

Capas finas de ZrO_2 para mejorar la resistencia química de los vidriados mates de calcio

M.D. PALACIOS. S. MESTRE. M.J. ORTS. E. BLASCO

Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE). Universitat Jaume I.
Campus Universitario Riu Sec. Avda. Vicente Sos Baynat s/n. 12006 Castellón. España.

La resistencia al ataque químico de vidriados cerámicos susceptibles al mismo, concretamente formulados a partir de una fritada mate de calcio, se ha mejorado depositando en la superficie una capa delgada de óxido de circonio. Un sol de circonio estabilizado es el precursor de la capa, el cual se deposita mediante aerografía sobre el vidriado cocido y con un tratamiento térmico suave ($T_{\max} \approx 400$ °C), es transformado en ZrO_2 y anclado a la superficie. Los ensayos de resistencia química demuestran que el vidriado protegido no sufre un ataque apreciable visualmente por parte del ácido clorhídrico concentrado, condiciones en las que el mismo vidriado sin el recubrimiento resulta gravemente dañado. El precursor utilizado genera una capa de óxido de circonio que protege el vidriado subyacente, de modo que el ataque químico por parte del ácido clorhídrico queda confinado al entorno de las grietas y discontinuidades de la capa depositada.

Palabras clave: vidriados, ataque ácido, protección, óxido de circonio

ZrO_2 thin films to improve the chemical resistance of calcium matt glazes

The chemical resistance of ceramic glazes susceptible to it, and more specifically the glazes formulated with a calcium matt frit, is enhanced by depositing on the surface a thin layer of zirconium oxide. A stabilized zirconia sol is the precursor of the layer, which is deposited by spray painting over the glaze, and with a mild heat treatment ($T_{\max} \approx 400$ °C) is transformed into ZrO_2 and anchored to the glaze's surface. Chemical resistance tests show that the protected glaze does not suffer a visually significant attack by concentrated hydrochloric acid, conditions under which the same glaze without the coating is severely damaged. The used precursor generates a zirconium oxide layer that protects the underlying glaze, so that the chemical attack by the hydrochloric acid is confined to cracks and discontinuities in the deposited layer

Keywords: glazes, acid attack, protection, zirconium oxide

1. INTRODUCCIÓN

La deposición de recubrimientos de óxidos cerámicos sobre metales para evitar o reducir considerablemente la corrosión es una aplicación industrial muy importante y que genera un volumen de negocio muy amplio (1-3). Entre los materiales utilizados se halla el óxido de circonio, uno de los materiales cerámicos más refractarios y más resistentes a los agentes químicos agresivos. Los recubrimientos de ZrO_2 se utilizan preferentemente como barrera anti-corrosión en metales y aleaciones (4-7).

Las aplicaciones de los recubrimientos de óxidos también han recibido atención por parte del sector de baldosas cerámicas en los últimos años, siendo uno de los aspectos más investigados la obtención de recubrimientos de TiO_2 con actividad fotocatalítica (8,9). Sin embargo, la mejora de la resistencia química de los vidriados no ha recibido la misma atención.

Los vidriados de las baldosas cerámicas deben ser estables frente al ataque de agentes químicos agresivos, como ácidos o bases fuertes presentes en algunos productos de limpieza, aspecto que ha sido objeto de algunos trabajos,

como los de Escoda y colaboradores (10). La composición y la microestructura del vidriado condicionan su estabilidad frente a ácidos o bases, no siendo la misma ante ambos. Así, se ha descrito que un vidriado rico en sílice y totalmente amorfo es más propenso a ser atacado por bases, mientras que un vidriado que contenga fases cristalinas desvitrificadas es más propenso al ataque por ácidos. La menor resistencia a los ácidos se debe a la presencia de cristales en la superficie del vidriado, principalmente de anortita ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) y wollastonita ($CaO \cdot SiO_2$). El mecanismo del ataque no se comprende por completo, pero se ha sugerido que la corrosión se localiza principalmente en la interfase entre los cristales y la fase vítrea (11-13).

En este trabajo se ha investigado una vía para mejorar la resistencia química de los vidriados, tomando como referencia un vidriado mate de calcio, que es especialmente sensible al ataque ácido. Para proteger la superficie se propone la deposición de una capa de óxido de circonio partiendo de un precursor líquido y realizando posteriormente un tratamiento térmico a baja temperatura.

La síntesis del precursor del ZrO_2 se ha realizado mediante la técnica sol-gel. Esta técnica consiste en una reacción entre compuestos de circonio solubles en el disolvente escogido (nitratos, alcóxidos, etc.), con sustancias capaces de provocar su hidrólisis y polimerización para generar un sol. Dicho sol, mediante un proceso de envejecimiento, da lugar a un gel, el cual por calcinación a temperaturas inferiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ permite obtener el óxido de circonio. Los disolventes utilizados habitualmente en este tipo de reacciones son disolventes orgánicos, especialmente alcoholes, ya que debido a las reacciones de hidrólisis implicadas en la transformación del sol en gel, la estabilidad del sol es mayor en medios orgánicos. Sin embargo, también se puede utilizar el agua para determinados óxidos, y desde un punto de vista medioambiental resulta más conveniente, aunque ello suponga la necesidad de introducir aditivos para estabilizar el sol y evitar la transición al gel.

