IMPACTO DEL EMPLEO DE HIDRÓGENO EN LA COCCIÓN DE BALDOSAS CERÁMICAS. UNA VISIÓN PRÁCTICA

F. Quereda⁽¹⁾, E. Blasco⁽¹⁾, J.L. Amorós⁽¹⁾, A. Saburit⁽¹⁾, I. Segura⁽¹⁾, S. Ferrer⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE). Universitat Jaume I. Castellón. España.

RESUMEN

Entre las diferentes tecnologías que pueden contribuir a la descarbonización de la industria cerámica, se encuentra el empleo de hidrógeno como combustible, ya que su combustión no genera emisiones de CO₂. Sin embargo, la combustión de hidrógeno conlleva una serie de cambios en el proceso de cocción que deben estudiarse detenidamente. Así, es necesario adaptar tanto los productos cerámicos como las variables de trabajo en los equipos industriales, para evitar problemas productivos y de calidad en el producto final.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la simulación de un horno industrial empleando distintas mezclas de gas natural e hidrógeno y a continuación se analiza cómo influye la atmósfera del horno en el comportamiento en la cocción y propiedades de los soportes y vidriados cerámicos. Se consideran diferentes tipologías de baldosas y de esmaltes.

1. INTRODUCCIÓN

La industria de baldosas cerámicas es una industria intensiva en energía, fundamentalmente en consumo de gas natural, alcanzando un total de 13.400 GWh/año de consumo en 2020. El nivel de emisiones de CO_2 del clúster alcanza las 2.770.000 t CO_2 /año, las cuales proceden, aproximadamente, en un 90% de la combustión del gas natural. En este contexto, el Pacto Verde Europeo plantea una reducción de las emisiones del 55% con respecto a 1990 para el año 2030, y la ausencia de emisiones en 2050.

Con estos objetivos de reducción de emisiones tan ambiciosos, el sector deberá modificar radicalmente las tecnologías utilizadas en su proceso productivo. Entre las opciones existentes figura el empleo de hidrógeno como fuente directa de energía térmica por combustión, en los procesos de secado y cocción. La gran ventaja de este proceso es que su combustión sólo produce vapor de agua, y si la energía para su producción es de origen renovable, la emisión directa de CO₂ es nula, y por tanto de gran interés para alcanzar los objetivos de descarbonización previstos.

No obstante, además de la necesidad de producirlo, el uso de hidrógeno como combustible en procesos industriales requiere de un estudio en detalle para conocer la influencia que la atmósfera gaseosa resultante del uso de hidrógeno como combustible ejerce sobre las reacciones físico-químicas que van a sufrir los materiales procesados. En este estudio se presentan los resultados obtenidos en un horno tubular de temperatura controlada, diseñado para estudiar la influencia de la atmósfera del horno sobre el comportamiento en la cocción de los soportes y esmaltes cerámicos.

2. ESTUDIO TEÓRICO

El uso de hidrógeno como combustible en procesos industriales es una tecnología poco madura desde el punto de vista técnico, que requiere de un estudio en detalle para conocer la influencia que este cambio de combustible presenta sobre las reacciones físico-químicas que van a sufrir los materiales procesados, los posibles efectos sobre los materiales de construcción de los equipos industriales, así como sobre las variables de proceso y las emisiones atmosféricas, sin mermar la calidad del producto fabricado.

Aunque en principio, el H₂ podría utilizarse en aquellos procesos donde en la actualidad se utiliza gas natural, el gran reto al que se debe hacer frente es la adaptación de plantas existentes a este nuevo combustible. Porque desde un punto de vista técnico, el gas natural y el hidrógeno presentan características muy diferentes. Una de ellas es el Poder Calorífico, el del hidrógeno es entre 3-4 veces inferior al del gas natural. Por lo que, para una misma potencia, es necesario aportar una cantidad 3-4 veces mayor de hidrógeno. También significa que será necesario rediseñar y adaptar los conductos de alimentación a los hornos y a los guemadores o incluso puede obligar a la sustitución de los equipos de combustión por otros que sean capaces de manejar este caudal. La velocidad de la llama también cambia, así como su temperatura, que es superior y puede provocar un aumento de las emisiones de NOx asociadas a los gases de combustión, gas especialmente nocivo para la salud. Siendo este parámetro muy crítico a partir de temperaturas de llama del orden de 1400°C. Además, su combustión también generará mayor cantidad vapor de agua, comparándola con la combustión del gas natural, y se desconoce cómo puede afectar a la calidad del producto fabricado y los elementos constructivos del interior del horno.

