
Universitat Jaume I

Máster Universitario en Ciencia, Tecnología y Aplicaciones
de los Materiales Cerámicos

Trabajo Final de Máster

**ESTUDIO DE LA SINTERIZACIÓN
DE COMPOSICIONES DE GRES
PORCELÁNICO UTILIZANDO
WOLLASTONITA**

Autora: Susana Górriz Vicente

Tutores: Vicente Beltrán Porcar y Juan Carlos Jarque Fonfría

Septiembre 2020

INDICE

1. Introducción.....	2
1.1. Materiales porcelánicos.....	3
1.1.1. Porcelanas.....	4
1.1.2. Gres porcelánico.....	5
1.2. La Wollastonita.....	8
1.3. Diagramas de fases.....	10
1.3.1. Diagrama de fases CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	14
1.3.2. Proceso de sinterización en fase líquida.....	15
1.3.3. Índices de no equilibrio.....	18
2. Objetivo.....	20
3. Antecedentes.....	20
3.1. Porcelanas con bajo contenido en componente plástico.....	22
3.2. Materiales de baja porosidad.....	24
3.3. Materiales porosos.....	27
4. Procedimiento experimental.....	28
4.1. Selección de materias primas.....	28
4.2. Composiciones y preparación de probetas.....	31
4.2.1. Selección de composiciones.....	31
4.2.2. Preparación de probetas.....	34
4.3. Métodos de caracterización.....	36
5. Resultados experimentales.....	40
5.1. Contracción lineal, absorción de agua, densidad aparente y porosidad.....	40
5.2. Diagramas de gresificación.....	48
5.3. Variación de la densidad aparente y la porosidad con la temperatura.....	52
5.4. Estimación de la velocidad de sinterización.....	54
6. Resultados teóricos y discusión. Cálculos a partir del diagrama de fases.....	59
6.1. Procedimiento de cálculo con diagramas de fase. Ejemplo: materias primas ideales....	59
6.2. Cálculos con materias primas reales en condiciones de equilibrio ($\epsilon = 1$).....	67
6.3. Cálculos considerando el caolín en no equilibrio ($\epsilon_k = 0,9$).....	78
6.4. Cálculos considerando el caolín en no equilibrio ($\epsilon_k = 0,8$).....	84
6.5. Cálculos eliminando cuarzo del caolín y la wollastonita (ϵ^*).....	88
6.6. Cálculos eliminando cuarzo del caolín y la wollastonita, en no equilibrio ($\epsilon_w^*=0,8$).....	92
6.7. Cálculos eliminando cuarzo del caolín y la wollastonita, en no equilibrio ($\epsilon_w^*=0,6$).....	96
6.8. Cálculos considerando la wollastonita en no equilibrio ($\epsilon_w=0,8$).....	100
6.9. Cálculos considerando la wollastonita en no equilibrio ($\epsilon_w=0,6$).....	105

6.10. Cálculos considerando la wollastonita en no equilibrio ($\epsilon_w=0,7$).....	109
7. Conclusiones y líneas futuras.....	113
8. Anexo.....	116
9. Bibliografía.....	125

1. Introducción

En todo material cerámico, la porosidad tiene una gran influencia sobre las características técnicas finales del producto acabado tales como propiedades mecánicas (módulo de ruptura, resistencia a la flexión, etc.) o superficiales como resistencia química, resistencia a las manchas o a la abrasión, entre otras. Así, una baja porosidad y una distribución homogénea de poros en las piezas cocidas son responsables en gran medida de las óptimas propiedades que se alcanzan en materiales como la porcelana y el gres porcelánico.

Alcanzar un grado u otro de porosidad final así como obtener determinadas propiedades técnicas en un material cerámico depende de muchos factores, entre los que se encuentran el tipo de materias primas empleadas, su tamaño de partícula y distribución granulométrica, las reacciones que se dan entre las mismas con el aumento de temperatura, la cantidad de fase líquida que se forma, su viscosidad, el tipo y cantidad de fases cristalinas formadas, etc.

En este sentido, el estudio de composiciones de materias primas a partir de diagramas de fases puede ser de gran ayuda para predecir el comportamiento que tendrá una pasta durante el proceso de cocción, pudiendo ser de gran utilidad para el desarrollo de nuevas formulaciones de forma más acertada, o al menos acotando en gran medida las composiciones que pueden ser presumiblemente viables ya que permiten conocer datos como la temperatura a la que comenzará la formación de fase líquida, porcentajes de la misma a distintas temperaturas, qué fases cristalinas se formarán y sus porcentajes, etc. En el caso que nos ocupa se han utilizado los diagramas de equilibrio para el estudio de una serie de composiciones y se han comparando los datos teóricos con los experimentales, tratando de establecer una relación entre los mismos para la elaboración de productos porcelánicos alternativos a las composiciones típicas.

A continuación, se realiza una breve revisión de las características más significativas de los productos porcelánicos tradicionales así como de la materia prima en la que se basan las composiciones estudiadas en el presente proyecto, la wollastonita. Además, se revisan algunos de los conceptos más importantes que deben considerarse en el estudio de materiales cerámicos con diagramas de fases.

1.1. Materiales porcelánicos.

Las porcelanas y el gres porcelánico tradicionales se fabrican a partir de composiciones similares, siendo las principales diferencias entre ambos el tiempo de cocción y la temperatura máxima alcanzada. Mientras la porcelana se somete a ciclos de cocción largos, que pueden tener una duración de 24 h o más, con el fin de provocar una alta concentración de cristales de mullita, el gres porcelánico se fabrica en ciclos rápidos de cocción que pueden durar entre 60-90 minutos o incluso menos. Esta diferencia de tiempos en la cocción conduce a grandes diferencias en el porcentaje de fases cristalinas de los productos acabados; mientras que en la porcelana, en general, las fases principales son cristales de mullita y fase vítrea con algo de cuarzo, cristobalita y tridimita, en el gres porcelánico el cuarzo es más abundante que la mullita. La mayoría de las reacciones que ocurren durante la cocción del gres porcelánico, están cinéticamente gobernadas por mecanismos que no alcanzan su equilibrio termodinámico debido a que, como se ha indicado, son ciclos cortos que pueden ser incluso inferiores a 1 h. Por tanto, podemos considerar que el gres porcelánico es un material en no-equilibrio (Martín-Márquez, Rincón, & Romero, 2008)

En cualquier caso, ambos materiales son productos altamente gresificados con una porosidad muy baja que en términos de absorción de agua deben presentar valores inferiores al 0,5%.

En la siguiente figura (Zanelli, Raimondo, Guarini, & Dondi, 2011) se muestra el rango de formulaciones de distintos tipos de porcelana y gres porcelánico.

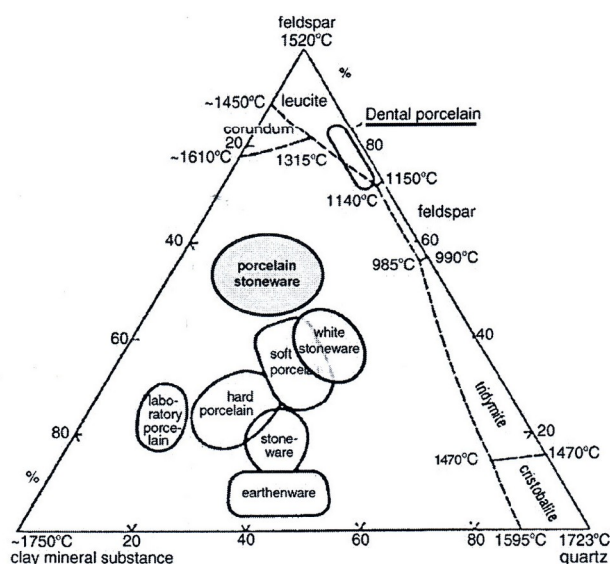


Figura 1. Diagrama ternario arcilla-cuarzo-feldespatos (% en peso)

Fuente: C. Zanelli, et al., The vitreous phase of porcelain stoneware: composition, evolution during sintering and physical properties, J. Non-Cryst. Solids (2011)

1.1.1. Porcelanas

En la producción convencional de porcelana se obtiene un producto altamente vitrificado que utiliza tradicionalmente composiciones formadas por caolín o arcilla caolinítica, cuarzo y feldspatos en proporción aproximadamente 50:25:25 en peso y que se lleva a cabo mediante un proceso de biccoción que consume gran cantidad de energía y en el que se busca la formación de mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) como fase mayoritaria. Así pues, la microestructura final se compone de un conjunto de granos de cuarzo embebidos en una matriz de elevada densidad compuesta por cristales de mullita y fase vítrea (Turkmen, Kucuk, & Akpinar, 2015).

Para que una pieza cerámica pueda clasificarse como porcelana debe presentar una absorción de agua inferior al 0,5% y otras características típicas como (Sokolar, 2018):

- Resistencia a la flexión: 40MPa
- Módulo de Young: 60 Gpa
- Alta blancura y translucidez

En lo que respecta al proceso de conformado de productos de porcelana podemos encontrar distintos tipos, siendo fundamental controlar adecuadamente la plasticidad de la pasta en todos ellos. Habitualmente se realiza una molturación de las materias primas vía húmeda en molino de bolas para obtener una barbotina de características adecuadas a partir de la cuál se pueden seguir distintas vías de conformado:

- Conformado en suspensión: a partir de la barbotina, por colado en moldes. Se utiliza habitualmente para piezas de geometrías complejas, asas de tazas, jarras, etc.
- Conformado en estado plástico: por ejemplo mediante extrusión de la pasta resultante de filtroprensar la barbotina y posterior conformado de la pasta extrusionada mediante apretón y calibrado en moldes.
- Conformado en seco (prensado): a partir del atomizado obtenido tras atomización de la barbotina y posterior prensado. Este es un método habitual, por ejemplo, para el conformado de vajillas.

Las composiciones que se estudian en el presente trabajo tendrían limitaciones para un conformado distinto al prensado ya que se trata de composiciones con bajo componente plástico, pues únicamente se utiliza el caolín como aporte de plasticidad y en muchas de las composiciones está en un porcentaje relativamente bajo.

Otros factores determinantes en la fabricación de porcelana son el alto consumo de energía (pues dependiendo del tipo de porcelana pueden alcanzarse temperaturas entre 1300-1450°C) y las deformaciones o roturas debidas a la variación de volumen durante la transformación alfa-beta de cuarzo, siendo éstas las principales desventajas de la producción de este tipo de porcelana. También es posible obtener porcelanas mediante monococción que parten de mezclas de materias primas con bajo contenido en cuarzo y que están basadas en la formación de Anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), para la formación de la cual se necesita una fuente de calcio , así como caolín como fuente de alúmina y sílice.

La búsqueda de alternativas para disminuir el coste energético de la producción de porcelana ha ido desde la reducción de los tiempos de la segunda cocción, que desde los años 60 se han reducido en alrededor de 20 horas (Turkmen et al., 2015), hasta la búsqueda de mecanismos que consigan que disminuya la temperatura de cocción mediante el uso de fundentes sin que ésto afecte a las propiedades técnicas del producto acabado. La formación de fase líquida es determinante para el proceso de sinterización y para la determinación del rango de cocción de modo que el control de ésta es clave para reducir la temperatura de cocción.

En la fabricación de porcelanas, la elección de uno u otro tipo de fundente o mezcla de éstos así como el componente plástico empleado, afecta muy significativamente a las propiedades de la pieza cerámica, a su temperatura de cocción y tiempo de permanencia a dicha temperatura.

En esta búsqueda de mejoras en el proceso de producción de porcelana son numerosos los estudios que incluyen de una u otra forma la wollastonita como se verá más adelante en el apartado 3.

1.1.2. Gres porcelánico

Podríamos definir el gres porcelánico como un producto cerámico compuesto de distintas fases cristalinas mezcla de aquellas que son de nueva formación (p.e. mullita) con otras fases cristalinas residuales de las materias primas originales (p.e. cuarzo), embebidas en una matriz vítrea que en conjunto confieren las características técnicas propias de este tipo de material.

Como se ha comentado, el gres porcelánico es un producto cerámico de baja porosidad (2-8% porosidad cerrada) y excelentes propiedades técnicas fabricado normalmente

mediante molienda en vía húmeda con posterior atomización, prensado en semi-seco, secado y cocción en hornos de rodillos utilizando ciclos rápidos, que suelen ser inferiores a 60 minutos, alcanzando temperaturas máximas entre 1180-1240°C dependiendo de las variaciones en la composición de la pasta y con tiempos de permanencia a la temperatura de cocción que suelen rondar los 5 minutos. Por ejemplo, pastas de composición del tipo 50% de arcilla caolinítica, 40% de feldespato y 10% de cuarzo muestran un intervalo de cocción óptimo entre 1240°C-1280°C mientras que pastas con un mayor porcentaje de feldespatos pueden presentar rangos con máximos inferiores (Martín-Márquez et al., 2008).

En los productos de gres porcelánico, fabricados tradicionalmente como se ha comentado, el alto grado de sinterización se debe, principalmente, a la reactividad del metacaolín y a la acción de fusión de los feldespatos a las temperaturas adecuadas para que se den reacciones entre los componentes que producen fase líquida. Durante la cocción desaparecen fases cristalinas presentes en los materiales crudos y se forman otras, siendo la mullita una de las fases principales formada en piezas prensadas a alta temperatura. Más concretamente, las fases cristalinas principales en muestras cocidas a temperaturas cercanas a 1200°C son cuarzo, cuando lo hay en exceso en la composición, y mullita. La microestructura final, de muy baja porosidad, se caracteriza por la presencia de cristales de cuarzo relativamente pequeños y mullita embebidos en una fase vítrea amorfa y es la responsable de la peculiar dureza y resistencia del gres porcelánico (Manfredini, Romagnoli, & Rincón, 1996). Además es un material que se caracteriza por tener una elevada resistencia química, a la helada, a la abrasión y además, elevada resistencia a la flexión.

En cuanto a las fases que se ha indicado que están presentes en el producto final, la fase predominante es la fase vítrea, que puede oscilar entre el 40% y el 75% en peso (Turkmen et al., 2015) y en la cual se encuentran dispersos como se ha comentado, minerales de las materias primas originales como cuarzo y feldespato, además de las nuevas formadas. Es la fase vítrea la que gobierna la fase de flujo viscoso durante la sinterización y la que afecta principalmente a las características dimensionales así como a sus propiedades mecánicas y técnicas en general. La cinética de la sinterización parece depender en gran medida de la contenido en alúmina junto con los ratios Na/K y Na/Ca (Zanelli et al., 2011).

Como ejemplo de composición típica gres porcelánico, podemos indicar las siguientes proporciones generales:

- Arcillas ball clay (30-40%)
- Feldespatos (45-50)
- Cuarzo/Arenas feldespáticas (10-15%)

- Otros posibles componentes: fritas y pigmentos

El estudio de varias formulaciones industriales a base de arcillas, feldespatos y cuarzo/ arenas feldespáticas con el fin de entender los mecanismos que entran en juego durante el proceso de sinterización concluyen entre otras cosas que en el estadio final del mecanismo de sinterización de gres porcelánico, la cantidad de porosidad residual depende de de dos mecanismos simultáneos. La disminución del grado de densificación por un lado frente al incremento del grado de engrosamiento de poro por otro. El engrosamiento y la solubilidad de los gases que rellenan la porosidad cerrada son fenómenos de gran importancia y que determinan en gran medida la microestructura final de la pieza. Así pues, en el proceso industrial de sinterización no es posible eliminar por completo la porosidad residual que, según se ha estudiado, consiste en poros pequeños ($<10\ \mu\text{m}$) más o menos esféricos y otros de forma irregular, alargados (hasta $50\ \mu\text{m}$) probablemente resultantes de la unión de otros pequeños durante el proceso de difusión de gases por la fase viscosa (Zanelli, M.Raimondo, Dondi, Guarini, & Cavalcante, 2004).

El estudio de otras composiciones alternativas a base de feldespato-cuarzo-cementos de aluminosilicato de calcio, ha demostrado que contenidos en feldespato por encima del 30% producen una disminución de la densidad aparente en cocido y una disminución de la resistencia a la flexión. Esto, se debe a la influencia de la presencia de óxidos alcalinos sobre la viscosidad de la fase líquida, pero también al papel de esqueleto que presenta el cuarzo en la pieza cocida, de modo que a menor porcentaje de cuarzo en la fase vítrea, menor resistencia mecánica (Tai, Kimura, & Jinnai, 2002a). Por tanto, si aumenta demasiado el porcentaje de feldespatos en la composición, la baja viscosidad de la fase líquida permite la formación de poros que llegan incluso a la superficie de la pieza cocida produciendo el consiguiente aumento en los valores de absorción de agua y el consiguiente empeoramiento de las propiedades técnicas.

Aunque, como se ha indicado, las materias primas usadas generalmente para la fabricación de gres porcelánico son arcillas caoliníticas, feldespatos y cuarzo, a lo largo de los últimos años se han estudiado muchas alternativas para sustituir alguna de las materias primas de los productos convencionales, aunque muchos de los estudios realizados se basan en composiciones que también obtienen como fase principal en el producto final, cristales de mullita (Çapoğlu & Taskiran, 2004a).

1.2. La Wollastonita

La wollastonita es un mineral de silicato de calcio que puede ser natural o sintético. Es una materia prima que se utiliza en multitud de campos industriales, pero desde el comienzo de su utilización en el sector cerámico sobre los años 50, es éste su principal mercado. Su importancia aumentó a partir de la puesta en marcha de técnicas de cocción rápida que reducen consumo energético y aumentan productividad. Brevemente, podemos resumir algunas de sus propiedades físico-químicas que hacen que sea un material muy interesante en la fabricación de materiales cerámicos :

- **Cristales aciculares:** la wollastonita se caracteriza por ser un mineral que presenta partículas fibrosas, que en función del tipo de wollastonita serán más o menos largas.
 - Este carácter fibroso afecta a la resistencia mecánica, reforzándola y aumentando en definitiva la solidez del cuerpo cerámico. En cuerpos cerámicos que pueden contener hasta un 50% de wollastonita, la acicularidad del material mejora ampliamente las propiedades mecánicas (por ejemplo en el caso de vajillas), reduciendo deformaciones y roturas en las piezas de cocción rápida.
 - Contribuye a una mejor resistencia en verde y mayor resistencia al impacto y estabilidad dimensional en el producto cocido.
 - Mejora los tiempos de secado ya que la naturaleza alargada de los cristales facilita el paso rápido del agua como si se tratase de un canal.
- **Bajo coeficiente de dilatación térmica:** esta propiedad hace que se reduzca la contracción en cocido y problemas debidos a la inestabilidad dimensional tales como la formación de grietas, microfisuras, defectos en el esmaltado etc.
- **Bajas pérdida por calcinación (PPC).**
 - Generalmente por debajo del 1% indica que se generan muy pocos gases durante la cocción, una diferencia notable si los comparamos con otras materias primas tradicionales que aportan calcio como los carbonatos.
 - En su utilización en esmaltes, la fusión del mineral se da por tanto con un nivel muy bajo de burbujas lo que proporciona superficies muy lisas.
- **Pureza química.**
 - Contiene mínimas impurezas de Fe, Ti y Mn, lo que permite que mantenga en cocción una alta blancura.
 - La ausencia de álcalis contribuye a proporcionar cualidades aislantes.

- **Fundencia.**

- La wollastonita comercial comienza a fundir alrededor de los 1450°C por lo que no podría considerarse un fundente como lo puedan ser los feldespatos alcalinos (Bragança, Lengler, & Bergmann, 2012). Para actuar como fundente requiere estar en contacto con otras materias primas, como alúmina y sílice, siendo un material idóneo para técnicas de cocción rápida.
- Efecto sobre vidriados: son muchos los efectos que puede producir el uso de wollastonita en fritas y esmaltes, como destacables se indica el aumento de brillo debido a la baja formación de microburbujas y mejora de los acabados superficiales.

Su carácter de reforzante, dimensionalmente estable y componente de baja producción de gases en la composición de las pastas ha hecho que se haya utilizado en muchos campos como sustituto de los materiales tradicionales para uso cerámico como carbonato cálcico, dolomita, talco y feldespatos.

En cuanto a su mineralogía, la wollastonita es un inosilicato con una composición teórica del 48,3% de CaO y 52,7% de SiO₂ donde cationes como el Fe, Mn, Mg o Sr pueden sustituir alguno de los Ca. Algunos de los minerales asociados más comunes son calcita, granate, dióxido, cuarzo, feldespato cálcico y apatito entre otros.

Existen tres modificaciones naturales del silicato de calcio, lo que se denominan formas de alta temperatura o de baja temperatura. En la química del cemento y en el ámbito cerámico se utiliza una terminología concreta, llamando β -CaO.SiO₂ (wollastonita) a los polimorfos de baja temperatura y α -CaO.SiO₂ (pseudowollastonita) al de alta, siendo esta denominación la más extendida, tanto en diagramas de fases como en las fichas ASTM y tablas de datos termodinámicos. La temperatura de inversión de wollastonita en pseudowollastonita se ha establecido alrededor de los 1125°C, aunque la presencia de ciertos óxidos y la velocidad de calentamiento puede modificar dicha temperatura de inversión (IBAÑEZ & SANDOVAL, 1993). Esta conversión de la wollastonita implica un aumento del coeficiente de expansión y puede implicar un cambio de color que va desde el blanco a cremas o grises y que es debido a la presencia de Fe o Sr.

Además, pueden darse otros problemas asociados a esta conversión por temperatura como deformaciones en piezas de gran formato de productos gresificados tipo porcelánico o porcelanas ya que se requieren temperaturas de sinterización habitualmente por encima de los 1200°C, lo cuál supone que se supera la temperatura de conversión de la wollastonita a pseudowollastonita. Esto implica la consiguiente modificación estructural de los cristales que

puede provocar reblandecimiento y deformaciones internas, con el consiguiente aumento del riesgo de formación de grietas y roturas, dificultando por tanto la fabricación de piezas de gran tamaño.

En el proceso de molienda, debido al plano de exfoliación que presenta la wollastonita, se rompe en partículas laminares y aciculares obteniéndose tamaños de fibras muy variables. Como ya se ha comentado, esta morfología de la partícula es la que aporta un importante incremento de la resistencia de los productos finales. La acicularidad de la partícula se define por su ratio "longitud:diámetro" pudiéndose mover entre valores desde 3:1 a incluso 20:1. En cerámica habitualmente se utiliza el producto comercial de bajo ratio (de 3:1 a 5:1) y que suele denominarse como LAR (Low aspect ratio)

Así pues, como resumen destacamos que al hecho de que el uso de wollastonita puede en determinadas condiciones permitir trabajar con ciclos de cocción con unas rampas de calentamiento y enfriamiento más rápidas sin roturas y agrietamientos se suma como ventaja, además, el bajo nivel de óxidos colorantes como óxidos de hierro y titanio la hacen idónea para su uso como componente en porcelana blanca. Es utilizada como fuente de CaO pero se debe tener en cuenta que un alto contenido en CaO disminuye la viscosidad de la fase líquida a elevadas temperaturas, lo cuál puede generar distorsiones y deformaciones en las piezas (Turkmen et al., 2015).

Existen numerosos trabajos en bibliografía que estudian la obtención de materiales cerámicos con propiedades tecnológicas de las porcelanas y gres porcelánico, pero partiendo de composiciones que difieren de las tradicionales. Entre ellos, destacaremos algunos de los que hacen referencia a la utilización de wollastonita en el apartado de 3 de presente trabajo.

1.3. Diagramas de fases

Los diagramas de fases son una herramienta muy útil para el control, optimización y desarrollo de los procesos de fabricación de materiales cerámicos aunque su aplicación es compleja debido a la presencia de varios componentes en las pastas que imposibilitan que la representación de las relaciones entre los mismos puedan realizarse en un diagrama simple. Aún así, en la mayoría de los casos y aunque sabemos que las materias primas utilizadas para la obtención de materiales cerámicos no son químicamente puras, podemos seleccionar dos o tres componentes que representan casi la totalidad de la composición. También se debe tener en cuenta que la información que proporcionan se aplica estrictamente en condiciones de equilibrio y que aunque hoy en día los procesos de fabricación industrial permiten que nos acerquemos mucho a estas condiciones, hay una desviación del equilibrio

ideal, normalmente a causa de las necesidades del propio proceso de fabricación que impone ciclos de cocción rápidos debido a los requerimientos económicos, medioambientales y productivos en general.

Del análisis de un sistema cerámico mediante diagramas de fases se puede obtener información como la naturaleza y proporción de las fases presentes en el equilibrio, la temperatura más baja a la que se forma fase líquida, la variación del contenido en fase líquida con la temperatura así como su composición, etc. La formación de una fase líquida viscosa es el comienzo de la vitrificación y consecuentemente de la densificación (Çapoğlu & Taskiran, 2004b).

Las reacciones durante el proceso de cocción entre los distintos componentes de una composición cerámica se detienen generalmente antes de alcanzar al equilibrio ideal por lo que podríamos decir que la química de los procesos cerámicos es en gran parte una química de reacciones incompletas. Así, en el proceso de cocción de productos cerámicos, el equilibrio completo o casi completo que se esperaría según el diagrama de fases correspondiente, rara vez se obtiene (FOSTER, 1951).

A este respecto, en composiciones típicas de porcelana en base cuarzo-arcilla-feldespatos, lo más probable es que las fases determinadas por los diagramas de equilibrio no sean equivalentes a los constituyentes observados en la microestructura de porcelanas comerciales. Los sistemas cerámicos, a parte de los vidrios fundidos, no se encuentran, generalmente, en equilibrio en ningún estadio de la cocción pero están intentando alcanzar esa condición de equilibrio a través de la fase líquida con un conjunto de partículas sólidas de distintas composiciones.

En porcelanas triaxiales tradicionales, la viscosidad del feldespato fundido, el bajo índice de disolución del cuarzo y la lenta difusión de las mezcla de fases sólidas en la fase fundida obstaculizan llegar al equilibrio.

Factores que pueden hacer que las condiciones de equilibrio solo se alcancen de forma aproximada pueden ser la falta de una molturación fina y la inmadurez de la cocción de las piezas comerciales, así como los tiempos de permanencia. Si bien durante años en la literatura se mostró la dificultad en alcanzar el equilibrio en muchos casos concretos y muchos autores asumieron conclusiones alcanzadas por otros en cuanto a esta dificultad, extendiéndose la creencia generalizada del concepto de no-equilibrio en el proceso cerámico, esto cambió con la introducción de una molturación y mezcla más íntima de los componentes y mineralizadores para inducir una mejor reacción de vitrificación y mayores temperaturas de

cocción. Estos dos cambios fueron esenciales para contribuir a una mayor eficacia de los sistemas para alcanzar el equilibrio. Así pues, hoy en día muchos sistemas cerámicos se acercan realmente a las condiciones de equilibrio de forma que es posible utilizar los diagramas como fuente de predicción (FOSTER, 1951).

En la utilización de diagramas de fase son varios los conceptos y términos que deben conocerse para abordar el estudio de composiciones cerámicas. A continuación se resumen algunos de los más relevantes.

Campos primarios

En el estudio y aplicación de los diagramas de fase existen zonas y puntos concretos que es necesario conocer para una correcta interpretación de los mismos. Los campos primarios dividen el diagrama de fases en zonas que pueden identificarse con una especie cristalina concreta. Si llamamos "A" a una de esas fases cristalinas, para cualquier composición que se encuentre entre los límites del campo primario de "A", será "A" la primera fase en cristalizar al enfriarse la fase fundida. De igual modo, siempre y cuando consideremos el equilibrio, "A" será la última fase en desaparecer durante el calentamiento hasta fusión.

Sin embargo, esta información por sí sola no dice nada sobre el porcentaje y fases cristalinas totales que tendremos en la pieza final. A este respecto, se puede cometer el error de generalizar que si una composición cae en el campo primario de una fase cristalina dada, ésta tiene que ser el principal constituyente del producto final. Sin embargo, esto no es así, pues realmente el producto podría contener una mínima cantidad de esta fase y ser otra u otras las mayoritarias, o incluso podría ocurrir que se diera ausencia total de la fase primaria. Incluso hay casos en los que ni una sola composición de las que caen dentro del campo primario de una fase cristalina contiene esa fase cristalina excepto como cristales de transición estables únicamente unos grados por debajo de la temperatura a la que ocurre la fusión total. Por tanto en lo que se refiere a la constitución de los productos finales, la información que podemos obtener de los campos primarios no es una guía fiable en general (FOSTER, 1951).

Triángulos de compatibilidad

Trataremos ahora la característica más práctica de los diagramas de fase como punto de partida para predecir las fases cristalinas que deberían desarrollarse para una composición dada en un diagrama determinado.

Los triángulos de compatibilidad son subdivisiones del triángulo principal (diagrama de fases). Aceptadas las premisas de que las reacciones cerámicas son reacciones en estado

sólido y de que es posible alcanzar el equilibrio en este estado, una composición situada en un punto concreto de un diagrama de fases tendrá en su composición final las fases cristalinas representadas en los vértices del triángulo de compatibilidad en el que se encuentre. Por tanto, un triángulo de compatibilidad nos da la información de qué fases cristalinas coexistirán indefinidamente en estado sólido a temperaturas inmediatamente por debajo del rango de fusión. Composiciones situadas en un lado del triángulo de compatibilidad indican la coexistencia de dos fases y evidentemente las situadas en uno de los vértices indicaría una única fase.

Con los triángulos de compatibilidad obtenemos información sobre qué fases cristalinas estarán presentes en el producto final, por tanto encontramos en ellos mayor utilidad que en el concepto de campo primario.

Por cada grupo de tres fases que forman los vértices de un triángulo de compatibilidad, hay un eutéctico u otro punto invariante donde confluyen los campos primarios de esos tres componentes. Por tanto en conocimiento de los triángulos de compatibilidad nos indica qué campos primarios tienen que confluir en un punto invariante, sin embargo no nos indica dónde se sitúa este punto (dentro o fuera del triángulo) ni tampoco nos dice nada sobre el tamaño o forma de los campos primarios. Esto únicamente puede ser determinado experimentalmente.

Puntos invariantes

Como se ha indicado, son puntos donde confluyen campos primarios de los componentes de un triángulo de compatibilidad y marcan la temperatura a la cual aparece la primera fase fundida para cualquier composición de ese triángulo y además, nos proporciona la composición de esta primera fase líquida que se forma.

Caminos de fusión

Si bien con los triángulos de compatibilidad obtenemos información sobre qué fases cristalinas estarán presentes en el producto final no podemos predecir el orden de desaparición de las fases sólidas cuando comienza la fusión

El campo primario tiene importancia durante los primeros estadios de cristalización ya que nos mostrará la primera fase cristalina que se forme, pero esta información por sí sola no tiene mucha utilidad ya que el hecho de que se forme una fase cristalina inicialmente, no implica que vaya a ser estable ni a estar presente durante el resto de proceso de enfriamiento

hasta obtener el producto final. Sin embargo, los triángulos de compatibilidad nos dan la información de las fases cristalinas una vez el proceso de cristalización se ha completado.

En primera instancia puede parecer que el complejo proceso que ocurre durante el enfriamiento de un fundido no debería tener demasiada relevancia en los productos cerámicos que son cocidos en estado sólido ya que se da únicamente una fusión que es parcial. Sin embargo, la fusión es esencialmente la inversa de la cristalización y por tanto el camino de cristalización puede preverse con el camino de fusión al revés. Solo a través de estos caminos inversos de cristalización podemos determinar el orden de desaparición de fases cristalinas mientras ocurre la fusión. Los caminos de fusión unen los triángulos de compatibilidad con los campos primarios al permitir que uno prediga las fases cristalinas que estarán presentes en la pieza final a cualquier temperatura seleccionada entre el comienzo y finalización de la fusión (FOSTER, 1951).

1.3.1. Diagrama de fases CaO-Al₂O₃-SiO₂

El diagrama de fases con el que se ha trabajado en el presente proyecto es el diagrama se muestra en la siguiente figura (V. Beltrán Porcar, 2003)

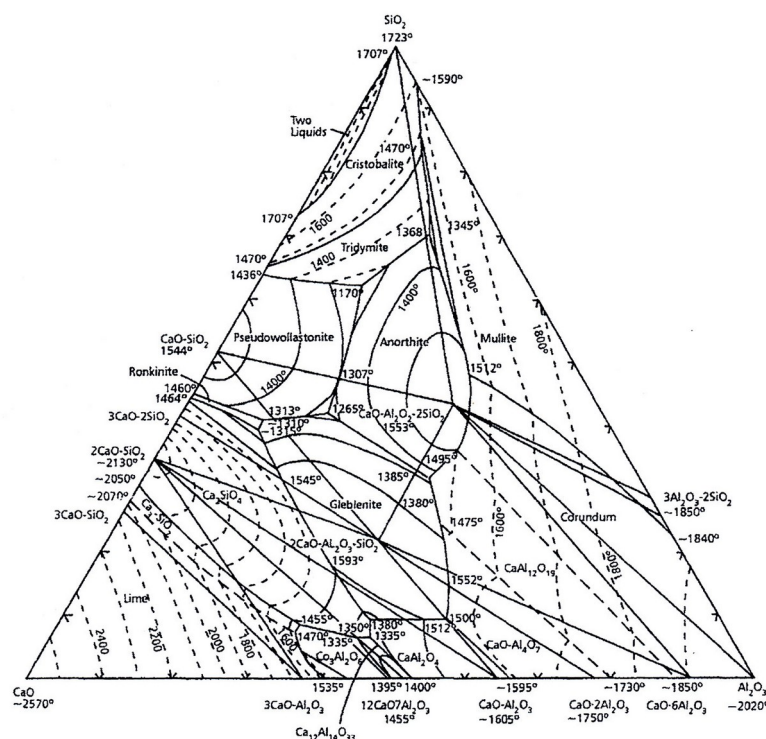


Figura 2. Diagrama ternario CaO-Al₂O₃-SiO₂

Fuente: J.L. Amorós Albaro. V. Beltrán Porcar. "Introducción al estudio de los diagramas de fase" Publicacions de la Universitat Jaume I. Campus Riu Sec. Edifici Rectorat i Serveis Centrals, 2003

El diagrama de fases se compone del triángulo principal en cuyos vértices tenemos los óxidos componentes CaO , Al_2O_3 y SiO_2 . En la zona superior izquierda se observa un triángulo de compatibilidad Q-W-An formado por SiO_2 (Cuarzo) en su vértice superior, CaOSiO_2 (Wollastonita) en el vértice izquierdo y $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Anortita) en el vértice derecho. Las rectas de unión entre cada uno de los vértices de este triángulo de compatibilidad son rectas de alkemade y los tres campos primarios que coexisten (wollastonita, anortita, tridimita) comparten líneas eutécticas binarias (wollastonita-anortita / wollastonita-tridimita / anortita-tridimita) y confluyen en el punto eutéctico a 1170°C .

A la derecha del triángulo de compatibilidad Q-W-An se encuentra el triángulo de compatibilidad Q-An-Mu (Cuarzo-Anortita-Mullita), cuyo punto invariante es un punto eutéctico de 1512°C , mucho más alto, por lo que será más conveniente situar las composiciones Wollastonita-caolín dentro del triángulo de compatibilidad Q-W-An. En estas composiciones se formará fase líquida a baja temperatura y se facilitará el proceso de sinterización en presencia de fase líquida que permite obtener productos de baja porosidad. Es por tanto sobre esta zona del diagrama de fases sobre la que se sitúan las composiciones en este trabajo.

En el caso que nos ocupa y puesto que como materia prima alternativa de gres porcelánico vamos a utilizar la wollastonita, utilizaremos el diagrama de equilibrio $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ para el estudio de distintas composiciones comparando los datos teóricos con los experimentales y tratando de establecer una relación entre los mismos.

1.3.2. Proceso de sinterización en fase líquida

Cuando se estudian los intervalos de cocción de un material es de gran interés conocer tanto la variación del contenido en fase líquida con la temperatura para una composición dada como la variación del contenido en fase líquida con la composición a una temperatura determinada.

La sinterización de gres porcelánico ocurre con una considerable cantidad de fase líquida, la cual controla el grado de densificación, la porosidad cerrada y las posibles deformaciones de la pieza. Además, otro fenómeno importante es la gradual disolución de cuarzo en la fase líquida, de modo que podemos decir que la composición de la fase líquida evoluciona desde una composición inicial más rica en componentes de origen feldespático y que tiende a la composición global de la pieza, enriqueciéndose en cuarzo. El hecho de que la fusión del feldespato sea mucho más rápida que la disolución del cuarzo indica que la sinterización del gres porcelánico ocurre en condiciones de no-equilibrio (Zanelli et al., 2011).

La temperatura de vitrificación puede ser definida como la temperatura a la cuál la porosidad aparente es casi cero. Si, alcanzado este punto donde la porosidad abierta está cerrada, gases provenientes de impurezas de las materias primas no pueden escapar, puede llegar a producirse un hinchamiento que puede ser severo con la consiguiente disminución de la densidad aparente. El hinchamiento se alcanza cuando se alcanzan altas presiones (a altas temperaturas) de gases atrapados en los poros. Gases como nitrógeno, CO y CO₂ no son solubles en la fase viscosa y podrían parar la contracción de los poros cuando la presión de gas aumenta (Taskiran, Demirkol, & Capoglu, 2006).

