

INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA ALÚMINA EN LAS PROPIEDADES DEL ESMALTE

⁽¹⁾ E. Bou, ⁽¹⁾ J. García-Ten, ⁽¹⁾ R. Pérez, ⁽¹⁾ S. Arrufat, ⁽²⁾ G. Atichian

⁽¹⁾ Instituto de Tecnología Cerámica (ITC)

Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE)

Universitat Jaume I. Castellón. España

⁽²⁾ RIO TINTO ALCAN, Specialty Aluminas, Gardanne. Francia

RESUMEN

El óxido de aluminio es una materia prima sintética fabricada a partir de la bauxita por medio del proceso Bayer, cuyo contenido de Al_2O_3 supera, por regla general, el 99%. Se pueden definir cuatro tipos de alúmina, en función del tipo de proceso usado: hidrargilita $\text{Al}(\text{OH})_3$, boehmita AlOOH , alúminas de transición (calcinadas a bajas temperaturas, 1000 °C, con una estructura cristalográfica intermedia entre los hidratos y la alfa alúmina), y la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (calcinada a altas temperaturas, >1100 °C).

En la fabricación de los esmaltes, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el tipo principal de alúmina usado. Esta materia prima actúa como matificante: el efecto mate depende del tamaño de la partícula de alúmina y de su contenido en el esmalte.

Este estudio examina el efecto del grado de calcinación de la alúmina en las propiedades estéticas y técnicas del esmalte. Para esto, se han añadido alúminas con distintos grados de calcinación al esmalte formulado con una frita transparente y caolín, para simplificar el sistema a estudiar.

Los resultados demuestran que, en función del grado de calcinación, las partículas de alúmina pueden reaccionar con los componentes del esmalte (SiO_2 , CaO , y ZnO) para formar nuevas fases cristalinas (anortita y gahnita). Ambas cristalizaciones extraen CaO y ZnO de la fase vítrea, incrementando la viscosidad de la fase vítrea. La variación de las fases cristalinas y la viscosidad de la fase vítrea generan vidriados con propiedades técnicas y estéticas distintas.

1. INTRODUCCIÓN

La alúmina es una materia prima sintética fabricada a partir de la bauxita por medio del proceso Bayer, cuyo contenido de Al_2O_3 es generalmente superior al 99%. El proceso incluye, entre otras fases, una fase de ataque químico de $\text{Na}(\text{OH})$ en la que se forman los hidratos y una fase de calcinación, en hornos rotatorios, y en la que los hidratos se transforman en alúminas de transición y en alfa alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Como resultado, la alúmina existe en diferentes formas físicas y químicas. Se pueden definir cuatro tipos distintos de alúmina, en función del proceso usado: hidrargilita $\text{Al}(\text{OH})_3$, boehmita AlOOH , alúminas de transición (calcinadas a bajas temperaturas, 1000 °C, con una estructura cristalográfica intermedia entre los hidratos y la alfa alúmina), y la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (calcinada a altas temperaturas, >1100 °C) [1][2].

Durante el proceso de calcinación, la superficie específica (SSA) de la alúmina disminuye a medida que se incrementa la temperatura. Por esta razón, la SSA de alúmina se usa generalmente para evaluar el grado de calcinación de la alúmina. Las alúminas de transición poseen una SSA más elevada que la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la fabricación de baldosas, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el tipo principal de alúmina usado en los soportes y esmaltes [3][4][5]. Esta materia prima actúa como opacificador en las baldosas de gres porcelánico y como matificante en los esmaltes [6][7][8][9]. En este último caso, el efecto mate depende del tamaño de partícula de la alúmina, y de su contenido en el esmalte. El comportamiento refractario de la alúmina genera una matriz vítrea con partículas no disueltas que dificultan la obtención de superficies lisas.

Este trabajo se ha realizado con la finalidad de examinar cómo los distintos tipos de alúmina influyen en las propiedades estéticas y técnicas del vidriado resultante. Para ello, se han añadido alúminas con distintos grados de calcinación a un esmalte formulado con una frita transparente y caolín, para simplificar el sistema a estudiar.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales.

El estudio se ha llevado a cabo con cuatro muestras de alúmina con distintos grados de calcinación, DC (tabla 1). El grado de calcinación se estimó en base a la superficie específica (SSA) de cada muestra.

Ref.	d_{50} (μm)	SSA (m^2/g)	DC
AC28	45	0.31	Alto
AC34	59	0.56	Alto
AR308	76	7.1	Bajo
AR75	105	75	Bajo

Tabla 1. Características de las alúminas.

Se han introducido estas alúminas en una composición de esmalte usada en la industria para obtener vidriados transparentes y brillantes. Este esmalte contiene frita, cuya composición química se muestra en la tabla 2.

	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	ZnO	P_2O_5	ppc
Frita	58.4	6.4	3.11	0.07	12.4	2.95	<0.01	4.84	0.03	11.3	<0.01	0.35
Caolín	48.1	37.0	--	0.78	0.04	0.21	0.01	1.15	0.12	--	0.05	12.66

Tabla 2. Análisis químico de las materias primas usadas para preparar los esmaltes (% en peso).

2.2. Preparación de la suspensión de esmalte.

La suspensión de esmalte se preparó mediante moliendo en húmedo de la mezcla de materias primas con un 70% de contenido sólido en peso en un molino de laboratorio de bolas de alúmina. La mezcla se molturó hasta obtener un rechazo de aproximadamente 1% en peso en un tamiz con una apertura de 40 μm . La mezcla de materias primas consistía en:

- Sólidos (% en peso): 80% de frita, 7% de caolín, y 13% de alúmina.
- Aditivos (% en peso relativo al sólido): 0.3% de carboximetilcelulosa sódico y 0.3% de tripolifosfato sódico.

Para determinar el efecto de la alúmina en el esmalte, se preparó también un esmalte sin alúmina, denominado esmalte STD.

2.3. Caracterización del esmalte.

Las suspensiones de esmalte se aplicaron en soportes de azulejo de cocción roja, con y sin engobe. La capa de esmalte aplicada tenía un grosor de 500 μm . Las muestras esmaltadas se secaron en un horno eléctrico de laboratorio a 110 °C y, a continuación, se cocieron en un horno eléctrico de laboratorio. Se ensayaron las siguientes temperaturas máximas: 1080, 1100, 1120, y 1140 °C.

