

# DESARROLLO DE ESMALTES Y FRITAS VITROCERÁMICAS RICAS EN ÓXIDO DE HIERRO PARA APLICACIÓN EN PAVIMENTOS PORCELÁNICOS

<sup>(1)</sup> **Gustavo Rosales**, <sup>(2)</sup> **Juan B Carda Castelló**, <sup>(1)</sup> **Thierry Poirier**,  
<sup>(3)</sup> **José Pascual Cosp**, <sup>(1)</sup> **Joaquín Lira Olivares**

<sup>(1)</sup> Departamento de Ciencia de los Materiales,  
Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

<sup>(2)</sup> Departamento de Química Orgánica e Inorgánica,  
Universidad Jaume I, Castellón, España.

<sup>(3)</sup> Departamento de Ingeniería Civil, de Materiales y Fabricación,  
Universidad de Málaga, Málaga, España.

## RESUMEN

En el presente trabajo se han preparado composiciones de fritas en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$  manteniendo la relación de  $\text{SiO}_2\text{:CaO}$  y siguiendo la estequiometría de la wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ). Al mismo tiempo se han variado las cantidades del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entre el 10 y el 40 % en peso. Las fritas fueron fundidas en un horno piloto industrial a  $1500^\circ\text{C}$  y caracterizadas por diversas técnicas con la finalidad de estudiar el carácter cristalino de las fritas y esmaltes y la adaptabilidad al proceso productivo de pavimentos y revestimientos. La microestructura de las fritas estudiadas por MEB reveló la presencia de magnetita en la muestra con 40% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , siendo esta la única con carácter vitrocerámico; sin embargo, estudios de XPS y MET revelaron la posible presencia de cristales bajo la forma de  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en todas las muestras, aun cuando los ensayos de DRX mostraron un carácter predominantemente vítreo. Finalmente para comprobar la correcta maduración del esmalte se prepararon barbotinas y se esmaltaron sobre soportes cerámicos

porcelánicos. En los esmaltes tratados a 1200°C fue posible observar el carácter vitrocerámico con cristales de parawollastonita para las muestras de 10 y 20 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y cristobalita y hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) para las muestras de 30 y 40 %. Es importante destacar que las altas velocidades de calentamiento en los hornos de cocción evitaron el desarrollo de algunas fases y defectos en los esmaltes encontrados a escala de laboratorio. En el futuro se espera diseñar algún método relacionado con la variación de los parámetros de fabricación que permita el desarrollo de semiconducción en los esmaltes para su aplicación en esmaltes antiestáticos. Dicha propiedad se ve inhibida por la atmosfera oxidante presente en los hornos de cocción convencionales de la industria cerámica. Los esmaltes mostraron una buena adaptabilidad a los sustratos porcelánicos, con superficies libre de defectos.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los esmaltes vitrocerámicos en pavimentos y revestimientos han sido de gran importancia para el sector cerámico industrial debido a sus beneficiosas propiedades como lo son la alta resistencia al desgaste, tenacidad, corrosión química, y capacidad de adaptarse a los procesos de pulido. Sus atributos técnicos y estéticos superan en general a sus homólogos de carácter vítreo [1,2,3].

Numerosas propiedades se han desarrollado a través de la modificación de sus componentes químicos y la microestructura mediante la nucleación de cristales en el seno de un vidrio. Esmaltes con propiedades calefactoras, bactericidas, propiedades antideslizantes y antielectrostáticas son algunos ejemplos de innovación en la producción de fritas y esmaltes [4].

El sistema químico  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$  ha demostrado en numerosos estudios, capacidad de vitrificación o formación de eutécticos a altas temperaturas y la cristalización de fases como pseudo-wollastonita, magnetita y hematita en posteriores tratamientos térmicos de nucleación y cristalización. Entre las propiedades más interesantes obtenidas con estos sistemas se encuentran el ferrimagnetismo producto de la cristalización de magnetita con aplicaciones en el campo de tratamientos anticancerígenos como la hipertermia [5]. De igual forma el desarrollo de propiedades semiconductoras a partir de microestructuras basadas en wollastonita, hematita y vidrio rico en sílice es aún tema de estudio [6]. Es muy conocido que la conducción eléctrica en vidrios ricos en óxido de hierro y en fases cristalinas como la magnetita, se debe a la presencia de estados de valencia simultáneos  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  por un mecanismo llamado polaron hopping [7]. Dicho sistema permitiría la fabricación de esmaltes antiestáticos y/o calefactores. Esmaltes antiestáticos han sido desarrollados anteriormente en el sistema  $\text{SnO}_2\text{-Sb}$  con resultados exitosos [4]. Adicionalmente, estas vitrocerámicas pueden usarse como agregados en concretos para absorción de ondas electromagnéticas de alta intensidad [8].

En el presente trabajo se ha estudiado la factibilidad de desarrollar fritas y

esmaltes ricos en óxido de hierro en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$  aplicados en pavimentos porcelánicos, sometidos a ciclos de cocción industrial.