La base del sol acuoso de circonio utilizado ha sido un complejo de oxalato y circonio cuya preparación ha sido descrita por Glen y colaboradores (14). Sin embargo, fue necesario incrementar su estabilidad para obtener un precursor manejable. Para ello se han utilizado ciertos aditivos como los glicoles o las celulosas, de los cuales se había descrito previamente su capacidad para estabilizar soles acuosos (15,16).

El sol de circonio (previamente estabilizado para evitar la transición al gel) aplicado mediante aerografía sobre el vidriado cerámico y sometido posteriormente a un tratamiento térmico generaría un recubrimiento de óxido de circonio capaz de mejorar la resistencia química de la superficie del vidriado (15,17).

2. EXPERIMENTAL

La síntesis del sol de circonio se llevó a cabo a partir de oxiclورو de circonio octahidrato (Alfa-Aesar) y ácido oxálico (Aldrich). En determinados experimentos también se incorporó a la disolución metilhidroxixelulosa (MHC, Hercules) y/o etilenglicol (ETG, Panreac Química), como aditivos para estabilizar el sol. El procedimiento general utilizado consistió en la reacción a temperatura constante (T_R) de una disolución de ácido oxálico con otra de cloruro de circonio, manteniendo la agitación un tiempo prefijado (t_r), finalizado el cual se obtuvo el sol, al que se incorporaron eventualmente los aditivos escogidos. Se realizaron varios experimentos hasta obtener un sol que mantuviese su estabilidad un mínimo de 148 horas.

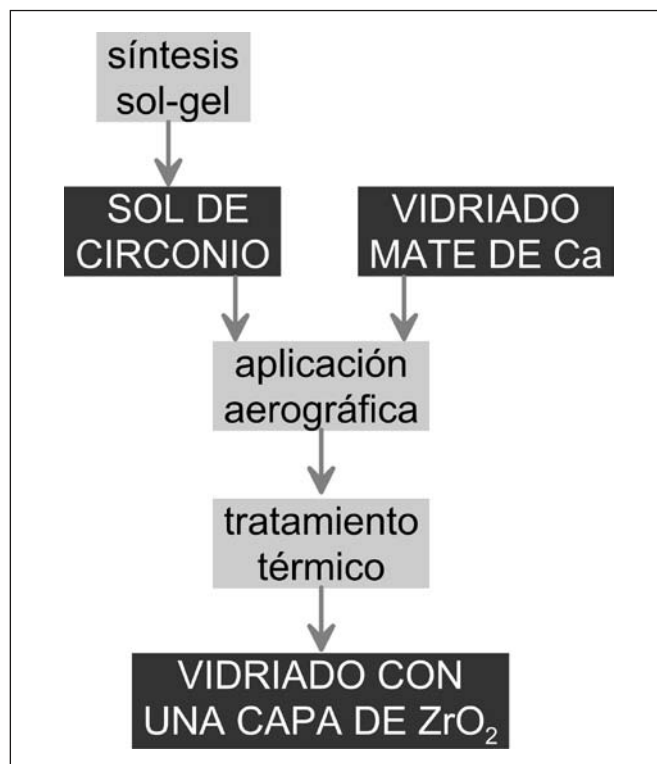


Figura 1: Esquema del proceso de obtención de la capa protectora

El sol estable se aplicó mediante aerografía sobre fragmentos de baldosas cocidas (piezas de $8 \times 8\text{ cm}^2$ de superficie), cuyo vidriado había sido formulado con una frita industrial tipo mate de calcio, depositándose aproximadamente 10 ml de sol en cada fragmento. Posteriormente las piezas se sometieron a un tratamiento térmico en un horno eléctrico de laboratorio (RHF1400, Carbolite Furnaces Ltd. UK), consistente en un calentamiento a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$, seguido de una permanencia de 15 minutos a dicha temperatura, para finalizar con un enfriamiento natural hasta temperatura ambiente (Figura 1).

Los fragmentos de baldosa, tanto con el vidriado original como protegido mediante la capa de óxido de circonio, se sometieron a un ensayo de determinación de la resistencia a los ácidos, siguiendo el método descrito en la norma UNE EN ISO 10545-13 (18). Dicho ensayo mantiene en contacto durante cuatro días un área determinada de la superficie esmaltada

TABLA 1: CONDICIONES DE OPERACIÓN UTILIZADAS PARA PREPARAR LOS PRECURSORES.

