



UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ
ESCUELA SUPERIOR DE TECNOLOGIA Y CIENCIAS EXPERIMENTALES

Departamento de Ingeniería Química

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE FASES CRISTALINAS
EN VIDRIADOS BLANCOS DE CIRCONIO.
FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE SU ÍNDICE DE BLANCURA.**

MEMORIA
que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas presenta
ARNALDO MORENO BERTO

Castellón, 1994

AGUSTÍN ESCARDINO BENLLOCH, CATEDRÁTICO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y DIRECTOR DEL INSTITUTO DE TECNOLOGÍA CERÁMICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN Y JOSÉ LUIS AMORÓS ALBARO, CATEDRÁTICO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN.

CERTIFICAN: Que D. ARNALDO MORENO BERTO, ha realizado bajo su dirección, en los laboratorios del Instituto Universitario de Tecnología Cerámica, dentro del programa de doctorado del Departamento de Ingeniería Química de la Universitat Jaume I de Castellón, el trabajo que bajo el título «ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE FASES CRISTALINAS EN VIDRIADOS BLANCOS DE CIRCONIO. FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE SU ÍNDICE DE BLANCURA», presenta en esta Memoria y que constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Y para que conste a los efectos oportunos, firman el presente certificado en Castellón, a doce de Julio de mil novecientos noventa y cuatro.

Fdo. *Agustín Escardino Benlloch*
Catedrático de Ingeniería Química

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

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado íntegramente en los laboratorios del Instituto Universitario de Tecnología Cerámica de la Universitat Jaume I de Castellón, concertado con la Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas, por lo que quiero que conste mi agradecimiento a ambas instituciones, por permitirme disponer de los medios necesarios para llevarlo a cabo.

Mi más sincero agradecimiento personal, para los Drs. D. Agustín Escardino Benloch y D. José Luis Amorós Albaro, a quienes he tenido la suerte de conocer y en los que siempre he encontrado el estímulo, la ayuda y los consejos que han hecho posible mi labor.

Por último, quiero agradecer a todos los compañeros del Instituto Universitario de Tecnología Cerámica, de la Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas y del Departamento de Ingeniería Química, la colaboración y el apoyo que me han prestado en cuantas ocasiones ha sido necesario.

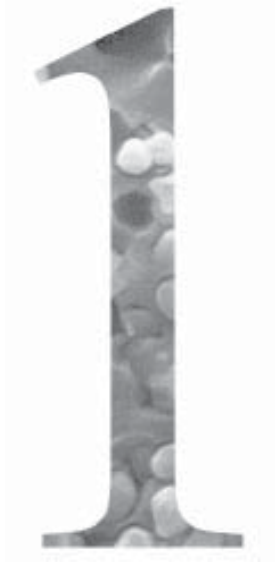
INDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCION	5
2.1. Fritas cerámicas	7
2.2. Vidriados cerámicos	8
2.3. Vidriados opacos	9
2.3.1. Razones de su utilización.	
2.3.2. Causas de la opacificación.	
2.4. Opacificación de vidriados	11
2.4.1. Opacificación provocada por la adición de especies cristalinas a la fase vítrea.	
2.4.1.1. Opacificación debida a la presencia de agregados cristalinos insolubles en la fase vítrea.	
2.4.1.2. Opacificación debida a la cristalización, durante la etapa de enfriamiento, de especies que se habían disuelto en la fase vítrea durante la etapa de calentamiento.	
2.4.1.3. Opacificación debida a la cristalización de partículas formadas por «reacción» de las materias primas adicionadas a la fase vítrea con elementos presentes en la frita.	
2.4.2. Opacificación a partir de las especies químicas inicialmente presentes en la fase vítrea.	
2.4.2.1. Opacificación por formación de cristales durante las fases de calentamiento y/o enfriamiento del ciclo de cocción.	
2.4.2.2. Opacificación por inmiscibilidad de las fases líquidas presentes.	
2.4.3. Opacificación por gases ocluidos en el vidriado.	
2.5. Utilización del circón como materia prima para obtener vidriados cerámicos opacos	15

2.6. El fenómeno de cristalización en materiales cerámicos fundidos...	16
2.6.1. Nucleación.	
2.6.1.1. Nucleación homogénea.	
2.6.1.1.1. Consideraciones termodinámicas.	
2.6.1.1.2. Consideraciones cinéticas.	
2.6.1.2. Nucleación heterogénea.	
2.6.2. Crecimiento cristalino.	
2.6.3. Cinética del proceso global de cristalización.	
2.6.3.1. Nucleación y crecimiento cristalino simultáneos (Curvas de $I=f(T)$ y de $U=f(T)$ solapadas).	
2.6.3.2. La etapa de crecimiento cristalino se produce después de haberse generado los núcleos estables (Curvas de $I=f(T)$ y de $U=f(T)$ no solapadas).	
2.6.3.3. Cristalización superficial.	
2.7. Estudio experimental de la cinética de la cristalización	40
2.7.1. Estudio de la cristalización por métodos isoterms.	
2.7.1.1. Estudio de la nucleación.	
2.7.1.2. Estudio del crecimiento cristalino.	
2.7.2. Estudio de la cristalización por métodos no isoterms.	
2.7.2.1. Método de la máxima velocidad de reacción.	
2.7.2.2. Método de Ozawa.	
2.7.2.3. Método integral.	
2.7.2.4. Técnicas experimentales.	
2.8. Sinterización de materiales cerámicos	50
2.8.1. Técnicas isoterms para el estudio de la sinterización.	
2.8.2. Técnicas no isoterms para el estudio de la sinterización.	
3. OBJETO Y ALCANCE DE ESTA INVESTIGACION	55
4. MATERIALES Y TECNICA EXPERIMENTAL	59
4.1. Materiales	61
4.2. Técnica experimental	80
4.2.1. Operación de fritado.	
4.2.2. Preparación y tratamiento térmico de las probetas esmaltadas.	

4.2.3. Preparación y tratamiento térmico de los botones de fusión.	
4.2.4. Preparación y tratamiento térmico de las muestras empleadas en la determinación del mecanismo de formación de fases cristalinas.	
4.3. Determinaciones químico-físicas	84
4.3.1. Análisis químico.	
4.3.2. Determinación de la distribución de tamaño de partícula.	
4.3.3. Determinación por difracción de rayos X de las fases cristalinas presentes.	
4.3.4. Observación por microscopía electrónica de barrido.	
4.3.5. Determinación del índice de blancura.	
4.3.6. Análisis térmico diferencial.	
4.3.7. Porosimetría de mercurio.	
5. RESULTADOS Y DISCUSION	89
5.1. Relación entre el contenido en circonio de la frita de partida y el índice de blancura del vidriado resultante	91
5.1.1. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima de cocción en vidriados preparados a partir de fritas industriales que contienen óxido de circonio. Determinación del índice de blancura máximo.	
5.1.2. Relación entre el índice de blancura máximo de los vidriados y el contenido total en circonio, expresado como ZrO_2 , de las fritas utilizadas para obtenerlos.	
5.2. Relación entre la naturaleza y tamaño de las partículas infundidas presentes en fritas industriales y el índice de blancura de los vidriados preparados a partir de ellas.	103
5.3. Influencia del proceso de fritado sobre las características de las partículas infundidas presentes en la frita resultante	129
5.3.1. Mezclado de las materias primas.	
5.3.2. Características del horno de fusión.	
5.3.3. Tiempo de residencia.	
5.3.4. Temperatura máxima del horno.	

5.4. Influencia de la distribución por tamaños de las partículas de circón presentes en las materias primas sobre su capacidad de disolución (o fusión) en la fase vítrea que se forma durante el proceso de fritado	135
5.5. Relación entre el porcentaje de fases cristalinas presentes en los vidriados de circonio y su índice de blancura	137
5.5.1. Influencia del ciclo de cocción.	
5.5.2. Determinación de la fracción de especies cristalinas presentes en los vidriados resultantes de los diferentes ciclos de cocción ensayados.	
5.5.3. Relación entre el índice de blancura del vidriado y la fracción másica de circón cristalizado que contiene.	
5.6. Mecanismo de la formación de fases cristalinas durante la cocción de las fritas para obtener vidriados blancos de circonio	147
5.6.1. Estudio de la cristalización por métodos no isotermos.	
5.6.1.1. Naturaleza y secuencia de las fases que desvitrifican.	
5.6.1.2. Tipo de nucleación que se desarrolla o predomina.	
5.6.1.3. Influencia de la homogeneidad de la frita.	
5.6.1.4. Estudio del crecimiento cristalino.	
5.6.1.5. Estudio del proceso de sinterización.	
5.6.2. Estudio de la cristalización por métodos isotermos.	
5.6.2.1. Naturaleza y secuencia de las fases que desvitrifican.	
5.6.2.2. Consideraciones cinéticas sobre el proceso de formación de las especies cristalinas ZrO_2 y SiO_4Zr .	
5.6.2.3. Estudio del proceso de sinterización.	
6. CONCLUSIONES	211
7. RECOMENDACIONES	217
8. NOMENCLATURA	221
9. BIBLIOGRAFIA	225



Resumen

Se ha estudiado la relación existente entre el contenido en circonio de fritas industriales y los índices de blancura de los vidriados opacos preparados a partir de ellas y cocidos a diferentes temperaturas máximas.

Se ha determinado la influencia de una segunda fusión de las fritas industriales de circonio sobre el índice de blancura de los vidriados resultantes, así como las variaciones microestructurales que se producen en dichas fritas como consecuencia de la segunda fusión.

Se ha estudiado la incidencia que ejercen sobre las características de las fritas de circonio y sobre el índice de blancura de los vidriados preparados a partir de ellas, el procedimiento de mezclado de las materias primas utilizadas para fabricar las fritas, y las condiciones de operación del horno de fusión.

Se ha determinado la naturaleza de las especies cristalinas presentes en los vidriados blancos de circonio, responsables de la opacidad que presentan estos vidriados, así como la etapa del ciclo de cocción de los mismos en que mayoritariamente se produce su cristalización. Se ha obtenido una relación entre el índice de blancura del vidriado y la fracción másica del circón cristalizado en el vidriado.

Se ha establecido la secuencia de aparición y desaparición de fases cristalinas que se produce durante la etapa de calentamiento de las fritas de circonio para obtener vidriados blancos opacos. Se ha estudiado la cinética del proceso de formación de las especies cristalinas ZrO_2 y circón, responsable esta última de la opacidad final de los vidriados de circonio, proponiéndose un Modelo de transformaciones consecutivas y simultáneas que permite predecir el porcentaje de circonio presente en las fritas de partida que se convertirá en circón.

Por último, se ha realizado un estudio del fenómeno de sinterización durante la cocción de probetas conformadas con granos de frita molturada, y su relación con el proceso de cristalización que tiene lugar simultáneamente en dichos vidriados.



Introducción

2.1. FRITAS CERÁMICAS.

Las fritas cerámicas son materiales de naturaleza vítrea preparados por fusión, a temperaturas elevadas (alrededor de 1500 °C), de una mezcla de materias primas de naturaleza cristalina. La masa fundida se enfría rápidamente con aire o agua, dando lugar a una masa vítrea que es la frita propiamente dicha.

En la Figura 2.1. se esquematiza el proceso de fabricación de las fritas cerámicas. Una de las etapas del proceso que resulta decisiva es la correcta ejecución del mezclado de las materias primas de partida. De esta manera se favorecerá la fusión de las mismas y por tanto la homogeneidad de la fase vítrea resultante, evitando o reduciendo la presencia de gránulos infundidos en la frita resultante, que pueden originar problemas durante su utilización, si se aplican en forma de granilla.

La temperatura de fusión y el tiempo de residencia en el interior del horno de fritar son las variables que controlan el proceso. Dependiendo de la naturaleza de las materias primas de partida empleadas, se utilizan diferentes ciclos de fusión para obtener un vidrio o frita lo más homogéneo posible. Para la correcta utilización del horno, éste debe regularse tomando en consideración no sólo la composición química de la frita a preparar, sino también las características físicas (tamaño de partícula, superficie específica, etc) de las materias primas de partida y la efectividad del tipo de mezclado empleado en el proceso [1][5][9][12].

Las fritas cerámicas pueden clasificarse atendiendo a las propiedades ópticas (transparencia, brillo, etc) que poseen los vidriados que se preparan con ellas. Así, se denominan «fritas transparentes», «fritas opacas» y «fritas mates», en función del aspecto del vidriado que se obtiene a partir de ellas, cuando son sometidas a un ciclo térmico, tras ser aplicadas sobre un soporte cerámico.

Otras clasificaciones de las fritas hacen referencia a su composición química, a alguno de los elementos químicos mayoritarios que las componen o al tipo de proceso en el que se obtienen los vidriados preparados a partir de ellas (monococción, bicocción, etc) [3][6].

pavimento que para el de una pieza de revestimiento o un objeto de decoración. Los vidriados preparados a partir sólo de fritas se utilizan principalmente en piezas cerámicas donde prima más la componente estética que la técnica, como, por ejemplo, baldosas de recubrimiento de paredes, vajillas, objetos decorativos, etc.

Los vidriados preparados con fritas y otras materias primas distintas, se utilizan preferentemente en baldosas de recubrimiento de suelos, donde son necesarias unas características técnicas mucho más exigentes, que deben compaginarse con las estéticas para obtener un producto adecuado a su uso [2][3][6][8].

2.3. VIDRIADOS OPACOS.

2.3.1. Razones de su utilización.

La utilización de vidriados blancos opacos es una práctica tradicional en la confección de productos cerámicos vidriados, tanto de tipo artístico o decorativo como de carácter utilitario. El uso de este tipo de vidriados permite el empleo de soportes más o menos coloreados, puesto que estos quedan ocultos bajo la capa de vidriado. De esta manera, se puede obtener una superficie blanca sobre la que se puede aplicar diferentes tipos de decoración sin que se produzca una interferencia con el color del soporte.

Además, las superficies vidriadas blancas producen una sensación de limpieza e higiene que es muy importante para determinadas aplicaciones, como por ejemplo el caso de las baldosas cerámicas de revestimiento de paredes que se colocan en lugares tales como hospitales, centros asistenciales, etc.

2.3.2. Causas de la opacificación.

La opacificación es un fenómeno óptico que se produce por la dispersión de los rayos luminosos al chocar estos con microheterogeneidades distribuidas uniforme o desuniformemente en el seno de una fase de diferente índice de refracción. La existencia de estas inclusiones provoca la reflexión, refracción y difracción de los rayos luminosos incidentes, lo cual disminuye la intensidad de la luz transmitida a través del medio, reduciendo su transparencia y, en consecuencia, produciendo su opacificación.

2.4. OPACIFICACIÓN DE VIDRIADOS.

En general, las inclusiones que, según se ha indicado, producen la opacificación en los vidriados cerámicos pueden estar presentes en estos, bien por haberse generado a partir de la fase vítrea (fenómenos de cristalización, separación de fases, etc), bien como consecuencia de la adición de otras materias primas a la frita, previamente a su molturación y aplicación sobre el soporte cerámico.

2.4.1. Opacificación provocada por la adición de especies cristalinas a la fase vítrea.

Se produce cuando, para preparar los vidriados cerámicos, se utilizan mezclas de fritas y materias primas cristalinas, y son estas últimas las causantes de la opacificación de los vidriados por diferentes mecanismos, que se describen a continuación.

2.4.1.1. Opacificación debida a la presencia de agregados cristalinos insolubles en la fase vítrea.

En este caso la opacificación se produce por las partículas que se han adicionado a la frita que son insolubles en la fase vítrea que se forma durante la cocción, por lo que permanecen dispersas en el seno de la misma.

Este tipo de opacificación se produce al añadir óxido de estaño o circón a fritas transparentes, puesto que ambos componentes son insolubles en las fases vítreas que resultan de la cocción de dichas fritas. Estos óxidos son, asimismo, los responsables de la opacidad final que se obtiene en los vidriados llamados «crudos», es decir, los que se preparan sin fritas [2][3].

2.4.1.2. Opacificación debida a la cristalización durante la etapa de enfriamiento de especies que se habían disuelto en la fase vítrea durante la etapa de calentamiento.

En este caso la opacidad del vidriado es una consecuencia de la desvitrificación de fases cristalinas a partir de la fase vítrea, previamente disueltas en la misma. Las materias primas que presentan este comportamiento son bastante solubles en la fase vítrea, de manera que la velocidad de enfriamiento resulta crítica a la hora de predecir la opacidad final del vidriado resultante.

Algunos opacificantes que actúan de acuerdo con este mecanismo son el óxido de titanio, el óxido de arsénico, etc.

objetos de naturaleza cerámica, tales como: baldosas, vajillas, productos de decoración, etc.

En la bibliografía pueden encontrarse referencias a los diferentes estudios realizados sobre las especies cristalinas causantes de la opacificación en vidriados de circonio, así como sobre los intervalos óptimos de cristalización y las características de la fase vítrea (composición química, viscosidad, etc) formada [26][27][28][29][30][31][32]. En general, se admite que el circonio y el óxido de circonio son las especies cristalinas que se encuentran presentes en los vidriados opacos de circonio, variando la proporción de ambos en función de diferentes factores (contenidos en SiO_2 del vidriado, temperatura de cocción del vidriado, composición química de la fase vítrea, etc). Asimismo parece ser que la viscosidad de la fase vítrea tiene una incidencia directa sobre el nivel de opacificación obtenido, en tanto en cuanto las especies cristalinas opacificantes se puedan disolver y/o cristalizar en mayor o menor medida, dependiendo del valor de aquella propiedad. En lo que se refiere a la influencia de la composición de la fase vítrea sobre la opacidad, se han propuesto una serie de correlaciones empíricas que relacionan el contenido en diferentes óxidos (alcalinos, alcalino-térreos, alúmina, óxido bórico, etc) de las fritas de partida y la opacidad final de los vidriados que resultan.

2.4.2.2. Opacificación por inmiscibilidad de las fases líquidas presentes.

En determinados sistemas vítreos se producen fenómenos de inmiscibilidad que provocan la aparición de dos fases líquidas de diferente composición y, por tanto, distinto índice de refracción. Al separarse las fases se forman pequeñas gotas de una de las fases, distribuidas en el seno de la otra. Este fenómeno tiene, como el de la desvitrificación, unos intervalos de temperatura óptimos de desarrollo.

La mayor o menor tendencia de los sistemas vítreos a la inmiscibilidad líquida ha sido extensamente estudiada por muchos autores, así como los principios termodinámicos y cinéticos que la producen [16][17][18][19]. Tal y como sucede con las partículas cristalizadas a partir de la fase vítrea, el tamaño de las gotas tiene una influencia decisiva en el grado de opacidad resultante. En efecto, se ha demostrado [20][21] que existe un tamaño mínimo por debajo del cual no se aprecia opacificación. Para tamaños de gota mayores aparece una coloración azulada en el vidriado, unido a un fenómeno de opalescencia, evolucionando hacia una coloración blanca y un aspecto opaco cuando las gotas adquieren un tamaño mayor [22]. Se trata de fenómenos ópticos asociados a la reflexión de la

2.5. UTILIZACIÓN DEL CIRCÓN COMO MATERIA PRIMA PARA OBTENER VIDRIADOS CERÁMICOS OPACOS.

Tal como se ha indicado en los puntos 2.4.1.1 y 2.4.2.1, el circón y las fritas que contienen circonio, son las materias primas más comúnmente utilizadas como agentes opacificantes en vidriados cerámicos.

El circón se encuentra en la Naturaleza como tal mineral, el cual, tras ser separado de otras especies químicas presentes (rutilo, minerales de hierro, etc.) se molutura para obtener fracciones de diferente distribución granulométrica. El país mayor productor de circón es Australia, cuyas playas constituyen la principal reserva mundial de este mineral [4][23][24][25].

Hasta hace algunos años, el óxido de estaño era la materia prima utilizada con mayor frecuencia para obtener vidriados opacos. La progresiva sustitución de este material por el circón ha obedecido a varias causas. Además de que el circón es más barato, los vidriados obtenidos a partir de fritas de circonio presentan mejores propiedades técnicas que los preparados con óxido de estaño. Entre dichas propiedades cabe destacar: una mayor resistencia al cuarteo, mayor dureza al rayado, mayor resistencia química, mayor resistencia al desgaste, gran estabilidad frente a los cambios de temperatura de cocción, etc. Un inconveniente asociado a la utilización de circón en la fabricación de fritas cerámicas es la necesidad de trabajar a temperaturas más elevadas (1500 °C) en los hornos de fritado a fin de conseguir su total fusión y disolución. Ello se debe al gran incremento de viscosidad que sufre el vidrio fundido cuando se disuelve en él el circón, lo que hace necesario aumentar la temperatura hasta conseguir una fluidez adecuada de la fase vítrea.

Se ha comprobado [3][6], que el grado de opacificación obtenido a partir de fritas de circonio es superior al que se consigue si se emplea circón en cantidad equivalente al contenido en las primeras, como aditivo a fritas transparentes, a igualdad de otras condiciones. Este fenómeno se encuentra asociado al mecanismo de disolución y desvitrificación por el que se produce la opacificación al tratar térmicamente fritas de circonio.

A en el fundido. Si a esta temperatura no se formaran núcleos estables, la cristalización no se podría producir y el fundido se encontraría en un estado metaestable. Si en estas circunstancias se siguiera enfriando el fundido hasta T_2 , al aumentar el grado de subenfriamiento, desde el punto de vista termodinámico, la probabilidad de que se formen núcleos es también mayor. Ahora bien, en todos los fundidos, la viscosidad aumenta al disminuir la temperatura, lo que reduce la velocidad a la que pueden generarse núcleos y crecer, al poseer los átomos y núcleos menos movilidad.

Estos dos efectos contrapuestos que se producen al disminuir la temperatura del fundido (aumento de la tendencia a la cristalización desde el punto de vista termodinámico y disminución de la movilidad atómica en el fundido) hacen que el intervalo de temperaturas dentro del cual se puede producir la cristalización en un fundido, durante su enfriamiento, sea relativamente estrecho.

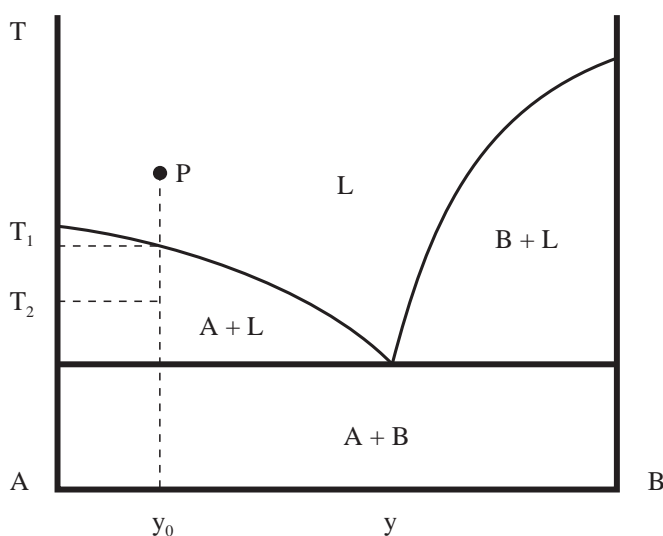


Figura 2. 3.

2.6.1. Nucleación [11][33].

La formación espontánea de núcleos en el seno de una fase fundida homogénea se denomina nucleación homogénea. Cuando las superficies, bordes de grano, partículas y otro tipo de discontinuidades actúan como agentes que favorecen la formación de núcleos, el proceso se denomina nucleación heterogénea. Este último tipo de nucleación es el más frecuentemente observado.

embriones de núcleo formados desaparecen rápidamente, debido a que no alcanzan un tamaño crítico.

La nucleación es, pues, un proceso dinámico en el que simultáneamente a la formación de núcleos hay una desaparición de éstos que vuelven a formar parte de la fase líquida. Este proceso puede representarse mediante un esquema análogo al de una reacción química reversible (líquido \leftrightarrow núcleos), en la que p átomos o moléculas se agrupan para formar un núcleo de radio r:

$$p(r)A = E_r \quad (2.2)$$

donde $p(r)$ es el número de átomos o moléculas necesarios para formar un núcleo de radio r, A es el símbolo del átomo o la molécula y E_r es el símbolo que representa un núcleo de radio r.

Cuando en este sistema dinámico se alcance el equilibrio, es decir, cuando la velocidad a la que se forman los núcleos de un determinado radio sea igual a la velocidad con que éstos se descomponen para formar parte del fundido, puede aplicarse la ley de equilibrio como si se tratase de una reacción química. Introduciendo el concepto de constante de equilibrio, cuando el sistema está en equilibrio dinámico, dicha constante será igual al cociente entre el número de moléculas o átomos por unidad de volumen agrupados formando núcleos de radio r y el número de moléculas o átomos que dan lugar a dichos núcleos que por unidad de volumen se encuentran incorporados a la fase líquida.

Dado que el número de moléculas por unidad de volumen que forman núcleos de radio r puede expresarse como el producto de la concentración de núcleos (número de núcleos por unidad de volumen) de radio r (n_r) por el número de moléculas o átomos que hay en cada uno de estos núcleos ($p(r)$), la constante de equilibrio (K_r), en el equilibrio dinámico representado en la ecuación (2.2), se podría relacionar con dichas magnitudes mediante la expresión:

$$K_r = p(r) \cdot \frac{n_r}{N} \quad (2.3)$$

donde:

n_r = número de núcleos de radio r presentes en la fase líquida por unidad de volumen total.

N = número de moléculas susceptibles de constituir los núcleos, por unidad de volumen en la fase inicial (fundido).

$p(r)$ = número de moléculas necesarias para formar un núcleo de radio r.

ii) La variación de la función de Gibbs debida al cambio de fase es positiva ($\Delta G_V = G_S - G_L$ y $G_S > G_L$) por lo que $(4\pi/3) \cdot r^3 \cdot \Delta G_V$ también aumentará con el radio del núcleo.

En consecuencia, la variación de la función de Gibbs debida a la formación de núcleos (ΔG_r) aumentará con el radio del núcleo (figura 2.4).

En la gráfica de la figura 2.5 se ha representado la variación de la concentración de núcleos de radio r en el equilibrio (n_r) en función del radio de los mismos.

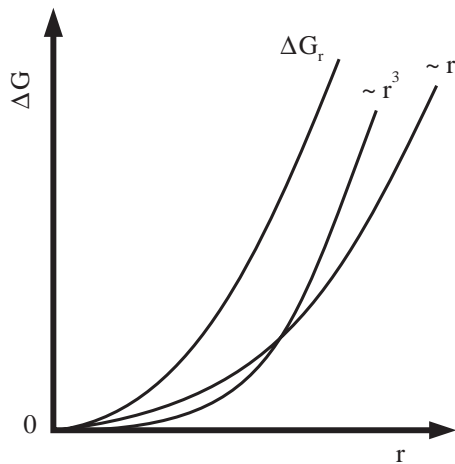


Figura 2.4.

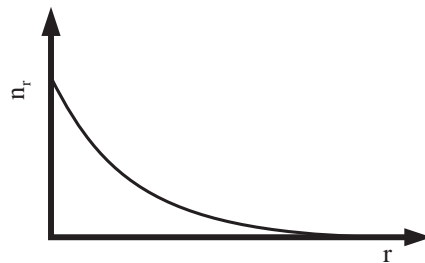


Figura 2.5.

La forma de la curva se deduce de la ecuación (2.5) si se admite, como se ha indicado anteriormente, que $N \approx \text{constante}$. En efecto, al aumentar r aumentarán ΔG_r y $p(r)$, por lo que disminuirá n_r que llegará a anularse, para un valor del radio de núcleo lo suficientemente grande.

La variación de la concentración de núcleos de radio r en el equilibrio (n_r) en función del radio será de la forma que se indica en la figura 2.7.

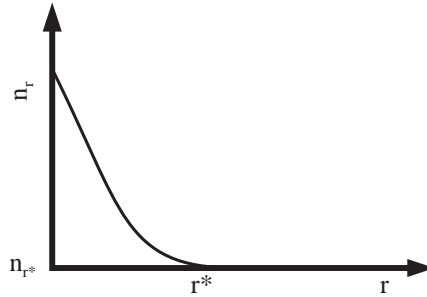


Figura 2.7.

Para $r \leq r^*$ la variación de n_r con r es análoga a la de la figura 2.5 por las razones antes expuestas.

Ahora bien, puesto que los núcleos que alcanzan el radio r^* se convierten en estables y sobre ellos se inicia el crecimiento cristalino, dejan de intervenir en la ley de equilibrio (ecuación 2.4), por lo que se generan otros nuevos núcleos también, de tamaño crítico, de modo que el número de núcleos de dicho tamaño presentes en el equilibrio (n_{r^*}) se mantendrá constante.

Si se aplica la ecuación (2.5) a las condiciones para las que ΔG_r es máxima en la figura 2.6, resulta la expresión:

$$n_{r^*} = \frac{1}{p(r)} \cdot N \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (2.6)$$

Los núcleos de radio superior al crítico ($r > r^*$), por ser estables, no se incluyen en el valor de n_{r^*} pues sobre ellos se ha iniciado ya la fase de crecimiento cristalino, como se verá luego.

El valor del radio crítico de los núcleos (r^*) y la energía de barrera correspondiente (ΔG^*) se obtienen aplicando la condición de máximo a la ecuación (2.1), es decir derivando respecto a r , a T constante, para un sistema de composición determinada, e igualando a cero. De acuerdo con esto resulta:

$$\left. \frac{\partial \Delta G_r}{\partial r} \right|_{T, \text{ composición}} = 8\pi \cdot r \cdot \gamma_{LN} + 4\pi \cdot r^2 \cdot \Delta G_v = 0 \quad (2.7)$$

donde I es la velocidad de nucleación o formación de núcleos estables.

La asimilación a reacciones químicas de las dos etapas secuenciales del proceso que se estudia, parece bastante lógica, ya que en el proceso de nucleación tienen lugar reordenaciones a nivel molecular, en el límite entre el fenómeno físico y químico.

Continuando con esta analogía, la velocidad neta de formación de núcleos estables podrá expresarse en función de la concentración de reactante de la transformación (2), que será la concentración de núcleos de radio r^* presentes, que se mantendrá constante como consecuencia de que se acepta que la transformación (1) está en equilibrio. Si dicha concentración se designa por n_{r^*} , la velocidad global del proceso de formación de núcleos estables puede expresarse mediante la ecuación:

$$I = v \cdot n_{r^*} \quad (2.11)$$

Por otra parte, dicha velocidad global puede también expresarse en función de la variación de concentración del producto (número de núcleos estables formados por unidad de volumen) con el tiempo, por tratarse de un sistema reactante intermitente. Si la concentración de núcleos estables se representa por n^* , puede escribirse:

$$I = \frac{dn_{r>r^*}}{dt} = \frac{dn^*}{dt} \quad (2.12)$$

La constante de proporcionalidad (v) de la ecuación (2.11), que en la bibliografía recibe el nombre de factor de frecuencia, representa la probabilidad de que colisionen las moléculas o átomos con los núcleos de radio crítico para formar núcleos estables de mayor tamaño.

Esta frecuencia de colisión debe ser tanto mayor cuanto más elevada sea la movilidad de las moléculas en el fundido, es decir, cuanto menor sea la viscosidad de la fase líquida, por tanto, entre dichas magnitudes debe existir una relación de la forma:

$$v = \frac{K_0}{\mu} \quad (2.13)$$

A partir de las ecuaciones (2.5), (2.11) y (2.13), se obtiene la expresión propuesta por diversos autores para la velocidad de nucleación:

nucleación debe ser también muy baja puesto que el proceso de nucleación no está favorecido termodinámicamente, como se ha visto anteriormente. Por tanto, la velocidad de nucleación siempre presenta un valor máximo para una temperatura intermedia entre la de transformación y la de liquidus.

2.6.1.2. Nucleación heterogénea.

El otro tipo de nucleación que se puede producir en el seno de vidrios fundidos es la nucleación heterogénea. Esta se desarrolla, como se ha indicado anteriormente, con ayuda de alguna interfaz: partículas ajenas al líquido, burbujas, etc. De acuerdo con la ecuación (2.9), en el supuesto de que sea aplicable en primera aproximación a la nucleación heterogénea, la energía de barrera de la nucleación (ΔG^*), debe ser más baja que para la nucleación homogénea, puesto que es mas baja la energía superficial del sistema (γ_{LN}).

La disminución de la energía superficial necesaria para formar núcleos, en el caso de la nucleación heterogénea, es consecuencia de la sustitución de una superficie de alta energía líquido-sustrato por otra de menor energía núcleo-sustrato, al formarse un núcleo.

Puede demostrarse que:

$$\Delta G_{\text{HET}}^* = \Delta G_{\text{HOM}}^* * f(\theta) \quad (2.15)$$

donde:

ΔG_{HET}^* = Energía de barrera de la nucleación heterogénea para un sistema dado.

ΔG_{HOM}^* = Energía de barrera de la nucleación homogénea para un sistema dado

en la ecuación (2.15):

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta) (1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (2.16)$$

donde θ es el ángulo de mojado del líquido con el sustrato (agente nucleante).

Al considerar las ecuaciones (2.15), (2.16) y (2.9) se observa que:

a) Si la fase líquida no moja a la fase sólida ($\theta = 180^\circ$, $\cos\theta = -1$), la ecuación (2.15) se convierte en la ecuación (2.9), pues:

La velocidad global a la que se desarrolla el proceso de cristalización puede estar controlada por uno de estos fenómenos, por dos o por los tres a la vez, dependiendo de la velocidad a la que se desarrolla cada uno de ellos.

La transmisión de calor desde la interfase cristal-líquido puede ser la etapa controlante cuando se trata de sistemas muy exotérmicos. En los sistemas silíceos el calor de cristalización es pequeño, por lo que el fenómeno de transmisión de calor mencionado no suele ser controlante del proceso.

Los vidrios silíceos poseen una viscosidad alta, por lo que la movilidad atómica o molecular en ellos es baja. En consecuencia este fenómeno puede ser controlante de la velocidad a la que crecen los cristales.

Para obtener una ecuación teórica representativa de la velocidad de crecimiento cristalino, se utilizan modelos más o menos idealizados que se basan en admitir ciertas hipótesis acerca de las características de la interfase líquido-cristal y de los lugares de dicha interfase a los que se incorporan los átomos o moléculas de la fase líquida (figura 2.9).

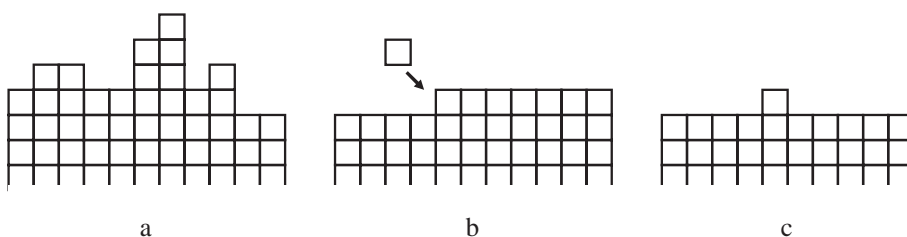


Figura 2.9.

Los tres tipos de interfaces esquematizados en la figura 2.9 han dado lugar a tres modelos de crecimiento cristalino: crecimiento normal, crecimiento en dislocaciones y crecimiento por nucleación en la superficie del cristal.

El crecimiento normal tiene lugar cuando la interfase es rugosa a escala atómica y son muchos los lugares de esta interfase en los que se pueden incorporar unidades estructurales al cristal, así como también son muy numerosos los lugares de esta interfase desde los que los átomos o moléculas pueden abandonar el cristal para volver a formar parte del líquido. En estas condiciones se produce un crecimiento simultáneo de toda la interfase (figura 2.9-a).

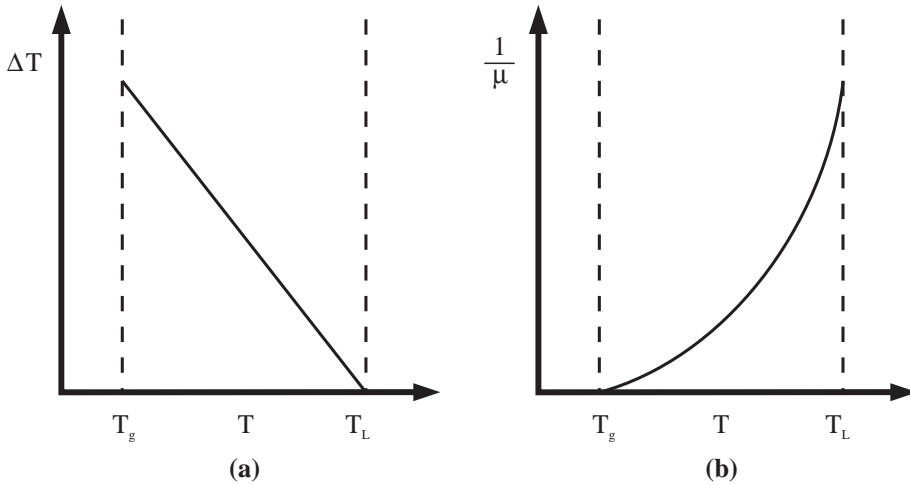


Figura 2.10.

En consecuencia, la razón $\Delta T/\mu$ tendrá un valor más bajo a la temperatura de transformación (T_g) dado que, aunque la fuerza impulsora será elevada, la movilidad atómica será prácticamente nula. Asimismo, dicha razón se anulará prácticamente a la temperatura de liquidus (T_L) ya que, a pesar de que la movilidad de las moléculas en la fase líquida será elevada y, por tanto, también lo será $1/\mu$, la fuerza impulsora será también muy reducida.

La representación de la velocidad de crecimiento cristalino frente a la temperatura será, pues, una curva en forma de campana, que presentará un máximo a una temperatura situada entre T_g y T_L (Figura 2.11).

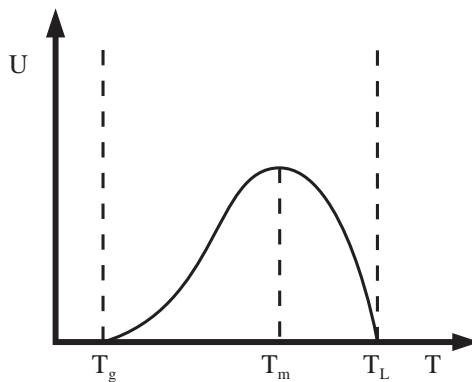


Figura 2.11.

solapan parcial o totalmente dentro del intervalo de temperaturas en el que se desarrolla el proceso, por lo que la formación de núcleos se producirá casi simultáneamente al crecimiento de los cristales [fig. 2.12 (b)]. En el segundo caso, se admitirá que la etapa de nucleación se desarrolla completamente en un intervalo de temperaturas más bajas que la etapa de crecimiento cristalino, por lo que no llegan a solaparse. [fig. 2.12 (a)].

Cuando se parte de un vidrio fundido en el que se desarrolla la transformación α (líquido) \leftrightarrow β (cristal), la fracción de fase cristalina (al cabo de cierto tiempo t de iniciarse el proceso) se suele definir en la forma:

$$x = \frac{V_{\beta}}{V_{\alpha}^0} \quad (2.20)$$

donde:

V_{α}^0 = volumen ocupado inicialmente por el vidrio fundido.

V_{β} = volumen de fase β (fase cristalina) al cabo de un tiempo t .

Si se admite que no se produce cambio de volumen durante la formación de fase cristalina, se puede escribir:

$$V_{\alpha}^0 = V_{\alpha} + V_{\beta} \quad (2.21)$$

donde V_{α} es el volumen ocupado por fase líquida al cabo del tiempo t que se viene considerando.

2.6.3.1. Nucleación y crecimiento cristalino simultáneos (Curvas de $I = f(T)$ y de $U = f(T)$ solapadas).

Supóngase un cristal en forma de paralelepípedo, tal como se esquematiza en la figura 2.13.

Si se admite que la velocidad de crecimiento cristalino es uniforme, al cabo de un tiempo t , la longitud de la arista del cristal en una dirección dada, por ejemplo la dirección x , podrá calcularse por la expresión:

$$l_x = U_x \cdot t \quad (2.22)$$

donde U_x es la velocidad de crecimiento cristalino en la dirección x considerada.

En la ecuación (2.24) se considera V_α en lugar de V_α^0 porque sólo se pueden formar núcleos en el volumen ocupado por la fase líquida.

La variación del volumen ocupado por la fase cristalina durante el intervalo de tiempo considerado será igual al producto del número de núcleos que se forme por el volumen que ocupa cada cristal:

$$dV_\beta = (V_\alpha \cdot dn^*) \cdot v \quad (2.25)$$

La variación de la concentración de núcleos estables con el tiempo viene dada por la ecuación (2.12). Despejando dn^* de dicha ecuación resulta:

$$dn^* = I \cdot dt \quad (2.26)$$

De las ecuaciones (2.25) y (2.26) se obtiene la expresión:

$$dV_\beta = v \cdot I \cdot V_\alpha \cdot dt \quad (2.27)$$

que relaciona la variación de volumen de la fase cristalina (dV_β) con el intervalo de tiempo considerado (dt). Admitiendo que los cristales que se forman son esféricos ($g = 4\pi/3$) y que el crecimiento es isotrópico ($U_x = U_y = U_z = U$), de (2.23) y (2.27) resulta:

$$dV_\beta = (4\pi/3) \cdot U^3 \cdot I \cdot V_\alpha \cdot t^3 \cdot dt \quad (2.28)$$

Partiendo de las ecuaciones (2.20) y (2.21) se puede deducir una expresión que relaciona el volumen ocupado por la fase líquida al cabo de un tiempo (t) después de iniciarse el proceso (V_α), el volumen inicial del sistema (V_α^0) y la fracción volumétrica de cristales (x):

$$V_\alpha = V_\alpha^0 \cdot (1 - x) \quad (2.29)$$

De las ecuaciones (2.28) y (2.29), se obtiene:

$$dV_\beta = (4\pi/3) \cdot U^3 \cdot I \cdot V_\alpha^0 \cdot (1 - x) \cdot t^3 \cdot dt \quad (2.30)$$

que se puede escribir en la forma:

$$\frac{dV_\beta}{V_\alpha^0 \cdot (1 - x)} = (4\pi/3) \cdot U^3 \cdot I \cdot t^3 \cdot dt \quad (2.31)$$

En este caso, la ecuación (2.28) teniendo en cuenta la ecuación (2.32), puede ponerse en la forma:

$$\frac{dV_{\beta}}{V_{\alpha}} = \frac{dV_{\beta}}{V_{\alpha}^0} = (4\pi/3) \cdot U^3 \cdot t^3 \cdot I \cdot dt = dx \quad (2.36)$$

Teniendo en cuenta que U e I no dependen del tiempo, se puede integrar el tercer y cuarto miembro de la ecuación (2.36), entre las condiciones iniciales ($x=0$) y las que corresponden a un tiempo (t) cualquiera:

$$\int_0^x dx = (4\pi/3) \cdot U^3 \cdot I \cdot \int_0^t t^3 \cdot dt$$

resultando:

$$x = (\pi/3) \cdot U^3 \cdot t^4 \cdot I \quad (2.37)$$

Esta ecuación relaciona el grado de conversión con la velocidad de nucleación (I) y la de crecimiento cristalino (U), cuando ambas son constantes, los cristales son esféricos y el crecimiento es isotrópico, para tiempos de cristalización reducidos.

2.6.3.2 La etapa de crecimiento cristalino se produce después de haberse generado los núcleos estables (Curvas de $I = f(T)$ y de $U = f(T)$ no solapadas).

Cuando el intervalo de temperaturas durante el que se desarrolla la etapa de nucleación es más bajo que el intervalo de temperaturas para el que tiene lugar la etapa de crecimiento cristalino, puede considerarse que el número de núcleos estables por unidad de volumen (n^*) existentes en el sistema, durante la segunda etapa, se mantiene constante, pues cuando se inicia la etapa de crecimiento cristalino ha concluido la nucleación.

En estas circunstancias, la variación de volumen de la fase cristalina a lo largo de un tiempo infinitamente pequeño dt (dV_{β}) será igual al producto del número de núcleos presentes por unidad de volumen (n^*) por el volumen que ocupa la fase líquida (V_{α}) y por el incremento del volumen que experimenta cada cristal a lo largo del intervalo infinitamente pequeño considerado:

$$dV_{\beta} = n^* \cdot V_{\alpha} \cdot dv \quad (2.38)$$

La expresión general de la ecuación (2.42), válida para la formación de cristales de cualquier forma, independientemente de que el crecimiento de estos se efectúe en una o varias direcciones del espacio, es de la forma [34]:

$$x = 1 - \exp(-g'' \cdot n^* \cdot U^m \cdot t^m) \quad (2.43)$$

en la que g'' es un factor de forma distinto del considerado anteriormente (ecuación 2.34), y el parámetro m depende del tipo de crecimiento cristalino y de las direcciones del espacio en que tenga lugar éste, como ya se ha comentado anteriormente. Cuando se produce crecimiento cristalino a n^* constante se cumple que $m = n$.

2.6.3.3 Cristalización superficial.

Un caso específico de crecimiento cristalino en el que el número de núcleos por unidad de volumen (n^*) se mantiene constante es la cristalización superficial. En este caso n^* está relacionado con la superficie específica de la muestra.

Si se tratan térmicamente partículas de vidrio de superficie específica elevada, la concentración de núcleos estables (n^*) es proporcional a la superficie específica y el parámetro m depende de las direcciones del espacio en que crezcan los cristales.

Las expresiones (2.34) y (2.43) se conocen con el nombre de ecuación de Johnson-Mehl-Avrami [47][48][49][50]. Ambas pueden expresarse mediante la ecuación general:

$$x = 1 - \exp(-K \cdot t)^n \quad (2.44)$$

donde K es la constante de velocidad aparente del proceso global, que depende de las velocidades de nucleación y de crecimiento cristalino, y a la que generalmente se le asigna una relación exponencial con la temperatura.

El parámetro n se denomina índice de Avrami y está relacionado con m , valiendo $m+1$ o m , según la cristalización se lleve a cabo con velocidad de nucleación (I) constante o con número de núcleos por unidad de volumen (n^*) constante, respectivamente.

En la Tabla 2.1 se detallan los valores del índice de Avrami (n) para diferentes mecanismos de cristalización.

Este procedimiento se repite para diferentes valores del tiempo y de la temperatura de nucleación (T_N) (Figura 2.14) y se representan los resultados obtenidos en la forma: n° de cristales/cm² vs. tiempo (t) para cada una de las T_N ensayadas (Figura 2.15).

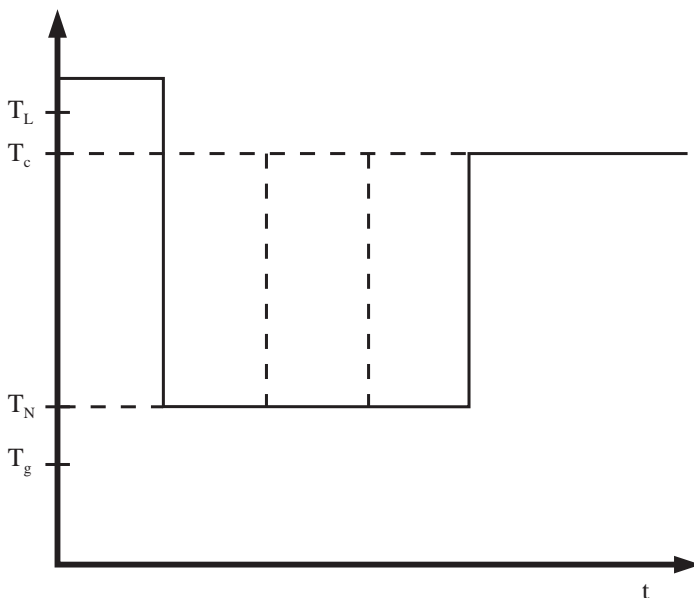


Figura 2.14.

Puesto que a la temperatura T_C los cristales crecen a partir de los núcleos formados previamente a la temperatura T_N , si se admite que a T_C no se forman nuevos núcleos y que tampoco se disuelven los núcleos estables formados a T_N , la pendiente de las rectas de la figura 2.15 coincidirá con la velocidad de nucleación (I) a cada una de las T_N ensayadas. Por tanto, al representar los valores de la velocidad de nucleación (I) frente a T_N (Figura 2.16) podrá determinarse el intervalo de temperatura para el cual la nucleación es más efectiva.

Caso de que a la temperatura T_C se forme una cantidad apreciable de núcleos, las curvas de velocidad de nucleación y de crecimiento cristalino estarán solapadas, por lo que no será posible aplicar este método para estudiar separadamente la nucleación y la cristalización.

Al representar los valores de la velocidad de crecimiento cristalino frente a la temperatura de operación debe resultar una curva en forma de campana, como se ha indicado anteriormente, a partir de la primera media parte de la cual se puede obtener la energía de activación de la etapa de crecimiento cristalino. En efecto, en el intervalo de temperaturas: $T_g < T < T_L$, μ varía exponencialmente con la temperatura, por lo que, en dicho intervalo la velocidad de crecimiento cristalino (U), por ser proporcional a $1/\mu$, deberá variar de forma análoga con la temperatura.

b) Cristalización másica.

Si la cristalización se desarrolla uniformemente en todo el volumen de la probeta, para estudiar el crecimiento cristalino es necesario hacer los ensayos con probetas en las que se mantenga constante el número de núcleos estables por unidad de volumen (n^*) durante el tratamiento térmico isotermo en el que se ha de provocar el crecimiento de cristales. Para ello, hay que nuclear previamente la muestra, manteniéndola durante un tiempo prolongado a una temperatura dada, a la que se sabe que la nucleación se desarrollará a velocidad apreciable.

