

DESARROLLO DE ESMALTES HIBRIDOS A PARTIR DE FRITAS Y GELES, ADAPTADOS A CICLOS DE MONOCOCCIÓN DE GRES Y GRES PORCELÁNICO.

M.A. Jovaní, J.V. Carceller, A. Soler y A. Nebot

Colorobbia España S.A., 12192-Villafamés (Castellón).

I. Núñez, L. Sánchez-Muñoz, J. Guaita, E. Cordoncillo y J.B. Carda

Dpto. Química Inorgánica y Orgánica, ESTCE, Universitat Jaume I. 12080-Castellón.

RESUMEN

Como resultado de la colaboración entre la empresa Colorobbia España, S.A. y el Dto. de Química Inorgánica y Orgánica de la Universitat Jaume I de Castellón, se han desarrollado dos materiales vitrocerámicos, uno con la cristalización de mullita y otro con la de corindón, como fases fundamentales. El material en crudo es de tipo híbrido ya que está compuesto por una frita (con gran capacidad de cristalizar) y un gel (como agente nucleante cuyas partículas actúan como "semillas" del proceso de cristalización). Se han elegido geles en lugar de minerales, debido al mayor ratio superficie/peso de las partículas submicrométricas del gel. El gel de mullita cristaliza instantáneamente a la temperatura de 990°C y el de corindón inicia su cristalización alrededor de los 950°C, es decir, en ambos casos existen cristales regularmente distribuidos en el material antes de que la frita se convierta en un fundido capaz de producir fenómenos de difusión atómica. Cuando la frita alcanza temperaturas suficientemente altas, los microcristales sufren un proceso de recrecimiento por aporte catiónico difusional de la frita alcanzando el máximo de recristalización durante la etapa de temperatura máxima de cocción. Estos materiales se pueden aplicar sobre pavimentos cerámicos de diferentes formas, esto es, como esmalte, granilla, serigrafía, etc. Debido a la existencia de estos cristales refractarios, los materiales obtenidos proporcionan propiedades mecánicas superficiales y de resistencia al ataque químico muy superiores a los esmaltes convencionales.

I. INTRODUCCIÓN

Con el objetivo de innovar en el campo de los materiales cerámicos la empresa Colorobbia España, S.A. ha colaborado con el Dpto. de Química Inorgánica y Orgánica de la Universitat Jaume I de Castellón para desarrollar nuevos materiales cerámicos con buenas propiedades de resistencia superficial y química y con potencialidad directa de introducción en el mercado cerámico. En este sentido, la colaboración ha consistido en el desarrollo de fritas por parte de la industria y de geles por parte de la universidad, dando lugar a un trabajo en equipo en el que los aspectos aplicados vienen dirigidos de una parte y los aspectos de ciencia base por la otra.

Los esmaltes en crudo tradicionales suelen constar de una parte fritada y otra polimineral, dando lugar a un producto final después del proceso de cocción fundamentalmente vítreo con la inclusión de algunas fases cristalinas residuales y la cristalización parcial de otras fases nuevas. Este tipo de esmaltes se pueden considerar vitrocrystalinos, ya que el proceso de cristalización normalmente está bastante restringido y la proporción de fases cristalinas es minoritaria, siendo muy inferior a la proporción de fase vítrea (ver revisiones de Shaw, 1971 ^[1]; Parmelle, 1973 ^[2]; Taylor y Bull, 1986 ^[3]).

Sin embargo, en los últimos años se ha investigado sobre esmaltes denominados vitrocerámicos ^[4, 5, 6, 7 y 8] que difieren conceptualmente de los esmaltes tradicionales en múltiples aspectos (ver revisiones sobre los conceptos fundamentales sobre materiales vitrocerámicos en McMillan 1974, ^[9]; Beall, 1986 ^[10]; Strnad, 1986 ^[11]). En primer lugar, en crudo están compuestos por una frita vítrea sin cristales producto de la fusión de una mezcla polimineral y posterior enfriamiento brusco en agua. En segundo lugar, el esmalte una vez aplicado y cocido, consta de una fase cristalina mayoritaria en el seno de una matriz vítrea, habiéndose producido la cristalización en el transcurso del proceso de cocción de las piezas cerámicas esmaltadas. En este caso la cristalización está potenciada a través de los "agentes nucleantes" que son óxidos (normalmente TiO₂, ZrO₂ y P₂O₅) cuya función consiste en promover la formación de las fases cristalinas por un proceso de nucleación heterogénea.

En este trabajo se presentan las características microtexturales y técnicas de materiales vitrocerámicos con fases cristalinas refractarias (mullita y corindón) para uso como recubrimiento de pavimentos. Es importante destacar que si bien materiales vitrocerámicos transparentes de mullita han sido ya desarrollados con anterioridad ^[12], no existen referencias bibliográficas disponibles que presenten su utilización en pavimentos cerámicos. De

[1] SHAW, K. (1971) *Ceramic glazes*. Applied Science. Elsevier Publishing, Londres.

[2] PARMELLE, C.W. (1973) *Ceramic glazes* Cahners Publishing, Pennsylvania.

[3] TAYLOR, J.R. Y BULL, A.C. (1986) *Ceramic glaze technology*. Pergamon Press, Oxford.

[4] ESCARDINO, A. (1997) *Vidriados cerámicos de naturaleza vitrocrystalina*. Cerámica Información 231, 17-35.

