



**UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ**  
ESCUELA SUPERIOR DE TECNOLOGÍA Y CIENCIAS EXPERIMENTALES

*Departamento de Ingeniería Química*

**ALTERNATIVAS AL USO DEL CIRCÓN COMO MATERIA PRIMA PARA  
PREPARAR RECUBRIMIENTOS VIDRIADOS OPACOS, CON EL FIN DE  
REDUCIR SU CONSUMO**

MEMORIA  
que para optar al grado de  
Doctora en Ciencias Químicas presenta  
ENCARNACIÓN BOU SOLSONA

Castellón, 2005

AGUSTÍN ESCARDINO BENLLOCH Y ARNALDO MORENO BERTO, CATEDRÁTICO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y PROFESOR DE UNIVERSIDAD DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN

CERTIFICAN: Que Dña. ENCARNACIÓN BOU SOLSONA ha realizado bajo su dirección, en los laboratorios del Instituto de Tecnología Cerámica, dentro del programa de doctorado del Departamento de Ingeniería Química de la Universitat Jaume I de Castellón, el trabajo que bajo el título “ALTERNATIVAS AL USO DEL CIRCÓN COMO MATERIA PRIMA PARA PREPARAR RECUBRIMIENTOS VIDRIADOS OPACOS, CON EL FIN DE REDUCIR SU CONSUMO” presenta en esta Memoria y que constituye su tesis para optar al grado de Doctora en Ciencias Químicas.

Y, para que conste a los efectos oportunos, firman el presente certificado en Castellón, a 18 de Noviembre de 2005.



Fdo. *Agustín Escardino Benlloch*.  
Catedrático de Ingeniería Química.



Fdo. *Arnaldo Moreno Berto*.  
Profesor de Universidad de Ingeniería Química.

**A Guadalupe, mi madre**

### *Agradecimientos:*

El presente trabajo se ha desarrollado en los laboratorios del Instituto de Tecnología Cerámica de la Universitat Jaume I de Castellón concertado con la Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas, por lo que deseo hacer patente mi agradecimiento a ambas instituciones por poner a mi disposición los medios humanos y materiales necesarios para su realización.

Mi agradecimiento a los Doctores Agustín Escardino Benlloch y Arnaldo Moreno Berto, por la elección del tema desarrollado y por dedicar su tiempo a la dirección de este trabajo.

Las primeras tres cuartas partes del trabajo presentado en esta Memoria es el resultado de un proyecto de investigación realizado por el Instituto de Tecnología Cerámica (ITC) en colaboración con la Asociación Nacional de Fabricantes de Fritas y Colores Cerámicos (ANFFECC) y subvencionado por la Consellería de Industria de la Generalitat Valenciana. Es por ello que agradezco al Gobierno Valenciano el apoyo económico y a ANFFECC la confianza depositada en el ITC para desarrollar el trabajo.

También quiero dar las gracias a todas las personas del Instituto de Tecnología Cerámica que han colaborado en la realización de este trabajo, en especial a mis compañeras de la Unidad de Esmaltado y Decoración (M<sup>a</sup> Carmen Bordes, Rosa Pérez, M<sup>a</sup> José Vicente, Carmen Moreda y Raquel Gimeno), y a Marian Falcó, sin cuya ayuda no hubiese sido posible la confección de esta memoria.

Por último, doy las gracias a toda mi familia, en especial a mi esposo Francisco, por su apoyo y comprensión, y a mis hijos Jaime y Silvia por el tiempo que me han regalado.

---

<b>1</b>	<b>RESUMEN</b> .....	1
<b>2</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	7
<b>2.1</b>	<b>Definición, clasificación y propiedades de las baldosas cerámicas</b> .....	9
<b>2.2</b>	<b>La industria española de fabricación de baldosas cerámicas</b> .....	14
<b>2.3</b>	<b>Proceso de fabricación de baldosas cerámicas esmaltadas</b> .....	19
<b>2.4</b>	<b>Recubrimientos que se aplican sobre los soportes cerámicos</b> .....	21
<b>2.5</b>	<b>Recubrimientos vidriados opacos</b> .....	32
<b>2.6</b>	<b>El circón como materia prima para obtener engobes y vidriados cerámicos opacos</b> .....	37
<b>2.7</b>	<b>Industria del circón</b> .....	40
<b>2.8</b>	<b>Problemas asociados a la utilización del circón en la fabricación de recubrimientos vidriados</b> .....	57
<b>2.9</b>	<b>Revisión bibliográfica sobre estudios realizados para intentar reducir o eliminar el contenido en circón de las mezclas de materias primas que se utilizan para la obtención del engobe o de recubrimientos vidriados blancos brillantes en la industria cerámica</b> .....	67
<b>3</b>	<b>OBJETO Y ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN</b> .....	69
<b>3.1</b>	<b>Objetivos</b> .....	71
<b>3.2</b>	<b>Plan de trabajo</b> .....	71
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTAL</b> .....	73
<b>4.1</b>	<b>Materiales empleados en la preparación de la capa de engobe</b> .....	75
	4.1.1. Composición de la mezcla de materias primas .....	75
	4.1.2. Materias primas empleadas en la preparación de la capa de engobe .....	76
<b>4.2</b>	<b>Materiales empleados en la preparación de vidriados</b> .....	81
	4.2.1. Composiciones de esmalte ensayadas .....	81
	4.2.2. Composición de las fritas ensayadas .....	81
	4.2.3. Materias primas utilizadas en la preparación de las fritas .....	85
<b>4.3</b>	<b>Equipamiento</b> .....	88

4.3.1. Equipos utilizados para la preparación de suspensiones y probetas .....	88
4.3.2. Equipos para la determinación de propiedades físicas.....	93
4.3.3 Equipos para la caracterización micro estructural .....	98
<b>4.4 Procedimiento experimental</b> .....	<b>99</b>
4.4.1. Capa de engobe .....	99
4.4.2. Vidriados opacos obtenidos a partir de materias primas de naturaleza vítrea .....	101
<b>5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>105</b>
<b>5.1 Capa de engobe</b> .....	<b>107</b>
5.1.1 Metodología utilizada para caracterizar la capa de engobe.....	109
5.1.2 Ensayos con la capa de engobe obtenida a partir de la mezcla E0Zr (análoga a la ER pero exenta de circón).....	115
5.1.3 Estudio del mecanismo de la opacificación del engobe causada por la presencia de circón en la mezcla de partida .....	124
5.1.4 Influencia del contenido en circón de la mezcla de partida sobre las propiedades de la capa de engobe resultante.....	129
5.1.5 Materias primas alternativas al circón.....	138
5.1.6 Estudio de la posibilidad de utilizar la alúmina como material opacificante sustitutivo del circón .....	140
5.1.7 Estudio del mecanismo de la opacificación del engobe causada por la presencia de alúmina en la mezcla de partida .....	146
<b>5.2 Vidriados opacos (blancos y brillantes) obtenidos a partir de materias primas de naturaleza vítrea</b> .....	<b>164</b>
5.2.1 Metodología utilizada para caracterizar el vidriado obtenido a partir de la frita FZR.....	165
5.2.2 Papel del circonio como opacificante en los vidriados. Caracterización del vidriado obtenido a partir de la frita FZ0, resultante de eliminar el circonio en la frita FZR de referencia .....	170
5.2.3 Mecanismo de opacificación.....	177

---

5.2.4	Variación de la blancura y la opacidad de los vidriados con el contenido en óxido de circonio de la frita de partida.....	180
5.2.5.	Alternativas al uso de óxido de circonio en las fritas cerámicas .....	188
5.2.6.	Estudio de las características de los vidriados obtenidos a partir de fritas con baja proporción en óxido de circonio conteniendo $P_2O_5$ .....	193
5.2.7.	Estudio de las características de los vidriados obtenidos a partir de fritas basadas en el sistema de óxidos $CaO-SiO_2-TiO_2$ . Efecto de la adición de $P_2O_5$ ..	206
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>231</b>
<b>7</b>	<b>RECOMENDACIONES</b> .....	<b>237</b>
<b>8</b>	<b>NOMENCLATURA</b> .....	<b>241</b>
<b>9</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>245</b>
	<b>APÉNDICES</b> .....	<b>255</b>
	<b>Apéndice A</b> .....	<b>255</b>
	<b>Apéndice B</b> .....	<b>293</b>
	<b>Apéndice C</b> .....	<b>299</b>
	<b>Apéndice D</b> .....	<b>331</b>
	<b>Apéndice E</b> .....	<b>357</b>

Las industrias de fritas y esmaltes cerámicos y las de baldosas cerámicas esmaltadas consumen cantidades importantes de arena de circón. En efecto, la mezcla de materias primas que se utiliza habitualmente para fabricar las fritas (vidrios) a partir de las que se obtienen los recubrimientos vidriados blancos de mejor calidad, suele contener entre un 9 y un 14% de circón (en peso). La blancura de estos vidriados se debe a la presencia de cristales de silicato de circonio, de elevado índice de refracción, que desvitrifican, durante la cocción de la pieza, en el seno de la fase vítrea.

Además, el circón forma parte, en proporción análoga a la anterior, de la mezcla de materias primas de naturaleza cristalina y vítrea que se emplea para obtener la capa de engobe de color blanco que se sitúa entre el soporte y el vidriado, en el caso de las baldosas cerámicas vidriadas de cocción roja, a fin de enmascarar dicha coloración.

El suministro de arena de circón está creando una situación de incertidumbre en los sectores industriales mencionados, no solamente por su encarecimiento progresivo, sino también porque la producción de dicho mineral podría, en breve, llegar a ser insuficiente para proveer las necesidades, a nivel mundial.

Por ello se consideró oportuno realizar el estudio del que se informa en esta Memoria, con el objetivo de tratar de reducir el consumo de circón por la industria cerámica, disminuyendo o eliminando su utilización en la preparación tanto de los engobes como de las fritas a partir de las que se obtienen los vidriados cerámicos blancos brillantes, sin disminuir la calidad de estos últimos en lo que a opacidad, blancura y brillo se refiere.

En primer lugar se ha puesto a punto un método para determinar la opacidad, tanto de una capa de engobe, como de un recubrimiento vidriado, debido a que no se conocían métodos estandarizados para la determinación de dicha propiedad, a diferencia de lo que sucedía con la determinación de la blancura y el brillo.

Seguidamente, partiendo de la composición media de la mezcla de materias primas que habitualmente se emplea en la industria para la obtención de las capas de engobe y para la fabricación de las fritas de circonio que se utilizan para obtener vidriados blancos brillantes, se ha ido modificando su contenido en circón, estudiando la influencia que la proporción de dicho componente tiene sobre la blancura y la opacidad de la capa de engobe o de vidriado resultantes de la cocción, habiendo determinado, en uno y otro caso, un valor límite de dicha proporción por debajo del cual se reduce la blancura.

La composición de la mezcla de materias primas correspondiente a este valor límite, en el engobe o en el vidriado, se ha denominado "mezcla optimizada".

A continuación, se ha procedido a la búsqueda de materiales alternativos al circón, económicamente viables, con la intención de reducir el contenido en circón, sin disminuir la opacidad y blancura del engobe o del vidriado

resultantes de su aplicación, procurando mantener, en el segundo caso, el brillo que es característico de los vidriados de circonio.

En lo referente a los engobes, se ha ensayado el efecto de la adición de alúmina a la mezcla optimizada, reduciendo su contenido en circón en la misma proporción en que se añadía la alúmina. Operando de esta forma, se ha conseguido reducir el contenido en circón a la mitad del valor correspondiente a la mezcla optimizada, manteniendo la blancura y la opacidad del engobe resultante.

Al estudiar la causa por la cual la adición de alúmina aumentaba la opacidad del engobe, compensando la disminución de dicha propiedad debida a la reducción del contenido en circón, se ha llegado a la conclusión de que se debía a la formación de cristales de gahnita ( $ZnAl_2O_4$ ). Este componente parece que se forma como consecuencia de la reacción de la alúmina con el óxido de cinc que contiene la fase vítrea resultante de la fusión de la frita utilizada, a las condiciones de temperatura a las que se desarrolla la cocción. Los cristales de gahnita formados tienen mayor índice de refracción (1,80) que las partículas de alúmina de partida (1,77) y son de menor tamaño, circunstancias ambas que favorecen la opacificación de la capa de engobe resultante. Debido a que la presencia de los cristales de gahnita trae como consecuencia un aumento del carácter refractario del engobe, ha sido necesario introducir cambios en la composición de la mezcla de partida para compensar este inconveniente.

En lo que se refiere a los recubrimientos vidriados, se ha determinado el mínimo valor de óxido de circonio (8% en peso) que ha de estar presente en la composición de la frita para que el vidriado resultante de su aplicación mantenga la blancura y el brillo deseados.

Añadiendo una pequeña cantidad (alrededor del 1% en peso) de pentóxido de fósforo a la composición de la frita, se ha conseguido disminuir su contenido en circonio a un 4%, en peso, manteniendo los valores de la opacidad y blancura del vidriado resultante de su aplicación.

Este comportamiento se debe a que la presencia de pentóxido de fósforo, en la composición de la nueva frita, provoca, a las condiciones de cocción, una separación de fases vítreas que favorece la desvitrificación de cristales de silicato de circonio de menor tamaño, lo cual incide favorablemente sobre la blancura del vidriado resultante.

Como alternativa a la utilización de fritas que contienen circonio, para obtener recubrimientos vidriados de blancura elevada, se ha ensayado la utilización de una frita basada en el sistema de óxidos  $SiO_2$ - $CaO$ - $TiO_2$ . En este tipo de fritas, a las condiciones de temperatura a las que se desarrolla la cocción de las baldosas cerámicas, se produce la desvitrificación de cristales de esfena ( $CaTiSiO_5$ ), de índice de refracción elevado, y de wollastonita. Las fritas basadas en este sistema de óxidos se caracterizan por dar lugar a vidriados blancos con bastante menos brillo del que es habitual en los vidriados de circonio, debido a que los cristales de wollastonita que

desvitrifican son de tamaño considerable, afectando a la rugosidad de la superficie del vidriado y, por tanto, a su brillo.

Se ha conseguido mejorar el brillo de estos vidriados añadiendo pequeñas cantidades de pentóxido de fósforo a la composición característica de este tipo de fritas. Este comportamiento se debe a que la presencia de dicho óxido inhibe la cristalización de la wollastonita y favorece la desvitrificación de cristales de esfena de tamaño mas pequeño, como consecuencia de la separación de fases vítreas que provoca.

## 2.1. Definición, clasificación y propiedades de las baldosas cerámicas

### 2.1.1. Definición

Según las normas EN-UNE<sup>1</sup> y las más recientes normas ISO<sup>2</sup>, las baldosas cerámicas son placas de poco grosor, generalmente utilizadas para revestimiento de suelos y paredes (figura 2.1), fabricadas a partir de composiciones de arcillas y otras materias primas inorgánicas, que se someten a molienda y/o amasado, se moldean y seguidamente son secadas y cocidas a temperatura suficiente para que adquieran establemente las propiedades requeridas.



**Figura 2.1** Ejemplo de baldosas cerámicas utilizadas para el recubrimiento de suelos y paredes ([www.incepa.com.br/eng/roca\\_productos.htm](http://www.incepa.com.br/eng/roca_productos.htm)).

### 2.1.2. Clasificación según normativa

Según las normas citadas anteriormente, la clasificación básica de las baldosas cerámicas resulta del método utilizado para su moldeo y de la absorción de agua. El acabado superficial da ulteriores criterios de clasificación.

- Grupos de baldosas por el método de moldeo

Las baldosas pueden ser moldeadas por extrusión o por prensado en seco. Las baldosas extrudidas forman el grupo A de las normas y las prensadas en seco el grupo B.

- Grupos de baldosas clasificados según la absorción de agua

La porosidad de las baldosas cerámicas se expresa por el porcentaje de absorción de agua sobre el peso total de la baldosa, medido según un ensayo normalizado. La porosidad guarda una relación próxima con algunas de las restantes características de las baldosas cerámicas.

Tipos: La absorción de agua hasta el 3% se considera baja (grupo I) y dentro de ella hasta el 0,5% muy baja (grupo Ia). Entre 3 y 6%, se considera media-baja (grupo IIa) y entre 6 y 10% media-alta (grupo IIb). Por encima del 10% la absorción se considera alta (grupo III).

En la tabla 2.1 se indica un resumen de los grupos normalizados de baldosas cerámicas.

Tabla 2.1 Grupos normalizados de baldosas cerámicas<sup>3</sup>.

Tipo de Moldeo	$E \leq 3\%$ Grupo I	$3\% < E \leq 6\%$ Grupo IIa	$6\% < E \leq 10\%$ Grupo IIb	$E > 10\%$ Grupo III
<b>Baldosas extrudidas A</b>	<b>Grupo AI</b> Absorción de agua baja ( $E \leq 3\%$ )	<b>Grupo AIIa</b> Absorción de agua media-baja	<b>Grupo AIIb</b> Absorción de agua media-alta	<b>Grupo AIII</b> Absorción de agua alta
<b>Baldosas prensadas en seco B</b>	<b>Grupo BIa</b> Absorción de agua muy baja ( $E \leq 0,5\%$ )	<b>Grupo BIIa</b> Absorción de agua media-baja	<b>Grupo BIIb</b> Absorción de agua media-alta	<b>Grupo BIII</b> Absorción de agua alta
	<b>Grupo BIb</b> Absorción de agua baja ( $0,5 < E \leq 3\%$ )			

E: absorción de agua (%)

### 2.1.3. Tipos de acabado superficial

**Vidriado:** es una cubierta vitrificada por cocción y fuertemente adherida a la cara vista del cuerpo o soporte de las **baldosas esmaltadas (GL)**. Tiene composición diferente de la del soporte y se aplica entre una primera y una segunda cocción (proceso de bicocción) o antes de una única cocción (proceso de monococción). La cara vista adquiere así la apariencia y las propiedades del vidriado, que pueden ser muy diferentes de las del soporte. En general el recubrimiento vidriado se distingue fácilmente a simple vista o, al menos, observando una sección transversal de la baldosa.

Las baldosas que no tienen recubrimiento vidriado se denominan habitualmente **baldosas no esmaltadas (UGL)** y se producen sometiendo al cuerpo, tras el moldeo y secado, a una cocción única. La cara vista tiene la misma naturaleza y apariencia que el soporte.

**Engobe:** es un revoque o capa fina de arcilla o pasta claras con el que se cubre la cara vista de las baldosas de cocción roja para tapar el color del soporte. Aunque generalmente se aplica un recubrimiento vidriado sobre la capa de engobe, éste puede dejarse como acabado superficial. En este caso, tras la cocción, adquiere un aspecto mate y es menos impermeable y duro que un vidriado normal.

**Pulido:** es un tratamiento que alisa y da brillo a la cara vista. Se aplica normalmente a las baldosas de gres porcelánico tradicional.

#### 2.1.4. Tipos de baldosas cerámicas

En el sector cerámico se utilizan diversos nombres para identificar los tipos más corrientes de baldosas cerámicas. En la guía de la baldosa cerámica<sup>3</sup> se establece la correspondencia entre dichas denominaciones y las características del producto teniendo en cuenta la norma UNE-EN 14411 y la ISO 13006 (tabla 2.2). Conviene poner de manifiesto que estas denominaciones no están normalizadas ni son aceptadas o entendidas por igual en todas partes.

**Tabla 2.2** Tipos de baldosas cerámicas usuales en España<sup>3</sup>.

Tipo de baldosa	Moldeo	Soporte	Vidriado	Medidas usuales (cm)	Espesor (mm)	Grupo norma ISO 13006 UNE67-087
Azulejo	Prensado	Poroso	Si	10×10a 35×70	<10	BIII
Gres esmaltado	Prensado	No poroso	Si	10×10 a 60×60	>8	BIIb-BIIa
Gres porcelánico	Prensado	No poroso	No-Si	15×15 a 60×120	>8	BIIa
Baldosín catalán	Extrudido	Poroso o liger. poroso	No	13×13 a 24×40	<8	AIIb-AIII
Gres rústico	Extrudido	No poroso	No-Si	11,5×11,5 a 45×45	>10	AIIa
Barro cocido	Extrudido	Poroso	No	Gran variedad	>10	AIIb2 <sup>a</sup> -AIII

A continuación se describe con más detalle los diferentes tipos de baldosas cerámicas, informando acerca de sus características, usos más frecuentes, producción, aspecto, clasificación normalizada, etc.

##### 2.1.4.1. Azulejo

Azulejo es la denominación tradicional de las baldosas cerámicas con absorción de agua alta, prensadas en seco, esmaltadas y fabricadas por bicocción o monococción. Sus características los hacen particularmente adecuados para revestimiento de paredes interiores en locales residenciales o comerciales. Los azulejos, junto con las baldosas de gres esmaltado, fabricados por monococción, representan el grueso de la producción española de baldosas cerámicas. Su oferta es muy amplia y variada.

El cuerpo o soporte, llamado bizcocho, es de mayólica (loza fina) de color blanco o claro (ligeramente grisáceo, crema o marfil) o de color, que va del ocre al pardo amarillento o rojizo. El color del soporte no afecta a las cualidades estéticas de la cara vista del producto, debido a que lo enmascara la capa de engobe, como se ha indicado anteriormente. Es de textura fina y homogénea, siendo poco apreciables a simple vista granos, inclusiones o poros. Las superficies y aristas son regulares y bien acabadas.

La cara vista está cubierta por un recubrimiento vidriado que puede ser blanco, monocolor, marmoleado, moteado o multicolor, pudiendo estar decorado con motivos diversos.

#### 2.1.4.2. *Gres esmaltado*

Gres esmaltado es la denominación más frecuente de las baldosas cerámicas de absorción de agua baja o media-baja, prensadas en seco, esmaltadas y fabricadas generalmente por monococción, conocidas también como pavimento gresificado, pavimento cerámico esmaltado o simplemente pavimento cerámico. Son adecuadas para suelos interiores en locales residenciales o comerciales. Las que reúnen las características pertinentes, especialmente resistencia a la helada o alta resistencia a la abrasión, pueden utilizarse también para revestimiento de fachadas y suelos exteriores.

El soporte es de gres (absorción de agua baja) o gresificado (absorción de agua media-baja), de color blanco o claro o de color ocre al pardo oscuro. Es de textura fina y homogénea y son poco apreciables a simple vista elementos heterogéneos. Las superficies y aristas son regulares y bien acabadas.

El recubrimiento vidriado de la cara vista, de aspecto mate a brillante, puede ser blanco, monocolor, marmoleado, moteado, granulado, pudiendo estar decorado con motivos diversos.

#### 2.1.4.3. *Gres porcelánico*

Gres porcelánico es el nombre generalizado de las baldosas cerámicas con muy baja absorción de agua, prensadas en seco, generalmente no esmaltadas, y por tanto, sometidas a una única cocción. Se utilizan para suelos interiores en edificación residencial, comercial e incluso industrial, para suelos exteriores y fachadas y, para revestimientos de paredes interiores, en este caso preferentemente con acabado pulido. El gres porcelánico es el tipo de baldosas cerámicas de más reciente aparición en el mercado. La producción española, que se inició en 1988, es completa en variedad y aumenta el ritmo de demanda, y habiéndose observado un aumento en la producción de gres porcelánico esmaltado.

El cuerpo es del color resultante de la adición de colorantes a la masa, con distribución uniforme o granular. Es de textura muy fina y homogénea, no siendo apreciables a simple vista elementos heterogéneos. Las superficies y aristas son muy regulares y bien acabadas.

La cara vista es de la misma materia que el cuerpo y puede ser de color liso, moteada, marmoleada o decorada. El gres porcelánico puede utilizarse tal como resulta tras la cocción (gres porcelánico mate o natural) o someter la cara vista a un proceso de pulido, que le da brillo y lisura (gres porcelánico pulido). La cara vista puede tener relieves similares a los de las piedras naturales, con fines decorativos, o en forma de puntas de diamante, estrías, ángulos, con fines antideslizantes, para su uso en suelos de exteriores o de locales comerciales.

#### 2.1.4.4. *Baldosín catalán*

Baldosín catalán es el nombre tradicional de baldosas con absorción de agua desde media-alta a alta o incluso muy alta, moldeadas por extrusión, generalmente no esmaltadas, sometidas a una única cocción. La producción y el consumo son estables o con suave tendencia a la baja, y como su nombre indica, están concentradas en Cataluña, así como en Valencia. El baldosín no esmaltado se utiliza para solado de terrazas, balcones y porches, con frecuencia en combinación con olambrillas (pequeñas piezas cuadradas de gres blanco con decoración azul, o de loza esmaltada con decoración en relieve o multicolor).

El cuerpo o soporte es de color rojo o pardo rojizo, propio de la arcilla cocida, de textura poco homogénea, y es frecuente poder ver pequeños granos, poros o incrustaciones.

La cara vista del baldosín no esmaltado es lisa y del color del cuerpo. Una pequeña parte de la producción recibe una cubierta vidriada, de color rojo o verde (baldosín vidriado), y tiene un uso tradicional muy limitado, en bancos de cocina de viviendas de ambiente rural.

#### 2.1.4.5. *Gres rústico*

Gres rústico es el nombre dado a las baldosas cerámicas con absorción de agua baja o media-baja y extrudidas, generalmente no esmaltadas. No deben confundirse con gres esmaltado intencionalmente rústico. Dentro de una producción española relativamente pequeña hay una gran variedad de tipos cuyas características particulares los hacen especialmente adecuados para revestimiento de fachadas, solados exteriores incluso de espacios públicos, suelos de locales públicos, suelos industriales, etc. Las irregularidades de color, superficie y aristas les dan posibilidades decorativas particulares.

La pieza es de color ocre a pardo muy oscuro, de textura heterogénea que permite apreciar a simple vista granos, inclusiones, poros y otras irregularidades. Las caras y las aristas pueden tener irregularidades propias de este material, que son aceptadas o incluso intencionales.

#### 2.1.4.6. Barro cocido

Barro cocido es la denominación más comúnmente aplicada a gran variedad de baldosas con características muy diferentes, coincidentes solo en la apariencia rústica y en la alta absorción de agua. La producción es limitada, discontinua y muy dispersa y generalmente se fabrican en pequeñas unidades productivas y con medios artesanales. Sus características las hacen especial y casi exclusivamente adecuadas para edificación o locales de búsqueda rusticidad.

El cuerpo es de color térreo y no uniforme, de textura muy irregular y con granos poros e incrustaciones fácilmente visibles. Las caras y las aristas tienen marcadas irregularidades que se dan por supuestas como propias de estos productos.

## 2.2. La industria española de fabricación de baldosas cerámicas

Una de las principales características de la industria española de fabricación de baldosas cerámicas es la alta concentración en la provincia de Castellón. En el año 2003, aproximadamente el 94% de la producción nacional tuvo origen en esta provincia, y en ella están ubicadas el 76% de las empresas del sector<sup>4</sup>, constituyendo lo que en el lenguaje económico se denomina un cluster. Los factores que han contribuido a la localización de este sector en una superficie de unos 300 Km<sup>2</sup> son:

- Proximidad de los yacimientos de arcillas, materias primas utilizadas en la fabricación de los soportes cerámicos.
- Una tradición artesanal cerámica.
- Disponibilidad de mano de obra cualificada.

El cluster cerámico de Castellón está constituido por varios sectores industriales:

- **Fábricas de baldosas cerámicas** que comprende aquellas empresas que producen baldosas cerámicas, incluso las que lo hacen de forma artesanal.
- **Fábricas de esmaltes, fritas y colorantes cerámicos**, que comprende las empresas dedicadas a la fabricación fritas, esmaltes, engobes, pigmentos, etc. Materiales utilizados mayormente, como materias primas elaboradas, para la producción de las baldosas cerámicas.

- **Empresas suministradoras de arcillas**, que comprende las empresas mineras que suministran la arcilla y otras materias primas naturales para la confección del soporte y las que preparan las mezclas de dichas materias primas y las suministran en forma de gránulos atomizados (polvo de prensa).
- **Fabricas de maquinaria para la industria cerámica**, que comprende las empresas dedicadas a la construcción de maquinaria específica para diferentes etapas del proceso de fabricación de baldosas cerámicas.
- **Industrias auxiliares y de servicios**, que comprende todo el entramado de empresas indispensable para el correcto funcionamiento de los dos primeros sectores industriales mencionados

Estos dos primeros sectores industriales son actualmente líderes en Europa y en el mundo respectivamente, en lo que a producción y tecnología se refiere.

Los fabricantes de baldosas cerámicas han constituido una asociación, denominada Asociación Española de fabricantes de azulejos y pavimentos cerámicos (ASCER). Esta asociación emite anualmente informes sobre el sector español y mundial de fabricación de baldosas cerámicas, además proporciona información actualizada sobre este sector en su página web: [www.ascer.es](http://www.ascer.es).

Los datos que se suministran a continuación, correspondientes al año 2003, han sido publicados por dicha asociación.

En la tabla 2.3 se proporciona información sobre los tres sectores principales pudiéndose comprobar que el más importante en número de empresas, trabajadores y ventas, dentro y fuera de nuestro país, es el de fabricación de baldosas cerámicas, aun cuando el sector industrial de esmaltes, fritas y colorantes cerámicos es líder mundial, como se ha indicado anteriormente.

**Tabla 2.3** Principales datos de los tres sectores principales de la industria cerámica española<sup>4</sup>.

	<b>Baldosas cerámicas</b>	<b>Esmaltes y fritas</b>	<b>Maquinaria</b>
<b>Número de empresas</b>	246	26	--
<b>Número de trabajadores</b>	25200	3626	1500
<b>Ventas totales (millones €)</b>	3496	838.4	221
<b>Exportación (millones €)</b>	1939	485.3	36
<b>% exportación sobre total de ventas (valor)</b>	55,5	57,9	16,3

Dada la importancia de los sectores de fabricación de baldosas y producción de esmaltes, fritas y pigmentos cerámicos, a continuación se comenta la evolución de éstos en los últimos años.

### 2.2.1. Sector de fabricación de baldosas cerámicas

El año 2003 la producción española rompió su crecimiento ininterrumpido desde 1982. Se estima que en 2003 la producción tuvo un descenso del 4,1%. En la figura 2.2 se muestra la producción española desde el año 1990 hasta el año 2003. En ella destaca el elevado crecimiento de la producción que se produjo en el año 1995 (25%), seguido de un aumento muy pequeño de la producción en el año 1996 (4%), que está asociado a la crisis que sufrió el sector durante dicho año.

Después de la crisis del año 1996 el mercado se recupera incrementando su producción considerablemente hasta el año 1998, a partir de entonces se observa una desaceleración en el crecimiento de la producción española hasta llegar a observarse, por primera vez en todos estos años, una disminución de producción en el año 2003.

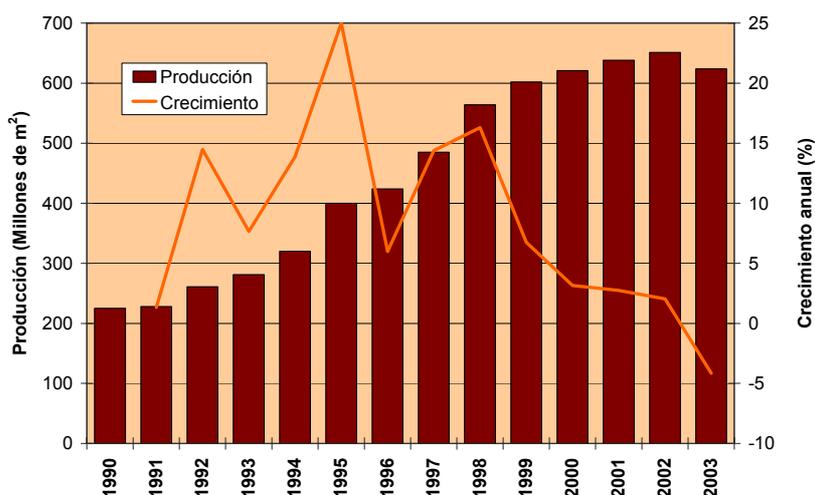


Figura 2.2 Evolución de la producción española de baldosas cerámicas. Fuente: ASCER.

Según los datos de ASCER, España es el segundo país productor del mundo de baldosas cerámicas, situación que mantiene desde el año 2000, que superó la producción italiana. En España se fabrica alrededor del 10% de la producción mundial y el 44% de la producción Europea. En la tabla 2.4 se indica la producción de los cinco primeros países productores en el año 2003, junto al valor de la producción mundial y el de la producción europea.

**Tabla 2. 4 Los cinco primeros países productores. Producción en millones de m<sup>2</sup>. Fuente: ASCER<sup>4</sup>.**

	1998	1999	2000	2001	2002	2003
<b>China</b>	1700	1600	1807	1810	1868	1950
<b>España</b>	564	602	621	638	651	624
<b>Italia</b>	589	606	632	638	606	603
<b>Brasil</b>	401	429	453	473	508	534
<b>Indonesia</b>	70	130	200	220	230	260
<b>Unión Europea</b>	<b>1355</b>	<b>1411</b>	<b>1453</b>	<b>1464</b>	<b>1447</b>	<b>1419</b>
<b>Total Mundo</b>	<b>5013</b>	<b>4994</b>	<b>5462</b>	<b>5614</b>	<b>5883</b>	<b>6192</b>

China es el primer productor de baldosas cerámicas, pero no existen datos fiables sobre su producción. Según indica ASCER, la disparidad de las cifras de las fuentes consultadas es enorme, habiendo tomado como válidos en su informe del año 2003, con reservas, los datos de la China Building Ceramic & Sanitaryware Association. En el informe del año 2000<sup>5</sup> los datos del sector Chino correspondían a otras fuentes y eran considerablemente inferiores, indicándose que era el cuarto productor mundial, mientras que para ese mismo año, en los informes más recientes (2002 y 2003)<sup>6,4</sup>, ya se muestra como el primer productor mundial, este hecho hace que los datos sobre la producción mundial varíen en gran medida.

### 2.2.2. Sector de fabricación de esmaltes, fritas y pigmentos

En la figura 2.3 se muestra la evolución en las ventas de este sector industrial durante los últimos años. Desde el año 1992 se observa un incremento anual en las ventas superior al 10% hasta llegar al año 1999, a partir del cual, el crecimiento fue disminuyendo hasta alcanzar un valor próximo a cero durante el año 2003.

Como puede apreciarse al comparar las figuras 2.2 y 2.3, la desaceleración en el crecimiento de las ventas en fritas y esmaltes está asociada a la de la evolución de la producción de baldosas cerámicas, aunque no se ha llegado a una disminución de las ventas debido a que gran parte de la producción, un 57,9% de las ventas en el año 2003, va destinada a la exportación. En el mercado nacional las ventas de fritas y esmaltes se han reducido en un 6,5 % en el año 2003, asociada a la reducción de la producción de baldosas cerámicas.

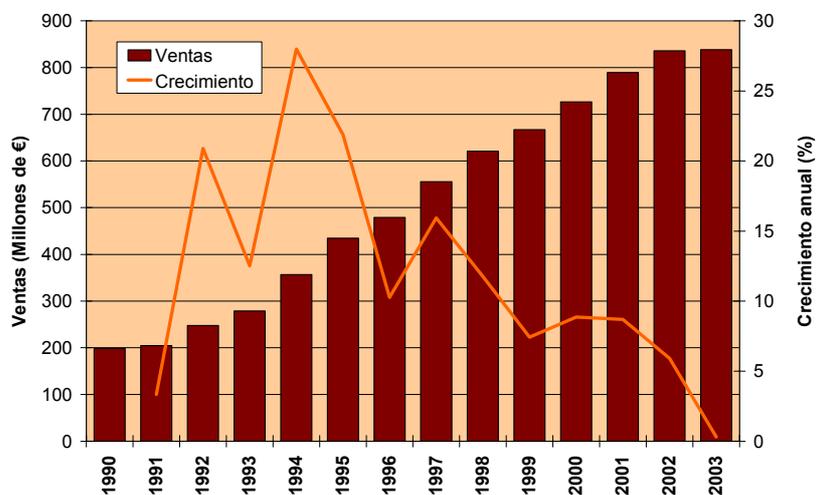


Figura 2.3 Evolución de las ventas en el sector de fabricación de esmaltes y fritas. Fuente: ASCER<sup>4,5</sup>.

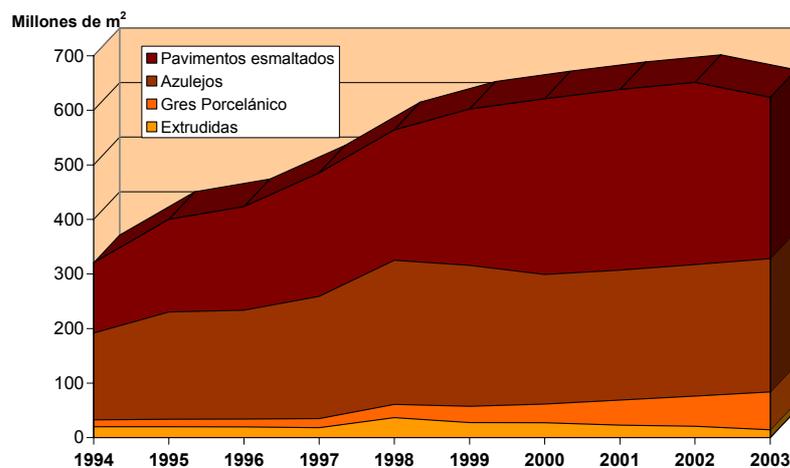


Figura 2.4 Tipología de la producción española. Fuente: ASCER<sup>4,5</sup>.

### 2.2.3. Tipología de la producción española

En la figura 2.4 se muestra la tipología de la producción española en forma de gráfico.

En ella se puede observar el crecimiento de la producción española durante los últimos años, ya comentado anteriormente, así como la distribución de la producción. Como puede observarse, el grueso de la producción española se centra en la fabricación de pavimentos esmaltados (gres esmaltado y gres porcelánico esmaltado) y azulejos por monococción, constituyendo estos productos, durante los años considerados, el 90-93% de la producción total española de baldosas cerámicas.

Tanto los azulejos como los pavimentos esmaltados pueden fabricarse empleando dos tipos de soporte: Soporte de cocción roja o “soporte de pasta roja” y soporte de cocción blanca o “soporte de pasta blanca”. La producción de baldosas cerámicas española se caracteriza por utilizar mayormente soportes de cocción roja, que suponen alrededor del 85% de la producción de azulejos y pavimentos esmaltados. El resto (15%) corresponde a baldosas con soporte de cocción blanca<sup>7,8</sup>. Otra de las características de la industria española de baldosas cerámicas es la utilización, casi en exclusiva, del proceso de monococción<sup>8</sup>, en el cual se lleva a cabo la cocción el soporte y del esmalte de forma simultánea.