2.3.1. Características estéticas del esmalte.

Opacidad.

El color de las baldosas esmaltadas sin engobe está relacionado con la opacidad del vidriado resultante [10]. Las coordenadas cromáticas (L^* , a^* , b^*) de las muestras esmaltadas cocidas se determinaron en un espectrómetro que lleva a

cabo la medición de acuerdo con el sistema CIE Lab, usando una fuente de luz C y observador estándar a CIE 2º.

Color y brillo.

Se determinaron estas propiedades en las baldosas esmaltadas con engobe. Los índices de blancura y amarillez (IB: índice de blancura HUNTER [60], IA: índice de amarillez ASTM D1925) se midieron con un espectrómetro, tal y como se describe en el ensayo de opacidad del vidriado. El brillo de la superficie se determinó por medio de un glosímetro, midiendo con un ángulo de 60º.

2.3.2. Caracterización microestructural.

Identificación de las fases cristalinas.

Las fases cristalinas se identificaron por difracción de rayos X en muestras no cocidas de esmalte en polvo y en muestras de esmalte en polvo cocidas a una temperatura de 1120 °C.

Observación por microscopía electrónica de barrido (MEB).

Las baldosas esmaltadas con engobe obtenidas a 1120 °C se observaron mediante MEB. Se realizaron dos tipos de observaciones, una de la superficie y otra de la sección transversal pulimentada. Todas las muestras de ensayo se observaron por microscopio electrónico de barrido acoplado a un equipo de microanálisis de rayos X por energía dispersiva (EDXA).

Porosidad del vidriado.

Se observó una sección transversal del vidriado por microscopio óptico para evaluar la porosidad del vidriado.

2.3.3. Propiedades técnicas del vidriado.

Ataque químico.

Este ensayo se llevó a cabo de acuerdo con el método descrito en el punto 8 de la norma UNE EN ISO 10545-13: 1998 "Baldosas Cerámicas-Parte 13: Determinación de la resistencia química". EL método consiste en someter la superficie de las baldosas esmaltadas a un volumen determinado de reactivo durante un cierto período de tiempo. Las muestras se clasificaron por medio del método descrito en la norma tras enjuagar y secar las muestras: A(V): sin efecto visible, B(V): cambio definido de aspecto, C(V): pérdida completa o parcial de la superficie original.

Microdureza y resistencia a la fractura.

El módulo de Young (E) y la microdureza Berkovich (HB) se determinaron mediante una técnica de registro en profundidad continua. Los datos de descarga se analizaron por ajuste lineal. La tenacidad en la fractura (K_{IC}) se determinó a partir de las mediciones de las fisuras radiales (c) a partir de la indentación Berkovich y de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$K_{IC} = 0.016 \cdot \left(\frac{E}{HB} \right)^{0.5} \cdot P \cdot C^{1.5}$$

Ecuación 1.

Carga crítica de rayado

La carga crítica de rayado (L_C) se determinó en un sistema de NanoTest equipado con un indentador Rockwell. El radio de la punta esférica era 25 μm . Se realizaron rayas de 1 mm de longitud, incrementándose progresivamente la carga de 0 a 2000 mN. Antes y después del rayado de la superficie, la sonda del indentador exploró la superficie que iba a ser sometida a ensayo, registrando el perfil de la misma. Esto permitió detectar los cambios en profundidad de la superficie rayada.

3. RESULTADOS

3.1. Características estéticas del vidriado.

Opacidad

La figura 1 muestra la evolución de las coordenadas cromáticas a 1120 °C con la SSA de la alúmina añadida al esmalte. Las líneas discontinuas muestran los valores de las coordenadas cromáticas para el esmalte STD. El uso de la alúmina incrementa el valor de L^* y reduce los valores de a^* y b^* con respecto a los del esmalte STD, debido al ligero efecto opacificador de esta materia prima.

A medida que aumenta la SSA de la alúmina, se incrementa el valor de L^* hasta un valor máximo de 10 m^2/g , para luego disminuir ligeramente. Las coordenadas a^* y b^* disminuyen a medida que aumenta la SSA hasta valores de aproximadamente 10 m^2/g , tras lo cual, se observa una estabilización. Estos resultados indican que el aumento de SSA desde 0.3 a 10 m^2/g genera un vidriado más opaco y más blanco. Una SSA más elevada no aumenta la opacidad del vidriado.

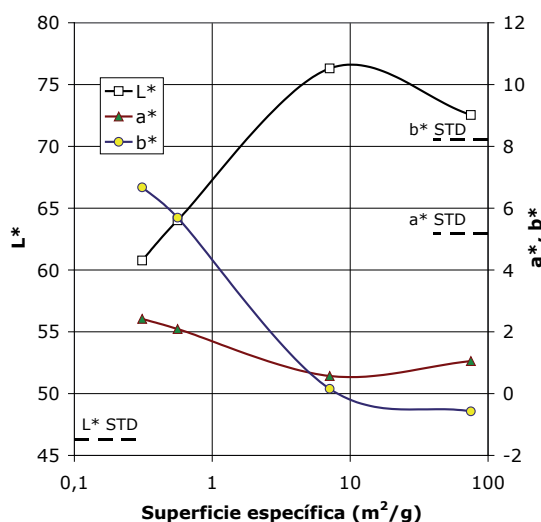


Figura 1. Evolución de las coordenadas L^* , a^* , b^* con la SSA de la alúmina. Baldosas esmaltadas sin engobe.

Color y brillo.

La figura 2 presenta la evaluación de los índices de blancura y de amarillez a 1120 °C con la SSA de la alúmina incorporada en el esmalte. Las líneas discontinuas muestran los valores de ambos índices para el esmalte STD. Cuando se incrementa la SSA, los valores de IB llegan a un máximo a 10 m²/g, y luego disminuyen ligeramente, tal y como ha sucedido con la coordenada L* en el ensayo de opacidad. IA presenta una evolución inversa. La evolución de la blancura se debe a la variación de la opacidad a medida que cambia la SSA de la alúmina. El aumento de blancura, con respecto al esmalte STD, es pequeño cuando se introducen las alúminas AC28 y AC34, y mayor con las alúminas AR308 y AR75. Esto significa que las alúminas con una alta SSA (AR308 y AR75) actúan como agentes opacificadores y blanqueadores.