En este sentido, se ha estudiado la factibilidad de la formación de fritas de carácter vítreo con el propósito de controlar la cristalización en posteriores tratamientos térmicos. Hay que destacar que la cinética de calentamiento en hornos a escala de laboratorio difiere fuertemente de las condiciones industriales lo cual podría afectar la nucleación y cristalización en los esmaltes, reduciendo el grado de cristalización en algunos casos [9]. El uso de  $\text{TiO}_2$  como agente nucleante en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$  ha sido estudiado, sin embargo se ha determinado que no afecta importantemente la cinética de devitrificación [6].

Las composiciones estudiadas (ver figura 1) fueron diseñadas para obtener una relación en peso  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$  de 1,5-2 con lo cual se obtiene pseudo-wollastonita como unas de las fases cristalinas. En base a esta relación se incrementaron los porcentajes de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el orden 10, 20, 30 y 40% en peso. La pseudo-wollastonita en su carácter acicular, en general aumenta la resistencia al desgaste y al rayado dándole a la superficie una opacidad agradable [10].

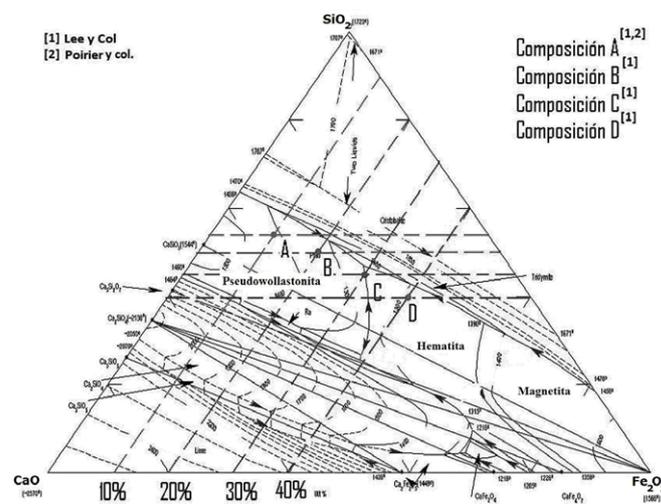


Figura 1. Diagrama de equilibrio de fases del Sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$  en donde se señalan las composiciones estudiadas en porcentaje en peso [6,11,12]

Las composiciones A y B se encuentran más cercanas a la zona de equilibrio de la pseudo-wollastonita, mientras que las composiciones B y C se encuentra más cercanas a la zona de equilibrio de la hematita. Las composiciones C y D pueden tender a formar cristales de magnetita durante la cristalización.

Planteado el sistema de estudio, para desarrollar fritas y esmaltes vitrocerámicos adaptados a ciclos de soportes porcelánico que puedan desarrollar propiedades ferrimagnéticas o semiconductoras, se han planteado los siguientes objetivos:

- Desarrollar fritas ricas en óxido de hierro y estudiar su carácter vítreo mediante diferentes técnicas que controlen su posterior cristalización.
- Formulación de esmaltes vitrocerámicos con prestaciones técnicas a partir

de las fritas desarrolladas, adaptados a los ciclos de porcelánización y su posterior caracterización.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales y métodos.

#### 2.1.1. Materias primas utilizadas y composiciones del estudio.

Para el presente estudio se usaron materias primas de carácter industrial cuyas especificaciones cumplen con los parámetros de calidad. Las materias primas y las composiciones teóricas estudiadas pueden observarse en la tabla 1.

Materias primas	Pureza	Granulometría
$\text{SiO}_2$	99%	35% residuo tamiz 40 $\mu\text{m}$
$\text{CaCO}_3$	99,2%	5-12 $\mu\text{m}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	95%	0,30% residuo tamiz 44 $\mu\text{m}$

Muestras	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
A	55	35	10
B	50	30	20
C	45	25	30
D	40	20	40

Tabla 1. Materias primas industriales usadas en el fritado y las composiciones estudiadas.

#### 2.1.2. Metodología para la obtención de fritas y esmaltes vitrocerámicos.

Las fritas fueron obtenidas mediante un proceso de fritado en un horno industrial de prueba, de gas natural, a una temperatura máxima de 1450 °C durante 2 horas y posterior enfriamiento en agua.

Los esmaltes vitrocerámicos se obtuvieron mezclando las fritas obtenidas y molturadas a un tamaño promedio de 10  $\mu\text{m}$ , con CMC, tripolifosfato de sodio (TFP), caolín y agua suficiente para generar una barbotina. La barbotina fue aplicada sobre los sustratos de grés porcelánico y posteriormente quemadas en un ciclo térmico de porcelánico. El tratamiento térmico usado en los esmaltes fue a 1200 °C correspondiente al gres porcelánico y se realizó en un horno industrial.