[5] LEONELLI, C.; MANFREDINI, T.; PAGANELLI, M.; PELLACANI, G.C.; AMORÓS, J.L.; ENRIQUE, J.E.; ORTS, M.J.; BRUNI, S.; CARIATI, F. (1991) *Li₂O-SiO₂-Al₂O₃-Mello glass-ceramic systems for tile glaze applications*. J. Am. Ceram. Soc. 74, 5, 983-987.

[6] FERRARI, A.M.; BARBIERI, L.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T.; SILIGARDI, CORRADI, A.B. (1997) *Feasibility of using cordierite glass-ceramic as tile glazes*. J. Am. Ceram. Soc. 80, 7, 1757-1766.

[7] BARBIERI, L.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T. (1996) *Technological and product requirements for fast firing glass-ceramic glazes*. Ceram. Eng. Sci. Proc. 17, 1, 11-22.

[8] GENERALI, E.; BALDI, G.; FERRARI, A.M.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T.; SILIGARDI, C.; PELLACANI, G.C. (1996) *Studio di sistemi vitrocerámicos appartenenti al sistema M₂O-CaO-ZrO₂-SiO₂ come componenti di smalti per piastrelle*. Ceramica Informazione 358, 16-18.

[9] McMILLAN, P.W. (1977) *Glass-ceramics*. New York, London, Academic Press.

[10] BEALL, G.H. (1986) *Glass ceramics*. Commercial Glasses, Boyd, D.C. y MacDowell, J.F. (eds). Adv. Ceramics 18, 157-173.

[11] STRNAD, Z. (1986) *Glass-ceramic materials*, Amsterdam, Elsevier.

[12] BEALL, G.H. Y DUKE, D.A. (1969) *Transparent glass-ceramics*. J. Mater. Sci. 4, 340-352.

igual forma se han encontrado en la literatura referencias sobre materiales vitrocerámicos que presentan corindón como fase secundaria, pero no como fase única y tampoco de aplicación en cerámica tradicional. Para obtener estos materiales vitrocerámicos, en este trabajo se han desarrollado fritas (de composición muy particular) y geles, ambos composicionalmente compatibles con el objetivo de utilizar los geles como agentes nucleantes en forma de "semillas" para promover la cristalización de la frita. Así mismo, se ha comparado el efecto de la adición de geles con la adición de minerales industriales en igualdad de peso, habiéndose obtenido resultados mejores con la adición de geles. Sin embargo, desde el punto de vista industrial, también puede ser factible el uso de minerales industriales como semillas si éstos están en un tamaño de grano suficientemente pequeño como para proporcionar una distribución homogénea en el seno de la frita.

Una vez desarrollados estos materiales híbridos compuestos mayoritariamente de frita y de gel en menor proporción, se ha investigado su uso práctico como esmalte para pavimentos cerámicos (y más concretamente para gres porcelánico) adaptando su composición y evolución térmica para conseguir propiedades mecánicas superficiales y de resistencia al ataque químico superiores a los esmaltes tradicionales y al gres porcelánico pulido.

Por otro lado se quiere remarcar que la presente colaboración no solo tiene una justificación científica (relativa al uso de geles como semillas) sino que además pretende dar a conocer al sector cerámico la disponibilidad de nuevos materiales cerámicos de interés para el mercado debido a las ventajosas propiedades obtenidas y por lo tanto de posible producción industrial.

Finalmente, los objetivos concretos marcados para la presentación en este artículo son los siguientes:

- i. Obtener fritas con muy alto contenido en SiO_2 y Al_2O_3 a las temperaturas de fritado habitualmente utilizadas en la industria y por lo tanto asequibles desde el punto de vista industrial.
- ii. Desarrollar rutas sol-gel que produzcan fases cristalinas (mullita y corindón) a las temperaturas mínimas posibles (en cualquier caso inferiores a los 1000°C) en granos de tamaño submicrométrico.
- iii. Desarrollar materiales híbridos con buenas propiedades superficiales y de resistencia química, para ser usados como materiales vitrocerámicos mediante la adición de pequeñas proporciones de geles a las fritas vitreas y por tanto con múltiples usos en el sector cerámico (esmaltes, granillas, serigrafías, etc).

En la Fig. 1 se presenta el organigrama lógico y la metodología de trabajo para alcanzar los objetivos marcados.

II. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

A) MATERIALES

Se han utilizado cuatro tipos de materiales (fritas, geles, esmaltes y soportes cerámicos) explicando a continuación cada uno de ellos:

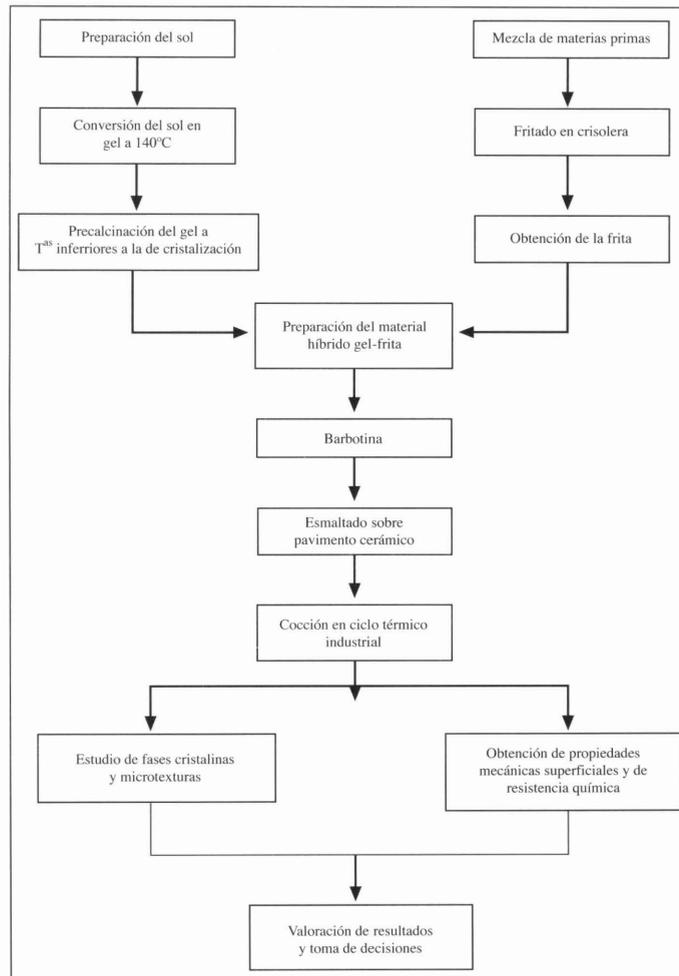


Figura 1. Organigrama lógico de las distintas etapas de trabajo para alcanzar los objetivos fundamentales y conseguir esmaltes vitrocerámicos con propiedades avanzadas en relación a los esmaltes convencionales.

- i. *Fritas*. Se han desarrollado dos fritas en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-MgO-BaO}$ utilizando minerales industriales comunes del sector de materias primas para la formulación de las mismas. La frita para obtener cristalización de mullita (frita A) contiene mayor contenido en sílice que en el otro tipo de frita. Así mismo, la frita con cristalización potencial de corindón (frita B) posee un contenido en alúmina más alto que la frita desarrollada para cristalizar mullita.
- ii. *Geles*. De igual forma se han desarrollado dos rutas sol-gel para producir geles (óxidos de silicio y aluminio en partículas submicrométricas y de estructura local amorfa pero con grado de orden de corto rango bien desarrollado). Para producir el gel de mullita se ha usado la ruta sol-gel polimérico, partiendo de precursores orgánicos (TEOS) e inorgánicos (cloruro de aluminio). En el caso del gel de corindón se ha utilizado la ruta Pechini, para lo cual ha sido necesario una mezcla de compuestos orgánicos (etilenglicol EG y ácido cítrico AC en proporción molar EG/AC igual a 5/1) y nitrato de aluminio nonahidratado.
- iii. *Esmaltes*. Estos materiales han sido generados a partir de la mezcla de las fritas y geles, junto con aditivos orgánicos de tipo ligante (CMC) y defloculante (HMF) y aditivos inorgánicos suspensionantes (caolín).
- iv. *Soportes cerámicos*. A partir de los esmaltes se han preparado barbotinas que han

sido aplicadas sobre soportes de pavimento cerámico, fundamentalmente gres de pasta roja y gres porcelánico, es decir, en cocciones de temperaturas máximas comprendidas entre 1140 y 1200°C.

B) TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE MATERIALES

A continuación se resume las formas de preparación en el laboratorio de los materiales anteriormente expuestos, a excepción de los soportes cerámicos que proceden de las industrias especialistas en estos materiales.

- i. *Fritas*. La mezcla de materias primas fue homogeneizada y cargada en un crisol cerámico con un volumen de 3 litros. Posteriormente, el crisol se introdujo en un horno de fusión de laboratorio (crisolera) a una temperatura de 1450°C con un tiempo de retención de dos horas. El proceso de enfriamiento para dar lugar al vidrio (frita) fue realizado por inmersión en agua del fundido obtenido a alta temperatura.

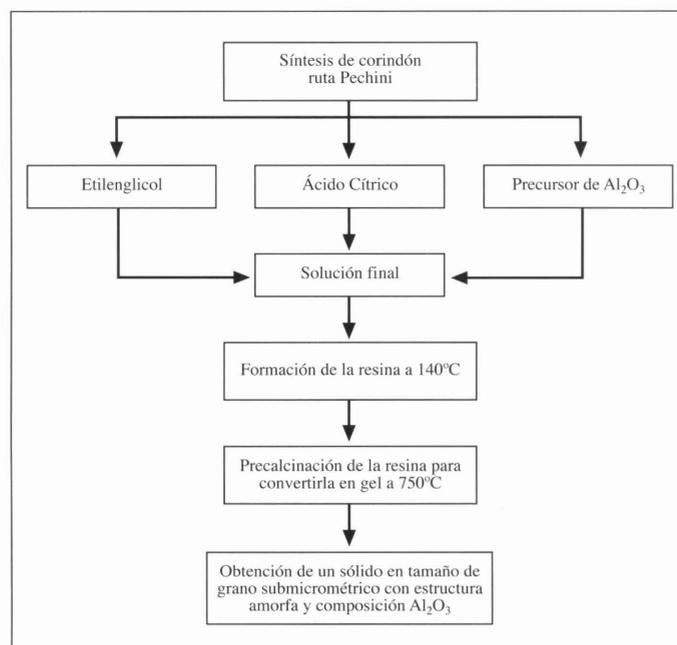


Figura 2.. Esquema de las etapas de elaboración del gel de corindón mediante el método Pechini.