Experimento	$[\text{ZrOCl}_2]$ (M)	$[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]$ (M)	aditivos	T_R ($^\circ\text{C}$)	t_r (min)	Estabilidad (h)
A01	0,500	0,500	-	25	10	< 1
A02	0,125	0,125	-	25	10	< 1
A03	0,125	0,250	-	25	10	< 1
A04	0,500	0,250	-	90	30	2
A05	0,500	0,250	ETG	90	30	24
A06	0,500	0,250	ETG+MHC	90	30	148

TABLA 2: RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE RESISTENCIA AL ATAQUE ÁCIDO.

vidriado	HCl 18%	
	Resultado	Clasificación
Original	Sin efectos visibles. Lápiz permanente	GHB
Protegido	Sin efectos visibles. Lápiz borrado en húmedo	GHA

con un volumen de reactivo (HCl 18 % (v/v)), y al finalizar se evalúa si las características de la superficie del vidriado en el área ensayada ha cambiado con respecto a la superficie sin ensayar del mismo. Según la norma el resultado puede ser GHA, GHB o GHC, si, respectivamente, no se aprecian efectos visibles y la marca de un lápiz se limpia con un paño húmedo, no se aprecian efectos visibles y la marca del lápiz no se limpia con un paño húmedo, o se produce una pérdida parcial o total de la superficie original. Aunque la norma no exige identificar la causa de los cambios, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (FEG SEM QUANTA 200F, FEI Co, USA), dotado de análisis químico mediante dispersión de energías de rayos X (Génesis 7000 SUTW, EDAX, USA), para identificar los cambios en la microestructura y la composición química de la superficie relacionados con la mejora de la resistencia al ataque químico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis del precursor

El objetivo principal de la síntesis del sol fue asegurar la estabilidad de éste durante un periodo razonable durante el cual no se produjese la gelificación, ya que era un requisito fundamental para su aplicación mediante aerografía. En la

Tabla 1 se recogen los datos de los reactivos, concentración, temperatura y tiempo de reacción empleados en cada uno de los experimentos realizados. En los experimentos A01 a A03, la adición de la disolución de circonio se realizó a temperatura ambiente, gota a gota sobre la de ácido oxálico para evitar la formación de un gel. En los tres casos se produjo la gelificación al detener la agitación o pocos minutos después, sin que la progresiva reducción en las concentraciones de partida mejorase la estabilidad. En el experimento A04 las disoluciones se calentaron previamente a 90°C, se mezclaron rápidamente y prolongó el tiempo de agitación manteniendo la temperatura, obteniéndose un sol que se mantuvo estable durante 2 horas.

Para aumentar el tiempo de estabilidad del sol se ensayaron los aditivos seleccionados, en soles obtenidos en condiciones idénticas a las del experimento A04, y tras enfriar hasta temperatura ambiente. En el experimento A05 se le añadió al sol 1/3 de su volumen de ETG (este reactivo, según la bibliografía consultada, favorece la separación entre los grupos hidroxilos presentes en el sol, formando puentes que impiden su condensación (16)), obteniéndose un incremento de la estabilidad de 2 a 24 horas. En el experimento A06, además del etilenglicol, se añadió al sol 1/7 de su volumen de una disolución acuosa de MHC (2,3 % en peso), obteniéndose un líquido estable durante 148 horas, que ya fue considerado adecuado para generar la capa de óxido de circonio.

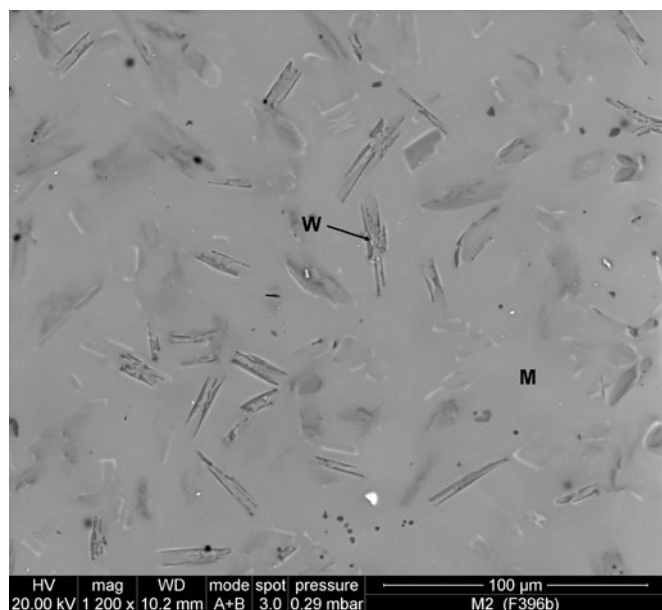


Figura 2: Superficie del vidriado original (potencial de aceleración: 20 kV).

