

ESTUDIO DE LA SINTERIZACIÓN Y CRISTALIZACIÓN DE ESMALTES SATINADOS. EFECTO DE LA NATURALEZA DEL ESMALTE

**J. L. Amorós⁽¹⁾, M. P. Gómez-Tena⁽¹⁾, A. Moreno⁽¹⁾,
E. Blasco⁽¹⁾, S. Cook⁽²⁾, M. Galindo⁽²⁾**

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

⁽²⁾ Rio Tinto Minerals. Nules, España.

RESUMEN

Se han estudiado los fenómenos de sinterización, cristalización y fusión en dos esmaltes, del tipo satinado para pavimentos, y también se han determinado, en los vidriados resultantes, sus características estéticas y sus propiedades técnicas. En la formulación de uno de ellos, el boro se ha introducido en forma de un compuesto calcinado y el contenido en fritas de este esmalte es bajo (30%). En cambio, el otro esmalte está constituido prácticamente por una fritas (70%) que entre otros componentes también contiene boro. A pesar del diferente comportamiento de estos esmaltes en lo referente a la sinterización, cristalización y fusión, y de sus características químico-mineralógicas y microestructurales, también muy distintas, sus propiedades químicas y mecánicas, así como sus características estéticas son adecuadas.

1. ASPECTOS TEÓRICOS

De acuerdo con el modelo de Exner et al. [1], la velocidad de sinterización de partículas de vidrio puede expresarse como:

$$\frac{dX}{dt} = (1 - X) \cdot \frac{\pi}{d_0} \cdot \frac{1}{(1 - \rho_0^{1/3})} \cdot \frac{\gamma}{\eta} \quad (1)$$

siendo:

X = contracción lineal/contracción lineal máxima o grado de avance de la sinterización.

d_0 = tamaño medio de partícula (m).

ρ_0 = compacidad inicial del lecho de partículas.

γ = tensión superficial del vidrio ($N \cdot m^{-1}$).

η = viscosidad del vidrio ($Pa \cdot s$).

En experimentos a velocidad de calentamiento constante ($a = dT/dt$):

$$\frac{dX}{dT} = (1 - X) \cdot \frac{\pi}{a \cdot d_0} \cdot \frac{1}{(1 - \rho_0^{1/3})} \cdot \frac{\gamma}{\eta(T)} \quad (2)$$

Según esta ecuación, la nueva velocidad de sinterización (dX/dT) es la resultante de dos efectos antagónicos que se desarrollan simultáneamente con el aumento de temperatura: la marcada disminución de la viscosidad ($\eta(T)$) y el aumento del grado de sinterización (X).

Despejando $\eta(T)$ de la ec. (2) resulta:

$$\eta(T) = \left[\frac{dX}{(1 - X) \cdot dT} \right]^{-1} \cdot \left[\frac{\pi \gamma}{a \cdot d_0 \cdot (1 - \rho_0^{1/3})} \right] \quad (3)$$

Expresión que permite estimar $\eta(T)$ a partir de los valores de la variación de X y dX/dT con la temperatura, obtenidos en experimentos de sinterización a velocidad de calentamiento constante. Obsérvese que el segundo factor del segundo miembro no depende de la temperatura.

La sinterización, y posterior fusión, de vidriados es mucho más compleja que la de partículas de vidrio, debido a que la velocidad a la que desarrollan ambos procesos depende, en gran medida, del desarrollo de otras transformaciones que se producen simultáneamente, como la cristalización y fusión de componentes no fritados. En efecto, estas últimas modifican sustancialmente la reducción natural de la viscosidad de la fase vítrea con el aumento de la temperatura, y con ello la velocidad de sinterización.

Para abordar con éxito el comportamiento de vidriados durante la cocción, resulta conveniente recurrir al concepto de viscosidad efectiva del esmalte. Ésta se define, en el intervalo de temperatura en la que se desarrolla la sinterización, como la $\eta(T)$ que resulta de aplicar a los resultados de sinterización del vidriado el modelo anterior (ecuación 3). En el intervalo de temperatura de fusión, se recurre a la aproximación de punto fijo de viscosidad, consistente en asignar a un determinado grado de deformación de probetas circulares un valor de viscosidad.