Si se realizan tratamientos térmicos isotermos a muestras previamente nucleadas y se determina el porcentaje másico de fase cristalina (w) por difracción de rayos X o microscopía electrónica, podría utilizarse la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami (2.44) expresada en la forma:

$$\log[\log(1/(1-w))] = n \log K + n \log t \quad (2.45)$$

para correlacionar los resultados obtenidos. En esta ecuación se ha supuesto, en primera aproximación, que $x = w$, lo cual es admisible si la densidad de la fase cristalina no difiere demasiado de la densidad de la fase vítrea. A partir de los resultados experimentales, utilizando esta correlación podrían obtenerse el valor del parámetro n y de la constante de velocidad aparente K de dicha ecuación, pues n^* se mantiene constante.

Al representar los valores de K frente a los de las temperaturas a las que se ha efectuado los tratamientos térmicos isotermos de las probetas, se obtiene una curva en forma de campana (Figura 2.17) que describe el efecto de la temperatura sobre la velocidad de crecimiento cristalino (U).

Por lo general, para un intervalo de temperaturas reducido, los valores de K varían exponencialmente con la temperatura.

Los diferentes métodos propuestos se basan en la utilización de la ecuación (2.45) y la expresión:

$$K = K_0 \cdot \exp (-E/RT) \quad (2.46)$$

Asimismo se utiliza la ecuación:

$$T = T_0 + (a \cdot t) \quad (2.47)$$

en base al hecho de que la velocidad de calentamiento, a lo largo de cada experimento, se mantiene constante. En esta ecuación, T_0 es la temperatura inicial de la muestra, a la velocidad de calentamiento y t el tiempo transcurrido desde el comienzo del experimento.

Los datos experimentales necesarios para realizar el estudio cinético son la fracción volumétrica de fase cristalina (x) o la velocidad de formación de cristales (dx/dt), dependiendo del método seleccionado. Es necesario realizar experimentos a diferentes velocidades de calentamiento.

2.7.2.1. Método de la máxima velocidad de reacción.

En un experimento no isoterma resulta relativamente sencillo determinar la temperatura a la cual la velocidad de reacción es máxima, por lo que se ha desarrollado un procedimiento basado en este hecho, que se conoce como Método de Kissinger [36].

Para poder aplicar este procedimiento es necesario realizar varios experimentos a diferentes velocidades de calentamiento y determinar, en cada uno de ellos, la temperatura a la que la velocidad de cristalización (dx/dt) es máxima.

La expresión matemática que se utiliza para correlacionar los resultados experimentales es de la forma:

$$\ln \frac{a}{T_p^2} = \ln \frac{RK_0}{E} - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_p} \quad (2.48)$$

De acuerdo con esta ecuación, al representar los valores de $\ln(a/T_p^2)$ frente a $1/T_p$ debe resultar una recta, de cuya pendiente y ordenada en el origen pueden obtenerse los valores de la energía de activación aparente del proceso (E) y del factor de frecuencia (K_0) de la constante de velocidad, respectivamente.

temperatura. Para que esto sea cierto, debe de cumplirse uno de los siguientes requisitos:

- a) Que la velocidad de crecimiento cristalino varíe exponencialmente con la temperatura, en el intervalo en el que se está determinando la fracción volumétrica de fase cristalina (x) o la velocidad del proceso (dx/dt), y que la velocidad de nucleación durante la etapa de cristalización sea nula (condición de $n^*=constante$).
- b) Que la velocidad de crecimiento cristalino (U) y la de nucleación (I) presenten una dependencia exponencial con la temperatura, en el intervalo de temperaturas considerado.

2.7.2.4. Técnicas experimentales.

Las técnicas que habitualmente se utilizan para el estudio cinético de la cristalización por métodos no isotermos son el análisis térmico diferencial (ATD) [37][38][39][40] y la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esta última tiene el inconveniente de que la muestra no puede alcanzar temperaturas elevadas (superiores a 700°C generalmente), por lo que para materiales cerámicos la técnica que generalmente se utiliza es la que se basa en el ATD.

Cuando, en el transcurso de un ensayo de ATD se produce una cristalización, en el termograma correspondiente aparece un pico exotérmico (figura 2.18). El valor de ΔT , a una temperatura dada, es una medida de la diferencia entre la temperatura de la muestra que se está estudiando y la temperatura de la muestra

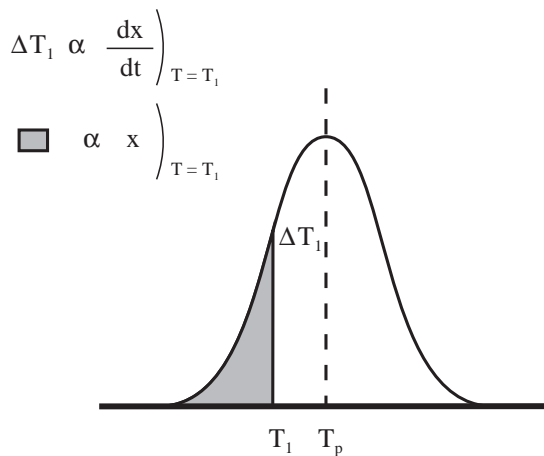


Figura 2.18.

de calentamiento. Al representar los valores de la inversa de la temperatura a la que corresponde al máximo del pico de cada uno de los termogramas obtenidos ($1/T_p$), frente a los de la temperatura de nucleación (T_N) correspondiente, se obtiene una curva con un máximo que corresponde a la temperatura óptima de nucleación (Figura 2.19).

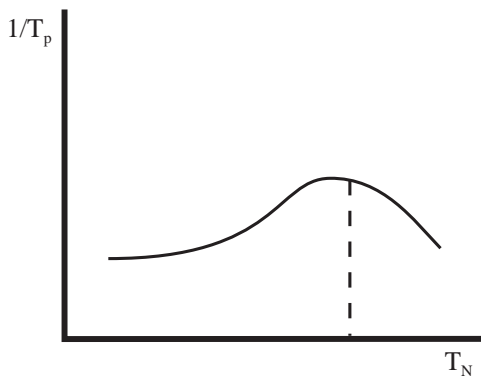


Figura 2.19.

b) Estudio del crecimiento cristalino.

Para ello es necesario realizar una serie de experimentos, manteniendo el número de núcleos constante, para lo cual hay que nuclear previamente la muestra o bien trabajar con muestras de elevada superficie específica.

El procedimiento más utilizado para el estudio del crecimiento cristalino por métodos no isotermos consiste en realizar ensayos de ATD a diferentes velocidades de calentamiento (a) [45] y determinar, para cada valor de a , la temperatura a la que corresponde el máximo del pico exotérmico (T_p). Posteriormente se aplica el método de Kissinger [ecuación (2.48)] y se determina el factor de frecuencia de la constante de velocidad aparente (K_0) y la energía de activación aparente del proceso (E), que, en este caso ($n^*=$ constante), corresponde a la energía de activación del crecimiento cristalino [46].

Para determinar el valor del parámetro n se aplica el método de Ozawa [ecuación (2.49)].

a diferentes tiempos de sinterización. En efecto, a partir de la ecuación (2.51) se puede llegar a:

$$\frac{dCL}{dt} = K \cdot CL^{-n} \quad (2.52)$$

donde $K = m^2 \cdot k^{(1/m)}$ y $n = 1/(m^2 - 1)$

Por tanto, al representar los valores de la velocidad de sinterización (dCL/dt) frente a los de la contracción lineal (CL), en escala doble logarítmica, se debe obtener un línea recta, cuya pendiente y ordenada en el origen serán n y K respectivamente.

b) Técnicas isotermas basadas en la medida de la densidad aparente.

El procedimiento [57] (especialmente adecuado y desarrollado para materiales vítreos) consiste en determinar, primeramente, la densidad aparente de probetas conformadas por prensado a partir del polvo original. A continuación, estas probetas se someten a ciclos de cocción isotermos con tiempos de permanencia variables, y se les determina la densidad aparente resultante. Con estos valores, y haciendo uso de la ecuación de Petru para la cinética de sinterización de polvos de vidrio polidispersos [58]:

$$k_s \cdot t = \log \frac{\rho_r - \rho_o}{\rho_r - \rho_{ap}} \quad (2.53)$$

donde:

k_s = constante de velocidad de sinterización

ρ_o = densidad aparente de la probeta prensada antes de someterla al tratamiento térmico.

ρ_r = densidad real de las partículas de vidrio.

ρ_{ap} = densidad aparente de la probeta sinterizada durante un tiempo t .

pueden obtenerse los valores de k_s correspondientes a cada temperatura de sinterización ensayada.

Realizando experimentos isotermos a diferentes temperaturas se obtendrá un valor de k_s para cada temperatura, y, si se admite una dependencia de k_s con la temperatura (T) tipo Arrhenius:

$$k_s = k_{s_0} \cdot \exp \left(- \frac{Ea_s}{RT} \right) \quad (2.54)$$

$$\rho_T = \frac{m/V_0}{(V_0 - \Delta V)/V_0} = \frac{\rho_0}{1 - 3CL} \quad (2.57)$$

y despejando CL, resulta:

$$CL = \frac{1}{3} \cdot \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_T} \right) \quad (2.58)$$

Sustituyendo (2.58) en (2.55), se obtiene una ecuación que relaciona la densidad aparente de las probetas sinterizadas, a diferentes temperaturas máximas y velocidad de calentamiento constante, con la temperatura máxima de sinterización:

$$\ln \left[\frac{1}{3} \cdot \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_T} \right) \right] = A - \frac{Ea_s}{(n + 1) \cdot RT} \quad (2.59)$$

Como A puede considerarse independiente de la temperatura, la ecuación anterior queda en la forma:

$$\ln \left[\frac{1}{3} \cdot \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_T} \right) \right] = \text{cte} - \frac{Ea_s}{(n + 1) \cdot RT} \quad (2.60)$$



Objeto y alcance de esta investigación

A la vista del interés que tiene la utilización de vidriados opacos blancos en el subsector de revestimiento cerámico, y dado que las fritas que contienen óxido de silicio y óxido de circonio confieren a dichos vidriados mejores prestaciones que los formados a partir de otros componentes, además de ser más baratos actualmente, se consideró de interés realizar un estudio sobre la formación de fases cristalinas en los vidriados obtenidos a partir de dichas fritas, y su relación con el índice de blancura de los mismos.

Con esta finalidad, se programó el siguiente plan de trabajo:

1. Establecer una relación empírica entre el contenido total, fundido e infundido, de circonio de las fritas de partida y el índice de blancura de los vidriados preparados con ellas en las condiciones de operación habitualmente utilizadas en la industria.
2. Estudiar la relación entre las características de las partículas cristalinas infundidas presentes en la fase vítrea formada durante la operación de fritado y el índice de blancura de los vidriados obtenidos a partir de las correspondientes fritas.
3. Determinar la influencia de las variables del proceso de fritado (temperatura máxima y tiempo de residencia en el horno) sobre el porcentaje de infundidos en la frita resultante.
4. Estudiar la influencia que ejerce la distribución por tamaños de las partículas de circón presentes en las materias primas sobre su capacidad de disolución (o fusión) en la fase vítrea que se forma durante el proceso de fritado.
5. Tratar de establecer una relación cuantitativa entre el índice de blancura de los vidriados y la cantidad de fases cristalinas presentes en el seno de la fase vítrea de los mismos, que aparecen durante el proceso de cocción de las fritas a partir de las que se obtienen.
6. Estudiar la formación de fases cristalinas, en el seno de la fase vítrea, durante la cocción de las fritas que se utilizan para obtener vidriados blancos de circonio.
7. Estudiar la sinterización que se produce durante la cocción de las fritas para obtener vidriados blancos de circonio.



**Materiales
y técnica
experimental**

4.1. MATERIALES

Se han estudiado 18 fritas fabricadas industrialmente, cuya composición química, expresada como porcentaje en peso, se detalla en las Tablas 4.1 a 4.18.

Para la realización de los ensayos destinados a determinar la influencia del tamaño de partícula inicial del circón sobre su grado de disolución (o fusión) en la fase vítrea de la frita obtenida, se preparó una nueva frita, que se designará con el número 19, utilizando cuatro tipos de circón comerciales, de idéntica composición química pero de diferente granulometría. En las Tablas 4.19 a 4.22 y en las Figura 4.1 a 4.4 se detalla la distribución de tamaño de partícula obtenida para cada tipo de circón empleado. En la Tabla 4.23 se muestra la composición, en forma de porcentaje en peso, de las materias primas utilizadas para la preparación de la frita nº 19. Las composiciones químicas de cada una de las materias primas utilizadas para preparar dicha frita, expresadas como porcentaje en peso, se detallan en las Tablas 4.24 a 4.32, excepto las del ácido bórico y nitrato potásico porque eran prácticamente puros, ya que contenían dichos componentes con una riqueza superior al 99.5%.

Para llevar a cabo los ensayos destinados a determinar el mecanismo de la formación de cristales en los vidriados de circonio se utilizó la frita 18. Además, se realizaron varios ensayos con la frita resultante de tratar térmicamente la frita 18 a 1500°C, durante 30 minutos, en un crisol de platino, con objeto de obtener una frita con la misma composición química, pero carente de fases cristalinas o infundidos. Dicha frita se designará de ahora en adelante como 18-R.

Tabla 4.1. Composición Química de la Frita 1.

SiO ₂	54.5 %
Al ₂ O ₃	6.7 %
B ₂ O ₃	9.6 %
Fe ₂ O ₃	0.1 %
CaO	6.3 %
MgO	2.0 %
Na ₂ O	2.1 %
K ₂ O	3.1 %
TiO ₂	0.3 %
ZrO ₂	13.6 %
PbO	0.2 %
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.2 %

Tabla 4.2. Composición Química de la Frita 2.

SiO ₂	53.9 %
Al ₂ O ₃	7.4 %
B ₂ O ₃	11.4 %
Fe ₂ O ₃	0.2 %
CaO	3.1 %
MgO	0.3 %
Na ₂ O	6.5 %
K ₂ O	2.1 %
TiO ₂	0.3 %
ZrO ₂	12.5 %
PbO	0.3 %
ZnO	0.5 %
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.2 %

Tabla 4.3. Composición Química de la Frita 3.

SiO ₂	57.8 %
Al ₂ O ₃	7.8 %
B ₂ O ₃	10.5 %
Fe ₂ O ₃	0.3 %
CaO	4.5 %
MgO	0.3 %
Na ₂ O	4.3 %
K ₂ O	1.7 %
ZrO ₂	11.7 %
PbO	0.2 %
ZnO	0.3 %
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.1 %

Tabla 4.4. Composición Química de la Frita 4.

SiO ₂	52.4 %
Al ₂ O ₃	6.6 %
B ₂ O ₃	9.8 %
Fe ₂ O ₃	0.2 %
CaO	5.2 %
MgO	0.1 %
Na ₂ O	3.2 %
K ₂ O	3.3 %
TiO ₂	0.2 %
ZrO ₂	11.7 %
PbO	1.4 %
ZnO	3.7 %
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.9 %

Tabla 4.5. Composición Química de la Frita 5.

SiO ₂	57.9 %
Al ₂ O ₃	5.3 %
B ₂ O ₃	11.1 %
Fe ₂ O ₃	0.2 %
CaO	4.4 %
MgO	0.3 %
Na ₂ O	3.4 %
K ₂ O	1.9 %
TiO ₂	0.2 %
ZrO ₂	11.6 %
PbO	0.8 %
ZnO	1.4 %
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.5 %

Tabla 4.6. Composición Química de la Frita 6.

SiO ₂	53.9 %
Al ₂ O ₃	7.3 %
B ₂ O ₃	7.8 %
Fe ₂ O ₃	0.1 %
CaO	5.9 %
MgO	0.4 %
Na ₂ O	3.3 %
K ₂ O	3.3 %
TiO ₂	0.4 %
ZrO ₂	11.6 %
BaO	0.3 %
PbO	1.1 %
ZnO	3.2 %
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.2 %

Tabla 4.7. Composición Química de la Frita 7.

SiO ₂	50.7 %
Al ₂ O ₃	9.6 %
B ₂ O ₃	12.6 %
Fe ₂ O ₃	0.1 %
CaO	5.5 %
MgO	0.4 %
Na ₂ O	3.1 %
K ₂ O	1.6 %
TiO ₂	0.2 %
ZrO ₂	11.5 %
BaO	0.6 %
PbO	0.2 %
ZnO	1.9 %
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.3 %

Tabla 4.8. Composición Química de la Frita 8.

SiO ₂	50.9 %
Al ₂ O ₃	9.9 %
B ₂ O ₃	7.3 %
Fe ₂ O ₃	0.3 %
CaO	9.6 %
MgO	0.5 %
Na ₂ O	2.6 %
K ₂ O	5.6 %
TiO ₂	0.3 %
ZrO ₂	11.1 %
PbO	0.2 %
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.2 %

Tabla 4.9. Composición Química de la Frita 9.

SiO ₂	50.6 %
Al ₂ O ₃	6.3 %
B ₂ O ₃	5.3 %
Fe ₂ O ₃	0.1 %
CaO	8.2 %
MgO	2.4 %
Na ₂ O	0.4 %
K ₂ O	5.4 %
TiO ₂	0.2 %
ZrO ₂	10.6 %
PbO	0.2 %
ZnO	8.8 %
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.1 %

Tabla 4.1. Composición Química de la Frita 10.

SiO ₂	59.3 %
Al ₂ O ₃	4.2 %
B ₂ O ₃	12.9 %
Fe ₂ O ₃	0.1 %
CaO	6.2 %
Na ₂ O	5.0 %
TiO ₂	0.1 %
ZrO ₂	9.8 %
PbO	0.2 %
ZnO	1.2 %
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.1 %

Tabla 4.11. Composición Química de la Frita 11.

SiO ₂	52.3 %
Al ₂ O ₃	6.4 %
B ₂ O ₃	5.3 %
Fe ₂ O ₃	0.1 %
CaO	8.8 %
MgO	2.8 %
Na ₂ O	0.4 %
K ₂ O	2.8 %
TiO ₂	0.2 %
ZrO ₂	9.8 %
BaO	0.1 %
PbO	0.6 %
ZnO	8.9 %
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.3 %

Tabla 4.12. Composición Química de la Frita 12.

SiO ₂	52.8 %
Al ₂ O ₃	4.9 %
B ₂ O ₃	4.4 %
Fe ₂ O ₃	0.1 %
CaO	8.8 %
MgO	1.6 %
Na ₂ O	0.8 %
K ₂ O	3.1 %
TiO ₂	2.4 %
ZrO ₂	9.6 %
BaO	0.1 %
ZnO	10.2 %
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.3 %

Tabla 4.13. Composición Química de la Frita 13.

SiO ₂	50.6 %
Al ₂ O ₃	6.1 %
B ₂ O ₃	6.3 %
Fe ₂ O ₃	0.1 %
CaO	8.8 %
MgO	3.8 %
Na ₂ O	1.3 %
K ₂ O	3.6 %
TiO ₂	0.2 %
ZrO ₂	8.9 %
BaO	0.2 %
PbO	0.3 %
ZnO	8.2 %
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.4 %

Tabla 4.14. Composición Química de la Frita 14.

SiO ₂	63.0 %
Al ₂ O ₃	7.6 %
B ₂ O ₃	8.4 %
Fe ₂ O ₃	0.3 %
CaO	4.3 %
MgO	0.6 %
Na ₂ O	2.7 %
K ₂ O	3.3 %
ZrO ₂	8.3 %
PbO	0.3 %
ZnO	0.3 %
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.3 %

Tabla 4.15. Composición Química de la Frita 15.

SiO ₂	53.4 %
Al ₂ O ₃	4.7 %
B ₂ O ₃	10.8 %
Fe ₂ O ₃	0.1 %
CaO	5.2 %
Na ₂ O	4.3 %
K ₂ O	0.3 %
TiO ₂	0.2 %
ZrO ₂	6.3 %
BaO	0.1 %
PbO	5.4 %
ZnO	7.4 %
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.2 %

Tabla 4.16. Composición Química de la Frita 16.

SiO ₂	51.8 %
Al ₂ O ₃	3.8 %
B ₂ O ₃	4.8 %
Fe ₂ O ₃	0.1 %
CaO	8.1 %
MgO	2.1 %
Na ₂ O	0.3 %
K ₂ O	3.8 %
ZrO ₂	9.8 %
PbO	0.1 %
ZnO	14.2 %
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.1 %

Tabla 4.17. Composición Química de la Frita 17.

SiO ₂	57.9 %
Al ₂ O ₃	5.8 %
B ₂ O ₃	10.3 %
Fe ₂ O ₃	0.2 %
CaO	3.9 %
Na ₂ O	2.3 %
K ₂ O	1.7 %
ZrO ₂	11.5 %
BaO	0.3 %
PbO	2.5 %
ZnO	2.4 %
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.2 %

Tabla 4.18. Composición Química de la Frita 18.

SiO ₂	53.1 %
Al ₂ O ₃	6.3 %
B ₂ O ₃	5.2 %
Fe ₂ O ₃	0.2 %
CaO	8.9 %
MgO	2.7 %
Na ₂ O	0.3 %
K ₂ O	5.3 %
ZrO ₂	9.3 %
ZnO	8.5 %
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.2 %

Tabla 4.19. Distribución de tamaño de partícula del Circón-1.

Diámetro de partícula (μm)		% Volumen < D_i	% Volumen en intervalo ($D_i + 1, D_i$)
$D_i + 1$	D_i		
	600.00	100.00	
600.00	492.47	99.83	0.17
492.47	404.21	99.64	0.19
404.21	331.77	99.12	0.52
331.77	272.31	97.53	1.60
272.31	223.51	93.26	4.27
223.51	183.44	81.77	11.48
183.44	150.57	59.62	22.15
150.57	123.59	29.15	30.47
123.59	101.44	9.08	20.07
101.44	83.26	1.70	7.37
83.26	68.33	0.28	1.42
68.33	56.09	0.04	0.25
56.09	46.03	0.01	0.03
46.03	37.79	0.00	0.01
37.79	31.01	0.00	0.00
31.01	25.46	0.00	0.00
25.46	20.90	0.00	0.00
20.90	17.15	0.00	0.00
17.15	14.08	0.00	0.00
14.08	11.55	0.00	0.00
11.55	9.48	0.00	0.00
9.48	7.78	0.00	0.00
7.78	6.39	0.00	0.00
6.39	5.24	0.00	0.00
5.24	4.30	0.00	0.00
4.30	3.53	0.00	0.00
3.53	2.90	0.00	0.00
2.90	2.38	0.00	0.00
2.38	1.95	0.00	0.00
1.95	1.60	0.00	0.00
1.60	1.32	0.00	0.00

$d_{50} = 141.39 \mu\text{m}$	$d_{90} = 207.53 \mu\text{m}$	$d_{10} = 102.80 \mu\text{m}$
$d_v = 151.86 \mu\text{m}$		$d_s = 139.33 \mu\text{m}$

Tabla 4.20. Distribución de tamaño de partícula del Circón-2.

Diámetro de partícula (μm)		% Volumen < D_i	% Volumen en intervalo ($D_i + 1, D_i$)
$D_i + 1$	D_i		
	180.00	100.00	
180.00	148.72	98.60	1.40
148.72	122.87	96.26	2.35
122.87	101.52	92.18	4.08
101.52	83.87	85.67	6.51
83.87	69.30	77.21	8.46
69.30	57.25	68.15	9.06
57.25	47.30	59.71	8.44
47.30	39.08	52.51	7.20
39.08	32.29	46.42	6.10
32.29	26.68	41.28	5.13
26.68	22.04	36.81	4.48
22.04	18.21	32.76	4.05
18.21	15.05	29.07	3.69
15.05	12.43	25.72	3.35
12.43	10.27	22.76	2.96
10.27	8.48	20.15	2.61
8.48	7.01	17.87	2.28
7.01	5.79	15.84	2.02
5.79	4.79	14.05	1.79
4.79	3.95	12.45	1.61
3.95	3.27	10.97	1.47
3.27	2.70	9.63	1.34
2.70	2.23	8.40	1.23
2.23	1.84	7.29	1.11
1.84	1.52	6.31	0.98
1.52	1.26	5.39	0.92
1.26	1.04	4.52	0.87
1.04	0.86	3.65	0.87
0.86	0.71	2.76	0.89
0.71	0.59	1.90	0.86
0.59	0.48	0.98	0.92

$d_{50} = 36.26 \mu\text{m}$	$d_{90} = 94.44 \mu\text{m}$	$d_{10} = 2.85 \mu\text{m}$
$d_v = 43.76 \mu\text{m}$		$d_s = 6.39 \mu\text{m}$

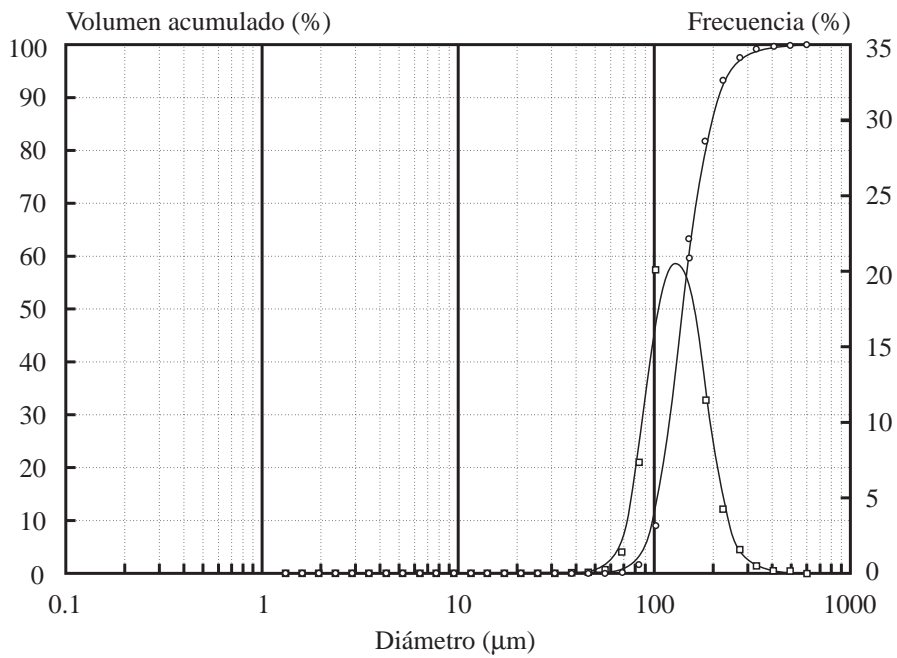


Figura 4.1. Distribución de tamaño de partícula del Circón-1.

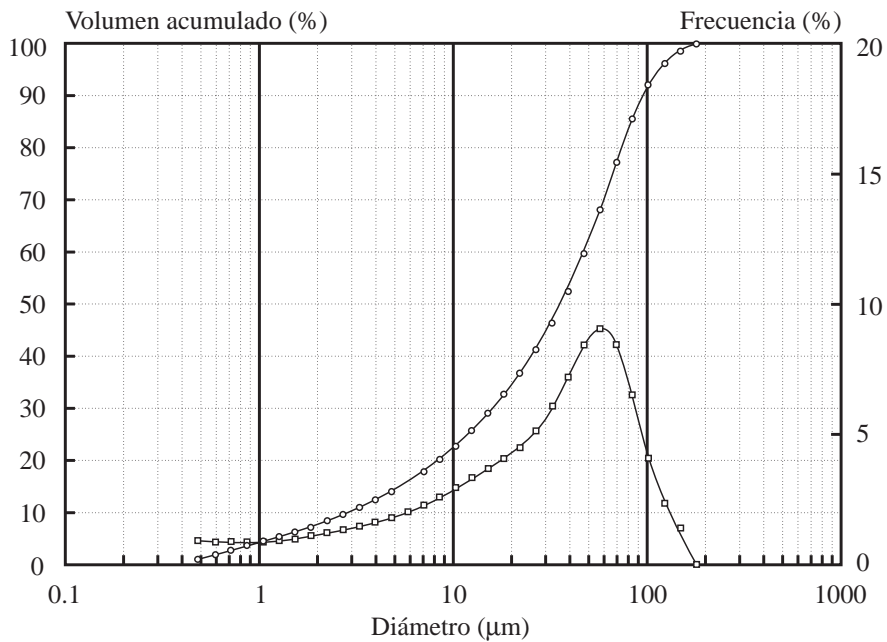


Figura 4.2. Distribución de tamaño de partícula del Circón-2.

Tabla 4.21. Distribución de tamaño de partícula del Circón-3.

Diámetro de partícula (μm)		% Volumen < D_i	% Volumen en intervalo ($D_i + 1, D_i$)
$D_i + 1$	D_i		
	180.00	100.00	
180.00	148.72	99.86	0.14
148.72	122.87	99.56	0.30
122.87	101.52	98.92	0.64
101.52	83.87	97.42	1.50
83.87	69.30	94.08	3.34
69.30	57.25	87.98	6.10
57.25	47.30	79.43	8.54
47.30	39.08	70.04	9.39
39.08	32.29	61.33	8.71
32.29	26.68	53.63	7.70
26.68	22.04	46.91	6.72
22.04	18.21	40.99	5.92
18.21	15.05	35.77	5.22
15.05	12.43	31.10	4.67
12.43	10.27	26.96	4.14
10.27	8.48	23.33	3.63
8.48	7.01	20.18	3.14
7.01	5.79	17.50	2.69
5.79	4.79	15.17	2.32
4.79	3.95	13.18	1.99
3.95	3.27	11.40	1.78
3.27	2.70	9.83	1.57
2.70	2.23	8.41	1.42
2.23	1.84	7.15	1.26
1.84	1.52	6.07	1.08
1.52	1.26	5.09	0.98
1.26	1.04	4.20	0.89
1.04	0.86	3.34	0.86
0.86	0.71	2.50	0.84
0.71	0.59	1.71	0.78
0.59	0.48	0.88	0.83

$d_{50} = 24.14 \mu\text{m}$	$d_{90} = 60.45 \mu\text{m}$	$d_{10} = 2.76 \mu\text{m}$
$d_v = 29.08 \mu\text{m}$		$d_s = 6.09 \mu\text{m}$

Tabla 4.22. Distribución de tamaño de partícula del Circón-4.

Diámetro de partícula (μm)		% Volumen < D_i	% Volumen en intervalo ($D_i + 1, D_i$)
$D_i + 1$	D_i		
	80.00	100.00	
80.00	64.92	100.00	0.00
64.92	52.68	99.95	0.05
52.68	42.75	99.57	0.38
42.75	34.69	98.31	1.25
34.69	28.15	96.03	2.29
28.15	22.84	93.19	2.84
22.84	18.54	90.37	2.82
18.54	15.04	87.96	2.41
15.04	12.21	86.07	1.89
12.21	9.91	84.50	1.57
9.91	8.04	82.92	1.58
8.04	6.52	81.08	1.84
6.52	5.29	78.66	2.42
5.29	4.30	75.33	3.33
4.30	3.49	70.75	4.58
3.49	2.83	64.75	6.00
2.83	2.30	57.37	7.38
2.30	1.86	49.41	7.95
1.86	1.51	41.44	7.97
1.51	1.23	34.17	7.27
1.23	1.00	27.72	6.45
1.00	0.81	21.59	6.13
0.81	0.66	15.96	5.63
0.66	0.53	11.21	4.75
0.53	0.43	7.53	3.68
0.43	0.35	4.78	2.75
0.35	0.28	2.85	1.94
0.28	0.23	1.55	1.30
0.23	0.19	0.74	0.81
0.19	0.15	0.29	0.46
0.15	0.12	0.07	0.22

$d_{50} = 1.89 \mu\text{m}$	$d_{90} = 18.01 \mu\text{m}$	$d_{10} = 0.50 \mu\text{m}$
$d_v = 5.33 \mu\text{m}$		$d_s = 1.17 \mu\text{m}$

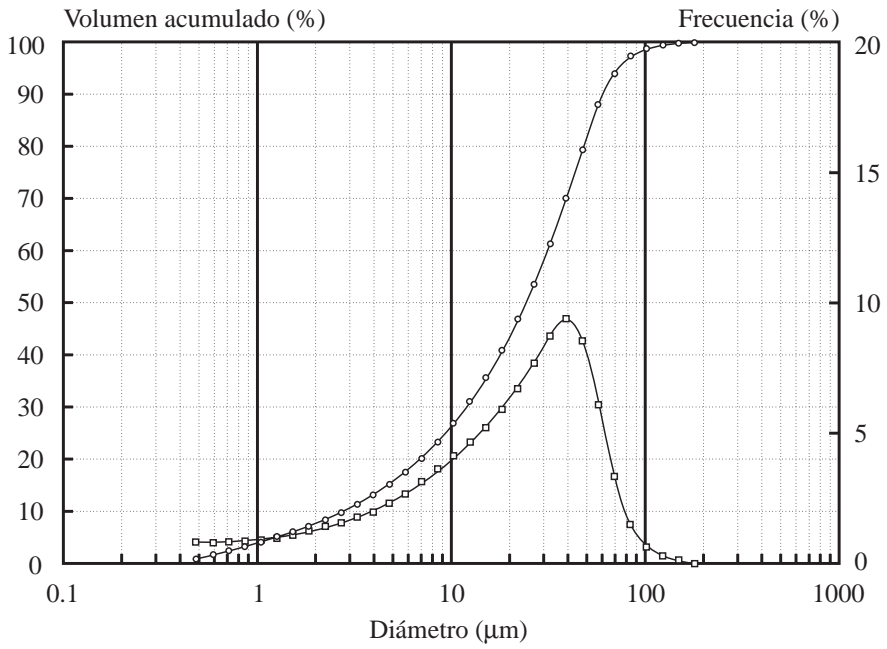


Figura 4.3. Distribución de tamaño de partícula del Circón-3.

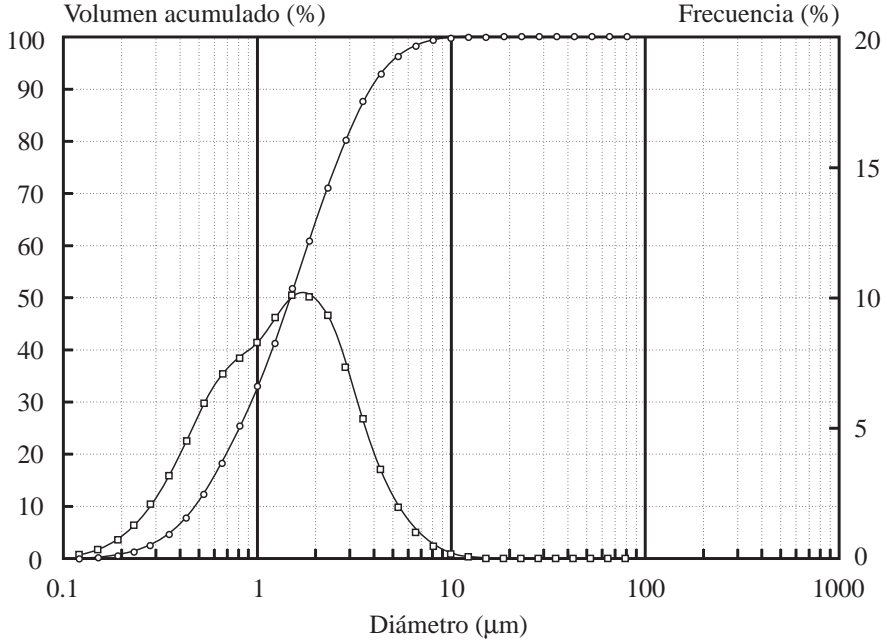


Figura 4.4. Distribución de tamaño de partícula del Circón-4.

Tabla 4.23. Composición de la Frita 19.

Feldespato potásico	21.0%
Circón	12.8%
Carbonato cálcico	8.7%
Ulexita	7.2%
Cuarzo	29.1%
Acido bórico	1.2%
Oxido de cinc	9.3%
Nitrato potásico	0.7%
Dolomita	6.6%
Anatasa	1.9%
Alúmina hidratada	1.4%

Tabla 4.24. Composición Química del Feldespato potásico.

SiO ₂	67.50%
Al ₂ O ₃	18.20%
Fe ₂ O ₃	0.21%
CaO	0.24%
MgO	0.04%
Na ₂ O	2.89%
K ₂ O	9.61%
TiO ₂	0.04%
MnO	0.02%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.55%

Tabla 4.25. Composición Química del Circón.

ZrO ₂	65.29%
Al ₂ O ₃	1.27%
SiO ₂	32.90%
CaO	0.01%
MgO	0.07%
Na ₂ O	<0.01%
K ₂ O	<0.01%
TiO ₂	0.01%
MnO	0.01%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.15%

Tabla 4.26. Composición Química del Carbonato Cálcico.

SiO ₂	0.09%
Al ₂ O ₃	0.15%
Fe ₂ O ₃	0.80%
CaO	55.70%
MgO	0.05%
Na ₂ O	<0.01%
K ₂ O	0.02%
TiO ₂	0.01%
MnO	0.02%
Pérdida por calcinación a 1000°C	42.95%

Tabla 4.27. Composición Química de la Ulexita.

B ₂ O ₃	37.92%
SiO ₂	3.30%
Al ₂ O ₃	0.20%
Fe ₂ O ₃	0.01%
CaO	17.50%
MgO	1.01%
Na ₂ O	5.14%
K ₂ O	0.02%
SrO	1.02%
Pérdida por calcinación a 1000°C	33.75%

Tabla 4.28. Composición Química del Cuarzo.

SiO ₂	98.00%
Al ₂ O ₃	1.00%
Fe ₂ O ₃	0.06%
CaO	0.10%
MgO	0.10%
Na ₂ O	<0.01%
K ₂ O	<0.01%
TiO ₂	<0.01%
MnO	0.40%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.40%

Tabla 4.29. Composición Química del Oxido de cinc.

ZnO	98.60%
PbO	0.50%
Fe ₂ O ₃	0.05%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.40%

Tabla 4.30. Composición Química de la Dolomita.

CaO	31.40%
MgO	21.90%
SiO ₂	0.25%
Al ₂ O ₃	0.10%
Fe ₂ O ₃	0.04%
Na ₂ O	0.01%
K ₂ O	<0.01%
TiO ₂	0.01%
Pérdida por calcinación a 1000°C	45.80%

Tabla 4.31. Composición Química de la Anatasa.

TiO ₂	99.02%
SiO ₂	0.40%
Al ₂ O ₃	0.08%
CaO	<0.01%
MgO	<0.01%
Fe ₂ O ₃	0.02%
Na ₂ O	0.10%
K ₂ O	0.15%
ZrO ₂	<0.02%

Tabla 4.32. Composición Química de la Alúmina Hidratada.

Al(OH) ₃	99.50%
SiO ₂	<0.01%
Fe ₂ O ₃	<0.01%
Na ₂ O	<0.30%
Pérdida por calcinación a 1000°C	34.50%

4.2 TÉCNICA EXPERIMENTAL.

4.2.1 Operación de fritado.

Las fritas 1 a 18 se han fabricado en hornos industriales, utilizando como combustible gas natural, inyectando oxígeno. Las condiciones de operación utilizadas han sido las habituales en dichos hornos.

En los ensayos destinados a determinar la influencia de las variables de proceso sobre el grado de opacidad del vidriado se ha utilizado un horno de fusión semiindustrial operando a diferentes condiciones de temperatura máxima y tiempo de residencia.

Se ha utilizado un horno eléctrico de laboratorio, cuyo esquema se muestra en la Figura 4.5, para estudiar la influencia que una segunda fusión de las fritas industriales tiene sobre el grado de opacidad de los vidriados obtenidos a partir de ellas. El ciclo térmico utilizado para la segunda fusión en todos los casos, se muestra en la Figura 4.6. Se ha empleado crisoles de alúmina de alta pureza, de 250 cm³ de capacidad, vertiendo la frita fundida sobre agua para enfriarla.

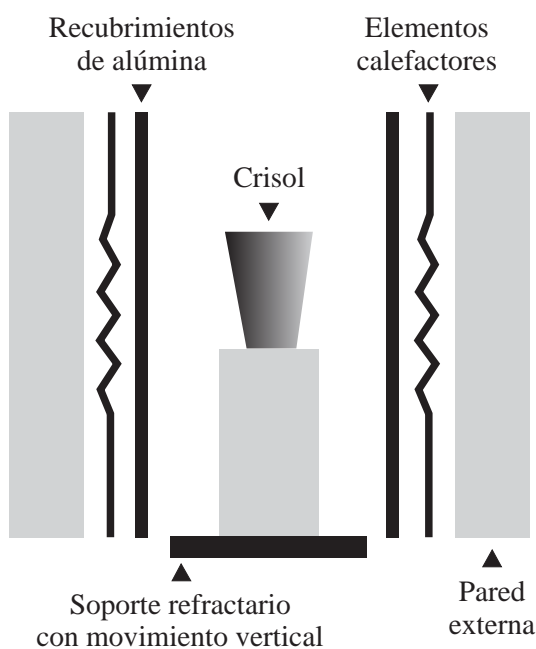


Figura 4.5. Esquema del horno eléctrico de fusión de laboratorio.

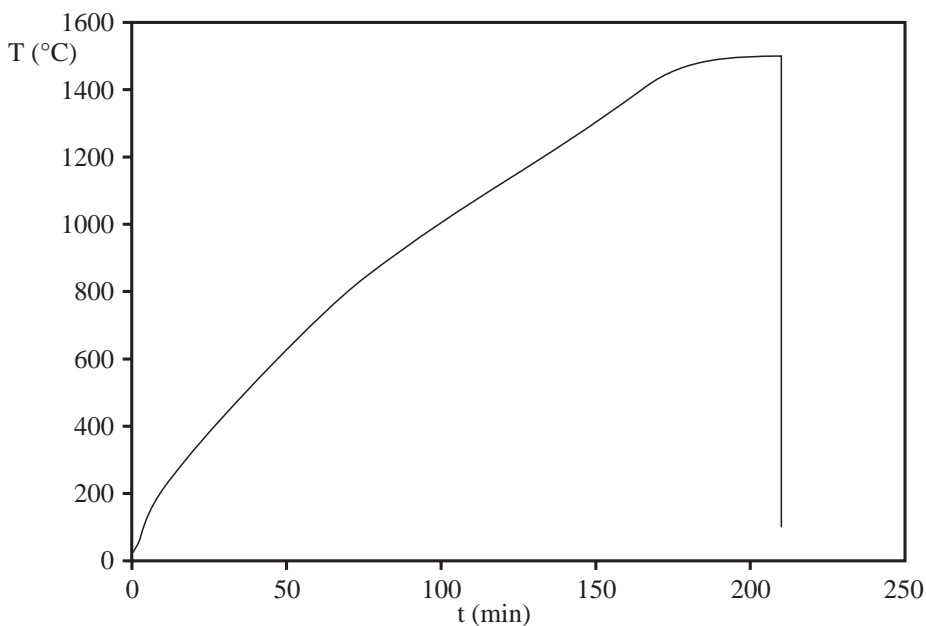


Figura 4.6. Ciclo térmico utilizado para la fusión en laboratorio.

En ese horno se han realizado también los ensayos destinados a determinar la influencia de la distribución del tamaño de partícula inicial del circón sobre su grado de disolución en la fase vítrea durante la fusión. En estos ensayos, la mezcla de materias primas se homogeneizaba durante tres minutos en un molino de bolas de alúmina de laboratorio en presencia de acetona. Una vez seca y homogeneizada dicha mezcla, se calcinaba en un crisol de platino a 900°C durante 15 minutos, introduciéndola luego en el horno eléctrico, que, en todos los experimentos realizados, operó a la temperatura máxima de 1450°C. Para enfriar la masa fundida se vertía sobre agua. Se ensayaron tiempos de permanencia de los crisoles en el horno de 5, 10, 20 y 40 minutos.

4.2.2 Preparación y tratamiento térmico de las probetas esmaltadas.

Para la realización de los experimentos destinados a determinar la opacidad de los vidriados, se prepararon esmaltes con las diferentes fritas ensayadas, a las que se añadió un 5% de caolín, un 0.2% de tripolifosfato sódico y un 0.2% de carboximetilcelulosa (todos los porcentajes en peso).

Las suspensiones de esmalte se aplicaron con pistola pulverizadora sobre un soporte de los habitualmente utilizados en la fabricación de baldosas por monococción, previamente cocido a 1150°C. La razón por la cual se coció el

soporte previamente fue la de mantener su color constante, ya que, si se hubiera utilizado el procedimiento de monococción, al modificarse la temperatura máxima de cocción, además de alterarse la opacidad del vidriado, podría haber variado el color del soporte, por lo que el índice de blancura medido podría no haber sido suficientemente representativo de los cambios de opacidad del vidriado. Al cocer previamente el soporte a una temperatura superior a la máxima a la que se va a tratar posteriormente la pieza a la que se ha aplicado el esmalte, el color del soporte resultante no se altera al someterlo a diferentes ciclos térmicos, evitándose así posibles distorsiones en la medida de la opacidad del vidriado.

Las probetas esmaltadas se cocieron en un horno eléctrico de laboratorio siguiendo un ciclo análogo al representado en la Figura 4.7, a temperaturas máximas de cocción diferentes.

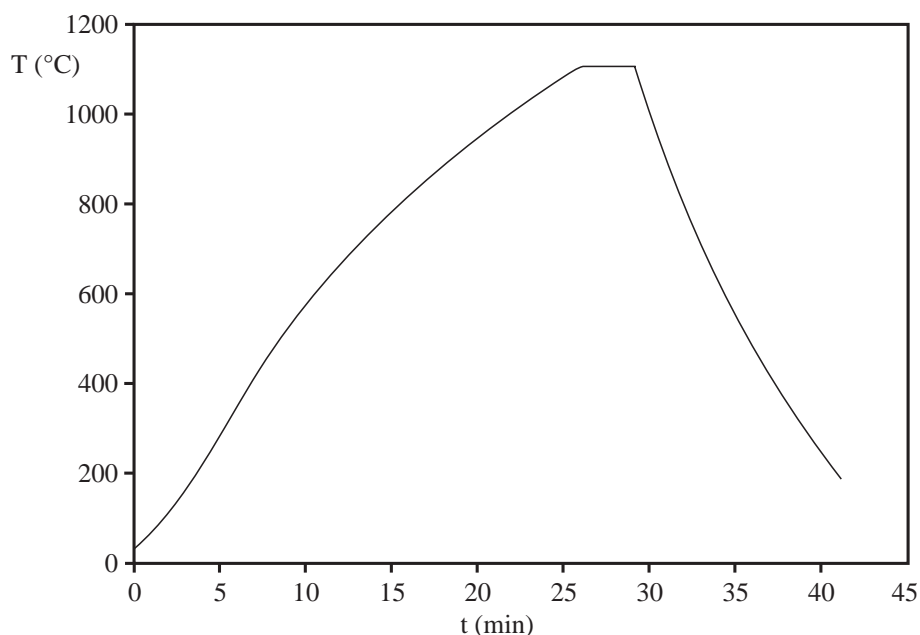


Figura 4.7. Ciclo térmico utilizado para la cocción de las piezas esmaltadas..

En los experimentos destinados a determinar la influencia de la duración de la fase de enfriamiento del vidriado sobre su opacidad, se realizó las cocciones siguiendo ciclos de calentamiento análogos a los representados en la Figura 4.7, y utilizando dos ciclos de enfriamiento diferentes: el representado en dicha figura y otro, mucho más rápido, que se conseguía extrayendo la pieza del horno inmediatamente después de terminar el intervalo de tiempo durante el que esta se encontraba a la temperatura máxima de cocción.

4.2.3. Preparación y tratamiento térmico de los botones de fusión.

Para los experimentos destinados a determinar las propiedades físicas de las fritas utilizadas, se conformó probetas cilíndricas (botones) por colado sobre soporte poroso, a partir de las suspensiones acuosas preparadas por molienda vía húmeda de dichas fritas (en molinos rápidos de laboratorio con bolas de alúmina). Estos botones se cocieron posteriormente en horno eléctrico de laboratorio, sobre una superficie inclinada 35 grados respecto a la horizontal, a diferentes temperaturas máximas, con tiempo de permanencia de tres minutos a cada una de las temperaturas elegidas [10]. El ciclo de cocción utilizado fue análogo al que se muestra en la Figura 4.7.

Los botones cocidos se utilizaron para determinar la longitud de caída (indicadora de la fluidez de la fase vítrea). Asimismo, algunos fueron utilizados para determinar, por difracción de rayos X, las especies cristalinas que contenían, en la forma que se describe en el punto 4.3.3.

4.2.4. Preparación y tratamiento térmico de las muestras empleadas en la determinación del mecanismo de formación de fases cristalinas.

Para que la distribución y tamaño de las partículas en las fritas ensayadas fuese análoga a la que se emplea industrialmente, las fritas 18 y 18-R se molturaron en molino de bolas de laboratorio, durante 4 horas. Las suspensiones resultantes se tamizaron a 40 μ m, con lo que se obtuvo una distribución de partículas de 5 μ m de tamaño medio (determinado por difracción láser).

Para obtener fracciones de partículas de frita de mayor tamaño, parte de las fritas se molturaron en un mortero de ágata, tamizando convenientemente el material resultante.

Con la fracción de partículas de las fritas 18 y 18-R inferior a 40 μ m se prepararon (por colado) probetas de 2 cm de diámetro y 2 cm de altura que, una vez secas, se cocieron en un horno eléctrico de laboratorio a velocidades de calentamiento de 2.5, 5 y 10 K/min. hasta diferentes temperaturas máximas, comprendidas entre 800°C y 1200°C. En las probetas resultantes se determinó la densidad aparente, y la naturaleza y proporción de fases cristalinas presentes (por difracción de rayos X). Asimismo, las probetas de la frita 18 se sometieron a ciclos térmicos isotermos con diferentes temperaturas máximas, comprendidas entre 800°C y 1000°C, determinándose en las probetas resultantes las propiedades mencionadas.

4.3. DETERMINACIONES QUIMICO-FISICAS.

4.3.1. Análisis químico.

El análisis químico de las fritas y materias primas utilizadas se ha efectuado por diferentes procedimientos, seleccionados en función de su idoneidad y precisión para cada caso.