Al aumentar la SSA de la alúmina se reduce el brillo del vidriado, con la excepción del esmalte AR75, que presenta un valor similar al de AR308 (figura 3). Esto significa que las alúminas de alta SSA (AR308 y AR75) actúan como matificantes en este tipo de esmalte, pero no es el caso de las alúminas con un alto grado de calcinación (AC28 y AC34).

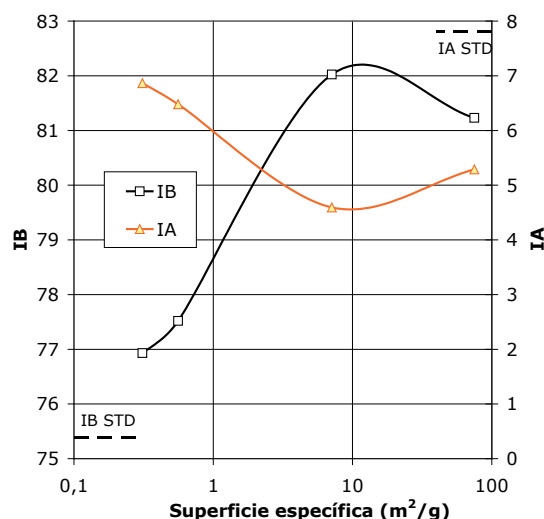


Figura 2. Evolución de IB y IA con la SSA de la alúmina. Baldosas esmaltadas con engobe.

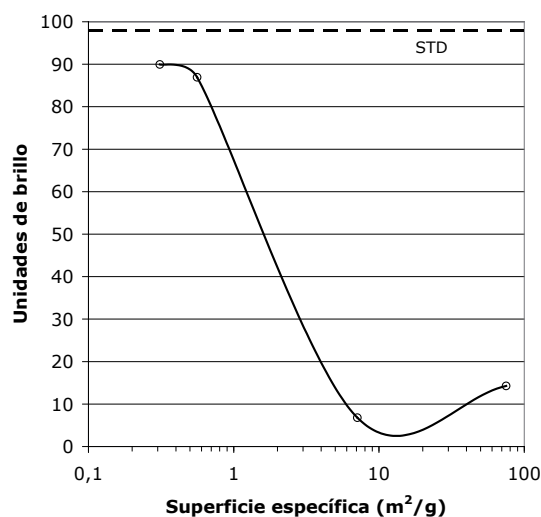


Figura 3. Evolución del brillo con la SSA de la alúmina. Baldosas esmaltadas con engobe.

A modo de conclusión, las alúminas sometidas a ensayo se pueden dividir en dos grupos de acuerdo con las propiedades que le aportan al esmalte. Las alúminas con alta SSA (alúminas con un grado de calcinación bajo) generan vidriados más blancos y opacos que las alúminas con baja SSA (alúminas con un alto grado de calcinación). Por otro lado, las alúminas con alta SSA reducen drásticamente el brillo del vidriado, mientras que las alúminas con baja SSA apenas lo modifican. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros autores [11].

3.2. Microestructura del vidriado.

Identificación de las fases cristalinas.

La tabla 3 resume las fases cristalinas detectadas en los esmaltes antes del proceso de cocción (U: crudo) y tras la cocción a 1120 °C (F: cocido). La caolinita, que deriva del caolín, se ha detectado en todos los esmaltes crudos. El corindón o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ estuvo presente en todos los esmaltes crudos, excepto en el STD, ya que todas las alúminas sometidas a ensayo contenían esta fase cristalina en diferentes cantidades. La diaoyudaoita también estuvo presente en el esmalte crudo AC34.

Las nuevas fases cristalinas con Ca, Zn, y Mg se detectaron en los esmaltes cocidos, debido a la reacción entre las partículas de alúmina y la fase vítrea procedente de la frita utilizada.

Fases cristalinas	STD		AC28		AC34		AR308		AR75	
	U	F	U	F	U	F	U	F	U	F
Caolinita	X		X		X		X		X	
Corindón $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$			X	X	X	X	X	X	X	X
Diaoyudaoita $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$					X					
Anortita $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$				X		X		X		X
Gahnita $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$								X		X
Akermanita $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$										X

Tabla 3. Fases cristalinas determinadas antes de la cocción (U) y después de la cocción (F) de los esmaltes a 1120 °C.

Las áreas de pico de la fase cristalina no dependen solamente de la cantidad de esta fase en la muestra solamente, sino también de la fase cristalina misma. Como resultado, el área de pico entre dos fases cristalinas distintas no se puede comparar.

La figura 4 presenta la evolución del área pico de corindón en el esmalte con la SSA de la alúmina, antes y después de la cocción a 1120 °C. Se puede observar que el área de pico crudo se incrementa ligeramente para AC28, AC34, y AR308, y disminuye de forma drástica en AR75. Esto se debe al bajo grado de calcinación de AR75. Tras la cocción, el área de pico de corindón disminuye a medida que aumen-

ta la SSA, lo cual indica que las partículas de corindón desaparecen (por disolución o por la formación de nuevas fases cristalinas) en el esmalte. Para establecer la cantidad de α -alúmina que desaparece durante la cocción del esmalte, se ha calculado el siguiente parámetro:

$$\alpha\text{-alúmina reaccionada (\%)} = \frac{A - A_c}{A} \cdot 100$$

Ecuación 2.

Donde:

A: Área del pico de corindón antes de la cocción.

A_c: Área del pico de corindón después de la cocción.

En la figura 4 se puede observar que la cantidad de corindón reaccionada o disuelta se incrementa con la superficie específica. Por esta razón, las alúminas de alta SSA se conocen como 'alúminas reactivas'.

La figura 5 presenta las fases cristalinas detectadas en los esmaltes cocidos. El corindón y la anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) fueron las únicas fases detectadas en los esmaltes con una alúmina de baja SSA. En los esmaltes con una alúmina de alta SSA, además del corindón y de la anortita, se encontraron gahnita ($\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) y akermanita ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$), la última fase detectándose únicamente en la alúmina AR75.