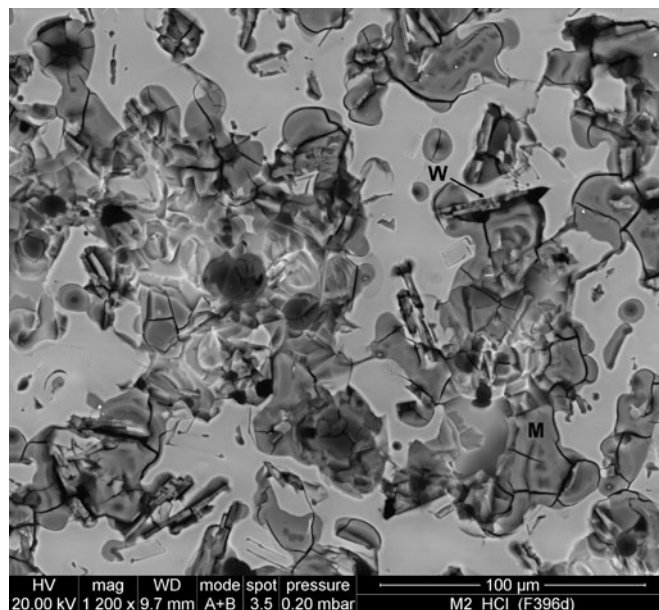


Figura 3: Superficie del vidriado original tras el ensayo de ataque ácido (potencial de aceleración: 20 kV).

3.2 Obtención de la capa protectora y efecto sobre la resistencia química

Como resultado de la aplicación del sol, la cantidad de óxido de circonio depositada sobre las piezas fue de 0,005 g/cm² aproximadamente, que teniendo en cuenta la densidad del ZrO₂ y la superficie de las mismas, permite estimar que el espesor medio de la capa se hallaría en el entorno de 150 nm.

La deposición de la capa de óxido de circonio no alteró el aspecto visual de la superficie del vidriado, si bien cabía esperar un incremento en el brillo causado por el elevado índice de refracción del ZrO₂. Este hecho se puede

interpretar considerando que la matidez del vidriado se halla en el intervalo donde el observador humano posee poca sensibilidad a pequeños cambios de brillo, con lo que el efecto de la capa de ZrO₂ depositada se hallaría por debajo de su umbral de discriminación (19).

Los ensayos de ataque químico evidenciaron las diferencias existentes entre el vidriado original, y el protegido con la capa de óxido de circonio. El vidriado original resultaba dañado por el HCl 18% (v/v) (Tabla 2), lo cual era coherente con la baja resistencia a los ácidos descrita para los mates de calcio (una caracterización anterior del vidriado original demostró que superaba el ensayo de ataque con ácidos diluidos y bases concentradas, por ello no se realizaron dichos ensayos sobre el vidriado protegido). En cambio, las piezas protegidas con la capa de óxido de circonio superaron los ensayos. Con ello se demostraba que la capa depositada era suficiente para incrementar notablemente la resistencia a los ácidos de los mates de calcio, y además se podía obtener mediante procedimientos simples.

3.3 Caracterización de las superficies

La caracterización mediante MEB y EDX de las superficies del vidriado original y el protegido, antes y después del ensayo de ataque químico con HCl 18% (v/v), reveló el mecanismo por el cual se consiguió mejorar la resistencia al ataque ácido.

En el caso del vidriado mate de calcio original, la microestructura superficial consistía en unos cristales aciculares de tonalidad oscura, rodeados de una matriz vítrea de aspecto homogéneo (referenciados como W y M en la Figura 2). Tras el ensayo de ataque ácido, la superficie presentaba daños muy notables (Figura 3), ya que se habían generado zonas de hasta 150 μm de longitud en las que la matriz vítrea aparecía oscurecida y cuarteada, apreciándose regiones en las que podría haberse desprendido. Estas zonas atacadas se localizaban principalmente alrededor de zonas de poros y junto a los cristales, que también aparecían oscurecidos

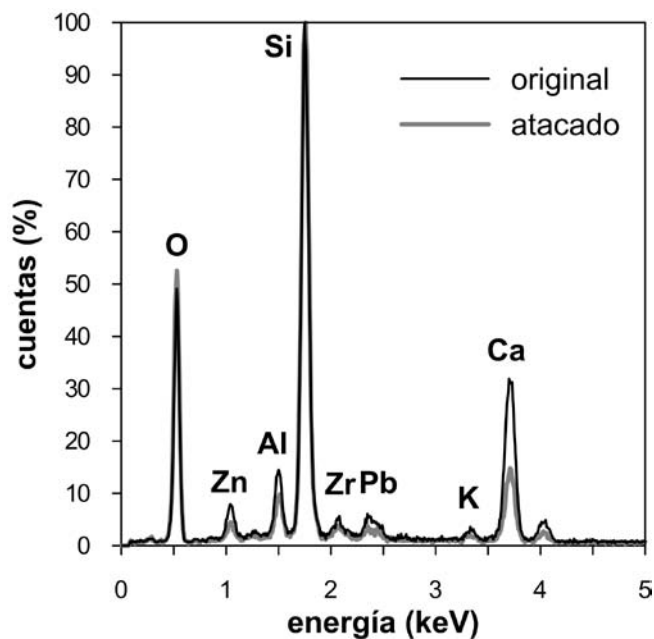


Figura 4: Comparación de los análisis por EDX de la superficie del vidriado mate de calcio, correspondientes al vidriado original y después del ensayo de ataque ácido.