Se ha utilizado la espectrometría de fluorescencia de rayos X para la determinación de los siguientes elementos: silicio, aluminio, hierro, calcio, magnesio, potasio, titanio, estroncio, circonio, bario, plomo y cinc. La determinación del sodio y del litio se ha realizado por espectrofotometría de absorción atómica, y la del boro por volumetría.

4.3.2. Determinación de la distribución de tamaño de partícula.

La técnica utilizada para la determinación de la distribución de tamaño de partícula se basa en medir la concentración de las partículas que permanecen en suspensión mediante difracción de láser.

Para la realización del ensayo se requiere la completa dispersión de la muestra, lo que se logra mediante la adición de dispersantes a la suspensión preparada con la muestra a ensayar y la agitación con ultrasonidos y agitadores magnéticos.

4.3.3. Determinación por difracción de rayos X de las fases cristalinas presentes.

Para la determinación cualitativa de las fases cristalinas presentes en las fritas y vidriados empleados, se utilizó un equipo de Difracción de Rayos X (Philips). Para alguna de las muestras estudiadas se repitió una zona del difractograma utilizando un intervalo de 2θ más estrecho, a fin de poder distinguir con claridad los posibles picos presentes. El intervalo que se eligió fue de $2\theta = 24$ a $2\theta = 30$, dado que en él se presentan los picos de máxima intensidad del cuarzo, circón y óxido de circonio.

Para la determinación cuantitativa del contenido en circón y óxido de circonio de las fritas y vidriados, se utilizó también el equipo de Difracción de Rayos X, empleando el método del patrón interno [62]. El patrón interno seleccionado fue corindón. Las muestras se molturaron previamente en un molino de bastidores con bolas de alúmina durante 4 horas para su homogeneización. El material

resultante se molturó a continuación en molino de anillos de laboratorio, tras lo cual se preparó mezclas de 2 gramos de cada muestra con 0.25 gramos de corindón. Una vez homogeneizada de nuevo esta última mezcla en molinos de ágata durante 20 minutos, se determinó las intensidades relativas $I_{\text{CIRCON}}/I_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ e $I_{\text{ZrO}_2}/I_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ por difracción de rayos X.

En algunos experimentos, se determinó el porcentaje de circón a partir de los valores de las intensidades relativas. Para ello se empleó el método de adiciones sucesivas, consistente en añadir cantidades crecientes de la fase cristalina a determinar (circón) a la muestra de la que no se conoce el contenido en dicha fase, junto con una misma cantidad de patrón interno (corindón). Mediante este procedimiento, al representar los valores de las intensidades relativas, para las distintas mezclas a las que se ha añadido circón, frente al porcentaje añadido, se obtiene una recta, a partir de la cual puede determinarse el contenido en esta fase de la muestra original. Una vez conocida esta cantidad, ya se dispone de una recta de calibrado (circón total en función de la intensidad relativa), a partir de la cual puede determinarse el contenido en circón de cualquier muestra.

En los ensayos destinados a estudiar el mecanismo de formación de fases cristalinas se ha determinado la intensidad de las siguientes líneas de difracción:

Diópsido	$d = 2.99\text{Å}$
ZrO ₂ -m	$d = 3.16\text{Å}$
ZrO ₂ -t	$d = 2.96\text{Å}$
Circón	$d = 3.30\text{Å}$

Para determinar la intensidad neta (I_z) de radiación del ZrO₂-t, ha sido necesario tener en cuenta que el pico de máxima intensidad relativa del ZrO₂-t se solapa con un pico de intensidad relativa media del diópsido. Así, en primer lugar, se sintetizó un diópsido patrón para el que se determinaron los valores correspondientes al pico de máxima intensidad relativa (I_{DM}) y al pico que se solapa (I_{DS}) con el del ZrO₂-t a 2.96Å (figura 4.8). Una vez conocida la relación entre ambos, el valor de I_z se calculó determinando, para cada muestra, los valores de la intensidad total de pico a 2.96Å (I_t) y de I_{DM} , y aplicando a continuación la ecuación:

$$I_z = I_t - \left(\frac{I_{\text{DS}}}{I_{\text{DM}}} \right)_{\text{PATRON}} \cdot I_{\text{DM}}$$

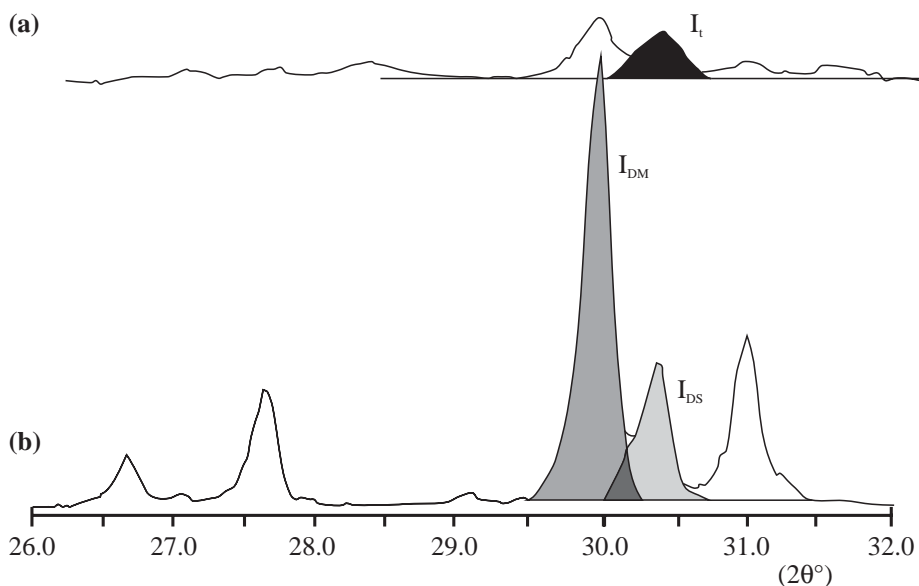


Figura 4.8. Difractogramas correspondientes a la muestra ensayada (a) y al dióxido sintetizado (b).

4.3.4. Observación por microscopía electrónica de barrido.

En algunos ensayos se estudió la microestructura de las fritas o vidriados, utilizando un microscopio electrónico de barrido. Las muestras se prepararon embutiéndolas en una resina y puliéndolas posteriormente.

4.3.5. Determinación del índice de blancura.

Para determinar el grado de opacidad de los vidriados se midió su índice de blancura, utilizando un colorímetro tricolor LMF-3 Dr. Lange. La muestra a medir se iluminaba con una fuente de luz normalizada C, que corresponde a la luz diurna media. La iluminación se llevaba a cabo bajo un ángulo de 45° , detectando la luz reflejada mediante tres fotorreceptores (con filtros rojo, verde y azul). La blancura de la muestra venía determinada por la luz reflejada que llegaba al fotorreceptor con filtro azul.

Para reducir el error experimental, esta propiedad se determinó en cuatro muestras de cada vidriado ensayado, obteniendo la media de los resultados obtenidos. Debido a que el espesor del vidriado influye considerablemente sobre su opacidad, en todas las muestras, antes de realizar la determinación de blancura, se midió el espesor de la capa de vidriado, despreciando aquellas que presentaban desviaciones importantes sobre el valor prefijado.

4.3.6. Análisis térmico diferencial.

Para estudiar el mecanismo de formación de fases cristalinas se han realizado diferentes experimentos en un equipo de ATD, modificando la velocidad de calentamiento (de 2K/min. a 50K/min.) y el tamaño medio de partícula de las fritas ensayadas. Las fracciones granulométricas estudiadas han sido: 750-1000 μm , 125-200 μm , 40-60 μm y $< 40 \mu\text{m}$.

4.3.7. Porosimetría de mercurio.

Para estudiar la cinética de sinterización por métodos isoterms y no isoterms se determinó la densidad aparente de las probetas de frita sometidas a diferentes ciclos térmicos mediante la técnica de inmersión en mercurio, utilizando un porosímetro de la firma MICROMERITICS.



Resultados y discusión

5.1. RELACION ENTRE EL CONTENIDO EN CIRCONIO DE LA FRITA DE PARTIDA Y EL INDICE DE BLANCURA DEL VIDRIADO RESULTANTE.

5.1.1. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima de cocción en vidriados preparados a partir de fritas industriales que contienen óxido de circonio. Determinación del índice de blancura máximo.

Se midió el índice de blancura de los vidriados obtenidos con las fritas 1 a 16, aplicadas y cocidas en la forma descrita en el apartado 4.2.2, ensayando cuatro o cinco temperaturas máximas por frita, dependiendo de las características de cada una de ellas y su intervalo habitual de utilización. En las figuras 5.1 a 5.16 se representa el intervalo óptimo de opacificación (intervalo de temperaturas máximas de cocción), en el que se alcanza los mayores índices de blancura (R_2) para los vidriados preparados con cada una de las fritas ensayadas, así como los valores de dichos índices. En la Tabla 5.1 se detalla la temperatura máxima del ciclo térmico para la que se obtuvo el mayor índice de blancura en los vidriados obtenidos con cada frita, así como el valor de dicho índice.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la existencia de diferencias apreciables entre los vidriados obtenidos a partir de las distintas fritas ensayadas, tanto en lo que se refiere a la temperatura a la que se alcanza el máximo índice de blancura como en los valores correspondientes de este índice.

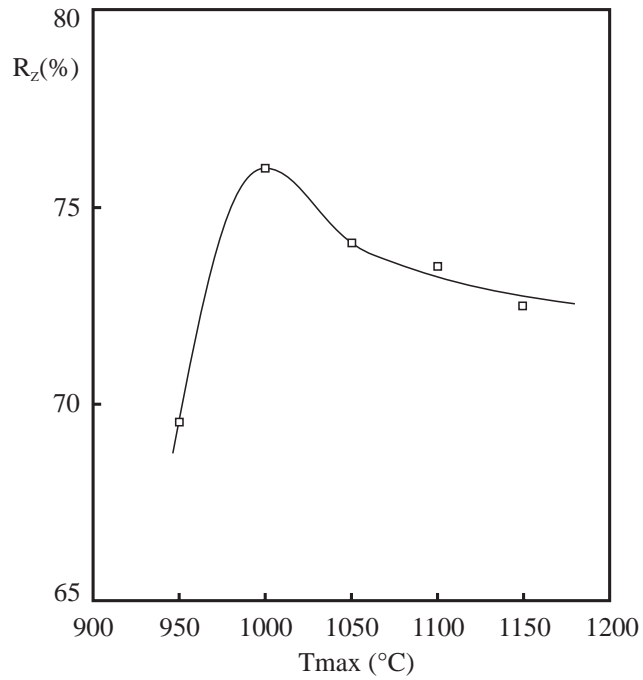


Figura 5.1. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 1.

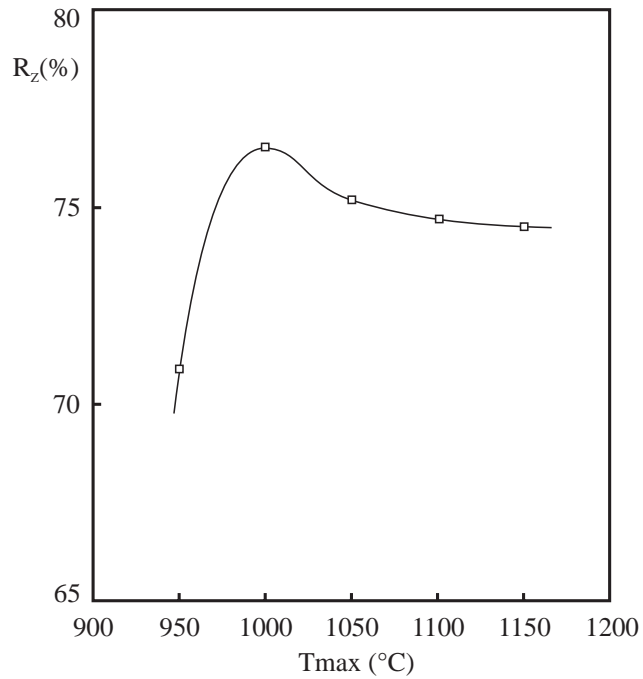


Figura 5.2. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 2.

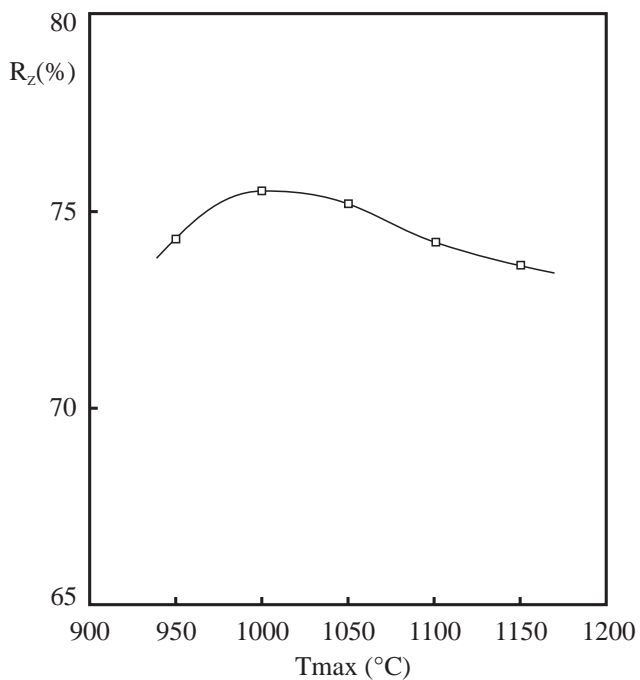


Figura 5.3. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 3.

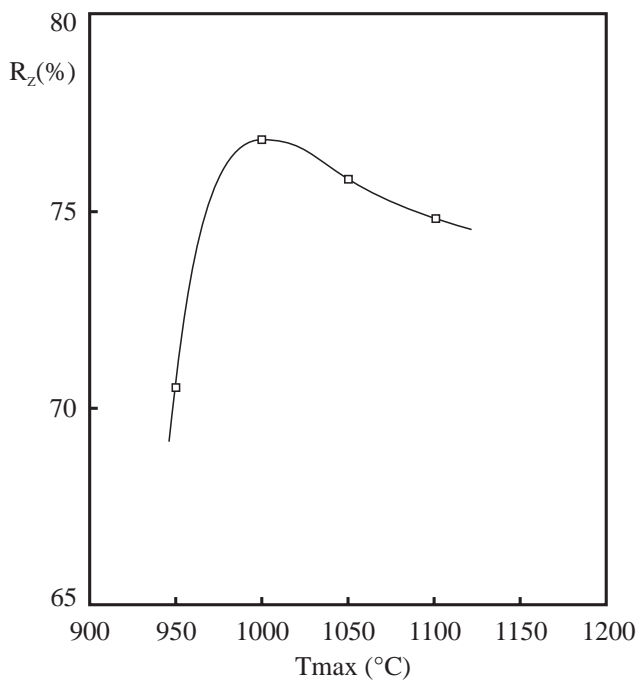


Figura 5.4. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 4.

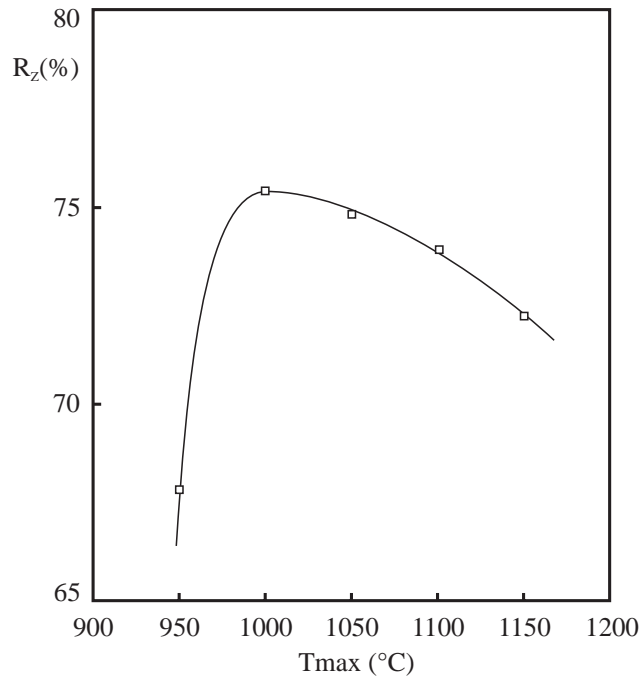


Figura 5.5. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 5.

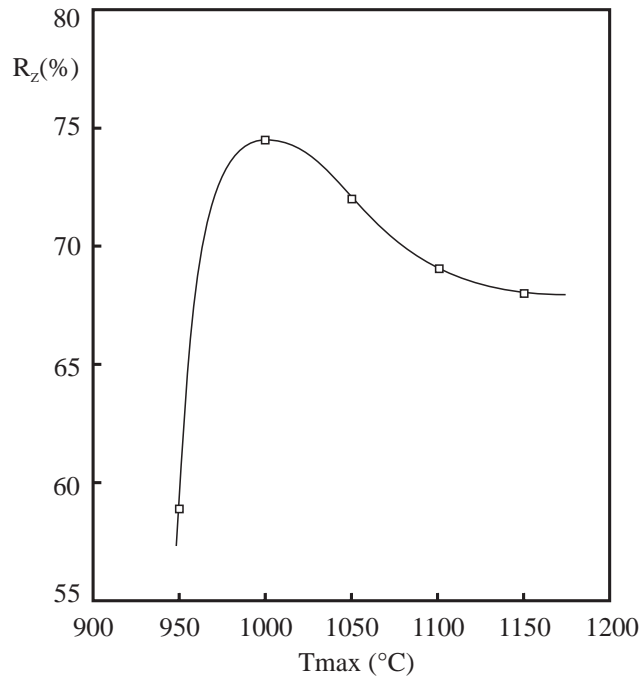


Figura 5.6. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 6.

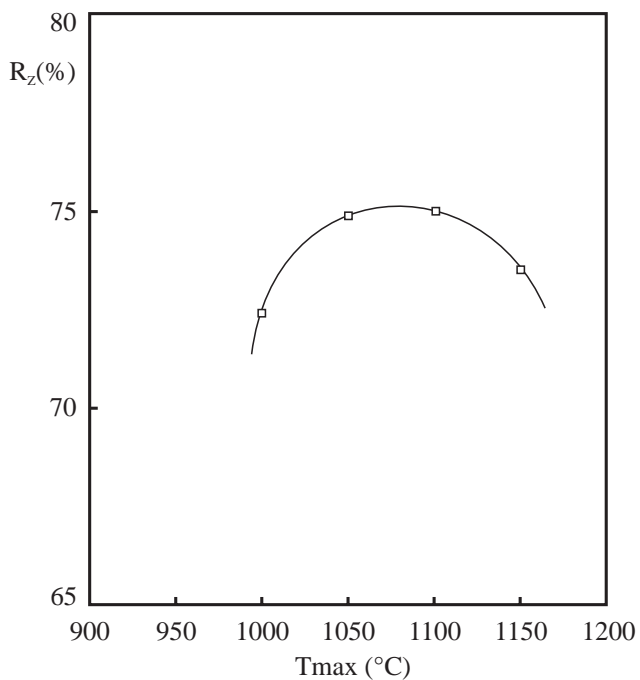


Figura 5.7. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 7.

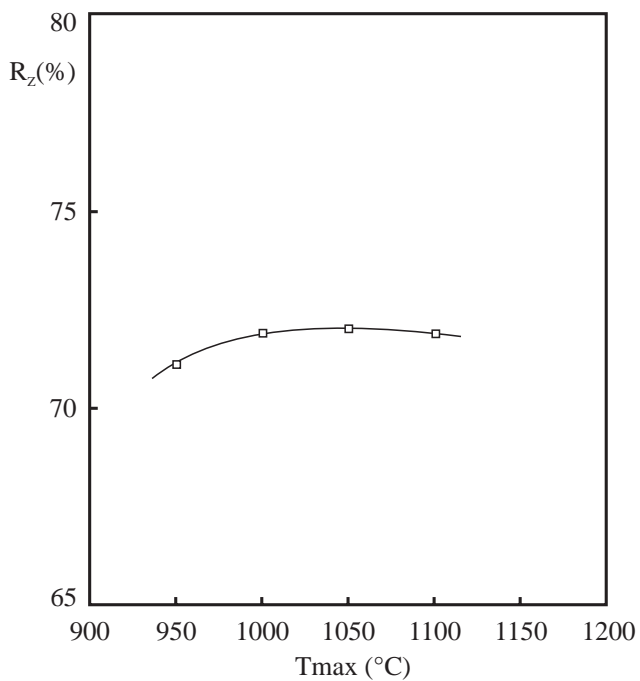


Figura 5.8. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 8.

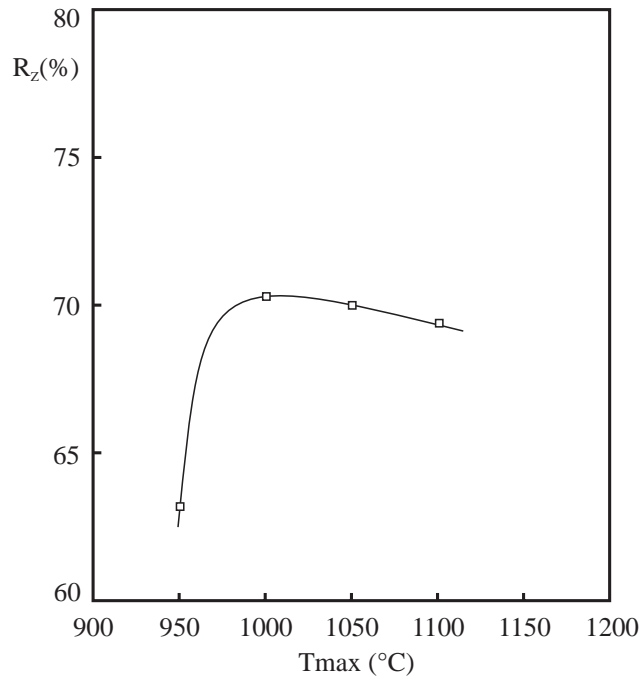


Figura 5.9. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 9.

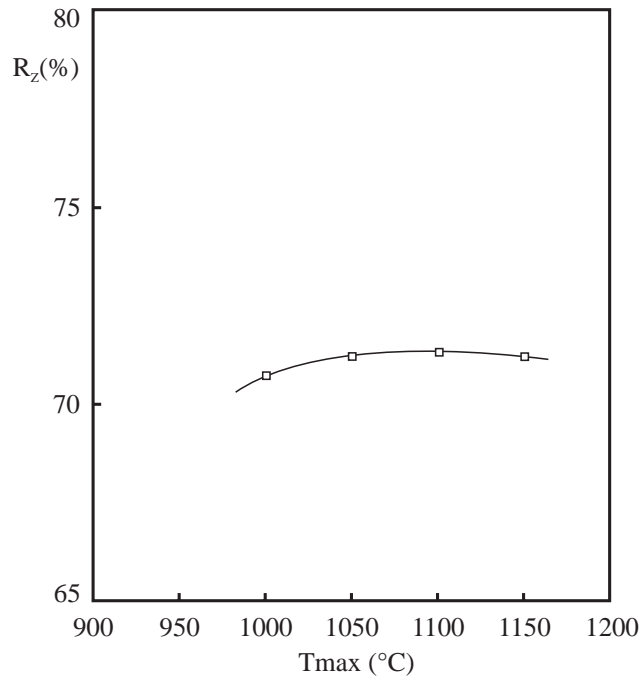


Figura 5.10. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 10.

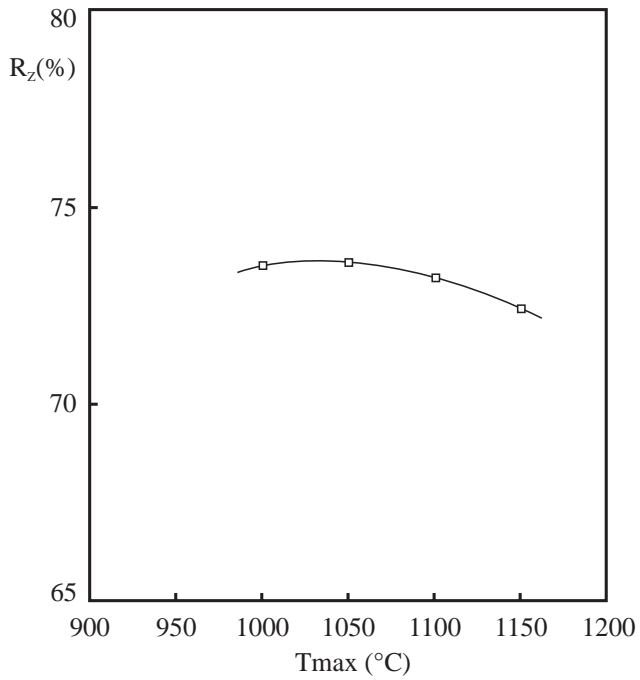


Figura 5.11. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 11.

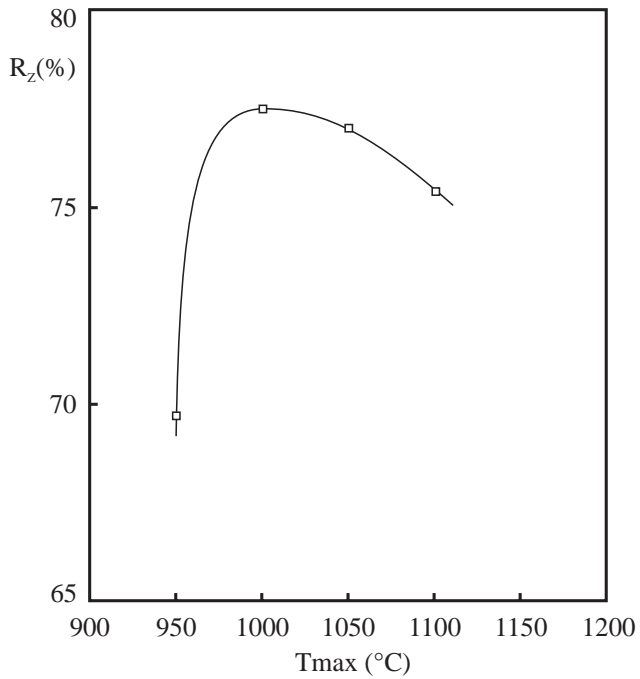


Figura 5.12. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 12.

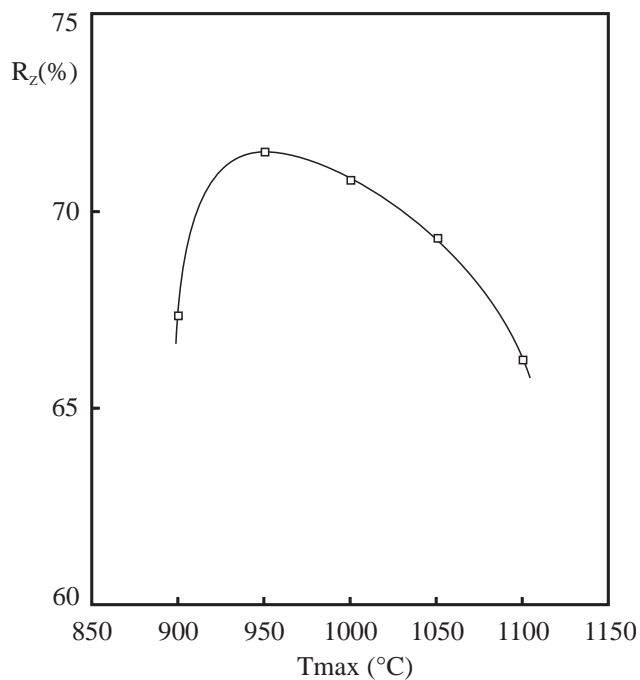


Figura 5.13. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 13.

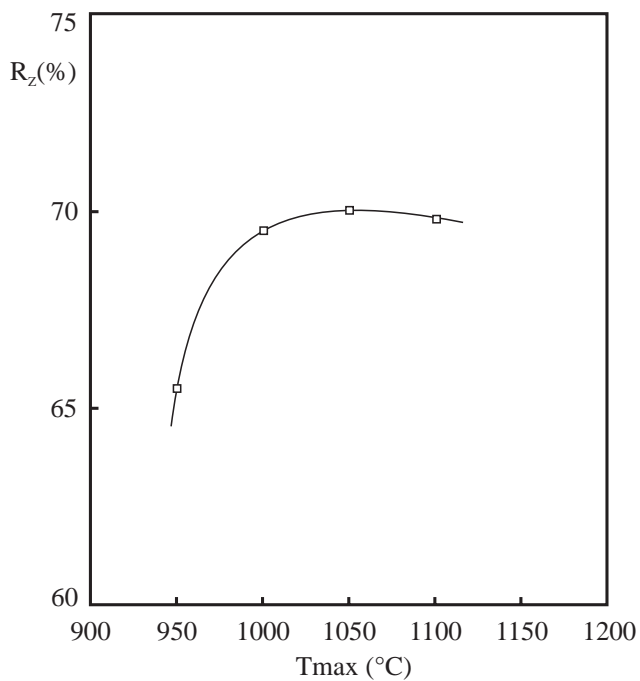
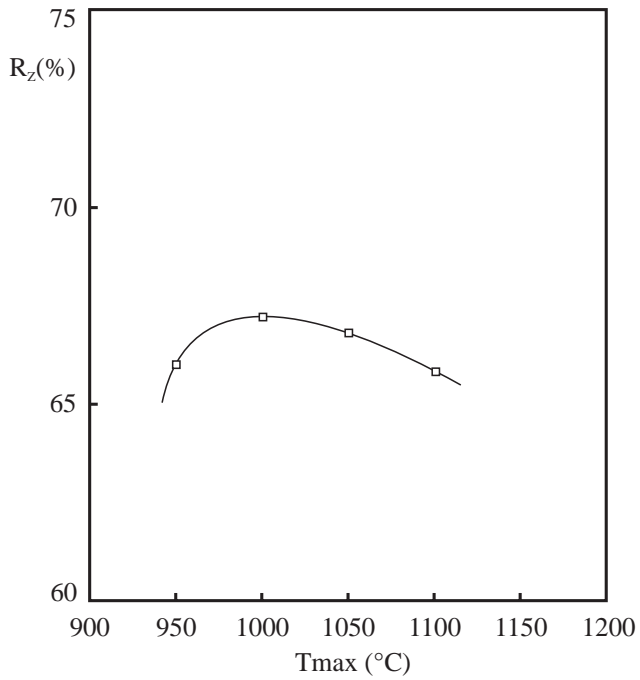
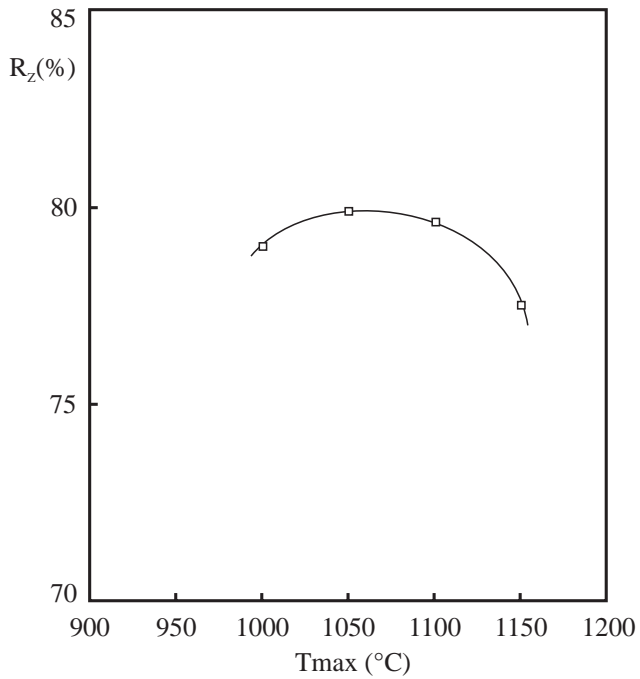


Figura 5.14. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 14.



*Figura 5.15. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 15.*



*Figura 5.16. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 16.*

Tabla 5.1. Índices de blancura máximos de los vidriados obtenidos con las fritas de circonio estudiadas. Temperaturas máximas de cocción a las que se obtienen.

MUESTRA	TEMPERATURA (°C)	INDICE DE BLANCURA (%)
FRITA 1	1000	76.0
FRITA 2	1000	76.5
FRITA 3	1000	75.5
FRITA 4	1000	76.8
FRITA 5	1000	75.4
FRITA 6	1000	74.5
FRITA 7	1100	75.0
FRITA 8	1050	72.0
FRITA 9	1000	70.3
FRITA 10	1100	71.3
FRITA 11	1050	73.6
FRITA 12	1000	77.5
FRITA 13	950	71.5
FRITA 14	1050	70.0
FRITA 15	1000	67.2
FRITA 16	1050	79.9

5.1.2. Relación entre el índice de blancura máximo de los vidriados y el contenido total en circonio, expresado como ZrO_2 , de las fritas utilizadas para obtenerlos.

Para tratar de obtener una correlación entre el contenido en circonio total (infundido, cristalizado y disuelto en la fase vítrea) de las fritas y el índice de blancura máximo de los vidriados que se obtenían a partir de ellas, en la figura 5.17 se ha representado los valores del máximo índice de blancura, obtenidos para cada vidriado, frente al contenido en circonio de cada frita de partida, expresado como ZrO_2 , en porcentaje másico. De esta representación se deduce que la opacidad de los vidriados preparados con fritas de circonio industriales es tanto mayor cuanto más elevada es la proporción de dicho elemento en las fritas utilizadas para obtenerlos. Como puede apreciarse, la mayor parte de los puntos obtenidos se podrían adaptar a una línea curva suave. El hecho de que algunos puntos se separen del comportamiento general puede deberse a que en los vidriados respectivos se ha producido la desvitrificación de especies cristalinas distintas a las derivadas del circonio, a fenómenos de inmiscibilidad líquida, etc.

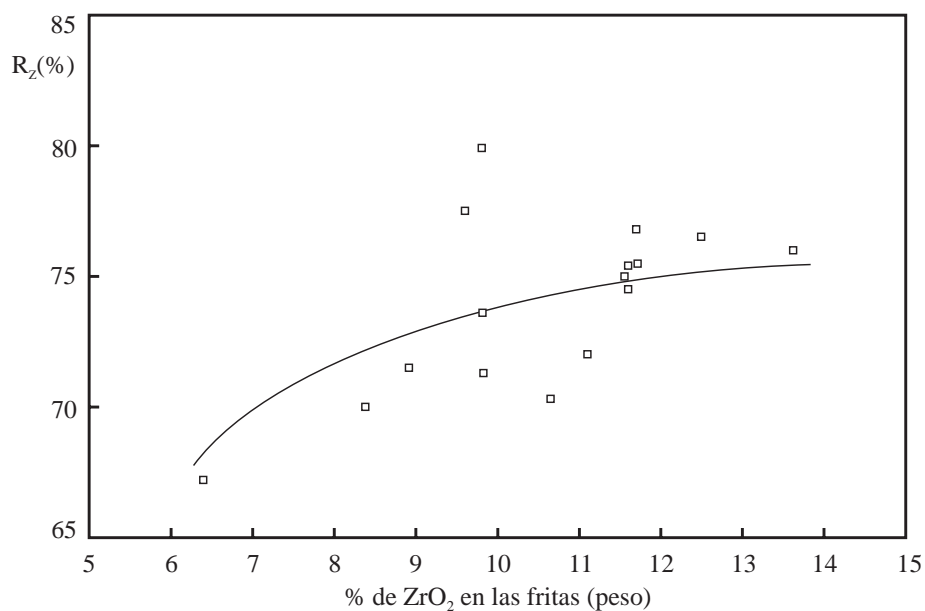


Figura 5.17. Relación entre el máximo índice de blancura obtenido para cada vidriado y el porcentaje másico de ZrO_2 en cada frita de partida.

Para confirmar que existe una cierta relación lineal entre el índice de blancura del vidriado y el contenido total de circonio en la frita de partida se prepararon seis fritas en el laboratorio con la composición química siguiente:

FRITA A = FRITA 18 SIN OXIDO DE CIRCONIO

FRITA B = FRITA A + 4% (EN PESO) DE OXIDO DE CIRCONIO

FRITA C = FRITA A + 6% (EN PESO) DE OXIDO DE CIRCONIO

FRITA D = FRITA A + 8% (EN PESO) DE OXIDO DE CIRCONIO

FRITA E = FRITA A + 10% (EN PESO) DE OXIDO DE CIRCONIO

FRITA F = FRITA A + 12% (EN PESO) DE OXIDO DE CIRCONIO

Se utilizó la frita A como punto de partida, añadiendo distintas proporciones de ZrO_2 , con la finalidad de que los vidriados que se obtuvieran a partir de las fritas resultantes tuvieran la misma fase vítrea, modificándose, en todo caso, el porcentaje de fase cristalina conteniendo circonio. De este modo se trataba de evitar la posible separación de fases vítreas o la aparición de fases cristalinas distintas a las que puedan derivar del circonio presente, que podrían influir sobre el índice de blancura del vidriado resultante.

La fusión de las fritas en el laboratorio se llevó a cabo siguiendo el procedimiento experimental que se describe en el apartado 4.2.1. Con estas fritas se prepararon probetas esmaltadas de acuerdo con el procedimiento descrito en el punto 4.2.2., que se cocieron a 1100°C de temperatura máxima, a las que se determinó el índice de blancura de la forma indicada en el apartado 4.3.5.

En la Figura 5.18 se resumen los resultados obtenidos. Como puede apreciarse, existe una proporcionalidad entre el contenido total en óxido de circonio de las fritas de partida y el índice de blancura de los vidriados obtenidos a partir de ellas.

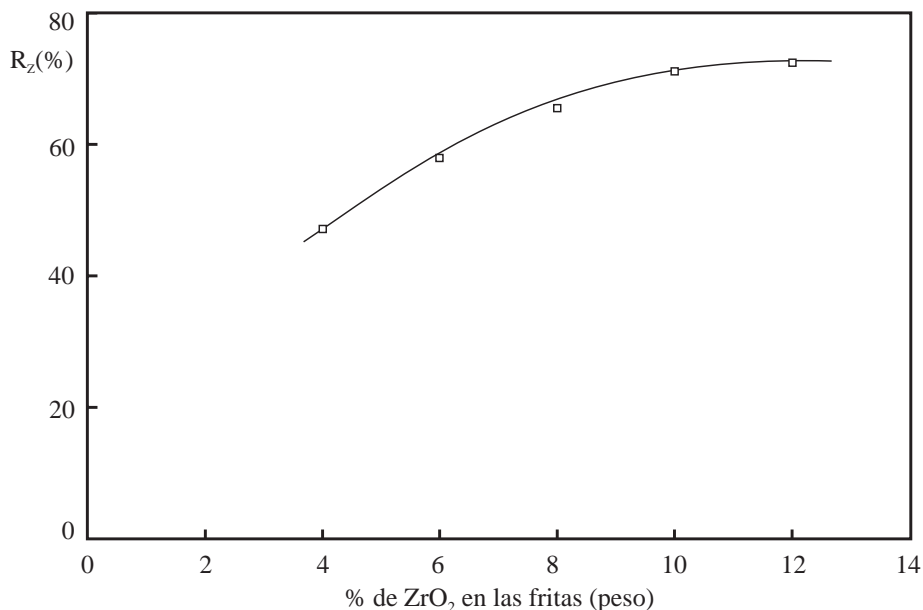


Figura 5.18. Variación del índice de blancura de los vidriados con el porcentaje másico de ZrO₂ en las fritas de partida (A, B, C, D, E, F).

Esta relación parece de tipo exponencial, lo que, caso de confirmarse, indicaría que existe un porcentaje máximo de óxido de circonio en las fritas, por encima del cual ya no aumenta el índice de blancura de los vidriados preparados a partir de ellas.

Al tratar de correlacionar los resultados experimentales, se obtuvo efectivamente una expresión de tipo exponencial, de la forma:

$$R_z = -97.6 + 185.3 \cdot \exp(-1/\%ZrO_2)$$

Esta expresión es válida para contenidos en ZrO_2 iguales o superiores al 4% en peso, puesto que por debajo de estas proporciones los vidriados que se obtienen son cada vez más transparentes y, al utilizar piezas esmaltadas, los valores colorimétricos medidos corresponden al soporte y no representan, por tanto, el índice de blancura del vidriado.

La correlación obtenida indica pues que existe un porcentaje máximo de óxido de circonio en las fritas, que posiblemente será diferente para cada una de ellas, por encima del cual ya no aumenta el índice de blancura de los vidriados preparados a partir de las mismas.

5.2. RELACION ENTRE LA NATURALEZA Y TAMAÑO DE LAS PARTICULAS INFUNDIDAS PRESENTES EN FRITAS INDUSTRIALES Y EL INDICE DE BLANCURA DE LOS VIDRIADOS PREPARADOS A PARTIR DE ELLAS.

Para tratar de averiguar si la dispersión observada en algunos puntos de la representación de la figura 5.17 se debía a factores diferentes al porcentaje de óxido de circonio contenido en las fritas de partida se realizaron diversos ensayos para caracterizar las fritas industriales utilizadas en este trabajo.

Mediante la técnica de difracción de rayos X se intentó detectar la posible existencia de infundidos (fases cristalinas no disueltas durante el proceso industrial de fusión de las fritas). En la tabla 5.2 se detallan las especies mineralógicas identificadas en cada una de las fritas estudiadas.

Mediante la técnica de difracción de rayos X no se pueden detectar porcentajes de fase cristalina inferiores al 5% en peso. Por ello podía ocurrir que las fritas en las que no se detectó por DRX la presencia de cristales de ZrO_2 o circón, los contuvieran en porcentajes inferiores al 5% en peso o con un tamaño de cristal demasiado pequeño. Para comprobarlo, se procedió a la observación por microscopía electrónica de barrido de las partículas de estas fritas y a identificar los componentes cristalinos que contenían por EDX. Cuando una frita presentaba zonas opacas y transparentes, se procedió a observar ambas zonas. En la tabla 5.3 se detallan los resultados obtenidos.

Las fases cristalinas detectadas mediante ensayos de difracción de rayos X, en las diferentes fritas estudiadas, coincidieron con las observadas con el

microscopio electrónico de barrido e identificadas por EDX.

Como puede apreciarse en la tabla 5.3 ninguna de las fritas estudiadas estaba constituida únicamente por fase vítrea. Todas ellas contenían una cierta proporción de agregados cristalinos (infundidos) que, cuando estaban presentes en una proporción inferior al 5%, no se podían detectar por la técnica de difracción de rayos X.

Las tres especies cristalinas observadas en las fritas de partida fueron cuarzo, óxido de circonio y circón. La presencia de la primera y la última podría deberse a que dichos componentes no llegaron a disolverse completamente en la fase vítrea durante el fritado de las materias primas. Los cristales de óxido de circonio podrían haberse formado por cristalización, en el seno de la masa de frita fundida, durante el enfriamiento de la misma a la salida del horno de fusión.

Tabla 5.2. *Especies cristalinas identificadas en las fritas ensayadas.*

FRITA 1	ZrO ₂
FRITA 2	Circón, ZrO ₂
FRITA 3	-
FRITA 4	-
FRITA 5	Circón
FRITA 6	ZrO ₂
FRITA 7	ZrO ₂
FRITA 8	ZrO ₂
FRITA 9	-
FRITA 10	-
FRITA 11	Circón
FRITA 12	-
FRITA 13	-
FRITA 14	-
FRITA 15	Circón, Cuarzo
FRITA 16	Circón

Tabla 5.3. Resultados de la observación por MEB y análisis por EDX de las fritas estudiadas.

Frita	Fracción	Especie Cristalina	Cantidad	Tamaño
1	Transparente	ZrO ₂	Elevada	20-100 μm
2	Transparente	ZrO ₂ Circón ZrO ₂	Intermedia Intermedia Intermedia	20-50 μm 20-50 μm 40-100 μm
3	Opaca Transparente	Circón Cuarzo	Pequeña Pequeña	25-80 μm 20-50 μm
4	Opaca Transparente	Cuarzo ZrO ₂	Pequeña Pequeña	20-50 μm 20-50 μm
5	Opaca	Cuarzo Circón	Intermedia Elevada	25-120 μm 25-100 μm
6	Opaca Transparente	Cuarzo ZrO ₂ ZrO ₂	Elevada Intermedia Intermedia	55-140 μm 20-100 μm 20-100 μm
7	Opaca Transparente	ZrO ₂ ZrO ₂	Elevada Intermedia	<20 μm 20-50 μm
8	Opaca Transparente	ZrO ₂ ZrO ₂	Elevada Intermedia	20-100 μm 35-80 μm
9	Opaca Transparente	Cuarzo ZrO ₂	Intermedia Pequeña	25-120 μm 20-100 μm
10	Opaca Transparente	Cuarzo Circón	Intermedia Muy pequeña	<50 μm 25-80 μm
11	Transparente	Circón	Elevada	25-125 μm
12	Transparente	ZrO ₂ Circón	Pequeña Pequeña	25-80 μm 25-125 μm
13	Transparente	Circón	Muy pequeña	25-125 μm
14	Opaca Transparente	Cuarzo Circón	Intermedia Muy pequeña	25-120 μm 25-125 μm
15	Transparente	Circón Cuarzo	Elevada Intermedia	25-90 μm 25-125 μm
16	Transparente	Circón	Elevada	25-100 μm

En efecto, mediante el MEB se observó que las partículas de circón presentes en las fritas solían estar rodeadas de una capa de pequeños cristales de óxido de circonio. Esto podría ser debido a que, al disolverse dichas partículas en la masa fundida (dentro del horno de fusión), se forma a su alrededor una capa de fase vítrea de elevada viscosidad, saturada de circonio, en la que fácilmente podría producirse la cristalización del óxido correspondiente, durante el enfriamiento de la masa fundida.

Los resultados obtenidos no permitían establecer una relación directa entre la naturaleza y tamaño de las tres especies cristalinas detectadas en las fritas de partida y el índice de blancura de los vidriados resultantes. Por este motivo, se decidió volver a fundir las fritas en el laboratorio, utilizando el procedimiento descrito en el punto 4.2.1, con la finalidad de disolver completamente dichas especies cristalinas, obteniendo así fritas homogéneas (constituidas sólo por fase vítrea), a partir de las cuales se produjeron nuevos vidriados.

Para comprobar que las fritas resultantes de esta última fusión no contenían fases cristalinas, se sometieron a los ensayos siguientes (detallados en los apartados 4.3.1. y 4.3.3.):

- a) Análisis químico.
- b) Determinación de las fases cristalinas mediante difracción de rayos X.

La composición química de las fritas refundidas se detallan en las Tablas 5.4 a 5.19, en las que se incluye, a efectos comparativos, la composición de las fritas originales para averiguar si al refundirlas se perdía parte de los componentes volátiles.

Tabla 5.4. Composición Química de la Frita 1.

	Original	Refritada
SiO ₂	54.5%	54.2%
Al ₂ O ₃	6.7%	6.4%
B ₂ O ₃	9.6%	9.3%
Fe ₂ O ₃	0.1%	0.1%
CaO	6.3%	6.2%
MgO	2.0%	1.8%
Na ₂ O	2.1%	2.6%
K ₂ O	3.1%	3.2%
TiO ₂	0.3%	0.3%
ZrO ₂	13.6%	13.9%
PbO	0.2%	0.1%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.2%	0.3%

Tabla 5.5. Composición Química de la Frita 2.

	Original	Refritada
SiO ₂	53.9%	53.4%
Al ₂ O ₃	7.4%	7.3%
B ₂ O ₃	11.4%	11.1%
Fe ₂ O ₃	0.2%	0.3%
CaO	3.1%	3.2%
MgO	0.3%	0.1%
Na ₂ O	6.5%	6.3%
K ₂ O	2.1%	2.3%
TiO ₂	0.3%	0.2%
ZrO ₂	12.5%	13.0%
PbO	0.3%	0.5%
ZnO	0.5%	0.5%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.2%	0.6%

Tabla 5.6. Composición Química de la Frita 3.

	Original	Refrutada
SiO ₂	57.8%	57.6%
Al ₂ O ₃	7.8%	6.9%
B ₂ O ₃	10.5%	10.2%
Fe ₂ O ₃	0.3%	0.4%
CaO	4.5%	4.4%
MgO	0.3%	0.1%
Na ₂ O	4.3%	4.1%
K ₂ O	1.7%	2.1%
ZrO ₂	11.7%	12.0%
PbO	0.2%	0.5%
ZnO	0.3%	0.3%
Pérdida por calcinación a 1000°C0.	0.1%	0.4%

Tabla 5.7. Composición Química de la Frita 4.

	Original	Refrutada
SiO ₂	52.4%	52.9%
Al ₂ O ₃	6.6%	6.2%
B ₂ O ₃	9.8%	9.7%
Fe ₂ O ₃	0.2%	0.1%
CaO	5.2%	5.1%
MgO	0.1%	0.1%
Na ₂ O	3.2%	3.4%
K ₂ O	3.3%	3.4%
TiO ₂	0.2%	0.1%
ZrO ₂	11.7%	12.2%
PbO	1.4%	1.2%
ZnO	3.7%	3.6%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.9%	0.4%

Tabla 5.8. Composición Química de la Frita 5.

	Original	Refritada
SiO ₂	57.9%	57.6%
Al ₂ O ₃	5.3%	5.2%
B ₂ O ₃	11.1%	11.1%
Fe ₂ O ₃	0.2%	0.2%
CaO	4.4%	4.4%
MgO	0.3%	0.4%
Na ₂ O	3.4%	3.4%
K ₂ O	1.9%	2.0%
TiO ₂	0.2%	0.1%
ZrO ₂	11.6%	12.0%
PbO	0.8%	0.6%
ZnO	1.4%	1.3%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.5%	0.4%

Tabla 5.9. Composición Química de la Frita 6.