### 2.2. Técnicas de caracterización utilizadas.

*Difracción de rayos X. (DRX).* El equipo usado para la caracterización de las fritas y los esmaltes fue un difractómetro modelo Bruker AXS D4 ENDEAVOR con ánodo de cobre. Las medidas se realizaron a una intensidad de 20 mA, un voltaje de 40KV y un intervalo de  $2\theta$  de 10 a 70°. La velocidad de barrido fue 0,005°/s.

*Fluorescencia de rayos X. (FRX).* Con esta técnica se realizó análisis químico a las fritas obtenidas. Para el análisis de las fritas se usó el equipo de fluorescencia Bruker AXS S4 Pioneer .

*Microscopía electrónica de barrido y microanálisis. (MEB-EDS).* Usado para la caracterización microestructural y química de las fritas y los esmaltes. Para este ensayo se utilizó un MEB marca LEO 440i. Para ello se usaron el detector de electrones retrodispersados y electrones secundarios con un voltaje de 20kV y un amperaje de 2000 y 100 pA respectivamente. El microanálisis por dispersión de energías EDX usado fue realizado con un equipo Link ISIS de OXFORD.

*Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y Microscopía electrónica de transmisión (MET).* Con estos ensayos se pudo caracterizar las superficies y la cristalinidad de las fritas obtenidas respectivamente. Para los ensayos XPS se usó el sistema ESCA 5701 de Physical Electronics. Para los ensayos MET se usó el equipo Phillips CM-100. Esto los ensayos fueron realizados gracias a la colaboración del departamento de ingeniería civil, materiales y construcción de la Universidad de Málaga en España.

*Microscopía de calefacción.* Con esta técnica, se pudieron determinar las temperaturas características de cada frita. Se utilizó un microscopio de calefacción Hot Stage Microscope Misura 3.32 y con un ciclo de térmico entre 600 °C y 1400 °C a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto.

*Dilatometría diferencial.* Para los ensayos de dilatometría diferencial se uso el equipo Bahr Thermo-analyse DIL80IL. El programa usado para todos los ciclos consistió en un calentamiento a 5°C/min desde 25°C hasta 1250°C. Se determinaron los coeficientes dilatométricos de la frita mediante la ecuación de Appen solo para su uso en términos comparativos [13].

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización de las fritas.

##### 3.1.1. Análisis químico de las fritas.

A continuación en las tabla 2 se puede observar el análisis químico por FRX de las fritas obtenidas.

Muestra	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O
A	52,70	31,00	8,10	3,20	0,20	0,40	0,50
B	49,30	27,40	19,00	2,10	0,90	0,10	0,10
C	44,80	24,00	23,60	4,00	0,10	0,20	0,30
D	39,20	19,00	33,50	5,10	<0,05	0,10	0,20

Tabla 2. Análisis químico por FRX de las fritas obtenidas.

Se observa una desviación importante de los valores teóricos de composición en todas las fritas debido a la introducción preferencial de alúmina posiblemente proveniente de los crisoles de fusión y causado por el incremento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en las diferentes muestras y el aumento de la solubilidad del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el baño fundido. Esto muestra un fuerte poder corrosivo en estos sistemas químicos a altas temperaturas en presencia de alúmina. Por otra parte es posible observar aproximadamente, que la relación  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  aun se encuentra dentro del rango de la pseudowollastonita (1.7-2).

### 3.1.2. Estudio de la cristalinidad por DRX.

Los difractogramas DRX de las fritas obtenidas A, B, C y D pueden observarse a continuación en la figura en la figura 2.

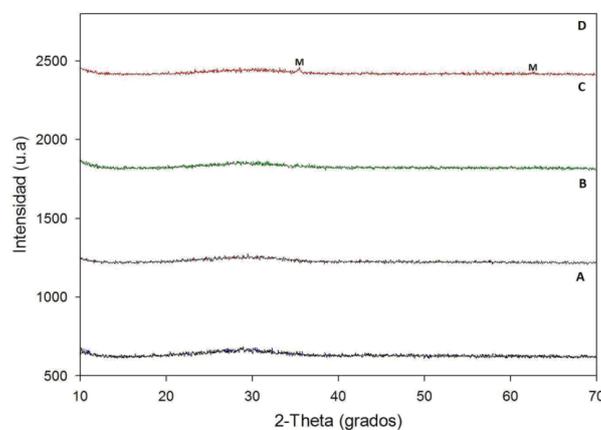


Figura 2. Diffractograma DRX de las fritas estudiadas. M-Magnetita-740748

Como se puede observar en la figura anterior, los difractogramas muestran en general un carácter amorfo de las fritas. Sin embargo, en la composición D es posible observar unos pequeños picos de cristalinidad que posiblemente están asociados a magnetita no totalmente cristalina según los resultados de difracción [14].

### 3.1.3. Estudio de la cristalinidad por MEB.

En los estudios por MEB (figura 3) se observa claramente en la composición D la presencia de fases cristalinas con una estructura dendrítica típica de la magnetita de los vidrios ricos en óxido de hierro en donde la cristalización durante el enfriamiento da lugar a estas estructuras. Las otras muestras (A-B-C) parecieran mostrar un carácter vítreo debido a la homogeneidad de las superficies. Los patrones EDX mostraron una composición homogénea parecida a cada una de las composiciones experimentales.