Desde el punto de vista de la combustión, al utilizar el hidrógeno o mezclas con gas natural como combustible, tiene influencia en las variables de combustión, en el perfil de temperatura de la llama, en su geometría y velocidad, así como en la transferencia de calor hacia el material.

En la figura 1 se muestra como varía el poder calorífico superior de la mezcla resultante, por unidad de volumen, así como la variación de la composición de los gases formados en la combustión completa (CO_2 , H_2O) para distintas mezclas de gas natural e hidrógeno [1].

Al añadir hidrógeno al gas natural las propiedades de la mezcla resultante se ven modificadas significativamente, principalmente las propiedades energéticas, ya que a medida que se introduce hidrógeno a la mezcla, el poder calorífico de la misma disminuye. Por lo tanto, disminuye progresivamente la energía contenida por unidad de volumen, dado que el hidrógeno presenta un menor poder calorífico por unidad de volumen. Se observa que, en condiciones estándar, cuando se alcanza el 20% de hidrógeno en volumen en la mezcla, provoca una disminución del 14 % en el valor del poder calorífico. Si este porcentaje se aumenta al 50% de hidrógeno en volumen en la mezcla, el poder calorífico se reduce en un 35%.



Figura 1. Variación del PCI y de la composición de los productos de combustión completa (CO₂, H₂O), para distintas mezclas de gas natural e hidrógeno.

Por otra parte, se deben utilizar mezclas muy ricas en hidrógeno para disminuir significativamente las emisiones de CO₂. Al añadir un 20 % de hidrógeno en volumen a la mezcla de gas natural únicamente se reduce un 6% el CO₂ generado. Para alcanzar una reducción del orden del 50% del dióxido de carbono se requiere utilizar mezclas con más del 80% de hidrógeno.

Con respecto a la variación en el porcentaje de vapor de H_2O en la cámara de la combustión, el uso de mezclas ricas en hidrógeno conlleva un enriquecimiento en vapor de agua en los gases. Por ejemplo, en una mezcla al 20% de hidrógeno, el incremento de vapor de H_2O es del 5,20%, si se compara con el generado durante la combustión de gas natural (la cantidad de vapor de agua en valor absoluto pasaría del 18,5% al 19,5%). Y en caso de trabajar con hidrógeno al 100%, el incremento en el porcentaje de vapor de agua en los productos de combustión alcanzaría un 87,3% (en este caso, la cantidad de vapor de agua en valor absoluto pasaría del 18,5% al 34,7%).

Es en este último caso en el que se centra el presente estudio, la influencia de la atmósfera del horno sobre el comportamiento en la cocción de los soportes y esmaltes cerámicos. En concreto, se han diseñado estudios con 3 atmósferas que cubren y exceden los porcentajes de vapor de agua que se generarían con gas natural (18,5%) y con mezclas de gas natural e hidrógeno o incluso superiores a trabajar con hidrógeno al 100% (34,7%).

3. EXPERIMENTAL

Para estudiar la influencia de la atmósfera del horno sobre el comportamiento en la cocción de los soportes y esmaltes cerámicos se ha empleado un horno eléctrico tubular junto a un generador evaporativo líquido (Figura 2). En todas las pruebas se ha empleado un caudal de circulación de gases de 0,01 m³/min. El ciclo térmico consistía en un calentamiento a una velocidad de 15°C/min con un tiempo de permanencia a la temperatura máxima de 6min.



Figura 2. Esquema del equipamiento para el ensayo.

Se han diseñado tres atmósferas para reproducir (e incluso superar) el incremento del contenido de vapor de H_2O que se obtendría en un horno de rodillos al sustituir el gas natural por hidrógeno (Tabla 1). Como ya se ha comentado en el apartado anterior, las concentraciones de vapor de agua pueden variar entre un 18% en la combustión del gas natural hasta un 35% en el caso de emplear hidrógeno puro.