- ii. *Gel de corindón*. Para obtener esta fase se utilizó la ruta Pechini que consiste básicamente en la preparación de una resina a partir de una solución acuosa de EG y AC, este último a su vez actúa como agente complejante de los cationes Al^{3+} previamente disueltos en el EG. Para preparar la resina hay que calentar la solución a 140°C. La temperatura de transformación de la resina en gel y del gel en cristales depende de las condiciones iniciales de formación de la solución y de su transformación en resina. Por lo tanto, se estudiaron las variables fundamentales del proceso Pechini con objeto de obtener corindón a partir del gel a las temperaturas más bajas posibles. En este sentido, se optimizó la proporción EG/AC, la proporción AC/ Al^{3+} , la cantidad de agua en la disolución, y los posibles precursores del catión aluminio en las disoluciones de partida. En la mezcla óptima la cristalización de corindón se inició a los 950°C. Por lo tanto, los geles que se añadieron a la frita estaban precalcificados a 800°C durante una hora, consistiendo en un polvo muy fino de color blanco y de aspecto esponjoso cuando se observa por microscopía electrónica

de barrido, lo que implica una alta relación superficie/volumen. Como resumen, en la Fig. 2 se presenta el organigrama de preparación del gel de corindón por la Ruta Pechini.

- iii. *Gel de mullita*. Es bien conocido que la estructura mullita puede acomodar un rango composicional muy amplio con valores de x desde 0.1 a 0.59 en la fórmula $Al_2(Al_2+2xSi_{2-2x})O_{10-x}$. Para este trabajo se ha sintetizado la mullita conocida como 3:2, esto es, con la fórmula $3Al_2O_3-2SiO_2$ ó $Al_6Si_2O_{13}$. La ruta sol-gel elegida es la denominada sol-gel polimérico en la que se parte de precursores orgánicos de tipo alcóxido (TEOS) para los cationes de Si y precursores inorgánicos (cloruro de aluminio) para los cationes de Al. Una vez realizada la mezcla de precursores se obtiene un sol que con un calentamiento posterior a 650 °C se convierte en un gel compuesto por una mezcla íntima a la escala molecular de ambos óxidos pero con estructura amorfa y color blanco, que es el utilizado para adicionar a la frita. En la Fig.3 se presenta el organigrama de trabajo para la preparación del gel de mullita.

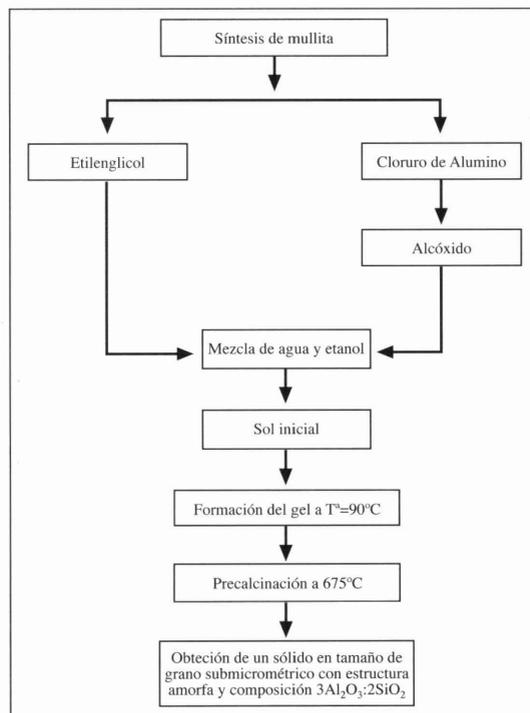


Figura 3. Esquema de las etapas de elaboración del gel de mullita mediante el método sol-gel polimérico.

- iv. *Materiales híbridos*. Estos fueron preparados a partir de mezclas de frita y gel (de mullita y corindón) en una proporción en peso variable desde 98:2 a 70:30 respectivamente. Con estas mezclas, se prepararon barbotinas que fueron aplicadas sobre los diferentes soportes cerámicos mediante un patín de laboratorio obteniendo capas de un espesor de 400 µm. Una vez secas las piezas ya recubiertas con la barbotina, fueron sometidas a distintos ciclos de cocción en función del soporte utilizado.

C) TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

- i. *Caracterización de los materiales en crudo*. Para estudiar el comportamiento térmico de los materiales híbridos desarrollados, y por tanto su adaptabilidad a los soportes, se utilizó un microscopio de calefacción con el fin de estudiar las curvas de sinterización, mientras que su coeficiente de dilatación térmica fue obtenido

mediante técnicas dilatométricas habituales. Por otro lado, las transformaciones del sol en gel y del gel en cristales fueron estudiadas mediante análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG). De igual forma, las mezclas frita-gel fueron estudiadas por ATD para comprobar la existencia de los fenómenos de cristalización a las temperaturas requeridas.

- ii. *Caracterización estructural y microtextural de las piezas cocidas.* Una vez sometidas las piezas al ciclo industrial de cocción en hornos de laboratorio, se analizaron por DRX para identificar las fases cristalinas formadas y se obtuvieron lascas de la corteza de esmalte para estudiar las microtexturas por microscopía electrónica de barrido (MEB).

D) MÉTODO DE ESTUDIO DE PROPIEDADES MECÁNICAS, DE RESISTENCIA QUÍMICA Y ÓPTICAS

- i. *Microdureza.* Este ensayo ha sido obtenido mediante un microdurómetro Vickers, que consiste en un microscopio óptico al cual se acopla un indentador con punta de diamante, realizando la medida de microdureza por la extensión de la marca registrada.
- ii. *Dureza Mohs.* Los ensayos han sido realizados siguiendo la norma UNE67 101.
- iii. *Resistencia a la abrasión.* Los ensayos han sido realizados siguiendo la norma UNE-EN ISO 10545-7, mediante la expresión de resultados por la pérdida de peso.
- iv. *Resistencia química.* Los ensayos han sido realizados siguiendo la norma UNE67 122.
- v. *Coordenadas cromáticas.* Se han hecho ensayos por colorimetría utilizando un equipo Minolta CR200.
- vi. *Brillo.* Los ensayos de obtención de medidas de brillo han sido realizados utilizando un equipo Statistical Novoglass Rhopoint.