### **2.3. Proceso de fabricación de baldosas cerámicas esmaltadas**

En este apartado se describe, de forma resumida, el proceso de fabricación de baldosas cerámicas esmaltadas por monococción que es, como se ha indicado reiteradamente, el que se utiliza mayormente en España. Se trata de un proceso continuo que para simplificar se puede dividir en solo tres etapas que se desarrollan sucesiva y simultáneamente<sup>9,10</sup>:

- Conformado de la pieza
- Esmaltado
- Cocción

#### **2.3.1. Conformado de la pieza**

El conformado de las piezas se realiza mediante un proceso de prensado unidireccional, en semiseco (con un contenido en humedad del polvo de prensa de alrededor de un 5-8%, base seca). En primer lugar se efectúa la preparación de la pasta vía húmeda, la cual consiste en la molienda de las materias primas, fundamentalmente arcillas, caolines, feldespatos, cuarzo y carbonatos. La molienda se realiza en un molino de bolas discontinuo (tipo Alsing) o bien se deslíen las materias primas arcillosas, a las cuales se les adicionan posteriormente los desgrasantes previamente molturados.

A la suspensión resultante de la molienda se le somete a un secado por atomización. El proceso de atomización tiene dos funciones principales, la evaporación parcial del agua contenida en la suspensión, hasta alcanzar

entre un 5 y un 8% de humedad en base seca, así como la formación de gránulos huecos que presentan una elevada fluidez.

El polvo de prensa procedente del secador por atomización se alimenta a las prensas hidráulicas donde se conforman las piezas. Las piezas conformadas se secan hasta un 0,5-1% de humedad, procurando evitar la formación de defectos derivados de un inadecuado desarrollo de esta operación.

### **2.3.2. Esmaltado**

El proceso de esmaltado se realiza sobre la pieza seca. Consiste en la aplicación, por distintos métodos, de una o varias capas de esmalte sobre la superficie del cuerpo o soporte de la pieza.

Normalmente durante la etapa de esmaltado se aplica la capa de engobe (si procede), la capa de esmalte y las decoraciones. La aplicación del engobe y del esmalte se realiza mayormente en forma de suspensión acuosa (vía húmeda), mediante una cortina continua, empleando campanas, o mediante pulverización, utilizando aplicaciones a disco. El uso de una u otra técnica depende del acabado final que se desee. Las aplicaciones mediante cortina continua dan lugar a mayores espesores de capa y confieren acabados con texturas más lisas, normalmente requeridos en la fabricación de azulejos; por el contrario, las aplicaciones por pulverización producen capas más finas y acabados con texturas más rugosas, siendo habitualmente utilizados en la fabricación de pavimento esmaltado. En algunos casos puede aplicarse el esmalte en seco, para obtener características superficiales determinadas en la pieza acabada, utilizando para ello granos de frita de tamaño bastante mayor que el empleado cuando se aplica vía húmeda.

Tras la aplicación de las capas de engobe y esmalte se realiza el proceso de decoración de la pieza. En la fabricación de azulejos dicha decoración consiste en la impresión de diseños coloreados sobre el esmalte. Este proceso se realiza mediante el uso de diferentes técnicas: serigrafía, huecograbado, flexografía y chorro de tinta. En la fabricación de pavimento gresificado, la decoración suele consistir, además de la impresión de diseños, en la aplicación de esmaltes coloreados (fumés), granillas, granulados, etc. que, además de conferir el aspecto final a la baldosa, le proporcionan las características técnicas superficiales requeridas a dichas baldosas que van destinadas al recubrimiento de suelos.

### **2.3.3. Cocción**

Tras la etapa de esmaltado se realiza la cocción de las piezas esmaltadas en hornos monoestrato de rodillos. Las variables fundamentales a considerar en la etapa de cocción son: el ciclo térmico (temperatura - tiempo) y la atmósfera del horno (contenido en dióxido de carbono), que deben adaptarse a cada caso.

En la fabricación de azulejos se utilizan ciclos de cocción que suelen presentar temperaturas máximas de cocción alrededor de los 1100°C. En la fabricación de gres esmaltado se utilizan ciclos de cocción con una temperatura máxima del orden de 1140°C. En el caso de gres porcelánico esmaltado la cocción se realiza empleando temperaturas máximas alrededor de los 1180°C.

#### 2.4. Recubrimientos que se aplican sobre los soportes cerámicos

Durante la operación de esmaltado, los dos materiales que se aplican, en mayor proporción, son los engobes y los esmaltes<sup>11</sup>. En lo que sigue se describen sus funciones, las materias primas que los componen y sus características. Las decoraciones que se realizan durante la operación de esmaltado, aunque son fundamentales dado que le confieren a la pieza el aspecto final, no son importantes, desde el punto de vista de la cantidad de producto aplicada, ya que ésta suele ser muy pequeña, algo superior en el pavimento esmaltado debido a que se realiza la aplicación de frita en forma de granilla. A modo de orientación, en la tabla 2.5 se indica la cantidad aplicada de cada uno de estos materiales en la fabricación de azulejos y pavimento esmaltado.

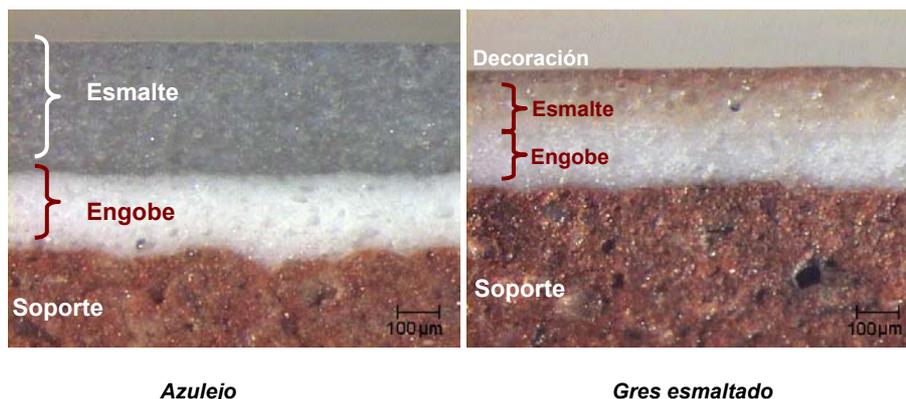
**Tabla 2.5** Cantidad aplicada de cada uno de los materiales durante la operación de esmaltado (Kg de sólido/m<sup>2</sup>).

	Azulejos	Pavimento esmaltado
Engobe	0,40-0,50	0,20-0,40
Esmalte	0,70-0,80	0,30-0,70
Decoraciones	0,010-0,025	0,02-0,1

Tanto el engobe como el esmalte se aplican en forma de suspensiones acuosas, las cuales contienen las materias primas que los componen y una serie de aditivos (ligantes, desfloculantes, etc.) que les confiere el comportamiento reológico adecuado para su correcta aplicación. Las suspensiones, con un contenido en sólidos de alrededor del 70% en peso, se preparan por molturación de la mezcla de materias primas, vía húmeda, en molinos rotatorios de bolas de alúmina, hasta obtener una distribución de tamaño de partícula inferior a 40 µm. Estas suspensiones se aplican en forma de una película fina sobre el soporte cerámico crudo (seco) y caliente (monococción) o sobre el soporte cocido o bizcocho caliente (bicocción). Por succión y evaporación superficial del agua de la suspensión aplicada, la capa resultante, que es inicialmente plástica, se va convirtiendo en un recubrimiento compacto de partículas, poroso, consistente y de espesor uniforme (capa consolidada).

Durante la cocción de la baldosa, se produce la fusión total o parcial de los componentes de dicha capa consolidada. El ciclo de cocción de las baldosas cerámicas puede dividirse en tres etapas: calentamiento, cocción propiamente dicha y enfriamiento. Durante las etapas de calentamiento y cocción, las materias primas menos refractarias funden total o parcialmente, generando una fase líquida de viscosidad aparente elevada (fundido) que facilita la sinterización (vitrificación) de la capa consolidada que, al enfriarse, da lugar al recubrimiento vidriado. Este puede ser de naturaleza vítrea (vidriados transparentes) o vitrocristalina (vidriados opacos). Los microcristales presentes en estos últimos pueden ser materias primas cristalinas que no llegaron a fundir completamente o pueden haberse formado por desvitrificación de las fritas de partida o como consecuencia de la reacción de alguna de las materias primas cristalinas con la fase o fases vítreas (si hay separación de éstas) formadas durante el tratamiento térmico.

En la figura 2.5 se muestran dos fotografías de la sección transversal de baldosas cerámicas acabadas en las que pueden observarse las diferentes capas aplicadas sobre el soporte cerámico.



**Azulejo** **Gres esmaltado**  
**Figura 2.5** *Diferentes capas que presentan las baldosas cerámicas vidriadas.*

### 2.4.1. Engobes

Un engobe está constituido por una mezcla de arcillas, materiales fundentes (fritas y materiales cristalinos de bajo punto de fusión) y otros componentes no plásticos que se aplica sobre el soporte cerámico para formar una capa fina cuyas funciones principales son las de ocultar el color del soporte y cubrir sus defectos superficiales<sup>12</sup>. En la figura 2.5 puede observarse la capa de engobe en dos tipos de baldosas diferentes: azulejo y gres esmaltado.

El engobe puede considerarse como un tipo particular de esmalte, con una composición más próxima a la del soporte<sup>13</sup>. El porcentaje de fase vítrea que se forma, tras la cocción, es bastante menor en el caso del engobe que en el caso del esmalte.

La fase vítrea que se forma en la capa de engobe, debido a la fusión total o parcial de algunos de sus componentes (fundentes), promueve su sinterización, dando lugar a un producto, de características intermedias entre las correspondientes al soporte y al vidriado.

Esta capa intermedia cumple las siguientes funciones:

- **Constituye un substrato blanco y opaco** que oculta prácticamente las posibles alteraciones de color del soporte cocido originadas por oscilaciones de las características de las materias primas utilizadas para su conformado (principalmente las arcillas), por lo que permite el óptimo desarrollo de los esmaltes y decoración que se aplican sobre él.
- **Evita la formación de defectos en el vidriado** motivados por irregularidades en la superficie del soporte cerámico y por la posible reacción, durante la cocción, del soporte con la fase fundida procedente del esmalte.
- **Favorece el adecuado acoplamiento esmalte-soporte**, evitándose así defectos de curvaturas no deseadas, cuarteos y desconchados. Para cumplir esta función el engobe ha de tener un coeficiente de dilatación intermedio entre los correspondientes al vidriado y al soporte.
- **Forma una capa impermeable** que evita problemas derivados de la porosidad del soporte (manchas de humedad, etc.), sobre todo en el caso de azulejos, cuyo soporte tiene una porosidad elevada. La impermeabilización del soporte por la capa de engobe se consigue cuando la fundencia de éste es la apropiada a la temperatura de cocción de la baldosa. En estas circunstancias la absorción de agua por la capa de engobe es prácticamente nula.

#### 2.4.1.1. Clasificación

Las características de las capas de engobe (opacidad, coeficiente de dilatación, fundencia) han de adecuarse al tipo de soporte sobre el que se aplican, de modo que cumplan de forma apropiada sus funciones. Así, la opacidad requerida en una capa de engobe depende de si el soporte que ha de recubrir es de pasta de cocción blanca o roja. Los engobes empleados en la obtención de revestimiento poroso, en general, han de ser más fundentes que los utilizados en la fabricación de pavimento esmaltado, ya que las temperaturas máximas de los ciclos de cocción son inferiores. Por ello, una de las clasificaciones más extendidas de los engobes cerámicos es en función del producto al cual van destinados. Teniendo en cuenta este criterio, los engobes se pueden clasificar en:

- Engobes para azulejos
  - Pasta de cocción roja
  - Pasta de cocción blanca

- Engobes para gres esmaltado
  - Pasta de cocción roja
  - Pasta de cocción blanca

#### 2.4.1.2. Materias primas

Las materias primas que se emplean habitualmente son: arcillas de cocción blanca y/o caolín, fritas, nefelina y/o feldespatos sodo-potásicos (estas tres se utilizan como fundentes) y el cuarzo y el circón que actúan como materiales refractarios<sup>13,14</sup>. Las fritas que se utilizan para preparar los engobes son las que dan lugar, aisladas, a vidriados blancos y opacos (fritas “opacas” de circonio) ya que así contribuyen a la opacificación de la capa de engobe.

Dependiendo del tipo de engobe, varía la proporción de las diferentes materias primas en su composición. En la tabla 2.6 se indica el intervalo, expresado en porcentaje en peso, de las diferentes materias primas que se utilizan habitualmente en la fabricación de los engobes mas frecuentemente utilizados en la fabricación de baldosas cerámicas.

**Tabla 2. 6** *Intervalo de composiciones habitualmente utilizadas en la fabricación de los engobes cerámicos.*

<b>Materias primas</b>	<b>Intervalo (% en peso)</b>
Frita opaca	20-30
Arcilla	10-20
Caolín	0-10
Feldespato sódico /Nefelina	10-30
Cuarzo	5-15
Circón	15-25

#### 2.4.2. Esmaltes

Los esmaltes se aplican sobre la capa de engobe previamente consolidada sobre el soporte cerámico, con la finalidad de obtener, tras la cocción, un vidriado con unas características técnicas y estéticas determinadas.

A las composiciones de esmalte se les exige que den lugar a vidriados cerámicos con unas prestaciones adecuadas a los diferentes usos de las baldosas cerámicas. En las baldosas de pavimento, dada su ubicación en los suelos, el vidriado está sometido a un desgaste mecánico, producido básicamente por la acción del tránsito de personas y el desplazamiento de objetos pesados. Los vidriados de los azulejos, en cambio, no sufren una acción abrasiva tan agresiva, debido a que están colocados en las paredes de habitaciones o en fachadas. Además, la superficie vidriada sobre la que

se va a caminar ha de presentar unas características adecuadas para evitar el deslizamiento sobre ellas, problema que tampoco se da en las superficies vidriadas de las baldosas de los azulejos.

Es por ello que los esmaltes empleados para el recubrimiento de baldosas cerámicas se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- Esmaltes para azulejos
- Esmaltes para pavimento vidriado

Dada la gran diferencia existente entre estos dos tipos de esmaltes, se le dedicará un subapartado a cada uno de ellos.

#### 2.4.2.1. *Esmaltes para azulejos*

Los esmaltes base para azulejos están constituidos mayoritariamente por fritas, que entran a formar parte de la composición en un porcentaje comprendido entre el 80 y el 95% en peso y por pequeñas cantidades de materias primas cristalinas (caolín, cuarzo, alúmina, etc.) que modifican ligeramente las características técnicas y estéticas de las fritas utilizadas<sup>13,14</sup>. Debido a que se encuentran en proporción mayoritaria, las fritas son las materias primas que más influyen sobre las prestaciones del vidriado final obtenido. Ello se debe a que los requisitos exigibles a un vidriado cerámico para azulejos pueden ser alcanzados con relativa facilidad partiendo de un material vítreo, como es una frita. Dada la importancia de las fritas en la preparación de este tipo de esmaltes, a continuación se describe los tipos de fritas existentes, la forma de obtención, las materias primas que se utilizan en su preparación, etc.

Los recubrimientos vidriados base se suelen clasificar en función de su aspecto o características estéticas en:

- Vidriados transparentes y brillantes
- Vidriados opacos brillantes
- Vidriados opacos mates, los cuales se clasifican a su vez en función de su textura en:
  - Rugosos
  - Satinados

Los vidriados base más empleados son los transparentes y los opacos (blancos fundamentalmente), ambos brillantes. La mayoría, alrededor el 90%, de estos vidriados base se decoran mediante aplicación serigráfica o huecograbado, para obtener diferentes y variados acabados estéticos.

En cuanto a las propiedades técnicas más importantes que han de poseer los vidriados de revestimiento son dos:

- Resistencia al cuarteo
- Resistencia al ataque por ácidos y álcalis

Ambas propiedades pueden optimizarse mediante una adecuada formulación y cocción de las fritas que se utilizan como materias primas, ya que el resto de materiales que se añaden, en pequeña proporción, tienen otros fines muy concretos: el caolín actúa como material de suspensión de las partículas de frita para disminuir su velocidad de sedimentación, la alúmina y el cuarzo para retrasar la fusión del esmalte, etc.

#### 2.4.2.2. Esmaltes para pavimento vidriado

Las características del recubrimiento vidriado determinan las prestaciones de un pavimento cerámico para su utilización en diferentes ambientes, en función del deterioro superficial que sufre. En consecuencia, para este tipo de producto, se han desarrollado, y aún siguen desarrollándose, recubrimientos vidriados con propiedades mecánicas y químicas superiores a las requeridas para los que se utilizan en piezas de azulejo<sup>13</sup>.

En general, estos vidriados se obtienen aplicando diferentes capas de material por vía húmeda (goteados, pulverizados, serigrafías) o por vía seca (granillas, aglomerados) sobre una base que da lugar, por sí sola, a un vidriado blanco y opaco. Otros están constituidos por una base que da lugar a un vidriado de color y textura variables (mate, satinado, granular, rústico, semibrillante), según su composición. En ambos casos, la superficie del vidriado nunca presenta un brillo especular, ya que cualquier otra textura es más adecuada para conseguir las características que requieren los vidriados de las piezas de pavimento (resistencia a la abrasión, al rayado, al deslizamiento, etc.).

En este caso la clasificación más habitual no es el aspecto estético sino el tipo de producto en el cual se utiliza, ya que las características técnicas de estos esmaltes dependen en gran medida del tipo de pasta que se utiliza en la preparación del soporte cerámico, así la clasificación habitual es:

- Esmaltes para gres de pasta roja
- Esmaltes para gres de pasta blanca
- Esmaltes para gres porcelánico

El tipo de pasta condiciona principalmente la temperatura de cocción y el coeficiente de dilatación, por lo que el esmalte debe adaptarse al tipo de soporte en el que se utiliza.

En la formulación de un esmalte base para pavimento se emplea fritas de diferente naturaleza, en proporción variable (del 30 al 70%) y otros componentes no vítreos de naturaleza y características muy distintas, según la textura y propiedades del vidriado que se desea obtener.

En la formulación de este tipo de esmaltes se utilizan fritas que dan lugar a vidriados opacos (de circonio), a vidriados transparentes y/o vidriados mate, dependiendo del aspecto final del recubrimiento vidriado que se desea obtener. En el apartado destinado a las fritas cerámicas se detallan algunas composiciones tipo de las fritas utilizadas.

En determinados casos se emplean fritas de bajo punto de fusión, que se caracterizan por contener elevadas proporciones de  $B_2O_3$  o de óxidos alcalinos, con la intención de rebajar la viscosidad del fundido resultante. En otros casos se utilizan las denominadas fritas “correctoras” con la finalidad de modificar el coeficiente de dilatación del vidriado. Estas fritas se caracterizan por presentar elevadas proporciones de óxidos alcalinos que aumentan considerablemente el coeficiente de dilatación del vidriado resultante.

Habitualmente, las materias primas cristalinas que se utilizan, junto con las fritas, en la preparación de los vidriados cerámicos para piezas de pavimento son: nefelina, feldespatos sodicos o sodo-potásicos, carbonatos de calcio y/o magnesio, wollastonita, alúmina, cuarzo, óxido de cinc, circón, alúmina, talco, etc<sup>14,15</sup>. Estas materias primas son prácticamente las mismas que se utilizan para la preparación de las fritas, exceptuando las que son solubles, que no pueden utilizarse, en este caso, debido a que, al disolverse, modifican la reología de la suspensión de esmalte, dificultando su aplicación. A pesar de que las materias primas son las mismas, su función es distinta ya que, al no estar sometido el vidriado, durante la cocción de las piezas, a temperaturas tan altas como las que se alcanzan en los hornos de fusión de las fritas, las materias primas más refractarias, quedarán en el mismo como materiales cristalinos inmersos en la fase vítrea. Debido a ello, dependiendo de la proporción y de las características de las materias primas utilizadas, se obtendrá un aspecto u otro del vidriado resultante. Las composiciones que normalmente se utilizan dan lugar a superficies con un aspecto más o menos mate, no siendo frecuente la obtención de superficies muy brillantes por las razones indicadas anteriormente.

Algunos de estas materias primas de naturaleza cristalina, como los feldespatos y las nefelinas, funden contribuyendo, con las fritas, a formar la matriz vítrea. En cambio, otras permanecen o desvitrifican en estado cristalino, mejorando la resistencia a la abrasión o la opacidad (circón) del vidriado, o reduciendo su brillo y dándole un aspecto más mate (alúmina).

Las materias primas que aportan óxidos alcalinotérreos (wollastonita, carbonatos de calcio y/o magnesio y talco), al igual que el óxido de cinc, actúan incrementando el aspecto mate del vidriado y contribuyen a la formación de su matriz vítrea. El óxido de cinc, cuando actúa como formador de matriz vítrea, contribuye a mejorar la resistencia química del vidriado.

La variedad de esmaltes para pavimento existentes en el mercado es muy amplia y resulta difícil asignarles una composición estándar.

### 2.4.3. Fritas cerámicas

Como ya se ha indicado, las fritas cerámicas son materiales que se utilizan como materia prima para la producción de engobes y esmaltes, siendo una parte importante de la composición de los esmaltes para azulejos.

Las fritas cerámicas son materiales de naturaleza vítrea preparados por fusión, a temperaturas elevadas (alrededor de 1500°C), a partir de una mezcla de materias primas de naturaleza cristalina. La masa fundida se enfría rápidamente con aire o agua, dando lugar a una masa vítrea que es la frita propiamente dicha<sup>15,16</sup>.

#### 2.4.3.1. Clasificación de las fritas

Existen diferentes tipos de fritas cerámicas utilizadas en la obtención de engobes y esmaltes utilizados en la fabricación de baldosas cerámicas esmaltadas mediante procesos de monococción, como ya se ha indicado en el apartado anterior. A continuación, junto a la denominación con la que habitualmente se las identifica en el sector de baldosas cerámicas, se detallan las principales características de estas fritas.

- **Fritas transparentes:** son fritas que se caracterizan por dar lugar a vidriados brillantes y transparentes.
- **Fritas opacas:** los vidriados obtenidos a partir de estas fritas son vidriados opacos y brillantes. Normalmente estas fritas contienen óxido de circonio en su composición, por lo que también se denominan “fritas opacas de circonio”.
- **Fritas mates:** estas fritas se caracterizan por dar lugar a vidriados con aspecto mate y suelen clasificarse en función del óxido responsable del aspecto mate, así se tienen:
  - Fritas mates de calcio
  - Fritas mates de cinc
  - Fritas mates de bario
- **Fritas fundentes:** Son fritas que se caracterizan por su elevado contenido en óxidos de carácter fundente, como son el óxido de boro y el de plomo, aunque este último, debido a su toxicidad, se ha reducido en gran medida su utilización.
- **Fritas correctoras:** Son fritas que se caracterizan por su elevado contenido en óxidos que aumentan el coeficiente de dilatación, como es el óxido de sodio.

Las fritas fundentes y las fritas correctoras se utilizan únicamente cuando se desea modificar la fundencia y el coeficiente de dilatación, respectivamente, de una composición de esmalte determinada, por lo que, en adelante, no se tratarán con detalle.

En la tabla 2.7 se indica el intervalo de composiciones que presentan las fritas transparentes, opacas y mates que se utilizan habitualmente en el proceso de fabricación de baldosas cerámicas por monococción.

**Tabla 2.7** Composición química (% en peso) de diferentes tipo de fritas empleadas en la obtención de azulejos y pavimento esmaltado por monococción.

Óxidos	Fritas transparentes	Fritas opacas	Fritas mates		
			Calcio	Cinc	Bario
SiO <sub>2</sub>	50-60	55-60	40-55	35-50	30-45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-7	4-7	0-10	5-15	10-20
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-6	3-10	5-15	5-15	0-3
CaO	8-14	8-12	20-35	0-10	0-2
MgO	0-3	1-3	0-3	0-1	0-1
Na <sub>2</sub> O	0-1	0-1	0-5	0-5	0-1
K <sub>2</sub> O	2-5	3-5	0-5	0-5	0-2
ZnO	8-12	6-10	--	20-35	0-2
BaO	0-5	--	--	0-8	10-45
ZrO <sub>2</sub>	--	7-12	1-5	--	--
PbO	--	--	0-20	--	10-45

#### 2.4.3.2. Proceso de fabricación

En la figura 2.6 se esquematiza el proceso de fabricación de las fritas cerámicas, que es un proceso continuo que consta fundamentalmente de tres etapas:

- **Dosificación de las materias primas.** Aunque el proceso de fusión de la mezcla de materias primas para la obtención de la frita es un proceso continuo, el proceso de dosificación y mezclado de las materias primas es un proceso discontinuo. Las materias primas se almacenan en silos desde los cuales se dosifican a una tolva pesadora en la proporción indicada por la fórmula de carga.
- **Mezclado:** Tras la dosificación se realiza el mezclado de las materias primas. Dicho mezclado favorece la fusión de las materias primas y la homogeneidad de la fase vítrea resultante.
- **Fusión:** La fusión de las materias primas se realiza en un horno continuo, en el cual la mezcla de materias primas entra con la ayuda de un tornillo sin fin. El horno es una cámara en forma de paralelogramo, por un extremo del cual entran las materias primas y por el otro sale el material fundido. La fusión se realiza debido al calor aportado, por llama directa, desde uno o varios mecheros que utilizan gas natural como combustible. La temperatura de fusión y el tiempo de residencia en el interior del horno de fusión son las

variables que controlan el proceso. Ambos dependen principalmente de la composición de la frita y de la naturaleza de las materias primas que se utilizan, debiendo ajustarse adecuadamente para obtener un fundido lo más homogéneo posible, exento de infundidos.

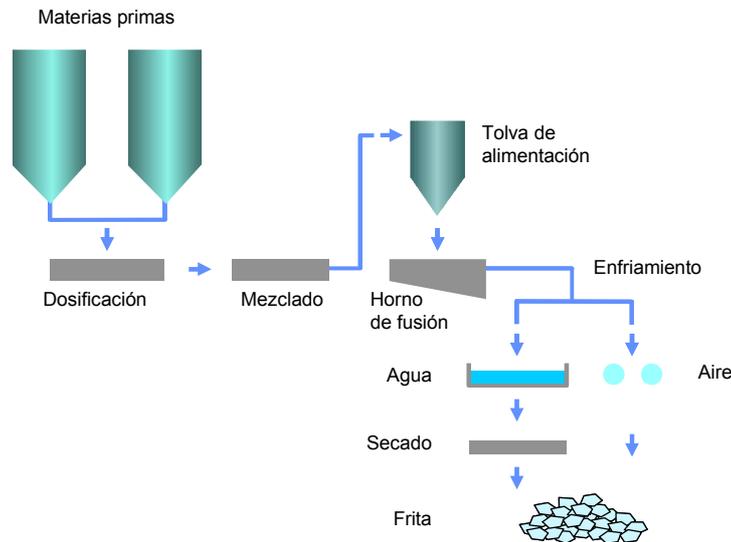


Figura 2.6 Diagrama del proceso de fabricación de fritas cerámicas.

#### 2.4.3.3. Materias primas

En teoría, una frita con una composición en óxidos determinada puede obtenerse a partir de muchas combinaciones de materias primas. Sin embargo, existen numerosos factores que limitan el uso de determinadas materias primas, tales como su coste y disponibilidad, así como sus características fisico-químicas.

En la tabla 2.8 se detallan las materias primas más comunes empleadas en la fabricación de fritas, ordenadas en función de los óxidos que aportan<sup>16,17</sup>.

Tabla 2.8 Materias primas empleadas en la obtención de las fritas.

Óxidos	Materias primas
SiO <sub>2</sub>	Cuarzo (SiO <sub>2</sub> ) Caolín (2SiO <sub>2</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O) Feldespatos alcalinos (6SiO <sub>2</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·M <sub>2</sub> O)(M=Na,K)
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ácido bórico (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O) Colemanita (2CaO·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O) Borax(Na <sub>2</sub> O·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O)

Continuación tabla 2.8

Óxidos	Materias primas
Na <sub>2</sub> O	Feldespato sódico (6SiO <sub>2</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Na <sub>2</sub> O) Carbonato sódico (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) Nitrato sódico (NaNO <sub>3</sub> ) Borax(Na <sub>2</sub> O·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O)
K <sub>2</sub> O	Feldespato potásico (6SiO <sub>2</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·K <sub>2</sub> O) Nitrato potásico (KNO <sub>3</sub> ) Carbonato potásico (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
MgO	Dolomita (CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) Talco (3MgO·4SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O) Magnesita (MgCO <sub>3</sub> )
CaO	Carbonato cálcico (CaCO <sub>3</sub> ) Colemanita (2CaO·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O) Dolomita (CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
ZnO	Óxido de cinc (ZnO)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Caolín (2SiO <sub>2</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O) Feldespato alcalino (6SiO <sub>2</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·M <sub>2</sub> O)(M=Na,K) Alúmina hidratada (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O) Alúmina calcinada (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
ZrO <sub>2</sub>	Circón (ZrSiO <sub>4</sub> )

#### 2.4.4. Clasificación de los vidriados en función de las materias primas utilizadas en su preparación

El criterio seleccionado para clasificar los recubrimientos vidriados, dentro de este apartado, es la naturaleza, vítrea o cristalina, de las materias primas utilizadas para su obtención. Así, pueden distinguirse los siguientes grupos de recubrimientos vidriados:

- 1. Vidriados obtenidos a partir de materias primas de naturaleza vítrea:** Este grupo engloba a todos los vidriados cuyos componentes principales son fritas, es decir, los que recubren los azulejos esmaltados.
- 2. Vidriados obtenidos a partir de materias primas de naturaleza cristalina:** Este grupo incluye los vidriados obtenidos exclusivamente a partir de materias primas cristalinas, como por ejemplo, los de la porcelana. Su uso no es habitual en la fabricación de baldosas cerámicas esmaltadas debido a que sus temperaturas habituales de cocción son mas de 200°C inferiores que las empleadas en el proceso de fabricación de la porcelana (alrededor de los 1400°C).
- 3. Vidriados obtenidos a partir de materias primas de naturaleza vítrea y cristalina:** Dentro de este grupo se encuentran los vidriados de pavimento gresificado, compuestos por una o varias fritas (materia prima vítrea) y diferentes materias primas cristalinas.

4. **Engobes:** Estos materiales podrían englobarse en el grupo anterior, dado que están compuestos también por una mezcla de fritas y otras materias primas cristalinas. No obstante, se tratan por separado dado que constituyen un recubrimiento claramente diferenciado del resto de vidriados, como se ha indicado en los apartados anteriores, en lo que se refiere a uso y propiedades.

Debido a que el grupo de vidriados que se incluye en el grupo 2 no es utilizable para la fabricación de baldosas cerámicas, no se considerará en el resto de apartados.

## 2.5. Recubrimientos vidriados opacos

### 2.5.1. Razones de su utilización

Los engobes deben dar lugar a recubrimientos opacos con el objeto de cumplir la función de ocultar el color del soporte.

La utilización de vidriados opacos y blancos es una práctica tradicional en la confección de azulejos, ya que las superficies vidriadas blancas producen una sensación de limpieza e higiene que es muy importante para determinadas aplicaciones, como por ejemplo el revestimiento de paredes de hospitales, centros asistenciales, etc.<sup>3</sup>

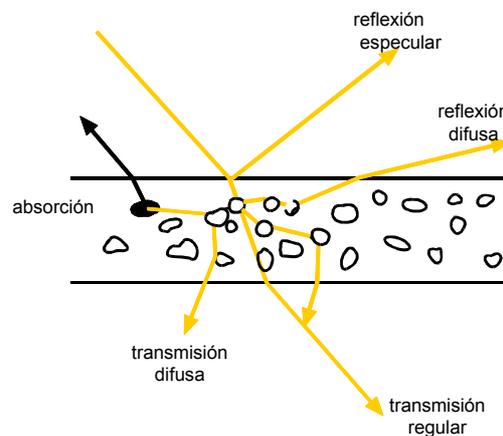
En la fabricación de pavimento esmaltado es habitual la utilización de vidriados opacos, debido a las mejores propiedades físicas y químicas de éstos frente a los vidriados transparentes; además, contribuyen, junto con el engobe, a ocultar el color del soporte dando lugar a un óptimo desarrollo del esmalte y facilitando la decoración.

### 2.5.2. Causas de la opacificación

La opacificación es un fenómeno óptico que se produce por la dispersión de los rayos luminosos al chocar éstos con microheterogeneidades distribuidas uniformemente o no en el seno de una fase de diferente índice de refracción. La existencia de estas inclusiones provoca la reflexión, refracción y difracción de los rayos luminosos incidentes, lo cual disminuye la intensidad de la luz transmitida a través del medio, reduciendo su transparencia y, en consecuencia, produciendo su opacificación<sup>18</sup>.

Este fenómeno es el que se produce en los recubrimientos vidriados opacos, en los cuales existe una o varias fases cristalinas o vítreas distribuidas en el interior de la fase vítrea mayoritaria. Dado que el grado de opacificación está directamente relacionado con la dispersión de la luz que incide sobre estas inclusiones, el número y tamaño de las mismas, junto con la diferencia entre los índices de refracción de la fase dispersa y la fase matriz, son los factores que determinan la opacidad final del recubrimiento vidriado<sup>19, 20, 21, 22, 23</sup>.

Es evidente que cuanto mayor sea el número de inclusiones dispersas y mayor la diferencia entre su índice de refracción y el de la fase vítrea principal, mayor será el grado de opacificación que resulte. Cuando el diámetro de las inclusiones es mayor que la longitud de onda de la luz incidente, los rayos luminosos sufren una serie de reflexiones parciales y de refracciones sucesivas, dispersándose en múltiples direcciones y dando como resultado una opacidad más o menos intensa en el vidriado. La opacidad alcanza su grado máximo cuando el tamaño medio de las inclusiones es del mismo orden que la longitud de onda de la luz incidente<sup>24,25,26</sup>. Para inclusiones más pequeñas que la longitud de onda de la luz incidente, la refracción es el fenómeno que prima sobre los restantes, lo que provoca la disminución del grado de opacificación. En la figura 2.7 se muestra esquemáticamente el fenómeno de opacificación en recubrimientos vidriados cerámicos.



**Figura 2.7** Esquema del fenómeno de la opacificación en vidriados cerámicos.

### 2.5.3. Mecanismos de opacificación

En general, las inclusiones que, según se ha indicado, producen la opacificación en los vidriados cerámicos pueden estar presentes en estos, bien por haberse generado a partir de la fase vítrea (fenómenos de cristalización, separación de fases, etc.), bien como consecuencia de que algunas materias primas de naturaleza cristalina, presentes en la suspensión de esmalte junto a la frita, permanezcan sin fundir en el seno de dicha fase vítrea tras el tratamiento térmico. A continuación se indican de forma resumida los posibles orígenes de las inclusiones existentes normalmente en los recubrimientos vidriados opacos<sup>19</sup>:

- 1. Adición de agregados cristalinos parcialmente insolubles a la fase vítrea a alta temperatura.** Se produce cuando las materias primas cristalinas que se mezclan para preparar los vidriados

cerámicos no se disuelven en la fase vítrea durante la cocción, permaneciendo dispersas en el seno de la misma al enfriar el sistema.

2. **Cristalización, durante la etapa de enfriamiento, de especies que se han disuelto en la fase vítrea a lo largo de la etapa de calentamiento.** Estas cristalizaciones se presentan cuando la solubilidad en la fase vítrea de los componentes que se introducen en las composiciones varía mucho con la temperatura, de modo que se disuelven fácilmente a elevada temperatura, cristalizando al enfriar. En estos casos la velocidad a la que se produce el enfriamiento del sistema influye considerablemente sobre la opacidad del vidriado resultante.
3. **Cristalización de partículas formadas por “reacción” entre las especies químicas presentes en la frita y otros componentes presentes en la mezcla de partida.** Se presenta cuando, al fundir una mezcla formada por una frita y otros materiales cristalinos, la fase vítrea resultante posee una composición diferente a la de la frita original de modo que, a partir de aquella, pueden cristalizar fases cuya composición resulta de la “reacción” entre algunos de los materiales cristalinos presentes y las especies químicas que constituyen la frita de partida.
4. **Fases cristalinas formadas a partir de las especies químicas inicialmente presentes en las fritas de partida.** Este mecanismo de opacificación se presenta cuando, durante la fase de calentamiento o enfriamiento del ciclo de cocción, desvitrifican una o varias fases cristalinas estables, a partir de las especies químicas inicialmente presentes en la frita.

A continuación se muestran los mecanismos de opacificación en cada uno de los tipos de recubrimientos vidriados opacos considerados en el apartado anterior.

#### 2.5.3.1. Vidriados opacos obtenidos a partir de materias primas de naturaleza vítrea.

Como ya se ha indicado con anterioridad, los esmaltes a partir de los que se obtienen estos vidriados están constituidos habitualmente por un 90-95% de frita, que es la causante del aspecto y propiedades finales del vidriado, y un 10-5% de caolín, que se introduce en la composición del esmalte para que se pueda llevar a cabo una adecuada aplicación de la suspensión, y para mejorar las propiedades mecánicas de la capa consolidada que se forma sobre el soporte.

Las fritas cerámicas más ampliamente utilizadas para la obtención de vidriados opacos en la fabricación de azulejos son las denominadas fritas “opacas de circonio”. Estas fritas, como su nombre indica, se caracterizan

por contener óxido de circonio en su composición, como ya se ha indicado anteriormente en el apartado 2.4.3.1.

El mecanismo de opacificación de los vidriados obtenidos a partir de fritas, ha sido estudiado por diversos autores. La mayoría de estos estudios corresponden a vidriados obtenidos a partir de fritas de circonio<sup>25,27,28,29,30,31,32,33,34</sup>. En estos vidriados la opacificación se debe a la presencia de fases cristalinas (mayoritariamente de silicato de circonio), formadas por desvitrificación, a partir de la frita, durante la etapa de cocción. En efecto, se ha comprobado que existe una proporcionalidad directa entre la fracción de cristales de silicato de circonio presentes en el vidriado y la blancura del mismo.