Atmósfera	H ₂ O: 10%	H ₂ O: 30%	H ₂ O: 50%
O ₂	10	10	10
CO ₂	10	10	10
N ₂	70	50	30
H ₂ O	10	30	50

Tabla	1.	Atmosferas	empleadas.
-------	----	------------	------------

En lo que respecta a los soportes cerámicos, para cada una de las atmósferas empleadas se han obtenido las curvas de sinterización [2], se ha observado su microestructura mediante MEB-EDX y se han calculado las emisiones de flúor (determinando el contenido de flúor antes y después de la cocción empleando un electrodo selectivo [3]) de un polvo atomizado de gres de cocción roja, de un polvo atomizado de azulejo de cocción roja.

En lo que respecta a los esmaltes cerámicos, se han preparado suspensiones con tres tipologías de frita: transparente para azulejos, opaca para azulejos y mate para gres porcelánico. Las suspensiones se han aplicado a escala de laboratorio en el caso de los esmaltes transparente y opaco sobre un soporte de azulejo rojo y en el caso del esmalte mate sobre un soporte de gres porcelánico. Estas piezas aplicadas han sido cocidas a 1110°C en el caso del azulejo rojo y a la óptima de cocción en el caso del soporte de gres porcelánico a las atmosferas de cocción utilizadas anteriormente. De las probetas cocidas se han determinado el color, el brillo y además, se ha observado su microestructura por MEB-EDX. Por otra parte, se han preparado probetas de esmalte y se han cocido en las mismas condiciones para posteriormente poder determinar los coeficientes de dilatación. Además, se ha determinado la temperatura de sellado de cada uno de los esmaltes en las tres atmósferas ensayadas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 COMPOSICIÓN DE GRES DE COCCIÓN ROJA

A continuación, se muestran las curvas de sinterización del polvo atomizado de gres [4]. Se aprecia un incremento de la densificación del gres de cocción roja con el aumento de la presión parcial de vapor agua en la atmósfera del horno más acusado conforme aumenta la temperatura de cocción, el cual se debe a que la viscosidad de la fase líquida disminuye conforme se incrementa el contenido de vapor de agua en el seno del vidrio viscoso.



Figura 3. Curvas de sinterización del polvo atomizado de gres de cocción roja para las tres concentraciones de vapor de agua.

En efecto, un aumento de la concentración de vapor de agua en la atmósfera del horno supone un aumento de su concentración en la masa líquida viscosa, lo que conduce a la rotura de enlaces Si-O-Si y a la formación de grupos silanol (Si-OH) [4][5], lo que, por una parte, reduce considerablemente la viscosidad de la fase vítrea [5], y por otra, aumenta la difusividad del catión silicio en el vidrio [4], favoreciendo la disolución de cuarzo. Estos fenómenos implican un aumento del contenido en fase vítrea (se disuelve más cuarzo) y una disminución de la viscosidad del vidrio. Ambos factores aumentan la velocidad de sinterización por flujo viscoso, mecanismo responsable de la densificación del gres de cocción roja. Esto se ve confirmado al comparar las microestructuras de las probetas cocidas a 1150°C en las concentraciones extremas de vapor de agua (10 y 50%vol) se aprecian diferencias significativas en su textura porosa (Figura 4), mostrando la pieza cocida con la atmósfera más rica en vapor de agua una mayor densificación. De hecho, la absorción de agua se reduce de un 3,6% a un 1,8%, lo que permitiría reducir la temperatura de cocción en más de 20°C (Figura 3 y Tabla 2).



100um

Figura 4. Micrografías SEM del gres de cocción roja cocido a 1150°C, a diferentes atmosferas del horno: a) 10%vol de vapor de agua y b) 50%vol de vapor de agua.

En la Tabla 2 se muestran, además de la temperatura necesaria para alcanzar una absorción de agua del 3% ya comentada, las propiedades de las piezas a dicha temperatura.

	H₂O: 10%	H₂O: 30%	H₂O: 50%
Temperatura (°C)	1158	1148	1137
Contracción lineal (%)	6,2	6,2	6,0
Absorción de agua (%)	3,0	3,0	3,0
Densidad aparente (g/cm ³)	2,380	2,380	2,360
Resistencia mecánica (MPa)	48±3	47±3	46±3
Módulo de elasticidad (GPa)	51±1	51±2	49±2
Índice de piroplasticidad (cm ⁻¹ x 10 ⁵)	2,3	2,1	2,2

Tabla 2. Temperatura de cocción a la que la pieza alcanza un 3% de absorción de agua y
propiedades a esta temperatura.