En general la cristalización de magnetita en estos vidrios se ve favorecida cuando en el enfriamiento, ocurre una inmiscibilidad de hierro en el baño fundido, lo que en términos termodinámicos, produce la precipitación de núcleos de fases cristalinas a base de hierro, con morfologías dendríticas típicas de fuerte subenfriamiento [15]. El comportamiento magnético observado en las fritas C y D corrobora lo observado en la figura 2.

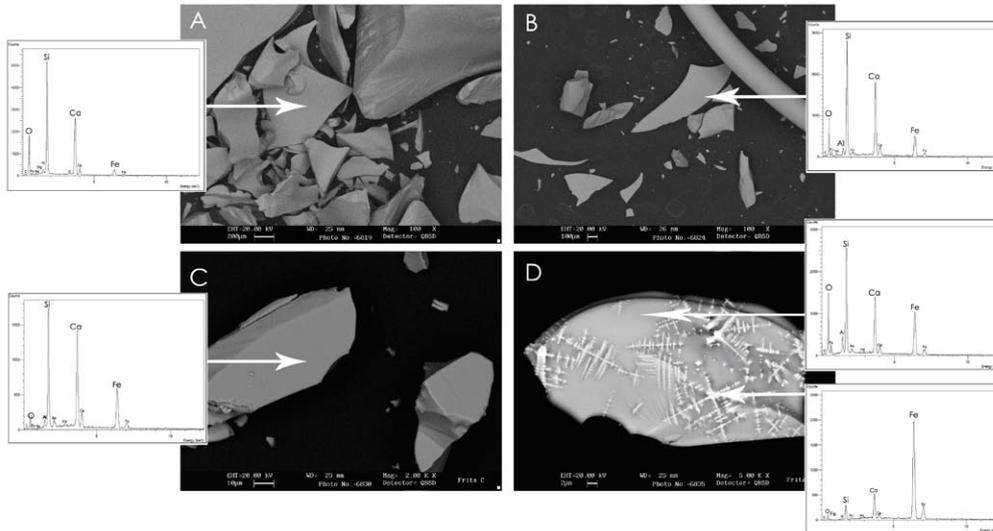


Figura 3. Imágenes MEB de las fritas estudiadas, en modo de electrones retrodispersados (BSC).

### 3.1.4. Estudio de la cristalinidad por MET.

Ensayos preliminares no presentados en este trabajo, mostraron un vidrio predominantemente amorfo con composición similar a las composiciones formuladas. Sin embargo, en algunas partículas se observó un carácter semicristalino en varias partículas de las fritas (figura 4). Como se observa en la figura anterior, el material es predominantemente amorfo, sin embargo, en las muestras A, B y D es posible observar un carácter levemente cristalino, confirmado por los patrones de anillo. El análisis químico por EDS en A y B muestra un alto porcentaje de Al y O lo cual podría estar asociado a la presencia de alúmina proveniente de los crisoles de fusión. Por otra parte, en la muestras C y D (más ricas en  $Fe_2O_3$ ) se observan cristales pequeños (posible magnetita), sin embargo, el carácter cristalino en C no es tan visible en A, B o D. El alto contenido de Fe en los EDS de las muestras C y D y la diferencia en los patrones de anillo con A y B hacen sospechar la presencia de magnetita. Es importante destacar que las muestras C y D fueron probadas magnéticamente con un imán común y respondieron al campo magnético siendo más fuerte en el caso de la composición D.

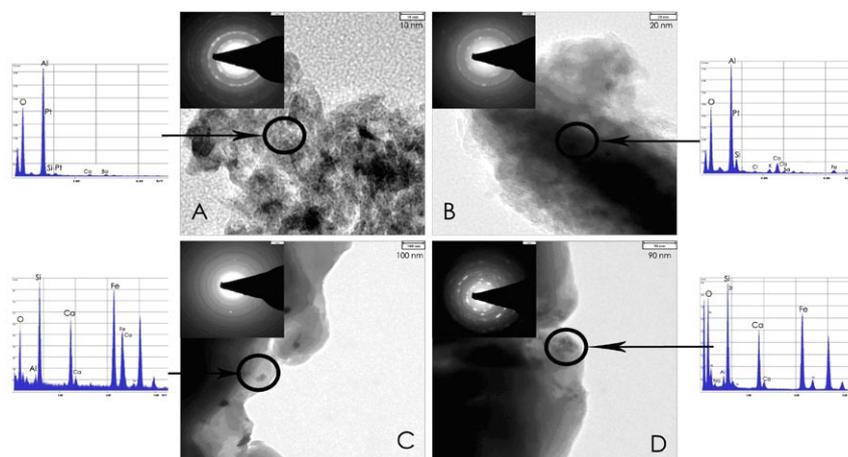


Figura 4. Imágenes MET, patrones EDS y los patrones de difracción de electrones de las fritas estudiadas.