	Original	Refritada
SiO ₂	53.9%	53.6%
Al ₂ O ₃	7.3%	7.1%
B ₂ O ₃	7.8%	7.9%
Fe ₂ O ₃	0.1%	0.2%
CaO	5.9%	6.0%
MgO	0.4%	0.6%
Na ₂ O	3.3%	3.3%
K ₂ O	3.3%	3.4%
TiO ₂	0.4%	0.3%
ZrO ₂	11.6%	11.9%
BaO	0.3%	0.4%
PbO	1.1%	0.8%
ZnO	3.2%	3.1%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.2%	0.2%

Tabla 5.10. Composición Química de la Frita 7.

	Original	Refrutada
SiO ₂	50.7%	51.1%
Al ₂ O ₃	9.6%	9.8%
B ₂ O ₃	12.6%	12.5%
Fe ₂ O ₃	0.1%	0.1%
CaO	5.5%	5.5%
MgO	0.4%	0.1%
Na ₂ O	3.1%	3.2%
K ₂ O	1.6%	1.8%
TiO ₂	0.2%	0.1%
ZrO ₂	11.5%	11.8%
BaO	0.6%	0.6%
PbO	0.2%	0.1%
ZnO	1.9%	1.8%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.3%	0.4%

Tabla 5.11. Composición Química de la Frita 8.

	Original	Refrutada
SiO ₂	50.9%	51.4%
Al ₂ O ₃	9.9%	10.1%
B ₂ O ₃	7.3%	6.9%
Fe ₂ O ₃	0.3%	0.3%
CaO	9.6%	9.5%
MgO	0.5%	0.7%
Na ₂ O	2.6%	2.3%
K ₂ O	5.6%	5.8%
TiO ₂	0.3%	0.3%
ZrO ₂	11.1%	11.3%
PbO	0.2%	0.1%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.2%	0.2%

Tabla 5.12. Composición Química de la Frita 9.

	Original	Refritada
SiO ₂	50.6%	51.1%
Al ₂ O ₃	6.3%	6.7%
B ₂ O ₃	5.3%	4.5%
Fe ₂ O ₃	0.1%	0.1%
CaO	8.2%	8.3%
MgO	2.4%	2.5%
Na ₂	0.4%	0.4%
K ₂ O	5.4%	5.5%
TiO ₂	0.2%	0.1%
ZrO ₂	10.6%	10.8%
PbO	0.2%	0.1%
ZnO	8.8%	8.6%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.1%	0.1%

Tabla 5.13. Composición Química de la Frita 10.

	Original	Refritada
SiO ₂	59.3%	59.1%
Al ₂ O ₃	4.2%	4.0%
B ₂ O ₃	12.9%	12.7%
Fe ₂ O ₃	0.1%	0.1%
CaO	6.2%	6.1%
Na ₂ O	5.0%	4.9%
TiO ₂	0.1%	0.2%
ZrO ₂	9.8%	10.1%
PbO	0.2%	0.0%
ZnO	1.2%	0.9%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.1%	0.4%

Tabla 5.14. Composición Química de la Frita 11.

	Original	Refrutada
SiO ₂	52.3%	52.5%
Al ₂ O ₃	6.4%	6.3%
B ₂ O ₃	5.3%	5.1%
Fe ₂ O ₃	0.1%	0.1%
CaO	8.8%	8.6%
MgO	2.8%	2.9%
Na ₂ O	0.4%	0.3%
K ₂ O	2.8%	2.8%
TiO ₂	0.2%	0.3%
ZrO ₂	9.8%	10.1%
BaO	0.1%	0.1%
PbO	0.6%	0.3%
ZnO	8.9%	9.2%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.3%	0.2%

Tabla 5.15. Composición Química de la Frita 12.

	Original	Refrutada
SiO ₂	52.8%	53.3%
Al ₂ O ₃	4.9%	5.4%
B ₂ O ₃	4.4%	4.1%
Fe ₂ O ₃	0.1%	0.1%
CaO	8.8%	8.7%
MgO	1.6%	1.9%
Na ₂ O	0.8%	1.0%
K ₂ O	3.1%	2.6%
TiO ₂	2.4%	2.5%
ZrO ₂	9.6%	9.9%
BaO	0.1%	0.1%
ZnO	10.2%	9.7%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.3%	0.1%

Tabla 5.16. Composición Química de la Frita 13.

	Original	Refritada
SiO ₂	50.6%	51.1%
Al ₂ O ₃	6.1%	6.4%
B ₂ O ₃	6.3%	5.9%
Fe ₂ O ₃	0.1%	0.1%
CaO	8.8%	8.6%
MgO	3.8%	3.7%
Na ₂ O	1.3%	1.3%
K ₂ O	3.6%	3.7%
TiO ₂	0.2%	0.1%
ZrO ₂	8.9%	9.4%
BaO	0.2%	0.1%
PbO	0.3%	0.2%
ZnO	8.2%	8.2%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.4%	0.2%

Tabla 5.17. Composición Química de la Frita 14.

	Original	Refritada
SiO ₂	63.0%	62.6%
Al ₂ O ₃	7.6%	7.1%
B ₂ O ₃	8.4%	8.8%
Fe ₂ O ₃	0.3%	0.2%
CaO	4.3%	4.2%
MgO	0.6%	0.5%
Na ₂ O	2.7%	3.2%
K ₂ O	3.3%	3.1%
ZrO ₂	8.3%	8.6%
PbO	0.3%	0.4%
ZnO	0.3%	0.3%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.3%	0.4%

Tabla 5.18. Composición Química de la Frita 15.

	Original	Refrutada
SiO ₂	53.4%	53.9%
Al ₂ O ₃	4.7%	5.0%
B ₂ O ₃	10.8%	10.7%
Fe ₂ O ₃	0.1%	0.2%
CaO	5.2%	5.1%
Na ₂ O	4.3%	3.9%
K ₂ O	0.3%	0.5%
TiO ₂	0.2%	0.1%
ZrO ₂	6.3%	6.6%
BaO	0.1%	0.2%
PbO	5.4%	5.1%
ZnO	7.4%	7.3%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.2%	0.2%

Tabla 5.19. Composición Química de la Frita 16.

	Original	Refrutada
SiO ₂	51.8%	52.2%
Al ₂ O ₃	3.8%	4.2%
B ₂ O ₃	4.8%	5.0%
Fe ₂ O ₃	0.1%	0.0%
CaO	8.1%	7.7%
MgO	2.1%	2.1%
Na ₂ O	0.3%	0.3%
K ₂ O	3.8%	3.6%
ZrO ₂	9.8%	9.6%
PbO	0.1%	0.1%
ZnO	14.2%	14.1%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.1%	0.2%

Puede comprobarse que las composiciones de las fritas originales y de las refundidas son muy similares. Las pequeñas diferencias que se aprecian pueden atribuirse al error experimental del método analítico empleado. De estos resultados se deduce que, durante la segunda fusión de las fritas, no se modificó apreciablemente su composición química, como era de esperar.

En cambio, sí que se redujo considerablemente la presencia de fases cristalinas. En efecto, al analizar por DRX las muestras refritadas, no se detectó ninguna especie cristalina, lo cual indica que, en estas fritas, de existir alguna fase cristalina, se encontraría en porcentaje inferior al 5% (máximo que puede apreciarse por esta técnica).

Con el fin de averiguar si la operación de refritado influye sobre la fluidez, en fundido, de los vidriados preparados con dichas fritas, se determinó la longitud de los botones de fusión correspondientes utilizando el procedimiento descrito en el punto 4.2.3. En la Tabla 5.20 se resumen los valores de la longitud de caída, para cada frita original y refritada, correspondientes a cada una de las tres temperaturas ensayadas. Teniendo en cuenta que la precisión del ensayo es de $\pm 0,5$ cm., puede considerarse que, en general, los botones de las fritas originales fluyen ligeramente mejor que los de las refritadas, que los poseen una viscosidad algo mayor.

Estos resultados podrían ser debidos a que la fase vítrea de los últimos posee mayor proporción de circón y de cuarzo que la de las fritas originales. Otra posible causa de las diferencias observadas podría ser la volatilización de algunos óxidos fundentes. Ahora bien, esta segunda razón no parece ser relevante al observar los resultados de los análisis químicos de las muestras originales y las refritadas.

Para determinar el índice de blancura que presentaban los vidriados preparados con las fritas refundidas se siguió el mismo procedimiento utilizado en los experimentos descritos en el punto 5.1. En las Figuras 5.19 a 5.34 se representa el intervalo óptimo de opacificación (intervalo de temperatura máxima), es decir, aquel para el que se alcanza el mayor índice de blancura, para cada una de las fritas ensayadas, antes y después de ser sometidas a la segunda fusión. En la Tabla 5.21 se detalla la temperatura máxima del ciclo térmico para la que se obtuvo el mayor índice de blancura para cada muestra estudiada (original y refritada), así como los valores correspondientes de dicho índice de blancura.

Tabla 5.20. *Variación con la temperatura de las longitudes de caída (cm) de los botones de fusión preparados con las fritas ensayadas (*).*

Muestra	Original			Refrutada		
	1050°C	1100°C	1150°C	1050°C	1100°C	1150°C
Frita 1	-	3.8	4.1	-	4.4	4.6
Frita 2	6.1	-	-	5.5	-	-
Frita 3	-	4.0	-	4.1	5.6	-
Frita 4	3.7	4.8	-	3.4	4.2	-
Frita 5	3.4	4.4	-	3.4	4.3	-
Frita 6	-	3.3	3.6	-	3.8	4.1
Frita 7	-	4.8	6.2	-	4.5	5.7
Frita 8	-	3.1	3.4	-	4.1	5.6
Frita 9	-	4.5	6.4	-	3.3	3.5
Frita 10	5.2	8.0	-	6.1	10.0	-
Frita 11	-	4.8	7.0	-	4.8	7.1
Frita 12	-	4.8	6.4	-	4.2	5.9
Frita 13	-	5.1	6.5	-	4.1	5.1
Frita 14	2.8	3.3	4.3	3.1	3.7	4.1
Frita 15	6.1	7.4	-	5.3	6.9	-
Frita 16	-	5.9	7.5	-	5.4	6.5

(*). *La precisión de la medida es de ± 0.5 cm.*

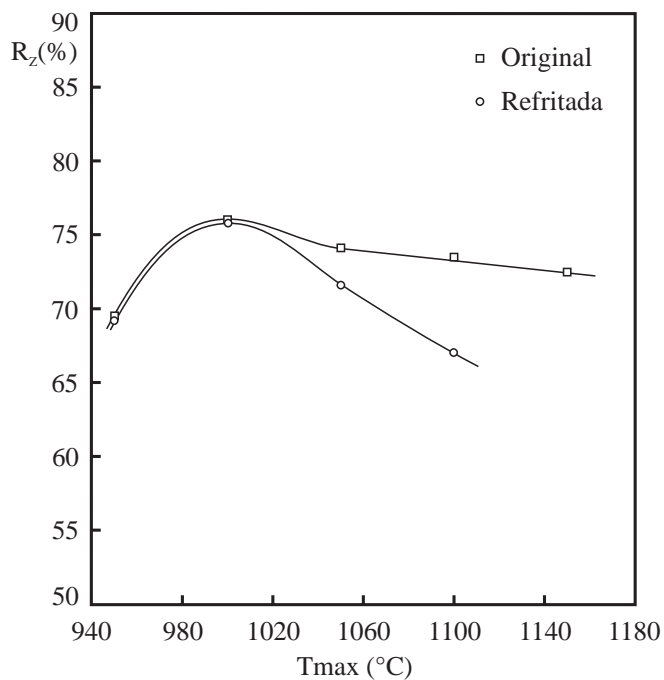


Figura 5.19. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 1.

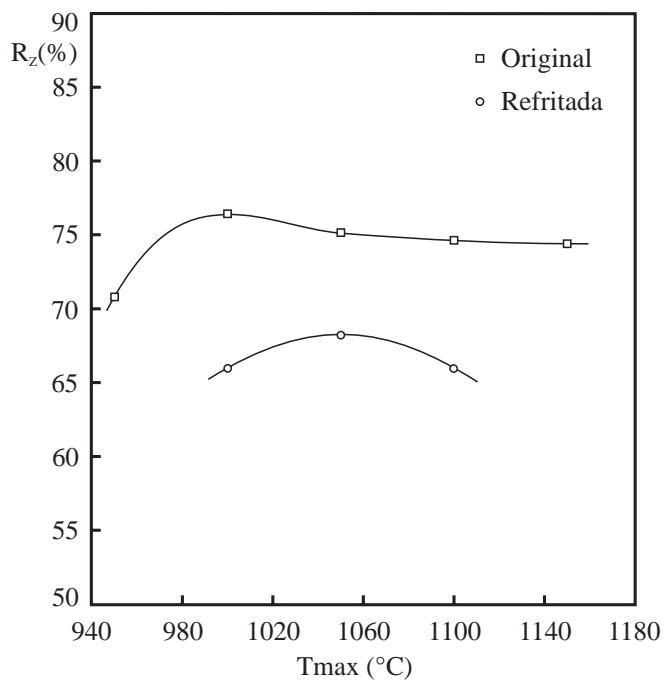


Figura 5.20. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 2.

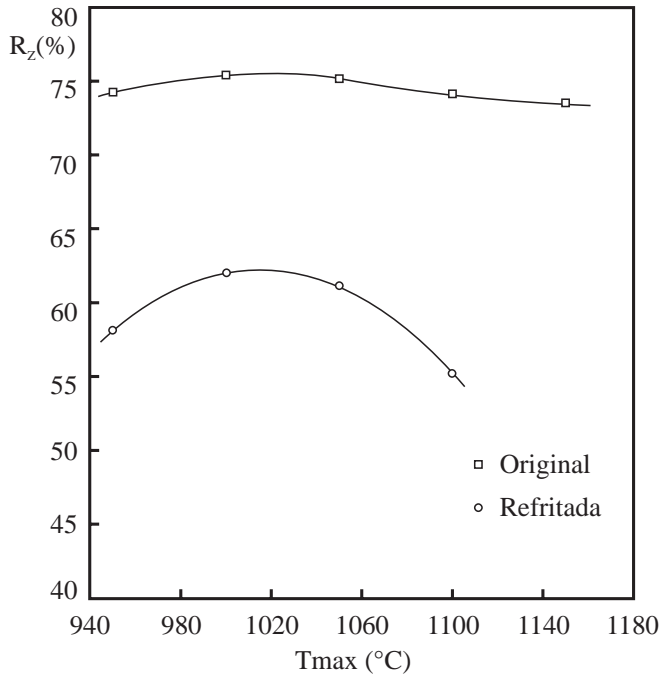


Figura 5.21. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 3.

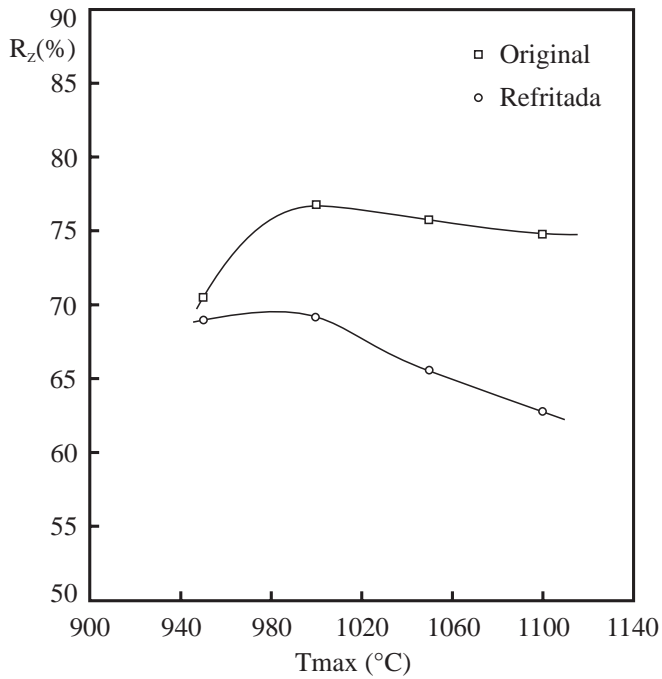


Figura 5.22. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 4.

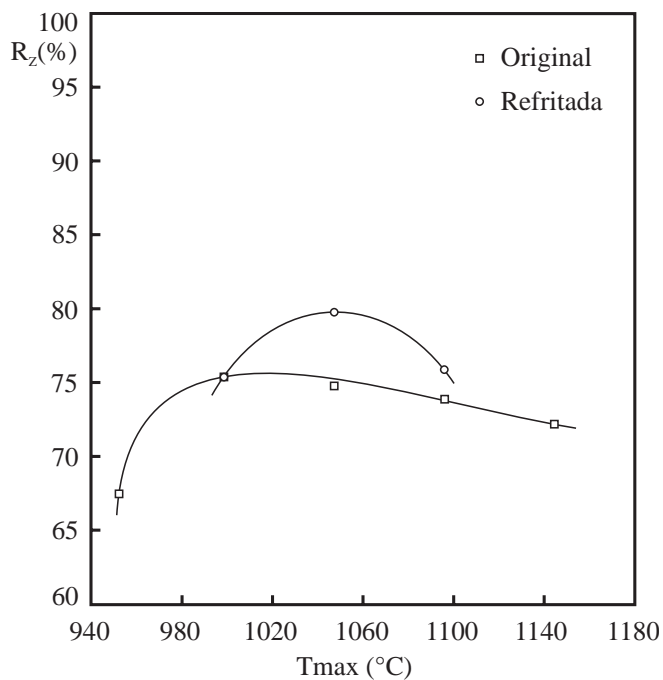


Figura 5.23. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 5.

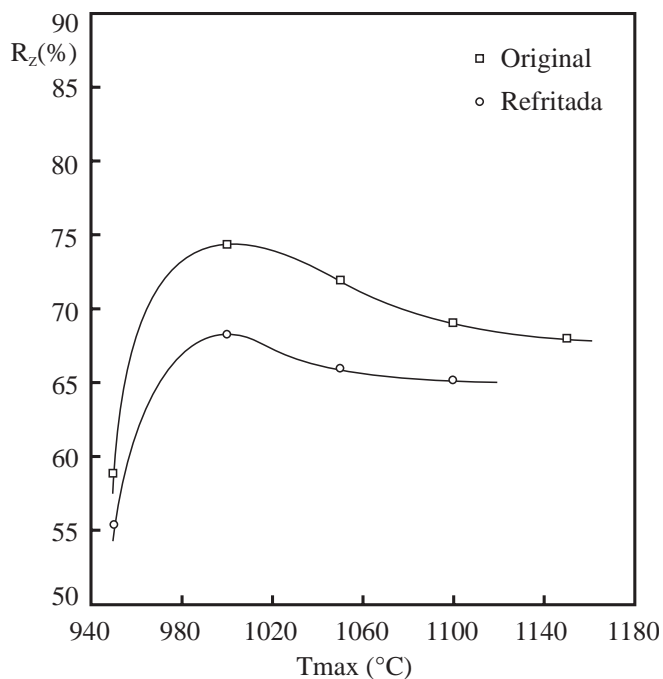
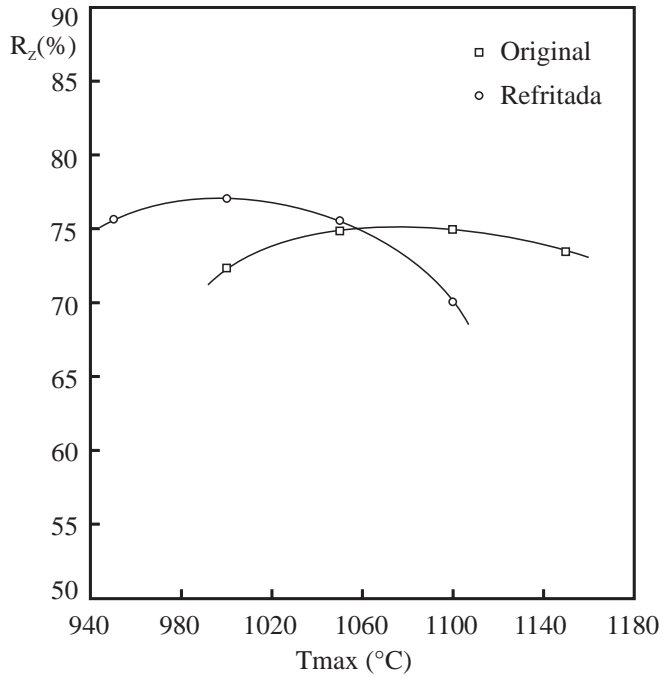
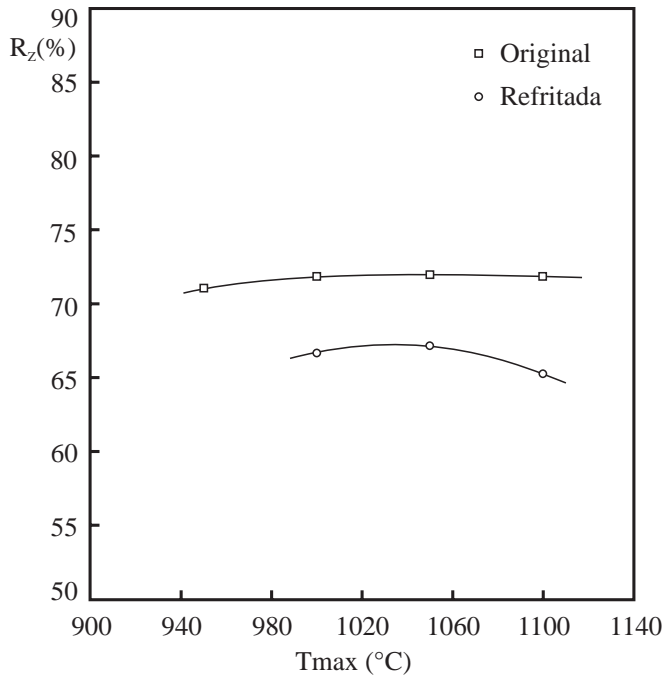


Figura 5.24. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 6.



*Figura 5.25. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 7.*



*Figura 5.26. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 8.*

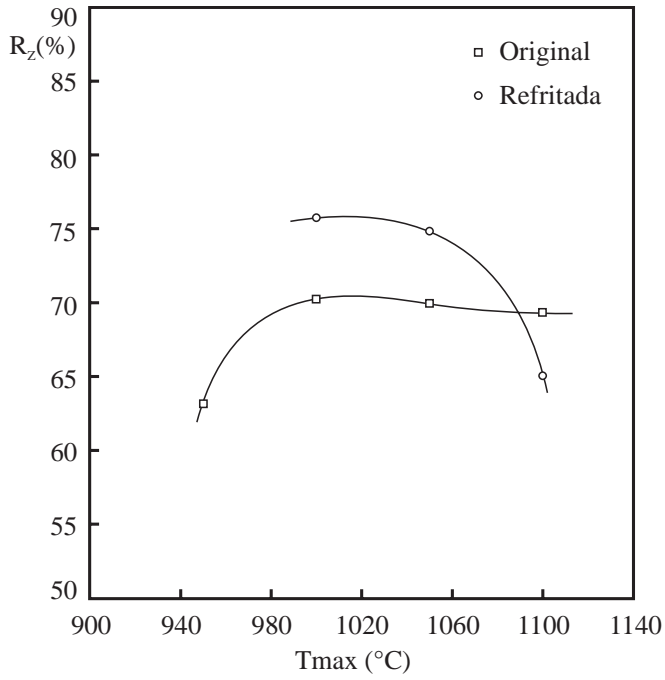


Figura 5.27. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 9.

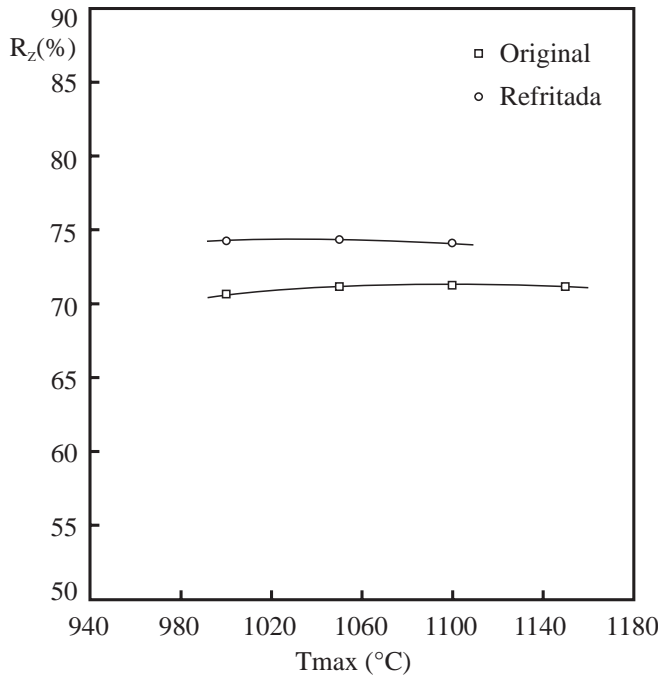


Figura 5.28. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 10.

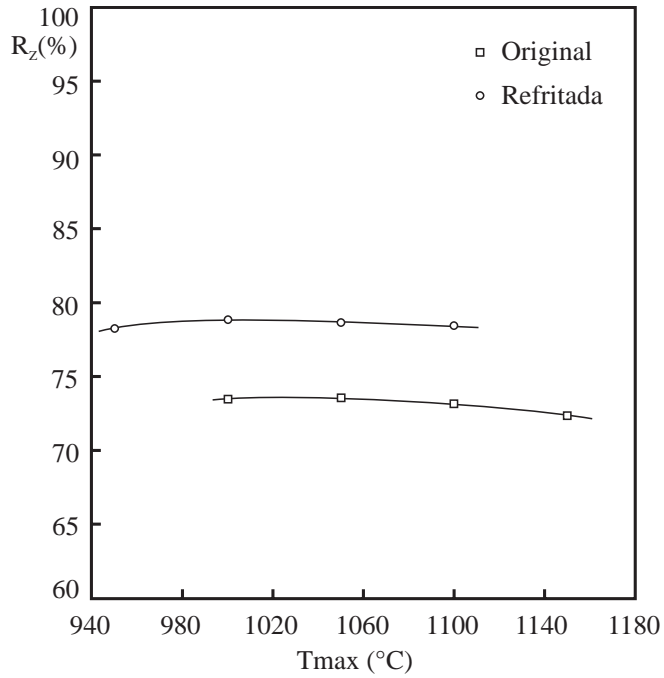


Figura 5.29. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 11.

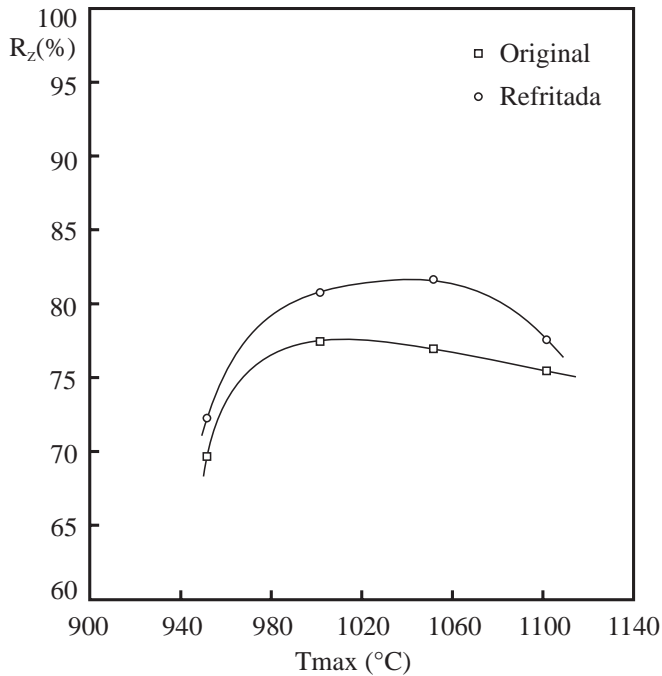


Figura 5.30. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 12.

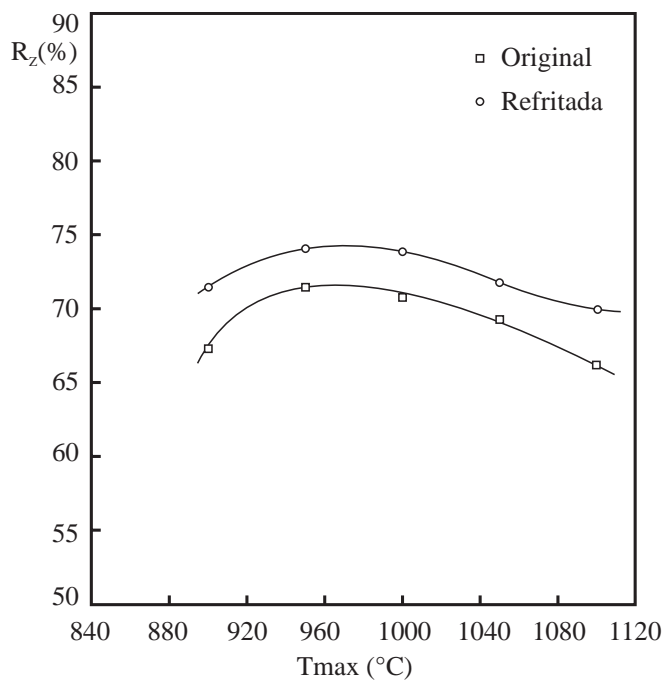


Figura 5.31. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 13.

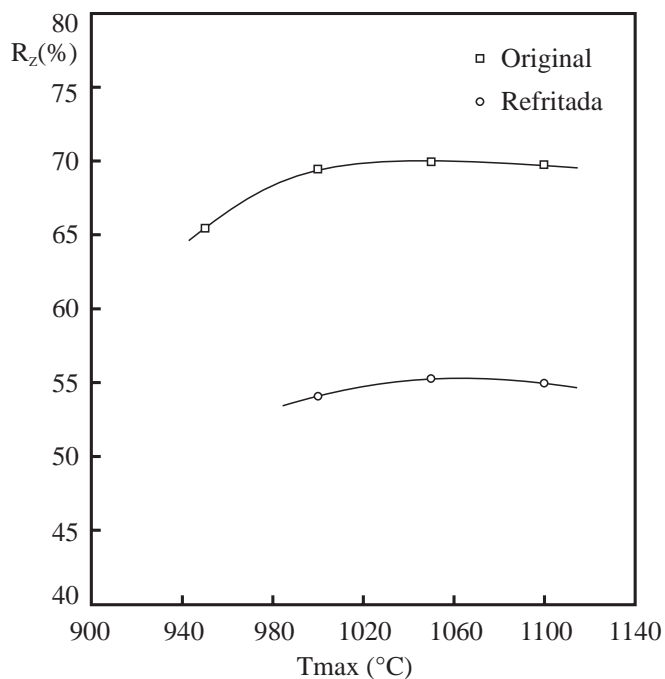


Figura 5.32. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 14.

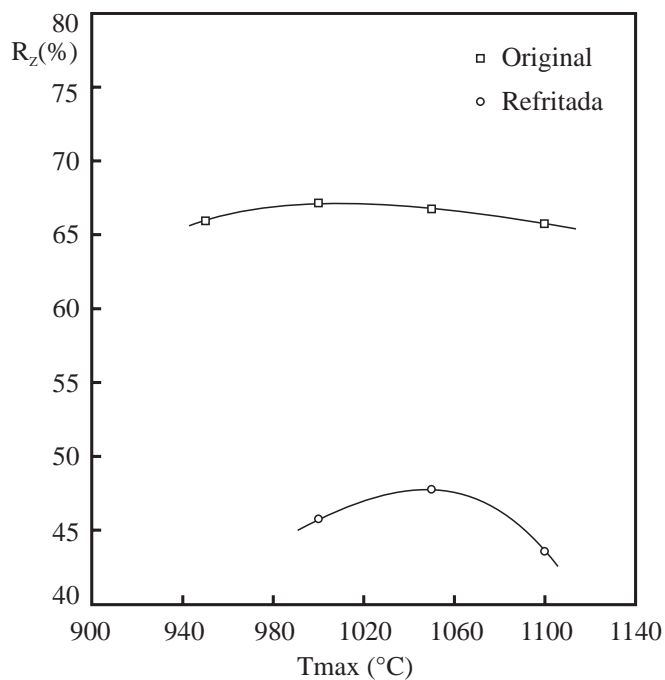


Figura 5.33. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 15.

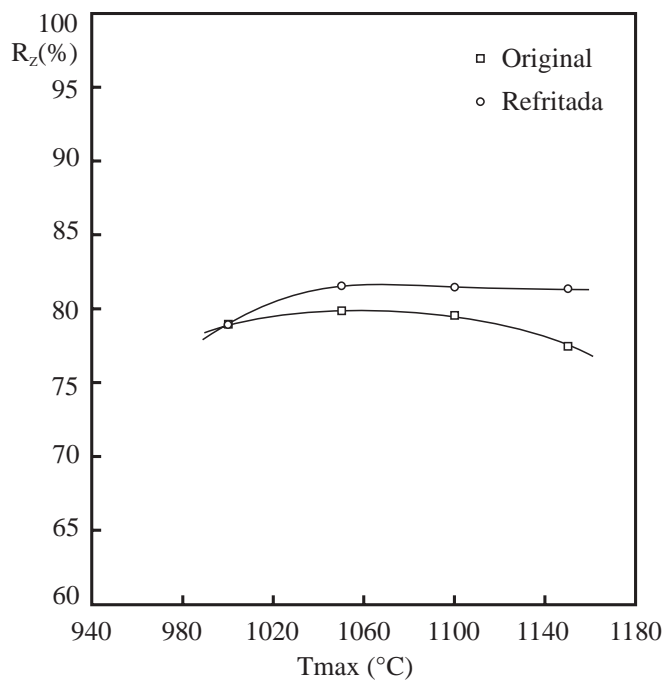


Figura 5.34. Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción.
Frita n° 16.

Tablas 5.21. Índices de blancura máximos de los vidriados obtenidos con las fritas de circonio estudiadas (originales y refritadas). Temperaturas máximas de cocción a las que se obtienen.

Muestra	Temperatura (°C) de máximo R_z Muestra original	R_z (%) Muestra original	Temperatura (°C) de máximo R_z Muestra refritada	R_z (%) Muestra refritada
Frita 1	1000	76.0	1000	75.8
Frita 2	1000	76.5	1050	68.3
Frita 3	1000	75.5	1000	62.0
Frita 4	1000	76.8	1000	69.2
Frita 5	1000	75.4	1050	79.8
Frita 6	1000	74.5	1000	68.3
Frita 7	1100	75.0	1000	77.1
Frita 8	1050	72.0	1050	67.2
Frita 9	1000	70.3	1000	75.8
Frita 10	1100	71.3	1050	74.4
Frita 11	1050	73.6	1000	78.9
Frita 12	1000	77.5	1050	81.7
Frita 13	950	71.5	950	74.1
Frita 14	1050	70.0	1050	55.3
Frita 15	1000	67.2	1050	47.8
Frita 16	1050	79.9	1050	81.6

Al examinar los resultados obtenidos se observa que la operación de refritado parece influir de distinta manera sobre el índice de blancura de los vidriados. Cuando se parte de fritas industriales refritadas que contienen bajos contenidos en óxidos alcalinotérreos y altos porcentajes de B_2O_3 y/o PbO (caso de las fritas 2,3,4,14 y 15 que pueden catalogarse como fritas de baja viscosidad en fundido), se aprecia una disminución de los índices de blancura de los vidriados que se preparan a partir de ellas con respecto a los preparados con las fritas originales. Por el contrario, los vidriados preparados con las fritas industriales refundidas que poseen porcentajes elevados de óxidos alcalinotérreos y bajos contenidos en B_2O_3 y/o PbO , presentan índices de blancura superiores a los de los obtenidos con las fritas originales.

Para tratar de averiguar las causas de comportamientos tan dispares, se observó al MEB una muestra de cada una de las fritas, antes y después de refundirlas. El procedimiento experimental seguido se ha detallado en el punto 4.3.4.

De entre las muestras obtenidas se han elegido como representativas de cada comportamiento las referenciadas con los números 11 y 14. La primera, al ser refritada, da lugar a vidriados con mayor índice de blancura que los de la frita original, y la segunda es representativa del comportamiento opuesto.

En las figura 5.35 y 5.36 se muestran las fotografías de la microestructura de la frita 11 original y refundida. En la figura 5.36 puede observarse la presencia de cristales infundidos de circón con los cantos redondeados en menor cantidad y de menor tamaño que los que aparecen en la frita 11 original (Fig. 5.35). Quizá por ello no pudieron ser detectados por difracción de rayos X.

En las figuras 5.37 y 5.38 se muestran las fotografías de la microestructura de la frita 14 original y refundida. En esta última no se detecta la presencia de ninguna fase cristalina.

Aún cuando en ambos casos, se ha producido la disolución de los aglomerados cristalinos presentes en las fritas originales, en la frita 11 quedaron por disolver cristales de circón, mientras que en la frita 14 se disolvieron totalmente.

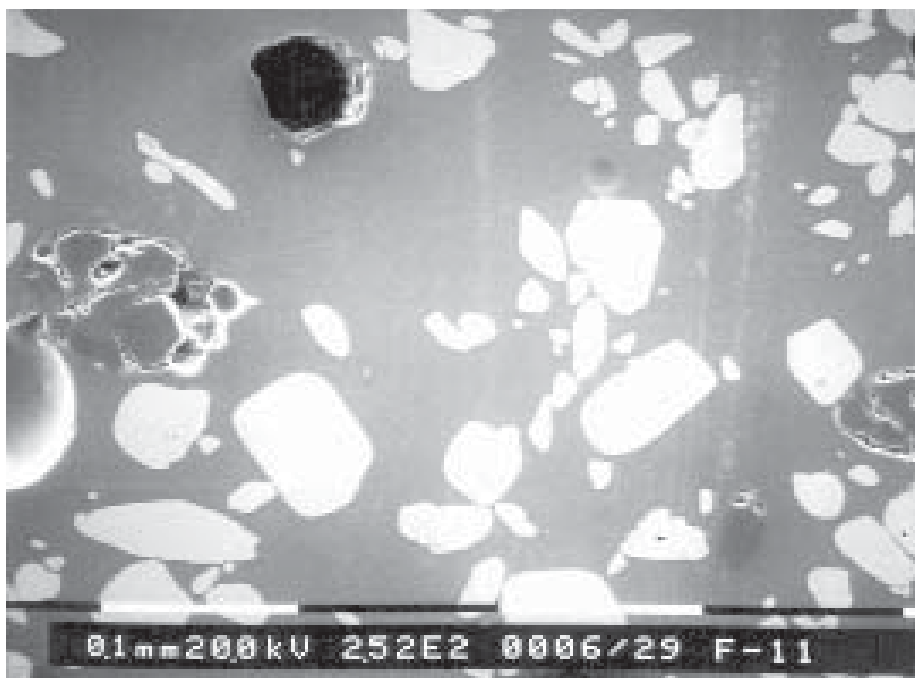


Figura 5.35. Fotografía de la microestructura de la frita n° 11 original.

La presencia o no de núcleos cristalinos en las fritas, podría ser la causa por la cual se obtiene, a partir de ellas, vidriados de diferente índice de blancura. En efecto, los vidriados obtenidos a partir de la frita 11 refundida que aún contiene cristales de circón infundidos, tienen mayor índice de blancura que los obtenidos con la frita 11 original. En cambio los obtenidos a partir de la frita 14 refundida poseen menor índice de blancura que los vidriados obtenidos con la frita 14 original.

En apoyo de esta hipótesis, debe considerarse que la velocidad de formación de fases cristalinas, de la que depende el número y tamaño de las mismas en el producto final, es directamente proporcional al número y tamaño de núcleos cristalinos presentes en el seno de la fase vítrea donde se produce la cristalización. Esto explicaría que la frita 11 refundida, al poseer cristales de circón sin disolver que pueden actuar como núcleos de cristalización, dé lugar a vidriados con mayor índice de blancura que los obtenidos con la frita 11 original, en la que los cristales de circón eran de mayor tamaño, mientras que la frita 14 refundida, que es un vidrio homogéneo y, por tanto, no posee núcleos de cristalización, dé lugar a vidriados menos blancos que los preparados con la frita 14 original, en la que sí había estos núcleos.



Figura 5.36. Fotografía de la microestructura de la frita n° 11 refritada.

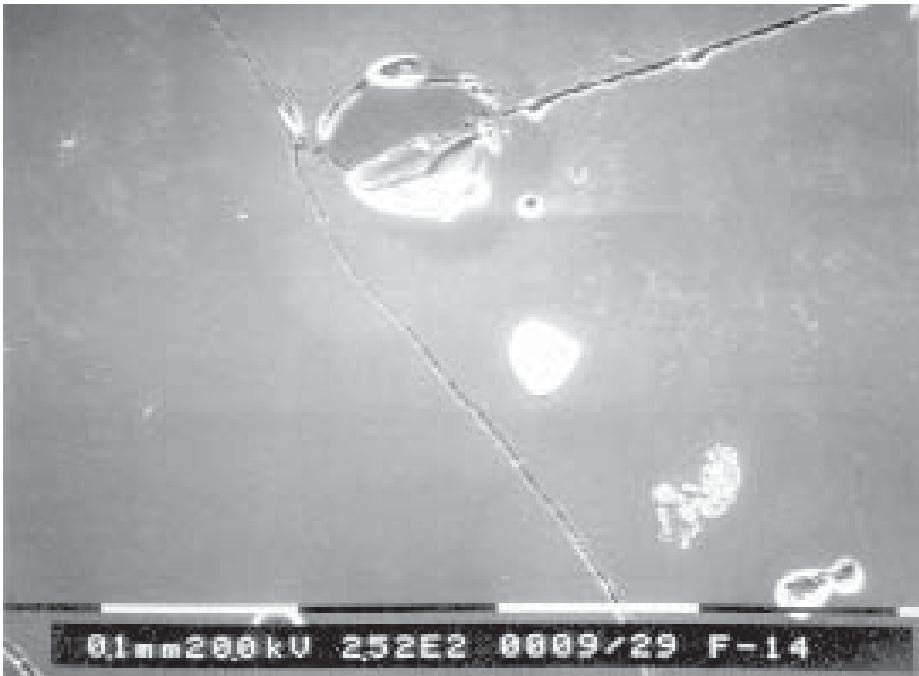


Figura 5.37. Fotografía de la microestructura de la frita n° 14 original.



Figura 5.38. Fotografía de la microestructura de la frita n° 14 refritada.

De cuanto antecede puede concluirse que los agregados cristalinos (infundidos) presentes en las fritas de circonio pueden actuar como núcleos que favorecen la formación de los cristales causantes del mayor o menor índice de blancura de los vidriados que se obtienen a partir de ellas. Por ello, antes de tratar de averiguar el mecanismo por el cual se produce la blancura de los vidriados, es preciso estudiar los factores que influyen sobre la homogeneidad de las fritas de partida.

5.3. INFLUENCIA DEL PROCESO DE FRITADO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS PARTÍCULAS INFUNDIDAS PRESENTES EN LA FRITA RESULTANTE.

En el apartado 2.1. se describió el proceso de fabricación de fritas cerámicas. Con frecuencia se detecta en las fritas industriales la presencia de infundidos, sobre todo cuando las materias primas utilizadas tienen cuarzo o circonio en proporciones relativamente elevadas. El tamaño de estos infundidos es variable, pudiendo oscilar entre unos pocos milímetros y algunos micrómetros. Como se ha indicado en el apartado anterior, los infundidos cuyo tamaño es del orden de algunos micrómetros parecen jugar un importante papel como núcleos de cristalización, contribuyendo a la mejora del índice de blancura de los vidriados obtenidos a partir de fritas conteniendo circonio.

Con vistas a mejorar la información existente acerca del modo en que el desarrollo de algunas etapas del proceso de fritado y el valor de algunas variables del mismo puede afectar a la presencia o no de fases cristalinas infundidas en las fritas obtenidas, se realizaron varias series de experimentos, cuyos resultados se exponen a continuación.

En estos experimentos se estudiaron las etapas de mezclado de materias primas y de fusión (características de los hornos), así como la influencia de las variables: tiempo de residencia en el horno y temperatura de fritado.

5.3.1. Mezclado de las materias primas.

Para conocer la posible influencia del mezclado de las materias primas sobre las características de la frita resultante, se realizaron los siguientes experimentos:

- a) Se mezclaron las materias primas de partida de la frita nº 17 con una mezcladora industrial y con una mezcladora de laboratorio más rápida.
- b) Se fundió las materias primas, mezcladas por uno y otro procedimiento, en un horno semiindustrial, empleando un mismo ciclo térmico.
- c) Se hizo el análisis químico y se observó por microscopía electrónica de barrido la microestructura de las dos fritas obtenidas, siguiendo la metodología detallada en los puntos 4.3.1. y 4.3.4. Asimismo, se realizó la determinación cuantitativa (por difracción de rayos X) de las fases cristalinas presentes en estas fritas, de la forma descrita en el apartado 4.3.3.

Para ambas fritas se obtuvo la misma composición química, coincidente con la de la 17 fabricada industrialmente (Tabla 4.17). Este resultado parece indicar que los dos procedimientos de mezclado empleados eran igualmente efectivos en lo que a la composición química de la frita resultante se refiere.

La determinación por DRX de las fases cristalinas presentes en las dos fritas obtenidas puso de manifiesto la existencia de una sola especie cristalina, óxido de circonio, que se encontraba en diferente proporción en cada una de ellas. En efecto, la que se había preparado a partir de las materias primas mezcladas con un equipo industrial presentaba una intensidad relativa $I_{ZrO_2}/I_{Al_2O_3}$ de 1,20, y la preparada con la mezcladora de laboratorio, una intensidad relativa de 1,45. Este resultado indicaba la existencia de una mayor cantidad de cristales de ZrO_2 en la frita aludida en segundo lugar. Si se admite que los cristales de ZrO_2 detectados por DRX se forman por desvitrificación de la fase vítrea (puesto que dicho óxido no se había introducido como materia prima de partida), el resultado obtenido parece indicar que en la frita preparada haciendo uso de la mezcladora de laboratorio se había producido una disolución más completa del circón contenido en las materias primas, lo cual debe favorecer la cristalización de ZrO_2 a partir del fundido.

La observación por microscopía electrónica de ambas fritas corroboró lo indicado en el párrafo anterior, ya que se observó la presencia de una mayor proporción de cristales de ZrO_2 en la frita preparada homogeneizando las materias primas en la mezcladora de laboratorio. Cabe resaltar que en ambas fritas apenas se observaron partículas cristalinas infundidas (cuarzo, circón, etc).

De cuanto antecede puede concluirse que el procedimiento de mezclado de las materias primas puede afectar a la mayor o menor facilidad de disolución de éstas en la fase vítrea, y por tanto, al número y tamaño de las partículas cristalinas presentes en la frita resultante.

5.3.2. Características del horno de fusión.

Se han realizado experimentos con dos tipos de horno de fritado diferentes:

- a) Un horno industrial continuo de balsa de los que se emplean para fabricar las fritas que se comercializan actualmente (utiliza gas natural como combustible y aire enriquecido con oxígeno).
- b) Un horno semiindustrial, que utiliza también gas natural como combustible, en el que las materias primas se funden a la misma temperatura que en los hornos industriales.

Para la realización de estos ensayos se utilizó la mezcla de materias primas correspondiente a la frita 17.

El análisis químico de las fritas obtenidas fue prácticamente idéntico y coincidente con el de la frita 17 fabricada industrialmente (Tabla 4.17), lo cual indicaba que la composición química de la frita resultante no había sido afectada por el empleo de uno u otro tipo de horno.

En la tabla 5.22 se resumen los resultados correspondientes a las intensidades relativas $I_{ZrO_2}/I_{Al_2O_3}$ e $I_{CIRCON}/I_{Al_2O_3}$, determinadas por difracción de rayos X, de las dos fritas obtenidas.

Tabla 5.22. *Intensidades relativas de pico de ZrO_2 y circón detectadas en la frita 17 para las condiciones de fritado ensayadas.*

FRITA	$I_{ZrO_2}/I_{Al_2O_3}$	$I_{CIRCON}/I_{Al_2O_3}$
Fusión industrial	1.05	1.59
Fusión semiindustrial	1.20	-

Como puede apreciarse, en la frita obtenida en el horno industrial se detecta circón sin disolver, y una cierta cantidad de óxido de circonio, cristalizado a partir de la fase vítrea, que es inferior a la que contiene la frita preparada en horno semiindustrial, en la que, además, no se detecta el circón. Estos hechos ponen de manifiesto que, en este caso, la fusión semiindustrial ha sido más energética que la industrial, ya que en la primera se ha llegado a disolver por completo las materias primas de partida.

Es importante señalar que en la muestra de la frita 17 fabricada industrialmente no se detectó por DRX ninguna especie cristalina. En cambio, en la obtenida por fusión en horno industrial de las materias primas utilizadas para obtener dicha frita, para realizar esta parte del estudio, se encontró circón y ZrO_2 . Este resultado indica que entre dos procesos industriales de fritado pueden existir diferencias que, con frecuencia, escapan a los controles habituales de fabricación.

5.3.3. Tiempo de residencia.

Para determinar la influencia del tiempo de residencia de la masa fundida en el interior del horno de fritado, sobre las características de la frita resultante, se utilizó el horno semiindustrial utilizado en los ensayos descritos en el apartado 5.3.2. Para realizar el estudio se partió de la mezcla de materias primas correspondiente a la frita nº 12. Se ensayaron tres temperaturas máximas (1470, 1500 y 1530 °C) con el fin de determinar simultáneamente la influencia de la temperatura máxima de fusión (Ver apartado 5.3.4). Asimismo se utilizaron ciclos de fritado que diferían en el tiempo de permanencia a la temperatura máxima. Las fritas obtenidas se denominaron 12a, 12b, 12c, 12d, 12e y 12f.