Los resultados obtenidos permiten establecer que no hay cambios significativos asociados a la atmósfera del horno. Por el contrario, el aumento del contenido de vapor de agua asociado al empleo de hidrógeno en lugar de gas natural produce un incremento significativo de las emisiones de flúor, tal como se muestra en la Figura 5. Esto se debe a que el vapor de agua reacciona con el flúor presente en la pieza formando HF y por tanto aumentando su emisión [3].



Figura 5. Variación de las emisiones de flúor (porcentaje de flúor emitido respecto al flúor presente en la pieza cruda) a la temperatura de cocción de 1130°C con el contenido de vapor de agua presente en la mezcla de gases.

4.2 COMPOSICIÓN DE AZULEJO DE COCCIÓN ROJA

A continuación, se muestran las curvas de sinterización del polvo atomizado de azulejo y en la Tabla 3 se muestran las propiedades de las piezas a la temperatura de 1110°C, representativa de las condiciones industriales de cocción de los azulejos de cocción roja.



Figura 6. Curvas de sinterización del polvo atomizado de azulejo de cocción roja para las tres concentraciones de vapor de agua.

Los resultados obtenidos permiten establecer que en este tipo de composiciones únicamente se aprecia un pequeño incremento de la fundencia, pero ni las propiedades mecánicas ni la expansión por humedad varían significativamente en función de la atmósfera del horno. Esto se debe a la menor proporción de fase líquida viscosa respecto al gres de cocción roja, la cual hace que la influencia de la concentración de vapor de agua sea inferior en este tipo de composiciones.

	H ₂ O: 10%	H ₂ O: 30%	H ₂ O: 50%
Contracción lineal (%)	0,62	0,70	0,74
Absorción de agua (%)	15,1	14,6	14,8
Densidad aparente (g/cm ³)	1,902	1,908	1,912
Resistencia mecánica (MPa)	27 ± 1	26 ± 1	27 ± 1
Módulo de elasticidad (GPa)	24 ± 1	24 ± 1	24 ± 1
Expansión por humedad (‰)	0,6	0,6	0,6

Tabla 3. Propiedades del polvo atomizado de azulejo de cocción roja para una temperatura de1110 °C

4.3 GRES PORCELÁNICO

El efecto de la atmósfera del horno sobre el comportamiento en la cocción y sobre las propiedades para una absorción de agua del 0,5% (condiciones industriales de cocción del gres porcelánico) se detallan en la Figura 7 y Tabla 4. Al igual que ocurría en el caso del polvo atomizado de gres de cocción roja, el aumento del contenido de vapor de agua en la corriente de gases produce un incremento de la fundencia que posibilita reducir la temperatura de cocción. En efecto, con el incremento de la presión de vapor de agua en la atmósfera del horno aumenta su concentración en la abundante fase líquida del material, lo que se traduce en una disminución de su viscosidad. Este fenómeno provoca, a su vez, un aumento de la velocidad de sinterización y de la disolución del cuarzo. En consecuencia, debe reducirse la temperatura de cocción para mantener la porosidad de la pieza en el valor preestablecido.



Figura 7. Curvas de sinterización del polvo atomizado de gres porcelánico para las tres concentraciones de vapor de agua.

Por otro lado, y al igual que en el caso del polvo atomizado de gres de cocción roja, las propiedades de las piezas para una misma absorción de agua no muestran cambios significativos asociados a la atmósfera del horno a excepción de la densidad que, al igual que la máxima densidad, también aumenta ligeramente con la concentración de vapor de agua. Estos cambios de densidad indican que la porosidad cerrada que se genera durante el proceso de sinterización disminuye conforme aumenta la presión de vapor de agua. En efecto, al analizar la microestructura del material, se observa en la probeta cocida a mayor temperatura y menor presión de vapor de agua un ligero incremento del número y tamaño de los poros cerrados y de su esfericidad (Figura 8). Esto indica que el efecto de la temperatura de cocción sobre la porosidad cerrada generada durante la sinterización del gres porcelánico es superior a la disminución de la viscosidad asociada al aumento de la presión de vapor de agua [6].