### 3.1.5. Caracterización superficial de las fritas por XPS.

La técnica XPS es una técnica espectroscópica de carácter superficial que permite determinar la forma en que se encuentran enlazados los átomos en la superficie y por tal razón puede brindar información adicional al estudio de cristalinidad en este tipo de vidrios; en general los iones tipo  $\text{Fe}^{+n}$  en los vidrios susceptibles a la atmosfera presente y en general tienden a formar óxidos de hierro en la superficie en presencia de oxígeno y altas temperaturas. A continuación en la figura 5 se observan las deconvoluciones del espectro XPS  $\text{Fe}2p_{3/2}$  de tres composiciones (A-B-D) determinadas por XPS [7].

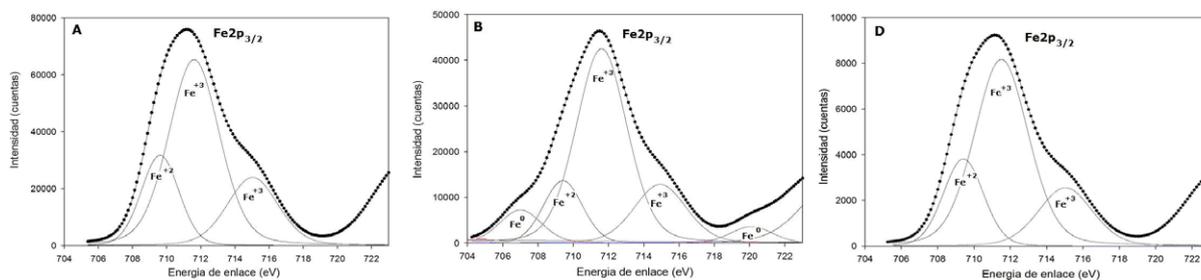


Figura 5. Deconvolución de espectros XPS  $\text{Fe}2p_{3/2}$  para la composición A, B y D.

En la figura anterior se observa que todas las composiciones, excepto la composición B (en donde hay  $\text{Fe}^0$ ), presentan  $\text{Fe}^{+2}$  el cual corresponde a 709,6 eV característico del  $\text{FeO}$ , posiblemente  $\text{Fe}^{+3}$  el cual corresponde a 711-711,2 eV posiblemente en un estado afectado por el entorno de coordinación y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}^{+3}$  en entorno  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) el cual corresponde a 715,03 eV. El  $\text{Fe}^0$  corresponde a las líneas de 707 eV y 720,1 eV, característicos del hierro metálico.

Una de las observaciones más importantes de este espectro es la posible presencia de las fases cristalinas  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en superficie, los cuales en general afectan la cristalización de los vidrios ricos en óxido de hierro. Aunque los espectros DRX no muestren la presencia de estas fases cristalinas, los resultados obtenidos por MET, difracción de electrones y XPS parecieran revelar su presencia, aunque incipiente, en las fritas iniciales. Esto confirma que aún a bajos contenidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y altas velocidades de enfriamiento (quench), la cristalización de óxidos de hierro es inevitable. Esto ha sido comprobado en numerosos estudios de Kamanov et. Col [14].

### 3.1.6. Estudio de las fritas obtenidas por dilatometría y microscopía de calefacción.

A continuación en la tabla 3, se observa un resumen de las propiedades dilatométricas de los vidrios estudiados.

Puntos característicos			$\alpha(10^{-7}K^{-1})^{[1]}$		$\alpha(10^{-7}K^{-1})^{[2]}$
Muestras	$T_g$ (°C)	$T_a$ (°C)	50-300°C	300-500°C	20-400°C
A	713	787	78,2	79,7	72,8
B	657	1044	73,6	77,8	73,0
C	791	1121	72,1	79,7	58,5
D	742	1090	85,6	87,4	63,9

Tabla 3. Puntos característicos ( $T_g$ -temperatura de transición vítrea y  $T_a$ -temperatura de ablandamiento dilatométrico) y coeficientes dilatométricos lineales de las fritas estudiadas <sup>[1]</sup>. Coeficientes dilatométricos lineales determinados por la fórmula de Appen. <sup>[2]</sup>

En la tabla anterior se observa que en las muestras A y B la tendencia del valor de la temperatura de transformación  $T_g$  es a disminuir con el aumento en  $Fe_2O_3$ . Esto es entendible tomando en cuenta que en vidrios silicatos, en general, el  $Fe^{+3}$  se inserta en la red vítrea parcialmente en coordinación octaédrica (óxido modificador) lo cual disminuye la refractariedad del vidrio, sin embargo, a 30% de  $Fe_2O_3$  se produce un aumento en la refractariedad de vidrio lo cual no es consecuente con la tendencia en A y B. La posible presencia de fases cristalinas en C y D, podría retardar la transformación vítrea de los vidrios. Este mismo fenómeno puede observarse en la temperatura de ablandamiento de los vidrios. Por otra parte, los coeficientes dilatométricos lineales determinados entre 50 y 300°C y 50 y 500°C son similares y se encuentran en el rango  $73,6-85,6 \times 10^{-7} K^{-1}$  y  $77,8-87,4 \times 10^{-7} K$  respectivamente. Estos valores son en general altos para la aplicación en esmaltes porcelánicos ( $70 \times 10^{-7} K^{-1}$ ), sin embargo, en el futuro se podría variar la composición para disminuir los coeficientes dilatométricos y así evitar tensiones entre el sustrato y el esmalte. Es importante destacar que los valores teóricos de Appen fueron similares en la composición A y B y se desviaron importantemente en las composiciones c y D donde el contenido cristalino es supuestamente mayor. Variaciones en el coeficiente dilatométrico teórico en presencia de fases cristalinas han sido demostradas anteriormente [16].