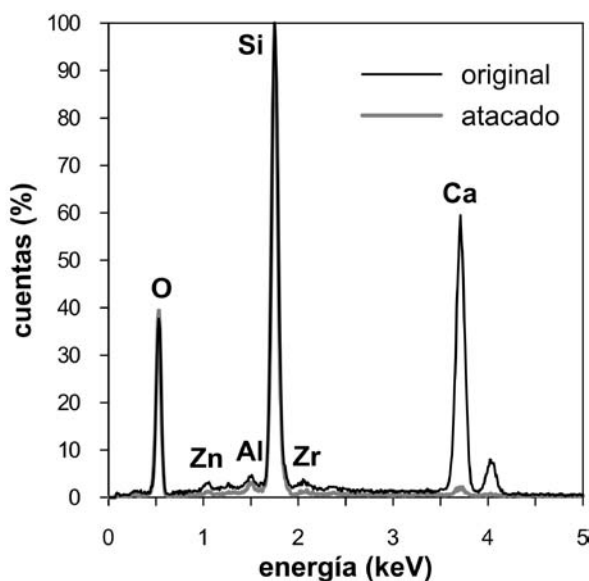


Figura 5: Comparación de los análisis por EDX de los cristales presentes en el vidriado, correspondientes al vidriado original y después del ensayo de ataque ácido.

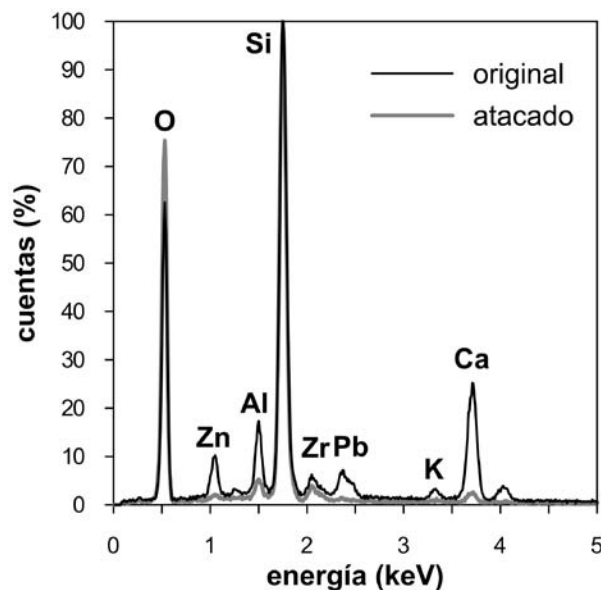


Figura 6: Comparación de los análisis por EDX de la fase vítrea presente en el vidriado, correspondientes al vidriado original y después del ensayo de ataque ácido.

y cuarteados. Estos cambios en la microestructura se hallaban asociados a cambios importantes en la composición química superficial. El análisis mediante EDX de la superficie del vidriado original indicó que estaba compuesta por Si, O, Ca, K, Al, Zr, Zn y Pb, pero que tras el ataque químico se empobrecía notablemente en calcio, así como en aluminio y otros elementos en menor medida (Figura 4). Por tanto se concluye que el ataque químico se produce principalmente por extracción de calcio del vidriado. Sin embargo, dicho ataque no es homogéneo, ya que los cristales son los que sufren una mayor pérdida de calcio (Figura 5), en comparación con la fase vítrea residual (Figura 6). Es muy probable que dichos cristales fuesen de wollastonita, ya que están formados principalmente por Si, O y Ca (según el análisis semicuantitativo por EDX los porcentajes molares eran un 56% de SiO_2 y un 41% de CaO, que se corresponde aproximadamente a la estequiometría de la wollastonita, que por otra parte es una fase muy habitual en los vidriados mates de calcio (20)). La wollastonita se hidroliza en medio ácido liberando Ca^{2+} (21), y por tanto es más proclive al ataque por HCl que la fase vítrea residual, además de contar con el efecto favorable al ataque propuesto para la interfase entre el cristal y la fase vítrea residual. En cuanto a la aparición de las grietas, se ha descrito que la lixiviación del calcio y otros elementos implica una contracción de la capa más superficial del vidrio residual, que se traduce en un agrietamiento, y en ocasiones en la obtención de una superficie desescamada (22), que parece ser el fenómeno acontecido en la muestra.