La reducción del corindón y el aumento en las fases cristalinas nuevas indican que la reactividad de la alúmina se incrementa con su SSA. La aparición de nuevas fases cristalinas durante la cocción significa que se producen algunos cambios en la composición química de la fase vítrea (secuestro de calcio, zinc, y magnesio), que modifican la viscosidad del esmalte y, en consecuencia, las propiedades estéticas resultantes (opacidad, blancura y brillo).

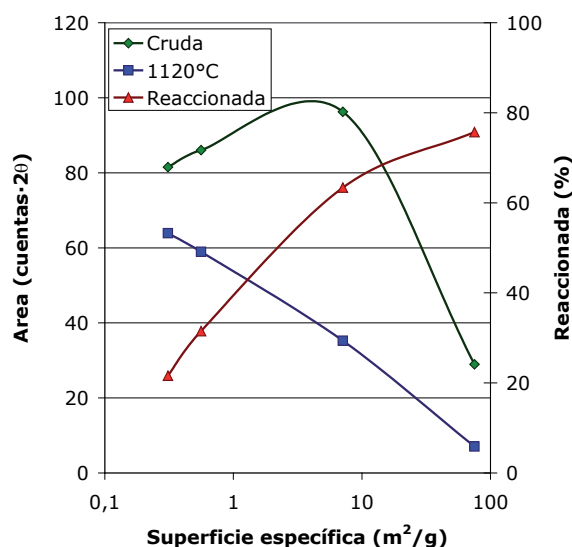


Figura 4. Evolución del área de pico del corindón con la SSA de la alúmina.

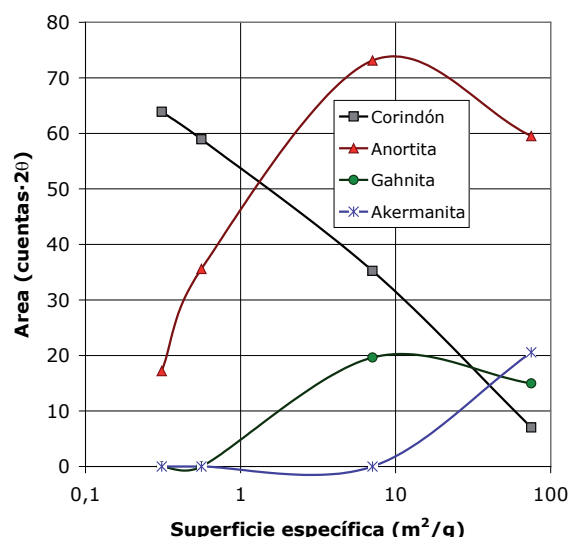


Figura 5. Evolución de las fases cristalinas (área de pico) en el esmalte cocido con la SSA de la alúmina.

Al representar la opacidad (coordenada L^* del esmalte sin engobe) en función del área de pico de las principales fases cristalinas (corindón, anortita, y gahnita) se obtiene la figura 6. Se observa que la opacidad del esmalte incrementa de forma lineal con la proporción de nuevas fases cristalinas presentes en el esmalte, y que disminuye con el contenido de corindón. La opacidad se debe a la dispersión de la luz: cuando la alúmina reacciona para formar nuevas fases cristalinas, el número de cristales aumenta, aumentando la dispersión de la luz y generando un vidriado más opaco.

La formación de las nuevas fases cristalinas reduce la proporción de óxidos fundentes, como el CaO y el ZnO en la fase vítrea. Esta modificación en la composición del esmalte aumenta la viscosidad, que impide que se alise la superficie, dando lugar a una superficie rugosa y un aspecto mate [12].

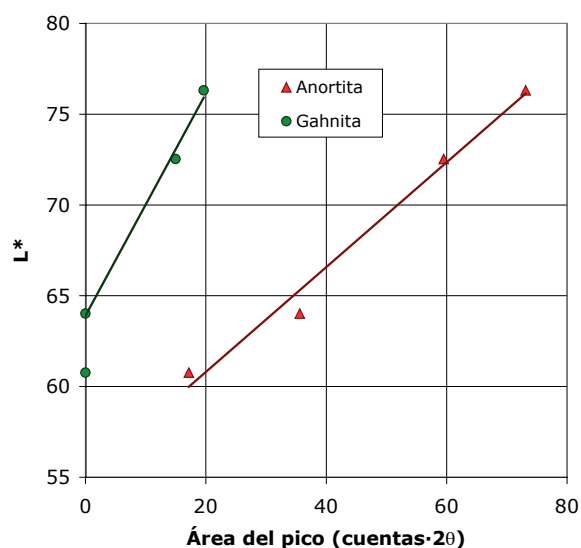


Figura 6. Relación entre la opacidad y el área de pico de la fase cristalina.

Observación mediante microscopia electrónica de barrido (MEB).

En la figura 7 se puede apreciar la superficie de las baldosas esmaltadas. El esmalte STD (no mostrado en la figura) consiste en una fase vítrea homogénea que contiene ninguna fase cristalina. Cuando se incorporaron las alúminas de baja SSA (AC28 y AC34) al esmalte (figuras 7.1 y 7.2), se observó que las partículas de alúmina no se disolvían y apenas reaccionaban con la fase vítrea. En los esmaltes con alúminas de alta SSA (AR308 y AR75, figuras 7.3 y 7.4), las partículas tuvieron un color más claro. El análisis por EDXA mostró que el color claro se debía a la reacción de las partículas de alúmina con la fase vítrea para formar gahnita.

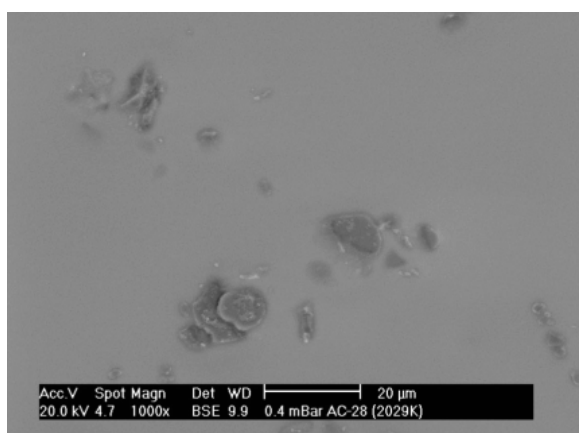


Figura 7.1. Esmalte AC28.