Las curvas de sinterización y los puntos de sinterización, ablandamiento y fusión determinados por microscopía de calefacción en las fritas A, B y D pueden observarse a continuación en la figura 6.

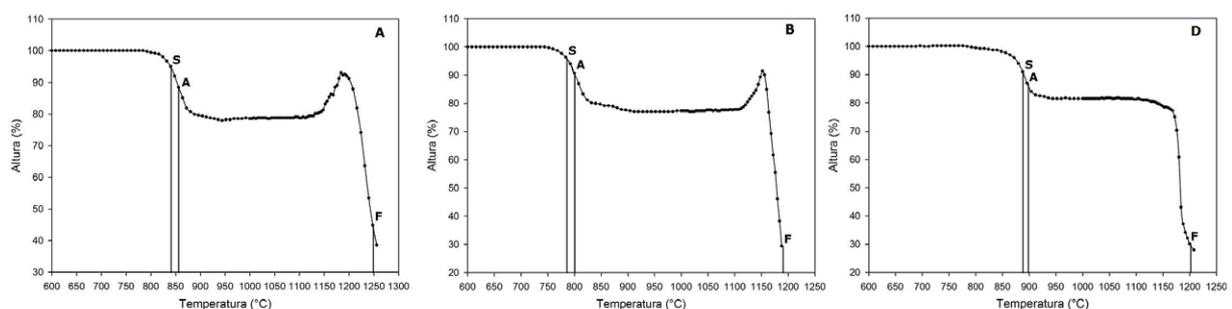


Figura 6. Puntos de sinterización (S), ablandamiento (A), y fusión (F) determinados por microscopía de calefacción para las muestras A, B y D. Los puntos de media esfera (ME) y esfera (E) no pudieron ser determinados debido a que no se lograron observar.

Para todas las composiciones se alcanza una fusión aproximadamente a 1200 °C. Por otra parte, para todas las composiciones se alcanza una sinterización aproximadamente a los 850 °C siendo un poco más tardío para la muestra D la cual sinteriza aproximadamente a 900 °C causado por la posible cristalinidad de la muestra. La fuerte expansión observada cerca a los 1150 °C en A y B (observado también en C) se debe a la posible reducción de óxidos de hierro tipo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nucleados durante el tratamiento térmico y liberación de  $\text{O}_2$  en la frit. En el vidrio D no se observa la expansión observada a 1150 °C y se debe posiblemente a una baja concentración de iones  $\text{Fe}^{+2}$ , que podrían encontrarse combinados con la magnetita o fuertemente enlazados con la red vítrea lo cual limita la formación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Es importante señalar que en vidrios ricos en óxido de hierro los iones  $\text{Fe}^{+2}$  tienden a oxidarse en superficie pasando a un estado  $\text{Fe}^{3+}$  que puede producir los efectos observados en las muestras A, B y C. Ensayos de laboratorio demostraron la presencia de pinchados superficiales en las muestras A, B y C, de manera concordante con los resultados observados.

### 3.2. Caracterización de los esmaltes obtenidos.

#### 3.2.1. Estudio cristalino de los esmaltes obtenidos por DRX.

Los espectros DRX de los esmaltes obtenidos y las imágenes MEB de las superficies se muestran en la figura 7.

Como se observa en la imagen, los esmaltes son capaces de desarrollar un carácter vitrocerámico luego se someterse a ciclos industriales de cocción. En el esmalte A la fase predominante es parawollastonita la cual es la fase esperada termodinámicamente según el diagrama de fases en este sistema (figura 1). Adicionalmente, en el esmalte B no se observan fases cristalinas, lo cual pareciera indicar que el aumento en la cantidad de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  impide la cristalización de parawollastonita en estos ciclos de cocción. Finalmente en los esmaltes C y D se observa la presencia de hematita como fase predominante. Esto concuerda con las predicciones del diagrama de fases (figura 1) y con el hecho que en los polvos vítreos ricos en óxido de hierro la fase predominante en superficie es la hematita si el tratamiento térmico se realiza en aire [14,15].