Se realizó análisis químico de las fritas resultantes, obteniendo idéntico resultado para todas ellas, que era coincidente con el de la frita 12 de procedencia industrial (Tabla 4.12). Este resultado puso de manifiesto la escasa influencia del tiempo de residencia y de la temperatura máxima de fusión sobre la composición química de la frita resultante, siempre que esta última se encuentre por encima de los 1450°C.

Todas las fritas obtenidas se sometieron a un examen visual, separando las partículas opacas presentes y pesándolas a continuación. En la tabla 5.23 se detallan los resultados obtenidos.

Tabla 5.23. Porcentaje (en peso) de partículas opacas en la Frita 12 para la condiciones de fritado ensayadas.

Muestra	Temperatura máxima (°C)	Tiempo de residencia	Porcentaje de partículas opacas
12a	1470	LARGO	4.4
12b	1500	LARGO	2.3
12c	1530	LARGO	2.9
12d	1470	CORTO	7.0
12e	1500	CORTO	2.9
12f	1530	CORTO	2.6

Como puede apreciarse, el tiempo de residencia sólo influye sensiblemente sobre la cantidad de partículas que se detectan en las fritas resultantes de fundir las materias primas según ciclos de temperaturas máximas inferiores a 1500 °C.

En la Tabla 5.24 se detallan los valores de las intensidades relativas ICIRCON/Al₂O₃, determinadas por difracción de rayos X para las distintas fritas obtenidas. Como puede apreciarse, al aumentar el tiempo de residencia se reduce el porcentaje de cristales de circón presentes para las temperaturas de 1470 y 1500 °C. En el caso de los experimentos realizados a 1530 °C no se obtuvo respuesta del DRX.

Tabla 5.24. Intensidades relativas de pico de circón detectadas en la frita 12 para las condiciones de fritado ensayadas.

Muestra	Temperatura máxima (°C)	Tiempo de residencia	ICIRCON/Al₂O₃
12a	1470	LARGO	1.10
12b	1500	LARGO	0.42
12c	1530	LARGO	-
12d	1470	CORTO	1.46
12e	1500	CORTO	0.52
12f	1530	CORTO	-

Estos resultados están de acuerdo con los derivados de la observación visual de las fritas obtenidas a 1470 y 1500 °C. En las muestras fritadas a 1530 °C no se detecta por DRX la presencia de circón a pesar de que el examen visual pone

de manifiesto la existencia de partículas opacas. Esto puede deberse a que la opacidad se debe a la presencia de óxido de circonio cristalizado durante el enfriamiento de la frita, que no se analizó.

5.3.4 Temperatura máxima del horno.

De los resultados que se han expuesto en la Tabla 5.23 se deduce que al aumentar la temperatura máxima del horno de 1470 a 1500 °C se produce una disminución considerable del porcentaje de partículas opacas en la frita resultante. Si se sigue aumentando la temperatura del horno se obtienen resultados contrapuestos, según se opere a tiempo de residencia largo o corto.

Este resultado se confirma al observar los datos de la Tabla 5.24, en la que se aprecia una disminución de la intensidad del pico del circón a medida que aumenta la temperatura del horno.

Como se indicó anteriormente, la existencia de partículas opacas en las fritas obtenidas a 1530 °C hace suponer que debe haberse producido una cristalización parcial de ZrO_2 , en el seno de la masa fundida.

Para confirmar estas hipótesis, se procedió a la observación por microscopía electrónica de barrido de las fritas preparadas a temperaturas de horno de 1470 y 1530 °C con los siguientes resultados:

- a) La muestra resultante del fritado a 1470 °C presentaba dos fracciones diferentes: una transparente y otra opaca.

En la fracción transparente, se observaba gran cantidad de partículas infundidas de circón, con cantos vivos, de tamaño comprendido entre 25 y 40 micrómetros, aproximadamente.

En la fracción opaca, aparecían partículas de circón más grandes y en mayor proporción que en la fracción transparente. Asimismo, se observaban algunas partículas de cuarzo de un tamaño medio de 25 micrómetros, y algún cristal de óxido de circonio.

- b) La muestra fritada a 1530 °C presentaba asimismo una fracción transparente y una opaca.

En la fracción transparente, había muy pocas partículas de circón de cantos redondeados. En cambio se observaba la presencia de partículas de óxido de circonio provenientes probablemente de un fenómeno de cristalización a partir del fundido.

En la fracción opaca, formada mayoritariamente por agrupaciones de cristales de óxido de circonio, apenas se detectó alguna partícula de circón de cantos redondeados.

Todas estas observaciones ponen de manifiesto que la solubilidad o capacidad de fusión del circón se incrementa al aumentar la temperatura de fritado. Asimismo se evidencia la aparición de cristales de óxido de circonio a la mayor temperatura de fritado ensayada.

5.4. INFLUENCIA DE LA DISTRIBUCIÓN POR TAMAÑOS DE LAS PARTÍCULAS DE CIRCÓN PRESENTES EN LAS MATERIAS PRIMAS SOBRE SU CAPACIDAD DE DISOLUCIÓN (O FUSIÓN) EN LA FASE VÍTREA QUE SE FORMA DURANTE EL PROCESO DE FRITADO.

En este apartado se exponen los resultados obtenidos al estudiar la relación entre el tamaño de partícula del circón contenido en las materias primas y su grado de disolución en la fase vítrea, íntimamente relacionado con el número y tamaño de los infundidos de circón presentes en la frita resultante.

El estudio se realizó con una frita, que se designa como frita 19, que se preparó en laboratorio utilizando cuatro tipos de circón comerciales, de idéntica composición química y diferente distribución granulométrica. Las características de las materias primas utilizadas para preparar la frita 19 se detallan en el apartado 4.1, así como la proporción en la que se mezclaron. El proceso de fritado se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento experimental descrito en el apartado 4.2.1, y la determinación cuantitativa del circón presente en las fritas resultantes se realizó en la forma descrita en el apartado 4.3.3 (método del patrón interno).

En la tabla 5.25 se detallan los valores de las intensidades relativas $ICIRCON/IAI_2O_3$ correspondientes a las cuatro fritas obtenidas con las cuatro muestras de circón ensayadas que se mantuvieron durante diferentes tiempos a la temperatura de fritado de 1450°C. Estos resultados se han representado en la

Figura 5.39 en la forma ICIRCON/IAI₂O₃ frente al tiempo de residencia para cada una de las cuatro fritas preparadas. El valor de ICIRCON/IAI₂O₃ correspondiente al t=0 se ha determinado en una muestra preparada por mezcla íntima de circón 4 y una frita preparada por fusión de las materias primas exentas de circón. El valor obtenido resultó ser ICIRCON/IAI₂O₃ = 1,262

Tabla 5.25. *Intensidades relativas de pico de circón obtenidas para las fritas preparadas a partir de circón de diferentes granulometrías, operando con distintos tiempos de residencia a la temperatura de fritado (1450°C).*

t (min)	Tipo de circón utilizado en las materias primas			
	Circón 1 (d ₅₀ =141.4µm)	Circón 2 (d ₅₀ =36.3µm)	Circón 3 (d ₅₀ =24.1µm)	Circón 4 (d ₅₀ =1.9µm)
5	1.05	0.66	0.62	0.46
10	0.89	0.51	0.45	0.36
20	0.71	0.49	0.42	0.27
40	0.51	0.47	0.37	-

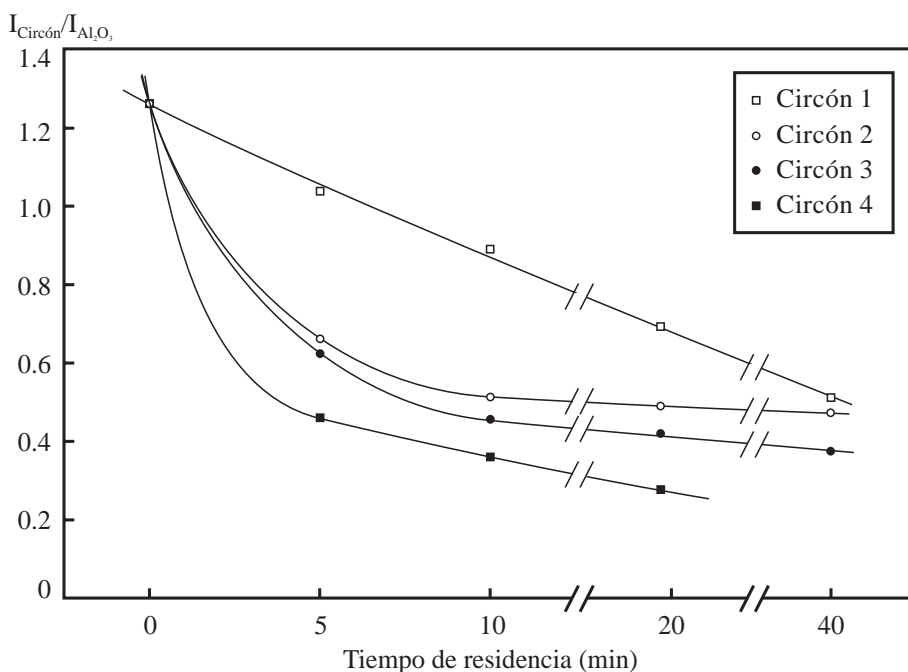


Figura 5.39. *Influencia de la distribución granulométrica del circón de partida sobre su grado de disolución en la fase vítrea. (Frita n° 19).*

Los resultados obtenidos parecen indicar que la disolución de circón es más rápida cuando se reduce su tamaño medio inicial de partícula, llegando a disolverse totalmente al cabo de 40 minutos de residencia cuando se parte del circón de menor tamaño de partícula. Asimismo, puede observarse que la velocidad de disolución (pendiente de las curvas de la figura 5.39) disminuye a medida que aumenta el tiempo de residencia. Este hecho se debe al progresivo enriquecimiento en óxido de circonio de la fase vítrea, que trae como consecuencia, por una parte, la progresiva disminución del gradiente de concentraciones de circonio entre la interfase de partícula cristalina y el seno de la fase vítrea, y por otra, el aumento paulatino de su viscosidad, que disminuye el valor del coeficiente de transporte de materia correspondiente.

5.5. RELACIÓN ENTRE EL PORCENTAJE DE FASES CRISTALINAS PRESENTES EN LOS VIDRIADOS DE CIRCONIO Y SU ÍNDICE DE BLANCURA.

Hasta ahora se ha observado que la blancura de los vidriados preparados con fritas de circonio es proporcional al contenido total de este elemento en dichas fritas y al número y tamaño de partículas cristalinas infundidas o desvitrificadas presentes en las mismas.

En este apartado se estudia la relación existente entre la blancura de los vidriados preparados con fritas de circonio y el porcentaje de fases cristalinas que contienen.

5.5.1. Influencia del ciclo de cocción.

Con la frita 17 se prepararon piezas esmaltadas siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.2.2., que se cocieron a la velocidad de calentamiento que se indica en dicho apartado, manteniéndolas a diferentes temperaturas máximas (900, 950, 1000, 1050 y 1100 °C) durante el mismo tiempo. Inmediatamente después se extrajeron del horno y se enfriaron al aire. Posteriormente, se determinó su índice de blancura y de amarillez en la forma descrita en el apartado 4.3.5.

En la Tabla 5.26 y en la Figura 5.40 se resumen los valores medios de los índices de blancura y de amarillez de los vidriados obtenidos a las diferentes temperaturas máximas utilizadas. Asimismo se incluyen los valores de dichos índices correspondientes a los vidriados obtenidos al someter probetas análogas

a ciclos de cocción idénticos, en lo que a las fases de calentamiento y de temperatura constante se refiere, pero con la etapa de enfriamiento mucho más lenta (dentro del horno).

En la citada figura 5.40 puede observarse que, en ambos casos, la evolución del índice de blancura y del índice de amarillez siguen trayectorias inversas, de modo que a las temperaturas a las que se alcanza los valores óptimos de blancura corresponden los valores más bajos de índice de amarillez. Por otra parte, el hecho de que no se aprecien diferencias importantes entre los valores de dichos índices obtenidos para los vidriados resultantes de los dos tipos de ciclo térmico ensayados (con diferente etapa de enfriamiento), parece poner de manifiesto que el fenómeno que origina la blancura del vidriado se desarrolla casi completamente durante la etapa de calentamiento del ciclo de cocción.

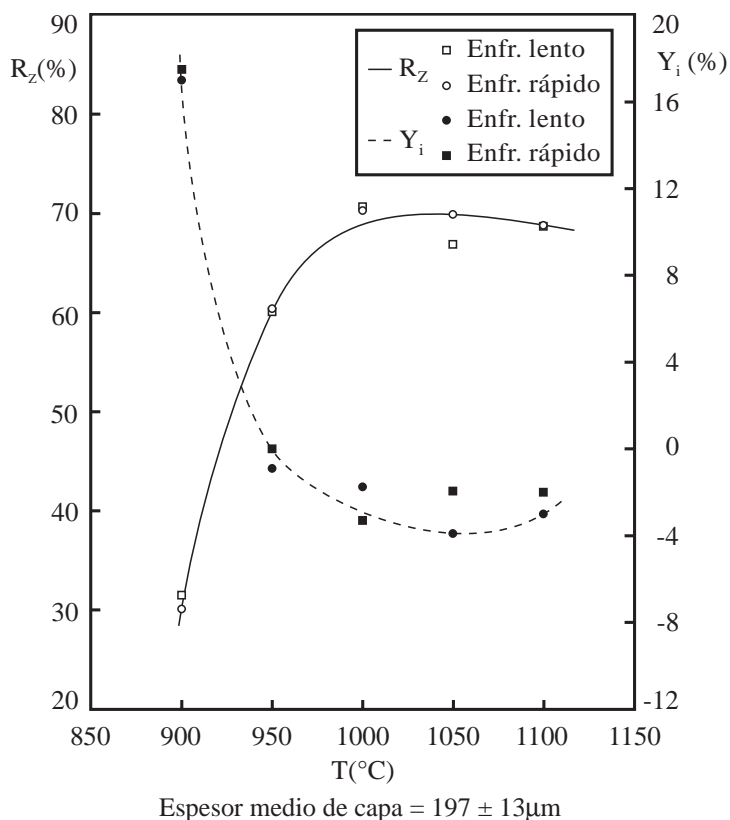


Figura 5.40. Variación de los índices de blancura y amarillez con la temperatura máxima de cocción del vidriado, para los dos tipos de ciclo térmico empleados.

Tabla 5.26. *Valores de los índices de blancura (R_z) y amarillez (Y_i) para las temperaturas máximas y tipo de enfriamiento ensayados.*

Temperatura (°C)	Tipo de enfriamiento	R_z (%)	Y_i (%)
900	lento	31.5	16.6
950	lento	60.1	-0.5
1000	lento	70.7	-1.7
1050	lento	66.9	-3.8
1100	lento	68.7	-3.0
900	rápido	30.1	16.8
950	rápido	60.4	0.0
1000	rápido	70.3	-3.7
1050	rápido	69.9	-1.9
1100	rápido	68.8	-2.0

5.5.2. Determinación de la fracción de especies cristalinas presentes en los vidriados resultantes de los diferentes ciclos de cocción ensayados.

Para determinar la evolución del tipo, tamaño y porcentaje de las especies cristalinas presentes en los vidriados, preparados a partir de la frita 17, cuando se aumentaba la temperatura máxima de cocción, se realizaron dos tipos de ensayos:

- 1) Observación por microscopía electrónica de barrido de los vidriados cocidos a cada una de las cinco temperaturas máximas ensayadas (900, 950, 1000, 1050 y 1100°C).
- 2) Determinación cuantitativa por DRX de las especies cristalinas presentes en las probetas cilíndricas conformadas según el procedimiento detallado en el punto 4.2.3. y cocidas a las temperaturas máximas mencionadas. Para ello se siguió el procedimiento del patrón interno, y el método de adiciones sucesivas descritos en el punto 4.3.3.

Ambos ensayos se realizaron sobre las muestras respectivas (vidriados y botones) enfriadas rápidamente, puesto que, como se ha dicho anteriormente, no existían diferencias apreciables originadas por el tipo de enfriamiento empleado.

En las figuras 5.41 a 5.45 se muestran las fotografías correspondientes a la microestructura de los cinco vidriados obtenidos. La observación de las mismas

pone de manifiesto que, a la menor temperatura ensayada (900 °C), la cristalización del circón (única especie cristalina que aparece en todo el intervalo de temperaturas ensayado) no se ha producido en extensión apreciable. A temperaturas intermedias (950 y 1000 °C), la proporción de circón cristalizado se incrementa considerablemente. A partir de 1050°C se observa un ligero aumento del tamaño de los cristales, pero no un incremento en su número.

En la Tabla 5.27 (segunda columna) y en la Figura 5.46 se detallan los valores de la relación entre las intensidades relativas (detectadas por DRX) del circón contenido en los botones de fusión preparados en las condiciones descritas anteriormente, y del corindón añadido como patrón interno.

Tabla 5.27. *ICircón/Al₂O₃ de los botones de fusión cocidos a diferentes temperaturas máximas.*

T (°C)	ICIRCON/Al ₂ O ₃
900	0.47
950	0.79
1000	0.95
1050	0.94
1100	0.90

A partir de estos valores, y siguiendo el método de adiciones sucesivas, se determinó la fracción másica de circón presente en el vidriado, a cada una de las temperaturas máximas ensayadas. Los resultados se detallan en la Tabla 5.28 y en la Figura 5.47. En dicha tabla se incluyen los valores de la razón entre el contenido en cristales de circón de la muestra (w_{SZ}) y el que tendría si todo el circonio de la frita se hubiera convertido en cristales de cicón ($w_{SZmax}=0,17$).



Figura 5.41. Fotografía de la microestructura del vidrioado cocido a 900°C de temperatura máxima.



Figura 5.42. Fotografía de la microestructura del vidrioado cocido a 950°C de temperatura máxima.

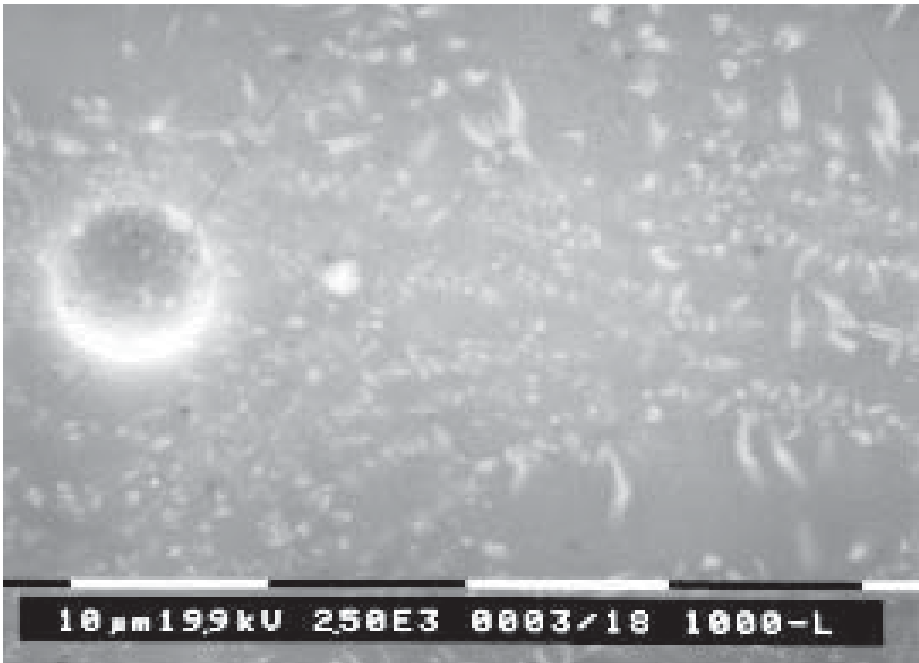


Figura 5.43. Fotografía de la microestructura del vidrioado cocido a 1000°C de temperatura máxima.

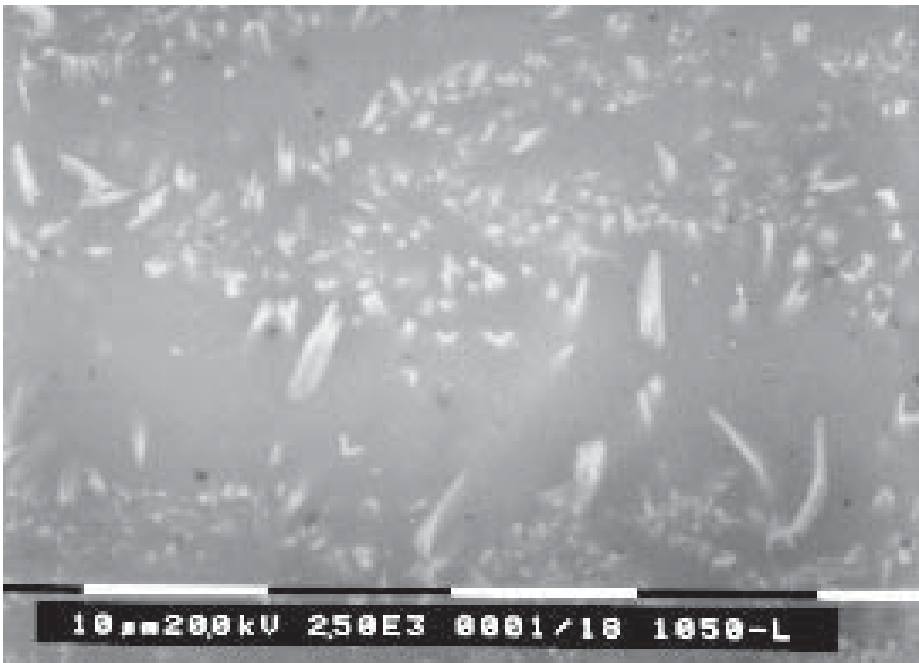


Figura 5.44. Fotografía de la microestructura del vidrioado cocido a 1050°C de temperatura máxima.

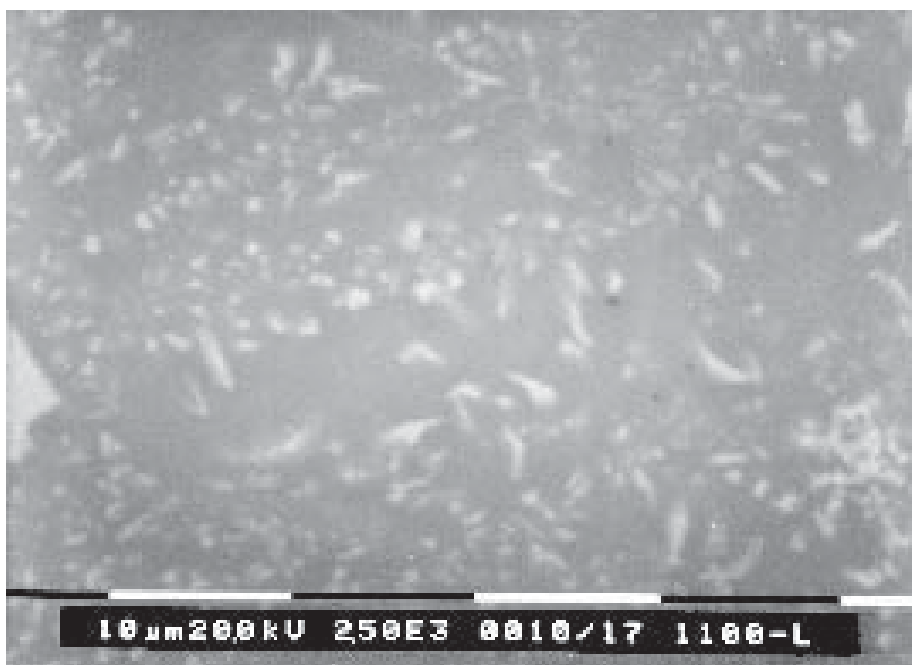


Figura 5.45. Fotografía de la microestructura del vidriado cocido a 1100°C de temperatura máxima.

Tabla 5.28. Fracción másica de circón cristalizado a diferentes temperaturas máximas de cocción.

T (°C)	w_{SZ}	w_{SZ}/w_{SZmax}
900	0.08	0.40
950	0.13	0.79
1000	0.16	0.94
1050	0.16	0.93
1100	0.15	0.90

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que se produce un aumento progresivo de la fracción másica de circón (w_{SZ}) a medida que se incrementa la temperatura máxima de cocción, hasta la temperatura de 1000 °C. A temperaturas un poco más elevadas (1050-1100 °C) la proporción de dicha fase disminuye ligeramente, probablemente debido a una disolución parcial en la fase vítrea. Al comparar los valores de w_{SZ} con el valor teórico que se obtendría si todo el circonio de la frita cristalizara en forma de circón (w_{SZmax}), se observa que cuando se alcanzan las temperaturas adecuadas de maduración del vidriado (1000-1100 °C), se produce la cristalización del circón en un porcentaje muy próximo al máximo posible.

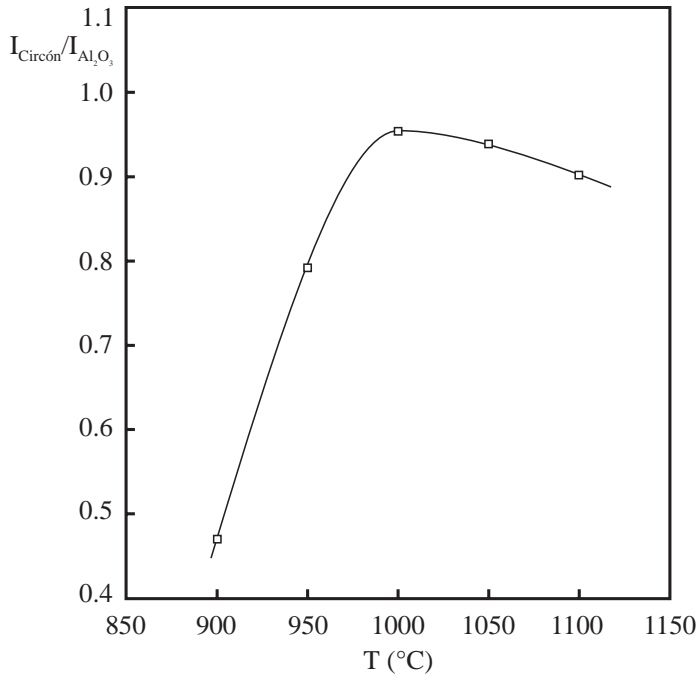


Figura 5.46. Variación de $I_{\text{Circón}}/I_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ con la temperatura máxima de cocción de los botones de fusión.

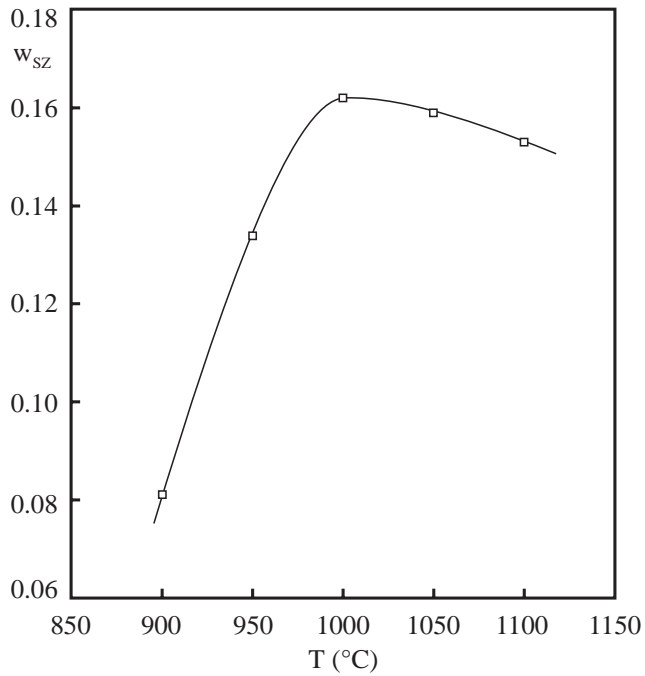


Figura 5.47. Variación de la fracción másica de cristales de circón con la temperatura máxima de cocción.

5.5.3. Relación entre el índice de blancura del vidriado y la fracción másica de circón cristalizado que contiene.

A partir de los resultados anteriores se ha representado en la Figura 5.48 la variación de la opacidad del vidriado (expresada como índice de blancura) y de la fracción másica de circón cristalizado en el mismo, con la temperatura máxima de cocción. Puede observarse que la evolución de ambas variables con dicha temperatura es paralela, lo que parece indicar que existe una cierta relación entre ellas.

Con vistas a determinar la naturaleza de esta relación, se ha representado en la Figura 5.49 los valores medios del índice de blancura de los vidriados obtenidos a las diferentes temperaturas máximas ensayadas, frente a los correspondientes valores de fracción másica de cristales de circón que contienen.

Como puede apreciarse los puntos representados pueden ajustarse bastante bien a una línea recta. En consecuencia, puede afirmarse que, para tamaños de cristal suficientemente pequeños, como los que se han obtenido en los experimentos a que se hace referencia en este apartado, el índice de blancura del vidriado resultante es directamente proporcional al porcentaje de cristales de circón que contiene.

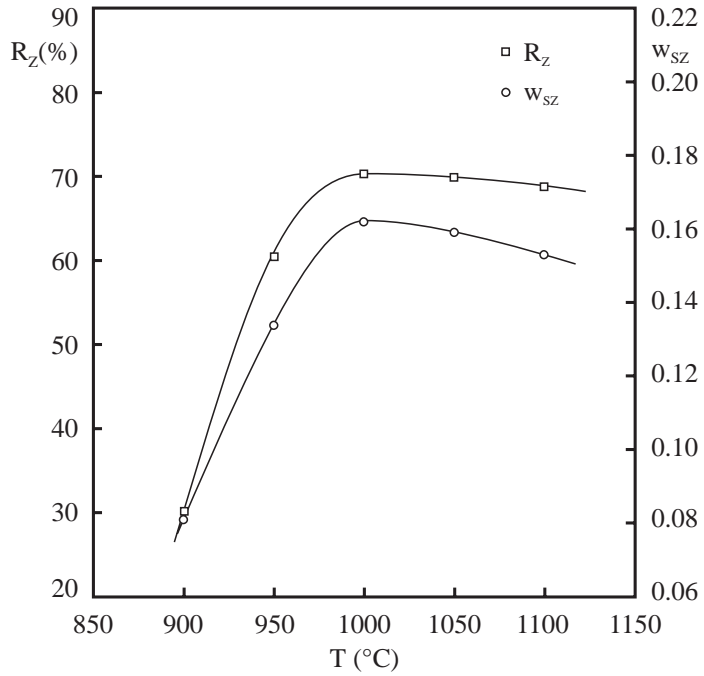


Figura 5.48. Variación del índice de blancura del vidriado y de la fracción másica de cristales de circón cristalizada con la Tmax de cocción.

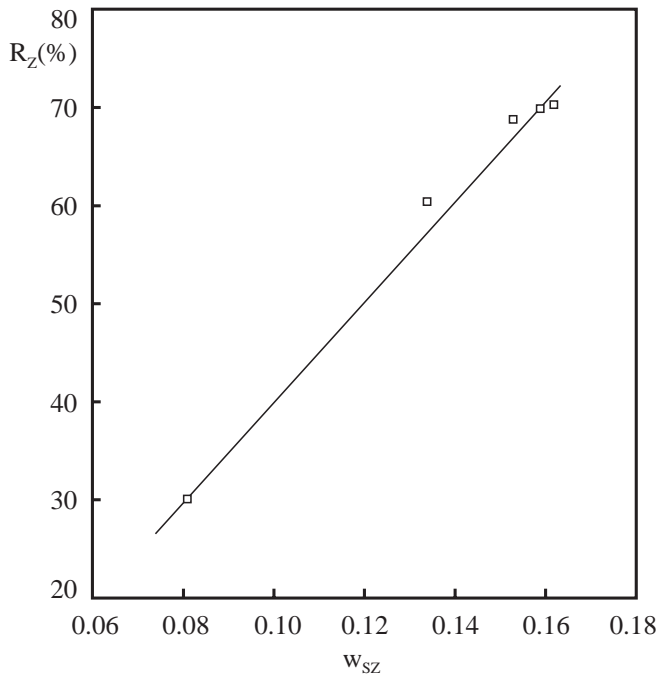


Figura 5.49. Variación del índice de blancura del vidriado con la fracción másica de cristales de circón.

5.6. MECANISMO DE LA FORMACIÓN DE FASES CRISTALINAS DURANTE LA COCCIÓN DE LAS FRITAS PARA OBTENER VIDRIADOS BLANCOS DE CIRCONIO.

Una vez establecida la relación existente entre la opacidad de los vidriados y la fracción de cristales de circón que contienen, se procedió a estudiar el mecanismo por el cual se formaban las fases cristalinas que desvitrifican durante la cocción. Para ello se partió de la fritas 18 y 18-R, preparada esta última en la forma que se indica en el apartado 4.1.

De acuerdo con lo expuesto en la introducción de esta Memoria, el estudio de la cristalización puede realizarse en condiciones isotermas o no isotermas. Se decidió utilizar ambos procedimientos a fin de contrastar los resultados obtenidos.

5.6.1. Estudio de la cristalización por métodos no isotermos.

5.6.1.1. Naturaleza y secuencia de las fases que desvitrifican.

i) Cocción en horno de laboratorio.

Utilizando partículas de la frita 18, de tamaño menor que $40\mu\text{m}$, se preparó una serie de probetas siguiendo el procedimiento detallado en el apartado 4.2.4.

En la figura 5.50 se han representado los difractogramas DRX correspondientes a estas probetas tratadas térmicamente con una velocidad de calentamiento de 5 K/min. , hasta diferentes temperaturas.

En el difractograma correspondiente a la probeta calentada hasta 800°C se aprecia una pequeña cantidad de circón y de ZrO_2 monoclinico ($\text{ZrO}_2\text{-m}$), que coinciden prácticamente con la determinada en la muestra de partida. La presencia de estas fases, que ha sido observada en otros tipos de fritas [27][63] indica que, durante la operación de fritado, no se ha completado el proceso de disolución de las partículas de circón presentes en las materias primas o que se ha producido, durante el enfriamiento de la frita, la desvitrificación de una pequeña proporción de óxido de circonio.

En el difractograma de la probeta calentada hasta 850°C se observa que ha comenzado a cristalizar diópsido y ZrO_2 tetragonal ($\text{ZrO}_2\text{-t}$). La proporción de ambas fases va aumentando, al igual que la de $\text{ZrO}_2\text{-m}$, con la temperatura final

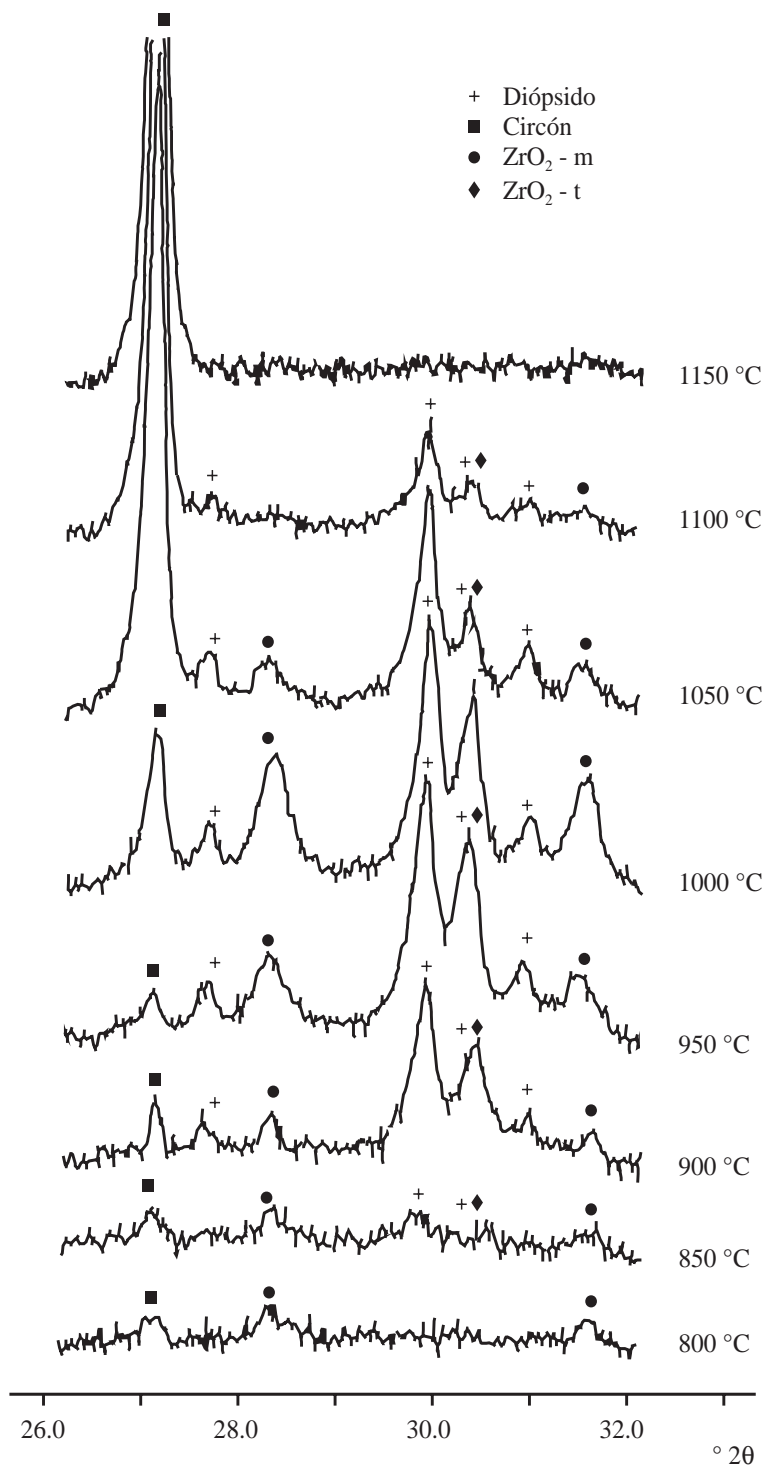


Figura 5.50. Difractogramas correspondientes a la frit 18, tratada térmicamente a diferentes temperaturas máximas. Velocidad de calentamiento 5K/min.

del ciclo, hasta alcanzar un máximo alrededor de los 950-1000°C. A partir de 1000°C, la proporción de dichas fases va disminuyendo, mientras que la del circón sigue aumentando hasta alcanzar un máximo sobre los 1100°C. A esta temperatura no se aprecia ya la presencia de ZrO_2 y el contenido en dióxido de silicio se ha reducido considerablemente.

Al comparar la secuencia de cristalización y la naturaleza de las fases cristalinas que se forman, al calentar la frita aquí estudiada, con las que se describe en la bibliografía para otras fritas de circonio con mayor contenido en B_2O_3 y óxidos alcalinos y menor proporción de MgO y ZnO , se observa una sola diferencia: en la frita estudiada cristaliza dióxido de silicio y en las otras no. La cristalización de ZrO_2 -t, que progresivamente se va transformando en ZrO_2 -m, a medida que se incrementa la temperatura final, así como la posterior reacción de ambas fases con el SiO_2 de la fase vítrea para formar circón, se ha observado en fritas que poseen porcentajes de SiO_2 en su composición del mismo orden que la frita 18 estudiada [27][28][29][30].

En la figura 5.51 se ha representado la intensidad de los picos de difracción, correspondientes a cada una de las fases cristalinas presentes en las probetas tratadas térmicamente, frente a la temperatura final del respectivo ciclo térmico, para tres valores de la velocidad de calentamiento.

Al estudiar las representaciones de dicha figura se observa lo siguiente:

- a) Al aumentar la velocidad de calentamiento, el intervalo de temperatura, en el que se forma cada una de las fases cristalinas antes citadas, se desplaza hacia la zona de temperaturas más altas, sin que se altere la secuencia de formación y desaparición de dichas fases.
- b) La cantidad máxima de circón que cristaliza es prácticamente la misma (13%), para las tres velocidades de calentamiento ensayadas, siendo un poco menor que la más alta posible (13.8%).
- c) La posición del máximo de la curva correspondiente al circón se desplaza hacia la zona de temperaturas más altas a medida que se incrementa la velocidad de calentamiento.
- d) La cantidad máxima que se forma de las otras fases cristalinas parece depender tanto de la velocidad de calentamiento, como de la temperatura final de tratamiento. En efecto, la cantidad de dióxido de silicio y ZrO_2 -t que cris-

taliza en las probetas cocidas hasta 950°C, a una velocidad de calentamiento de 2.5K/min., es mayor que la que cristaliza en las cocidas hasta 1000-1050°C, a una velocidad de calentamiento de 10K/min.

- e) A las temperaturas para las que cristaliza la máxima cantidad de circón, la cantidad de cristales de dióxido presentes va disminuyendo al aumentar la velocidad de calentamiento.

En la figura 5.52 (a) se ha representado, la velocidad de cambio de intensidad del pico de difracción de rayos X, correspondiente a cada fase cristalina, frente a la temperatura final del ciclo térmico. La forma de cada una de las curvas obtenidas debe ser similar a la de variación con la temperatura de la velocidad neta de formación de la fase cristalina correspondiente ya que, la intensidad de cada pico de difracción está relacionada directamente con la proporción de la fase cristalina respectiva presente. Como puede apreciarse, existe un solapamiento total entre los intervalos de temperatura correspondientes a la cristalización del ZrO_2-t y del dióxido y un solapamiento parcial entre el intervalo de cristalización de estas dos fases y los relativos a la transformación alotrópica $ZrO_2-t \rightarrow ZrO_2-m$ y a la formación del circón.

ii) Estudio por ATD

En la figura 5.53 se han representando los termogramas, correspondientes a la fracción de partículas de tamaño menor de 40 μ m de la frita 18, obtenidos utilizando diferentes velocidades de calentamiento. En todos ellos se aprecia una banda ancha endotérmica, característica del reblandecimiento de la frita, seguida de otra banda ancha exotérmica representativa de la desvitrificación de fases cristalinas. La banda exotérmica se desplaza hacia temperaturas más altas a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, a la vez que aumenta su altura [44][46]. La forma de esta última banda se debe a la superposición de los picos correspondientes a las transformaciones exotérmicas (formación de fases cristalinas) antes mencionadas, que se solapan total o parcialmente en ese intervalo de temperatura. En efecto, el intervalo de temperatura en el que se producen todas las transformaciones (figura 5.52a) coincide con el intervalo de temperatura que abarca la banda ancha del termograma correspondiente a la velocidad de calentamiento de 5 K/min (Fig. 5.53), que se muestra ampliado, para mejor establecer la comparación, en la figura 5.52b).

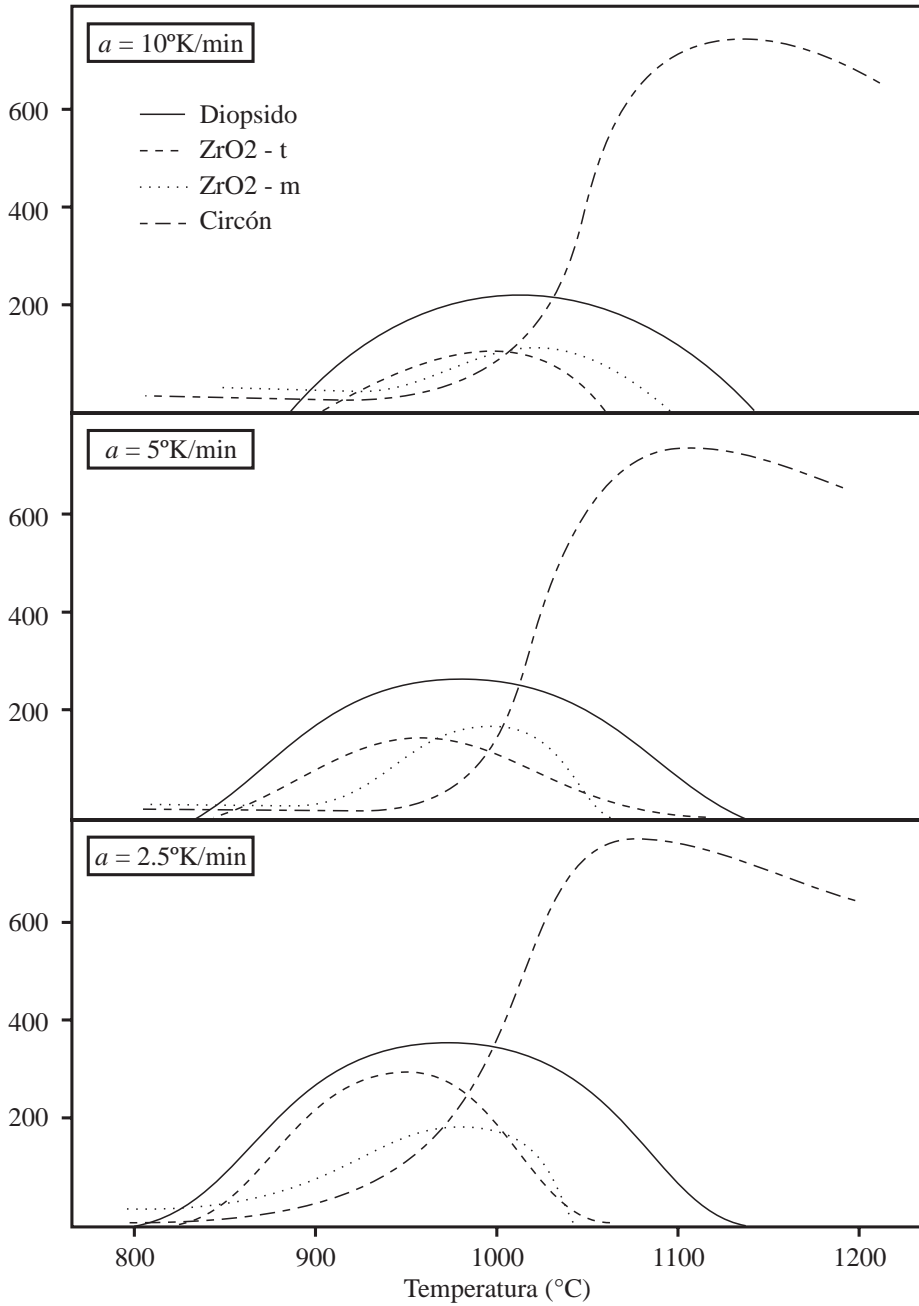


Figura 5.51. Variación de la intensidad de pico de la difracción de R-X correspondiente a cada fase, con la temperatura máxima de tratamiento térmico, para la frita 18, a diferentes velocidades de calentamiento (a).

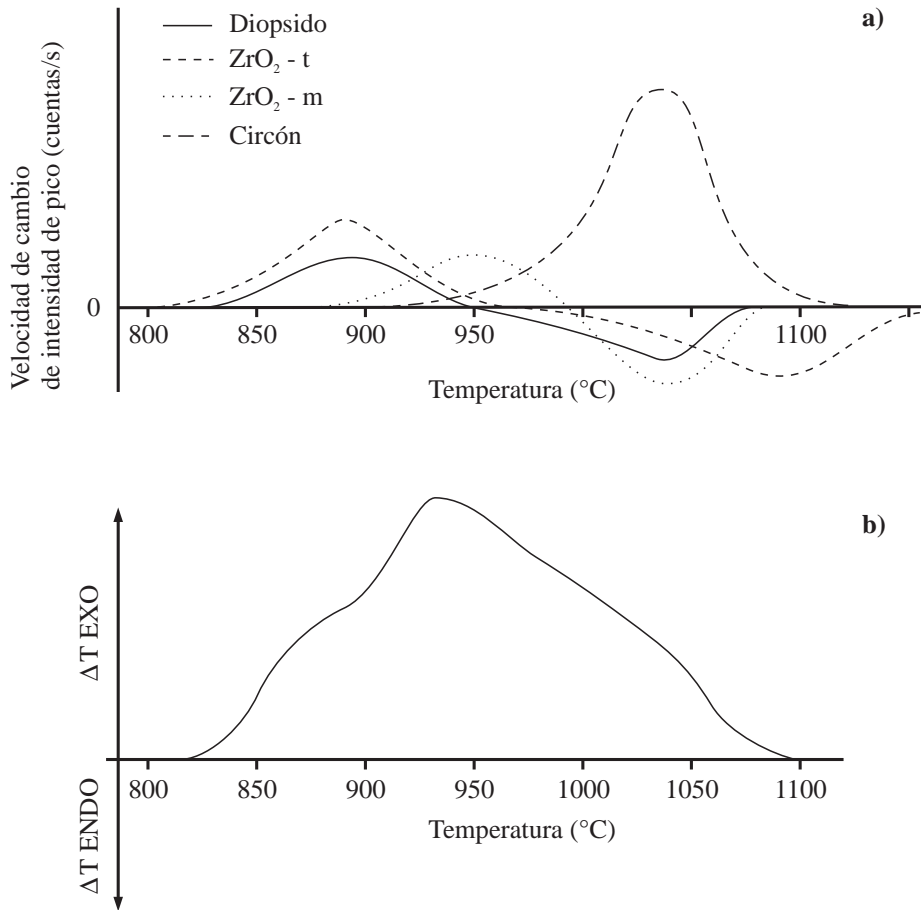


Figura 5.52. (a) Velocidad neta de formación de las fases cristalinas en función de la temperatura de tratamiento.

(b) Banda exotérmica de ATD experimental. Fracción $D_p < 40 \mu\text{m}$ de la frita 18 tratada térmicamente a una velocidad de calentamiento de 5 K/min.