	H ₂ O: 10%	H₂O: 30%	H ₂ O: 50%
Temperatura (°C)	1183	1175	1170
Contracción lineal (%)	7,5	7,4	7,5
Absorción de agua (%)	0,5	0,5	0,5
Densidad aparente (g/cm ³)	2,370	2,382	2,382
Resistencia mecánica (MPa)	73 ± 4	74 ± 4	72 ± 4
Módulo de elasticidad (GPa)	68 ± 3	68 ± 3	68 ± 3
Índice de piroplasticidad (cm ⁻¹ x 10 ⁵)	2,3	2,4	2,5

Tabla 4. Temperatura de cocción a la que la pieza alcanza un 0,5% de absorción de agua y
propiedades a esta temperatura.



50 µm

Figura 8. Micrografías SEM del gres porcelánico cocido a diferentes temperaturas y atmosferas del horno: a) 1183°C y 10%vol de vapor de agua; b) 1175°C y 30%vol de vapor de agua; c) 1170°C y 50%vol de vapor de agua.

4.4 ESMALTES TRANSPARENTES PARA AZULEJO

Como era de esperar por la influencia observada sobre la viscosidad de la fase líquida generada en las composiciones de gres y de gres porcelánico, la concentración de vapor de agua también influye sobre las características de los vidriados obtenidos con un esmalte transparente. En la siguiente figura se muestra la variación del brillo con el incremento de la concentración de vapor de agua. Se aprecia un incremento significativo al aumentar la concentración de vapor de agua del 10 al 30% para posteriormente disminuir ligeramente para concentraciones superiores.



Figura 9. Variación del brillo del esmalte transparente cocido a 1110°C con el contenido de vapor de agua presente en la mezcla de gases. Brillo medido a 60°.

La temperatura de sellado también se modifica con el incremento de la concentración de agua, tal como se aprecia en la Figura 10 y en la Tabla 5. En este caso el efecto se aprecia para la mayor concentración de agua, para el que la temperatura de sellado disminuye en aproximadamente 20°C respecto a las otras dos atmósferas. Además, tal como se aprecia en la Figura 10, en la que se ha representado el valor del brillo medido con un ángulo de 80° (ángulo adecuado para valores muy bajos del brillo), este sellado a menor temperatura va paralelo a un inicio temprano del desarrollo de un vidriado brillante.



Figura 10. Evolución del brillo medido a un ángulo de 80° en el intervalo de temperatura de sellado del esmalte.

Se comprueba que la variación que experimenta el brillo con el incremento de la presión de vapor de agua en la atmósfera del horno se correlaciona con el área cristalizada en la superficie del vidriado (Figura 11 y Figura 12). Este comportamiento se debe a que una disminución moderada de la viscosidad de la fase vítrea favorece la cristalización superficial de hardystonita (silicato de calcio y cinc) en el vidriado (b en (Figura 11 y Figura 12). En cambio, una disminución excesiva conduce a la disolución de la fase cristalina desvitrificada anteriormente (c en Figura 11 y Figura 12). Así pues, los fenómenos de cristalización/disolución de cristales, cuya velocidad aumenta conforme disminuye la viscosidad de la fase vítrea, determinan el aspecto superficial del vidriado.



50 µm

Figura 11. Micrografías SEM de la superficie del vidriado transparente cocido a 1100°C y diferentes atmosferas del horno: a) 10%vol de vapor de agua; b) 30%vol de vapor de agua; c) 50%vol de vapor de agua.



5 um

Figura 12. Micrografías SEM de la sección transversal del vidriado transparente cocido a 1100°C y diferentes atmosferas del horno: a) 10%vol de vapor de agua; b) 30%vol de vapor de agua; c) 50%vol de vapor de agua.

Para completar el estudio de la influencia de la concentración de vapor de agua en la cocción sobre las propiedades de los vidriados, en la Tabla 5, además de la temperatura de sellado y los valores de brillo ya comentados, se muestran las coordenadas cromáticas, que no varían significativamente. También se incluyen los resultados de los análisis dilatométricos, en los que de nuevo se aprecia un ligero incremento de la fundencia en el intervalo 30 al 50% de vapor de agua a juzgar por los valores de las temperaturas de reblandecimiento.

