, se presenta el problema de disponer el sistema de tal manera que, con la disminución de la energía superficial durante la sinterización, sea posible obtener un cuerpo de porosidad nula. En efecto, un polvo no comprimido llena sólo el 10-12 % del volumen que aparentemente ocupa y si se calienta, tenderá a disminuir su energía superficial formando aglomerados separados, más bien que un compacto único. En consecuencia, para obtener un producto adecuadamente sinterizado, es preciso que previamente al tratamiento térmico se efectúe un compactado del polvo, mediante prensado, - por ejemplo.

La sinterización puede tener lugar sin intervención de una fase líquida a las temperaturas elevadas. En este caso se hallan los óxidos y los sulfuros super-refractarios, carburos, boruros, nitruros, siliciuros, cermetos, productos cerámicos ferromagnéticos y semiconductores.

La mayoría de los sistemas de silicatos (productos cerámicos tradicionales) contienen, a temperatura ambiente y en mayor

o menor cantidad, una fase vítrea que juega esencialmente el papel de ligante entre los distintos elementos cristalinos: en este caso, el proceso de sinterización se denomina VITRIFICACION, o sea, densificación con ayuda de una fase líquida viscosa. Esta consolidación de granos por pequeñas cantidades de fase vítrea confiere a los productos porosos sus propiedades mecánicas y a los productos vitrificados les dá su traslucidez.

Para que la cocción sea satisfactoria, la cantidad y la viscosidad de la fase líquida deben ser tales que la densificación ocurra en un tiempo razonable sin que la pieza se rompa o se alabee bajo la acción de la gravedad. Las velocidades relativa y absoluta de estos dos procesos (contracción y deformación) determinan en gran medida la temperatura y la composición adecuada para alcanzar el fin propuesto.

El sinterizado o consolidación de una mezcla sólida a través de una fase líquida comprende dos variantes:

- la fase líquida actúa sólo como ligante.
- la fase líquida reacciona con la fase sólida.

La velocidad de densificación depende de tres variables principales: tamaño de partículas, viscosidad y tensión superficial. Para materiales silicatados la tensión superficial no se altera mucho por la composición. El tamaño de partícula tiene un gran efecto sobre la velocidad de sinterización y requiere un estrecho control. El cambio de 10 a 1 μm incrementa la velocidad de sinterización en un factor de 10. Para fines de control es más importante la viscosidad y su variación rápida con la temperatura. Para un vidrio típico de sosa-cal-sílice, la viscosidad varía en un factor de 1000 en un intervalo de 100 $^{\circ}\text{C}$; análogamente cambia la velocidad de densificación.

La importancia del proceso de vitrificación estriba en el hecho de que la mayor parte de sistemas a base de silicatos forman un vidrio viscoso a la temperatura de cocción y que una parte notable de la densificación resulta del flujo viscoso a través de los poros finos. Las cuestiones son: cuánto líquido está presente y cuáles son sus propiedades. En el sistema $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$, a 1200 ° hay un equilibrio (en el campo primario de la mullita) entre los cristales de mullita y un líquido que tiene una composición aproximada $6-SiO_2 \cdot K_2O \cdot Al_2O_3$. En la práctica sólo una pequeña parte de sílice presente como tal entra en la fase líquida, cuya composición depende de la finura de molturación, así como de la composición química total.

Sin embargo, la cantidad de sílice que se disuelve no tiene mucho efecto sobre la cantidad y composición de la fase líquida; ésta es silícea y tiene elevada viscosidad. El efecto principal de los cambios de composición es alterar las cantidades relativas de mullita y de fase líquida presentes.

En contraste con las porcelanas de composición triaxial (cuarzo-feldespatocaoлин) que normalmente no alcanzan el equilibrio de fusión, muchas pastas de esteatita y composiciones similares que se elaboran con materiales de partícula muy fina, íntimamente mezclados y que forman un líquido menos silíceo, alcanzan pronto el equilibrio de fases en el proceso de cocción.

En resumen, los factores determinantes de la velocidad de vitrificación son: tamaño de poros, viscosidad de la composición total (que depende de la cantidad de fase líquida presente y de su viscosidad) y tensión superficial. Una densificación equivalente puede lograrse, a la misma temperatura, en periodos más largos de tiempo. La dependencia de la temperatura es mayor a causa del aumento en el contenido de líquido y de la disminución de la



viscosidad a temperaturas más altas. Los cambios en el tratamiento y en la composición afectan al proceso de vitrificación como afectan a estos parámetros.

I.5. Técnicas de Fabricación

Los objetos cerámicos son más difíciles de darles forma que las piezas metálicas, debido a la fragilidad inherente y las elevadas temperaturas de fusión de las pastas cerámicas, en general. Para dar forma a las masas cerámicas se han desarrollado una serie de técnicas, que podemos agrupar en los siguientes tipos:

- procesos de formación en estado plástico
- " " colaje con barbotinas
- " " formación en estado seco
- " " " a temperatura alta

Como las pastas que nosotros hemos estudiado se han preparado en forma de barbotinas para colaje, haremos unas consideraciones acerca de esta técnica.

I.5.1. Principios del colaje

El método consta fundamentalmente de los siguientes pasos (WANG, 1976):

1.- Preparación de la barbotina.

2.- Vertido de la misma en un molde poroso, normalmente hecho de escayola, a cuyo contacto se inicia un proceso de filtración. Parte del líquido es absorbido por el molde y sobre la pared de éste se va depositando una capa de material semiduro.

3.- Interrupción del proceso cuando la capa depositada ha adquirido el espesor deseado (colaje de pieza hueca).

4.- Transcurrido un cierto tiempo, la pasta plástica depositada ha perdido la suficiente agua para adquirir cierta consistencia, al mismo tiempo que ha experimentado una contracción y se suelta del molde.

5.- Adquirida la resistencia adecuada para su manipulación, la pieza se desmoldea.

I.5.2. Teorías del colaje

Los diversos tratamientos teóricos del proceso de colaje aparecidos en la bibliografía se pueden resumir en tres categorías:

- Comprende las teorías relacionadas con el mecanismo de la defloculación.

- Las asociadas con la reología a características de flujo de tales suspensiones.

- Y las vinculadas con el proceso de formación del colado sólido a partir de las barbotinas.

I.5.3. Teorías de la defloculación

Las barbotinas cerámicas son esencialmente suspensiones - de partículas finas, en gran parte de tamaño coloidal. El comportamiento de estas barbotinas viene determinado por la acción resultante de diversas fuerzas que operan sobre las partículas coloidales. Tales fuerzas son:

- a) Fuerzas de tipo de van der Waals, de carácter atractivo
- b) Fuerzas gravitacionales, tendentes a provocar sedimentación.
- c) Movimiento térmico de las partículas, que se opone a las fuerzas de atracción.

d) Cargas eléctricas soportadas en las partículas que al - ser del mismo signo originan unas fuerzas de repulsión electrostática. Si estas fuerzas bastan para vencer las de tipo atractivo, el sistema es estable y se dice que está defloculado. El estado de defloculación no es único, sino que varía en grado según la magnitud de las fuerzas repulsivas. Esto lleva a que las barbotinas posean diversas características de flujo o viscosidad.

La finalidad de la defloculación de una barbotina es dotarla de unas propiedades reológicas adecuadas para su manipulación y permitir la formación de un buen colado. La mayor parte de materiales pueden deflocularse o en un medio ácido o en uno alcalino. Se ha demostrado que la región de mínima viscosidad (máxima fluidez) corresponde estrechamente con la zona de máximo potencial zeta o electrocinético, debido al conjunto de la superficie cargada de la partícula y los contraiones que le rodean en el medio de dispersión.

I.5.4. Reología de las barbotinas

No basta con que una barbotina tenga una viscosidad mínima sino que además debe tener unas características de flujo adecuadas para el colaje. El comportamiento reológico de los distintos tipos de fluidos se ilustra mediante las llamadas " curvas de consistencia ", en las que se representa la fuerza de cizallamiento en función de la velocidad de deformación. Para los líquidos newtonianos o normales la gráfica es una línea recta que pasa por el origen de coordenadas. Las suspensiones de sólidos en líquidos, particularmente a concentraciones altas como en las barbotinas para colaje, no presentan este comportamiento. Se observa una falta de linealidad y una cierta histéresis, debido a tres factores principales: valor de fluencia, tixotropía y dilatancia.

El valor de fluencia es la fuerza mínima necesaria para que el sistema empiece a fluir y que en la curva de consistencia se manifiesta en un cambio brusco en la pendiente de la curva. La tixotropía es una propiedad reversible que supone una reducción de viscosidad a medida que crece la velocidad de cizalladura; las curvas de flujo de las barbotinas tixotrópicas presentan generalmente un valor de fluencia con marcada curvatura en la zona de más bajas velocidades de cizallamiento. Los sistemas puramente dilatantes no tienen valor de fluencia y en ellos la viscosidad crece con el aumento de la velocidad.

Todos estos fenómenos, individual o conjuntamente, se encuentran normalmente en las aplicaciones prácticas del colaje. La extensión en que esto ocurre varía considerablemente y una buena barbotina será aquella en que estos factores tengan valores mínimos. Una barbotina notablemente dilatante no podrá verterse ni llenará los pequeños detalles de un molde. Una demasiado ti-

xotrópica conferirá a la capa de material colado una gran permeabilidad, lo que conduce a velocidades de colaje demasiado altas y a artículos colados de pequeña densidad. Un elevado valor de fluencia inhibirá las buenas características de vaciado. Se ha demostrado que el valor de fluencia depende mucho de la cantidad y tipo de agente defloculante. Una barbotina convenientemente defloculada tendrá un valor de fluencia muy pequeño.

I.5.5. Mecanismo de formación de la capa colada

El colaje es un ejemplo de proceso en que el paso determinante de la velocidad es la difusión. El sistema capilar del molde ejerce una succión sobre la barbotina eliminando agua en la zona de contacto entre ambos y consolidando sobre la superficie del molde una capa compacta de partículas que constituye una interfase molde-barbotina. Cuando se vierte una barbotina en un molde, en los primeros segundos se observa una gran velocidad de colaje. Esto se debe a la alta velocidad de difusión del agua en el yeso. Después de esta situación inicial, el paso que limita o determina la velocidad del proceso es el flujo de agua a través de la capa de material colado.

Suponiendo un flujo unidimensional (depósito plano) y que el flujo de agua es proporcional al gradiente de presión resultante de la capilaridad del yeso, se ha deducido la siguiente ecuación de velocidad de formación del colado.

$$\frac{L^2}{t} = \frac{2P \cdot g E^3}{5 S_p^2 \eta (\gamma-1) (1-E)^2}$$

en la que L es el espesor de la capa colada, t el tiempo, P la presión de succión, E la fracción vacía, S la superficie de las partículas sólidas, η la viscosidad del fluido, y el volumen de barbotina que contiene el volumen (1- E) de sólidos y g es la aceleración debida a la gravedad.

Esta ecuación comprobada experimentalmente permite predecir algunos aspectos sobre el proceso de colaje:

- El espesor de la capa es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.

- El área juega un papel importante en la velocidad del colaje porque interviene en la ecuación elevada al cuadrado y también porque determina el modo de empaquetamiento de partículas y de aquí los valores de E e y.

- Asimismo, influye mucho la permeabilidad de la capa colada, medida por E. El término $E^3/(1-E)^2$ es muy sensible a pequeños cambios en E y por tanto, afecta considerablemente a la velocidad de colaje.

- Sobre la viscosidad de la barbotina puede influir la temperatura.

- La velocidad de colaje está relacionada directamente con la presión sobre la barbotina. Este factor es importante en técnicas tales como el colaje bajo presión.

I.6. Barbotinas para Colaje

Los principales protagonistas que intervienen en la realización del proceso de moldeo de objetos cerámicos por colaje son:



la barbotina, el molde de yeso y el operario. Solamente vamos a hacer unas consideraciones acerca de la primera.

Para que el colaje se lleve a buen término, la barbotina debe reunir una serie de características que brevemente describimos:

1.- Debe poseer una cierta fluidez que le permita llenar fácil y totalmente el molde, que facilite el desprendimiento de las posibles burbujas de aire y que el vaciado del exceso de barbotina sea completo y rápido, sin que se formen irregularidades superficiales. En definitiva, no presentará acusadas dilatación y tixotropía, ni tendrá un notable valor de fluencia.

2.- Al mismo tiempo, debe ser suficientemente densa y viscosa para evitar una sedimentación apreciable de las partículas en suspensión, en un tiempo prudencial.

3.- La relación sólido/ líquido deber ser lo más alta posible pues un exceso de líquido (agua) disminuye la velocidad de colaje, moja mucho el molde retrasando su secado y reduce la duración del molde.

4.- El objeto colado debe desprenderse de la pared del molde en un tiempo adecuado. Un despegue prematuro puede ser causa de piezas defectuosas y uno retardado creará tensiones que pueden llegar a la ruptura.

5.- La composición de la pasta no debe ser demasiado magra - (poco plástica) ni excesivamente plástica (grasa). En el primer caso, una vez endurecida la pieza carecerá de la suficiente cohesión y no resistirá las tensiones de la contracción al despegar del molde y se agrietará. En el caso de que la plasticidad de la pasta sea excesiva, la pieza contraerá demasiado y se deformará; el despegue será prematuro y la absorción de agua por

parte del molde cesará cuando el espesor de la pared y su consolidación todavía son insuficientes.

6.- Una adecuada velocidad de colaje. El espesor de la pared de la pieza (o " toma de grueso ") debe adquirirse a una velocidad controlable y acorde con el ritmo adecuado de producción y con sus buenas propiedades.

Estas características de las barbotinas pueden lograrse con una conveniente mezcla de sólidos, un líquido y agentes modificantes.

I.6.1. Fase Sólida

Los principales aspectos de las partículas sólidas a tener en cuenta son: tamaño, superficie específica y distribución de - tamaños.

El tamaño de las partículas varía ampliamente, dependiendo de la densidad del material y de las características deseadas para el producto cocido. Los cuerpos muy porosos pueden contener fracciones groseras, hasta de 1 mm. Los cuerpos densos, con un - buen porcentaje de vitrificación, requieren partículas inferiores al micrómetro en una notable proporción. Este es el caso de pastas arcillosas para cerámica fina.

Así mismo, es importante la superficie específica, directamente relacionada con el tamaño, pero que también depende de la forma de las partículas. Las materias pulverulentas obtenidas - por calcinación son de forma irregular y tienen mayores superficies específicas que las preparadas por fusión y posterior molturación.

Otro factor a destacar es la distribución de tamaños de -

partícula. La pieza cruda debe tener alta densidad para evitar una gran contracción en la cocción. Esto puede lograrse mediante un adecuado empaquetamiento de partículas. La densidad máxima se alcanza usando una distribución de tamaños dada por

$$P = \left(\frac{x}{D} \right)^m$$

en la que P = porcentaje de subtamaño (tamaños por debajo de);
x = tamaño de partícula ; D = tamaño de partícula máximo presente ; m = una constante entre 0,33 y 0,50.

I.6.2. Fase líquida

La fase líquida de una barbotina para colaje debe reunir las siguientes propiedades:

- presión de vapor relativamente baja;
- compatibilidad con el sólido en suspensión;
- no tóxica y poco riesgo de inflamabilidad;
- barata;
- baja viscosidad y
- capacidad para disolver los agentes defloculantes.

Para la mayor parte de los materiales el vehículo ideal es el agua. Conviene usar agua destilada o desionizada para evitar la interferencia de las impurezas minerales del agua natural. Son particularmente molestos en este sentido los sulfatos solubles, que contribuyen al deterioro del molde y que exigen más de

floculante, lo que conduce a colados frágiles.

En casos en que el material reaccione con el agua, se pueden usar líquidos orgánicos.

I.6.3. Defloculantes

En general, la defloculación viene favorecida por los siguientes factores:

1.- Presencia de cationes monovalentes en concentración baja ($< 10^{-3}$ N). Su eficacia disminuye a medida que crece el peso atómico: $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$.

2.- Eliminación de los cationes molestos (floculantes) preferentemente en forma de sales insolubles.

3.- Un exceso de iones OH^- libres en el medio dispersante.

4.- Separación de la fase dispersante de otros aniones (SO_4^{2-} , Cl^-) que tienden a sustituir los OH^- de la superficie de la partícula.

5.- Que no haya un exceso de electrolito, lo que se controla manteniendo un pH entre 8,5 y 10,5, según el tipo de defloculante utilizado.

La variedad de defloculantes es casi ilimitada. Entre los defloculantes inorgánicos son clásicos: carbonato sódico (anhidro o cristalizado) y silicato sódico. El silicato fluidifica más rápidamente, disminuye considerablemente la tixotropía y se considera como "agente endurecedor" de las barbotinas; en cambio, el carbonato sódico actúa con mayor lentitud, da barbotinas más tixotrópicas y se considera "agente ablandador" de las mismas.

I.7. Materias primas cerámicas

Las materias primas cerámicas rara vez son sustancias puras. Las arcillas, por ejemplo, constan a menudo de diversos minerales, aunque en muchos casos predomina un sólo tipo de mineral. Además, suelen ir acompañadas de "impurezas" que pueden influir notablemente en sus propiedades.

El estudio científico de las arcillas es complejo y ofrece muchas dificultades (GRIMSHAW, 1971). El hecho de que las arcillas contengan muchos tipos de minerales, la mayor parte de los cuales se hallan en forma de diminutas partículas, hace difícil su exámen incluso con los métodos experimentales modernos.

La fabricación cerámica actual necesita de un conocimiento lo más completo posible de todos los factores que intervienen en los procesos industriales. Entre tales conocimientos destacan los referentes a las materias primas, de las que conviene conocer principalmente sus composiciones química y mineralógica, y cómo el estado físico y la naturaleza química de las mismas pueden influir en las propiedades, tanto durante las etapas de su elaboración como en la utilización de los productos obtenidos.

Las materias primas usadas en la preparación de las pastas cerámicas se pueden incluir en dos grandes grupos:

- Materiales grasos o plásticos.
- Materiales desgrasantes o no plásticos.

Una de las características principales de las materias del primer grupo es la plasticidad, que puede definirse como la propiedad de que cuando se mezclan con agua en proporciones adecuadas forman una masa coherente, capaz de adquirir cualquier forma deseada bajo la acción de una fuerza y de retenerla cuando

la fuerza moldeadora cesa.

Las materias plásticas son esencialmente: arcillas, caolines, bentonitas, etc. Las no plásticas, denominadas también "desgrasantes", cuando se añaden a las arcillas rebajan la plasticidad de éstas, haciéndolas menos untuosas al tacto, menos grasas.

I.7.1. Arcillas

Son un producto de meteorización de las rocas ígneas, por lo que frecuentemente se habla de mineral o "sustancia arcillosa" refiriéndose al componente del producto natural que posee las propiedades características de la arcilla.

Las propiedades fundamentales de las arcillas son:

- Las relacionadas con su manipulación y trabajabilidad, tales como plasticidad, resistencia en seco, desgaste a la abrasión, etc;
- Las que se refieren al comportamiento en el secado: contracción, deformación, facilidad de secado;
- Las vinculadas a su comportamiento en la cocción: contracción, deformación, margen de cocción etc;
- Las que tienen después de calcinadas: color, absorción, aptitud para la decoración, refractariedad, etc.

Por su plasticidad, las arcillas son de dos tipos: grasas, las muy plásticas y magras, las menos plásticas.

Desde el punto de vista de su formación en la Naturaleza, se denominan arcillas residuales aquéllas que han experimentado poco o ningún transporte, encontrándose en el punto donde se for

maron, y arcillas sedimentarias, las que han sido transportadas y depositadas, quizá muchas veces.

Las arcillas, en su estado natural, constan de:

- minerales primarios, que se hallaban presentes en las rocas ígneas y apenas han alterado su composición;

- minerales secundarios, producidos por la acción de agentes químicos y físicos sobre los primarios.

Los tres minerales primarios más importantes, que suelen contener las arcillas, son: cuarzo, feldespatos y micas.

La sílice libre es frecuente en las arcillas, bien sea como cuarzo o como sílice amorfa. La presencia de sílice en las arcillas rebaja su plasticidad, disminuye las contracciones en el secado y en la cocción, reduce las resistencias a la tracción y al choque, etc.

En las arcillas residuales, se halla principalmente en estado cristalino (cuarzo) y en las sedimentarias, aparece más como variedades amorfas o criptocristalinas.

La sílice que no se halla como cuarzo es más reactiva, se convierte más fácilmente en cristobalita y tridimita y se combina con fundentes a temperatura sensiblemente más baja.

Los feldespatos constituyen un grupo de aluminosilicatos que aportan cationes como potasio, sodio, calcio y bario. Son frecuentes en las arcillas residuales, pero no en las sedimentarias. Forman mezclas isomorfas y por tanto, su composición es muy variable respecto al catión metálico que contienen. Actúan como fundentes vigorosos en las pastas cerámicas. No es raro encontrar cristales de feldespato bien desarrollados en los cuer-

pos cerámicos cocidos, ricos en alcalinos o en calcio, pues - son productos comunes de la cristalización de aluminosilicatos fundidos.

Con la palabra mica se designa un grupo de minerales que cristalizan en el sistema monoclinico y forman unas partículas laminares características. Constan de aluminosilicatos de K, Na Li, Fe y Mg.

Las micas principales son:

- moscovita , $K_2O \cdot 3 Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2 \cdot 2 H_2O$
- paragonita, o mica sódica
- lepidolita, o mica lítico-potásica

son bastante estables y se hallan frecuentemente en las arcillas:

Otro grupo de micas constituyen el sistema de la biotita y en él se hallan:

- biotita, $K(Mg, Fe)_3 AlSi_3O_{10}(OH)_2$, o mica ferromagnésica
- zinnwaldita, o biotita lítica
- flogopita, $AlMg_3 KH_2 Si_3O_{12}$, o mica magnésica.

Por erosión se transforman en clorita, por lo que no se encuentran con frecuencia en las arcillas.

Cualquier tipo de mica, pero especialmente la biotita, resulta molesto en las arcillas que deben tener buena blancura a la cocción, por el hierro que aportan.

Los minerales secundarios son mucho más frecuentes en - las arcillas y comprenden: el grupo del caolín, las montmorillonitas, las cloritas, las vermiculitas y las micas hidratadas.

El grupo del caolín o familia de las kanditas está integrado por: caolinita, haloisita, nacrita, dickita, livesita y alofana.

La formación de estos minerales se ha desarrollado: o - por penetración desde la superficie terrestre de agua conteniendo CO_2 disuelto o por infiltración desde el interior de la tierra, a temperatura elevada, de vapor de agua y gases ácidos (CO_2 borados o fluorados) que caolinitizaron el feldespató en el momento de su cristalización a partir del magma fundido. Independientemente del feldespató de partida (ortosa o anortita), el producto final siempre es la caolinita (DALE, 1963).

La caolinita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, es el componente principal de muchos caolines. La haloisita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, se forma bajo condiciones ácidas fuertes, en regiones de actividad volcánica. En España, caolines haloisíticos son los gallegos (Burela). La nacrita y la dickita son las especies mejor cristalizadas, probablemente a partir de disolución bajo condiciones ácidas específicas. La livesita, es una forma desordenada de grano fino, frecuente en las arcillas sedimentarias. La alofana, de composición variable, es poco frecuente.

Los minerales del grupo de la montmorillonita son menos comunes que los de la caolinita, pero se conocen muchos ejemplos. Su composición química es variable. Las arcillas que contienen cantidades considerables de minerales de la montmorillonita reciben el nombre de bentonitas.

Estructuralmente se diferencian ambos tipos de minerales en que, la caolinita está constituida por dos láminas (una octaédrica y otra tetraédrica) y la montmorillonita consta de tres láminas: la octaédrica de Al situada entre dos tetraédricas de Si.

Una diferencia esencial en el apilamiento de las capas en ambas estructuras estriba en que en la caolinita no hay espacios intercapas y la red no es susceptible de expansión; en

la montmorillonita, existe un espacio entre las unidades estructurales capaz de alojar en él moléculas de agua u otros compuestos polares, dando así una estructura expansionable.

La montmorillonita mineral siempre difiere de la fórmula constitucional teórica, $(OH)_4 Si_8 Al_4 O_{20} \cdot nH_2O$, en dos aspectos

- el ión Al^{3+} reemplaza al Si^{4+} , hasta en un 15%, en la coordinación tetraédrica;

- el Mg , Fe , Zn, Ni y otros elementos sustituyen parcial o totalmente al Al en la lámina octaédrica.

Las sustituciones en la red de la montmorillonita dan siempre una misma deficiencia neta de carga, por celda unidad, de 0,66. Esta se neutraliza por cationes intercambiables que quedan absorbidos entre las unidades cristalográficas y junto a las aristas.

Existe una gran diferencia en las capacidades de intercambio catiónico entre la caolinita y la montmorillonita:

Caolinita	2-5	miliequivalentes/100 g
Montmorillonita	75-150	" "

si dicha capacidad se expresa en iones intercambiables por celda unidad, los 100 meq/100 g, corresponden a unos 2/3 de ión monovalente.

Estas disposiciones estructurales se manifiestan en los procesos cerámicos en diversos sentidos, p. ej., en las propiedades reológicas. La utilización de dispositivos con fuerzas de cizalladura extraordinariamente altas dispersa totalmente los agregados cristalinos de la montmorillonita o de la caoli-

nita en laminillas individuales, llegando a duplicar y hasta - triplicar la superficie específica, produciendo así un considerable aumento de la resistencia en crudo, de singular importancia práctica.

Otros minerales secundarios minoritarios en las arcillas son:

- Attapurgita o paligorskita, esencialmente un silicato de magnesio hidratado.

- Cloritas, un grupo de aluminosilicatos hidratados de hierro y de magnesio principalmente, que se presentan como láminas verduzcas parecidas a las micas y que son constituyentes comunes en muchas arcillas sedimentarias.

- Vermiculitas, silicato de magnesio hidratado con algo de hierro. Se exfolian al calentarlas. Son más blandas que las micas y generalmente rojas, marrones o negras.

Las micas hidratadas son un producto de alteración de las micas verdaderas, a partir de las cuales algunos iones alcalinos han sido lixiviados y ha entrado más agua en la red. Suelen aparecer como constituyentes alcalinos en muchas arcillas sedimentarias. También se denominan ilitas, entre las que se halla la sericita. Otra variedad es la glauconita, silicato o aluminosilicato hidratado de magnesio y calcio con un contenido variable en hierro.

I.7.2. Caolines

La mayor parte de ellos constan de caolinita, sin ningún otro mineral arcilloso, aunque en algunos la caolinita puede ser de tipo desordenado.

Los hay de dos tipos: caolín primario o residual cuando se halla en el mismo sitio donde estaba la roca madre; caolín secundario o sedimentario, si ha sido arrastrado por las aguas y luego sedimentado formando depósitos o yacimientos. La mayor parte son primarios.

Desde un punto de vista geológico, los caolines son arcillas muy jóvenes y la caolinitización está teniendo lugar todavía. El rendimiento en caolinita es relativamente pequeño. - En casos favorables es del 10-20% de la roca mineral o caolín bruto. Por ello debe someterse a un proceso de enriquecimiento o lavado, en el que se efectúa una separación de los demás minerales. En los caolines lavados la proporción de caolinita es habitualmente superior a la de las arcillas, pero su plasticidad es inferior a la de éstas.

Los caolines comerciales (lavados) de buena calidad contienen entre 80-90% de mineral arcilloso (alguno más), acompañado principalmente de cuarzo libre y micas de grano fino o hidratadas. Pueden tener otras impurezas, a veces molestas, como Fe_2O_3 y TiO_2 .

En España hay caolines relativamente plásticos. Las grandes zonas de producción de caolines cerámicos de buena calidad son: Galicia (Burela, Lage), Guadalajara y la de Cuenca-Valencia Teruel.

Los caolines son los componentes arcillosos principales de las porcelanas porque su contenido en hierro es lo suficientemente bajo para dar color blanco y traslucidez al producto cocido. Los caolines que cuecen menos blanco se utilizan en diversas pastas de loza finas, de productos sanitarios, de gres etc.



I.7.3. Componentes químicos de las arcillas

Los principales son: sílice, alúmina, minerales alcalinos, compuestos de hierro, cálcicos, magnésicos, de titanio, - de manganeso, materia carbonosa, agua, cationes intercambiables (GRIMSHAW, 1971).

La sílice y la alúmina, particularmente la primera, además de presentarse en las arcillas en estado combinado formando los minerales de la arcilla o con bases constituyendo feldspatos, micas u otros aluminosilicatos, también se hallan en estado libre.

Los minerales arcillosos confieren a las arcillas la capacidad de absorber agua con la que forman una masa plástica. Las montmorillonitas son extraordinariamente plásticas y las - kanditas lo son menos. Los minerales del caolín son los más refractarios, porque contienen muchos menos elementos fundentes que los de los otros grupos; son blancos a la cocción (salvo la livesita) y constituyentes principales de los productos de cerámica fina.

En el secado, la arcilla y el caolín se contraen, lo que permite que las pastas arcillosas despeguen de los moldes de yeso, facilitando así el desmoldeo de las piezas. Pero si la contracción es excesiva o se produce con rapidez, pueden - provocarse deformaciones y grietas.

Los efectos principales de la sílice libre en las arcillas son: rebaja la plasticidad, disminuye la contracción en el secado y en la cocción, reduce las resistencias a la tracción y al choque, etc.

La presencia de alúmina libre en las arcillas también - disminuye la plasticidad y aumenta la refractariedad de las mismas.

Los elementos alcalinos se hallan en las arcillas como feldespatos, micas, cationes intercambiables o sales solubles (K_2SO_4 , Na_2SO_4 , NaCl). En los productos vitrificados (gres, porcelana) cuanto mayor es la proporción de potasa o sosa, más fusible es la pasta. En productos incompletamente sinterizados - (mayólica, loza) cuanto mayor es el contenido en dichas bases más compacto será el cuerpo después de la cocción a su temperatura de acabado.

La presencia de álcalis en las arcillas reduce la temperatura de vitrificación, la contracción en el secado, las resistencias en crudo de las pastas, etc.

Los compuestos ferruginosos colorean los cuerpos cerámicos. En cerámica blanca (pastas de china o de porcelana) molesta la presencia de muy pequeñas cantidades de óxido de hierro. Para contrarrestar el efecto colorante o bien se cuece en atmósfera reductora que convertirá al óxido férrico en ferroso o se añade a la pasta (porcelana) pequeñas cantidades de un compuesto de cobalto que actúa como blanqueante.

Los compuestos calcáreos actúan como fundentes produciendo un líquido móvil de gran poder corrosivo que al enfriarse da un vidrio que ejerce un poder ligante y confiere al producto cocido una impermeabilidad y resistencia a los ácidos y otros -- agentes químicos.

En los caolines, la materia orgánica está prácticamente ausente. Las "ball-Clay" contienen generalmente del 3 al 4 % ,

influyendo sobre la materia prima oscureciéndola. Al quemarse aumenta la porosidad del cuerpo calcinado, pero si la combustión no es completa puede originar el llamado "corazón negro" y si es demasiado rápida puede provocarse una supervitrificación y una deformación.

El agua también puede considerarse, al menos formalmente, como un mineral integrante de las arcillas. Se halla bajo distintas formas. Primeramente tenemos el agua de constitución que se halla en la red cristalina como OH y que se libera sólo a temperaturas relativamente altas (400-700°). El agua de hidratación, en muchos casos ligada a cationes y que se pierde a temperaturas mucho más bajas. En las aristas rotas de los cristales se produce una deficiencia de carga y en ellas pueden fijarse grupos hidroxilo o moléculas de agua; suele denominarse agua de "enlaces rotos" y la unión es tan fuerte que sólo se pierde a temperaturas altas.

La estructura laminar de los minerales de la arcilla, especialmente en los del grupo de la montmorillonita, permite que en los espacios interlaminares se intercalen moléculas de agua. Esta se llama "agua absorbida", para diferenciarla de la "adsorbida" que se adhiere a la superficie exterior del mineral.

Finalmente se habla de agua libre, en la que se incluye todo exceso de agua naturalmente presente o que se ha incorporado durante el tratamiento del material.

Entre los cationes intercambiables predominan: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , dependiendo fundamentalmente del modo y el entorno de formación de las arcillas naturales. Si se encuentran en cantidades apreciables, pueden influir sobre la plasticidad, contracción en el secado y propiedades de cocción de las arcillas. Así

si un catión floculante (Ca^{2+}) reemplaza a uno defloculante (Na^+ o K^+), la plasticidad aumenta.

I.7.4. Sílice

La sílice libre es el segundo componente importante en un material cerámico tradicional. Los principales materiales silíceos naturales usados en la industria cerámica comprenden:

- cuarzo ;
- rocas silíceas: cuarcitas, arenas silíceas, etc ;
- sílice amorfa: "flint" (pedernal), tierra de diatomeas, etc.

Las formaciones rocosas silíceas de valor en cerámica - contienen variedades cristalinas o amorfas, o mezclas de ambas. El cuarzo cristalino es la materia esencial para la fabricación de vidrios silíceos, en los que las impurezas deben ser mínimas.

Aunque la sílice cristalina es un constituyente fundamental en cerámica, en estado libre puede crear dificultades, tales como:

- agrietamiento de la pieza, si se cuece o se enfría demasiado rápidamente;
- rebaja la resistencia mecánica de la loza y otras pastas cerámicas;
- disminuye la resistencia al choque térmico en los recipientes para cocinar;
- puede afectar desfavorablemente al aspecto del esmalte.

Todos estos defectos tienen su origen en el fenómeno de la inversión.

La misión de la sílice no siempre es la misma, dependiendo del tipo de cerámica. Así, en los materiales porosos (loza) actúa más bien de relleno; en los densos (porcelana) ayuda a la formación de vidrio, e incluso puede mejorar la resistencia mecánica.

I.7.5. Feldespatos

Los feldespatos y materiales feldespáticos son los fundentes más valiosos usados en pastas y esmaltes cerámicos, - particularmente en la fabricación de loza fina, china, porcelana y gres. Se prefieren la ortosa, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ y la albita, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. El producto comercial denominado - "feldespato potásico" es más bien mixto, conteniendo aproximadamente de 3 a 4 partes de ortosa por 1 de albíta.

Los feldespatos no tienen un punto de fusión definido. La ortosa empieza a "moverse" hacia los 1160o, siendo completa la fusión a 1290 o. La albíta "funde" a 1160 o. Una mezcla del 65% de ortosa y 35% de albíta funde a 1070 o.

Los feldespatos más puros cuecen blanco y al fundir dan un vidrio incoloro extraordinariamente viscoso.

El intervalo de temperaturas de cocción ("palier de vitrificación") de las pastas con feldespatos alcalinos es relativamente amplio; los calcáreos funden a temperatura más alta, pero su acción fundente es mucho más brusca y eficaz, dando un

"palier" de vitrificación más restringido.

Relativamente nuevos en cerámica y poco utilizados, son los feldespatos de litio: la espodumena ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) y la petalita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$). Cabe destacar su alto poder fundente y el hecho de que las mezclas con arcillas (en ciertas proporciones) dan pastas de dilataciones muy pequeñas, nulas e incluso negativas. Esto es de gran importancia para la resistencia al choque térmico.

Entre los minerales alcalinotérreos que pueden utilizarse como fundentes se pueden mencionar: el talco, $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; la wollastonita, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, particularmente útil para eliminar la expansión por humedad, un problema en la fabricación de loza que conduce al cuarteo.

BIBLIOGRAFIA

ALIPRANDI, G.

1979 Materiaux Refractaires et Céramiques techni--
ques. I. Elements de Ceramurgie et Technologie
7a ed. Paris.

BUDWORTH, D.W.

1970 An Introduction to Ceramic Science. Pergamon -
Press. Oxford.

DALE, A.J.

1963 Modern Ceramic Practice. Maclaren & Sons. Ltd.
London.

FORD, W.F.

1967 The Effect of Heat on Ceramics. Institute of -
Ceramic Textbook. Vol,4. Maclaren & Sons. Lon-
dres.

GIPPINI, G.

1979 Pastas Cerámicas. Sociedad Española de Cerámi-
ca. Madrid.

GRIMSHAW, R.W.

1971 The Chemistry and Physics of Clays. 4 ed. Er-
nest Benn Ltd.

- HAUSSONNE, M.
1969 Technologie Céramique Générale. Vol, I. J.B.
Baillières & Fils.
- JOUENNE, C.A.
1975 Traité de Ceramiques et Materiaux minéraux.
7a ed. Paris.
- KINGERY, W.D. (ed)
1958 Ceramic Fabrication Processes. John Wiley & -
Sons. New York.
- MOORE, F.
1965 Rheology of Ceramic Systems. Institute of Cera
mic Textbook, Vol,2. Maclaren & Sons. London.
- NORTON, F.H.
1975 Cerámica Fina. Tecnologia y Aplicaciones. Ed.
Omega. Barcelona.
- RADO, P.
1969 An Introduction to the Technology of Pottery.
Pergamon Press. Oxford.
- RADO, P.
1971 The Strange Care of Hard Porcelain. Trans.I.
Brit. Ceram. Soc., 70(4), 131-139.



- RADO, P.
1971 Symposium on " Development of Pottery Bodies " Hard Porcelain. Trans. J. Brit. Ceram. Soc, 74 (5). 153-158.
- RYAN, W.
1978 Properties of Ceramic Raw Materials. Pergamon Press. Oxford.
- SINGER, F.; SINGER, S.
1976 Cerámica Industrial. Enciclopedia de Química - Industrial. Vol,9. Ed. Urmo. Bilbao.
- VITTEL, C.
1976 Pates et Glaçures Cêramiques. Ed. Delta S.A. Vevey.
- WANG, F.F.Y (ed)
1976 Fratisse on Materials Science and Technology. Vol,9. Ceramic Fabrication Processes.
- WORRALL, W.E.
1975 Clays and Ceramic Raw Materials. Applied Science Publishers Ltd. London.

II. MATERIAS PRIMAS

II. MATERIAS PRIMAS

II.1. Introducción

Las materias primas que hemos utilizado en la realización del presente trabajo se hallan disponibles en el comercio, después de haberlas sometido a una serie de procesos para su enriquecimiento y purificación.

A estas materias primas les hemos efectuado una serie de ensayos, que cualitativamente nos han orientado sobre la naturaleza mineralógica de los constituyentes de estos materiales

Los ensayos que hemos realizado son:

- Coloración de los materiales cocidos.
- Análisis químico.
- Análisis térmico diferencial.
- Análisis termogravimétrico.
- Análisis difractométrico.
- Análisis dilatométrico.
- Curvas de defloculación.

A partir del análisis químico hemos obtenido la composición mineralógica aproximada de dichos materiales.

II. 2. Ensayo de coloración de los materiales cocidos

En la preparación de porcelanas, la elección de las materias primas depende de la blancura de las materias cocidas.

Hemos sometido las materias que vamos a utilizar a una cocción a 1250 °C, y hemos observado que los caolines presentaban una coloración blanca, que los hacía utilizables. En los feldespatos, hemos observado un vidrio sin ningún tipo de manchas puntiformes. Luego, tanto los caolines como los feldespatos, son materias primas aceptables para la obtención de productos de porcelana.

II. 3. Análisis químico

El análisis químico de las materias primas utilizadas consta en la tabla II.1.

A partir de los valores obtenidos en el análisis químico podemos hacer las siguientes observaciones:

- Los caolines poseen un contenido bajo en Fe_2O_3 , y TiO_2 , lo que nos permite obtener productos de cocción blanca.
- Es de notar que el caolin C-6 presenta un alto contenido en CaO, respecto a los caolines C-5 y C-8. No obstante, el contenido total en CaO de las composiciones es muy pequeño y prácticamente no tendrá ninguna influencia sobre el posterior estudio del calcio como mineralizador.

TABLA II.1.

	C - 5	C - 6	C - 8	F - 1	F - 6	Q
Pf.	12,45	13,01	12,58	0,48	0,25	0,30
SiO ₂	50,80	50,96	50,40	65,92	74,10	97,40
Al ₂ O ₃	34,73	32,97	35,40	19,32	15,60	0,60
Fe ₂ O ₃	0,58	0,32	0,47	0,32	0,15	0,20
TiO ₂	0,11	0,02	0,08	----	----	----
CaO	0,38	1,72	0,15	0,84	0,75	0,10
MgO	0,15	0,10	0,13	0,11	0,10	----
Na ₂ O	0,00	0,13	0,02	2,86	7,80	0,10
K ₂ O	0,27	0,55	0,44	10,42	1,20	0,50

- En el caso de los feldespatos, podemos observar que vamos a utilizar uno predominantemente sódico y el otro potásico, para cubrir ambas posibilidades, de los efectos combinados de calcio-potasio y calcio-sodio.

- El feldespato sódico posee un porcentaje en SiO_2 muy alto, lo que nos permite preveer que su contenido en sílice libre va a ser bastante elevado.

II. 4. Cálculo de la composición mineralógica de las materias primas.

Vamos a obtener a partir del análisis químico, la composición mineralógica de las materias primas utilizadas, caolines y feldespatos, mediante dos métodos diferentes.

a) En el caso de los caolines vamos a determinar el contenido en cuarzo, caolinita y mica, siguiendo el método expuesto por Hoffmann y Haacke (1962), basándose en que la caolinita, así como las micas dioctaédricas pobres en hierro, poseen aproximadamente el mismo contenido en Al_2O_3 , mientras que en la pérdida por calcinación se diferencian notablemente. Estas condiciones pueden cumplirse con buena aproximación en nuestro caso. Así obtenemos los valores que constan en la tabla II.2.

TABLA II.2.

	% Al ₂ O ₃	% pérdida por calcinación	% caolinita	% caolinita + mica	% mica	% cuarzo
C - 5	34,73	12,45	88,32	90,21	1,89	9,26
C - 6	32,97	13,01	-----	85,64	-----	14,14
C - 8	35,40	12,58	88,87	91,95	3,08	7,72

Es de resaltar que en el caolín C-6 no podemos calcular el contenido en caolinita mediante este método, ya que contiene una pérdida por calcinación muy alta, de manera que el contenido en caolinita que obteníamos era mayor que el contenido de caolinita y mica juntos. No obstante, se observa que su contenido en caolinita y mica es menor que en los caolines C-5 y C-8, de lo que se deduce que es menos rico en caolinita, al mismo tiempo que más rico en cuarzo libre.

b) En el caso de los feldespatos vamos a expresar la composición mineralógica mediante el análisis racional clásico, como lo expresan Sundius y Nordgren en 1956. En este método a partir del contenido en Na_2O , K_2O y CaO del análisis químico, obtenemos respectivamente el porcentaje de feldespato sódico, feldespato potásico y feldespato cálcico que contienen las materias primas.

Los contenidos en caolinita y cuarzo se obtienen a partir de los porcentajes de Al_2O_3 y SiO_2 que quedan libres. La composición de los feldespatos utilizados F-1 y F-6, la expresamos en la tabla II.3.

	F - 1	F - 6
% feldespato potásico	68,48	9,23
% " sódico	26,88	85,92
% " cálcico	4,64	4,85

En la tabla anterior, vemos que los feldespatos utilizados tienen composición predominantemente potásica (F-1) y sódica (F-6).

Expresando la composición total de ambos feldespatos tenemos (tabla II.4).

TABLA II.4.

	F - 1	F - 6
% feldespato potásico	61,66	7,10
% " sódico	24,20	66,10
% " cálcico	4,18	3,73
% caolinita	4,50	0,12
% cuarzo	5,49	22,43

Es de destacar, el alto contenido en cuarzo libre del feldespato sódico (F-6) respecto al contenido en cuarzo libre del feldespato potásico (F-1).

II.5. Análisis térmico diferencial

Para la obtención de la curva de ATD, se ha utilizado un aparato de la casa Mettler, modelo TA1.

Las condiciones de trabajo han sido las mismas en todos los casos:

- Se ha utilizado como material inerte alúmina.
- El tamaño de partícula de la sustancia problema ha sido $< 20 \mu\text{m}$.
- Las muestras se han mantenido en desecador durante 48 h.
- La velocidad de calentamiento ha sido de $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A partir de las figuras II.1; II.2 y II.3, que representan las curvas de ATD de los caolines C-5; C-6 y C-8, se pueden hacer las siguientes consideraciones:

- No se observan efectos endotérmicos importantes a temperaturas cercanas a los 100°C , lo que indica que se trata de materiales cristalinos.

- En los caolines C-6 y C-8, se observa un amplio y poco profundo efecto exotérmico entre 200°C y 400°C , que juntamente con el efecto exotérmico mucho menos pronunciado entre 750°C y 800°C puede ser indicio de la presencia de algo de micas. Estos efectos no se observan en la curva de ATD del C-5.

- En las gráficas se observa que el efecto endotérmico correspondiente a la deshidroxilación fundamental de la red de caolinita, comienza en todos los casos a unos 400°C y termina a unos 650°C , presentando el máximo a unos 550°C .

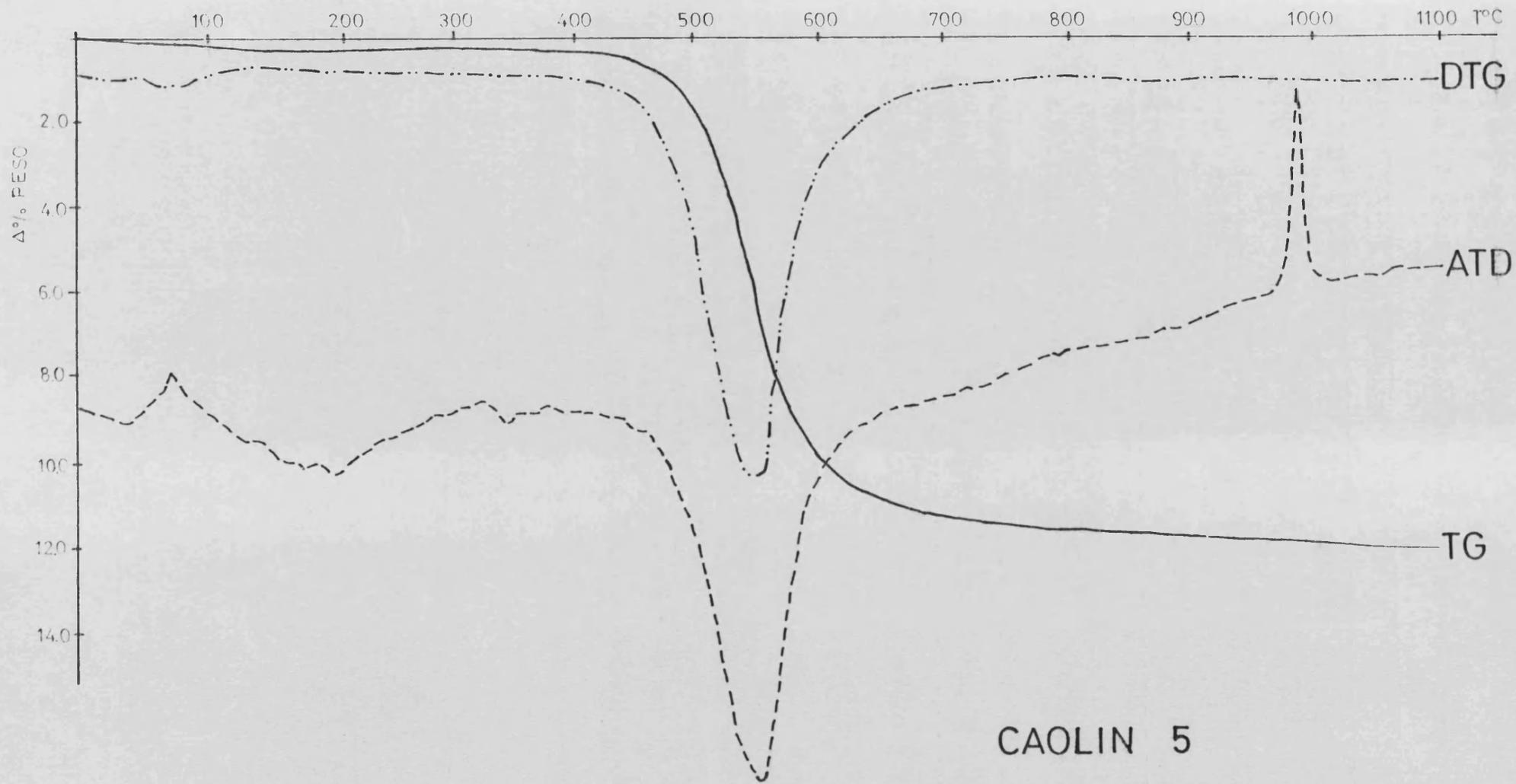
- Hacia los 980 °C, se observa un efecto exotérmico agudo. Su forma e intensidad, así como la inclinación del tramo de la curva que le precede, indican la buena cristalinidad del material caolinítico. En nuestro caso, podemos observar que el caolín C-8 posee un pico más intenso, lo que parece indicarnos mayor cristalinidad que los caolines C-5 y C-6.

II. 6. Análisis termogravimétrico

A partir de las curvas termogravimétricas representadas en las figuras II.1 , II.2 y II.3., podemos hacer las siguientes consideraciones:

- Las pérdidas de peso debidas a la deshidroxilación de la caolinita comienza en todos los casos a unos 400 °C y termina a unos 700 °C.

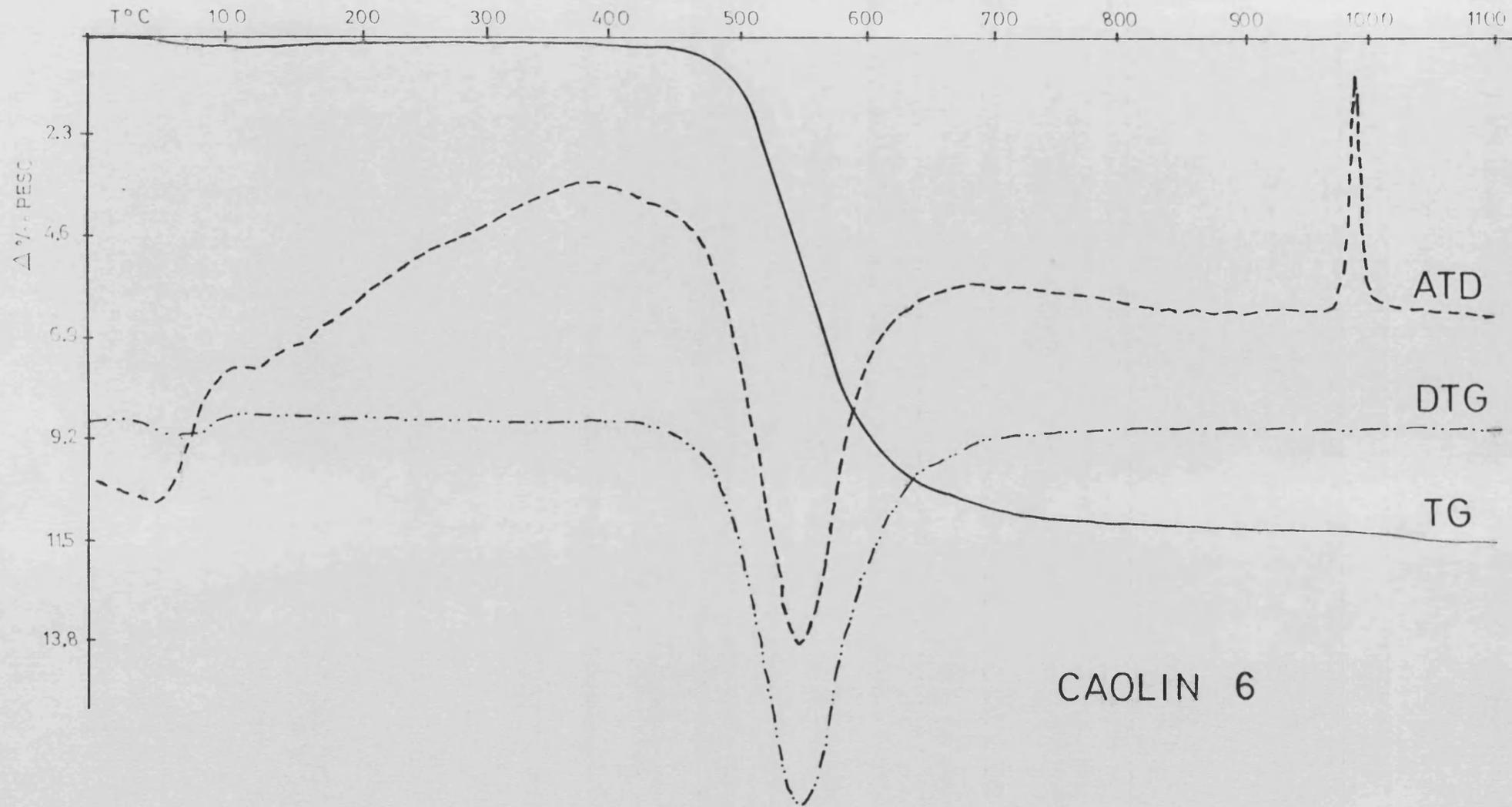
- Según Bain y Morgan (1969) suponiendo que la pérdida de peso entre 400° y 700 °C, es totalmente debida al agua de constitución de la caolinita podemos hacer una estimación semicuantitativa del contenido en caolinita de dichas materias. Así, - teniendo en cuenta que la pérdida para la caolinita pura es el 13,9% y considerando que el porcentaje de pérdida teórica en - el intervalo de 480 °C a 650 °C, es de aproximadamente 12,6% , el contenido en caolinita de nuestros caolines viene dado en la tabla II.5.