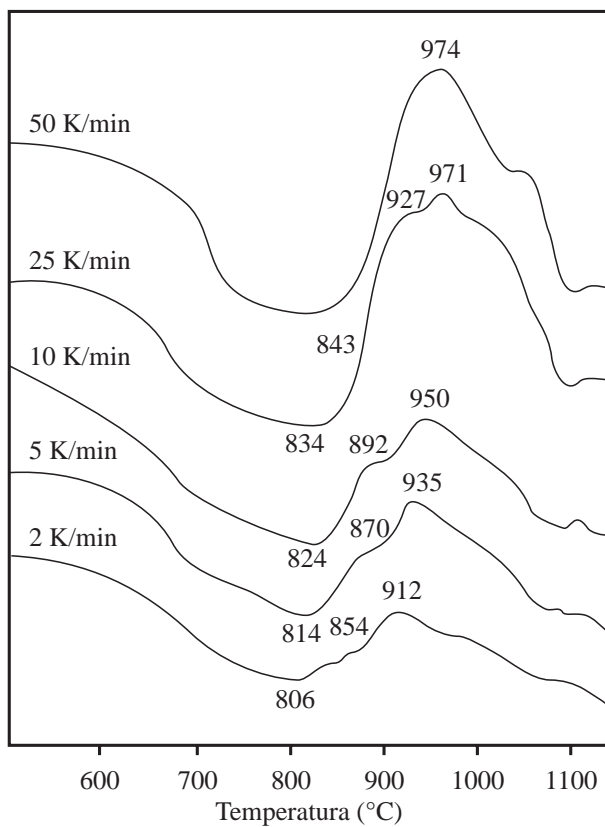


Figura 5.53. Curvas de ATD de la fracción $D_p < 40 \mu\text{m}$ de la frita 18, a diferentes velocidades de calentamiento.

5.6.1.2. Tipo de nucleación que se desarrolla o predomina.

Para estudiar la cinética del proceso de cristalización es necesario saber si la etapa de nucleación, previa a la de cristalización, se desarrolla en la superficie o en toda la masa de cada una de las partículas de frita. En la introducción (apartado 2.7.2.4) se describió el procedimiento a seguir para establecer el mecanismo de nucleación. A continuación se comentan los resultados obtenidos.

i) Estudio por ATD.

En la figura 5.54 se representan los termogramas correspondientes a distintas fracciones de partículas de la frita 18, de tamaños: $D_p < 40 \mu\text{m}$, $40 < D_p < 60 \mu\text{m}$ y $125 < D_p < 200 \mu\text{m}$, que se han obtenido por ATD utilizando una velocidad de calentamiento de 10K/min . La curva correspondiente a la fracción de partículas de tamaño $750 < D_p < 1000 \mu\text{m}$ no presentó ningún pico exotérmico, por lo que no se ha representado en dicha figura. Como puede observarse, al aumentar el tamaño medio de las partículas de frita, la temperatura de inicio de la cristalización y la que corresponde al pico de la banda exotérmica que aparece como consecuencia de la cristalización aumentan, reduciéndose la altura de dicha banda.

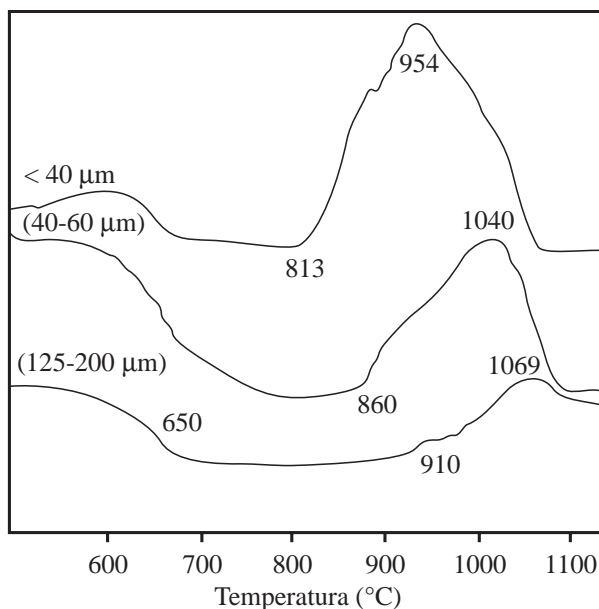


Figura 5.54. Curvas de ATD correspondientes a las fracciones $D_p < 40 \mu\text{m}$, $40 \leq D_p \leq 60 \mu\text{m}$ y $125 \leq D_p \leq 200 \mu\text{m}$ de la frita 18. Velocidad de calentamiento 10K/min .

Este resultado parece indicar que predomina la nucleación de tipo superficial. En efecto, cuando aumenta el tamaño de las partículas de la frita disminuye la superficie específica de las mismas, reduciéndose el número de núcleos superficiales de cristalización. Por ello, la etapa de nucleación se desarrolla en menor extensión y se inicia a temperaturas más elevadas [7][44][46].

ii) Cocción en horno de laboratorio.

En la figura 5.55 se han representado los difractogramas correspondientes a probetas conformadas con las cuatro fracciones granulométricas de frita estudiadas, después de tratarlas térmicamente en un horno eléctrico hasta 1050°C, utilizando ciclos con velocidad de calentamiento de 5K/min. En dichos difractogramas se aprecia que las intensidades de los picos correspondientes a cada fase cristalina, disminuyen a medida que aumenta el tamaño medio de las partículas de frita de partida. Estos resultados confirman que la nucleación y crecimiento de cristales tiene lugar predominantemente sobre la superficie de las partículas, tal como se ha indicado en el apartado anterior.

A esta misma conclusión se llega al observar en el MEB las probetas cocidas. Como puede apreciarse en la figura 5.56 los cristales se forman preferentemente en las interfaces existentes entre las partículas de frita.

El hecho de que la velocidad a la que se desarrolla la cristalización en las probetas obtenidas a partir de las partículas de frita de tamaño más pequeño, cuando estas ya han sinterizado parcialmente, sea mayor que la observada en probetas conformadas con tamaños de partícula mayores, ha sido puesto anteriormente de manifiesto en estudios de cristalización desarrollados a partir de vidrios conteniendo ZrO_2 que conducen a la obtención de materiales vitrocerámicos de cordierita [64][65][66][67][68]. En estos trabajos se observó que, aunque la coalescencia de las partículas durante la sinterización modifica la naturaleza de la superficie original de las mismas, la velocidad de cristalización sigue dependiendo de su tamaño inicial. Este hecho se produce también en aquellos casos en que la sinterización prácticamente se completa antes de que comience la cristalización [65]. De acuerdo con Rabinovich [69], las heterogeneidades de las superficies de las partículas originales, que son responsables de la nucleación, subsisten después de la sinterización, de modo que la cristalización se desarrolla sobre ellas.

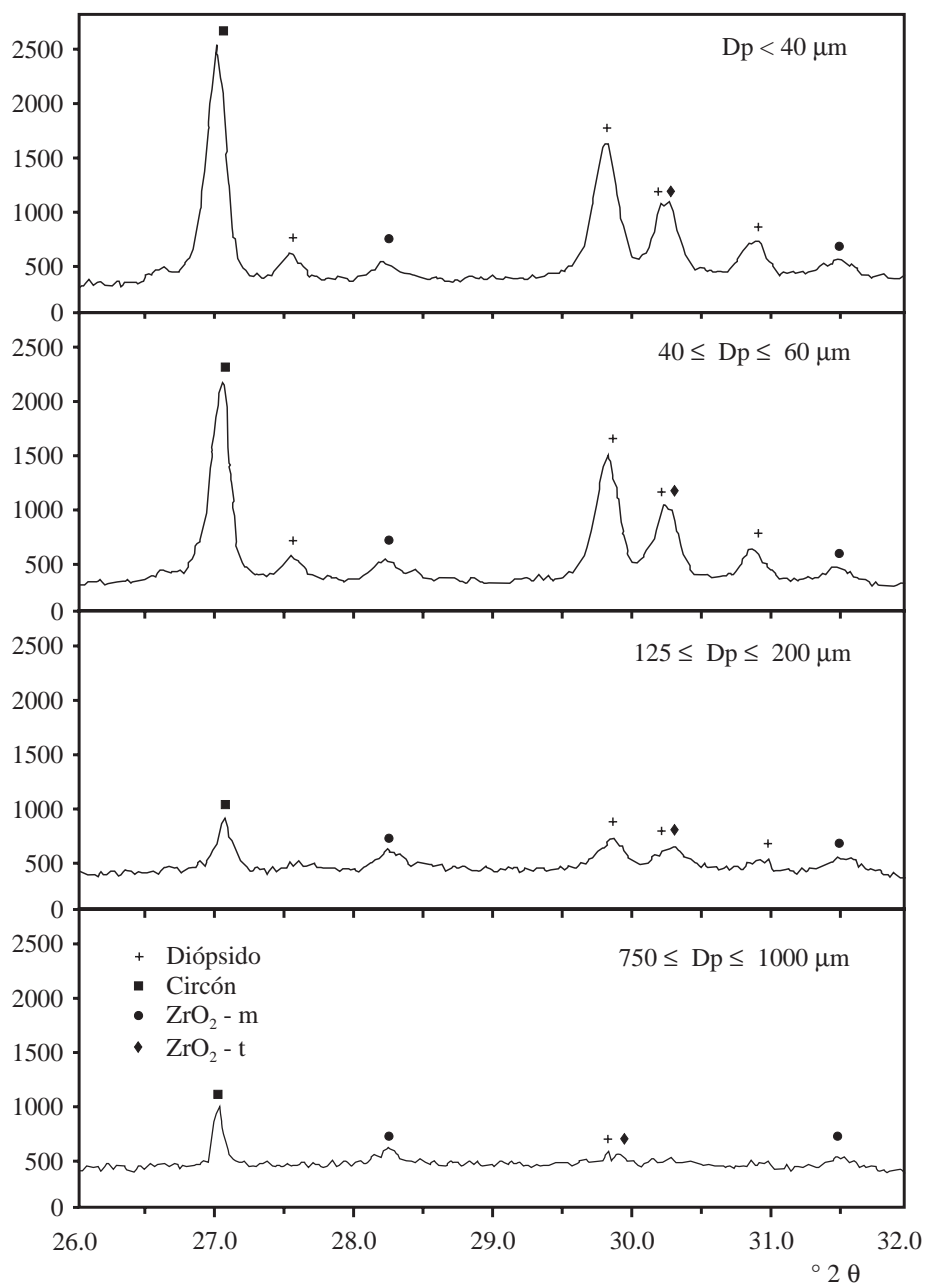


Figura 5.55. Difractogramas correspondientes a las fracciones $D_p < 40 \mu\text{m}$, $40 \leq D_p \leq 60 \mu\text{m}$, $125 \leq D_p \leq 200 \mu\text{m}$ y $750 \leq D_p \leq 1000 \mu\text{m}$ de la frita 18 tratadas térmicamente a $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de 5 K/min .



Figura 5.56. Fotografía de la microestructura de la probeta observada al tratar térmicamente la fracción $40 \leq D_p \leq 60 \mu\text{m}$ de la frita 18 a 1050°C con una velocidad de calentamiento de 5 K/min .

5.6.1.3. Influencia de la homogeneidad de la frita.

Se ha estudiado comparando el comportamiento de las fritas 18 y 18-R.

i) Estudio por ATD

En la figura 5.57 se han representado las curvas de ATD correspondientes a muestras de partículas, de tamaño menor de $40\mu\text{m}$, de las fritas 18 y 18-R, utilizando una velocidad de calentamiento de 10 K/min . Aún cuando ambas curvas son muy similares, el intervalo de temperatura para el que se presenta la banda exotérmica de desvitrificación de la frita 18-R está ligeramente desplazado hacia temperaturas más altas. Este efecto se manifiesta con más intensidad a medida que se utilizan velocidades de calentamiento más elevadas, como se aprecia en la figura 5.58, donde se representa T_p (temperatura correspondiente al máximo del pico de las curvas de ATD) frente a la velocidad de calentamiento (a).

El hecho de que el intervalo de cristalización, para la frita 18-R se presente a temperaturas algo más altas que el correspondiente a la frita 18, indica que los infundidos de circón y de ZrO₂-m, presentes en la frita 18, actúan como núcleos de cristalización heterogénea, favoreciendo la formación de cristales en el interior de las partículas. Ahora bien, el hecho de que el desplazamiento del máximo del pico exotérmico sea sólo de 5°C, indica que la nucleación másica influye muy poco, frente a la nucleación superficial, sobre el proceso global de cristalización del circón en la frita que se ha estudiado.

ii) Cocción en horno de laboratorio.

Cuando las probetas conformadas con partículas de la misma fracción granulométrica, de las fritas 18 y 18-R, se someten a tratamiento térmico no isoterma en horno eléctrico, a diferentes velocidades de calentamiento, se llega a resultados análogos a los obtenidos en el apartado anterior (tabla 5.29). En efecto, a las mismas condiciones de cocción, las probetas de la frita 18 presentan mayor contenido en circón que las de la frita 18-R, para temperaturas finales del ciclo de calentamiento inferiores a 1150°C. Este resultado demuestra que la cristalización másica, provocada por la presencia de infundidos, contribuye a la formación de circón. Ahora bien, el hecho de que a temperaturas iguales o superiores a 1150°C, los porcentajes de circón presentes en ambas fritas sean similares, puede deberse a que, para temperaturas iguales o superiores a 1150°C, se ha completado la cristalización de todo el circón y ha comenzado su disolución en la fase vítrea.

Tabla 5.29. Porcentaje másico de circón en probetas obtenidas a partir de la fracción $D_p < 40 \mu\text{m}$ de las fritas 18 y 18-R por tratamiento térmico a diferentes temperaturas y velocidades de calentamiento.

Temperatura (°C)	Velocidad de calentamiento (K/min)					
	Frita 18			Frita 18-R		
	2.5	5	10	2.5	5	10
850	0.6	0.6	0.6	-	-	-
900	0.5	0.6	0.6	-	-	-
1000	1.4	0.7	0.6	0.8	0.3	-
1050	4.7	2.9	2.0	2.9	1.3	0.4
1100	13.3	11.1	8.8	11.3	5.6	3.5
1150	12.9	13.2	13.1	13.2	13.2	12.0
1200	11.8	12.6	12.4	11.7	12.3	12.5

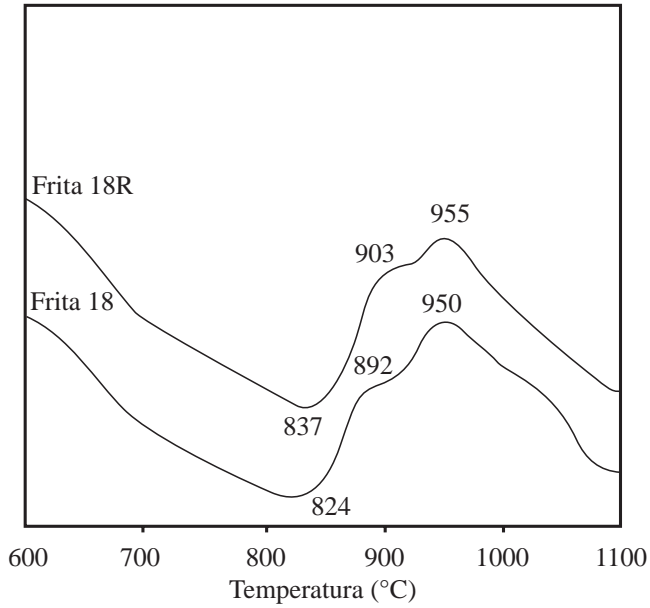


Figura 5.57. Curvas de ATD correspondientes a la fracción $D_p < 40 \mu\text{m}$ de las fritas 18 y 18-R. Velocidades de calentamiento 10 K/min.

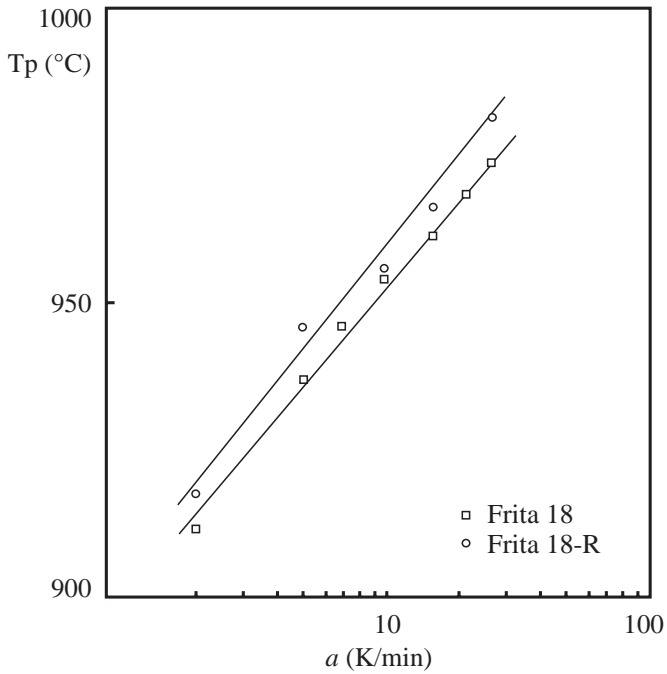


Figura 5.58. Influencia de la velocidad de calentamiento sobre la temperatura del pico del ATD para la fracción $D_p < 40 \mu\text{m}$ de las fritas 18 y 18-R.

5.6.1.4. Estudio del crecimiento cristalino.

En el apartado 5.6.1.1 se describió la secuencia de aparición y desaparición de las fases cristalinas que se formaban al tratar térmicamente probetas conformadas con partículas de la frita 18. El estudio por ATD (apartado 5.6.1.1) puso de manifiesto el solapamiento de los picos correspondientes a la cristalización de estas fases, de manera que mediante esta técnica sólo podía detectarse un pico, en una banda ancha, que englobaba el efecto térmico correspondiente a la formación de todas ellas.

A partir de estos picos globales puede obtenerse la información necesaria para determinar los parámetros cinéticos representativos del conjunto de fenómenos de cristalización que se producen durante el proceso que se estudia. Para ello se utilizó el método de la máxima velocidad de reacción basado en la utilización de la ecuación de Kissinger:

$$\ln \left(\frac{a}{T_p^2} \right) = \ln \frac{RK_0}{E} - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_p} \quad (5.1)$$

que permite calcular la energía de activación aparente de formación de una fase cristalina a partir de los resultados obtenidos en experimentos realizados a diferentes velocidades de calentamiento (a). Para cada experimento realizado, a una velocidad de calentamiento dada, se determina la temperatura a la que la velocidad de cristalización es máxima (T_p), que en este caso corresponde a la temperatura a la que se presenta el máximo en el pico de los termogramas. En la tabla 5.30 se detallan las temperaturas de pico (T_p) para las diferentes velocidades de calentamiento ensayadas.

Tabla 5.30. Temperaturas de pico (T_p) para diferentes velocidades de calentamiento (a).

a (K/min)	T_p (K)
2	1185
5	1208
7	1218
10	1223
15	1231
20	1240
25	1244
50	1247

De acuerdo con la ecuación 5.1, en la figura 5.59 se ha representado la variación del $\ln(a/T_p^2)$ frente a $1/T_p$, utilizando los valores de la tabla 5.30. A partir de la pendiente del tramo recto obtenido se calculó el valor de la energía de activación aparente global del proceso, que resultó ser:

$$E = 508.9 \text{ kJ/mol}$$

De la ordenada en el origen se calculó el factor de frecuencia (K_o) de la constante de velocidad aparente.

$$K_o = 2.80 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$$

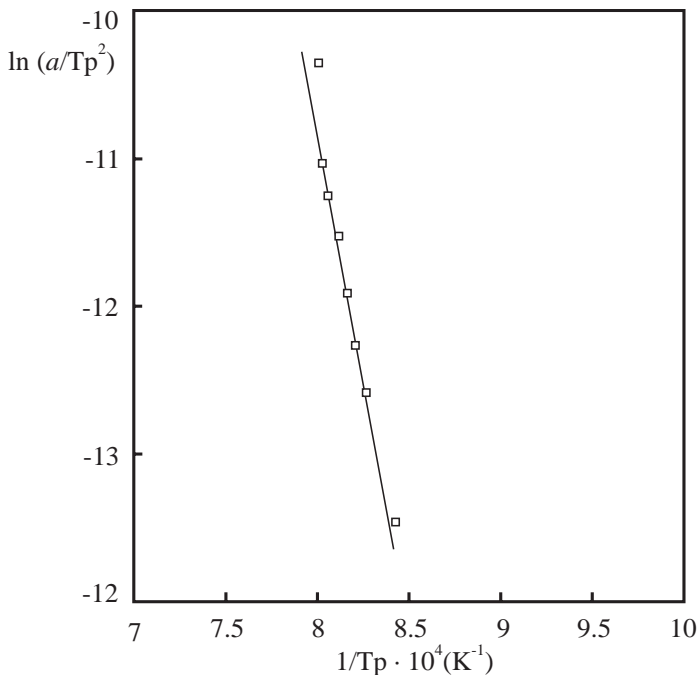


Figura 5.59. Variación de $\ln[a/T_p^2]$ frente a $1/T_p$. Frita 18.

5.6.1.5. Estudio del proceso de sinterización

En el apartado 5.6.1.2 se puso de manifiesto que el proceso de sinterización de las probetas estudiadas se iniciaba a la temperatura a la que empezaba a cristalizar el ZrO_2 tetragonal y el dióxido, y concluía a temperaturas inferiores a la de máxima cristalización del circon. En la tabla 5.31 se muestran los valores de densidad aparente de las probetas tratadas en ciclos térmicos de diferentes temperaturas máximas, a las tres velocidades de calentamiento que se viene

utilizando. La densidad aparente se determinó por el procedimiento experimental descrito en el apartado 4.3.7. En la figura 5.60 se han representado los valores que se detallan en la tabla 5.31, en la forma $\rho_T = f(T)$

Tabla 5.31. Densidades aparentes (en g/cm^3) de las probetas de frita 18 después de tratarlas térmicamente según ciclos no isotérmicos de diferente temperatura máxima.

Temperatura máxima (°C)	Velocidad de calentamiento (K/min)		
	2.5	5	10
850	1.64	1.51	1.42
900	2.01	1.86	1.76
950	2.76	2.72	2.68
1000	2.75	2.72	2.70
1050	2.75	2.79	2.75
1100	2.76	2.73	2.73
1150	2.78	2.73	2.73
1200	2.80	2.74	2.70

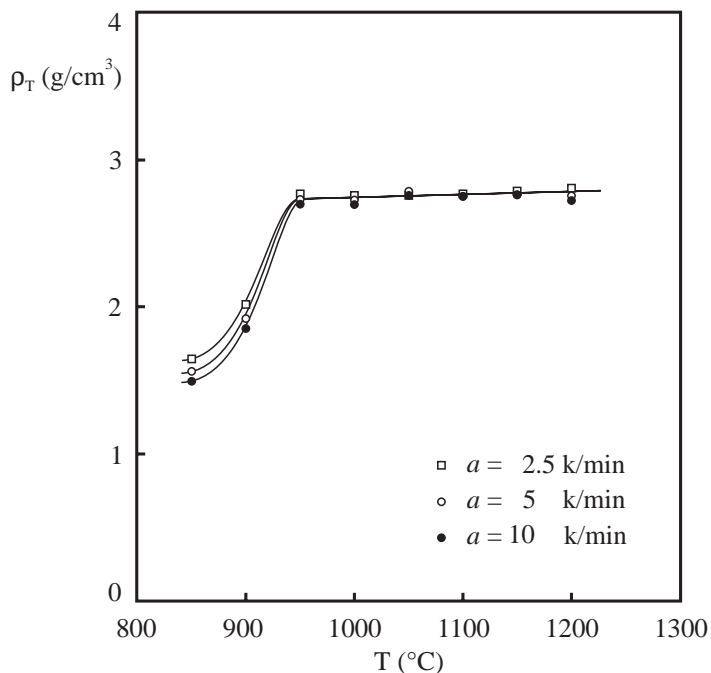


Figura 5.60. Variación de la densidad aparente con la temperatura máxima del ciclo térmico para la frita 18.

En esta tabla puede observarse que la densidad aparente de las probetas cocidas a temperaturas máximas superiores a 950°C se mantiene prácticamente constante, para las tres velocidades de calentamiento ensayadas, lo que parece indicar que la sinterización concluye antes de alcanzar los 950°C. Por ello, para determinar los parámetros cinéticos del proceso de sinterización se debería usar únicamente los valores de densidad aparente de las probetas tratadas hasta 850, 900 y 950°C, calculando la energía de activación aparente del proceso de sinterización, mediante la ecuación:

$$\ln \left[\frac{1}{3} \left(1 - \frac{1.36}{\rho_T} \right) \right] = \text{cte} - \frac{E_{a_s}}{(n + 1) RT} \quad (5.2)$$

deducida en la introducción de esta memoria (apartado 2.8.2) en la que se ha sustituido ρ_0 por el valor 1.36 g/cm³, que era la densidad aparente de la probeta de la frita utilizada antes de someterla al tratamiento térmico.

Sin embargo, dado que solamente se disponía de tres puntos experimentales válidos, no se consideró adecuado realizar los cálculos mencionados, puesto que no existía seguridad de que los resultados obtenidos fueron representativos de los hechos estudiados. Por este motivo, la determinación de la energía de activación aparente del proceso de sinterización se realizó por métodos isoterms, con los resultados que se expondrán en el apartado 5.6.2.

5.6.2. Estudio de la cristalización por métodos isoterms.

Para realizar esta parte del trabajo se utilizó una fracción de partículas de la frita 18 de tamaño menor que 40 micrómetros, que poseía una superficie específica suficientemente elevada como para poder admitir que el número de núcleos cristalinos susceptibles de transformarse en cristales por unidad de volumen (n^*) se mantendría constante durante la formación y crecimiento de las fases cristalinas.

Con esta fracción de partículas se prepararon probetas que se cocieron en condiciones isotérmicas, utilizando el procedimiento experimental descrito en el apartado 4.2.4.

Con las probetas cocidas se realizaron los ensayos que se describen en los apartados 4.3.3 y 4.3.7. Asimismo, se observaron al MEB cortes transversales de probetas cocidas a diferentes condiciones de operación, a fin de hacer un estudio morfológico de los cambios que se producían.

En las tablas 5.32 a 5.40 se exponen los resultados obtenidos al analizar por la técnica de DRX las probetas cocidas, para determinar su contenido en fases cristalinas. En dichas tablas se detallan los valores de las fracciones másicas de cristales de dióxido, ZrO_2 -t, ZrO_2 -m y circón presentes en cada probeta después de ser cocida en diferentes condiciones de temperatura y tiempo de residencia. Asimismo se detallan los valores de las variables de composición n_j , que se define en la forma:

$$n_j = \frac{N_j}{N_R^0} \quad (j = 1, 2, \dots, s)$$

donde:

N_j = Kmoles de especie química A_j o at.kg. de un elemento químico E_k formando parte de dicha especie química, presentes en el sistema en un instante dado.

N_R^0 = at.kg. del elemento químico E_k presentes inicialmente en el sistema.

La especie química A_j puede ser ZrO_2 , SiO_4Zr o $CaMg(SiO_3)_2$, cristalizados o no. Cuando n_j se refiere a los cristales de ZrO_2 o SiO_4Zr (n_{OZ} o n_{SZ} respectivamente), N_j y N_R^0 se definirán respecto al elemento químico Zr. Si n_j se refiere a los cristales de dióxido, N_j y N_R^0 se definirán respecto al Mg, porque es el elemento limitante. En efecto, en la composición de la frita de partida hay las siguientes proporciones de MgO, CaO y SiO_2 :

	w_j (kg A_j /kg totales)	kmol A_j /kg totales
MgO	0.027	0.00067
CaO	0.089	0.00159
SiO_2	0.531	0.00885

Dividiendo por el peso molecular de cada uno de los tres óxidos resultan los valores que se indican en la segunda columna de la tabla anterior, de donde se deduce que el MgO es la especie química que se encuentra en proporción limitante, ya que la formación de dióxido a partir de los tres óxidos puede ajustarse mediante el esquema de reacción:



La variable n_j se utilizará en el apartado 5.6.2.2, donde se ha propuesto un esquema de transformaciones simultáneas, para explicar la formación secuencial del óxido de circonio tetragonal y del circón, y para estudiar la cinética del proceso.

Tabla 5.32. Fracciones másicas (w) y valores de n_p referidos a cada fase cristalina, para distintos tiempos de residencia. $T = 800^\circ\text{C}$

t (min)	w_{DIOp}	n_{DIOp}	w_{OZt}	n_{OZt}	w_{OZm}	n_{OZm}	w_{SZ}	n_{SZ}
5	-	-	-	-	0.010	0.11	0.004	0.03
10	-	-	-	-	0.010	0.11	0.004	0.03
20	-	-	-	-	0.008	0.09	0.003	0.02
40	0.016	0.11	0.003	0.03	0.008	0.09	0.004	0.03
60	-	-	-	-	-	-	-	-
80	0.022	0.15	0.006	0.007	0.012	0.13	0.004	0.03
120	-	-	-	-	-	-	-	-
160	0.067	0.46	0.028	0.30	0.009	0.10	0.007	0.05
320	0.096	0.67	0.056	0.59	0.010	0.11	0.008	0.06

Tabla 5.33. Fracciones másicas (w) y valores de n_p referidos a cada fase cristalina, para distintos tiempos de residencia. $T = 825^\circ\text{C}$

t (min)	w_{DIOp}	n_{DIOp}	w_{OZt}	n_{OZt}	w_{OZm}	n_{OZm}	w_{SZ}	n_{SZ}
5	-	-	-	-	0.008	0.09	0.004	0.03
10	-	-	-	-	0.007	0.08	0.005	0.04
20	0.008	0.06	-	-	0.006	0.07	0.004	0.03
40	0.045	0.31	0.010	0.11	0.008	0.09	0.005	0.04
60	-	-	-	-	-	-	-	-
80	0.048	0.33	0.020	0.22	0.010	0.11	0.005	0.04
120	-	-	-	-	-	-	-	-
160	0.079	0.54	0.041	0.44	0.017	0.18	0.008	0.06
320	0.092	0.64	0.045	0.49	0.032	0.34	0.010	0.08

Tabla 5.34. Fracciones másicas (w_j) y valores de n_j , referidos a cada fase cristalina, para distintos tiempos de residencia. $T = 850^\circ\text{C}$

t (min)	w_{DIOP}	n_{DIOP}	w_{OZt}	n_{OZt}	w_{OZm}	n_{OZm}	w_{SZ}	n_{SZ}
5	-	-	-	-	0.010	0.11	0.005	0.04
10	0.003	0.02	-	-	0.007	0.08	0.004	0.03
20	0.027	0.19	0.006	0.07	0.009	0.10	0.005	0.04
40	0.056	0.39	0.031	0.33	0.012	0.13	0.004	0.03
60	-	-	-	-	-	-	-	-
80	0.073	0.50	0.041	0.44	0.020	0.22	0.007	0.05
120	-	-	-	-	-	-	-	-
160	0.083	0.57	0.045	0.49	0.029	0.31	0.007	0.12
320	0.091	0.63	0.034	0.37	0.042	0.45	0.025	0.18

Tabla 5.35. Fracciones másicas (w_j) y valores de n_j , referidos a cada fase cristalina, para distintos tiempos de residencia. $T = 875^\circ\text{C}$

t (min)	w_{DIOP}	n_{DIOP}	w_{OZt}	n_{OZt}	w_{OZm}	n_{OZm}	w_{SZ}	n_{SZ}
5	-	-	-	-	0.009	0.10	0.004	0.03
10	0.012	0.09	-	-	0.009	0.10	0.006	0.05
20	0.048	0.33	0.020	0.23	0.012	0.13	0.004	0.03
40	0.074	0.51	0.032	0.34	0.033	0.35	0.008	0.06
60	-	-	-	-	-	-	-	-
80	0.083	0.57	0.032	0.34	0.041	0.44	0.010	0.08
120	-	-	-	-	-	-	-	-
160	0.084	0.58	0.033	0.36	0.045	0.48	0.022	0.16
320	0.086	0.59	0.019	0.20	0.039	0.42	0.051	0.37

Tabla 5.36. *Fracciones másicas (w) y valores de n_p referidos a cada fase cristalina, para distintos tiempos de residencia. T = 900°C*

t (min)	w_{DIOp}	n_{DIOp}	w_{OZt}	n_{OZt}	w_{OZm}	n_{OZm}	w_{SZ}	n_{SZ}
5	-	-	-	-	0.007	0.08	0.005	0.04
10	0.022	0.15	0.002	0.02	0.010	0.11	0.005	0.04
20	0.051	0.36	0.020	0.23	0.013	0.14	0.008	0.06
40	0.066	0.46	0.020	0.22	0.028	0.30	0.032	0.23
60	-	-	-	-	-	-	-	-
80	0.084	0.58	0.011	0.12	0.041	0.44	0.061	0.44
120	-	-	-	-	-	-	-	-
160	0.091	0.63	-	-	0.035	0.38	0.086	0.62
320	0.083	0.58	-	-	0.011	0.12	0.121	0.88

Tabla 5.37. *Fracciones másicas (w) y valores de n_p referidos a cada fase cristalina, para distintos tiempos de residencia. T = 925°C*

t (min)	w_{DIOp}	n_{DIOp}	w_{OZt}	n_{OZt}	w_{OZm}	n_{OZm}	w_{SZ}	n_{SZ}
5	0.005	0.04	-	-	0.009	0.10	0.006	0.05
10	0.038	0.26	-	-	0.007	0.08	0.005	0.04
20	0.046	0.32	0.002	0.02	0.008	0.09	0.008	0.06
40	0.056	0.38	0.013	0.14	0.018	0.19	0.018	0.13
60	-	-	-	-	-	-	-	-
80	0.063	0.44	0.006	0.06	0.029	0.31	0.046	0.33
120	-	-	-	-	-	-	-	-
160	0.069	0.48	0.004	0.04	0.011	0.12	0.109	0.79
320	0.068	0.47	0.004	0.04	-	-	0.128	0.93

Tabla 5.38. Fracciones másicas (w_j) y valores de n_j , referidos a cada fase cristalina, para distintos tiempos de residencia. $T = 950^\circ\text{C}$

t (min)	w_{DIOP}	n_{DIOP}	w_{OZt}	n_{OZt}	w_{OZm}	n_{OZm}	w_{SZ}	n_{SZ}
5	0.013	0.09	-	-	0.010	0.11	0.005	0.04
10	0.036	0.25	-	-	0.008	0.09	0.008	0.06
20	0.043	0.30	-	-	0.020	0.22	0.026	0.19
40	0.050	0.35	-	-	0.017	0.18	0.079	0.57
60	-	-	-	-	-	-	-	-
80	0.057	0.39	-	-	0.008	0.09	0.124	0.90
120	-	-	-	-	-	-	-	-
160	0.057	0.39	-	-	-	-	0.138	1.00
320	0.054	0.37	-	-	-	-	0.138	1.00

Tabla 5.39. Fracciones másicas (w_j) y valores de n_j , referidos a cada fase cristalina, para distintos tiempos de residencia. $T = 975^\circ\text{C}$

t (min)	w_{DIOP}	n_{DIOP}	w_{OZt}	n_{OZt}	w_{OZm}	n_{OZm}	w_{SZ}	n_{SZ}
5	0.012	0.08	-	-	0.009	0.10	0.007	0.05
10	0.037	0.25	-	-	0.013	0.14	0.019	0.14
20	0.046	0.32	-	-	0.013	0.14	0.084	0.61
40	0.048	0.33	-	-	0.001	0.01	0.134	0.97
60	0.051	0.35	-	-	-	-	0.138	1.00
80	0.051	0.35	-	-	-	-	0.137	0.99
120	0.054	0.37	-	-	-	-	0.135	0.98
160	-	-	-	-	-	-	-	-
320	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 5.40. Fracciones másicas (w) y valores de n_p referidos a cada fase cristalina, para distintos tiempos de residencia. $T = 1000^\circ\text{C}$

t (min)	w_{DIOp}	n_{DIOp}	w_{OZt}	n_{OZt}	w_{OZm}	n_{OZm}	w_{SZ}	n_{SZ}
5	0.023	0.16	-	-	-	-	0.006	0.05
10	0.037	0.25	-	-	0.020	0.22	0.059	0.43
20	0.046	0.32	-	-	0.011	0.12	0.115	0.83
40	0.046	0.32	-	-	0.001	0.02	0.135	0.98
60	0.044	0.31	-	-	-	-	0.138	1.00
80	0.046	0.32	-	-	-	-	0.138	1.00
120	0.045	0.31	-	-	-	-	0.138	1.00
160	-	-	-	-	-	-	-	-
320	-	-	-	-	-	-	-	-

5.6.2.1. Naturaleza y secuencia de las fases que desvitrifican.

En las figuras 5.61 a 5.68 se ha representado la variación de la fracción másica de las especies cristalinas que aparecen durante los tratamientos térmicos isoterms realizados a la muestra de frita estudiada (dióxido de circonio monoclinico, óxido de circonio tetragonal y circón), con el tiempo de permanencia, a cada una de las temperaturas ensayadas.

a) Tratamiento cuantitativo.

A continuación se exponen los resultados obtenidos para cada una de las cuatro fases cristalinas detectadas:

i) Dióxido.

En las figuras 5.61 y 5.62 se ha representado la fracción másica de dióxido (w_{DIOp}) frente al tiempo de residencia de las probetas en el horno, a las diferentes temperaturas ensayadas. Del estudio de estas gráficas se obtienen las siguientes conclusiones:

- Los valores más altos de w_{DIOp} se obtienen a temperaturas inferiores a 925°C . Para un tiempo de residencia de 150 minutos el intervalo de temperatura óptimo está comprendido entre 850 y 900°C .

- A partir de 875°C las curvas parecen tender a un valor máximo, no demasiado definido en la mayoría de los casos. A medida que aumenta la temperatura, dicho valor se desplaza hacia valores de la fracción másica más bajos.

ii) Oxido de circonio tetragonal.

En las figuras 5.63 y 5.64 se ha representado la fracción másica de óxido de circonio tetragonal (w_{OZt}) frente al tiempo de residencia, para las temperaturas ensayadas. El análisis de las gráficas obtenidas indica que a temperaturas superiores a 875°C se produce la desaparición de los cristales de ZrO_2 tetragonal para tiempos de residencia cada vez más cortos, a medida que aumenta la temperatura. El intervalo de temperaturas óptimo de cristalización de esta fase parece encontrarse a temperaturas inferiores al del dióxido y es más estrecho. Conviene destacar que en las probetas tratadas a más de 925°C no se aprecia prácticamente la formación de ZrO_2 tetragonal, probablemente porque lo contienen en una proporción que está por debajo de los límites que puede estimar el método analítico empleado (figura 5.64).

La forma de las curvas parece indicar que los cristales de ZrO_2 tetragonal se transforman en otra especie cristalina derivada del circonio, a medida que aumenta la temperatura, para tiempos de residencia altos, dentro del intervalo estudiado.

Estos resultados confirman los espuestos en el apartado 5.6.1.1, donde se afirmaba que la cristalización del dióxido y del óxido de circonio tetragonal se producía en un intervalo de temperaturas prácticamente coincidente y que el porcentaje de cristales de esta última fase empezaba a reducirse (hasta prácticamente desaparecer) a temperaturas de tratamiento más bajas que los cristales de dióxido.

iii) Oxido de circonio con cristalización monoclinica.

En las figuras 5.65 y 5.66 se ha representado la fracción másica de óxido de circonio monoclinico (w_{OZm}) frente al tiempo de residencia, para las temperaturas ensayadas. Las curvas obtenidas son muy parecidas a las del óxido de circonio tetragonal, pero ligeramente desplazadas hacia la zona de tiempos de residencia mayores. El intervalo de temperaturas que puede considerarse óptimo para la cristalización de estas dos formas alotrópicas es prácticamente el mismo y coincide, además, con el de cristalización del dióxido, tal como se observó en

los experimentos no isotermos cuyos resultados se expusieron en el apartado 5.6.1.1.

Por otra parte, la forma de las curvas de w_{OZt} y w_{OZm} frente a t (figuras 5.63 a 5.66) parecen confirmar el orden secuencial de formación y desaparición de los cristales de estos dos óxidos que se propuso en el apartado 5.6.1.1.

El hecho de que las curvas de w_{OZm} presenten un máximo, hace pensar que esta especie cristalina desaparece, asimismo, para convertirse en otra fase cristalina conteniendo circonio.

La transformación del ZrO_2-t en ZrO_2-m ha sido estudiada por algunos investigadores [70][71][72][73][74]. Estos trabajos ponen de manifiesto el carácter martensítico de esta transformación, lo que implica que el ZrO_2-m se forma a partir del ZrO_2-t al someterlo a tensiones mecánicas, cuando los cristales de ZrO_2-t tienen un determinado tamaño. Si esto fuese cierto en nuestro caso, circunstancia que se considerará más adelante, el único óxido de circonio cristalizado que estaría presente en las probetas durante el ciclo de tratamiento térmico, sería el ZrO_2-t , el cual sería el que participaría directamente en cualquier transformación o reacción posterior. En este caso el ZrO_2-m se formaría posteriormente a partir de los cristales de ZrO_2-t , de acuerdo con lo propuesto por los investigadores mencionados.

iv) Circón.

En las figuras 5.67 y 5.68 se ha representado la fracción másica de circón (w_{SZ}) frente al tiempo de residencia para las temperaturas ensayadas.

La forma de las curvas obtenidas indica que la aparición del circón en los vidriados de circonio ocurre para tiempos de residencia para los que se está produciendo la desaparición del óxido de circonio tetragonal y monoclinico, por lo que podría formarse como consecuencia de la reacción del primero con el SiO_2 de la matriz vítrea, caso de que dicho óxido sea el único presente en el sistema a las temperaturas estudiadas.

En efecto, también en este caso se observa que las curvas de $w_{SZ} = f(t)$ presentan puntos de inflexión para valores del tiempo de residencia próximos a los tiempos de residencia para los que aparecen máximos en las curvas de $w_{OZm} = f(t)$ y $w_{OZt} = f(t)$. El hecho de que la máxima velocidad de formación de cristales de circón (punto de inflexión de las curvas) corresponda a tiempos de

residencia próximos a aquellos para los que se producen los máximos de las curvas de w_{OZm} y w_{OZr} , parece indicar que los cristales de circón podrían formarse a partir de los cristales de dichos óxidos, por reacción con el silicio contenido en la fase vítrea y quizá con algo del silicio que forma parte de los cristales de diópsido, según ha sido sugerido por algunos investigadores [29][32].

b) Tratamiento cualitativo.

Para tratar de confirmar los resultados que se han expuesto en el subapartado anterior, se observaron al MEB muestras de las probetas tratadas térmicamente a diferentes condiciones de operación.

En las figuras 5.69 a 5.81, se muestran las fotografías obtenidas, que se estudian a continuación.

En las figuras 5.69 y 5.70, correspondientes a probetas tratadas a 900°C durante 40 minutos, puede observarse la presencia de cristales de tamaño muy pequeño ($<0.5\mu\text{m}$), cuya naturaleza no puede determinarse con exactitud debido a este hecho. Al aumentar el tiempo de residencia de 40 a 80 minutos (figuras 5.71 y 5.72) se observa un aumento en el número y tamaño de algunos de los cristales (hasta $1\mu\text{m}$), mientras el resto siguen siendo muy pequeños ($<0.5\mu\text{m}$) y se presentan en menor proporción. Al analizar los cristales de mayor tamaño se identificaron como diópsido.

Al examinar las muestras tratadas a 900°C durante 320 minutos (figuras 5.73 a 5.76) se observa lo siguiente:

- Los cristales que pueden observarse son de circón o de diópsido.
- Aparece un número elevado de cristales de circón (figura 5.73), de tamaño medio de $1\mu\text{m}$, que se encuentran agrupados delimitando los gránulos de frita originales, lo que confirma, una vez más, que el tipo de nucleación que se ha producido es superficial.
- Los cristales de diópsido tienen forma de prisma («bastoncillos») (figura 5.74), y se encuentran en menor proporción que los de circón (figura 5.75), que son los únicos que se detectan visualmente en algunas zonas (figura 5.76).

En las figuras 5.77 y 5.78 se muestra el aspecto que presenta el vidriado resultante de tratar térmicamente las probetas a 1000°C durante 20 minutos. Se aprecia la existencia de cristales de circón de tamaño medio de 1 μm junto a cristales más grandes (3-4 μm) de diópsido. Asimismo, se observa claramente que los cristales se encuentran rodeando las partículas de frita originales.

Al incrementar el tiempo de tratamiento térmico a 1000°C hasta 120 minutos, se produce un aumento en el número y tamaño de los cristales de circón (figuras 5.79 a 5.81), que llegan a ser de hasta 3 μm de longitud, al mismo tiempo que se reduce la proporción de cristales de diópsido, aunque el tamaño de éstos continúa siendo superior al de los cristales de circón.

En las muestras tratadas 320 minutos a 900°C y en las tratadas a 1000°C, para diferentes tiempos de residencia, no se observa una presencia significativa de cristales de ZrO_2 monoclinico o tetragonal. Esta circunstancia confirma las conclusiones obtenidas a partir de las curvas de fracción másica frente al tiempo de residencia correspondientes a dichas condiciones de operación que se han expuesto anteriormente, en este mismo apartado.

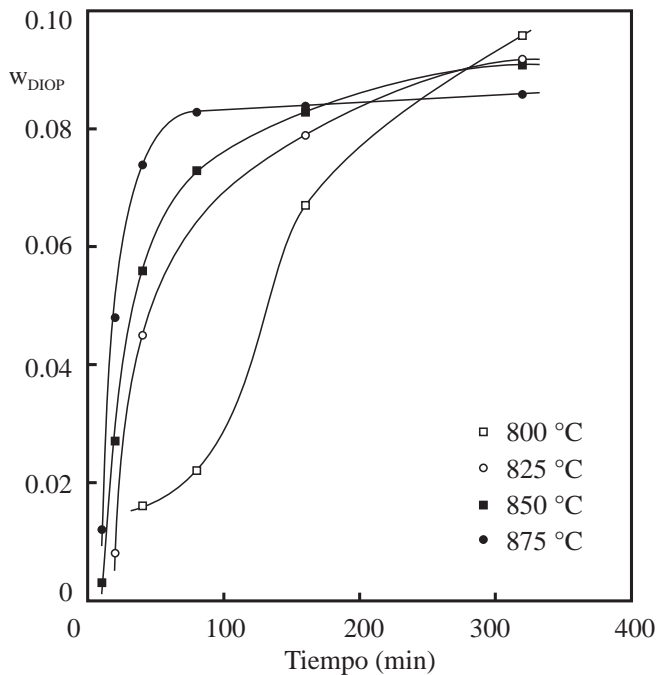


Figura 5.61. Variación de la fracción másica de diópsido con el tiempo de residencia.

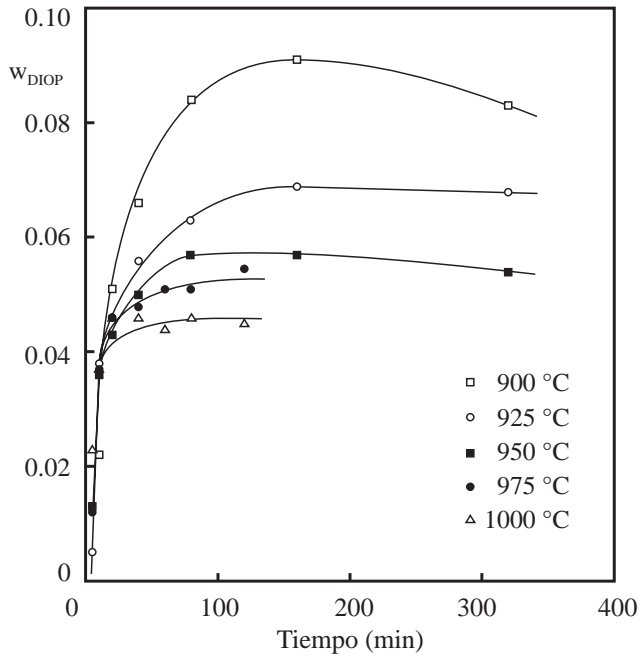


Figura 5.62. Variación de la fracción másica de diópsido con el tiempo de residencia.

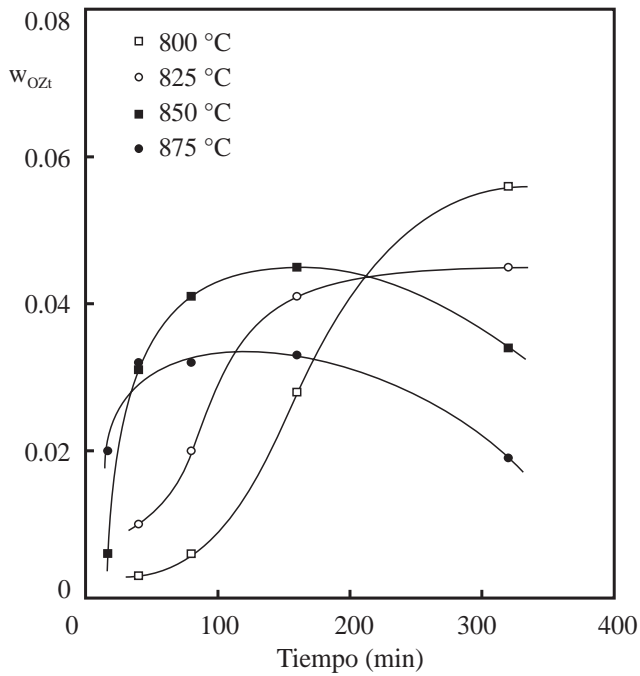


Figura 5.63. Variación de la fracción másica de óxido de circonio tetragonal con el tiempo de residencia.