Son diversos los mecanismos que entran en juego durante el proceso de sinterización, encontrándose que unos dominan sobre el resto en función de la temperatura alcanzada. En síntesis podemos hablar de tres estadios principales (Zanelli et al., 2004):

- En una primera fase, por debajo de los 1000°C y donde las principales transformaciones se deben a la descomposición de minerales arcillosos y formación de componentes amorfos, parece ser que el mecanismo dominante es el de difusión superficial, con una contracción prácticamente despreciable.
- En un estadio intermedio, entre 1050-1200°C y con abundante formación de fase vítrea, se produce la densificación siendo el mecanismo responsable el de flujo viscoso y con una acusada contracción que depende de la formación de fase líquida.
- Por último, la fase final que se da generalmente a temperaturas superiores a los 1175°C en la que se produce el engrosamiento de grano y la formación de poros más gruesos. Aquí juegan un importante papel los cambios en la solubilidad de sólidos y gases en la fase líquida.

Cabe destacar que en el estadio intermedio, la contracción máxima a cada temperatura no está relacionada únicamente con la cantidad de fase líquida que se forma, sino que lo que determina el grado de densificación es más bien su viscosidad.

En la mayoría de los casos, para conseguir un grado de vitrificación adecuado es necesaria la presencia de fundentes, lo cuales, añadidos en cantidades moderadas no alteran las relaciones mostradas por los triángulos de compatibilidad de los componentes principales (FOSTER, 1951).

En ocasiones la temperatura que requiere una composición para alcanzar una vitrificación adecuada puede diferir muy poco de la temperatura a la cuál la pieza ya presenta deformación. Un intervalo de temperaturas tan estrecho no interesa en ningún caso ya que no

es posible controlar adecuadamente un proceso de cocción con intervalos de temperatura tan cortos que pueden provocar una contracción muy elevada de forma muy rápida debido a la formación de una fase líquida muy fluida. Por ejemplo, en composiciones de cerámica basada en esteatita, cuando el porcentaje de talco se encuentra entre el 85-75% con arcillas entre un 15-20% y nada o máximo un 10% de $MgCO_3$ se observa que solo variando 5°C de temperatura pasamos de tener una vitrificación adecuada a tener deformación, asumiendo que consideramos suficiente para una adecuada vitrificación la generación de una fase líquida de aproximadamente el 35% y que se produce deformación cuando se alcanza el 45% (Stone, 1943).

Otros factores que influyen sobre la formación de la fase líquida son el tamaño de grano de las materias primas, encontrándose que tamaños grandes producen un aumento de la temperatura de formación de fase líquida y una disminución del rango de cocción, y la presencia de impurezas de alcalinotérreos, que produce una disminución de la temperatura de formación de la primera fase líquida y por tanto ayuda a que se produzca un aumento del rango de cocción.

En muchas composiciones cerámicas, los cortos rangos de cocción se deben al elevado porcentaje de la composición que se transforma en fase líquida a la temperatura eutéctica y a la rápida velocidad de aumento en el contenido de fase líquida con el aumento de la temperatura. Este es uno de los criterios que se tienen en cuenta en el presente proyecto para evaluar los resultados finales.

La presencia de óxidos como el SiO_2 , ZrO_2 y TiO_2 aumentan los rangos de cocción pero tienen el inconveniente de que se produce un pronunciado aumento de la refractariedad (Stone, 1943).

En resumen y como ya se ha indicado, el estudio de composiciones a partir de diagramas de fases puede ser de gran ayuda para predecir el comportamiento que tendrá una pasta durante el proceso de cocción, pudiendo ser de gran utilidad para el desarrollo de nuevas formulaciones de forma más acertada o al menos acotando en gran medida las composiciones que pueden ser presumiblemente viables. Sin embargo, en sistemas en los que presumiblemente no se alcanza el equilibrio es posible que sea necesario realizar ajustes de los datos teóricos de los diagramas de fases utilizando lo que se denomina "índices de no equilibrio" con el fin de evaluar así su posible ajuste a los datos experimentales.

1.3.3. Índices de no equilibrio

En los sistemas cerámicos, las reacciones que tienen lugar son relativamente lentas, lo cual junto al interés industrial de utilizar ciclos cortos, puede tener como consecuencia que no se alcancen las condiciones de equilibrio.

Los diagramas ternarios han sido utilizados en multitud de trabajos aplicados a situaciones de no equilibrio. Por ejemplo, se han realizado estudios sobre cómo afecta la selección del tipo de fundente en porcelanas triaxiales y en ellos utilizan el análisis de diagramas ternarios aplicados a sistemas de porcelana en no equilibrio, concluyendo que las distintas mezclas de feldespatos estudiadas no afectan significativamente a las propiedades finales del producto cocido, sin embargo sí tienen mayores implicaciones sobre la deformación pirolástica durante la cocción (Becker, Misture, & Carty, 2000).

En este estudio también se concluye sobre la utilidad del uso de diagramas de fase para seleccionar o realizar ajustes en composiciones cerámicas, ya que se muestra como en una composición determinada, aproximadamente el 70% del cuarzo reacciona y es disuelto, mientras que otras composiciones que son cocidas a mayor temperatura muestran un menor porcentaje de cuarzo disuelto y esto está relacionado con la cantidad de fase líquida que se forma.

Así pues, existen varios factores que afectan a las reacciones que pueden darse y a las fases que pueden coexistir cuando sometemos una mezcla de materiales a un ciclo térmico. Por ejemplo, en sistemas con fases líquidas de elevada viscosidad, como el caso de vidrios de elevado contenido en sílice, las reacciones son muy lentas pudiendo no alcanzarse el equilibrio en años.

Otro factor que afecta en gran medida al tiempo necesario para que se complete una reacción es el tamaño de grano de las partículas, siendo mayores los tiempos de reacción necesarios para granulometrías gruesas.

También la aparición de fases metaestables que persisten durante tiempo si no se aporta energía al sistema pueden llevar a situaciones de no equilibrio, al igual que la formación de vidrio o vidrios con separación de fases durante el enfriamiento.

Volviendo al caso de sistemas con líquidos viscosos, cuando los tiempos de reacción son cortos pueden aparecer situaciones de no equilibrio en las que tendremos menor proporción de líquido que la que predice el correspondiente diagrama de equilibrio y además

mayor proporción de fases cristalinas que estarán en exceso. Así pues, en el caso de porcelanas triaxiales con cuarzo de partículas gruesas y que además presenta fases líquidas de elevada viscosidad, es habitual encontrar cuarzo cristalino cuando, si se alcanzara el equilibrio sólo deberíamos tener mullita y fase líquida.

Para cuantificar de algún modo la desviación que un sistema puede presentar respecto a la situación ideal de equilibrio, se introduce el concepto de **índice de equilibrio**. Este concepto se utiliza en aquellos casos en los que existe una fase en exceso que es signo de que no se ha alcanzado el equilibrio, estando tanto más alejado el sistema del equilibrio ideal cuanto mayor sea la proporción de esta fase en exceso.

El índice de equilibrio se define como:

$$\varepsilon = 1 - \frac{a}{A}$$

donde a: cantidad de componente en exceso

A: cantidad total de componentes

La fase que está en exceso no será considerada para predecir las fases que se forman durante la cocción y la composición del material será recalculada de manera que quedará dividida en una composición en equilibrio y un componente no reaccionado. Por tanto, es necesario eliminar esta fase en exceso para situarla en el correspondiente diagrama de fases. Es a partir de la composición en equilibrio que queda de donde se estiman las fases que se obtienen en situación de equilibrio. Una vez determinadas las fases formadas durante la cocción, se añadirá eso sí, la fase que no ha reaccionado de modo que en la pieza cocida tendremos fases en equilibrio más el componente no reaccionado.

2. Objetivo

El objetivo del presente trabajo es estudiar la sinterización de composiciones de gres porcelánico utilizando wollastonita como materia prima alternativa a las composiciones típicas con feldespatos para intentar relacionar los datos experimentales obtenidos con las predicciones realizadas en base al diagrama de fase $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y valorar la viabilidad de la sustitución de parte de las materias primas tradicionales de los productos porcelánicos por esta materia prima.

Por tanto, se pretende:

- Relacionar la cantidad de fase líquida que se forma según los datos obtenidos con el diagrama de fases con el comportamiento de la sinterización de distintas composiciones.
- Relacionar la fundencia determinada experimentalmente con la formación de fase líquida según las predicciones del diagrama de fases para las composiciones estudiadas.
- Obtener la temperatura de sinterización (como temperatura a la que la absorción de agua alcanza valores inferiores al 0,5%) de distintas composiciones en base wollastonita.
- Determinar si las composiciones tendrán un rango de cocción ancho o estrecho y si los resultados experimentales coinciden con las predicciones a partir del diagrama de fases.

3. Antecedentes

La utilización de wollastonita en la industria cerámica ha sido objeto de diversos estudios a lo largo de las últimas décadas, encontrándose que es una materia prima que, en determinadas condiciones, puede funcionar bien en ciclos de cocción rápidos debido a las características que confiere a las composiciones y que ya se han comentado en apartados anteriores.

Los productos cerámicos de tipo porcelana o gres porcelánico que contienen wollastonita en su composición, presentan algunas diferencias sustanciales respecto a los tradicionales, entre las que cabe destacar la formación de anortita como fase mayoritaria frente a la mullita de las composiciones tradicionales y la menor contracción durante el enfriamiento debido a que no se da en igual grado la transformación $\beta - \alpha$ del cuarzo (Sletson & Reed, 1988b).

Como se ha comentado anteriormente, justamente los problemas derivados de la transformación $\alpha - \beta$ de cuarzo y el elevado coste energético del proceso, son unas de las principales desventajas de la producción de la porcelana tradicional. También los estrechos rangos de cocción que presentan algunos tipos de porcelana como la porcelana de huesos, pueden ser un problema importante en el proceso de producción. En este sentido, hay estudios que indican que la sustitución parcial de feldespato potásico en porcelana de huesos por wollastonita consigue aumentar el rango de cocción a la vez que disminuye la temperatura de cocción sin incurrir en deformación pirolástica, pues aunque se produce un aumento de la cantidad de fase líquida, el aporte de CaO contribuye a que ésta sea de mayor viscosidad (Carús, de Souza, & Bragança, 2012).

Otros trabajos demuestran que la wollastonita actúan como un buen fundente siempre y cuando esté en contacto con otras materias primas como talco, caolín, arcillas o feldespatos, consiguiendo bajar la temperatura de cocción (Bragança et al., 2012).

La combinación de wollastonita con otros fundentes también es un tema de interés tratado en diversos estudios en la búsqueda de una disminución de los costes energéticos. Así, podemos obtener porcelanas mediante monococción que parten de mezclas de materias primas con bajo contenido en cuarzo y que están basadas en la formación de Anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), que requiere como es conocido una fuente de óxido de calcio como la wollastonita y caolín como fuente de alúmina y sílice y que mediante la adición de un fundente permiten obtener cristales a menor temperatura. La caolinita, principal mineral arcilloso del caolín, se transforma en metacaolinita aproximadamente a los 500°C y los primeros cristales de anortita, sin ningún aditivo adicional, aparecen a una temperatura que ronda los 1100°C. Sin embargo la adición de un fundente como el boro, demuestra que la temperatura puede reducirse hasta en 100°C (Baran, Sarikaya, Alemdaroğlu, & Önal, 2003).

Igualmente, en otros trabajos que han estudiado la sinterización de porcelanas utilizando componentes alternativos a los tradicionales, se han comparado resultados entre composiciones que contienen diferentes mezclas de feldespatos con otras que contienen ceniza de huesos, zeolita o en las que se ha sustituido el caolín por cemento de aluminato de calcio, y a partir de las cuales se obtienen productos con una composición mineralógica diferente a la estándar, ya que entre otras posibles fases cristalinas, aparece también la anortita, encontrando que también es posible disminuir la temperatura de cocción del orden de unos 100°C (Sokolar, 2018).

3.1. Porcelanas con bajo contenido en componente plástico

Como se ha venido diciendo, la mayoría de las porcelanas tradicionales se fabrican utilizando composiciones de feldespatos, cuarzo y minerales arcillosos. Sin embargo, los depósitos de materias primas con alto grado de plasticidad se están reduciendo y por tanto desde hace unos años se viene abriendo un nuevo campo de desarrollo de nuevas porcelanas que no requieran un tan marcado componente plástico en su composición. Así, por ejemplo, se han estudiado nuevas composiciones de porcelana en las que las materias primas plásticas han sido sustituidas por cementos de aluminato de calcio y que en combinación con otras materias primas no plásticas (vidrio volcánico, alúmina, etc.) permiten la obtención de porcelanas ligeras mediante colado con presencia de fases cristalinas que entre las que se encuentra la anortita y que muestran una elevada resistencia mecánica (Tai, Kimura, & Jinnai, 2002b).

En esta misma línea, se han obtenido mediante prensado y cocción a 1300°C productos porcelánicos de alta resistencia mecánica utilizando únicamente feldespato, cuarzo y cementos de aluminato de calcio sin ninguna materia prima plástica. En este caso, la resistencia mecánica en verde la confiere la reacción de hidratación del cemento con el resto de componentes en atmósfera húmeda (Tai et al., 2002a).

Así pues, dado que por un lado, los yacimientos de materias primas plásticas de elevada pureza son cada vez más escasos y por otro, el refinado de las materias primas plásticas que tienen impurezas no deseables para la fabricación de productos como la porcelana encarecen demasiado el proceso de fabricación, ha surgido la necesidad desde hace años, de desarrollar porcelanas con materias primas no plásticas. Se ha demostrado que pueden obtenerse porcentajes de absorción de agua cercanos al 0% en piezas cocidas que han densificado en ausencia de materias primas plásticas (Tai et al., 2002a).

Existen numerosos trabajos que han centrado en la obtención de nuevos productos cerámicos que presentan propiedades técnicas y estéticas de porcelanas tradicionales o gres porcelánico, a partir de composiciones que contienen wollastonita y con un bajo contenido en arcillas o bien que utilizan materias primas no plásticas.

Así, para la obtención de materiales cerámicos de uso en química industrial tales como bolas cerámicas, rellenos para torres de destilación, piezas de bioreactores, etc. que requieren elevada resistencia a los álcalis, se ha partido de composiciones de wollastonita, dióxido, silicato de magnesio, magnesita y arcilla en bajas proporciones, obteniéndose un material que,

tras cocción entre 1200-1300°C, presenta una resistencia a los álcalis del 99,5% (frente al 86% tradicional) y con otras características técnicas como absorción de agua y densidad aparente propias de materiales porcelánicos (Patent No. US 2005/0009684 A1, 2005)

Encontramos también en la bibliografía estudios sobre la obtención de un nuevo tipo de porcelana a partir de composiciones con materiales precocidos y un bajo porcentaje de arcilla (12%), y que intenta combinar las mejores propiedades de la porcelana de huesos y la porcelana dura, de modo que se obtiene un producto blanco, traslúcido, con una resistencia mecánica $\geq 100\text{MPa}$ y con un coeficiente de expansión térmico alrededor de $4,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ que permite la aplicación de un vidriado rico en sílice. Tras cocción a 1350°C se obtiene un producto con cristales tabulares de anortita como fase mayoritaria, y como fases minoritarias cristales de mullita y una fase vítrea de aluminosilicato de calcio, con alta resistencia mecánica que es atribuida a elevado ratio fase cristalina/fase vítrea. En este caso la baja resistencia mecánica en verde debido al bajo contenido en arcilla se suple con la adición de ligantes acrílicos (Çapoğlu, 2004)(Capoglu & Messer, 2004).

Otros estudios también han demostrado que es posible obtener gres porcelánico de elevada blancura utilizando como materias primas wollastonita, alúmina y cuarzo como componentes principales, arcilla ball clay como componente minoritario y magnesita para facilitar la fusión (Taskiran, Demirkol, & Capoglu, 2005). Ensayos realizados en el rango entre 1150°C - 1250°C muestran que las piezas alcanzan un máximo en los valores de densidad aparente y contracción en cocido alrededor de los 1200°C y que disminuyen a partir de esta temperatura. Sin embargo, en lo que respecta a la resistencia mecánica, aunque en hasta 1200°C varia de forma proporcional a la densidad aparente como en las porcelanas tradicionales, se obtiene un máximo de alrededor de 110 Mpa en piezas cocidas a 1225°C, valor que es mucho más alto que algunos productos comerciales (27-55MPa) (Çapoğlu & Taskiran, 2004b). Estas piezas cocidas, que contienen como fase mayoritaria anortita, presentan un coeficiente de expansión térmica mucho menor al de los productos comerciales, lo cuál indica una mayor resistencia al choque térmico. Además, se logró un alto grado de blancura en las piezas cocidas que permite comparar el producto obtenido, estéticamente, con la porcelana de huesos. Temperaturas más elevadas provocan un aumento de la porosidad cerrada debido a la expansión de gases no solubles en la fase líquida que provocan rápidamente una disminución de la densidad aparente y consecuentemente de la resistencia mecánica (Taskiran et al., 2006).

Por tanto de un modo u otro trabajar con formulaciones con poco o mínimo componente plástico es algo sobre lo que existen trabajo previos pero que en general han

requerido suplir la plasticidad de algún modo. No podemos perder de vista que bajos porcentajes de arcilla implican una baja plasticidad durante el conformado (ya sea colado, extrusión, laminado o prensado) y por tanto dificultad para compactar, lo que puede incidir de forma importante en la microestructura de la pieza en crudo y por consiguiente en la microestructura de la pieza cocida.

En el presente trabajo, el único aporte de componente plástico a las composiciones estudiadas proviene del caolín. El caolín es una materia prima utilizada ampliamente en la industria cerámica que presenta multitud de propiedades entre las que cabe destacar su blancura, el fino tamaño de sus partículas, su superficie específica y su elevada refractariedad (Bartolomé, 1997). Se trata además, de un material de baja plasticidad, siendo más o menos plástico en función de su pureza y grado de cristalinidad entre otros factores.

3.2. Materiales de baja porosidad

Existen distintos tipos de porosidad que pueden ser asociados a algunas de las materias primas utilizadas en las composiciones de la pasta. Así, la llamada porosidad cerrada gruesa en gres porcelánico está asociada principalmente a la presencia de feldespatos, ya que la formación a baja temperatura de una fase fundida de baja viscosidad a partir del componente fundente parece que facilita la expansión de los poros y la formación de porosidad esférica de gran tamaño (Gil, Chiva, Cerisuelo, & Carda, 2006).

En bibliografía encontramos estudios en los que podemos observar imágenes de microscopía electrónica (SEM) de composiciones típicas de porcelana compuestas de caolín, cuarzo y feldespatos en las que puede apreciarse la influencia de la temperatura de cocción sobre la microestructura, apreciándose un aumento del tamaño y esfericidad de los poros cuando se supera cierto valor de temperatura (Becker et al., 2000).

Paralelamente puede producirse un aumento de la porosidad fina residual debido a la expansión de los gases facilitada por la baja viscosidad. La introducción de un fundente alternativo como la wollastonita parece facilitar la reacción con los componentes arcillosos a menor temperatura de la necesaria con los feldespatos facilitando así el cierre de la porosidad cerrada fina residual por un lado y, por otro, evitando el aumento de tamaño de la porosidad cerrada gruesa debido a la generación de una fase fundida de mayor viscosidad (Gil et al., 2006).

En la búsqueda de mejoras en el proceso de producción de porcelana dura se estudia la influencia de la adición de wollastonita a composiciones tradicionales cocidas a menores temperaturas, entre 1250-1300°C (en lugar de a las temperaturas típicas que oscilan entre 1380-1450°C), lo cuál se posibilita debido a la acción fundente de la wollastonita y a su efecto en la sinterización (Turkmen et al., 2015). Así pues, se ha observado que la adición de wollastonita sustituyendo parcialmente al feldespato en porcelanas triaxiales permiten reducir la temperatura de cocción además de aumentar la resistencia a la flexión debido a la mejora de la microestructura. La wollastonita, fuente de gran cantidad de SiO₂ y CaO, induce la formación de gran cantidad de fase vítrea y facilita la sinterización por flujo viscoso sin que esto afecte significativamente a la viscosidad de la fase vítrea ya que la elevada cantidad de CaO aumenta la tensión superficial de la fase vítrea. El estudio concluye que la wollastonita puede disminuir la temperatura de cocción alrededor de 25°C sin provocar deformación pirop lástica.

Otros estudios basados en la utilización de wollastonita para la fabricación de porcelanas en ciclos de cocción más rápidos han encontrado que los rangos de cocción en determinadas mezclas son demasiado estrechos, lo cuál es atribuido a la presencia de una fase vítrea de baja viscosidad durante la vitrificación (Sletson & Reed, 1988a). Concretamente, el estudio de distintas composiciones de wollastonita, caolín y nefelina sienita concluyeron que efectivamente los rangos de cocción eran demasiado cortos. Al parecer, como fase cristalina principal se forma anortita a temperatura inferior a la prevista por el diagrama de fases CaO-Al₂O₃-SiO₂ pero debido a la baja viscosidad de la fase líquida y a la inexistencia de un entramado de cristales de anortita se da este rango de cocción tan estrecho, lo que dificulta el control de la vitrificación en los procesos industriales, dando lugar entre otras cosas a deformaciones del cuerpo cerámico . Esto se mejora mediante el aumento del porcentaje de alúmina o bien de la relación arcilla/wollastonita. El incremento del contenido en alúmina en las composiciones conseguía ampliar este rango de cocción, probablemente por la formación de una fase líquida de mayor viscosidad y un mayor ratio anortita/wollastonita en el producto cocido . A este respecto cabe destacar que los análisis por DRX y microscopía electrónica muestran una microestructura formada por un contenido estimado aproximadamente un 60% de fase vítrea, 30% de fase cristalina anortita y una fase residual del 10% de wollastonita. Este hecho puede hacer pensar que en otras composiciones con base wollastonita y en condiciones similares no se alcance el equilibrio, algo que tendremos en consideración en el presente trabajo.

Como se ha comentado, la mayoría de los materiales cerámicos, durante su proceso de fabricación pasan por un estadio de sinterización con generación de una cierta cantidad de fase líquida que puede producir deformaciones no deseadas. La deformación en piezas

cerámicas puede darse por diferentes motivos dependiendo de la forma de las piezas en crudo, su grosor, etc. y predecir si va a ocurrir o no con exactitud no es posible debido a la variabilidad intrínseca a las materias primas naturales. Otro de los estudios que refuerzan en uso de wollastonita para la fabricación de porcelanas se basa en el desarrollo de productos cerámicos también en base anortita pero en este caso con elevado ratio anortita/cuarzo, con el fin de suprimir y minimizar la deformación piropiástica que se da durante el proceso de sinterización (Choi, Kim, & Cho, 2017). Más concretamente, se estudian diferentes tipos y cantidades de materiales que favorecen que la sinterización ocurra a menores temperaturas (feldespatos, fritas, wollastonita, etc.) obteniendo para la composición con un 50% de wollastonita tras cocción a 1200°C durante una hora, una contracción lineal por debajo de los valores de pastas comerciales y una resistencia mecánica superior, lo cuál concuerda con las fases mineralógicas encontradas a dicha temperatura y que muestran un elevado ratio anortita/cuarzo.

También trabajos con composiciones basadas en arcilla caolinítica (30-60%), wollastonita (30-50%) y frita borato de plomo (10-20%) han permitido una reducción de la temperatura de cocción respecto a la porcelana convencional en monococción, observándose una menor contracción en la cocción debido a que la disminución de volumen (alrededor del 10%) consecuencia de la reacción principal (formación de anortita y cristobalita a partir de wollastonita y metacaolín) es menor que la que acompaña a la formación de anortita en porcelanas estándar (IBAÑEZ & SANDOVAL, 1993).

Otro de los motivos que ha provocado interés en la búsqueda de nuevas formulaciones en la fabricación de gres porcelánico se debe a que la producción industrial de azulejos de gran formato se encuentra con algunos problemas de estabilidad dimensional y deformaciones si partimos de composiciones estándar. La dificultad en su producción es mayor cuanto mayor es la anchura y la longitud de las piezas a fabricar. Además, si al gran tamaño de las piezas se añaden otros requisitos como que puedan ser usadas en exteriores en zonas frías y por tanto presenten una buena resistencia a la helada, el problema se complica. La presencia de sílice libre proveniente de los feldespatos y de las propias arcillas conduce a deformaciones y/o roturas en las piezas debido entre otras cosas al coeficiente de expansión térmico del cuarzo.

Se propone un método (Patent No. US 2003/0050180A1, 2003) para solucionar estos inconvenientes que consiste en incluir wollastonita en composiciones con arcillas plásticas y talco, y mantener una temperatura de cocción inferior a la temperatura de conversión de la wollastonita a pseudowollastonita con el objetivo de conservar el carácter reforzante de la wollastonita y como elemento estructural basado en la naturaleza acicular de sus partículas. Además, puesto que se habla de temperaturas de cocción 1100°C o inferiores, se requiere

añadir un componente vitrificante que permita alcanzar una densificación, y por tanto una absorción de agua, adecuadas. De este modo, se pueden fabricar piezas de gran tamaño que pueden ser cortadas y mecanizadas minimizando el riesgo de rotura y que además son resistentes a la helada. La presencia de talco se requiere para obtener una buena compactación y para formar un eutéctico a temperatura inferior a la de inversión y la wollastonita así tratada se convierte en el elemento esencial con función estructural que mantiene la forma de las piezas.

3.3. Materiales porosos

Como hemos visto son varias las características de la wollastonita las que hacen interesante y necesario estudiar acerca de su utilización en composiciones cerámicas, entre ellas, que productos fabricados con wollastonita natural no sufren cambios sustanciales de volumen durante su fabricación, la forma acicular de sus partículas, su carácter fundente en determinadas composiciones que permite que se alcancen bajas porosidades, etc.

Sin embargo, su uso no está limitado únicamente a ese tipo de materiales, ya que se ha estudiado la sinterización de mezclas basadas en wollastonita natural como componente mayoritario, un segundo componente de carácter vítreo e hidrosol de sílice, para obtener aislantes térmicos cerámicos de porosidad relativamente elevada para garantizar una baja conductividad térmica y que además son lo suficientemente resistentes (Demidenko & Konkina, 2003). La temperatura óptima de cocción de estos materiales ronda los 1050°C ya que los ensayos realizados mostraban ya sinterización a dicha temperatura.

En lo que respecta a la relación entre el módulo de elasticidad con la temperatura de sinterización y con la porosidad, se ha demostrado que para ese tipo de composiciones, el módulo de elasticidad disminuye linealmente al aumentar la porosidad y aumenta con la temperatura de sinterización, encontrándose que el módulo de elasticidad del material estudiado se encuentra próximo a los de la porcelana, esteatita, cordierita y sílice vítrea, y algo más alto que el del amianto, lo que indica que la wollastonita puede sustituir componentes que han venido siendo utilizados en la industria por tener carácter fibroso, alta resistencia a la temperatura, baja conductividad térmica etc. sin los riesgos medioambientales y de salud que suponen otros (Demidenko & Stetsovskii, 2003).

Cuando se preparan materiales porosos a partir de pastas que contienen en su composición wollastonita se observan coeficientes de expansión térmica menores que cuando se preparan materiales de baja porosidad con las mismas composiciones. Esto es debido a que para obtener materiales de baja porosidad se rebasa ampliamente la temperatura de

inversión de la wollastonita, y gran parte del componente residual se transforma en pseudowollastonita.

Para ciclos rápidos de cocción una pasta adecuada debe tener un coeficiente de expansión térmico lo más bajo posible, una buena resistencia al choque térmico y un comportamiento dilatométrico regular tanto durante el calentamiento como durante el enfriamiento. La presencia de wollastonita en composiciones de pastas de porosa reúne estas propiedades ya que debido a la rapidez del ciclo y a las temperaturas relativamente bajas requeridas, la fracción de wollastonita que queda sin reaccionar muestra un coeficiente de expansión relativamente bajo compatible además con el de la anortita, fase buscada en el proceso cerámico.

4. Procedimiento experimental

4.1. Selección de materias primas

Las materias primas utilizadas en el presente trabajo han sido wollastonita, caolín, y cuarzo. La wollastonita y el caolín, han sido proporcionadas por el proveedor Quimialmel, S.A. y denominadas comercialmente "Wollastonita 50% SiO₂", "Caolín supremo" y "Caolín A". El cuarzo ha sido adquirido al proveedor Prodesco S.L. y denominado comercialmente "Cuarzo" con código de producto "Cuarzo 50101400". En adelante, nos referiremos a estas materias primas como W, K y Q respectivamente en gráficos y tablas. En la propuesta inicial de materiales de partida se tuvieron en cuenta los siguientes criterios:

- **Wollastonita:** que fuera lo más pura y blanca posible.
- **Caolín:** lo más puro posible y de elevada blancura, concretamente el caolín tipo que se utiliza para porcelana de vajillas y no del que suele utilizarse para la industria del papel, sanitarios o engobes ya que éste último es menos plástico.
- **Cuarzo:** preferiblemente de grano fino.

En el caso del caolín, el proveedor proporciona dos caolines que en principio cumplirían los requisitos exigidos, denominados, como se ha indicado Caolín Supremo y Caolín A. Para seleccionar el caolín que se ha utilizado en el presente trabajo se procede a realizar una prueba de prensado, preparando en ambos casos probetas de composición W:K 80:20.

Para la preparación de las probetas se molturan vía húmeda, en molino planetario, 150 g de sólido con las proporciones indicadas a un contenido en sólidos del 50% y utilizando como defloculante metasilicato sódico al 0,3%. Se moltura la mezcla durante 15 minutos y se

descarga el molino sobre tamiz de 315 μm para eliminar posibles grumos. La barbotina resultante se seca en estufa a 110°C durante 24 h y el sólido seco se moltura vía seca. El polvo obtenido se humecta al 6% en base seca mediante pulverización y se tritura para homogeneizar. A continuación se determina el porcentaje de humedad y se prensan tres probetas de cada tipo a una presión de 300 kg/cm².

Tras el secado de las probetas en estufa a 110°C durante 2 h, se determina la densidad aparente en seco (ρ_{aps}) de las probetas prensadas por el método dimensional así como la densidad aparente en cocido (ρ_{apc}) tras la cocción de dos de las muestras en un ciclo que alcanza los 1170°C con un tiempo de permanencia de 6 minutos (ver tabla 1). Las expresiones utilizadas para el cálculo de la densidad aparente se indican en el apartado 4.3. Métodos de caracterización. Los resultados de masas y dimensiones de las probetas pueden verse en las tablas 42 y 43 del anexo.

Tabla 1. Resultados pruebas de prensado de caolín

	Referencia	H(%)	ρ_{aps} (g/cm ³)	ρ_{apc} (g/cm ³)
Caolín Supremo	A-1	4,76	1,64	—
	A-2	4,81	1,65	—
	A-3	4,95	1,64	1,76
Caolín A	B-1	4,65	1,62	—
	B-2	4,80	1,62	1,70
	B-3	4,82	1,61	—

En ambos casos, las probetas tuvieron un buen comportamiento en el prensado independientemente del espesor, pero el caolín supremo dio resultados de compactación ligeramente superiores al caolín A por lo que finalmente, se seleccionó el Caolín Supremo para la preparación de las composiciones de trabajo.

El análisis químico de las materias primas se ha obtenido de sus correspondientes fichas técnicas y se muestra a continuación:

Tabla 2. Análisis químico (% en peso) de la wollastonita (W)

	%
SiO ₂	51,0
Al ₂ O ₃	-
Fe ₂ O ₃	0,3
CaO	44,5
MgO	1,0
Na ₂ O	-
K ₂ O	-
TiO ₂	-
PPC	2,0

Tabla 3. Análisis químico (% en peso) del caolín (K)

	%
SiO ₂	49,0
Al ₂ O ₃	36,5
Fe ₂ O ₃	*
CaO	0,1
MgO	*
Na ₂ O	*
K ₂ O	0,6
TiO ₂	*
PPC	12,8

*Suma de los cuatro óxidos según
ficha técnica máx. 0,65%

Tabla 4. Análisis químico (% en peso) del cuarzo (Q)

	%
SiO ₂	99,0
Al ₂ O ₃	0,6
Fe ₂ O ₃	0,0
CaO	0,1
MgO	0,0
Na ₂ O	0,0
K ₂ O	0,1
TiO ₂	0,0
PPC	0,3

Para realizar los cálculos teóricos y situar las composiciones en el diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, se desprecian los componentes minoritarios y no se incluyen las pérdidas por calcinación de las materias primas utilizadas.

Estos componentes minoritarios aumentan la fundencia de las composiciones, pues facilitan la formación de fase líquida. Debido a esto, las composiciones serán más fundentes en la realidad que lo que predicen los diagramas de fases, pero hacemos estas simplificaciones para realizar este estudio.

Por tanto los análisis químicos de las materias primas que situaremos en el diagrama de fases para el cálculo de las composiciones serán las composiciones normalizadas que se muestran en las tablas siguientes.

Tabla 5. Composiciones (% en peso) simplificadas y normalizadas de la wollastonita (W), el caolín (K) y el cuarzo (Q)

	W (%)	K (%)	Q (%)
SiO_2	53,4	57,3	100,0
Al_2O_3	-	42,7	-
Fe_2O_3	-	-	-
CaO	46,6	-	-
MgO	-	-	-
Na_2O	-	-	-
K_2O	-	-	-
TiO_2	-	-	-
PPC	-	-	-

4.2. Composiciones y preparación de probetas

4.2.1. Selección de composiciones

Inicialmente se plantean una serie de composiciones de las cuales se realiza el cálculo teórico a partir del diagrama de fases $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ para temperaturas que van desde la temperatura eutéctica hasta la temperatura de fusión con el fin de tener una primera visión de los porcentajes de fase líquida y fases cristalinas que predice el diagrama de fases a cada temperatura. Para realizar estos cálculos se consideran las composiciones teóricas a partir de materias primas ideales calcinadas.

Las composiciones propuestas inicialmente, como puede observarse en la tabla 5, van desde porcentajes de wollastonita del 95% al 70% .

Tabla 6. Propuesta inicial de composiciones de partida

Referencia	%		
	W	K	Q
M1	95	5	0
M2	90	10	0
M3	85	15	0
M4	80	20	0
M5	80	10	10
M6	70	10	20

Estas composiciones propuestas, se han representado en el diagrama de fases CaO-Al₂O₃-SiO₂ a partir de los puntos correspondientes a las materias primas ideales calcinadas, W (51,7% SiO₂; 48,3% CaO) y K (54% SiO₂; 46%Al₂O₃) , aplicando la regla de la palanca para la situación de las composiciones calcinadas, según puede verse en la figura siguiente.

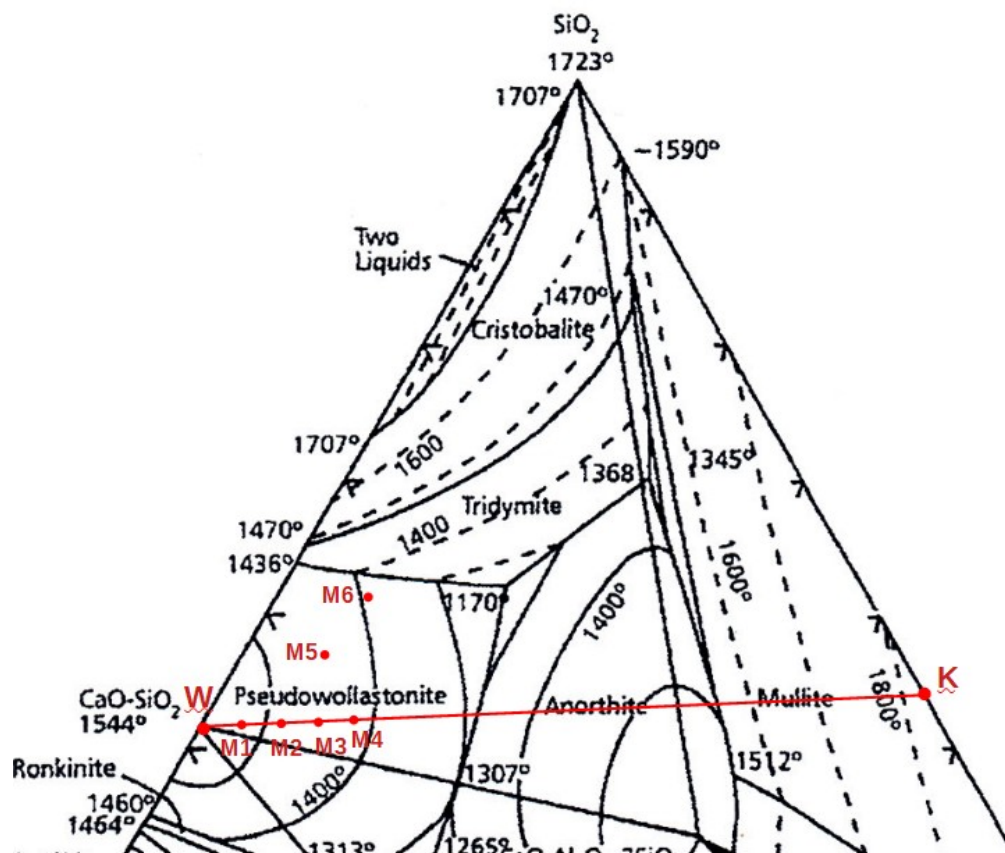


Figura 3. Representación de las composiciones propuestas, a partir de materias primas ideales y calcinadas, en el diagrama de fases CaO-Al₂O₃-SiO₂.

De esta forma comprobamos que todas las composiciones propuestas se encuentran en el triángulo de compatibilidad Q-W-An y que la primera formación de fase líquida será por tanto a 1170°C. En las composiciones representadas comprobamos el punto de fusión total o temperatura de líquidos (T_L), que nos dará una idea de la refractariedad de las composiciones (ver tabla 7). Para realizar estos cálculos y situar las composiciones, hemos considerado que las materias primas reaccionan completamente hasta alcanzar la situación de equilibrio termodinámico.