CAOLIN 5

Fig. II-1





CAOLIN 6

Fig. II-2

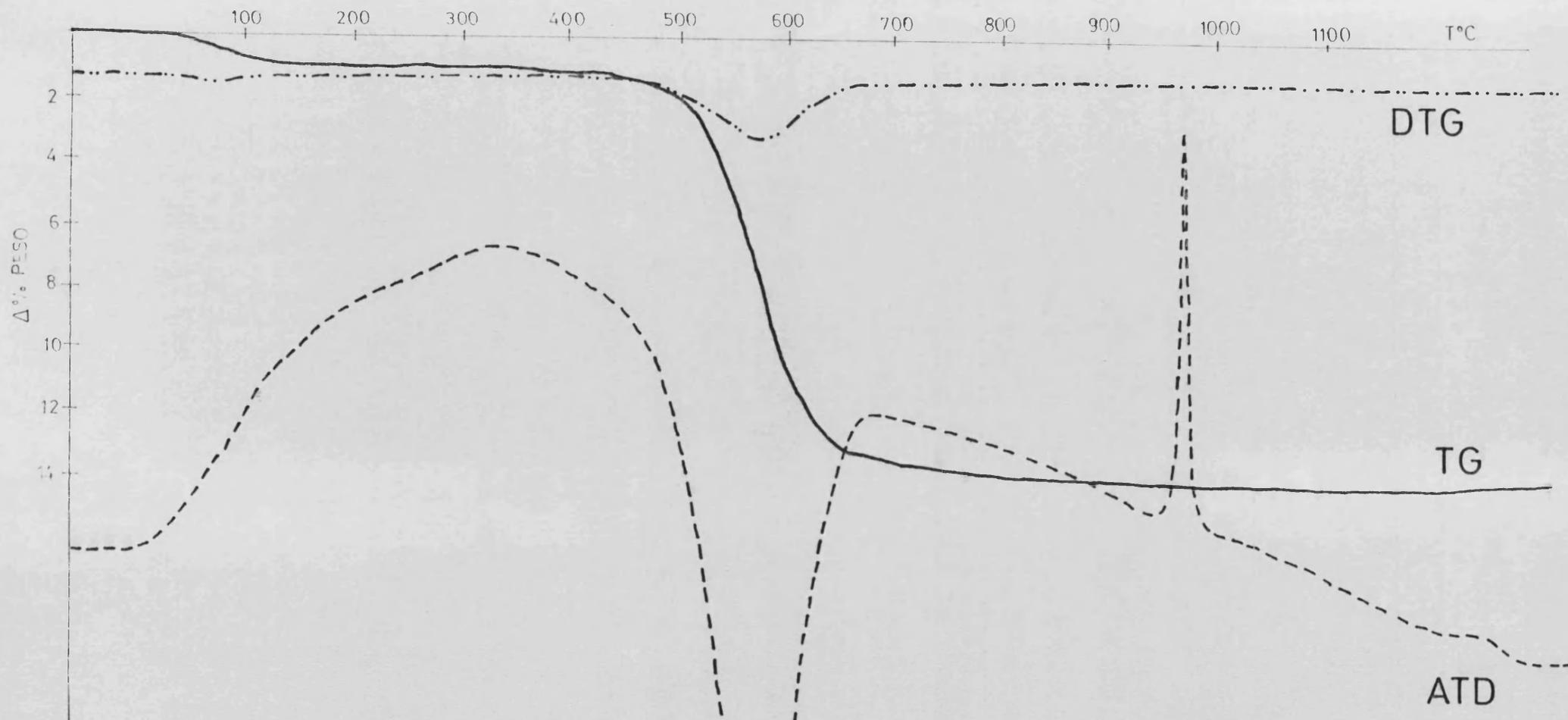


Fig. II-3

CAOLIN 8

TABLA II.5

	C - 5	C - 6	C - 8
% pérdida 480° - 650 °C	9,8	9,5	11,5
% caolinita	77,8	75,3	91,3

Comparando con los valores obtenidos mediante cálculo por el método de Hoffmann y Haacke (1962), vemos que en los caolines C-6 y C-8 el contenido en caolinita se ajusta bastante bien mientras en el caolín C-5 hay una disminución en la riqueza en caolinita respecto al valor calculado por dicho método.

II. 7. Análisis dilatométrico

Se ha realizado el estudio dilatométrico, en un dilatómetro absoluto modelo L 75/3 de la firma Sinseis.

Las condiciones de preparación del material son las mismas en todos los casos. Se ha partido de 1,5 gramos de material y hemos obtenido barritas de aproximadamente 25 mm.

Se han representado los valores obtenidos de los caolines C-5 , C-6 y C-8 en ‰ de contracción-dilatación frente a temperatura, en la tabla II.6.

Las curvas dilatométricas de los caolines C-5 , C-6 y

TABLA II.6.

T °C	caolín A	caolín B	caolín C
50	0,06	-0,04	0,05
100	0,04	+0,14	0,15
150	0,31	-0,38	0,30
200	0,59	+0,78	0,50
250	0,95	1,15	0,85
300	1,35	1,53	1,20
350	1,76	1,89	1,60
400	2,14	2,30	2,00
450	2,60	2,82	2,50
500	2,91	3,20	2,90
550	1,66	2,30	1,95
600	-3,09	-0,19	-3,00
650	-8,00	-6,22	-8,10
700	-9,82	-8,09	-9,80
750	-11,41	-9,96	-11,55
800	-12,86	-11,80	-13,05
850	-14,18	-12,83	-14,75
900	-16,41	-14,61	-17,45
950	-22,29	-20	-27,85
1000	-30,47	-28,21	----

CAOLIN 5

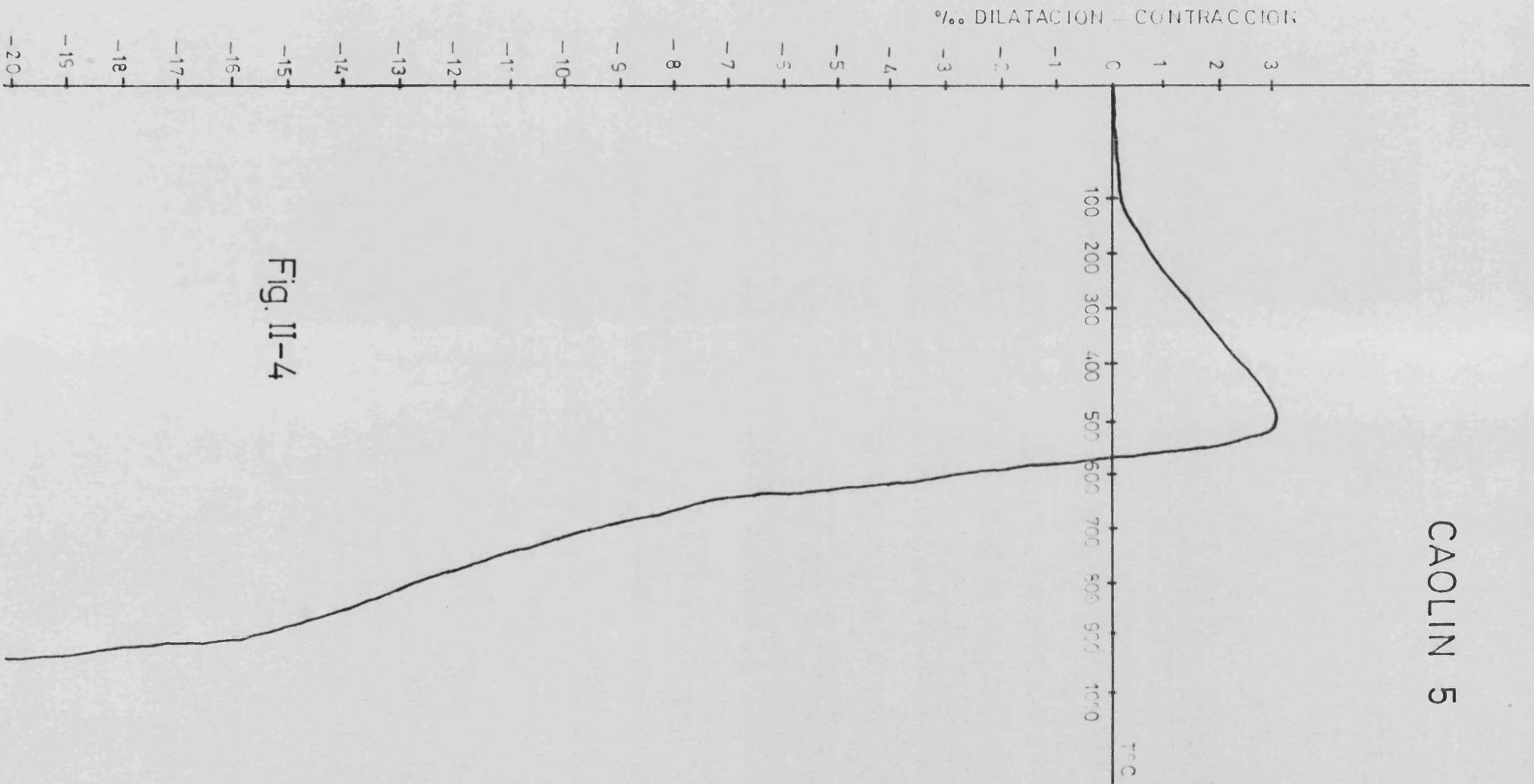


Fig. II-4

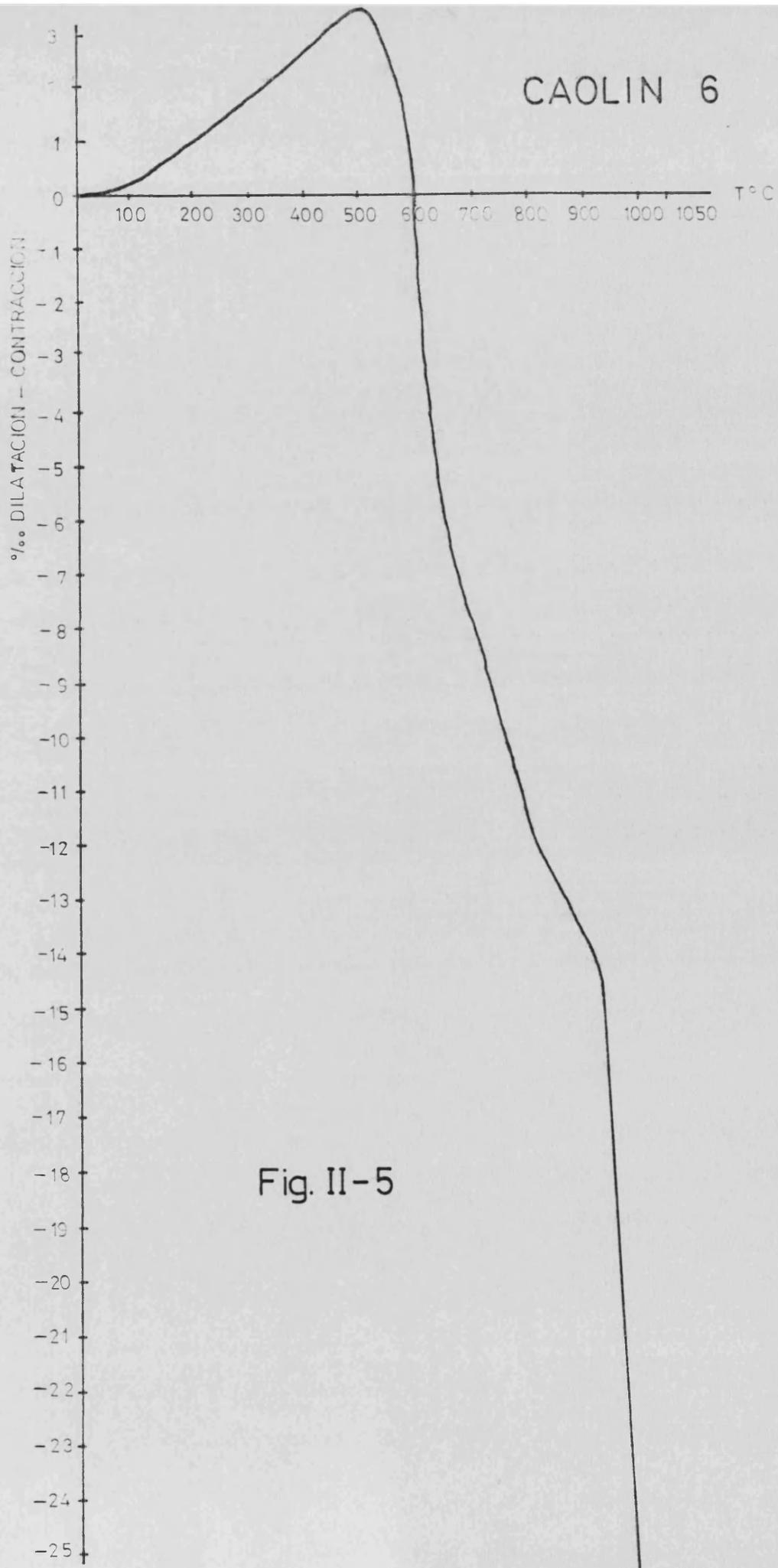


Fig. II-5

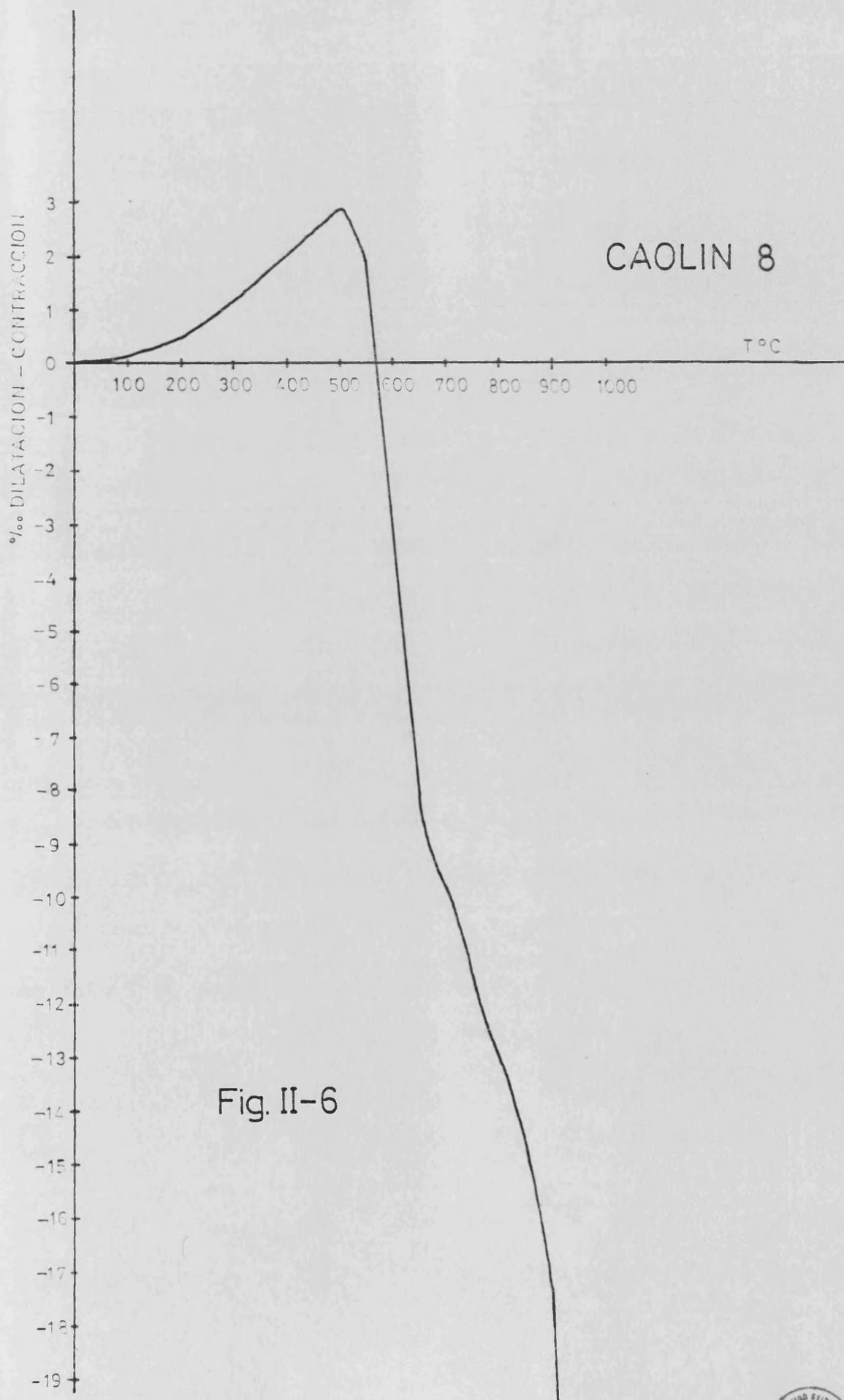


Fig. II-6



C-8 se representan en las figuras II.4 , II.5 y II.6, de las - que podemos hacer las siguientes observaciones:

- En las curvas dilatométricas de las tres materias se observa una etapa inicial de dilatación hasta los 500 °C y tres - grandes contracciones. Estas curvas tienen las mismas caracte- rísticas que la curva de dilatación de la caolinita.

- Podemos suponer la ausencia de haloisita en los caolines utilizados ya que según Jouenne (1975), su presencia se pone - de manifiesto mediante una contracción inicial entre los 50° y 150 °C.

- No se observan diferencias en las pendientes de las cur- vas de dilatación-contracción que según Aleixandre y Sánchez - (1969) dependen del contenido en cuarzo libre y mica.

II. 8. Análisis por difracción de Rayos X

Para la difracción de Rayos X, se ha utilizado un apara to de la casa Philips, modelo 1100. Se ha empleado la radiación K_{α} de Cu y filtro de Ni, en las condiciones de trabajo de 40 Kw y 22 m A.

Los difractogramos de los caolines se han representado en la figura II.7. En ellos, se puede observar la presencia de cuarzo y micas en todos los caolines.

Aunque se pueden obtener datos semicuantitativos mediante la difracción de rayos X por el método establecido por Mit- chell (1959), esta cuestión no la hemos considerado en el pro-

K = Caolinita
 Q = Cuarzo
 M = Mica

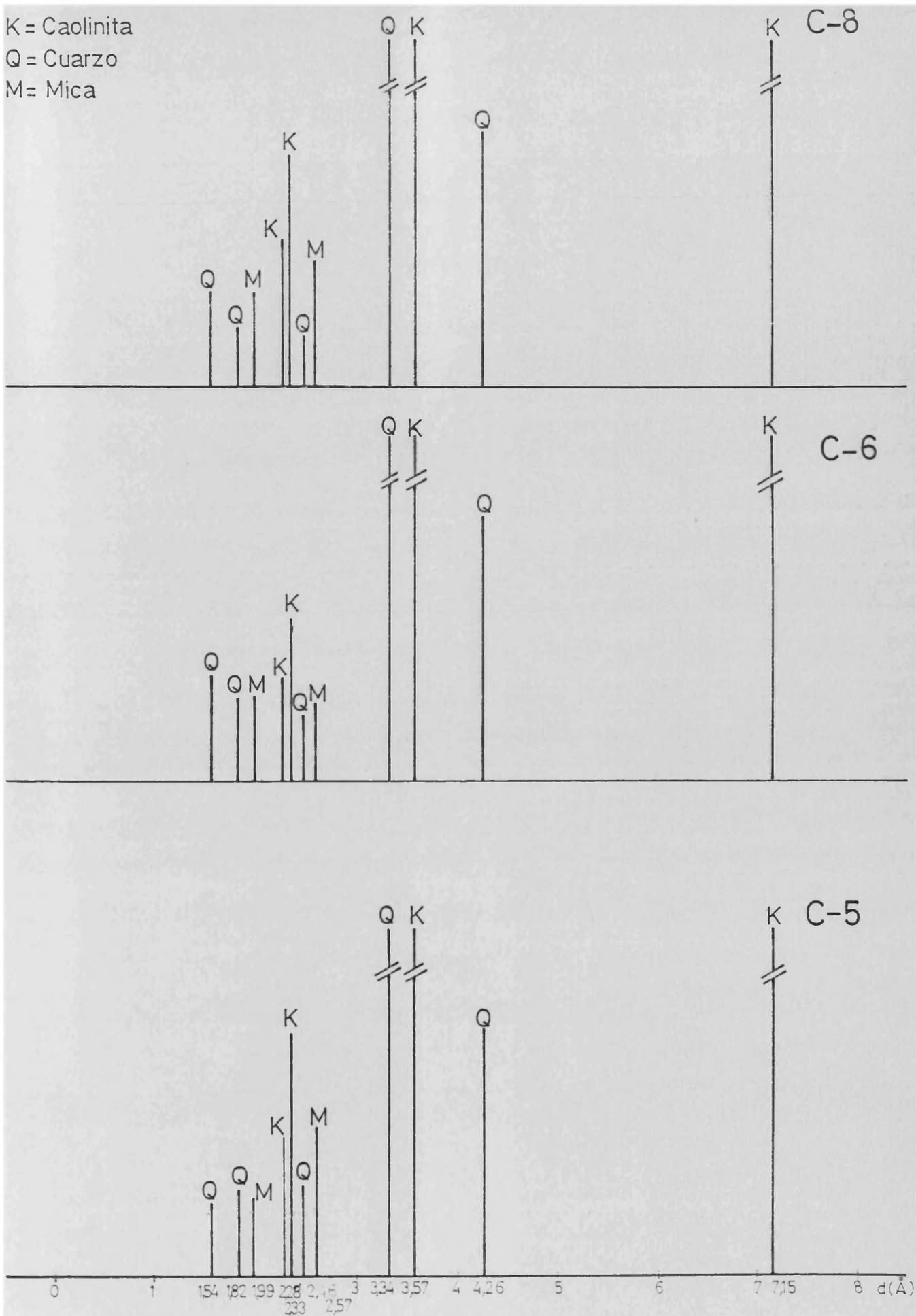


Fig. II-7

ósito de nuestro trabajo.

II.9. Curvas de defloculación de los caolines

Las curvas de defloculación de los caolines, se han obtenido utilizando como defloculante una mezcla de carbonato sódico cristalizado-silicato sódico en una relación en peso 2:1.

Los valores obtenidos para cada materia se dan en las tablas: II.7 , II.8 y II.9.

TABLA II.7

caolin C - 5

agua = 50 %

% defloculante	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20	1,50	2,00
tiempo(segundos)	30	12	12	12	13	15	17	27

TABLA II.8

caolín C - 6

agua = 66 %

% defloculante	0,12	0,20	0,40	0,60	0,90	1,20	1,50
tiempo(segundos)	16	12	11	14	18	25	32

TABLA II.9

caolín C - 8	agua = 52 %						
% defloculante	0,30	0,40	0,60	0,90	1,20	1,50	1,80
tiempo(segundos)	19	14	14	14	21	40	50

Las curvas de defloculación correspondientes a los caolines C-5 , C-6 y C-8, se representan en la figura II.8., de la que se pueden hacer las siguientes consideraciones:

- Existen tres tramos perfectamente diferenciados en cada curva. El tramo, en el que el contenido en defloculante es bajo tiene una pendiente muy grande, mientras que el tramo final de contenidos de defloculante máximos posee menor pendiente

- El tramo intermedio en el que los valores de tiempo de caída se mantienen prácticamente constante, corresponde a la zona de mayor fluides para el contenido de agua de la suspensión, y suele denominarse "palier" o "valle" de óptima defloculación. Este palier conviene que sea lo más largo posible.

- De las materias utilizadas la C-5 es la que mayor palier tiene, mientras que la de menor palier es la C-6.

En la tabla II.10 se resumen los valores óptimos de agua y defloculante para que la materia se sitúe en un estado de defloculación que consideramos óptimo para nuestros ensayos y que tomaremos como base para calcular las cantidades de agua y defloculante, para la preparación correcta de las pastas que contienen dichos caolines.

TIEMPO(S)

44
42
40
38
36
34
32
30
28
26
24
22
20
18
16
14
12

0.2 0.4 0.6 0.8 1 1.2 1.4 1.6 1.8 % DEFLOCULANTE

CAOLIN 8

CAOLIN 6

CAOLIN 5

Fig II-8

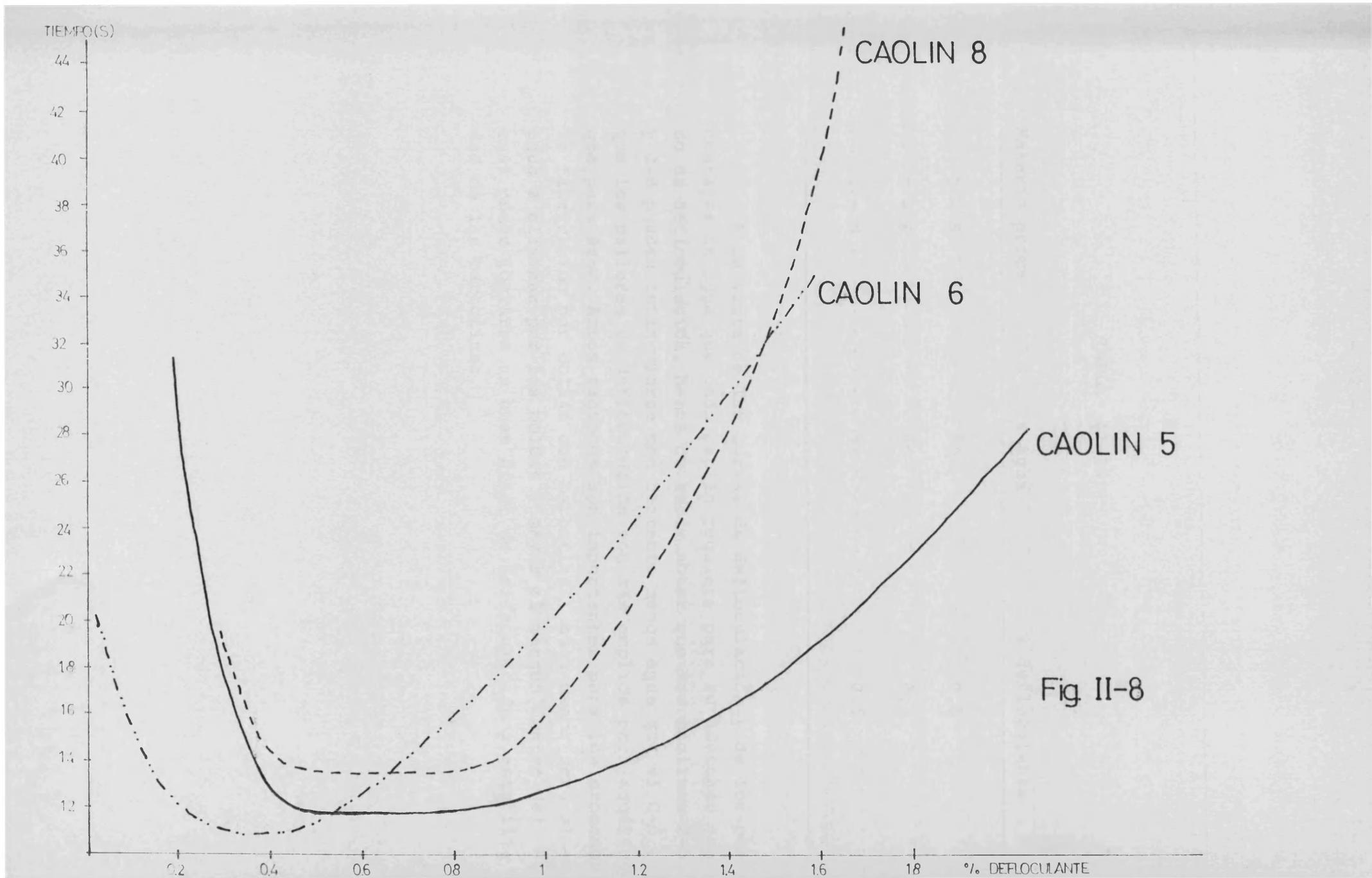


TABLA II.10

Materia prima	% agua	% defloculante
C - 5	50	0,5
C - 6	66	0,2
C - 8	52	0,5

A la vista de las curvas de defloculación y de los porcentajes de agua que cada caolín requiere para su adecuado grado de defloculación, hemos de hacer notar que los caolines C-5 y C-8 pueden deflocularse con bastante menos agua que el C-6 y que los palieres de defloculación son más amplios para aquéllos que para éste. Ambos factores son importantes para los procesos de fabricación por colaje con barbotinas, pues menor será el agua a eliminar por los moldes y mayor el margen dentro del cual puede lograrse un buen grado de defloculación y estabilidad de las barbotinas.

III. COMPOSICION DE LA PASTA PATRON

III. COMPOSICION DE LA PASTA PATRON

III.1. Materias Primas Utilizadas para la Composición de la Pasta Patrón

Las materias primas utilizadas en la composición de la pasta patrón, a la que vamos a denominar pasta P-1, han sido suministradas por proveedores habituales de la industria.

Las características de estas materias primas son las detalladas en el capítulo II, y son los caolines C-5 , C-6 y C-8 , el cuarzo Q-1 y el feldespato F-1.

III.2. Composición de la Pasta Patrón

Hemos elegido como fórmula base de la pasta de referencia, la que tiene de composición racional: 50% de caolinita , 25% de feldespato y 25% de cuarzo, profusamente citada en la bibliografía.

III.2.1. Cálculo de la receta de carga a partir de la fórmula racional

Teniendo la fórmula racional de la pasta de referencia, indicada anteriormente, necesitamos conocer la fórmula racional de cada materia prima, para poder hallar la receta de car-

ga de la pasta, es decir, el peso de cada una de las materias primas que debemos tomar.

Otro procedimiento de cálculo de la composición mineralógica de una materia prima cerámica, particularmente utilizada para caolines y arcillas, a partir del análisis químico y conocido como criterio del feldespato, se basa en considerar que el contenido en álcalis se halla en forma de feldespato. Aplicando este procedimiento al caolín C-8, los cálculos efectuados se resumen a continuación:

El contenido en feldespato potásico (X), será:

$$X = \frac{556,6}{94,2} \cdot 0,44 = 2,60 \%$$

Este feldespato X, contiene una cantidad de alúmina $(Al_2O_3)_x$ y una cantidad de sílice $(SiO_2)_x$, que las obtendremos:

$$(Al_2O_3)_x = \frac{101,9}{556,6} \cdot 2,60 = 0,48 \%$$

$$(SiO_2)_x = \frac{360,5}{556,6} \cdot 2,60 = 1,68 \%$$

La cantidad de alúmina que forma parte de la caolinita (Y), será: $(Al_2O_3)_y = 35,4 - 0,48 = 34,92$, y el contenido de caolinita (Y), lo calcularemos:

$$Y = \frac{258,1}{101,9} \cdot 34,92 = 88,40 \%$$



Esta caolinita contiene una cantidad de sílice, que será :

$$(\text{SiO}_2)_y = \frac{120,1}{258,1} \cdot 88,40 = 41,15 \%$$

La cantidad de sílice libre, la obtendremos por diferencia así: $\text{SiO}_2 = 50,40 - 1,68 - 41,15 = 7,57$.

Por lo tanto, el análisis racional de esta materia prima será: 88,40 % de caolinita, 2,60 % de feldespatos y 7,57 % de cuarzo.

Procediendo de forma similar obtendremos el análisis racional de todas las materias primas utilizadas (tabla III.1)

TABLA III.1.

	C-5	C-6	C-8	Q	F
caolinita	87,19	81,95	88,40	-----	4,6
feldespato	1,60	3,25	2,60	2,95	89,9
cuarzo	9,16	12,42	7,57	95,19	5,6

De los valores obtenidos para los caolines y que constan en la tabla III.1., nos interesan particularmente los contenidos en caolinita y en cuarzo libre, que si los comparamos con los obtenidos por el método de Hoffmann y Haacke (véase - tabla II.2), veremos que son muy parecidos, dentro de los límites

tes admisibles para materias naturales.

La caolinita al ser aportada por los caolines la hemos distribuido teniendo en cuenta las características de los mismos (agua para la defloculación, curvas de defloculación, blanca a la cocción, etc). De acuerdo con ello, la distribución ha quedado de la siguiente manera: 25, 25 y 50 % para los caolines C-5 , C-6 y C-8 respectivamente.

Si llamamos X , Y , Z, respectivamente a las cantidades necesarias de caolines C-5 , C-6 y C-8, tendremos :

$$\begin{array}{llllll} \text{caolín C-5} & " & X \cdot 87,19 \cdot \frac{1}{100} & = 12,5 & " & X = 14,3 \% \\ \text{caolín C-6} & " & Y \cdot 81,95 \cdot \frac{1}{100} & = 12,5 & " & Y = 15,2 \% \\ \text{caolín C-8} & " & Z \cdot 88,40 \cdot \frac{1}{100} & = 25,0 & " & Z = 28,3 \% \end{array}$$

El contenido de feldespato (U) lo obtendremos de la misma forma:

$$\text{feldespato} \quad " \quad U \cdot 89,9 \cdot \frac{1}{100} = 25,0 \quad " \quad U = 27,8 \%$$

Para obtener la cantidad de cuarzo necesaria en la composición, hallaremos el cuarzo que contienen los caolines y feldespatos introducidos así:

$$(Q)_{C-5} = 14,3 \cdot 9,16 \cdot \frac{1}{100} = 1,3$$

$$(Q)_{C-6} = 15,2 \cdot 12,42 \cdot \frac{1}{100} = 1,9$$

$$(Q)_{C-8} = 28,2 \cdot 7,57 \cdot \frac{1}{100} = 2,1$$

$$(Q)_F = 27,8 \cdot 5,6 \cdot \frac{1}{100} = 1,6$$

$$(Q) \text{ en caolines y feldespatos} = 6,9$$

El cuarzo a añadir será: $Q = 25 - 6,9 = 18,1$. La receta de carga nos queda:

materia prima	cantidad	%
caolín C-5	14,3	14,0
caolín C-6	15,2	14,6
caolín C-8	28,3	27,2
feldespato	27,8	26,8
cuarzo	18,1	17,4

Hay que notar que los cálculos para obtener la receta de carga son aproximados, ya que las materias de partida no tienen una composición perfectamente definida.

No obstante, este método para obtener recetas de carga para una composición determinada, a partir de unos materiales iniciales, es válido prácticamente.

Sobre la receta de carga expresada anteriormente, realizamos ensayos y consideramos que para nuestras condiciones de trabajo, era conveniente aumentar el contenido en feldespatos a expensas del de cuarzo, para trabajar a temperaturas de cocción algo más bajas. Así la pasta patrón, que hemos utilizado tiene la siguiente fórmula:

Materia prima	%
caolín C-5	14,0
caolín C-6	14,6
caolín C-8	27,2
cuarzo	16,0
feldespatos	28,2

III.3. Preparación de la Pasta Patrón

Una vez determinada la composición de la pasta patrón, hemos de prepararla en forma de barbotina, a partir de la cual obtendremos las probetas sobre las que vamos a trabajar.

Para preparar las barbotinas, primeramente se han secado las materias primas en estufa a 110 °C, durante 24 horas.

Se han pesado las materias secas en las cantidades pertinentes para obtener la mezcla adecuada a la composición de la pasta patrón y al número de probetas a realizar. A esta hemos de añadirle las cantidades de agua y de defloculante adecuadas para poner la pasta en suspensión. Las cantidades de agua y defloculante necesarios para obtener la barbotina se han deducido de las curvas de defloculación para cada materia prima y de la composición de la pasta patrón.

Recordemos que la pasta patrón, denominada P-1, tiene la composición: C-5 = 14 % ; C-6 = 14,6 % ; C-8 = 27,2 % Q-1 = 16,0 % y F-1 = 28,2 %., y que las cantidades de agua y defloculante para las materias grasas deducidas de las curvas de defloculación, son:

Materia prima	% agua	% defloculante
C-5	50	0,5
C-6	66	0,2
C-8	52	0,5

Y que las materias desgrasantes, cuarzo y feldespatos, necesitan aproximadamente un 43 % de agua sobre su peso, pero no defloculante.

Las cantidades de agua y defloculante necesarias sobre la cantidad de pasta seca, lo obtendremos mediante las siguientes tablas:

Materia prima	% de materia prima en P-1	tanto por uno de agua	% de agua apor- tada a P-1
C-5	14,0	0,50	7,00
C-6	14,6	0,66	9,64
C-8	27,2	0,52	14,14
Q-1	44,2	0,43	19,01
F-1			
			49,79 %

De forma similar, obtendremos el % de defloculante...

Materia prima	% de materia prima P-1	% Óptimo defloculante	% de defloculante aportado a P-1
C-5	14,0	0,005	0,070
C-6	14,6	0,002	0,029
C-8	27,2	0,005	0,136

En previsión de posteriores ajustes, hemos añadido en principio 46 % de agua y 0,22% de defloculante para preparar la barbotina. Como defloculante se ha utilizado una mezcla de carbonato sódico cristalizado/silicato sódico, en una relación en peso 2/1, es decir, como en la obtención de las curvas de defloculación de los caolines.

III.3.1. Molturación de la barbotina

Aunque las materias empleadas se presentan en tamaño de grano bastante pequeño la mezcla se sometió a molturación en molino de bolas, con el fin de refinarla y homogenizarla. Para molturar la barbotina, se utilizaron recipientes de esteatita de 3 litros de capacidad, de forma cilíndrica. En estos recipientes se introducía 1500 gramos de materia seca y 1500 gramos de bolas de esteatita de tres tamaños diferentes para que la molturación fuera más efectiva, y las cantidades de agua y de defloculante calculadas.

Una vez los bombos (cilindros) cargados con todos los elementos, se colocaban en una máquina de rodillos. La velocidad de los molinos era de 100 vueltas/minuto. La duración de la molturación de la pasta patrón fue de 10 horas. El procedimiento de carga de los bombos fue: En primer lugar, se colocaban en el bombo, que contenía las bolas, la cantidad de agua y defloculantes previstos, primero el carbonato sódico cristalizado y a continuación el silicato sódico. Después se espolvoreaban las materias primas sobre el agua con los defloculantes, para facilitar el mojado de las mismas.

III.4. Propiedades de la Barbotina de la Pasta Patrón

Las propiedades controladas cuando la pasta está en forma de barbotina fueron: tiempo de caída, tixotropía y tendencia a sedimentar.

Previamente a controlar estas propiedades, observamos si la barbotina se encontraba en el punto óptimo del palier de defloculación o se encuentra lejos de él. En caso necesario, se realizarán los ajustes debidos mediante la adición de agua o defloculante o ambos. Los ajustes de defloculante se han hecho siempre con silicato sódico concentrado. Para medir el estado de defloculación, se determina el tiempo de caída de 30 cm³ de barbotina, en un viscosímetro de flujo consistente en un embudo de vidrio con vástago de 7,5 mm de diámetro. Si queda alejado del que consideramos óptimo, a 125 cm³ de barbotina le añadimos una gota ($\sim 1/25$ cm³) de silicato sódico, agitamos y determinamos el tiempo de caída (de la manera que describiremos posteriormente). En el caso de que ambos tiempos de caída no difieran, la barbotina se encuentra en el palier de defloculación. En la pasta patrón P-1, los tiempos de caída corresponden a la zona óptima de defloculación.

Para determinar el tiempo de caída de la barbotina, tomamos un volumen de barbotina de 30 cm³ previamente agitada y la vertemos sobre el embudo de vidrio Pyrex al que le hemos tapado el orificio de salida. Inmediatamente destapamos y medimos el tiempo que tarda en caer dicha barbotina. En nuestro caso la barbotina patrón tiene un tiempo de caída de 11 segundos lo que consideramos adecuado para trabajar con dicha barbotina,

de acuerdo con los ensayos efectuados a tal fin.

El control de la tixotropía lo hicimos midiendo el tiempo de caída del volumen de referencia de la barbotina inmediatamente después de agitarla y dejándola durante 3 minutos en el embudo, en reposo. La diferencia en los valores de los tiempos de caída obtenidos en los dos casos, nos indica la mayor o menor tendencia a la tixotropía de la barbotina. En nuestro caso la diferencia fué de 0,5 segundos, lo que permite deducir que la tixotropía es pequeña, o dicho de otro modo, que la defloculación es prácticamente completa.

Una característica muy importante en las barbotinas es su estabilidad en el reposo, lo que se manifiesta en su tendencia o no a sedimentar en un plazo de tiempo no demasiado corto, pues ello puede ser motivo de heterogeneidades en los objetos colados. En nuestro caso, la pasta de referencia P-1 después de 24 horas, no presenta ningún sedimento.

III.5. Preparación de las probetas de colaje

Después de molturada la pasta y en condiciones óptimas de defloculación, se vertía la barbotina previamente bien agitada en moldes de escayola, hasta que se formaba una pared de cierto espesor (5mm). El tiempo de permanencia de la barbotina en los moldes fué de unos 10 minutos. Transcurrido este tiempo se vació el exceso de barbotina y el molde se mantuvo invertido para que escurriera los residuos de barbotina.

Una vez la pasta colada adquiría resistencia se recortaba el sobrante con una cuchilla y transcurrido un tiempo las -

piezas se despegaban del molde con lo que se podían sacar fácilmente.

III.5.1. Velocidad de Colaje

Es interesante controlar la velocidad de colaje de las barbotinas, es decir, la cantidad de materia depositada en el molde por unidad de tiempo. Para determinar esta velocidad de colaje, las piezas mantenidas en el ambiente durante unas horas pierden espontáneamente una parte de agua que contienen y luego se terminan de secar en estufa a 110 °C. Se dejan enfriar en un desecador a temperatura ambiente y se pesan.

Nosotros hemos expresado la velocidad de colaje dividiendo el peso de la probeta seca por el tiempo que permaneció la barbotina en el molde. En el caso de la pasta patrón P-1, la velocidad de colaje fue de 4,8 gramos/minuto, para un tiempo de colaje de 10 minutos.

III.6. Cocción de la Pasta Patrón

Las probetas completamente secas se cocieron en un horno eléctrico, con barras de carbórrundo como elementos calefactores y una cámara de 25,0 cm de ancho, 15,0 cm de alto y 26,5 cm de profundo. Se realizaron, tres cocciones, cuyos ciclos se representan en la figura III-1.



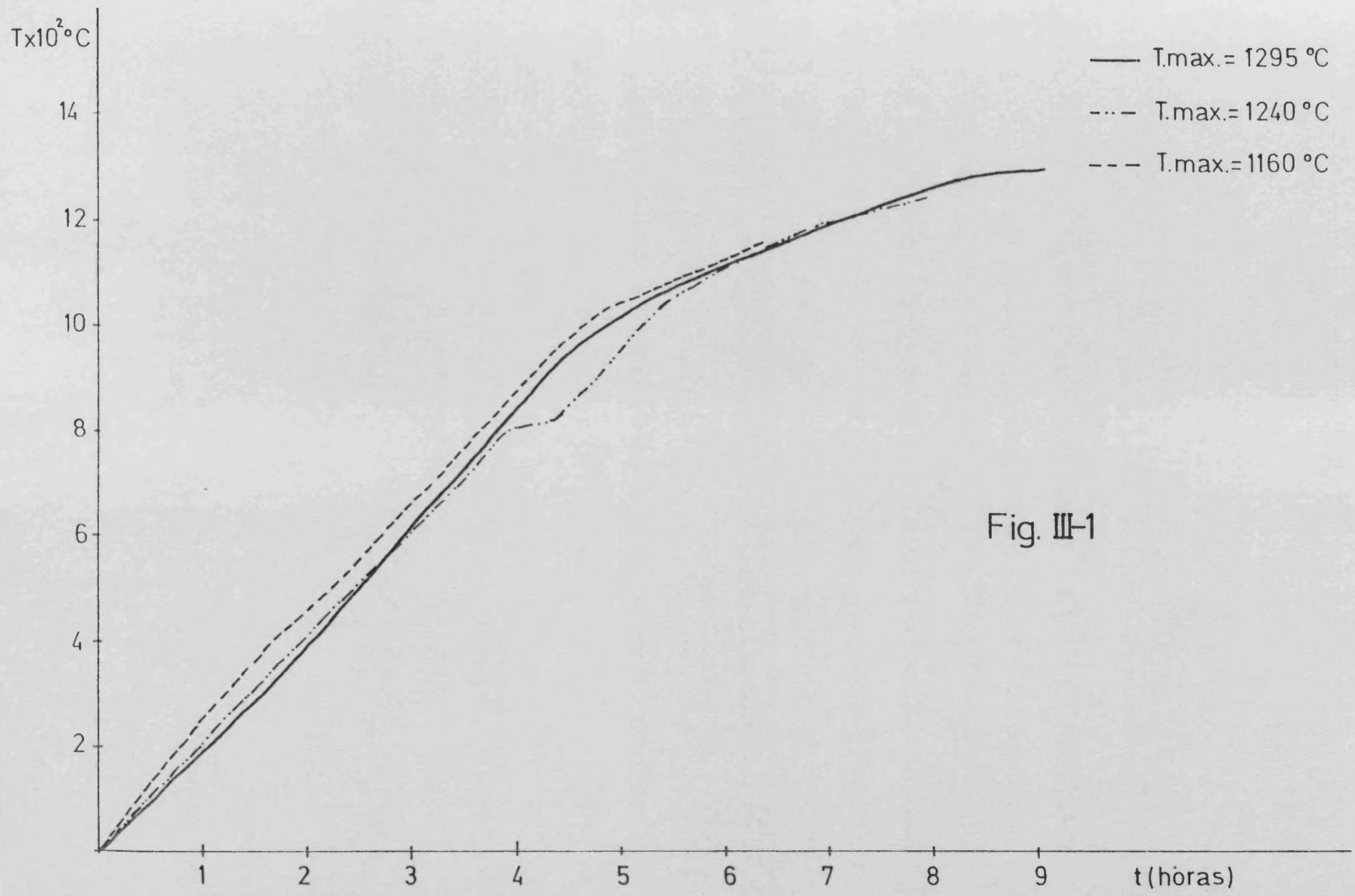


Fig. III-1

III.6.1. Propiedades de las Probetas Cocidas.

De las probetas cocidas se determinaron la capacidad de absorción de agua y se sometieron a un análisis por difracción de rayos X.

III.6.1a. Capacidad de absorción de agua

La porosidad abierta de un producto cerámico cocido es a menudo función del grado de cocción del mismo y esto puede expresarse por la capacidad de absorción de agua. Para determinar ésta, las probetas secas se han pesado y se han colocado en un recipiente que las cubría de agua. Se calentó y se mantuvo 1 hora a ebullición, reponiendo el agua perdida en la evaporación y se dejaron durante 23 horas más en el recipiente con agua. Transcurrido este tiempo, se sacaron las probetas, se eliminó el agua superficial con trapo húmedo y luego se pesaron

La capacidad de absorción de agua se puede expresar como:

$$\begin{aligned} \% \text{ capacidad absorción} &= \frac{\text{Peso de agua absorbida}}{\text{Peso probeta seca}} \times 100 = \\ &= \frac{\text{Peso probeta mojada} - \text{Peso probeta seca}}{\text{Peso probeta seca}} \times 100 \end{aligned}$$

En nuestro caso, la capacidad de absorción de agua de las probetas de la pasta patrón para los diferentes ciclos de cocción son:

Ciclo 1	Temperatura máxima	1160 °C	6,91 %	
Ciclo 2	"	"	1240 °C	0,15 %

En el caso del ciclo 3, no se determinó la absorción de agua, ya que a 1240 °C es prácticamente nula. En este caso, podemos hablar de porcelana, pues una de sus principales características es que su porosidad abierta sea prácticamente cero. - Hemos de destacar que los ciclos de cocción son relativamente largos (8-9 horas).

Teniendo en cuenta que al estado final del producto cocido contribuye, no sólo la temperatura máxima de cocción, sino también el tiempo de duración del proceso, la acción combinada de ambos factores (temperatura y tiempo) hace que se alcancen porosidades muy bajas a menores temperaturas.

Posteriormente sometemos esta pasta patrón a otros ciclos de cocción más cortos, en los que observamos que son necesarias temperaturas más altas que las anteriores para alcanzar porosidad abierta nula.

III.6.1b. Difracción de Rayos X de las probetas cocidas.

Las probetas cocidas fueron sometidas a difracción de rayos X para determinar la evolución de las fases presentes con la temperatura de cocción. Las probetas fueron molturadas hasta una finura impalpable y el recorrido del difractor era de valores de 2θ entre 10 y 60 . Las condiciones de trabajo

del aparato eran las mismas que en el estudio de las materias primas por este método.

En la presentación de los resultados, y para simplificar hemos hecho una representación esquemática de los difractogramas suministrados por el aparato. Representamos los picos de difracción por segmentos rectilíneos proporcionales a la altura de los picos, situándolos sobre un eje de abscisas que corresponde a las distancias reticulares en \hat{A} , según los ángulos de difracción de los picos en el difractograma original. Los picos correspondientes al cuarzo los representamos por Q y los de mullita por M.

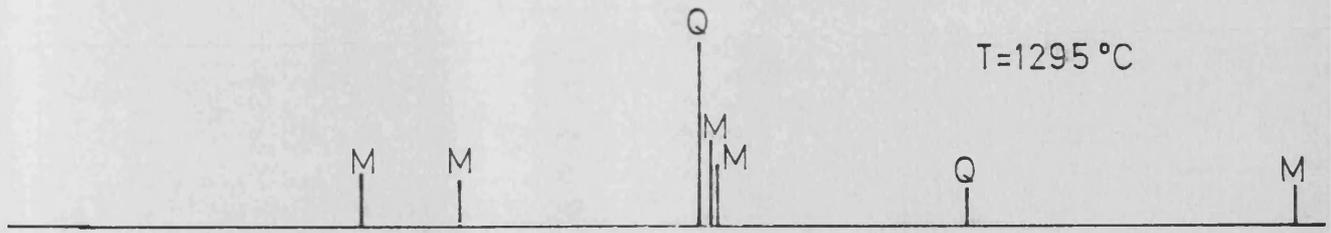
La observación de los difractogramas de la pasta P-1 cocida a las tres temperaturas indicadas (fig, III-2), nos permite hacer las siguientes consideraciones:

- A 1160 °C ya no se observa en los difractogramas presencia de feldespato. Esto está de acuerdo con los datos obtenidos por Brindley y Ongland (1962), que a 1200 °C, trabajando con mezclas ternarias en el sistema caolinita-cuarzo y feldespato potásico no detectan presencia de feldespato sin reaccionar.

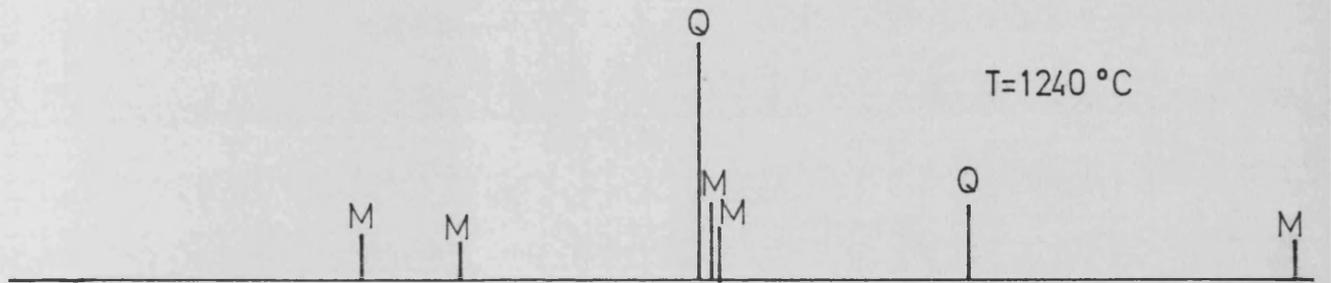
- Al pasar de 1160°C a 1295 °C, no se aprecia cualitativa^umente variación en las cantidades de mullita formada.

- En cambio, sí se pone de relieve una notable disminución en la proporción de cuarzo cristalino presente en las fases del producto cocido a las distintas temperaturas. En el mismo sentido se manifiestan entre otros autores Brindley y Ongland (1962) y Garcia Verduch y col (1967) en mezclas triaxiales del tipo de la porcelana.