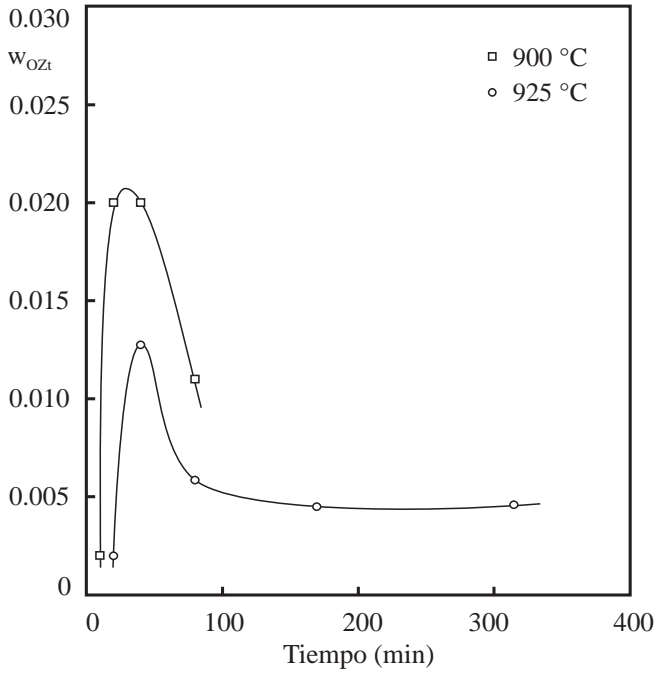


Figura 5.64. Variación de la fracción másica de óxido de circonio tetragonal con el tiempo de residencia.

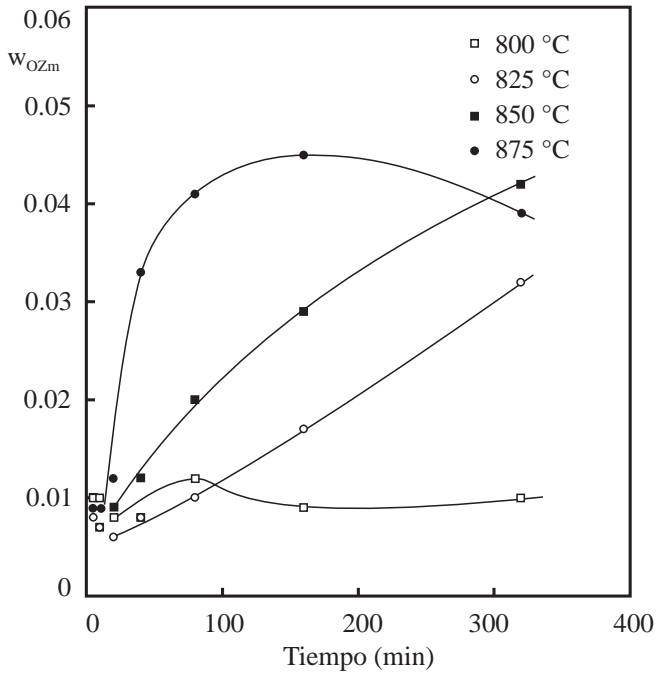


Figura 5.65. Variación de la fracción másica de óxido de circonio monoclinico con el tiempo de residencia.

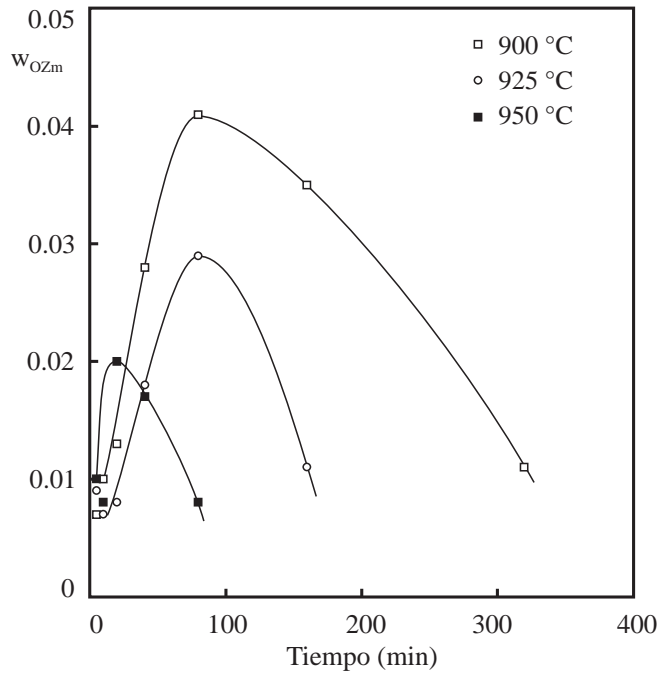


Figura 5.66. Variación de la fracción másica de óxido de circonio monoclinico con el tiempo de residencia.

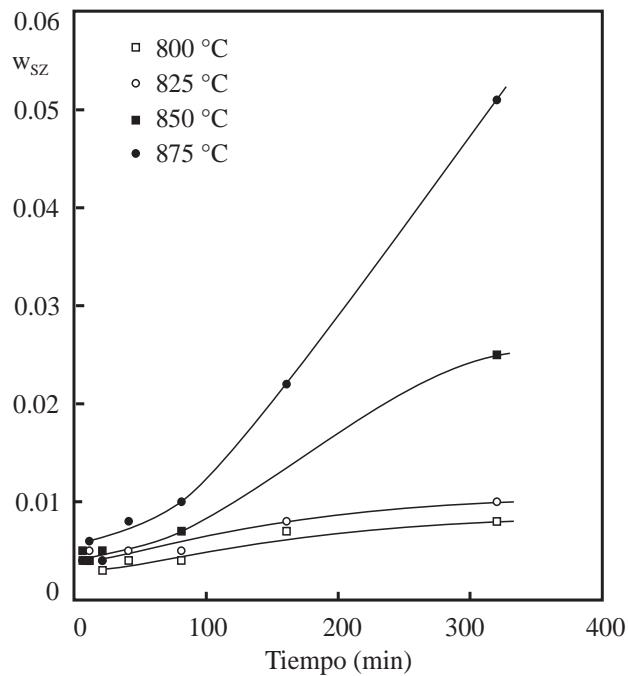


Figura 5.67. Variación de la fracción másica de circonio con el tiempo de residencia.

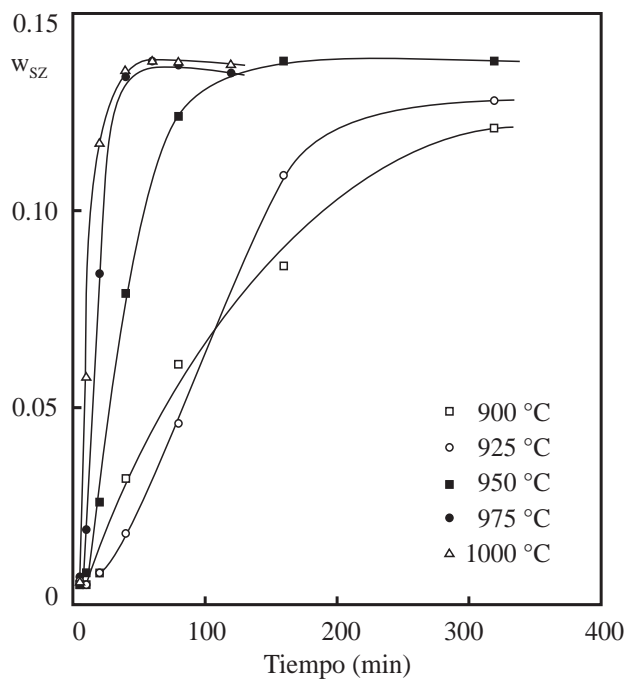


Figura 5.68. Variación de la fracción másica de circonio con el tiempo de residencia.

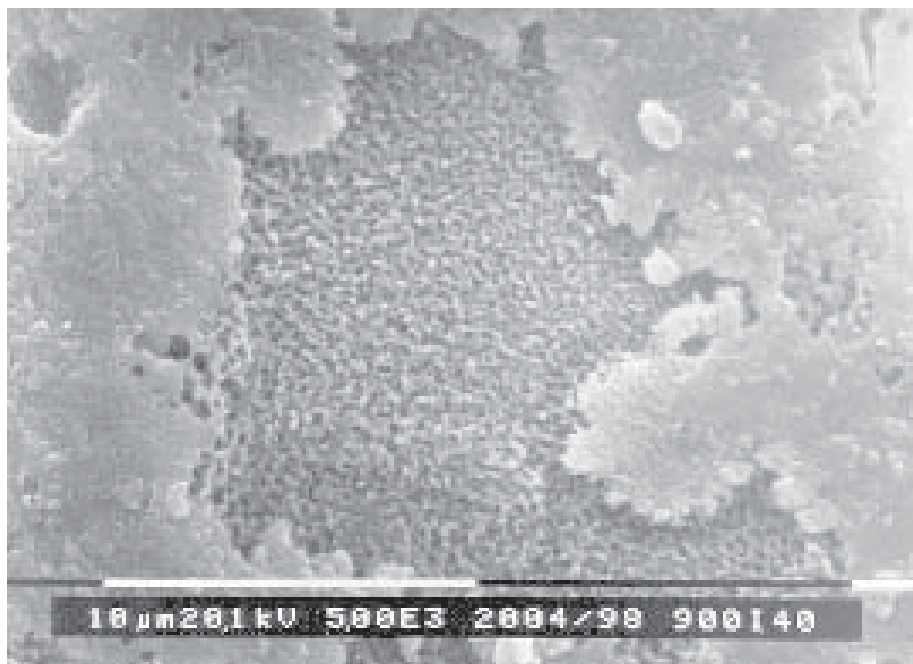


Figura 5.69. Fotografía de la microestructura del vidrio tratado térmicamente a 900 °C durante 40 minutos.

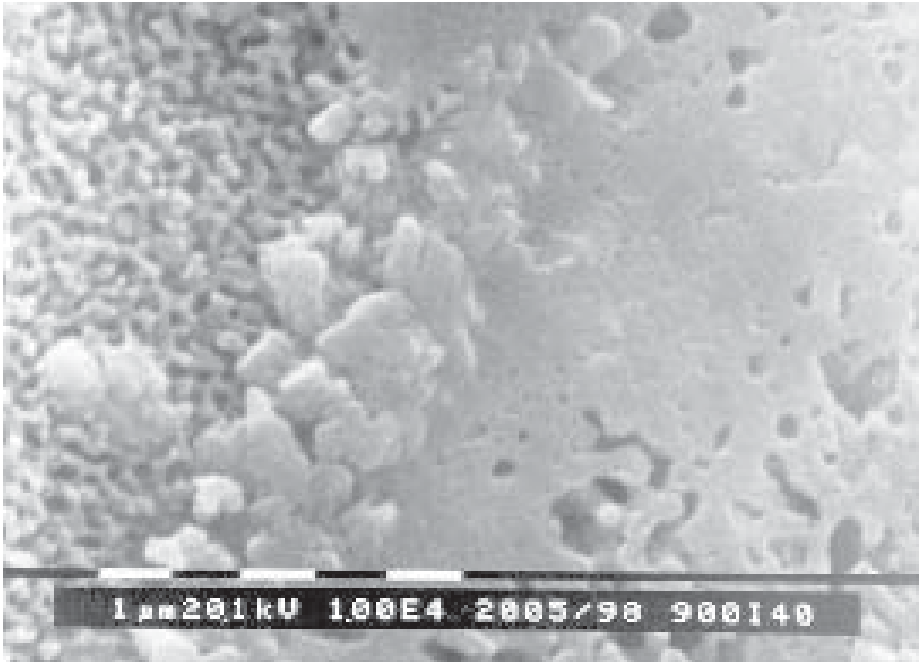


Figura 5.70. Fotografía de la microestructura del vidriado tratado térmicamente a 900°C durante 40 minutos.

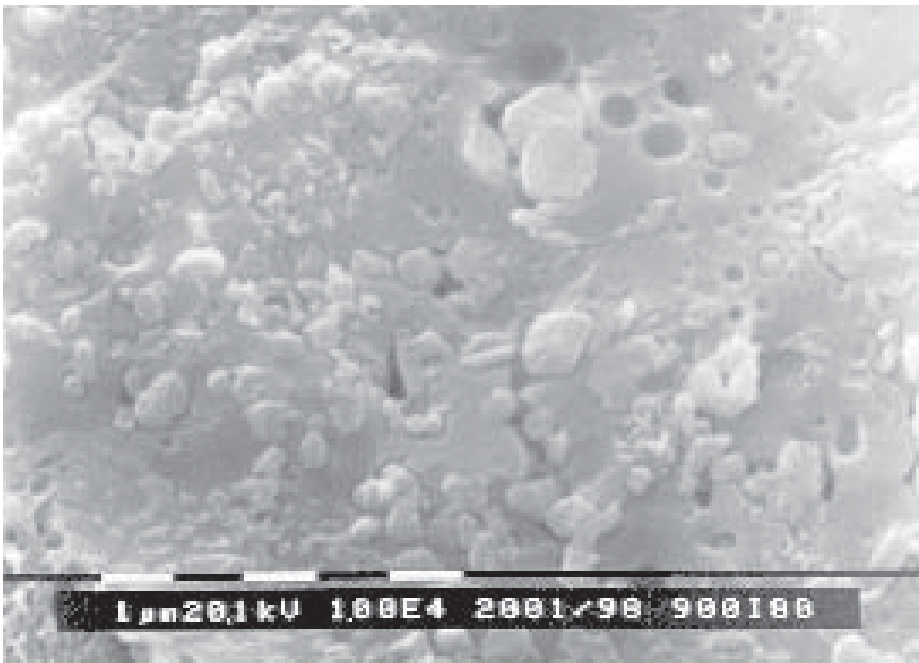


Figura 5.71. Fotografía de la microestructura del vidriado tratado térmicamente a 900°C durante 80 minutos.

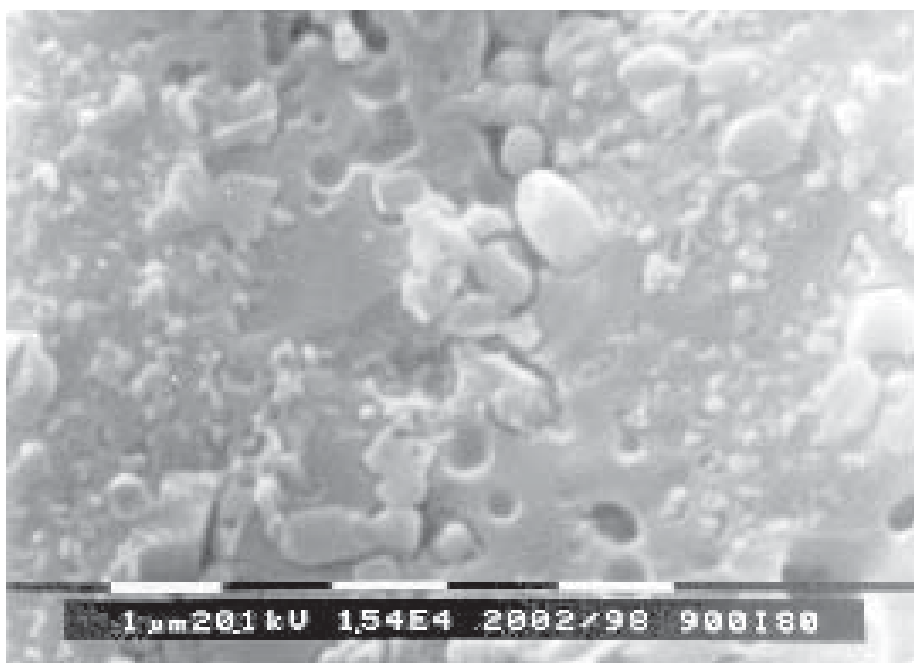


Figura 5.72. Fotografía de la microestructura del vidriado tratado térmicamente a 900°C durante 80 minutos.

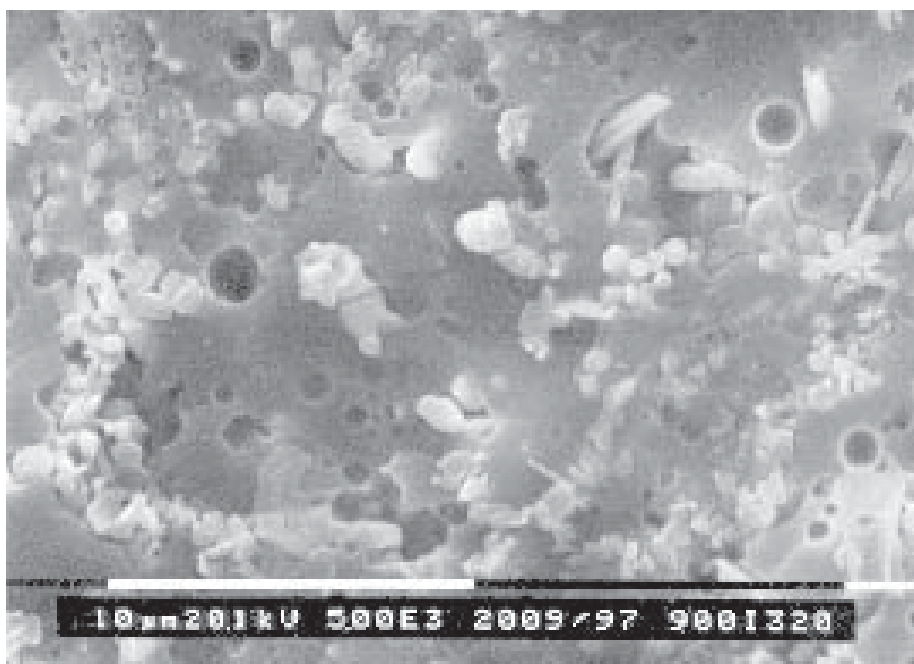


Figura 5.73. Fotografía de la microestructura del vidriado tratado térmicamente a 900°C durante 320 minutos.

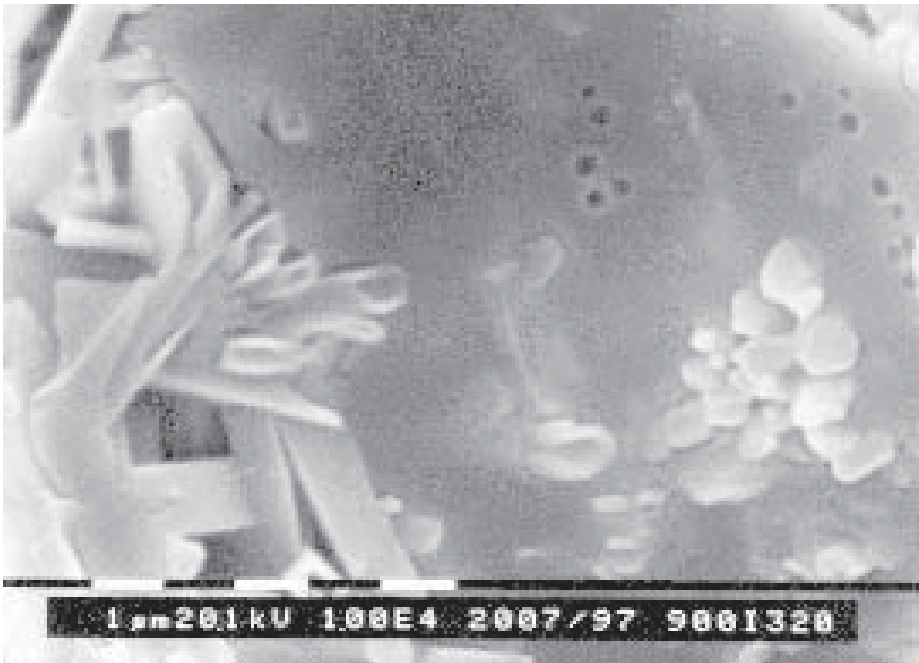


Figura 5.74. Fotografía de la microestructura del vidriado tratado térmicamente a 900°C durante 320 minutos.

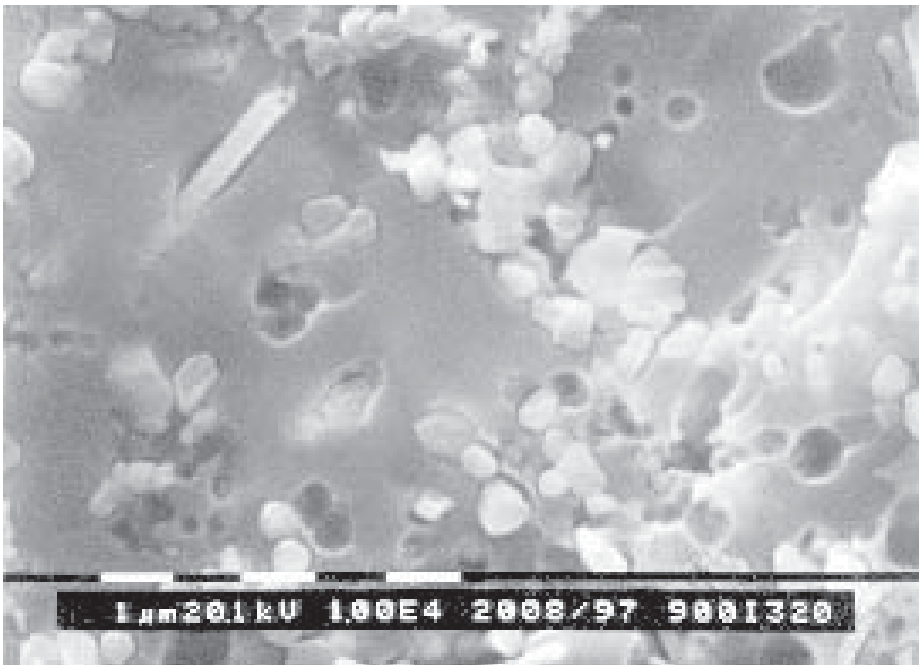


Figura 5.75. Fotografía de la microestructura del vidriado tratado térmicamente a 900°C durante 320 minutos.

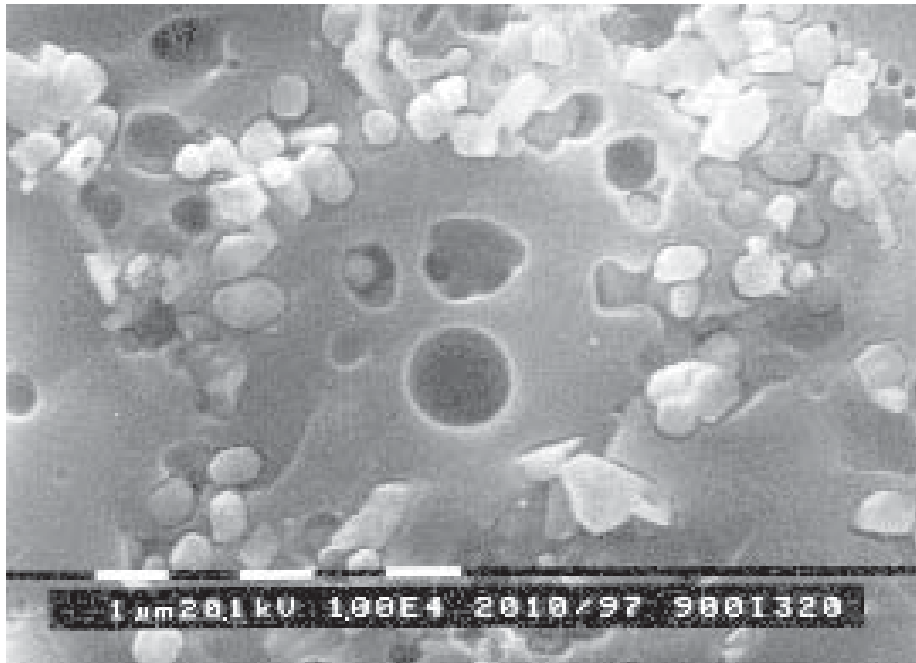


Figura 5.76. Fotografía de la microestructura del vidriado tratado térmicamente a 900°C durante 320 minutos.

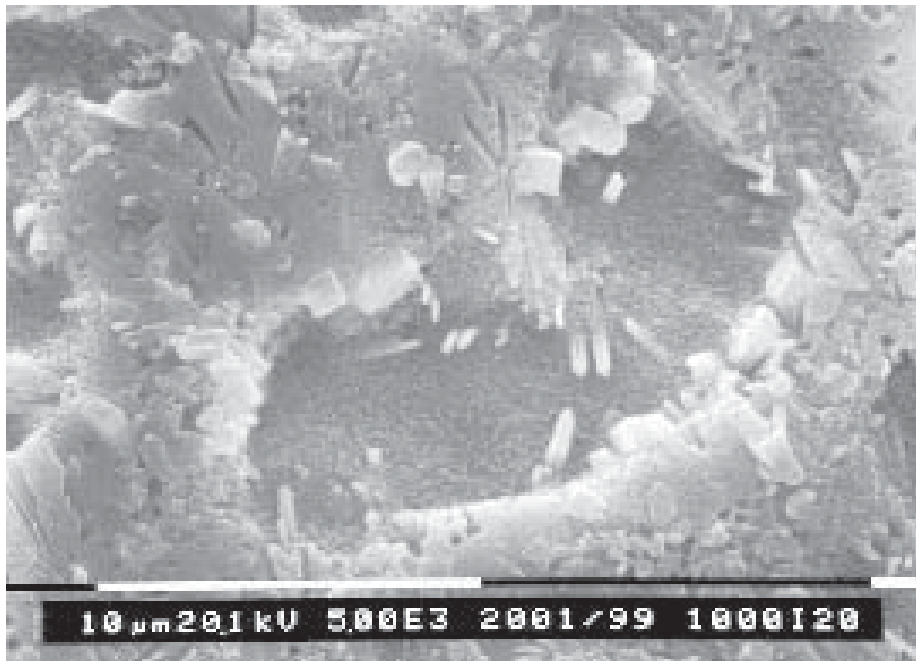


Figura 5.77. Fotografía de la microestructura del vidriado tratado térmicamente a 1000°C durante 20 minutos.

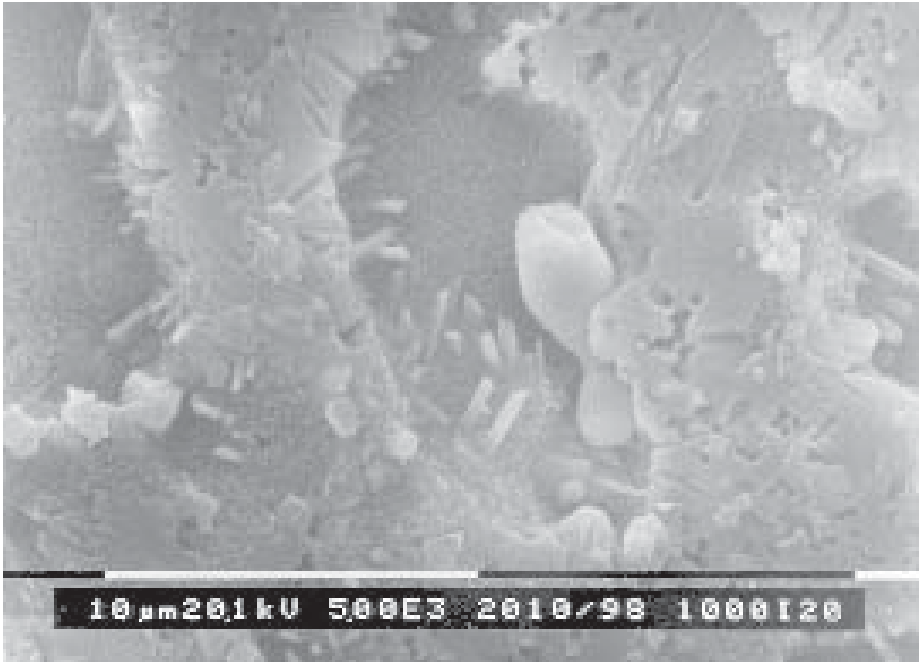


Figura 5.78. Fotografía de la microestructura del vidrioado tratado térmicamente a 1000°C durante 20 minutos.

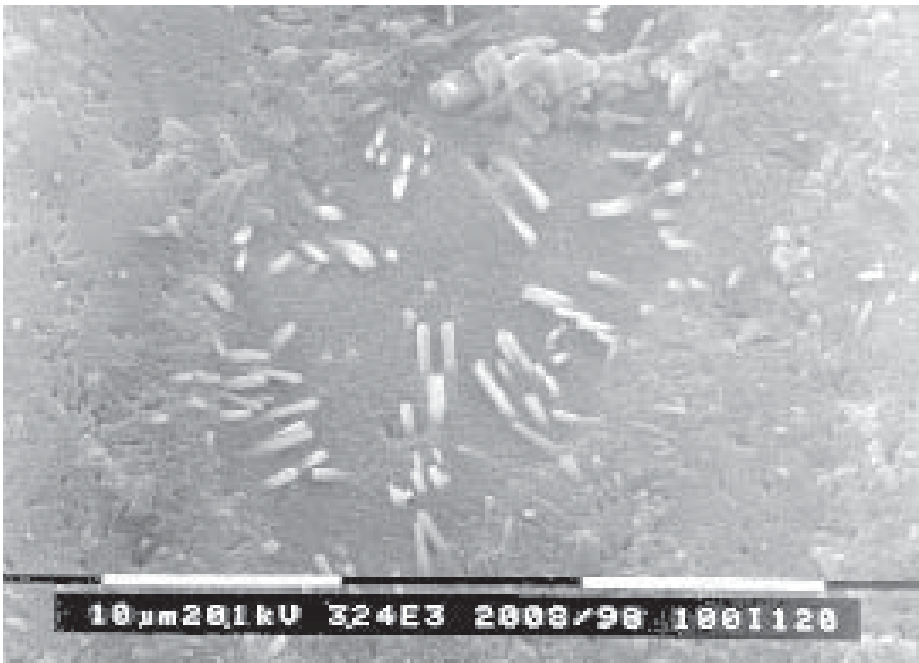


Figura 5.79. Fotografía de la microestructura del vidrioado tratado térmicamente a 1000°C durante 120 minutos.



Figura 5.80. Fotografía de la microestructura del vidrioado tratado térmicamente a 1000°C durante 120 minutos.



Figura 5.81. Fotografía de la microestructura del vidrioado tratado térmicamente a 1000°C durante 120 minutos.

5.6.2.2. Consideraciones cinéticas sobre el proceso de formación de las especies cristalinas ZrO_2 y SiO_4Zr .

En apartados anteriores se ha comprobado que el índice de blancura está íntimamente relacionado con el contenido del vidriado en cristales de circón. Ahora bien, la presencia de cristales de diópsido puede influir favorablemente sobre dicho índice. No obstante, dado que la fracción másica máxima de diópsido presente en el vidriado obtenido disminuye considerablemente al aumentar la temperatura (fig. 5.61 y 5.62), se pensó que a las temperaturas máximas de cocción características de los ciclos térmicos de los hornos industriales, donde se procesan pavimentos o revestimientos cerámicos recubiertos con este tipo de fritas para obtener vidriados blancos opacos, (alrededor de $1100^\circ C$), se formaría muy poco diópsido. Dado que, en estas circunstancias, su influencia sobre el índice de blancura sería mínima, en lo que sigue se considerarán únicamente las transformaciones en las que intervienen los óxidos de circonio cristalizados y el ortosilicato de circonio cristalizado o circón.

a) Adaptación de los resultados obtenidos a la ecuación del Modelo de Johnson-Mehl-Avrami.

Los ensayos no isotermos realizados mediante análisis térmico diferencial sugerían que el tipo de cristalización que se desarrollaba preferentemente era superficial (apartado 5.6.1.2). En estas circunstancias, cuando se tratan térmicamente probetas constituidas por partículas muy pequeñas (de superficie específica elevada) en condiciones isotérmicas, puede admitirse que el número de núcleos estables susceptibles de transformarse en cristales, por unidad de volumen (n^*), se mantiene prácticamente constante, según opinan algunos investigadores (Apartado 2.7.1.2).

Cuando n^* es constante se recomienda aplicar el método descrito en el apartado 2.7.1.2 para correlacionar los resultados experimentales. En consecuencia, tanto para la formación de los cristales de óxido de circonio (si se admite que el único óxido presente durante el ciclo de tratamiento térmico es el ZrO_2 -t) como para la formación de cristales de circón, los resultados obtenidos deberían adaptarse a la ecuación (2.44) que puede escribirse en la forma:

$$\ln [\ln (1/(1-w_j))] = n \ln K + n \ln t \quad (5.3)$$

si se sustituye x por w_j , admitiendo, en primera aproximación, que las densidades de las especies cristalinas formadas y las de la fase vítrea no se diferencian demasiado. Esta hipótesis permitiría utilizar las fracciones másicas (w_j) de que

se dispone (tablas 5.32 a 5.40), en lugar de las fracciones volumétricas que aparecen en la ecuación (2.44), para tratar de correlacionar los resultados experimentales.

Si se admite, según se ha indicado anteriormente, que dentro del intervalo de temperaturas en el que se han realizado los ensayos isoterms (800-1000°C), el único óxido de circonio presente es el que cristaliza en el sistema tetragonal, para comprobar si los resultados experimentales se adaptan a la ecuación (5.3) deberá sustituirse w_j por $w_{OZ} = w_{OZt} + w_{OZm}$, que se calculará a partir de los valores que aparecen en las mencionadas tablas 5.32 a 5.40.

En las figuras 5.82 y 5.83 se han representado los valores de $w_{OZ} = f(t)$, que se detallan en la tabla 5.41. Como puede apreciarse, algunas curvas presentan máximos. Por ello, a priori, no parece que la ecuación (5.3) sea adecuada para ajustar estos datos, pues es la expresión de una exponencial [ecuación (2.44)], según la cual w_{OZ} debería tender a un valor constante a tiempos muy largos (para cada temperatura, ya que la constante K depende de esta variable). La presencia de dichos máximos sugiere que aún cuando la cinética de la formación de cristales de ZrO_2 pueda adaptarse a la citada ecuación (5.3), dichos cristales deben estar simultáneamente desapareciendo, por reacción con el SiO_2 de la fase vítrea, para dar ortosilicato de circonio cristalizado (circón).

Para confirmar estas hipótesis, en las figuras 5.84 y 5.85 se ha representado los valores de w_{OZ} , correspondientes al primer tramo de las curvas respectivas (hasta el máximo), frente al tiempo de residencia, en la forma prevista por la ecuación (5.3). Como puede apreciarse no resulta un conjunto de rectas paralelas (con el mismo valor de n), una para cada temperatura ensayada, según lo previsto si se cumpliera dicha ecuación. Por ello, se desechó la idea de tratar de correlacionar los resultados de w_{OZ} mediante la ecuación (5.3).

A continuación, se intentó ajustar los valores de la fracción másica de circón mediante dicha ecuación, ya que las curvas correspondientes a dicha fase cristalina tienen forma sigmoideal y tienden a un valor constante de w_{SZ} , para tiempos de residencia largos, como puede apreciarse claramente en la figura 5.68, para temperaturas superiores a 950°C. En las figuras 5.86 y 5.87 se han representado los valores de w_{SZ} de las tablas 5.32 a 5.40 frente a los correspondientes de t , de acuerdo con la ecuación (5.3). Como puede observarse, tampoco, en este caso, se pudieron correlacionar los datos experimentales con la ecuación (5.3), puesto que la forma de las líneas obtenidas no se ajusta a la que, teóricamente, debían presentar (conjunto de rectas paralelas).

Tabla 5.41. Fracciones másicas del óxido de circonio (w_{oz}) para distintos tiempos de residencia y temperatura de tratamiento térmico.

T (°C)	t (min)	w_{oz}
800	5	0.010
	10	0.010
	20	0.008
	40	0.011
	160	0.037
	320	0.066
825	5	0.008
	10	0.007
	20	0.006
	40	0.018
	160	0.058
	320	0.077
850	5	0.010
	10	0.007
	20	0.015
	40	0.043
	80	0.061
	320	0.076
875	5	0.009
	10	0.009
	20	0.032
	40	0.065
	80	0.073
	160	0.078
900	5	0.007
	10	0.012
	20	0.033
	40	0.048
	80	0.052
	160	0.035
320	0.011	

Tabla 5.41. (Cont.) Fracciones máxicas del óxido de circonio (w_{oz}) para distintos tiempos de residencia y temperatura de tratamiento térmico.

T (°C)	t (min)	w_{oz}
925	5	0.009
	10	0.007
	20	0.010
	40	0.031
	80	0.035
	160	0.015
	360	0.004
950	5	0.010
	10	0.008
	20	0.020
	40	0.017
	80	0.008

Las representaciones anteriores indican que los datos de que se dispone, no se ajustan al comportamiento habitual de los procesos de cristalización, puesto que las pendientes de los tramos rectos de las líneas obtenidas (es decir, los valores del parámetro n) no tienen el mismo valor para las diferentes temperaturas ensayadas.

El hecho de que los resultados experimentales no se adapten a la ecuación (5.3), se debe probablemente, como se ha indicado con anterioridad, a que simultáneamente a la cristalización del óxido de circonio tetragonal se produce la reacción de éste con el SiO_2 de la fase vítrea para dar SiO_4Zr .

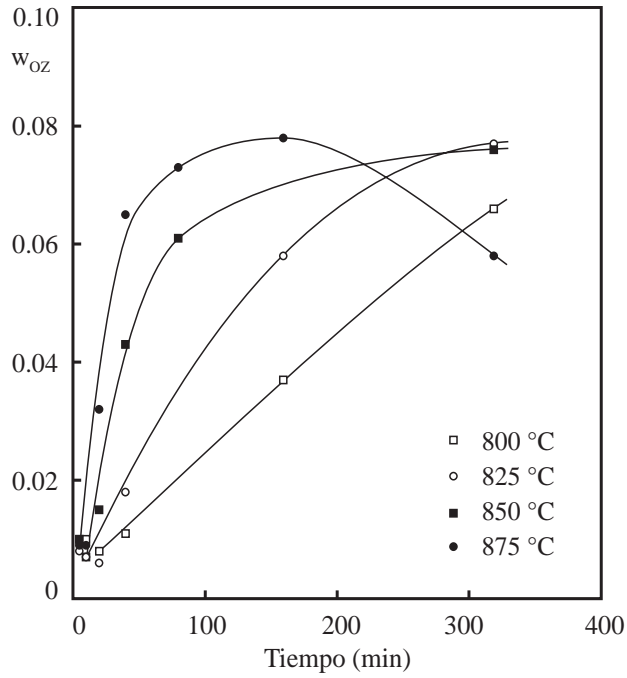


Figura 5.82. Variación de la fracción másica de óxido de circonio con el tiempo de residencia.

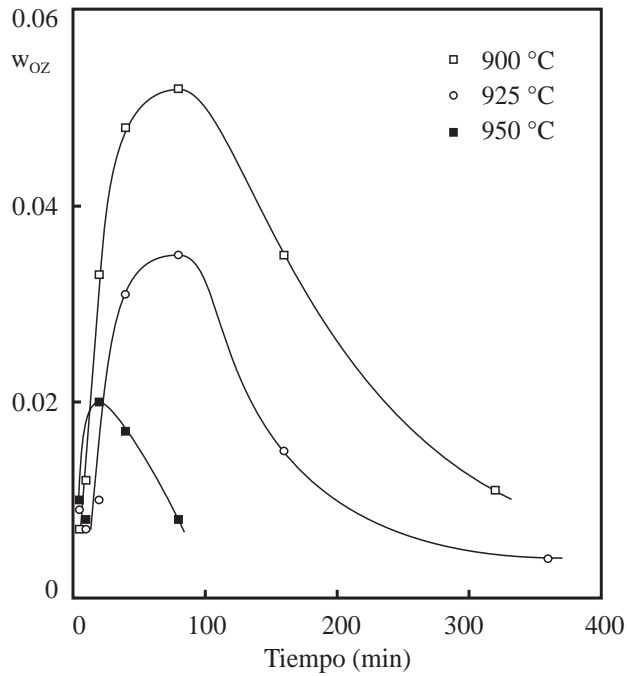


Figura 5.83. Variación de la fracción másica de óxido de circonio con el tiempo de residencia.

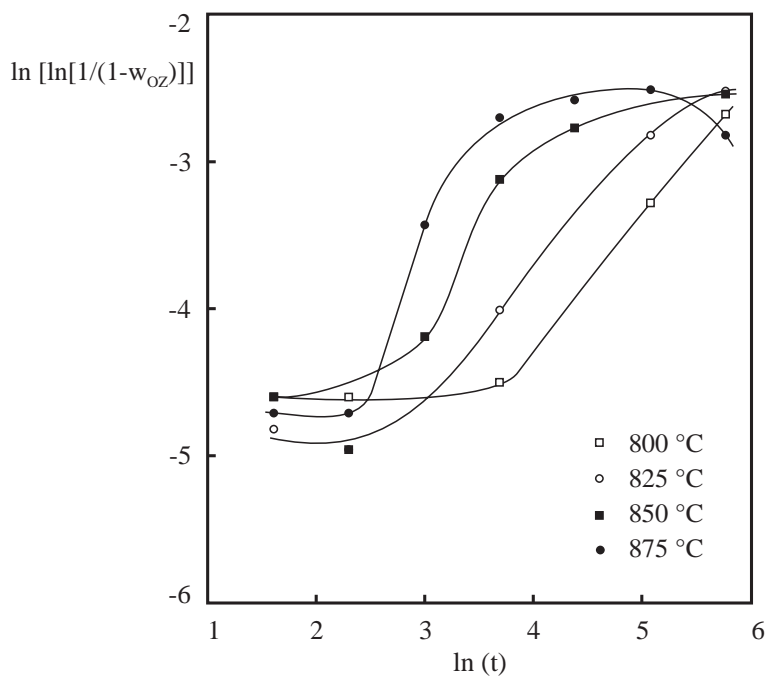


Figura 5.84. Adaptación de los valores experimentales de w_{oz} a la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami.

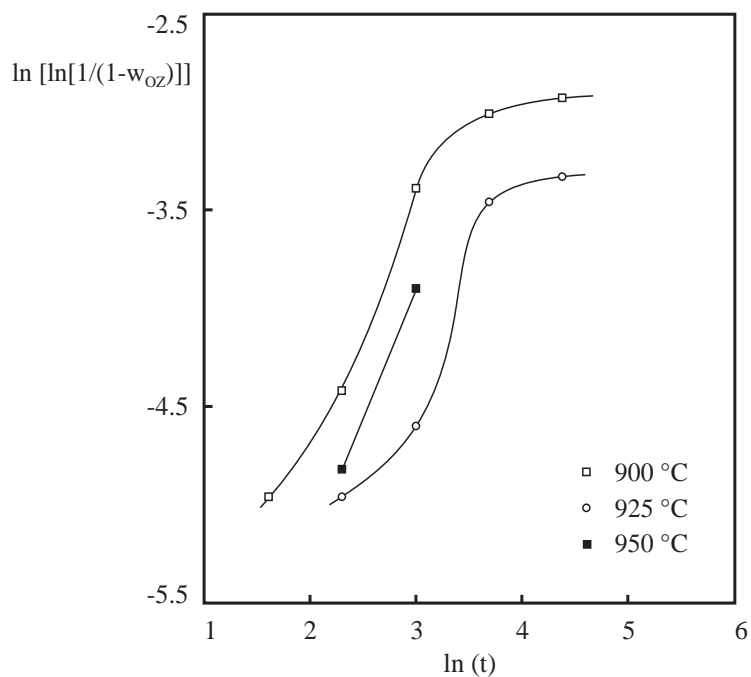


Figura 5.85. Adaptación de los valores experimentales de w_{oz} a la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami.

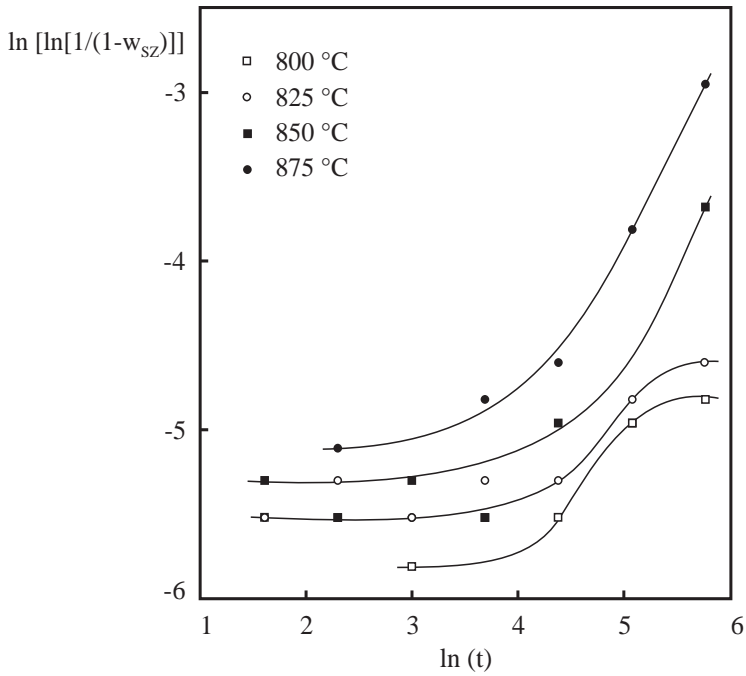


Figura 5.86. Adaptación de los valores experimentales de w_{SZ} a la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami.

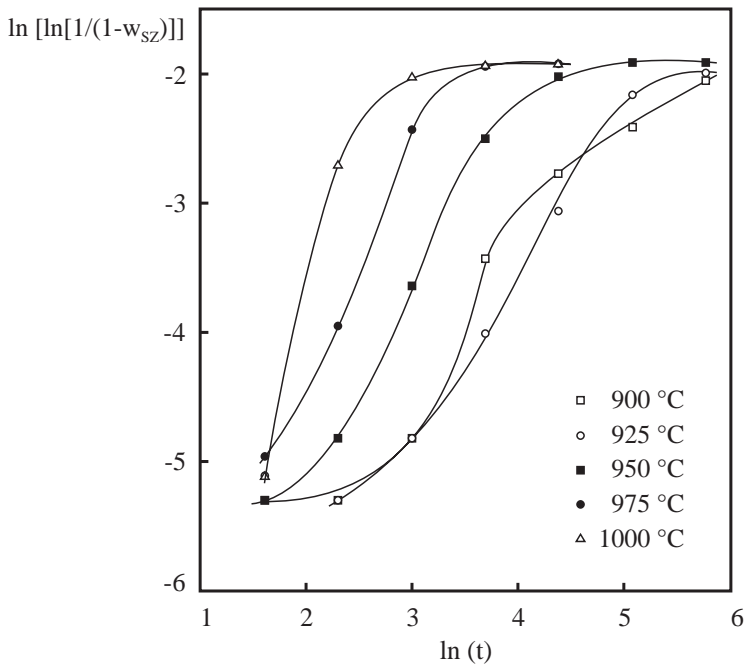
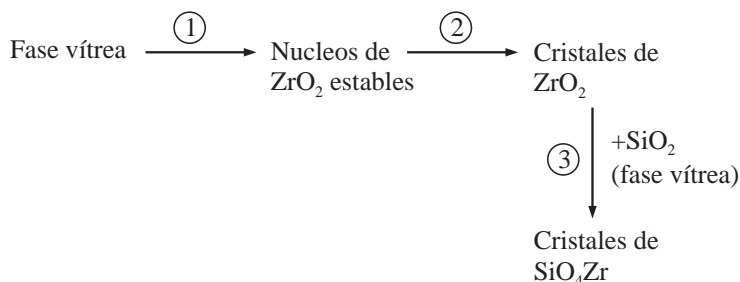


Figura 5.87. Adaptación de los valores experimentales de w_{SZ} a la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami.

b) *Adaptación de los resultados experimentales a un modelo basado en un sistema de transformaciones consecutivas y simultaneas.*

El modelo que se propone puede representarse por el esquema siguiente:



En este modelo, puede admitirse que las etapas 1 y 2 se adaptan a un modelo de cristalización análogo al de Johnson-Mehl-Avrami [ecuación (2.44)], con $n=1$, por tratarse de cristalización con concentración de núcleos estables (n^*) constante .

$$x = 1 - \exp(-k_1 \cdot t) \quad (5.4)$$

En este caso, dado que la etapa 3 se supone que es una reacción química entre el SiO₂ de la fase vítrea y los cristales de ZrO₂ (sin profundizar en el mecanismo, que se estudiará en otro trabajo), se ha considerado oportuno utilizar unidades molares o atómicas, en lugar de máscas o volumétricas, para expresar los cambios de composición y de estado de agregación o alotrópicos que tienen lugar en el sistema durante su tratamiento térmico.

En este caso se ha ensayado la ecuación (5.4) pero aplicada, en lugar de a la fracción volumétrica de una fase cristalina, a una variable, a la que se denomina grado de conversión, definida como:

$$X_c = n_{OZ} + n_{SZ} = \frac{\text{Kmol de (ZrO}_2 \text{ y SiO}_4\text{Zr) cristalizados presentes en el sistema}}{\text{atkg de Zr presentes inicialmente en el sistema}}$$

ya que por cada Kmol de ZrO₂ tetragonal o por cada Kmol de ortosilicato de circonio cristalizado que se formen se consume un atkg de Zr. En otras palabras, es equivalente hablar de Kmoles de ZrO₂ en forma de cristales y de atkg de Zr que forman parte de los cristales de ZrO₂, o de Kmol de circón (ortosilicato de circonio cristalizado) y de atkg de Zr en forma de circón.

La ecuación (5.4), utilizando la nueva variable de composición, es válida si $X_c^0 = 0$. Ahora bien, si en las probetas de partida hubiera una pequeña cantidad

de óxido de circonio o de circón, entonces $X_C^0 \neq 0$. En este caso, la ecuación (5.4) puede expresarse en la forma:

$$1 - X_C = (1 - X_C^0) \exp(-k_1 \cdot t) \quad (5.5)$$

Si en esta ecuación se hace:

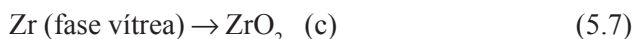
$$1 - X_C = A \quad \text{y} \quad 1 - X_C^0 = A_0$$

la ecuación (5.5) se convierte en:

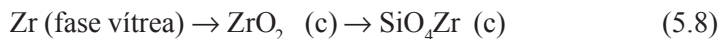
$$A = A_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad (5.6)$$

que puede ajustarse por el Método Estadístico SIMPLEX a los resultados experimentales, para determinar los parámetros X_C^0 y k_1 que corresponden a cada una de las temperaturas ensayadas.