Por otra parte, al estudiar la cinética del proceso de desvitrificación en este tipo de fritas, se ha observado que la cristalización del silicato de circonio se produce, prácticamente en su totalidad, durante la etapa de calentamiento del ciclo de cocción de las baldosas cerámicas<sup>35</sup>.

#### 2.5.3.2. Vidriados opacos obtenidos a partir de materias primas de naturaleza vítrea y cristalina.

Como ya se ha indicado anteriormente, estos vidriados son los utilizados en la fabricación de pavimento esmaltado, en los cuales se emplean fritas de diferente naturaleza, en proporción variable (del 30 al 70%), y otros componentes no fritos, materias primas cristalinas, de naturaleza y características muy distintas, según la textura y propiedades del vidriado que se desea obtener.

En la bibliografía consultada no se ha encontrado ningún estudio relacionado con las causas de opacificación en este tipo de vidriados, aunque, cabe esperar que ésta tenga lugar como consecuencia de uno o varios de los siguientes mecanismos:

1. **Opacificación debida a la desvitrificación de las fritas utilizadas como materia prima (mecanismo 4).** Cuando se emplean fritas "opacas de circonio" o fritas "mates", éstas, por sí solas, tienden a formar fases cristalinas durante la cocción de la baldosa cerámica, las cuales contribuyen a opacificar el vidriado resultante.
2. **Opacificación provocada por las materias primas cristalinas empleadas.** Las materias primas cristalinas pueden contribuir a opacificar el vidriado por diferentes mecanismos:
  - a) Materias primas cristalinas parcialmente insolubles en la fase vítrea (mecanismo 1). En este caso la opacificación se produce porque parte de las partículas de naturaleza cristalina aportadas a la composición son insolubles en la fase vítrea que se forma durante la cocción, permaneciendo por tanto dispersas en el seno de la misma. Normalmente las materias primas de carácter refractario, como el

cuarzo, la alúmina o el circón que forman parte del esmalte pueden opacificar por este mecanismo.

- b) Cristalización durante la etapa de enfriamiento de especies que se habían disuelto en la fase vítrea durante la etapa de calentamiento (mecanismo 2). En este caso la opacidad del vidriado es una consecuencia de la desvitrificación de fases cristalinas a partir de la fase vítrea, previamente disueltas en la misma. Las materias primas que presentan este comportamiento son bastante solubles en la fase vítrea, de manera que la velocidad de enfriamiento resulta crítica a la hora de predecir la opacidad final del vidriado resultante.
- c) Cristalización de partículas formadas por "reacción" de las materias primas empleadas con elementos presentes en la fase vítrea (mecanismo 3). Al producirse la fusión y/o disolución de algunas de las materias primas, la fase vítrea resultante tiene distinta composición que las materias primas de partida, por lo que puede producirse la desvitrificación de fases cristalinas cuya composición es producto de la "reacción" entre elementos de las materias primas cristalinas inicialmente presentes y componentes de la fase fundida formada al calentar la mezcla. Como consecuencia de esta reacción o reacciones se forman zonas, en el seno de la fase vítrea, ricas en determinados elementos, que llegan a agruparse dando lugar, a la desvitrificación de partículas cristalinas. Como ejemplo de este tipo de cristalización cabe citar el efecto que se consigue al tratar térmicamente una mezcla de óxido de cinc y una frita. Debido a la reacción de este óxido con la sílice presente en la fase vítrea fundida que se forma al calentar, se produce silicato de cinc que cristaliza en forma de willemita ( $ZnSiO_3$ ).

#### 2.5.3.3. Engobes.

Al igual que en el caso de los vidriados opacos obtenidos a partir de materias primas de naturaleza vítrea y cristalina, en la bibliografía recopilada no se han encontrado estudios relacionados con las causas de la opacificación en este tipo de recubrimientos. Sin embargo, cabe esperar que esas causas sean las mismas que las indicadas anteriormente para el tipo de vidriados mencionado.

Ahora bien, hay que tener en cuenta que la cantidad de fase vítrea presente en un engobe es inferior a la de un vidriado, por lo que aquel mecanismo que requiera una disolución previa de las materias primas cristalinas en la fase vítrea se va a encontrar menos favorecido que en el caso de los vidriados.

## **2.6. El circón como materia prima para obtener engobes y vidriados cerámicos opacos**

### **2.6.1. Razones que justifican la utilización del circón**

El circón y las fritas que contienen circonio, son las materias primas más comúnmente utilizadas en la actualidad como agentes opacificantes en recubrimientos vidriados cerámicos.

El óxido de estaño era el opacificante tradicional. Sin embargo, el alto precio de esta materia prima durante los años de la primera guerra mundial (1914-1918), estimuló la investigación en la producción y uso de la zircona y el circón como opacificantes de los vidriados<sup>36</sup>. La mayoría del trabajo fue realizado en los Estados Unidos. A finales de los años 40, cuando se consiguió la producción del circón, este material fue utilizado como opacificante en Europa y Estados Unidos. En los años 70, Japón, y más tarde otros países del Sudeste Asiático, adquirieron la tecnología Europea comenzando, de esta forma, a usar el circón como opacificante<sup>37</sup>.

Hay que tener en cuenta que la progresiva sustitución del óxido de estaño por el circón no sólo ha obedecido a causas económicas, sino también técnicas: los vidriados obtenidos empleando esta materia prima presentan mejores propiedades que los preparados con óxido de estaño<sup>19</sup>. Entre dichas propiedades cabe destacar las siguientes: una mayor resistencia al cuarteo, mayor dureza al rayado, mayor resistencia química, mayor resistencia al desgaste, gran estabilidad frente a los cambios de temperatura de cocción, etc. Uno de los inconvenientes asociados a la utilización de circón ha aparecido en la fabricación de fritas cerámicas, ya que es necesario trabajar a temperaturas más elevadas en los hornos de fritado a fin de conseguir su total fusión y disolución. Ello se debe al gran incremento de viscosidad que sufre el vidrio fundido cuando se disuelve en él el circón, lo que hace necesario aumentar la temperatura hasta conseguir una fluidez adecuada de la fase vítrea en el horno.

Para introducir circonio en la composición de las fritas se podría utilizar el mineral baddeleyita (óxido de circonio) en lugar del circón; sin embargo, no se hace así debido a que presenta una temperatura de fusión (2700°C) superior a la del circón (2550°C), lo cual dificulta su fusión e integración en la fase vítrea durante el proceso de fabricación de las fritas. Además, el precio de la baddeleyita es aproximadamente siete veces superior al del circón, lo cual hace su uso inviable económicamente.

### **2.6.2. Características del circón**

El circón que se utiliza mayoritariamente en la fabricación de baldosas cerámicas se encuentra en forma de harina o micronizado. La harina de circonio se utiliza como materia prima para aportar el óxido de circonio a las fritas cerámicas, mientras que el circón micronizado forma parte de las

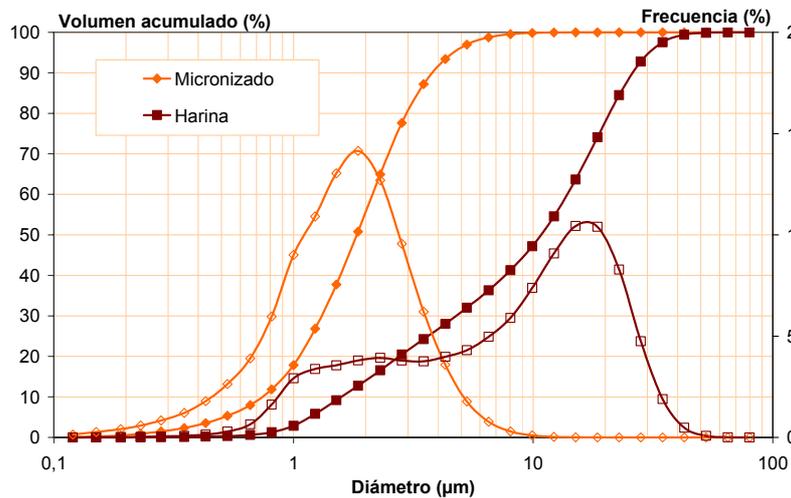
composiciones de los engobes y de los esmaltes para que actúe como agente opacificante.

La arena de circonio únicamente se emplea de forma muy esporádica en la fabricación de pavimento. En este caso, la función del circón es mejorar la resistencia a la abrasión del vidriado, al no disolverse las partículas de arena en la fase vítrea durante la cocción de la baldosa.

En lo que sigue se tratará únicamente de las características de la harina y el micronizado.

2.6.2.1. *Distribución de tamaño de partícula*

En la figura 2.8 se presentan las distribuciones granulométricas de una harina y un micronizado, respectivamente. En la tabla 2.9 se indican los diámetros característicos de las muestras elegidas.



**Figura 2.8** *Distribución de tamaño de partícula de una harina y un micronizado de circon comercial.*

**Tabla 2.9** *Diámetros característicos (µm) de una harina y un micronizado de circon utilizados en la fabricación de fritas y esmaltes (o engobes) respectivamente.*

Tipo de circon	d <sub>90</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>10</sub>
Harina	25,99	10,79	1,58
Micronizado	3,79	1,84	0,74

Como puede observarse, el tamaño de partícula de la harina es superior al del micronizado. Este material se utiliza en la fabricación de las fritas debido a que en este proceso se produce la disolución del circón en la fase vítrea fundida que se forma al calentar a alta temperatura. Esta disolución depende en gran medida de la temperatura a la que se efectúa la fusión, y en menor medida del tamaño de partícula, debido a ello se utiliza el circón de tamaño de partícula mayor (la harina), ya que su precio es inferior al micronizado.

Cuando el circón se utiliza como agente opacificante en las composiciones de esmalte y engobe, el tamaño de partícula debe ser lo suficientemente pequeño para que de lugar a una buena opacificación. En el mercado existe circón micronizado con diferente tamaño de partícula, como se verá posteriormente, cuanto menor es el tamaño mayor es su poder opacificante y mayor su precio, de ahí que la elección de uno u otro depende de la razón calidad/precio.

Por lo tanto, cuando se utiliza el circón como opacificante en las composiciones de engobe y esmalte, una de las variables que se debe tener en cuenta, debido a su elevada influencia sobre la opacidad, es el tamaño de partícula.

#### 2.6.2.2. Composición química

En la tabla 2.10 se indica, a modo de ejemplo, el análisis químico de una harina de circón y de un circón micronizado de los que se suelen utilizar en la fabricación de fritas y en la preparación de esmaltes (o engobes).

**Tabla 2.10** Composición química (% en peso) de una harina y un micronizado de circón utilizados en la fabricación de fritas y esmaltes (o engobes) respectivamente.

Óxidos	Harina de circón	Circón micronizado
SiO <sub>2</sub>	32,6	36,3
ZrO <sub>2</sub>	65,2	60,9
HfO <sub>2</sub>	1,29	1,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28	0,35
TiO <sub>2</sub>	0,15	0,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,07
CaO	<0,01	0,04
MgO	0,02	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	0,09
P.p.c. (1025°C)	0,18	0,89

Como puede apreciarse, las impurezas normalmente asociadas al circón son los óxidos de aluminio, hafnio, hierro y titanio. Se debe vigilar principalmente

el contenido en óxidos de hierro y titanio, debido a que si su proporción es alta confieren una tonalidad amarillenta al recubrimiento vidriado resultante.

## 2.7. Industria del circón

En la naturaleza existen alrededor de 20 minerales que contienen circonio, pero únicamente tienen importancia comercial el circón ( $ZrSiO_4$ ) y la baddeleyita ( $ZrO_2$ ), siendo el circón el mineral de circonio más abundante.

En la figura 2.9 se muestra la estructura de la industria del circonio. Aunque en dicho diagrama se muestra la baddeleyita como mineral de circonio, la realidad es que su producción es muy baja, disminuyendo en los últimos años debido al cierre de dos de las tres minas que la producían. Una cesó su producción en el año 1999 y la otra en el año 2000<sup>38</sup>. Desde entonces la baddeleyita está siendo sustituida por la circona (óxido de circonio) sintética obtenida a partir del circón.

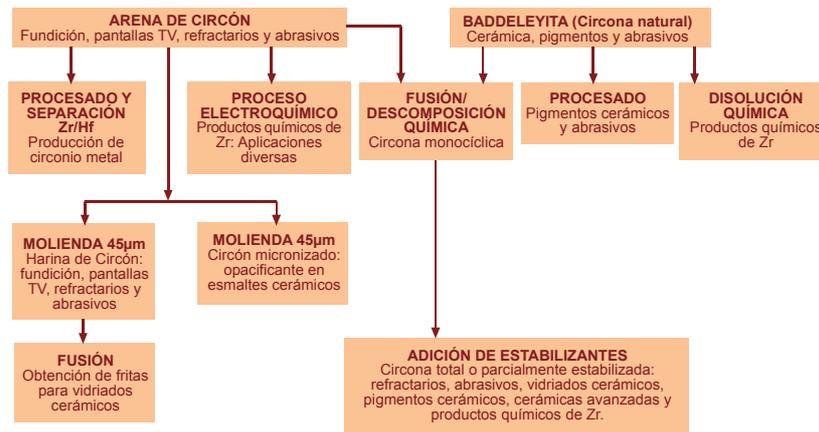


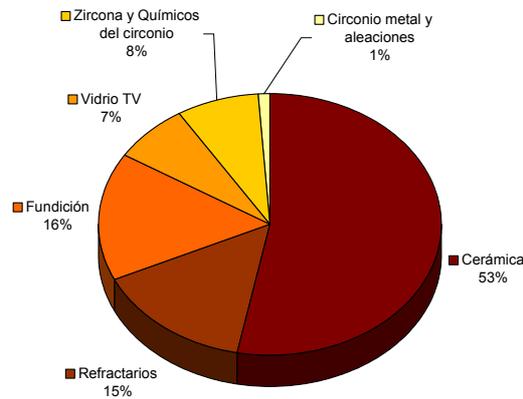
Figura 2.9 Diagrama de flujo que muestra la estructura de la industria del circonio y sus mercados<sup>39</sup>.

Hay cinco mercados importantes para el circón<sup>40</sup>:

1. **Cerámica:** donde el circón se utiliza como opacificante en la fabricación de baldosas cerámicas, vajilla y sanitarios.
2. **Refractarios:** el circón se utiliza como materia prima para la fabricación de refractarios utilizados mayormente en los hornos para la fabricación de vidrios y fritas cerámicas.
3. **Fundición:** en este caso el circón se utiliza como arena de moldeo.
4. **Vidrio para pantallas de televisión y ordenadores (Vidrio TV):** el circón se utiliza como materia prima en la fabricación de este tipo de vidrios para conseguir absorber los rayos X generados por los tubos de rayos catódicos.

- 5. Producción de zircona y productos químicos de circonio:** la cantidad que se utiliza en la fabricación de estos productos ha sufrido un aumento debido a la reducción en la extracción de baddeleyita.

En la figura 2.10 se muestra, a modo orientativo, el consumo de circón en cada uno de los sectores que lo utilizan como materia prima, en él se puede apreciar que la industria cerámica consume más de la mitad del circón que se produce en el mundo.



**Figura 2.10** Consumo mundial de circón por uso final (porcentaje). Fuente: ©Materials Market Consulting 2002 ([www.mineralnet.co.uk](http://www.mineralnet.co.uk) 01/06/04)

### 2.7.1. Mineralogía y yacimientos

El circón ( $ZrSiO_4$ ) es el mineral más abundante de todos los que contienen circonio. El circón se encuentra en la mayoría de las rocas ígneas y en algunas rocas metamórficas como pequeños cristales o granos, generalmente se encuentra muy distribuido y raramente supera el 1% del total de la masa de la roca. El circón se caracteriza por ser el primer silicato que cristaliza a partir de un magma. También se encuentra como granos aluviales en algunas rocas sedimentarias debido a su elevada dureza.

Cuando el circón se encuentra en forma de cristales de tamaño suficientemente grande, se utiliza como piedra preciosa, ya que este mineral tiene un elevado índice de refracción (figura 2.11).



**Figura 2.11** Cristal de circón, tamaño: 20 mm. Fuente: [www.mindat.org](http://www.mindat.org) 26/05/04.

El circón se encuentra como componente de las arenas de minerales pesados, junto a la ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), leucoxena (producto de la alteración de la ilmenita, con mayor contenido en  $\text{TiO}_2$ ), monacita  $\text{PO}_4(\text{Ce, La, Y, Th})$  y xenotimo  $\text{YPO}_4$  (figura 2.12).

Los yacimientos comerciales de dichas arenas son de origen aluvial, formados al depositarse en las playas o ríos los minerales pesados procedentes de la meteorización de las rocas que los contenían. En estos yacimientos el circón se encuentra en forma de granos redondeados, debido al proceso de meteorización (figura 2.13).



**Figura 2.12** *Arena de minerales pesados que contiene circón. Fuente: Catálogo empresa RGM.*



**Figura 2.13** *Partículas de circón observadas mediante microscopio electrónico de barrido.*

Las impurezas más frecuentes del circón son el torio, uranio, itrio, calcio, magnesio, hierro y hafnio. El hafnio se encuentra en un porcentaje del 0,4 al 1,5% del circón y es similar al circonio en sus características físicas y químicas. Las impurezas de torio y uranio provocan que el circón presente niveles de emisión radiactiva significativos<sup>41</sup>.

Ya que el circón se encuentra asociado a los minerales de titanio, los depósitos son explotados con la finalidad de extraer los minerales de titanio, considerándose el circón como un co-producto o subproducto<sup>42</sup>.

Con el paso de los años la extracción del circón ha ido ganando importancia pasando de ser un subproducto secundario a un importante co-producto de la extracción de los minerales de titanio<sup>43</sup>. Sin embargo, actualmente no existen minas que se dediquen a la explotación del circón únicamente y no parece que esta situación vaya a cambiar con el tiempo. Ello hace que la producción del circón dependa en gran medida de la producción de los minerales de titanio.

El circón se extrae principalmente en Australia, Sudáfrica y EEUU, constituyendo el 80% de la producción de este mineral, el resto se obtiene de los yacimientos en Brasil, China, India y Malasia. En la figura 2.14 se muestra con puntos rojos la situación de las minas de las cuales se obtienen los minerales de circón. En ella se encuentran también las tres minas de baddeleyita que operaban en el año 1998, actualmente sólo queda activa la que se encuentra en Rusia.

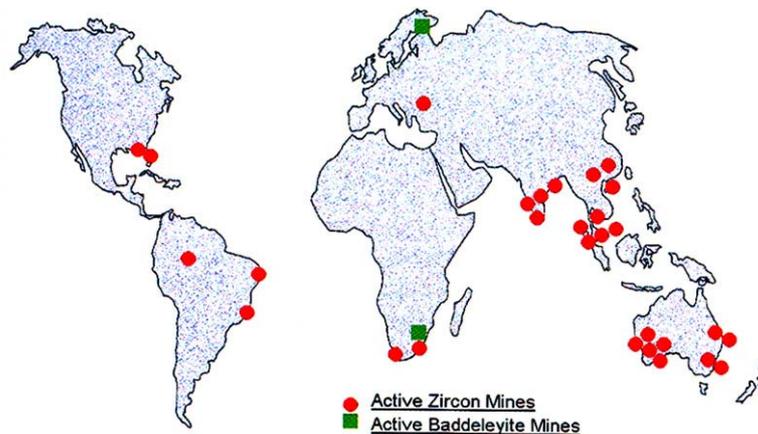


Figura 2.14 Situación geográfica de las minas de minerales de circón<sup>40</sup>.

### 2.7.2. Proceso de obtención de la arena de circón

Como ya se ha comentado anteriormente, el circón se encuentra mayoritariamente en las arenas de playa o fluviales, junto a minerales de titanio, de los que debe ser separado mediante un tratamiento físico-químico. Se puede exponer un tratamiento del mineral de carácter general, el cual se indica en la figura 2.15, aunque cada explotación presenta características específicas en función de las características de la materia prima, que condicionan el proceso.

El proceso se inicia con la explotación del yacimiento que se efectúa, normalmente por vía húmeda, mediante dragas o sistemas de proyección de agua a presión (figura 2.16 y figura 2.17), aunque en algunos casos se puede efectuar mediante sistemas vía seca con rotopaldas, excavadoras o "bull dozers" (figura 2.18).

2. Introducción



Figura 2.15 Proceso general de obtención de la arena de circón.



Figura 2.16 Explotación del yacimiento vía húmeda. A) Dragado. TIWEST (Cooljarloo, Western Australia). Fuente: [www.ticor.com.au](http://www.ticor.com.au) 31/05/04. B) Proyección de agua a presión y posterior dragado. Richards Bay Minerals. Sudáfrica. Fuente: [www.riotinto.com](http://www.riotinto.com) 27/05/04.



Figura 2.17 Explotación del yacimiento vía húmeda mediante proyección de agua a presión (Sudáfrica). A) Sistema de proyección de agua. TICOR. Fuente: [www.ticor.com.au](http://www.ticor.com.au). B) Transporte de la suspensión mediante conducciones.

El producto es transportado a las plantas de tratamiento siendo sometido, en algunos casos, a un cribado para eliminar los productos más gruesos (grava) que pueden perjudicar a las instalaciones posteriores. Debido a que las arenas tienen el mineral liberado por su relativo pequeño tamaño de partícula, no es necesario recurrir a la trituración. Normalmente se dispone de una suspensión, que se alimenta a una batería de hidrociclones en los que se separa la fracción fina (residuo inferior a 37 micrómetros), limo, de la fracción gruesa que contiene la mena de minerales pesados.



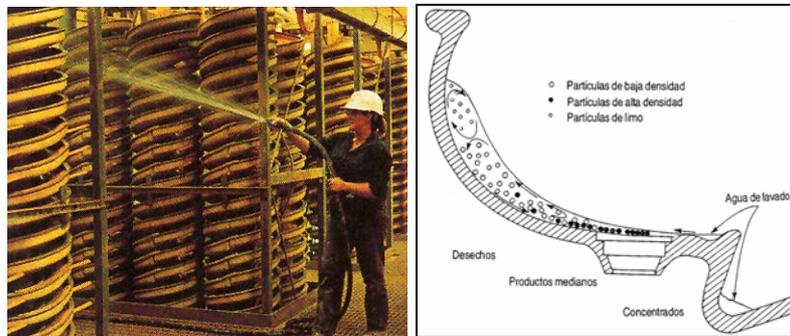
**Figura 2.18** Explotación del yacimiento vía seca. ILUKA, North Stradbroke Island, Australia<sup>44</sup>.

Posteriormente el mineral se traslada a una instalación de clasificación tipo espiral (figura 2.19), basada en la diferencia de densidad entre los minerales pesados: circón, rutilo, ilmenita y monacita ( $\rho_{\text{circón}}=4,7 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{rutilo}}=4,4-5 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{ilmenita}}=4,7 \text{ g/cm}^3$  y  $\rho_{\text{monacita}}=4,9-5,2 \text{ g/cm}^3$ ), y el residuo, principalmente cuarzo y arcilla, ( $\rho_{\text{cuarzo}}=2,65 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{arcilla}}\approx 2,63 \text{ g/cm}^3$ ), que al mismo tiempo concentra la muestra. A la salida de esta etapa el material está concentrado (se suele denominar concentrado pesado) y contiene entre un 80 y un 90% de metales pesados.

A partir de este momento, en las instalaciones de separación, el concentrado pasa a través de una serie de separadores magnéticos de baja intensidad (<1000 Gauss), para eliminar la posible magnetita. A continuación se utilizan separadores electromagnéticos de media intensidad (10-15.000 Gauss) y separadores electrostáticos de alta tensión (>10.000 Voltios), que consiguen separar los minerales pesados en función de sus propiedades eléctricas (conductores: ilmenita y rutilo, no conductores: circón y monacita) y magnéticas (magnéticos: ilmenita y monacita, no magnéticos: circón y rutilo). Dependiendo del tipo de instalación se realiza antes un tipo de separación u

## 2. Introducción

otra, consiguiéndose la separación de los materiales indicados anteriormente<sup>45,46,47,48</sup>.

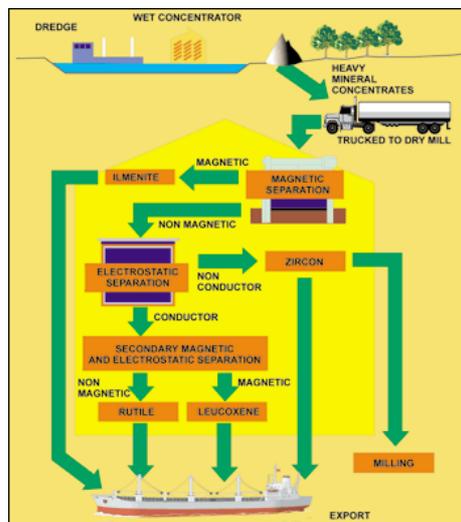


A)

B)

**Figura 2.19** Sistemas de clasificación tipo espiral. A) Grupo de espirales. Fuente: Catálogo RGC (Iluka). B) Principio de funcionamiento del equipo. Fuente: PERRY, R.H. Perry manual del ingeniero químico<sup>49</sup>.

A modo de ejemplo, en la figura 2.20 se indica un esquema del proceso empleado por la empresa Cable Sands en Australia para la beneficiación de la arena de circón.



**Figura 2.20** Método utilizado por la empresa Cable Sands (Australia). Fuente: [www.cablesands.com.au](http://www.cablesands.com.au), 26/05/2004.

Durante los últimos años se ha desarrollado un nuevo proceso para la separación del circón, el cual se utiliza en minas donde éste no es considerado como coproducto, sino un producto principal. Este nuevo proceso consiste en la separación del circón por flotación del resto de minerales<sup>47,50</sup>. Ello implica la utilización de aditivos orgánicos, los cuales

deben ser eliminados posteriormente por calcinación a una temperatura próxima a los 650°C.

El material que se obtiene de estas plantas de tratamiento está dispuesto para su uso como arena de circonio. No obstante, desde el tratamiento en origen hasta su uso como materia prima de fritas, esmaltes y engobes, el producto pasa por una serie de empresas intermediarias, que efectúan una reducción de su tamaño de partícula, debido a que en el sector cerámico el circón se utiliza mayoritariamente en forma de “harina” o de “micronizados”<sup>51</sup>.

### 2.7.3. Productores

A continuación se muestran los productores existentes de arena de circón<sup>52</sup>, habiéndose clasificado éstos en función de la cantidad de arena de circón producida, existiendo así tres grupos:

- **Mayores productores:** su producción supera las 100.000 toneladas anuales.

**Iuka Resources Inc** (Australia, EEUU)

**Richards Bay Minerals (RBM)** (Sudáfrica)

**Namakwa Sands** (Sudáfrica)

- **Productores intermedios:** en este caso su producción se encuentra entre las 50.000 y las 100.000 toneladas por año.

**Tiwest Joint Venture** (Australia)

**Dupont** (EEUU)

**Ticor SA** (Sudáfrica)

- **Otros productores:** son aquellos cuya producción de arena de circón es inferior a las 50.000 toneladas por año.

**RZM Cable Sands Group** (Australia)

**Minerals Deposit Ltd** (Australia)

**Millennium Chemicals** (EEUU, Brasil)

**Vilnohirsk State Mining and Metallurgical Plant** (Ucrania)

**Indian Rare Earths Ltd** (India)

**China**

En la figura 2.21 se muestra de forma gráfica la cantidad producida por cada una de las empresas indicadas anteriormente.

En la figura 2.22 se muestran los datos correspondientes a los principales países suministradores de circón en el año 2002. En ella se puede comprobar que Australia y Sudáfrica son los principales países

suministradores de circón, siendo la cantidad suministrada por ellos muy similar. A continuación se muestran algunas características de los mayores suministradores de circón.

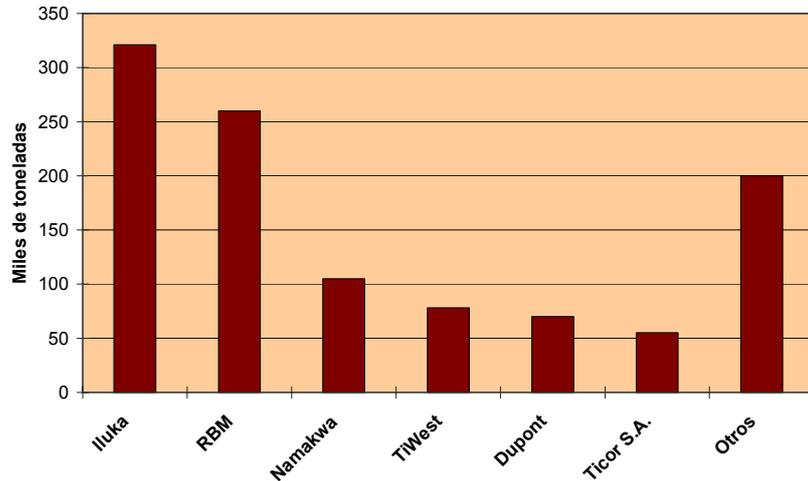


Figura 2.21 Miles de toneladas de arena de circón producida en el año 2002 por cada una de las empresas más importantes. Fuente: Industrial Minerals, N° 428 [TZMI Pty Ltd, Mineral Sands Report, 2003]<sup>52</sup>.

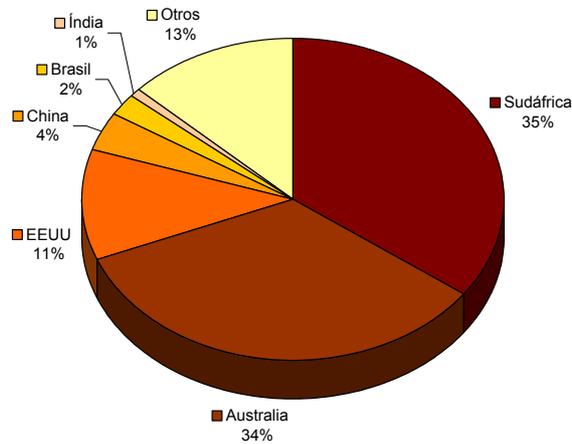


Figura 2.22 Principales países suministradores de circón. Industrial Minerals, N° 428 [TZMI Pty Ltd, Mineral Sands Report, 2003]<sup>52</sup>.

## 2.7.3.1. Iluka Resources Inc

La empresa Iluka Resources Inc es el mayor productor de circón con yacimientos en Australia y Estados Unidos (figura 2.23). El método de extracción de la arena utilizado depende de la mina, utilizando métodos vía seca, empleando raspadores, o vía húmeda, utilizando para ello el dragado. Posteriormente realizan el lavado a través de espirales seguido de una separación magnética y electrostática. Los productos que obtienen en sus minas son: ilmenita, rutilo, leucoxena y circón. En la tabla 2.11 se indica la composición de las arenas de circón suministradas por esta empresa.

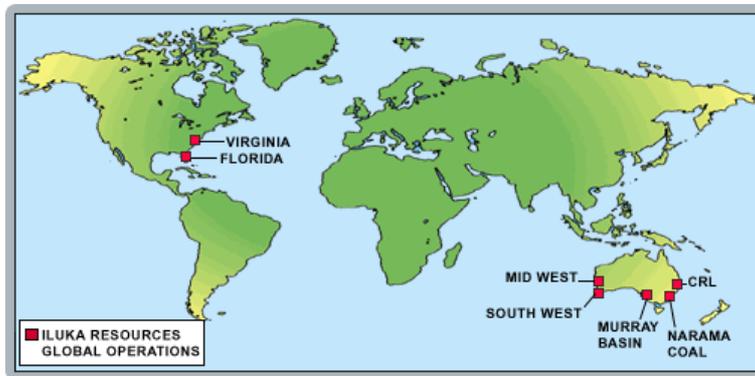


Figura 2.23 Yacimientos de circón explotados por Iluka Resources Inc. Fuente: [www.iluka.com](http://www.iluka.com) 26/05/04.

Tabla 2.11 Composición de las arenas de circón suministradas por la empresa Iluka Resources Inc. (% en peso).

Componentes	Proporción
ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	65,5-66,5
SiO <sub>2</sub>	32,2-32,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05-0,2
TiO <sub>2</sub>	0,10-0,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3-1,0
MgO	<0,02
CaO	0,01-0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06-0,14
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<35 ppm
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<60 ppm
Pb	<70 ppm
Th	150-230 ppm
U	120-280 ppm

2.7.3.2. Richards Bay Minerals (RBM)

Richards Bay Minerals es el nombre comercial de dos compañías: **Tisand Ltd**, la cual lleva a cabo la extracción y la separación de la arena de minerales pesados, y **Richard Bay Iron and Titanium Ltd (RBIT)**, que realiza el proceso de beneficiación de los minerales pesados.

Estas empresas son propiedad de Rio Tinto Plc y BHP Billiton Plc. Benefician las arenas de dunas costeras en KwaZulu-Natal (Sudáfrica) (figura 2.24), siendo los productos que obtienen: Ilmenita, rutilo y circón. En la figura 2.25 se muestra un esquema del proceso de beneficiación de minerales pesados utilizado por la empresa RBM.



Figura 2.24 Yacimientos de circón explotados por Richards Bay Minerals. Fuente: [www.rbm.co.za](http://www.rbm.co.za), 27/05/2004.

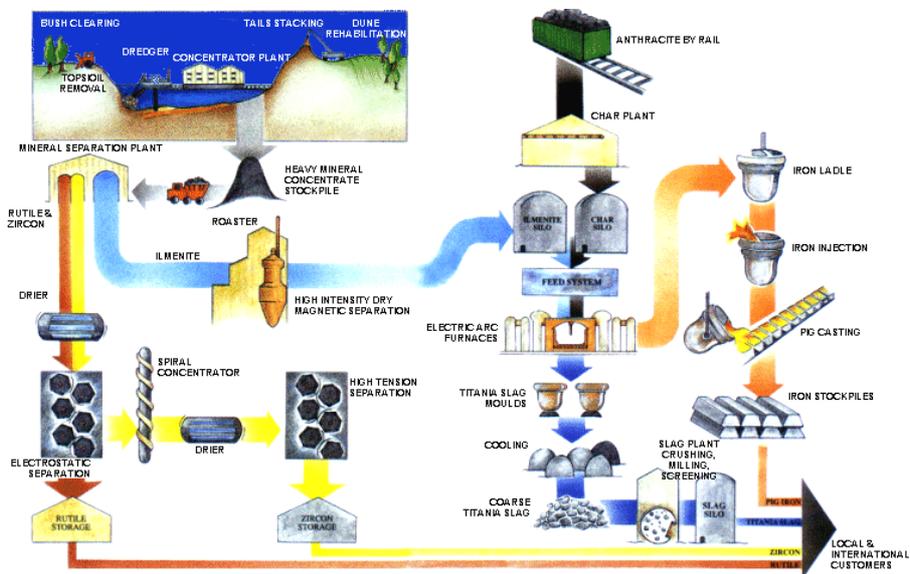


Figura 2.25 Método utilizado por la empresa Richards Bay Minerals (RBM). Fuente: [www.rbm.co.za](http://www.rbm.co.za), 27/05/2004.

El circón extraído de este yacimiento se exporta a través del puerto de Richards Bay (figura 2.26), donde llega desde la mina por transporte ferroviario.



**Figura 2.26** Puerto de Richards Bay (Izquierda). Detalle de las cintas transportadoras utilizadas en el puerto para el llenado de los barcos con circón (Derecha).

### 2.7.3.3. Namakwa Sands

Esta empresa es filial de Anglo American Plc, y explota yacimientos en Sudáfrica. La mina se encuentra en Brand-se-Baai, la planta de separación en Koekenaap y la exportación del mineral se realiza por el puerto de Saldanha, donde llega por transporte ferroviario (figura 2.27).



**Figura 2.27** Centros de operación de la empresa Namakwa Sands en Sudáfrica. Fuente: Namakwa Footprints 2002. [www.angloamerican.co.uk](http://www.angloamerican.co.uk).

Esta empresa realiza la explotación de los minerales pesados vía seca, en la planta de separación se somete el material a una separación electrostática, magnética y gravimétrica (figura 2.28), obteniendo ilmenita, rutilo y circón. Esta empresa realiza un lavado ácido del circón obtenido con el objeto de eliminar el hierro asociado al mineral.



**Figura 2.28** Métodos utilizados por la empresa Namakwa Sands para la extracción (Izquierda) y beneficiación del circón (Derecha: separador magnético de alta intensidad en húmedo). Fuente: Namakwa Footprints 2002. [www.angloamerican.co.uk](http://www.angloamerican.co.uk).

#### 2.7.4. Calidades

Tradicionalmente se ha realizado una clasificación de las calidades del circón en tres tipos: Premium, Intermediate y Standard, con el tiempo y la aparición de nuevas empresas suministradoras de circón el análisis final de cada calidad depende de la mina, a modo orientativo en la tabla 2.12 se indica el contenido en óxido de circonio y en las impurezas colorantes como son el óxido de hierro y de titanio de dichas calidades.

**Tabla 2.12** Clasificación más habitual de las arenas de circón suministradas (% en peso).

Calidades	ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Premium	>66	≤0,05	≤0,10
Intermediate	66-65	0,05-0,15	0,1-0,20
Standard	<65	>0,15	>0,20

Algunas empresas suministran el denominado grado cerámico, cuyo análisis se indica en la tabla 2.13.

**Tabla 2.13** Características de la arena de circón suministrada como grado cerámico (% en peso).

Calidades	ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Ceramic	>65	<0,1	<0,3

### 2.7.5. Tratamiento y suministro a la industria a cerámica

Normalmente el circón se recibe en forma de arena, sometiéndose a una molienda hasta alcanzar el tamaño deseado. Los productos genéricos que se obtienen para la industria cerámica son, como ya se ha indicado anteriormente, la harina y el micronizado (apartado 2.6.2)<sup>53</sup>.

#### 2.7.5.1. Procesado de la arena de circón

La recepción de la arena de circonio se realiza a granel vía portuaria, llevándose a cabo el almacenamiento en forma de arena. La molienda de la arena se puede realizar por dos métodos:

- **Vía seca:** se realiza en molino de bolas de sílex o alúmina, utilizando sistemas continuos y sistemas de clasificación.
- **Vía húmeda:** se realiza en molino de bolas de sílex o alúmina, en molinos discontinuos tipo "Alsing", de los que se obtiene una suspensión que hay que secar, normalmente haciendo uso de un sistema de atomización.



**Figura 2.29** Molienda vía seca de la arena de circón. Ejemplo del sistema propuesto por Hosokawa Alpine. Fuente: [www.alpineag.com](http://www.alpineag.com), 03/06/04.