	H₂O: 10%	H₂O: 30%	H₂O: 50%
Temperatura de sellado (ºC)	950	950	930
Coordenada cromática L*	90,3	90,6	90,8
Coordenada cromática a*	-1,4	-1,9	-1,8
Coordenada cromática b*	-2,5	-2,6	-2,5
Brillo (β) ángulo 60º	84	89	88
a ₅₀₋₃₀₀ (°C ⁻¹ ·10 ⁷)	62	58	60
Temperatura de transformación (°C)	653	652	649
Temperatura de reblandecimiento (°C)	790	790	773

Tabla 5. Temperatura de sellado y propiedades de los vidriados obtenidos con el esmalte transparente a la temperatura de cocción de 1110°C.

4.5 ESMALTES OPACOS PARA AZULEJO

Al igual que en el caso de los esmaltes transparentes, los valores de brillo de los vidriados opacos aumentan con el incremento de la concentración de vapor de agua del 10 al 30% para disminuir ligeramente para concentraciones superiores (Figura 13). Por otro lado, el efecto sobre la temperatura de sellado también se aprecia, incluso en mayor medida respecto al vidriado transparente (Figura 14).



Figura 13. Variación del brillo del esmalte opaco cocido a 1110°C con el contenido de vapor de agua presente en la mezcla de gases. Brillo medido a 60°.

En cuanto a la microestructura superficial del vidriado (Figura 15) se aprecia que conforme se incrementa la presión de vapor de agua en la atmósfera del horno, y, con ello, la concentración de vapor de agua en la superficie del vidriado, los cristales de circón son menos evidentes, debido, probablemente, a un mayor hundimiento hacia el interior del vidriado y/o a una disolución parcial de los mismos. En ambos casos, la disminución de la viscosidad de la fase vítrea, principalmente en las proximidades de la superficie, favorece ambos fenómenos. Estos cambios microestructurales y de viscosidad de la fase vítrea deben ser los responsables de los cambios de brillo observados.



Figura 14. Evolución del brillo medido a un ángulo de 80º en el intervalo de temperatura de sellado del esmalte.



40 µm

Figura 15. Micrografías SEM de la superficie del vidriado opaco cocido a 1100°C y diferentes atmosferas del horno: a) 10%vol de vapor de agua; b) 30%vol de vapor de agua; c) 50%vol de vapor de agua.



La microestructura interna del vidriado (Figura 16) consiste en áreas oscuras que contienen cristales aciculares de circón y, en menor proporción, cristales oscuros, de forma irregular, de algún silicato (de calcio y/o magnesio). Estas áreas, de elevado contenido en calcio y cinc, están rodeadas por una fase vítrea clara de la que han desvitrificado numerosos cristales aciculares de circón. En ambas zonas se observa una separación de fases, con gotas interconectadas. Conforme se incrementa la presión de vapor de agua en la atmosfera del horno disminuye el número de áreas oscuras; sin embargo, estas son de mayor tamaño y se concentran preferentemente en la zona más superficial del vidriado.



50 µm

Figura 16. Micrografías SEM de la sección transversal del vidriado opaco cocido a 1100°C y diferentes atmosferas del horno: a) 10%vol de vapor de agua; b) 30%vol de vapor de agua; c) 50%vol de vapor de agua.

Para completar el estudio de la influencia de la concentración de vapor de agua en la cocción sobre las propiedades de los vidriados, en la Tabla 6, además de la temperatura de sellado y los valores de brillo ya comentados, se muestran las coordenadas cromáticas y los resultados de los análisis dilatométricos. En este caso no se aprecia una variación significativa de ninguno de estos parámetros.

	H ₂ O: 10%	H ₂ O: 30%	H ₂ O: 50%
Temperatura de sellado (ºC)	920	900	900
Coordenada cromática L*	92,2	92,1	91,9
Coordenada cromática a*	-0,3	-0,4	-0,4
Coordenada cromática b*	0,1	0,0	0,0
Brillo (β) ángulo 60º	66	73	71
a ₅₀₋₃₀₀ (°C ⁻¹ ·10 ⁷)	62	60	60
Temperatura de reblandecimiento (°C)	906	906	906

Tabla 6. Temperatura de sellado y propiedades de los vidriados obtenidos con el esmalteopaco a la temperatura de cocción de 1110°C.