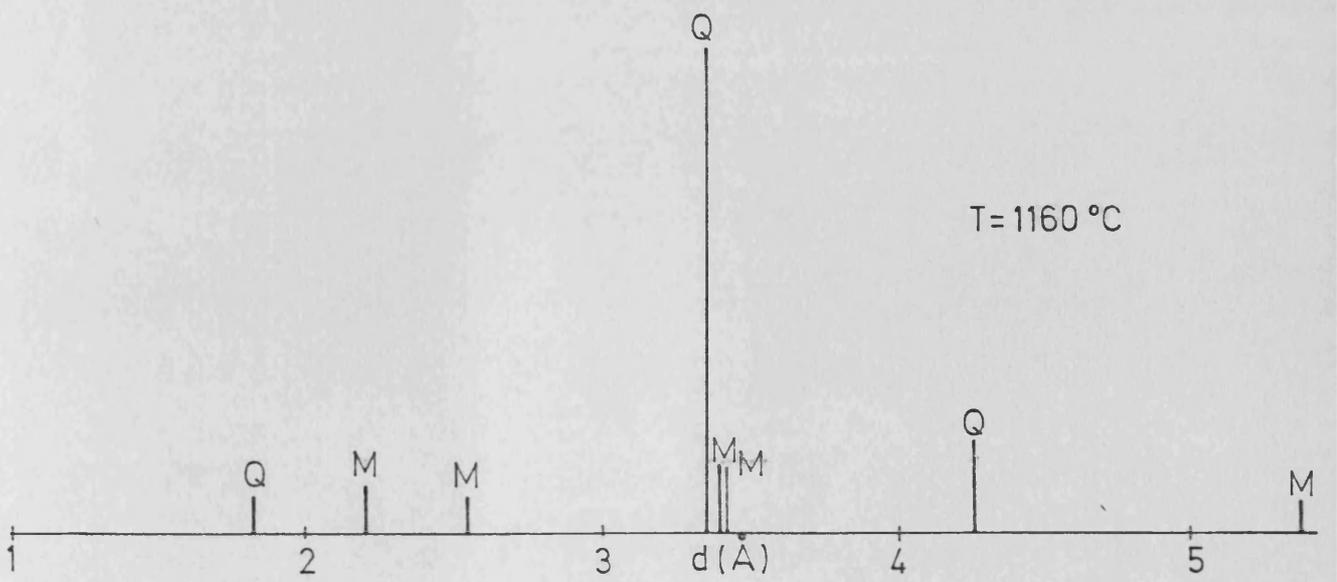
P-1



T=1295 °C



T=1240 °C



T=1160 °C

Fig. III-2

- Cabe pensar que el cuarzo desaparecido haya pasado a incrementar la fase vítrea, ya que no aparece ninguna otra forma cristalina en la que pudiera intervenir el cuarzo. En este sentido se hicieron unos ensayos por microscopía óptica que veremos más adelante.

IV. PASTAS CON DIFERENTES ADITIVOS



IV. PASTAS CON DIFERENTES ADITIVOS

IV.1. Introducción

IV.1.1. Reacciones en Estado Sólido

Generalmente las reacciones entre sólidos llevan a la formación de una o más fases de productos. Tales fases nuevas quedan separadas entre sí y de los reactivos por unos límites de fases. Para que la reacción progrese debe haber un transporte de los reactivos a través de los límites de fases y también de la capa de producto.

La ley parabólica de velocidad y el mecanismo propuesto por Wagner, en el que la velocidad de reacción viene determinada por los fenómenos de transporte a través de la fase o fases de producto, son válidos cuando al menos uno de los reactivos es un monocristal o se halla en otra forma compacta. En un principio, pues, los factores que influyen sobre la reactividad sólido-sólido serán los que afectan a tales fenómenos de transporte.

Sin embargo a menudo la reactividad se ve alterada por factores circunstanciales de tipo experimental, entre los que cabe mencionar:

- La disminución del tamaño de grano. A medida que las partículas se hacen más pequeñas crece el área de contacto entre las mismas y las capas de producto que serán más delgadas, de modo que aumenta la importancia relativa de las reacciones de

superficie frente a los procesos de difusión más lentos.

- La posibilidad de correlación entre la estructura de los reactivos y la de los productos: Reactivos muy imperfectos dan lugar a fases de productos igualmente imperfectos a través de los cuales es más fácil la difusión.

- Entre los factores que pueden modificar notablemente la reactividad entre sólidos, nos interesa destacar la presencia de impurezas naturales en los reactivos cristalinos o de sustancias añadidas intencionadamente, llamadas mineralizadores.

IV.1.2. Consideraciones generales sobre los mineralizadores

Un mineralizador es un agente químico que es capaz de acelerar una transformación físico-química en un sistema de reacción entre sólidos. En general, estos aditivos apenas participan en la reacción entre los componentes originales ni con los productos intermedios y finales. Actúan alterando las condiciones en que se desenvuelve la reacción, afectando particularmente a la velocidad de reacción y a las propiedades del producto obtenido.

La magnitud y el sentido en que se manifiesta el efecto del mineralizador dependen, además de las propiedades de los reactivos, también del propio mineralizador. La influencia de un mineralizador sobre el proceso total de reacción es la resultante de los efectos ejercidos sobre las etapas individuales del proceso. Esta acción resultante depende de la relación entre las energías de activación y las velocidades de los pa-

Elementales en ausencia de mineralizadores y de su efectividad relativa sobre los diversos pasos; en particular, del efecto del mineralizador sobre la etapa determinante de la velocidad de reacción.

En definitiva, es posible comprender (y con cierta probabilidad predecir) el efecto general del mineralizador sobre una reacción específica entre sólidos, a partir de un entendimiento del sentido, mecanismo y eficacia relativa de la acción mineralizante sobre los pasos individuales de la reacción.

Se han efectuado estudios acerca de la eficacia y el mecanismo de la acción de impurezas sobre los procesos elementales de difusión, de las transformaciones polimórficas, etc. Particularmente, el conocimiento de cómo la presencia de aditivos capaces de pasar alguno de los componentes a una fase líquida afecta a la etapa de la difusión, permite interpretar la acción de cantidades pequeñas de mineralizadores sobre la reacción entre sólidos, así como la existencia de un contenido óptimo de aditivo y el intervalo definido de temperaturas en que es efectivo, además de otros muchos aspectos.

La adición de una pequeña cantidad de un fundente a la mezcla de reacción, por ej. puede hacer que una reducida proporción de uno de los reactivos pase a la fase líquida difundiendo a través de la capa de producto hasta alcanzar al otro componente con el que reacciona vigorosamente incrementando el producto de reacción. A medida que el reactivo se va consumiendo de este modo, más reactivo pasa a la fase líquida y el proceso continúa hasta que la cantidad de dicho reactivo en la mezcla es la adecuada para mantener todo el fundente en la fase líquida a la temperatura establecida.

En cuanto la cantidad de reactivo en la mezcla es inadecuada para que todo el fundente se halle en la fase líquida, el fundente cristalizará progresivamente a medida que la reacción avanza en la capa de difusión del producto y sus alrededores, y frenará el proceso de difusión.

Así pues, según la cantidad de fundente inerte añadido a la mezcla, su papel positivo al principio del proceso puede llegar a anularse e incluso a manifestar un efecto negativo a medida que la reacción transcurre.

Se han realizado diversas investigaciones tendentes a establecer el contenido suficiente de aditivos para acelerar considerablemente muchas reacciones entre sólidos, habiéndose fijado en el 1-3%.

IV.1.2.1. Adición de los mineralizadores

La incorporación de los mineralizadores al sistema de reacción se hace generalmente por dos métodos:

- A) Molturando las mezclas en seco o en húmedo.
- B) En el caso de las arcillas, se usa también el intercambio iónico.

Nosotros hemos utilizado la vía húmeda, que en la bibliografía se considera la más efectiva.

IV.1.3. Mecanismos de la mineralización

Los mecanismos a través de los cuales actúan los mineralizadores sobre los sistemas de reacción entre sólidos, se pueden distribuir en tres grupos:

1º.- Aquéllos que actúan a través de una fase líquida

La presencia de una fase líquida capaz de disolver a uno de los reactivos, permite que éste atraviese la capa de producto y alcance al otro reactivo, facilitando así el curso de la reacción. La acción fundente de los mineralizadores ayuda a la mullitización de la caolinita.

2º.- Los que intervienen con la participación de una fase vapor.

Uno de los ejemplos más evidentes de la acción de un mineralizador en la fase vapor es el de obtención de pigmentos cerámicos basados en la red del circón, usando una mezcla de SiO_2 , ZrO_2 y el correspondiente cromóforo, añadiendo NaF como mineralizador. La especie volátil que se forma es el SiF_4 por reacción del SiO_2 y el NaF.

3º.- La acción mineralizante transcurre sólo en estado sólido.

Recientemente Bulens y col., han estudiado por medios espectroscópicos la transformación caolinita \rightarrow mullita en presencia de nitratos de calcio y de magnesio. El CaO propicia la formación directa de mullita, mientras que el MgO actúa más

específicamente provocando la formación de γ - Al_2O_3 con estructura de espinela.

IV.1.4. Algunos ejemplos de utilización de aditivos en porcelana.

El uso de mineralizadores tiene una gran influencia sobre la composición mineralógica, la microestructura, el comportamiento dieléctrico y otras propiedades de las porcelanas duras. La formación de las estructuras está relacionada con diferentes procesos, tales como: vitrificación del feldespato, la disolución del cuarzo en la fase fundida y la formación de mullita (SCHWIETE y ZOGRAFOU, 1970).

Bleckman y Zografon (1972) han empleado LiF y ZnO para rebajar la temperatura de cocción de una porcelana dura, logrando descensos de hasta 400 °C con el LiF.

Naumann (1971), ha conseguido, mediante el uso de mineralizadores, disminuir la temperatura de cocción de una porcelana tradicional (\approx 1400 °C) a la de una porcelana tierna (\approx 1300 °C), conservando la buena resistencia al choque térmico de aquella.

Shapovalov (1970), añadiendo un 2% de MnO_2 a la composición de una porcelana electrotécnica, ha rebajado mucho la temperatura de cocción, aumentando sus resistencias mecánica y eléctrica, y mejorando sus propiedades dieléctricas.

La intervención de los mineralizadores en favor de la

mullitización en los productos obtenidos a partir de aluminosilicatos ha sido revisada recientemente por Chaudhuri (1977).

Pavlov y col (1970) dicen que la adición de un 2% de Li_2O contribuye a intensificar la cristalización de la mullita y la formación de cristobalita.

En diversos trabajos, algunos muy recientes, Lőcsei -- (1981 a,b y c) ha descrito el efecto de la adición al AlF_3 , de caolín para obtener refractarios de alta calidad.

IV.2. Aditivos utilizados en este trabajo

Entre las características de los aditivos que se pueden emplear en la obtención de productos de porcelana, destacaremos que sean prácticamente insolubles en agua y que no provoquen ninguna coloración en los productos.

Los aditivos que hemos utilizado han sido sales de metales alcalinos y alcalinotérreos (principalmente carbonatos y fluoruros), óxidos de cinc, circonita, circón y dolomita.

La calidad de cada uno de ellos es:

CaCO_3 en forma de creta molida, en calidad industrial.
 BaCO_3 producto Q.P. de la casa Probus.
 MgCO_3 " Q.P. " " " "
 Li_2CO_3 producto industrial

SrCO_3	producto Q.P. de la casa Probus
CaF_2	" Q.P. de la casa Merck
BaF_2	producto industrial
LiF	producto Q.P. de la casa Merck
ZnO	producto industrial
ZrO_2	" "
ZrSiO_4	" "
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	producto industrial

Algunas de las sales alcalinotérreas crearon interferencias en la defloculación de las barbotinas, probablemente debido a su solubilidad y el carácter floculante de los cationes alcalinotérreos. Tal fué el caso de MgCO_3 y BaF_2 , por lo que hubo que desechar su utilización.

IV.3. Composición de las pastas preparadas

Para estudiar la influencia de los aditivos mencionados, hemos tomado como composición base la fórmula empírica de la pasta patrón P-1. A ésta se ha incorporado la cantidad correspondiente de aditivo en sustitución de una cantidad equivalente de distintos componentes, de manera, que la proporción relativa de estos apenas se alterase. Así, pues, las pastas con aditivo tienen prácticamente la misma fórmula empírica. Vamos a establecer las fórmulas empíricas y las recetas de carga de

todas las pastas.

IV.3.1. Fórmula empírica de la pasta patrón

A partir de la composición porcentual de la pasta patrón C-5 = 14,0 % ; C-6 = 14,6 % ; C-8 = 27,2 % ; Q-1 = 16,0 % y F-1 = 28,2 %, podemos calcular la fórmula empírica de dicha pasta, teniendo en cuenta el análisis químico de las materias primas utilizadas.

Vamos a considerar únicamente los óxidos mayoritarios de las materias primas, ya que los óxidos que están presentes en porcentajes bajos, prácticamente no ejercen ningún efecto sobre la fórmula empírica de la pasta.

Calcularemos el % SiO_2 , el % Al_2O_3 , % Na_2O y % K_2O en la pasta.

% SiO ₂				
materia prima	% en la pasta	% SiO ₂ en la materia prima	Factor	% SiO ₂ que aporta la m. p.
C - 5	14,0	50,8	$\frac{1}{100} =$	7,11
C - 6	14,6	50,96	$\frac{1}{100} =$	7,44
C - 8	27,2	50,40	$\frac{1}{100} =$	13,71
F - 1	28,2	65,92	$\frac{1}{100} =$	18,59
Q - 1	16,0	97,40	$\frac{1}{100} =$	15,58
TOTAL				62,43

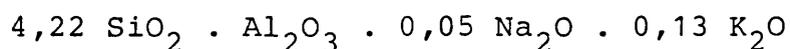


De la misma forma obtendremos el % Al_2O_3 ; Na_2O y % K_2O
 Así resulta: 62,43 % SiO_2 ; 24,75 % Al_2O_3 ; 0,81 % Na_2O ; 2,94
 % K_2O . El resto hasta 100 corresponde a la pérdida por calcina-
 ción, que no se ha tenido en cuenta en estos cálculos.

Expresando las cantidades de óxidos sobre 100 y pasando
 a moles los porcentajes tendremos:

Oxido	cantidades de óxidos	%	moles óxido	moles óxido/moles Al_2O_3
SiO_2	62,43	68,66	1,14	4,22
Al_2O_3	24,75	27,22	0,27	1,00
Na_2O	0,81	0,89	0,014	0,05
K_2O	2,94	3,23	0,034	0,13

Luego la fórmula empírica de la pasta patrón es:



IV.3.2. Fórmulas empíricas de las pastas con aditivos

Las fórmulas empíricas de las pastas preparadas fueron:

Pasta	Aditivo	Fórmula empírica
P-1	-----	4,22 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,05 Na ₂ O . 0,13 K ₂ O
P-2	CaCO ₃	4,15 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,04 Na ₂ O . 0,11 K ₂ O . 0,08 CaO
P-10	Li ₂ CO ₃	4,19 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,04 Na ₂ O . 0,11 K ₂ O . 0,07 Li ₂ O
P-11	BaCO ₃	4,23 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,04 Na ₂ O . 0,12 K ₂ O . 0,08 BaO
P-12	SrCO ₃	4,27 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,04 Na ₂ O . 0,12 K ₂ O . 0,08 SrO
P-13	ZnO	4,15 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,04 Na ₂ O . 0,11 K ₂ O . 0,07 ZnO
P-14	MgCO ₃	4,15 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,04 Na ₂ O . 0,11 K ₂ O . 0,07 MgO
P-15	ZrO ₂	4,27 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,04 Na ₂ O . 0,12 K ₂ O . 0,08 ZrO ₂
P-16	ZrSiO ₄	4,27 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,04 Na ₂ O . 0,12 K ₂ O . 0,08 ZrO ₂
P-17	LiF	4,19 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,04 Na ₂ O . 0,11 K ₂ O . 0,07 LiF
P-18	CaF ₂	4,15 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,04 Na ₂ O . 0,11 K ₂ O . 0,07 CaF ₂
P-19	BaF ₂	4,23 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,04 Na ₂ O . 0,12 K ₂ O . 0,08 BaF ₂
P-22	CaMg(CO ₃) ₂	4,29 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,04 Na ₂ O . 0,12 K ₂ O . 0,08 CaO 0,08 MgO

IV.4. Preparación de barbotinas

El método de preparación de las barbotinas de las pastas es idéntico al método seguido en la preparación de la barbotina de la pasta patrón. Los aditivos se introducen junto con el resto de materias primas. Las barbotinas correspondientes a las pastas P-14 y P-19, observamos al destapar el bombo que es taban floculadas, es decir, que con este contenido de aditivo no se puede preparar una barbotina apta para colaje, por las razones expuestas anteriormente.

IV.5. Propiedades de las barbotinas

Las propiedades de las barbotinas controladas son las mismas que en el caso de la pasta patrón. Los métodos utilizados para obtener los valores cuantitativos también son los mismos. Vamos a comparar las diferentes propiedades de las barbotinas.

Los valores de los tiempos de caída de las diferentes pastas, se representan en la tabla siguiente:

TABLA IV-2

Pasta	tiempo de caída (seg)
P - 1	11,0
P - 2	21,0
P - 10	17,0

TABLA IV-2 (cont)

Pasta	tiempo de caida (seg)
P - 11	9,0
P - 12	10,0
P - 13	26,0
P - 15	10,0
P - 16	8,0
P - 17	11,0
P - 18	19,0
P - 22	16,5

Para controlar el estado de defloculación, como realizamos en el caso de la pasta patrón, tomamos un volumen de 125 cm³ de barbotina y le añadimos una gota de silicato sódico. Los tiempos de caída después de la adición figuran en la tabla siguiente:

TABLA IV-3

Pasta	tiempo de caida (seg)
P - 1	10,5
P - 2	11,5
P - 10	18,0
P - 11	8,5



TABLA IV-3 (cont)

Pasta	tiempo de caída (seg)
P - 12	9,0
P - 13	17,5
P - 15	8,5
P - 16	7,5
P - 17	9,5
P - 18	13,0
P - 22	12,0

Como podemos observar comparando los valores de esta tabla y la anterior, los valores de P-2 y P-13 han disminuido - considerablemente y también, aunque en menor cuantía, los de P-18 y P-22. Los demás prácticamente no han variado, por lo tanto, antes de realizar el colaje, hemos llevado las barbotinas correspondientes a sus puntos óptimos de defloculación adi cionando la cantidad necesaria de silicato sódico.

La tendencia a la tixotropía de las diferentes barbotinas se obtienen siguiendo el mismo método que en el caso de la pasta patrón. Los valores del tiempo de caída después de 3 minutos en reposo no difieren apreciablemente de los anteriores, por lo que la tixotropía de las barbotinas no es un factor que impida trabajar con las barbotinas. Únicamente la adi ción de ZnO origina mayor tixotropía, pero se puede colar bien

Las barbotinas preparadas se mantienen bien en suspensión no creando problemas de sedimentación con la consiguiente pérdida de homogeneidad de la barbotina.

IV.6. Preparación de Probetas

Las probetas se obtuvieron mediante colaje de las barbotinas correspondientes en moldes de escayola, procediendo de la misma manera que en el caso de la pasta patrón.

IV.6.1. Velocidad de colaje

Para determinar la velocidad de colaje hemos utilizado el mismo molde, procurando que su estado de humedad haya sido análogo. Los valores obtenidos sobre un tiempo de colaje de 10 minutos se representan en la tabla siguiente:

TABLA IV-4

Pasta	Velocidad de colaje (gr/minuto)
P - 1	4,8
P - 2	5,6
P - 10	7,9
P - 11	5,0
P - 12	5,2

TABLA IV-4 (cont)

Pasta	Velocidad de colaje (gr/minuto)
P - 13	5,8
P - 15	4,6
P - 16	4,6
P - 17	5,6
P - 18	5,7
P - 22	6,0

IV.7. Cocción de las Pastas

Las pastas estudiadas se cocieron en el mismo horno y en los mismos ciclos que la pasta patrón. Los ciclos 1 , 2 y 3 , utilizados (fig, III-1) como ya vimos corresponden a temperaturas máximas de cocción de 1160 °C ; 1240 °C y 1295 °C.

IV.7.1. Propiedades de las probetas cocidas

De las probetas cocidas determinamos como en el caso de la pasta patrón cocida, la evolución de la capacidad de absorción de agua y las fases cristalinas presentes en cada pasta con la temperatura de cocción. Al mismo tiempo observamos el --

aspecto de las diferentes probetas después de cocidas.

IV.7.1.1. Capacidad de absorción de agua

La capacidad de absorción de agua de las probetas se de terminó como describimos anteriormente en el caso de la pasta patrón. Los valores correspondientes a las diferentes pastas junto con el valor de la pasta patrón se expresan en la tabla siguiente:

TABLA IV-5

Pasta	% absorción de agua	
	1160 °C	1240 °C
P - 1	6,9	0,2
P - 2	4,5	0,1
P - 10	1,8	---
P - 11	3,9	0,1
P - 12	3,4	0,2
P - 13	1,0	0,1
P - 15	7,4	0,2
P - 16	5,7	0,2
P - 17	2,2	0,1
P - 18	2,5	0,1
P - 22	3,2	0,2

En la pasta P-10, no se ha determinado el % de absorción de agua ya que se observa en su superficie un burbujeo, lo que indica sobrecocción.

La determinación de la absorción de agua de las probetas cocidas en el ciclo 3 se ha considerado innecesario ya que las probetas cocidas en el ciclo 2 ya tienen valores de porosidad - abierta prácticamente nulos.

IV.7.1.2. Aspecto de las probetas cocidas

De la observación visual de las probetas cocidas podemos destacar:

- En el ciclo 1 (temperatura máxima 1160 °C) el aspecto de las probetas es de un menor grado de vitrificación que en el ciclo 2.

- En el ciclo 2, (temperatura máxima 1240 °C), las probetas presentan un aspecto que denotan un mayor grado de cocción. Hay que destacar el aspecto de sobrecocción de la pasta P-10 y la aparición de brillo en la superficie de P-12, P-13 y P-17, más acusado en P-12.

- En el ciclo 3, (temperatura máxima 1295 °C), las probetas correspondientes a la pasta P-10 presentan un aspecto de sobrecocción mayor que en el caso anterior. Las demás pastas presentan un comportamiento semejante al de la cocción 2, pero sin llegar a sobrecocciones que causen burbujas, ni deformaciones en las probetas hechas en el laboratorio.

IV.7.1.3. Difracción de Rayos X de las probetas cocidas

La preparación de las muestras y las condiciones de trabajo fueron las mismas que las utilizadas en el análisis por difracción de las probetas de la pasta patrón.

En los difractogramas representados en las figs IV-1 a IV-10, puede observarse la evolución de las fases cristalinas - presentes en cada una de las pastas en función de la temperatura. Como en el capítulo anterior se ha representado el cuarzo - por Q y la mullita como M. De su consideración podemos destacar

- En todos los casos, el contenido de cuarzo presente, y a la temperatura de 1160 °C (ciclo 1), es notablemente menor respecto a la pasta P-1, siendo la diferencia menos acusada en el caso de las pastas P-15 y P-16.

- Asimismo cabe destacar la disminución de la cantidad de cuarzo presente al pasar de la temperatura de 1160 °C a la de 1240 °C, más acusada en las pastas con aditivos que en la pasta patrón, excepto en el caso de las pastas P.15 y P-16 que no hay variación considerable.

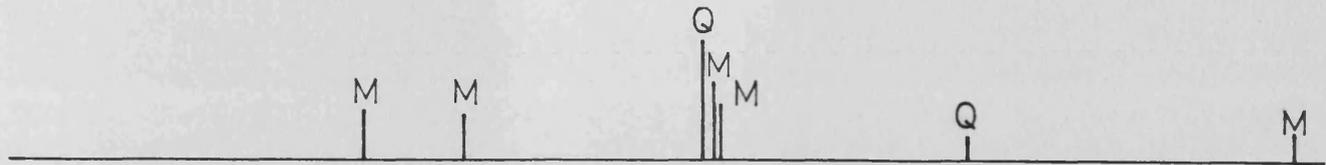
- A la temperatura de cocción de 1295 °C, la disminución del cuarzo, con respecto a la pasta patrón y a los ciclos de cocción 1 y 2 es considerable, excepto en las pastas P-15 y P-16, en las que no se observa mucha variación en ningún caso.

- La disminución del contenido en cuarzo no va acompañada de un aumento apreciable en la cantidad de mullita presente, a medida que crece la temperatura de cocción, salvo en el caso - de la pasta P-13 que sí se observa un aumento sensible de la mu

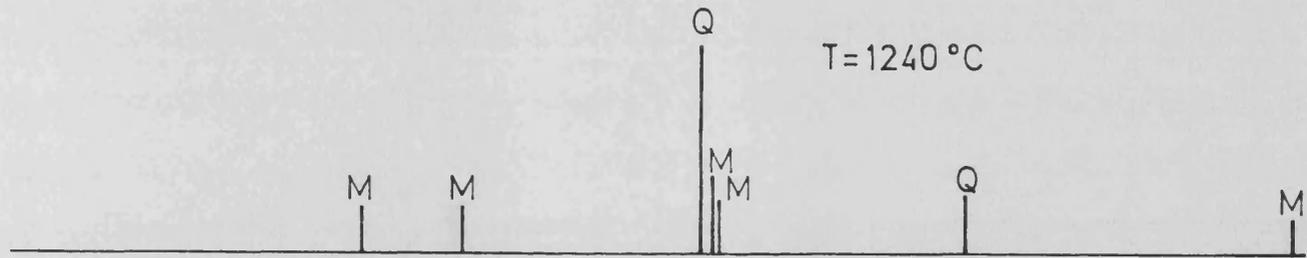


P-2

T=1295 °C



T=1240 °C



T=1160 °C

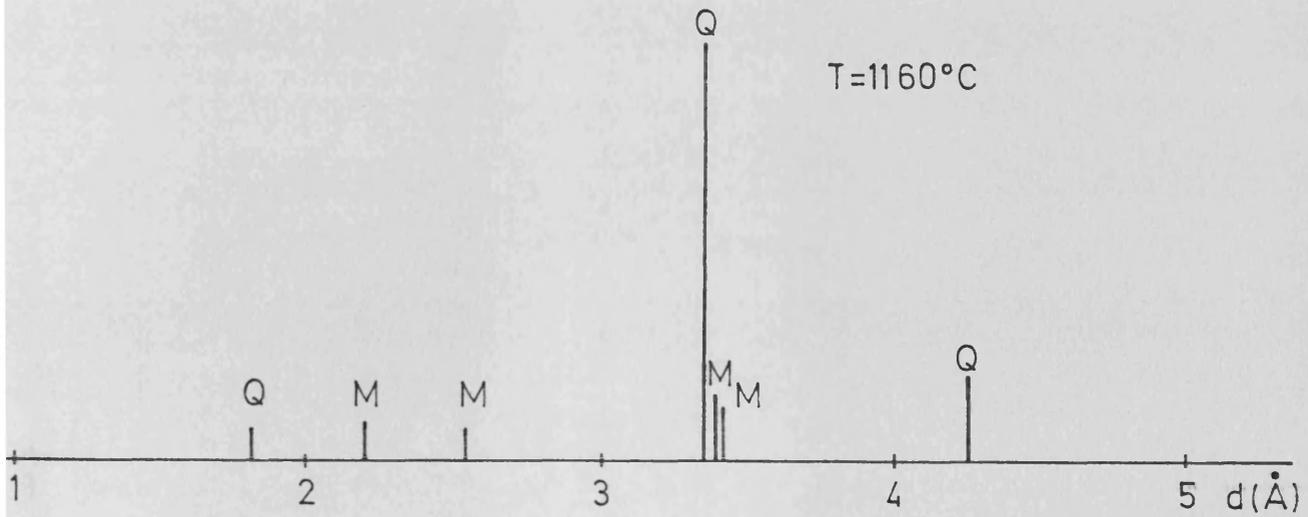
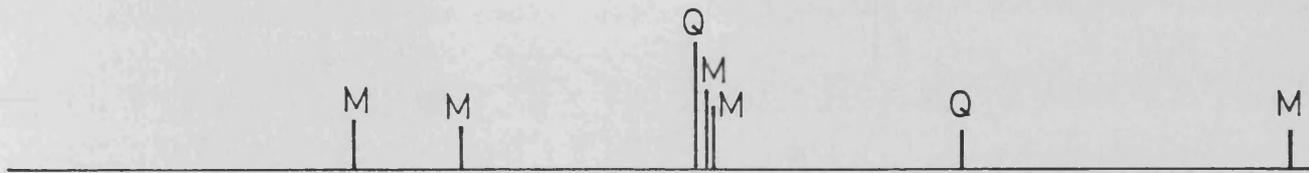


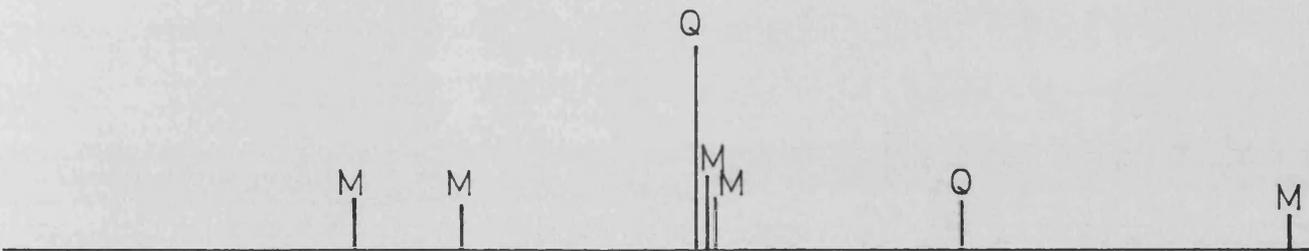
Fig. IV-1

P-10

T=1295 °C



T=1240 °C



T=1160 °C

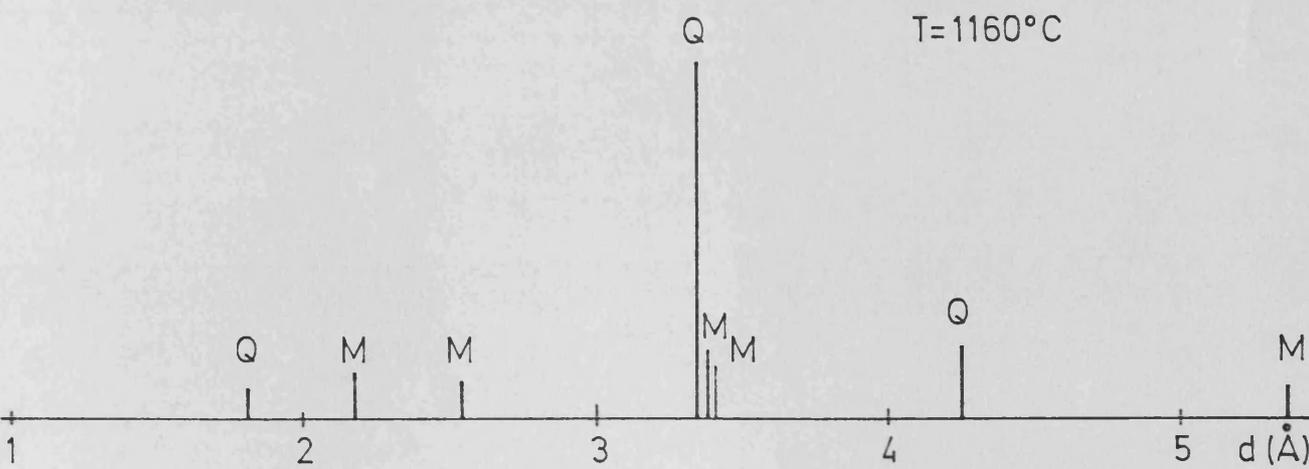
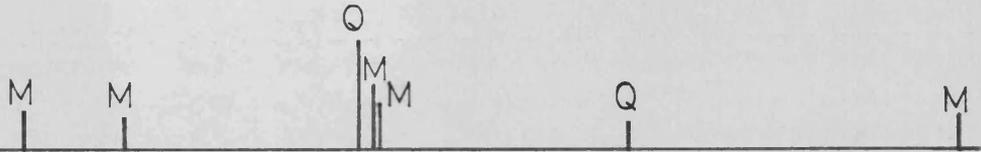


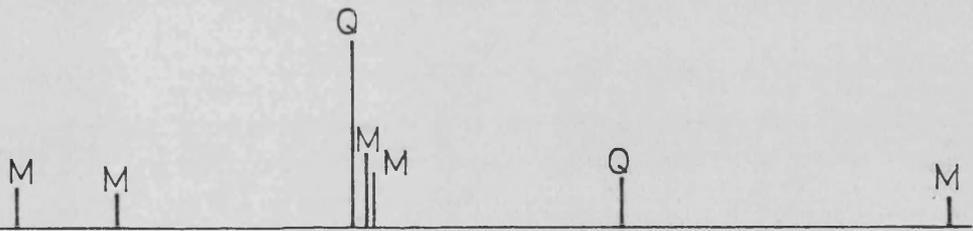
Fig. IV-2

P-11

T = 1295°C



T = 1240°C



T = 1160°C

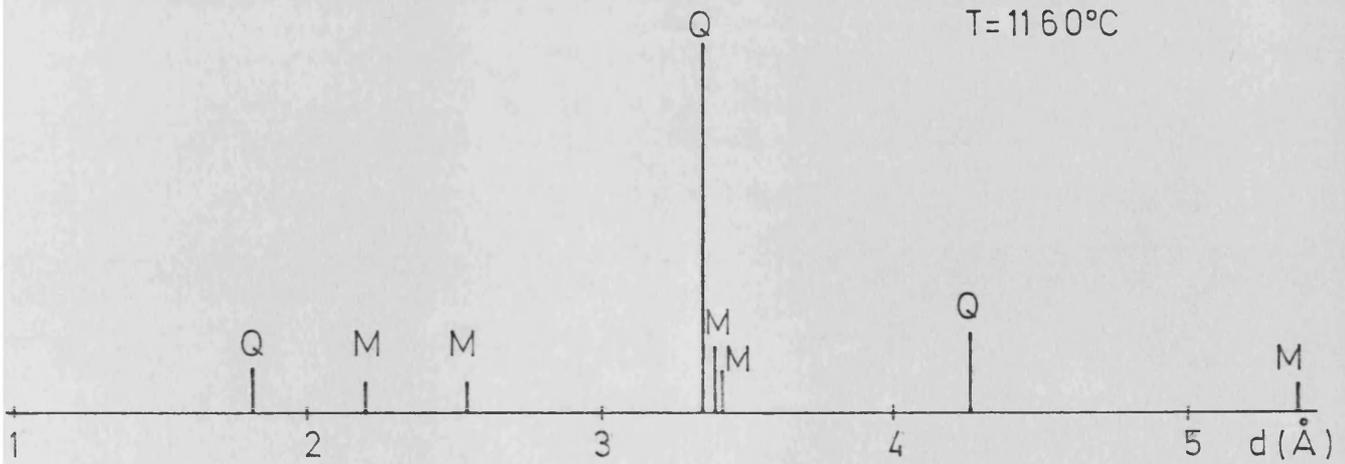


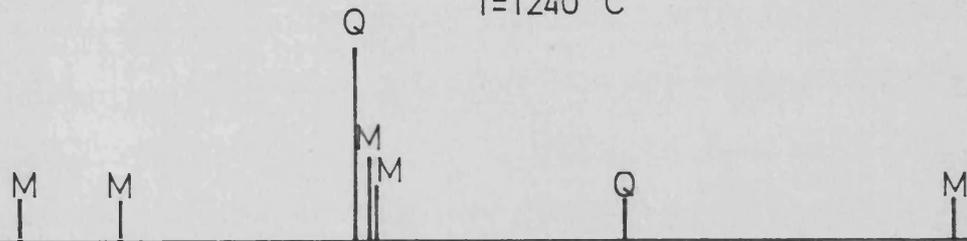
Fig. IV-3

P-12

T=1295°C



T=1240°C



T=1160°C

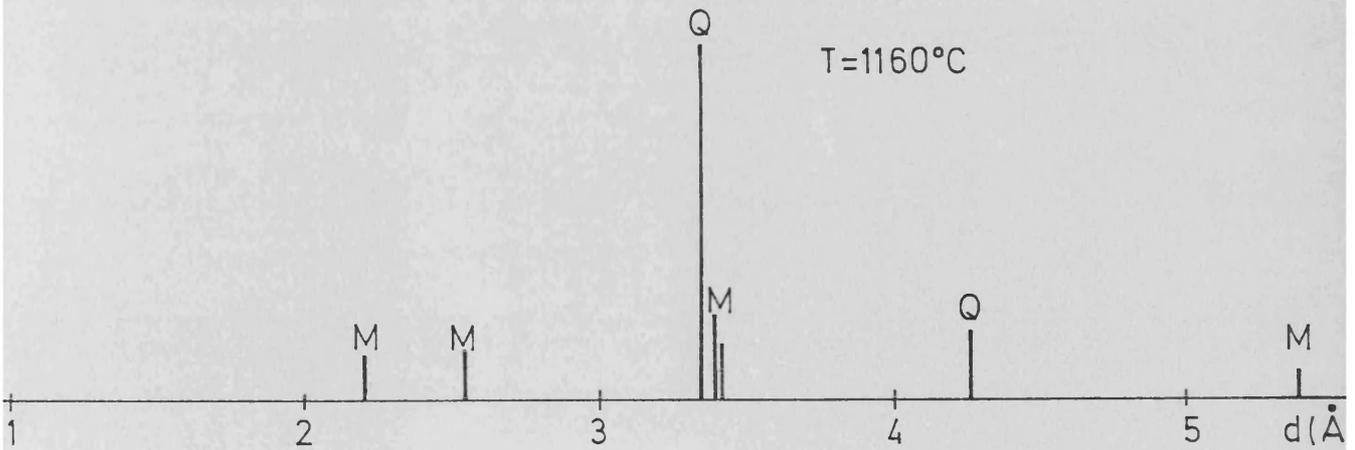
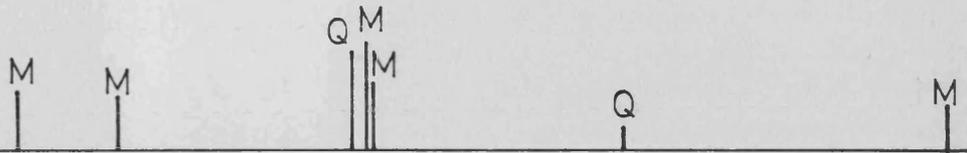


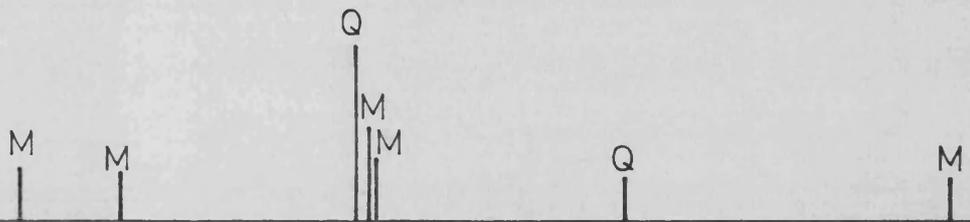
Fig. IV-4

P-13

T=1295°C



T=1240°C



T=1160°C

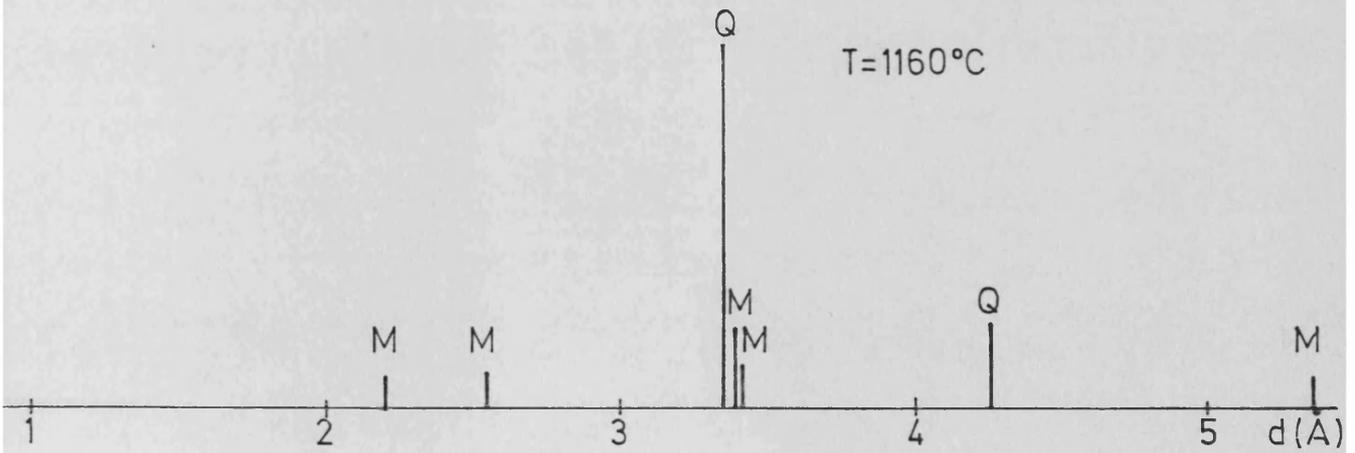
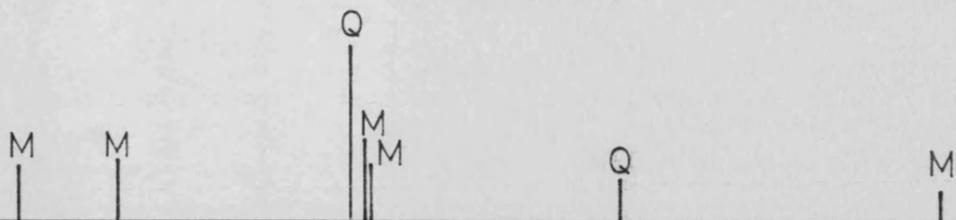


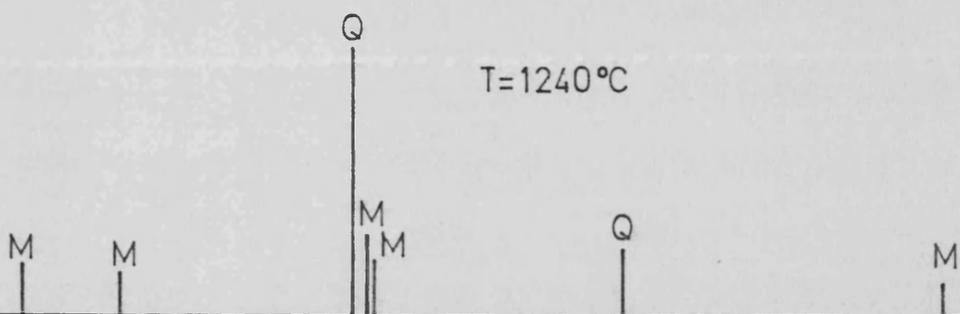
Fig.IV-5

P-15

T=1295°C



T=1240°C



T=1160°C

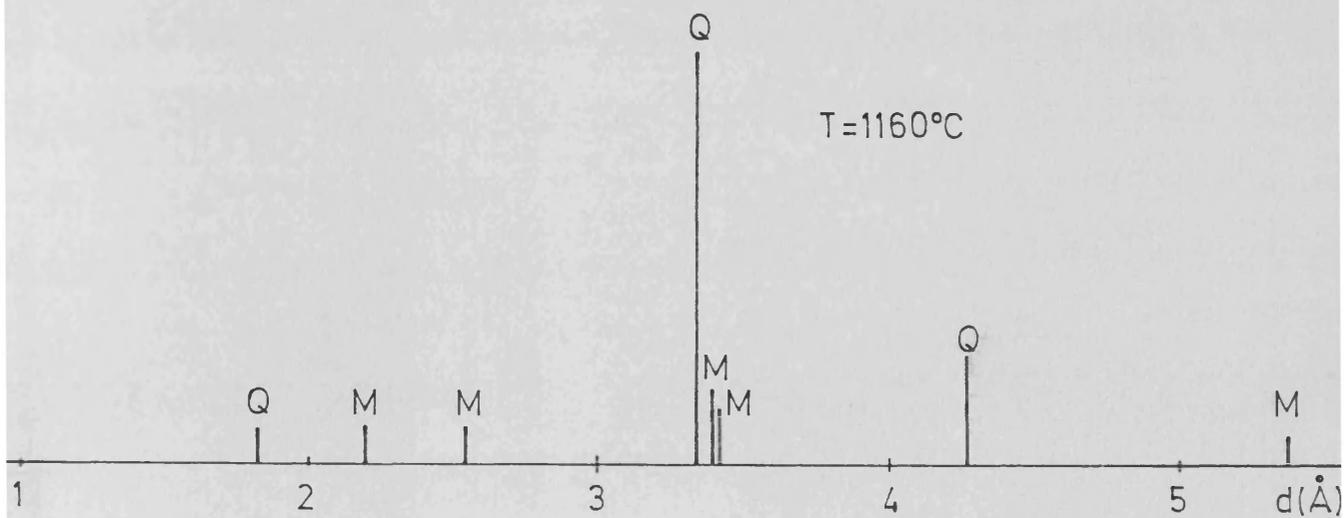
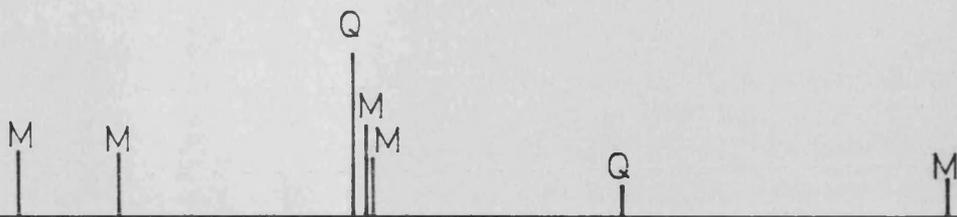


Fig.IV-6

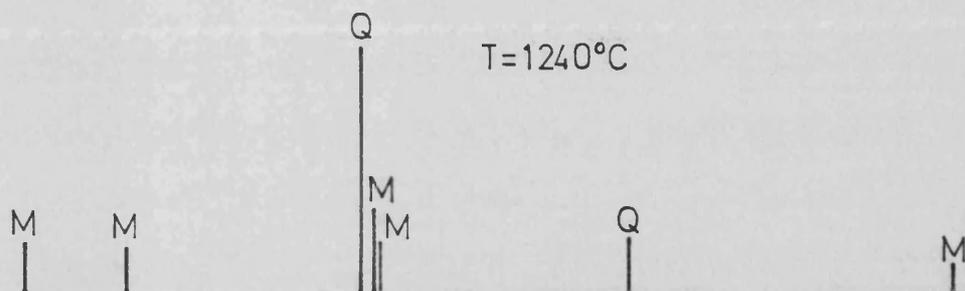


P-16

T = 1295°C



T = 1240°C



T = 1160°C

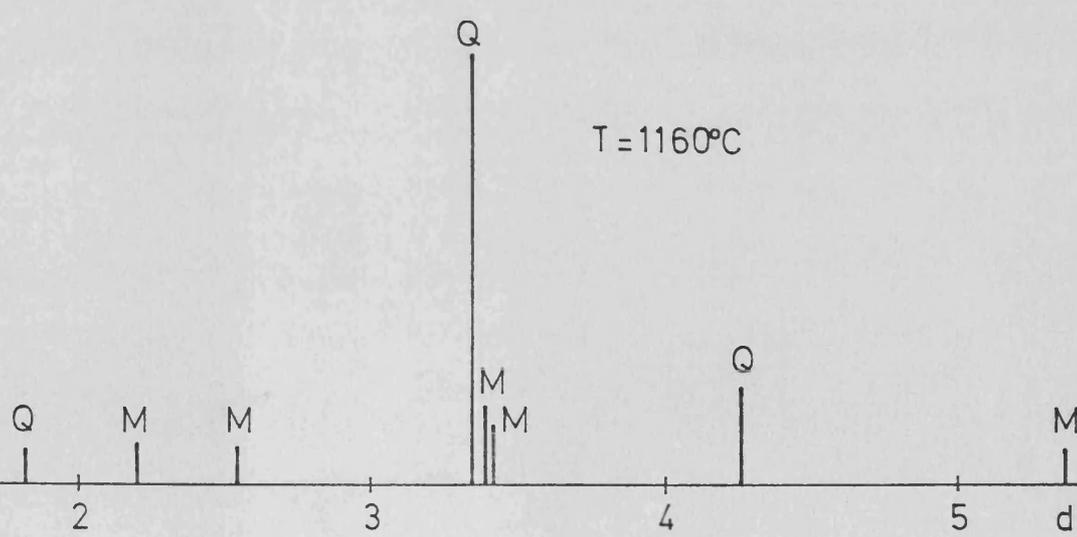
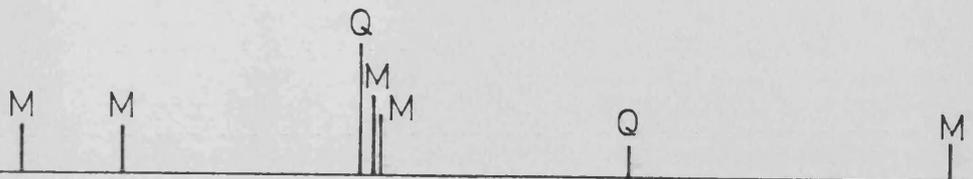


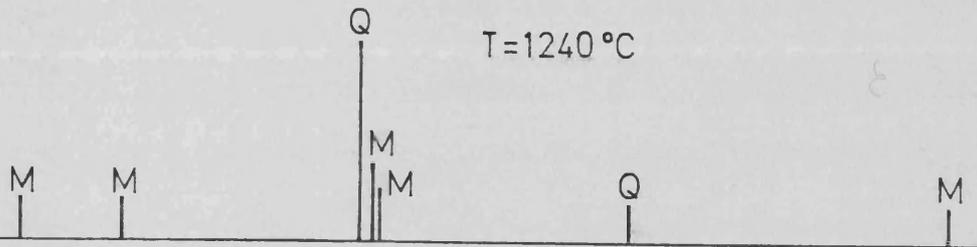
Fig. IV-7

P-17

T=1295°C



T=1240°C



T=1160°C

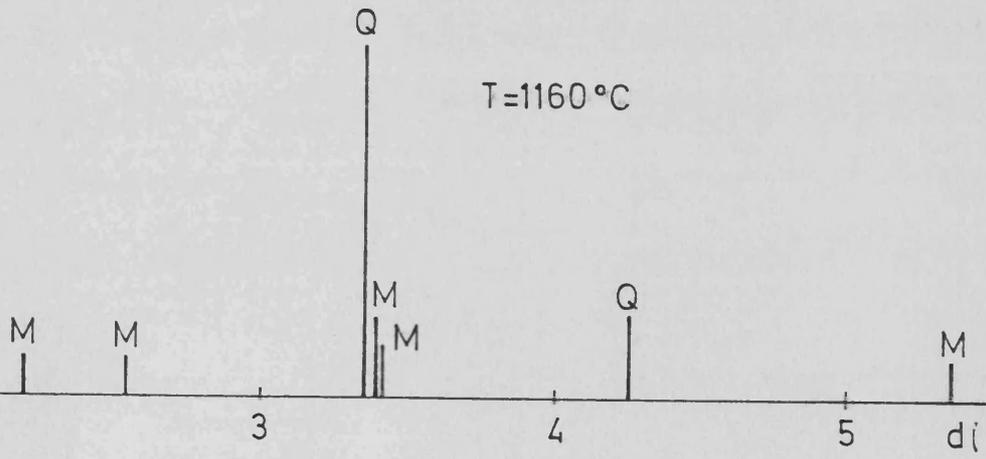
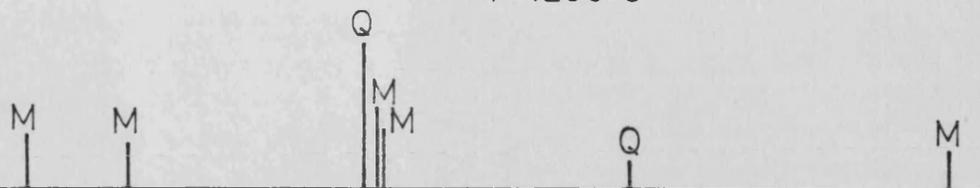


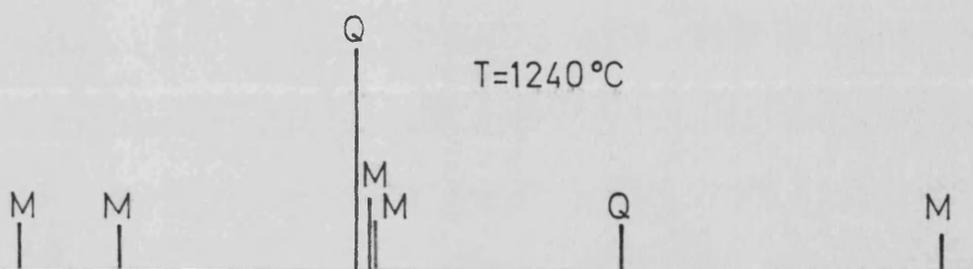
Fig.IV - 8

P-18

T=1295°C



T=1240°C



T=1160°C

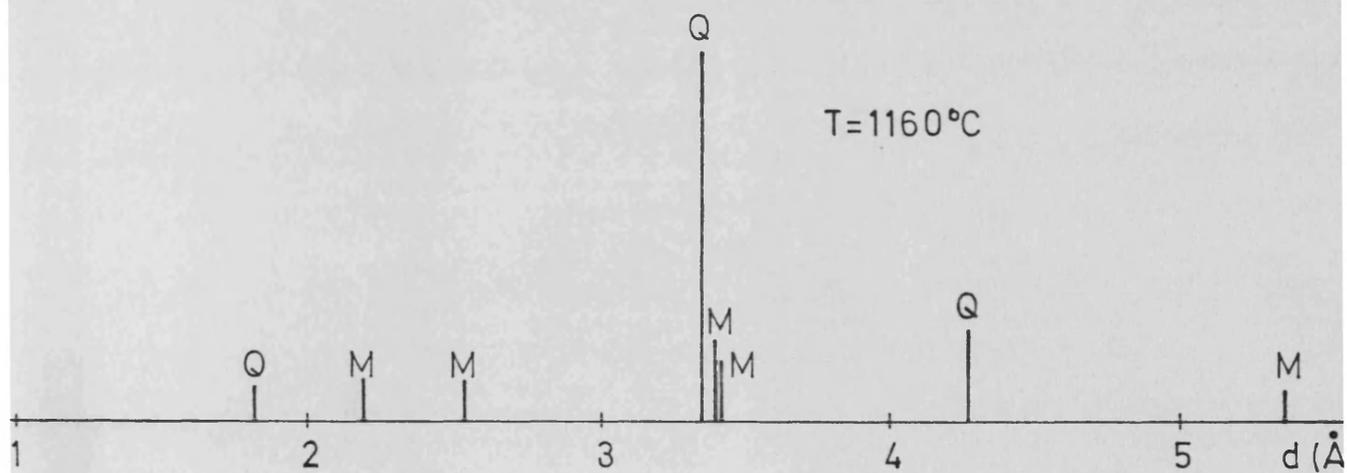
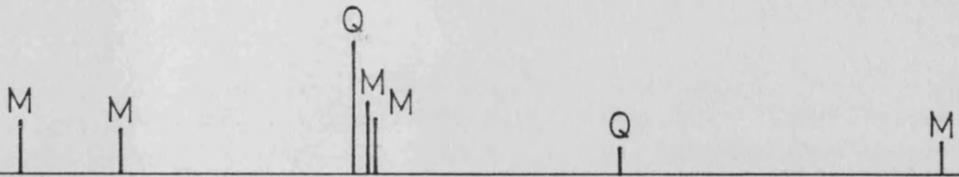


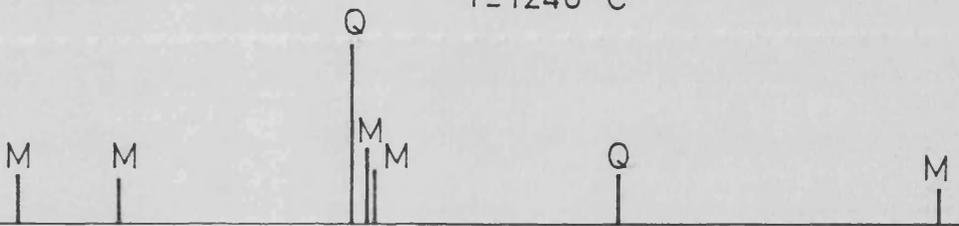
Fig.IV-9

P-22

T=1295 °C



T=1240 °C



T=1160 °C

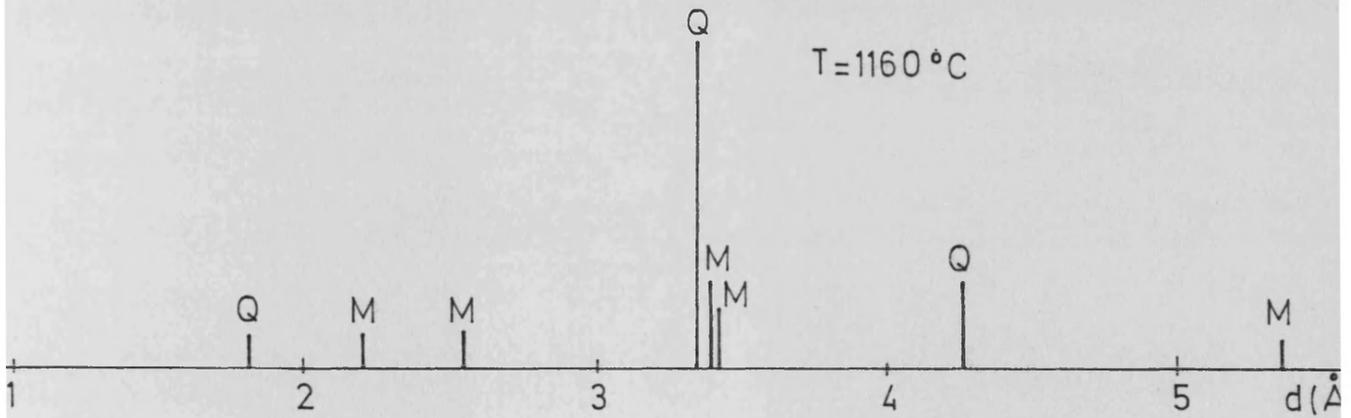


Fig. IV-10

llita. En el sentido de confirmar y profundizar más en este efecto, se están realizando estudios en la actualidad.