Tabla 7. Temperatura “líquidos” (T_L) de las composiciones iniciales propuestas

Ref	T_L (°C)
M1	1525
M2	1490
M3	1450
M4	1420
M5	1450
M6	1400

Se descarta la composición M1 porque parece que será demasiado refractaria, ya que aunque se trate de composiciones teóricas sobre materias primas ideales no van a estar muy alejadas de las reales en cuanto al porcentaje de fase líquida que se forma a las temperaturas indicadas y este porcentaje es muy bajo hasta temperaturas de 1300°C como podrá verse más adelante en el apartado en el que se detallan los cálculos teóricos realizados (apartado 6.1).

Finalmente se incluyen algunas composiciones intermedias conteniendo únicamente wollastonita-caolín y el resto se mantienen, descartando únicamente M1. Las composiciones con las que se ha trabajado finalmente se muestran en la tabla 7 y se han referenciado como C1 a C9.

Tabla 8. Composiciones seleccionadas

Ref	W (%)	K (%)	Q (%)
C1	90	10	–
C2	85	15	–
C3	80	20	–
C4	70	30	–
C5	60	40	–
C6	50	50	–
C7	40	60	–
C8	80	10	10
C9	70	10	20

4.2.2. Preparación de probetas

Las composiciones se han preparado mediante mezcla de las materias primas en un molino planetario y molturación vía húmeda durante 20 minutos, utilizando una carga de bolas de alúmina del doble de la cantidad de sólido molturado. El agua adicionada ha sido la correspondiente a un contenido en sólidos del 50% y como defloculante se ha utilizado metasilicato sódico al 0,3%. La cantidad preparada inicialmente se ha calculado para la preparación de mínimo 10 probetas por composición.

Tabla 9. Carga molino planetario 1000 cc

Carga molino
400 g sólido
400 g agua
1,2 g defloculante MTS

La barbotina resultante se seca en estufa a 110°C durante 24 h y el sólido seco se tritura para obtener un polvo fino que se granula, humectando al 6% en base seca mediante pulverización, con el fin de asegurar una humedad alrededor del 5%. El sólido húmedo se pasa por un tamiz de 1 mm con el fin de eliminar posibles grumos. El polvo humectado se prensa a 300 kg/cm² durante 3 s, obteniendo probetas en forma de disco de unos 30 g de masa que se secan en estufa a 110°C durante un mínimo de 2 h.

En la siguiente figura se esquematiza el diagrama de flujo seguido en la preparación de las probetas:

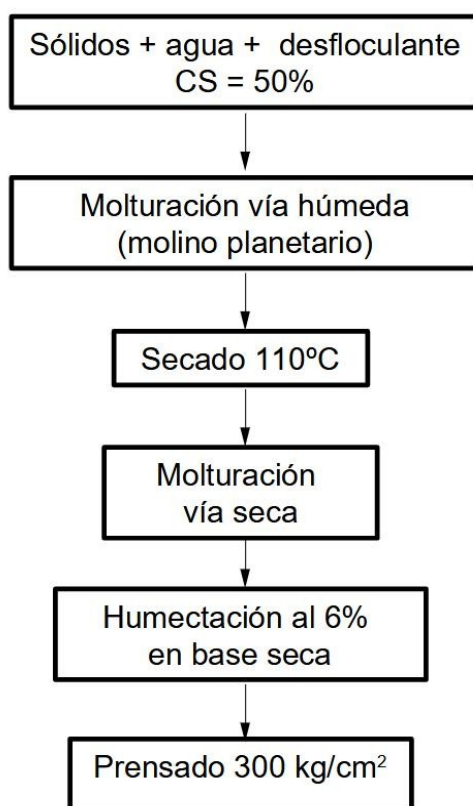


Figura 4. Diagrama de flujo proceso de obtención de probetas prensadas.

Una vez conformadas las probetas y tras tomar su masa, se procede a su secado en estufa a 110°C como se ha indicado y a su posterior cocción a temperaturas que oscilarán, en función de cada composición, entre 1160°C y 1250°C.

Con vistas a evitar posibles pegados de composiciones que pudieran fundir sobre el refractario del horno, se han preparado soportes refractarios que se colocan en “V” (ver figura 4) en el refractario del horno y que han servido para depositar algunas de las probetas en el momento de la cocción. Estos soportes se componen de caolín y cuarzo al 50% (K:Q 50:50) y se han conformado de forma similar a las probetas de trabajo, mediante prensado a 300 kg/cm². La disposición de las piezas sobre estos soportes han ayudado, además, a poder visualizar de forma más clara aquellas probetas en las que se ha evidenciado deformación pirolástica.



Figura 5. Imagen de probetas sobre soportes K:Q

El ciclo de cocción de las probetas ha consistido en un ciclo con calentamiento rápido hasta los 500°C, seguido de una rampa de calentamiento de 25°C/min desde 500°C hasta la temperatura máxima de cocción y un tiempo de permanencia a la temperatura máxima de 5 minutos.

4.3. Métodos de caracterización

Los métodos más usuales para evaluar el grado de sinterización de piezas cerámicas son la contracción lineal (CL) y la absorción de agua (AA). La absorción de agua está directamente relacionada con la porosidad abierta y presenta una tendencia similar a la contracción lineal, que aumenta o disminuye dependiendo de la variación de porosidad con el aumento de temperatura.

El grado de vitrificación óptimo se alcanza cuando la porosidad abierta alcanza el valor mínimo, lo que habitualmente se corresponde con los valores más altos de resistencia mecánica. La cocción por encima del rango óptimo produce fallos drásticos en las propiedades mecánicas de las piezas debido a la expulsión forzada de gases atrapados en poros, resultando en hinchamiento, grietas, deformaciones y o rotura de las piezas.

Con el fin de controlar que todas las probetas se han prensado en condiciones similares y tienen las mismas características en crudo, se han realizado controles de la humedad en base seca y de densidad aparente en seco.

La determinación de humedad en base seca se ha calculado mediante la siguiente ecuación:

$$H_{bs} = \frac{m_H - m_S}{m_S} \cdot 100 \quad (1)$$

donde m_H y m_S son las masas (g) de las probetas húmedas y secas respectivamente.

La densidad aparente en seco se ha calculado mediante el método dimensional según la siguiente expresión:

$$\rho_{aps} = \frac{m_S}{V} \quad (2)$$

siendo m_S la masa y V el volumen de las probetas secas en crudo, respectivamente.

El volumen de las piezas se ha determinado a partir de las dimensiones de las mismas, que al tratarse de probetas en forma de disco, han sido diámetro (Φ) y altura (h). Las medidas se han tomado mediante un pie de rey y cada valor se ha registrado como media de al menos tres medidas en distintas zonas de las piezas, tanto para el diámetro como para la altura.

$$V = \frac{\pi}{4} \cdot \Phi^2 \cdot h \quad (3)$$

En cuanto al comportamiento de las probetas cocidas ha sido evaluado mediante diagramas de gresificación que representan la variación de la contracción lineal de las piezas y de su absorción de agua con la temperatura. Los diagramas de gresificación permiten establecer la temperatura y rango óptimo de cocción en el cuál la porosidad abierta alcanza un mínimo con la mínima variación de la contracción lineal y que normalmente corresponde a valores de resistencia mecánica elevados.

Además, se han determinado la densidad aparente en cocido y la porosidad abierta.

En cuanto a métodos de caracterización propiamente dichos, la contracción lineal, CL (%), de las muestras cocidas se ha determinado mediante la siguiente expresión:

$$CL = \frac{\Phi_s - \Phi_c}{\Phi_s} \cdot 100 \quad (4)$$

donde Φ_s y Φ_c son el diámetro (mm) de las piezas secas en crudo y de las piezas cocidas respectivamente.

La absorción de agua (AA) se ha determinado por inmersión de las probetas en agua en un dispositivo de vacío, según procedimiento basado en la norma ISO 10545-3.

Las probetas, previamente pesadas, son colocadas en una cámara donde se reduce la presión del aire hasta alcanzar una baja presión que se mantiene al menos durante 15 minutos. Posteriormente se abre la llave de paso de agua para que se vaya llenando la cámara lentamente, manteniendo el vacío hasta que el agua cubra la totalidad de las piezas. Se mantienen las piezas sumergidas en agua en la cámara en la que se ha hecho el vacío al menos durante 2 h. Transcurrido ese tiempo se sacan las probetas, se elimina el agua residual con un paño húmedo y se pesan.



Figura 5. Cámara de vacío para la determinación de absorción de agua

La absorción de agua muestra, por tanto, la relación entre la masa de agua absorbida y la masa en seco de la probeta cocida según la siguiente expresión:

$$AA = \frac{m_{AA} - m_C}{m_C} \cdot 100 \quad (5)$$

donde m_{AA} es la masa de la muestra saturada de agua y m_C es la masa de la muestra cocida.

La densidad aparente en cocido se ha calculado mediante el método dimensional según la siguiente expresión:

$$\rho_{apc} = \frac{m_C}{V} \quad (6)$$

siendo m_C la masa y V el volumen de las probetas cocidas, respectivamente.

El volumen de las piezas se ha determinado a partir de las dimensiones de la probeta cocida, del mismo modo que se ha indicado para las muestras en crudo y utilizando la ecuación (3)

Por último, la porosidad abierta (ξ_a) que expresa la relación entre el volumen de poros abiertos respecto del volumen total de la pieza, se ha calculado según la siguiente ecuación:

$$\xi_a = AA \cdot \rho_{apc} \quad (7)$$

5. Resultados experimentales

5.1. Contracción lineal, absorción de agua, densidad aparente y porosidad.

A partir de las probetas conformadas según se ha indicado en apartados anteriores se han obtenido los resultados experimentales que se detallan en las tablas de la 51 a 59 del anexo. A partir de estos datos se han calculado la contracción lineal en cocido, densidad aparente en cocido, absorción de agua y porosidad abierta para cada composición a las temperaturas máximas de cocción indicadas como se muestra en las tablas desde la 10 a la 18. Además, se realizaron controles de las piezas durante su conformado de modo que se han calculado en todos los casos los valores de humedad y densidad aparente en seco de las probetas en crudo (ver tablas de la 60 a 68 del anexo).

Tabla 10. Variación de la contracción lineal, absorción de agua, densidad aparente en cocido y porosidad abierta en función de la temperatura para la composición C1.

T^a (°C)	CL(%)	AA(%)	ρ_{apc} (g/cc)	ξ_a (%)
1190	2,13	23,44	1,669	39,13
1200	3,46	20,78	1,756	36,48
1210	3,72	19,55	1,768	34,58
1220	4,02	18,95	1,789	33,90
1230	4,85	18,03	1,838	33,14
1260	5,35	16,04	1,878	30,12

Tabla 11. Variación de la contracción lineal, absorción de agua, densidad aparente en cocido y porosidad abierta en función de la temperatura para la composición C2.

T^a (°C)	CL(%)	AA(%)	ρ_{apc} (g/cc)	ξ_a (%)
1190	3,38	19,72	1,769	34,89
1200	3,98	17,13	1,804	30,90
1210	6,47	13,29	1,966	26,13
1220	7,84	9,95	2,098	20,86
1230	8,65	8,27	2,173	17,97
1240	9,39	4,88	2,216	10,81
1250	9,88	3,38	–	–

Tabla 12. Variación de la contracción lineal, absorción de agua, densidad aparente en cocido y porosidad abierta en función de la temperatura para la composición C3.

T^a (°C)	CL(%)	AA(%)	ρ_{apc} (g/cc)	ξ_a (%)
1175	2,57	23,42	1,742	40,81
1190	5,09	15,37	1,874	28,81
1200	8,15	7,82	2,164	16,92
1210	10,17	6,50	2,194	14,27
1220	12,72	3,44	2,253	7,75
1230	12,94	2,48	2,294	5,69

Tabla 13. Variación de la contracción lineal, absorción de agua, densidad aparente en cocido y porosidad abierta en función de la temperatura para la composición C4.

T^a (°C)	CL(%)	AA(%)	ρ_{apc} (g/cc)	ξ_a (%)
1160	1,91	20,85	1,730	36,07
1175	4,71	14,66	1,888	27,67
1180	6,03	12,19	2,013	24,54
1190	8,32	5,76	2,141	12,32
1200	10,81	0,25	2,336	0,59
1210	11,24	0,00	2,390	0,00

Tabla 14. Variación de la contracción lineal, absorción de agua, densidad aparente en cocido y porosidad abierta en función de la temperatura para la composición C5.

T^a (°C)	CL(%)	AA(%)	ρ_{apc} (g/cc)	ξ_a (%)
1160	1,24	21,60	1,695	36,61
1175	4,55	13,79	1,921	26,48
1180	6,03	10,92	2,015	22,00
1190	10,10	0,54	2,383	1,29
1200	11,06	0,00	2,435	0,00
1210	–	0,00	–	0,00

Tabla 15. Variación de la contracción lineal, absorción de agua, densidad aparente en cocido y porosidad abierta en función de la temperatura para la composición C6.

T^a (°C)	CL(%)	AA(%)	ρ_{apc} (g/cc)	ξ_a (%)
1160	0,73	23,71	1,719	40,77
1175	1,30	21,77	1,769	38,52
1190	3,34	14,56	1,835	26,72
1200	6,85	0,04	2,310	0,09
1210	9,60*	0,00	2,365*	0,00
1220	—	0,00	—	0,00

*Los valores a 1210°C pueden no ser fiables ya que la pieza mostraba una ligera deformación piropiástica en los laterales apoyados sobre los soportes refractarios y las medidas han sido tomadas únicamente en la zona no deformada.

Tabla 16. Variación de la contracción lineal, absorción de agua, densidad aparente en cocido y porosidad abierta en función de la temperatura para la composición C7.

T^a (°C)	CL(%)	AA(%)	ρ_{apc} (g/cc)	ξ_a (%)
1200	2,47	24,27	1,825	44,29
1210	2,86	23,57	1,850	43,60
1220	3,23	22,09	1,900	41,97

Tabla 17. Variación de la contracción lineal, absorción de agua, densidad aparente en cocido y porosidad abierta en función de la temperatura para la composición C8.

T^a (°C)	CL(%)	AA(%)	ρ_{apc} (g/cc)	ξ_a (%)
1175	3,32	20,97	1,721	36,08
1190	6,48	15,02	1,937	29,09
1200	7,61	12,83	2,002	25,70
1210	9,01	10,03	2,13	21,36
1220	9,53	8,10	2,165	17,55
1230	9,63	7,59	2,209	16,76
1240	9,57	7,06	2,196	15,50
1250	10,47	3,87	2,252	8,71
1260	10,64	2,64	2,313	6,11

Tabla 18. Variación de la contracción lineal, absorción de agua, densidad aparente en cocido y porosidad abierta en función de la temperatura para la composición C9.

T^a (°C)	CL(%)	AA(%)	ρ_{apc} (g/cc)	ξ_a (%)
1190	6,02	15,28	1,890	28,87
1200	7,25	13,70	1,947	26,67
1210	8,20	10,93	2,053	22,44
1220	9,45	8,34	2,121	17,68
1230	9,59	7,89	2,153	16,98
1240	10,47	5,80	2,220	12,88
1250	10,93	2,61	2,279	5,94
1260	11,50	1,22	2,270	2,76

En la composición C2, tras la cocción a 1250°C la probeta presentó un fundido parcial en la parte inferior central que quedó pegado al refractario. Debido a esto la absorción de agua se realizó con la parte de la pieza que quedó entera y se pudieron tomar igualmente dimensiones, sin embargo el valor de la masa tras la cocción no ha podido determinarse con exactitud y por tanto no se han podido calcular los valores de densidad aparente en cocido ni porosidad abierta.

La cocción a 1210°C de la probeta C5 produce rotura en un lateral de la pieza, por tanto no pueden determinarse dimensiones ni masa con exactitud y no es posible determinar densidad aparente en cocido ni porosidad abierta.

En la composición C6, la cocción a 1220°C produce deformación pirop lástica que puede observarse claramente (ver fig. 6) debido a que es una de las probetas cocida sobre soportes refractarios de K:Q, por tanto no se pueden determinar dimensiones con exactitud y no ha podido calcularse densidad aparente en cocido ni porosidad abierta.

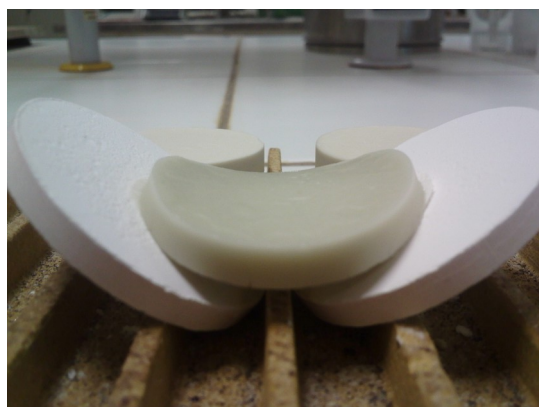


Figura 7. Pieza de composición C6 que presenta deformación pirop lástica tras cocción a 1220°C.

A continuación se unifican en una única tabla algunos de valores reflejados en las tablas anteriores (desde tabla 10 a tabla 18) agrupados por temperatura de cocción para algunas de las temperaturas seleccionadas.

Tabla 19. Variación de la contracción lineal, absorción de agua, densidad aparente en cocido y porosidad abierta agrupado por T^a para composiciones C1 a C7 (1175°C-1220°C)

T ^a (°C)	REF. COMPOSICIÓN	CL(%)	AA(%)	ρ _{apc} (g/cc)	ξ _a (%)
1175	C1	—	—	—	—
	C2	—	—	—	—
	C3	2,57	23,42	1,742	40,81
	C4	4,71	14,66	1,888	27,67
	C5	4,55	13,79	1,921	26,48
	C6	1,30	21,77	1,769	38,52
	C7	—	—	—	—
1190	C1	2,13	23,44	1,669	39,13
	C2	3,38	19,72	1,769	34,89
	C3	5,09	15,37	1,874	28,81
	C4	8,32	5,76	2,141	12,32
	C5	10,10	0,54	2,383	1,29
	C6	3,34	14,56	1,835	26,72
	C7	—	—	—	—
1200	C1	3,46	20,78	1,756	36,48
	C2	3,98	17,13	1,804	30,90
	C3	8,15	7,82	2,164	16,92
	C4	10,81	0,25	2,336	0,59
	C5	11,06	0,00	2,435	0,00
	C6	6,85	0,04	2,310	0,09
	C7	2,47	24,27	1,825	44,29
1210	C1	3,72	19,55	1,768	34,58
	C2	6,47	13,29	1,966	26,13
	C3	10,17	6,50	2,194	14,27
	C4	11,24	0,00	2,390	0,00
	C5	—	0,00	—	0,00
	C6	9,60*	0,00	2,365*	0,00
	C7	2,86	23,57	1,850	43,60
1220	C1	4,02	18,95	1,789	33,90
	C2	7,84	9,95	2,098	20,86
	C3	12,72	3,44	2,253	7,75
	C4	—	—	—	—
	C5	—	—	—	—
	C6	—	0,00	—	0,00
	C7	3,23	22,09	1,900	41,97

A la vista de los resultados podemos observar que a todas las temperaturas se produce un aumento de la contracción lineal y la densidad aparente en cocido así como una disminución de los valores de absorción de agua y porosidad abierta al disminuir el porcentaje de wollastonita desde un 90% hasta un 60%. A partir de ese porcentaje, si se sigue disminuyendo el porcentaje de wollastonita se observa que la tendencia se invierte, comenzando a disminuir la contracción lineal y densidad aparente y aumentando los valores de absorción de agua y porosidad abierta.

En cuanto a las composiciones que contienen cuarzo, se resumen los datos obtenidos en la tabla 20.

Tabla 20. Variación de la contracción lineal, absorción de agua, densidad aparente en cocido y porosidad abierta agrupado por T^a para composiciones C8 y C9

T ^a (°C)	REF. COMPOSICIÓN	CL(%)	AA(%)	ρ_{apc} (g/cc)	ξ_a (%)
1175	C8	3,32	20,97	1,721	36,08
	C9	–	–	–	–
1190	C8	6,48	15,02	1,937	29,09
	C9	6,02	15,28	1,890	28,87
1200	C8	7,61	12,83	2,002	25,70
	C9	7,25	13,70	1,947	26,67
1210	C8	9,01	10,03	2,13	21,36
	C9	8,20	10,93	2,053	22,44
1220	C8	9,53	8,10	2,165	17,55
	C9	9,45	8,34	2,121	17,68
1230	C8	9,63	7,59	2,209	16,76
	C9	9,59	7,89	2,153	16,98
1240	C8	9,57	7,06	2,196	15,50
	C9	10,47	5,80	2,220	12,88
1250	C8	10,47	3,87	2,252	8,71
	C9	10,93	2,61	2,279	5,94
1260	C8	10,64	2,64	2,313	6,11
	C9	11,50	1,22	2,270	2,76

5.2. Diagramas de gresificación.

A partir de las tablas anteriores se han representado distintas gráficas que nos muestran más claramente la variación de las propiedades caracterizadas en función de la composición de las probetas y la temperatura.

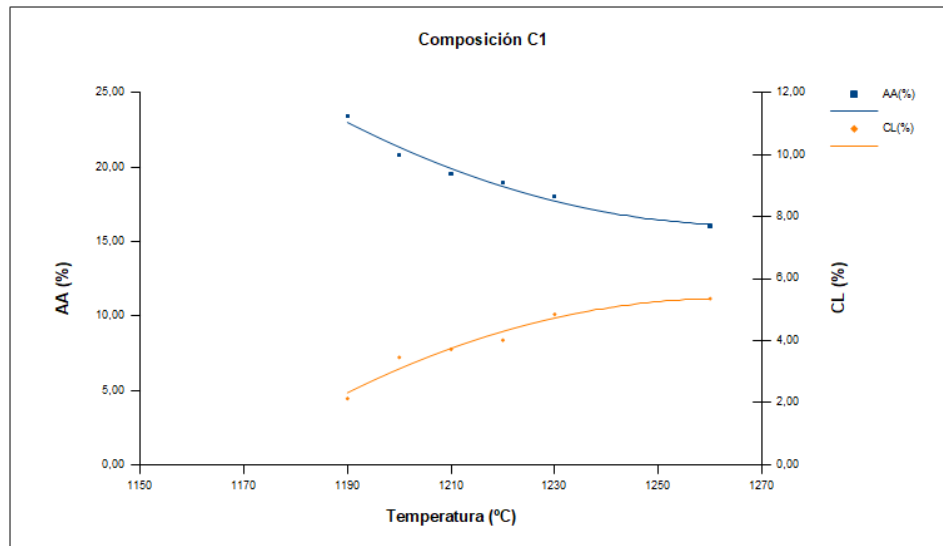


Figura 8. Diagrama de gresificación composición C1

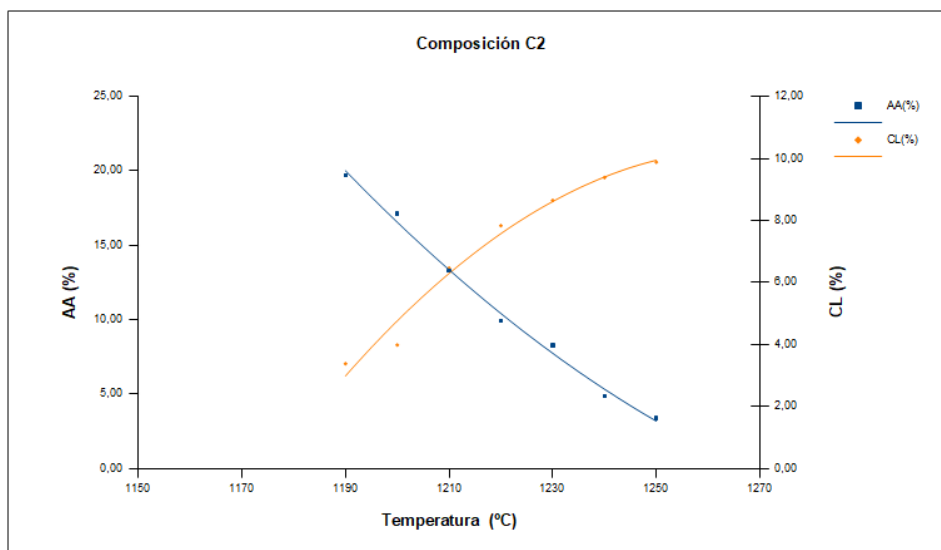


Figura 9. Diagrama de gresificación composición C2

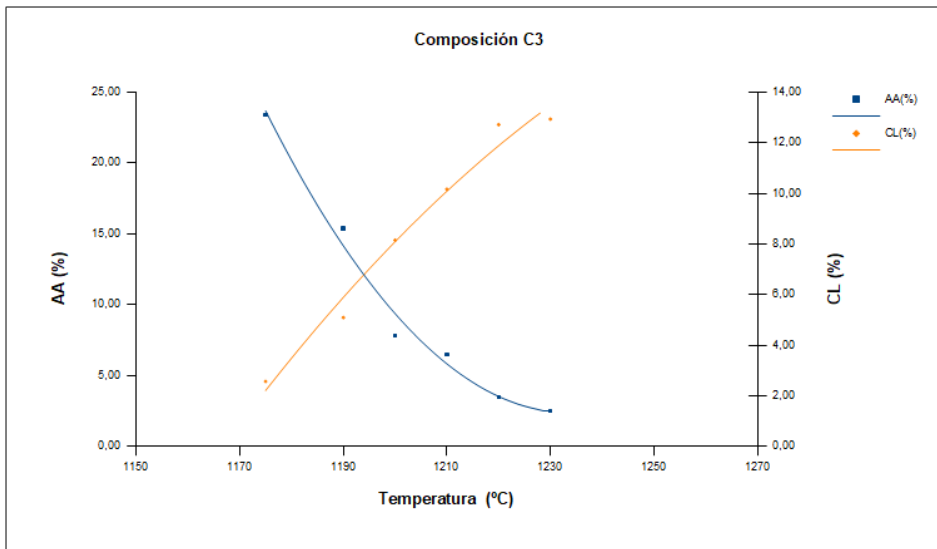


Figura 10. Diagrama de gresificación composición C3

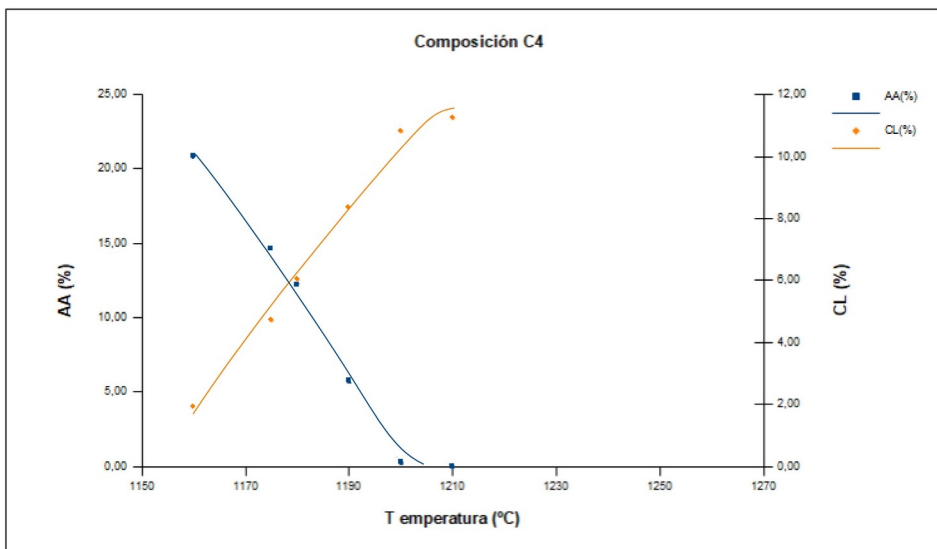


Figura 11. Diagrama de gresificación composición C4

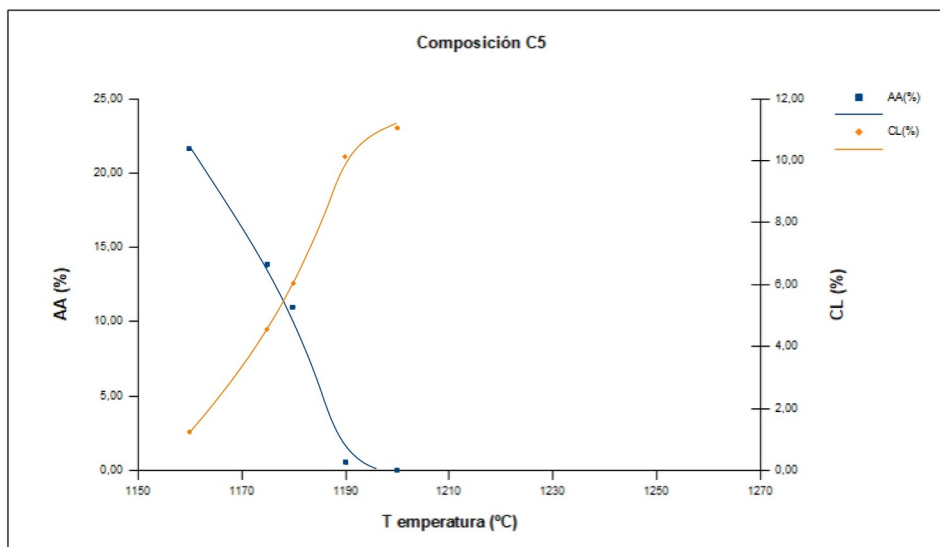


Figura 12. Diagrama de gresificación composición C5

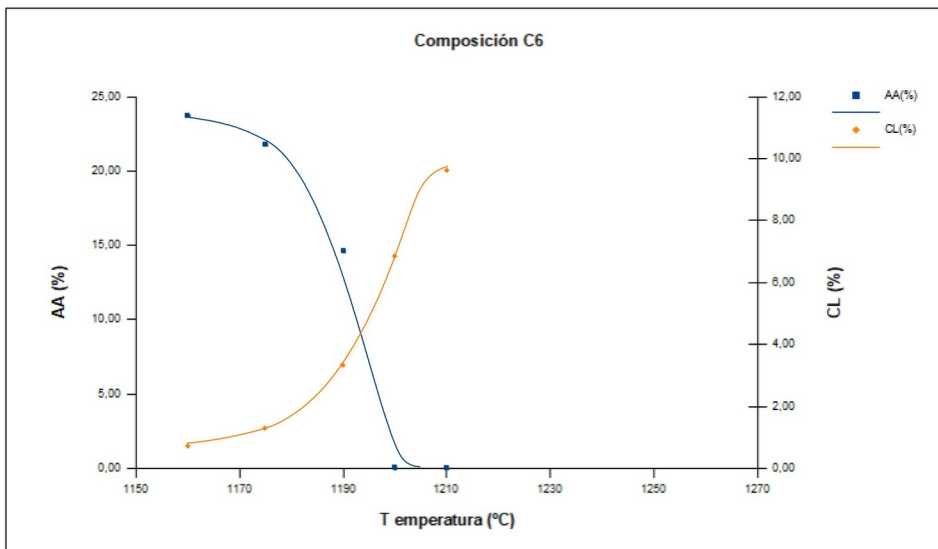


Figura 13. Diagrama de gresificación composición C6

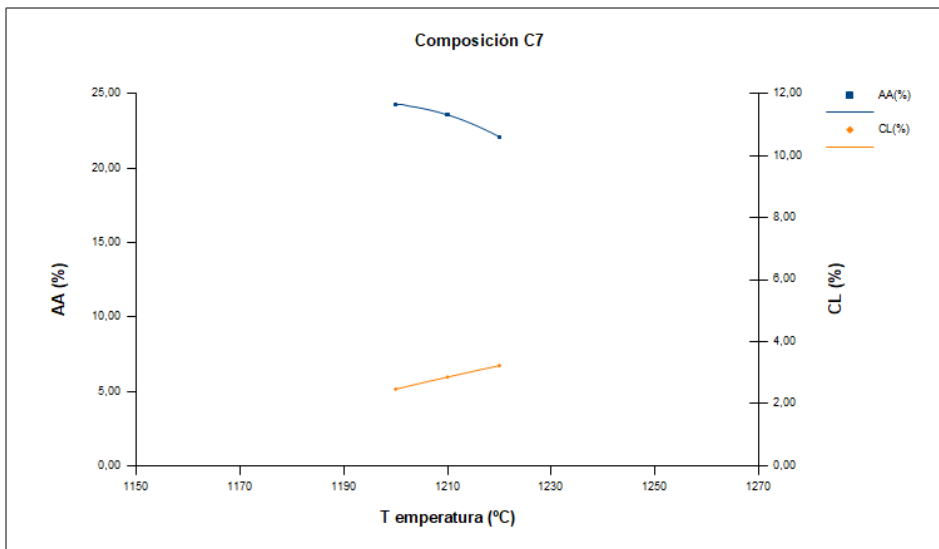


Figura 14. Diagrama de gresificación composición C7

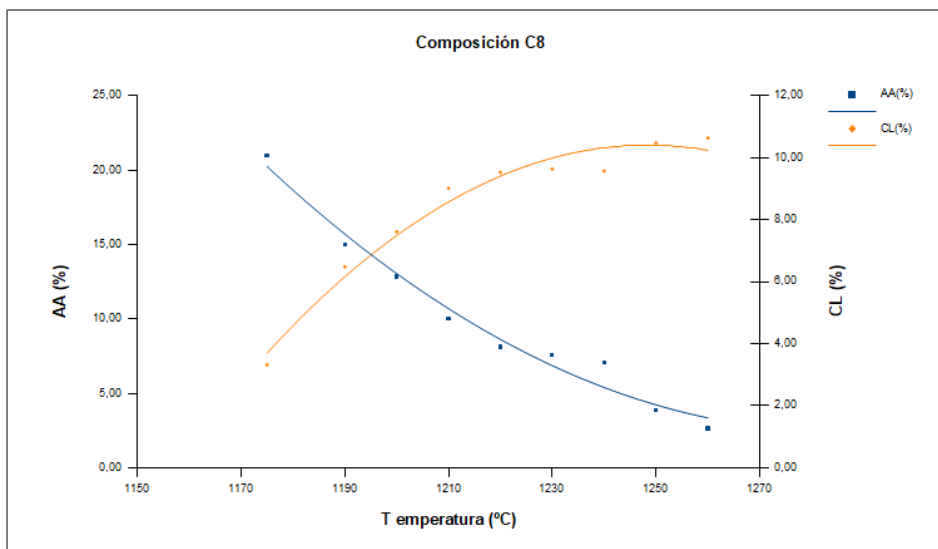


Figura 15. Diagrama de gresificación composición C8

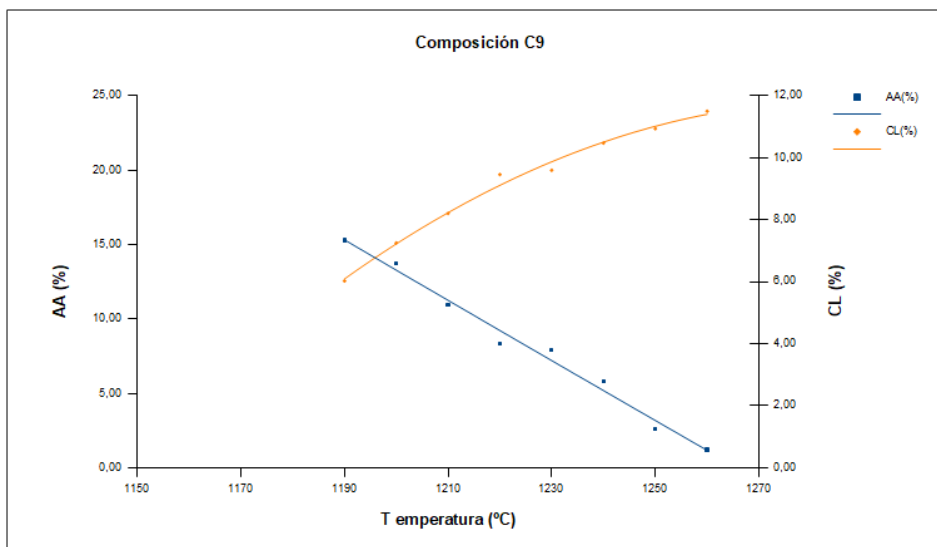


Figura 16. Diagrama de gresificación composición C9

En la tabla siguiente se muestra la temperatura a la cuál se alcanza un valor de absorción de agua del 5% para cada composición.

Tabla 21. Temperatura a la cuál se alcanzan valores del 5% de absorción de agua para las composiciones estudiadas.

REF. PIEZA	Tª(°C) AA 5%
C1	>1260
C2	1242
C3	1213
C4	1191
C5	1186
C6	1197
C7	>1220
C8	1243
C9	1241

A la vista de la tabla y las gráficas anteriores podemos destacar que las muestras más refractarias son las muestras de composición C1 y C7 ya que presentan valores de absorción de agua muy elevados incluso a las temperaturas más altas ensayadas. En ambos casos se obtienen altos valores de absorción de agua, superiores al 20%, a temperaturas del orden de los 1200°C.

Las muestras de composición C2 y C3 también son refractarias aunque en menor grado que las anteriores. En ambos casos se observan valores de absorción de agua que a 1200°C distan mucho de los valores requeridos en un gres porcelánico ya que se rondan los valores 17% y 8 % respectivamente.

También las muestras de composición C8 y C9 muestran refractariedad, de modo que a temperaturas de 1200°C se obtienen valores de absorción de agua alrededor del 13% y aún subiendo la temperatura de cocción hasta los 1260°C no se alcanzan valores propios de un gres porcelánico.