#### 2.7.5.2. Empresas que procesan y suministran el circón

La mayoría de las empresas que moliduran el circón se encuentran en China, España, Italia y Brasil.

Anualmente se destinan entre 950.000 y 990.000 toneladas de arena de circón, siendo moliduradas en China 115.000 toneladas, aproximadamente. De toda la arena de circón molidurada 560.000 toneladas se destina para la obtención de la harina (57%), mientras que 430.000 toneladas se procesan para obtener circón micronizado (43%)<sup>54</sup>.

Las empresas más importantes a nivel mundial que llevan a cabo el proceso de molienda de la arena de circón son:

- Johnson Matthey Plc
- Grupo Colorobbia
- Helmut Kreutz GmbH (Alemania)
- Mario Pilato Blat
- Grupo Industrial Trebol SA de CV (Méjico)

En la tabla 2.14 se indican las empresas que molturan circón en España para obtener harina y micronizado junto a la capacidad estimada, la cual se indica en toneladas por año.

**Tabla 2.14** *Empresas que molturan circón en España para obtener harina y micronizado*<sup>54</sup>.

<b>Empresa</b>	<b>Ubicación</b>	<b>Capacidad estimada (tpa)</b>
Mario Pilato Blat, S.A.	Valencia	80.000
Johnson Matthey	Castellón	50.000
Colorobbia España, S.A.	Castellón	40.000
Chilches Materials, S.A.	Castellón	25.000
Arenas Minerales, S.L.	Castellón	5.000

### 2.7.5.3. *Productos del circón suministrados a la industria cerámica*

Los productos molturados de circón se clasifican normalmente en función del tamaño máximo de partícula, tomándose el valor de diámetro característico  $d_{90}$  (valor del diámetro para el cual el 90% de las partículas presentan un tamaño inferior a dicho valor) de la distribución de tamaño de partícula. Los productos habitualmente suministrados son:

**Harina:** 325 mallas (ó 45  $\mu\text{m}$ ).

**Micronizado:** 10  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$

En el caso del micronizado 1 $\mu\text{m}$  el valor 1 no corresponde al valor del diámetro característico  $d_{90}$ , sino al valor  $d_{50}$ .

En la tabla 2.15 se indica el análisis químico de los productos de circón habitualmente suministrados al sector cerámico. En dicha tabla se indica también los porcentajes de óxido de circonio y de óxido de sílice que corresponden al circón. Al llevar a cabo la molienda de la arena de circón se produce un empobrecimiento en circón que puede observarse por la reducción en la cantidad de óxido de circonio. Si la molienda se lleva a cabo con bolas de alúmina se observa que se produce un aumento en la cantidad

de óxido de aluminio, mientras que si la molienda se ha llevado a cabo mediante piedras sílex se produce un enriquecimiento en óxido de silicio, que puede observarse si se calcula la relación óxido de circonio/óxido de silicio.

**Tabla 2. 15** Análisis químico de los productos suministrados al sector cerámico.

Productos	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Arena	64,0-65,0	32,0-33,0	0,15-1,0	0,05-0,10	0,10-0,30
Micronizado	60,5-64,5	32,5-36,5	0,15-1,5	0,05-0,10	0,10-0,30
	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>		
Estequiométrico	67,2	32,8	2,05		

En la tabla 2.16 se muestra un ejemplo de las características de los productos de circón suministrados por la empresa Johnson Matthey<sup>44</sup>. El nombre comercial de estos productos es habitualmente utilizado para la denominación genérica de los micronizados de circón. El producto más utilizado como opacificante de engobes y esmaltes es el denominado "Five".

**Tabla 2. 16** Productos de circón micronizado suministrados por la empresa Johnson Matthey. Análisis químico: % en peso.

Componentes	Zircosil One	Zircosil Five	Zircosil Ten	Zircosil Fifteen
ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	63,70	64,28	64,70	65,20
SiO <sub>2</sub>	34,80	34,00	33,80	33,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50	0,52	0,50	0,50
TiO <sub>2</sub>	0,10	0,10	0,10	0,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,07	0,07	0,07
<b>d<sub>50</sub> (µm)</b>	1,2	1,55	1,9	2,5

### 2.7.6. Mercado español del circón

En la tabla 2.17 se indica las importaciones españolas de los minerales de circonio y sus concentrados. Como puede observarse, la comunidad Valenciana es la que mayor cantidad de circón importa, debido a la concentración de la industria cerámica en la provincia de Castellón. Dado que la importación se realiza vía portuaria, los dos puertos más próximos a la zona de Castellón son las que la reciben, observándose en la tabla 2.18 que la mayor cantidad de circón se descarga en el puerto de Valencia.

La importación la realizan los fabricantes de la harina y el micronizado, la mayoría de ella se destina para el consumo español, exportándose una

pequeña cantidad, como puede comprobarse en la tabla 2.19, siendo el principal destino los Emiratos Árabes.

**Tabla 2. 17 Importación de los minerales de circonio y sus concentrados (t). Fuente: ICEX. Base de datos ESTACOM (Mercado nacional TA261510).**

Región	2001	2002	2003
Comunidad Valenciana	130.839	144.790	141.973
Cantabria	216	72	144
País Vasco	1.352	539	327
Navarra	29	140	73
Cataluña	538	461	432
Madrid	47	0	0
Otros	1	2	1
<b>Total</b>	<b>133.022</b>	<b>146.004</b>	<b>142.950</b>

**Tabla 2. 18 Importación de los minerales de circonio y sus concentrados en la Comunidad Valenciana (t). Fuente: ICEX. Base de datos ESTACOM (Mercado nacional TA261510).**

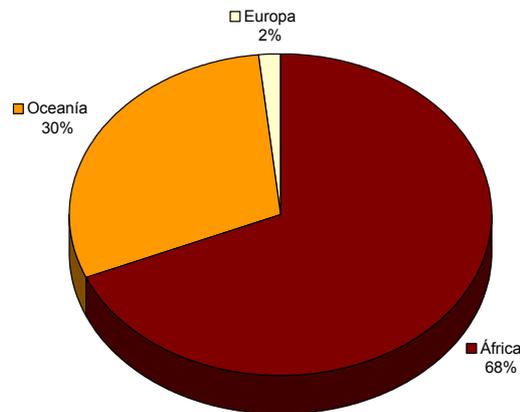
Provincia	2001	2002	2003
Castellón	27.711	45.514	61.650
Valencia	103.128	99.276	80.323
<b>Comunidad Valenciana</b>	<b>130.839</b>	<b>144.790</b>	<b>141.973</b>

**Tabla 2. 19 Exportación de los minerales de circonio y sus concentrados en la Comunidad Valenciana (t). Fuente: ICEX. Base de datos ESTACOM (Mercado nacional TA261510).**

Zona	País	2001	2002	2003
Asia	Emiratos Árabes	3.578	3.503	8.084
Europa	Portugal, Francia, Italia	1.808	2.623	3.959
América	Brasil, Argentina, Ecuador	1.213	1.345	1.211
África	Túnez, Argelia, Marruecos	851	377	413
<b>Total</b>		<b>7.450</b>	<b>7.848</b>	<b>13.667</b>
<b>% respecto al importado</b>		<b>5.6</b>	<b>5.4</b>	<b>9.6</b>
<b>Consumo</b>		<b>125.572</b>	<b>138.156</b>	<b>129.283</b>

En la figura 2.30 se muestra la procedencia de la importación española de los minerales de circón, como puede comprobarse, los principales

suministradores de esta materia prima son Oceanía (principalmente Australia) y África (principalmente Sudáfrica), siendo este último el mayor de ellos.



**Figura 2.30** *Procedencia de la importación de los minerales de circonio y sus concentrados en la Comunidad Valenciana (t) (Año 2003). Fuente: ICEX. Base de datos ESTACOM (Mercado nacional TA261510).*

## 2.8. Problemas asociados a la utilización del circón en la fabricación de recubrimientos vidriados

El mayor problema que presenta la utilización del circón como materia prima en la fabricación de recubrimientos vidriados opacos es las oscilaciones de su precio.

Los precios para del circón molturado dependen de varios factores, entre los que cabe destacar los siguientes<sup>51</sup>:

1. Destino geográfico del producto final
2. Grado de pureza
3. Relación cliente/suministrador
4. Calidad en general
5. Precio de la materia prima
6. Riesgo del consumidor y términos de pago
7. Volumen de venta

Para el caso de España, uno de los principales factores de los que depende el precio del circón molturado es el precio de venta de la arena usada como materia prima; de hecho, las fluctuaciones observadas en el precio de la harina y el micronizado corresponden a variaciones en el precio de venta de la arena obtenida en los yacimientos.

A modo ilustrativo, en la figura 2.31 se ha representado la variación del precio FOB (libre a bordo) de la arena de circonio desde el año 1996, expresado en dólares australianos por tonelada. Para la construcción de esta gráfica se han tomado los datos de la revista Industrial Minerals, dicha revista incluye en cada número el precio de diferentes materias primas, entre las que se encuentra el precio del circón producido en Australia y utilizado en la fabricación de baldosas cerámicas (grado cerámico). Dado que la revista es mensual, para obtener la gráfica se ha calculado el valor medio anual y el intervalo entre el que ha oscilado el precio del circón dentro de un año. Puede observarse que el precio de venta de esta materia prima presenta grandes oscilaciones, debidas, principalmente, a desajustes entre la demanda y el suministro.

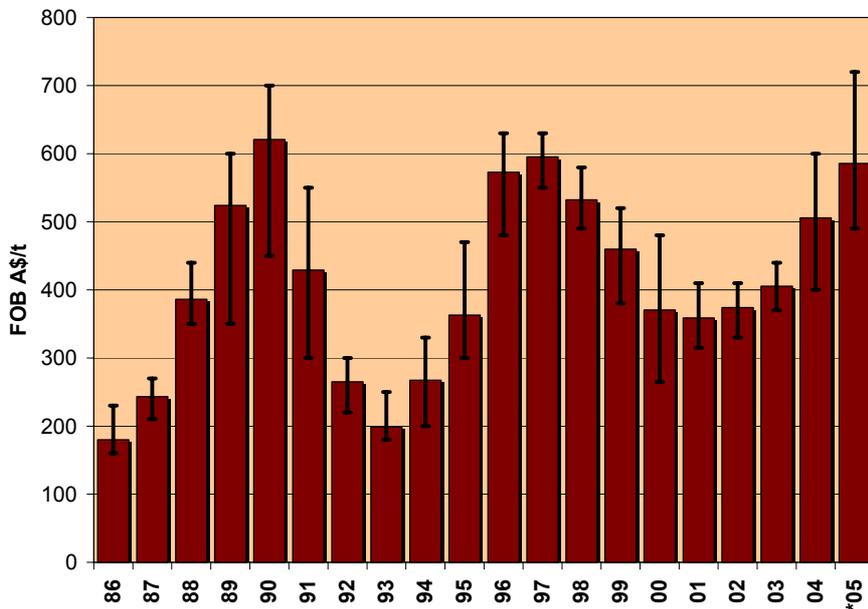


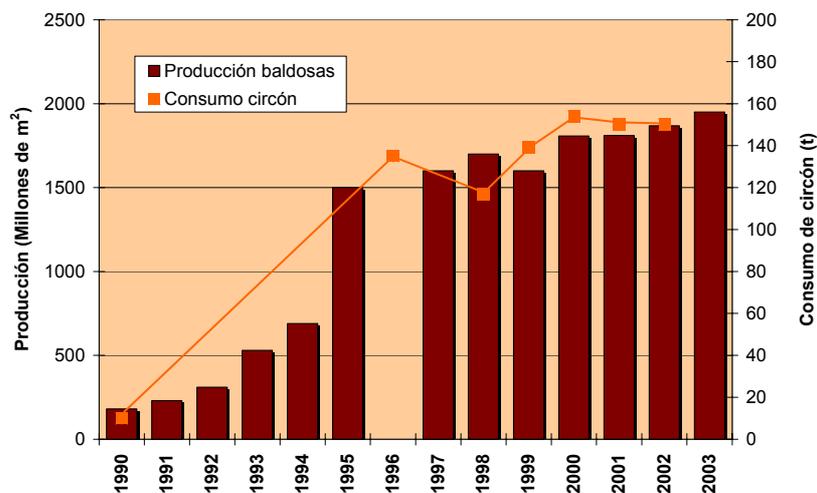
Figura 2.31 Variación del precio del circón, precio FOB \$A/t.

Según lo indicado en la revista Industrial Minerals<sup>55</sup>, ya en los años 1974-75 hubo un incremento considerable del precio del circón debido a un crecimiento en la demanda de este material por parte del mercado japonés de fabricación de refractarios.

El máximo observado en los años 1989-90 fue debido a un fuerte crecimiento de la industria cerámica en Europa, principalmente en Italia y en España, lo cual provocó un aumento de la demanda de circón (15% por año a mediados y finales de los 80)<sup>56</sup> que no fue cubierta con un aumento de producción. La situación se agravó cuando en Julio de 1988 naufragó el carguero Singa Sea<sup>39</sup> con 13400 Tm de circón a bordo (2% de la demanda en aquel tiempo).

El último máximo observado en el precio del circón en los años 1996-1997 se ha debido también a un incremento de la demanda originado por el aumento en el consumo de circón destinado a la fabricación de productos cerámicos. Este hecho ha sido provocado por el aumento en la producción de baldosas cerámicas en Italia, España y China, siendo este último país el que más ha incrementado el consumo<sup>43</sup>.

La industria cerámica en China ha sufrido un crecimiento espectacular en los años 90. Aunque no existen datos fiables, se estima que la producción de baldosas cerámicas aumentó desde 180 millones de m<sup>2</sup> en 1990 hasta los 900 millones de m<sup>2</sup> en 1996<sup>37,39,43</sup> o, según otras fuentes, hasta los 1500 millones en de m<sup>2</sup> en 1995<sup>43</sup>. Ello trajo como consecuencia que la demanda de circón por parte de este país pasara de ser de 10.000 toneladas en 1990 a 130-140.000 toneladas en 1996. A partir del año 1996 el consumo de circón por parte de China ha sufrido un aumento, aunque no tan drástico como el observado a principios de los años 90, pasando a consumir 154.000 t en el año 2000 y 156.000 t en el año 2002<sup>57</sup> (figura 2.32), aunque otros autores<sup>54</sup> indican que el consumo de circón por parte de China en el año 2002 era de 221.000 toneladas.



**Figura 2.32** Producción de baldosas y consumo de circón en China.

Estos incrementos en la demanda implican un aumento del precio del circón debido a que esta materia prima es considerada como un subproducto de los minerales de titanio y, por lo tanto, los productores tienen poca flexibilidad para controlar los niveles de producción<sup>58,59,60</sup>. Actualmente la situación está cambiando y el circón es considerado como un importante co-producto en lugar de un subproducto secundario; sin embargo, su producción depende todavía en gran medida de la de los minerales de titanio. No existe ningún

yacimiento que opere únicamente por la cantidad de circón extraído. Además, en muchos de los depósitos existentes se observa una disminución de la relación circón/minerales de titanio, que lleva a una reducción de la cantidad de circón disponible<sup>57</sup>.

Según la evolución observada en el precio del circón durante los últimos años, cabría esperar otra disminución en su precio de venta en origen. Sin embargo, existen varios factores que parecen indicar una estabilización del precio del circón en valores elevados, en comparación a los mínimos que se han alcanzado en determinados momentos.

En primer lugar, se espera un incremento en el consumo del circón debido al incremento en la producción de baldosas cerámicas no sólo en China, sino en otros países como Tailandia, Malasia, Indonesia, India y Pakistán. No está previsto un incremento en la producción de circón debido a que no está previsto el aumento en la producción de minerales de titanio<sup>61,62,63</sup>. Esta situación se mantendrá hasta que se reduzca el consumo de circón o se exploten nuevos yacimientos. Aunque está prevista la explotación de nuevos depósitos ésta no se llevará a cabo hasta el año 2006, como mínimo<sup>64,65,66</sup>.

### **2.8.1. Repercusión de las oscilaciones del precio del circón en la industria cerámica española**

Las oscilaciones en el precio de venta del circón siempre han tenido una gran repercusión en el sector de fabricación de baldosas cerámicas, ya que es una materia prima ampliamente utilizada como opacificante en la fabricación de recubrimientos vidriados.

El aumento de precio que sufrió esta materia prima durante los años 1995 y 1996, haciendo que el precio del circón se estabilizase en niveles más altos, creó una gran incertidumbre entre los fabricantes de fritas y esmaltes, ya que el aumento del precio de dicha materia prima estuvo unido a una estabilización de la producción de baldosas cerámicas y a la aparición de un nuevo productor a gran escala como era China.

La problemática que suscitó el aumento tan acusado del precio del circón quedó reflejada en la prensa, adjuntándose a continuación un resumen de algunos de los artículos que aparecieron, los cuales se incluyen en el apéndice A.

#### **A.1 Los precios de las materias primas presionan al sector cerámico**

*Mediterráneo Domingo, 22 de Octubre de 1995*

Los fabricantes de esmaltes cerámicos viven desde finales de 1994 un vertiginoso incremento de los precios de las materias primas. La carrera ascendente no cesa y las firmas repercuten ya los aumentos a las azulejeras.

#### **A.2 China puede convertirse en segunda productora mundial a finales de año**

*Mediterráneo Sábado, 28 de Octubre de 1995*

El azulejo debe "atacar" con mejoras en calidad y medio ambiente.

**A.3 El precio de las materias primas de esmaltes cerámicos se dispara**

*Mediterráneo Miércoles, 15 de Noviembre de 1995*

El coste del zirconio ha registrado un incremento superior al cien por cien a lo largo de este año.

**A.4 Las esmalteras exportan el 44,8% de su producción**

*Mediterráneo Miércoles, 15 de Noviembre de 1995*

Más de 20 empresas de la provincia concentran casi todo el sector nacional.

"...De hecho, el único dato negativo que empañó el brillante balance de estas industrial en el año pasado fue una "descontrolada" evolución alcista de los precios de los materiales que usan en su proceso productivo..."

**A.5 Los precios en fritas, esmaltes y colores se mantendrán estables**

*Castellón Diario Domingo, 19 de Noviembre de 1995*

"...Los precios en pesetas de los productos de exportación permanecen estables en este bimestre mientras los costes de esos productos siguen registrando aumentos para amplios tantos por ciento del sector lo que motiva una cierta reducción de márgenes comerciales...."

**A.6 Industria quiere "romper" el monopolio del zirconio.**

*Mediterráneo Miércoles, 22 de Noviembre de 1995*

Este material aumentará su precio un 100% hasta junio del 96.

**A.7 Medidas de Industria para frenar la crisis de las esmalteras por el precio del zirconio**

*Castellón Diario Miércoles, 22 de Noviembre de 1995*

El conseller Such, tras una reunión con la patronal del sector, anunció que se invertirán alrededor de 60 millones de pesetas en investigaciones para buscar un producto sustitutorio más económico.

**A.8 El conseller Such garantiza medidas de apoyo en el problema del zirconio**

*La cámara informa Diciembre de 1995*

"...Such anunció que buscarán productos sustitorios, nuevos países productores y que se iniciarán contactos con productores independientes en Australia y Sudáfrica, países que controlan la casi totalidad de producción y distribución de este producto..."

**A.9 Preocupación en el sector azulejero por la situación de los mercados**

*Mediterráneo Lunes, 18 de Diciembre de 1995*

El fuerte incremento de producción genera tensiones a la baja en los precios.

"**Materia prima.** Si el volumen de producción crece, los precios de las materias primas para la fabricación de esmaltes cerámicos no se quedan atrás. Las esmalteras repercuten ya estos aumentos, espectaculares en algunos caos, en sus clientes, las azulejeras que ven subir los costes de producción, mientras que los precios de venta continúan más o menos estancados..."

**A.10 El precio de las materias primas vuelve a subir**

*Mediterráneo Martes, 23 de Enero de 1996*

## 2. Introducción

---

La cotización del zirconio se dispara de nuevo con un incremento del 15%.  
“...en 1995 el precio de la harina de zirconio ha subido un 110 por ciento y el del micronizado un 100 por ciento, lo que supone una carga importante para nuestras empresas...”

### **A.11 Industria recomienda compras a gran escala para evitar el aumento del precio del zirconio**

*Castellón Diario Miércoles, 24 de Enero de 1996*

José Luis Ramírez avanza las medidas para mejorar las importaciones del material para fabricar esmaltes.

### **A.12 Industria insta al sector a unirse ante el monopolio del zirconio**

*Mediterráneo Miércoles, 24 de Enero de 1996*

Ramírez: “Hay que modificar la política de compra para contar con más fuerza”.

### **A.13 Los técnicos cerámicos abordarán la problemática de las materias primas**

*Mediterráneo Domingo, 28 de Enero de 1996*

ATC, empresas del sector y la Fundación Universidad-Empresa colaboran en unas jornadas que pretenden informar y formar sobre la actual situación de las materias primas en el sector azulejero y de esmaltes y fritas.

### **A.14 Industria impulsará la búsqueda de yacimientos de zirconio en Ucrania**

*Castellón Diario Jueves, 8 de Febrero de 1996*

### **A.15 El coste de las materias primas en el sector de fritas esmaltes y colores cerámicos. El silicato de zirconio**

*InformATC N°7 Enero-Febrero 1996*

### **A.16 Sector cerámico: ¿Se inicia un ciclo de cambio?**

*Castellón Diario N°7 Enero-Febrero 1996*

“...Los precios de las materias primas siguen evolucionando al alza para una tercera parte, porcentaje algo superior al de un año antes...”

### **A.17 Manuel Franch: “Llevamos a cabo investigaciones para buscar alternativas que sustituyan al zirconio”**

*Castellón Diario Domingo, 3 de Marzo de 1996*

El presidente de ANFFECC explica que el encarecimiento de esta materia es el principal problema del sector.

### **A.18 Materias primas, un nuevo problema para el sector azulejero**

*Las Provincias Martes, 5 de Marzo de 1996*

“...El zirconio, procedente de Sudáfrica y Australia, ha aumentado un 70% su precio por las prácticas monopolísticas de estos países. Ahora empiezan a aparecer algunas extracciones alternativas en Ucrania y otros países. También se investigan otros productos para sustituir al zirconio...”

**A.19 Informe anual de fritas, esmaltes y colores**

*Castellón Diario Domingo, 10 de Marzo de 1996*

Datos del Gabinete de Estudios de la Cámara de Comercio de Castellón

“...Los precios de las materias primas manifiestan una trayectoria más alcista que el año precedente mientras los precios de venta sufren pocos cambios...”

**A.20 Productos cerámicos: informe del 95 y perspectivas**

*Castellón Diario Domingo, 10 de Marzo de 1996*

Informe elaborado por el Gabinete de Estudios Económicos de la Cámara de Comercio de Castellón

“...Los precios de las materias primas han aumentado para moderados porcentajes del sector, superiores a los afectados en el 94, que se incrementan un tanto en la última parte del año por la problemática en torno al zirconio”

**A.21 Esmaltes sin zirconio y pulidos, líneas de trabajo**

*Mediterráneo Miércoles, 13 de Marzo de 1996*

Franch: “La investigación será prolongada todavía”

**A.22 La investigación de las industrias esmalteras persiste en buscar nuevos sustitutos eficaces del circonio**

*Castellón Diario Miércoles, 13 de Marzo de 1996*

Manuel Franch, presidente de la Asociación Nacional de Fabricantes de Fritas, Esmaltes y Colorantes Cerámicos, destacó el “elevado nivel” de los trabajos presentados en el congreso para la mejora de la calidad en el sector

“...ANFFECC ha conseguido en los últimos tiempos, el apoyo de la Administración autonómica para la resolución de la “crisis del circonio”. La Consellería de Industria está redactando un informe en el que se analizan los problemas del suministro del circonio y las posibles vías de solución

**A.23 Escardino considera viable la obtención de un producto sustitutivo del circonio**

*Levante: El Mercantil Valenciano Jueves, 14 de Marzo de 1996*

Such insta a empresarios y Administración a trabajar juntos para lograr nuevos materiales

**A.24 Ramírez afirma que se está presionando para que el precio del zirconio no suba “tan vertiginosamente”**

*Castellón Diario Jueves, 14 de Marzo de 1996*

El director general de Industria anunció que actualmente se está estudiando la posible rentabilidad de comprar el preciado mineral a otros países que no sean Australia y Sudáfrica, como podrían ser Ucrania o Brasil.

“...Ramírez manifestó que el problema radica en que el monopolio del zirconio es´ta en manos de tres o cuatro grandes empresas, y además existe un agravante y es que mientras para nosotros es un tema tan importante, para estas empresas el negocio del zirconio no supone más que un raquítico dos por ciento de toda su facturación...”

**A.25 Such destaca la "calidad" de la industria de Castellón**

*Mediterraneo Jueves, 14 de Marzo de 1996*

El conseller clausuró ayer la IV edición de Qualicer"

"...El director general de Industria de la Generalitat, José Luis Ramírez, aseguró ayer que "hemos conseguido frenar la subida vertiginosa del precio del zirconio que se había producido en los últimos meses". Ramírez afirmó que los países productores, principalmente Australia y Sudáfrica, se habían visto obligados a ralentizar la subida de los precios en el último mes y medio, al comprobar cómo la administración autonómica y el sector se estaban movilizando para conseguir países de suministro alternativos a los actuales..."

**A.26 ITC investiga minerales alternativos al zirconio**

*Mediterraneo Jueves, 14 de Marzo de 1996*

Escardino explicó los vidriados vitrocrystalinos

**A.27 José Luis Ramírez asegura que el precio del zirconio está estabilizado**

*Castellón Diario Jueves 23 de Mayo de 1996*

El director general de Industria participó en la inauguración del nuevo ciclo de las Jornadas sobre Materias Primas para el Sector Cerámico que ha organizado ATC.

"José Luis Ramírez, director general de Industria, aseguró que el precio del zirconio se ha estabilizado, y que en esta situación ha influido la relación existente entre Industria y la patronal de las empresas esmalteras..." "...los industriales del sector se han concienciado de la necesidad de optimizar el uso del silicato de zirconio, y eso es todo un logro..."

**A.28 Se buscan soluciones a la fluctuación del precio del zirconio**

*Castellón Diario Martes, 4 de Junio de 1996*

Convenio de investigación entre la Conselleria de Industria y ANFFECC

**A.29 Industria subvenciona las investigaciones de ITC para hallar sustitutivos del zirconio**

*Castellón Diario Miércoles, 5 de Junio de 1996*

El conseller Diego Such afirmó que, mediante un convenio suscrito con ANFFECC, el proyecto tendrá una duración de dieciocho meses y contará con un presupuesto de más de 32 millones de pesetas.

**A.30 Such ve difícil una alternativa para el zirconio**

*Mediterraneo Miércoles, 5 de Junio de 1996*

El conseller firma un convenio para encontrar un sustituto a este producto.

**A.31 Manuel Franch: "Acudimos a las ferias del sector para conocer las perspectivas del mercado"**

*Castellón Diario Jueves, 26 de Septiembre de 1996*

El presidente de ANFFECC asegura que 1996 puede acabar con un balance "neutro" para las firmas esmalteras

"...El sector productor de fritas, esmaltes y colorantes cerámicos para el sector azulejero parece estar más tranquilo que hace un año. La crisis de zirconio si bien no ha dejado de existir, sí que parece haber remitido. Las empresas de ANFFECC y la Conselleria de Industria trabajaron juntos para encontrar

soluciones y todas esas medidas de presión que fueron adoptadas han permitido que el precio de este apreciado material-“imprescindible para nosotros”, matiza Manuel Franch- se haya estabilizado: “debido a que la demanda del circonio se ha reducido, los precios de este material se han estabilizado. No hay una tendencia alcista, y es más, puede ser que haya una tendencia a la baja, aunque todavía no está confirmada...”

**A.32 El sector cerámico frena la subida de precios del circonio**

*Mediterraneo Domingo, 15 de Octubre de 1996*

Australia y Sudáfrica, principales países exportadores de esta materia prima, se han visto obligados a estabilizar las tarifas ante la creciente presión ejercida por los fabricantes de esmaltes y la administración.

**A.33 Las investigaciones logran reducir a la mitad el uso del circonio en el azulejo**

*Levante: El Mecantil Valenciano Sábado, 25 de Enero de 1997*

**A.34 Franch: “El reto del sector de esmaltes y fritas es reducir el consumo de circonio”**

*Castellón Diario Domingo, 23 de Febrero de 1997*

Australia y Sudáfrica, principales países exportadores de esta materia prima, se han visto obligados a estabilizar las tarifas ante la creciente presión ejercida por los fabricantes de esmaltes y la administración.

**A.35 Manuel Franch, presidente de ANFFECC “Hay que racionalizar los consumos en circonio”**

*Las provincias Martes, 25 de Febrero de 1997*

“El circonio. El pasado año se dejaron oír quejas en torno a los precios de las materias primas. Nosotros utilizamos en nuestros productos diversos minerales, de algunos somos productores y de otros somos importadores, que es lo que ocurre con el circonio. Este material se produce mayoritariamente en Australia y Sudáfrica, que dominan la minería. En el último año los precios se incrementaron en un 40%, puede decirse que ha sido un año benévolo en materia prima, pero no lo fue ni el 94 ni el 95, cuando se produjeron esas subidas desmesuradas de circonio.

Una forma de solventar el problema fue mediante el aumento de la importación del circonio procedente de yacimientos de Sudáfrica. Con el tiempo la cuota de mercado del circonio procedente de Sudáfrica ha ido aumentando de, aproximadamente, el 40% en el año 1994 a un 50% en el año 1998. Como puede comprobarse en la figura 2.33, a partir del año 1998 la cantidad de circonio procedente de Sudáfrica ha ido aumentando progresivamente, mientras que la cantidad importada desde Australia ha permanecido prácticamente constante. Actualmente la cantidad de circonio importado desde Sudáfrica supera el 60%. La causa principal del estancamiento en las importaciones desde Australia es el aumento del consumo de circonio por parte de China. Debido a la mayor proximidad de Australia a China que a España, el precio de los fletes hacia España han aumentado considerablemente, aumentando en gran medida el precio de la arena.

Otra forma de solventar el problema fue mediante la reducción del consumo de circón en los engobes y esmaltes cerámicos. Esta medida pareció surtir efecto durante los primeros años pero, posteriormente, se ha observado un aumento en la cantidad de circón consumido, como queda reflejado en la figura 2.34. En dicha figura se ha representado el parámetro “I/V”, donde “I” es la cantidad de circón importada, expresada en Kg, y “V” las ventas realizadas por el sector de fritas y esmaltes. Dado que las compras del circón se realizan a gran escala de un año para otro, se ha procedido a obtener el valor de este parámetro considerando dos años.

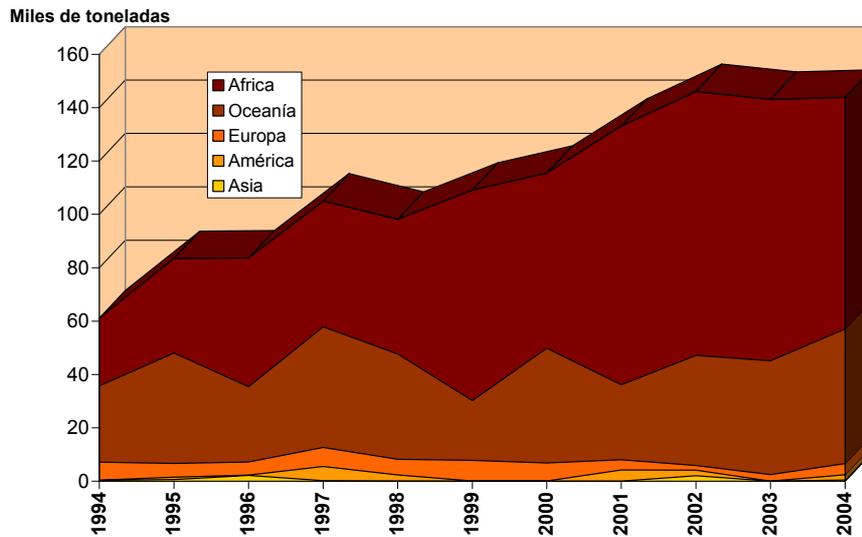


Figura 2.33 Evolución de las importaciones del Circón.

En primer lugar se había considerado la posibilidad de representar la cantidad de circón importada en función de la producción española, sin embargo, dado que el circón se emplea principalmente como materia prima de fritas y esmaltes, y que prácticamente el 60% de la ventas de este producto va destinado a la importación, se ha considerado más apropiado referir la cantidad de circón a las ventas de fritas y esmaltes y no a la producción española de baldosas cerámicas.

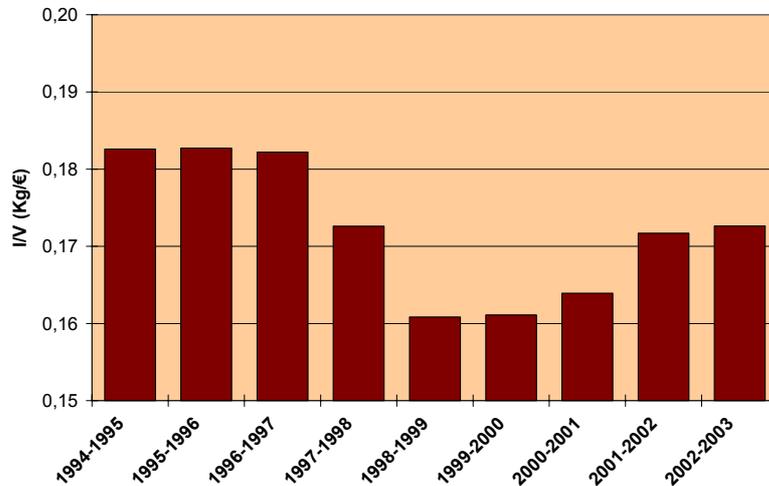


Figura 2.34 Evolución del consumo de circonio, expresado como cantidad de circonio importada por cada euro que vende el sector de fritas y esmaltes.

## 2.9. Revisión bibliográfica sobre estudios realizados para intentar reducir o eliminar el contenido en circonio de las mezclas de materias primas que se utilizan para la obtención del engobe o de recubrimientos vidriados blancos brillantes en la industria cerámica

En la bibliografía consultada se han localizado solo tres trabajos en los que se estudia la posibilidad de obtener vidriados cerámicos blancos y brillantes a partir de sistemas de óxidos exentos de óxido de circonio. En los tres casos se trabajó con fritas aplicables al proceso de monococción, con ciclos térmicos típicos del proceso de fabricación de pavimento cerámico.

Dos de estos trabajos han constituido sendas tesis doctorales, realizadas en el Instituto de Tecnología Cerámica<sup>67,68</sup>. En ambos trabajos se consiguió obtener vidriados blancos brillantes con características técnicas (mecánicas y estéticas) muy buenas. En uno de ellos se partió de fritas basadas en el sistema de óxidos  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ , donde la opacidad se conseguía como consecuencia de la desvitrificación de cristales de gahnita ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$ ) que tenía lugar durante la fase de precalentamiento y de máxima temperatura del ciclo de cocción del esmalte<sup>67,69,70,71,72</sup>. En el otro se utilizó una frita basada en el sistema de óxidos  $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO}$ , en el que la opacidad del vidriado resultante se debía a la desvitrificación de cristales de dióxido ( $\text{SiO}_2\cdot\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ ) durante las mismas fases del ciclo de cocción<sup>68,73,74,75,76,77</sup>.

Asimismo se ha encontrado una publicación<sup>78</sup>, en la que se hace referencia a un trabajo en el que se consigue, partiendo de esmaltes empleados para la fabricación de pavimento, eliminar el circonio después de introducir diversas

modificaciones en la composición de partida, resultando un vidriado que tiene un grado de opacidad satisfactorio.

No se ha encontrado ningún otro estudio en el que se trate de reducir el contenido en circón o su eliminación en la mezcla de materias primas que se utiliza para la fabricación de las fritas cerámicas que se utilizan para la obtención de recubrimientos vidriados de color blanco y brillantes.

Tampoco se ha encontrado ningún trabajo de investigación que haga referencia a la posibilidad de reducir o eliminar el contenido de circón en las mezclas de materias primas que se utilizan para la obtención de la capa de engobe en piezas cerámicas. Únicamente se tiene noticia de que en la empresa Luzenac, suministradora de talco a la industria de baldosas cerámicas, se realizaron ciertos trabajos intentando sustituir por talco una parte del circón que habitualmente se utiliza en la composición de dichas mezclas. Los resultados obtenidos en estos trabajos mostraron que era posible reducir su contenido en circón desde un 16% a un 10%, en peso, sustituyéndolo por talco, sin que se produjera una sensible disminución de la blancura de la capa de engobe resultante tras la cocción.

### 3.1. Objetivos

Debido a la inestabilidad del precio del circón, con posibles incrementos imprevistos debido a que la demanda está empezando a superar a la oferta, se pensó en desarrollar una línea de investigación con vistas a tratar de reducir el consumo de dicho mineral en la industria cerámica.

Para ello se planteó estudiar la posibilidad de disminuir o eliminar el contenido en circón en las mezclas de materias primas que se emplean para obtener composiciones de engobe y para la preparación de las fritas que conducen a la obtención de recubrimientos vidriados opacos blancos brillantes.

La primera acción a desarrollar era averiguar cual era la proporción óptima de circón, en la mezcla de materias primas, que conducía a una capa de engobe o a un recubrimiento vidriado con las características de opacidad, blancura y brillo deseadas, ya que existía la posibilidad de que se estuviera utilizando una proporción excesiva de dicho mineral en dichas mezclas.

A continuación había que intentar reducir la proporción de circón en las mencionadas mezclas, respecto al valor óptimo determinado, tratando de sustituir dicho mineral, parcial o totalmente, por otras materias primas más económicas, sin que el engobe o vidriado resultantes perdieran las características estéticas deseadas.

### 3.2. Plan de trabajo

Dado que se iba a trabajar con dos productos de características diferentes, capas de engobe y recubrimientos vidriados para azulejos, se consideró oportuno dividir el trabajo en dos partes, según el plan de trabajo que se resume a continuación:

1. Estudio sobre engobes
  - a) Dado que no existía un método standard para la medida de la opacidad de capas de engobe, era imprescindible poner a punto un procedimiento para la determinación de dicha propiedad.
  - b) Para optimizar el contenido en circón de la mezcla de materias primas, se planificó estudiar la variación de la blancura y opacidad del engobe resultante con la proporción de dicho mineral en la mezcla de partida. La proporción óptima de circón es la mínima que conduce al valor deseado de dichas propiedades en la capa de engobe resultante.
  - c) Para tratar de reducir el contenido en circón de la mezcla de materias primas, respecto al óptimo obtenido, sustituyéndolo parcial o totalmente por otros materiales más económicos, se creyó conveniente obtener información acerca del mecanismo por el cual

produce la opacificación, con vistas a disponer de criterios para elegir a priori posibles materiales alternativos.