- Conviene mencionar que el efecto en la disminución del cuarzo cristalino ejercido por Li_2CO_3 , BaCO_3 , SrCO_3 , ZnO , LiF y CaF_2 es notablemente más acusado que para los demás mineralizadores, particularmente a la temperatura de 1160°C . A las temperaturas mayores las diferencias son ya muy pequeñas.

- Cabe añadir que en la pasta P-22, cuyo aditivo es la dolomita, la presencia de cuarzo en el producto cocido a 1160°C es todavía menor.

- En la gráfica IV-11 hemos pretendido representar los contenidos relativos de cuarzo, en los productos cocidos de las pastas en estudio, para cada una de las temperaturas. Dichos contenidos relativos se han deducido de la medición de las alturas del correspondiente pico principal de los difractogramas de Rayos X. Esencialmente, en esta gráfica queremos resaltar el efecto de los distintos aditivos sobre la desaparición del cuarzo, que suponemos habrá sido debida a un proceso de disolución. La observación de las gráficas, nos permite apreciar un mayor efecto en tal sentido, para algunos mineralizadores, así: CaCO_3 , ZnO , etc.

Del mismo modo se ve el efecto prácticamente nulo de otros aditivos, como por ejemplo el ZrO_2 .

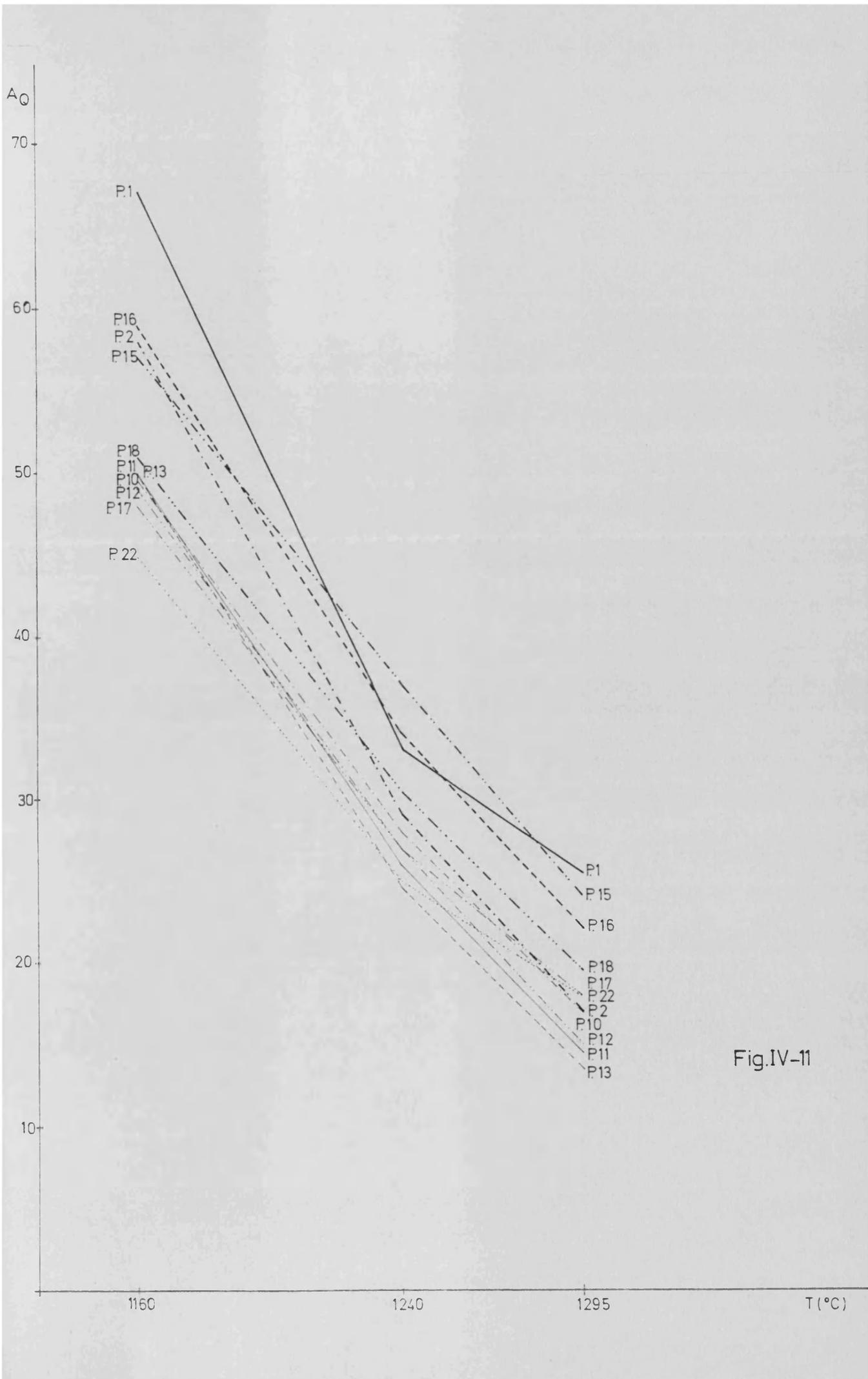


Fig.IV-11

V. UTILIZACION DEL CARBONATO CALCICO
COMO ADITIVO:

V. UTILIZACION DEL CARBONATO CALCICO COMO ADITIVO

V.1. Elección de los aditivos a estudiar

Una vez consideradas las características de las pastas con diferentes aditivos, hemos considerado conveniente el estudiar los aditivos que contengan calcio y litio, concretamente carbonato de calcio, carbonato de litio, fluoruro de litio y minerales de litio, tales como la petalita.

V.2. Estudio del CaCO_3 como aditivo

Entre las razones por las que elegimos el CaCO_3 como aditivo a estudiar, podemos enumerar las siguientes:

- La adición de CaCO_3 a una composición de porcelana dura disminuye la temperatura de cocción de la pasta.

- La utilización de este aditivo en la fabricación industrial de determinados tipos de porcelana, hace interesante el estudio.

- La escasez y falta de precisión en los datos existentes en la bibliografía, en cuanto a las posibilidades de utilización de este aditivo en las porcelanas.

V.2.1. Fórmulas empíricas de las pastas preparadas

Las fórmulas empíricas de las pastas son:

Pasta	Fórmula empírica
P - 1	4,22 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,05 Na ₂ O . 0,3 K ₂ O
P - 2I	4,19 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,04 Na ₂ O . 0,11 K ₂ O . 0,04 CaO
P - 2II	4,15 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,04 Na ₂ O . 0,11 K ₂ O . 0,08 CaO
P - 2III	4,15 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,04 Na ₂ O . 0,11 K ₂ O . 0,10 CaO
P - 2IV	4,15 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,04 Na ₂ O . 0,11 K ₂ O . 0,12 CaO
P - 2V	4,15 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,04 Na ₂ O . 0,11 K ₂ O . 0,14 CaO

V.2.2. Fórmula de carga de las pastas.

La composición porcentual de las pastas viene dada por la tabla V-1.

TABLA V-1

Pasta	materia prima	C-5	C-6	C-8	F-1	Q-1	creta
P - 1		14,0	14,6	27,2	28,2	16,0	---
P - 2-I		14,1	14,7	27,5	26,5	16,2	1,0
P - 2-II		14,0	14,6	27,2	26,2	16,0	2,0
P - 2-III		13,9	14,5	27,1	26,1	15,9	2,5
P - 2-IV		13,9	14,5	26,9	25,9	15,8	3,0
P - 2-V		13,8	14,4	26,8	25,8	15,7	3,5



V.2.3. Propiedades de las barbotinas

El tiempo de caída de las barbotinas evoluciona según la tabla V-2.

TABLA V-2

Pasta	P-1	P-2-I	P-2-II	P-2-III	P-2-IV	P-2-V
tiempo de caída (segundos)	29,0	29,0	24,6	25,0	25,6	25,4

Los tiempos de caída se han medido en este caso utilizando un recipiente cilíndrico de metal con una capacidad de 100 ml, provisto de un vástago con un orificio de 6,0 mm de diámetro

Los valores de los tiempos de caída obtenidos en este caso, son mayores que utilizando como en los capítulos anteriores un embudo de vidrio, manteniendo la relación 2,6 : 1.

En los ensayos de estimación de la tixotropía de las barbotinas en ningún caso se observan diferencias sustanciales en el valor del tiempo de caída después de 3 minutos de reposo de la barbotina, por lo que podemos afirmar que las barbotinas tie

nen una pequeña tixotropía.

Las barbotinas correspondientes a estas pastas no presentan tendencia a sedimentar en ningún caso.

V.2.4. Preparación de las Probetas

Se prepararon las probetas como en el caso de las pastas anteriores en forma de crisoles, manteniendo las mismas condiciones.

No hubieron variaciones apreciables en la velocidad de colaje respecto a la pasta P-2 (citada en el capítulo IV). Al mismo tiempo se obtuvieron por colaje placas rectangulares planas que se cortaron en trozos y se utilizaron para análisis de difracción de rayos X de la pasta cocida.

V.2.5. Cocción de las Pastas

Las pastas estudiadas se cocieron en el mismo horno que las pastas anteriores, siguiendo los ciclos de cocción 4,5 y 6 (fig, V-1) correspondientes, respectivamente a las temperaturas máximas de cocción 1250 °C , 1300 °C y 1350 °C.

Comparando con los ciclos 1,2 y 3 utilizados en capítulos anteriores, observamos que los ciclos 4,5 y 6 son más rápidos, acercándonos más a temperaturas usuales en las industrias de este tipo de productos.

Para poder sacar conclusiones comparativas hemos utilizado en cada cocción un testigo de la pasta patrón P-1.

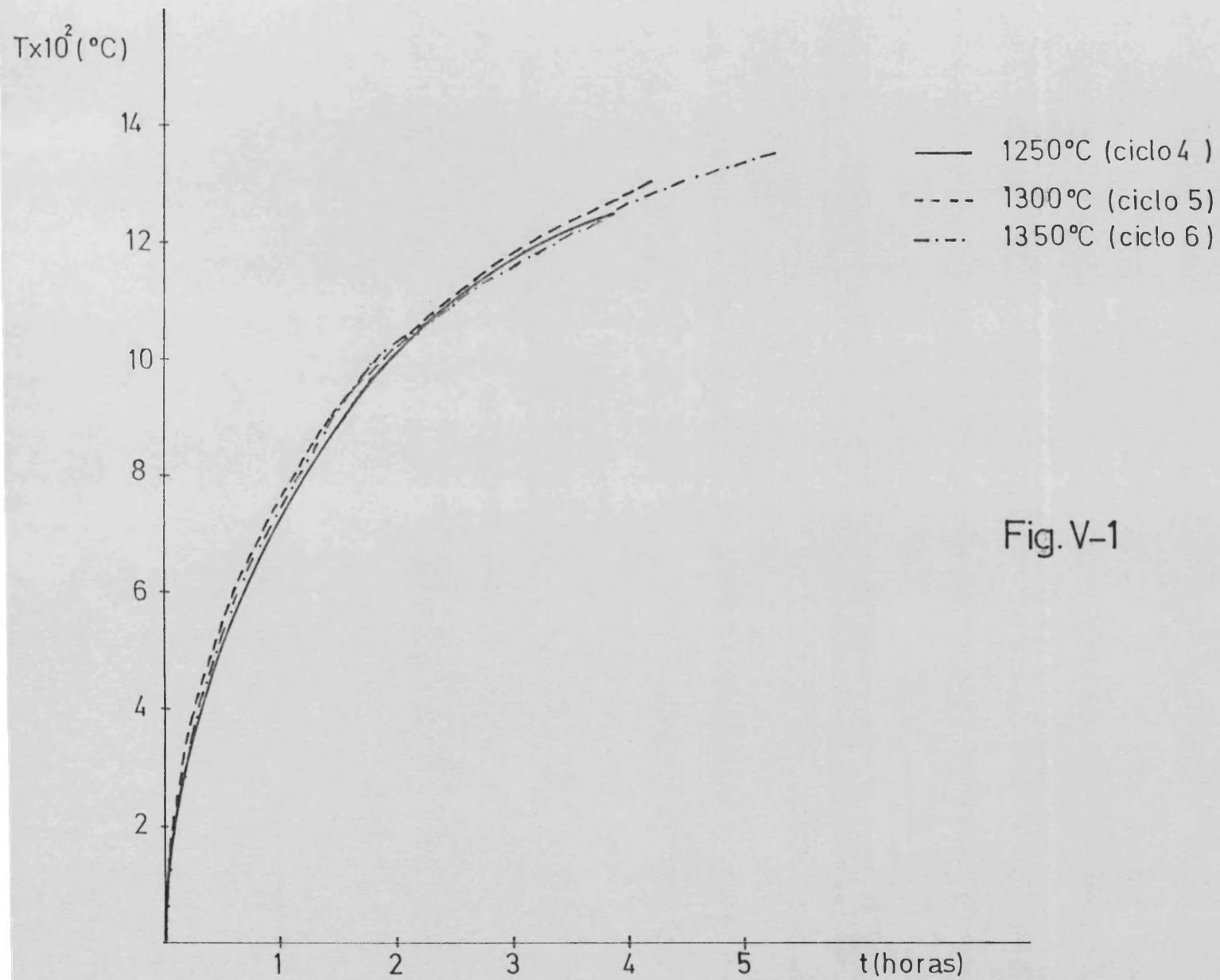


Fig. V-1

V.2.5.1. Difracción de Rayos X

Las probetas cocidas se molturaron y se pasaron por difracción de rayos X, utilizando análogas condiciones que en casos anteriores. No obstante, estas muestras se han pasado en un aparato de difracción de la misma marca (Philips), pero distinto modelo y se han obtenido picos de altura diferente a los obtenidos en capítulos anteriores para las mismas muestras. Sin embargo, como nuestro objetivo fundamental es hacer un estudio comparativo, este hecho no presenta ningún problema, dado que todas las series de experiencias hay una muestra de la pasta patrón P-1.

Hemos representado el cuarzo por Q, la mullita por M y la cristobalita por C. De los difractogramas podemos observar:

- La adición de carbonato de calcio, aún en cantidades pequeñas, provoca una disminución en el contenido en cuarzo libre de la pasta cocida (compárense la fig V-2 con las fig de la V-3 a la V-9). Si consideramos que el contenido en cuarzo libre respecto a la cantidad inicial, es un índice del grado de cocción de los productos de porcelana, podemos observar que la adición de CaCO_3 a una composición de porcelana disminuye su temperatura de cocción (SUNDIUS y HORDGREN, 1959).

- Al aumentar la cantidad de carbonato cálcico en la serie de pastas se observa que en la P-2III, respecto a la P-2II, el contenido en cuarzo libre ha disminuido notablemente, como se aprecia en la fig V-9.

- En las pastas P-2IV y P-2V no varía sensiblemente el cuarzo libre con respecto a la P-2III.

P-1

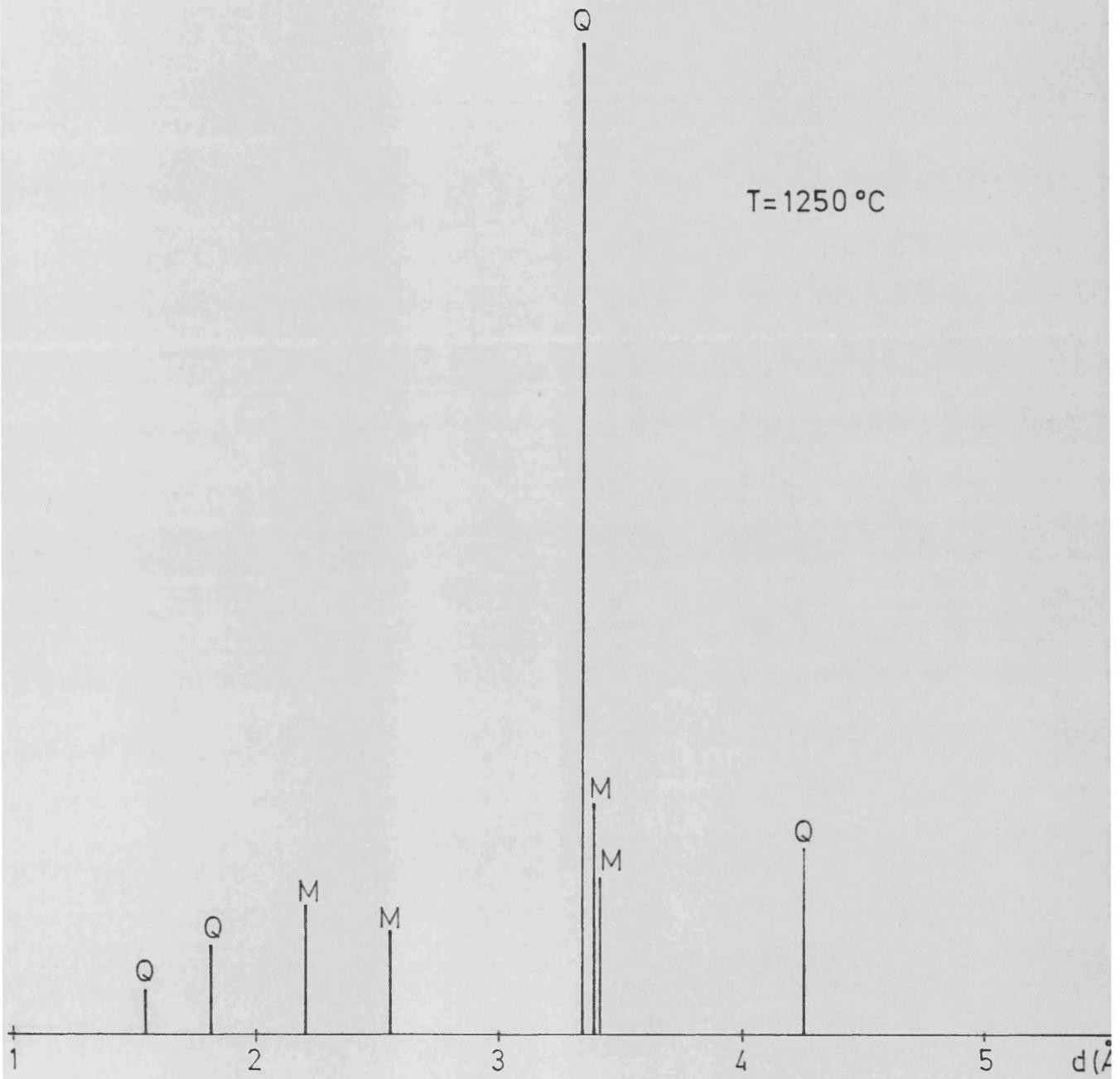
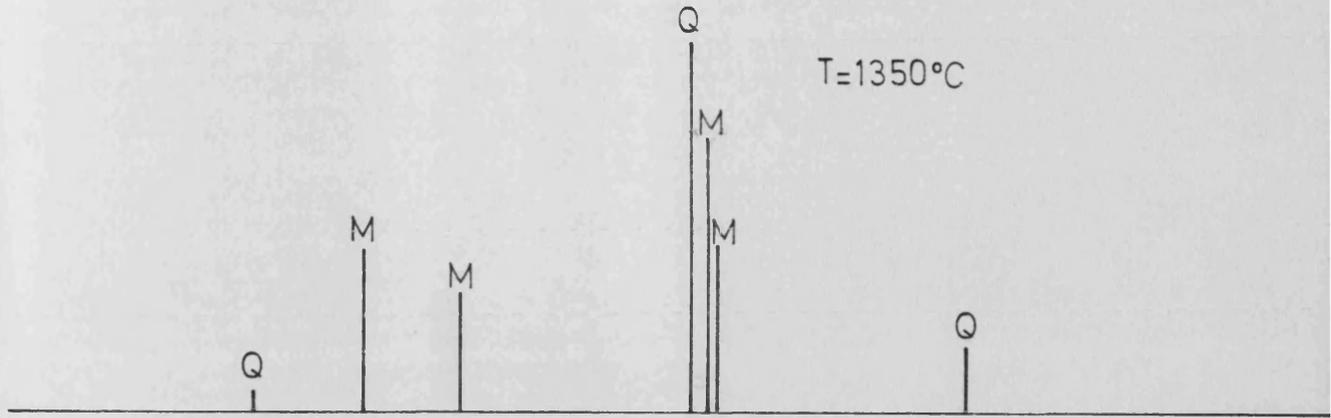


Fig. V-2

P-1

T=1350°C



T=1300°C

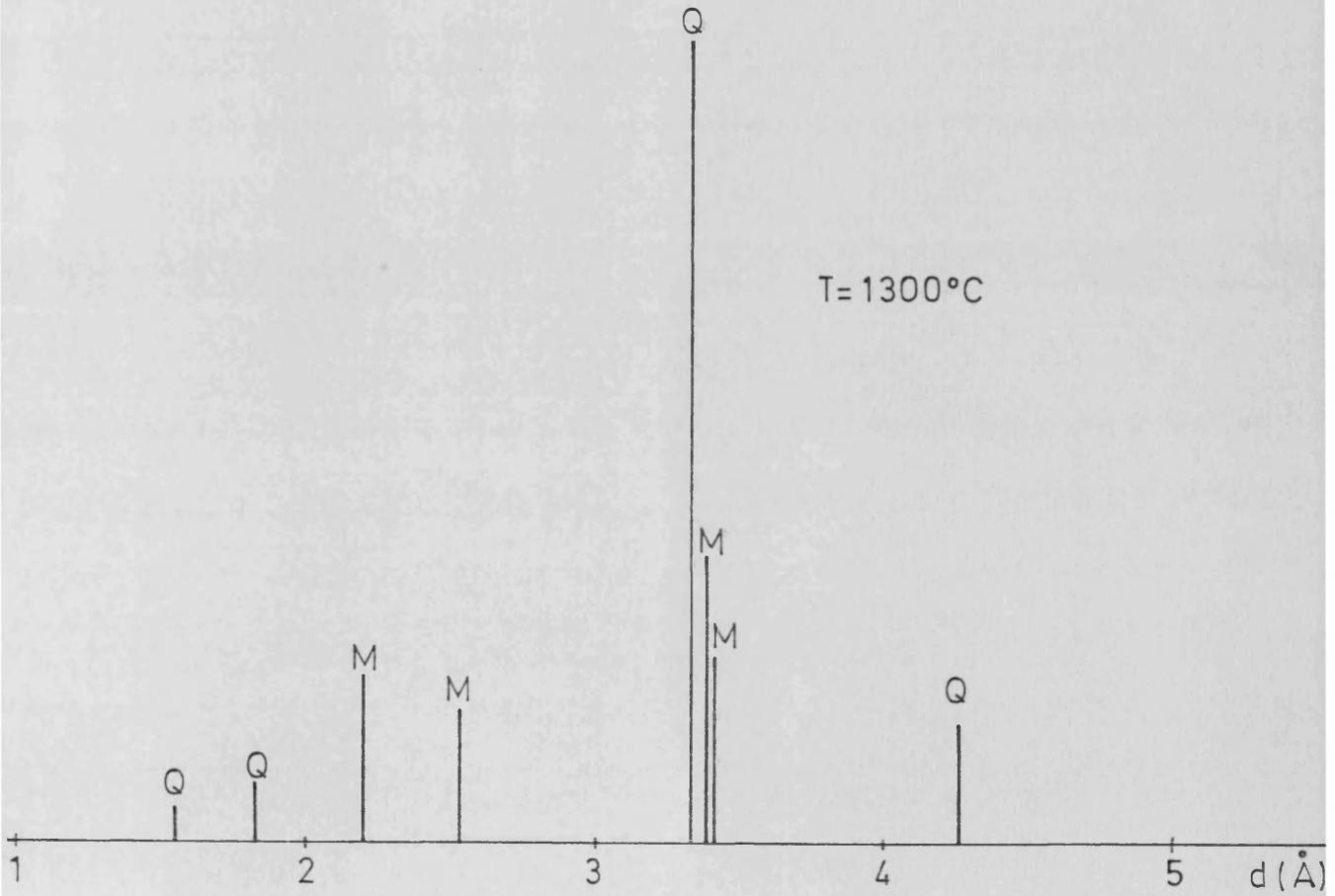


Fig. V-3

P-2-I

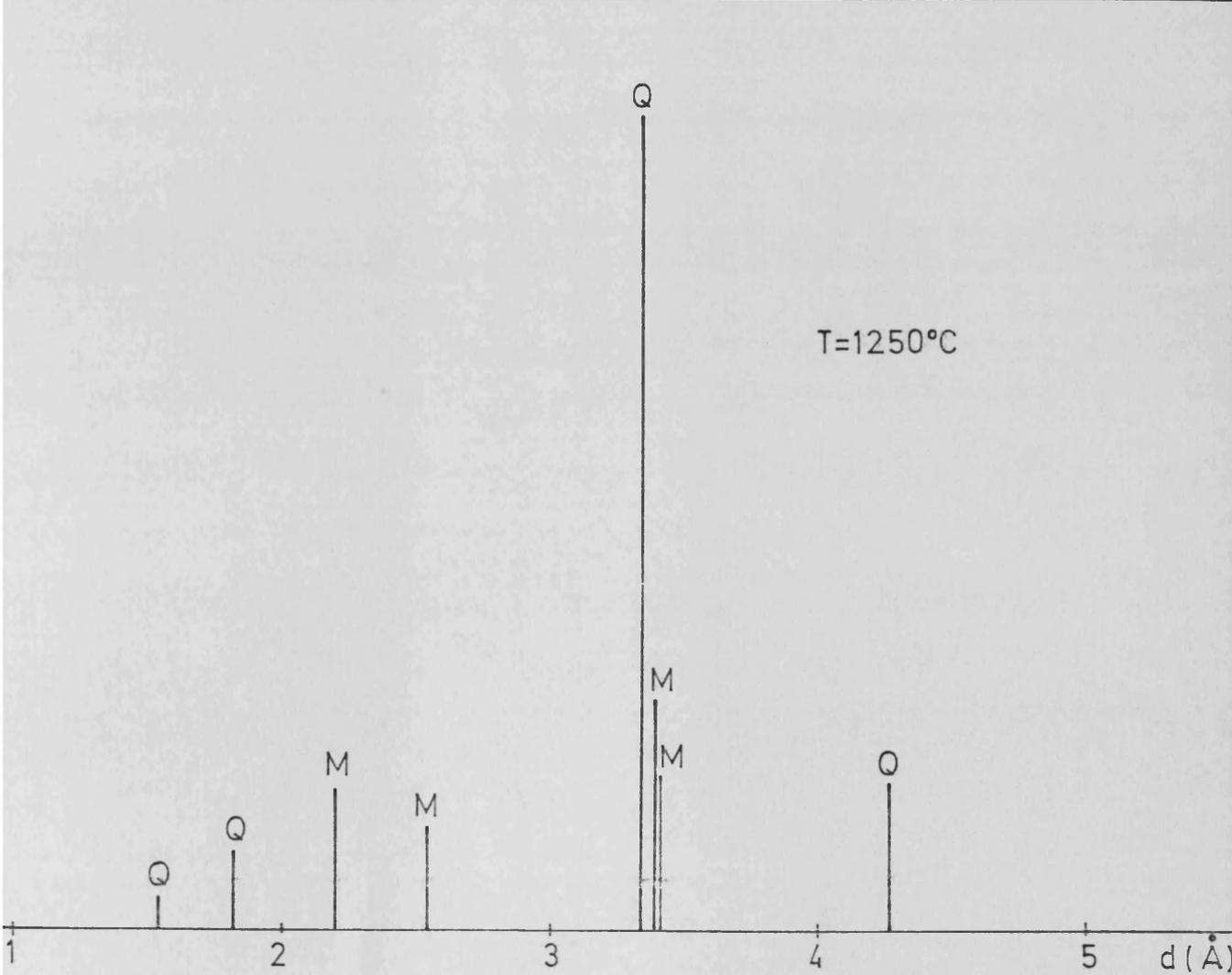
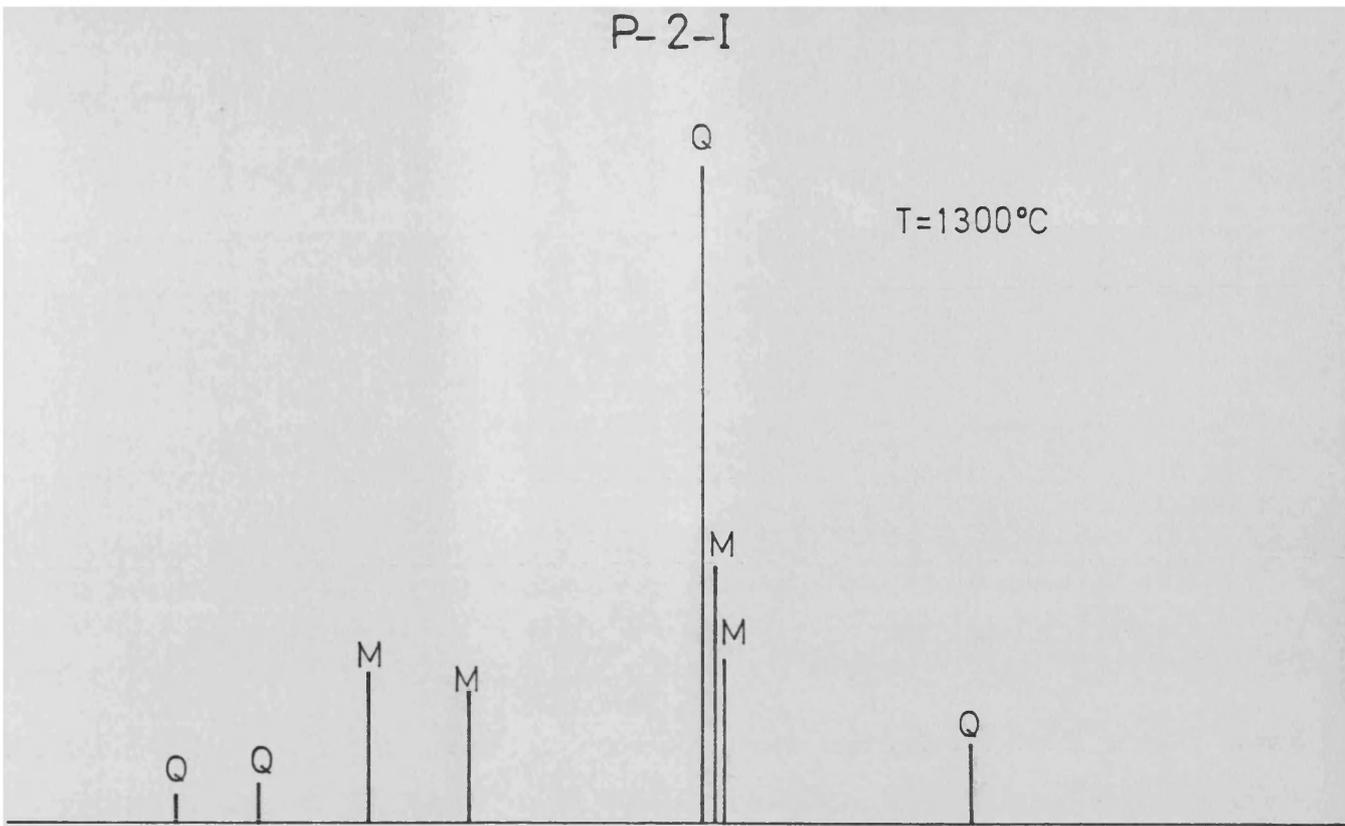


Fig. V-4

P-2-I

T=1350°C

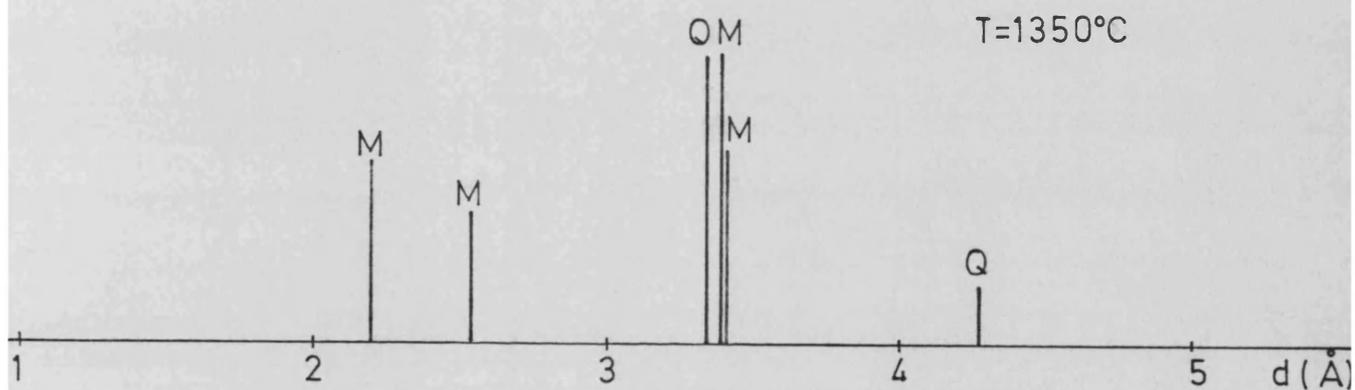


Fig. V-5



P-2-II

T=1350°C

M

M

Q

M

M

Q

Q

T=1300°C

M

M

M

M

Q

Q

Q

T=1250°C

M

M

M

M

Q

Q

Q

1

2

3

4

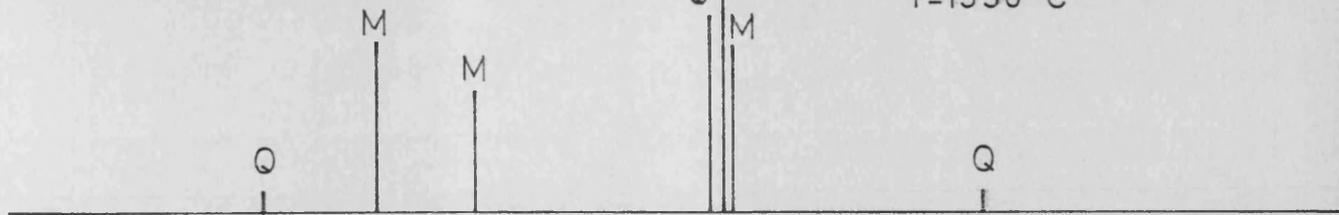
5

d (Å)

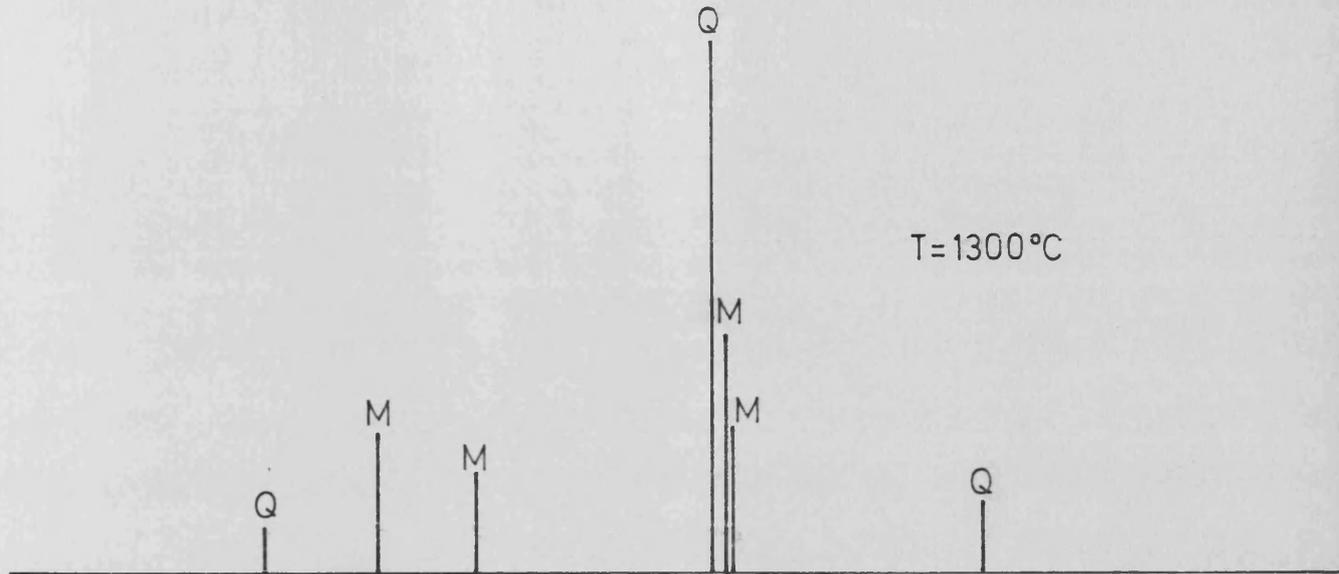
Fig.V-6

P-2-III

T=1350°C



T=1300°C



T=1250°C

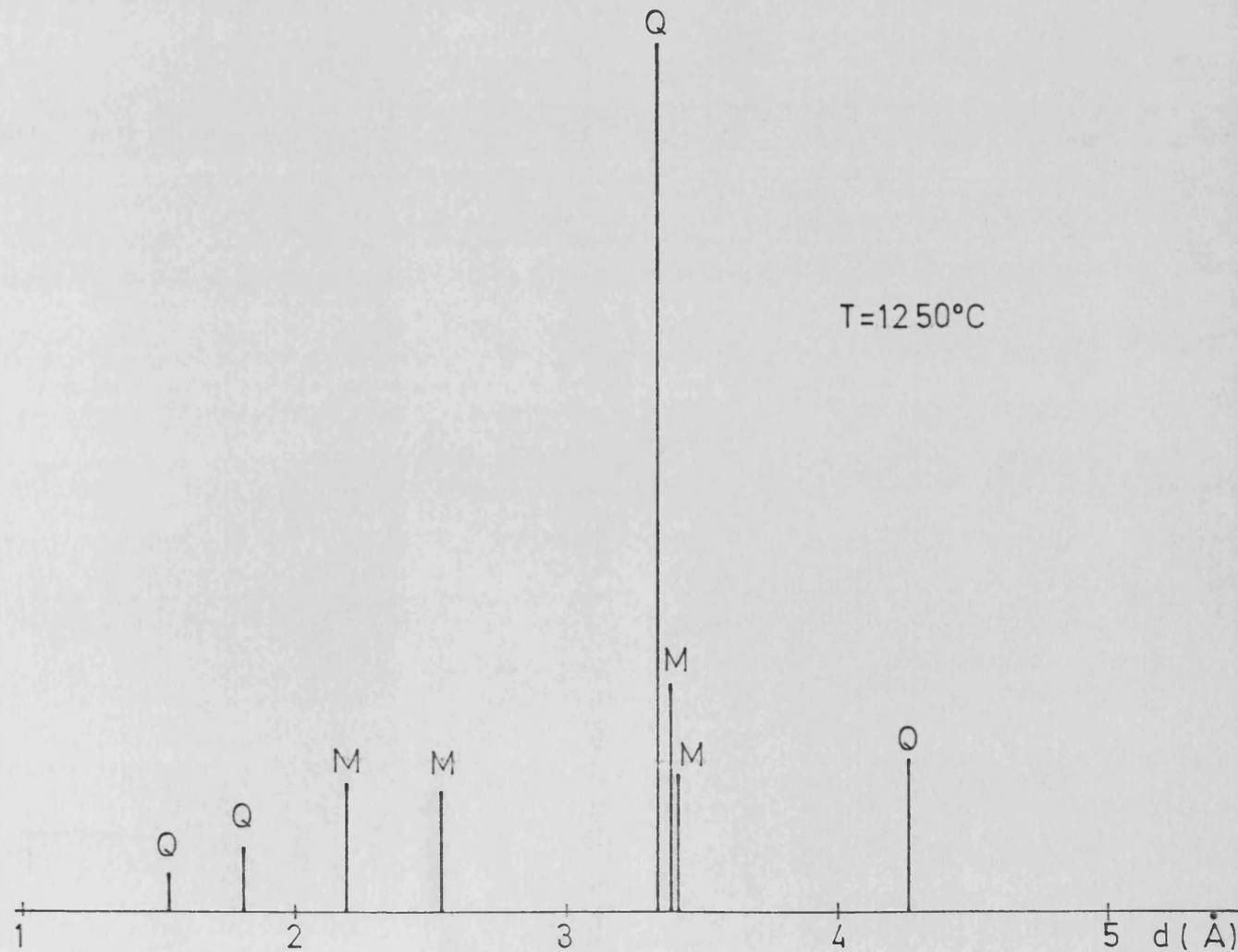


Fig.V-7

P-2-IV

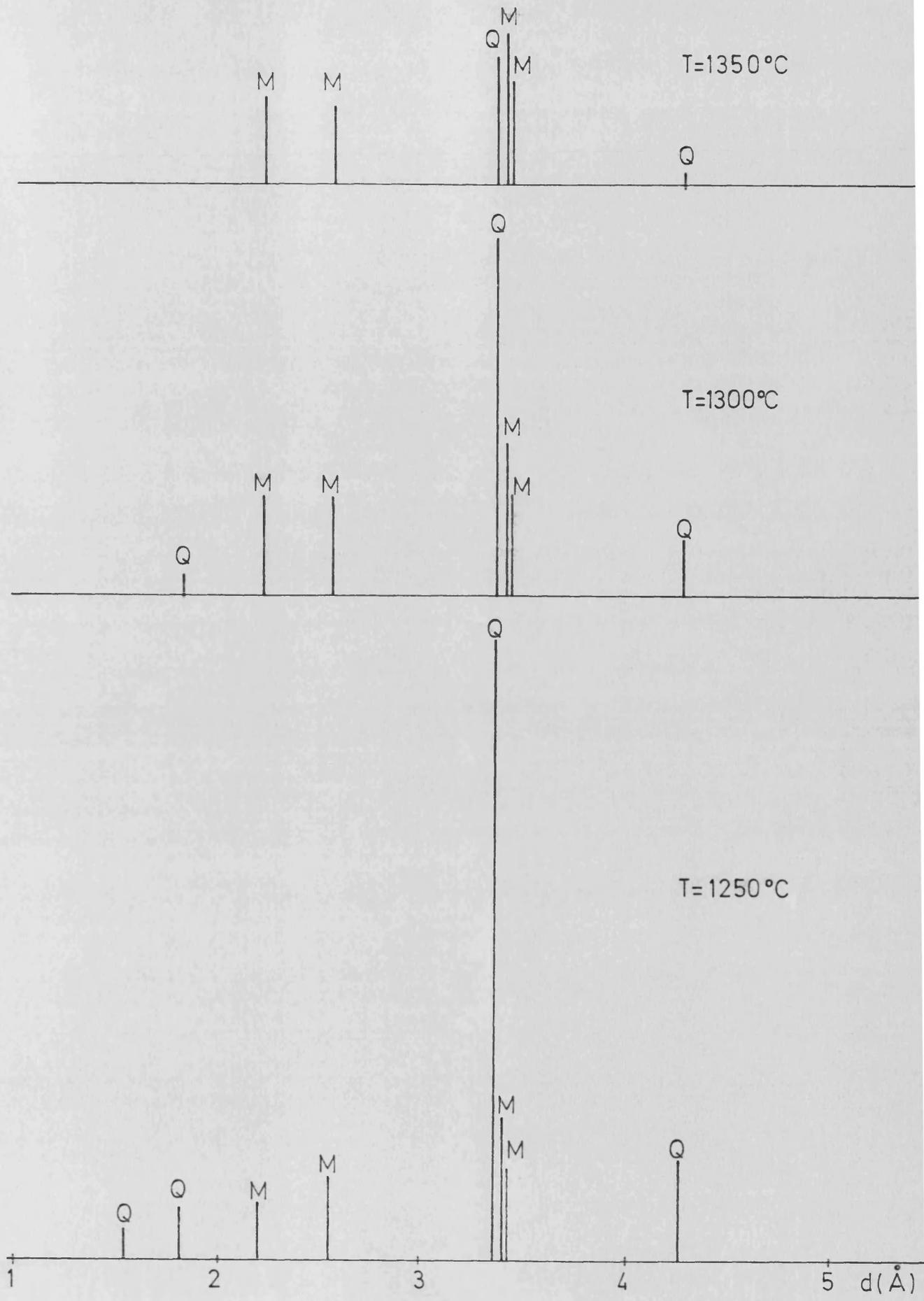
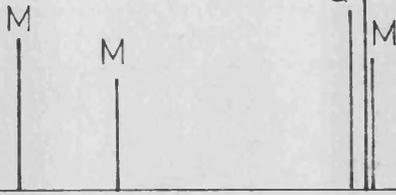


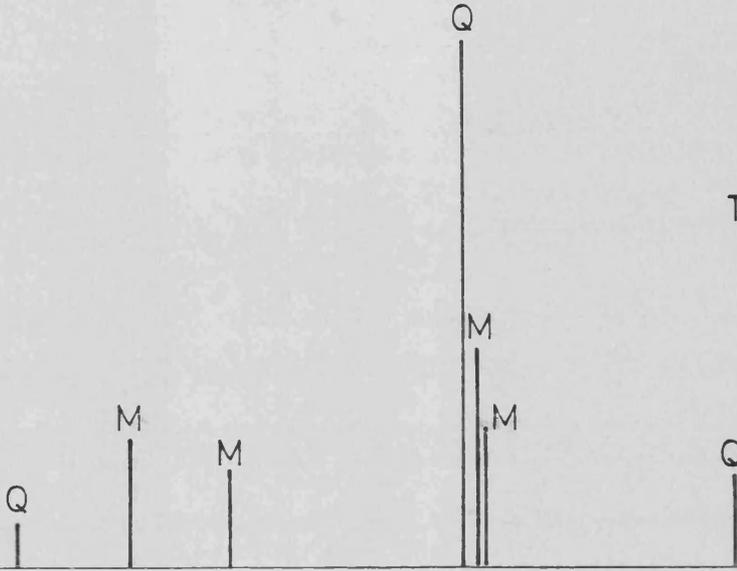
Fig.V-8

P-2-V

T = 1350°C



T = 1300°C



T = 1250°C

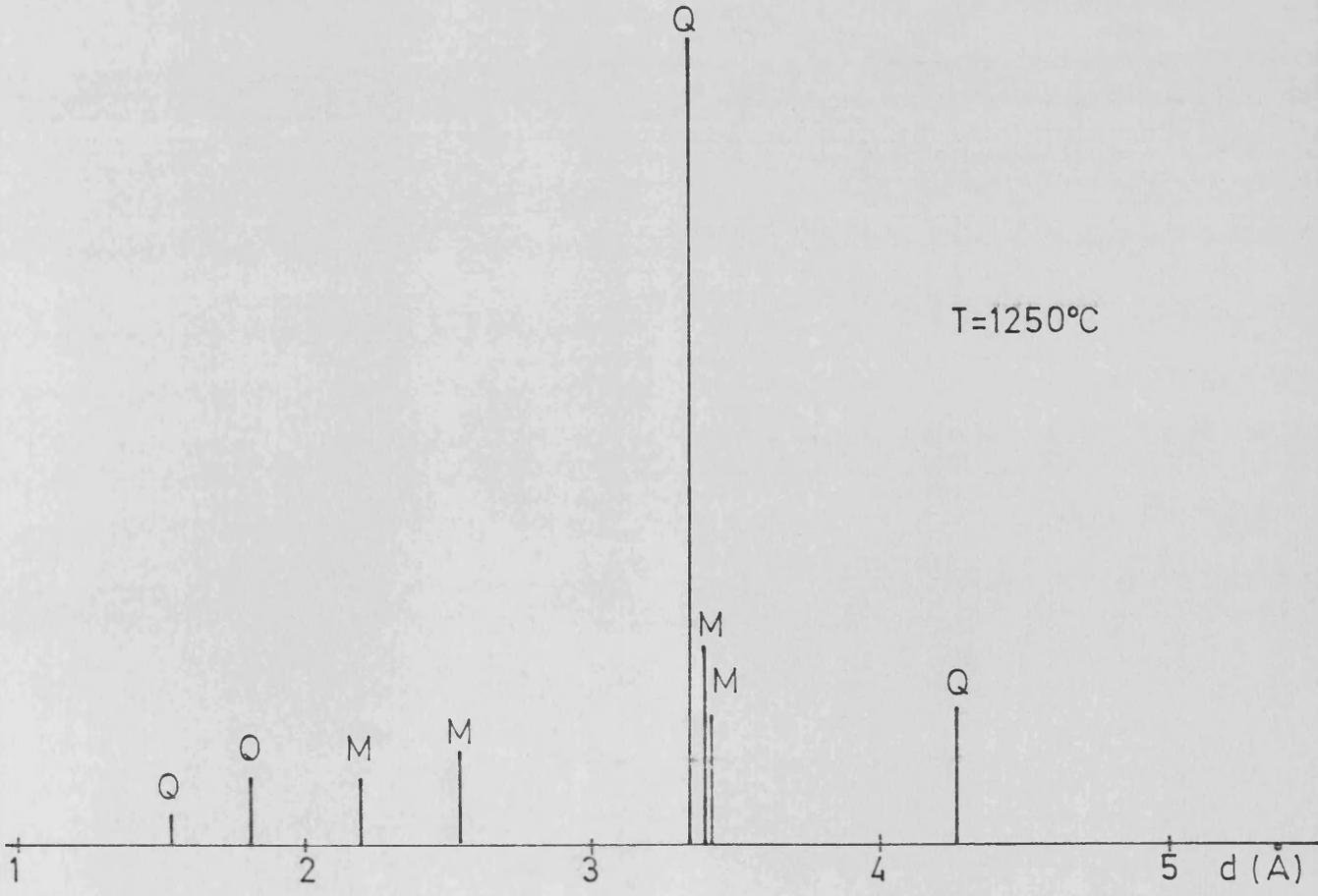


Fig.V-9

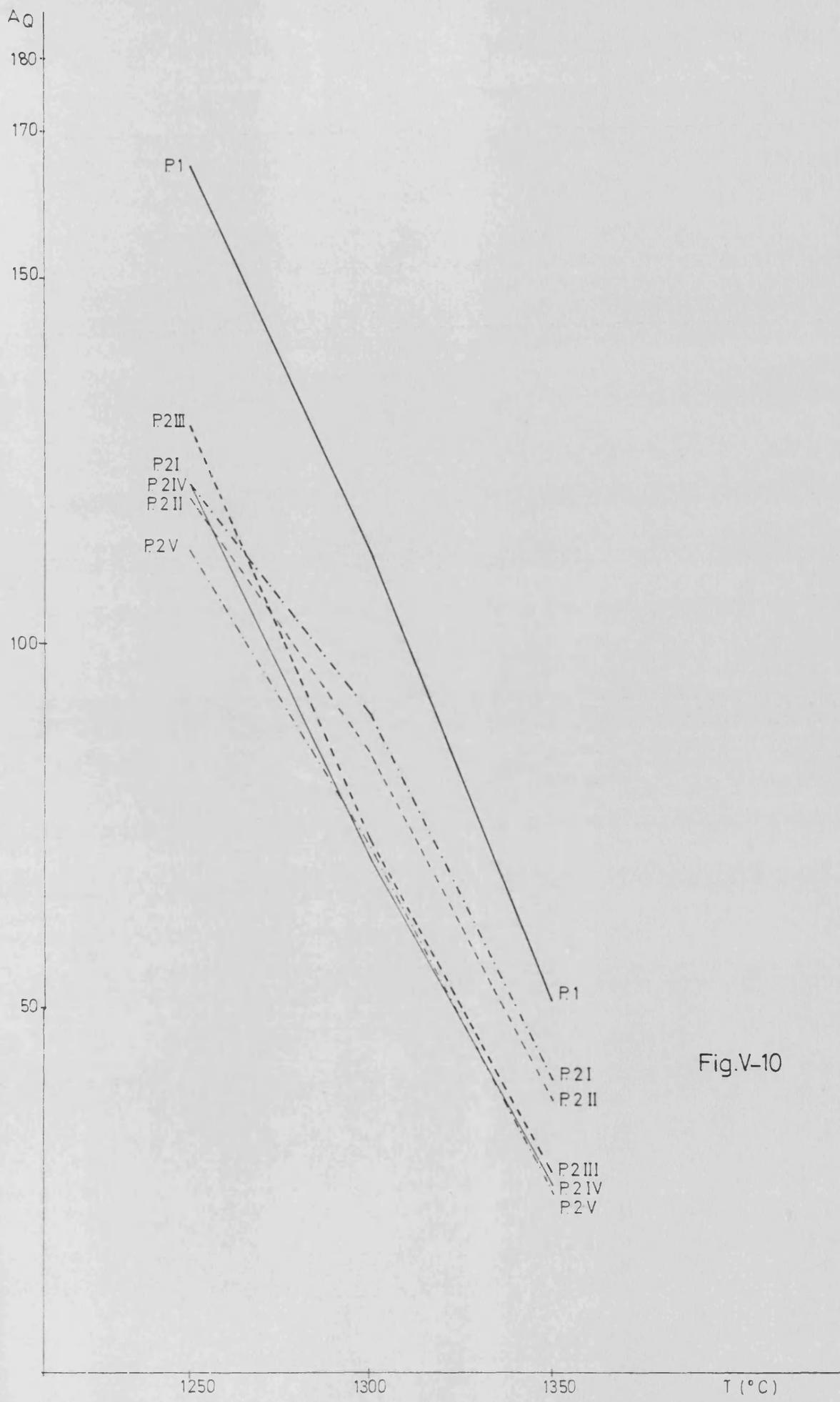


Fig.V-10

- Como se puede observar en la fig V-10 en la que se han representado las variaciones en las alturas de los picos correspondientes al cuarzo en los difractogramas, ya a la temperatura de 1250 °C se aprecia una notable diferencia en el contenido de cuarzo de la P-1 respecto a las demás. En éstas, a dicha temperatura varían poco los contenidos en cuarzo de unas a otras, pero a 1300 °C se ve una ordenación de más a menos cuarzo a medida que crece la cantidad de CaCO₃ añadida.