Sin embargo, las muestras de composición C4 a C6, ambas incluidas, tienen un carácter claramente fundente si las comparamos con las anteriores aunque en ningún caso parece que se presenta estabilidad dimensional ya que los valores de contracción lineal son muy elevados y no se mantienen estables cuando alcanzamos valores de absorción de agua bajos.

Las muestras C4, C5 y C6 cocidas a temperaturas superiores a las reflejadas en los diagramas de gresificación sufrieron una deformación pirolástica excesiva como consecuencia de la elevada cantidad de fase líquida formada y de su baja viscosidad. Por tanto estas muestras se excluyeron de la caracterización realizada.

5.3. Variación de la densidad aparente y la porosidad con la temperatura.

En la siguiente gráfica se muestra la variación de la densidad aparente en cocido con la temperatura de cocción para cada composición.

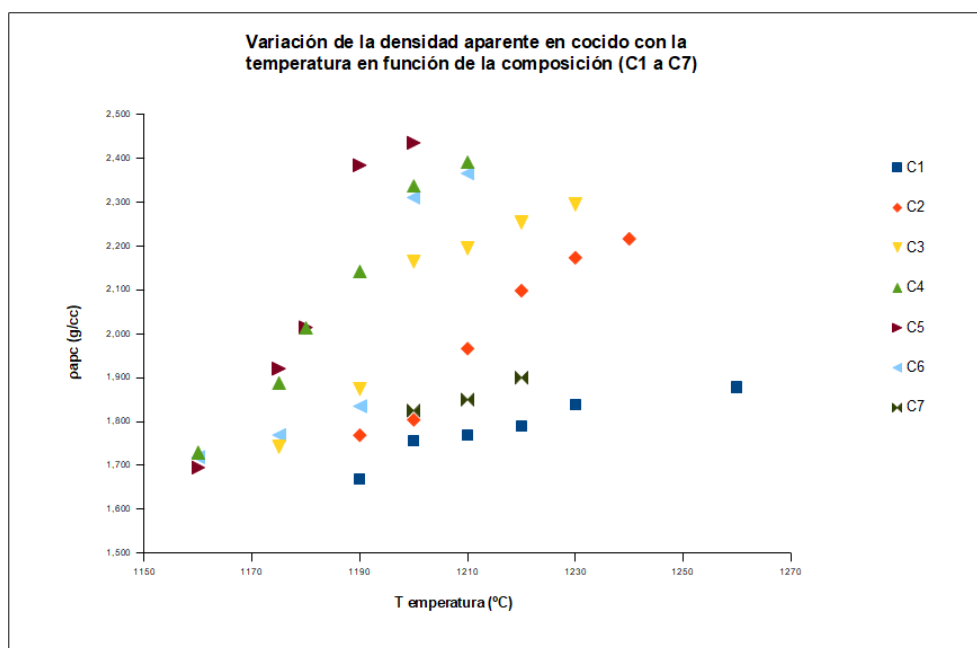


Figura 17. Variación de la densidad aparente en cocido con la temperatura para cada composición.

Como puede observarse en la gráfica anterior, la densidad aparente en cocido aumenta en general desde la muestra C1 hasta C5, siendo en ésta última composición la que presenta el máximo de densidad aparente alcanzado.

A partir de la composición C6 se observa una disminución de la densidad aparente, siendo muy marcada la diferencia entre las densidades aparentes hasta 1190°C y las obtenidas a partir de 1200°C.

La composición C7 muestra densidades aparentes en cocido inferiores a C6.

Por tanto, el porcentaje de wollastonita afecta a la densidad aparente haciendo que ésta aumente hasta un máximo cuando las composiciones disminuyen en porcentaje de wollastonita (desde el 90% hasta 60%) y posteriormente disminuya (para composiciones con un 60% W o inferiores).

También podemos observar la variación de la porosidad abierta con la temperatura para cada composición, observándose que a mayor temperatura, menor porosidad abierta en todas las composiciones y que, en general, a mayor densidad aparente en cocido menor porosidad abierta.

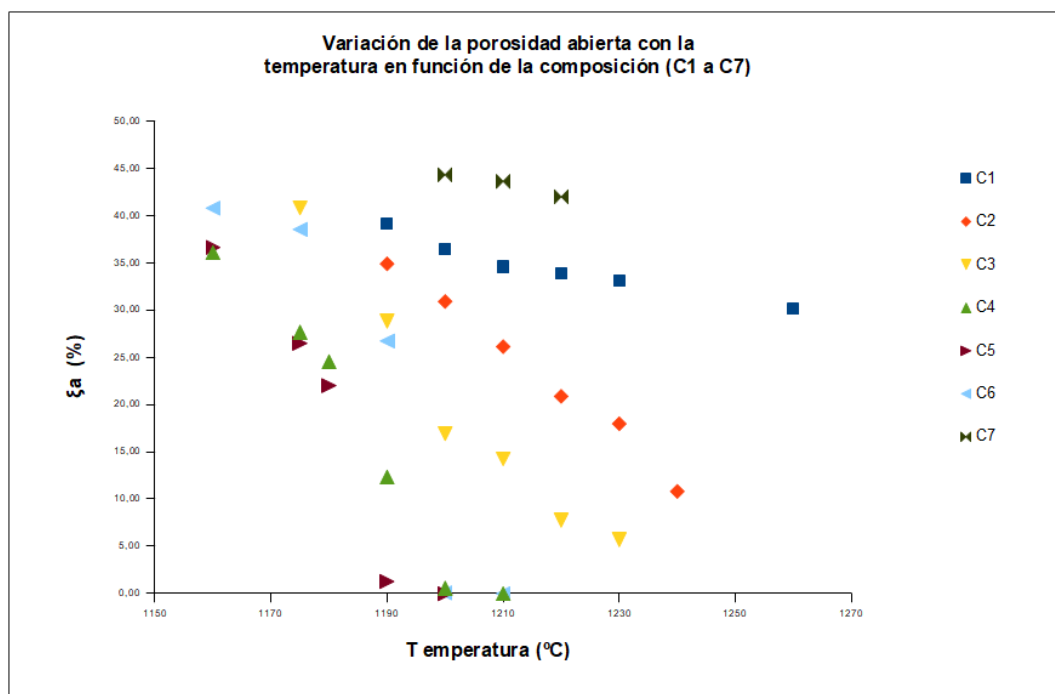


Figura 18. Variación de la porosidad abierta con la temperatura para cada composición.

5.4. Estimación de la velocidad de sinterización.

A partir de los resultados de absorción de agua de todas las piezas, se ha pretendido cuantificar la velocidad de sinterización con la temperatura para cada composición.

Para ello, se ha representado en una misma gráfica absorción de agua frente a temperatura para todas las composiciones y se ha dibujado la curva que mejor se ajusta a los datos tal como puede verse a continuación.

En las representaciones gráficas se han separado las composiciones con y sin cuarzo para poder visualizar mejor las curvas.

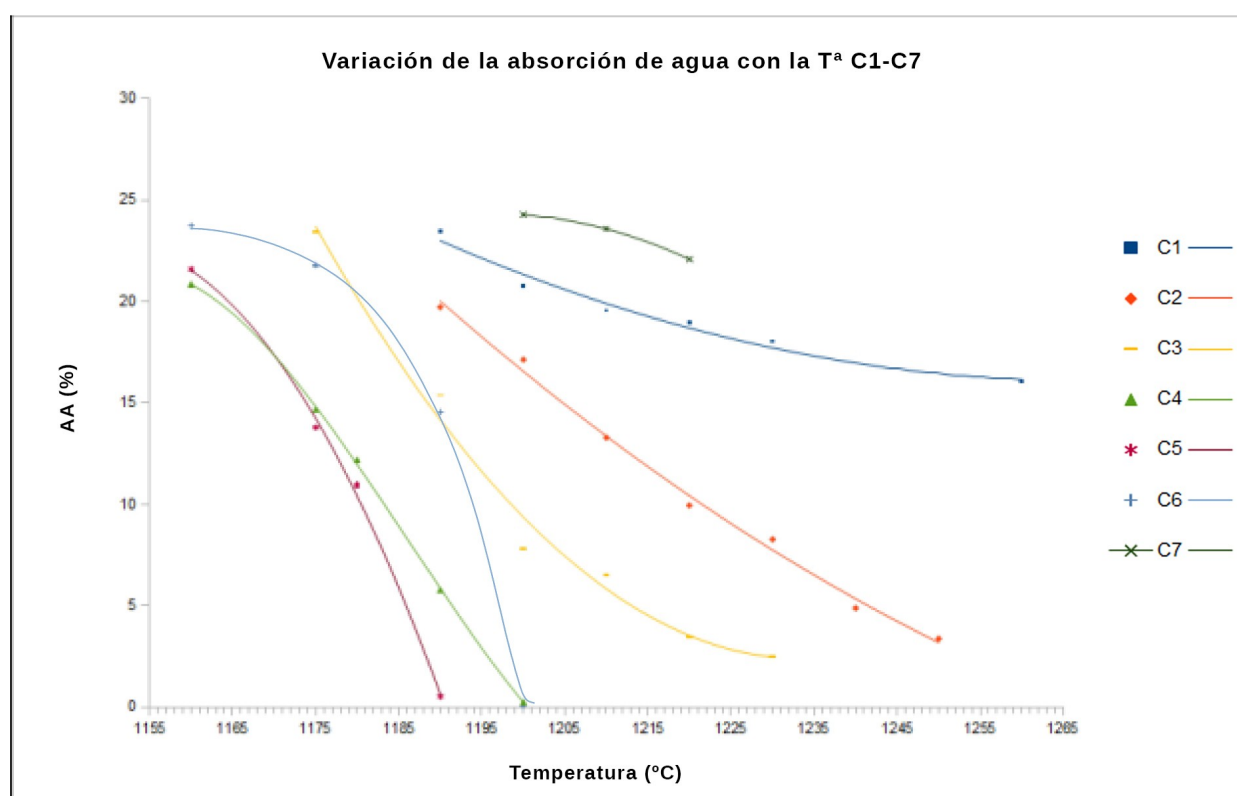


Figura 19. Variación de la absorción de agua con la temperatura en las composiciones C1 a C7.

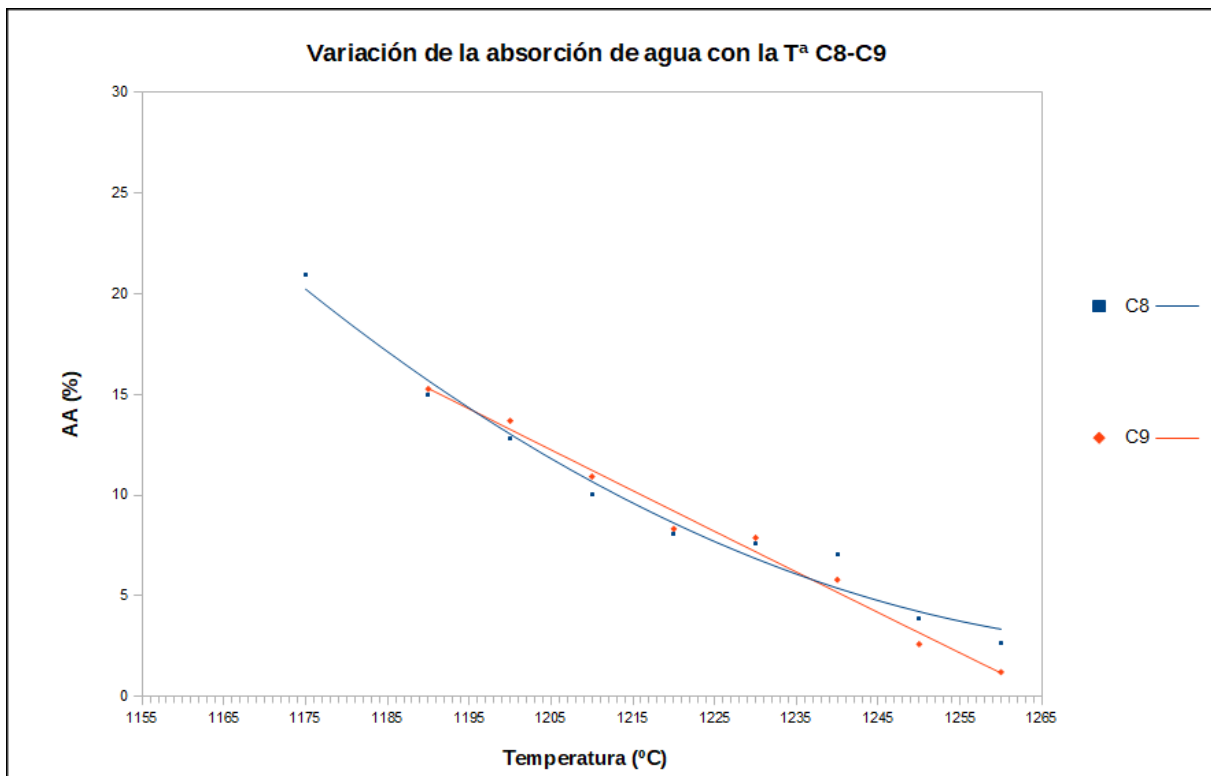


Figura 20. Variación de la absorción de agua con la temperatura en las composiciones C8 y C9.

Para estimar la velocidad de sinterización, se ha tomado como criterio la temperatura a la cuál se obtiene una absorción de agua del 10% y la temperatura a la cuál se obtiene una absorción de agua del 5%. De este modo se pretende obtener un valor que indique qué porcentaje de absorción de agua se reduce por cada grado de temperatura que se aumenta, que no es otra cosa que una estimación de la pendiente de la curva que se ajusta a los datos experimentales de cada composición entre los valores indicados.

Así, los cálculos se han realizado utilizando la siguiente expresión:

$$Pendiente = \frac{\Delta AA}{\Delta T} \tag{8}$$

donde $\Delta AA = 10\% - 5\% = 5\%$ y $\Delta T = T^a(AA\ 5\%) - T^a(AA\ 10\%)$

A partir de las gráficas de la figuras 19 y 20 se obtienen los siguientes datos:

Tabla 22. Estimación de la pendiente de las curvas entre los valores seleccionados para cada composición.

REF. PIEZA	T ^a (°C) AA _{5%}	T ^a (°C) AA _{10%}	ΔT(°C)	Δ(AA) / ΔT (% / °C)
C1	>1260	>1260	*	*
C2	1242	1221	21	0,24
C3	1213	1198	15	0,33
C4	1191	1184	7	0,71
C5	1186	1180	6	0,83
C6	1197	1193	4	1,25
C7	>1220	>1220	**	**
C8	1243	1213	30	0,17
C9	1241	1216	25	0,20

*La composición C1 presenta elevada refractariedad por lo que no se han podido determinar los valores de temperatura para ambas absorciones de agua. Una estimación a partir de la curva correspondiente de la figura 19 apunta a valores superiores a 1300°C, con incrementos de temperatura entre ambas absorciones de agua que podrían ser superiores a 50°C.

** De la composición C7 no se ha podido disponer de más datos experimentales, por lo que únicamente se indica que los valores de temperatura para ambas absorciones de agua serán superiores a 1220°C que es la máxima temperatura de la que se disponen datos. Sin embargo, una estimación a partir de la curva correspondiente de la figura 19 podrían indicar valores superiores a 1250°C.

A la vista de estos resultados, basándonos en el dato de temperatura a la cuál las piezas presentan un 5% de absorción de agua, podríamos clasificar las composiciones como:

- Muy refractarias: C1
- Refractarias: C2, C3, C8 y C9
- Fundentes: C4, C5 y C6

En cuanto al rango de cocción de las composiciones, con el fin de estimar si es ancho o estrecho, podemos utilizar o bien el valor de variación de temperatura (ΔT) o bien el valor de la pendiente de las curvas de absorción de agua. Un bajo incremento de temperatura indica que tenemos un rango de cocción estrecho. En cuanto a la pendiente, al contrario, será un pendiente alta la que indique un rango de cocción estrecho ya que esto implicará que hay una elevada reducción de la absorción de agua por grado de aumento de temperatura, lo cuál puede traducirse en una elevada contracción lineal y en consecuencia un rango estrecho de cocción. Desde este punto de vista podríamos clasificar las composiciones en:

- Rango muy ancho: C1
- Rango ancho: C2, C3, C8 y C9
- Rango estrecho: C4, C5 y C6

A partir de las gráficas anteriores (fig. 19 y 20), también podemos estimar de forma aproximada la temperatura de sinterización de cada composición, considerando temperatura de sinterización aquella a la que la absorción de agua presenta un valor $<0,5\%$.

Tabla 23. Estimación de la temperatura de sinterización para cada composición.

REF. PIEZA	Tª(°C) Sinterización
C1	>1260
C2	1262
C3	1241
C4	1201
C5	1190
C6	1200
C7	>1220
C8	1264
C9	>1265

Los valores de la tabla anterior, excepto para las muestras C4, C5 y C6 en las que sí puede obtenerse el dato directamente, son una estimación a partir de la extrapolación aproximada de las curvas de absorción de agua frente a temperatura para cada composición. Las muestras C1, C7 y C9 son tan refractarias que no es posible estimar un valor. A partir de estos valores podríamos clasificar las composiciones en:

- Muy refractarias: C1, C7 y C9
- Refractarias: C2, C3 y C8
- Fundentes: C4, C5 y C6

Lo cuál coincide con la clasificación hecha a partir de los datos de la tabla 21.

En los siguientes apartados, los cálculos teóricos se realizarán fundamentalmente para las composiciones desde C2 a C6, considerando que el resto muestran una refractariedad demasiado elevada para considerarlas de interés.

6. Resultados teóricos y discusión. Cálculos a partir del diagrama de fases.

En este apartado se resumen todos los cálculos realizados a partir del diagrama de fases CaO-Al₂O₃-SiO₂.

En el subapartado 6.1 se describe el procedimiento que se ha utilizado en general para obtener los datos de porcentajes de fase líquida y fase cristalina en función de la temperatura a partir del diagrama ternario y que ha sido el mismo en el resto de subapartados. Como ejemplo para describir el procedimiento de cálculo se utiliza una de las composiciones propuestas inicialmente, la M1. Además, se resume el trabajo previo realizado de cara a la selección de las composiciones de trabajo.

En el resto de apartados, se realizan distintos supuestos de partida relacionados con el alcance del equilibrio a las temperaturas estudiadas y se analiza si los resultados obtenidos partir del diagrama pueden justificar los resultados experimentales.

6.1. Procedimiento de cálculo con diagramas de fase. Ejemplo: materias primas ideales.

Como es bien conocido, las materias primas que se utilizan en el sector cerámico no son materias primas puras y dentro de la gama de calidades las podemos encontrar de mayor o menor pureza. La composición real de una materia prima viene expresada en su análisis químico y muestra los porcentajes de los óxidos presentes, tanto los mayoritarios como los minoritarios o impurezas, y otros componentes como agua de constitución o sustancias volátiles.

Por otro lado, casi todas las materias primas pueden ser representadas en mayor o menor medida por su composición ideal o teórica, que implica suponer que una materia prima no tiene ninguna impureza y por tanto que es un material con el 100% de riqueza. En muchas ocasiones, a efectos de cálculos, es posible hacer esta aproximación y utilizar composiciones teóricas en lugar de composiciones reales, lo cuál puede simplificar mucho algunos cálculos.

Por otro lado, la composición química, tanto real como teórica, de una materia prima puede ser expresada de diferentes formas, según se atiende a las materias primas en crudo o calcinadas.

En el caso de nos ocupa, para los primeros cálculos realizados a partir del diagrama de fases $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en la fase de selección de materias primas, se utilizan las composiciones teóricas de materias primas ideales y se considera la fórmula teórica de las materias primas cocidas para poder situar las composiciones en el diagrama. Estas fórmulas teóricas son:

- Wollastonita: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
- Caolín calcinado: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
- Cuarzo: SiO_2

El porcentaje en óxidos de las materias primas teóricas (ideales) se muestran en la tabla 24.

Tabla 24. Composición a partir de la fórmula teórica de las materias primas cocidas.

Óxido	W	K
SiO_2	51,7 %	54,0 %
CaO	48,3 %	—
Al_2O_3	—	46,0 %

A partir de estas composiciones teóricas se representan las materias primas en el diagrama de fases y trazamos una recta de unión entre ambas que será la recta sobre la cuál sitúan las composiciones propuestas inicialmente (ver fig. 21).

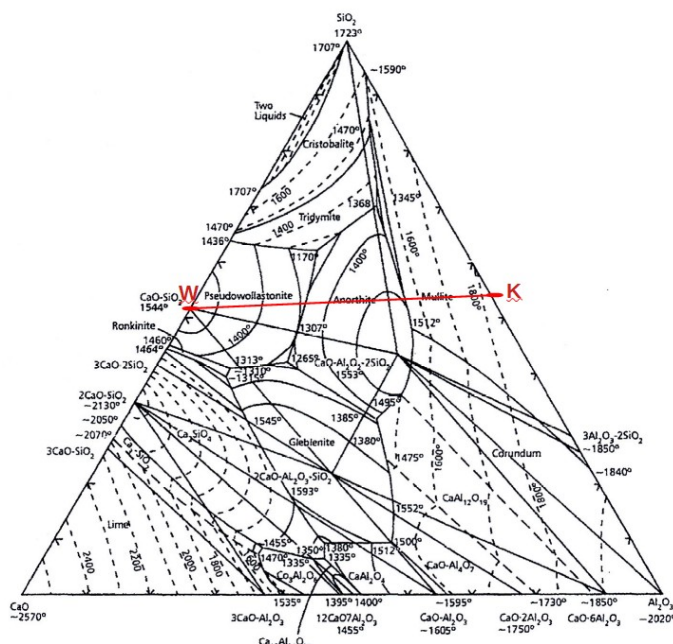


Figura 21. Situación materias primas teóricas en el diagrama de fases $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Sobre la recta trazada se ubican, utilizando la regla de la palanca, las composiciones iniciales propuestas según se ha indicado apartados anteriores (ver figura 3 y tabla 6 del apartado 4.2.1.) y se recorre el camino de enfriamiento.

A continuación se detalla, como ejemplo, el procedimiento seguido para la composición propuesta M1 (W:K 95:5)

Partimos de la equivalencia entre distancias en el diagrama y cada composición concreta. Así, para la composición M1 tenemos que:

$$\frac{\overline{M1K}}{\overline{WK}} = \frac{W}{W+K} \quad (9)$$

donde $\overline{M1K}$ y \overline{WK} son distancias sobre el diagrama de fases, sobre la línea de unión W-K.

Como M1 es una composición con 95%W, esta relación es:

$$\frac{W}{W+K} = 0,95$$

Se toma la medida de distancia entre los puntos representativos de W y K, resultando:

$$\overline{WK} = 185 \text{ mm}$$

Por tanto:

$$\overline{M1K} = \overline{WK} * 0,95$$

En definitiva el punto M1 debe ubicarse a:

$$\overline{M1K} = 176 \text{ mm}$$

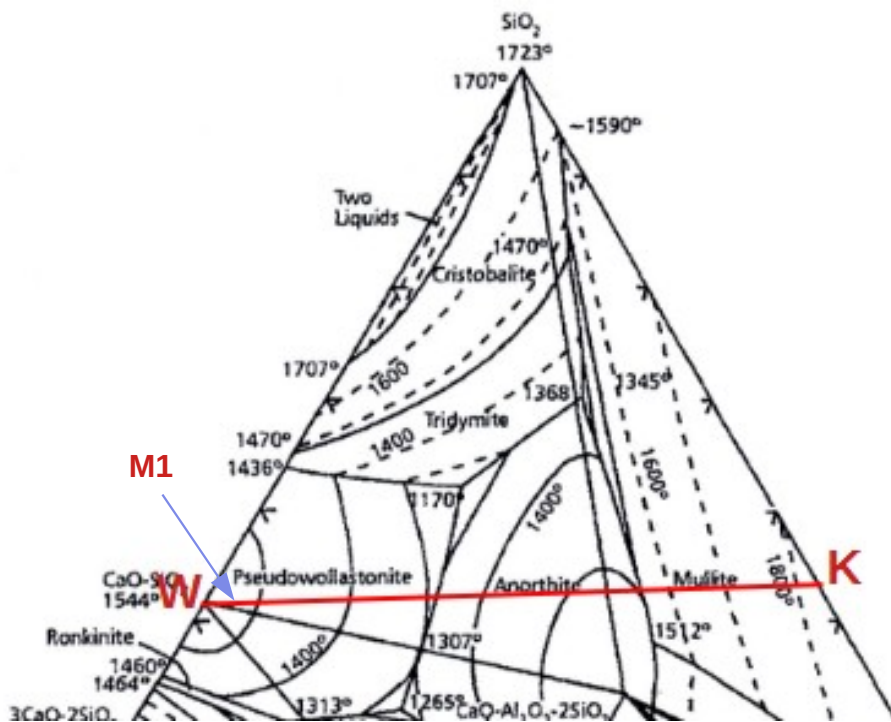


Figura 22. Sección parcial diagrama de fases $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mostrando ubicación M1.

En este caso, el camino de enfriamiento que se ha recorrido ha sido en las siguientes temperaturas: 1500°C, 1400°C, 1300°C, 1250°C, 1200°C y 1170°C.

Así, por ejemplo, los porcentajes de fase líquida y fase cristalina a 1500°C se han calculado como se indica a continuación:

$$FL(\%) = \frac{\overline{M1W}}{\overline{WD}} * 100 = 56,2\%$$

$$FC(\%) = \frac{\overline{M1D}}{\overline{WD}} * 100 = 43,8\%$$

Siendo D el punto de corte con la isoterma de 1500°C, y FL y FC fase líquida y fase cristalina respectivamente. Cabe destacar que puesto que estamos en el campo primario de la wollastonita la fase cristalina será 100% W.

Para las temperaturas 1400°C, 1300°C, y hasta llegar a la línea eutéctica binaria que comparten el campo primario de la pseudowollastonita y la anortita, se procede de igual modo, con las correspondientes isotermas.

En la figura 23 se muestran los puntos D, E y F que indican los cortes con las isotermas 1500°C, 1400°C y 1300°C respectivamente.

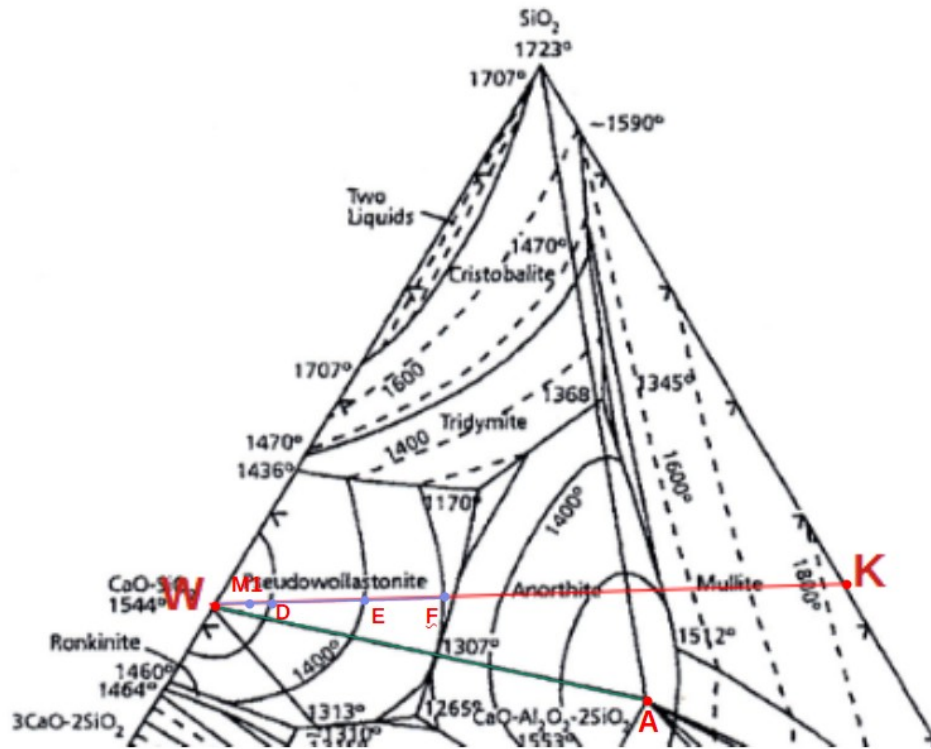


Figura 23. Sección parcial diagrama de fases $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mostrando cortes con isotermas 1500°C (D), 1400°C(E) y 1300°C(F).

Una vez alcanzada la línea eutéctica binaria, se traza camino a través de la misma hasta el corte con la siguiente isoterma de interés. Una vez alcanzado el corte se traza una línea que parte del mismo, pasa por la composición M1 y corta a la línea de alkemade Wollastonita – Anortita.

Así, por ejemplo para la temperatura de 1250°C

$$FL(\%) = \frac{\overline{M1N'}}{\overline{NN'}} * 100 = 5,6\%$$

$$FC(\%) = \frac{\overline{M1N}}{\overline{NN'}} * 100 = 94,4\%$$

Donde N es el punto de corte entre la línea eutéctica binaria y la isoterma de 1250°C y N' es el punto de corte de la recta que une N con la composición M1 y corta a la recta de alkemade Wollastonita-Anortita (ver fig. 24).

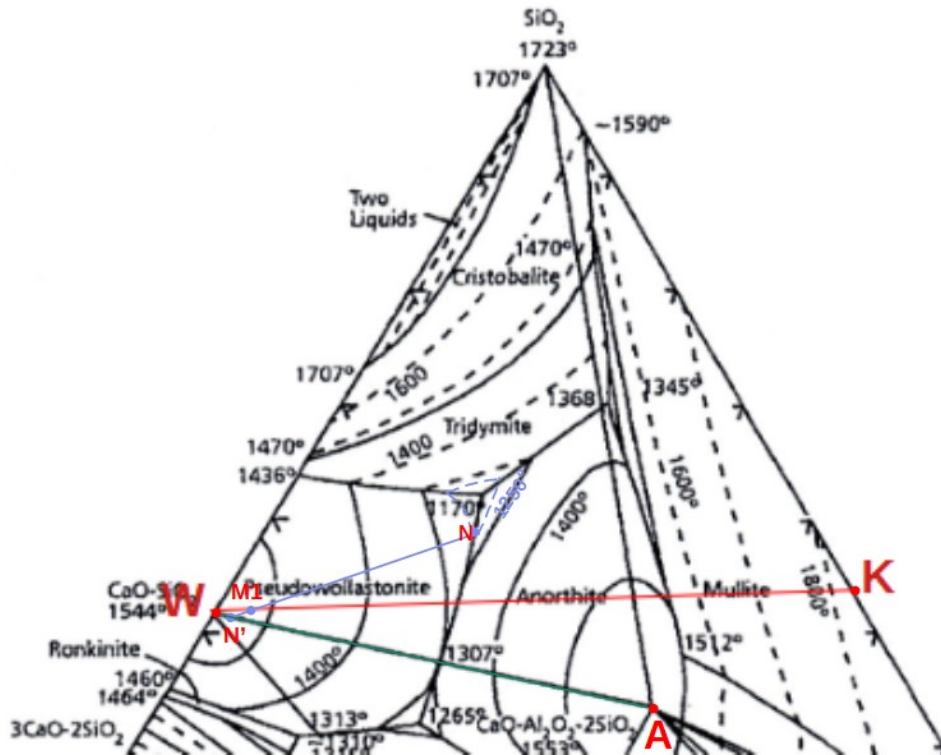


Figura 24. Representación de los puntos para el cálculo de porcentajes de fase líquida y fase cristalina para temperaturas inferiores a la temperatura a la que se alcanza la línea eutéctica binaria W-A.

Por tanto, en este caso la fase cristalina se compone de Wollastonita y Anortita en proporciones que se calculan según se indica:

$$W(\%) = \frac{\overline{AN'}}{\overline{WA}} * 100 = 96,2\%$$

$$A(\%) = \frac{\overline{WN'}}{\overline{WA}} * 100 = 3,8\%$$

Que referidos al 94,4% obtenido de fase cristalina queda como:

$$W(\%) = 90,8\%$$

$$A(\%) = 3,6\%$$

Se procede de igual forma hasta llegar a la temperatura ligeramente por encima del punto eutéctico, y que representamos como 1170°C. En este punto la fase líquida tiende a 0%, la fase cristalina tiende al 100% y comienzan a aparecer, aunque aún en cantidad

inapreciable, los primeros cristales del tercer componente del triángulo de compatibilidad, el cuarzo.

Justo por debajo de la temperatura eutéctica, representada como 1170°, los porcentajes de los tres componentes del triángulo de compatibilidad se han calculado utilizando la regla de la palanca sobre las líneas trazadas desde cada vértice del triángulo hasta el lado opuesto pasando por el punto representativo de la composición M1 (Ver fig.25)

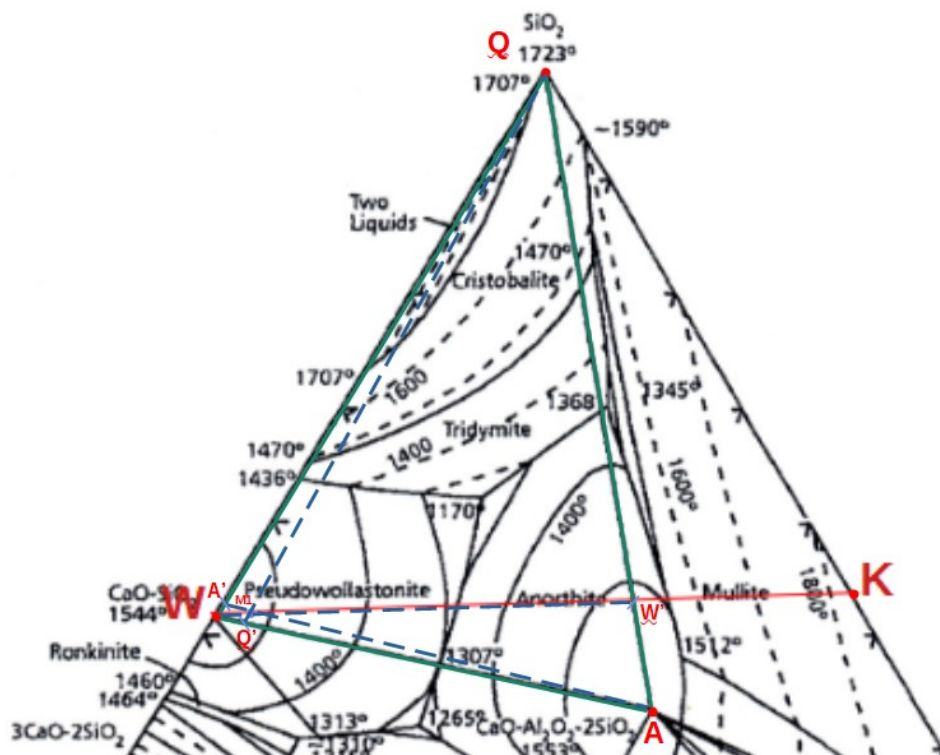


Figura 25. Representación de los puntos para el cálculo de porcentajes de cada componente sólido inmediatamente por debajo de la temperatura eutéctica.

Así, obtenemos que:

$$W(\%) = \frac{M1W'}{WW'} * 100 = 92\%$$

$$A(\%) = \frac{M1A'}{AA'} * 100 = 6,9\%$$

$$T(\%) = \frac{M1Q'}{QQ'} * 100 = 1,1\%$$

De todos los cálculos realizados del modo que se ha indicado, se obtiene la información teórica para cada composición, es decir el porcentaje de fase líquida y el porcentaje de fase cristalina de cada uno de los componentes del triángulo de compatibilidad. Los resultados obtenidos, que se resumen en la siguiente tabla, fueron tenidos en cuenta en el apartado 4.2.1 para la selección de las composiciones de trabajo.

Tabla 25. Porcentajes de fase líquida y fases cristalinas de cada composición para cada temperatura seleccionada a partir de materias primas ideales en condiciones de equilibrio.

Ref.	Fases	T ^a (°C)						
		1500	1400	1300	1250	1200	1170 ⁺	1170 ⁻
M1	FL	56,2	21,4	13,0	5,6	4,0	1,7	0,0
	W	43,8	78,6	86,4	90,8	91,6	93,1	92,0
	A	0,0	0,0	0,0	3,6	4,4	5,2	6,9
	T	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1
M2	FL	100,0	43,0	29,0	15,0	11,0	10,7	0,0
	W	0,0	57,0	71,0	79,0	81,0	79,5	84,4
	A	0,0	0,0	0,0	5,8	8,0	9,8	13,0
	T	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,7
M3	FL	100,0	67,4	42,4	22,6	16,4	14,5	0,0
	W	0,0	32,6	57,6	68,6	71,9	71,8	76,2
	A	0,0	0,0	0,0	8,8	11,7	13,7	19,5
	T	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,3
M4	FL	100,0	86,0	54,5	30,4	19,7	19,0	0,0
	W	0,0	14,0	45,5	69,6	64,2	63,0	70,2
	A	0,0	0,0	0,0	0,0	16,0	17,9	24,4
	T	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,5
M5	FL	100,0	72,3	49,3	42,0	33,8	33,0	0,0
	W	0,0	27,7	50,7	58,0	63,0	62,8	74,0
	A	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,6
	T	0,0	0,0	0,0	0,0	3,1	4,2	12,4
M6	FL	100,0	100,0	50,0	36,8	32,7	29,8	0,0
	W	0,0	0,0	40,2	50,9	53,2	54,8	64,0
	A	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,5
	T	0,0	0,0	9,8	12,3	14,1	15,4	22,8

Nota: FL: Fase Líquida; W: Wollastonita; A: Anortita; T:Tridimita

Los cálculos que se han mostrado en este apartado y que han pretendido ser un ejemplo de cómo se ha procedido a la obtención de datos a partir de los diagramas de fases, fueron los primeros cálculos teóricos realizados y se utilizaron para la selección de las composiciones de trabajo en el apartado 4.2.1.