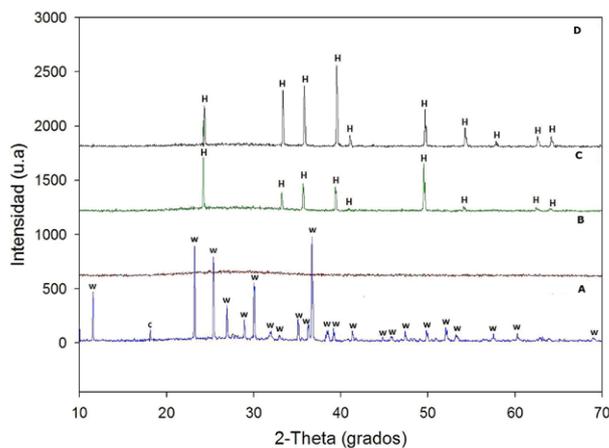


Figura 7. Espectros DRX de la superficie de los esmaltes vitrocerámicos obtenidos sobre gres porcelánico. W. Parawollastonita 760925, C. Cristobalita 790940, H. Hematita 79094.

### 3.2.2. Estudio microestructural de los esmaltes obtenidos por MEB.

Las superficies y las secciones transversales de los esmaltes A y D pueden observarse en la figura 8. Las imágenes MEB de los esmaltes B y C mostraron características superficiales similares a A y D respectivamente y por lo tanto fueron omitidos en este trabajo.

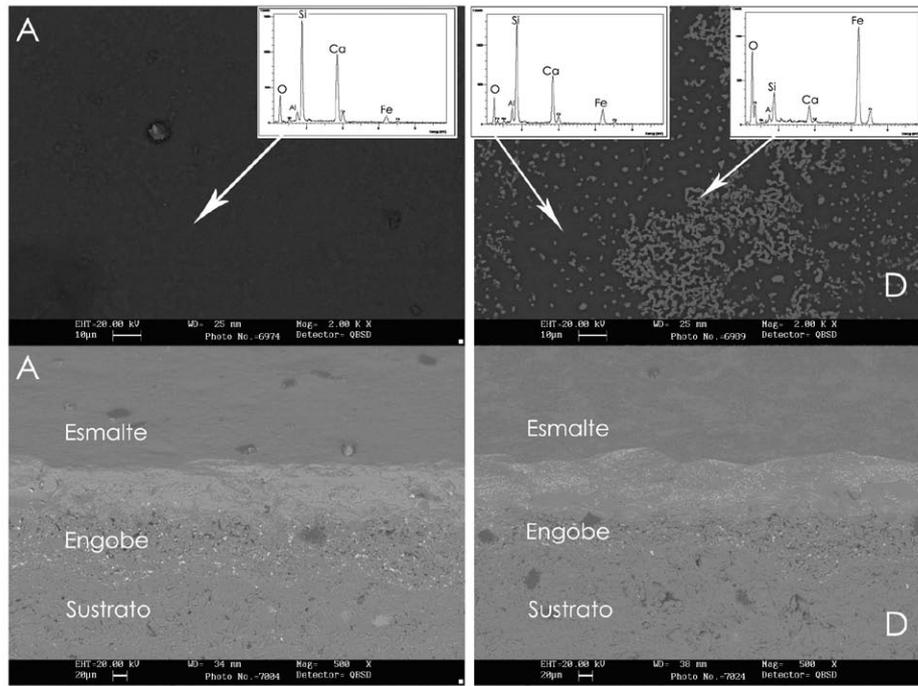


Figura 8. Imágenes MEB y espectros EDS de los esmaltes A y D en la superficie y en la sección transversal en modo BSC.

En el esmalte A (figura 8) no se observan los cristales de parawollastonita en modo BSC, sin embargo, esos podrían confundirse con el sustrato debido a la similitud de composición con el vidrio tomando en cuenta que el contenido de hierro es bajo (observar espectro EDS). La sección transversal en la muestra A muestra un buen acoplamiento con el engobe y el sustrato, con ausencia de porosidad cerrada, desconchamiento o fracturas. Por otra parte, en la muestra D se observan numerosos cristales de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como lo indican los espectros DRX y EDS. La ausencia de pinchazos y defectos, lo cual es esperado según las curvas de sinterización obtenidas por microscopía de calefacción, indica que la alta velocidad de los ciclos de cocción podría retardar la reducción de la hematita evitando de esta forma defectos superficiales. Adicionalmente es importante destacar que los ciclos de cocción industrial fueron realizados a una velocidad de calentamiento aproximada a  $150\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , lo cual impide la eventual descomposición de la hematita en las fritas, observada en las curvas de microscopía de calefacción realizadas a  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Finalmente, la sección transversal de la composición D aparece libre de defectos como en el esmalte A. Estos esmaltes ricos en fases cristalinas podría justificar una mayor tenacidad.