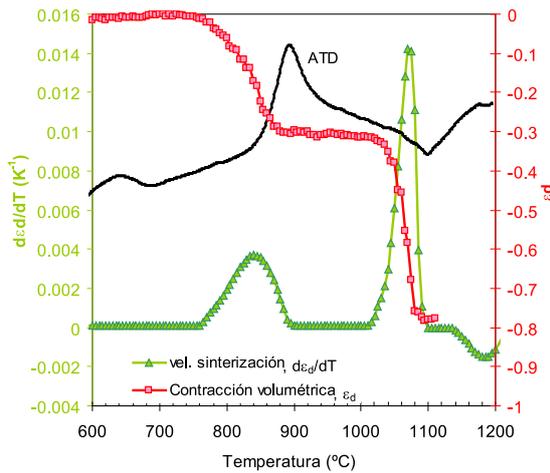
3. EXPERIMENTAL

Con un esmalte A, constituido por un 70% de una frita con alto contenido en alcalinotérreos, y con otro esmalte B, con un bajo porcentaje en frita (30%) y conteniendo un compuesto calcinado de boro, se han determinado mediante microscopía de calefacción (HSM), a una velocidad de calentamiento de 25°C/min, las curvas de sinterización y fusión calculando, a partir de las siluetas proyectadas de la probeta, la contracción volumétrica y los puntos fijos de viscosidad. El intervalo de cristalización del vidriado se ha determinado mediante ATD, a una velocidad de 25°C/min. Para determinar el contenido en fases cristalinas del vidriado en función de la temperatura, se han preparado y cocido, también a 25°C/min hasta diferentes temperaturas máximas, probetas cilíndricas de estos esmaltes. La determinación de fases presentes en las probetas cocidas se ha efectuado mediante DRX por el método de Rietveld [2]. Se han cocido, además, siguiendo un ciclo industrial, piezas esmaltadas con estos vidriados a 1140°C determinando en el producto cocido las propiedades superficiales y estéticas más importantes.

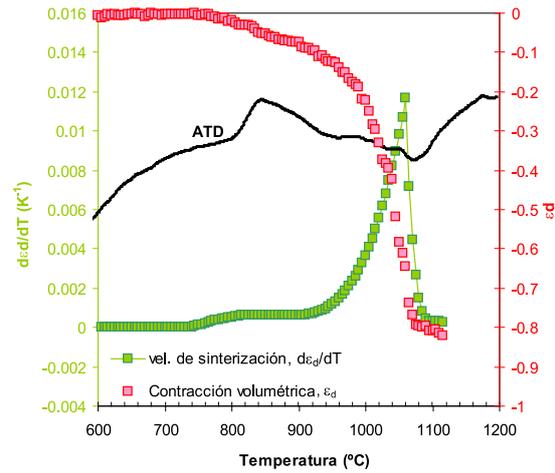
4. RESULTADOS

Se comprobó que ambos vidriados de aspecto mate presentaron unas características técnicas y estéticas muy similares, debido a que la temperatura de cocción, su microestructura y porcentaje en fases cristalinas, de tamaño micrométrico, eran también muy parecidos (figuras A2 y B2).

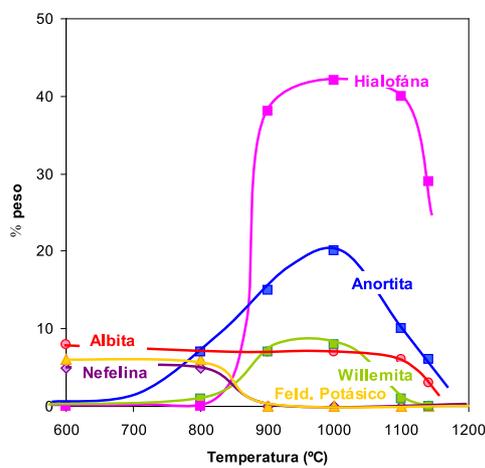
Para el esmalte A, la contracción volumétrica (ε_d) y la velocidad de sinterización ($d\varepsilon_d/dT$) con la temperatura presenta un comportamiento típico de vidrios que cristalizan abundantes fases cristalinas en el intervalo de temperaturas de sinterización (figura A1 y A2). La paralización de la sinterización se corresponde con el pico de ATD adscrito a la cristalización de las fases que aparecen en la figura A2. Únicamente, cuando un porcentaje elevado de fase cristalina se disuelve en el fundido y éste reduce su viscosidad, debido, principalmente, al aumento de temperatura, vuelve a reiniciarse la sinterización hasta completarse a temperaturas próximas a 1100°C.