6.2. Cálculos con materias primas reales en condiciones de equilibrio ($\epsilon = 1$).

En este apartado definimos las siguientes condiciones:

- Consideramos las materias primas reales, W_R y K_R , haciendo una simplificación al desprestigiar componentes minoritarios y pérdidas por calcinación, y normalizando.
- Condiciones de equilibrio para todas las materias primas, lo que implica que consideramos que el 100% reacciona hasta alcanzar el equilibrio termodinámico. Representamos esta situación, para simplificar, como $\epsilon = 1$, lo que significa:
 - $\epsilon_w = 1$
 - $\epsilon_k = 1$

Como se ha indicado en el apartado anterior, las materias primas reales contienen impurezas y no presentan una pureza del 100%. En el caso que nos ocupa, podemos ver la composición de cada materia prima utilizada, wollastonita, caolín y cuarzo, en las tablas 2, 3 y 4 de apartado 4.1.

Pero para poder trabajar con diagramas de fases y materias primas reales, se ha tenido en cuenta el grado de pureza de las mismas, considerando que el rendimiento de cada materia prima es la suma de los óxidos que componen la fórmula teórica. En siguiente tabla se resumen estos rendimientos:

Tabla 26. Rendimientos de las materias primas reales.

Materia prima	Rendimiento (%)
Wollastonita	95,5
Caolín	85,5
Cuarzo	99,0

Las composiciones reales, W_R y K_R , simplificando al desprestigiar componentes minoritarios y pérdidas por calcinación, y normalizando, como ya se indicó en el apartado 4.1, se muestran en la tabla 25 y se han calculado según se indica:

$$\% \text{óxido} = \frac{\% \text{óxido en AQ}}{RTO} * 100 \quad (10)$$

donde “%óxido en AQ” es el porcentaje de ese óxido en el análisis químico de la materia prima y RTO el rendimiento según tabla 24.

Tabla 27. Composiciones simplificadas y normalizadas a partir de las materias primas reales.

Óxido	W_R	K_R	Q_R
SiO ₂	53,4 %	57,3 %	100,0 %
CaO	46,6 %	—	—
Al ₂ O ₃	—	42,7 %	—

Así pues, teniendo en cuenta los rendimientos, se han representado la wollastonita y el caolín en el diagrama de fases tal como podemos ver en la figura 26 (W_R y K_R).

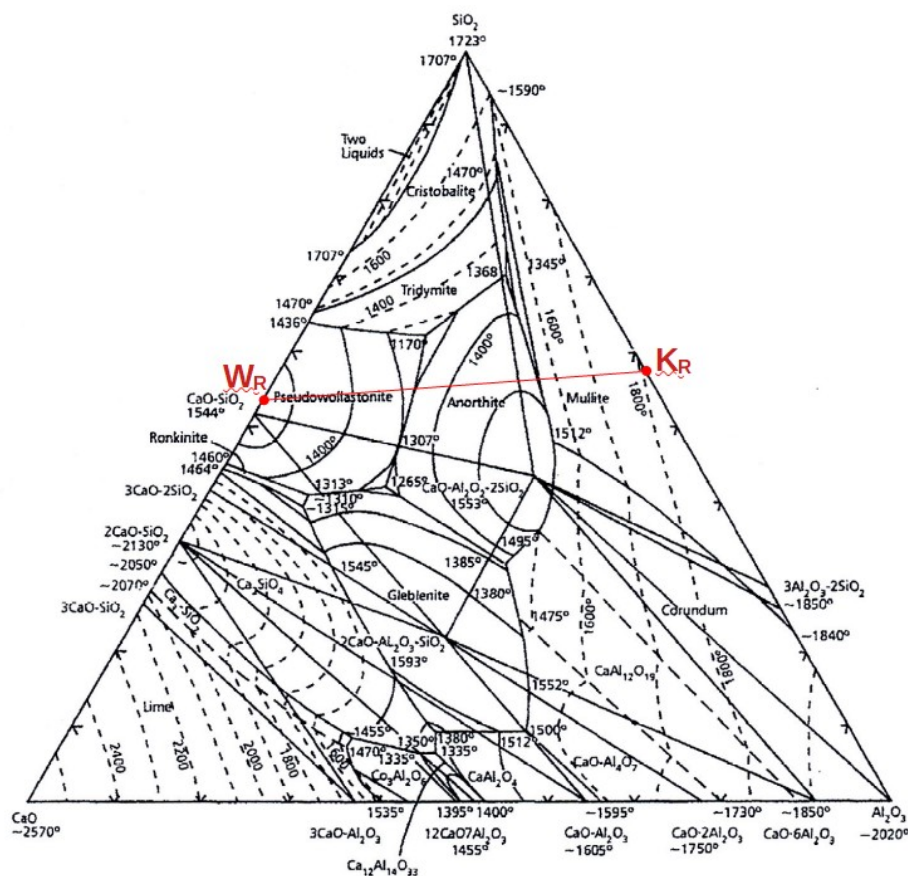


Figura 26. Situación materias primas reales, W_R y K_R , en el diagrama de fases CaO-Al₂O₃-SiO₂

Como puede observarse la línea $W_R - K_R$ se ha desplazado en sentido ascendente respecto a la línea W-K de las composiciones de materias primas ideales (fig. 21)

Una vez trazada la recta sobre la que se situarán las composiciones de trabajo es necesario recalcular las composiciones, ya que por ejemplo en la composición C1, que es teóricamente 90%W y 10%K, no tenemos realmente estos porcentajes de wollastonita pura ni de caolín puro, pues estas materias primas contienen impurezas u otros componentes presentes en crudo como el agua de constitución del caolín.

Así pues, para calcular las cantidades de wollastonita, caolín y cuarzo puros en cada composición se han realizado los siguientes cálculos:

$$W_{pura} = \frac{W_{imp} * RTO}{100} \quad (11)$$

Donde:

- W_{pura} es la cantidad de wollastonita pura en la materia prima real.
- W_{imp} es la cantidad de wollastonita impura, es decir, la materia prima real de partida.
- RTO es el rendimiento de la wollastonita

$$K_{puro} = \frac{K_{imp} * RTO}{100} \quad (12)$$

Donde:

- K_{puro} es la cantidad de caolín puro según su fórmula teórica
- K_{imp} es la cantidad de caolín impuro, es decir, la materia prima real de partida.
- RTO es el rendimiento del caolín

$$Q_{puro} = \frac{Q_{imp} * RTO}{100} \quad (13)$$

Donde:

- Q_{puro} es la cantidad de cuarzo puro
- Q_{imp} es la cantidad de cuarzo impuro, es decir, la materia prima real de partida.
- RTO es el rendimiento del cuarzo

Una vez obtenidos los resultados y despreciando el resto de componentes, se ha normalizado para obtener las composiciones reales (W_R , K_R , Q_R) y poder trabajar así con el diagrama de fases de modo que podamos situar las composiciones a lo largo de la nueva recta de unión $W_R - K_R$.

Las composiciones recalculadas teniendo en cuenta el rendimiento y suponiendo que se alcanza el equilibrio, quedan reflejadas en la siguiente tabla:

Tabla 28. Composiciones reales en equilibrio.

REF. PIEZA	W_R (%)	K_R (%)	Q_R (%)
C1	90,95	9,05	—
C2	86,36	13,64	—
C3	81,71	18,29	—
C4	72,27	27,73	—
C5	62,62	37,38	—
C6	52,76	47,24	—
C7	42,68	57,32	—
C8	80,55	9,01	10,44
C9	70,22	8,98	20,80

Se puede ver la representación de dichas composiciones en el diagrama de fases en la figura 27.

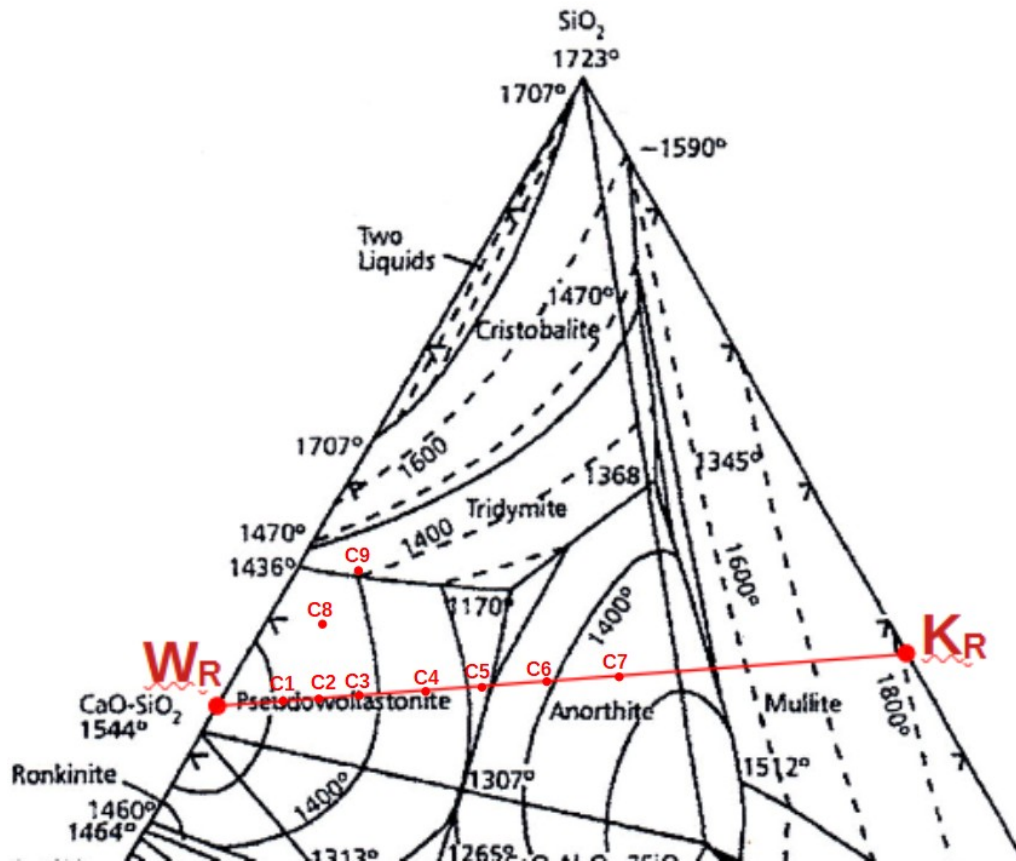


Figura 27. Situación de las composiciones C1 a C9 en el diagrama de fases CaO-Al₂O₃-SiO₂ suponiendo que se alcanza en equilibrio.

Llegados a este punto, el procedimiento de cálculos que se ha seguido es el mismo que el ya explicado en el apartado 6.1. Así, por ejemplo, para la composición C1, se trazará una recta que una el punto de corte de la isoterma correspondiente con el vértice correspondiente del triángulo de compatibilidad (en este caso W) pasando por C1. Una vez alcanzada la línea eutéctica binaria se continúa según lo expuesto en el apartado 6.1. para el resto de temperaturas. Como ejemplo, se pueden ver las rectas trazadas para C1 en la figura 28.

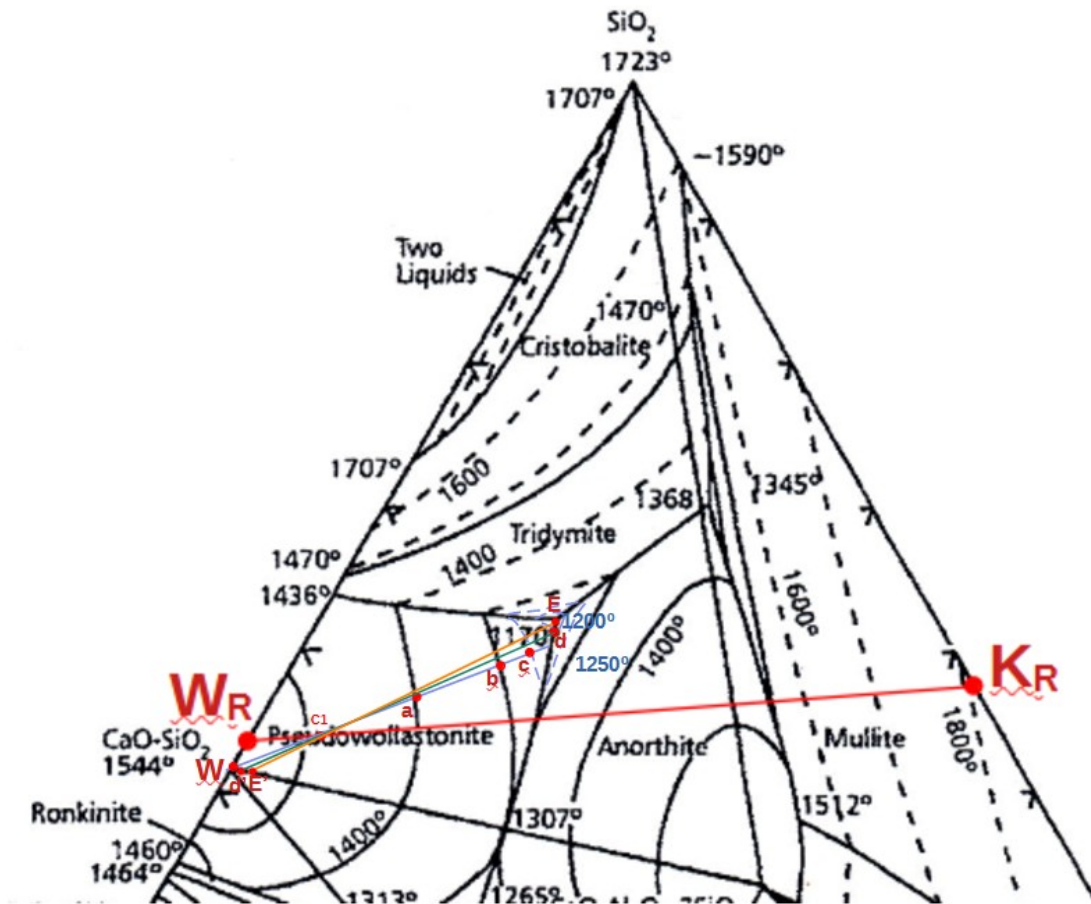


Figura 28. Ejemplo camino de enfriamiento para C1 suponiendo que se alcanza en equilibrio.

Los resultados obtenidos, porcentajes de fase líquida y de fases cristalinas, se resumen en la tabla 29.

Tabla 29. Porcentajes de fase líquida y fases cristalinas de cada composición para cada temperatura seleccionada, suponiendo que se alcanza el equilibrio.

REF. PIEZA	Fases (%)	T ^a (°C)					
		1400	1300	1250	1200	1170 ⁺	1170 ⁻
C1	FL	44,4	30,3	26,7	22,8	20	0
	W	55,6	69,7	73,3	75,4	76,9	83,7
	A	0	0	0	1,77	3,1	10,1
	T	0	0	0	0	0,0	6,5
C2	FL	65,9	43,9	38,2	26,4	23,0	0,0
	W	34,1	56,1	61,8	67,9	69,9	76,8
	A	0	0	0	5,7	7,1	15,6
	T	0	0	0	0	0,0	7,6
C3	FL	86,1	56,1	41,8	31,3	28,4	0,0
	W	13,9	43,9	54,2	59,2	60,0	69,4
	A	0	0	4,0	9,5	11,6	22,2
	T	0	0	0	0	0,0	8,3
C4	FL	–	80,0	61,8	42,9	39,7	0,0
	W	–	20,0	32,0	41,7	42,7	56,2
	A	–	0,0	6,2	15,4	17,6	32,5
	T	–	0,0	0,0	0,0	0,0	11,1
C5	FL	–	–	75,8	54,3	49,0	0,0
	W	–	–	12,9	23,5	25,9	41,7
	A	–	–	11,4	22,1	25,1	44,5
	T	–	–	0,0	0,0	0,0	13,3
C6	FL	–	81,4	76,7	65,0	59,0	0,0
	W	–	0,0	0,0	6,2	9,2	28,1
	A	–	18,6	23,3	28,8	31,8	55,4
	T	–	0,0	0,0	0,0	0,0	16,6
C7	FL	73,1	60,3	50,0	43,3	39,7	0,0
	W	0	0,0	0,0	0,0	0,0	68,0
	A	26,9	39,7	46,1	49,7	51,6	13,2
	T	0	0,0	3,9	7,0	8,7	19,2
C8	FL	75,5	39,6	35,2	27,7	25,4	0,0
	W	24,5	54,9	57,9	63,8	65,5	73,7
	A	0	0	0,0	0,0	0,0	10,4
	T	0	5,5	6,9	8,5	9,1	15,8
C9	FL	99,3	40,0	31,8	27,5	25,9	0,0
	W	0	44,4	50,8	54,0	55,6	63,7
	A	0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,2
	T	0,7	15,6	17,4	18,5	18,5	26,1

Nota: FL: Fase Líquida; W: Wollastonita; A: Anortita; T: Tridimita

En posteriores apartados únicamente se realizarán cálculos de fase líquida a las temperaturas de interés, pues son los datos que se utilizaremos para evaluar la concordancia o no de los datos teóricos con los experimentales.

A la vista de los resultados de la tabla anterior cabría esperar que las composiciones C4, C5 y C6 sean las más fundentes, pues presentan los mayores porcentajes de fase líquida a cada temperatura. En la figura 28 podemos ver los datos relativos al porcentaje de fase líquida representados gráficamente, observando por ejemplo que las composiciones C1, C2 y C3 se prevé que formen fase líquida más lentamente que las composiciones C4, C5 y C6.

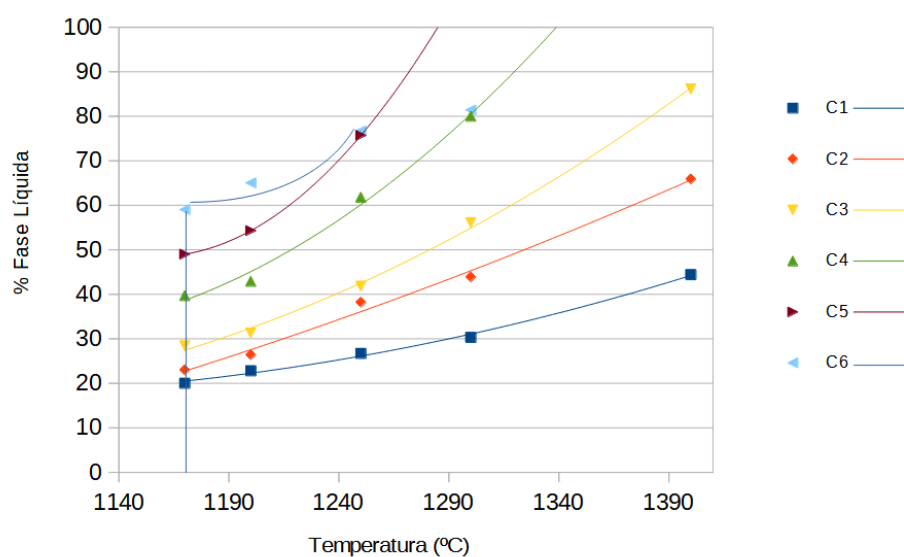


Figura 29. Representación gráfica del porcentaje de fase líquida en función de la temperatura para las composiciones de C1 a C7.

Para analizar si predicciones como las que acabamos de realizar son coherentes con los resultados experimentales, se han tomado fundamentalmente dos criterios:

- El porcentaje de fase líquida como indicador de la fundencia.
- El porcentaje de fase líquida junto con la variación de fase líquida entre 1170+ °C y 1250°C como indicativos de la velocidad de sinterización y por tanto como indicativos del rango de cocción (rango ancho o rango estrecho).

Y estos datos se han comparado con los datos experimentales reflejados en la tabla 22 del apartado 5.4. de modo que se muestra la siguiente tabla comparativa:

Tabla 30. Comparativa de resultados experimentales y resultados a partir del diagrama de fases para condiciones de equilibrio ($\epsilon = 1$).

REF. PIEZA	RESULTADOS EXPERIMENTALES				RESULTADOS TEÓRICOS		
	T ^a (°C) AA _{5%}	T ^a (°C) AA _{10%}	ΔT (°C)	$\Delta(AA) / \Delta T$ (% / °C)	FL(%) $\epsilon = 1$		ΔFL (%)
					1170 ⁺ °C $\epsilon = 1$	1250 °C $\epsilon = 1$	
C1*	>1260	>1260	–	–	20	27	7
C2	1242	1221	21	0,24	23	38	15
C3	1213	1198	15	0,33	28	42	14
C4	1191	1184	7	0,71	40	62	22
C5	1186	1180	6	0,83	49	76	27
C6	1197	1193	4	1,25	59	77	18
C7*	>1220	>1220	–	–	40	50	10

*Las composiciones C1 y C7 se han incluido en la tabla, sin embargo, no tiene demasiado sentido analizar los datos ya que en este apartado estamos suponiendo condiciones de equilibrio y dada su elevada refractariedad no podríamos considerar que han alcanzado el equilibrio ni a 1170°C ni a 1250°C. Por ello, estas composiciones ya no se incluirán en los siguientes apartados.

De aquí en adelante se tratarán únicamente las composiciones C2 a C6.

Con el fin de visualizar mejor los resultados obtenidos y facilitar el análisis de los datos, se representa, por un lado, la temperatura a la cuál se alcanza un 5% de absorción de agua frente a porcentaje de fase líquida existente tanto a 1170⁺°C como a 1250°C, y por otro el rango de cocción ΔT (°C) frente al porcentaje de fase líquida también a ambas temperaturas.

Así pues, para evaluar la **fundencia**, comparamos los valores de resultados experimentales “T^a(°C)AA5%” con los valores de “FL(%) a 1170⁺°C” y “FL(%) a 1250°C” como puede observarse en la siguiente gráfica:

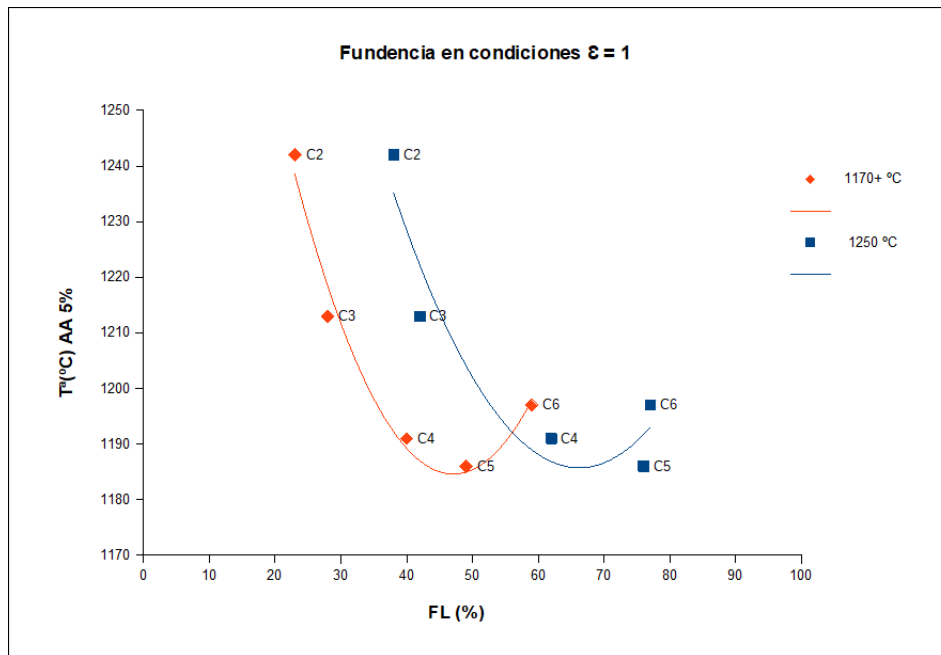


Figura 30. Representación gráfica de la temperatura a la cuál se alcanza un 5% de absorción de agua para cada composición frente al porcentaje de fase líquida a 1170+°C y 1250°C, condiciones $\epsilon=1$.

Al analizar los resultados encontramos que:

- Los datos son coherentes desde C2 a C5 ya que el % de fase líquida aumenta desde C2 a C5 mientras que la temperatura disminuye, siendo C5 la composición más fundente. La relación, por tanto, es lógica ya que se encontramos que las composiciones son más fundentes cuanto mayor es la cantidad de fase líquida, tanto a 1170+°C como a 1250°C.
- Respecto a C6, alcanza el 5% de absorción de agua a mayor temperatura que C5 siendo por tanto menos fundente, sin embargo, presenta un mayor porcentaje de fase líquida, alcanzándose un 59% a 1170+°C. Esta elevada cantidad de fase líquida debería corresponderse con la mayor fundencia de todas las composiciones y por tanto con el menor valor de "Tª(°C)AA5%".
- Las diferencias de porcentaje de fase líquida entre C5 y C6 son mínimas a la temperatura de 1250°C, lo que haría esperar que la temperatura a la que se alcanza ese 5% de absorción de agua en ambas composiciones fuera más similar.

Para estudiar la velocidad de sinterización y en consecuencia el rango de cocción se ha representado el incremento de temperatura (ΔT) en función del porcentaje de fase líquida a 1170⁺C y a 1250⁺C. Así, podemos visualizar simultáneamente la fundencia y el incremento de fase líquida entre las dos temperaturas estudiadas. Se realiza el análisis a partir de la siguiente figura.

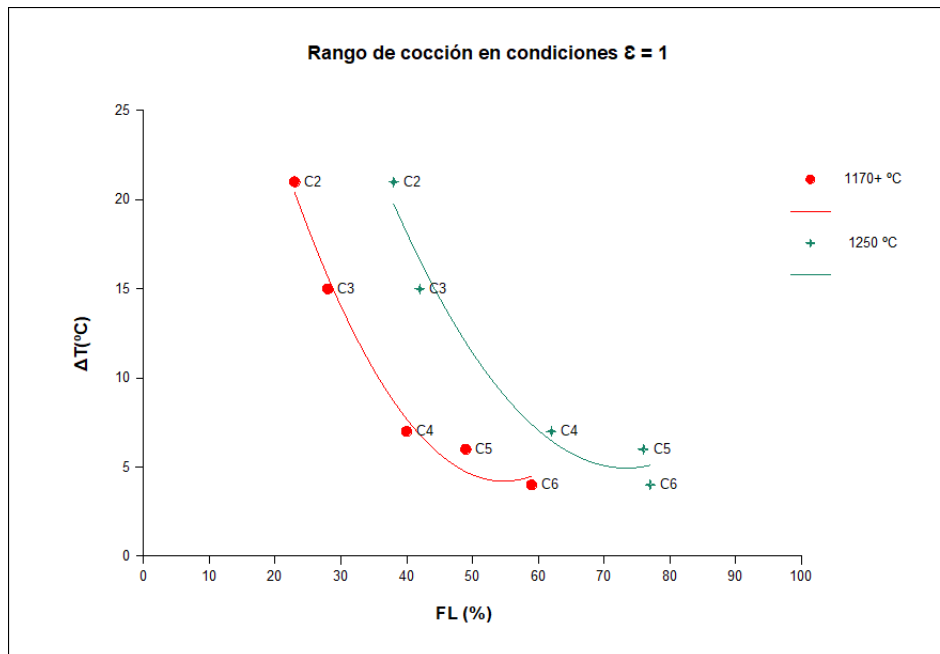


Figura 31. Representación gráfica del rango de cocción para cada composición frente al porcentaje de fase líquida a 1170⁺C y 1250⁺C, condiciones $\epsilon=1$.

A la vista de los datos de la tabla y de la figura anterior, encontramos que:

- C2 y C3 muestran experimentalmente un rango de cocción relativamente ancho (valores de $\Delta T(^{\circ}C)$ más altos), lo cuál es coherente con el bajo porcentaje de fase líquida a 1170⁺C y el bajo incremento de fase líquida entre ambas temperaturas de trabajo.
- Las composiciones C4 y C5 muestran unos mayores valores tanto de porcentaje de fase líquida existente como de incremento de fase líquida entre ambas temperaturas, lo cuál sería compatible con un aumento de la velocidad de sinterización y por tanto un menor rango de cocción. Los datos teóricos por tanto muestran cierta coherencia con el aumento de la pendiente de las curvas de absorción de agua ($\Delta(AA)/\Delta T$), es decir con la disminución del rango de cocción $\Delta T(^{\circ}C)$.

- En cuanto a la composición C6 muestra el menor rango de cocción. Si pensamos sólo en términos de incremento de fase líquida cabría esperar un valor más alto, sin embargo, ocurre todo lo contrario, y encontramos que esta variación de fase líquida es muy baja (tan solo un 18%). Esto se debe a que aunque observamos un bajo porcentaje de incremento de fase líquida, la fase líquida de partida, es decir la que se forma ya a 1170+°C es muy alta, lo que hace que aumente la velocidad de sinterización y justifica el bajo rango de cocción obtenido experimentalmente. La curva a 1250°C tiene un comportamiento similar aunque la diferencia de fase líquida entre C5 y C6 es mínima.

Los resultados teóricos no justifican suficientemente bien los resultados experimentales, por lo que estudiaremos en sucesivos apartados distintas condiciones de no equilibrio para comprobar si existe o no un mejor ajuste.

6.3. Cálculos considerando el caolín en no equilibrio ($\epsilon_K = 0,9$).

En este apartado definimos las siguientes condiciones:

- Consideramos las materias primas reales, W_R y K_R , al igual que en apartado anterior.
- Condiciones de no equilibrio para el caolín, considerando que únicamente alcanza el equilibrio el 90%, y condiciones de equilibrio para la wollastonita (reacciona el 100%). Representamos esta situación, para simplificar, como $\epsilon_K = 0,9$, aunque representa la situación:
 - $\epsilon_k = 0,9$
 - $\epsilon_w = 1$

Como ya se ha explicado en la introducción teórica las condiciones de no equilibrio implican que parte de alguna o algunas de las materias primas implicadas en el proceso no alcancen el equilibrio. Esto obliga a recalcular las composiciones de partida teniendo en cuenta los porcentajes en no equilibrio y resituando dichas composiciones en el diagrama de fases, tras lo cuál, se procede como se ha indicado en apartados anteriores para obtener los resultados de porcentajes de fases líquidas y fases cristalinas a las temperaturas seleccionadas.

Así pues, a partir de las composiciones reales de la tabla 28 aplicamos los valores de equilibrio para cada composición y calculamos cada nueva composición de equilibrio. Como en este supuesto es el caolín el que no está en equilibrio se obtiene primero qué porcentaje queda en equilibrio y qué porcentaje en no equilibrio. Para el caso de $\epsilon_k = 0,9$ sería:

$$K_{No\ EQ} = \% K_R * 0,1$$

$$K_{EQ} = \% K_R * 0,9$$

$$\% EQ = \% K_{EQ} + \% W_R$$

Una vez conocido el porcentaje en equilibrio se normaliza para obtener los porcentajes de la composición en equilibrio y se sitúan las composiciones en el diagrama de fases.

En la siguiente imagen se esquematiza un ejemplo completo, para C2.

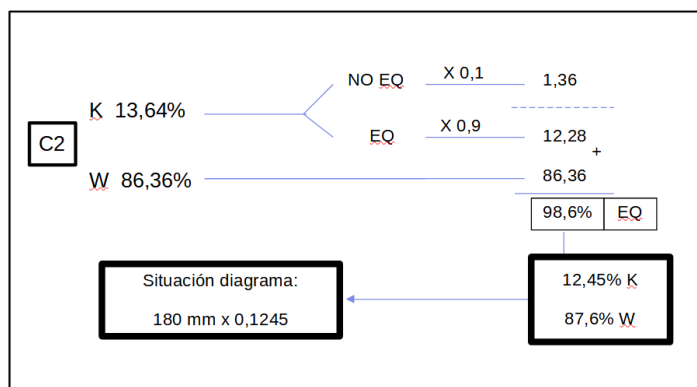


Figura 32. Ejemplo cálculo composiciones en equilibrio para $\epsilon_k = 0,9$.

Los resultados obtenidos para ambos supuestos de equilibrio se resumen en las siguientes tablas:

Tabla 31. Composiciones C2 a C7 en no equilibrio para $\epsilon_k = 0,9$

REF. PIEZA	$W_{\epsilon_k = 0,9}$ (%)	$K_{\epsilon_k = 0,9}$ (%)
C2	87,55	12,45
C3	83,23	16,77
C4	74,33	25,67
C5	65,05	34,95
C6	55,38	44,62
C7	45,28	54,72

Podemos ver la representación de las composiciones en el diagrama de fases, en las figura 32.

Para el análisis de aquí en adelante se realizarán los cálculos únicamente para las temperaturas 1170°C y 1250°C, siguiendo el procedimiento detallado en apartados anteriores.

Se ha considerado que a 1250°C ha reaccionado todo y por tanto nos encontramos en condiciones de equilibrio $\epsilon_k = 1$ y $\epsilon_w = 1$.

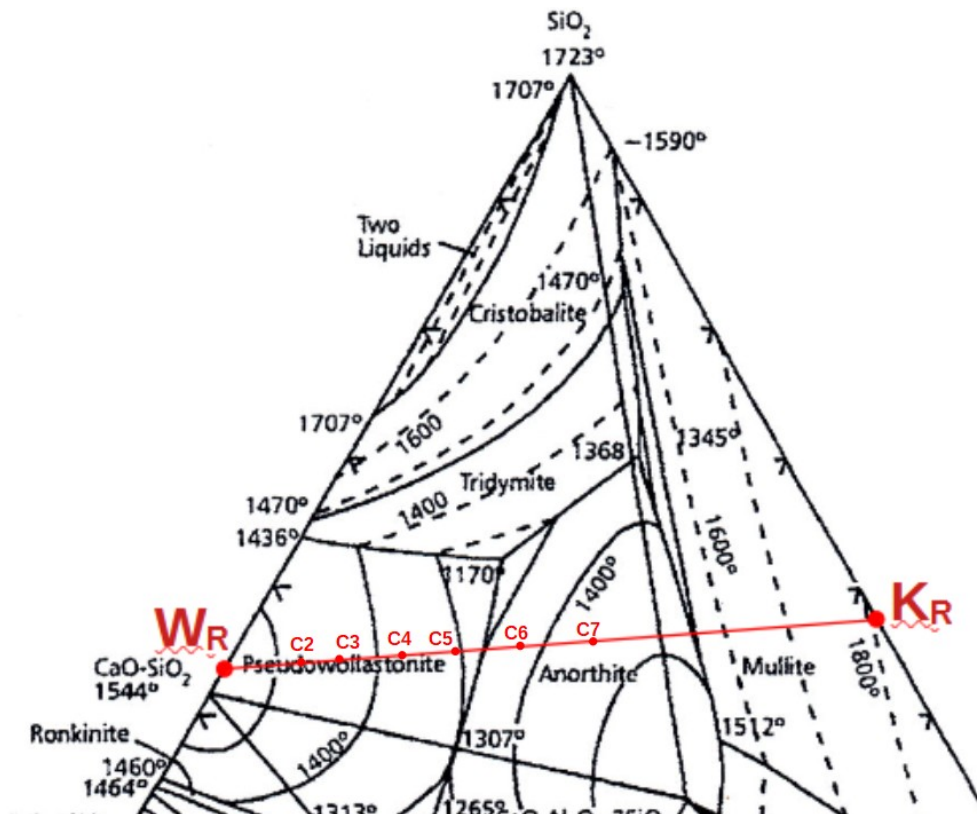


Figura 33. Representación composiciones en no equilibrio $\epsilon_k = 0,9$.

Una vez obtenido el valor de porcentaje de fase líquida en cada caso, se ha aplicado el factor de corrección correspondiente con el valor del porcentaje de equilibrio de cada composición.

$$\%FL_{No\ EQ} = \%FL * \%EQ$$

Los resultados quedan reflejados en la siguiente tabla comparativa.

Tabla 32. Comparativa de resultados experimentales y resultados a partir del diagrama de fases para condiciones de no equilibrio ($\epsilon_k = 0,9$).