## 4. CONCLUSIONES

- Se formularon composiciones en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$  las cuales mostraron un carácter predominantemente vítreo, con presencia incipiente de magnetita y posiblemente otros óxidos de hierro.
- La caracterización de los vidrios desarrollados demostró que aún con las altas velocidades de enfriamiento en el proceso de fabricación de la frita, no se puede evitar la formación de fases cristalinas ricas en hierro en estos sistemas.
- Los vidriados aplicados como esmaltes, presentan buena adaptabilidad industrial, homogeneidad y capacidad de desarrollar fases cristalinas y superficies libres de defectos.
- Los esmaltes desarrollados abren perspectivas para el futuro desarrollo de esmaltes con propiedades antiestáticas a base de óxido de hierro.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar su agradecimiento a todos los miembros del Servei Central d'Instrumentació científica de la Universitat Jaume I de Castellón, al Departamento de Ingeniería Civil, de Materiales y de Fabricación de la Universidad de Málaga por la realización de muchos de los ensayos de caracterización y al Centro de Ingeniería de Superficies de la Universidad Simón Bolívar, por prestarnos su apoyo en todo momento.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. TICHELL, E. FONTANET, A. PASCUAL, J. BAKALI, G. MONRÓS, P. ESCRIBANO, J.B. CARDA,: "Estudio del desarrollo de aplicación de esmaltes de naturaleza vitrocrystalina en orden a mejorar las propiedades tecnológicas de los esmaltes convencionales", QUALICER 1996, P.GI, 209-238.
- [2] E. QUINTEIRO, A. ORTEGA BOSCHI, C. LEONELLI, T. MANFREDINI, C. SILIGARDI,: "Sistemas vitrocerámicos compatibles con las condiciones de cocción utilizadas en la industria cerámica", QUALICER 2002, P.GI, 301-311.
- [3] J. MARTINEZ, M. ARIÑO, I.T. MARINOVA, M.C. PEIRÓ, I. NUÑEZ, J.B. CARDA,: "Desarrollo de nuevos esmaltes para soportes de gres y gres porcelánico adaptado a los procesos de pulido y que representan buenas prestaciones técnicas y estéticas", QUALICER 2004, P.GI, 137-152.
- [4] J. NUÑEZ, J.M. PEDRA, M. PEIRÓ, J.J. GÓMEZ, L. CHIVA, J.B. CARDA,: "Investigaciones de interés industrial sobre baldosas cerámicas", Cerámica Industrial, Vol. 252, 2002.

- [5] Y. EBISAWA, Y. SUGIMOTO, T. HAYASHI, T. KOKUBO, K. OHURA, T. YAMAMURO,: "Crystallization of (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-CaO-SiO<sub>2</sub> Glasses and Magnetic Properties of their crystallized products", Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Rombunshi ,Vol. 99 , 1991.
- [6] T. POIRIER, N. LABRADOR, M.A. ALVAREZ, C. LAVELLE, N. ENET, J. LIRA-OLIVARES,: "Formation of crystalline phases in (SiO<sub>2</sub>-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-TiO<sub>2</sub> based glasses", Materials letters, Vol. 59, 308-312, 2005.
- [7] A. MEKKI, D. HOLLAND, C.F. MCCONVILLE, M. SALIM,: "An XPS study of iron sodium silicate glass surfaces", Journal of non-Crystalline Solids, Vol. 208, 267-276, 1996.
- [8] A.A. FRANCIS,: "Crystallization kinetics of magnetic glass-ceramics prepared by the processing of waste materials", Materials Research Bulletin, Vol. 41, 1146-1154,2006.
- [9] L. FROBERG, T. KRONBERG, L. HUPPA, M. HUPPA,: "Influence of firing parameters on phase composition of raw glazes", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, pp. 1671-1675, 2007.
- [10] L. SANCHEZ-MUÑOZ, J.B. CARDA CASTELLÓ,; "Enciclopedia Cerámica-Materias Primas y Aditivos", Vol. 2.2, Faenza Editrice, (2003).
- [11] L. YONG. K, C. SE. Y,: "Crystallization and Properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> glasses", Journal of The American Ceramic Society, Vol. 79, 1995.
- [12] THE AMERICAN CERAMICS SOCIETY,: "Acers-NIST Phase Equilibria Diagrams", NIST Standard Reference, Version 3.1, 2004-2005.
- [13] E. BOU, M.F. GAZULLA, M.J. ORTS, E. SANCHEZ, V. SANZ, F. VICIANO, "Manual para el control de calidad de materias primas empleadas en la preparación de los vidriados cerámicos", Procedimiento E18, Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Castellón, España, (2000).
- [14] A. KAMARANOV, M. PELINO, "Crystallization phenomena in iron-rich glasses", Journal of non-Crystalline Solids, pp. 139-151, 2001.
- [15] A. KARAMANOV, P. PISCIELLA, M. PELINO, "The crystallisation kinetics of iron rich glass in different atmospheres", Journal of the European Ceramic Society, Vol 20, pp. 2233-2237, 2000.
- [16] M.G. RASTEIRO, T. GASSMAN, R. SANTOS, E. ANTUNES, "Crystalline phase characterization of glass-ceramic glazes", Ceramics International, Vol 33, 345-354, 2007.