En el caso del vidriado protegido con la capa de ZrO_2 , se comprobó que el óxido de circonio había formado una capa bastante homogénea, cubriendo prácticamente toda la superficie del vidriado, si bien se apreciaban pequeñas discontinuidades, que estaban concentradas sobre los cristales situados en la superficie (Figura 7). Aparentemente la adhesión del óxido de circonio era buena sobre la fase vítrea, pero más problemática sobre los cristales. La presencia de dicha capa fue confirmada por el incremento en la señal del circonio obtenida mediante EDX con respecto al vidriado original (Figura 8). La caracterización de la superficie del vidriado protegido tras el

ensayo de ataque químico con HCl 18%, indicó que la capa de ZrO_2 no había protegido por completo la superficie (figura 9), aunque los daños eran mucho menores, y por ello no se apreciaba visualmente un cambio de aspecto. Comparando con el vidriado original atacado, se apreció una disminución en el tamaño de las zonas vítreas de aspecto oscurecido y cuarteado, que además se localizaban alrededor de los poros y de los cristales. Por tanto se deduce que las discontinuidades de la capa aplicada son los puntos por donde se puede iniciar el ataque ácido, ya que donde ésta es continua, no existe posibilidad de contacto entre el ácido y el vidriado.

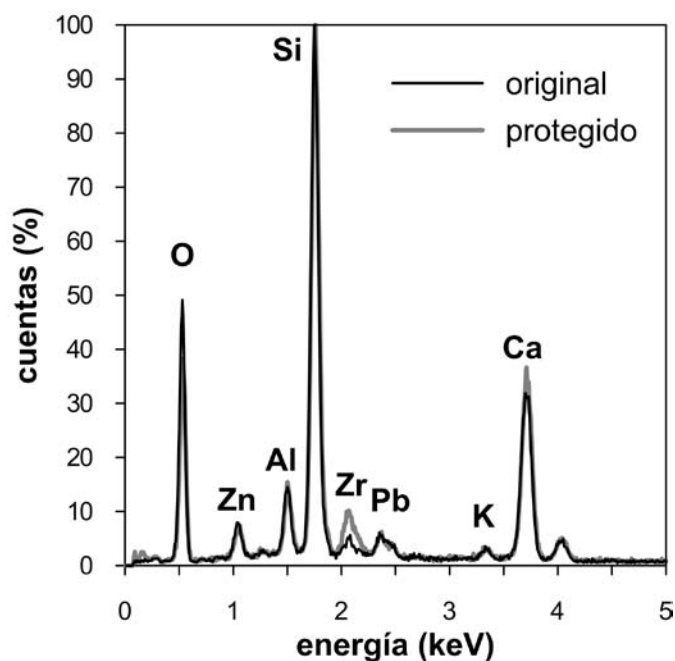


Figura 8: Comparación de los análisis por EDX de la superficie del vidriado mate de calcio, correspondientes al vidriado original y tras la deposición de la capa protectora.

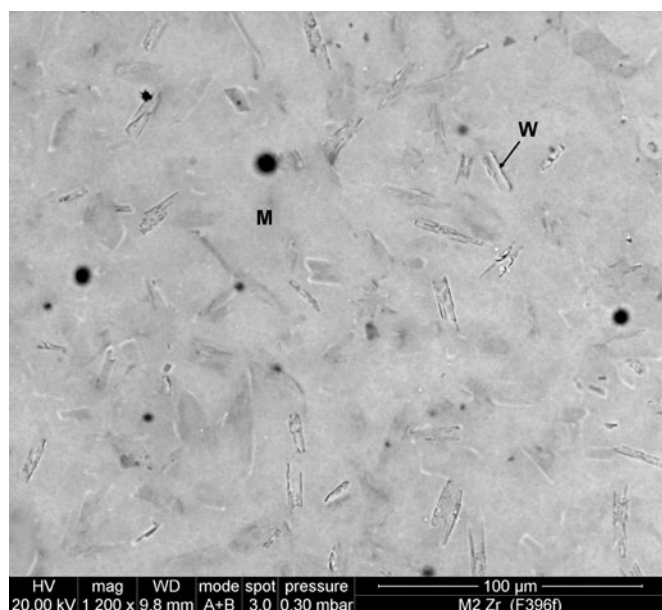


Figura 7: Superficie del vidriado mate tras la deposición de la capa protectora (potencial de aceleración: 20 kV)