REF. PIEZA	RESULTADOS EXPERIMENTALES				RESULTADOS TEÓRICOS		
	$T^a(^{\circ}\text{C})$ AA 5%	$T^a(^{\circ}\text{C})$ AA 10%	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta(\text{AA}) / \Delta T$ (% / $^{\circ}\text{C}$)	FL(%)		$\Delta\text{FL}(\%)$
					1170+ $^{\circ}\text{C}$ $\epsilon_k = 0,9$	1250 $^{\circ}\text{C}$ $\epsilon = 1$	
C2	1242	1221	21	0,24	22	38	16
C3	1213	1198	15	0,33	27	42	15
C4	1191	1184	7	0,71	36	62	26
C5	1186	1180	6	0,83	44	76	32
C6	1197	1193	4	1,25	54	77	23

Con el fin de visualizar mejor los resultados obtenidos y facilitar el análisis de los datos, se representan los valores de temperatura a la cuál se alcanza el 5% de absorción de agua por un lado y el rango de cocción por otro, frente al porcentaje de fase líquida, según se muestra en las siguientes gráficas:

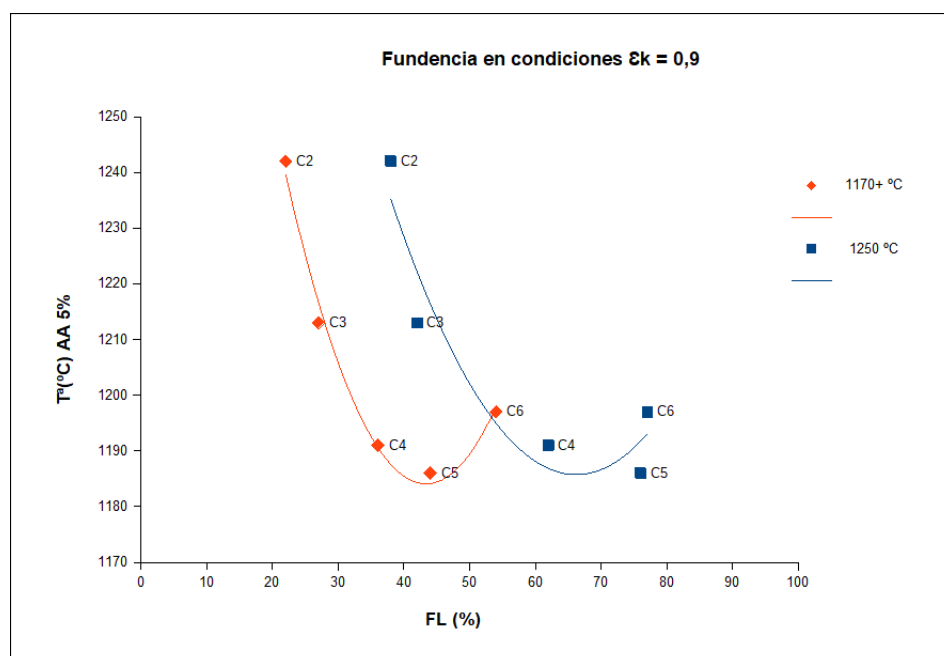


Figura 34. Representación gráfica de la temperatura a la cuál se alcanza un 5% de absorción de agua para cada composición frente al porcentaje de fase líquida a 1170 $^{\circ}\text{C}$ y 1250 $^{\circ}\text{C}$ en condiciones de no equilibrio $\epsilon_k = 0,9$.

Así pues, para evaluar la **fundencia**, comparamos los valores de resultados experimentales “T^a(°C)AA5%” con los valores de “FL(%) a 1170⁺ °C y a 1250°C”. A la vista de la gráfica anterior, encontramos que:

- Para todas las composiciones, el porcentaje de fase líquida a 1170⁺ °C es ligeramente inferior al encontrado en el caso del apartado anterior, lo cuál es coherente con un menor porcentaje de caolín que alcanza el equilibrio.
- Desde C2 a C5 el porcentaje de fase líquida aumenta mientras que la temperatura disminuye, siendo C5 la composición más fundente. La relación, por tanto, es lógica ya que se encontramos que las composiciones son más fundentes cuanto mayor es la cantidad de fase líquida, tanto a 1170⁺°C como a 1250°C.
- Respecto a C6, alcanza el 5% de absorción de agua a mayor temperatura que C5 siendo por tanto menos fundente, sin embargo, presenta un mayor porcentaje de fase líquida, alcanzándose un 54% a 1170⁺°C. Esta elevada cantidad de fase líquida debería corresponderse con la mayor fundencia de todas las composiciones y por tanto con el menor valor de “T^a(°C)AA5%”.
- Las diferencias de porcentaje de fase líquida entre C5 y C6 son mínimas a la temperatura de 1250°C, lo que haría esperar que la temperatura a la que se alcanza ese 5% de absorción de agua en ambas composiciones fuera más similar.

Al igual que en el apartado anterior, para estudiar la velocidad de sinterización y en consecuencia el rango de cocción se ha representado el incremento de temperatura (ΔT) en función del porcentaje de fase líquida a 1170⁺°C y a 1250°C. De este modo podemos visualizar simultáneamente la fundencia y el incremento de fase líquida entre las dos temperaturas estudiadas. Se realiza el análisis a partir de la siguiente figura.

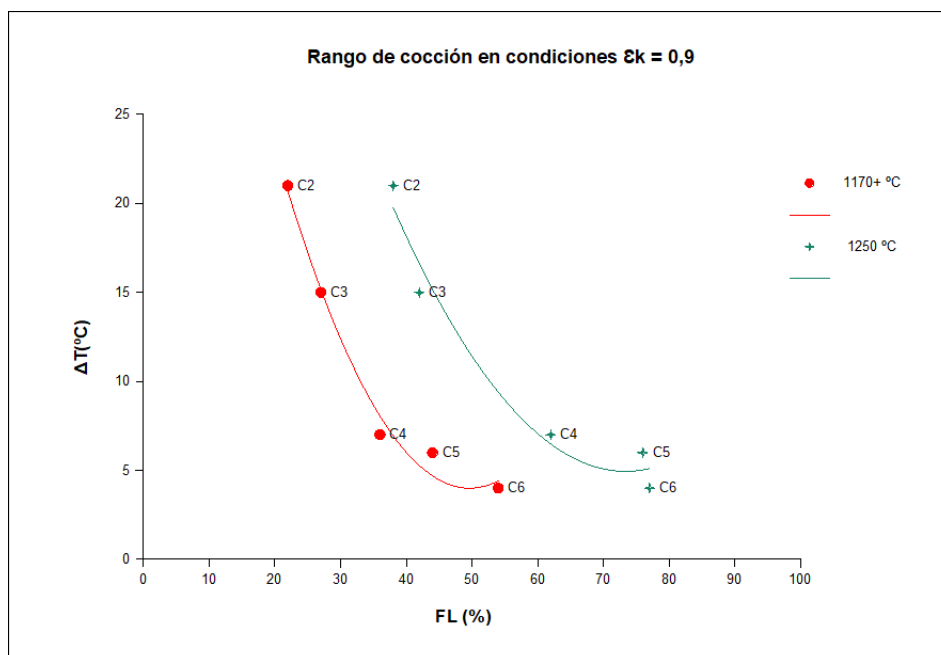


Figura 35. Representación gráfica del rango de cocción para cada composición frente al porcentaje de fase líquida a 1170°C y 1250°C, en condiciones de no equilibrio $\epsilon_k = 0,9$.

A la vista de los datos de la tabla de valores y de la figura anterior, encontramos que:

- C2 y C3 muestran un rango de cocción relativamente ancho (valores de $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ más altos), lo cuál es coherente con el bajo porcentaje de fase líquida a 1170°C y el bajo incremento de fase líquida entre ambas temperaturas de trabajo.
- Las composiciones C4 y C5 muestran unos mayores valores tanto de porcentaje de fase líquida existente como de incremento de fase líquida entre ambas temperaturas, lo cuál sería compatible con un aumento de la velocidad de sinterización y por tanto con una disminución del rango de cocción.
- En cuanto a la composición C6, muestra la mayor pendiente de la curva de absorción de agua de todas las composiciones (es decir, el menor rango de cocción). El incremento de fase líquida entre las temperaturas de trabajo es bajo (23%), sin embargo, la elevada cantidad de fase líquida de partida, es decir la que se forma ya a 1170°C, es muy alta, lo que hace que aumente la velocidad de sinterización y podría justificar el bajo rango de cocción obtenido experimentalmente. La curva a 1250°C tiene un comportamiento similar aunque la diferencia de fase líquida entre C5 y C6 es mínima.

El incremento de fase líquida en todas las composiciones es ligeramente superior al encontrado en el caso del apartado anterior en el que se ha considerado que todas las materias primas reaccionaban completamente.

Los resultados teóricos considerando esta situación de no equilibrio no justifican lo suficientemente bien los resultados experimentales.

6.4. Cálculos considerando el caolín en no equilibrio ($\epsilon_k = 0,8$).

En este apartado definimos las siguientes condiciones:

- Consideramos las materias primas reales, W_R y K_R , al igual que en apartado anterior.
- Condiciones de no equilibrio para el caolín, considerando que únicamente alcanza el equilibrio el 80%, y condiciones de equilibrio para la wollastonita considerando que reacciona completamente. Representamos esta situación, para simplificar, como $\epsilon_k = 0,8$, aunque representa la situación:
 - $\epsilon_k = 0,8$
 - $\epsilon_w = 1$

Calculando, según se ha indicado en el apartado anterior, las composiciones para este supuesto de no equilibrio obtenemos los valores de la siguiente tabla:

Tabla 33. Composiciones C2 a C7 en No equilibrio para $\epsilon_k = 0,8$

REF. PIEZA	$W_{\epsilon_k = 0,8}$ (%)	$K_{\epsilon_k = 0,8}$ (%)
C2	88,78	11,22
C3	84,81	15,19
C4	76,51	23,49
C5	67,68	32,32
C6	58,27	41,73
C7	48,21	51,79

Podemos ver cómo quedan representadas las composiciones en el diagrama de fases, en la siguiente figura:

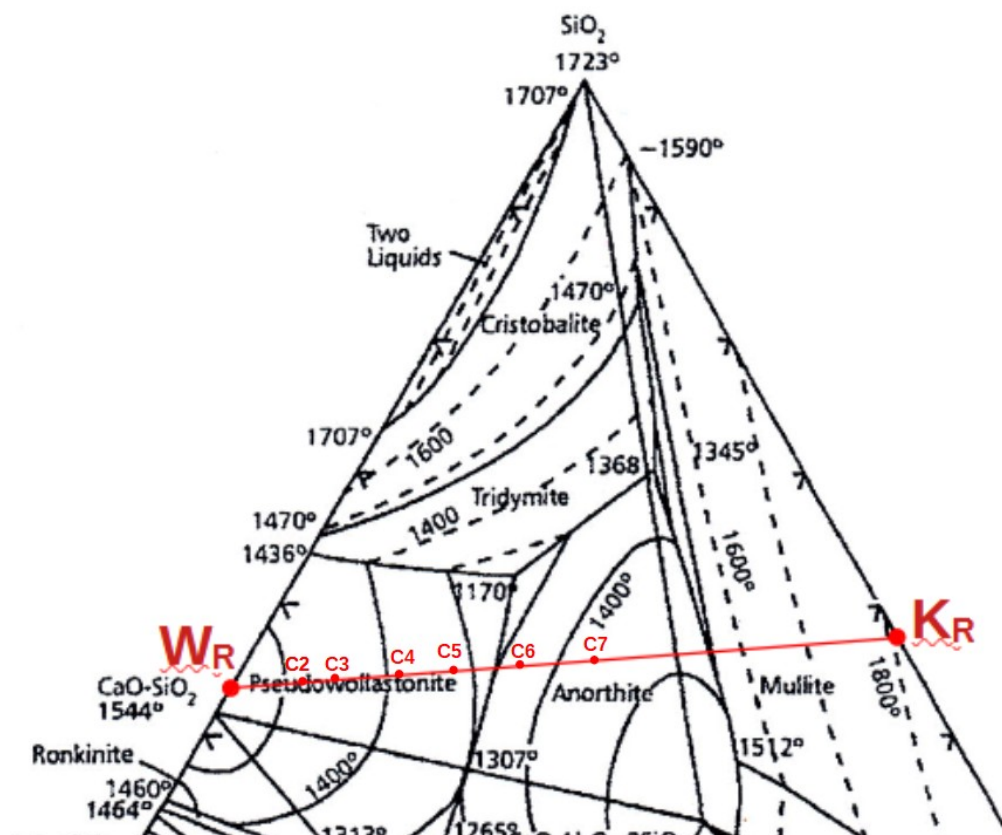


Figura 36. Representación composiciones en no equilibrio $\epsilon_k = 0,8$.

Una vez obtenido el valor de porcentaje de fase líquida en cada caso, se ha aplicado el factor de corrección correspondiente con el valor del porcentaje de equilibrio de cada composición, según se ha indicado en el apartado anterior.

Los resultados quedan reflejados en la siguiente tabla comparativa.

Tabla 34. Comparativa de resultados experimentales y resultados a partir del diagrama de fases para condiciones de no equilibrio ($\epsilon_k = 0,8$).

REF. PIEZA	RESULTADOS EXPERIMENTALES				RESULTADOS TEÓRICOS		
	$T^a(^{\circ}\text{C})$ AA 5%	$T^a(^{\circ}\text{C})$ AA 10%	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta(\text{AA}) / \Delta T$ (% / $^{\circ}\text{C}$)	FL(%)		$\Delta\text{FL}(\%)$
					1170+ $^{\circ}\text{C}$ $\epsilon_k = 0,8$	1250 $^{\circ}\text{C}$ $\epsilon = 1$	
C2	1242	1221	21	0,24	20	38	18
C3	1213	1198	15	0,33	25	42	17
C4	1191	1184	7	0,71	33	62	29
C5	1186	1180	6	0,83	39	76	37
C6	1197	1193	4	1,25	48	77	29

A partir de los datos de la tabla anterior se obtienen las siguientes figuras, a partir de las cuales realizaremos el análisis de resultados como en apartados anteriores:

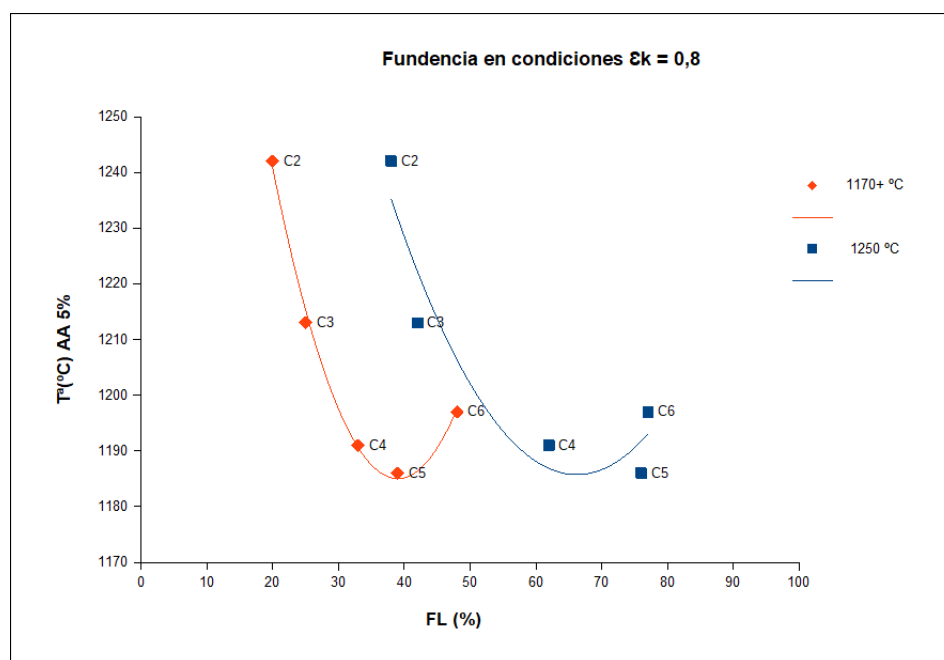


Figura 37. Representación gráfica de la temperatura a la cuál se alcanza un 5% de absorción de agua para cada composición frente al porcentaje de fase líquida a 1170+°C y 1250°C en condiciones de no equilibrio $\epsilon_k = 0,8$.

Al evaluar la **fundencia**, a la vista de la gráfica anterior, encontramos que:

- Para todas las composiciones, el porcentaje de fase líquida a 1170+ °C es ligeramente inferior al encontrado en los dos casos anteriores, lo cuál es coherente con un menor porcentaje de caolín que alcanza el equilibrio.
- Desde C2 a C5 el % de fase líquida aumenta mientras que la temperatura disminuye, siendo C5 la composición más fundente. La relación, por tanto, es lógica ya que se encontramos que las composiciones son más fundentes cuanto mayor es la cantidad de fase líquida, tanto a 1170+°C como a 1250°C.
- En cuanto a C6, al igual que los casos anteriores alcanza el 5% de absorción de agua a mayor temperatura que C5 siendo por tanto menos fundente, sin embargo, presenta un mayor porcentaje de fase líquida, alcanzándose un 48% a 1170+°C. Esta elevada cantidad de fase líquida debería corresponderse con la mayor fundencia de todas las composiciones y por tanto con el menor valor de “T^a(°C)AA5%”.

Para estudiar la velocidad de sinterización y en consecuencia el rango de cocción se ha representado el incremento de temperatura (ΔT) en función del porcentaje de fase líquida a 1170+°C y a 1250°C. Se realiza el análisis a partir de la siguiente figura.

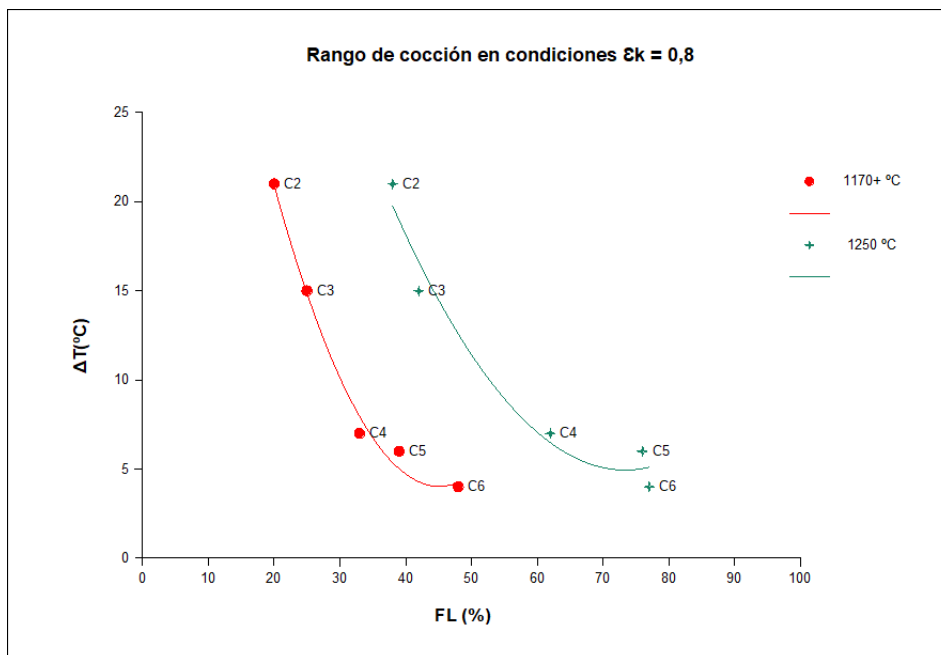


Figura 38. Representación gráfica del rango de cocción para cada composición frente al porcentaje de fase líquida a 1170+°C y 1250°C, en condiciones de no equilibrio $\epsilon_k = 0,8$.

A la vista de los datos de la tabla de valores y de la figura anterior, encontramos que:

- C2 y C3 muestran un rango de cocción relativamente ancho (valores de $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ más altos), lo cuál es coherente con el bajo porcentaje de fase líquida a 1170°C y el bajo incremento de fase líquida entre ambas temperaturas de trabajo.
- Las composiciones C4 y C5 muestran unos mayores valores tanto de porcentaje de fase líquida existente como de incremento de fase líquida entre ambas temperaturas, lo cuál sería compatible con un aumento de la velocidad de sinterización y por tanto con una disminución del rango de cocción.
- En cuanto a la composición C6, muestra la mayor pendiente de la curva de absorción de agua de todas las composiciones (es decir, el menor rango de cocción). El incremento de fase líquida entre las temperaturas de trabajo no es excesivamente elevado pero ya alcanza casi un 30%. Además, la elevada cantidad de fase líquida de partida, es decir la que se forma ya a 1170°C , es relativamente alta, lo que hace que aumente la velocidad de sinterización y podría justificar el bajo rango de cocción obtenido experimentalmente. Igualmente, la curva a 1250°C tiene un comportamiento similar aunque la diferencia de fase líquida entre C5 y C6 es mínima.

El incremento de fase líquida en todas las composiciones es ligeramente superior al encontrado en los apartados anteriores.

Los resultados teóricos considerando esta situación de no equilibrio no justifican lo suficientemente bien los resultados experimentales.

6.5. Cálculos eliminando cuarzo del caolín y la wollastonita (\mathcal{E}^*)

En este apartado se han definido las siguientes condiciones:

- Composiciones basadas en las materias primas reales, pero eliminando parte del cuarzo. Se identifican como W^* y K^* .
- Condiciones de equilibrio en las que se elimina el cuarzo no estequiométrico asociado al CaO de la wollastonita y no estequiométrico asociado a la alúmina del caolín. Se referencia esta situación como \mathcal{E}^* .

En este caso se han recalculado las composiciones considerando parte del cuarzo como una impureza tanto en la wollastonita como en el caolín. De este modo, se ha

considerado únicamente el cuarzo que está relacionado estequiométricamente con los porcentajes de óxidos correspondientes a cada materia prima según el análisis químico (ver tablas 2 y 3) y que son un 44,5% de CaO y 36,5% de Al₂O₃. Al hacer esta suposición se obtiene un rendimiento distinto al considerado en apartados anteriores, como se muestra en la tabla siguiente.

Tabla 35. Rendimientos de las materias primas reales eliminando cuarzo del caolín y la wollastonita.

Materia prima	Rendimiento (%)
Wollastonita	92,2
Caolín	79,4

Teniendo en cuenta ahora este rendimiento se ha calculado la composición de ambas materias primas según se indica en apartados anteriores (ver ecuación (10)), identificándose como W* y K* y obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 36. Porcentaje en óxidos de las materias primas eliminando cuarzo no estequiométrico.

Óxido	W *	K *
SiO ₂	51,7 %	54,0 %
CaO	48,3 %	—
Al ₂ O ₃	—	46,0 %

Las composiciones de C2 a C7 quedan como se muestra a continuación:

Tabla 37. Composiciones C2 a C7 tras eliminar cuarzo no estequiométrico.

REF. PIEZA	W* (%)	K* (%)
C2	86,81	13,19
C3	82,28	17,72
C4	73,04	26,96
C5	63,53	36,47
C6	53,73	46,27
C7	43,63	56,37

Así, las composiciones en el diagrama de fases quedan situadas como se muestra en la siguiente figura:

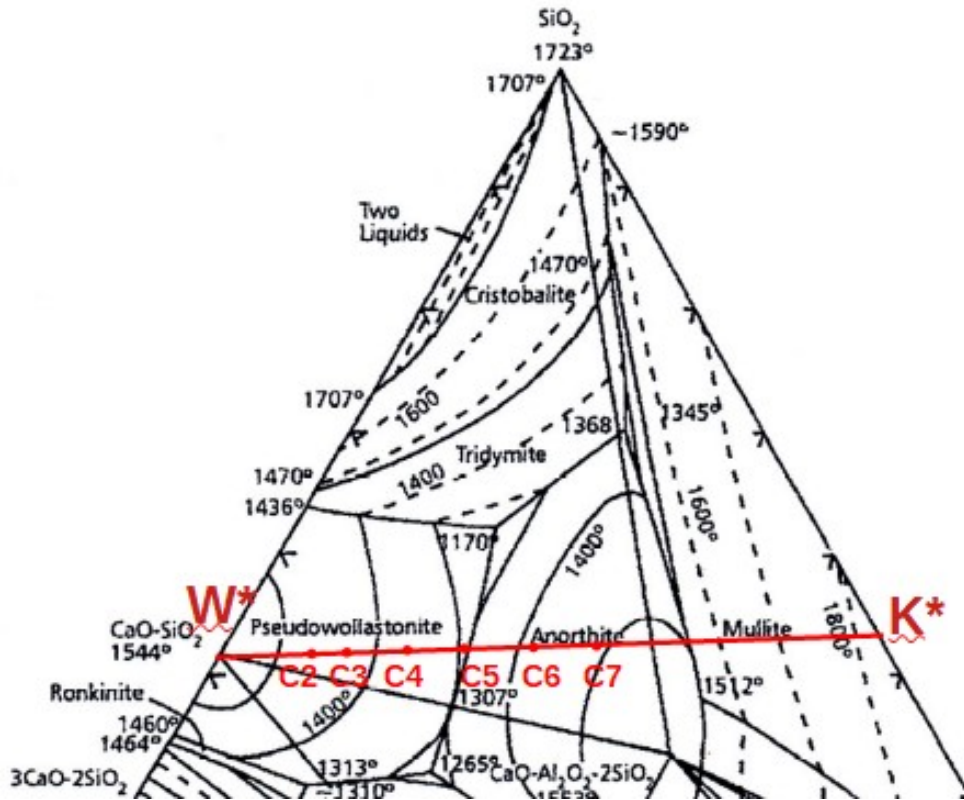


Figura 39. Representación de composiciones considerando W* y K* en el diagrama de fases.

Una vez obtenido el valor de porcentaje de fase líquida para cada composición a 1170⁺ °C reflejamos los datos en la siguiente tabla:

Tabla 38. Comparativa de resultados experimentales y resultados a partir del diagrama de fases para condiciones ε*.

REF. PIEZA	RESULTADOS EXPERIMENTALES				RESULTADOS TEÓRICOS		
					FL(%) ε*		ΔFL(%)
	T ^a (°C) AA 5%	T ^a (°C) AA 10%	ΔT(°C)	Δ(AA) / ΔT (% / °C)	1170 ⁺ °C	1250 °C	
C2	1242	1221	21	0,24	13	21	8
C3	1213	1198	15	0,33	18	29	11
C4	1191	1184	7	0,71	27	44	17
C5	1186	1180	6	0,83	35	58	23
C6	1197	1193	4	1,25	45	73	28

Como en apartados anteriores, obtenemos las siguientes representaciones gráficas:

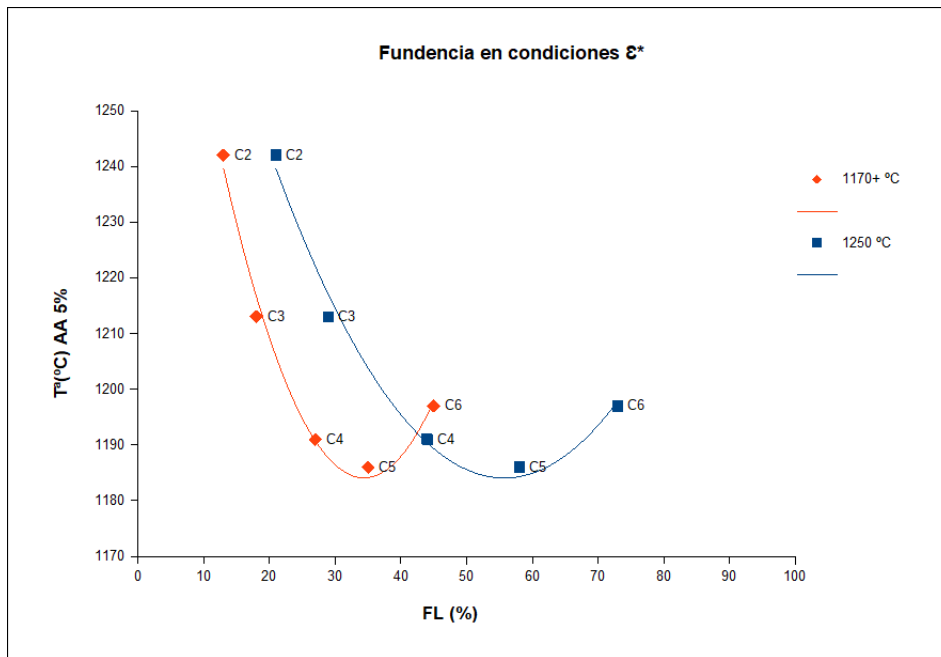


Figura 40. Representación gráfica de la temperatura a la cuál se alcanza un 5% de absorción de agua para cada composición frente al porcentaje de fase líquida a 1170+°C y 1250°C en condiciones de equilibrio \mathcal{E}^* .

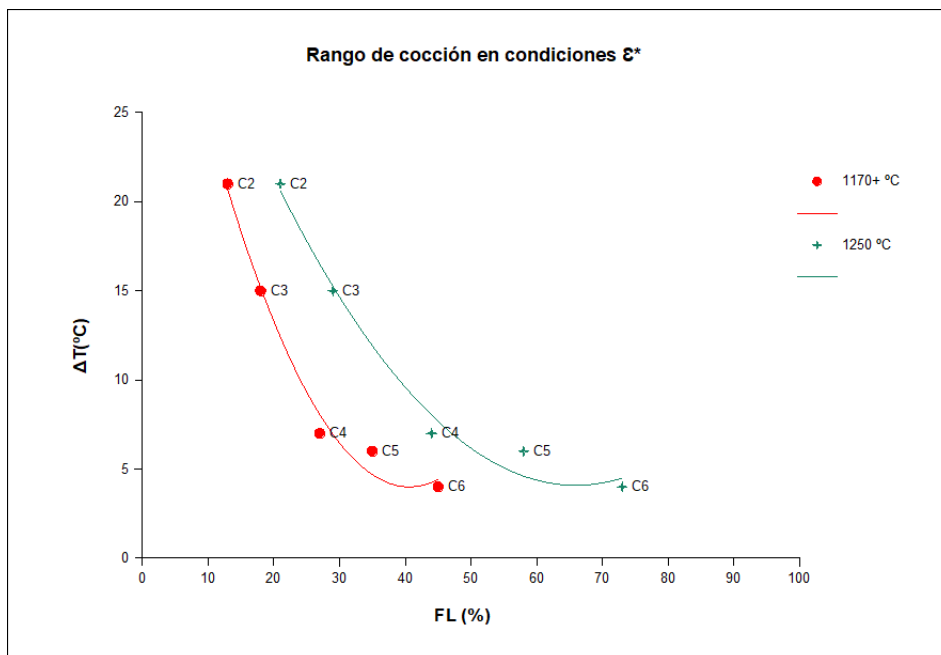


Figura 41. Representación gráfica del rango de cocción para cada composición frente al porcentaje de fase líquida a 1170+°C y 1250°C, en condiciones de equilibrio \mathcal{E}^* .

Al evaluar tanto la fundencia como la velocidad de sinterización a partir de las gráficas anteriores, encontramos que:

- Desde C2 a C5 el porcentaje de fase líquida aumenta mientras que la temperatura disminuye, siendo C5 la composición más fundente.
- La composición C6, al igual que los casos anteriores alcanza el 5% de absorción de agua a mayor temperatura que C5 siendo por tanto menos fundente. Sin embargo, presenta un mayor porcentaje de fase líquida, alcanzándose un 45% a 1170⁺°C. Esta elevada cantidad de fase líquida debería corresponderse con la mayor fundencia de todas las composiciones y por tanto con el menor valor de “T^a(°C)AA5%”.
- En cuanto a la velocidad de sinterización se han tenido en cuenta simultáneamente la fundencia y el incremento de fase líquida entre las dos temperaturas estudiadas encontrando que, al igual que en los casos anteriores, las composiciones podrían ajustarse a los rangos de cocción obtenidos. En el caso de la composición C6 el incremento de fase líquida entre las temperaturas de trabajo alcanza casi un 30% y la cantidad de fase líquida de partida, es decir la que se forma ya a 1170⁺°C, es relativamente alta, lo que hace que aumente la velocidad de sinterización y podría justificar el bajo rango de cocción obtenido experimentalmente.

Los resultados teóricos suponiendo condiciones de equilibrio ϵ^* para las materias primas consideradas como W* y K* no justifican los resultados experimentales.

6.6. Cálculos eliminando cuarzo del caolín y la wollastonita, en no equilibrio ($\epsilon^*_w=0,8$)

En este apartado definimos las siguientes condiciones:

- Composiciones basadas en las materias primas reales, eliminando parte del cuarzo al igual que en apartado anterior. Se identifican como W* y K*.
- Condiciones de no equilibrio en las que se parte de la situación anterior pero además se considera que la wollastonita no reacciona completamente, alcanzando el equilibrio solo en el 80%, y que el caolín reacciona completamente. Para simplificar, se referencia esta situación como $\epsilon^*_{w=0,8}$ significando:
 - $\epsilon^*_w=0,8$
 - $\epsilon^*_k=1$

Procediendo como se ha indicado en apartados anteriores, se realizan todos los cálculos teniendo en cuenta el rendimiento de las materias primas y las condiciones de equilibrio que se acaban de indicar, obteniéndose las siguientes composiciones:

Tabla 39. Composiciones C2 a C7 en no equilibrio para $\epsilon^*_{w} = 0,8$

REF. PIEZA	$W^*_{\epsilon_w = 0,8}$ (%)	$K^*_{\epsilon_w = 0,8}$ (%)
C2	84,04	15,96
C3	78,80	21,20
C4	68,43	31,57
C5	58,22	41,78
C6	48,16	51,84
C7	38,25	61,75

A partir de estas nuevas composiciones representamos las composiciones en diagrama de fases, quedando como se puede ver en la siguiente figura:

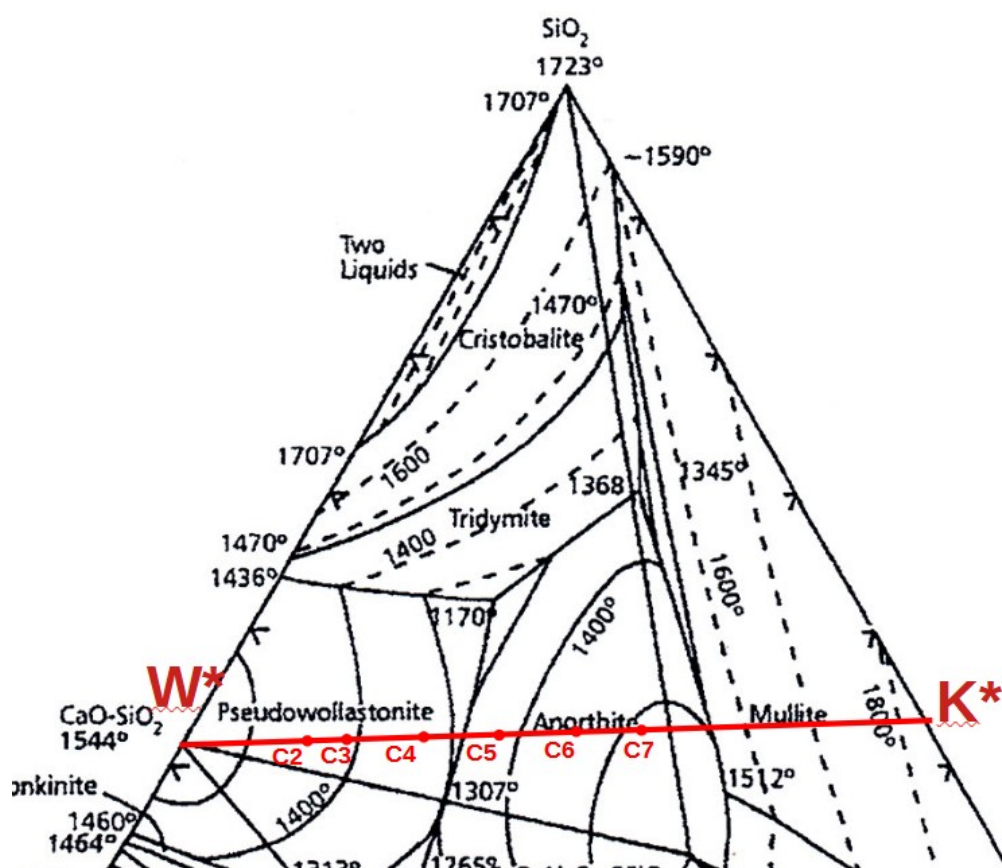


Figura 42. Representación composiciones $\epsilon^*_{w} = 0,8$.

Los porcentajes de fase líquida para cada composición (C2 a C6) se han calculado a 1170+ °C a partir de las figuras anteriores, obteniéndose los datos que se reflejan en la siguiente tabla:

Tabla 40. Comparativa de resultados experimentales y resultados a partir del diagrama de fases para condiciones $\epsilon^*w=0,8$.

REF. PIEZA	RESULTADOS EXPERIMENTALES				RESULTADOS TEÓRICOS		
	$T^a(^{\circ}C)$ AA 5%	$T^a(^{\circ}C)$ AA 10%	$\Delta T(^{\circ}C)$	$\Delta(AA) / \Delta T$ (% / $^{\circ}C$)	FL(%)		$\Delta FL(\%)$
					1170+ $^{\circ}C$ $\epsilon^*w=0,8$	1250 $^{\circ}C$ $\epsilon^*=1$	
C2	1242	1221	21	0,24	12	21	9
C3	1213	1198	15	0,33	18	29	11
C4	1191	1184	7	0,71	26	44	18
C5	1186	1180	6	0,83	36	58	22
C6	1197	1193	4	1,25	45	73	28

A partir de los datos obtenidos obtenemos las siguientes figuras:

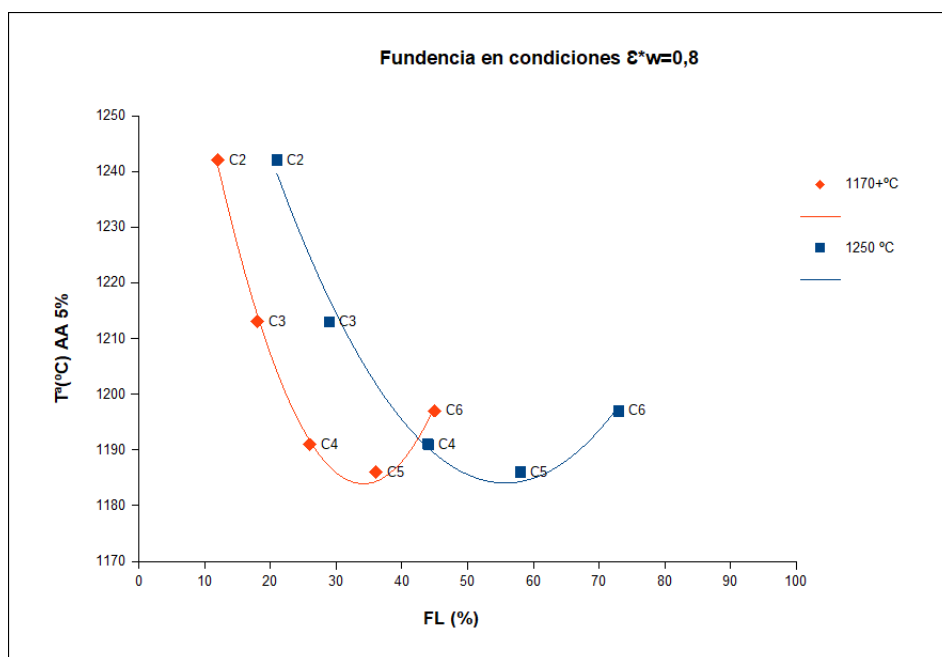


Figura 43. Representación gráfica de la temperatura a la cuál se alcanza un 5% de absorción de agua para cada composición frente al porcentaje de fase líquida a 1170+ $^{\circ}C$ y 1250 $^{\circ}C$ en condiciones de no equilibrio $\epsilon^*w=0,8$.