III. CARACTERIZACIÓN DE LOS GELES

A) CRISTALIZACIÓN DEL GEL DE MULLITA.

En la Fig. 4 se presenta un diagrama de la evolución con la temperatura del sol con posterioridad a su conversión en gel de baja temperatura, mostrando las pérdidas en peso mediante la curva de análisis termogravimétrico, pudiendo observarse que el gel deja de perder masa a unos 675°C y por lo tanto se convierte en una mezcla de estructura amorfa formada por los óxidos de SiO₂ y Al₂O₃. De igual forma, en la curva de análisis térmico diferencial, se aprecia primero una banda ancha endotérmica correspondiente a la descomposición del gel y un pico muy estrecho exotérmico intenso que corresponde a la temperatura en que se dispara el proceso de cristalización de mullita, entorno a los 990°C. Esta temperatura de síntesis es comparable a la obtenida por otros autores^[13,14]. En consecuencia, para la preparación de los materiales híbridos se precalcinó el gel a temperaturas inferiores a su cristalización y superiores a la del fin de la pérdida de masa, para así obtener un polvo blanco amorfo.

[13] SACKS, M.D.; LEE, H.; PASK, A. (1986) *A review of powder preparation methods and densification procedures for fabricating high density mullite.* J. Am. Ceram. Soc. 69, 6, 167-207.

[14] YOLDAS, B.E. (1992) *Effect of ultrastructure on crystallization of mullite.* J. Mat. Sci. 27, 6667-6672.

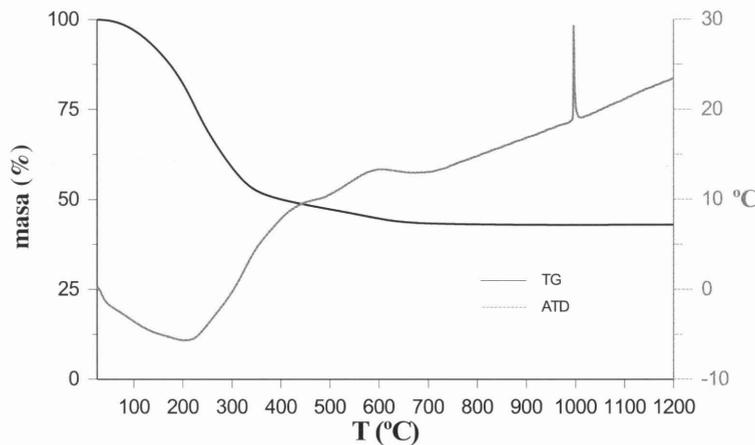


Figura 4. Curvas ATD y TG del gel de mullita obtenidas a 25°C/min, mostrando las transformaciones fundamentales con el proceso de calentamiento.

En la Figura 5 se muestra un diagrama de DRX de la muestra de gel sometida a un ciclo de calcinación similar al del gres porcelánico, esto es, a 1200°C durante 15 minutos. Esta figura refleja que la fase mullita es la única que se forma como consecuencia del tratamiento térmico citado. Es importante destacar la gran cristalinidad del material para un ciclo térmico tan limitado.

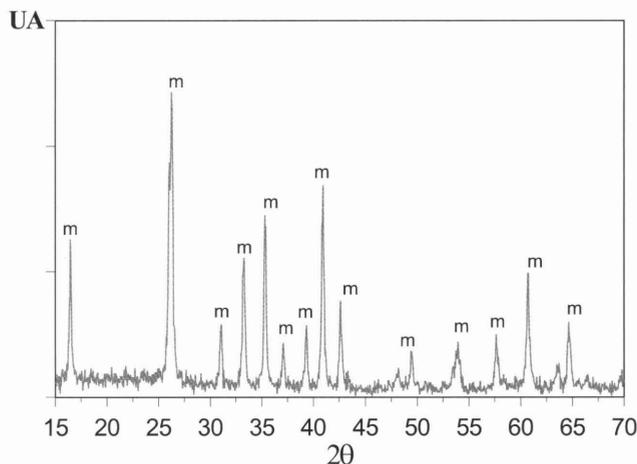


Figura 5. Difractograma del gel de mullita calentado según el ciclo industrial del gres porcelánico (1200°C/15 min.) desarrollando la fase cristalina mullita como única especie.

B) CRISTALIZACIÓN DEL GEL DE CORINDÓN.

En la Fig. 6 aparecen los diagramas de análisis térmico diferencial y termogravimétrico de la resina procedente de la disolución obtenida por el método Pechini. La curva de la evolución de la pérdida de peso (TG) refleja dos pendientes. La primera entre 250 y 375°C correspondiente a la mayor pérdida de peso con pérdida de agua y descomposición de materia orgánica con emisiones de CO₂. Después de este tratamiento el material es de color negro, debido a la presencia de un residuo de carbono en forma de fibras de grafito, según pudo observarse por MEB. La segunda pérdida mucho menos acusada corresponde a la combinación de carbono residual con el oxígeno atmosférico y formación de CO₂. Puede apreciarse que las pérdidas de masa terminan entorno a los 750°C. La curva

de ATD presenta dos picos exotérmicos finos correspondientes a la primera pérdida de peso y un pico exotérmico ancho correspondiente a la segunda pérdida. Sin embargo, a diferencia del gel de mullita no se observa ningún pico de cristalización. Para comprobar la temperatura del inicio de la cristalización del gel se hicieron tratamientos térmicos prolongados a diferentes temperaturas, comprobando que el inicio de la cristalización ocurría a 950 °C. En este sentido, las resinas fueron calcinadas a temperaturas de 750 °C para eliminar toda la materia orgánica y los restos de carbono, y poder utilizar este gel amorfo en los materiales híbridos.