4.6 ESMALTES MATES PARA GRES PORCELÁNICO

Para finalizar el estudio de la influencia de la concentración de vapor de agua sobre las propiedades de los vidriados, se ha seleccionado un vidriado mate de gres porcelánico por requerir de temperaturas de cocción superiores a los anteriores y por proporcionar un acabado muy diferente. En este caso el estudio de las propiedades se ha hecho teniendo en cuenta la variación de fundencia del soporte de gres porcelánico comentada previamente, que hace que la temperatura óptima de cocción disminuya con el aumento de la concentración de vapor de agua. Tal como se observa en la Tabla 7, en este caso no se aprecian cambios en el brillo, lo cual resulta lógico si se tienen en cuenta los bajos valores obtenidos por tratarse de un vidriado mate y la disminución de la temperatura de cocción ya comentada.

	H ₂ O: 10%	H₂O: 30%	H₂O: 50%
Temperatura de sellado (ºC)	1130	1130	1120
Temperatura (°C)	1183	1175	1170
Coordenada cromática L*	91,1	91,0	90,8
Coordenada cromática a*	-0,3	-0,2	-0,2
Coordenada cromática b*	3,6	3,6	3,6
Brillo (β) ángulo 60º	7	8	8
Brillo (β) ángulo 85º	36	37	35
a ₅₀₋₃₀₀ (°C ⁻¹ ·10 ⁷)	60	62	62
Temperatura de reblandecimiento (°C)	1065	1060	1070

Tabla 7. Temperatura de sellado y propiedades de los vidriados obtenidos con el esmalte mate a la temperatura de cocción necesaria para alcanzar una absorción de agua del 0,5% en el soporte de gres porcelánico.

5. CONCLUSIONES

Al estudiar el efecto de la atmósfera del horno sobre el comportamiento en la cocción de diferentes tipos de soportes y vidriados cerámicos se han obtenido las siguientes conclusiones:

- En el caso de los soportes de gres de cocción roja y de gres porcelánico se ha comprobado que el aumento de la presión parcial de vapor de agua facilita su sinterización, por lo que la temperatura óptima de cocción disminuye. En el caso del azulejo de cocción roja no se aprecian cambios significativos debido a la menor cantidad de fase vítrea presente en este tipo de composiciones. Por el contrario, el aumento de la presión parcial de vapor de agua provoca un incremento de la emisión de flúor.
- En los vidriados cerámicos, de nuevo se observa un mayor efecto de la presión de vapor de agua sobre los vidriados que presentan más fase vítrea: los transparentes y los opacos, no apreciándose cambios significativos en el esmalte mate empleado en el estudio. En los primeros, los cambios en la viscosidad de la fase vítrea modifican las fases vítreas y cristalinas presentes y el brillo de estos vidriados, el cual se incrementa en las piezas cocidas con presiones de vapor de agua mayores.

6. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte de las actividades desarrolladas en el proyecto "Estudio experimental a nivel de laboratorio-piloto de la cocción de materiales cerámicos utilizando hidrógeno como combustible (HIDROKER)", financiado por la Generalitat Valenciana a través del Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial (IVACE).



7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Ferrer, E. Monfort, R. Pereira, M. Gallagher, J. Viduna, J. Montolio, A. Mezquita, J. Vedrí. Combustión de mezclas de hidrógeno-gas natural aplicada a la cocción de productos cerámicos: Emisiones y propiedades de llama. Qualicer 2022: XVII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico.
- [2] A. Moreno, J. García-Ten, F. Quereda, V. Sanz, J. Manrique, J. García-Sainz, J. Bort. Mejora de las propiedades de productos de gres porcelánico mediante la utilización de fritas en su composición. Qualicer 2000: VI Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico.
- [3] E. Monfort, J. García-Ten, I. Celades, M.F. Gazulla, S. Gomar. Evolution of fluorine emissions during the fast firing of ceramic tile. Applied Clay Science, Volume 38, Issues 3–4, 2008, Pages 250-258, ISSN 0169-1317. https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.03.001.
- [4] M.F. Quereda, J.L. Amorós, E. Blasco, A. Saburit, I. Segura, M.F. Gazulla. Efecto de la atmósfera del horno sobre el comportamiento en la cocción de soportes cerámicos. Qualicer 2022: XVII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico.
- [5] Y. Yu, Y. Zhang and Y. Yang. Kinetics of quartz dissolution in natural silicate melts and dependence of SiO₂ diffusivity on melt compositions. ACS Earth Space Chem. 2019, 3, 599–616.
- [6] P. Reijmen. Pore growth and elimination during sintering of silicate ceramics. Ceramic forum international DKG. 1996, 73(10), 594–598.