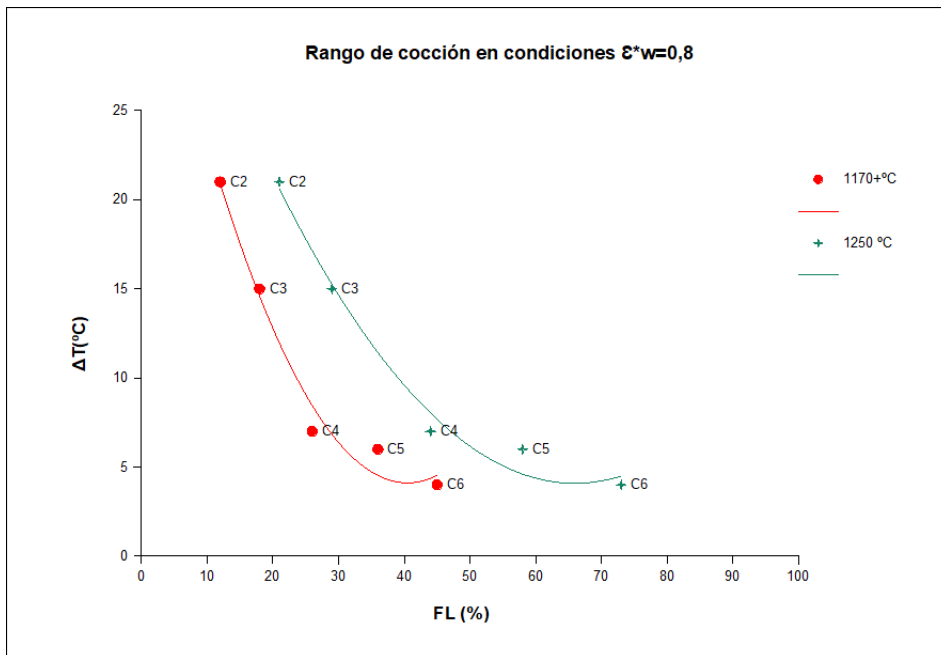


Figura 44. Representación gráfica del rango de cocción para cada composición frente al porcentaje de fase líquida a 1170°C y 1250°C, en condiciones de no equilibrio $\epsilon^*w=0,8$.

Al evaluar tanto la fundencia como la velocidad de sinterización a partir de las gráficas anteriores, encontramos resultados similares a los obtenidos en el apartado anterior:

- Desde C2 a C5 el porcentaje de fase líquida aumenta mientras que la temperatura disminuye, siendo C5 la composición más fundente.
- La composición C6, al igual que los casos anteriores alcanza el 5% de absorción de agua a mayor temperatura que C5 siendo por tanto menos fundente. Sin embargo, presenta un mayor porcentaje de fase líquida, alcanzándose un 45% a 1170°C. Esta elevada cantidad de fase líquida debería corresponderse con la mayor fundencia de todas las composiciones y por tanto con el menor valor de " $T^a(°C)AA5\%$ ".
- En cuanto a la velocidad de sinterización se han tenido en cuenta simultáneamente la fundencia y el incremento de fase líquida entre las dos temperaturas estudiadas encontrando que, al igual que en los casos anteriores, las composiciones podrían ajustarse a los rangos de cocción obtenidos. En el caso de la composición C6 el incremento de fase líquida entre las temperaturas de trabajo alcanza casi un 30% y la cantidad de fase líquida de partida, es decir la que se forma ya a 1170°C, es relativamente alta, lo que hace que aumente la velocidad de sinterización y podría justificar el bajo rango de cocción obtenido experimentalmente.

Los resultados teóricos suponiendo condiciones de no equilibrio $\epsilon^*_{w}=0,8$ para las materias primas consideradas como W^* y K^* no justifican los resultados experimentales.

6.7. Cálculos eliminando cuarzo del caolín y la wollastonita, en no equilibrio ($\epsilon^*_{w}=0,6$)

En este apartado definimos las siguientes condiciones:

- Composiciones basadas en las materias primas reales, eliminando parte del cuarzo. Se identifican como W^* y K^* .
- Condiciones de no equilibrio similares a la situación anterior pero en este caso la wollastonita solo reacciona al 60%. Para simplificar, se referencia esta situación como $\epsilon^*_{w}=0,6$ significando:
 - $\epsilon^*_{w}=0,6$
 - $\epsilon^*_{k}=1$

Procediendo como se ha indicado en apartados anteriores, se realizan todos los cálculos teniendo en cuenta el rendimiento de las materias primas y las condiciones de equilibrio que se acaban de indicar, obteniéndose las siguientes composiciones:

Tabla 41. Composiciones C2 a C7 en no equilibrio para $\epsilon^*_{w} = 0,6$

REF. PIEZA	$W^*_{\epsilon^*_{w} = 0,6}$ (%)	$K^*_{\epsilon^*_{w} = 0,6}$ (%)
C2	79,79	20,21
C3	73,59	26,41
C4	61,91	38,09
C5	51,10	48,90
C6	41,06	58,94
C7	31,72	68,28

A partir de estas nuevas composiciones representamos los puntos en el diagrama de fases según puede verse en la siguiente figura:

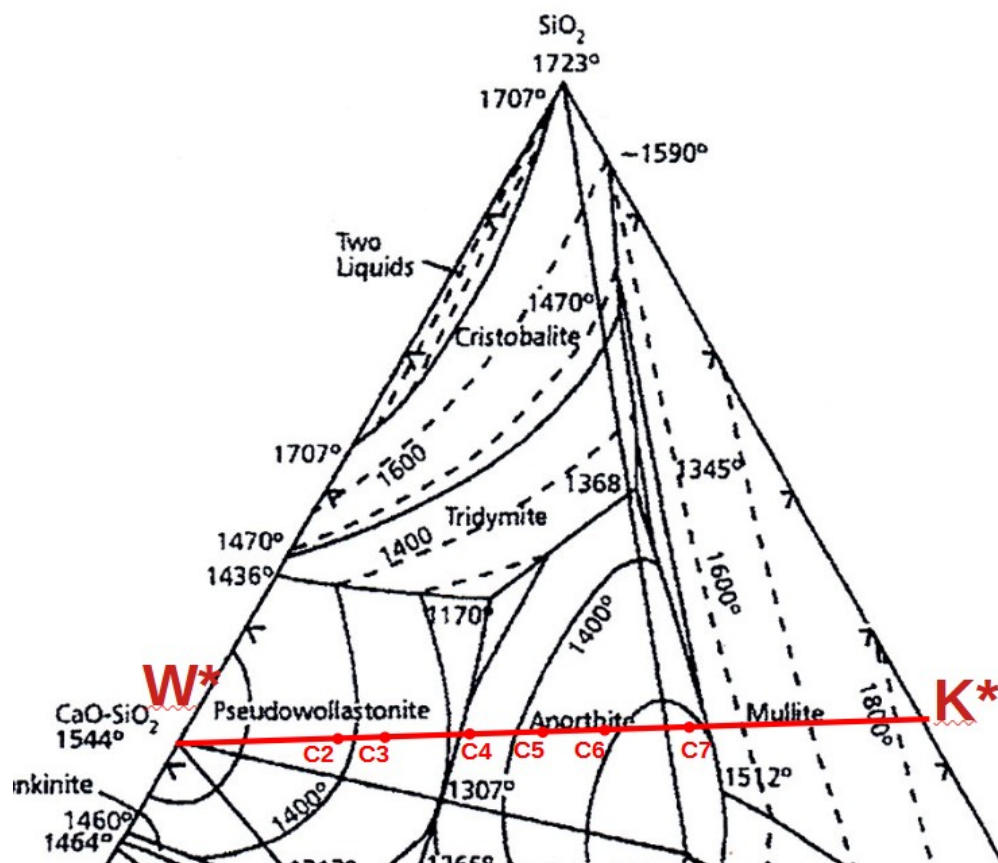


Figura 45. Representación composiciones $\epsilon^*w = 0,6$.

En la figura anterior puede observarse que la composición C7, que mostraba elevada refractariedad experimentalmente y de la que se dispone de un número de datos limitado, pasaría a quedar situada en el triángulo de compatibilidad Q-An-Mu por tanto quedaría fuera de ser una composición de interés puesto que la temperatura del punto eutéctico es mucho mayor.

Los porcentajes de fase líquida para cada composición (C2 a C6) se han calculado a 1170+ °C a partir de las figuras anteriores, obteniéndose los datos que se reflejan en la siguiente tabla:

Tabla 42. Comparativa de resultados experimentales y resultados a partir del diagrama de fases para condiciones $\varepsilon^*w=0,6$.

REF. PIEZA	RESULTADOS EXPERIMENTALES				RESULTADOS TEÓRICOS		
	$T^a(^{\circ}\text{C})$ AA 5%	$T^a(^{\circ}\text{C})$ AA 10%	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta(\text{AA}) / \Delta T$ (% / $^{\circ}\text{C}$)	FL(%)		$\Delta\text{FL}(\%)$
					1170 $^{\circ}\text{C}$ $\varepsilon^*w=0,6$	1250 $^{\circ}\text{C}$ $\varepsilon^*=1$	
C2	1242	1221	21	0,24	13	21	8
C3	1213	1198	15	0,33	18	29	11
C4	1191	1184	7	0,71	28	44	16
C5	1186	1180	6	0,83	35	58	23
C6	1197	1193	4	1,25	24	73	49

A partir de los datos de la tabla anterior se obtienen las siguientes gráficas, como ha venido haciéndose en apartados anteriores:

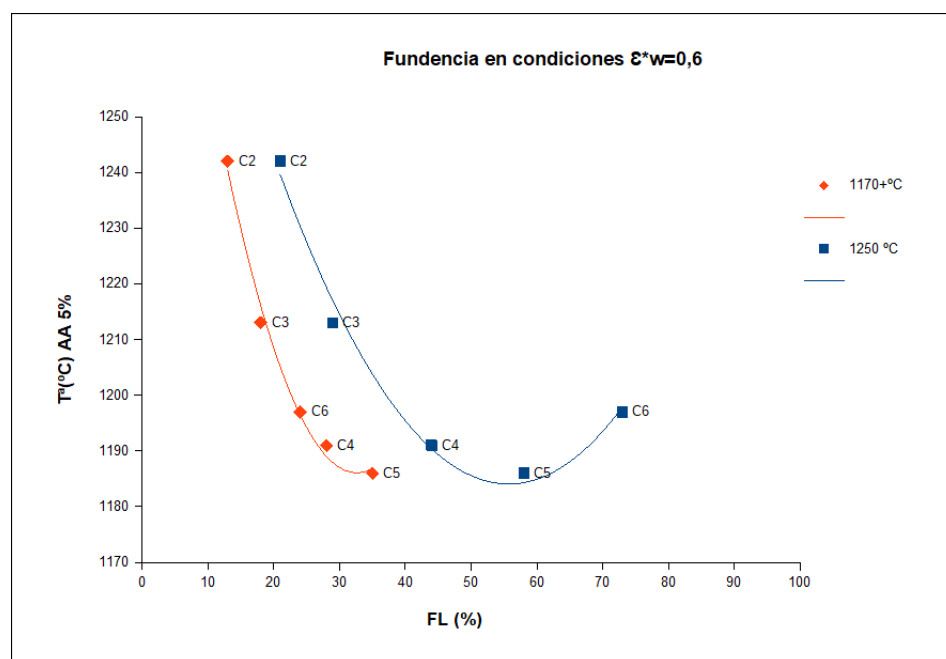


Figura 46. Representación gráfica de la temperatura a la cuál se alcanza un 5% de absorción de agua para cada composición frente al porcentaje de fase líquida a 1170 $^{\circ}\text{C}$ y 1250 $^{\circ}\text{C}$ en condiciones de no equilibrio $\varepsilon^*w=0,6$.

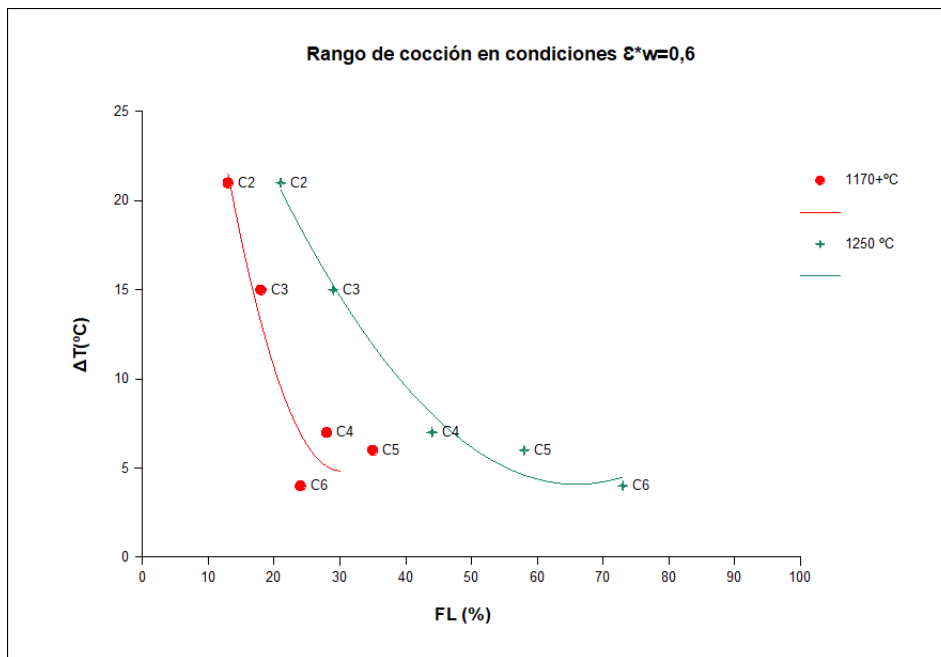


Figura 47. Representación gráfica del rango de cocción para cada composición frente al porcentaje de fase líquida a 1170+°C y 1250°C, en condiciones de no equilibrio $\varepsilon \cdot w = 0,6$.

Al evaluar tanto la fundencia como la velocidad de sinterización a partir de las gráficas anteriores, encontramos diferencias respecto a los casos tratados anteriormente:

- Desde C2 a C5 el porcentaje de fase líquida aumenta mientras que la temperatura disminuye, siendo C5 la composición más fundente.
- Respecto a la composición C6, en este caso muestra una disminución del porcentaje de fase líquida respecto a las dos composiciones anteriores, lo que podría estar acorde con el aumento de la temperatura a la cual se obtiene un 5% de absorción de agua. Si embargo, y aunque el incremento de fase líquida es elevado, se considera que un 24% de fase líquida a 1170+°C es un valor demasiado bajo para justificar la temperatura a la que se obtiene un 5% de absorción de agua (1197°C).
- En este caso, la figura 46 muestra un buen ajuste a la temperatura de 1170+°C que se podría considerar bastante adecuado para justificar los datos de fundencia. Sin embargo, a 1250°C la composición C6 muestra el mayor porcentaje de fase líquida de todas las composiciones, lo cuál no está acorde con la temperatura a la cual alcanza un 5% de absorción de agua, ya que no es la menor.
- En la figura 47 se observa que el ajuste a 1250°C es mejor que el ajuste que a 1170+°C, sin embargo no concuerda con los datos experimentales ni con la figura 42 ya que a 1250°C el porcentaje de fase líquida de la composición C6 es un 73%

mientras que la fase líquida de la composición C5 es de un 58%, por tanto se debería haber encontrado experimentalmente una mayor fundencia para C6.

- Así pues, el bajo rango de cocción de C6 solo podría justificarse si consideramos que un 24% de fase líquida a 1170⁺°C sumado al alto incremento de fase líquida (49%) son suficientes para alcanzar esa elevada velocidad de sinterización. Sin embargo, un 24% de fase líquida inicial se estima que es demasiado bajo para que sean justificables los resultados experimentales.

Los resultados teóricos suponiendo condiciones de no equilibrio $\epsilon^*w=0,6$ para las materias primas consideradas como W* y K* no justifican los resultados experimentales.

6.8. Cálculos considerando la wollastonita en no equilibrio ($\epsilon_w=0,8$).

En este apartado definimos las siguientes condiciones:

- Consideramos composiciones a partir de las materias primas reales, W_R y K_R , reales.
- Condiciones de no equilibrio para la wollastonita, considerando que únicamente alcanza el equilibrio el 80%, y condiciones de equilibrio para el caolín. Representamos esta situación, para simplificar, como $\epsilon_w = 0,8$, aunque representa la situación:
 - $\epsilon_w = 0,8$,
 - $\epsilon_k = 1$

Tras el análisis de los supuestos planteados en los apartados anteriores se decide volver a trabajar sobre las composiciones reales con el rendimiento inicial calculado (despreciando por tanto los componentes minoritarios y las pérdidas por calcinación).

Realizando los cálculos como se ha indicado en apartados anteriores, los porcentajes de óxidos de las composiciones quedan como se indica en las siguientes tablas:

Tabla 43. Composiciones C2 a C7 en No equilibrio para $\epsilon_w = 0,8$

REF. PIEZA	$W_{\epsilon_w = 0,8}$ (%)	$K_{\epsilon_w = 0,8}$ (%)
C2	83,51	16,49
C3	78,14	21,86
C4	67,58	32,42
C5	57,27	42,73
C6	47,19	52,81
C7	37,33	62,67

A continuación podemos observar las composiciones de cada situación de no equilibrio representadas en el diagrama de fases.

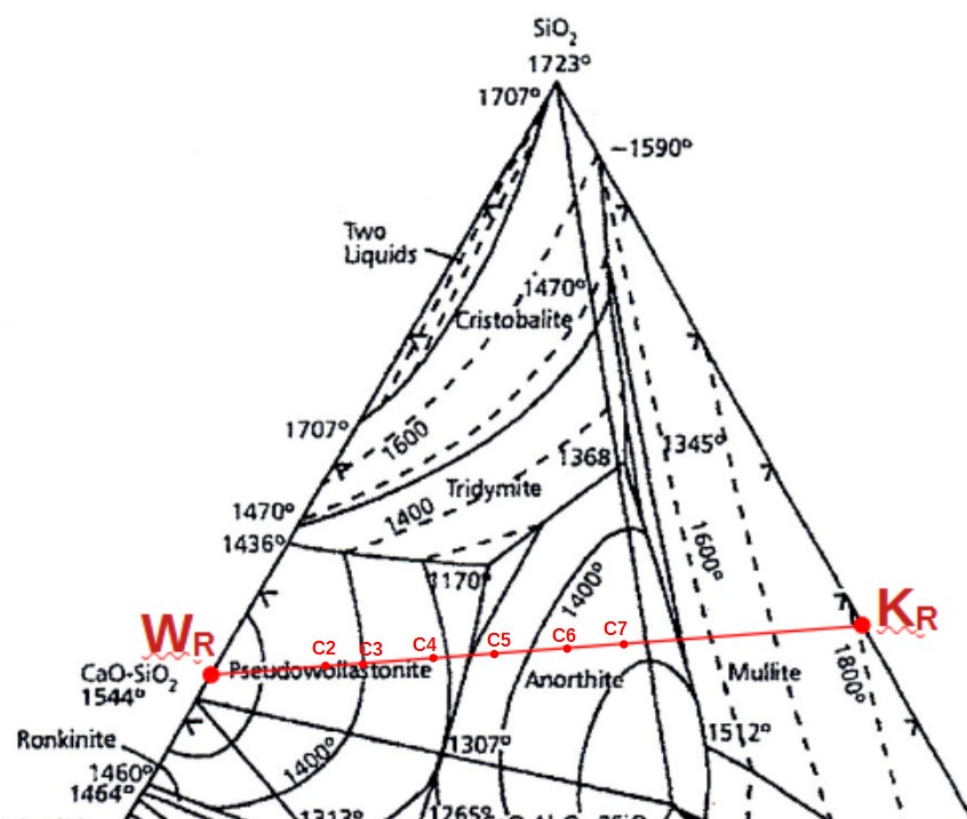


Figura 48. Representación composiciones $\epsilon_w = 0,8$ en el diagrama de fases.

Los resultados de porcentaje de fase líquida obtenidos se reflejan junto con los resultados experimentales en la siguiente tabla.

Tabla 44. Comparativa de resultados experimentales y resultados a partir del diagrama de fases para condiciones $\epsilon_w=0,8$.

REF. PIEZA	RESULTADOS EXPERIMENTALES				RESULTADOS TEÓRICOS		
	$T^a(^{\circ}\text{C})$ AA 5%	$T^a(^{\circ}\text{C})$ AA 10%	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta(\text{AA}) / \Delta T$ (% / $^{\circ}\text{C}$)	FL(%)		$\Delta\text{FL}(\%)$
					1170 $^{\circ}\text{C}$ $\epsilon_w=0,8$	1250 $^{\circ}\text{C}$ $\epsilon=1$	
C2	1242	1221	21	0,24	24	38	14
C3	1213	1198	15	0,33	29	42	13
C4	1191	1184	7	0,71	40	62	22
C5	1186	1180	6	0,83	49	76	27
C6	1197	1193	4	1,25	53	77	24

Con el fin de analizar mejor los resultados obtenidos se obtienen las siguientes gráficas:

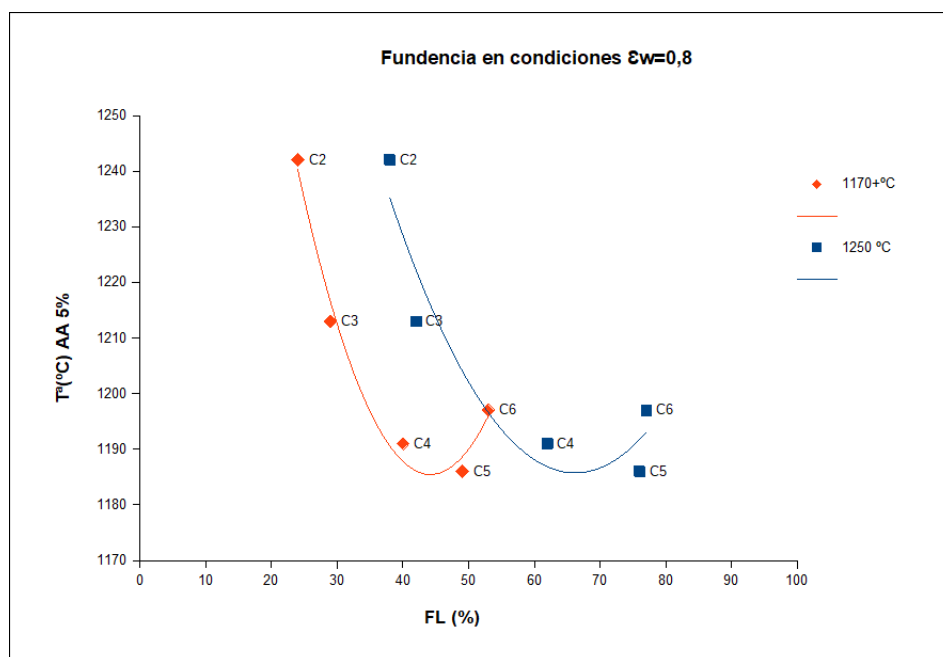


Figura 49. Representación gráfica de la temperatura a la cuál se alcanza un 5% de absorción de agua para cada composición frente al porcentaje de fase líquida a 1170 $^{\circ}\text{C}$ y 1250 $^{\circ}\text{C}$ en condiciones de no equilibrio $\epsilon_w=0,8$.

Para evaluar la **fundencia**, a la vista de la gráfica anterior, encontramos resultados similares a los obtenidos con condiciones de equilibrio, de modo que:

- Desde C2 a C5 el porcentaje de fase líquida aumenta mientras que la temperatura disminuye, siendo C5 la composición más fundente, lo cual se observa tanto a 1170⁺°C como a 1250°C.
- Respecto a C6, alcanza el 5% de absorción de agua a mayor temperatura que C5 siendo por tanto menos fundente, sin embargo, presenta un mayor porcentaje de fase líquida, alcanzándose un 53% a 1170⁺°C. Esta elevada cantidad de fase líquida debería corresponderse con la mayor fundencia de todas las composiciones aunque en este caso la diferencia de porcentaje de fase líquida entre C5 y C6 es relativamente baja.
- Las diferencias de porcentaje de fase líquida entre C5 y C6 son mínimas a la temperatura de 1250°C, lo que haría esperar que, desde este punto de vista, la temperatura a la que se alcanza ese 5% de absorción de agua en ambas composiciones fuera más similar.

Para estudiar la velocidad de sinterización se procede como en apartados anteriores y se ha representado el incremento de temperatura (ΔT) en función del porcentaje de fase líquida a 1170⁺°C y a 1250°C como puede observarse en la siguiente figura:

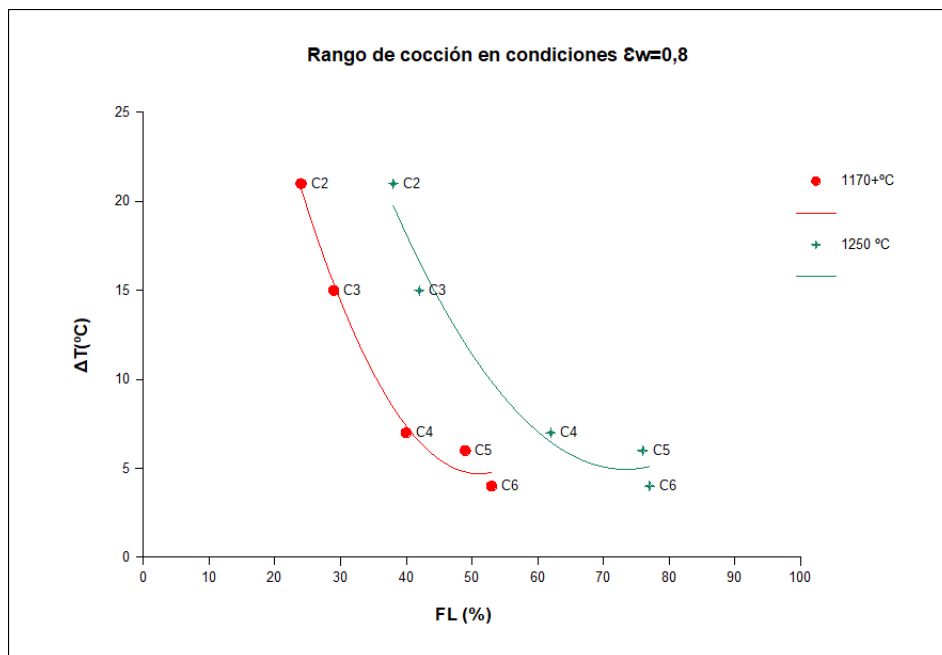


Figura 50. Representación gráfica del rango de cocción para cada composición frente al porcentaje de fase líquida a 1170⁺°C y 1250°C, en condiciones de no equilibrio $\epsilon_w=0,8$.

A la vista de los datos de la tabla de valores y de la figura anterior, encontramos que:

- C2 y C3 muestran un rango de cocción relativamente ancho, lo cuál es coherente con un menor porcentaje de fase líquida a 1170^oC y el bajo incremento de fase líquida entre ambas temperaturas de trabajo.
- Las composiciones C4 y C5 muestran unos mayores valores tanto de porcentaje de fase líquida existente como de incremento de fase líquida entre ambas temperaturas, lo cuál sería compatible con un aumento de la velocidad de sinterización y por tanto con una disminución del rango de cocción.
- En cuanto a la composición C6, que muestra el menor rango de cocción, el incremento de fase líquida entre las temperaturas de trabajo es relativamente bajo (24%), sin embargo, la elevada cantidad de fase líquida de partida, es decir la que se forma ya a 1170^oC, es elevada, lo que hace que aumente la velocidad de sinterización y podría justificar el bajo rango de cocción obtenido experimentalmente. La curva a 1250^oC tiene un comportamiento similar, siendo la diferencia de fase líquida entre C5 y C6 es mínima.

Los resultados teóricos considerando esta situación de no equilibrio no justifican lo suficientemente bien los resultados experimentales.

6.9. Cálculos considerando la wollastonita en no equilibrio ($\epsilon_w=0,6$).

En este apartado definimos las siguientes condiciones:

- Consideramos composiciones a partir de las materias primas reales, W_R y $K_{R, reales}$.
- Condiciones de no equilibrio para la wollastonita, considerando que únicamente alcanza el equilibrio el 60%, y condiciones de equilibrio para el caolín. Representamos esta situación, para simplificar, como $\epsilon_w = 0,6$, aunque representa la situación:
 - $\epsilon_w = 0,6$
 - $\epsilon_k = 1$

Realizando los cálculos como se ha indicado en apartados anteriores, los porcentajes de óxidos de las composiciones quedan como se indica en la siguiente tabla:

Tabla 45. Composiciones C2 a C7 en No equilibrio para $\epsilon_w = 0,6$

REF. PIEZA	$W_{\epsilon_w = 0,6}$ (%)	$K_{\epsilon_w = 0,6}$ (%)
C2	79,16	20,84
C3	72,83	27,17
C4	60,99	39,01
C5	50,13	49,87
C6	40,13	59,87
C7	30,88	69,12

A continuación podemos observar las composiciones de cada situación de no equilibrio representadas en el diagrama de fases.

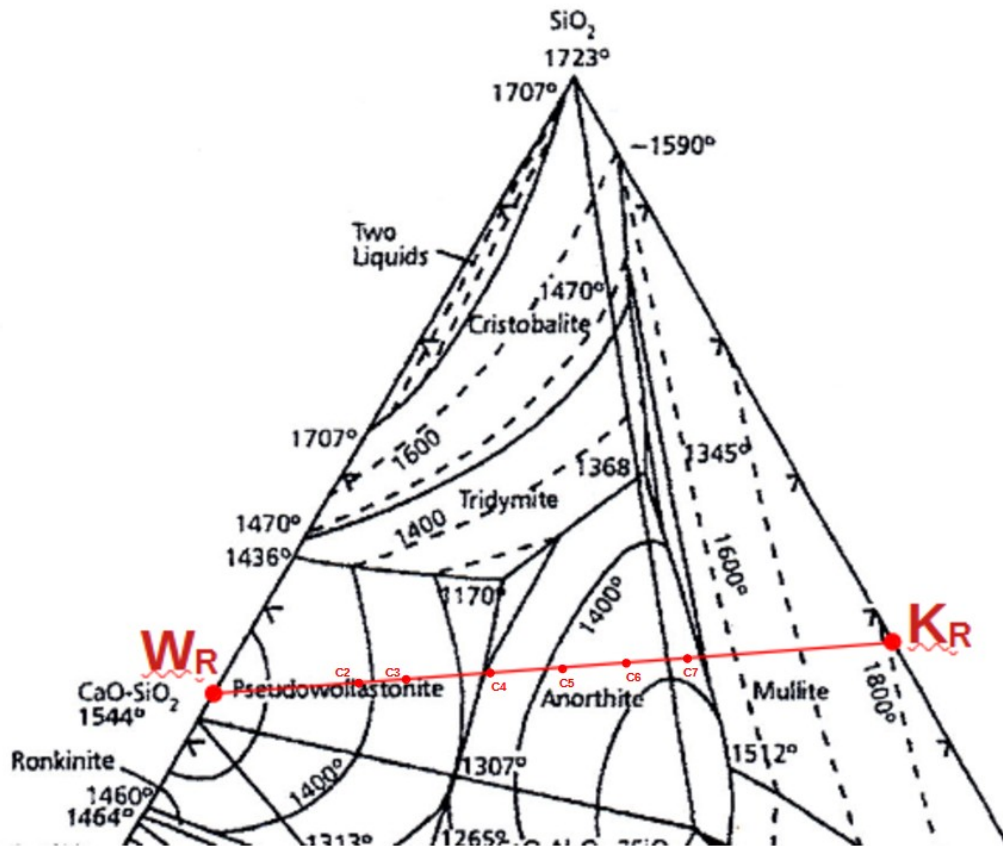


Figura 51. Representación de composiciones $\epsilon_w = 0,6$ en el diagrama de fases.

Los resultados de porcentaje de fase líquida obtenidos se reflejan junto con los resultados experimentales en la siguiente tabla.

Tabla 46. Comparativa de resultados experimentales y resultados a partir del diagrama de fases para condiciones $\epsilon_w=0,6$.

REF. PIEZA	RESULTADOS EXPERIMENTALES				RESULTADOS TEÓRICOS		
					FL(%)		$\Delta FL(\%)$
	$T^a(^{\circ}C)$ AA 5%	$T^a(^{\circ}C)$ AA 10%	$\Delta T(^{\circ}C)$	$\Delta(AA) / \Delta T$ (% / $^{\circ}C$)	1170 $^{\circ}C$ $\epsilon_w=0,6$	1250 $^{\circ}C$ $\epsilon=1$	
C2	1242	1221	21	0,24	22	38	16
C3	1213	1198	15	0,33	27	42	15
C4	1191	1184	7	0,71	38	62	24
C5	1186	1180	6	0,83	47	76	29
C6	1197	1193	4	1,25	21	77	56

Al igual que en los apartados anteriores representamos gráficamente según puede verse en las siguientes figuras:

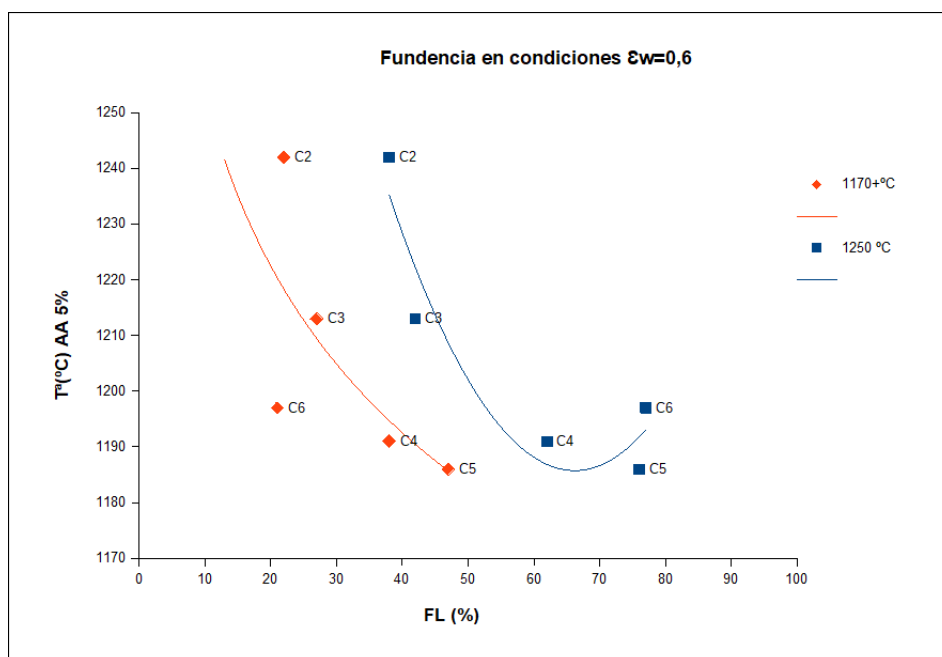


Figura 52. Representación gráfica de la temperatura a la cuál se alcanza un 5% de absorción de agua para cada composición frente al porcentaje de fase líquida a 1170+°C y 1250°C en condiciones de no equilibrio $\epsilon_w=0,6$.

Para evaluar la **fundencia**, a la vista de la gráfica anterior, encontramos resultados similares a los casos anteriores a la temperatura de 1250°C. Igualmente, los resultados siguen la misma tendencia a 1170+°C que en la situación analizada en el apartado anterior desde C2 a C5. Sin embargo, la composición C6 muestra un porcentaje de fase líquida mucho menor, alcanzándose únicamente un 21%. Por tanto el porcentaje de fase líquida a disminuido respecto a C5 como se espera según los resultados experimentales. .

Para estudiar la velocidad de sinterización y en consecuencia el rango de cocción se ha representado, como ha venido haciéndose en apartados anteriores, el incremento de temperatura (ΔT) en función del porcentaje de fase líquida a 1170+°C y a 1250°C. Se realiza el análisis a partir de la siguiente figura.