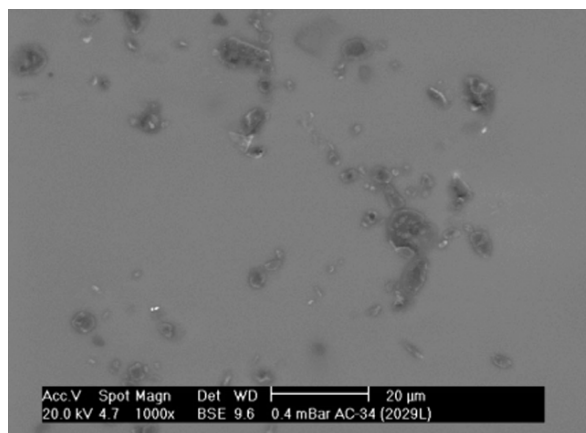


Figura 7.2. Esmalte AC34.

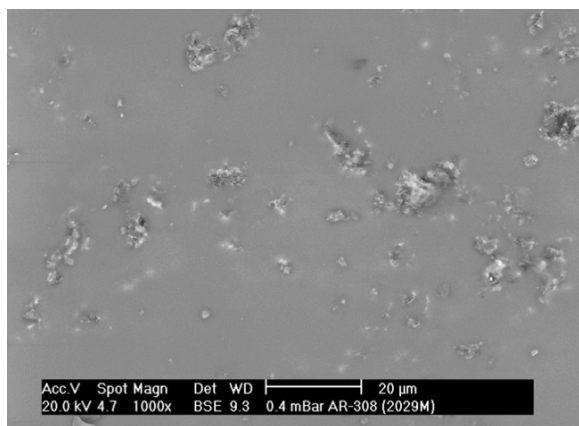


Figura 7.3. Esmalte AR308.

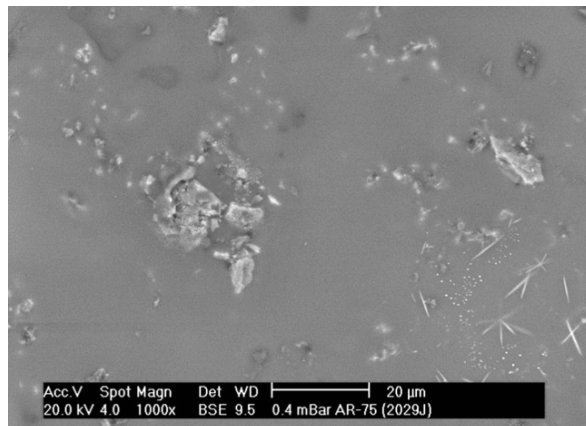


Figura 7.4. Esmalte AR75.

Figura 7. Micrografías de la superficie de baldosas esmaltadas.

La figura 8 presenta secciones transversales de los vidriados obtenidos con alúminas de baja SSA (AC28 y AC34) observadas por MEB. En la figura 8.1 (AC28) se pueden observar grandes partículas de alúmina de hasta 40 µm de longitud, compuestas aparentemente por cristales laminares, de 3 a 5 µm de longitud. Las mediciones por EDXA confirmaron que las partículas grandes de alúmina no habían reaccionado con la fase vítrea que las rodeaba.

Las partículas de alúmina de la figura 8.2 (AC34) son más pequeñas que las

del esmalte AC28. El vidriado obtenido con alúmina AC34 contiene muchas partículas pequeñas e individualizadas, de 2 a 3 μm de longitud. Cuando estas partículas de alúmina fueron observadas con mayores aumentos (figura 9), se observó que el límite de la partícula de la alúmina tenía un color más claro: la gahnita habían empezado a formarse al parecer en este punto. Entorno a la partícula de alúmina apareció un área oscura: el análisis sugiere que podría tratarse de anortita.

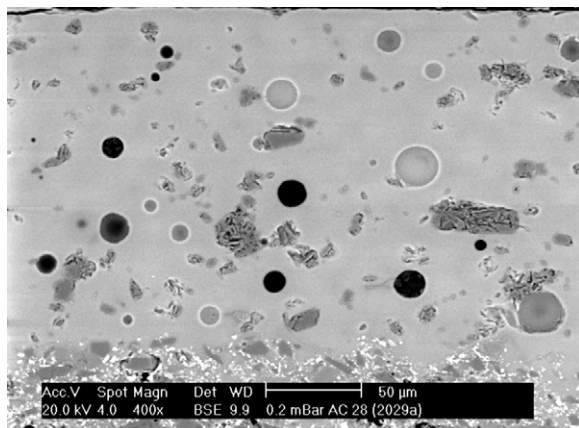


Fig. 8.1. Esmalte AC28.

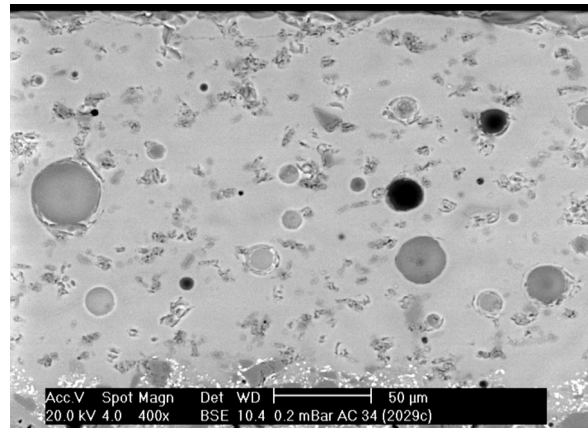


Fig. Esmalte 8.2. AC34.

Figura 8. Secciones transversales de los vidriados obtenidos con los esmaltes AC28 y AC34.