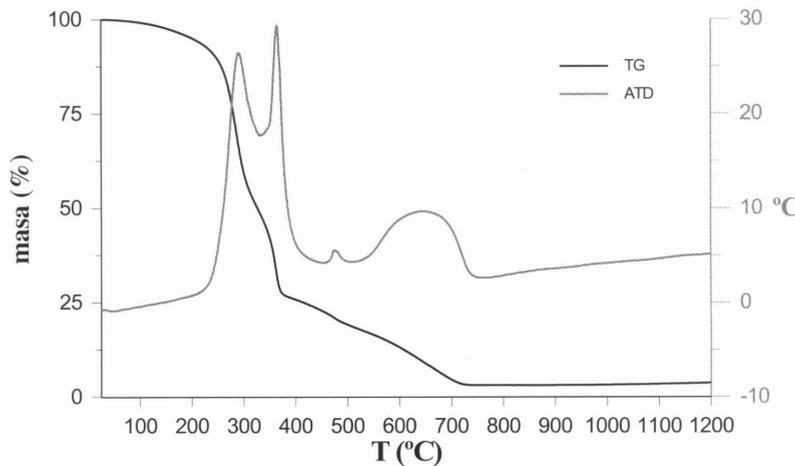


Figura 6. Curvas ATD y TG de la resina Pechini para la síntesis de corindón, mostrando las transformaciones más importantes con la temperatura.

Para comprobar la capacidad de cristalización del gel precalcinado, se sometió a un tratamiento térmico idéntico al gel de mullita, esto es, 1200°C durante 15 minutos. En la Fig. 7 se presenta el diagrama DRX de la muestra en polvo, pudiendo apreciar la cristalización de corindón como única fase presente en la muestra.

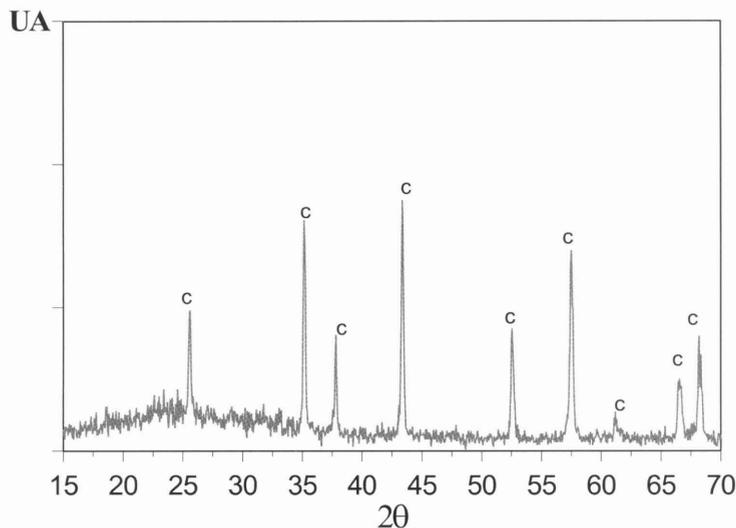


Figura 7. Difractograma del gel de corindón calentado según el ciclo industrial del gres porcelánico (1200°C/15 min.) desarrollando la fase cristalina corindón como única especie.

IV. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS

A) CRISTALIZACIÓN DEL MATERIAL FRITA A - GEL DE MULLITA.

Para la preparación de materiales híbridos se prepararon mezclas con diferentes proporciones frita-gel. En la Fig. 8 se presenta una curva ATD de un híbrido con 5% de gel, presentando una T_g alrededor de 700°C y un exotérmico de cristalización alrededor de los 1000°C. En la Fig. 9, como ejemplo, se presenta un diagrama de DRX de una pieza de gres porcelánico esmaltada con el material híbrido con gel al 5% en peso, pudiendo observar la presencia de mullita (m), pero además la aparición de otras dos fases, corindón (c) y de forma muy minoritaria también anortita (a). Así mismo, en esta figura se observa una banda ancha correspondiente a la matriz vítrea que contiene los cristales.

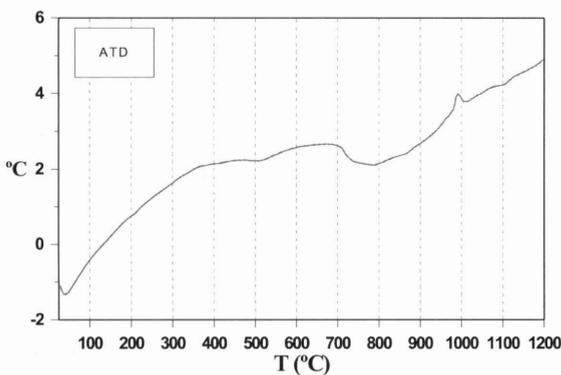


Figura 8. Curva ATD del material híbrido frita A-gel de mullita mostrando la zona de la T_g y el pico exotérmico de cristalización.