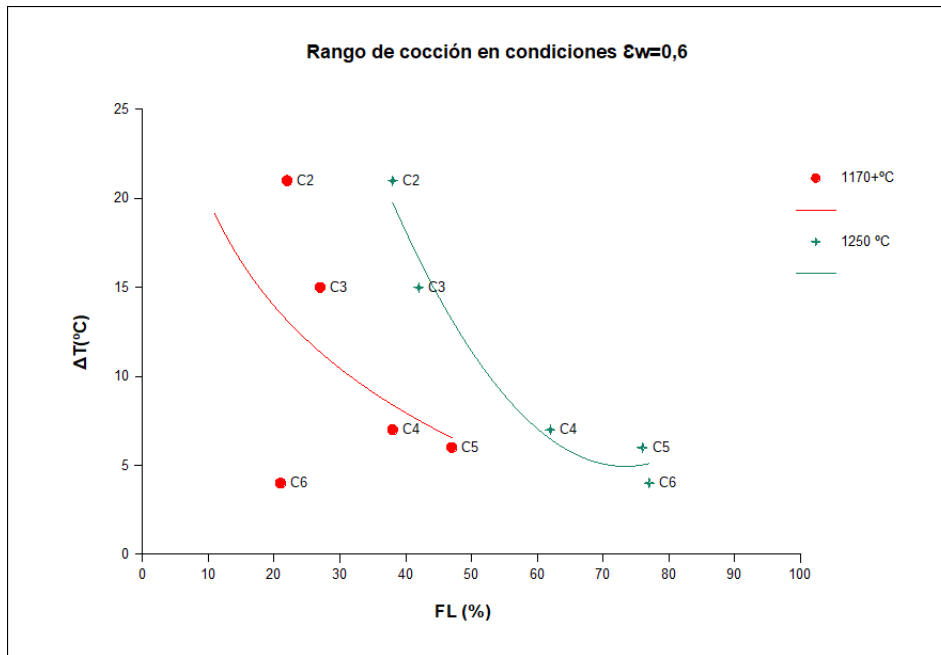


Figura 53. Representación gráfica del rango de cocción para cada composición frente al porcentaje de fase líquida a 1170°C y 1250°C, en condiciones de no equilibrio $\epsilon_w=0,6$.

A la vista de la gráfica anterior podemos decir que el rango de cocción no se ajusta demasiado bien a ninguna de las dos temperaturas estudiadas. El bajo porcentaje de fase líquida obtenido en la composición C6, y aunque el incremento de fase líquida es muy elevado y podría aumentar la velocidad de sinterización, no parece que pueda justificar el bajo rango de cocción obtenido en la composición C6.

6.10. Cálculos considerando la wollastonita en no equilibrio ($\epsilon_w=0,7$).

En este apartado definimos las siguientes condiciones:

- Consideramos composiciones a partir de las materias primas reales, W_R y K_R , reales.
- Condiciones de no equilibrio para la wollastonita, considerando que únicamente alcanza el equilibrio el 70%, y condiciones de equilibrio para el caolín. Representamos esta situación, para simplificar, como $\epsilon_w = 0,7$, aunque representa la situación:
 - $\epsilon_w = 0,7$
 - $\epsilon_k = 1$

Realizando los cálculos como se ha indicado en apartados anteriores, los porcentajes de óxidos de las composiciones quedan como se indica en las siguientes tablas:

Tabla 47. Composiciones C2 a C7 en No equilibrio para $\epsilon_w = 0,7$

REF. PIEZA	$W_{\epsilon_w = 0,7}$ (%)	$K_{\epsilon_w = 0,7}$ (%)
C2	81,59	18,41
C3	75,77	24,23
C4	64,59	35,41
C5	53,98	46,02
C6	43,88	56,12
C7	34,26	65,74

A continuación podemos observar las composiciones representadas en el diagrama de fases.

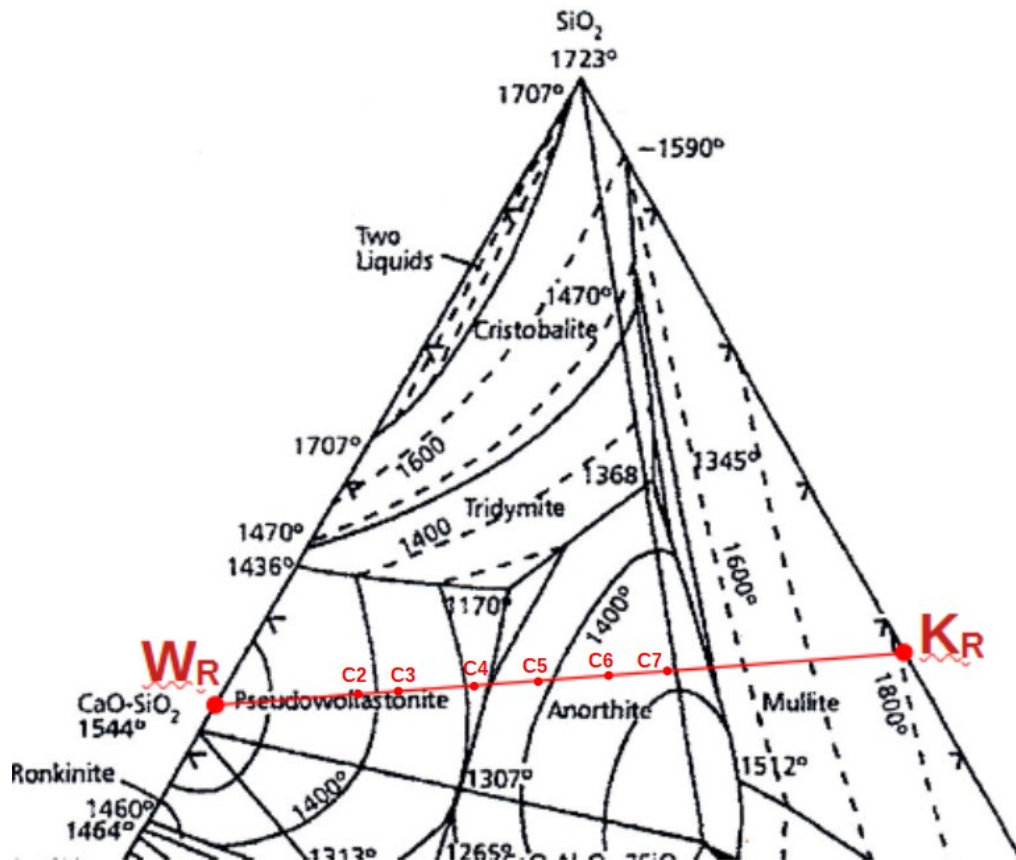


Figura 54. Situación composiciones $\epsilon_w = 0,7$ en el diagrama de fases.

Los resultados de porcentaje de fase líquida obtenidos se reflejan junto con los resultados experimentales en la siguiente tabla.

Tabla 48. Comparativa de resultados experimentales y resultados a partir del diagrama de fases para condiciones $\epsilon_w=0,7$.

REF. PIEZA	RESULTADOS EXPERIMENTALES				RESULTADOS TEÓRICOS		
	T ^a (°C) AA 5%	T ^a (°C) AA 10%	ΔT (°C)	$\Delta(AA) / \Delta T$ (% / °C)	FL(%)		ΔFL (%)
					1170°C $\epsilon_w=0,7$	1250 °C $\epsilon=1$	
C2	1242	1221	21	0,24	23	38	15
C3	1213	1198	15	0,33	28	42	14
C4	1191	1184	7	0,71	38	62	24
C5	1186	1180	6	0,83	47	76	29
C6	1197	1193	4	1,25	36	77	41

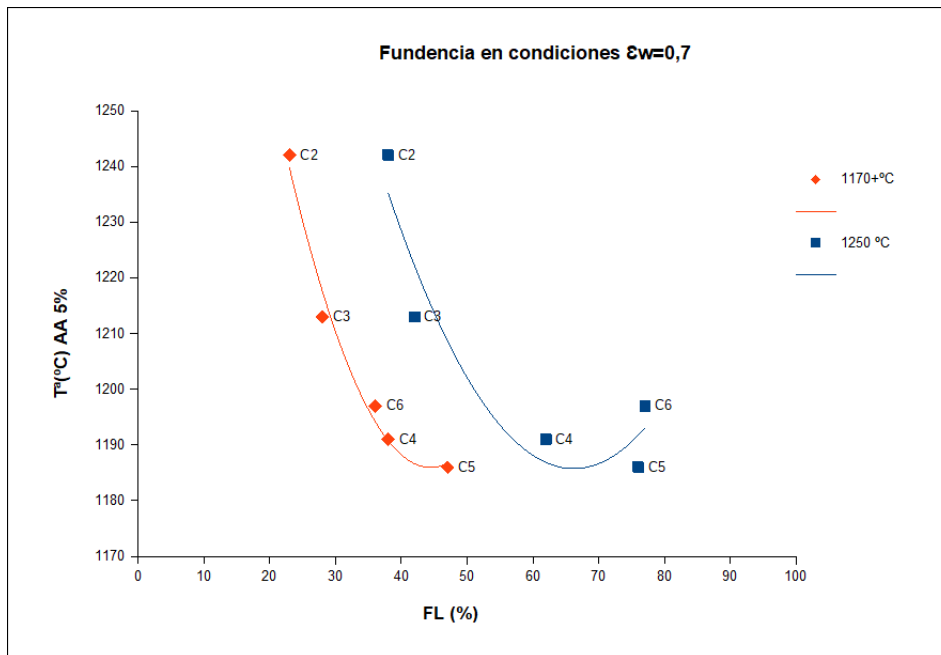


Figura 55. Representación gráfica de la temperatura a la cuál se alcanza un 5% de absorción de agua para cada composición frente al porcentaje de fase líquida a 1170°C y 1250°C en condiciones de no equilibrio $\epsilon_w = 0,7$.

Al evaluar la **fundencia**, encontramos que:

- La curva a 1170°C muestra un buen ajuste a los datos experimentales, observándose que el porcentaje de fase líquida aumenta desde C2 a C5 pero disminuye para C6, siendo de un 36%, un valor que parece que podría justificar mejor los resultados experimentales y explicaría que la temperatura a la cuál se alcanza un 5% de absorción de agua sea superior a la de C5.
- Para la temperatura de 1250°C se encuentra un peor ajuste pero las diferencias en el porcentaje de fase líquida entre C5 y C6 son mínimas.

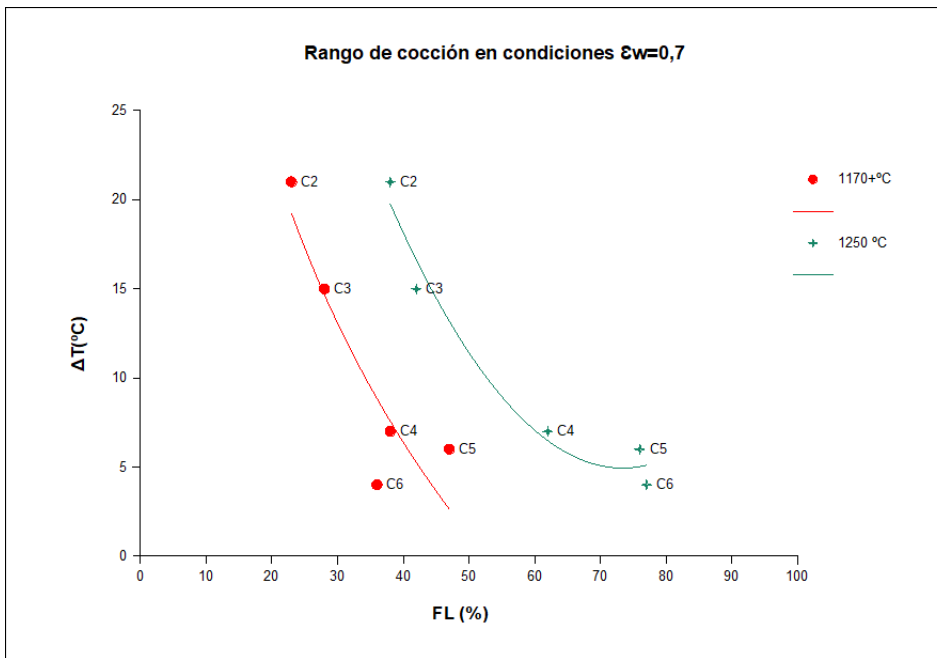


Figura 56. Representación gráfica del rango de cocción para cada composición frente al porcentaje de fase líquida a 1170°C y 1250°C, en condiciones de no equilibrio $\epsilon_w=0,7$.

En cuanto a la velocidad de sinterización, la composición C5 tiene el mayor porcentaje de fase líquida, un 47%, y un incremento de fase líquida del 29%, lo cuál en conjunto y dado que partimos de un porcentaje de fase líquida inicial relativamente alto, puede justificar una elevada velocidad de sinterización y por tanto un rango de cocción estrecho.

Por otro lado, la composición C6 tiene menor porcentaje de fase líquida, un 36%, pero un mayor incremento de fase líquida. La elevada velocidad de sinterización mostrada podría justificarse por la combinación de este mayor incremento de fase líquida (41%) con un porcentaje de fase líquida inicial que se considera suficiente (36%) y que esta combinación dé como resultado un menor rango de cocción que C5.

Podríamos decir que estas condiciones de no equilibrio son las que mejor parece que se ajustan a los resultados experimentales ya que al igual que éstos últimos, concluirían en concluir que en las composiciones C2 y C3 tendríamos un rango ancho de cocción mientras que las composiciones C4, C5 y C6 tendríamos un rango estrecho.

7. Conclusiones y líneas futuras.

Del análisis de los resultados obtenidos cabe destacar las siguientes conclusiones:

- En el presente estudio ha sido posible conformar y manejar probetas de composiciones poco plásticas con el único aporte de plasticidad proveniente del caolín y sin arcillas añadidas.
- Se ha conseguido alcanzar temperaturas de sinterización de 1190°C en composiciones que únicamente contienen caolín y wollastonita como materias primas aunque con baja estabilidad dimensional y rangos de cocción muy bajos.
- Se ha comprobado que en las composiciones de wollastonita y caolín, la densidad aparente en cocido aumenta al disminuir el porcentaje de wollastonita hasta alcanzar un máximo para en las piezas con 60% de wollastonita, a partir del cuál, la disminución del porcentaje hace que disminuya la densidad aparente. Las composiciones con un 60% de wollastonita (C5) son las que han mostrado ser más fundentes experimentalmente.
- De las composiciones de partida se han encontrado que aquellas con un porcentaje de wollastonita superior al 80% o inferiores al 50% son demasiado refractarias, al igual que aquellas en las que se ha introducido cuarzo.
- Se ha realizado el estudio de las composiciones a partir del diagrama de fases CaO-Al₂O₃-SiO₂ encontrando que partiendo de las materias primas reales en equilibrio ($\epsilon=1$), los datos teóricos no se ajustan suficientemente bien a los resultados experimentales.
- El estudio de distintas condiciones de equilibrio concluye que la situación que mejor explica los resultados experimentales sería para condiciones de no equilibrio, en las que el caolín reacciona completamente pero la wollastonita reacciona en un 70% ($\epsilon_w=0,7$). Sin embargo, únicamente con el estudio realizado, no se puede concluir con certeza que esta situación refleje la evolución real que han sufrido las piezas, ya que sería necesario respaldar estos resultados con una caracterización por difracción de rayos x.
- Atendiendo a estas condiciones de equilibrio que mejor se ajustan y con las limitaciones indicadas, parece haber una concordancia entre los datos teóricos y

experimentales tanto en lo que respecta a fundencia como al rango de cocción, encontrando que para la situación $\epsilon_w=0,7$, podríamos decir que las composiciones C2 y C3 presentan un rango de cocción ancho y las composiciones C4, C5 y C6 presentan un rango de cocción estrecho.

- Las composiciones con cuarzo han mostrado ser demasiado refractarias experimentalmente y finalmente no se ha realizado el estudio detallado de su ajuste con los datos obtenidos a partir de diagramas de fases. Así, se ha observado que la adición de cuarzo en las composiciones mejora el empaquetamiento y disminuye la contracción de cocción, pero aumenta mucho la refractariedad. En la práctica sería conveniente la introducción de otros materiales desgrasantes que facilitarían el prensado pero con un comportamiento menos refractario. Se podría utilizar una mezcla de feldespatos y cuarzo con el objeto de mantener la fundencia de las composiciones.
- Se concluye que en el estudio de composiciones de wollastonita y caolín los datos obtenidos a partir del diagrama de fases $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ pueden explicar los datos experimentales obtenidos si consideramos las condiciones de no equilibrio indicadas, sin embargo no pueden asegurar la correlación sin apoyo de técnicas instrumentales de caracterización que confirmen las predicciones realizadas.

Como una segunda parte del presente proyecto se podrían proponer varias líneas de investigación:

- Continuar el estudio determinando mediante difracción de rayos X qué cantidad de wollastonita y caolín tenemos a distintas temperaturas en las distintas composiciones y en función de los resultados obtenidos realizar cálculos teóricos a partir del diagrama de fases con distintos índices de equilibrio en función de la temperatura.
- Una vez encontrado un ajuste adecuado entre datos experimentales y teóricos que se encuentre respaldado con el análisis por difracción de rayos X, reformular las composiciones en las que hemos obtenido un rango de cocción estrecho (C4, C5 y C6) con pequeñas adiciones de alúmina ya que según bibliografía (Sletson & Reed, 1988b) la viscosidad del fundido $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ depende de forma importante del contenido en alúmina de la fase vítrea formada. Al parecer estudios de la estructura molecular de estos vidrios indican que la viscosidad aumenta considerablemente con el contenido en alúmina debido a la formación de una red tridimensional producida por tetraedros coordinados con aluminio.

- Otra línea de trabajo posible sería partir de las composiciones que han mostrado rango de cocción más ancho (C2 y C3) y estudiar la adición de diferentes fundentes que consigan disminuir la temperatura de sinterización sin disminuir el rango de cocción. Por ejemplo, según bibliografía, composiciones con un 40% de wollastonita, 40% de caolín y 20% de frita conteniendo boro en su composición permiten reducir la temperatura de formación de anortita en unos 100°C (Baran et al., 2003).
- En cuanto a las composiciones que contienen cuarzo, C8 y C9, los resultados experimentales en el presente proyecto, han mostrado que se trata de composiciones demasiado refractarias para lo esperado a partir del diagrama de fases, pues las composiciones no se encuentran excesivamente alejadas del punto eutéctico. Una línea de trabajo posible sería realizar cálculos sobre el diagrama de equilibrio considerando el cuarzo en no equilibrio y/o cuarzo y wollastonita en no equilibrio y ver si se ajustan a los resultados experimentales además de caracterizar las composiciones por difracción de rayos X. También podría valorarse volver a preparar probetas con un cuarzo de granulometría más fina.

8. Anexo.

Tabla 49. Datos de masas húmedas, masas secas y dimensiones de las probetas crudas de prueba con caolín supremo.

Caolín Supremo	m_H (g)	m_s (g)	Φ_s (mm)	h_s (mm)
A-1	19,79	18,89	50,68	5,70
A-2	29,21	27,87	50,58	8,42
A-3	29,02	27,65	50,72	8,36

Tabla 50. Datos de masas húmedas, masas secas y dimensiones de las probetas crudas de prueba con caolín A.

Caolín A	m_H (g)	m_s (g)	Φ_s (mm)	h_s (mm)
B-1	29,01	27,72	50,50	8,53
B-2	29,23	27,89	50,79	8,48
B-3	19,78	18,87	50,66	5,81

Tabla 51. Datos de las piezas crudas (masas húmedas, masas secas y dimensiones) y de las piezas cocidas (masas cocidas, masas tras absorción de agua y dimensiones en cocido) de las probetas de composición C1.

REF. PIEZA	m_H (g)	m_s (g)	Φ_s (mm)	h_s (mm)	T^a (°C)	m_C (g)	Φ_C (mm)	h_C (mm)	m_{AA} (g)
1-C1	29,52	28,08	50,62	8,72	1190	27,09	49,54	8,42	33,44
2-C1	29,20	27,94	50,58	8,71	1200	27,29	48,83	8,30	32,96
8-C1	29,97	28,61	50,78	8,79	1210	27,72	48,89	8,35	33,14
3-C1	29,53	28,15	50,55	8,75	1220	27,13	48,52	8,20	32,27
4-C1	29,51	28,10	50,72	8,70	1230	27,07	48,26	8,05	31,95
7-C1	29,80	28,40	50,61	8,75	1260	27,25	47,90	8,05	31,62

Tabla 52. Datos de las piezas crudas (masas húmedas, masas secas y dimensiones) y de las piezas cocidas (masas cocidas, masas tras absorción de agua y dimensiones en cocido) de las probetas de composición C2.

REF. PIEZA	m_H (g)	m_S (g)	Φ_S (mm)	h_S (mm)	T^a (°C)	m_C (g)	Φ_C (mm)	h_C (mm)	m_{AA} (g)
2-C2	29,70	28,32	50,56	8,62	1190	27,18	48,85	8,20	32,54
1-C2	29,49	28,05	50,70	8,64	1200	27,03	48,68	8,05	31,66
3-C2	29,55	28,24	50,55	8,56	1210	27,09	47,28	7,85	30,69
4-C2	29,90	28,52	50,54	8,67	1220	27,35	46,58	7,65	30,07
5-C2	29,46	28,12	50,52	8,65	1230	26,97	46,15	7,42	29,20
7-C2	29,80	28,45	50,60	8,70	1240	27,26	45,85	7,45	28,59
6-C2	29,50	28,20	50,60	8,60	1250	24,58	45,60	7,05	25,41

Tabla 53. Datos de las piezas crudas (masas húmedas, masas secas y dimensiones) y de las piezas cocidas (masas cocidas, masas tras absorción de agua y dimensiones en cocido) de las probetas de composición C3.

REF. PIEZA	m_H (g)	m_S (g)	Φ_S (mm)	h_S (mm)	T^a (°C)	m_C (g)	Φ_C (mm)	h_C (mm)	m_{AA} (g)
3-C3	29,79	28,22	50,60	8,58	1175	26,94	49,30	8,10	33,25
1-C3	28,90	27,39	50,45	8,34	1190	26,15	47,88	7,75	30,17
9-C3	29,64	28,15	50,65	8,50	1200	26,85	46,52	7,30	28,95
10-C3	30,68	29,19	50,66	8,80	1210	27,84	45,51	7,80	29,65
4-C3	28,96	27,43	50,47	8,36	1220	26,16	44,05	7,62	27,06
6-C3	29,91	28,34	50,63	8,61	1230	26,99	44,08	7,71	27,66

Tabla 54. Datos de las piezas crudas (masas húmedas, masas secas y dimensiones) y de las piezas cocidas (masas cocidas, masas tras absorción de agua y dimensiones en cocido) de las probetas de composición C4.

REF. PIEZA	m_H (g)	m_S (g)	Φ_S (mm)	h_S (mm)	T^a (°C)	m_C (g)	Φ_C (mm)	h_C (mm)	m_{AA} (g)
4-C4	29,67	28,09	50,68	8,25	1160	26,52	49,71	7,90	32,05
3-C4	29,58	28,02	50,70	8,25	1175	26,47	48,31	7,65	30,35
5-C4	29,89	28,33	50,71	8,30	1180	26,74	47,65	7,45	30,00
1-C4	28,97	27,42	50,61	8,12	1190	25,89	46,40	7,15	27,38
B1-C4	–	–	15,72	–	1200	3,97	14,02	11,01	3,98
B3-C4	–	–	15,83	–	1210	4,12	14,05	11,12	4,12

Tabla 55. Datos de las piezas crudas (masas húmedas, masas secas y dimensiones) y de las piezas cocidas (masas cocidas, masas tras absorción de agua y dimensiones en cocido) de las probetas de composición C5.

REF. PIEZA	m_H (g)	m_S (g)	Φ_S (mm)	h_S (mm)	T^a (°C)	m_C (g)	Φ_C (mm)	h_C (mm)	m_{AA} (g)
7-C5	29,42	27,92	50,73	8,06	1160	26,07	50,10	7,80	31,70
2-C5	29,31	27,83	50,60	8,07	1175	26,04	48,30	7,40	29,63
6-C5	29,63	28,14	50,76	8,15	1180	26,28	47,70	7,30	29,15
4-C5	29,36	27,88	50,57	8,08	1190	25,92	45,46	6,70	26,06
8-C5	29,54	27,97	50,80	8,16	1200	26,15	45,18	6,70	26,15
3-C5	29,50	28,02	50,60	8,10	1210	15,72	–	–	15,72

Tabla 56. Datos de las piezas crudas (masas húmedas, masas secas y dimensiones) y de las piezas cocidas (masas cocidas, masas tras absorción de agua y dimensiones en cocido) de las probetas de composición C6.

REF. PIEZA	m_H (g)	m_S (g)	Φ_S (mm)	h_S (mm)	T^a (°C)	m_C (g)	Φ_C (mm)	h_C (mm)	m_{AA} (g)
5-C6	29,52	28,16	50,79	8,10	1160	26,02	50,42	7,58	32,19
6-C6	28,77	27,37	50,78	7,82	1175	25,31	50,12	7,25	30,82
2-C6	29,25	27,82	50,63	7,98	1190	25,75	48,94	7,46	29,50
7-C6	29,77	28,39	50,77	8,20	1200	26,41	47,29	6,51	26,42
3-C6	29,18	27,75	50,65	7,92	1210	25,51	45,79	6,55	25,51
4-C6	29,39	27,93	50,64	8,00	1220	25,83	—	—	25,83

Tabla 57. Datos de las piezas crudas (masas húmedas, masas secas y dimensiones) y de las piezas cocidas (masas cocidas, masas tras absorción de agua y dimensiones en cocido) de las probetas de composición C7.

REF. PIEZA	m_H (g)	m_S (g)	Φ_S (mm)	h_S (mm)	T^a (°C)	m_C (g)	Φ_C (mm)	h_C (mm)	m_{AA} (g)
1-C7	29,68	28,09	50,61	8,01	1200	27,03	49,36	7,74	33,59
2-C7	29,28	27,69	50,72	7,88	1210	26,73	49,27	7,58	33,03
3-C7	29,66	28,08	50,81	8,02	1220	26,98	49,17	7,48	32,94

Tabla 58. Datos de las piezas crudas (masas húmedas, masas secas y dimensiones) y de las piezas cocidas (masas cocidas, masas tras absorción de agua y dimensiones en cocido) de las probetas de composición C8.

REF. PIEZA	m_H (g)	m_S (g)	Φ_S (mm)	h_S (mm)	T^a (°C)	m_C (g)	Φ_C (mm)	h_C (mm)	m_{AA} (g)
6-C8	29,83	28,33	50,60	8,85	1175	27,33	48,92	8,45	33,06
2-C8	29,04	27,51	50,60	8,65	1190	26,57	47,32	7,80	30,56
1-C8	29,38	27,84	50,60	8,75	1200	26,88	46,75	7,82	30,33
3-C8	29,54	28,00	50,61	8,77	1210	27,03	46,05	7,62	29,74
4-C8	29,36	27,88	50,59	8,70	1220	26,90	45,77	7,55	29,08
5-C8	29,77	28,28	50,57	8,84	1230	27,28	45,70	7,53	29,35
8-C8	29,81	28,37	50,58	8,80	1240	27,35	45,74	7,58	29,28
7-C8	29,95	28,49	50,60	8,90	1250	27,40	45,30	7,55	28,46
9-C8	29,58	28,54	50,58	8,90	1260	27,47	45,20	7,40	27,98

Tabla 59. Datos de las piezas crudas (masas húmedas, masas secas y dimensiones) y de las piezas cocidas (masas cocidas, masas tras absorción de agua y dimensiones en cocido) de las probetas de composición C9.

REF. PIEZA	m_H (g)	m_S (g)	Φ_S (mm)	h_S (mm)	T^a (°C)	m_C (g)	Φ_C (mm)	h_C (mm)	m_{AA} (g)
2-C9	29,72	28,14	50,64	8,82	1190	27,23	47,59	8,10	31,39
1-C9	29,73	28,14	50,62	8,90	1200	27,23	46,95	8,08	30,96
3-C9	29,84	28,27	50,60	8,90	1210	27,35	46,45	7,86	30,34
4-C9	29,66	28,17	50,56	8,85	1220	27,23	45,78	7,80	29,50
5-C9	29,83	28,32	50,56	8,90	1230	27,38	45,71	7,75	29,54
7-C9	29,53	28,21	50,63	8,85	1240	27,23	45,33	7,60	28,81
6-C9	30,07	28,56	50,58	8,90	1250	27,61	45,05	7,60	28,33
8-C9	29,60	28,16	50,62	8,83	1260	27,13	44,80	7,60	27,46

Tabla 60. Valores de humedad en base seca y densidad aparente en seco de las probetas de composición C1 en crudo

REF. PIEZA	H _{bs} (%)	ρ_{aps} (g/cc)
1-C1	5,13	1,600
2-C1	4,51	1,596
8-C1	4,75	1,607
3-C1	4,90	1,603
4-C1	5,02	1,599
7-C1	4,93	1,613

Tabla 61. Valores de humedad en base seca y densidad aparente en seco de las probetas de composición C2 en crudo

REF. PIEZA	H _{bs} (%)	ρ_{aps} (g/cc)
2-C2	4,87	1,636
1-C2	5,13	1,608
3-C2	4,64	1,644
4-C2	4,84	1,640
5-C2	4,77	1,622
7-C2	4,75	1,626
6-C2	4,61	1,631

Tabla 62. Valores de humedad en base seca y densidad aparente en seco de las probetas de composición C3 en crudo

REF. PIEZA	H _{bs} (%)	ρ_{aps} (g/cc)
3-C3	5,56	1,636
1-C3	5,51	1,643
9-C3	5,29	1,644
10-C3	5,10	1,646
4-C3	5,58	1,640
6-C3	5,54	1,635

Tabla 63. Valores de humedad en base seca y densidad aparente en seco de las probetas de composición C4 en crudo

REF. PIEZA	H _{bs} (%)	ρ_{aps} (g/cc)
4-C4	5,62	1,688
3-C4	5,57	1,682
5-C4	5,51	1,690
1-C4	5,65	1,679
B1-C4	—	—
B3-C4	—	—

Tabla 64. Valores de humedad en base seca y densidad aparente en seco de las probetas de composición C5 en crudo

REF. PIEZA	H _{bs} (%)	ρ _{aps} (g/cc)
7-C5	5,37	1,714
2-C5	5,32	1,715
6-C5	5,29	1,706
4-C5	5,31	1,718
8-C5	5,61	1,691
3-C5	5,28	1,720

Tabla 65. Valores de humedad en base seca y densidad aparente en seco de las probetas de composición C6 en crudo

REF. PIEZA	H _{bs} (%)	ρ _{aps} (g/cc)
5-C6	4,83	1,716
6-C6	5,12	1,728
2-C6	5,14	1,732
7-C6	4,86	1,710
3-C6	5,15	1,739
4-C6	5,23	1,733

Tabla 66. Valores de humedad en base seca y densidad aparente en seco de las probetas de composición C7 en crudo

REF. PIEZA	H _{bs} (%)	ρ _{aps} (g/cc)
1-C7	5,66	1,743
2-C7	5,74	1,739
3-C7	5,63	1,727

Tabla 67. Valores de humedad en base seca y densidad aparente en seco de las probetas de composición C8 en crudo

REF. PIEZA	H _{bs} (%)	ρ_{aps} (g/cc)
6-C8	5,29	1,592
2-C8	5,56	1,582
1-C8	5,53	1,582
3-C8	5,50	1,587
4-C8	5,31	1,594
5-C8	5,27	1,593
8-C8	5,08	1,604
7-C8	5,12	1,592
9-C8	3,64	1,596

Tabla 68. Valores de humedad en base seca y densidad aparente en seco de las probetas de composición C9 en crudo

REF. PIEZA	H _{bs} (%)	ρ_{aps} (g/cc)
2-C9	5,61	1,584
1-C9	5,65	1,571
3-C9	5,55	1,580
4-C9	5,29	1,585
5-C9	5,33	1,585
7-C9	4,68	1,583
6-C9	5,29	1,597
8-C9	5,11	1,585

9. Bibliografía.

- Baran, B., Sarikaya, Y., Alemdaroğlu, T., & Önal, M. (2003). The effect of boron containing frits on the anorthite formation temperature in kaolin-wollastonite mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, 2061–2066. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00032-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00032-3)
- Bartolomé, J. (1997). El Caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 36(1), 7–20.
- Becker, C. R., Misture, S. T., & Carty, W. M. (2000). Role of flux choice in triaxial whiteware bodies. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 21, 15–29.
- Bragança, S. R., Lengler, H. C. ., & Bergmann, C. P. (2012). Wollastonite as a Flux for Ceramics Bodies. *Materials Science Forum*, 727–728, 1016–1021. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.1016>
- Çapoğlu, A. (2004). A Novel Approach to High-Strength, Translucent Whitewares Using Prefired Materials. *Key Engineering Materials*, 264–268, 1585–1588. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.1585>
- Capoglu, A., & Messer, P. F. (2004). Design and development of a chamotte for use in a low-clay translucent whiteware. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(7), 2067–2072. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00359-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00359-5)
- Çapoğlu, A., & Taskiran, M. U. (2004a). Processing of Ultra White Porcelainized Stoneware Based on Anorthite. *Key Engineering Materials*, 264–268, 1495–1498. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.1495>
- Çapoğlu, A., & Taskiran, M. U. (2004b). Processing of Ultra White Porcelainized Stoneware Based on Anorthite. *Key Engineering Materials*, 264–268, 1495–1498. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.1495>
- Carús, L. A., de Souza, F., & Bragança, S. R. (2012). Use of Wollastonite as a Flux for Bone China Bodies. *ISRN Ceramics*, 2012, 1–7. <https://doi.org/10.5402/2012/701821>
- Choi, J., Kim, U., & Cho, W. (2017). Development and characteristics of anorthite-based traditional ceramic materials to suppress sintering deformation. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 54(1), 55–60. <https://doi.org/10.4191/kcers.2017.54.1.09>
- Demidenko, N. I., & Konkina, E. S. (2003). Sintering of ceramic mixtures based on natural wollastonite. *Glass and Ceramics (English Translation of Steklo i Keramika)*, 60(1–2), 17–18. <https://doi.org/10.1023/A:1023829914481>
- Demidenko, N. I., & Stetsovskii, A. P. (2003). Correlation between elastic properties of wollastonite-based materials and sintering temperature. *Glass and Ceramics (English Translation of Steklo i Keramika)*, 60(7–8), 217–218. <https://doi.org/10.1023/A:1027335124793>
- FOSTER, W. Lfr. D. R. (1951). Contribution to the Interpretation of Phase Diagrams by Ceramists. *Journal of the American Ceramic Society*, 34(5), 151–160.

- Gil, C., Chiva, L., Cerisuelo, E., & Carda, J. B. (2006). Estudio de la porosidad en soportes de gres porcelánico. *Qualicer*, (1), 43–48.
- IBAÑEZ, A., & SANDOVAL, F. (1993). La Wollastonita: propiedades, síntesis y aplicaciones cerámicas. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 32(6), 349–361. <https://doi.org/10.1093/screen/10.2.56>
- Manfredini, T., Romagnoli, M., & Rincón, J. M. (1996). Gres porcelánico: Aplicaciones arquitectónicas, procesado y propiedades físico - mecánicas. *Materiales de Construcción*, 1996(242–243), 107–118.
- Martín-Márquez, J., Rincón, J. M., & Romero, M. (2008). Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International*, 34(8), 1867–1873. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.06.006>
- Shengming, L., & Jianshu, L. (2005). Alkali-resistant ceramic packing and its manufacturing process. *Patent No. US 2005/0009684 A1*.
- Sletson, L. C., & Reed, J. S. (1988a). Microstructure Development in a Vitrified Anorthite Porcelain. *American Ceramic Society Bulletin*, 67(8), 1403–1408.
- Sletson, L. C., & Reed, J. S. (1988b). MICROSTRUCTURE DEVELOPMENT IN A VITRIFIED ANORTHITE PORCELAIN. *American Ceramic Society Bulletin*, 67(8), 1403–1408.
- Sokolar, R. (2018). Sintering of Whiteware Body Depending on Different Fluxing Agents and Binders. *Sintering of Functional Materials*. <https://doi.org/10.5772/68082>
- Stone, R. L. (1943). Physical chemistry of firing steatite ceramics (1943). *Journal of the American Ceramic Society*, 26, 333–336.
- Tai, W. P., Kimura, K., & Jinnai, K. (2002a). A new approach to anorthite porcelain bodies using nonplastic raw materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(4), 463–470. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00317-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00317-X)
- Tai, W. P., Kimura, K., & Jinnai, K. (2002b). Fabrication of new porcelain body using nonplastic raw materials by slip casting. *Journal of Materials Science*, 37(6), 1273–1279. <https://doi.org/10.1023/A:1014396212211>
- Takahashi, H., & Maehara, Y. (2003). THIN BOARD OF SINTERED PRODUCT AND ITS MANUFACTURING METHOD. *Patent No. US 2003/0050180A1*.
- Taskiran, M. U., Demirkol, N., & Capoglu, A. (2005). A new porcelainised stoneware material based on anorthite. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(4), 293–300. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.03.017>
- Taskiran, M. U., Demirkol, N., & Capoglu, A. (2006). Influence of mixing/milling on sintering and technological properties of anorthite based porcelainised stoneware. *Ceramics International*, 32(3), 325–330. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.03.010>
- Turkmen, O., Kucuk, A., & Akpınar, S. (2015). Effect of wollastonite addition on sintering of hard porcelain. *Ceramics International*, 41(4), 5505–5512. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.126>

- V. Beltrán Porcar, J. L. A. A. (2003). Introducción al estudio de los diagramas de fase (P. de la U. J. I. C. R. S. E. R. i S. Centrals, Ed.). *Introducción Al Estudio de Los Diagramas de Fase*. Castelló de la Plana.
- Zanelli, C., M.Raimondo, Dondi, M., Guarini, G., & Cavalcante, P. M. T. (2004). *Sintering Mechanisms of porcelain stoneware tiles*. Faenza (Italy) ; Rio de Janeiro (Brazil): Quialicer 2004.

Zanelli, C., Raimondo, M., Guarini, G., & Dondi, M. (2011). The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(16–17), 3251–3260. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.05.020>