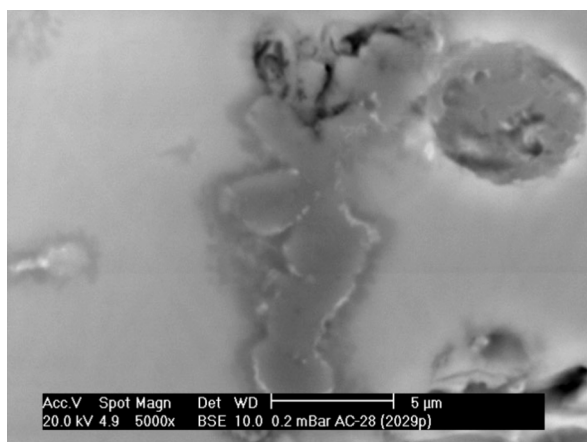


Figura 9. Esmalte AC34 Detalle de las partículas de alúmina.

La figura 10 presenta una sección transversal de los vidriados obtenidos con alúminas de alta SSA (AR308 y AR75). La alúmina en el esmalte AR308 (figura 10.1) tenía una distribución de partícula claramente bimodal. Había grandes partículas alargadas, de hasta 40 x 15 μm de tamaño. También había pequeñas partículas, de hasta 5 μm de longitud. Las partículas pequeñas de alúmina habían reaccionado completamente para formar gahnita. Las partículas grandes de alúmina habían reaccionado en menor medida, sobre todo en su superficie, porque presentaban una capa de gahnita. En la figura 11 se observa un detalle por MEB del esmalte AR308 que presenta partículas de color claro (gahnita) con áreas más oscuras alrededor de las partículas de alúmina reaccionadas, donde se había formado anortita.

Finalmente, el esmalte AR75 (figura 10.2) presenta un aspecto similar al del esmalte AR308. Hay partículas más grandes de alúmina, que no han reaccionado completamente (de un color oscuro), y partículas pequeñas de alúmina que han reaccionado completamente para formar gahnita (color claro).

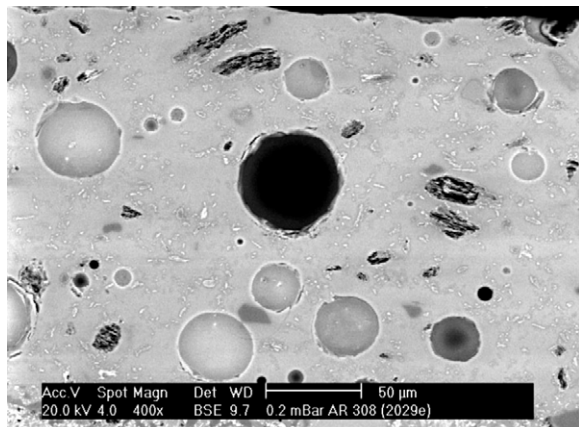


Figura 10.1. Esmalte AR308.

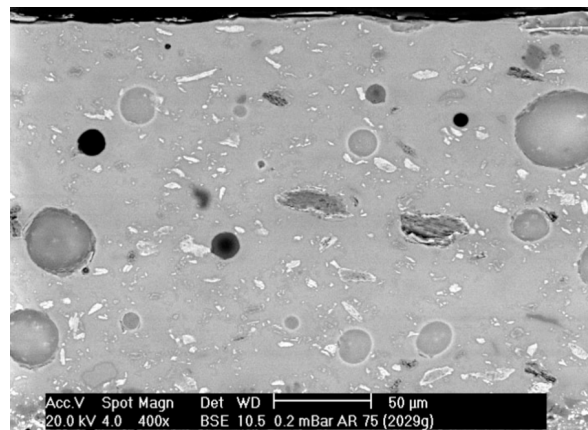


Figura 10.2. Esmalte AR75.

Figura 10. Secciones transversales de los vidriados obtenidos de los esmaltes AR308 y AR75.

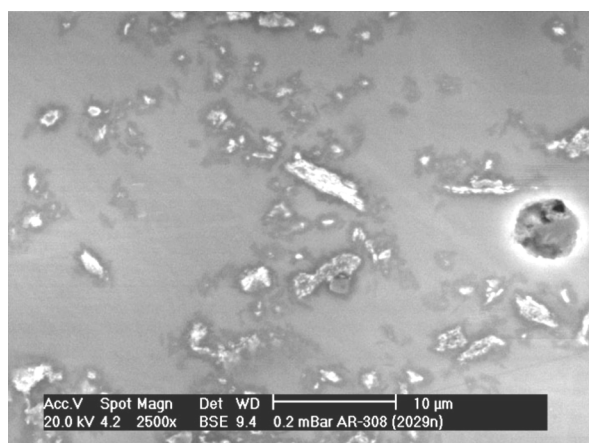


Figura 11. Detalle del esmalte AR308.

Debido a que no se pudieron observar los cristales de anortita con claridad por MEB, las superficies de los esmaltes AC28 y AR75 fueron pulidas y sometidas a ataque alcalino con KOH. La figura 12 presenta un detalle de las superficies resultantes. El hidróxido de potasio disolvió la fase vítrea, permitiendo que aparecieran las fases cristalinas y las partículas de alúmina. La presencia de una partícula de alúmina puede observarse con claridad en el esmalte AC28 (**a** en la fig 12 a la izquierda), cuyo centro no ha reaccionado, rodeado por cristales de anortita (**an**).

En el esmalte AR75, la partícula de alúmina (**a** en la fig. 12 a la derecha) muestra una región central que ha reaccionado menos que el resto, una zona periférica que corresponde a la gahnita (**ga**), y cristales de anortita en la zona que rodea la partícula (**an**).