V.3. Utilización del Feldespato Sódico

En este apartado intentamos ver el efecto que un feldespato sódico (F-6) tiene sobre el comportamiento de las pastas de porcelana a las que se ha añadido como aditivo carbonato cálcico.

V.3.1. Fórmula empírica de las pastas

Las pastas preparadas poseen las siguientes fórmulas empíricas:

Pasta	Fórmula empírica
P - 26	4,53 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,15 Na ₂ O . 0,02 K ₂ O
P - 27 I	4,64 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,16 Na ₂ O . 0,02 K ₂ O . 0,04 CaO
P - 27 II	4,64 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,16 Na ₂ O . 0,02 K ₂ O . 0,08 CaO
P - 27 III	4,64 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,16 Na ₂ O . 0,02 K ₂ O . 0,10 CaO
P - 27 IV	4,64 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,16 Na ₂ O . 0,02 K ₂ O . 0,12 CaO
P - 27 V	4,64 SiO ₂ . Al ₂ O ₃ . 0,16 Na ₂ O . 0,02 K ₂ O . 0,14 CaO

V.3.2. Fórmula de carga

La composición porcentual de las pastas es la siguiente:

TABLA V-3.

Pasta	materia prima	C-5	C-6	C-8	F-6	Q-1	Creta
P - 26		14,0	14,6	27,2	28,2	16,0	---
P - 27 I		14,1	14,7	27,5	26,5	16,2	1,0
P - 27 II		14,0	14,6	27,2	26,2	16,0	2,0
P - 27 III		13,9	14,5	27,1	26,1	15,9	2,5
P - 27 IV		13,9	14,5	26,9	25,9	15,8	3,0
P - 27 V		13,8	14,4	26,8	25,8	15,7	3,5

V.3.3. Propiedades de las barbotinas

Las propiedades de las barbotinas que hemos controlado son las mismas que en los casos anteriores.

El tiempo de caída de las barbotinas es el expresado en la siguiente tabla:

TABLA V-4

Pasta	P-26	P-27 I	P-27 II	P-27 III	P-27 IV	P-27 V
tiempo de caída (seg)	24,2	24,6	24,0	24,8	23,8	23,0

y se han medido utilizando el embudo metálico, manteniendo las mismas condiciones.

Se han medido los tiempos de caída de las pastas después de 3 minutos de reposo y no se han observado diferencias de los tiempos de caída representados en la tabla V-4, por lo que consideramos que las barbotinas son poco tixotrópicas.

Estas pastas no presentan tendencia a sedimentar.

V.3.4. Preparación de las probetas

Se prepararon crisoles y placas macizas como en el caso -

anterior y en las mismas condiciones.

Las velocidades de colaje no difieren de la velocidad de colaje de la pasta patrón P-1 y en la serie no hay prácticamente diferencias en este valor, ya que sus composiciones no difieren en los componentes (caolines, p.ej.) que más influyen sobre dicha característica.

V.3.5. Cocción de las pastas

Las pastas de esta serie se cocieron en el mismo horno que las pastas anteriores, en los ciclos 4, 5 y 6.

V.3.5.1. Difracción de Rayos X

Las pastas cocidas y pulverizadas se pasaron por difracción de rayos X, en las condiciones utilizadas anteriormente. Hemos utilizado la misma representación en las fases cristalinas que en el apartado V.2.5.1. Figs V.11 a V.18

- En general la adición de carbonato cálcico origina una disminución en el contenido de cuarzo libre en las pastas cocidas.

- Es notoria la disminución en el contenido de cuarzo libre de la pasta P-27 II respecto a la P-27 I, a las diferentes temperaturas de cocción.

- Asimismo la pasta P-27 V se observa respecto a la P-27IV una disminución apreciable del contenido de cuarzo.

P-26

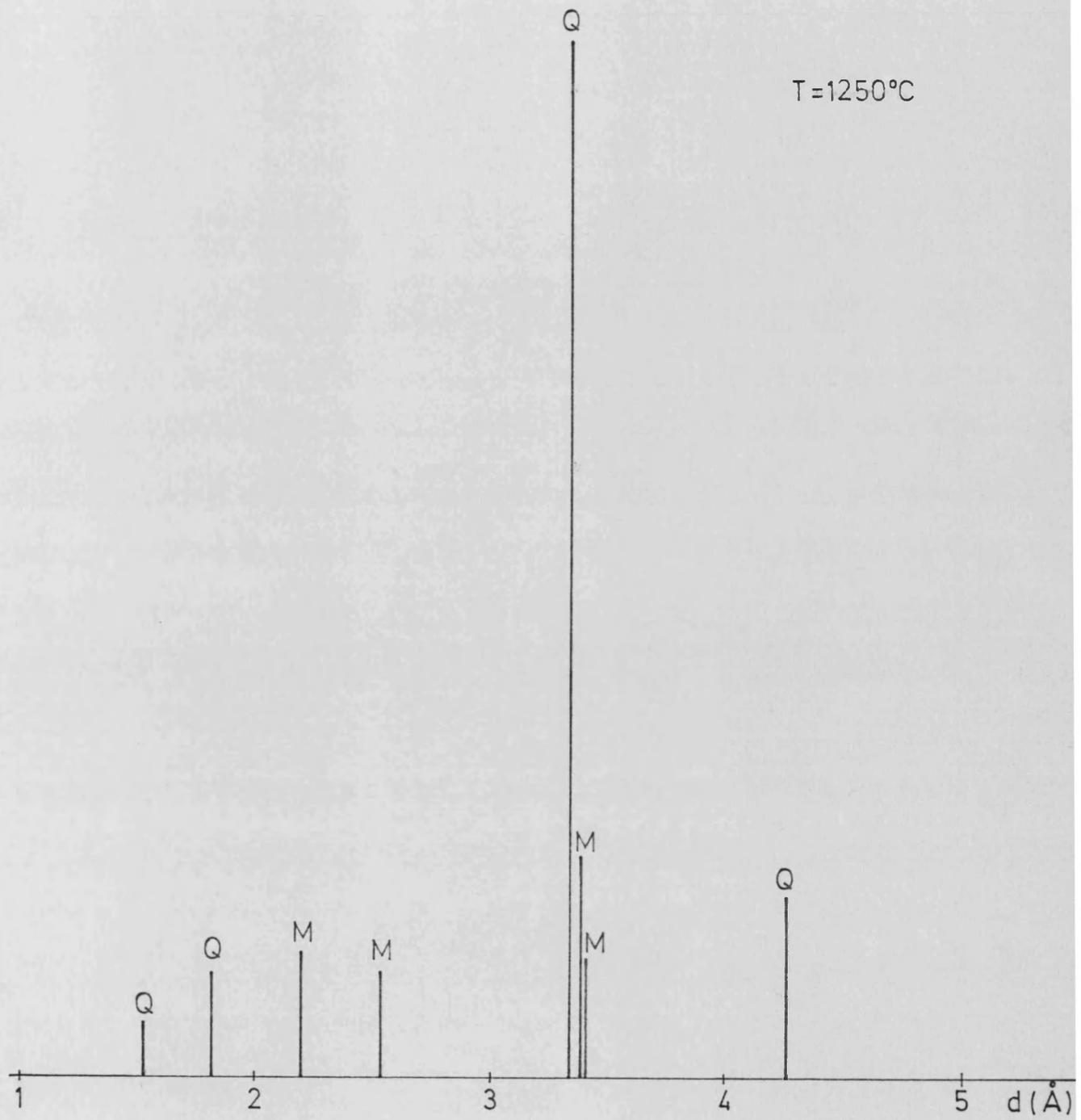


Fig. V-11



P-26

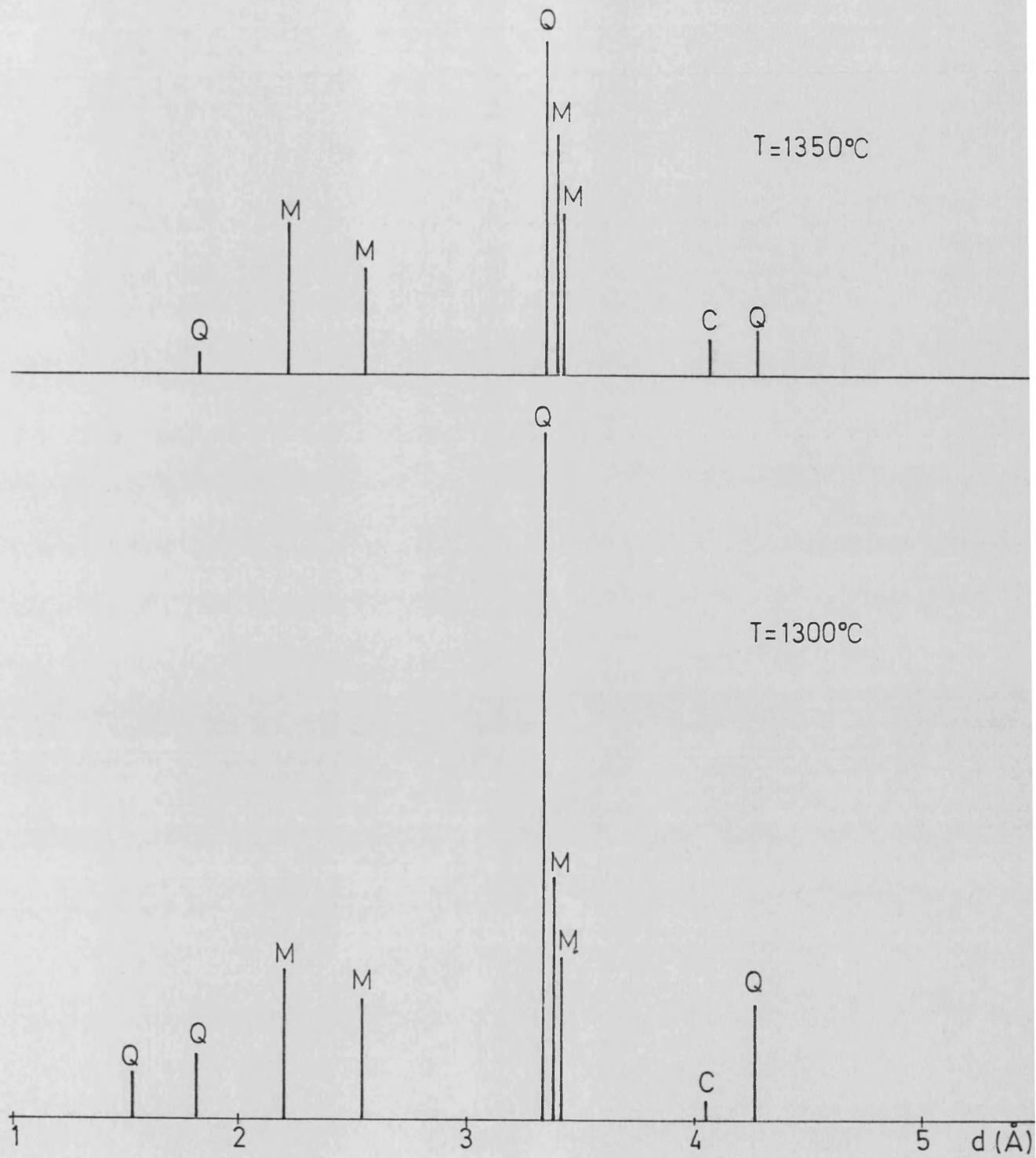


Fig.V-12

P-27-I

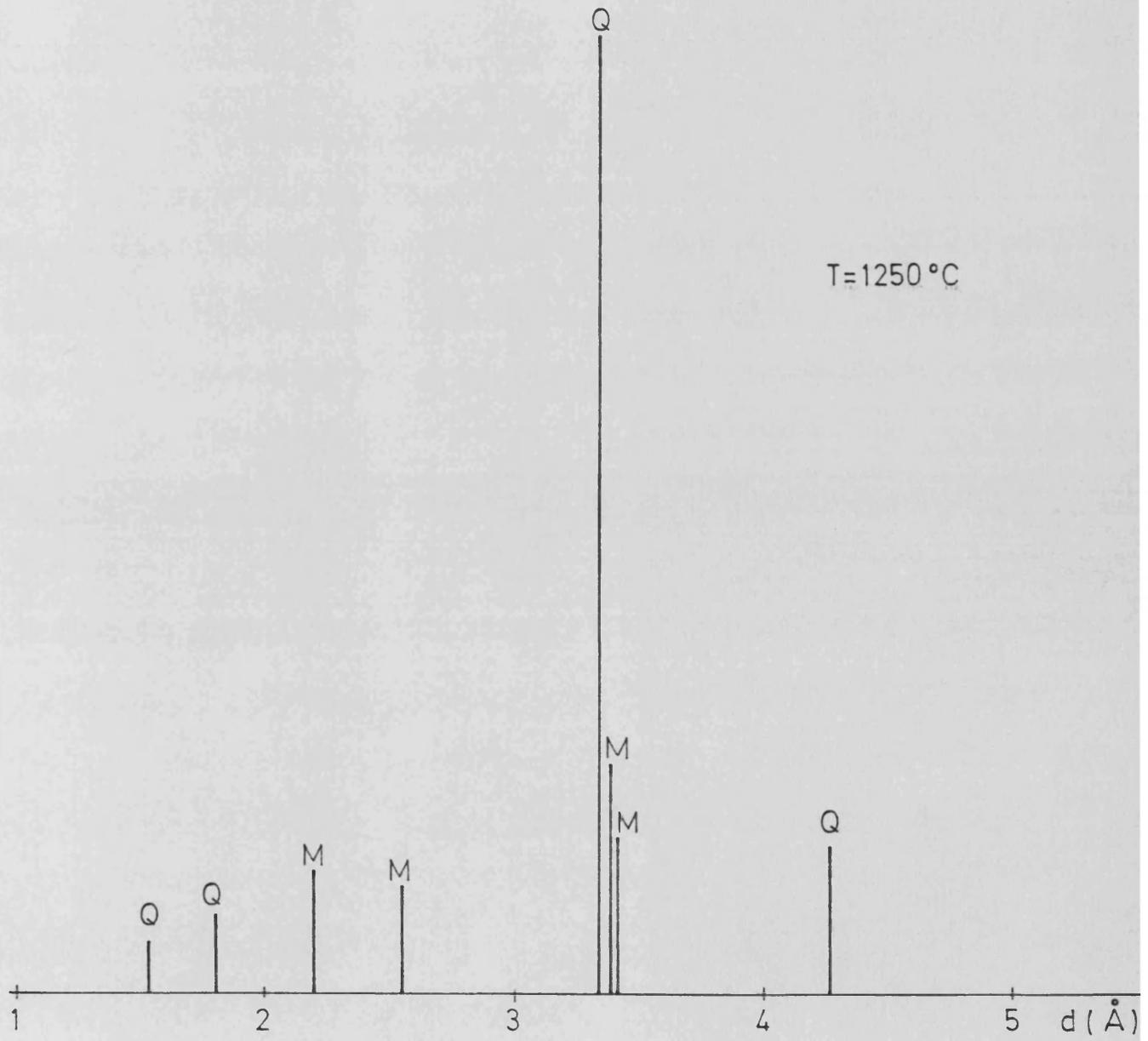


Fig. V-13

P-27-I

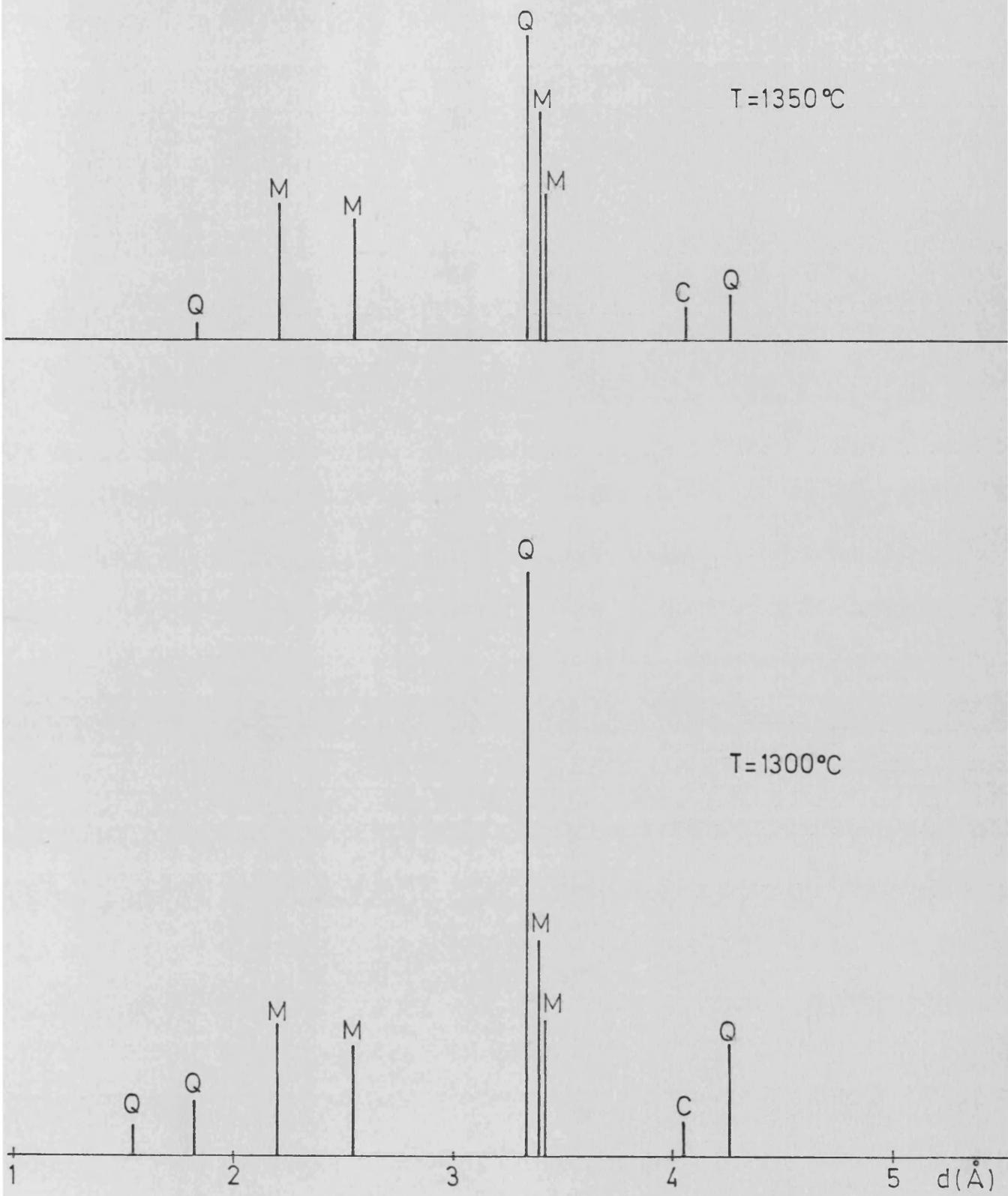
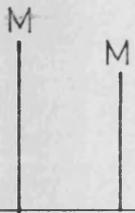


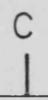
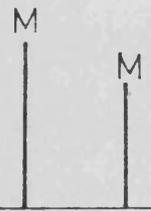
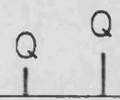
Fig.V -14

P-27-II

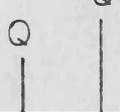
T=1350°C



T=1300°C



T=1250°C

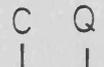
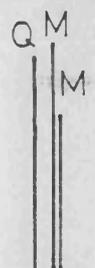
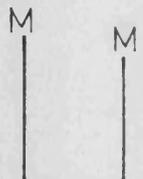


1 2 3 4 5 d (Å)

Fig.V-15

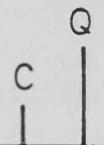
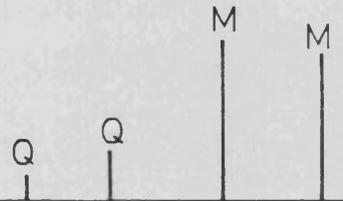
P-27-III

T=1350°C



Q

T=1300°C



Q

T=1250°C

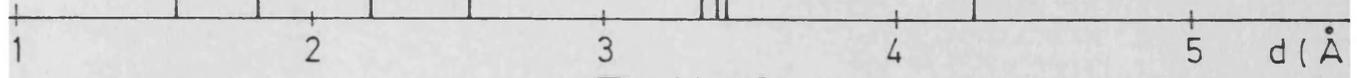
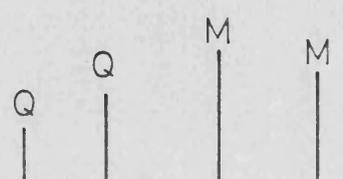
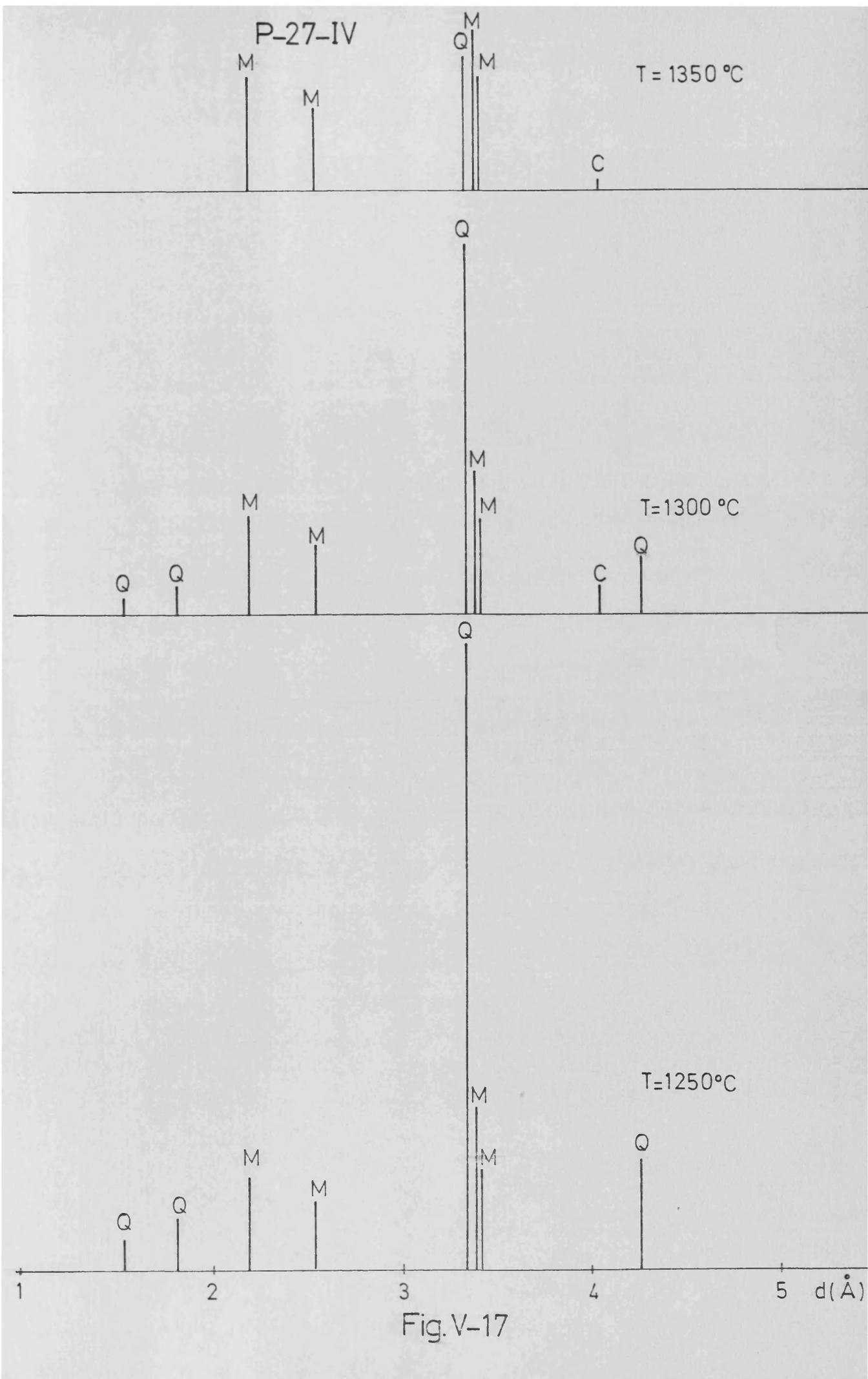


Fig.V-16



P-27-V

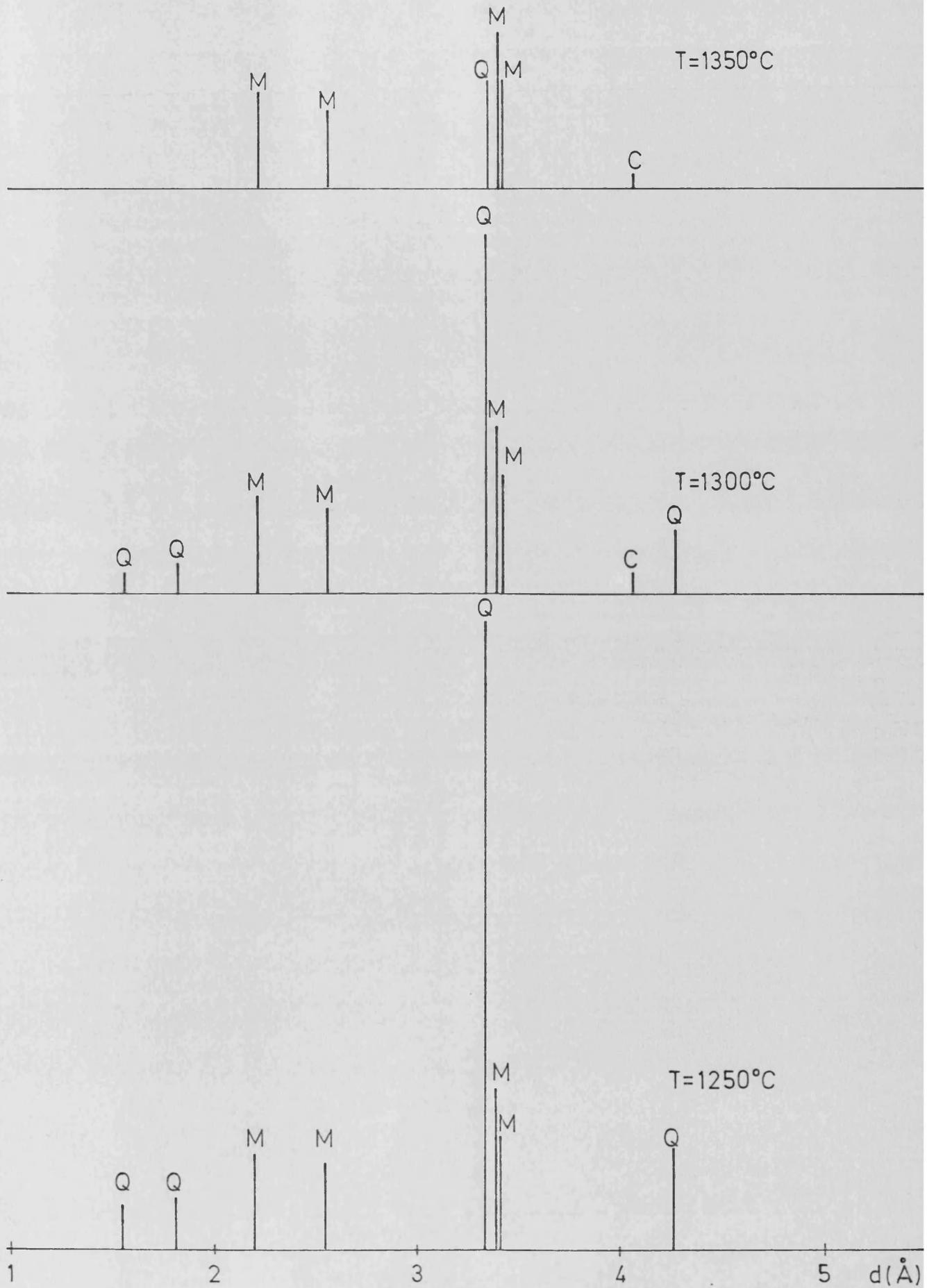


Fig.V-18

- Cabe mencionar la aparición de mayor cantidad de cuarzo libre en las pastas que llevan feldespato sódico, respecto a las que contenían feldespato potásico, particularmente a 1250 °C. Esto es debido, a que el feldespato sódico contenía algo más de cuarzo libre que el feldespato potásico.

- Es de destacar que utilizando feldespato sódico, a las temperaturas de 1300 °C y 1350 °C, se observa la formación de cristobalita, cosa que no ocurría en la serie preparada con feldespato potásico. Esto está de acuerdo con lo observado por SUNDIUS y NORDGREN en 1956.

- Conviene indicar, que la desaparición progresiva del cuarzo libre y creciente con la adición de CaCO_3 , es mucho más acusada en presencia de feldespato sódico, como se puede observar en la fig V-19, en la que se han representado las alturas relativas de los picos en función de la temperatura de cocción.

- Asimismo cabe destacar el hecho de que a 1250 °C los contenidos en cuarzo de las muestras que llevan CaCO_3 no difieren mucho entre sí, salvo la 27-I, pero que a 1300 °C dichos contenidos forman una serie ordenada de más a menos según la cantidad de CaCO_3 .

- En ambas series, independientemente de usar feldespato sódico o potásico, se observa que en general el contenido de mullita disminuye al aumentar el contenido de carbonato cálcico.

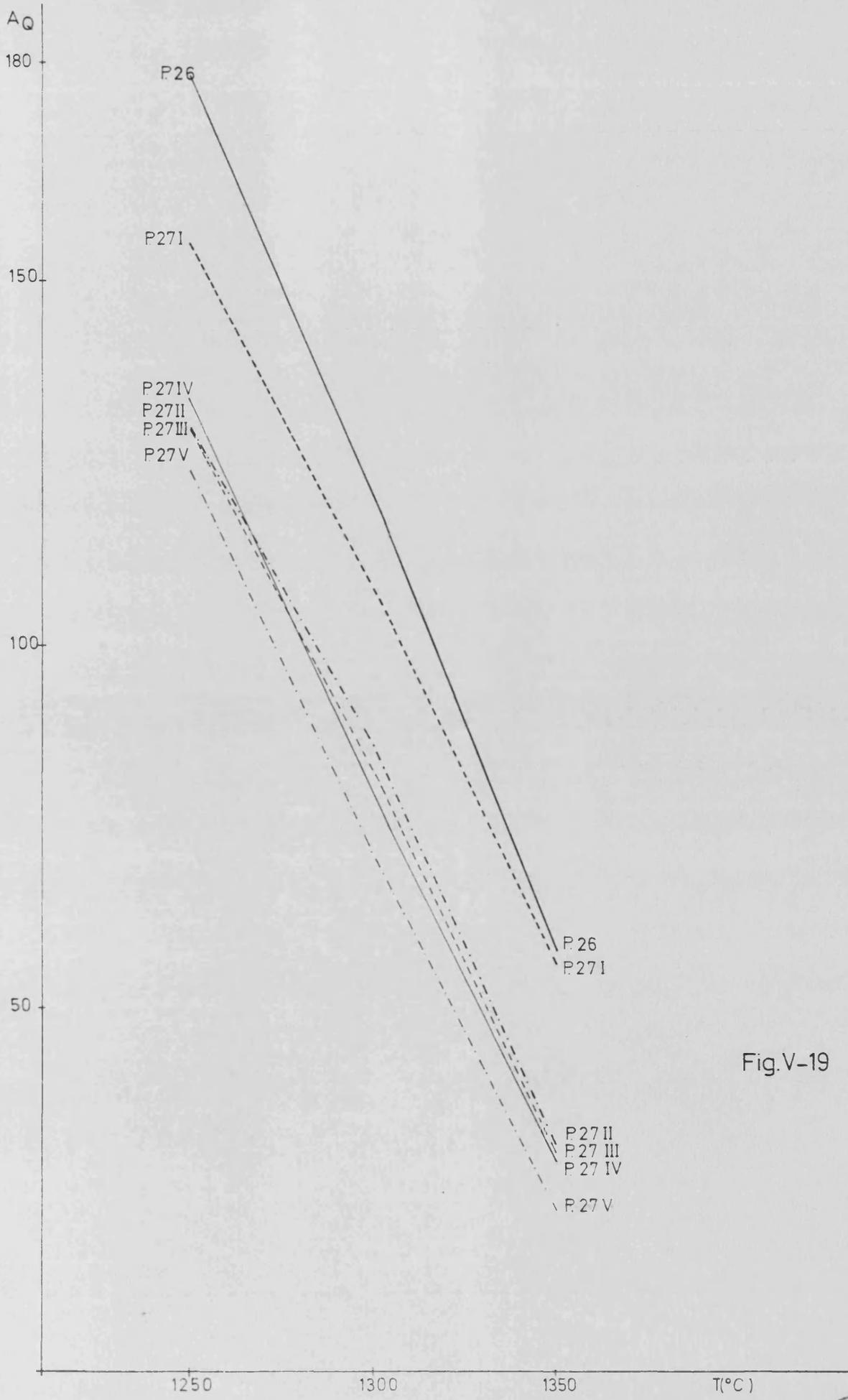


Fig.V-19



VI. USO DEL LITIO COMO ADITIVO

VI. USO DEL LITIO COMO ADITIVO

VI.1. Introducción

En el capítulo IV vimos que el efecto de las sales de litio en la disolución del cuarzo, era muy acusado respecto a las otras sales utilizadas como aditivos, por lo que pensamos continuar el estudio con dichos aditivos.

En la bibliografía aparecen trabajos en los que utilizan minerales de litio, fundamentalmente espodumeno, como fundente. Así, el trabajo de Boyd (1938) menciona la disminución de la temperatura de fusión de mezclas de espodumeno-feldespatos, unos -- 100 °C por debajo de la temperatura de fusión de los feldespatos. Otros trabajos en este mismo sentido, de utilización de espodumeno para disminuir la temperatura de cocción de algunas composiciones son los de Schurecht y col (1942), Cowan y col (1950).

Otro mineral de lítio descrito en la bibliografía como -- fundente, es la lepidolita que además contiene fluor. Entre los trabajos que hacen alusión a la disminución de la temperatura -- de cocción de composiciones que utilizan lepidolita mencionaremos los de Tuells (1928), Lampman (1939), Currier (1948), Tumanov y Shvaiko (1956) , y Roy y Som (1971).

En nuestro trabajo vamos a utilizar fundamentalmente sales de lítio (fluoruro y carbonato) como aditivos. Posteriormente utilizaremos la petalita, mineral de litio menos rico en -- Li_2O que el espodumeno.

VI.2. Utilización del Li_2CO_3 y del LiF como aditivos

Se prepararon pastas con Li_2CO_3 como aditivo cuyas - fórmulas empíricas constan en la tabla VI.1

TABLA VI.1.

Pasta	Fórmula empírica
P-10 I	4,19 SiO_2 . Al_2O_3 . 0,04 Na_2O . 0,11 K_2O . 0,035 Li_2O
P-10 II	4,19 SiO_2 . Al_2O_3 . 0,04 Na_2O . 0,11 K_2O . 0,07 Li_2O
P-10 III	4,19 SiO_2 . Al_2O_3 . 0,04 Na_2O . 0,11 K_2O . 0,14 Li_2O

De la misma forma se prepararon pastas utilizando LiF como aditivo. Las fórmulas empíricas de estas pastas son las de la tabla VI.2.

TABLA VI.2.

Pasta	Fórmula empírica
P-17 I	4,19 SiO_2 . Al_2O_3 . 0,04 Na_2O . 0,11 K_2O . 0,035 LiF
P-17 II	4,19 SiO_2 . Al_2O_3 . 0,04 Na_2O . 0,11 K_2O . 0,07 LiF
P-17 III	4,19 SiO_2 . Al_2O_3 . 0,04 Na_2O . 0,11 K_2O . 0,14 LiF

Las fórmulas de carga de estas pastas fueron las de la tabla VI.3

TABLA VI.3

Pasta	Materia prima	C-5	C-6	C-8	F-1	Q-1	Li ₂ CO ₃	LiF
P-10	I	13,8	14,5	28,3	26,8	16,0	0,6	---
P-10	II	13,7	14,4	28,1	26,6	15,9	1,3	---
P-10	III	13,5	14,2	27,8	26,3	15,7	2,5	---
P-17	I	13,8	14,6	28,4	26,9	16,1	---	0,2
P-17	II	13,8	14,6	28,3	26,8	16,0	---	0,5
P-17	III	13,8	14,5	28,2	26,7	15,9	---	0,9

En las probetas coladas se observaron en algunas zonas de la superficie exterior unas adherencias, y al mismo tiempo toda la superficie exterior se presentaba cubierta con una capa de sal que daba a la pieza un tacto áspero. Ambas manifestaciones eran mucho más acusadas en las composiciones que contenían Li_2CO_3 que en las composiciones que contenían LiF .

Con objeto de conocer la naturaleza de estas manifestaciones y estimar el contenido de los posibles compuestos causantes de éstas en las piezas, se realizaron análisis por el método de absorción atómica sobre muestras de la superficie exterior de las probetas, en el caso de la composición P-10 I.

Los resultados obtenidos mostraron que las adherencias eran ricas en CaSO_4 y que el contenido de Li_2CO_3 en la capa salina era de un 90,5%.

Estos resultados nos indican, que la barbotina que contiene Li_2CO_3 , posiblemente debido a su alcalinidad, ha atacado algunas zonas del molde provocando adherencias de la escayola del mismo.

En cuanto a la concentración tan elevada de Li_2CO_3 en la superficie de la pieza, se puede explicar por la solubilidad apreciable del Li_2CO_3 lo que permite que en el proceso de secado de la probeta se arrastre la sal hasta la superficie. Como mencionamos anteriormente, en el caso del LiF esta acumulación de sal es menor, por la menor solubilidad del LiF , respecto al Li_2CO_3 .

La acumulación de Li_2CO_3 en la superficie, provoca en la cocción de las piezas una capa de vidrio que cubre la superficie exterior de la probeta - autovidriado -. Esta capa de vi-

drio presenta cuarteo, que debe ser originado por las diferencias en el coeficiente de dilatación entre el vidrio superficial y la zona interior.

Esta migración del Li_2CO_3 soluble a la superficie de la probeta elimina la posibilidad de que actúe en la masa como mineralizador. Por ello, hemos estudiado la influencia del litio como aditivo introduciéndolo en forma de mineral poco soluble.

VI.3. Utilización de la Petalita como aditivo

En principio, se utilizó como mineral que aportara litio, una petalita industrial (fórmula ideal $8\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$)

VI.3.1. Fórmulas empíricas de las pastas preparadas

Las fórmulas empíricas de las pastas preparadas fueron las de la tabla VI.4.

TABLA VI.4.

Pasta	Fórmula empírica
P-24 I	4,19 SiO_2 . Al_2O_3 . 0,04 Na_2O . 0,11 K_2O . 0,035 Li_2O
P-24 II	4,19 SiO_2 . Al_2O_3 . 0,04 Na_2O . 0,11 K_2O . 0,07 Li_2O
P-24 III	4,19 SiO_2 . Al_2O_3 . 0,04 Na_2O . 0,11 K_2O . 0,14 Li_2O

VI.3.2. Fórmula de carga de las pastas

La composición porcentual de las pastas viene expresada en la tabla VI.5.

TABLA VI.5

Pastas	materias primas	C - 5	C - 6	C - 8	D - 1	F - 1	Pet
P-24 I		13,7	14,5	26,9	13,7	23,4	7,8
P-24 II		13,7	14,4	26,8	9,2	22,0	13,9
P-24 III		11,6	12,2	22,6	2,0	22,1	29,5

VI.3.3. Preparación de barbotinas

La preparación de barbotinas ha sido idéntica a la de las demás barbotinas (ver cap. IV).

VI.3.4. Propiedades de las barbotinas

Los tiempos de caída de estas pastas son los de la tabla VI.6.

TABLA VI.6

Pasta	tiempo de caída (seg)
P-24 I	11,2
P-24 II	10,8
P-24 III	11,4

Habiendo realizado la medida por los métodos usuales, utilizando el embudo de vidrio y un volumen de 30 cm^3 de barbotina. Estas pastas no presentan ninguna tendencia a sedimentar ni tienen tixotropía apreciable.

VI.3.5. Preparación de las probetas

Las probetas se prepararon de la misma forma que en los casos anteriores.

VI.3.6. Cocción de las probetas

Las probetas se cocieron en el mismo horno que habíamos utilizado para hacer las demás cocciones, con los ciclos 7, 8 y 9 (fig VI.1) de temperaturas máximas $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1300 \text{ }^\circ\text{C}$.

VI.3.6.1. Difracción de Rayos X

Las probetas cocidas fueron preparadas y sometidas a difracción de Rayos X. Hemos designado como anteriormente el cuarzo y la mullita por Q y M respectivamente. De la observación de los difractogramas (fig VI.2 a fig VI.7) podemos destacar:

- Una gran disminución del contenido en cuarzo libre al pasar de la P-1 a la P-24 I, particularmente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, aunque también es considerable a 1250 y $1300 \text{ }^\circ\text{C}$.