- d) Finalmente había que seleccionar y ensayar alguno de los posibles materiales opacificantes alternativos al circón para estudiar su posible efectividad, teniendo en cuenta que la capa de engobe resultante había de tener las características preestablecidas de opacidad, blancura y coeficiente de dilatación, siendo además viable su utilización a escala industrial. Con esta finalidad, por su bajo precio y propiedades, se pensó en utilizar alúmina.

2. Estudio sobre vidriados obtenidos a partir de materias primas de naturaleza vítrea

- a) Asimismo era necesario, en este caso, establecer un método para determinar la opacidad de los recubrimientos vidriados, ya que tampoco existía un método standard para la determinación de esta propiedad.
- b) Con la finalidad de optimizar la cantidad de óxido de circonio en las fritas de partida, se programó estudiar la variación de la blancura y la opacidad del vidriado resultante con la proporción de dicho óxido en su composición, seleccionando el contenido mínimo del mismo que conducía al valor de la blancura, opacidad y brillo deseados.
- c) Se pensó en utilizar agentes nucleantes o que provocaran la separación de fases vítreas durante el tratamiento térmico, para tratar de favorecer el proceso de desvitrificación de silicato de circonio en el caso de fritas con bajo contenido en óxido de circonio, a fin de mejorar su opacidad y blancura. Caso de encontrarlos, sería interesante estudiar el mecanismo por el cual su adición a la mezcla de partida produce un aumento de dichas propiedades en vidriados con bajo contenido en óxido de circonio.
- d) Finalmente se creyó interesante asimismo intentar obtener vidriados con características similares de opacidad, brillo y blancura a las del vidriado tomado como referencia, partiendo de una frita, exenta de óxido de circonio. Para la realización de esta parte del trabajo se seleccionó una frita basada en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-TiO}_2$ , económicamente viable, que conducía, tras la cocción, a un vidriado blanco y opaco, pero con bajo brillo, con la intención de tratar de mejorar esta última propiedad. Mediante el uso de aditivos se trataría de llegar a una frita de composición ligeramente modificada que diera lugar a un vidriado con el brillo deseado. Caso de conseguirlo se estudiaría el mecanismo por el cual se incrementaba el brillo sin reducir la opacidad y blancura del vidriado resultante.

## 4.1. Materiales empleados en la preparación de la capa de engobe

### 4.1.1. Composición de la mezcla de materias primas

La composición de la mezcla de materias primas que se ha utilizado como de referencia, en el estudio realizado, se ha elegido entre las que habitualmente se emplean en el proceso de fabricación de piezas de gres esmaltado. Dicha mezcla de referencia, que se ha designado con el símbolo ER, está constituida por una frita y varias materias primas naturales de naturaleza cristalina, en la proporción (porcentaje en peso) que se detalla en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1** Mezcla de materias primas (% en peso) para la obtención del engobe.

Materias primas	ER
Frita A	23,5
Cuarzo A	34,0
Circón micronizado	16,0
Nefelina A	9,8
Arcilla A	14,7
Bentonita A	2,0

Con objeto de estudiar la influencia del circón sobre las características de la capa de engobe resultante de la cocción, se han preparado varias mezclas con distinta proporción de dicha materia prima. Las composiciones de estas mezclas se detallan en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2** Mezcla de materias primas (% en peso) para la obtención de las diferentes composiciones de engobe ensayadas.

Materias primas	E0Zr	E8Zr	E24Zr	E32Zr
Frita A	28,0	25,7	21,3	19,0
Cuarzo A	40,4	37,3	30,8	27,6
Circón micronizado	--	8,0	24,0	32,0
Nefelina A	11,7	10,7	8,8	7,9
Arcilla A	17,5	16,1	13,3	11,9
Bentonita A	2,4	2,2	1,8	1,6

En la tabla 4.3 se muestra la proporción, en peso, de las materias primas empleadas en las tres mezclas ensayadas con la intención de sustituir parcialmente al circón por otra especies cristalinas (talco, alúmina o wollastonita A) bastante mas económicas. Se ha partido de una mezcla de

materias primas análoga a la ER, en la que se ha reducido el porcentaje de circón a la mitad (8%) y se ha introducido un 8% de cada uno de los componentes alternativos elegidos, en cada mezcla ensayada.

**Tabla 4.3** Composición de los diferentes engobes ensayados (% en peso).

<b>Materias primas</b>	<b>E8AI</b>	<b>E8T</b>	<b>E8W</b>
Frita A	23,5	23,5	23,5
Cuarzo A	34,0	34,0	34,0
Circón micronizado	8,0	8,0	8,0
Nefelina A	9,8	9,8	9,8
Arcilla A	14,7	14,7	14,7
Bentonita A	2,0	2,0	2,0
Alúmina A1	8,0	--	--
Talco A	--	8,0	--
Wollastonita A	--	--	8,0

En la tabla 4.4 se muestra la proporción, en peso, de las diferentes materias primas en las tres mezclas preparadas para estudiar la influencia del contenido en alúmina sobre las características del engobe cocido. Como puede apreciarse se ha modificado, en un caso, la proporción de cuarzo A y de frita A.

**Tabla 4.4** Mezcla de materias primas (% en peso) para la obtención de las diferentes composiciones de engobe ensayadas.

<b>Materias primas</b>	<b>E8AI</b>	<b>E16AI</b>	<b>E8AIN</b>
Frita A	23,5	23,5	28,5
Cuarzo A	34,0	34,0	29,0
Circón micronizado	8,0	--	8,0
Alúmina A1	8,0	16,0	8,0
Nefelina A	9,8	9,8	9,8
Arcilla A	14,7	14,7	14,7
Bentonita A	2,0	2,0	2,0

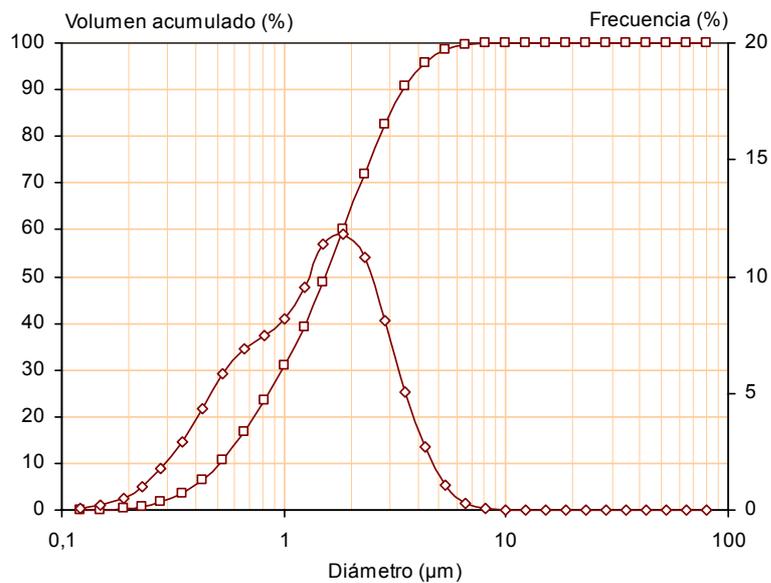
#### **4.1.2 Materias primas empleadas en la preparación de la capa de engobe**

Las mezclas de materias primas utilizadas para la obtención de la capa de engobe, en este trabajo, han sido preparadas a partir de los mismos materiales que se utilizan industrialmente con dicha finalidad los cuales se detallan en la tabla 4.1. En el apéndice B, apartado B.1, se describen las

características de estos materiales. A continuación se muestran únicamente las características correspondientes al circón micronizado empleado y las de la alúmina utilizada como sustitutivo del circón.

**Tabla 4.5** Análisis químico (% en peso). Muestra: Circón micronizado.

Óxidos	Circón Micronizado
SiO <sub>2</sub>	33,0
ZrO <sub>2</sub>	64,5
HfO <sub>2</sub>	1,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25
CaO	0,13
MgO	0,02
Na <sub>2</sub> O	<0,01
K <sub>2</sub> O	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07
TiO <sub>2</sub>	0,15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14
Ppc (1025°C)	0,34



**Figura 4.1** Análisis granulométrico del circón micronizado.

4. Experimental

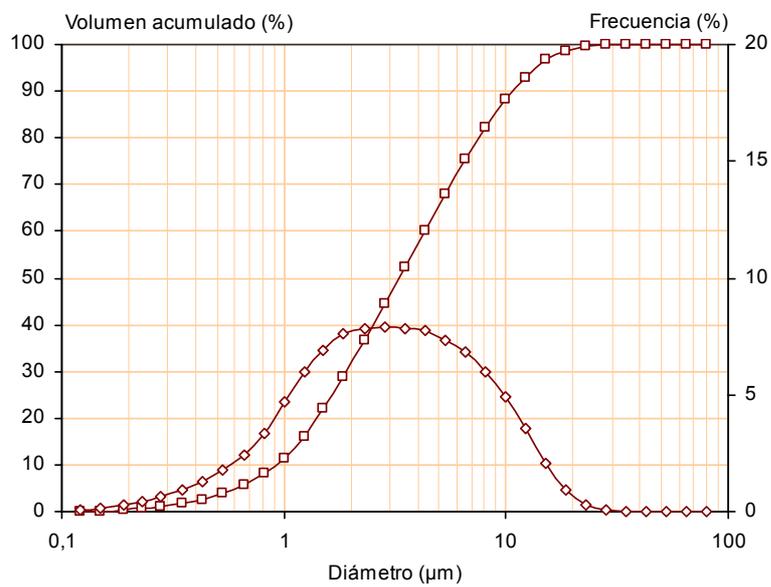
Tabla 4. 6 Distribución de tamaño de partícula. Método difracción láser. Muestra: Circón micronizado.

Diámetro de partícula ( $\mu\text{m}$ )		% Volumen < $D_i$	% Volumen en intervalo [ $D_{i+1}, D_i$ ]
$D_{i+1}$	$D_i$		
	80,00	100,00	
80,00	64,92	100,00	0,00
64,92	52,68	100,00	0,00
52,68	42,75	100,00	0,00
42,75	34,69	100,00	0,00
34,69	28,15	100,00	0,00
28,15	22,84	100,00	0,00
22,84	18,54	100,00	0,00
18,54	15,04	99,99	0,01
15,04	12,21	99,93	0,06
12,21	9,91	99,75	0,19
9,91	8,04	99,25	0,50
8,04	6,52	98,12	1,13
6,52	5,29	95,90	2,22
5,29	4,30	92,11	3,79
4,30	3,49	86,44	5,68
3,49	2,83	78,82	7,61
2,83	2,30	69,29	9,53
2,30	1,86	59,07	10,22
1,86	1,51	48,70	10,37
1,51	1,23	39,41	9,29
1,23	1,00	31,11	8,30
1,00	0,81	23,68	7,42
0,81	0,66	17,09	6,60
0,66	0,53	11,55	5,54
0,53	0,43	7,33	4,22
0,43	0,35	4,32	3,01
0,35	0,28	2,35	1,97
0,28	0,23	1,14	1,21
0,23	0,19	0,48	0,66
0,19	0,15	0,16	0,32
0,15	0,12	0,03	0,13

$d_{50} = 1,55 \mu\text{m}$	$d_{90} = 3,95 \mu\text{m}$	$d_{10} = 0,50 \mu\text{m}$
$d_v = 1,96 \mu\text{m}$		$d_s = 1,05 \mu\text{m}$

**Tabla 4.7** Análisis químico (% en peso). Muestra: Alúmina A1.

Óxidos	Alúmina A1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,5
Na <sub>2</sub> O	0,35
CaO	0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
SiO <sub>2</sub>	0,03
TiO <sub>2</sub>	<0,01
Ppc (1000°C)	0,10



**Figura 4.2** Análisis granulométrico. Muestra: Alúmina A1.

4. Experimental

**Tabla 4. 8** Distribución de tamaño de partícula. Método difracción láser. Muestra: Alúmina A1.

Diámetro de partícula ( $\mu\text{m}$ )		% Volumen < $D_i$	% Volumen en intervalo [ $D_{i+1}, D_i$ ]
$D_{i+1}$	$D_i$		
	80,00	100,00	
80,00	64,92	100,00	0,00
64,92	52,68	100,00	0,00
52,68	42,75	100,00	0,00
42,75	34,69	99,99	0,01
34,69	28,15	99,93	0,06
28,15	22,84	99,65	0,28
22,84	18,54	98,72	0,93
18,54	15,04	96,63	2,09
15,04	12,21	93,05	3,58
12,21	9,91	88,15	4,90
9,91	8,04	82,16	5,99
8,04	6,52	75,35	6,81
6,52	5,29	67,99	7,36
5,29	4,30	60,23	7,75
4,30	3,49	52,40	7,83
3,49	2,83	44,47	7,93
2,83	2,30	36,64	7,83
2,30	1,86	28,99	7,65
1,86	1,51	22,12	6,87
1,51	1,23	16,12	6,00
1,23	1,00	11,41	4,71
1,00	0,81	8,04	3,37
0,81	0,66	5,63	2,42
0,66	0,53	3,87	1,76
0,53	0,43	2,59	1,27
0,43	0,35	1,68	0,91
0,35	0,28	1,04	0,64
0,28	0,23	0,60	0,44
0,23	0,19	0,32	0,28
0,19	0,15	0,16	0,16
0,15	0,12	0,06	0,10

$d_{50} = 3,27 \mu\text{m}$	$d_{90} = 10,66 \mu\text{m}$	$d_{10} = 0,92 \mu\text{m}$
$d_v = 4,75 \mu\text{m}$		$d_s = 1,93 \mu\text{m}$

## 4.2. Materiales empleados en la preparación de vidriados

### 4.2.1. Composiciones de esmalte ensayadas

Las suspensiones acuosas de esmalte se han obtenido a partir de una mezcla de materiales, finamente divididos, constituida por la frita elegida, finamente molturada ( $< 40 \mu\text{m}$ ), y caolín. A esta mezcla se le añadía una pequeña proporción de un ligante y de un desfloculante, a fin de proporcionar a la suspensión las propiedades reológicas adecuadas para llevar a cabo su correcta aplicación sobre el soporte cerámico. En la tabla 4.9 se detalla el porcentaje de cada componente de la fase sólida de la suspensión.

**Tabla 4.9** Composiciones de los esmaltes obtenidos a partir de las fritas (% en peso).

Materias primas	% en peso
Frita	92
Caolín	8
Ligante (CMC)	0,3*
Desfloculante (TPF)	0,3*

\* Porcentaje respecto al sólido, en este caso frita y caolín

Los materiales utilizados, junto a la frita, para la preparación de las suspensiones de esmalte han sido los mismos que habitualmente se utilizan industrialmente con dicha finalidad. Como ligante se ha empleado una carboximetilcelulosa sódica (CMC) y como desfloculante el tripolifosfato sódico (TPF).

### 4.2.2. Composición de las fritas ensayadas

La composición de la frita que se ha tomado como referencia (FZR), expresada como porcentaje de óxidos, se detalla en la tabla 4.10. Se ha preparado por fusión de la mezcla de materias primas que se muestra en la tabla 4.11.

**Tabla 4.10** Fórmula en óxidos de la frita FZR (% en peso).

Óxidos	FZR
SiO <sub>2</sub>	55,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,5
CaO	8,5
MgO	2,1
K <sub>2</sub> O	4,0
ZrO <sub>2</sub>	8,3
ZnO	12,1

#### 4. Experimental

**Tabla 4. 11 Mezcla de materias primas (% en peso) para la obtención de la frita FZR.**

Materias primas	FZR
Feldespato potásico A	26,3
Dolomita A	8,8
Carbonato cálcico A	8,6
Harina de circón	11,3
Óxido de cinc A	10,8
Cuarzo A	27,2
Ácido bórico A	7,0

Tomando como base la composición de esta frita se prepararon otras, modificando su contenido en óxido de circonio y solo ligeramente el del resto de óxidos, cuya composición se detalla en la tabla 4.12. En la tabla 4.13 se muestra la proporción de las materias primas en las mezclas utilizadas para obtener cada una de estas fritas.

**Tabla 4. 12 Fórmula en óxidos de las fritas con diferente contenido en óxido de circonio (% en peso).**

Óxidos	FZ0	FZ4	FZ5	FZ12	FZ16
SiO <sub>2</sub>	60,6	58,1	57,4	53,3	50,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,4	5,2	5,2	4,8	4,6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,9	4,7	4,7	4,3	4,1
CaO	9,3	8,9	8,8	8,2	7,8
MgO	2,3	2,2	2,2	2,0	2,0
K <sub>2</sub> O	4,3	4,2	4,1	3,8	3,6
ZrO <sub>2</sub>	--	4,0	5,0	12,0	16,0
ZnO	13,2	12,7	12,6	11,6	11,1

**Tabla 4. 13 Mezcla de materias primas (% en peso) para la obtención de fritas con diferente contenido en óxido de circonio (% en peso).**

Materias primas	FZ0	FZ4	FZ5	FZ12	FZ16
Feldespato potásico A	28,3	27,5	27,2	25,3	24,3
Dolomita A	9,4	9,1	9,0	8,5	8,1
Carbonato cálcico A	9,5	9,0	8,9	8,3	7,9
Harina de circón	--	5,4	6,8	16,4	22,0
Óxido de cinc A	11,6	11,2	11,1	10,4	9,9
Cuarzo A	33,6	30,5	29,7	24,3	21,3
Ácido bórico A	7,6	7,3	7,3	6,8	6,5

En la tabla 4.14 se detallan las composiciones de las fritas, con baja proporción de óxido de circonio (4% en peso), ensayadas con vistas a encontrar un agente nucleante, y su proporción idónea en la frita, para compensar la pérdida de opacidad y de blancura en los vidriados resultantes de aplicarlas, debida a la reducción de su contenido en circonio. En la tabla 4.15 se muestra la proporción de materias primas utilizada en cada una de las mezclas empleadas para su preparación.

**Tabla 4. 14 Composición en óxidos de la fritas FT05 , FT1, FP05 y FP1 (% en peso).**

Óxidos	Adición TiO <sub>2</sub>		Adición P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	FT05	FT1	FP05	FP1
SiO <sub>2</sub>	57,8	57,5	57,8	57,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,2	5,2	5,2	5,2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,7	4,7	4,7	4,7
CaO	8,9	8,8	8,9	8,8
MgO	2,2	2,2	2,2	2,2
K <sub>2</sub> O	4,1	4,1	4,1	4,1
ZrO <sub>2</sub>	4,0	4,0	4,0	4,0
ZnO	12,6	12,5	12,6	12,5
TiO <sub>2</sub>	0,5	1,0	--	--
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	--	--	0,5	1,0

**Tabla 4. 15 Mezcla de materias primas (% en peso) utilizadas para la obtención de las composiciones de frita con diferentes contenido en pentóxido de fósforo.**

Materias primas	FT05	FT1	FP05	FP1
Feldespató potásico A	27,3	27,2	26,4	26,4
Ácido bórico A	7,3	7,3	7,4	7,3
Dolomita A	9,1	9,0	9,1	9,1
Carbonato cálcico A	8,8	8,8	8,1	7,3
Circón (harina)	5,4	5,4	5,5	5,5
Óxido de cinc A	11,2	11,1	11,2	11,2
Cuarzo A	30,4	30,3	31,3	31,2
Fosfato cálcico	--	--	1,0	2,0
Anatasa	0,5	0,9	--	--

En la tabla 4.16 se detallan las composiciones de las dos fritas FP2 y FP3, con baja proporción de óxido de circonio (4% en peso), preparadas con mayor proporción de pentóxido de fósforo que las FP05 y FP1, para completar el estudio de la influencia de la proporción de dicho óxido sobre la blancura de los vidriados resultantes de su aplicación. En la tabla 4.17 se

muestra la proporción de materias primas utilizada en cada una de las dos mezclas empleadas para su preparación.

**Tabla 4. 16** *Fórmula en óxidos de las fritas con diferente contenido en pentóxido de fósforo (% en peso).*

Óxidos	FP2	FP3
SiO <sub>2</sub>	56,9	56,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,1	5,1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,6	4,6
CaO	8,7	8,6
MgO	2,2	2,2
K <sub>2</sub> O	4,1	4,0
ZrO <sub>2</sub>	4,0	4,0
ZnO	12,4	12,3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,0	3,0

**Tabla 4. 17** *Mezcla de materias primas (% en peso) utilizadas para la obtención de las composiciones de frita con diferentes contenido en pentóxido de fósforo.*

Materias primas	FP2	FP3
Feldespató potásico A	26,2	26,1
Fosfato cálcico	3,9	5,9
Dolomita A	9,1	9,0
Carbonato cálcico A	5,7	4,2
Circón (harina)	5,5	5,5
Óxido de cinc A	11,1	11,1
Cuarzo A	31,2	30,9
Ácido bórico A	7,3	7,3

En la tabla 4.18 se indican las composiciones de las fritas preparadas para que desvitrifiquen cristales de esfena en los vidriados resultantes de su aplicación y en la tabla 4.19 se muestra la proporción de las materias primas empleada en las respectivas mezclas de partida.

**Tabla 4. 18** *Fórmula en óxidos de las fritas con TiO<sub>2</sub> y diferente contenido en pentóxido de fósforo (% en peso).*

Óxidos	T	TP05	TP1	TP2	TP3
SiO <sub>2</sub>	64,1	63,8	63,4	62,8	62,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,6	4,6	4,6	4,5	4,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	5,0	5,0	4,9	4,9
CaO	13,9	13,8	13,8	13,7	13,5
K <sub>2</sub> O	5,9	5,9	5,8	5,8	5,7
TiO <sub>2</sub>	6,5	6,4	6,4	6,3	6,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	--	0,5	1,0	2,0	3,0

**Tabla 4. 19** *Mezcla de materias primas (% en peso) utilizadas para la obtención de las composiciones de frita.*

Materias primas	T	TP05	TP1	TP2	TP3
Cuarzo A	37,8	38,7	37,8	38,3	38,2
Feldespato potásico A	23,1	22,0	23,0	22,0	21,9
Anatasa	5,5	5,5	5,4	5,4	5,4
Nitrato potásico A	5,3	5,5	5,3	5,5	5,4
Carbonato cálcico A	20,8	19,9	19,2	17,6	16,0
Ácido bórico A	7,5	7,5	7,4	7,4	7,4
Fosfato cálcico	--	0,9	1,9	3,8	5,7

#### 4.2.3. Materias primas utilizadas en la preparación de las fritas

Las fritas se han preparado a partir de las mismas materias primas que se utilizan industrialmente para su fabricación. En el apéndice B, apartado B.2, se muestran las características de parte de las materias primas empleadas, mostrándose a continuación las correspondientes al resto: la harina de circón, el fosfato cálcico y la anatasa.

Tabla 4. 20 Análisis químico (% en peso). Muestra: Harina de circón.

Óxidos	Harina de circón
SiO <sub>2</sub>	32,7
ZrO <sub>2</sub>	64,8
HfO <sub>2</sub>	1,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20
CaO	0,16
MgO	<0,01
Na <sub>2</sub> O	0,01
K <sub>2</sub> O	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11
TiO <sub>2</sub>	0,26
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14
Ppc (1025°C)	0,32

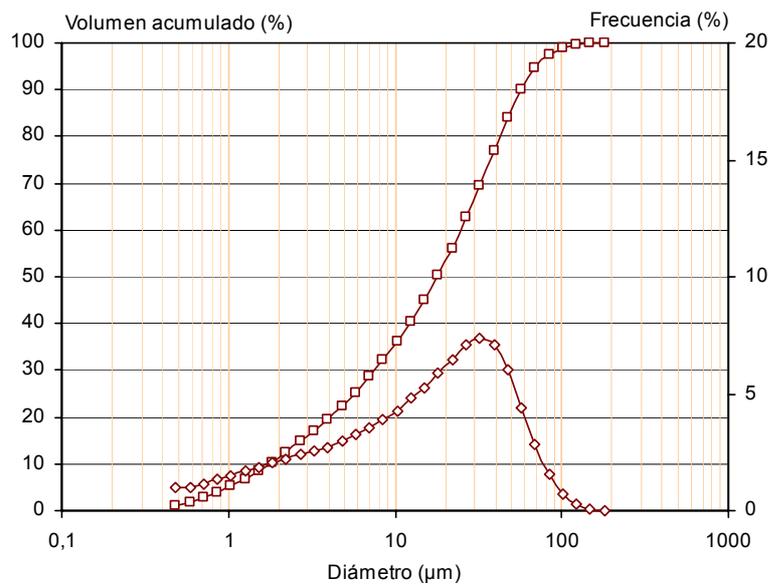


Figura 4. 3 Análisis granulométrico de la harina de circón

**Tabla 4. 21** Distribución de tamaño de partícula de la harina de circón. Método difracción láser.

Diámetro de partícula ( $\mu\text{m}$ )		% Volumen < $D_i$	% Volumen en intervalo [ $D_{i+1}, D_i$ ]
$D_{i+1}$	$D_i$		
	180.00	100.00	
180.00	148.72	99.93	0.07
148.72	122.87	99.66	0.27
122.87	101.52	98.95	0.71
101.52	83.87	97.41	1.54
83.87	69.30	94.59	2.82
69.30	57.25	90.19	4.41
57.25	47.30	84.13	6.06
47.30	39.08	77.03	7.10
39.08	32.29	69.66	7.37
32.29	26.68	62.61	7.06
26.68	22.04	56.17	6.44
22.04	18.21	50.31	5.86
18.21	15.05	45.05	5.26
15.05	12.43	40.26	4.80
12.43	10.27	36.00	4.25
10.27	8.48	32.11	3.89
8.48	7.01	28.59	3.52
7.01	5.79	25.33	3.25
5.79	4.79	22.38	2.95
4.79	3.95	19.65	2.72
3.95	3.27	17.11	2.54
3.27	2.70	14.73	2.38
2.70	2.23	12.51	2.22
2.23	1.84	10.44	2.06
1.84	1.52	8.57	1.87
1.52	1.26	6.88	1.69
1.26	1.04	5.37	1.51
1.04	0.86	4.04	1.33
0.86	0.71	2.90	1.14
0.71	0.59	1.93	0.97
0.59	0.48	0.97	0.97

$d_{50} = 18,01 \mu\text{m}$	$d_{90} = 56,87 \mu\text{m}$	$d_{10} = 1,76 \mu\text{m}$
$d_v = 24,85 \mu\text{m}$		$d_s = 4,75 \mu\text{m}$

En la tabla 4.22 se detalla el análisis químico del fosfato cálcico y de la anatasa utilizados.

**Tabla 4. 22** Composición, expresada en óxidos (% en peso) del fosfato cálcico y de la anatasa.

Fosfato Cálcico		Anatasa	
Óxidos	% en peso	Óxidos	% en peso
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45,4	TiO <sub>2</sub>	99,0
CaO	43,0	CaO	0,03
SiO <sub>2</sub>	0,40	K <sub>2</sub> O	0,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	ZrO <sub>2</sub>	0,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,32
TiO <sub>2</sub>	0,01	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,03
MgO	0,12	Ppc (1000°C)	0,33
Ppc (1000°C)	10,0		

### 4.3. Equipamiento

#### 4.3.1. Equipos utilizados para la preparación de suspensiones y probetas

##### 4.3.1.1. Molino

Para la preparación de las suspensiones de engobe y esmalte se utilizó un molino rápido de laboratorio. En este sistema la molienda del sólido se realiza vía húmeda, mediante el uso de una jarra cerámica en la cual se introducen los elementos de molienda (bolas de alúmina), así como los materiales necesarios para la preparación de la suspensión (sólidos, agua y aditivos).

En la figura 4.4 se muestran dos fotografías, que corresponden a una jarra y las bolas de alúmina (izquierda) y al molino utilizado en la preparación de las suspensiones (derecha).

La molienda se realiza empleando una carga de bolas que ocupa aproximadamente el 30% del volumen de la jarra. El diámetro de las bolas está comprendido entre 20 y 14 mm. La molienda se realiza durante el tiempo necesario para alcanzar un rechazo sobre tamiz de 40 µm determinado.



**Figura 4.4** Jarra, bolas de alúmina y molino rápido de laboratorio.

El molino descrito se utiliza también para la homogeneización de los sólidos procedentes del secado de suspensiones acuosas o para la preparación de mezclas de materias primas para su posterior fusión.

En estos casos se utilizan únicamente tres bolas de alúmina de tamaño grande (35-45 mm), y se utiliza como medio dispersante acetona. Tras el mezclado, que se realiza durante un período de diez minutos, se procede a la eliminación de acetona por secado con lámparas de infrarrojos, en cámaras que disponen de un sistema de evacuación de gases. El secado de la suspensión de sólidos en acetona es considerablemente más rápido que cuando se trata de una suspensión acuosa, evitándose los problemas asociados a la segregación de sólidos y obteniendo, además, un sólido seco muy poco compacto, sin aglomerados, que se manipula con facilidad.

#### **4.3.1.2. Equipo para la aplicación de suspensiones sobre el soporte cerámico**

Para realizar el esmaltado o aplicación de suspensiones sobre soporte cerámico se utilizó un equipo que desplaza el recipiente que contiene la suspensión sobre el soporte cerámico a una velocidad constante y regulable a voluntad (figura 4.5). El recipiente que contiene la suspensión dispone de una abertura de tamaño variable, lo que permite obtener espesores de capa de diferente tamaño. Normalmente la abertura utilizada suele estar comprendida entre los 0,4 y 0,6 mm, aunque se dispone de recipientes con aberturas que pueden oscilar entre 0,2 y 1,2 mm.

Este equipo permite realizar la aplicación de capas de esmalte o engobe de espesor constante.

#### 4. Experimental



**Figura 4.5** *Equipo para la aplicación de suspensiones de esmalte sobre el soporte cerámico. Izquierda: Equipo y recipiente para la aplicación. Derecha: Pieza resultante de la aplicación de la suspensión.*

#### 4.3.1.3. Prensa

Para la obtención de probetas prensadas de engobe se ha utilizado la prensa que se muestra en la figura 4.6. Es una prensa hidráulica que realiza el prensado unidireccional. Se puede controlar la presión y la cantidad de material que se utiliza para la obtención de la probeta. La presión que se puede aplicar oscila entre 100 y 650 Kg/cm<sup>2</sup>.



**Figura 4.6** *Izquierda: Prensa de laboratorio. Derecha: Probetas prensadas.*

#### 4.3.1.4. Horno para la cocción de piezas cerámicas

Para la cocción de las piezas cerámicas se utilizó un horno eléctrico de laboratorio (figura 4.7), en este horno los elementos calefactores están ubicados en la parte superior e inferior del mismo, situándose la pieza cerámica a cocer en la parte intermedia del horno, sobre un soporte de refractario que se encuentra sobre rodillos de alúmina. En este horno se

puede controlar la velocidad de calentamiento y de enfriamiento de la pieza cerámica, siendo posible la realización de un enfriamiento rápido debido a que permite la inyección de aire frío. A continuación se detalla el ciclo térmico que se utiliza habitualmente que permite un buen control del proceso de cocción:

1. Calentamiento rápido hasta la temperatura de 500°C.
2. Calentamiento a una velocidad de 25°C/min desde 500°C hasta la temperatura máxima ( $T_{m\acute{a}x}$ ).
3. Permanencia a la  $T_{m\acute{a}x}$  durante seis minutos.
4. Enfriamiento rápido desde  $T_{m\acute{a}x}$  hasta 590°C.
5. Enfriamiento a 5°C/min desde 590°C hasta 540°C.
6. Enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente.

La realización del enfriamiento a una velocidad de 5°C/min permite la obtención de las piezas esmaltadas y cocidas sin que se produzca el defecto de cuarteo que está provocado por la transformación alotrópica del cuarzo que contiene el soporte.

En este horno se pueden realizar cocciones de forma controlada desde los 700°C hasta los 1250°C de temperatura máxima.



**Figura 4.7** Horno eléctrico de laboratorio para la cocción de piezas cerámicas.

#### 4.3.1.5. Horno de fusión para la obtención de fritas

La fusión de las materias primas para la obtención de las fritas se realiza en un horno eléctrico de laboratorio, cuyo esquema se muestra en la figura 4.8. El horno utilizado contiene como elementos calefactores resistencias eléctricas dispuestas alrededor de la cámara de fusión que está provista de un recubrimiento aluminoso. El crisol de refractario, conteniendo la mezcla de materias primas, se introduce en la cámara de fusión mediante un soporte de refractario que se desplaza verticalmente. En la figura 4.9 se muestra una

fotografía del horno y del crisol de refractario (de mullita-alúmina) conteniendo la mezcla de materias primas. Este crisol que tiene una capacidad de 0,5 litros, se llena con 400 gramos de la mezcla de materias primas, obteniéndose aproximadamente 200 gramos de frita tras la fusión.

El crisol conteniendo las materias primas se somete, en el horno de fusión, al ciclo de calentamiento que se describe a continuación:

1. Calentamiento rápido hasta la temperatura de 500°C.
2. Calentamiento a una velocidad de 20°C/min hasta la temperatura máxima que suele estar comprendida entre los 1500 y los 1650°C.
3. Mantenimiento a la temperatura máxima durante un tiempo de 30 minutos.

Transcurrido el tiempo de permanencia a la temperatura máxima se procede al enfriamiento brusco de la masa fundida vertiendo ésta sobre agua fría, obteniendo, de este modo, una fase vítrea que es la frita (figura 4.9).

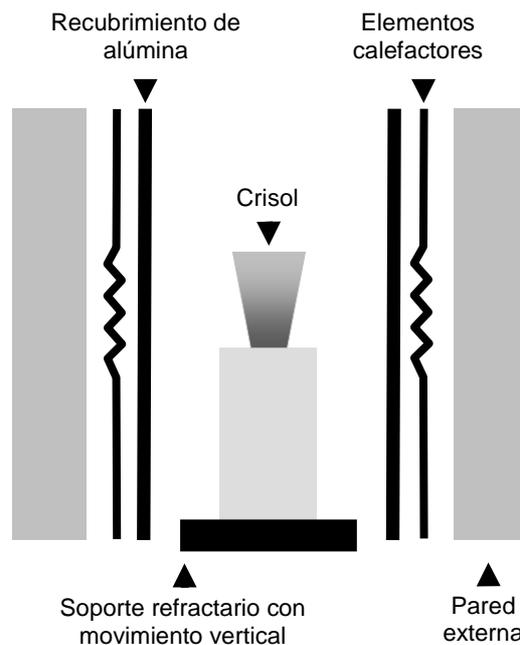


Figura 4. 8 Esquema del horno de fusión utilizado para la obtención de fritas.



**Figura 4.9** De izquierda a derecha: Horno de fusión, crisol a la  $T_{m\acute{a}x}$  y vertido de la masa fundida en agua.

#### 4.3.2. Equipos para la determinación de propiedades físicas

##### 4.3.2.1. Dilatómetro

El equipo utilizado para la determinación de la curva de expansión térmica fue un dilatómetro absoluto Netzsch (figura 4.10), modelo EP-402, calibrado con un patrón de zafiro. En este equipo se determina la variación de las dimensiones de una probeta a medida que se aumenta la temperatura.

Los ensayos se realizan partiendo de una temperatura de 20°C y utilizando una velocidad de calentamiento constante de 5°C/min, hasta sobrepasar la temperatura de reblandecimiento en el caso de que se ensayen esmaltes, o hasta una temperatura preestablecida si se ensayan engobes. En cada ensayo se obtiene la variación del incremento de longitud de la probeta, referido a su longitud inicial (dilatación), expresada en tanto por mil ( $\Delta L/L_0$  (%)), que corresponde a cada valor de la temperatura de tratamiento térmico.

La pendiente de la curva dilatación-temperatura se denomina coeficiente de dilatación lineal o coeficiente de expansión térmica lineal<sup>79,80,81</sup>. Es habitual determinar el coeficiente de dilatación entre dos temperaturas preestablecidas cuyo valor depende del tipo de material. Para vidriados y engobes se suelen calcular tres coeficientes, a los cuales se les denomina:  $\alpha_{50-300}$ ,  $\alpha_{300-500}$ ,  $\alpha_{500-650}$ , que corresponden a tres intervalos de temperaturas: 50-300°C, 300-500°C y 500-650°C, respectivamente. En los vidriados obtenidos a partir de fritas, además de estos coeficientes se determina también la temperatura de transformación ( $T_g$ ) y la temperatura de reblandecimiento dilatométrico ( $T_r$ ), las

#### 4. Experimental

---

cuales están íntimamente relacionadas con la temperatura de fusión del esmalte de partida.

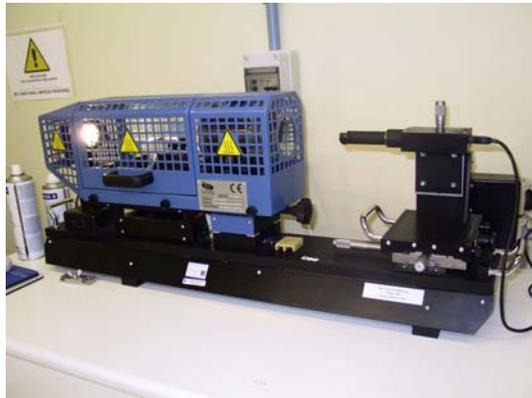
Este ensayo se realiza sobre probetas, de dimensiones  $30 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$  aproximadamente, preparadas por prensado, que se someten al ciclo térmico deseado. Antes de proceder a la realización del ensayo se deben lijar los extremos de la probeta hasta obtener caras planas y paralelas.



**Figura 4.10** Dilatómetro. Equipo para la determinación de la curva de expansión térmica.

#### 4.3.2.2. Microscopio de calefacción

El ensayo de fusión se ha llevado a cabo en un microscopio de calefacción MISURA<sup>82</sup> (figura 4.11).



**Figura 4.11** Microscopio de calefacción.

El microscopio de calefacción es un equipo que permite la visualización de una muestra cuando es sometida a un ciclo de calentamiento. Al mismo

tiempo permite la grabación, en soporte informático, de la silueta de la muestra a lo largo del ensayo de fusión. A partir de las imágenes grabadas, es posible determinar la evolución de la contracción de la muestra con la temperatura, mediante un equipo de análisis de imagen<sup>83,84</sup>.