A continuación se consideró que la etapa 3 del esquema de transformaciones consecutivas propuesto (reacción entre el óxido de circonio tetragonal y el SiO_2 de la fase vítrea para dar circón), se adaptaba a la cinética de una reacción irreversible de seudoprimer orden respecto al ZrO_2 tetragonal (suponiendo, como se ha indicado antes, que todo el óxido de circonio se encuentra cristalizado en este sistema, en el intervalo de temperaturas ensayado). Dado que la ecuación (5.5) es idéntica a la que se obtendría si se admitiera que las etapas 1 y 2 se desarrollan simultáneamente, de acuerdo con el esquema:



asimilando esta última transformación a una reacción irreversible de seudoprimer orden, podría admitirse que en el sistema se desarrollan simultánea y consecutivamente dos reacciones irreversibles de seudoprimer orden de acuerdo con el esquema:



Por tanto, los resultados experimentales deberían ajustarse a una ecuación de la forma:

$$n_{\text{OZ}} = n_{\text{OZ}}^0 \cdot e^{-k_2 \cdot t} + \frac{k_1 (1 - X_C^0)}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t}] \quad (5.9)$$

que relaciona la variable n_{OZ} (Kmol de ZrO_2 en forma de cristales / atkg de Zr inicial) con el tiempo de residencia, donde n_{OZ}^0 representa el valor de dicha variable para $t=0$, y a la ecuación:

$$n_{SZ} = n_{SZ}^0 + (X_c - X_c^0) + [n_{OZ}^0 - n_{OZ}] \quad (5.10)$$

deducida por balance de materia aplicado al sistema considerado, que relaciona n_{SZ} (Kmoles de SiO_4Zr que han cristalizado por cada atkg de Zr presentes en la muestra inicial), con las demás variables de composición utilizadas, donde n_z representa el valor de dicha variable para $t=0$.

En estas ecuaciones:

k_1 = constante de velocidad aparente de cristalización de ZrO_2 .

k_2 = constante de velocidad de la etapa (3) de formación de circón.

y ambas constantes de velocidad deben variar exponencialmente con la temperatura.

En las tablas 5.42 y 5.43 se detallan los valores experimentales de n_{OZ} y de $X_c = n_{OZ} + n_{SZ}$ para las temperaturas ensayadas y los respectivos tiempos de residencia.

En las figuras 5.88 y 5.89 se ha representado los valores de $X_c=f(t)$, que se han ajustado mediante la ecuación (5.5), por el método antes indicado (SIMPLEX), a una ecuación de la forma (5.6).

En la tabla 5.44 se detallan los valores de k_1 y X_c^0 obtenidos, para las diferentes temperaturas ensayadas. No se han calculado los valores correspondientes a las temperaturas de 875°C y 925°C por considerar, a la vista de las curvas respectivas de las figuras 5.88 y 5.89, que los resultados experimentales obtenidos para dichas temperaturas no eran consistentes con los obtenidos para el resto de las temperaturas estudiadas, probablemente por error de medida de las temperaturas reales de reacción.

Tabla 5.42. Valores de n_{O_2} para los tiempos de residencia y temperaturas ensayados.

T (°C)	t (min)	n_{O_2}
800	20	0.09
	40	0.12
	80	0.20
	160	0.40
	320	0.70
825	10	0.08
	40	0.20
	160	0.62
	320	0.83
850	10	0.08
	20	0.17
	40	0.45
	80	0.66
	160	0.80
	320	0.82
875	10	0.10
	20	0.36
	40	0.69
	80	0.78
	160	0.84
900	5	0.08
	10	0.13
	20	0.37
	40	0.52
	80	0.56
	160	0.38
	320	0.12
925	10	0.08
	20	0.11
	40	0.33
	80	0.37
	160	0.16
	320	0.04

Tabla 5.42. (Cont) Valores de n_{oz} para los tiempos de residencia y temperaturas ensayados.

T(°C)	t (min)	n_{oz}
950	5	0.11
	20	0.22
	40	0.18
	80	0.09
975	5	0.10
	10	0.14
	20	0.14
	40	0.01
1000	10	0.22
	20	0.12
	40	0.02

Tabla 5.43. Valores de $X_c = n_{oz} + n_{sz}$ para los tiempos de residencia y temperaturas ensayados.

T (°C)	t (min)	X_c
800	20	0.11
	40	0.15
	80	0.23
	160	0.45
	320	0.76
825	10	0.12
	40	0.24
	160	0.68
	320	0.91
850	10	0.11
	20	0.21
	40	0.49
	80	0.71
	160	0.92
	320	1.00

Tabla 5.43. (Cont.) Valores de $X_c = n_{oz} + n_{sz}$ para los tiempos de residencia y temperaturas ensayados.

T (°C)	t (min)	X_c
875	10	0.15
	20	0.39
	40	0.75
	80	0.86
	160	1.00
900	5	0.12
	10	0.17
	20	0.43
	40	0.75
	80	1.00
	160	1.00
	320	1.00
925	10	0.12
	20	0.17
	40	0.46
	80	0.70
	160	0.95
	320	0.95
950	5	0.16
	10	0.15
	20	0.31
	40	0.67
	80	0.90
	160	0.94
975	5	0.15
	10	0.28
	20	0.75
	40	0.98
	60	1.00
1000	10	0.65
	20	0.95
	40	1.00

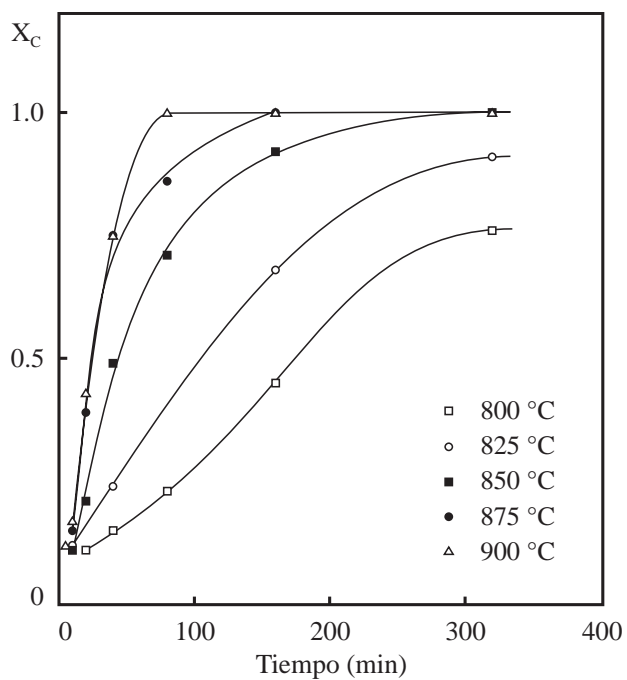


Figura 5.88. Variación de X_c con el tiempo de residencia.

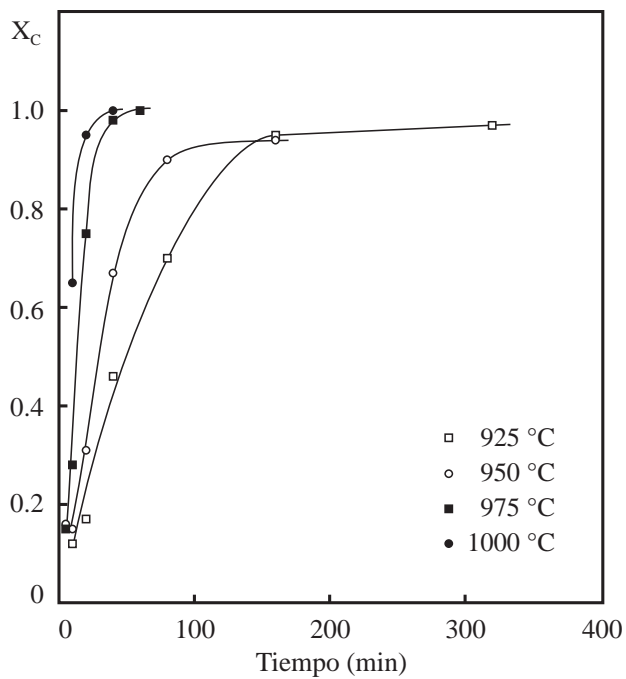


Figura 5.89. Variación de X_c con el tiempo de residencia.

Tabla 5.44. Valores de k_1 y X_C^0 obtenidos para las temperaturas ensayadas.

T (°C)	T (K)	k_1	X_C^0
800	1073	0.0039	0.040
825	1098	0.0068	0.060
850	1123	0.0155	0.003
900	1173	0.0290	0.006
950	1223	0.0360	0
975	1248	0.0780	0
1000	1273	0.1100	0

Los valores de k_1 obtenidos se han ajustado por regresión lineal ($r=0.9887$) a la ecuación exponencial:

$$k_1 = 1.7 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{21147}{T}\right) \quad (5.11)$$

de acuerdo con la cual la energía aparente de activación que correspondería a las etapas 1 y 2, sería:

$$E_{a(1-2)} = 175.7 \text{ KJ/mol}$$

En las figuras 5.90 y 5.91 se han representado las curvas de $n_{Oz} = f(t)$, a las temperaturas estudiadas (excepto 875°C y 925°C, por las razones antes indicadas). Al ajustar por el método SIMPLEX los resultados experimentales a la ecuación (5.9), fijando previamente los valores de k_1 y X_C^0 que corresponden a cada temperatura, y que se habían obtenido anteriormente (tabla 5.44), se obtuvieron los valores de k_2 y n_{Oz}^0 que se detallan en la tabla 5.45.

Tabla 5.45. Valores de k_2 y n_{Oz}^0 obtenidos para las temperaturas ensayadas.

T (°C)	T (K)	k_2	n_{Oz}^0
800	1073	$2.4 \cdot 10^{-4}$	0.010
825	1098	$2.6 \cdot 10^{-4}$	0.024
850	1123	$8.6 \cdot 10^{-4}$	0
900	1173	$8.37 \cdot 10^{-3}$	0
950	1223	0.059	0
975	1248	0.200	0
1000	1273	0.212	0

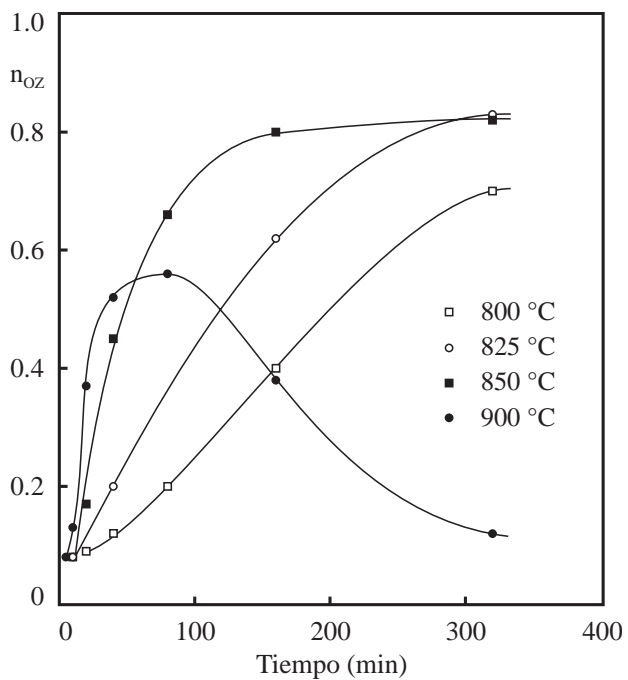


Figura 5.90. Variación de n_{oz} con el tiempo de residencia.

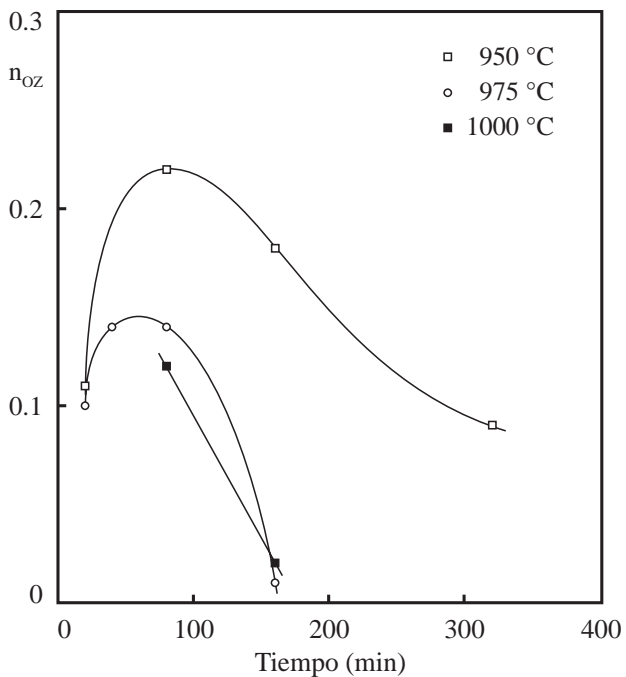


Figura 5.91. Variación de n_{oz} con el tiempo de residencia.

Los valores de k_2 obtenidos se han ajustado por regresión lineal ($r=0.9996$) a la ecuación exponencial:

$$k_2 = 2.0 \cdot 10^{17} \exp\left(-\frac{52320}{T}\right) \quad (5.12)$$

de acuerdo con la cual la energía aparente de activación que correspondería a la etapa 3, sería:

$$E_{a_3} = 434.8 \text{ KJ/mol}$$

Al ajustar, por el mismo método estadístico (SIMPLEX), los valores de $n_{sz} = f(t)$ (figuras 5.92 y 5.93) a la ecuación que resulta de sustituir en (5.10) los valores de X_c y de n_{oz} , despejados de las ecuaciones (5.5) y (5.9) respectivamente, fijando los valores de k_1 , k_2 , X_c^0 y n_{oz}^0 , se dedujeron los valores de n_{sz}^0 que se indican en la tabla 5.46.

Tabla 5.46 Valores de n_{sz}^0 obtenidos para las temperaturas ensayadas.

T (°C)	T (K)	n_{sz}^0
800	1073	0.030
825	1098	0.036
850	1123	0.003
900	1173	0.006
950	1223	0
975	1248	0
1000	1273	0

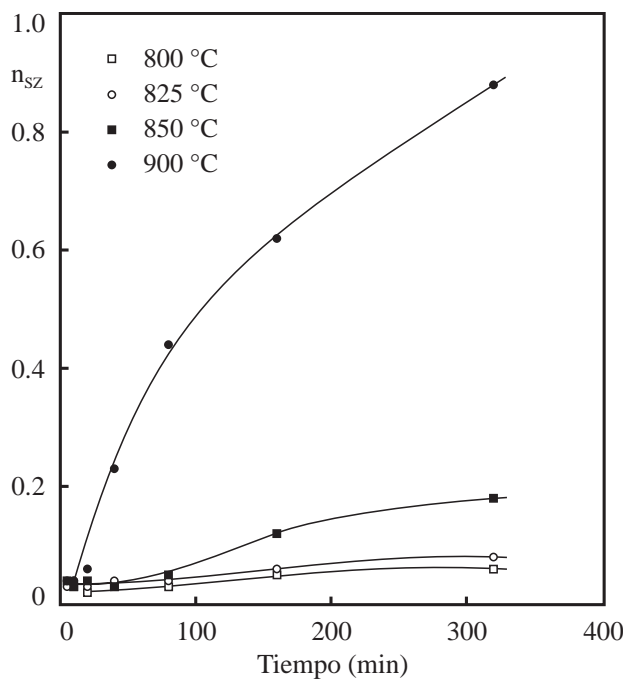


Figura 5.92. Variación de n_{SZ} con el tiempo de residencia.

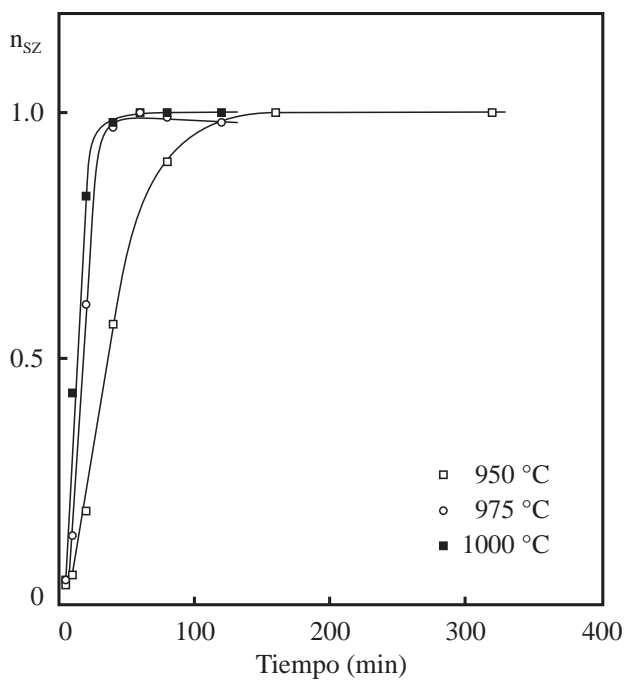


Figura 5.93. Variación de n_{SZ} con el tiempo de residencia.

c) Comparación entre los resultados experimentales y los calculados con el Modelo de transformaciones consecutivas propuesto.

En las tablas 5.47, 5.48 y 5.49 se detallan los valores experimentales de X_c , n_{OZ} y n_{SZ} , respectivamente, que corresponden a diferentes tiempos de residencia, para cada una de las temperaturas estudiadas (excepto 875°C y 925°C), y los calculados mediante las ecuaciones (5.5), (5.9) y (5.10), respectivamente, teniendo en cuenta los valores de X_c^0 , n_{OZ}^0 y n_{SZ}^0 obtenidos en cada caso.

En las figuras 5.94 a 5.99 se han representado los valores experimentales (tablas 5.32. a 4.40, 5.42 y 5.43) y los calculados con las ecuaciones (5.5), (5.9) y (5.10) (líneas de trazo continuo) de X_c , n_{OZ} y n_{SZ} frente a t , a las distintas temperaturas ensayadas.

Como puede apreciarse, en las tablas y en las gráficas, la concordancia entre $(n_{SZ})_{exp}$ y $(n_{SZ})_{calc.}$ es bastante buena, por lo que puede afirmarse que el modelo de reacciones irreversibles propuesto permite predecir el porcentaje de circonio presente en la frita de partida que se convertirá en cristales de ortosilicato de circonio, fase cristalina que es la responsable mayoritaria de la blancura de los vidriados opacos (blancos) de circonio.

5.6.2.3. Estudio del proceso de sinterización.

Para tratar de correlacionar los resultados del proceso de sinterización del vidriado estudiado, se utilizaron probetas preparadas según el método experimental descrito en el apartado 4.3.7, en las que se determinó la densidad aparente a partir de la porosidad. La densidad real del vidriado se determinó mediante un picnómetro de helio, y resultó ser de 2.76 g/cm³.

El cálculo de la energía de activación se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la introducción (apartado 2.8.1), que se basa en el empleo de la ecuación de Petru [57][58], que es de la forma:

$$\ln \frac{\rho_r - \rho_0}{\rho_r - \rho_{ap}} = k_s \cdot t \quad (5.13)$$

Los valores de k_s obtenidos se ajustaron a una ecuación exponencial en función de la temperatura para obtener un valor de la energía aparente de activación del proceso de sinterización.

Tabla 5.47. Valores de X_c experimentales y calculados con el modelo propuesto.

T (°C)	t (min)	(X_c)_{exp}	(X_c)_{cal}
800	20	0.11	0.11
	40	0.15	0.18
	160	0.45	0.49
	320	0.76	0.73
825	10	0.12	0.12
	40	0.24	0.28
	160	0.68	0.68
	320	0.91	0.89
850	10	0.11	0.07
	20	0.21	0.27
	40	0.49	0.46
	80	0.71	0.71
	160	0.92	0.92
	320	1.00	0.99
900	5	0.12	0.13
	10	0.17	0.25
	20	0.43	0.44
	40	0.75	0.69
	160	1.00	0.99
950	5	0.15	0.16
	10	0.20	0.30
	20	0.41	0.51
	40	0.75	0.76
	160	1.00	1.00
975	5	0.15	0.32
	10	0.28	0.54
	20	0.75	0.79
	40	0.98	0.96
	60	1.00	0.99
1000	10	0.65	0.67
	20	0.95	0.89
	40	1.00	0.99

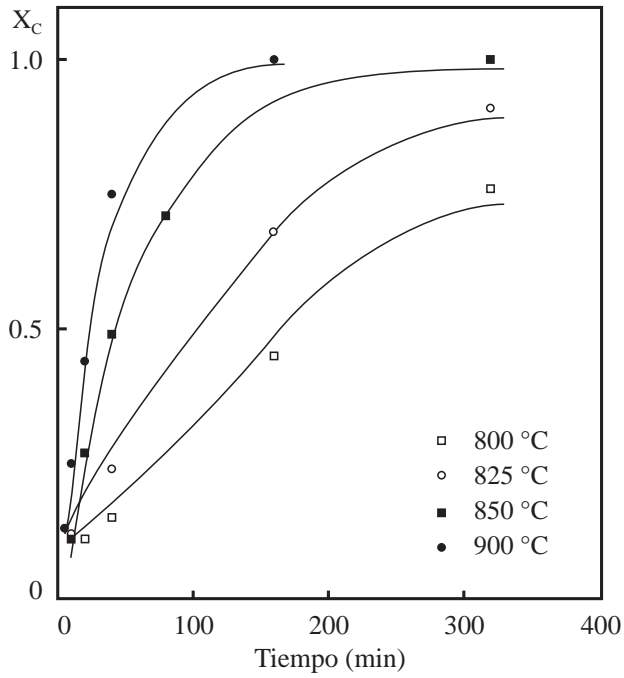


Figura 5.94. Comparación entre los valores experimentales de X_c y los calculados con el modelo propuesto.

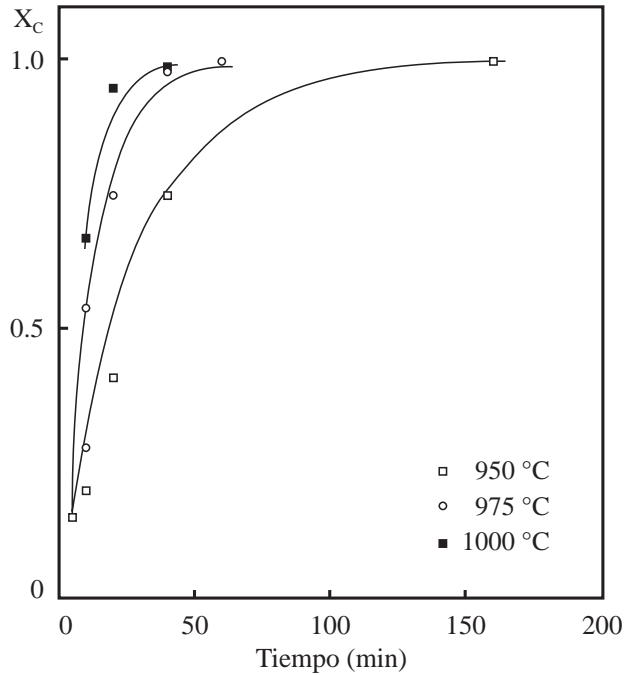


Figura 5.95. Comparación entre los valores experimentales de X_c y los calculados con el modelo propuesto.

Tabla 5.48. Valores de n_{O_2} experimentales y calculados con el modelo propuesto.

T (°C)	t (min)	$(n_{O_2})_{exp}$	$(n_{O_2})_{cal}$
800	20	0.09	0.08
	40	0.12	0.15
	160	0.40	0.45
	320	0.70	0.66
825	10	0.08	0.09
	40	0.20	0.25
	160	0.62	0.63
	320	0.83	0.81
850	10	0.08	0.14
	20	0.17	0.26
	40	0.45	0.45
	80	0.66	0.68
	160	0.80	0.83
	320	0.82	0.80
900	5	0.08	0.13
	10	0.13	0.24
	20	0.37	0.40
	40	0.52	0.57
	160	0.38	0.35
950	5	0.11	0.14
	20	0.22	0.28
	40	0.18	0.22
	80	0.09	0.07
975	5	0.10	0.20
	10	0.14	0.21
	20	0.14	0.12
1000	10	0.22	0.23
	20	0.12	0.10
	40	0.02	0.01

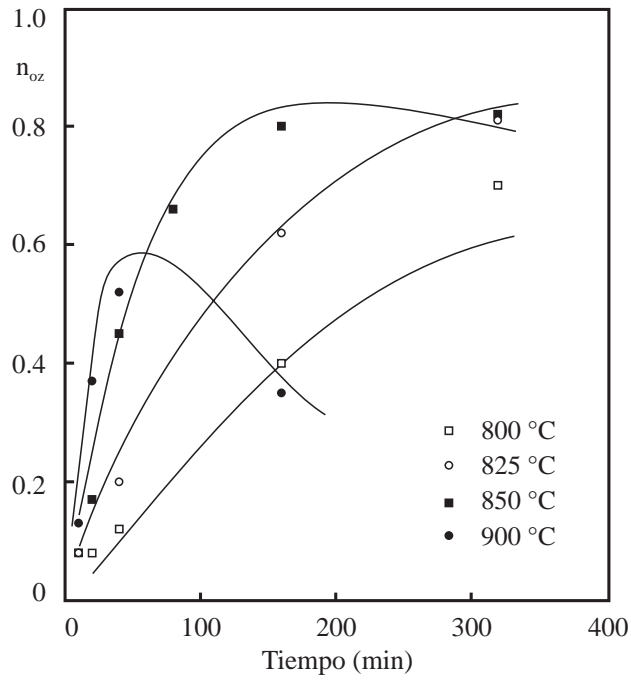


Figura 5.96. Comparación entre los valores experimentales de n_{oz} y los calculados con el modelo propuesto.

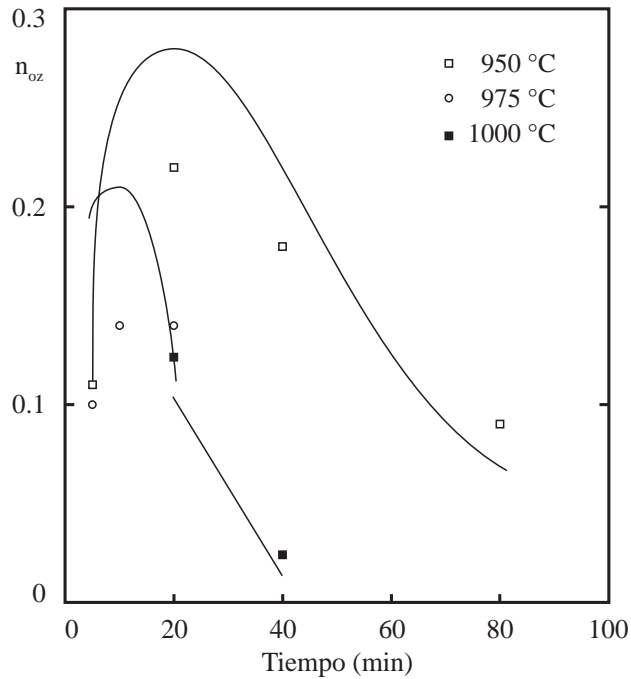


Figura 5.97. Comparación entre los valores experimentales de n_{oz} y los calculados con el modelo propuesto.

Tabla 5.49. Valores de n_{sz} experimentales y calculados con el modelo propuesto.

T (°C)	t (min)	$(n_{sz})_{exp}$	$(n_{sz})_{cal}$
800	20	0.02	0.03
	40	0.03	0.03
	160	0.05	0.04
	320	0.06	0.06
825	10	0.04	0.04
	40	0.04	0.04
	160	0.06	0.05
	320	0.08	0.08
850	10	0.03	0.03
	20	0.04	0.03
	40	0.03	0.04
	80	0.05	0.05
	160	0.12	0.09
	320	0.18	0.18
900	5	0.04	0.04
	10	0.04	0.08
	20	0.06	0.10
	40	0.23	0.19
	160	0.62	0.70
950	5	0.04	0.02
	10	0.06	0.08
	20	0.19	0.23
	40	0.57	0.54
	80	0.90	0.87
	120	1.00	0.99
	320	1.00	0.99
975	5	0.05	0.12
	10	0.14	0.34
	20	0.61	0.67
	40	0.97	0.93
	80	1.00	0.98
	120	0.99	1.00
1000	10	0.43	0.44
	20	0.83	0.78
	40	0.98	0.97
	60	1.00	1.00

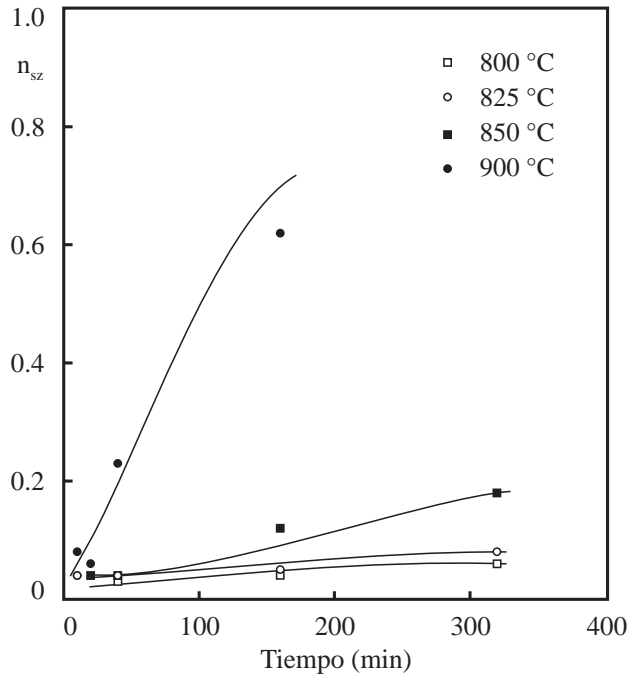


Figura 5.98. Comparación entre los valores experimentales de n_{sz} y los calculados con el modelo propuesto.

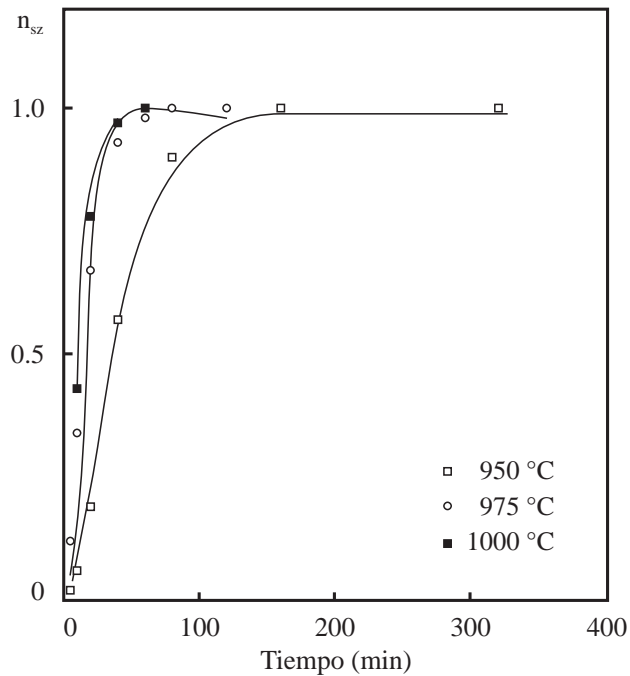


Figura 5.99. Comparación entre los valores experimentales de n_{sz} y los calculados con el modelo propuesto.

En la tabla 5.50 se muestran los valores de densidad aparente calculados para las probetas tratadas a diferentes temperaturas, durante los intervalos de tiempos que se indican en la misma.

TABLA 5.50. Densidades aparentes (g/cm³) de las probetas de frita 18 sometidas a tratamiento térmico a diferentes temperaturas y tiempos de residencia.

t (min)	T (°C)				
	800	825	850	875	900
5	1.36	1.40	1.41	1.50	1.58
10	1.39	1.52	1.62	2.00	2.30
20	1.45	1.64	1.86	2.22	2.57
40	1.59	1.77	1.96	-	2.70
80	1.60	-	2.07	-	2.73
160	1.64	1.91	2.61	2.74	2.73
320	1.75	2.20	2.74	2.75	2.72

En la figura 5.100 se ha representado, para cada temperatura ensayada, los valores de $\ln [(\rho_r - \rho_o)/(\rho_r - \rho_{ap})]$ frente al tiempo de tratamiento térmico. A partir de estos gráficos, despreciando los valores que corresponden al inicio o al final de la sinterización, tomando los tramos rectos, se obtuvieron los valores de k_s que se detallan a continuación (tabla 5.51).

Tabla 5.51. Valores de k_s obtenidos a las temperaturas ensayadas.

T (°C)	T (K)	$k_s \cdot 10^3$
800	1073	0.60
825	1098	2.24
850	1123	13.43
875	1148	22.67
900	1173	69.25

Los valores de k_s se han ajustado por regresión lineal ($r=0.9892$) a una ecuación exponencial, en función de la temperatura, de la forma:

$$k_s = 9.38 \cdot 10^{20} \exp\left(-\frac{59630}{T}\right) \quad (5.14)$$

de acuerdo con la cual la energía de activación aparente del proceso de sinterización sería:

$$Ea_s = 495.8 \text{ KJ/mol}$$

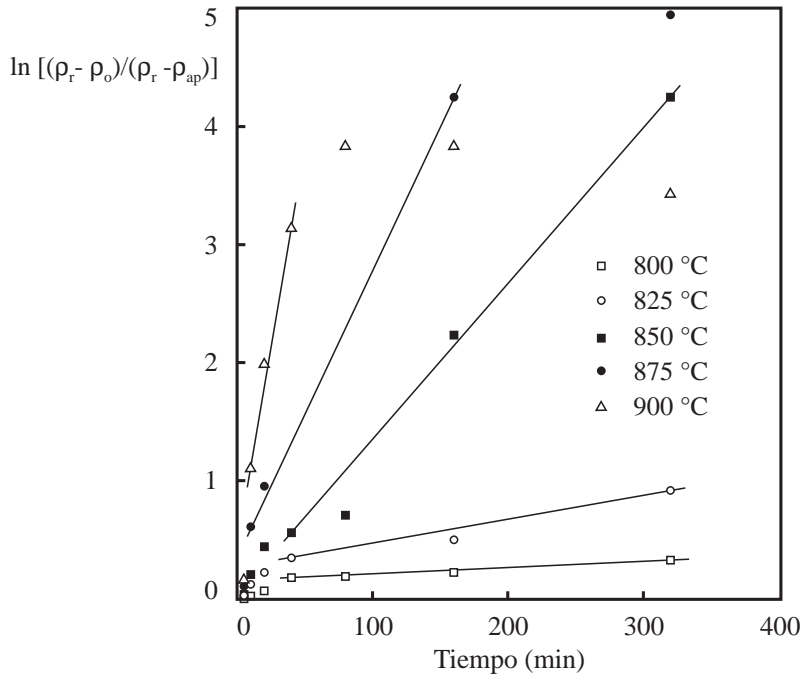


Figura 5.100. Adaptación de los resultados experimentales a la ecuación 5.13.

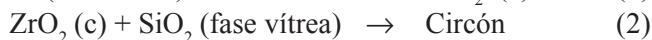


Conclusiones

De los resultados obtenidos durante la realización de este trabajo se han deducido las siguientes conclusiones:

1. Cuando se parte de fritas de circonio industriales, se observan diferencias apreciables en los índices de blancura de los vidriados obtenidos a partir de ellas. Asimismo se aprecia cierta disparidad entre los valores de la temperatura máxima del ciclo de cocción para los que se alcanza el máximo índice de blancura en dichos vidriados.
2. El índice de blancura de los vidriados blancos preparados a partir de fritas de circonio, fabricadas industrialmente, está relacionado con la temperatura máxima del ciclo de cocción al que han sido sometidos.
3. El índice de blancura máximo de los vidriados preparados con fritas de circonio industriales, aumenta con el contenido inicial de circonio que poseen dichas fritas. Cuando la composición de las fritas difiere solamente en la proporción de circonio que contienen, se obtiene una correlación de tipo exponencial entre el índice máximo de blancura de los vidriados obtenidos a partir de ellas y el contenido en circonio de las fritas de partida. En consecuencia, debe haber un porcentaje máximo de circonio en las fritas, que parece ser diferente para cada una de ellas, por encima del cual ya no aumenta el índice de blancura de los vidriados preparados a partir de las mismas.
4. Cuando, como consecuencia de una segunda fusión (en horno de laboratorio) de las fritas industriales, se disuelven parcial o totalmente los infundidos presentes en las fritas industriales, se modifica el índice de blancura de los vidriados que se obtienen a partir de ellas.
5. Los vidriados obtenidos a partir de las fritas refundidas que ya no contienen agregados cristalinos (infundidos), poseen índices de blancura más bajos que los resultantes de cocer las fritas originales con un mismo ciclo térmico. En cambio, los vidriados preparados a partir de fritas refundidas, en las que sólo se había producido una disolución parcial de los agregados cristalinos (infundidos) que contenían las fritas originales, poseen índices de blancura superiores a los de los vidriados obtenidos a partir de dichas fritas originales (sin refundir).
6. El número y tamaño de los agregados cristalinos presentes en las fritas de circonio parecen actuar como núcleos que favorecen la formación de los cristales causantes de la blancura de los vidriados que se obtienen a partir de ellas.

- * Cristalización superficial simultánea de óxido de circonio tetragonal y dióxido que comienza en la zona de temperatura más baja del intervalo estudiado.
 - * Reacción entre los cristales de ZrO_2 y el SiO_2 de la fase vítrea a temperaturas superiores a $875^\circ C$, que da lugar a la aparición de los cristales de circón, responsables de la opacidad de los vidriados resultantes.
 - * Desaparición progresiva de los cristales de dióxido a medida que aumenta la temperatura de cocción.
14. Aunque la formación de fases cristalinas comienza cuando ya se ha producido la sinterización parcial de las partículas de frita iniciales, el mecanismo predominante de la cristalización de ZrO_2 y dióxido es la nucleación sobre la superficie de dichas partículas de frita. Por ello, el tamaño medio inicial de estas partículas tiene una importancia decisiva en el proceso de cristalización.
 15. La nucleación másica causada por los agregados infundidos de circón presentes en la frita de partida, tiene un efecto menor que el debido a la nucleación superficial que se produce sobre las partículas de dicha frita.
 16. Los experimentos de desvitrificación realizados en condiciones isoterma confirman la naturaleza y secuencia de formación de fases cristalinas, indicada en el punto 13 de estas conclusiones, tanto en el aspecto cualitativo (MEB) como en el cuantitativo (DRX).
 17. Los resultados experimentales, expresados como fracciones másicas de ZrO_2 y de circón, no se adaptan a la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami.
 18. La forma de las curvas de variación de n_{OZ} (at.kg. de circonio transformados en ZrO_2 tetragonal/at.kg. de circonio presentes inicialmente) y de n_{SZ} (at.kg. de circonio transformados en circón cristalizado/at.kg. de circonio presentes inicialmente) con el tiempo de residencia de las probetas en el horno a temperatura constante, parece indicar que se desarrollan dos transformaciones simultáneas y consecutivas que pueden representarse de forma resumida por los esquemas:





Recomendaciones

En el estudio cinético realizado, se ha determinado la presencia de fases cristalinas en las probetas de material vitrocrystalino enfriado a la temperatura ambiente y molturado. Se ha partido de la base de que cualquier cambio detectado se producía, en caliente, durante el ciclo térmico (a temperatura constante) al que se sometía a las probetas de partida, excepto en el caso del ZrO_2 monoclinico, que se ha supuesto que se formaba a partir de ZrO_2 tetragonal al enfriar y/o molturar las probetas.

El objetivo inicial de este trabajo no era realizar un estudio cinético de la cristalización, sino conocer la influencia de las fases cristalinas presentes y su proporción sobre el índice de blancura de los vidriados de circonio. Ahora bien, dada la estrecha relación encontrada entre el porcentaje y tamaño de los cristales de circón formados y el índice de blancura de los vidriados obtenidos, se ha intentado aprovechar los datos experimentales de que se disponía para intentar proponer un posible mecanismo y obtener unas ecuaciones de velocidad para tratar de explicar los fenómenos observados. En consecuencia, dichos datos experimentales no han sido demasiado precisos ni suficientes en número.

Por todo ello se propone, dado el interés del tema y la información que puede aportar para el estudio de la formación de otros materiales vitrocrystalinos que puedan obtenerse a partir de otros sistemas de óxidos, realizar el estudio cinético de la cristalización de las distintas especies que se forman, por desvitrificación de vidrios de circonio, utilizando una cámara en caliente conectada directamente al espectrómetro de DRX. De este modo se podrá seguir la variación del porcentaje de fases cristalinas presentes con el tiempo de reacción, a cada temperatura elegida, a partir de una misma probeta, con la intención de comprobar si el mecanismo y cinética propuestas en esta Memoria, son correctos.

Asimismo, se considera de interés, con vistas a aclarar los cambios que se producen con el tiempo de residencia, en lo que se refiere a la presencia de los diferentes fases cristalinas presentes en estos y otros materiales vitrocrystalinos, tratar de aclarar el mecanismo por el que reacciona el SiO_2 de la fase vítrea con los cristales de ZrO_2 tetragonal.



Nomenclatura

- x_j = Fracción volumétrica de una fase cristalina A_j .
 w_j = Fracción másica de una fase cristalina A_j .
 n^* = Número de núcleos estables en la fase líquida (vitrea) por unidad de volumen.
 n = Índice de Avrami.
 K = Constante de velocidad aparente del proceso de cristalización utilizada en la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami.
 K_0 = Factor de frecuencia de K .
 E = Energía de activación aparente del proceso de cristalización.
 a = Velocidad de calentamiento.
 T_p = Temperatura a la que la velocidad de cristalización es máxima.
 k_s = Constante de velocidad de sinterización.
 E_{a_s} = Energía de activación aparente del proceso de sinterización.
 ρ_r = Densidad real de las partículas de vidrio.
 ρ_o = Densidad aparente de la probeta de vidrio prensada antes de someterla al tratamiento térmico.
 ρ_{ap} = Densidad aparente de la probeta de vidrio sinterizada durante un tiempo t en condiciones isoterma.
 ρ_T = Densidad aparente de la probeta de vidrio sinterizada a la temperatura T en condiciones no isoterma.
 R_z = Índice de blancura.
 Y_i = Índice de amarillez.
 N_j = Kmoles de especie química A_j o at.kg. de un elemento químico E_k formando parte de dicha especie química, presentes en el sistema en un instante dado.
 N_R^0 = at.kg. del elemento químico E_k presentes inicialmente en el sistema.
 n_j = N_j/N_R^0 .
 n_j^0 = n_j para $t=0$.
 X_c = Grado de conversión, definido como Kmoles de (ZrO_2 y SiO_4Zr) cristalizados presentes en el sistema en un instante dado, por at.kg. de Zr presentes inicialmente en el sistema.
 X_c^0 = X_c para $t=0$.
 k_1 = Constante de velocidad aparente de cristalización de ZrO_2 .
 k_2 = Constante de velocidad de la etapa de formación de circón.
 $E_{a(1-2)}$ = Energía de activación aparente de la etapa de cristalización del ZrO_2 .
 E_{a_3} = Energía de activación aparente de la etapa de formación de circón.



Bibliografía

- [1] FERNANDEZ-NAVARRO, J.M. El vidrio. Madrid: CSIC, 1985.
- [2] SHAW, K. Ceramic glazes. Applied Science. Londres: Elsevier Publishing, 1971.
- [3] TAYLOR, J.R.; BULL, A.C. Ceramic glaze technology. Oxford: Pergamon Press, 1986.
- [4] SKILLEN, A.D; GRIFFITHS, J.B. Raw materials for the glass & ceramics industries. 2nd ed. London: Industrial Minerals, 1993.
- [5] ZARZYCKI, J. Les Verres et l'état vitreux. Paris: Masson, 1982.
- [6] PARMELEE, C.W. Ceramic glazes. Pennsylvania: Cahners Publishing, 1973.
- [7] STRNAD, Z. Glass-Ceramic materials. Amsterdam: Elsevier, 1986.
- [8] SINGER, F.; GERMAN, W.L. Vidriados cerámicos. Barcelona: La productora de Bórax y A.Q.S.A., 1960.
- [9] MARI, E. Los vidrios. Buenos Aires: Américalee, 1982.
- [10] ENRIQUE, J.E. Controles de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos. Castellón: AICE, 1989.
- [11] VOGEL, W. Structure and cristallization of glasses. Oxford: Pergamon Press, 1971.
- [12] SCHOLZE, H. Glass: nature, structure and properties. New York: Springer, 1991.
- [13] WEYL, W.A.; CHOSTNER, E. The constitution of glasses. New York: Interscience Publisher, 1964.
- [14] VARGIN, V.V. Technology of enamels. Londres: McLaren & Sons, 1967.
- [15] MCMILLAN, P.W. Glass-Ceramics. Londres: Academic Press, 1979.

- [29] SEHLKE, K.H.L.; TAUBER, A. A high-temperature X-ray diffraction study of zircon-containing glaze frits. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 68 (2), 53-56, 1969.
- [30] KVYATKOVSKAYA, K.K.; GRUM-GRZHIMAILO, O.S.; MITROKHIN, V.S. The crystallization of zircon in glazes. *Steklo i Keramika*, 12, 24-25, 1974.
- [31] GRUM-GRZHIMAILO, O.S.; KVYATKOVSKAYA, K.K.; KONDRASHEVA, E.F. Fusible zircon glazes based on glassfiber waste. *Steklo i Keramika*. 1, 27-28, 1992.
- [32] GRUM-GRZHIMAILO, O.S.; KVYATKOVSKAYA, K.K.; SAVVATEEVA, L.M. Crystallization of zircon in high-boron zircon glazes. *Steklo i Keramika*, 6, 21-23, 1977.
- [33] SIMMONS, J.H.; UHLMAN, D.R.; BEALL, G.H. Nucleation and crystallization in glasses. Columbus. Am. Ceram. Soc., 1982.
- [34] KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K. UHLMANN, D.R. Introduction to ceramics, 3^a Ed. New York: John Wiley. 1976.
- [35] HENDERSON, D.W. Thermal analysis of non-isothermal crystallization kinetics in glass forming liquids, *J. Non-Cryst. Solids*. 30, 301-315, 1979.
- [36] KISSINGER, H.E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 57 (4), 217-221, 1956.
- [37] KISSINGER, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal.Chem.* 29 (11), 1702-1706, 1957.
- [38] XU, X.J.; RAY, C.S.; DAY, D.E. Nucleation and crystallization of Na₂O-2CaO-3SiO₂ glass by differential thermal analysis. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (5), 909-914, 1991.
- [39] YINNON, H.; UHLMANN, D.R. Applications of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass-forming liquids, Part I: Theory. *J. Non-Cryst. Solids*. 54, 253-275, 1983.

- [51] FRENKEL, J. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. *J. Phys.* 9(5), 385-391, 1945.
- [52] MACKENZIE, J.K.; SHUTTLEWORTH, R. A Phenomenological theory of sintering. *Proc. Phys. Soc. London.* 62B, 833-852, 1945.
- [53] LAY, K.W.; CARTER, R.E. Time and length corrections in the analysis of the initial stages of diffusion-controlled sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 52(4), 189-191, 1969.
- [54] BANNISTER, M.J.; WOOLFREY, J.L. Discussion of time and length corrections in the analysis of the initial stages of diffusion-controlled sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 53(2), 114, 1970.
- [55] JOHNSON, D.L. Sintering kinetics for combined volume, grain boundary and surface diffusion. *Phys. Sintering*, vol. 1(1), B1-22, 1969.
- [56] ESCARDINO, A.; AMOROS, J.L.; ENRIQUE, J.E. El diagrama de gresificación en la fabricación de pavimentos de gres. *Cerámica Información.* 84, 211-220, 1981.
- [57] CLARK, T.J.; REED, J.S. Kinetic processes involved in the sintering and crystallization of glass powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (11), 837-846, 1986.
- [58] PETRU, Z. Sintering of polydisperse glass powders. *Sillic. Ind.* 36(10), 247-253, 1971.
- [59] WOOLFREY, J.L. Effect of green density on the initial-stage sintering kinetics of UO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (8), 383-389, 1972.
- [60] HAUSSONNE, J.M.; SCHAEPELYNCK, L. Le début du frittage d'une céramique: théories existantes exploitées au travers d'analyses dilatométriques. *Ind. Ceram.* 772, 328-333, 1983.
- [61] WOOLFREY, J.L.; BANNISTER, M.J. Nonisothermal techniques for studying initial stage sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 55(8), 390-394, 1972.

- [72] CHOUDHRY, M.A.; CROCKER, A.G. Theory of twinning and transformation modes in ZrO_2 . En: CLAUSSEN, N. Science and technology of zirconia. II. Columbus: Am. Ceram. Soc. p. 46-53, 1984.
- [73] ANDERSSON, C.A.; GREGGI, J.; GUPTA, T.K. Diffusionless transformations in zirconia alloys. En: CLAUSSEN, N. Science and technology of zirconia. II. Columbus: Am. Ceram. Soc. p. 78-85, 1984.
- [74] RÜHLE, M.; KRAUS, B.; STRECKER, A.; WAIDELICH, D. In-situ observations of stress-induced phase transformations in ZrO_2 -containing ceramics. En: CLAUSSEN, N. et al. Science and technology of zirconia. II. Columbus: Am. Ceram. Soc. p. 256-274, 1984.