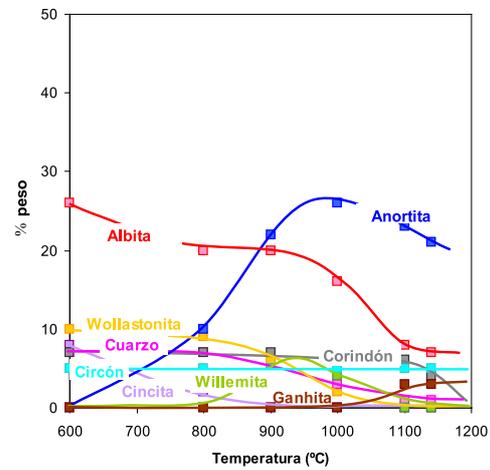
A1



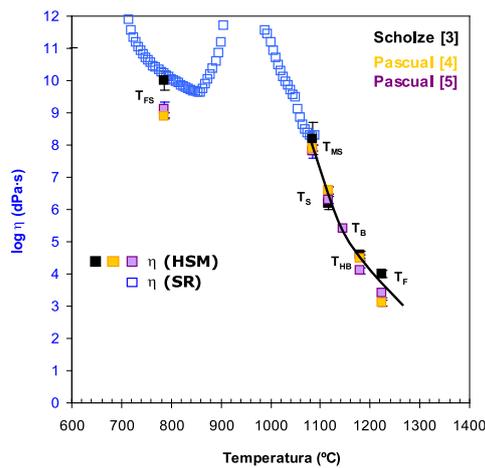
B1



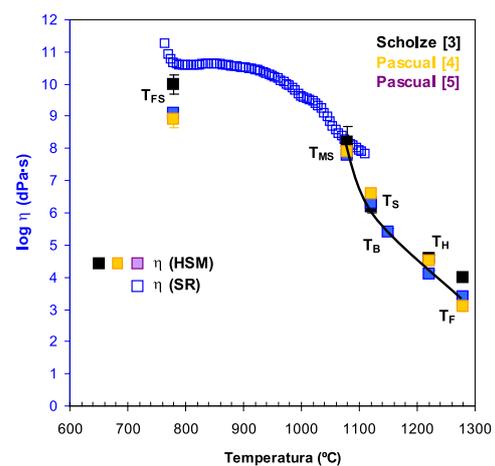
A2



B2



A2



B3

Vidriado A. Sinterización y cristalización (A1). Variación de fases cristalinas con la temperatura (A2). Fusión (A3).

Vidriado B. Sinterización y cristalización (B1). Variación de fases cristalinas con la temperatura (B2). Fusión (B3).

El comportamiento térmico del vidriado B (figuras B1 y B2) es diferente al A debido, principalmente, a que en dicho esmalte se producen simultáneamente a la cristalización de anortita la fusión parcial de los componentes iniciales no fritados. En consecuencia, sólo se aprecia una leve ralentización del proceso de sinterización, coincidente con el pico de ATD. A temperaturas más elevadas, el aumento progresivo de fase líquida, debido a la fusión parcial de componentes iniciales y de anortita, y a la reducción de la viscosidad del fundido, por el aumento de la temperatura, conduce a la sinterización completa del vidriado a temperaturas próximas a los 1100°C.

En las figuras A3 y B3 se han representado, para los vidriados A y B respectivamente, la variación de su viscosidad calculada a partir del modelo de sinterización (ecuación 3), en el intervalo de temperaturas correspondientes a la sinterización. Se han representado, también, los puntos característicos de viscosidad, según distintos autores. Se comprueba que la viscosidad efectiva obtenida de los ensayos de sinterización encaja perfectamente con los resultados obtenidos mediante la técnica de puntos característicos, completando de este modo la curva de viscosidad de un esmalte.

5. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la sinterización, cristalización y fusión de dos vidriados de propiedades similares (técnicas y estéticas), pero de composición diferente. Se ha determinado que ambos presentan, una vez cocidos a la temperatura de cocción adecuada, características microestructurales muy similares. Se ha confirmado que la determinación simultánea de las curvas: velocidad de sinterización-temperatura, obtenidas mediante HSM, y las curvas de ATD es un procedimiento idóneo para estudiar la sinterización de vidriados. Se ha comprobado que la determinación de la curva: viscosidad efectiva-temperatura de un vidriado a partir de los experimentos de sinterización, aplicando el modelo propuesto, es muy adecuada.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] EXNER, H. E. ; GIESS, E. A. *A stereology-based equation for isotropic shrinkage during sintering by viscous flow. Science of sintering 7th* New York: Plenum press. 1989, 73-85.
- [2] RIETVEL, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement., *Acta Crystallogr*, 22, 151-152, 1967.
- [3] SCHOLZE, H. Influence of viscosity and surface tension on microscopy measurements on glasses. *Ver. Disch. Keram.*, 391, 63-68, 1962.

- [4] PASCUAL, M. J.; PASCUAL, L.; DURÁN, A. Determination of the viscosity-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by hot stage microscopy. *Phys. Chem. Glasses.*, 42(1), 61–66, 2001.
- [5] PASCUAL, M. J.; PRADO, M. O. A new method for determining fixed viscosity points of glasses. *Phys. Chem. Glasses.*, 46(5), 512–520, 2005.