A partir de las imágenes grabadas se determina la curva contracción-temperatura, así como las siguientes temperaturas características:

- Inicio de contracción ( $T_{IC}$ ): temperatura a la que el área de la silueta de la probeta es un 99% del área inicial de la misma.
- Final de contracción ( $T_{FC}$ ): temperatura a la que la probeta deja de contraer.
- Reblandecimiento ( $T_R$ ): temperatura a la cual los bordes de la probeta comienzan a redondear.
- Esfera ( $T_E$ ): temperatura en la que la probeta adopta la forma más próxima a una esfera.
- $\frac{1}{2}$  Esfera ( $T_{1/2}$ ): temperatura a la que la probeta adopta la forma más próxima a una semiesfera.
- Fusión ( $T_F$ ): temperatura a la cual la probeta adopta la forma más próxima a un casquete esférico, equivalente a  $\frac{1}{3}$  del volumen de una esfera.

Estas temperaturas características están relacionadas con la viscosidad aparente del fundido de las muestras. Cuanto mayor es el valor de dichas temperaturas se dice que el material es más refractario<sup>85,86</sup>, en el argot técnico.

Para la realización de este ensayo es necesario partir de las muestras en forma de polvo, con el que se conforma la probeta por prensado. El molde, que es cilíndrico, tiene unas dimensiones calculadas para dar lugar a una probeta de 3 mm de diámetro y 3 mm de altura, aproximadamente.

La probeta obtenida se coloca sobre un soporte, que a su vez se aloja sobre el portamuestras del microscopio de calefacción, donde es posible calentarla desde la temperatura ambiente (25°C) hasta la temperatura a la cual se produce su fusión, siempre que ésta se produzca a menos de 1550°C. La velocidad de calentamiento es controlable y puede llegar a superar los 50°C/min.

Los ensayos realizados en este trabajo, se han desarrollado a una velocidad de calentamiento de 25°C/min.

#### 4.3.2.3. Análisis térmico simultáneo

Los ensayos de análisis térmico diferencial se han realizado utilizando un equipo de análisis térmico simultáneo de la firma Mettler, modelo TGA/SDTA 851e.

Los ensayos se han efectuado en atmósfera dinámica de aire y con crisoles de platino, empleando un material de referencia inerte (alúmina) de 60mg aproximadamente. Se ha empleado en todos los casos una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar una temperatura máxima de 1200°C.

#### 4.3.2.4. Espectrofotómetro

La medida del color se realizó mediante en un espectrofotómetro<sup>18</sup> MACBETH, modelo COLOR-EYE 7000, en las siguientes condiciones:

- Iluminante estándar CIE C.
- Observador estándar CIE 2°.
- Componente ultravioleta incluida.
- Componente especular incluida.

Los parámetros que se pueden obtener para cada muestra con este equipo son:

- Curva de reflectancia: valor de la reflectancia para cada longitud de onda
- Coordenadas cromáticas CIELAB<sup>87</sup>:
  - L\*: posición en el eje negro (L\* = 0), blanco (L\* = 100).
  - a\*: posición en el eje rojo (a\* > 0), verde (a\* < 0).
  - b\*: posición en el eje amarillo (b\* > 0), azul (b\* < 0).

Cuando se trata de una muestra blanca los otros dos parámetros que se obtienen son<sup>88</sup>:

- Índice de blancura: Hunter [60], cuya abreviatura es "Ib"
- Índice de amarillez: ASTM D1925, cuya abreviatura es "Ia"

A partir de los valores de las coordenadas cromáticas de dos muestras se puede determinar la diferencia de color entre ellas mediante el cálculo del parámetro  $\Delta E^*$ <sup>89</sup>:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad [4.1]$$

$$\Delta L^* = L^* - L^*_r ; \quad \Delta a^* = a^* - a^*_r ; \quad \Delta b^* = b^* - b^*_r$$

Siendo  $L_r^*$ ,  $a_r^*$ ,  $b_r^*$  los correspondientes a la muestra de referencia y  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  los de la muestra a ensayar.

#### 4.3.2.5. Reflectómetro

Las medidas de brillo se han realizado con un reflectómetro de la marca RHOPPOINT, modelo Statistical Novo-Gloss, empleándose un ángulo de incidencia de la luz de  $60^\circ$  sobre la superficie a ensayar. La propiedad representativa del brillo que mide este equipo es el coeficiente de reflexión, expresado en tanto por mil<sup>90</sup>.

La determinación del brillo se realiza sobre la superficie del vidriado de la pieza acabada. El valor de esta propiedad se considera igual a la media aritmética de diez medidas diferentes efectuadas sobre la misma superficie.

#### 4.3.2.6. Medidor del espesor de capa

La determinación del espesor de las capas de engobe preparadas para la determinación de la relación de contraste, se realizó utilizando un medidor de espesor con microprocesador del tipo inducción magnética MINITEST 500 de la marca ELEKTRO-PHYSIC KOLN (figura 4.12). Dicho equipo consiste en una unidad portátil a la que está conectado un sensor mediante un cable flexible. Los resultados de la medida se leen en una pantalla digital en la unidad portátil. El instrumento incluye cuatro hojas de calibración y una placa metálica que se utiliza para realizar las medidas.



**Figura 4. 12** Medidor de espesor.

La medida se efectúa situando el objeto a medir sobre la placa metálica y poniendo en contacto el sensor con el objeto; de este modo se crea un campo magnético entre el sensor y la placa de metal, cuya intensidad varía en función del espesor del objeto; esta intensidad se traduce en espesor, en micras, que se muestra en la pantalla digital de la unidad portátil. Este

instrumento sólo mide sustancias no magnéticas, como es el caso de las capas de engobe.

#### **4.3.3. Equipos para la caracterización micro estructural**

##### *4.3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)*

La identificación de estructuras cristalinas se realizó por difracción de rayos X de las muestras en polvo (obtenidas por molienda en molinos de carburo de wolframio), usando un difractómetro PHILIPS modelo PW1830.

La técnica utilizada consiste en hacer incidir un haz de rayos X, de longitud de onda conocida, sobre una muestra en polvo. El haz de rayos se difracta y se refleja con ángulos característicos de los planos de los cristales, obteniéndose el correspondiente difractograma, a partir del cual se identifican las especies mineralógicas presentes utilizando las fichas JCPDS para fases cristalinas puras.

Los ensayos se han realizado a 40 kV y 20 mA, efectuando un barrido rápido (pasos de  $\Delta(2\theta)=0,02^\circ$  y 1s de adquisición en cada paso) y examinando un amplio intervalo de ángulos ( $2\theta$  desde  $5$  a  $70^\circ$ ). En aquellos casos en los que se quiere evaluar la cantidad de una fase cristalina contenida en una muestra, se procede a determinar el área del pico de máxima intensidad de la fase. El área de pico representa el número de fotones de rayos X que han llegado al detector (cuentas), para el intervalo de valores  $2\theta$  que definen el pico, en las condiciones de realización del ensayo. Para muestras que posean una fase vítrea de composición parecida, si las medidas se efectúan en las mismas condiciones, los resultados obtenidos, que representan la proporción relativa de fases que se ha formado en cada una de ellas, son comparables.

Este equipo también permite la realización de la medida en la superficie de la muestra. Para ello, se cortan las piezas de 35 mm de diámetro y se colocan en un porta objetos especial. Se calibra el equipo con una pieza de silicio colocada en el mismo tipo de porta objetos. El voltaje y la intensidad a que operó el tubo de Rayos X que se utilizó, en este caso, fue de 40kV y 40 mA respectivamente.

##### *4.3.3.2. Microscopio electrónico de barrido (MEB)*

La observación de las muestras se realizó con un microscopio electrónico de barrido PHILIPS Modelo XL30, conectado a un equipo de micro análisis por dispersión de energías de rayos X (EDXA). Para observar la superficie del vidriado se cortaba una probeta de dimensiones adecuadas para poderla introducir en el microscopio. Para observar la sección transversal de un vidriado o de un engobe, se embutían porciones de las piezas a ensayar en una resina tipo epoxi y posteriormente se pulían.

## 4.4. Procedimiento experimental

A excepción del ensayo de determinación de la opacidad de la capa de engobe, los procedimientos de ensayo han sido los habitualmente utilizados para el control y caracterización de los recubrimientos vidriados<sup>91</sup>.

### 4.4.1. Capa de engobe

#### 4.4.1.1. Preparación de las suspensiones de materias primas para obtener la capa de engobe

La preparación de estas suspensiones se realizó molturando la mezcla de sólidos preestablecida, vía húmeda, con un contenido en sólidos del 70% en peso. Como desfloculante se utilizó tripolifosfato sódico, que se adicionó en una proporción del 0.3% en peso referido a la fase sólida. La molturación se llevó a cabo durante el tiempo necesario para alcanzar un rechazo aproximado del 1% en peso, sobre un tamiz de 40  $\mu\text{m}$  de luz de malla.

#### 4.4.1.2. Determinación del color de la capa de engobe aplicada sobre un soporte

Las suspensiones de engobe se aplicaron sobre un soporte de pavimento de cocción roja mediante el equipo indicado en el apartado 4.3.1.2 utilizando un recipiente con un abertura de, aproximadamente, 400 $\mu\text{m}$ .

Las piezas esmaltadas se cocieron en horno eléctrico de laboratorio (apartado 4.3.1.4) a cuatro temperaturas máximas: 1100, 1120, 1140 y 1160°C.

#### 4.4.1.3. Determinación del color de las probetas de engobe cocidas

Para obtener las probetas, en primer lugar se procedía a secar la suspensión de engobe, obtenida según se ha indicado en el apartado 4.4.1.1, en una estufa eléctrica de laboratorio a la temperatura de 110°C. El material seco se desleía en acetona y se volvía a secar de nuevo, en este caso bajo lámparas de infrarrojos.

El polvo resultante del secado se humedecía, por pulverización, hasta alcanzar una humedad del 5,5% (base seca) y se prensaba, en la forma indicada en el apartado 4.3.1.3, a una presión de 250  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , conformando probetas cilíndricas (de 4 cm de diámetro y unos 7 mm espesor).

Las probetas prensadas se secaban a 110°C, en una estufa eléctrica de laboratorio, hasta pesada constante. Posteriormente, se pesaban, determinando su densidad aparente por el método de inmersión en mercurio<sup>92</sup>, tras lo cual se cocían a diferentes temperaturas en un horno eléctrico de laboratorio.

Las probetas cocidas se pesaban de nuevo, determinándose su densidad aparente por el método indicado anteriormente. La absorción de agua se calculaba midiendo aumento de peso que experimentaban las probetas al introducirlas en agua en ebullición por un período de dos horas<sup>92</sup>.

Las coordenadas cromáticas y los índices de blancura y amarillez de las probetas cocidas se determinaron mediante el espectrofotómetro (apartado 4.3.2.4).

Para cada mezcla de materias primas se realizaban ensayos sobre cuatro probetas, calculando la media aritmética de las cuatro medidas realizadas. Como error de los diferentes parámetros determinados se ha tomado el obtenido tras la realización de ensayos de repetibilidad y reproducibilidad.

#### 4.4.1.4. Determinación la opacidad de las capas de engobe

La obtención de las capas de engobe se realizó aplicando las suspensiones sobre un sustrato (papel satinado) que, tras su secado, permitía la separación de la capa de engobe que después se sometía al ciclo de cocción establecido. La aplicación de la suspensión de la mezcla de materias primas se realizó con el equipo indicado en el apartado 4.3.1.2, utilizando recipientes con diferentes aberturas, comprendidas entre los 0,3 y 1,2 mm.

Las capas de engobe se cocieron en horno eléctrico de laboratorio, apartado 4.3.1.4, a la temperatura de 1140°C o a la temperatura a la cual el engobe presentaba una absorción de agua del 5%, aproximadamente. El espesor de las capas cocidas obtenidas se determinó mediante el equipo descrito en el apartado 4.3.2.6.

Cada una de las capas de engobe cocido se situaba sobre un soporte blanco y se determinaba la curva de reflectancia, empleando un espectrofotómetro (apartado 4.3.2.4). Colocándola luego sobre un soporte negro se determinaba de nuevo la curva de reflectancia. A partir de ambas curvas se obtenía el valor de la relación de contraste para cada longitud de onda. La relación de contraste se calculaba como el cociente entre el valor de la reflectancia obtenida cuando se utiliza el soporte negro (Rn) y el valor de la reflectancia obtenida cuando se utiliza el soporte blanco (Rb):

$$RC = \frac{Rn}{Rb} \quad [4.2]$$

Como valor de la relación de contraste de la capa se tomaba el valor medio de los valores de este parámetro obtenidos para cada longitud de onda.

Se operó con distintos espesores de la capa de engobe, determinando el valor de la relación de contraste para cada uno de ellos. A partir de estos valores, por extrapolación, se obtenía el valor de la relación de contraste para el espesor de capa de engobe que habitualmente se utiliza en la

industria (200  $\mu\text{m}$ ), así como el valor del espesor de capa de engobe necesario para obtener un valor de la relación de contraste de 0,98. En el apéndice C, apartado C.1, se muestra de forma detallada el método utilizado.

#### *4.4.1.5. Curva de expansión térmica y coeficientes de dilatación*

Para determinar la curva de expansión térmica del engobe se había de obtener previamente una probeta de características adecuadas. Para ello se cocía una probeta, obtenida por prensado en la forma antes descrita, hasta una temperatura máxima de 1140°C, utilizando un ciclo térmico que se tomaba como de referencia. A partir de la probeta cocida se preparaba una pieza de dimensiones adecuadas para determinar la curva de expansión térmica con el dilatómetro (apartado 4.3.2.1). A partir de los datos de la curva resultante se obtenían los coeficientes de dilatación lineal.

#### *4.4.1.6. Caracterización micro estructural*

Con alguna de las probetas de engobe preparadas se ha realizado una caracterización micro estructural con objeto de conocer las estructuras cristalinas presentes. Para ello se realizaba una difracción de rayos X de la probeta antes y después de cocerla. Comparando los resultados de ambos difractogramas se podía conocer la naturaleza de las fases presentes en la probeta cruda y la de las que desaparecían y se formaban durante la cocción.

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X se complementaban observando las probetas en el microscopio electrónico de barrido y analizándolas mediante el dispositivo de EDX. La observación se realizaba sobre un corte transversal de la probeta, para lo que era necesario embutir previamente una porción de la misma en una resina epoxi, puliendo el conjunto posteriormente. En el caso de las probetas de engobe crudo fue necesario cocerlas previamente, a baja temperatura, para aumentar su resistencia mecánica y poder embutirlas en la resina para su posterior pulido.

### **4.4.2. Vidriados opacos obtenidos a partir de materias primas de naturaleza vítrea**

#### *4.4.2.1. Obtención de las fritas*

Las materias primas que formaban parte de la composición de la frita a ensayar se mezclaban en la proporción preestablecida, empleando acetona como medio dispersante, utilizando para ello un molino rápido de laboratorio con bolas de alúmina (apartado 4.3.1.1). La suspensión obtenida se secaba bajo lámparas de infrarrojos, obteniéndose de este modo la mezcla de materias primas en forma de polvo seco homogéneo.

Esta mezcla se introducía en un crisol y se calentaba, en un horno eléctrico de laboratorio, desde la temperatura de 500°C hasta la temperatura máxima de 1500 °C, con una velocidad de calentamiento de 20°C/min. El crisol conteniendo la mezcla se mantenía a esta temperatura durante 30 minutos, al cabo de los cuales se enfriaba la masa fundida vertiéndola sobre agua fría, obteniéndose así la frita.

#### 4.4.2.2. *Preparación de las suspensiones de esmalte*

Las suspensiones de esmalte se preparaban molturando, vía húmeda, el sólido, compuesto por un 92% de frita y un 8% de caolín, en peso, preparando una suspensión acuosa con un contenido en sólidos del 70% (en peso). La molienda se efectuaba en un molino rápido de laboratorio, con bolas de alúmina, empleando como ligante de la suspensión una carboximetilcelulosa sódica y como desfloculante tripolifosfato sódico, ambos en una proporción del 0.3% en peso respecto al sólido. La molienda se desarrollaba durante el tiempo necesario para alcanzar un rechazo aproximado del 1% en peso, sobre tamiz de 40 µm de luz de malla.

#### 4.4.2.3. *Determinación de las características estéticas (color y brillo) del recubrimiento vidriado de las piezas acabadas*

Para determinar estas características en los vidriados estudiados se procedía en la forma que se describe a continuación. Se aplicaba una capa del engobe elegido sobre el soporte cerámico seleccionado. Sobre la capa de engobe se aplicaba la suspensión de esmalte, preparada según se indica en el apartado anterior, mediante un recipiente provisto de una abertura de 600µm. A continuación se cocían las piezas esmaltadas a diferentes temperaturas máximas: 1080, 1100, 1120 y 1140°C.

Seguidamente se determinaban las coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  y los índices de blancura y amarillez de la superficie del recubrimiento vidriado de las piezas cocidas. Asimismo, se determinaba su brillo.

Cada composición de esmalte se aplicaba sobre cuatro soportes idénticos. Los valores del color y del brillo se calculaban hallando la media aritmética de las medidas realizadas sobre el vidriado de las cuatro piezas cocidas. Como error de los valores del color y del brillo se tomaba el obtenido tras la realización de ensayos de repetibilidad y reproducibilidad.

#### 4.4.2.4. *Determinación de la opacidad de las capas de vidriado*

La determinación de la opacidad de las capas de vidriado se realizó también mediante la determinación de una relación de contraste. Como no era posible obtener placas de vidriado para situarlas sobre un soporte blanco y uno negro como en el caso de los engobes, se procedió a comparar las curvas de reflectancia obtenidas sobre la superficie del recubrimiento vidriado obtenido en dos piezas preparadas de diferente forma. En una de

ellas se había aplicado una capa de esmalte directamente sobre un soporte de cocción roja y en la otra se había depositado la misma capa sobre otra de engobe blanco aplicado previamente sobre el mismo soporte. Ambas piezas se cocían, a continuación, con un mismo ciclo térmico.

En este caso, el valor equivalente a  $R_b$ , que se designaba por el símbolo  $R_{b_E}$ , correspondía a la reflectancia obtenida en la superficie del vidriado resultante de la cocción de las piezas a las que previamente se había aplicado la capa de engobe. Por otro lado, el valor equivalente a  $R_n$ , que se denominaba  $R_{n_S}$ , correspondía al valor de la reflectancia obtenida sobre la superficie del vidriado resultante de la cocción de las piezas esmaltadas directamente sobre el soporte. El valor de la relación de contraste, que en este caso se ha denominado  $RC_V$ , se calculaba para cada longitud de onda. Se consideraba que el valor de la relación de contraste para un vidriado era igual a la media aritmética de los valores de la relación de contraste obtenidos para cada longitud de onda.

$$RC_V = \frac{R_{n_S}}{R_{b_E}} \quad [4.3]$$

En el apéndice D, apartado D.1, se indica de forma más detallada y con ejemplos el método de determinación de la relación de contraste en un recubrimiento vidriado.

#### 4.4.2.5. Ensayo de fusión mediante microscopio de calefacción

Para la realización del ensayo de fusión se ha partido de una muestra del esmalte en forma de polvo, previamente secada en estufa eléctrica de laboratorio a la temperatura de 110°C. El material seco se deslíe en acetona y se vuelve a secar de nuevo. Con la muestra en forma de polvo se procede a la realización del ensayo de fusión empleando un microscopio de calefacción (apartado 4.3.2.2).

A partir de las imágenes grabadas se determina la curva contracción-temperatura, así como las temperaturas características:  $T_{IC}$ ,  $T_{FC}$ ,  $T_R$ ,  $T_E$ ,  $T_{1/2}$  y  $T_F$ .

#### 4.4.2.6. Curva de expansión térmica y coeficientes de dilatación

Para la realización de este ensayo se ha partido también de una muestra en forma de polvo preparada en la forma descrita en el apartado anterior.

Para la determinación de la curva de expansión térmica del vidriado se ha procedido, en primer lugar, a la obtención de una probeta de características adecuadas, del modo indicado en el apartado 4.3.2.1. Con la probeta obtenida se ha procedido a determinar, mediante el dilatómetro, la curva de expansión térmica así como los coeficientes de dilatación y las

correspondientes temperaturas de transformación y de reblandecimiento ( $T_g$  y  $T_r$ ).

#### 4.4.2.7. *Análisis térmico diferencial (ATD)*

Para la realización de este ensayo se ha partido también de una muestra en forma de polvo preparada en la forma descrita en el apartado 4.4.2.5. Con la muestra en forma de polvo se procede a la realización del ensayo empleando el equipo indicado en el apartado 4.3.2.3.

Tras la realización del ensayo se ha llevado a cabo la interpretación de los resultados obtenidos, identificando el origen de los diferentes picos endotérmicos y exotérmicos determinados.

#### 4.4.2.8. *Caracterización micro estructural*

En algunos de los esmaltes ensayados se ha procedido a la determinación de las especies cristalinas presentes en el vidriado resultante de su cocción, mediante difracción de rayos X, empleando la técnica del sólido policristalino. Esta técnica exige realizar el ensayo con una muestra en forma de polvo. Para prepararla es necesario proceder previamente a la obtención de probetas del vidriado que se desea analizar, molturándolas a continuación para obtener la muestra de polvo sobre la que se efectuará la determinación con el aparato de difracción de rayos X.

Las probetas de esmalte se prepararon a partir de las suspensiones de esmalte utilizando un molde cilíndrico de acero. Dicho molde se situaba sobre un soporte cerámico cocido, introduciendo en su interior la suspensión de esmalte, conformando la probeta por un proceso de colado, ya que el agua que contiene la suspensión se elimina por succión a través del soporte cerámico. Tras el conformado de la probeta se procedía a su secado, a la temperatura de 110°C, en una estufa eléctrica de laboratorio. La probeta seca se sometía al mismo ciclo de cocción utilizado para la obtención de la pieza vidriada. La probeta cocida obtenida de este modo se molturaba en un molino de carburo de wolframio, obteniendo así el polvo sobre el que se realizaba el ensayo.

Los recubrimientos vidriados obtenidos a partir de un soporte previamente recubierto con una capa de engobe, se observaron y se analizó su superficie y su sección transversal mediante un microscopio electrónico de barrido provisto de un sistema de análisis mediante EDX.

En algunos casos fue necesario determinar las fases cristalinas presentes en la superficie del vidriado, para lo cual se procedió a la realización de una difracción de rayos X sobre dicha superficie, utilizando el método expuesto en el apartado 4.3.3.1.

## 5.1. Capa de engobe

En este apartado se estudiará la influencia de la proporción de circón o de otras materias primas alternativas, en la mezcla de materias primas que se utiliza para obtener la capa de engobe, sobre la calidad de la misma.

Como se ha comentado en la Introducción, la capa de engobe desempeña la doble misión de ocultar las variaciones de color del soporte y de proporcionar una base de color blanco sobre la que se puede aplicar o no efectos decorativos. Por tanto, a lo largo de este apartado, se ha utilizado, como criterio comparativo de su calidad, el valor de las dos propiedades más representativas de su efectividad, la opacidad y la blancura.

Los ensayos que se describen a continuación se han realizado utilizando un soporte cerámico de cocción roja, a fin de resaltar las posibles diferencias de color del soporte cocido debidas a diferentes razones.

En la tabla 5.1.1 se muestra los cambios del color, expresado en función de las coordenadas cromáticas correspondientes ( $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ ), que adquiere el soporte cerámico seleccionado para desarrollar este trabajo, cuando se modifica la temperatura máxima del ciclo térmico que se emplea para su cocción (Apartado 4.3.1.4). Se han ensayado cuatro temperaturas máximas: 1110, 1120, 1140 y 1160 °C. Teniendo en cuenta que la temperatura máxima del ciclo de cocción que habitualmente se emplea industrialmente es la de 1140 °C, la variación de las coordenadas cromáticas de los soportes cocidos, a las otras tres temperaturas, se ha referido a los valores correspondientes a 1140 °C.

**Tabla 5.1.1** Variación de las coordenadas cromáticas del soporte con la temperatura máxima del ciclo de cocción elegido.

$T_{\text{máx}}$ (°C)	$L^*(\pm 0,3)$	$a^*(\pm 0,08)$	$b^*(\pm 0,11)$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
1100	53,7	16,17	24,01	3,98	5,64	4,99	8,5
1120	52,5	13,77	21,93	2,79	3,24	2,91	5,2
1140	49,8	10,53	19,02	0	0	0	0
1160	42,9	5,52	12,72	-6,88	-5,01	-6,30	10,6

Cuando sobre este soporte se aplica una capa de la mezcla de materias primas ER, elegida para realizar esta parte del trabajo (apartado 4.1.1), y se cuece el conjunto empleando los mismos ciclos térmicos ensayados para el soporte, se obtiene una capa de engobe, sobre las piezas, de color blanco-amarillento cuyas coordenadas cromáticas, así como los índices de blancura y amarillez, se detallan en la tabla 5.1.2.

Si se comparan estos valores con los correspondientes obtenidos para el soporte solo (tabla 5.1.1), se puede apreciar la función de enmascaramiento del color del soporte que desempeña la capa de engobe.

**Tabla 5.1. 2** *Coordenadas cromáticas de la capa de engobe obtenida con la mezcla ER, aplicada sobre el soporte cerámico elegido, después de la cocción.*

$T_{\text{máx}} (^{\circ}\text{C})$	$L^{*}(\pm 0,3)$	$a^{*}(\pm 0,08)$	$b^{*}(\pm 0,11)$	$l_b(\pm 0,3)$	$l_a(\pm 0,3)$
1100	92,6	-0,30	5,62	74,0	10,9
1120	90,9	-0,60	4,48	75,3	8,6
1140	90,1	-0,71	3,36	77,5	6,4
1160	90,1	-0,80	3,12	78,3	5,8

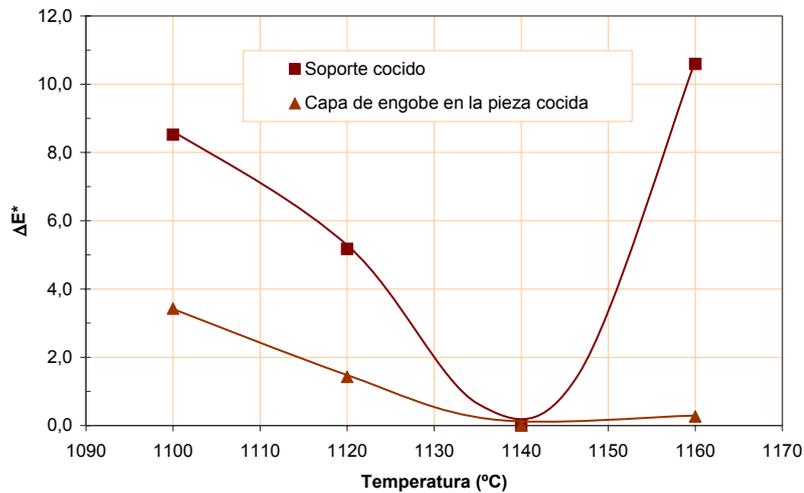
En efecto, si se compara la variación que experimentan, con la temperatura máxima del ciclo de cocción, las coordenadas cromáticas de la capa de engobe ER resultante, tomando como referencia los valores correspondientes a la temperatura de 1140°C (tabla 5.1.3), se puede observar que es bastante inferior a la obtenida con el soporte solo. En la figura 5.1.1 se ha representado el valor del parámetro  $\Delta E^{*}$  obtenido para el soporte y para la capa de engobe aplicada sobre el soporte, en la pieza cocida, a las cuatro temperaturas máximas ensayadas. De la representación resultante se deduce claramente el papel que desempeña el engobe, como opacificante, pues difumina el cambio de color que experimenta el soporte con la variación de la temperatura máxima del ciclo de cocción.

**Tabla 5.1. 3** *Variación de las coordenadas cromáticas de la capa de engobe obtenida con la mezcla ER, aplicada sobre el soporte cerámico elegido, después de la cocción.*

$T_{\text{máx}}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta L^{*}$	$\Delta a^{*}$	$\Delta b^{*}$	$\Delta E^{*}$
1100	2,54	0,41	2,26	3,42
1120	0,87	0,11	1,12	1,42
1140	0	0	0	0
1160	0,07	-0,09	-0,24	0,27

La capacidad de la capa de engobe para ocultar el color del soporte sobre el que se aplica depende de su opacidad. El valor de esta propiedad depende no solo de la composición de la mezcla de materias primas que se aplica, sino también del espesor de la capa de engobe, de su grado de sinterización a las condiciones de cocción, etc.

Por otra parte, la blancura de la superficie de la capa de engobe, aplicada sobre un soporte cerámico, después de su cocción, depende de la blancura propia de la misma y de su opacidad. Cuanto más opaca es la capa de engobe mas se oculta o enmascara el color del soporte (sobre todo si es de cocción roja) y, por tanto, mayor es la blancura de la superficie de dicha capa.



**Figura 5.1. 1** Variación del parámetro  $\Delta E^*$  con la temperatura máxima de cocción, en la superficie del soporte y en la de la capa de engobe ensayada, después de la cocción.

Dada la importancia de disponer de valores fiables de estas dos propiedades y debido a que no se ha localizado en la bibliografía consultada ningún método estándar para determinarlas, se decidió poner a punto una metodología para poder medirlas por separado. Los ensayos necesarios para la puesta a punto se realizaron con la mezcla de materias primas denominada ER.

### 5.1.1. Metodología utilizada para caracterizar la capa de engobe

La experimentación previa, con el fin de poner a punto la metodología para determinar la blancura y la opacidad de la capa de engobe, se desarrolló utilizando la mezcla de materias primas ER, procediendo del modo que se describe a continuación.

Para medir la **blancura** se prepararon probetas cilíndricas, por prensado y posterior cocción a diferentes temperaturas máximas de cocción, determinando dicha propiedad en la forma que se describe en el apartado 4.4.1.3. En los ensayos realizados, además de medir el color de la probeta de engobe resultante, se determinaba su fundencia, a partir de los valores de la densidad aparente y de la absorción de agua.

Para evaluar la **opacidad**, dado que no se conocía la existencia de ningún método standard para su medida, se procedió a determinar las siguientes propiedades o características:

- **Relación de contraste (RC):** Este parámetro se utiliza en otros sectores industriales, como papel y pinturas, para la determinación de la opacidad de dichos productos<sup>93,94,95</sup>.

- **Valor de la coordenada cromática L\*** de la superficie de la capa de engobe, aplicada sobre soporte, en una pieza cocida. Según HUNTER<sup>88</sup>, el valor de la coordenada cromática L\* puede utilizarse en materiales cerámicos blancos, como un dato más, para evaluar su opacidad.
- **Variación del color de la superficie de la capa de engobe, aplicada sobre soporte de cocción roja, en una pieza cocida, con la temperatura máxima del ciclo de cocción.** Dado que una de las funciones de la capa de engobe es la de ocultar los cambios de color del soporte, se puede utilizar las variaciones de color que experimenta la superficie de dicha capa, con la temperatura máxima del ciclo de cocción, para evaluar la opacidad del engobe. En efecto, la opacidad de la capa de engobe será tanto mayor cuanto menos se acusen, al determinar las coordenadas cromáticas de su superficie, los cambios de color que experimenta el soporte sobre el que se ha aplicado.

#### 5.1.1.1. Blancura de las probetas de engobe (mezcla ER)

En la tabla 5.1.4 se muestran los resultados obtenidos al determinar las coordenadas cromáticas y la blancura de las probetas cocidas, confeccionadas con la mezcla de materias primas ER, utilizando el método propuesto.

**Tabla 5.1. 4** *Coordenadas cromáticas, índices de blancura, amarillez y fundencia de las probetas de engobe obtenidas a partir de la mezcla ER.*

T <sub>máx</sub> (°C)	Dap (±0,002) (g/cm <sup>3</sup> )	A.a (±0,2) (%)	L*(±0,3)	a*(±0,08)	b*(±0,11)	lb(±0,3)	la(±0,3)
1100	2,053	11,8	93,5	0,08	6,68	72,0	13,1
1120	2,165	9,2	92,1	0,00	6,80	70,0	13,4
1140	2,368	5,1	91,6	-0,18	6,48	70,4	12,7
1160	2,589	0	91,7	-0,39	5,98	71,8	11,6
1180	2,592	0	92,0	-0,50	2,73	73,0	11,0

Como puede apreciarse el índice de blancura (lb) y la coordenada L\* presentan valores ligeramente más bajos a las temperaturas máximas intermedias ensayadas.

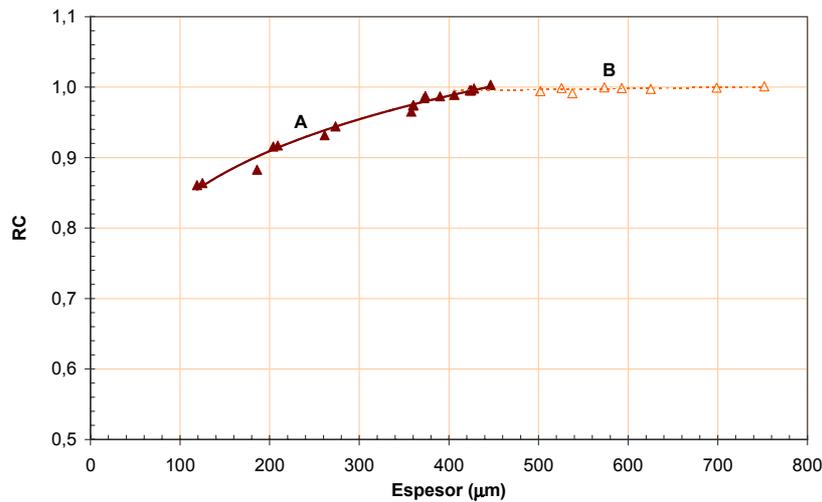
#### 5.1.1.2. Opacidad de la capa de engobe (mezcla ER)

##### 5.1.1.2.1. “Relación de contraste”

El método utilizado, que se detalla en el Apéndice A, consiste en determinar un parámetro denominado “**relación de contraste**”, que se define como el

cociente entre la reflectancia de una capa de engobe depositada sobre un soporte negro ( $R_n$ ) y la reflectancia de esa misma capa de engobe depositada sobre un soporte blanco ( $R_b$ ). Cuanto más se aproxima el valor de dicha “relación de contraste” a la unidad, más opaco es el material. Se considera que un material es prácticamente opaco cuando presenta un valor de la “relación de contraste” igual o superior a 0,98.

Debido a que la opacidad de las capas de engobe depende en gran medida de su espesor, la determinación de la “relación de contraste” se ha realizado con capas de varios espesores, obteniéndose los resultados que se muestran en la figura 5.1.2, donde se ha representado la variación de la relación de contraste frente al espesor de capa de engobe ( $e$ ), para un ciclo de cocción con una temperatura máxima de  $1140^\circ\text{C}$ . Como se indica en el apéndice A, la variación de la relación de contraste con el espesor puede dividirse en dos tramos, uno en el que aumenta la opacidad con el espesor de la capa de engobe (tramo A en la figura 5.1.2) y otro en el que el valor de la relación de contraste permanece prácticamente constante e independiente del espesor (tramo B en la figura 5.1.2).



**Figura 5.1.2** Variación de la “relación de contraste” de la capa de engobe (mezcla ER) con el espesor de capa.  $T_{\text{máx}}=1140^\circ\text{C}$ .

A partir de estos datos, se puede obtener una ecuación de ajuste para el tramo A, y a partir de ella, interpolando, obtener la relación de contraste para los espesores que habitualmente se utilizan en la industria (alrededor de  $200\ \mu\text{m}$ ), así como el valor del espesor que se requiere para obtener una capa de engobe totalmente opaca; es decir, el valor del espesor para una relación de contraste de 0,98 (tabla 5.1.5).

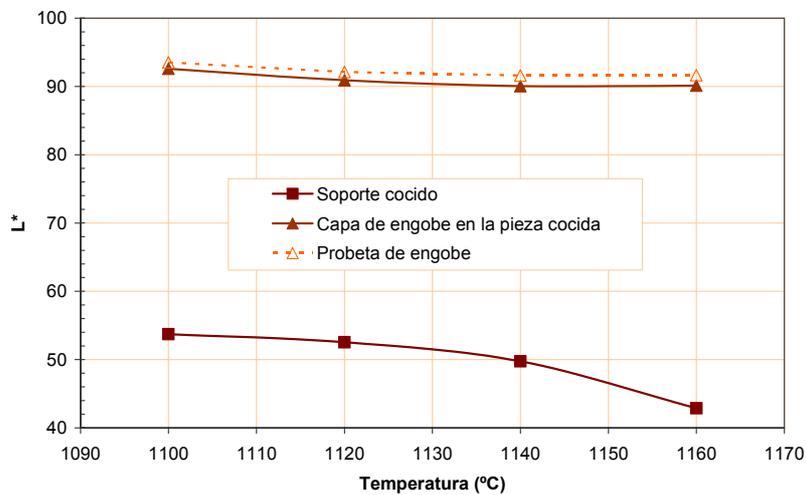
**Tabla 5.1. 5** Resultados de la determinación de la “relación de contraste” de la capa de engobe (mezcla ER).  $T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}C$ .

<b>RC<sub>200</sub> μm</b>	0,899±0,004
<b>e<sub>0,98</sub> (μm)</b>	373±13

5.1.1.2.2. Valor de la coordenada cromática L\* de la superficie de la capa de engobe, aplicada sobre un soporte de cocción roja, en piezas cocidas

Como se ha indicado anteriormente, el valor de la coordenada cromática L\* puede utilizarse para la determinación de la opacidad en materiales cerámicos blancos, por lo que se pensó en utilizarla para la evaluación de la opacidad de las capas de engobe.

En la figura 5.1.3 se ha representado la variación, con la temperatura máxima de cocción, de la coordenada cromática L\* de tres materiales: de probetas de engobe cocidas (confeccionadas a partir de la mezcla ER), de un soporte cerámico de cocción roja y de la superficie de la capa de engobe, aplicada sobre dicho soporte, en la pieza cocida. Como puede apreciarse en dicha figura, el valor de la coordenada cromática L\* de la de la superficie de la capa de engobe aplicada sobre el soporte es muy similar al valor de dicha coordenada de las probetas de engobe, lo cual indica que se trata de un engobe bastante opaco.



**Figura 5.1. 3** Variación de la coordenada cromática L\* de la superficie de las probetas ensayadas, con la temperatura máxima de cocción del ciclo térmico empleado.