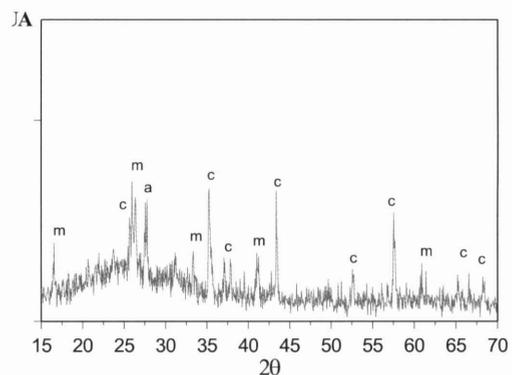


Figura 9. Difractograma de la pieza esmaltada y cocida con el material híbrido en el que se puede indentificar la fase mullita (m), y donde además aparece corindón (c) y anortita (a) como fase muy minoritaria.

En la Figura 10 se presenta un ejemplo del tipo de microtexturas que se pueden obtener en los esmaltes vitrocerámicos desarrollados, para este caso, corresponde a una pieza de gres porcelánico con un 5% de gel en la mezcla inicial. En esta figura se observan agrupaciones de cristales según morfologías redondeadas correspondiente a fenómenos de inmiscibilidad en estado líquido, en las cuales aparecen las cristalizaciones de mullita y corindón. Los cristales de anortita aparecen dispersos por el esmalte.

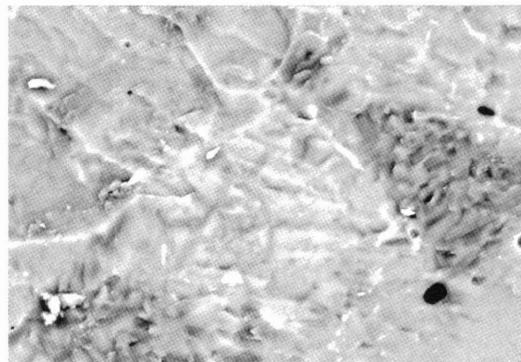


Figura 10. Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido utilizando el detector de electrones retrodispersados, en donde se pueden distinguir zonas ovales de tonalidad más oscura que corresponden a las zonas de cristalización de mullita y corindón, y en la parte central de la imagen se pueden observar cristales tabulares de anortita.

B) CRISTALIZACIÓN DEL MATERIAL FRITA B - GEL DE CORINDÓN.

En la Figura 11 se presenta un diagrama ATD de un material compuesto por un 5% de gel, presentando una T_g alrededor de 675 °C y un pico exotérmico de cristalización alrededor de los 975°C. En la Fig. 12 se presenta un difractograma de una pieza de gres de pasta roja esmaltado con el material híbrido anterior, pudiendo observar la presencia exclusiva de corindón sin la aparición de otras fases cristalinas. También se puede observar una banda ancha correspondiente al vidrio del esmalte vitrocerámico.

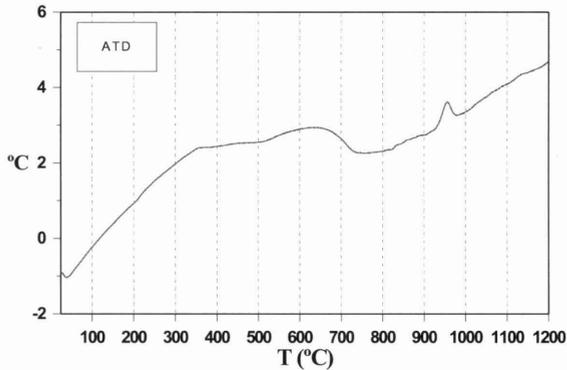


Figura 11. Curva ATD del material híbrido fritado B-gel de corindón mostrando la zona de la T_g y el pico exotérmico de cristalización.

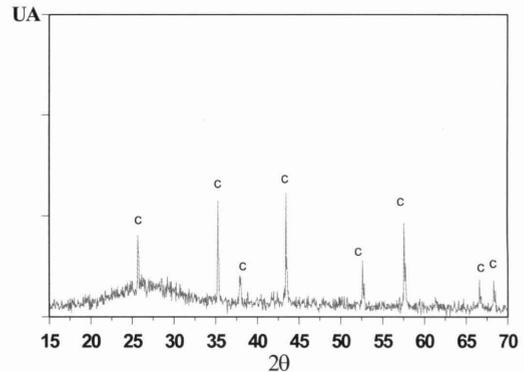


Figura 12. Difractograma de la pieza esmaltada y cocida con el material híbrido en el que se puede identificar la fase corindón como única especie cristalizada.

En la Fig. 13 se muestra un ejemplo del tipo de microtexturas que se pueden obtener en los esmaltes vitrocerámicos de corindón, que corresponde a la pieza de gres de pasta roja con un esmalte que contiene un 5% de gel inicial en la mezcla. En esta figura se observan cristales dispersos de corindón con morfologías fibrosas y tabulares sin relación directa con fenómenos de inmiscibilidad en estado líquido.

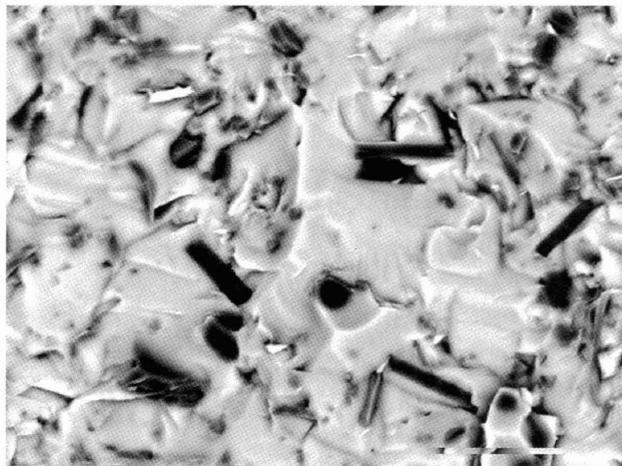


Figura 13. Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido utilizando el detector de electrones retrodispersados, en donde se pueden distinguir los cristales de corindón en tonalidad oscura mostrando formas tabulares y fibrosas y una distribución de tamaños de cristal comprendida entre 1 y 3 μm .