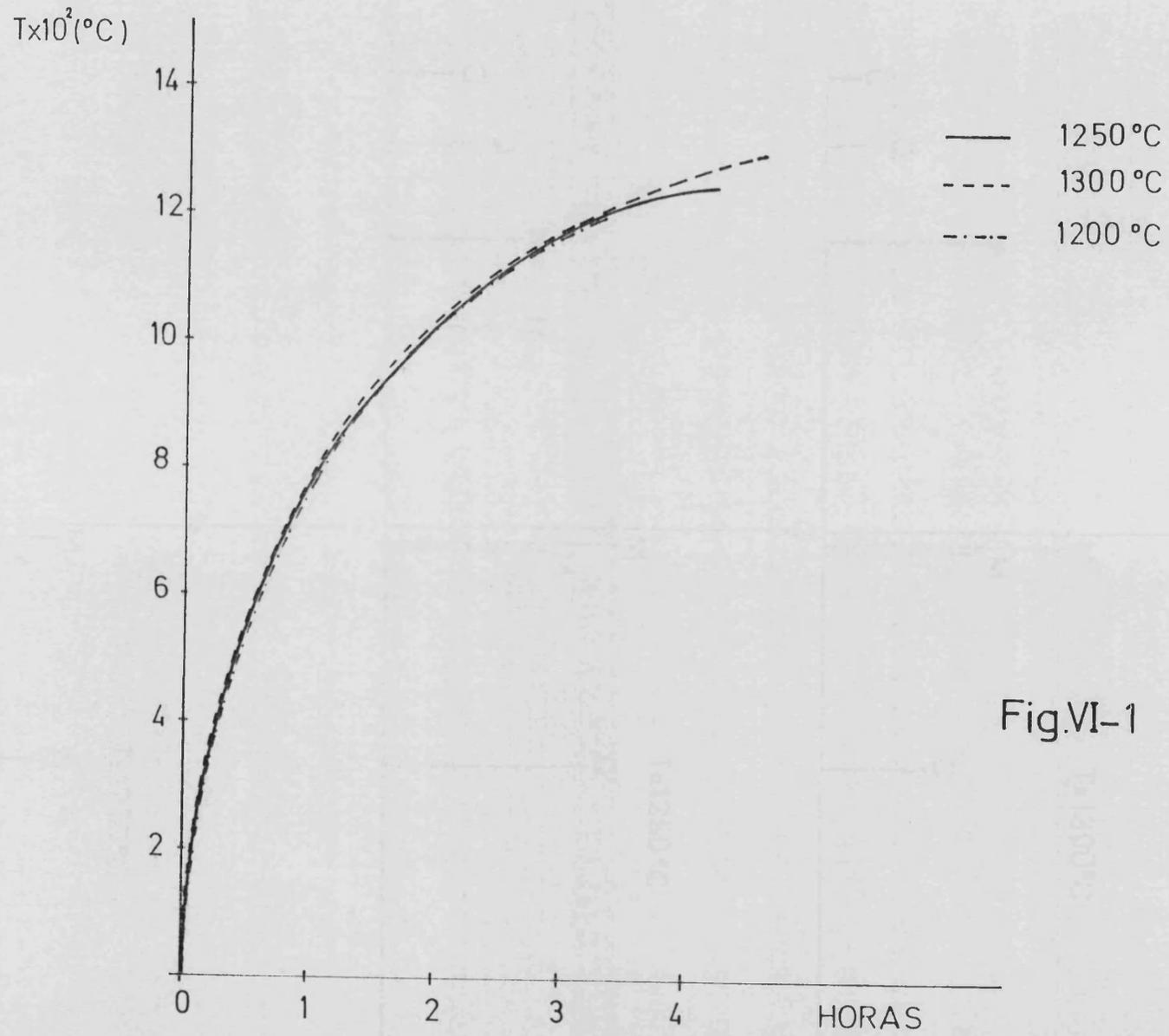


Fig.VI-1

P-1

Q

T=1300°C

M

M

M

M

Q

Q

Q

Q

T=1250°C

M

M

M

M

Q

Q

Q

Q

T=1200°C

M

M

M

M

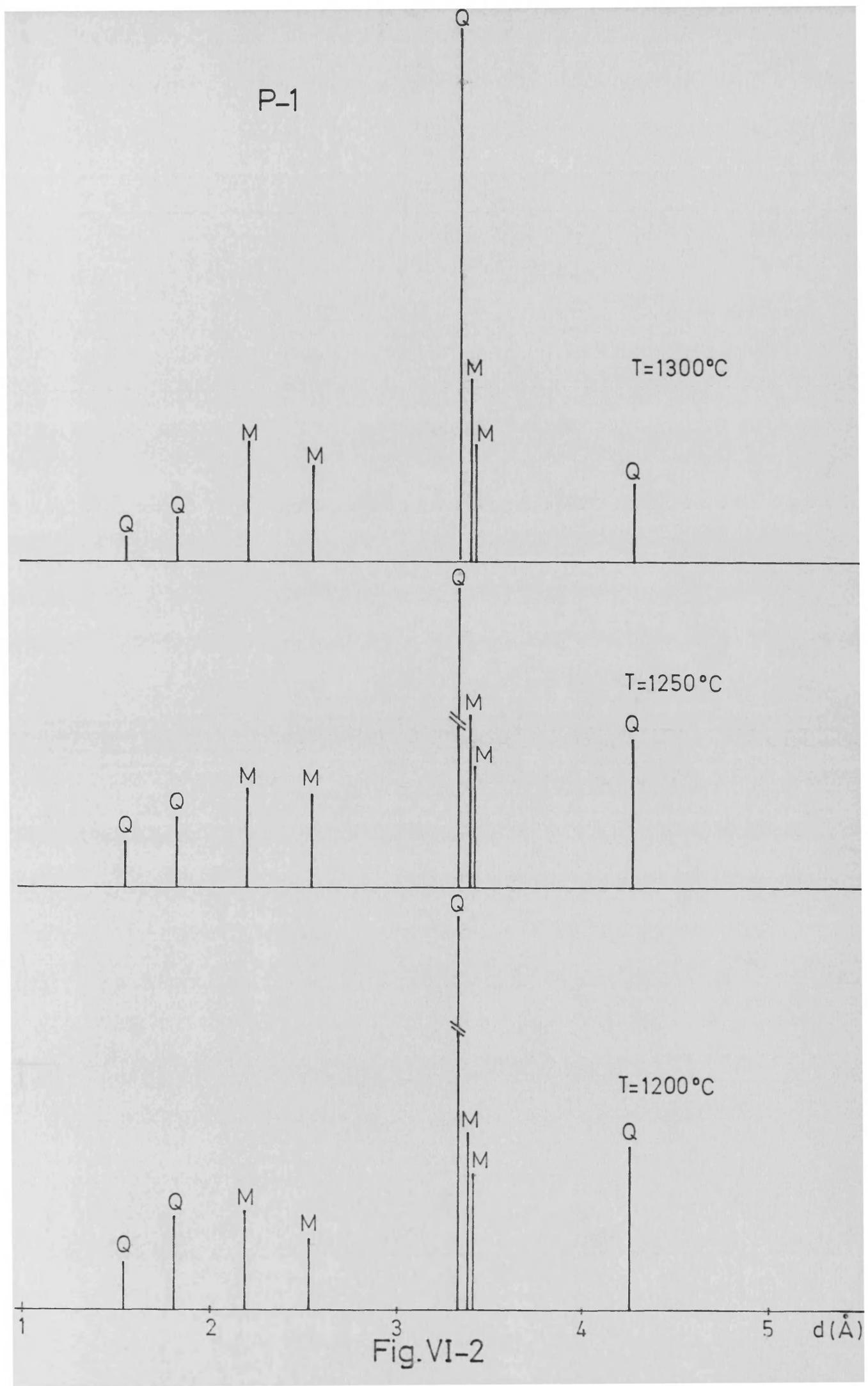
Q

Q

Q

1 2 3 4 5 d(Å)

Fig. VI-2



P-24-I

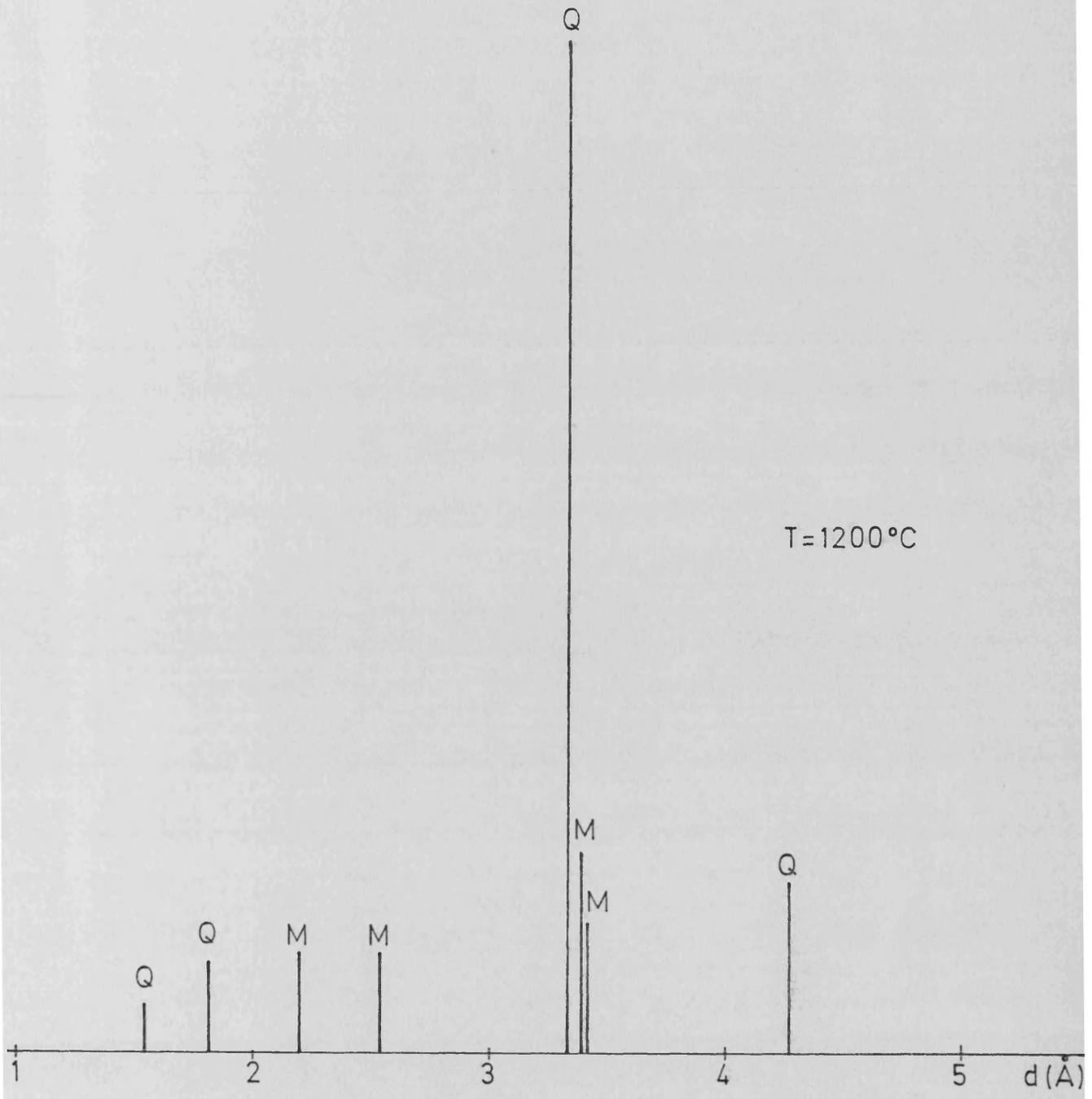


Fig.VI-3

P-24-I

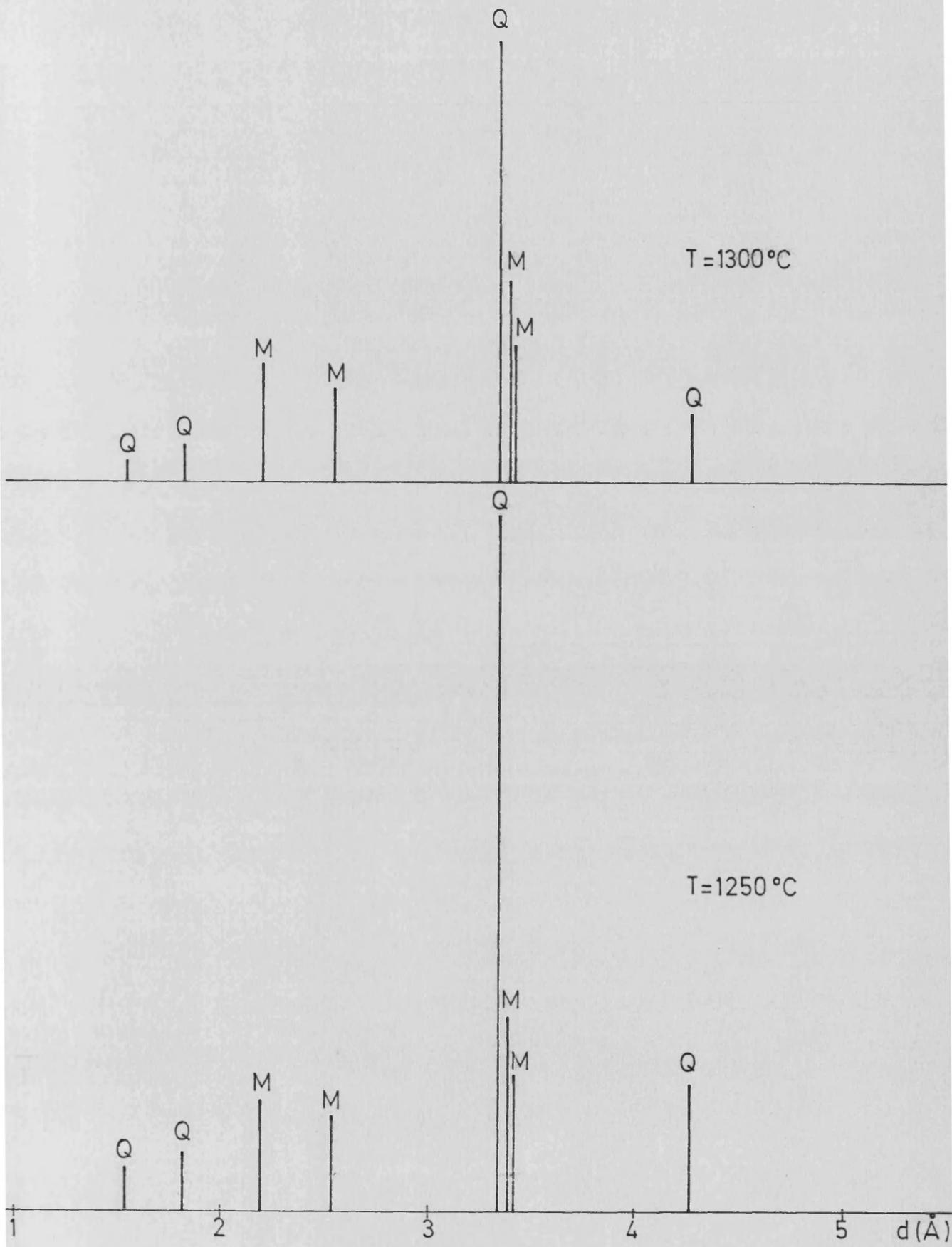


Fig.VI-4

P-24-II

Q

T=1200°C

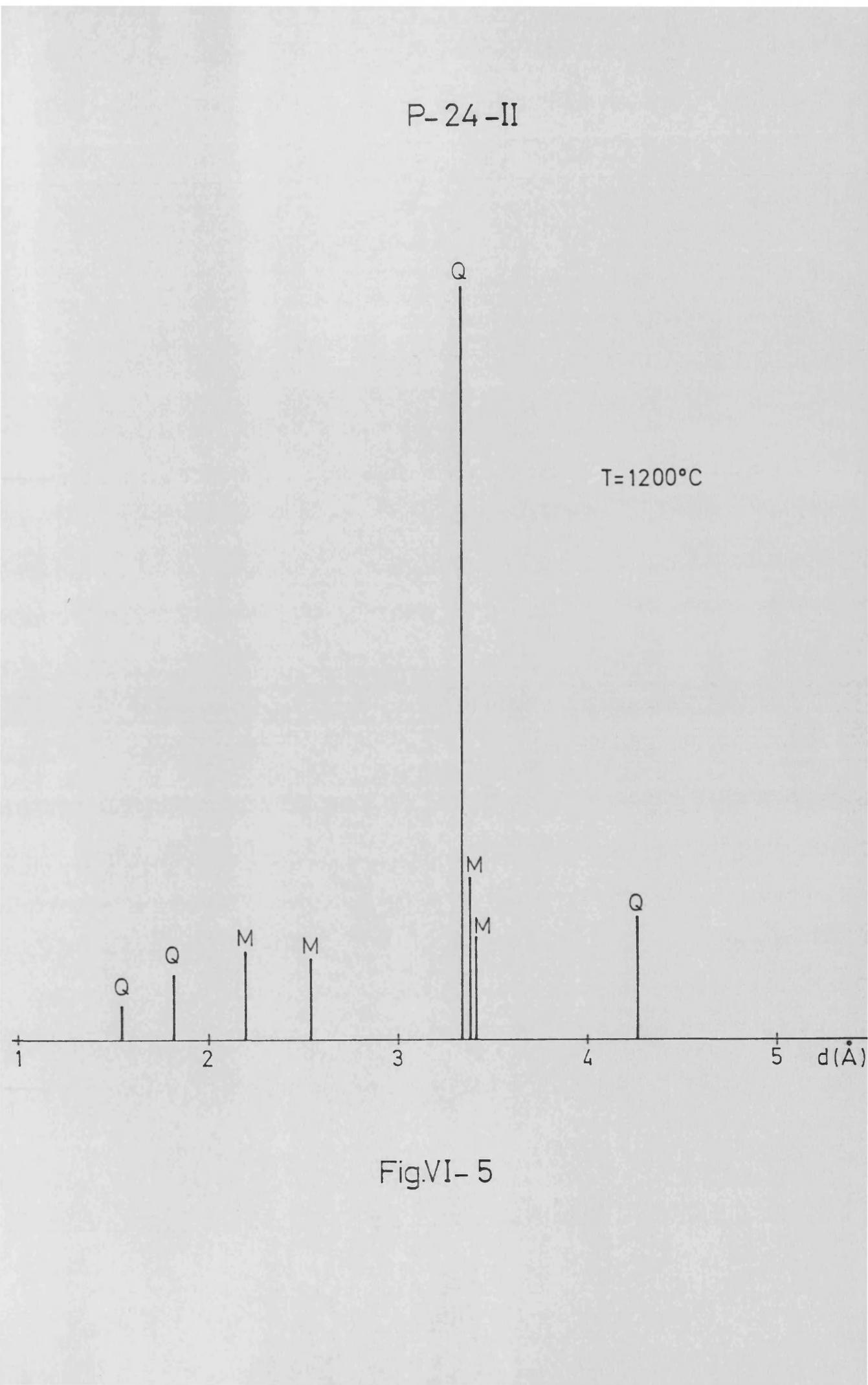
M

M

Q

1 2 3 4 5 d(Å)

Fig.VI-5



P-24-II

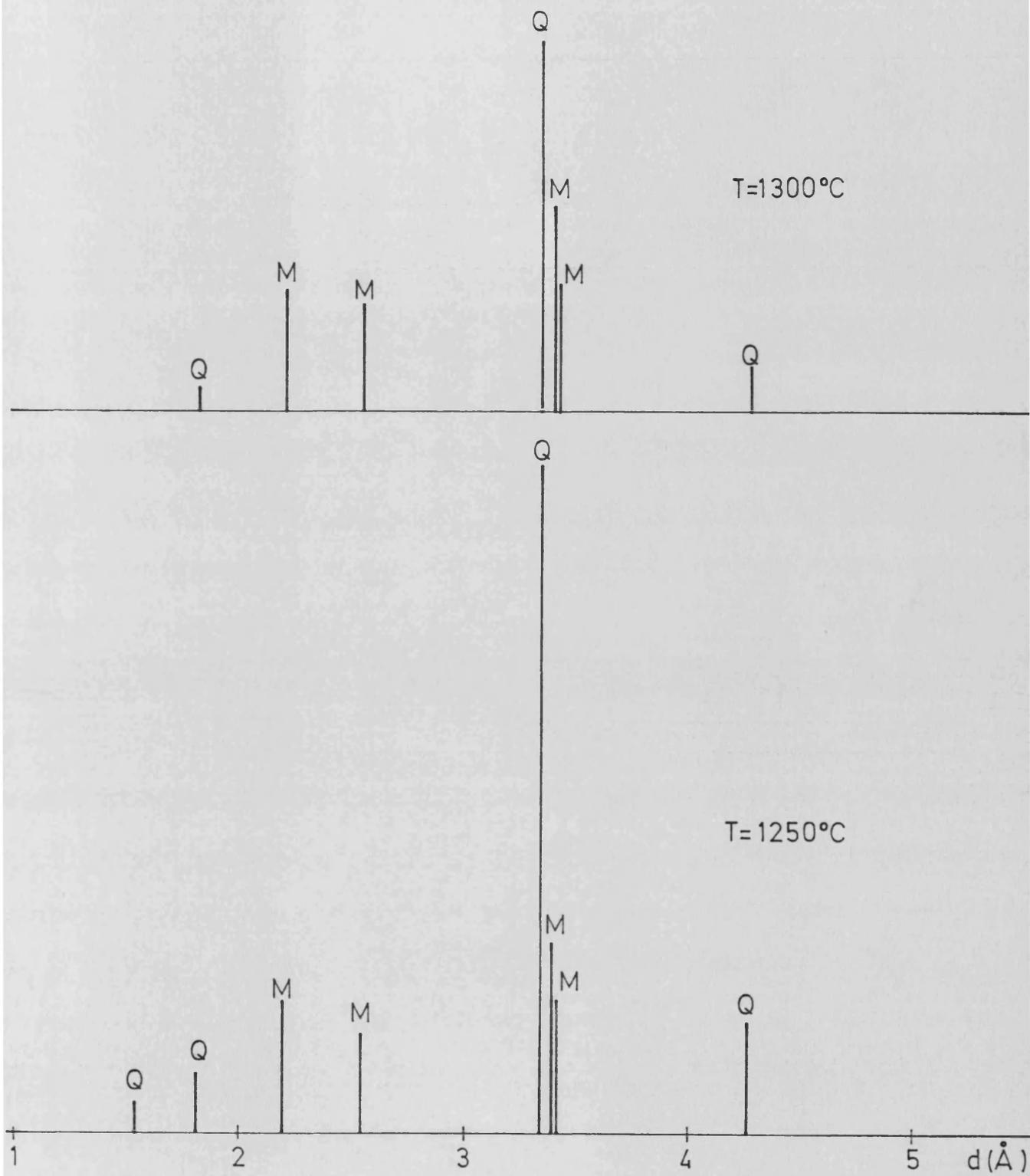


Fig.VI-6

P-24-III

Q

M

M

T=1300°C

Q

Q

M

M

T=1250°C

Q

Q

M

M

T=1200°C

Q

1 2 3 4 5 d(Å)

Fig.VI-7



- Una disminución progresiva de la cantidad de cuarzo libre para las pastas cocidas a las mismas temperaturas, al aumentar el contenido en petalita.

- A 1300 °C los productos que llevan petalita contienen menos cuarzo libre que los que llevaban carbonato cálcico a la misma temperatura de cocción, si bien las composiciones de partida se modifican bastante de la P-24 I a la P-24 II y P-24III y esto hace que la comparación sea demasiado simplista. Sin embargo los productos cocidos de la P-24III a 1300°C, contienen más cuarzo libre que las composiciones a las que se añadió CaCO_3 y se cocieron a 1350 °C.

VII. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE AL
GUNAS VARIABLES.

VII. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE ALGUNAS VARIABLES

VII.1. Introducción

Se ha visto la influencia de algunos factores en la cocción de las pastas, que contienen carbonato cálcico como aditivo, sobre la evolución de las fases de los productos cocidos.

Con las pastas P-1 , P-2 I , P-2 II y P-2 IV, utilizadas anteriormente y que corresponden a contenidos de CaCO_3 del 1% , 2% y 3% en peso, se han realizado diferentes cocciones a 1250 y 1320 °C en ciclos similares a los de la fig, V-1, manteniendo diferentes tiempos de retención a la máxima temperatura de cocción.

Del mismo modo, hemos estudiado a la temperatura de 1250 °C y en los diferentes casos en que se mantenían las probetas a tiempos de retención a dicha temperatura, la influencia del enfriamiento sobre la composición mineralógica de dichas probetas. Para ello de cada composición en cada una de las condiciones había un enfriamiento rápido ("quenching") en corriente de aire - frío una vez se había completado el ciclo de cocción, y a la otra probeta se le enfriaba lentamente, siguiendo el ciclo del horno.

En este sentido hemos representado las diferentes fases - cristalinas como Q, M, C y A, que representan respectivamente a cuarzo, mullita, cristobalita y anortita.

VII.2. Influencia del palier de cocción

Hemos estudiado el efecto de los palieres de cocción a am bas temperaturas en la variación del contenido en especies cris talinas, mediante difracción de rayos X.

De la observación de las figuras VII-1 a VII-8, de los pro ductos cocidos a 1250 °C con tiempos de retención de 0,30 y 60 - minutos, podemos hacer las siguientes consideraciones:

- Tanto en las pastas en que se utiliza feldespato sódico como potásico, el contenido en cuarzo libre disminuye al aumen tar el tiempo de retención a la máxima temperatura de cocción, de acuerdo con lo dicho por LACH (1978).

Asímismo, para una misma pasta disminuye el contenido en cuarzo en el producto cocido a medida que crece el carbonato de calcio y que los tiempos de retención son mayores.

- Los contenidos en mullita de los productos cocidos dismi nuyen generalmente al aumentar el tiempo de retención a la máxi ma temperatura.

- De idéntica manera al aumentar el contenido en carbonato cálcico disminuye el contenido de mullita en los productos coci dos.

- En las pastas que contienen en su composición feldespato sódico y contenidos en carbonato cálcico mayores del 2% se detec ta la presencia de anortita.

- Comparando la serie de pastas preparadas con feldespato sódico con las que llevan feldespato potásico, se observa un ma

P-1 - T=1250 °C

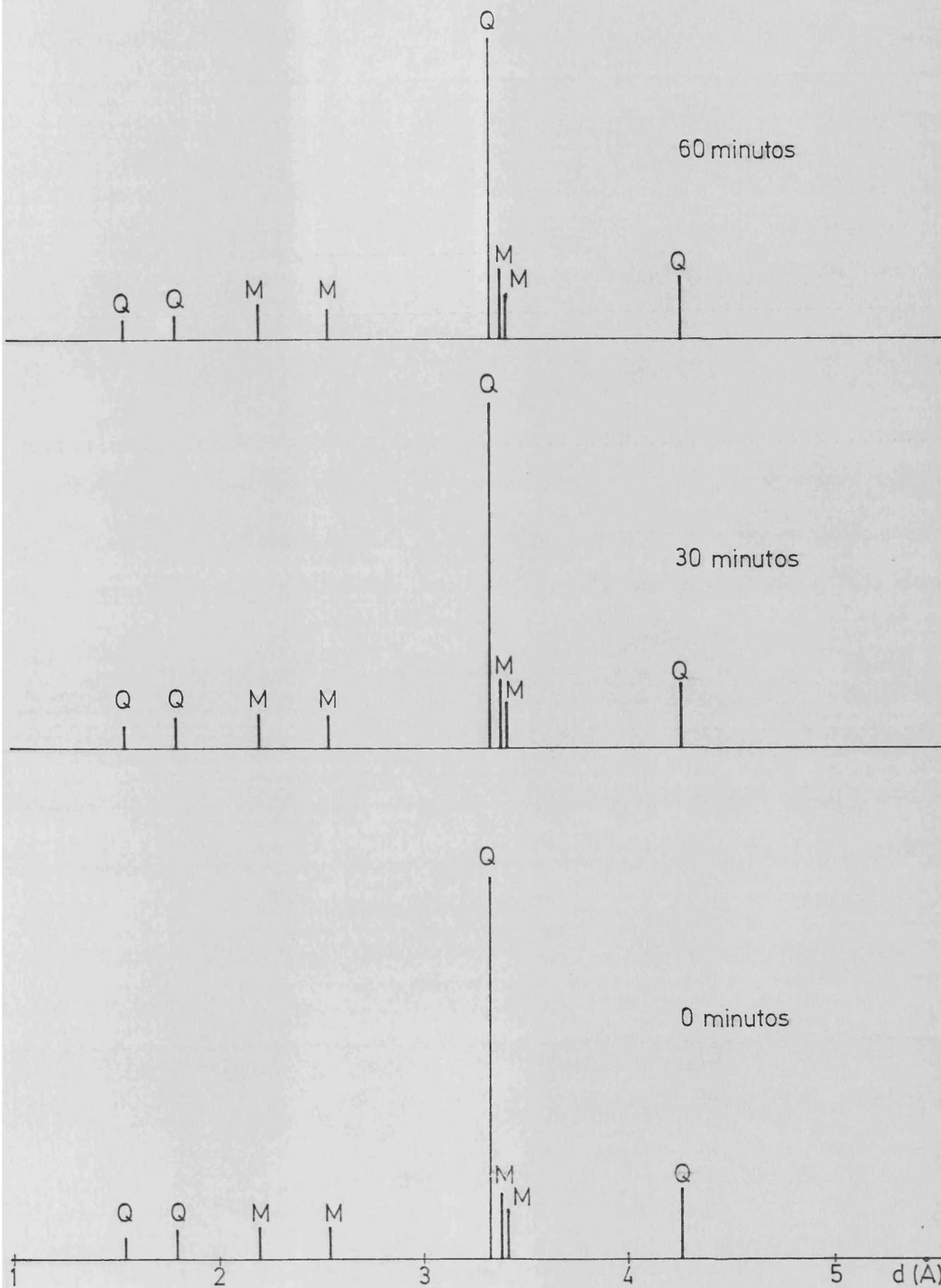


Fig.VII-1

P-2 I-T=1250°C

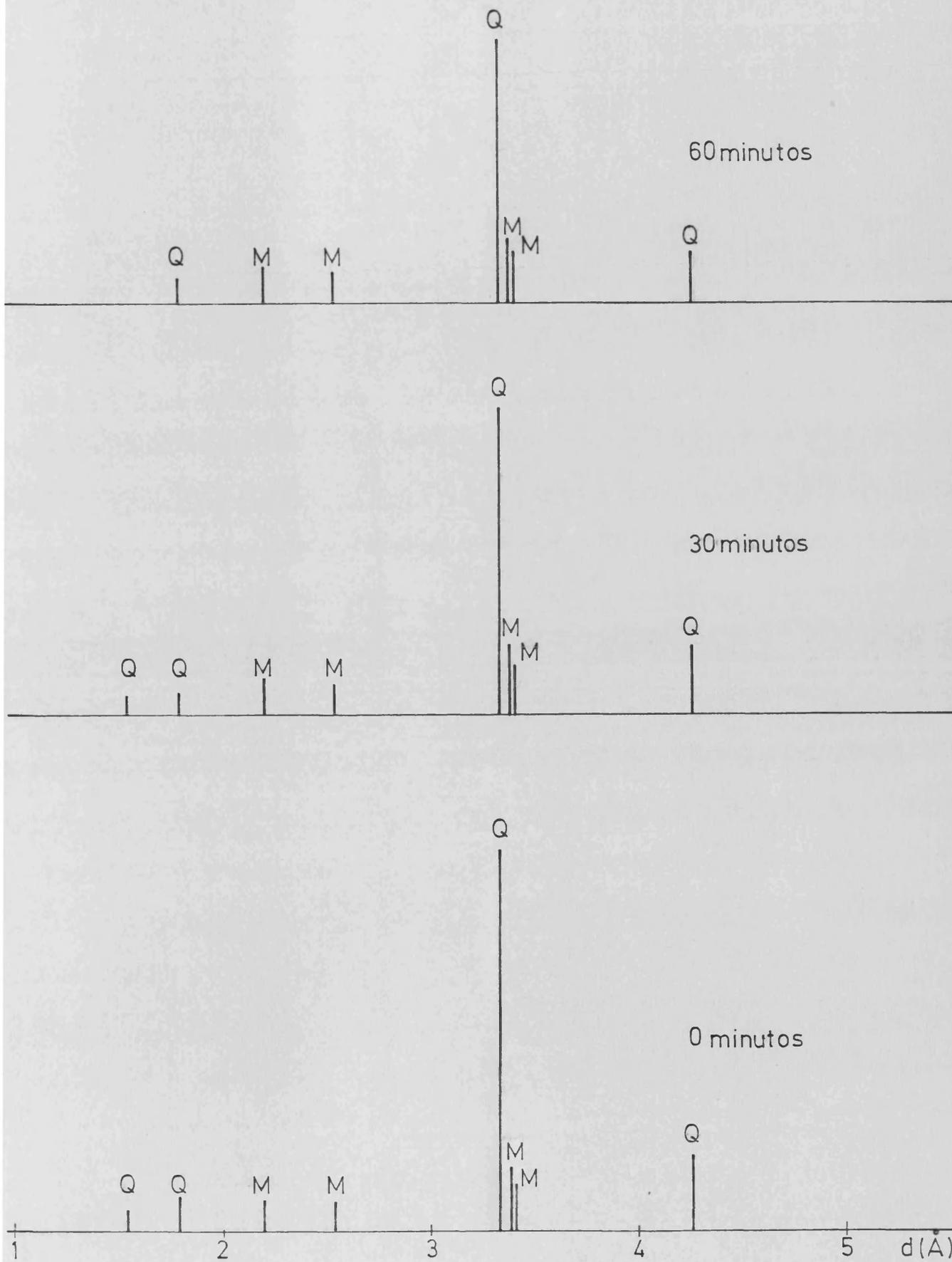


Fig.VII-2

P-2 II-T=1250°C

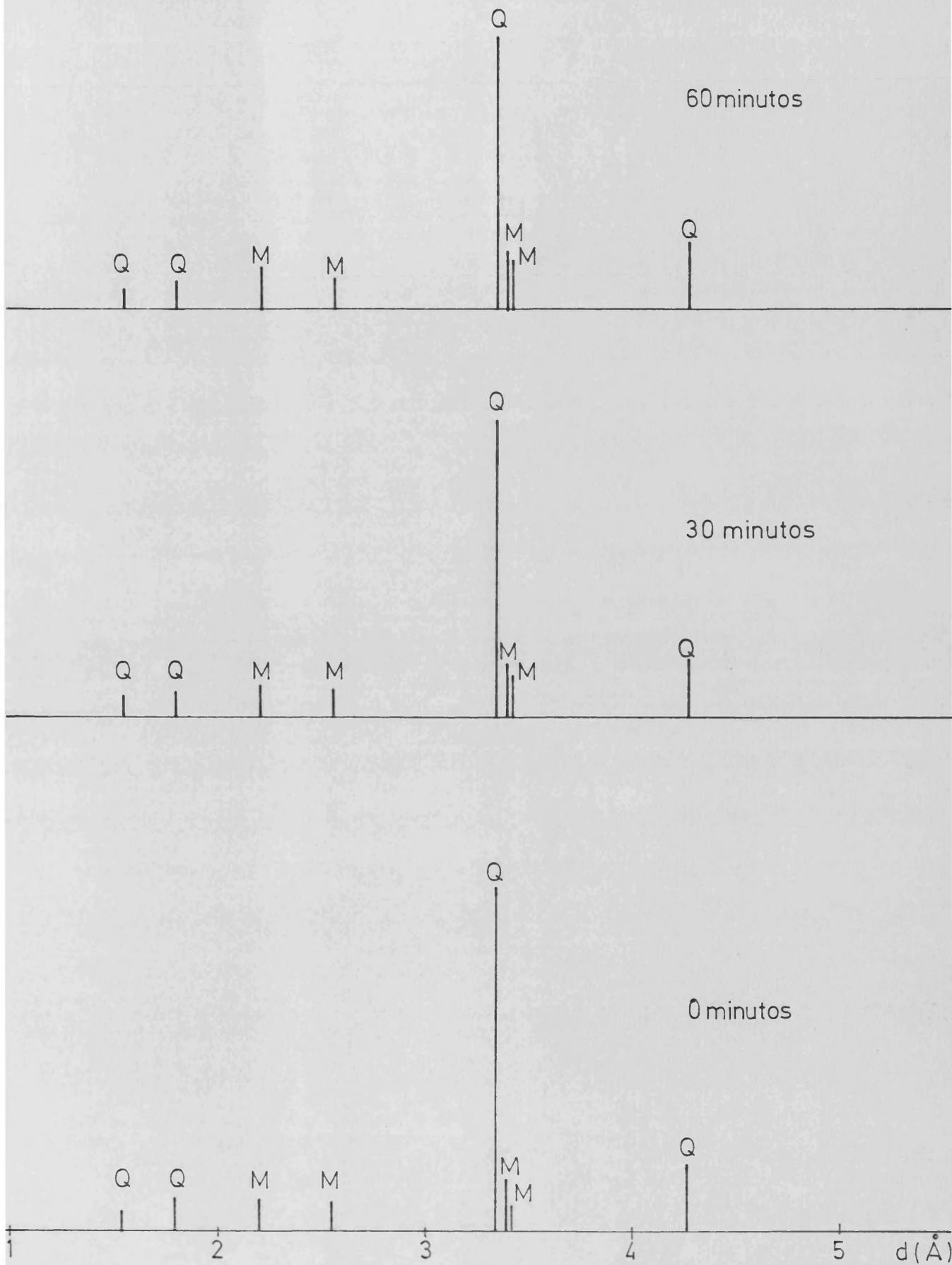


Fig.VII-3

P-2 IV-T=1250 °C

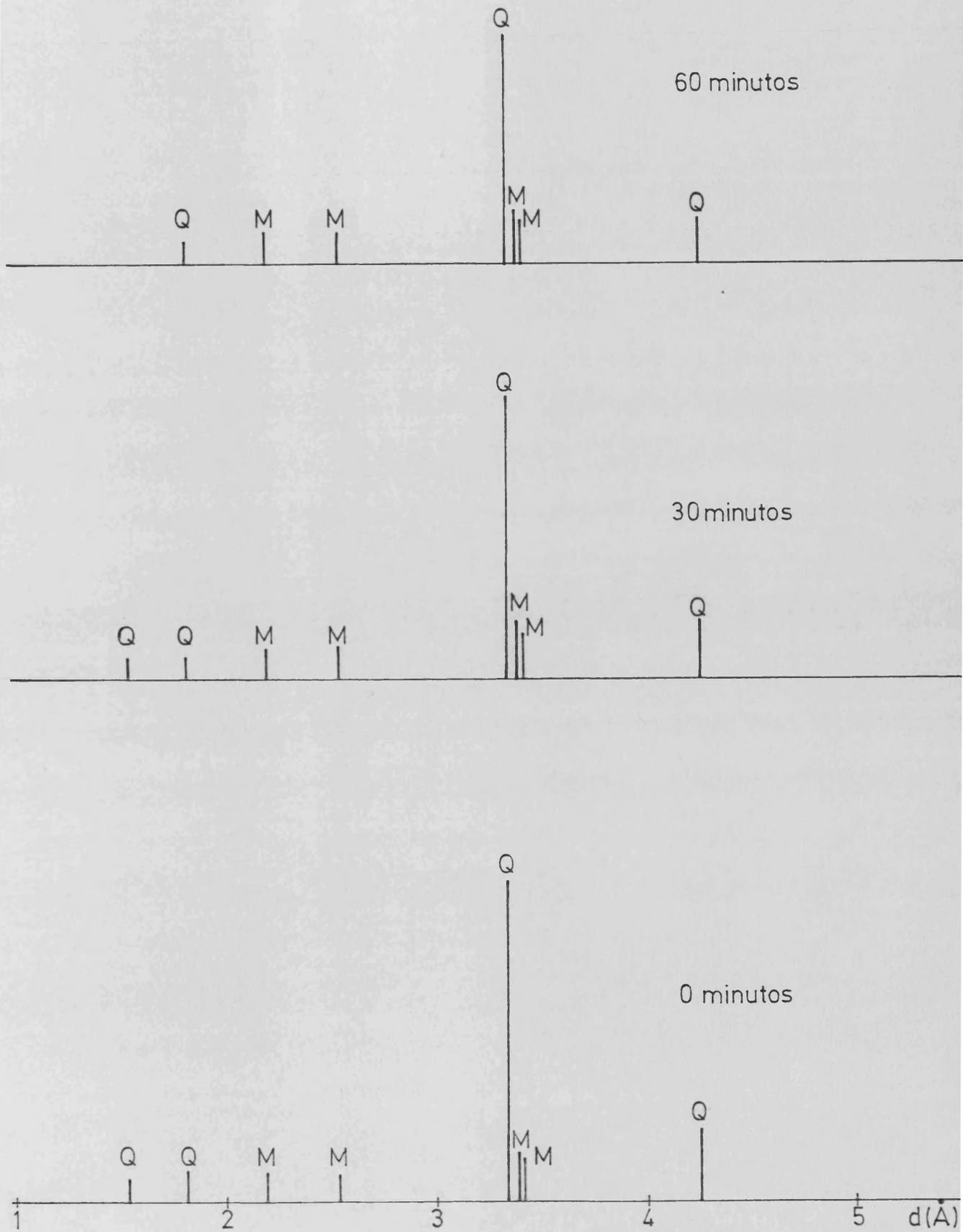


Fig.VII-4

P-26 -T=1250°C

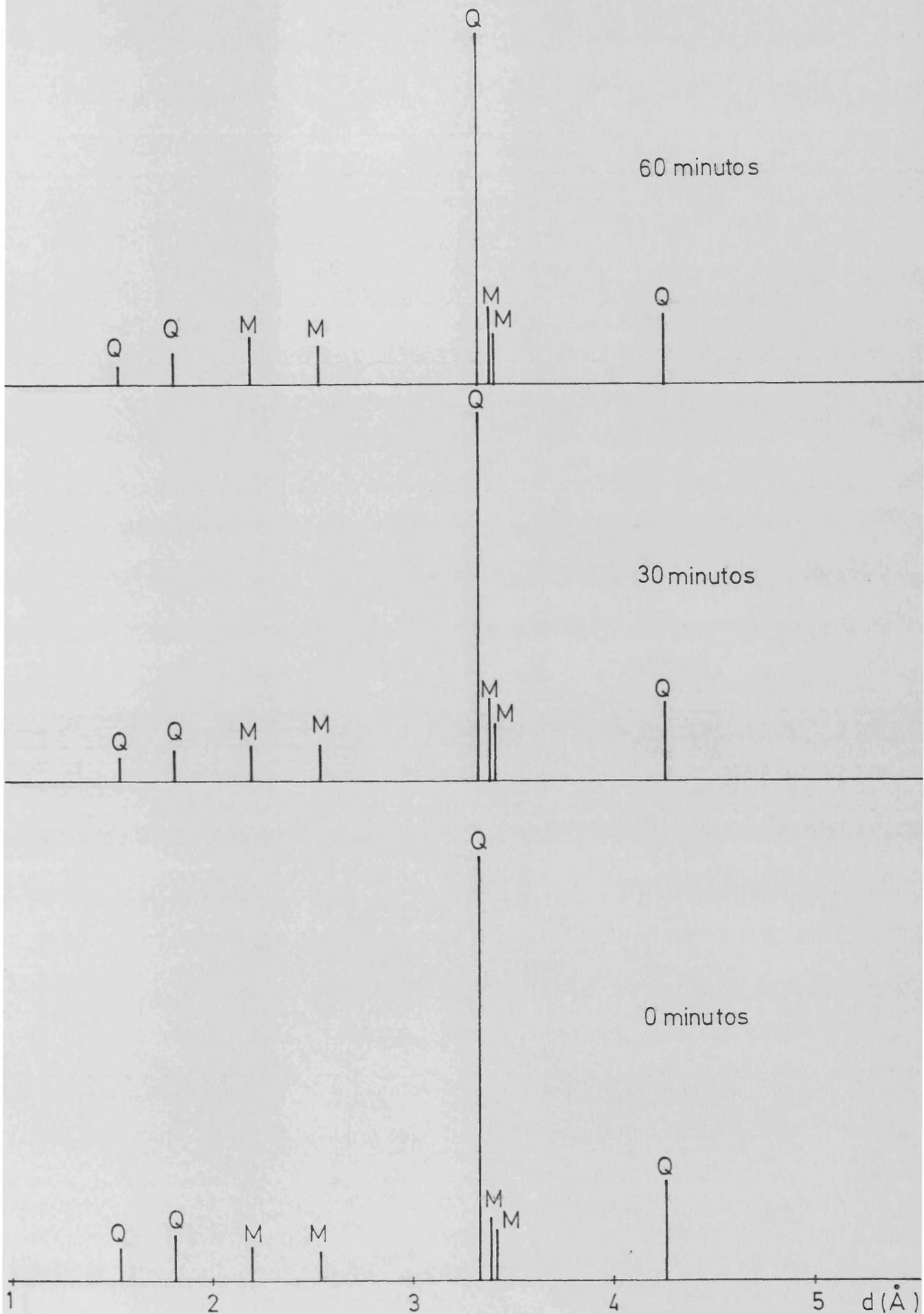


Fig. VII-5

P-271-T=1250 °C

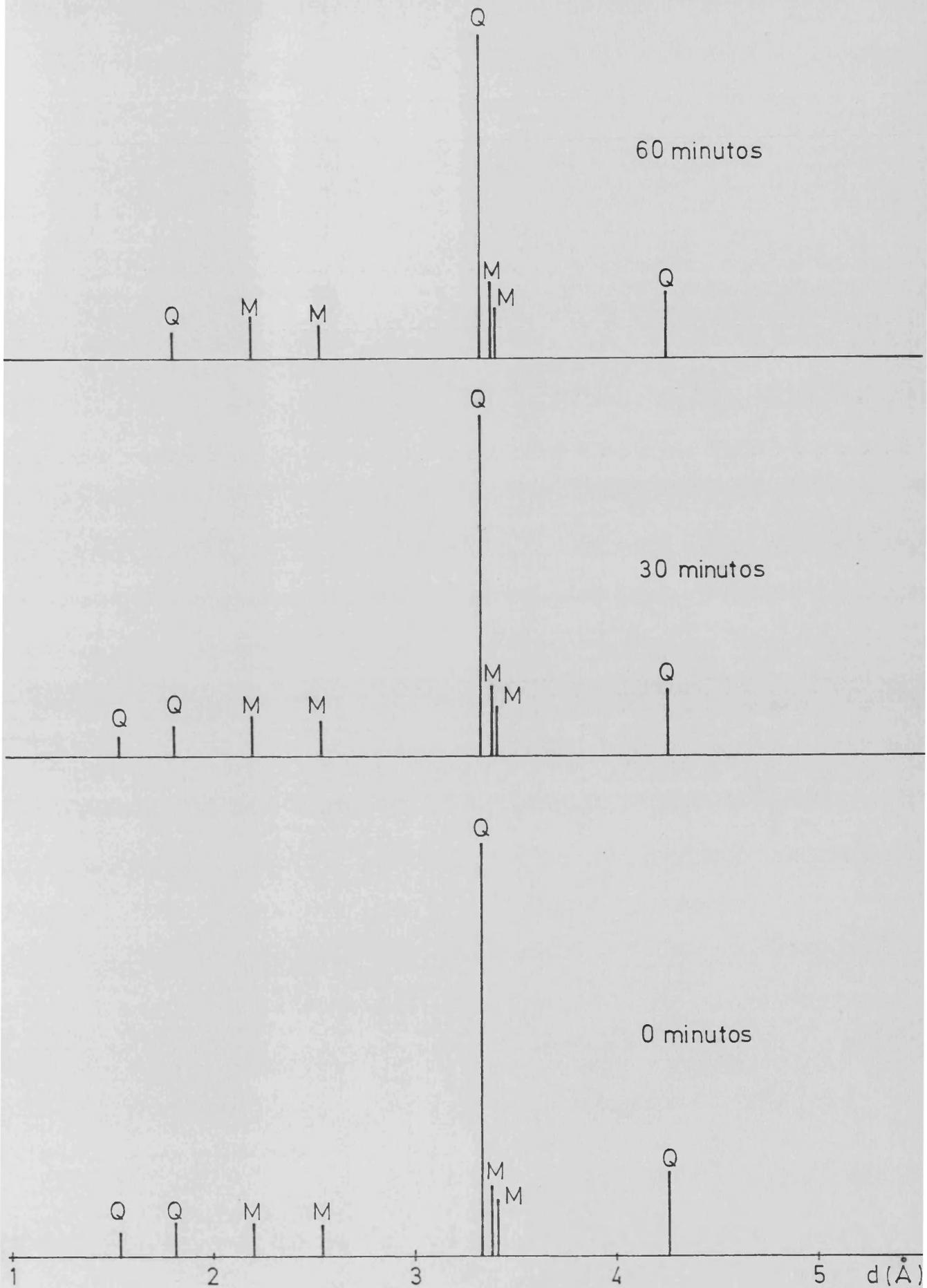


Fig.VII-6



P-27 II - T=1250°C

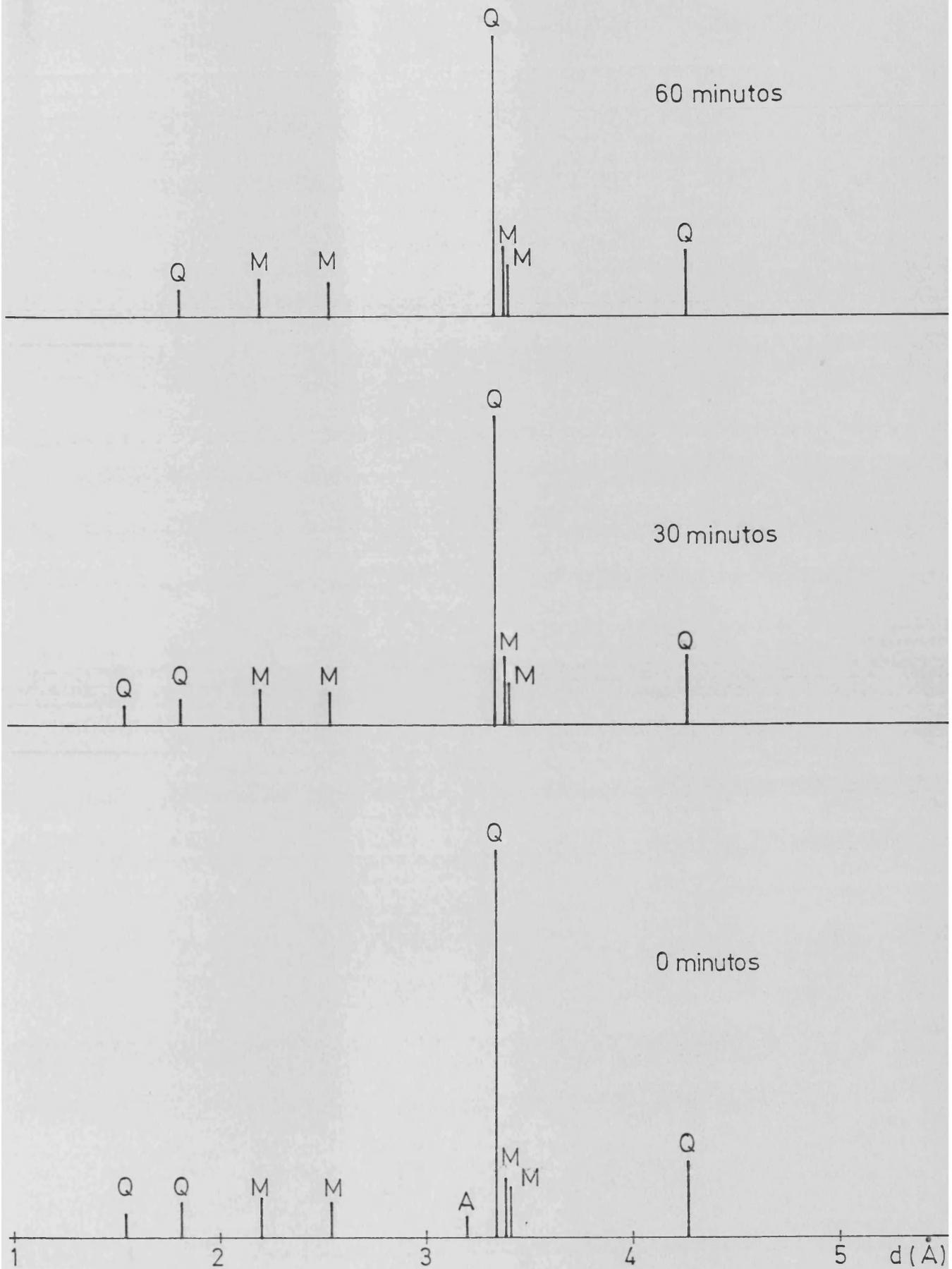


Fig.VII-7

P-27 IV -T=1250°C

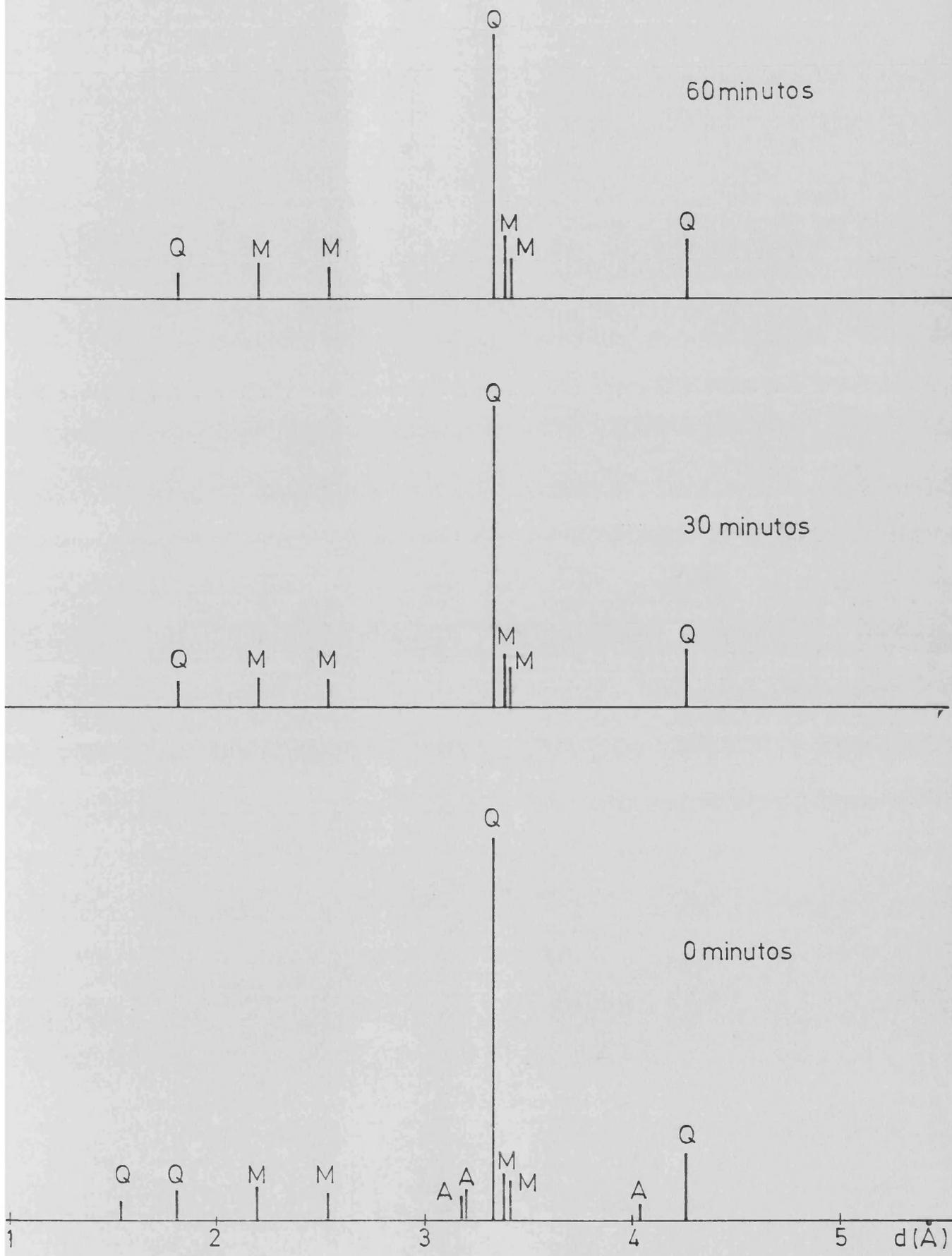


Fig.VII- 8

yor efecto del CaCO_3 en la disminución del cuarzo en las que con tienen feldespato sódico (fig, VII-9).

En el caso de las pastas cocidas a 1320 °C y manteniendo diferentes tiempos de retención de 0 , 15 , 30 y 45 minutos representadas en las figs, VII-10 a VII-17 , podemos hacer las siguientes consideraciones:

- En general, al aumentar tanto el contenido en carbonato cálcico, como el tiempo de retención a la máxima temperatura de cocción, el contenido en cuarzo libre disminuye (fig, VII-18).

- Al pasar de la composición P-2 I a la composición P-2 II, observamos que los contenidos en cuarzo sufren muy poca variación.

- El contenido en mullita, en general, disminuye al aumentar el contenido en carbonato cálcico.

- En las muestras que contienen como fundente feldespato só dico se detecta la presencia de cristobalita. Esta cristobalita aparece en las muestras que se han sometido a tiempos prolongados de retención a la máxima temperatura de cocción, lo que está de acuerdo con lo observado por SUNDIUS y NORDGREN en 1956.