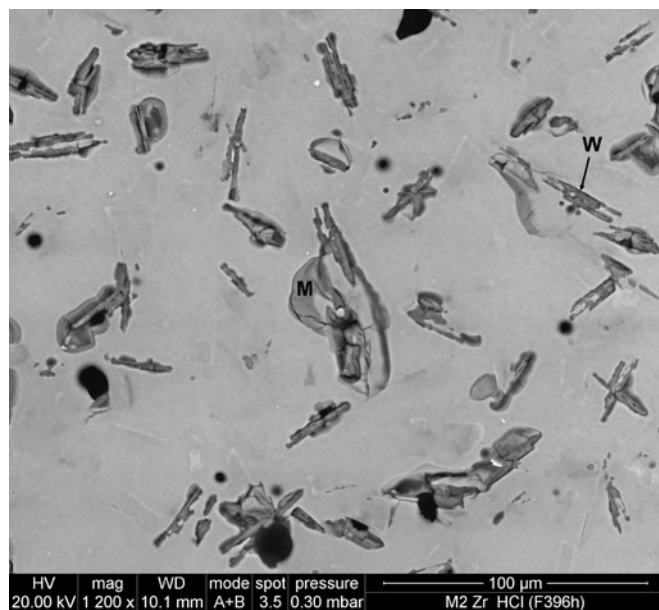


Figura 9: Superficie del vidriado mate protegido tras el ensayo de ataque ácido (potencial de aceleración: 20 kV).

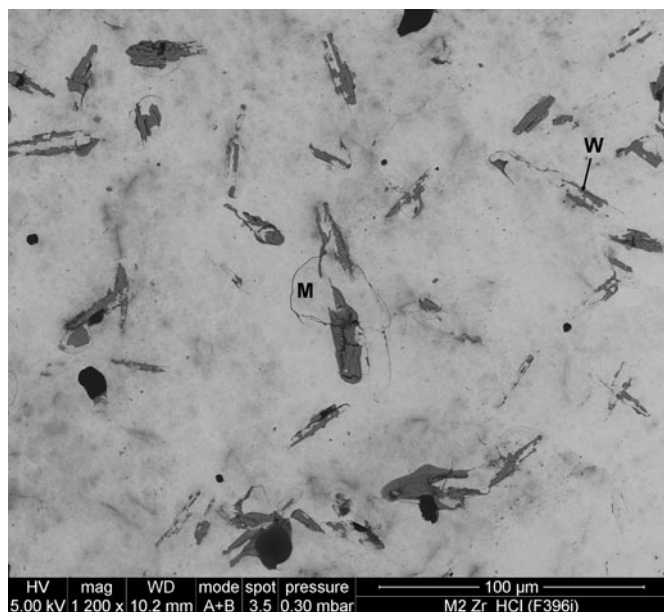


Figura 10: Superficie del vidriado mate protegido tras el ensayo de ataque ácido (potencial de aceleración: 5 kV).

De hecho, al comparar las imágenes de MEB realizadas con distintos potenciales de aceleración de los electrones para revelar las características de zona más próxima a la interfase aire-vidriado, (20kV en la Figura 9 y 5 kV en la Figura 10), se aprecia como el ensayo de ataque ácido aparentemente no modifica la capa de ZrO_2 , pero altera el vidriado subyacente partiendo de las discontinuidades en la capa protectora, que al estar localizadas sobre los cristales, favorecen el ataque tanto a la fase vítrea como a dichos cristales, promoviendo que la capa protectora se desprenda en los alrededores de los cristales.

4. CONCLUSIONES

Se ha estabilizado un sol de circonio en medio acuoso incorporando dos aditivos, etilenglicol y metilhidroxixelulosa. Dicho sol genera una capa protectora frente al ataque ácido en vidriados cocidos tipo mate de calcio, aplicándolo mediante aerografía y transformándolo en ZrO_2 con un tratamiento térmico suave.

La capa de ZrO_2 mejora notablemente la resistencia de los vidriados tipo mate de calcio frente al ataque de ácidos concentrados, ya que no se producen cambios apreciables visualmente tras el ensayo normalizado correspondiente. Sin embargo, se ha detectado que la protección no es completa, ya que los poros y los cristales presentes en la superficie del vidriado son zonas donde la deposición de la capa no es perfecta, rompiéndose su continuidad, y por tanto son puntos por donde se puede iniciar el ataque químico. En cambio, las zonas vítreas de la superficie superan inalteradas el ataque químico.