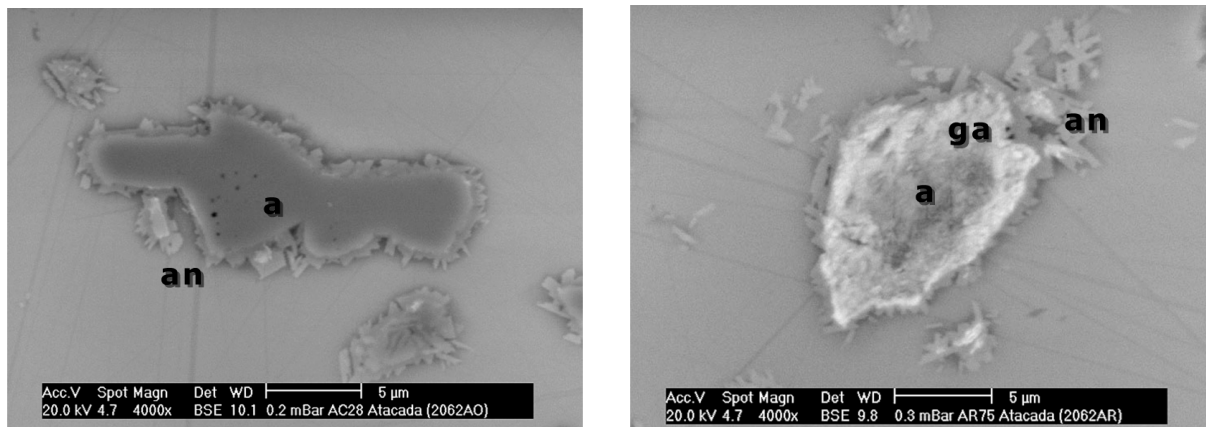


Figura 12. Detalles de los vidriados pulidos tras el tratamiento con KOH. El esmalte AC28 (izquierda) y el esmalte AR75 (derecha).

Las observaciones llevadas a cabo sugieren que la formación de anortita está causada por la disolución de Al_2O_3 en la fase vítrea que rodea las partículas de alúmina, donde la presencia de CaO y SiO_2 procedente de la fase vítrea favorece la cristalización de anortita. La formación de gahnita parece estar causada por la difusión de óxido de zinc en la fase vítrea hacia el interior de las partículas de alúmina.

No se ha observado Akermanita por MEB, debido a la pequeña cantidad de MgO en la frita (2.95 % en peso).

Las observaciones por MEB muestran, como ya se ha indicado anteriormente, que la formación de nuevas especies cristalinas a partir de la alúmina aumenta la opacidad del vidriado debido al incremento de la superficie, la cual puede dar lugar a la difracción de luz (formación de cristales muy pequeños).

Porosidad del vidriado

Con vistas a determinar la evolución de la porosidad con el grado de calcinación de alúmina, se ha observado una sección transversal de las capas de vidriado por medio de microscopia óptica. Las fotos obtenidas se presentan en la figura 13. Se observa que la incorporación de alúmina en el esmalte STD incrementa el número de poros. Este es un efecto habitual cuando hay partículas refractarias presentes en la masa fundida; estas partículas dificultan la eliminación adecuada de las burbujas.

En los vidriados con las alúminas AR308 y AR75, los poros son más grandes que en los vidriados con las alúminas AC28 y AC34. El incremento de la viscosidad en la fase vítrea, cuando se extraen CaO y ZnO para formar nuevas fases cristalinas, dificulta la eliminación de burbujas [13][14].

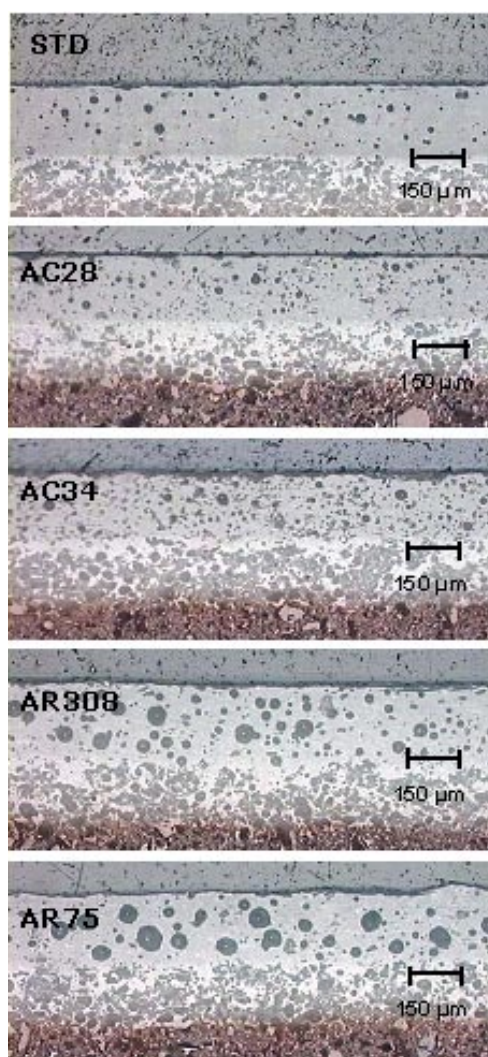


Figura 13. Micrografías de secciones transversales de la capa de vidriado.

3.3. Propiedades técnicas del vidriado.

En esta sección, se han realizado ensayos únicamente con las alúminas AC28 y AR75, porque estas muestras son muy representativas de las características de los dos grupos de alúmina ensayados: alúminas con un grado de calcinación bajo y alto. Los resultados se detallan en la tabla 4.

Se puede observar que, tras el ataque químico, ninguna de las muestras presentó cambio alguno en su aspecto: por tanto, todas eran resistentes al ataque químico.

La incorporación de ambas alúminas aumentó la tenacidad en la fractura con respecto al esmalte STD, pero no modificó su microdureza. La mejora de la tenacidad, que es más significativa para el vidriado obtenido con AC28, puede estar causada por la adición de partículas (alúmina) con un módulo alto o con gran resistencia a una matriz vítrea con un módulo bajo y una baja resistencia, lo cual refuerza la matriz vítrea, o por la disolución parcial de alúmina en la fase vítrea [15][16]. La razón por la cual no se alterara la microdureza (HB) con la adición de alúmina podría ser que los ensayos fueron llevados a cabo en una zona libre de partículas de alúmina.

Los valores medios de carga crítica se presentan también en la tabla 4. No se ha observado ninguna diferencia significativa entre el esmalte STD y el esmalte AC28. Para el esmalte AR75, los resultados muestran una mayor dispersión debido a la alta rugosidad de la superficie [17].

Muestra	Ataque químico			Propiedades mecánicas		
	HCl 18%	Ácido láctico 5%	KOH 100g/l	HB (GPa)	K_{IC} (MPa·m ^{1/2})	L_c (mN)
STD	A(V)	A(V)	A(V)	9.4 ± 0.8	1.1 ± 0.1	1230
AC28	A(V)	A(V)	A(V)	10.1 ± 0.6	1.5 ± 0.2	1250
AR75	A(V)	A(V)	A(V)	9.7 ± 0.6	1.3 ± 0.1	Dispersión alta

Tabla 4. Propiedades técnicas del vidriado.