VII.3 Evolución de las fases cristalinas mediante el enfriamiento

Como indicamos anteriormente, realizamos quenching de las pastas cocidas a 1250 °C a los diferentes tiempos de retención de 0 , 30 y 60 minutos, comparamos la evolución de las fases - cristalinas en este caso con la de las probetas que habían su-

T=1250°C

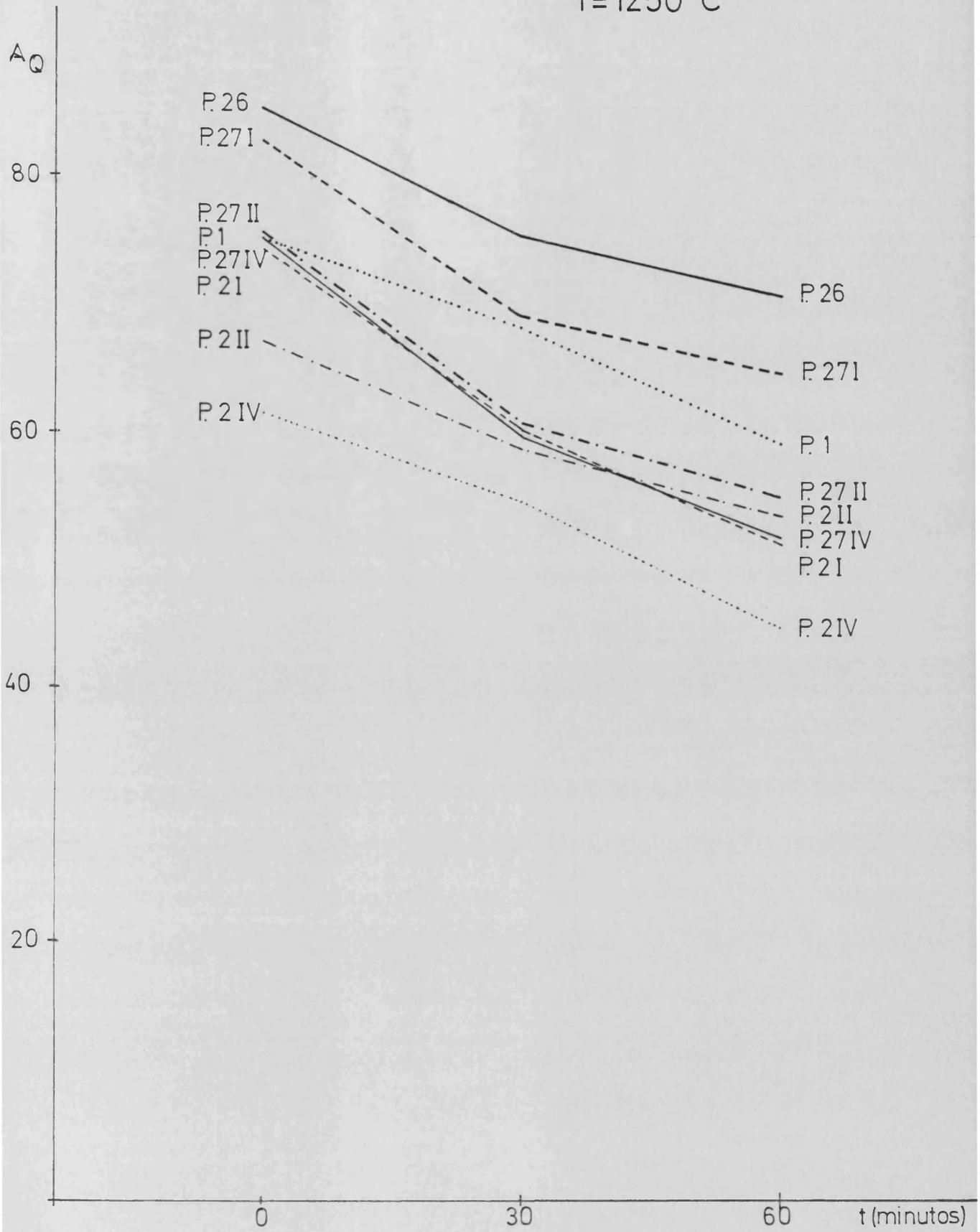


Fig.VII-9

P-1-T=1320°C

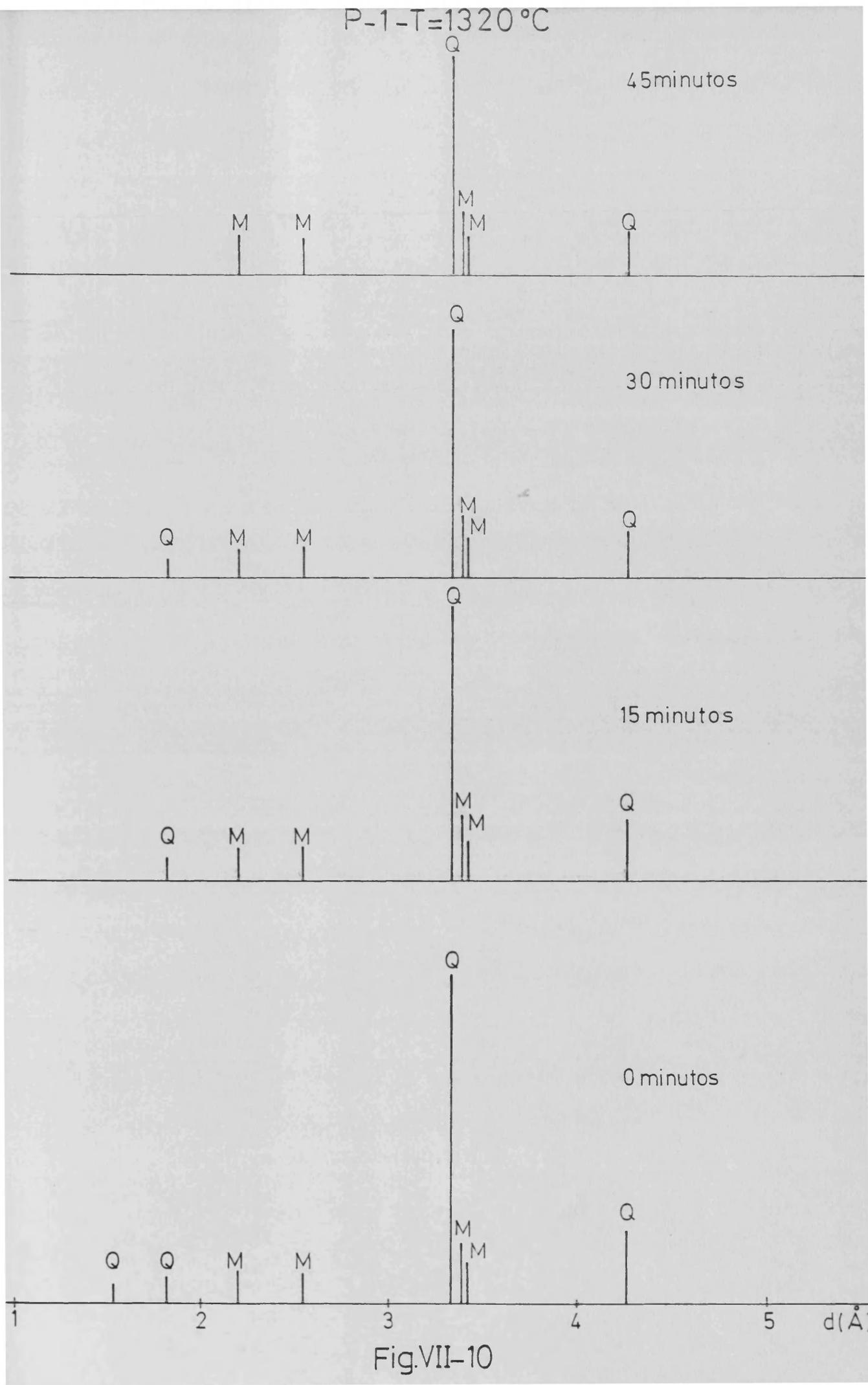


Fig.VII-10

P-2I-T=1320°C

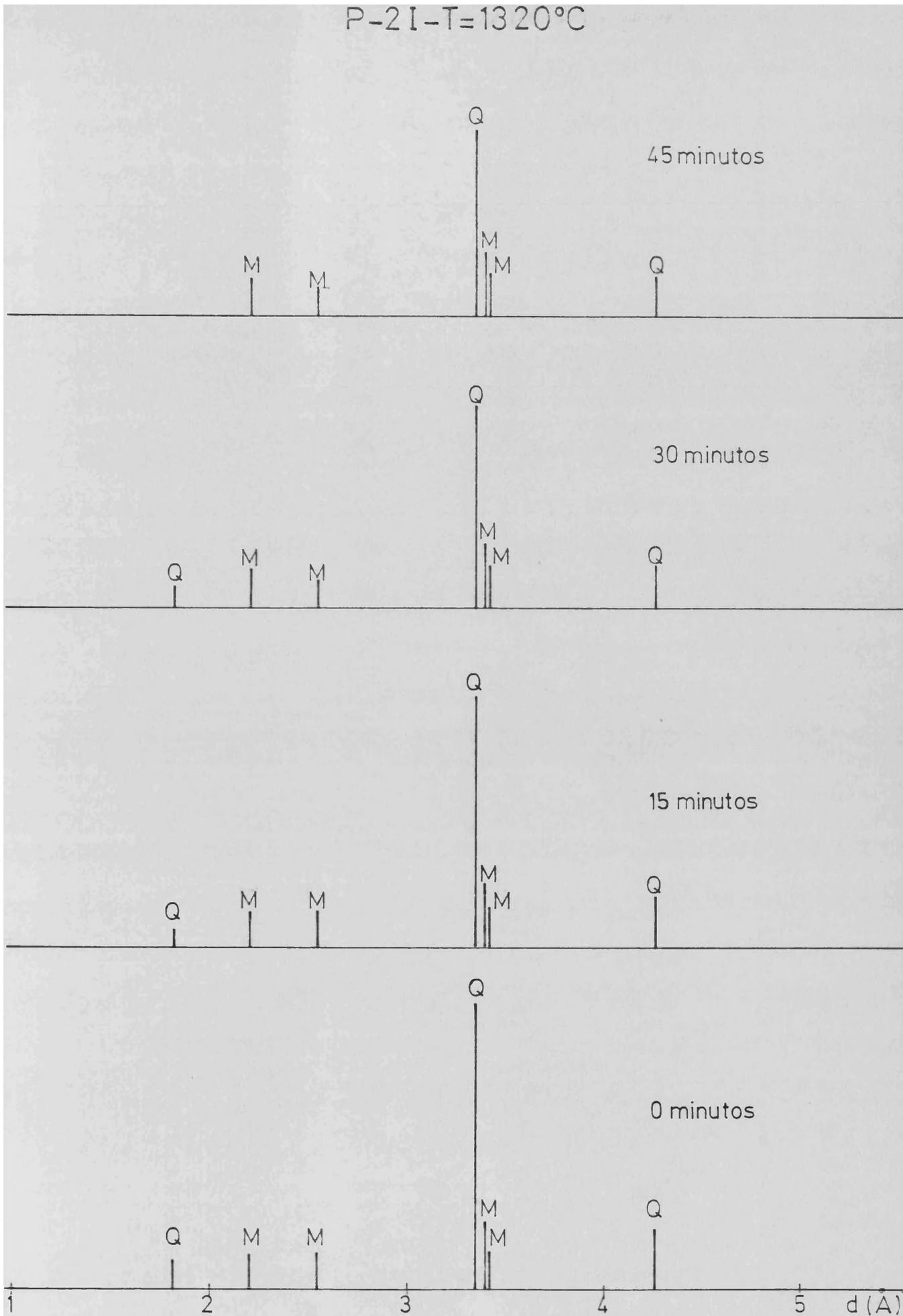


Fig.VII-11

P-2 II-T=1320°C

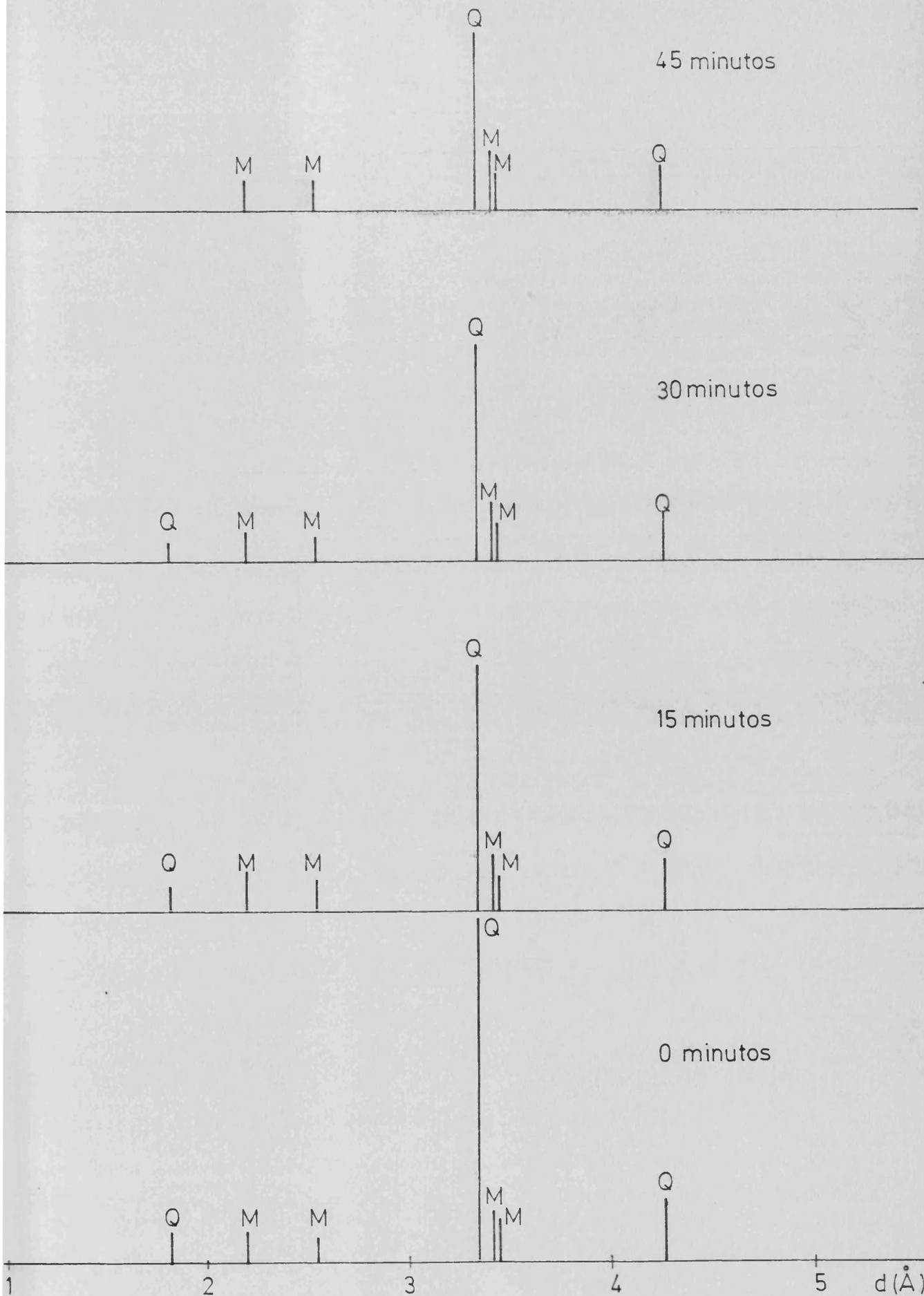


Fig.VII-12

P-2 IV - T=1320°C

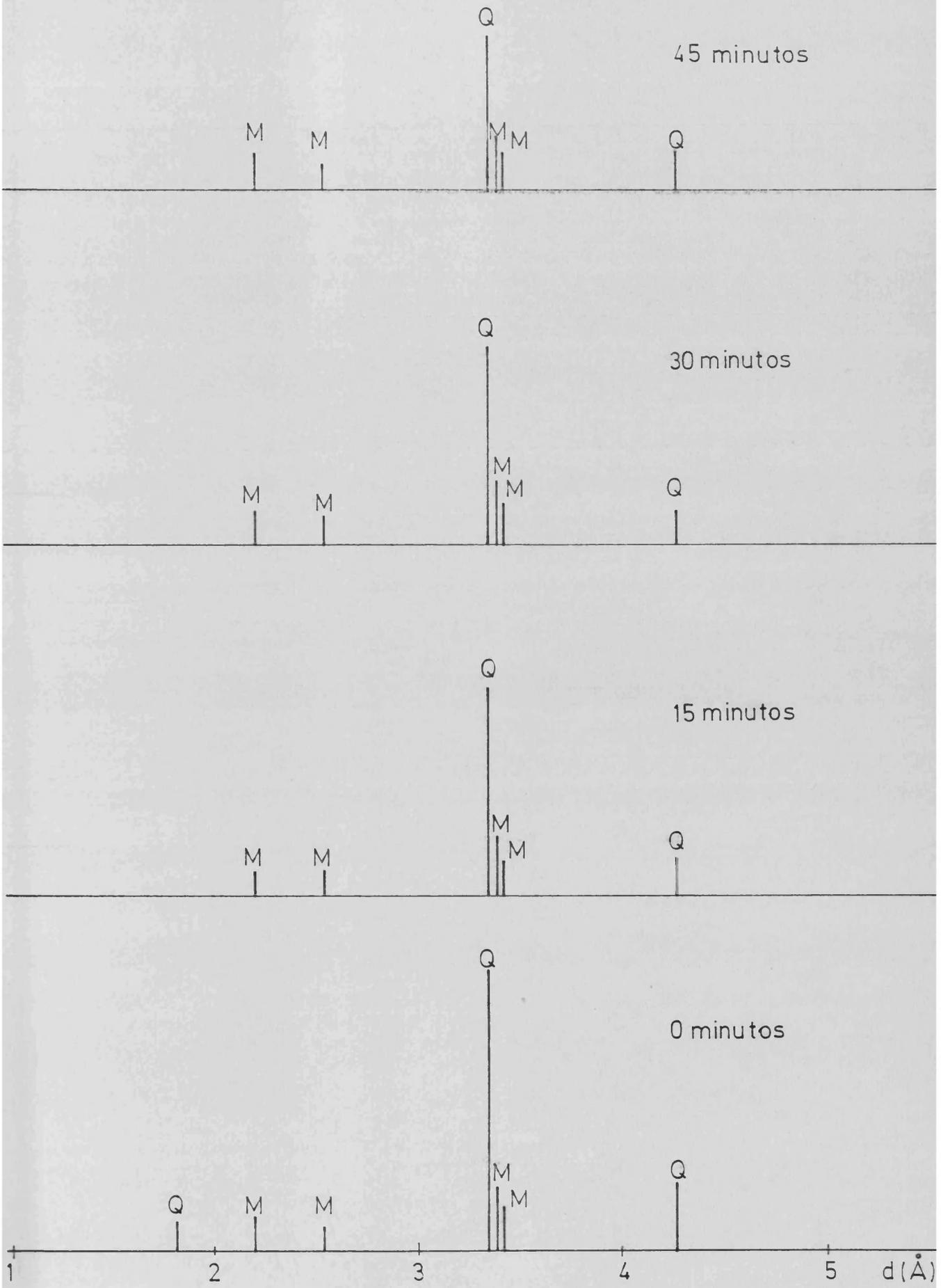


Fig.VII- 13

P-26 -T=13 20°C

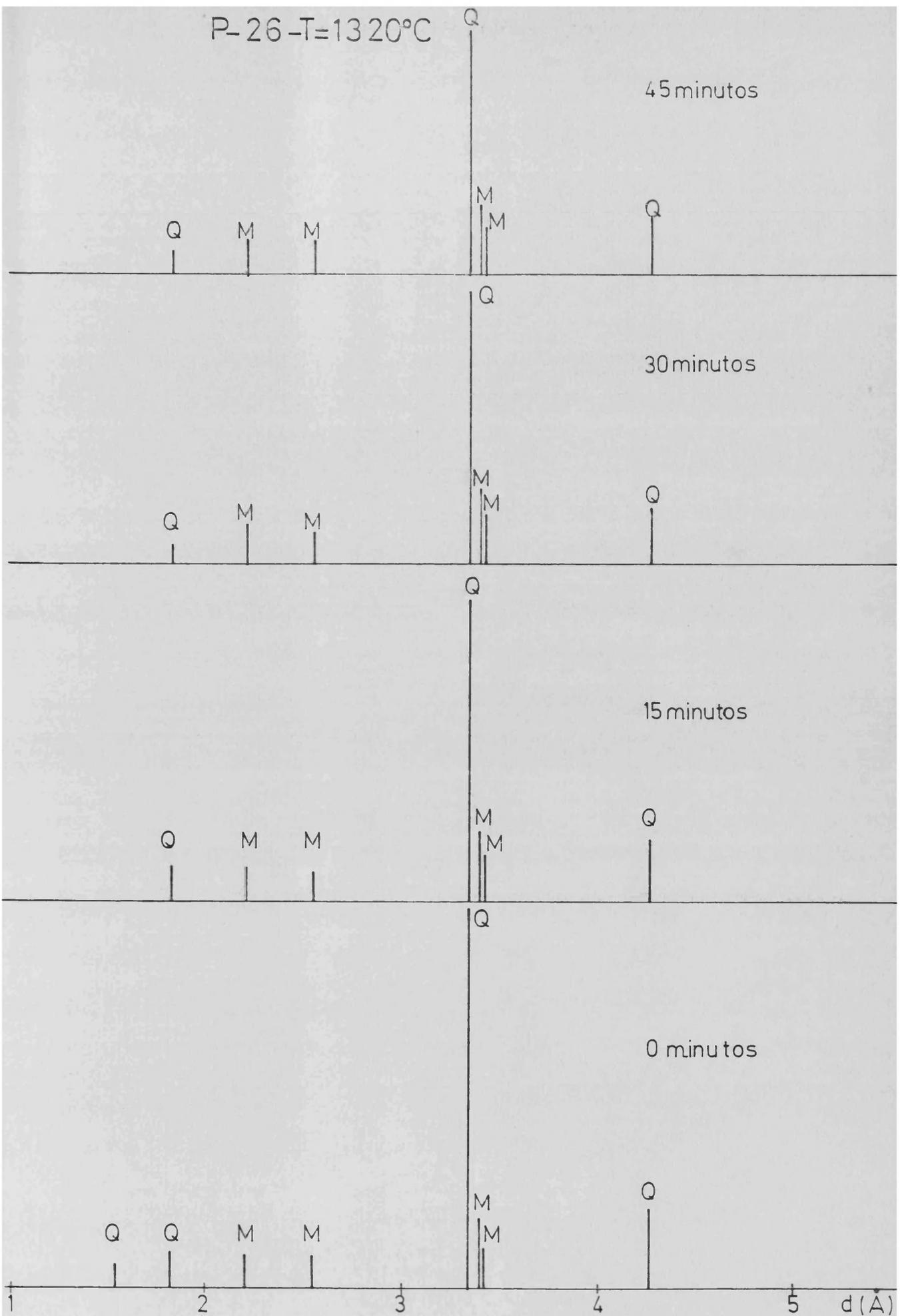
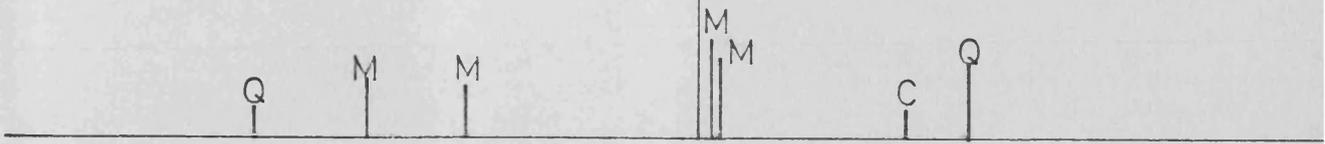


Fig.VII-14

P-27 I-T=1320°C

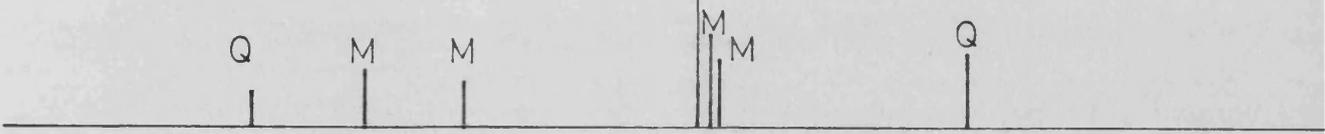
Q

45 minutos



Q

30 minutos



Q

15 minutos



Q

0 minutos



1 2 3 4 5 d (Å)

Fig. VII-15

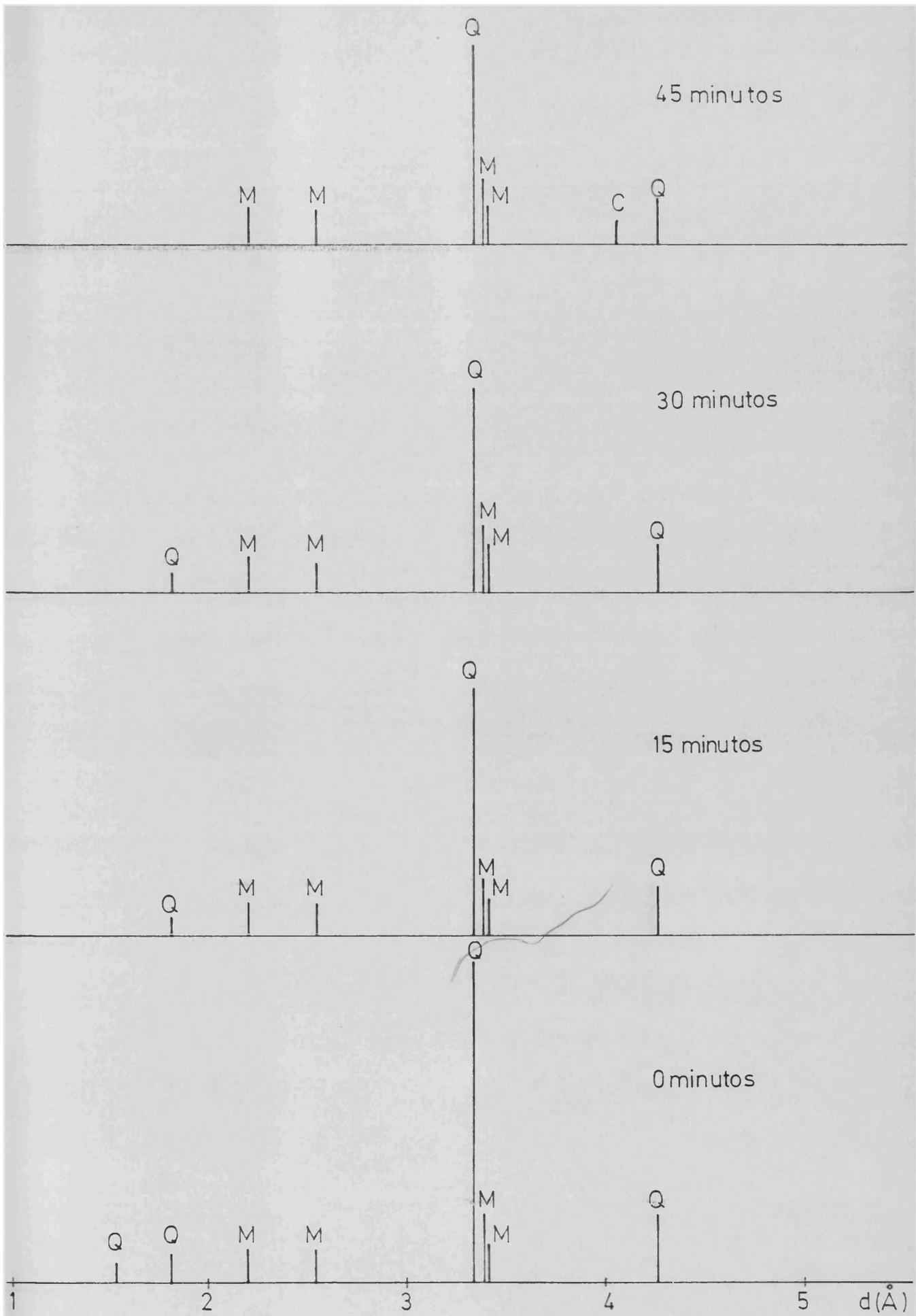


Fig.VII-16

P-27IV-T=1320°C

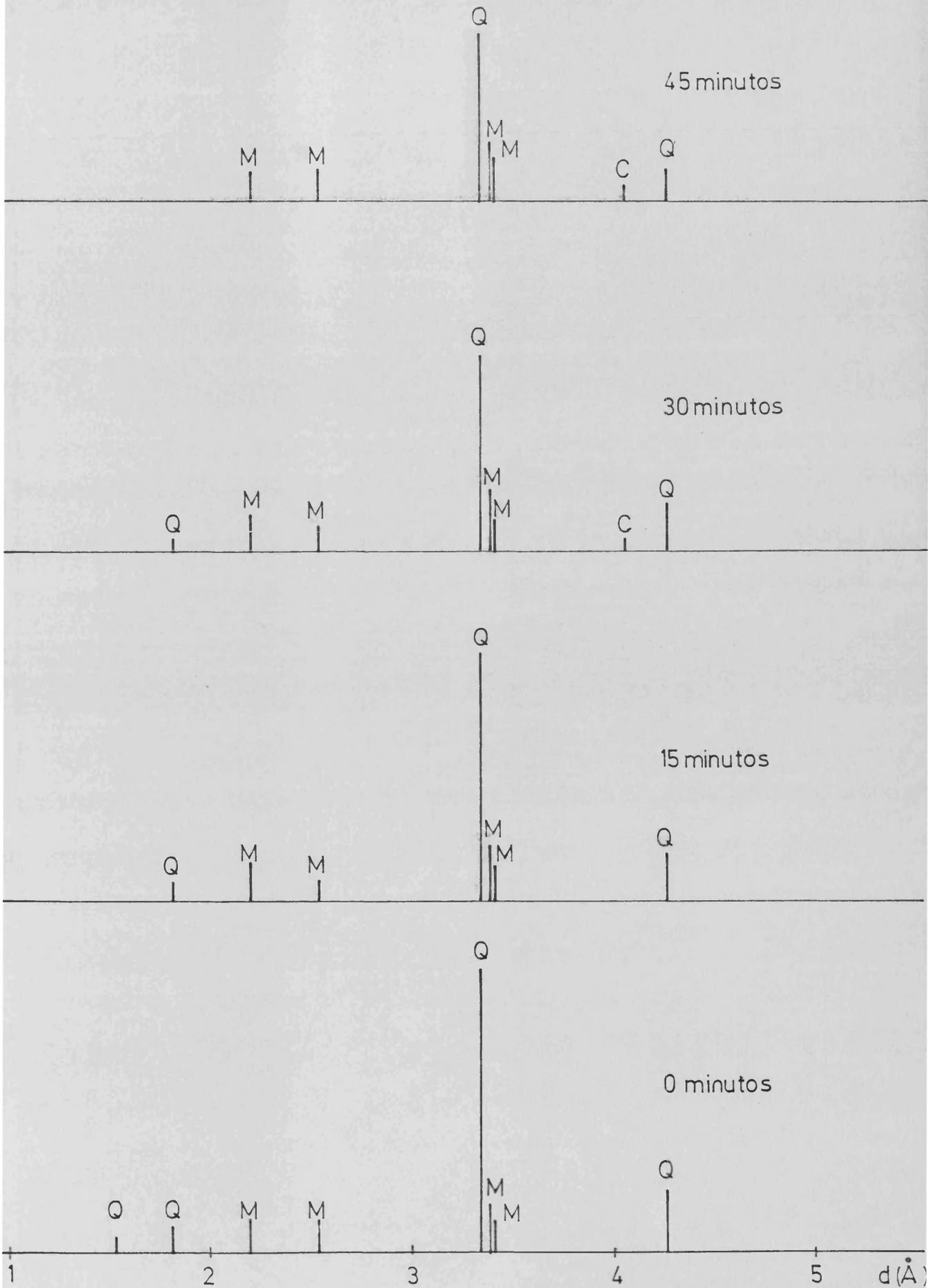
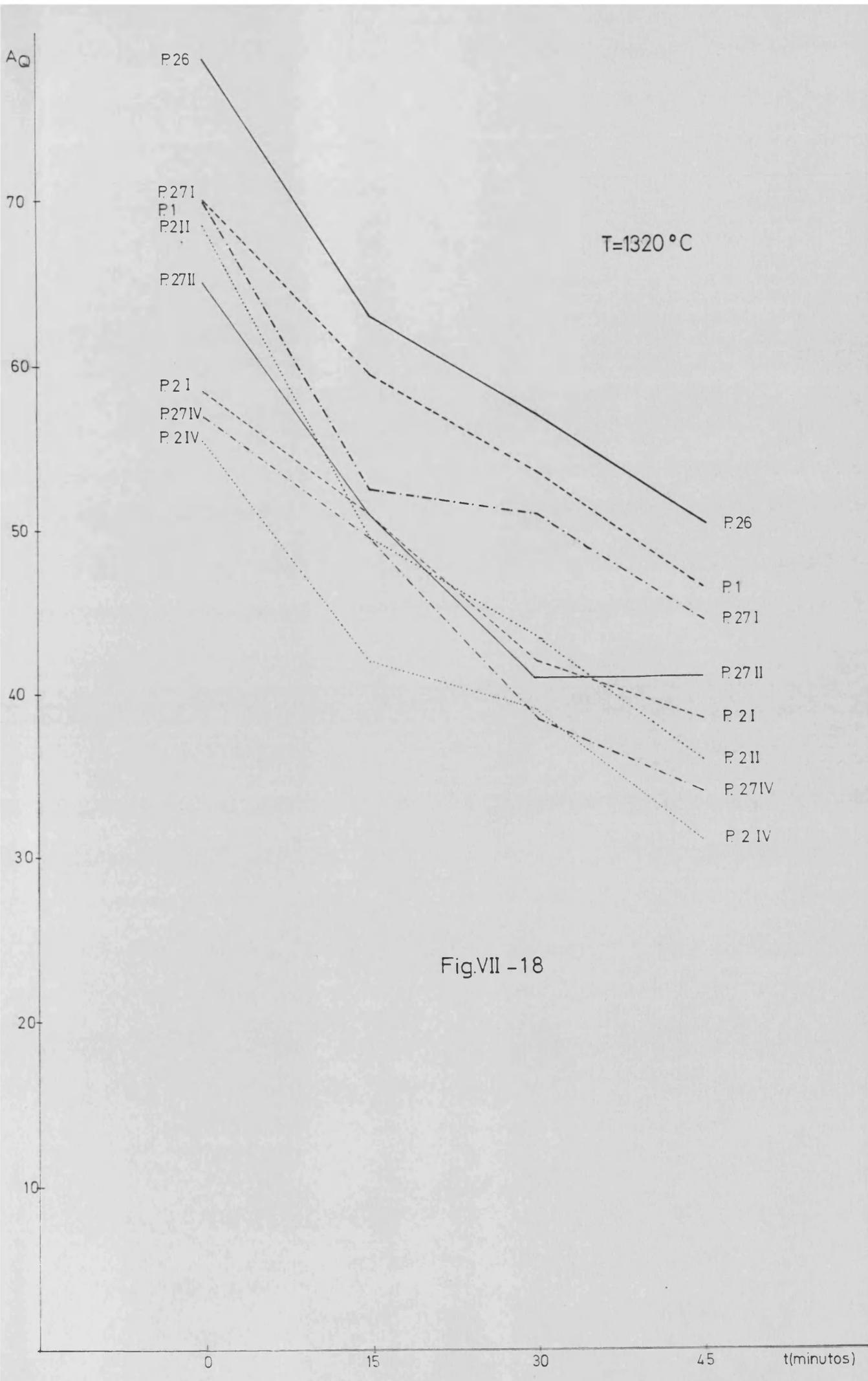


Fig VII-17



frido enfriamiento lento.

De la observación de las figuras VII-1 a VII-8 y VII-19 a VII-26 podemos hacer las siguientes anotaciones:

- En todos los casos los contenidos de cuarzo son menores en las muestras cocidas que se han sometido a enfriamiento lento, que las muestras sometidas a quenching (figs, VII-9 y VII-27)

- Los contenidos en mullita, en general, son menores en las muestras sometidas a quenching que en las muestras enfriadas lentamente.

- En las muestras en las que se utiliza como fundente feldespato sódico se detecta la presencia de anortita, permaneciendo incluso haciendo retenciones a la máxima temperatura de cocción.