C) PROPIEDADES TÉRMICAS Y DILATOMÉTRICAS DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS

En las Fig. 14 y 15 se muestran las curvas de sinterización de dos ejemplos de los

materiales híbridos desarrollados obtenidas por microscopía de calefacción correspondientes al esmalte vitrocerámico de corindón y mullita respectivamente. Se puede observar como una vez iniciado el proceso de cristalización a unos 1000°C, la sinterización cesa.

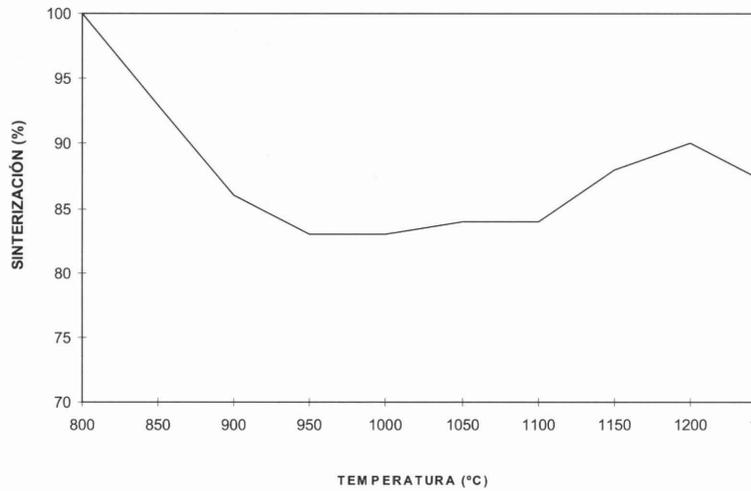


Figura 14. Curva de sinterización del material vitrocerámico de corindón, presentando el porcentaje de sinterización frente a la temperatura.

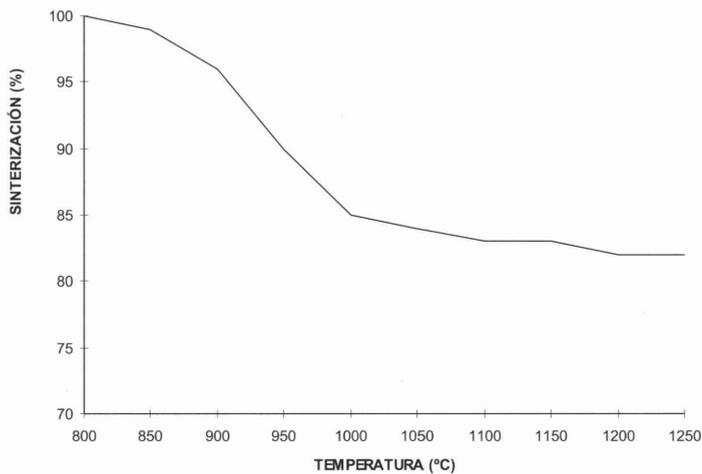


Figura 15. Curva de sinterización del material vitrocerámico de mullita, presentando el porcentaje de sinterización frente a la temperatura.

Por otro lado, se ha realizado un estudio dilatométrico de los esmaltes vitrocerámicos obteniendo valores del coeficiente de dilatación lineal en el rango de $55-70 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

VI. PROPIEDADES DE RESISTENCIA MECÁNICA Y QUÍMICA

La siguiente tabla recoge de forma resumida algunos valores de las propiedades mecánicas superficiales así como de resistencia al ataque químico:

A título comparativo se realizaron medidas de la pérdida de peso por abrasión a soportes de gres porcelánico pulido obteniendo valores de 200 mg., lo que evidencia los buenos resultados obtenidos con los esmaltes híbridos desarrollados.

	PROPIEDADES SUPERFICIALES			ATAQUE QUÍMICO		PROPIEDADES ÓPTICAS			
	Vickers	Mohs	Pérdida peso Abrasión (mg)	Ácido	Básico	Brillo (60°)	L*	a*	b*
ESMALTE MULLITA	1050	7-8	60	NO	NO	10	86,5	0,4	2,4
ESMALTE CORINDÓN	950	6-7	65	NO	NO	7	90,8	-0,2	0,3

Tabla 1

VII. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se han obtenido en el presente trabajo son las siguientes:

1. Se han desarrollado fritas con altos contenidos en SiO_2 y Al_2O_3 a partir de materias primas industriales que den lugar a un fundido a temperaturas entorno a los 1450°C y con capacidad potencial de cristalización si son tratadas con posterioridad en un ciclo térmico industrial de los del tipo del pavimento cerámico.
2. Se han desarrollado geles mediante el proceso sol-gel con capacidad para cristalizar mullita y corindón a temperaturas inferiores a 1000°C , a partir de la ruta sol-gel polimérico y ruta Pechini, respectivamente.
3. Se han preparado materiales híbridos formados por dos componentes: frita y gel precalcinado, útiles como esmaltes vitrocerámicos para recubrimientos de soportes de pavimento cerámico. Estos esmaltes poseen propiedades mecánicas y de resistencia química muy superiores a los esmaltes tradicionales.