4. CONCLUSIONES

Este estudio examina el efecto del grado de calcinación de alúmina en las propiedades estéticas y técnicas de un esmalte tipo, brillante y transparente, usado en la fabricación de baldosas esmaltadas. Se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Microestructura del vidriado.

- Las partículas de alúmina reaccionan durante la cocción con los componentes del esmalte (SiO_2 , CaO y ZnO) para formar nuevas fases cristalinas (anortita y gahnita). Cuando aumenta la SSA de la alúmina, se observan más fases cristalinas nuevas y menos $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el vidriado resultante.
- La cristalización de la anortita se debe a la difusión de alúmina en la fase vítrea, mientras que la formación de gahnita se produce cuando el ZnO se disuelve en el interior de las partículas de alúmina.
- Ambas cristalizaciones extraen CaO y ZnO de la fase vítrea, aumentando la viscosidad de la fase vítrea.

Propiedades estéticas.

- Las alúminas de alta SSA generan un vidriado con una mayor opacidad y blancura que las alúminas de baja SSA. Esto se debe a la reacción de las alúminas con un bajo grado de calcinación para formar nuevas fases cristalinas durante la cocción.
- Las alúminas de baja SSA producen una ligera disminución del brillo del vidriado resultante. Por el contrario, las alúminas de alta SSA generan vi-

driados con un aspecto mate. Este último efecto se debe a la falta de óxidos fundentes en la fase vítrea, lo que incrementa la viscosidad.

Propiedades técnicas.

- Un incremento de la SSA de la alúmina genera un vidriado más poroso, porque se dificulta la eliminación de las burbujas cuando se incrementa la viscosidad de la fase vítrea.
- No se han detectado diferencias en cuanto a la resistencia al ataque químico y la carga crítica.
- La incorporación de alúmina aumenta la tenacidad en la fractura del vidriado resultante, pero no modifica la microdureza.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] GITZEN, W.H. (ED.) *Alumina as a ceramic material*. Columbus: American Ceramic Society, 1970.
- [2] Alumina in all its forms. [en línea]. [Consulta: 2009-07-15] <http://www.specialty-aluminas.alcan.com/gardanne/EVO_WebSpecialtyGlobal.nsf/vwUrl/MondeAlumineAlumines_VI>
- [3] MINSEN, K. Ceramic glaze materials: the top ten list. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 18(2), 308-319, 1997.
- [4] MORENO, A.; NEGRE, F. Materias primas más relevantes utilizadas en la preparación de esmaltes y engobes cerámicos. En: *I Jornadas sobre materias primas de la industria cerámica (2ª parte). Materias primas para fritas. Materias primas para esmaltes y colores cerámicos. Castellón 22-23 de mayo de 1996*.
- [5] *Tecnología cerámica aplicada: Volume I*. Castellón: Faenza, 2004.
- [6] EPPLER, R.A. Controlling glaze surface effects. *Adv.Sci.Technol.*, 34, 43-54, 2003.
- [7] CAMPA, F.; GINÉS, F.; ROBLES, J. Matting of a transparent porous wall tile glaze by adding alumina. En: *Qualicer 2000: VI Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento*. Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, vol. I, 2000, pp. Pos 15-17.
- [8] QUINTEIRO, E.; CARVALHO, J.C.; MENEGAZZO, B.A.; MANEGAZZO, A.P.M.; SILVA, V.A.; SILVA, N.G. Comparative study of adding different aluminas to ceramic glazes and engobes. En: *Qualicer 2004: VIII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento*. Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, vol. III, 2004, pp. Pos 143-145.
- [9] TOMIZAKI, M.F.; SHINKAI, S. Influence of the grain size of alumina in the glaze of fast-fired porcelain tiles. *J. Ceram. Soc. Jap., Int. Ed.*, 103(4), 330-334, 1995.
- [10] BOU SOLSONA, E. *Alternativas al uso del circón como materia prima para preparar*

- recubrimientos vidriados opacos, con el fin de reducir su consumo.* [Tesis doctoral]. Castellón: Universitat Jaume I, 2006, pp 109-115.
- [11] LORENZ, R., BOSCARDIN, L. Study concerning the reactivity of alumina in white body glazes for single firing. *Int. Ceram. J.*, 13(51), 37-39, 1991.
- [12] BOU, E., BORDES, M.C., FELÍU, C., GAZULLA, M.F., FERRER, F., PASIES, G. Variables that determine the matt appearance of some ceramic floor and wall tile glazes. En: *Qualicer 2002: VII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento*. Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, vol. II, pp. P.GI 349-364.
- [13] ESCARDINO, A.; AMORÓS, J.L.; ORTS, M.J.; GOZALBO, A.; MESTRE, S.; APARISI, J.; FERRANDO, F.; SÁNCHEZ, L. Sintering of ceramic glazes. Effect of composition on resulting glaze porosity. Sintering of ceramic glazes. Effect of composition on resulting glaze porosity. En: *9º Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química. Libro de resúmenes*. Barcelona: Fira de Barcelona, 2002, pp. 262.
- [14] AMORÓS, J.L.; ORTS, M.J.; GOZALBO, A.; BELDA, A.; SANMIGUEL, F.; RODRIGO, F.; FERRANDO, V. Evolution of glaze porosity in firing. Sintering mechanism kinetics. *Ceram. Acta*, 8(3), 5-20, 1996.
- [15] LIMA DIAS, L.; QUINTEIRO, E.; ORTEGA BOSCHI, A. Effect of the presence of crystals on glaze wear resistance. En: *Qualicer 2000: Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento*. Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, vol. I, 2000., pp. P.GI 17-25.
- [16] ESCARDINO, A., MORENO, A., IBÁÑEZ, M.J., BARBA, A. Relación entre las propiedades mecánicas de vidriados cerámicos y su resistencia al desgaste. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 39(2), 209-214, 2000.
- [17] IBÁÑEZ, M.J. Scratch test on ceramic tiles. In: *Advances In Nano-Scale Materials Properties Testing using the Nano Test (TM)* Birmingham 17-18 de diciembre de 2002.