Con el objeto de poder cuantificar la opacidad de las capas de engobe a partir de la medida de la coordenada cromática  $L^*$ , se ha procedido a establecer una relación entre dicha coordenada cromática, determinada sobre la superficie de la capa de engobe aplicada en las piezas cocidas, y la “relación de contraste”. Para ello, se han aplicado capas de engobe de diferente espesor sobre el soporte cerámico, de cocción roja, que se viene utilizando en este trabajo, cociéndose las piezas hasta la temperatura máxima de 1140°C. En las las piezas cocidas se determinó las coordenadas cromáticas de la superficie de la capa de engobe, así como el espesor de la misma (mediante la realización de un corte transversal de dicha capa y posterior medida con una lupa estereoscópica). En la tabla 5.1.6 se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 5.1. 6** *Coordenadas cromáticas e índices de blancura y amarillez de la superficie de la capa de engobe aplicada en piezas cocidas, correspondientes a diferentes espesores de capa (mezcla ER).  $T_{m\acute{a}x} = 1140^{\circ}C$ .*

Esesor ( $\mu m$ )	$L^*(\pm 0,3)$	$a^*(\pm 0,08)$	$b^*(\pm 0,11)$	$Ib(\pm 0,3)$	$Ia(\pm 0,3)$
0	49,7	10,53	19,02	--	--
85 $\pm$ 8	83,2	0,18	0,53	77,6	1,5
157 $\pm$ 8	87,4	-0,37	1,75	79,0	3,6
181 $\pm$ 4	88,2	-0,61	2,06	79,1	4,0
233 $\pm$ 4	90,8	-0,81	3,98	76,6	7,5
269 $\pm$ 6	90,2	-0,74	3,36	77,6	6,4
316 $\pm$ 6	91,3	-0,72	4,50	75,6	8,5
381 $\pm$ 4	91,6	-0,67	5,24	73,8	10,0
560 $\pm$ 7	92,4	-0,59	5,85	73,0	11,2

Como puede comprobarse, a medida que aumenta el espesor de la capa de engobe se produce un aumento en el valor de la coordenada cromática  $L^*$ , llegando a obtenerse valores de dicha coordenada similares a los obtenidos para la superficie de las probetas confeccionadas solo con el engobe (tabla 5.1.4).

Para los espesores de la capa de engobe comprendidos entre 100 y 450  $\mu m$ , se puede calcular el valor aproximado de la “relación de contraste” (RC), mediante la ecuación que relaciona dicha propiedad con el espesor (e):

$$\text{Log(RC)} = -0,32 + 0,119 \cdot \log(e) \quad [5.1.1]$$

Ver apéndice C (tabla C.3). Mediante esta ecuación se han obtenido los datos que se muestran en la tabla 5.1.7.

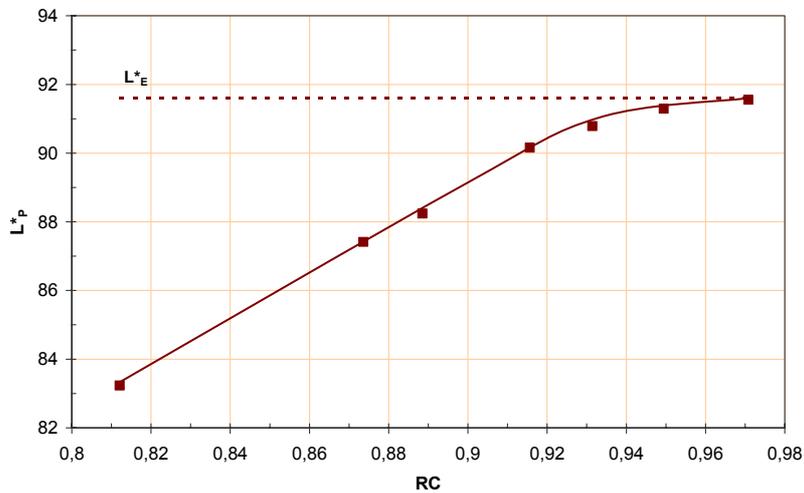
En la figura 5.1.4 se ha representado, en coordenadas rectangulares, el valor de la coordenada cromática  $L^*$  obtenido para la superficie de la capa de engobe aplicada en piezas cocidas ( $L^*_p$ ) frente al de la “relación de contraste” (RC). Como puede apreciarse, existe una relación lineal entre el

valor de  $L^*_p$  y el valor de RC en el intervalo mas bajo de valores de esta última propiedad que se proponga hasta el valor  $RC=0,92$ . A partir de este valor la mencionada representación adopta la forma de una línea curva.

De este resultado se deduce que es posible utilizar la coordenada cromática  $L^*$  para estimar la opacidad de una capa de engobe aplicada sobre una pieza cocida. Se debe tener en cuenta que el valor de esta coordenada está también influenciado por el color del propio engobe.

**Tabla 5.1. 7** Relación entre la coordenada cromática  $L^*$ , medida sobre la superficie de la capa de engobe aplicada en las piezas cocidas, y la relación de contraste (RC) de dicha capa.  $T_{máx} = 1140^{\circ}C$ .

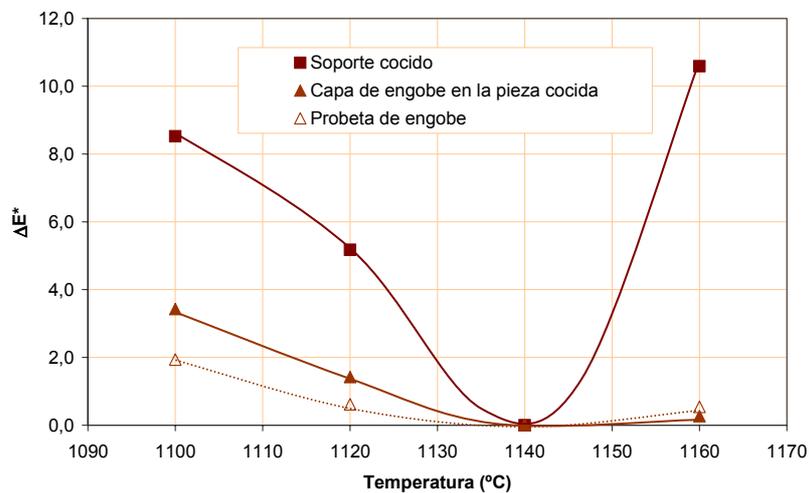
Espesor ( $\mu m$ )	$L^*_p(\pm 0,3)$	RC
0	49,7	--
85 $\pm$ 8	83,2	0,812 $\pm$ 0,009
157 $\pm$ 8	87,4	0,874 $\pm$ 0,006
181 $\pm$ 4	88,2	0,889 $\pm$ 0,005
233 $\pm$ 4	90,8	0,916 $\pm$ 0,004
269 $\pm$ 6	90,2	0,931 $\pm$ 0,003
316 $\pm$ 6	91,3	0,949 $\pm$ 0,003
381 $\pm$ 4	91,6	0,971 $\pm$ 0,004
560 $\pm$ 7	92,4	--



**Figura 5.1. 4** Relación entre la coordenada cromática  $L^*$ , medida sobre la superficie de la capa de engobe aplicada en las piezas cocidas, y la relación de contraste (RC) de dicha capa.  $T_{máx} = 1140^{\circ}C$ .

### 5.1.1.2.3. Variación del color de la superficie de la capa de engobe aplicado sobre soporte en piezas cocidas con la temperatura máxima del ciclo de cocción

Como ya se ha indicado anteriormente, la capacidad que tiene un engobe de ocultar el color del soporte es representativa de su opacidad. Si a la figura 5.1.1, en la que se había representado la variación de color ( $\Delta E^*$ ) en función de la temperatura máxima de cocción, se incorpora la variación de color que experimenta la superficie de la probeta confeccionada solo con engobe al modificar dicha temperatura (figura 5.1.5), se confirma que la capa de engobe oculta la variación del color del soporte ocasionada por la modificación de la temperatura máxima de cocción. En efecto, la variación de color observada en la superficie de la capa de engobe aplicada sobre el soporte, en piezas cocidas, es del mismo orden de magnitud que la variación de color experimentada por las probetas de engobe cocidas.



**Figura 5.1.5** Variación del parámetro  $\Delta E^*$  de la superficie de las probetas ensayadas, con la temperatura máxima de cocción del ciclo térmico empleado.

Por tanto, la variación que experimenta el color de la superficie de la capa de engobe, en las piezas cocidas, con la temperatura máxima del ciclo de cocción puede utilizarse también como un método para cuantificar la opacidad de dicha capa de engobe aunque, en este caso no se ha podido obtener ninguna correlación entre  $\Delta E^*$  y las otras dos propiedades ( $L^*$  y RC).

### 5.1.2. Ensayos con la capa de engobe obtenida a partir de la mezcla E0Zr (análoga a la ER pero exenta de circón)

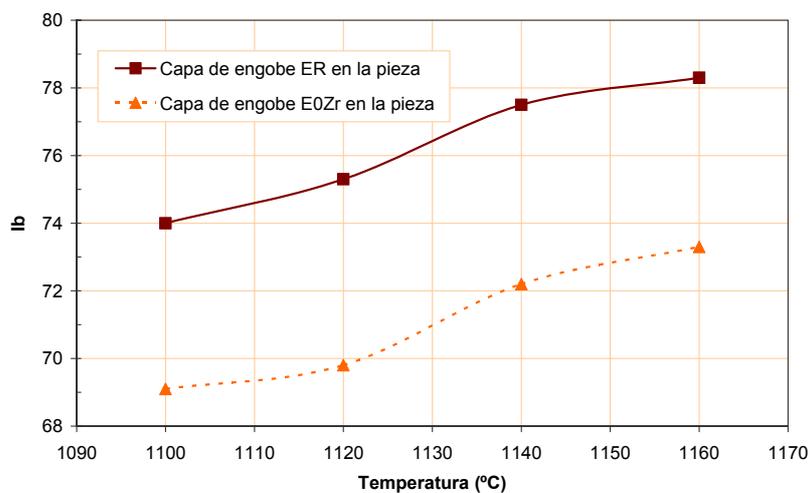
Para poner de manifiesto la función del circón en los engobes cerámicos que se vienen utilizando industrialmente, se realizaron los ensayos que se describen a continuación, junto con los resultados obtenidos, partiendo de una mezcla de materias primas (E0Zr) de composición análoga a la ER

excepto en lo referente al circón, que se había eliminado. Su composición se ha descrito en el apartado 4.1.1.

La mezcla **E0Zr** se aplicó sobre el mismo tipo de soporte de cocción roja empleado anteriormente, cociendo las piezas, con el mismo ciclo térmico que se viene ensayando, a diferentes temperaturas máximas. En la tabla 5.1.8 se muestran las coordenadas cromáticas y los índices de blancura y amarillez de la superficie de la capa de engobe de las piezas obtenidas. Al comparar estos valores con los obtenidos para el engobe resultante de aplicar la mezcla ER (figura 5.1.6), se aprecia claramente que la eliminación del circón en la mezcla de partida se traduce en una considerable disminución de la blancura de la capa de engobe resultante.

**Tabla 5.1. 8** *Coordenadas cromáticas e índices de blancura y amarillez de la superficie de la capa de engobe en las piezas cocidas (mezcla E0Zr).*

$T_{\text{máx}}$ (°C)	$L^*(\pm 0,3)$	$a^*(\pm 0,08)$	$b^*(\pm 0,11)$	$lb(\pm 0,3)$	$la(\pm 0,3)$
1100	86,4	-0,21	4,80	69,1	10,0
1120	82,1	-0,15	2,79	69,8	6,2
1140	78,0	-0,25	0,27	72,2	0,6
1160	78,8	-0,58	0,18	73,3	0,1



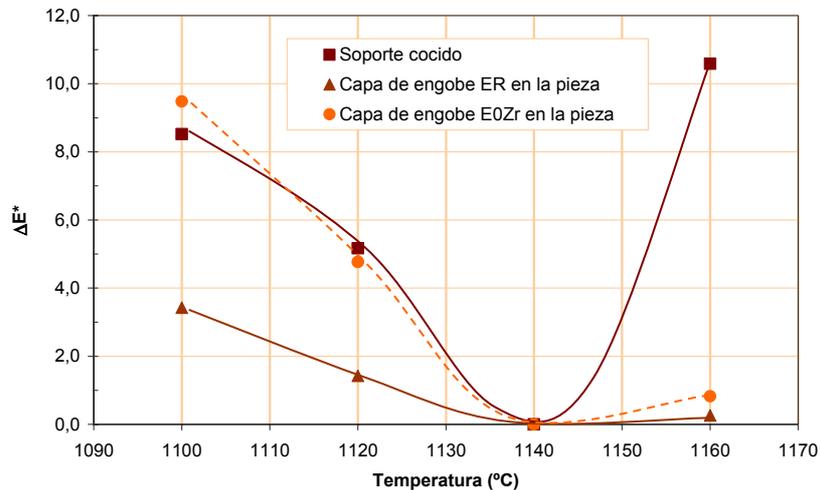
**Figura 5.1.6** *Variación del índice de blancura de la superficie de la capa de engobe con la temperatura, en las piezas cocidas a las que se aplicó las mezclas ER y E0Zr.*

También en este caso se ha calculado la “variación del color” de la superficie del engobe con la temperatura máxima de cocción, tomando como referencia los valores obtenidos a la temperatura de 1140°C. Los resultados se detallan en la tabla 5.1.9. Los valores de  $\Delta E^*$  obtenidos, junto con los contenidos en la figura 5.1.1, se han representado en la figura 5.1.7, en la que se puede apreciar que la “variación del color” de la superficie del engobe con la

temperatura máxima de cocción, en las piezas que se están estudiando, es mas acusada que en el caso de las piezas cuya capa de engobe se obtuvo a partir de la mezcla **ER**. Por otra parte, se observa que en el intervalo de temperatura correspondiente a las temperaturas máximas mas bajas, la variación de color observada es del mismo orden de magnitud que la obtenida para el soporte.

**Tabla 5.1. 9** Variación de las coordenadas cromáticas de la superficie de la capa de engobe aplicada en piezas cocidas (mezcla E0Zr) con la temperatura de cocción.

$T_{\text{máx}}$ (°C)	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
1100	8,3	0,04	4,53	9,5
1120	4,1	0,10	2,52	4,8
1140	0	0	0	0
1160	0,8	-0,33	-0,09	0,8



**Figura 5.1. 7** Variación del parámetro  $\Delta E^*$  de la superficie de las probetas ensayadas, con la temperatura máxima de cocción del ciclo térmico empleado.

Todos estos resultados ponen de manifiesto que la eliminación del circonio, en la mezcla de materias primas de partida, produce una disminución considerable de la blancura de la superficie de la capa de engobe en las piezas cocidas y un aumento de la variación del color con la temperatura máxima de cocción.

La disminución de la blancura de las piezas al eliminar el circonio en la composición del engobe puede deberse a dos factores:

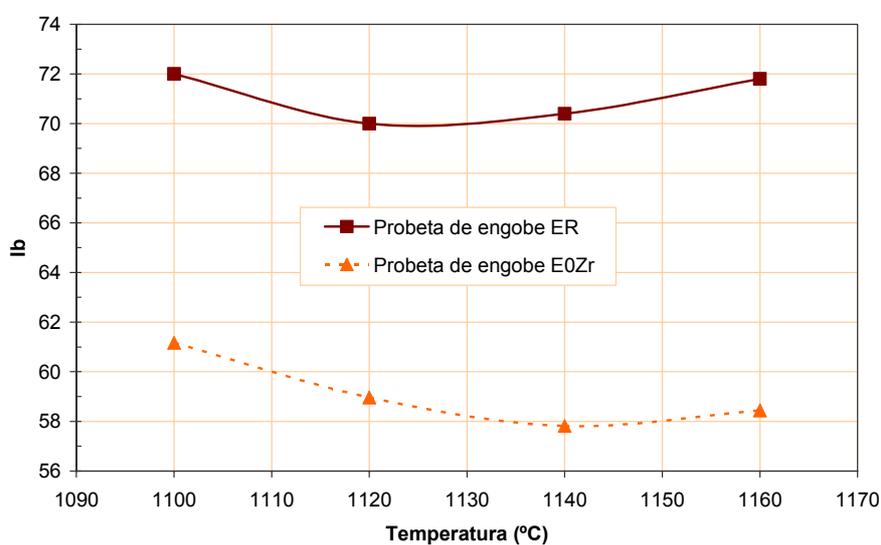
- A la disminución de la blancura del propio engobe.
- A la disminución de la opacidad de la capa de engobe en las piezas cocidas.

## 5.1.2.1. Blancura de las probetas de engobe (mezcla E0Zr)

En la tabla 5.1.10 se indican los resultados obtenidos a partir de la caracterización del engobe E0Zr mediante la obtención de probetas del mismo por prensado y posterior cocción utilizando el ciclo térmico habitual. Como puede observarse, la eliminación del circón en la mezcla de partida conlleva un ligero aumento de la fundencia del engobe y una disminución de la blancura del mismo. En la figura 5.1.8 se ha representado la variación del índice de blancura de la superficie de las probetas de engobe E0Zr con la temperatura de cocción, comparándolo con los valores obtenidos para las probetas del engobe ER. En dicha figura se aprecia que, al eliminar el circón en la mezcla de partida se produce una disminución de la blancura de las probetas de engobe, lo cual debe traducirse en una disminución de dicha propiedad en la superficie de la capa de engobe de las piezas.

**Tabla 5.1. 10** Coordenadas cromáticas, índices de blancura, amarillez y fundencia de las probetas de engobe E0Zr.

$T_{\text{máx}}$ (°C)	Dap ( $\pm 0,002$ ) (g/cm <sup>3</sup> )	A.a ( $\pm 0,2$ ) (%)	L*( $\pm 0,3$ )	a*( $\pm 0,08$ )	b*( $\pm 0,11$ )	lb( $\pm 0,3$ )	la( $\pm 0,3$ )
1100	1,813	12,2	90,1	0,31	9,20	61,2	18,4
1120	2,067	7,5	88,5	0,11	9,35	59,0	18,8
1140	2,223	3,3	86,7	-0,15	9,07	57,8	18,4
1160	2,444	0,1	86,0	-0,42	8,51	58,4	17,2



**Figura 5.1. 8** Variación del índice de blancura con la temperatura de las probetas de engobe obtenidas a partir de las mezclas ER y E0Zr.

5.1.2.2. Opacidad de la capa de engobe (mezcla E0Zr)

5.1.2.2.1. Relación de contraste

Operando del mismo modo que con el engobe ER, se ha obtenido la variación de la relación de contraste con el espesor de la capa de engobe, obtenido a partir de la mezcla E0Zr. En la figura 5.1.9 se comparan los resultados obtenidos con los resultantes de la caracterización del engobe ER. Puede observarse que para todos los espesores ensayados la relación de contraste, y por tanto la opacidad, del engobe obtenido a partir de la mezcla E0Zr es inferior a la que resulta de la aplicación de la mezcla ER.

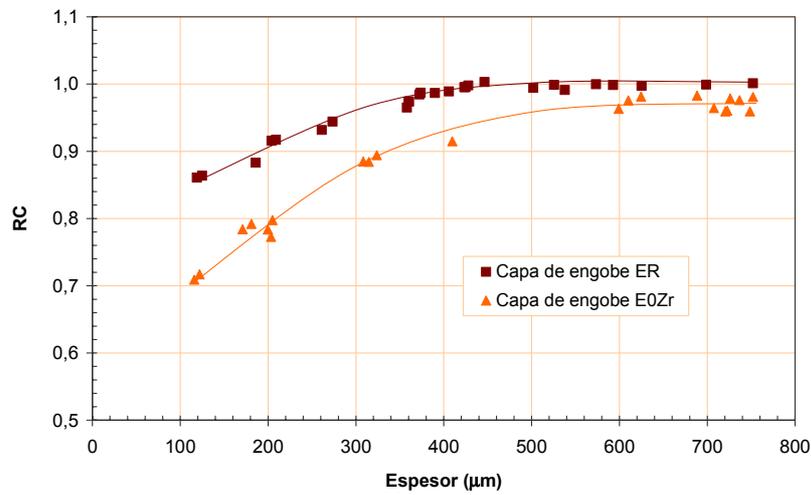
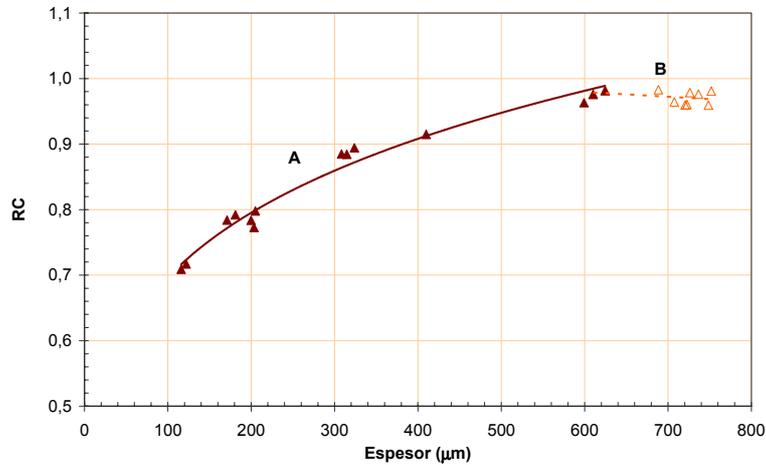


Figura 5.1.9 Variación de la relación de contraste de la capa de engobe en función de su espesor.  $T_{m\acute{a}x} = 1140^{\circ}C$ .

Si se opera del mismo modo que en los ensayos realizados con las capas de engobe obtenidas a partir de la mezcla ER, como se indica en el apartado C.1.1.2, en este caso también se puede dividir la curva de ajuste de los puntos experimentales en dos tramos A y B (figura 5.1.10), obteniéndose una ecuación de ajuste par el tramo A así como los valores de los parámetros  $RC_{200\mu m}$  y  $e_{0,98}$ . Los resultados obtenidos se detallan en la tabla 5.1.11. Comparando los valores de dichos parámetros con los obtenidos para la capa de engobe resultante de aplicar la mezcla ER (tabla 5.1.12), se confirma que la capa obtenida a partir de la mezcla E0Zr presenta menor opacidad que la resultante de aplicar la mezcla ER.

Tabla 5.1.11 Resultados de la medida de la opacidad de la capa de engobe. Mezcla E0Zr.  $T_{m\acute{a}x} = 1140^{\circ}C$ .

$RC_{200\mu m}$	0,789±0,010
$e_{0,98} (\mu m)$	570±64



**Figura 5.1. 10** Variación de la relación de contraste de la capa de engobe con su espesor. Mezcla E0Zr.  $T_{m\acute{a}x}= 1140^{\circ}C$ .

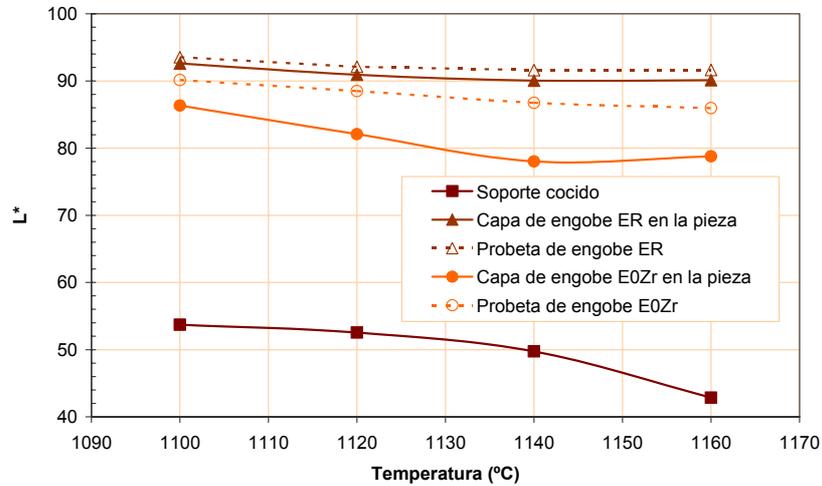
**Tabla 5.1. 12** Comparación de los resultados obtenidos para la opacidad de las capas de engobe. Mezclas ER y E0Zr.  $T_{m\acute{a}x}= 1140^{\circ}C$ .

Mezcla de partida	RC <sub>200 μm</sub>	e <sub>0,98</sub> (μm)
ER	0,899±0,004	373±13
E0Zr	0,789±0,010	570±64

5.1.2.2.2. Valor de la coordenada cromática L\* de la superficie de la capa de engobe

En la figura 5.1.11 se ha representado la variación, con la temperatura, de la coordenada cromática L\* de la superficie de la capa de engobe de las piezas cocidas resultantes de aplicar las mezclas E0Zr y ER, junto con los valores de dicha coordenada cromática determinados para las probetas de engobe cocidas obtenidas a partir de dichas mezclas. En el caso de las capas de engobe de las piezas cocidas resultantes de la aplicación de la mezcla E0Zr, el valor de dicha coordenada cromática difiere considerablemente del obtenido para la probeta de engobe correspondiente, a diferencia de lo que ocurre con los respectivos valores obtenidos para el engobe obtenido a partir de la mezcla ER, que son muy próximos. Este resultado confirma la menor opacidad de la capa de engobe que se obtiene a partir de la mezcla E0Zr.

También en este caso se ha procedido a determinar, para la temperatura máxima del ciclo de cocción de 1140°C, la variación de la coordenada cromática L\* con el espesor de la capa de engobe, en las piezas cocidas, resultantes de la aplicación de la mezcla E0Zr, obteniéndose los resultados que se detallan en la tabla 5.1.13.



**Figura 5.1.11** Variación de la coordenada cromática  $L^*$  con la temperatura de cocción para los diferentes ensayos realizados.

**Tabla 5.1.13** Coordenadas cromáticas e índices de blancura y amarillez de las capas de engobe de diferente espesor, en las piezas cocidas resultantes de la aplicación de la mezcla E0Zr.  $T_{m\acute{a}x} = 1140^{\circ}\text{C}$ .

Espesor de la capa de engobe( $\mu\text{m}$ )	$L^*(\pm 0,3)$	$a^*(\pm 0,08)$	$b^*(\pm 0,11)$	$lb(\pm 0,3)$	$la(\pm 0,3)$
0	49,7	10,53	19,02	67,8	4,7
114 $\pm$ 9	70,9	1,51	0,69	63,0	3,5
137 $\pm$ 7	75,8	0,84	0,87	67,9	3,1
183 $\pm$ 8	78,3	0,52	1,45	69,2	4,0
225 $\pm$ 8	81,4	-0,20	2,24	70,6	5,0
269 $\pm$ 6	82,8	-0,42	2,93	70,3	6,2
315 $\pm$ 7	83,7	-0,66	3,53	69,5	7,2
391 $\pm$ 5	85,1	-0,78	4,64	68,1	9,3
522 $\pm$ 9	86,7	-0,90	6,42	54,9	12,6

Como puede comprobarse, al aumentar el espesor de la capa de engobe se incrementa el valor de la coordenada cromática  $L^*$ , llegando a obtenerse valores de la misma similares a los determinados para las probetas de engobe (tabla 5.1.10).

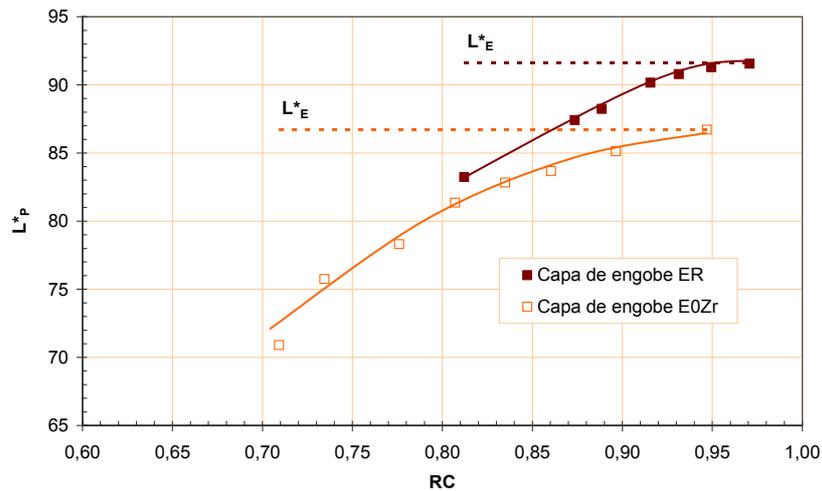
Para los diferentes espesores de la capa de engobe ensayados, se puede obtener, mediante la ecuación que relaciona la relación de contraste con el espesor (Apéndice C, tabla C.6 y ecuación 5.1.2), el valor de la relación de contraste. En la tabla 5.1.14 se muestran los resultados obtenidos.

$$\text{Log(RC)} = -0,54 + 0,19 \cdot \log(e)$$

[5.1.2]

**Tabla 5.1. 14** Valores de la coordenada cromática  $L^*$  en las piezas cocidas obtenidas a partir de la mezcla E0Zr y de la relación de contraste de dicha capa de engobe. Influencia del espesor de la capa de engobe.  $T_{\text{máx}} = 1140^\circ\text{C}$

Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$L_p^*(\pm 0,3)$	RC
0	49,7	--
114 $\pm$ 9	70,9	0,709 $\pm$ 0,015
137 $\pm$ 7	75,8	0,734 $\pm$ 0,013
183 $\pm$ 8	78,3	0,776 $\pm$ 0,011
225 $\pm$ 8	81,4	0,807 $\pm$ 0,010
269 $\pm$ 6	82,8	0,835 $\pm$ 0,010
315 $\pm$ 7	83,7	0,860 $\pm$ 0,011
391 $\pm$ 5	85,1	0,896 $\pm$ 0,014
522 $\pm$ 9	86,7	0,947 $\pm$ 0,019



**Figura 5.1. 12** Variación de la coordenada cromática  $L^*$  de las capas de engobe en las piezas cocidas ( $L_p^*$ ) con la relación de contraste de las capas de engobe obtenidas al aplicar las mezclas ER y E0Zr.  $T_{\text{máx}} = 1140^\circ\text{C}$ .

En la figura 5.1.12 se ha representado el valor de la coordenada cromática  $L^*$  de la capa de engobe en las piezas cocidas ( $L_p^*$ ), obtenidas por aplicación de las mezclas ER y E0Zr, frente a la relación de contraste. Como puede apreciarse, en ambos casos, cuando la relación de contraste de las capas de engobe de las piezas cocidas se aproxima a la unidad, el valor de su coordenada cromática  $L^*$  tiende a coincidir con el de la probeta de engobe cocida correspondiente ( $L_E^*$ ) obteniéndose, por tanto, para un mismo valor de la relación de contraste, es decir, para un misma opacidad de la capa de engobe, valores mayores de la coordenada cromática  $L^*$  en las piezas

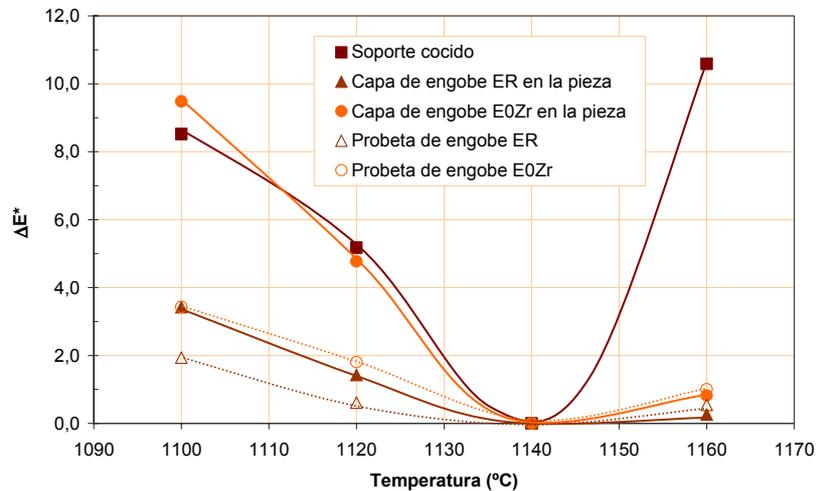
resultantes de aplicar el engobe ER, como era de esperar, debido a su mayor blancura.

Estos resultados ponen de manifiesto que, la eliminación del circón en la mezcla de partida, se traduce en una reducción en la blancura de la capa de engobe de las piezas cocidas que es consecuencia no solo de la disminución de la opacidad de dicha capa sino también de la reducción de la blancura del engobe que la forma.

#### 5.1.2.2.3. Variación del color de las piezas con la temperatura de cocción

La figura 5.1.13, se ha obtenido incorporando a la representación de la figura 5.1.7 la variación de color ( $\Delta E^*$ ) en función de la temperatura máxima de cocción de la capa de engobe en las piezas cocidas obtenidas a partir de las mezclas ER y E0Zr. En dicha figura se puede apreciar que la capa de engobe de las piezas cocidas obtenidas a partir de la mezcla E0Zr presentan una variación de color con la temperatura bastante mayor que la de las preparadas con la mezcla ER, siendo esta ultima casi del mismo orden que la experimentada por  $\Delta E^*$  en las probetas obtenidas a partir de la mezcla ER.

Estos resultados ponen de manifiesto, por una parte, que la capa de engobe, de las piezas cocidas, obtenida a partir de la mezcla ER tiene mayor capacidad para ocultar las variaciones de color del soporte que la resultante de la mezcla E0Zr y, por otra, que el color del engobe obtenido a partir de la mezcla ER es más estable con la temperatura que el color del engobe obtenido a partir de la mezcla E0Zr.



**Figura 5.1. 13 Variación del parámetro  $\Delta E^*$  con la temperatura para los diferentes ensayos realizados.  $T_{m\acute{a}x} = 1140^{\circ}\text{C}$ .**

Como se ha indicado anteriormente, aunque este ensayo puede utilizarse como un método para cuantificar la opacidad, resulta complicado obtener

correlaciones de  $\Delta E^*$  con los otros dos parámetros:  $L^*$  y RC. Por ello, en el resto del trabajo no se utilizará esta característica para tratar de cuantificar la opacidad de las capas de engobe que se estudien.

### **5.1.3. Estudio del mecanismo de la opacificación del engobe causada por la presencia de circón en la mezcla de partida**

La opacificación de la capa de engobe que origina la presencia de circón en la mezcla de partida, puede deberse a dos causas:

1. A que las partículas de circón permanezcan parcial o totalmente insolubles en la fase vítrea que se forma durante la cocción de modo que, al enfriar, continúen dispersas en el seno de la misma.
2. En el caso de que las materias primas de la mezcla de partida fundan total o parcialmente durante la cocción, pueden además formarse cristales de silicato de circonio (con estructura de circón) de tamaño adecuado, por desvitrificación, durante el periodo de temperatura máxima o durante el periodo de enfriamiento del ciclo de cocción.

Para determinar si una de ellas o ambas, son las causantes de la opacificación del engobe, se procedió a la realización de los ensayos que se describen a continuación.

Se prepararon tres probetas prensadas a partir de la mezcla de partida ER. Una de ellas se conservó "en crudo", denominándola ER-CRUDO, otra se sometió al ciclo de cocción que se viene ensayando, de 1140°C de temperatura máxima (ER-1140), y la tercera se sometió a un ciclo de cocción análogo al anterior en lo referente a los periodos de precalentamiento y de temperatura máxima, sacándola del horno a 1140°C y dejándola enfriar súbitamente a la temperatura ambiente (ER-1140S).

En estos dos últimos ensayos se pretendía estudiar en que tramos o periodos de ciclo de cocción se formaban cristales de silicato de circonio, caso de que se produjera su desvitrificación a partir del fundido, ya que al enfriar rápidamente la probeta se impedía que dicho fenómeno se tuviera lugar durante el periodo de enfriamiento de dicho ciclo.

De las probetas resultantes de estos ensayos se tomaron muestras que se analizaron por difracción de rayos X (DRX) y con el microscopio electrónico de barrido (MEB), en la forma descrita en el apartado 4.4.1.6.

En el apéndice C, apartado C.2.1, se muestra el difractograma obtenido para la muestra de la probeta ER-CRUDO (figura C.11); las fases cristalinas detectadas fueron: caolinita, illita, cuarzo, feldespatos y circón. En el apartado C.2.2, de dicho apéndice, se muestra el difractograma obtenido para la muestra de la probeta ER-1140 (figura C.12). En este segundo caso las fases cristalinas identificadas fueron: cuarzo, feldespatos y circón. Otro tanto se detectó al analizar la muestra de la probeta ER-1140S.

Al comparar las figuras C.11 y C.12 se aprecia que, durante el proceso de cocción, desaparece totalmente el mineral arcilloso (caolinita e illita) y se disuelven parcialmente los feldespatos (nefelina) y el cuarzo, ya que disminuye la intensidad de los picos correspondientes a estas fases en los difractogramas de las probetas ER-1140 y ER-1140S. En cambio, en ambos casos, se aprecia un ligero aumento de la intensidad del pico de circón.

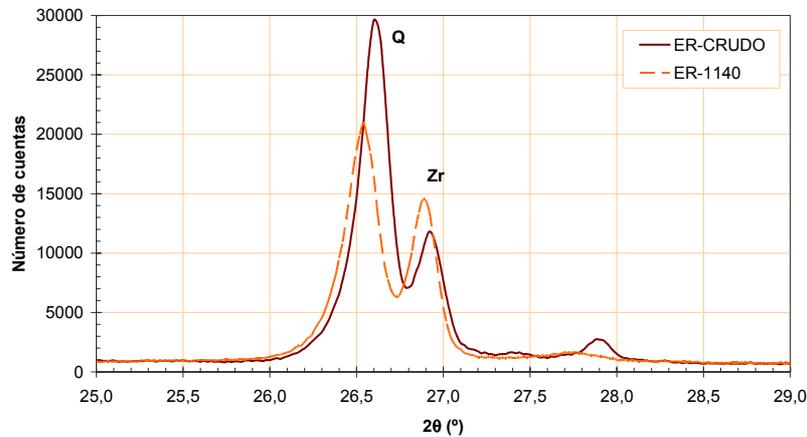
Para observar mejor el comportamiento de esta fase cristalina, se realizaron los ensayos de DRX con las tres muestras, en el intervalo del difractograma donde se sitúa el pico de máxima intensidad del circón. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras C.13 a C.15 (apartado C.2.3). A partir de estos difractogramas se determinó el área del pico del circón, cuyos valores se muestran en la tabla 5.1.15.