QUENCHING

P-1 -T=1250 °C

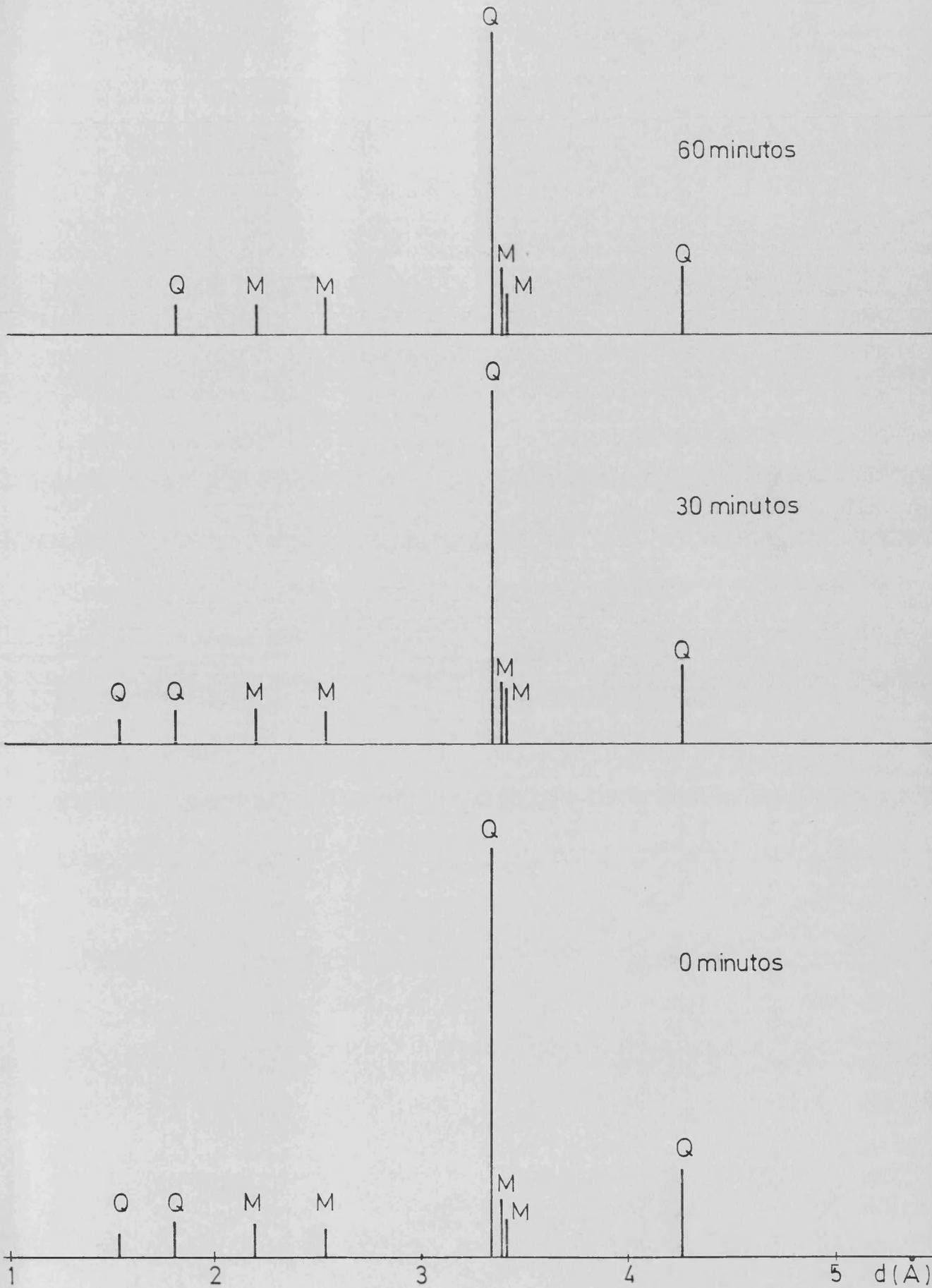


Fig. VII-19



QUENCHING

P-2I -T=1250°C

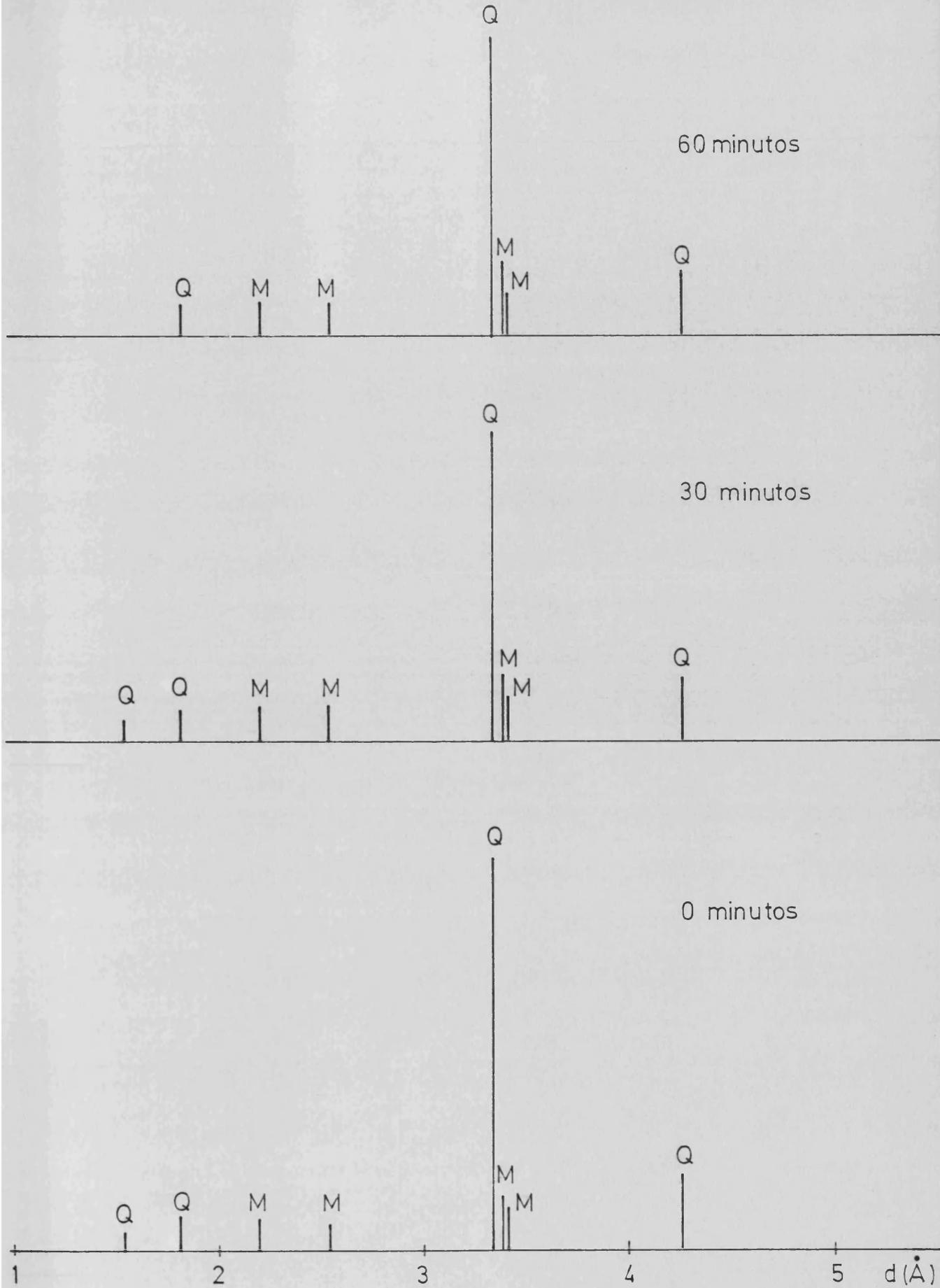


Fig.VII-20

QUENCHING

P-2II - T=1250 °C

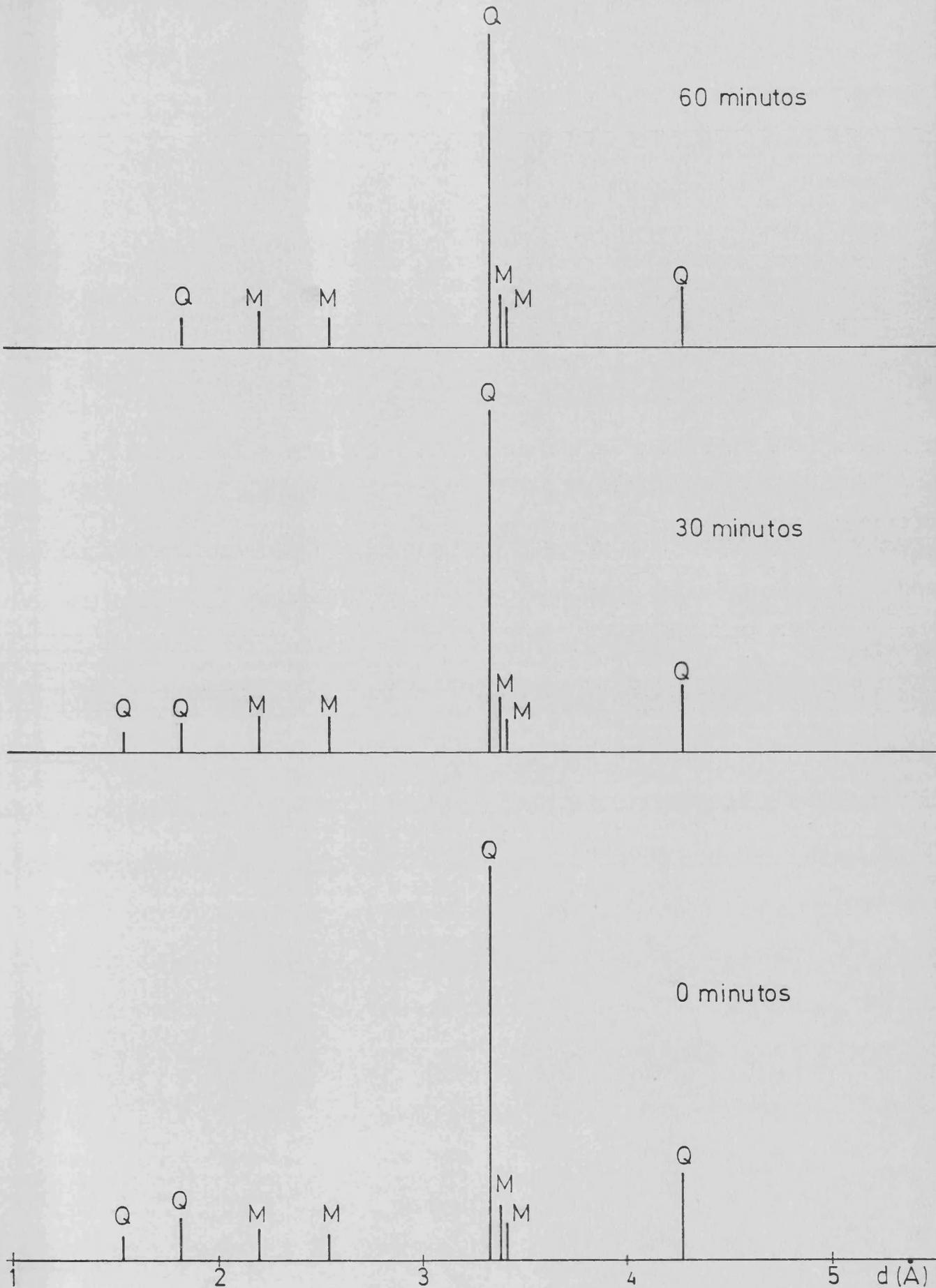


Fig.VII- 21

QUENCHING

P-2 IV - T=1250°C

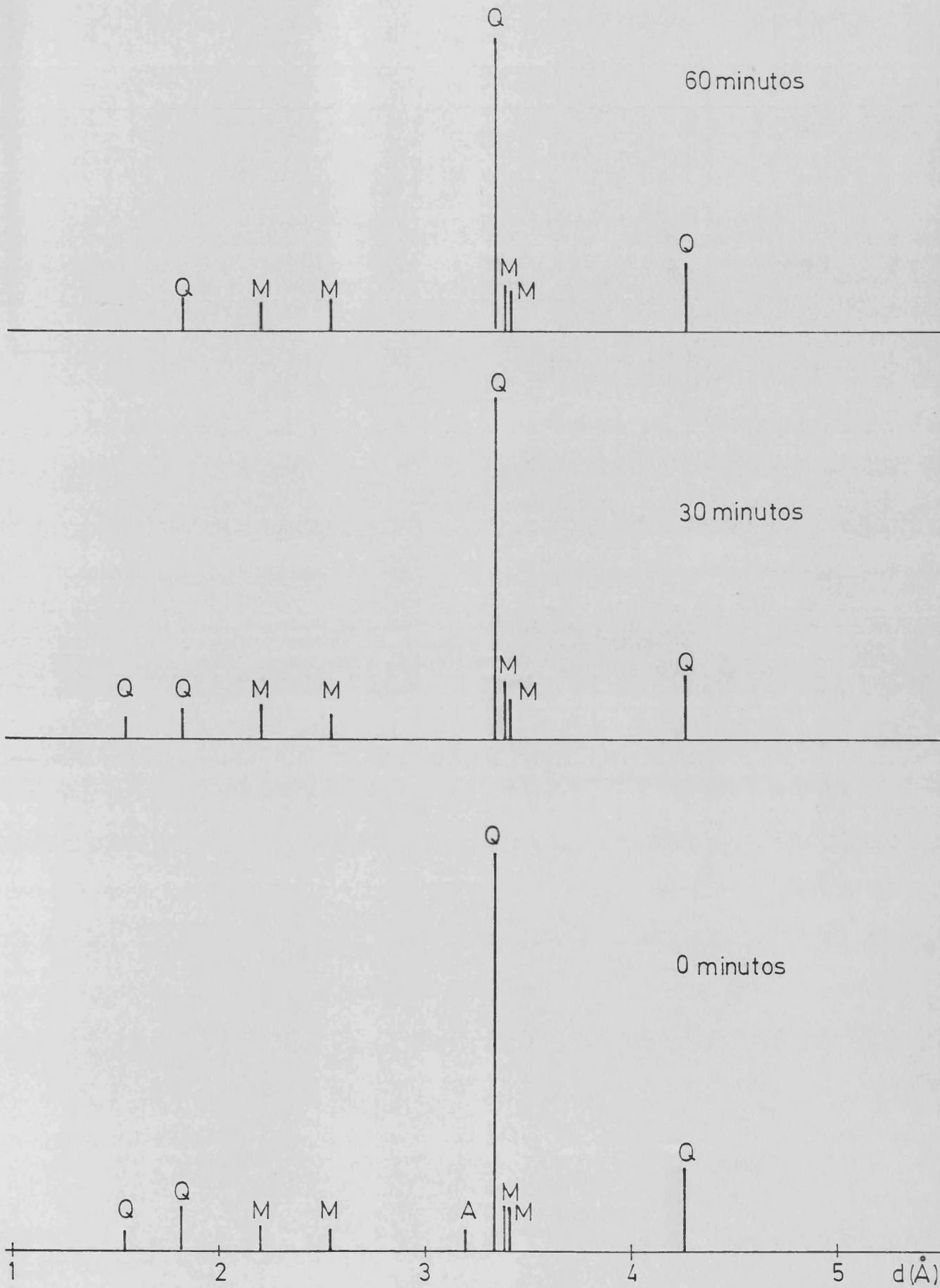


Fig.VII-22

QUENCHING

P-26 -T=1250°C

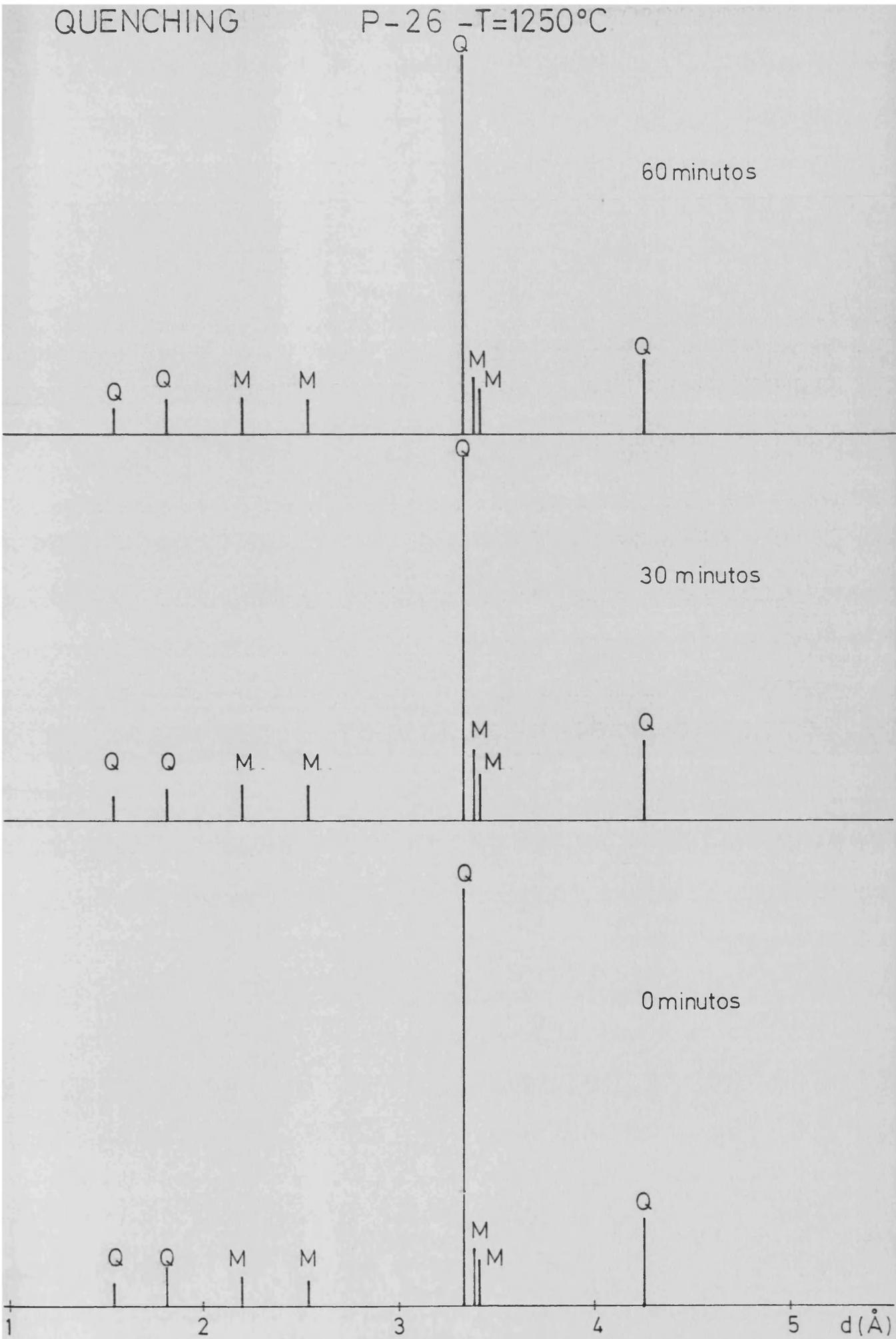


Fig.VII-23

QUENCHING

P-27I -T=1250°C

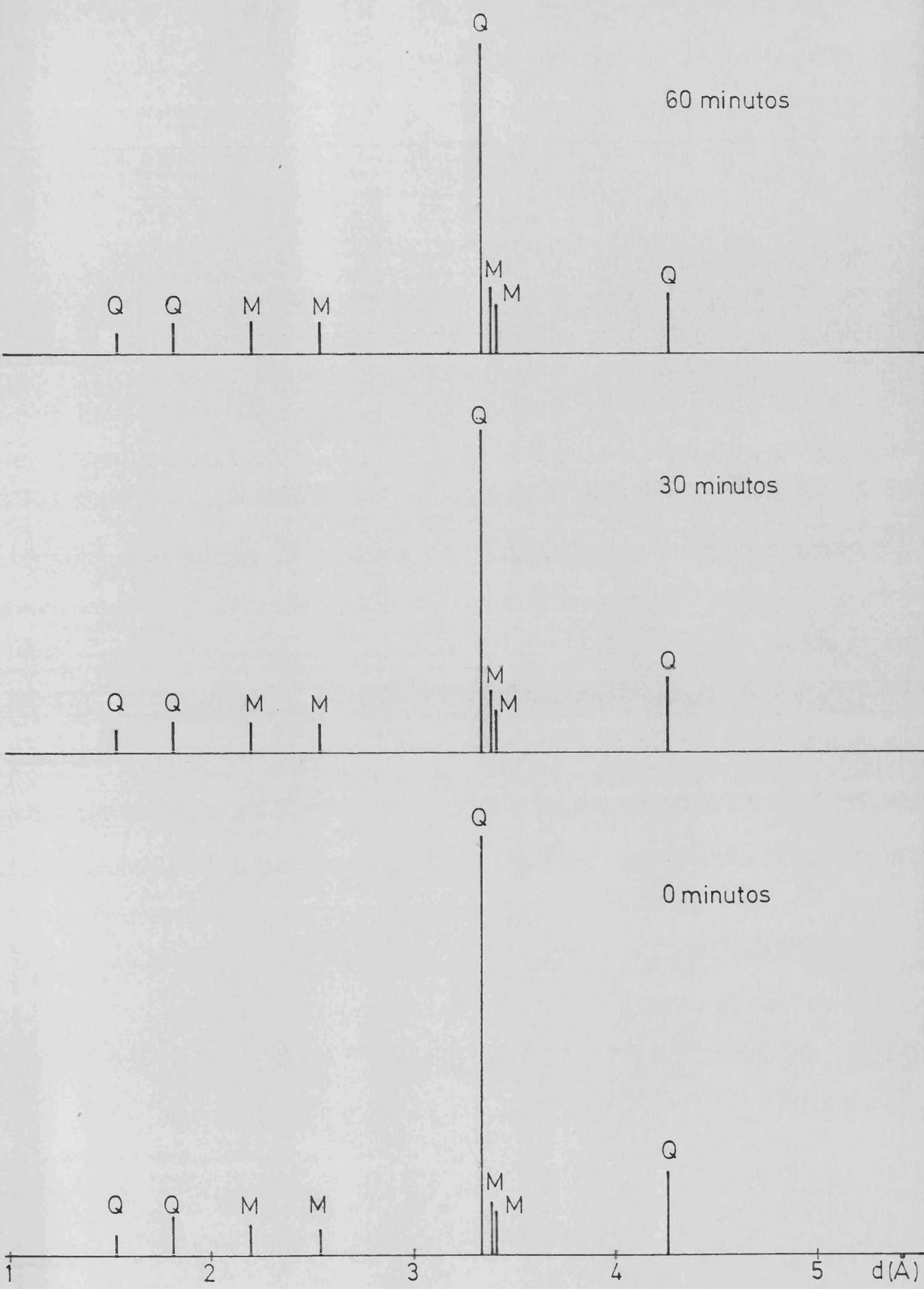


Fig.VII-24

QUENCHING

P-27II-T=1250°C

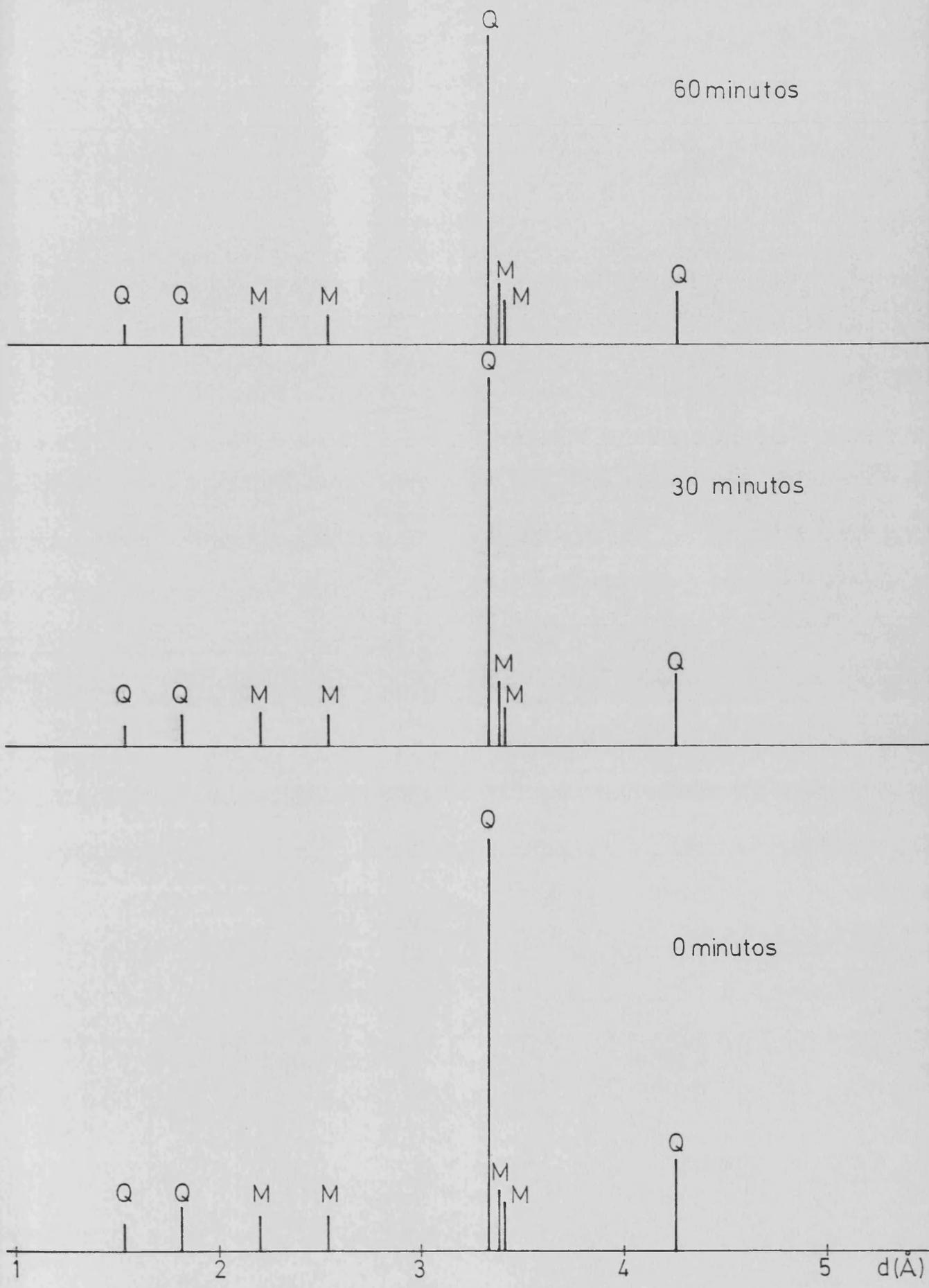


Fig.VII -25

QUENCHING

P-27IV - T=1250°C

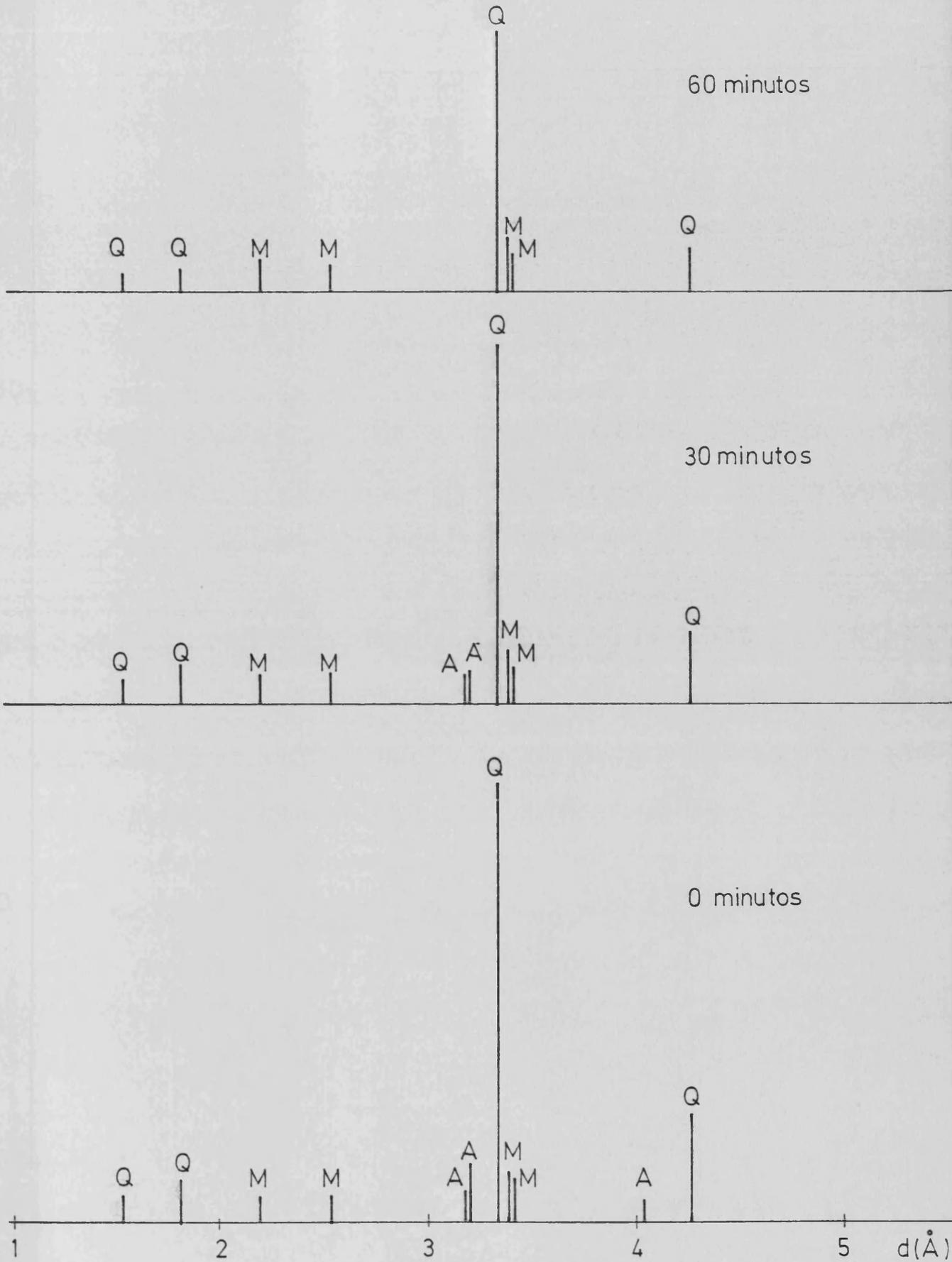


Fig.VII-26

T=1250°C - QUENCHING

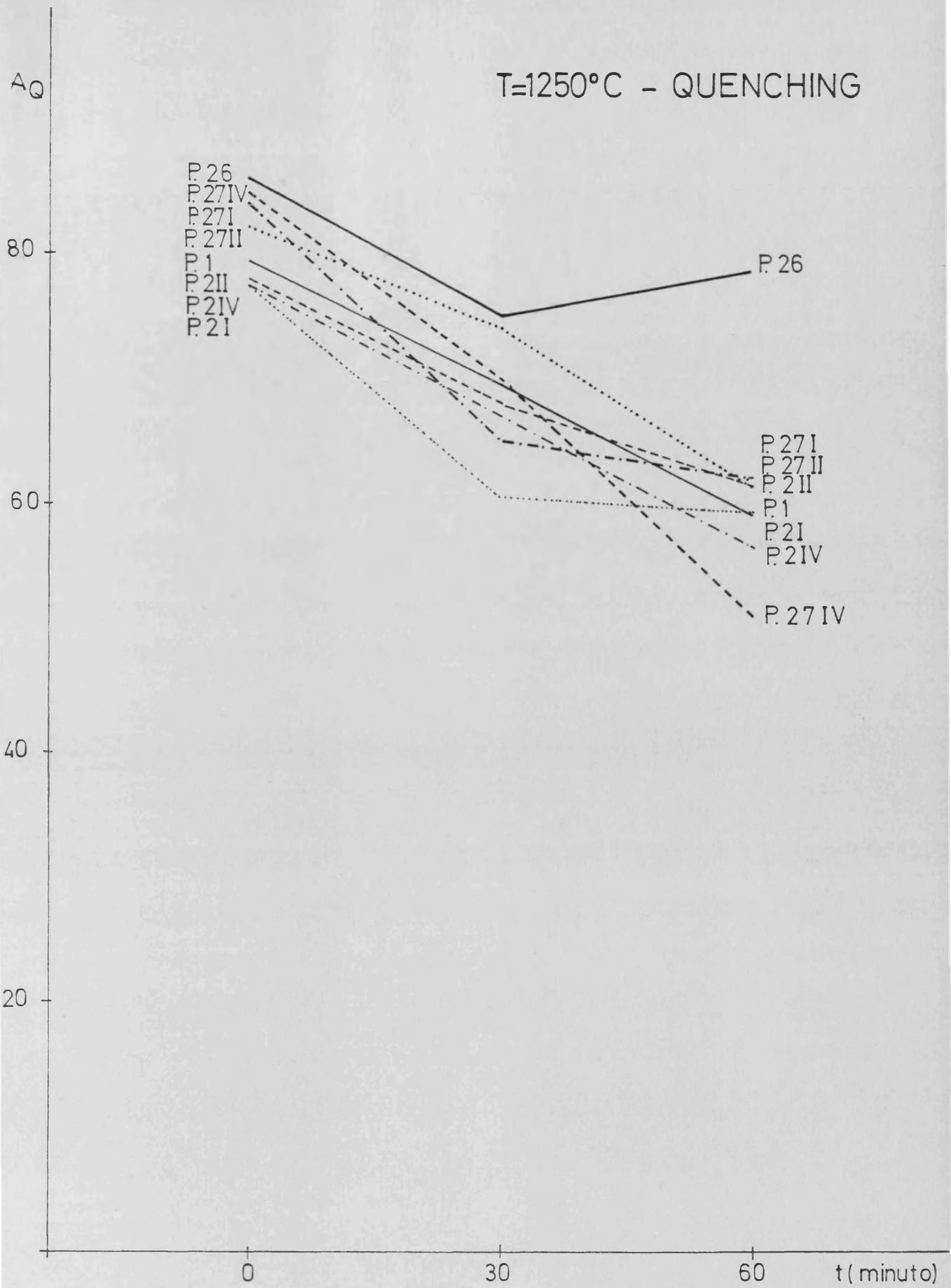


Fig.VII- 27

VIII. MICROSCOPIA

VIII. MICROSCOPIA

VIII.1. Introducción

Con objeto de estudiar las diferencias microestructurales en la porcelana al ir adicionando CaCO_3 en las dos series estudiadas, hemos sometido las composiciones P-1 ; P-2I ; - P-2II ; P-2IV que contienen como fundente principal feldespato potásico y contenidos de CaCO_3 de 0 , 1 , 2 y 3% respectivamente, y las composiciones P-26 ; P-27I ; P-27II y P-27IV que contienen feldespato sódico y contenido en CaCO_3 0 , 1 , 2 y 3% respectivamente, a exámen mediante microscopía óptica y microscopía electrónica.

VIII.2. Microscopía óptica

Hemos realizado las observaciones en un microscopio - Ortholux II Pol Bk de la marca Leitz.

En la preparación de las muestras, hemos prescindido de la impregnación con resinas, ya que el material a observar es poco poroso, lo que permite que tenga suficiente resistencia para que en las operaciones de preparación de la muestra, no sufra ningún deterioro en la estructura.

El pulido se ha realizado con carburo de silicio de granulometrías comprendidas entre 53 μm y 4,5 μm .

Vamos a considerar las fotografías de las muestras que en principio pueden presentar más diferencias.

Las fotografías presentadas en el texto corresponden a

las siguientes composiciones:

F.VIII.1	que corresponde a la composición	P-2IV
F.VIII.2	" " " " "	P-26
F.VIII.3	" " " " "	P-27IV
F.VIII.4	" " " " "	P-2II
F.VIII.5	" " " " "	P-26
F.VIII.6	" " " " "	P-27II
F.VIII.7	" " " " "	P-27IV

De la observación y comparación de estas fotografías podemos hacer las siguientes consideraciones:

- En las fotografías aparecen tres zonas muy diferenciadas. Los granos de cuarzo están representados por las zonas más blancas, la fase vítrea por la zona rojiza y los poros por la zona más oscura.

- Observando las figuras VIII.1 , VIII.2 y VIII.3, podemos deducir que en el caso de los productos con feldespató sódico como fundente, la cantidad de vidrio es mayor que en el caso del feldespató potásico.

- Comparando las fotografías anteriores podemos indicar que la porosidad varía en sentido contrario, es decir, presentando más porosidad los productos que contienen feldespató potásico como fundente.

- Al pasar de F.VIII.2 a F.VIII.3, observamos una variación

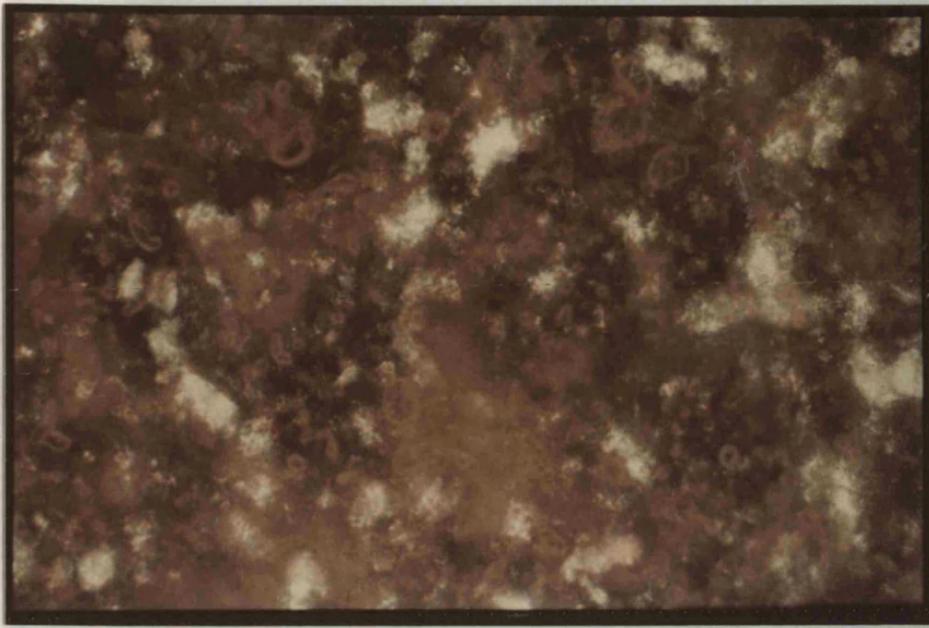


F.VIII.1 (x200)



F.VIII.2 (x200)

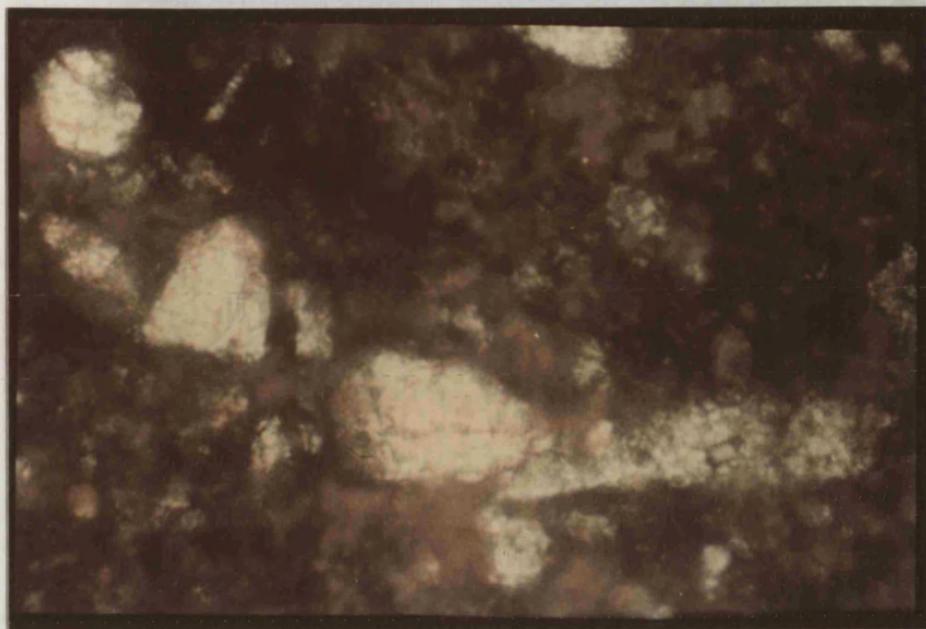




F.VIII.3 (x200)



F.VIII.4 (x400)



F.VIII.5 (x400)



F.VIII.6 (x400)



F.VIII.7 (x400)

grande en el contenido de vidrio y en la porosidad, aumentando y disminuyendo respectivamente al aumentar el contenido en mineralizador.

- Comparando F.VIII.4 y F.VIII.6, se aprecia que el ataque de vidrio sobre los granos de cuarzo, es mayor en el caso que se utiliza como fundente principal feldespató sódico.

- En las F.VIII.5 ; F.VIII.6 y F.VIII.7, que representan las composiciones con un contenido creciente en el mineralizador (CaCO_3), se observa un aumento del ataque de los granos de cuarzo por el vidrio a medida que crece la cantidad de CaCO_3 en la pasta.

VIII.3. Microscopía electrónica (MEB)

Se han preparado las muestras sometiendo las superficies a observar a un ataque, con HF al 10% durante 5 minutos, previo al sombreado, de acuerdo con el procedimiento utilizado por Chaudhuri (1974b).

En la observación se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido JSM-50A de Jeol con una tensión de 35 KV.

Las fotografías presentadas en el texto corresponden a las siguientes composiciones:

F.VIII.8	que corresponde a la composición	P.1
F.VIII.9	" " " " "	P.2II
F.VIII.10	" " " " "	P.2IV

F.VIII.11	que corresponde a la composición	P.26
F.VIII.12	" " " " "	P.27II
F.VIII.13	" " " " "	P.27IV
F.VIII.14	" " " " "	P.2II
F.VIII.15	" " " " "	P.27II

Todas las muestras de porcelana observadas al microscópio electrónico se obtuvieron por cocción a 1320°C. Las correspondientes a las fotografías F.VIII.14 y F.VIII.15, se han retenido 45 minutos a la temperatura máxima de cocción.

De la observación y comparación de estas fotografías podemos hacer las siguientes consideraciones:

- En las muestras estudiadas se han observado la presencia de cristales de mullita en forma de aguja, variedad que Schuller denomina "mullita secundaria". No hemos detectado la presencia de mullita de aspecto escamoso denominada "mullita primaria".

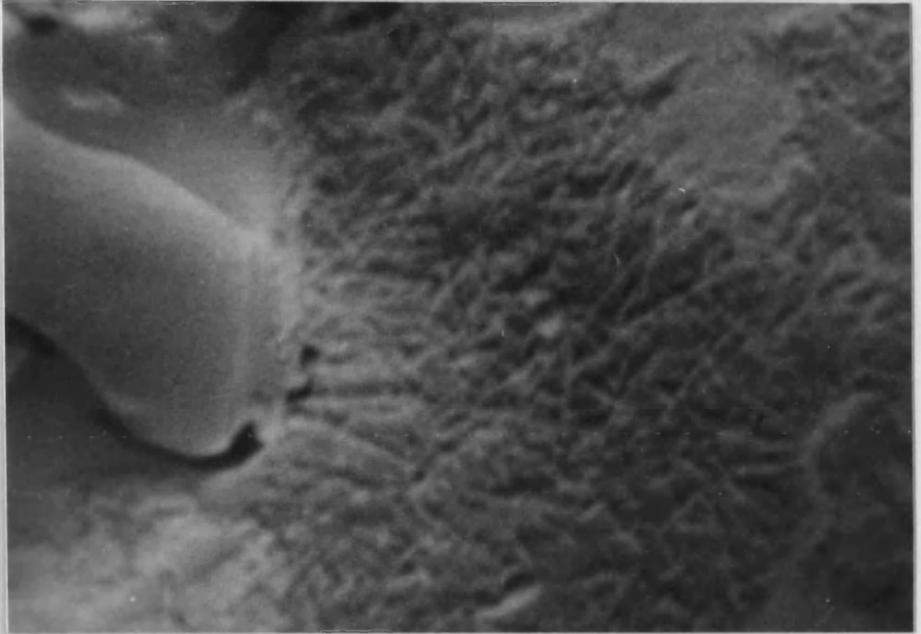
- En las muestras que contienen feldespató potásico como fundente principal las agujas de mullita se ven más desarrolladas.

- Tanto en la serie que utiliza feldespató potásico como fundente principal, como en la serie del feldespató sódico, con contenidos máximos de mineralizador, (CaCO_3), se observa una disminución de la cantidad de agujas de mullita, hecho que ya se puso de manifiesto en el estudio de las muestras por difracción - de rayos X.

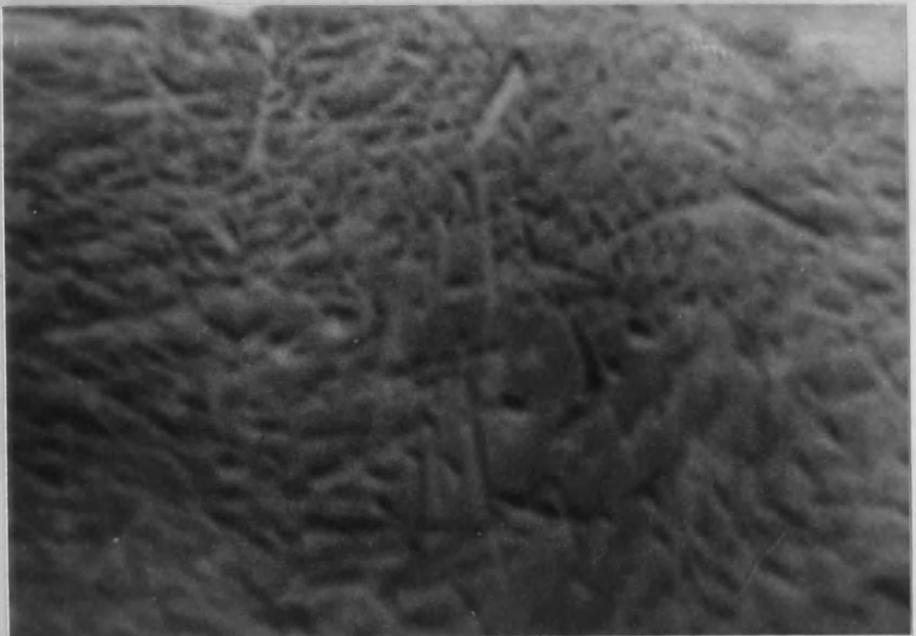
- La comparación de las fotografías VIII.9 y VIII.14 pone en evidencia el efecto que la retención a la temperatura máxima de cocción tiene sobre la composición mineralógica de los productos

cocidos de la mezcla P.2II, con la presencia de agujas de mullita de mayor longitud en el caso (foto VIII.14) en que ha habido retención.

F.VIII.9 (x5000)

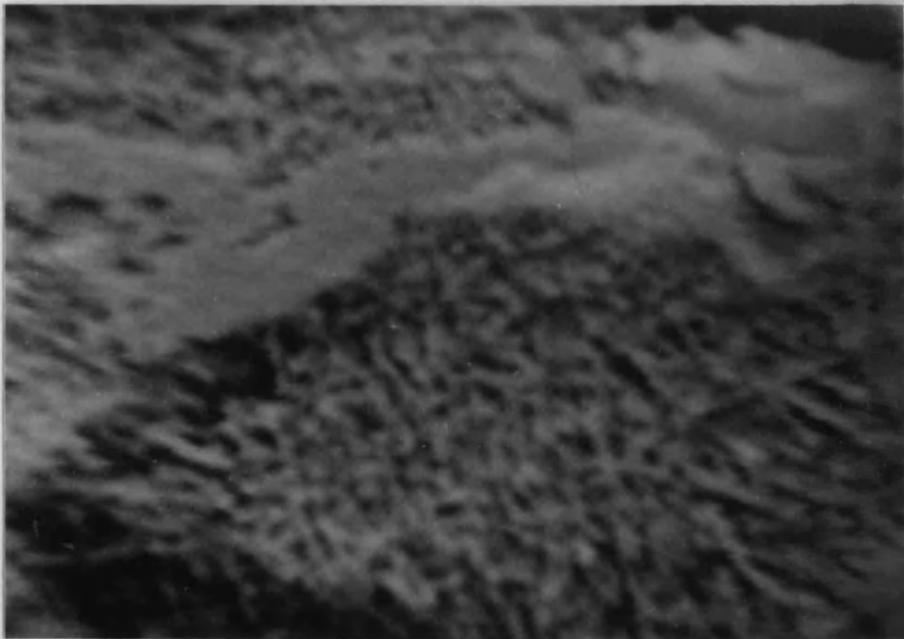


F.VIII.8 (x5000)





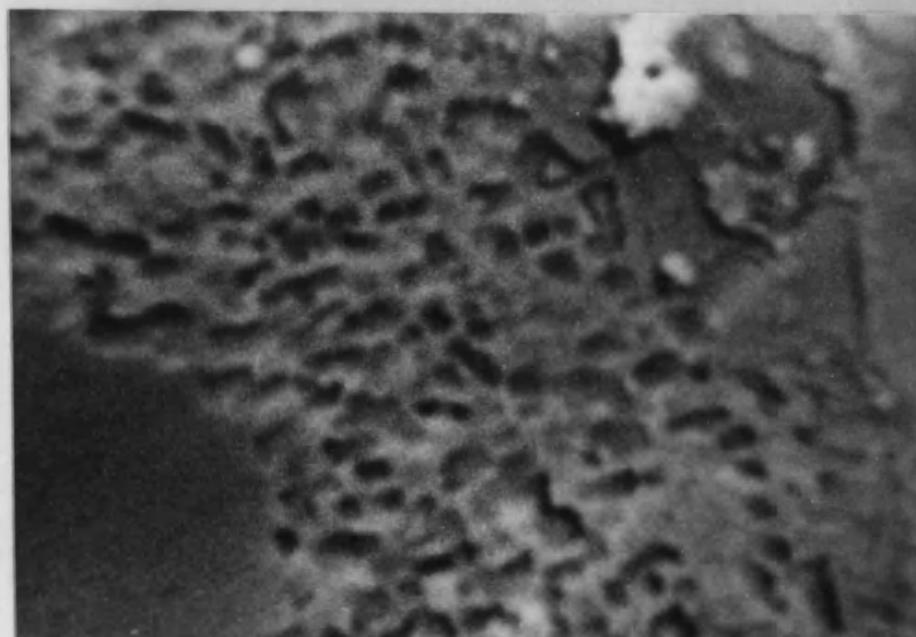
F.VIII.10 (x5000)



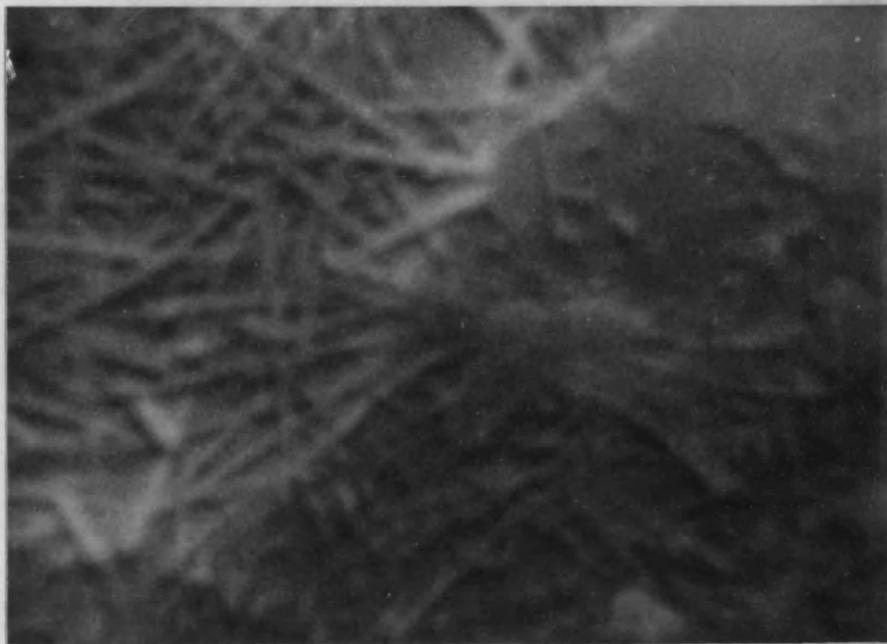
F.VIII.11 (x5000)



F.VIII.12 (x5000)



F.VIII.13 (x5000)



F.VIII.14 (x5500)



F.VIII.15 (x5500)

IX. CONCLUSIONES GENERALES

IX. CONCLUSIONES GENERALES

1. Se han estudiado caolines mediante las técnicas de ATD, T6, dilatometrías y difracción de Rayos X. A partir de los datos obtenidos por T6 y siguiendo las sugerencias de Bain y Morgan se ha estimado el contenido en caolinita, así como la riqueza relativa en cuarzo libre de cada uno de ellos. Los termogramas, las curvas dilatométricas y los difractogramas ofrecen unas características esencialmente caoliniticas para los tres caolines e indican un buen grado de cristalinidad de la caolinita.
2. De las curvas de defloculación de los caolines hemos caluculado las cantidades de agua y defloculantes óptimas para preparar barbotinas. Los intervalos de defloculación de los caolines C-5 y C-8, son sensiblemente más anchos que el del C-6. Además, éste necesita mayor cantidad de agua para su defloculación, hecho importante para el uso de pastas para colaje.
3. Los tres caolines estudiados presentan una buena blancura a la cocción, incluso el C-6 que en crudo lo es mucho menos que los demás.
4. Los feldespatos utilizados en la preparación de las pastas son uno fundamentalmente potásico (F-1) y el otro sódico (F-6), como se observa mediante los análisis químicos. El feldespato sódico posee un mayor contenido en -- cuarzo libre.

5. Se ha partido de una pasta patrón de fórmula empírica - $4,22 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,05 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,13 \text{ K}_2\text{O}$ y se han ido - sustituyendo cantidades equivalentes de los distintos - componentes (fundamentalmente feldespato) por la cantidad correspondiente de aditivos, de manera que las pastas - con mineralizador tengan prácticamente la misma fórmula empírica.
6. Las composiciones que contienen MgCO_3 y BaF_2 como mineralizador ofrecen muchas dificultades para deflocular-- las, por lo que resulta prácticamente imposible preparar con ellas barbotinas aptas para el colaje. Las causas de este comportamiento deben ser, el carácter floculante de los cationes alcalinotérreos y solubilidad de estas sales.
7. La tendencia a la tixotropía de las demás barbotinas es pequeña, salvo en la que lleva ZnO que es algo mayor, - si bien no crea dificultades en el colaje.
8. La observación directa de las probetas cocidas permite estimar el menor grado de vitrificación de las pastas cocidas a $1160 \text{ }^\circ\text{C}$ frente a las sometidas a 1240 y $1295 \text{ }^\circ\text{C}$.
9. Cabe destacar el comportamiento de la composición P-10 , que presenta una superficie externa ampollada, ya a 1240° y mucho más a $1295 \text{ }^\circ\text{C}$. En ello ha influido la acumulación de Li_2CO_3 en la superficie. Además, el interior de la porcelana tiene un aspecto muy vitrificado, lo que nos indica que a $1295 \text{ }^\circ\text{C}$ la probeta está ya sobrecocida. Aunque

la mayor parte del Li_2CO_3 se ha desplazado a la superficie, su efecto en la disminución de la temperatura de cocción en toda la masa es ostensible. Asimismo aparecen unas zonas brillantes (y alguna ampolla) en la superficie de la P-12 (SrCO_3) y menos en la P-13 (ZnO) y P-17 (LiF).

10. En todas las probetas cocidas a 1160° se observa un contenido en cuarzo libre notablemente menor respecto a la pasta P-1.
11. Asimismo, al pasar de 1160 a 1240°C disminuye la cantidad de cuarzo libre mucho más en las pastas con aditivos que en la pasta patrón, excepto en las pastas P-15 y P-16 en que la disminución del cuarzo no es apreciable. En definitiva, que el ZrO_2 y el ZrSiO_4 no provocan la disminución del cuarzo, mientras los demás aditivos sí, siendo particularmente acusada en presencia de CaCO_3 y ZnO .
12. A 1160° , el efecto de Li_2CO_3 , BaCO_3 , SrCO_3 , ZnO , LiF y CaF_2 en la disminución del cuarzo cristalino es más acusado que para los demás mineralizadores. A las temperaturas más altas, las diferencias son ya muy pequeñas.
13. El contenido de mullita en los productos cocidos de las diferentes composiciones que llevan mineralizadores no sufre variaciones apreciables, salvo en el caso de la pasta P-13 que lleva como mineralizador ZnO y en la que si crece sensiblemente el contenido en mullita.

14. Consideradas las características de los productos obtenidos a partir de las pastas con diferentes aditivos, y -- particularmente el efecto de los mineralizadores sobre la composición mineralógica de los productos cocidos, decidimos profundizar en el estudio de las pastas con calcio y litio.
15. Entre las causas que influyeron en la decisión de utilizar el CaCO_3 cabe destacar: el efecto observado en la -- disminución de la temperatura de cocción, su posible interés en la utilización a nivel industrial y la escasez de precisión en los datos existentes en la bibliografía.
16. En la serie de composiciones en las que incorporamos CaCO_3 como mineralizador, tanto en el caso en que se haya introducido como fundente principal feldespatos potásico, como feldespatos sódicos, se observa una disminución progresiva en el contenido del cuarzo libre en el cuerpo cocido al aumentar el contenido en CaCO_3 . Esta disminución es más acusada en presencia de feldespatos sódicos que en presencia de feldespatos potásicos.
17. En ambas series en las que se utiliza CaCO_3 como aditivo se observa que en general el contenido de mullita disminuye al aumentar el contenido de carbonato cálcico.
18. En las que llevan feldespatos sódicos a las temperaturas de cocción de 1250 y 1300 °C, se observa la formación de cristobalita, lo que no ocurre en la serie preparada con feldespatos potásicos. En este sentido, se favorece su for

mación manteniendo la temperatura máxima de cocción durante cierto tiempo.

19. En las composiciones cocidas a 1250 °C que contengan feldespato sódico con carbonato de calcio, en contenidos mayores del 2% se detecta la presencia de anortita. Esta desaparece al mantener la temperatura máxima de cocción algún tiempo o al enfriar lentamente. En el caso del feldespato potásico únicamente se ha detectado anortita con contenidos de CaCO_3 máximos y sin tiempos de retención.
20. El análisis mediante microscopía óptica de las muestras con CO_3Ca , nos indica que en las composiciones con feldes-pato sódico como fundente principal la cantidad de vidrio es mayor que en las series que contienen feldes-pato potá-sico. Asimismo, se aprecia en las microfotografías que la porosidad es mayor en las composiciones con feldes-pato potásico que en las que contienen feldes-pato sódico.
21. La microscopía óptica, pone en evidencia que el ataque del vidrio sobre los granos de cuarzo ha progresado más en el caso que se utiliza feldes-pato sódico como fundente principal que en el caso del feldes-pato potásico.
22. La utilización de sales de litio (carbonato especialmente) como aditivos de pastas de porcelana para colaje, tie-ne serios inconvenientes debido al ostensible ataque de los moldes por las barbotinas, llegando a provocar la adherencia de pequeñas partículas de sulfato cálcico sobre la superficie de la pieza colada. Asimismo, se observa --

una acumulación de la sal de litio en la superficie que -
llega a formar una capa salina que tras la cocción da una
película vítrea.

23. Las fotografías obtenidas por microscopía electrónica po-
nen de relieve un mayor desarrollo de las agujas de mulli
ta en los productos obtenidos a partir de pastas cuyo fund
dente principal es el feldespato potásico, respecto a las
que llevan el feldespato sódico.
24. En general, en las mezclas con mayor contenido en CaCO_3 ,
se observa una disminución en la cantidad de mullita pre-
sente, como ya indicaron los difractogramas de rayos X.
25. Una prolongación de la cocción a la temperatura máxima perm
mite que las agujas de mullita aumenten de tamaño, parti-
cularmente cuando el fundente principal es el feldespato
potásico.

Consideración final

Es evidente que la presencia de determinados aditivos -
disminuye de manera notable la temperatura de cocción de la porc
celana, como se ha puesto de relieve en la comparación de los -
productos cocidos sin y con mineralizador a la misma y a distint
ta temperatura.

Resulta conveniente, pues, la utilización de CaCO_3 como
mineralizador, por ej., en el proceso de cocción de la porcela-
na, en los porcentajes de 1,5-3% en peso, para disminuir la temp

peratura de cocción y lograr un ahorro de energía.

Asímismo influye notablemente sobre la reacción de disolución del cuarzo, el uso de feldespató sódico en vez del feldespató potásico. Esto se aprecia bien en las figs, V.10 y V.19. En la primera, que representa la variación del contenido en -- cuarzo del producto en función de la temperatura de cocción, se ve que al pasar del 2% al 2,5% de CaCO_3 la disminución del cuarzo libre es mucho más acusada que al pasar del 1 al 2%. En cambio, en la fig V.19, que corresponde a las pastas preparadas con feldespató sódico, el salto más grande en la disminución del - cuarzo se produce ya al pasar del 1 al 2% de CaCO_3 .

Entonces consideramos perfectamente utilizable el feldespato sódico, reemplazando parcial o totalmente, al feldespató potásico, en las pastas de porcelana, particularmente en presencia de CaCO_3 , para lograr una disminución de la temperatura de cocción.

X. BIBLIOGRAFIA

B I B L I O G R A F I A

ALEIXANDRE FERRANDIS, V.; SANCHEZ CONDE, C.

1969 Estudio Dilatométrico de Materias Primas Cerámicas Españolas. Bol. Soc. Esp. Ceram., 8 (4) 391-421.

BAIN, J.A.; MORGAN, D.J.

1969 The Role of Thermal Analysis in the Evaluation of Impure Clay Deposits as Mineral Raw Materials, 8(2) 171-192.

BLECKMAN, H.; ZOGRAFON, C.

1972 Einfluss von Mineralisatoren auf das Gefüge - und die Festigkeit von Hartporzellan und Oxidmassen. Ber. Deut. Keram. Ger., 49(3):73-75.

BOYD, J.E.(Jr)

1938 Pyrometric Properties of Spodumene-Feldspar - Mixtures. J. Am. Cer. Soc., 21(11):385-388.

BRINDLEY, G.W.; OUGLAND, R.M.

1962 Estudios Cuantitativos de Reacciones a Alta - Temperatura de Mezclas de Cuarzo, Caolinita y Feldespato. Trans. Brit. Ceram. Soc., 61(10): 599-614.

BRUCE, R.H.; WILKINSON, W.T.

1966 Fillers for Whisteware Bodies. Trans. Brit.
Ceram. Soc., 65(5):233-276.

BULENS, M. y Col

1978 Spectroscopic Investigations of the Kaolinite
Mullite Reaction Sequence. J. Amer. Cer. Soc.
61(1-2):81-84.

COWAN, C.A. y Col

1950 Spodumene as a Flux Component in Sanitary Chi
naware Bodies. J. Am. Cer. Soc., 33(6):193-197

CHAUDHURI, S.P.

1974a Influence of Mineralizers on the Constitution
of Hard Porcelain: I Mineralogical Compositions
Am. Cer. Soc. Bull., 53(2):169-171.

CHAUDHURI, S.P.

1974b Influence of Mineralizers on the Constitutions
of Hard Porcelain: II Microstructures. Am. -
Cer. Soc. Bull., 53(3):251-254.

CHAUDHURI, S.P.

1974c Ceramic Properties of Hard Porcelain in Rela-
tion to Mineralogical Composition and Microes-
tructure: III Dielectric Behaviour. Trans. J.
Brit. Ceram. Soc., 73(2):37-41.

CHAUDHURI, S.P.

1977 Induced Mullitization of Kaolinite A Review.
Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 76(5):113-120.

DUNCAN, J.H.

1968 Technical Ceramics and the Optical Microscope.
Trans. Brit. Ceram. Soc., 67:147-169.

GALAN HUERTOS, E.; ESPINOSA DE LOS MONTEROS, J.

1974 El Caolín en España (Características, identificación y ensayos cerámicos). Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Madrid.

GARCIA VERDUCH, A. y Col.

1967 Microestructura de una Porcelana Triaxial. Bol
Soc. Esp. Ceram., 16(1):43-65.

GUILLEM, C.; LAMBIES, C.; GUILLEM, M.C.

1971 Comunicaciones presentadas en XIX. Reunión --
Anual de Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Santander 1979 y Jornadas Científicas de Cerámica y Vidrio. Universidad de Santiago,

HAUSSONNE, J.M.; SANZEDDE, Ch.

1971 Quelques méthodes de preparation des Céramiques
pour Examen en Microscopie Optique par Reflexion. L'Industrie Ceramique(639):296-300.

HOFFMANN, U.; HAACKE, H.

1962 Determinación del Contenido en Caolinita y Mi-
ca en una Arcilla o Caolín. Ber. Deut. Keram.
Ges., 39(1):41-43.

LACH, V.

1978 Microstructural Changes Durning the Firing of
Wall Tile and Sanitaryware Ceramurgia(IT),VIII
(2):28-37.

LAMPMAN, C.M.

1939 Lepidolite as Flux in Whitewaew Bodies. Ceramic
Ind., 33,40

LOCSEI, B.P.

1964 Topaz and Mullite Formation at low Temperatu--
res in the System Kaolinite-Aluminium Fluoride
Interceram, (1):28-29.

LOCSEI, B.P.

The Role of Mineralizars in Some Processes of
Silicate Chemistry. Part I, II, III, IV Inter-
ceram, 29(3), 392-394, 396-397 (1980) ; 30(1):
38-42(1981a) ; 30(2):116-117(1981b) ; 30(3):
197-198(1981c).

MITCHELL, W.A.

1959 Quantitative Analysis by X-ray Powder Methods.
Mineral. Mag., 32:492-499.

NAUMANN, G.

1971 Abaissement de la temperature de cuisson de la
porcelaine dure de 1390^oC a 1300 ^oC a l'aide de
mineralisatems. Ind. Cer.,(461) 465-466.

NEUBERGER, J y Col.

1972 Contribution to the Study of the Structure of
Porcelain by Microscope Techniques. Trans. J.
Brit. Ceram. Soc., 71(3), 89-91.

PAULOV, V.F. y Col.

1970 Effect of Li₂O, Na₂O y K₂O Additions on Phase -
Changes During the Firing of Clays of Different
Mineralogical Composition. Steklo Keram., (2):
38-40.

REY, S.B.; SOM, S.K.

1971 Studie on Indian Lepidolite in Whitervare Bodies
Trans. Ind. Ceram. Soc., 30.

SANCHEZ CONDE, C.

1968 Aplicaciones de la Dilatometría en Cerámica. -
Bol. Soc. Esp. Ceram., 7(3):293-318

SCHURECHT, H.G. y Col.

1942 Influence of Fluxes of Spodumene and Feldspar
 Mixtures on Properties of Chinaware Bodies. J.
 Am. Cer. Soc., 25. 321-326.

SCHWIETE, H.E.: ZOGRAFOU, C.

1970 Einfeuss von Mineralisatoren auf das Gefuge and
 die Festigkeit con Hautporsellan. Ber. Deut. Ke
 kam. Ges., 47(8):471-477.

SHAPOVALOV, Yu.I. y Col.

1970 Structure and properties of Higt Voltage Porce-
 lain with Additions of Mineralizers. Steklo. Ke
 ram., 27(12):27-29.

SUNDIUS, N.; NORDGREN, H.

1956 The Influence of Soda Felspar on the Reactions
 Occurring in Ceramic Bodies. Trans. Brit. Ceram
 Soc., 55, 177-190.

SUNDIUS, N.; NORDGREN, H.

1959 The Influence of Admixtures of Lime to Ceramics
 Bodies. Trans. Brit. Ceram. Soc., 58. 224-230.

TUMANOV, S.G.; SHVAIKO, V.P.

1956 Lithium Porcelain. Steklo i Keramika., 13, 11-16

TWELLS, R.

1928 The Effect of Lepidolite in High Tension Electrical Porcelain Body. J. Am. Cer. Soc., 11, - 644.

WEYMOUTH, J.H.; WILLIAMSON, W.O.

1953 Some Observations on the Micro-structure of Fired Carthenware. Trans. Brit. Ceram., 52, 311-328.

ENSAYOS A NIVEL INDUSTRIAL

Se han preparado para somerterlos a ensayos a nivel industrial, tres series de pasta:

1a.- P-1 ; P-2I ; P-2II y P-2IV

2a.- P-26 ; P-27I ; P-27II y P-27IV

3a.- P-1 ; P-2I ; P-2IV ; P-2Ia y P-2IVa

La 1ª serie corresponde a la pasta patrón (P-1) y la misma con el 1 , 2 y 3% de CaCO_3 respectivamente.

La 2ª serie corresponde a la pasta P-26 que contiene feldespato sódico en lugar de feldespato potásico, siendo lo restante análogo a la 1ª serie.

La 3ª serie se ha hecho para comparar el efecto de CaCO_3 y del SrCO_3 sobre la composición patrón, conteniendo la P-2Ia y la P-2IVa respectivamente el 1 y el 3% de SrCO_3 .

De las series 1ª y 2ª se han colado tres vasos cilíndricos de cada una, a los cuales se les han aplicado tres colores bajo cubierta (amarillo de U, azul verdoso de U-Co-Ni y tostado de Ni). Después se ha aplicado una capa de cubierta transparente para porcelana. Las tres probetas se han cocido a las temperaturas de 1280 , 1310 y 1350°C, en un horno intermitente a gas propano con un ciclo de cocción de unas 10 horas.

De las observaciones sobre los productos cocidos, podemos hacer las siguientes consideraciones:

- Las probetas cocidas a 1280°C se ven ligeramente cortas de cocción.

- La presencia del calcio en el tiesto exalta la tonalidad amarilla del primer color, hace que el segundo aparezca azul verdoso, mientras el color tostado se ve ligeramente más rosado.

- En cuanto a la 2ª serie los efectos del calcio sobre los colores mencionados son análogos a los de la 1ª serie. Por otra parte, estas pastas que llevan feldespató sódico resisten perfectamente la temperatura de los 1350°C, incluso la que contiene un 3% de CaCO_3 , sin que aparezcan defectos superficiales.

- De la 3ª serie se han hecho dos tipos de probeta, uno en mate, es decir, sin aplicarle ninguna cubierta o esmalte y otra, en la que se ha pintado una cara con un color gris rosado de Au-Ni-Co y luego se le ha aplicado una capa de cubierta porcelánica. La cocción se ha realizado a 1320°C, en horno análogo al anterior.

- Respecto a la 3ª serie se observa:

- Un aspecto sensiblemente más vitrificado en la probeta mate que lleva el 3% de CaCO_3 o SrCO_3 .

- Mientras la tonalidad del color aplicado es análoga en las dos probetas que contienen calcio frente a la pasta patrón, las que contienen estroncio hacen el gris más rosado.

- Teniendo ambos tipos de probeta una cierta translucidez para un espesor de pared de unos 3 a 4 mm, la translucidez de la porcelana que contiene calcio es más nítida que la que lleva estroncio.



Reunido el Tribunal que suscribe en el día de la fecha,
acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de

D. José María Navas
la calificación de Sobradamente Bien

Valencia, a 10 de Mayo de 1981

El Secretario,

Cofundador