El procedimiento desarrollado abre la posibilidad de mejorar la resistencia al ataque ácido de otros tipos de vidriados, que también presentan problemas de estabilidad química.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto ha sido financiado por el Instituto Valenciano de la Pequeña y Mediana Empresa (IMPIVA) en el marco del programa operativo cofinanciado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), los autores agradecen el apoyo a la realización del presente trabajo (Proyecto IMIDIC2009/10 del programa de Investigación, Desarrollo e Innovación).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y. Tamar, D. Mandler, Corrosion inhibition of magnesium by combined zirconia silica sol-gel films, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 5118–5127.
- [2] R. Romero Pareja, R. López Ibáñez, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, D. Leinen, Corrosion behaviour of zirconia barrier coatings on galvanized steel, *Surf. Coat. Technol.*, 200, 6606–6610 (2006).
- [3] L. Haibin, L. Kaiming, M. Lefu, G. Shouren, W. Shuangxi, Oxidation protection of mild steel by zirconia sol-gel coatings, *Mater. Lett.*, 51, 320–324 (2001).
- [4] S.K. Tiwari, J. Adhikary, T.B. Singh and R. Singh, Preparation and characterization of sol-gel derived yttria doped zirconia coatings on AISI 316L, *Thin Solid Films*, 517, 4502–4508 (2009).
- [5] M. L. Zheludkevich, I. M. Salvado, M. G. S. Ferreira, Sol-gel coatings for corrosion protection of metals, *J. Mater. Chem.*, 15, 5099–5111 (2005).
- [6] N. Zhao, D. Pan, W. Nie, X. Ji, Two-Phase Synthesis of Shape-Controlled Colloidal Zirconia Nanocrystals and Their Characterization, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 10118–10124 (2006).
- [7] P. Zurlini, A. Lorenzi, I. Alfieri, G. Gnappi, A. Montenero, N. Senin, R. Groppetti, P. Fabbri, Titanium and zirconium hard coatings on glass substrates prepared by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, 517, 5881–5887 (2009).
- [8] H. García, F. Llabrés, E. Domínguez, R. Artigas, F. Raya, F. Sierra, J.L. Ros., Porcelánico Bionitile: reducción selectiva de NO_x ambiental con productos cerámicos esmaltados aditivados con una composición conteniendo dióxido de titanio y potenciadores, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 48, 2, 91–94 (2009).
- [9] N. Arconada, Y. Castro, A. Durán, Recubrimientos meso-estructurados de TiO_2 -anatasa obtenidos por el método EISA con actividad fotocatalítica, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* 49, 6, 405–412 (2010).
- [10] L. Escoda, M.Lledó, J.J. Suñol, P. Roura, J. Carda, Estudio sobre la resistencia química de baldosas cerámicas no-esmaltadas para pavimentos industriales, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 42, 2, 85–88 (2003).
- [11] L. Fröberg, L. Hupa, M. Hupa, Corrosion of the crystalline phases of matte glazes in aqueous solutions, *J. Am. Ceram. Soc.*, 29, 7–14 (2009).
- [12] L. Fröberg, T. Kronberg, S. Tornblom, L. Hupaa, Chemical durability of glazed surfaces, *J. Am. Ceram. Soc.*, 27, 1811–1816 (2007).
- [13] V. Cannillo, L. Esposito, E. Rambaldi, A. Sola, A. Tucci, Microstructural and mechanical changes by chemical ageing of glazed ceramic surfaces, *J. Am. Ceram. Soc.*, 29, 1561–1569 (2009).
- [14] G. L. Glen, J. V. Silvrton, J. L. Hoard, Stereochemistry of Discrete Eight-Coördination. III. Tetrasodium Tetrakisoxalatozirconate (IV) Trihydrate, *Inorg. Chem.*, 2, 2, 250–255 (1963).
- [15] R. Ugas-Carrión, F. Sittner, M. Yekehtaz, S. Flege, J. Brötz, W. Ensinger, Influence of stabilizing agents on structure and protection performance of zirconium oxide films, *Surf. Coat. Technol.*, 204, 2064–2067 (2010).
- [16] X. Ju, P. Huang, N. Xu, J. Shi, Influences of sol and phase stability on the structure and performance of mesoporous zirconia membranes, *J. Membrane Sci.*, 166, 41–50 (2000).
- [17] C. Veytizou, J. F. Quinson, Y. Jorand, Preparation of zircon bodies from amorphous precursor powder synthesized by sol-gel processing, *J. Am. Ceram. Soc.* 22, 2901–2909 (2002).
- [18] UNE EN ISO 10545-13: 1998 “Baldosas Cerámicas - Parte 13.
- [19] R.S. Hunter, R.W. Harold. The measurement of the appearance. 2ª Ed. John Wiley & Sons. New York. pp83-85 (1987).
- [20] J.L. Amorós, A. Gozalbo, S. Mestre, M.J. Orts, J. Aparisi, F.J. Ferrando, A.J. Ramos, M. Paulo, B. Campos, Matt glazes in tiles made by fast double firing, *Qualicer 2006: IX Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico*. Castellón: Cámara oficial de comercio, industria y navegación, pp. P.BC209-P.BC222 (2006).
- [21] J.D. Rimstidt, P.M. Dove, Mineral/solution reaction rates in a mixed flow reactor: Wollastonite hydrolysis, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 2509–2516 (1986).
- [22] R.G. Newton, The durability of glass – a review, *Glass Technology*, 26, 1, 21–38 (1985).

Recibido: 24/6/2011
Aceptado: 8/11/2011