**Tabla 5.1. 15 Área del pico del circón.**

Probeta	Área del pico $2\theta=27,07^\circ$ (nº de cuentas·20)
ER-CRUDO	2187
ER-1140	2661
ER-1140S	2711

Al comparar los resultados obtenidos se observa que la intensidad del pico del circón prácticamente no varía entre las probetas ER-1140 y ER-1140S, ya que la diferencia del número de cuentas determinado está comprendida dentro del error estadístico de cálculo asociado a la determinación del área de los picos de difracción, que es igual a  $N^{1/2}$ , donde N es el número de cuentas medido. De este resultado se infiere que durante el periodo de enfriamiento del ciclo de cocción no desvitrifica circón de forma apreciable.

Al analizar la figura 5.1.14, en la que se ha superpuesto los difractogramas correspondientes a las probetas ER-CRUDO y ER-1140, y al comparar los valores de la intensidad del pico del circón expuestos en la tabla 5.1.15, se aprecia que se ha producido un incremento de la intensidad del pico del circón (identificado como Zr) en la probeta cocida. Este aumento se debe a que en el difractograma de la probeta cruda (ER-CRUDO) sólo se detecta el zirconio presente en los cristales de circón de la mezcla de partida, no poniéndose de manifiesto el zirconio presente en la frita que forma parte de dicha mezcla. Durante la cocción desvitrifica parte del zirconio que contenía dicha frita lo cual hace que aumente el contenido en circón en las probetas cocidas. Dado que, como se ha indicado en el párrafo anterior, no parece que la desvitrificación del circón se desarrolle de forma apreciable durante el periodo de enfriamiento del ciclo de cocción ensayado, puede admitirse que el fenómeno de cristalización de dicho componente se desarrolla únicamente durante los periodos de precalentamiento y de temperatura máxima de dicho ciclo.



**Figura 5.1. 14** Pico de máxima intensidad de las muestras de las probetas ER-CRUDO y ER-1140.

Finalmente, se procedió a estudiar con el microscopio electrónico de barrido las probetas ER-1100 y ER-1140. Dado que para realizar la observación era necesario embutir y pulir las muestras, este ensayo no pudo realizarse con la probeta de engobe cruda ya que, al intentar preparar las muestras, se desintegraban las probetas. Para superar esta dificultad se pensó en aumentar la consistencia de estas últimas probetas someténdolas a un tratamiento térmico a 1000°C, temperatura a la que no ha comenzado todavía la sinterización del material y la probeta ha adquirido suficiente resistencia mecánica como para poder ser embutida en resina y pulida.

La figura 5.1.15 se muestra la micrografía de la sección transversal de una muestra de la probeta ER-1000. En ella, se observan diferentes tipos y tamaños de partículas. Las de mayor tamaño corresponden al cuarzo (Q), las de tonalidad más oscura, y a la frita (F) las de tonalidad más clara. Las partículas de tamaño más pequeño corresponden al mineral arcilloso, a los feldespatos y al circón. Estas últimas son las de tonalidad blanca (Z). En la figura 5.1.16 se muestra un detalle de la sección de esta probeta donde se pueden apreciar con mayor claridad todos los tipos de partículas indicadas anteriormente.

En la figura 5.1.17 se muestra la micrografía de una sección transversal de la probeta ER-1140. En ella se aprecia con claridad la presencia de las partículas de cuarzo y de circón que no llegaron a disolverse en la fase vítrea que se forma durante la cocción de la mezcla de materias primas. En la micrografía realizada a mayores aumentos (figura 5.1.18) se distinguen con claridad los dos tipos de partículas mencionadas, embebidas en una matriz vítrea (V) que se formó principalmente a partir de la frita y la nefelina (feldespatos) contenidas en la mezcla de partida. En el seno de dicha matriz vítrea se pueden observar los cristales aciculares (Z-d) de silicato de circonio que desvitrifican, con estructura de circón, a partir de la fase fundida que se

forma durante la cocción, ya que ésta contiene sílice y óxido de circonio que procede de una de las fritas presentes en la mezcla de partida (frita A).

El aspecto de las partículas de circonio que aparecen en la microfotografía de la muestra de la probeta ER-1140, parece indicar que éstas no se han disuelto, ni siquiera parcialmente, durante la cocción, ya que conservan los cantos vivos. Esta conclusión está de acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos de difracción de rayos X.

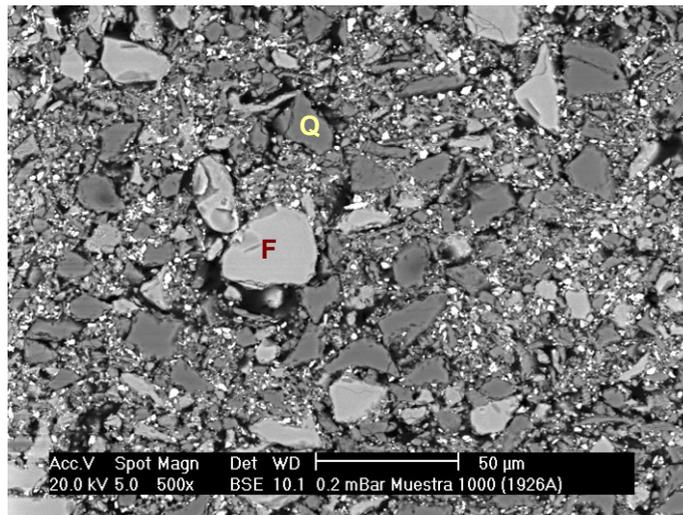


Figura 5.1. 15 Micrografía de la sección de la probeta ER-1000°C.

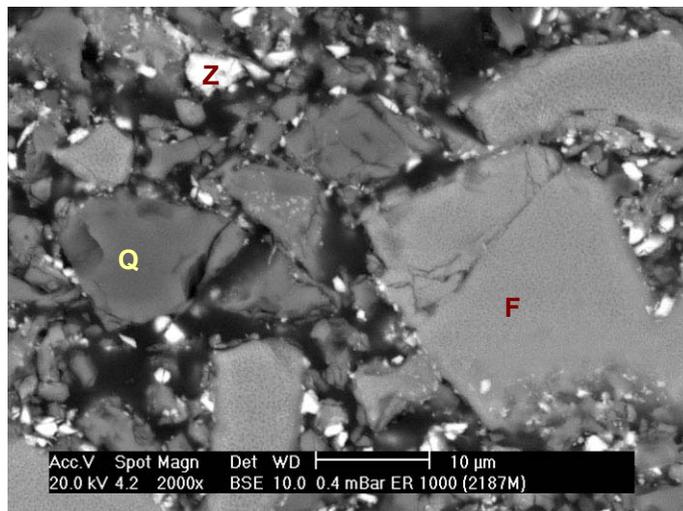
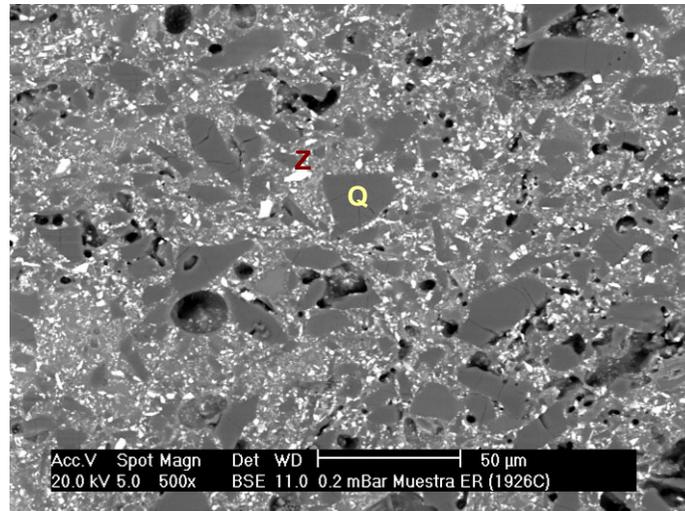
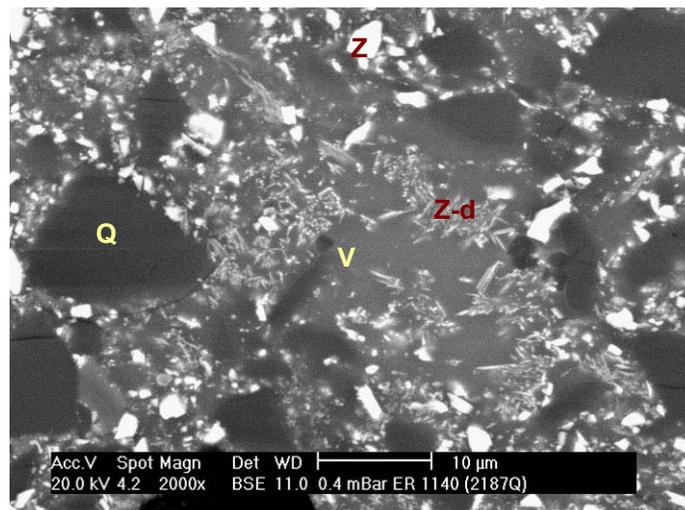


Figura 5.1. 16 Micrografía de un detalle de la sección de la probeta ER-1000.

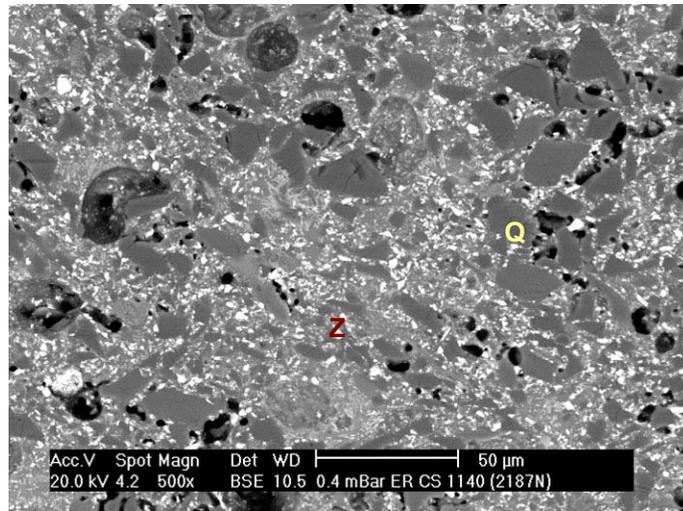


**Figura 5.1. 17** Micrografía de la sección de la probeta ER-1140.

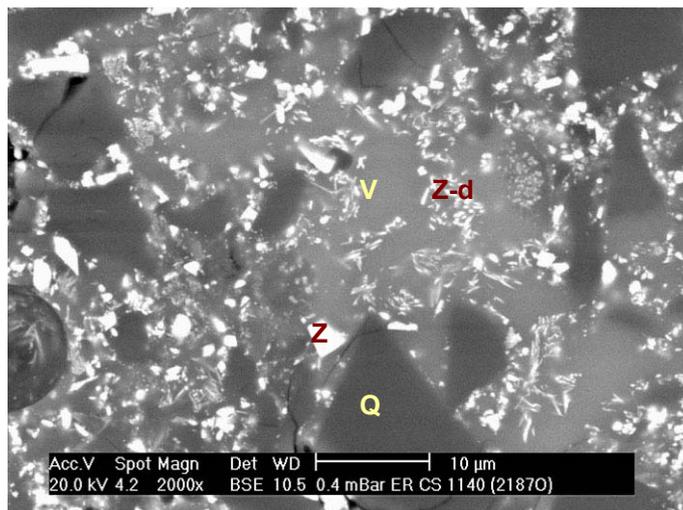


**Figura 5.1. 18** Micrografía de un detalle de la sección de la probeta ER-1140.

Al observar las microfotografías de la sección transversal de la probeta de engobe ER-1140S, sometida a enfriamiento súbito (figuras 5.1.19 y 5.1.20), se aprecia que la estructura es muy similar a la obtenida para la probeta ER-1140, lo cual confirma que durante el periodo de enfriamiento del ciclo de cocción no se modifica la microestructura que alcanza el engobe al final del periodo de temperatura máxima del ciclo de cocción, tal como se había deducido del análisis de los correspondientes difractogramas.



**Figura 5.1. 19** Micrografía de la sección de la probeta ER-1140S.



**Figura 5.1. 20** Micrografía de un detalle de la sección de la probeta ER-1140S.

#### **5.1.4. Influencia del contenido en circonio de la mezcla de partida sobre las propiedades de la capa de engobe resultante**

Con el fin de tratar de optimizar la proporción de circonio en la mezcla de partida, se procedió a ensayar diferentes composiciones, tomando como base la correspondiente a la mezcla de partida ER. Para ello se mantuvo invariable el contenido en todos los componentes de la mezcla de partida excepto el del circonio que se fue modificando. De este modo se prepararon tres nuevas mezclas de materias primas que se han designado como E8Zr,

E24Zr y E32Zr, que tenían un contenido en circonio del 8, 24 y 32 % en peso, respectivamente. En el apartado 4.1.1 se detallan sus composiciones (tabla 4.2).

Con cada una de estas mezclas se repitieron los ensayos de caracterización realizados con las mezclas ER y E0Zr, obteniéndose los resultados que se describen a continuación.

En la tabla 5.1.16 se muestran los resultados correspondientes a la determinación de las coordenadas cromáticas de la superficie de la capa de engobe en piezas cocidas, utilizando el ciclo térmico antes descrito, a diferentes temperaturas máximas.

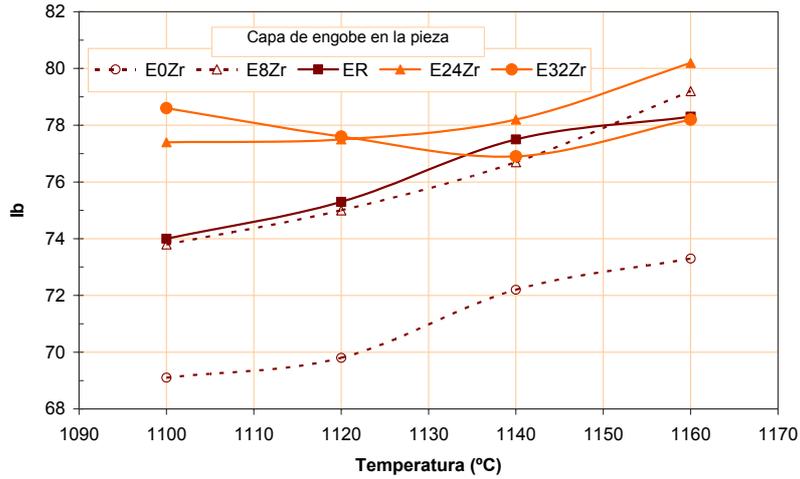
**Tabla 5.1. 16** *Coordenadas cromáticas e índices de blancura y amarillez de la capa de engobe, en piezas cocidas a diferentes temperaturas máximas. Influencia del contenido en circonio de la mezcla de partida.*

Engobe	T <sub>máx</sub> (°C)	L*(±0,3)	a*(±0,08)	b*(±0,11)	Ib(±0,3)	Ia(±0,3)
E8Zr	1100	91,0	-0,42	5,01	73,8	9,8
	1120	88,3	-0,65	3,49	75,0	6,8
	1140	87,5	-0,77	2,55	76,7	4,9
	1160	87,0	-0,80	1,52	79,2	3,3
E24Zr	1100	93,6	-0,39	4,80	77,4	9,2
	1120	93,0	-0,57	4,47	77,5	8,5
	1140	92,3	-0,71	4,01	78,2	7,5
	1160	91,3	-0,84	2,96	80,2	5,5
E32Zr	1100	94,0	-0,36	4,60	78,6	8,8
	1120	93,8	-0,41	4,84	77,6	9,3
	1140	93,6	-0,42	5,01	76,9	9,6
	1160	93,0	-0,62	4,34	78,2	8,2

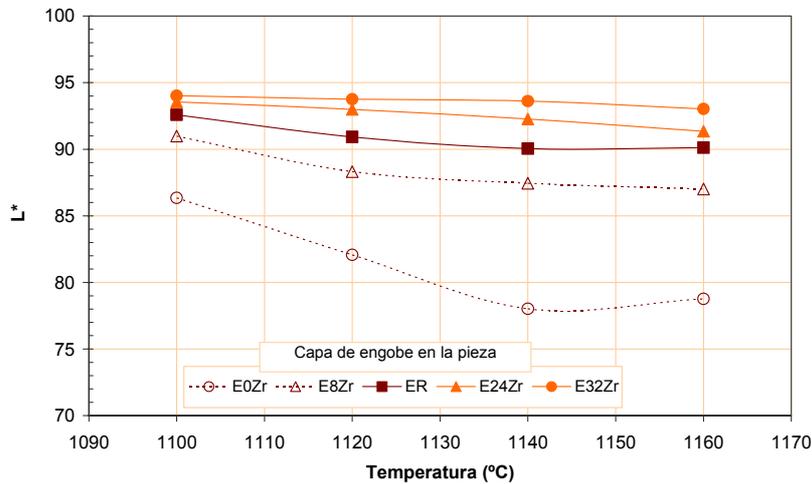
En la figura 5.1.21 se ha representado la variación del índice de blancura (Ib) con la temperatura máxima de cocción de la capa de engobe de las piezas cocidas, obtenidas a partir de las cinco mezclas estudiadas. Como puede apreciarse, al aumentar el contenido en circonio en la mezcla de partida del 8 al 24%, en peso, se produce un sensible aumento en el índice de blancura de la capa de engobe de las piezas cocidas. En cambio, dicho índice no se modifica al aumentar el porcentaje de circonio hasta el 32%, en las piezas cocidas a 1100 y 1120°C, disminuyendo ligeramente en las piezas cocidas a 1140 y 1160°C.

Estas últimas pequeñas diferencias se deben a que el índice de blancura se calcula a partir de los valores de la coordenada cromática L\* y de la coordenada cromática b\*, (b\*<0 azul, b\*>0 amarillo), por lo que cuanto mayor sea el valor de L\* y menor sea el valor de b\* (más azulado), mayor será el índice de blancura.

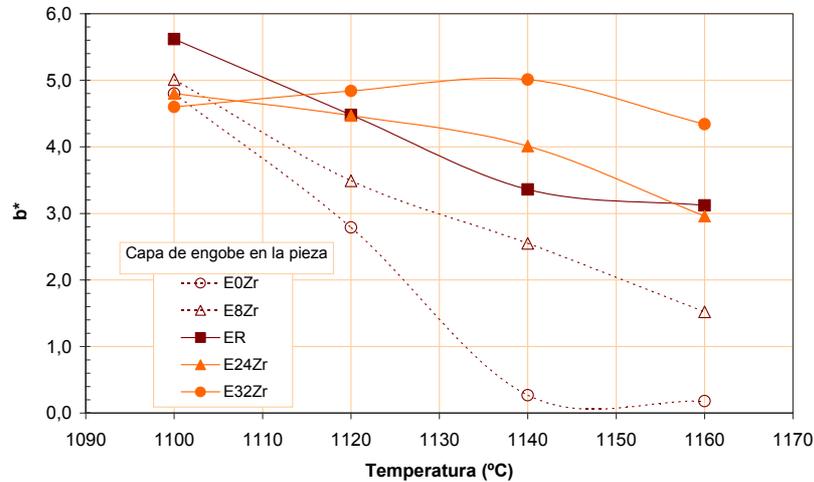
Para tratar de averiguar cuál de estas dos coordenadas era la responsable de la disminución de la blancura de la capa de engobe que se observa al pasar de un contenido de 24 a 32% de circonio en la mezcla de partida, a las dos temperaturas máximas mas altas ensayadas, se procedió a representar los valores respectivos de las coordenadas cromáticas  $L^*$  y  $b^*$  frente a la temperatura máxima de cocción (figuras 5.1.22 y 5.1.23).



**Figura 5.1. 21** Variación del índice de blancura de la capa de engobe, en las piezas cocidas, con la temperatura máxima del ciclo de cocción, para todas las composiciones de la mezcla de partida ensayadas.



**Figura 5.1. 22** Variación de la coordenada cromática  $L^*$  de la superficie de la capa de engobe, en las piezas cocidas, con la temperatura máxima del ciclo de cocción, para todas las composiciones de la mezcla de partida ensayadas.



**Figura 5.1.23** Variación de la coordenada cromática  $b^*$  de la superficie de la capa de engobe, en las piezas cocidas, con la temperatura máxima del ciclo de cocción, para todas las composiciones de la mezcla de partida ensayadas.

En la figura 5.1.22 se observa que al aumentar la cantidad de circonio en el engobe se produce un aumento de la coordenada cromática  $L^*$ , es decir, se obtienen capas de engobe más opacas. En la figura 5.1.23 se aprecia que al aumentar la proporción de circonio en la mezcla de partida se produce, en el intervalo de 1120-1160°, un aumento de la coordenada cromática  $b^*$ , es decir, se obtienen tonalidades más amarillentas. Este resultado justifica la disminución del índice de blancura observada, sobre todo si se tiene en cuenta que la coordenada cromática  $b^*$  está muy influenciada por la opacidad del engobe. Cuanto menos opaco es el engobe, mayor influencia tiene el color del soporte sobre el valor de  $b^*$  que se mide sobre la superficie de la capa de engobe que lo recubre.

#### 5.1.4.1. Blancura de las probetas de engobe

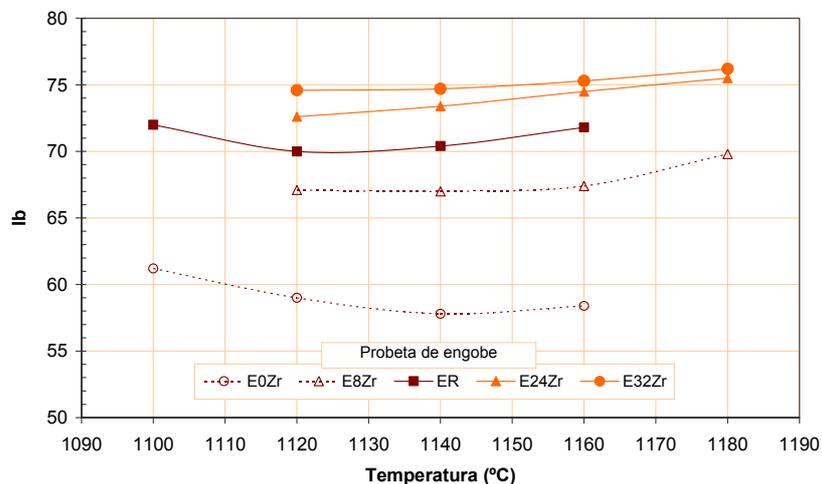
Para conocer la contribución del propio engobe a la blancura y al valor de la coordenada cromática  $L^*$  de la capa de engobe en las piezas cocidas, se pensaron varias probetas con las mezclas de partida E8Zr, E24Zr y E32Zr, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.4.1.3. Se ensayaron varias temperaturas máximas de cocción, elegidas de modo que dentro del intervalo estudiado se encontrase la temperatura de trabajo, 1140°C, y la temperatura para la cual las probetas cocidas presentan una porosidad nula (absorción de agua igual a cero). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.1.17.

Como puede apreciarse, al aumentar el porcentaje de circonio en la mezcla de partida se producen ligeras variaciones en la porosidad de las probetas de engobe cocidas lo cual puede afectar a su color. No obstante, al representar

la variación del índice de blancura de las probetas en función de la temperatura máxima de cocción (figura 5.1.24), se comprueba que al aumentar el contenido en circonio en dichas probetas se produce, independientemente del valor de su porosidad, un aumento del índice de blancura que se debe a un incremento de la coordenada cromática  $L^*$  y a una disminución de la coordenada cromática  $b^*$ .

**Tabla 5.1. 17** Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y absorción de agua (porosidad) de las probetas de engobe cocidas obtenidas a partir de las mezclas estudiadas.

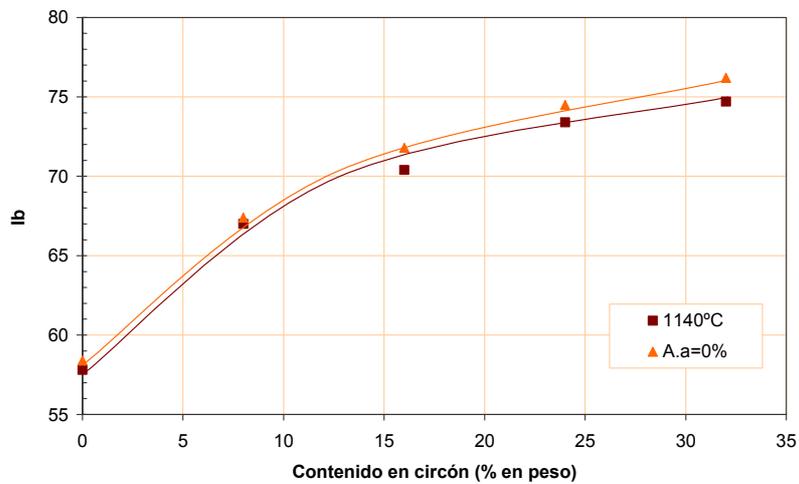
Engobe	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Dap (±0,002) (g/cm <sup>3</sup> )	A.a (±0,2) (%)	$L^*$ (±0,3)	$a^*$ (±0,08)	$b^*$ (±0,11)	Ib (±0,3)	Ia (±0,3)
E8Zr	1120	2,115	9,1	91,4	0,21	7,58	67,1	15,2
	1140	2,294	5,0	90,8	0,06	7,35	67,0	14,7
	1160	2,524	0,2	90,1	-0,19	6,93	67,4	13,8
	1180	2,529	0,0	90,9	-0,38	6,38	69,8	12,5
E24Zr	1120	2,219	9,6	93,0	-0,01	6,26	72,6	12,3
	1140	2,513	4,4	92,6	-0,26	5,83	73,4	11,3
	1160	2,692	0,0	92,6	-0,44	5,44	74,5	10,5
	1180	2,699	0,0	93,0	-0,54	5,24	75,5	10,0
E32Zr	1120	2,286	9,2	93,8	-0,10	5,89	74,6	11,5
	1140	2,498	4,8	93,4	-0,28	5,69	74,7	11,0
	1160	2,694	2,0	93,2	-0,45	5,39	75,3	10,3
	1180	2,786	0,0	93,4	-0,56	5,18	76,2	9,8



**Figura 5.1. 24** Variación del índice de blancura de las probetas de engobe con la temperatura máxima del ciclo de cocción.

En la figura 5.1.25 se ha representado los valores del índice de blancura de las probetas cocidas obtenidas a partir de las diferentes mezclas ensayadas correspondientes a las temperaturas máximas para las cuales tienen porosidad nula y a la temperatura máxima de 1140°C.

Puede observarse, en ambas representaciones, que el índice de blancura del engobe aumenta con el contenido en circón de la mezcla de partida, apreciándose un incremento algo mayor de dicha propiedad en el intervalo de porcentajes de circón inferiores al 16% en peso.



**Figura 5.1. 25** Variación del índice de blancura de las probetas de engobe, en función del contenido en circón de la mezcla de partida.

#### 5.1.4.2. Opacidad de la capa de engobe

##### 5.1.4.2.1. Relación de contraste

Para conocer cómo varía la opacidad del engobe con el contenido en circón de la mezcla de partida, se ha procedido a determinar la relación de contraste de las capas de engobe de piezas cocidas resultantes de aplicar las mezclas E8Zr, E24Zr y E32Zr. En la figura 5.1.26 se han representado los resultados obtenidos, en la forma: relación de contraste frente al espesor de la capa de engobe, junto con los correspondientes a las otras dos mezclas ensayadas. En la figura 5.1.27 se indica el resultado del ajuste del tramo A (ver figura 5.1.10) correspondiente a cada una de los cinco tipos de engobe estudiados.

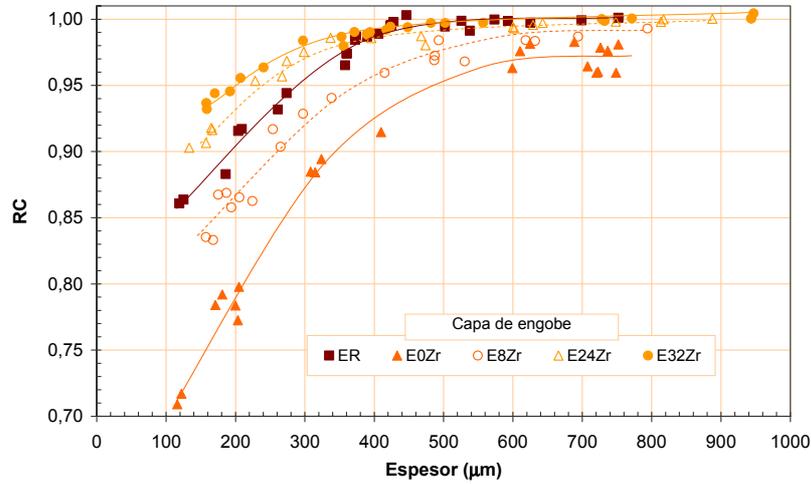


Figura 5.1. 26 Variación de la relación de contraste con el espesor de la capa de engobe para las cinco mezclas ensayadas.  $T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}\text{C}$ .

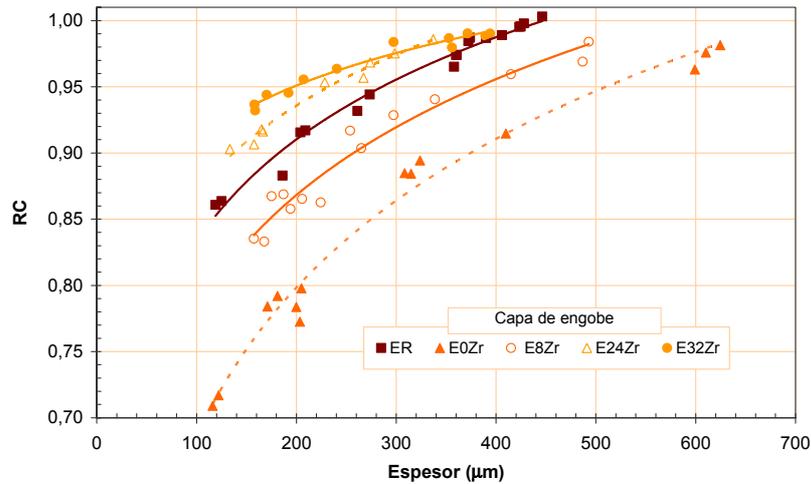


Figura 5.1. 27 Resultado del ajuste del tramo A de las curvas correspondientes a la variación de la relación de contraste con el espesor de la capa de engobe.  $T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}\text{C}$ .

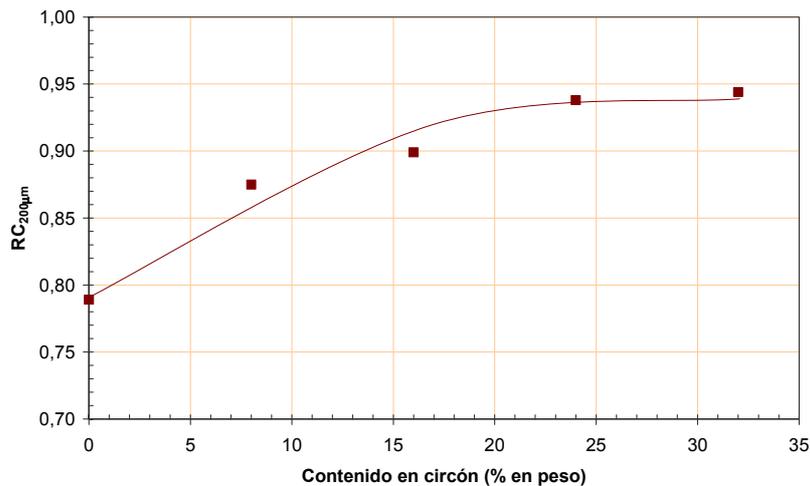
En la tabla 5.1.18 se indican, para cada mezcla de partida estudiada, los valores calculados para la relación de contraste correspondiente a un espesor de la capa de engobe de 200  $\mu\text{m}$ , así como el valor del espesor que corresponde a una relación de contraste de 0,98. En el apéndice C, apartado C.1.2, se indican la ecuaciones de ajuste utilizadas en cada caso. Como puede observarse en la tabla 5.1.18, al aumentar la cantidad de circón en el

engobe se produce un aumento de la opacidad del mismo, siendo dicho aumento más significativo para contenidos bajos de circón.

**Tabla 5.1. 18** Resultados de la determinación de la opacidad.  $T_{m\acute{a}x} = 1140^{\circ}\text{C}$ .

Engobes	$RC_{200\ \mu\text{m}}$	$e_{0,98}\ (\mu\text{m})$
E0Zr	$0,789\pm 0,010$	$570\pm 64$
E8Zr	$0,875\pm 0,008$	$468\pm 49$
ER	$0,899\pm 0,004$	$373\pm 13$
E24Zr	$0,938\pm 0,004$	$313\pm 19$
E32Zr	$0,944\pm 0,003$	$322\pm 17$

En la figura 5.1.28 se ha representado la variación de la relación de contraste frente al contenido en circón de la mezcla de partida. Como puede apreciarse, para porcentajes de circón en dicha mezcla superiores al 24%, el incremento de dicha propiedad y, por tanto, de la opacidad de las capas de engobe que se obtienen en las piezas cocidas es poco significativo.



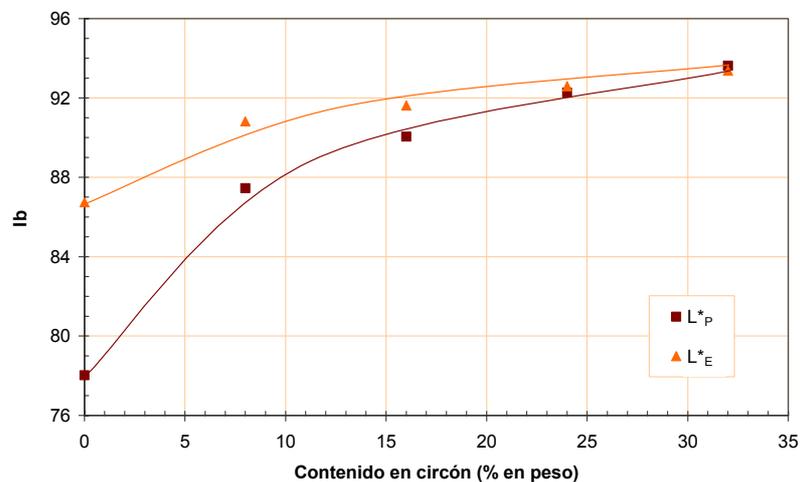
**Figura 5.1. 28** Variación del parámetro  $RC_{200\ \mu\text{m}}$  con el contenido en circón de la mezcla de partida.  $T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}\text{C}$ .

#### 5.1.4.2.2. Coordenada cromática $L^*$

En la figura 5.1.22 se ha representado la variación de la coordenada cromática  $L^*$  de la superficie de la capa de engobe de las piezas cocidas frente a la temperatura, para cada una de las cinco mezclas ensayadas. Como puede apreciarse, al aumentar el contenido en circón de la mezcla de partida se produce un aumento del valor de la coordenada cromática  $L^*$ . Dicho incremento puede deberse al aumento de opacidad del engobe o al

aumento de su blancura resultantes de incrementar el contenido en circón de la mezcla de partida.

En la figura 5.1.29 se ha representado la variación de la coordenada cromática  $L^*$  de las probetas de engobe y de la capa de engobe de las piezas, cocidas hasta la temperatura máxima de  $1140^{\circ}\text{C}$ , frente al contenido en circón de las mezclas de partida respectivas. Como puede apreciarse, a medida que aumenta la proporción de circón en la mezcla de partida, el valor de la coordenada cromática  $L^*$  de la capa de engobe de las piezas cocidas se acerca más al valor de dicha coordenada para las probetas de engobe cocidas, lo cual indica que su opacidad aumenta. A la vista de esta representación puede afirmarse que las capas de engobe que se obtienen a partir de mezclas con contenidos en circón superiores al 24%, en peso, presentan una opacidad elevada.



**Figura 5.1. 29** Variación de la coordenada cromática  $L^*$  de la probeta de engobe ( $L^*_E$ ) y de la capa de engobe en las piezas cocidas ( $L^*_P$ ) hasta la temperatura máxima de  $1140^{\circ}\text{C}$ , con el contenido en circón de la mezcla de partida.

#### 5.1.4.3. Interpretación de los resultados

De los resultados obtenidos se concluye que al aumentar la proporción de circón en las mezclas de partida, se obtienen capas de engobe más blancas y más opacas, hasta que dicha proporción alcanza el 24 %, en peso, ya que para valores superiores de la misma las capas de engobe que se obtienen pueden considerarse ya completamente opacas.

Por tanto, no resulta recomendable disminuir el contenido en circón de la mezcla de materias primas por debajo del 16% en peso (mezcla ER), ya que se produciría una disminución considerable en la blancura y en la opacidad de las capas de engobe resultantes.

Dado que la variación más importante en ambas propiedades se produce en el intervalo de proporciones de circón comprendido entre 0 y 8%, en peso, se consideró que la opción más viable era sustituir la mitad del circón presente en la mezcla ER (8%) por otra materia prima que contribuyera a la opacificación de la capa de engobe.

#### 5.1.5. Materias primas alternativas al circón

Para sustituir parte del circón en la mezcla de materias primas destinada a la obtención de la capa de engobe, se buscaron materiales que, además de ser más baratos que dicho componente, permanecieran infundidos en el seno de la fase vítrea que se forma a las temperaturas máximas de cocción a las que se está operando y tuvieran un tamaño medio de partícula e índice de refracción análogos a los del circón que se venía utilizando.

Las materias primas seleccionadas, en principio, para realizar los ensayos se detallan en la tabla 5.1.19, en la que se muestran sus características principales: temperatura de fusión ( $T_f$ ), tamaño de partícula medio ( $d_{50}$ ) e índice de refracción ( $n$ ).

**Tabla 5.1. 19** *Propiedades de las materias primas elegidas como posibles alternativas al circón.*

Materias primas	$T_f$ (°C)	$d_{50}$ (µm)	$n$
Alúmina (A1)	2037	3,3	1,77
Talco	1300-1400	9,3	1,59
Wollastonita	1540	12,0	1,63

Como puede observarse, los tres materiales elegidos tienen un índice de refracción inferior al del circón ( $n=1,92-1,96$ ) y un tamaño de partícula superior al ensayado para dicho componente ( $1,6 \mu\text{m}$ ), por lo que, de entrada, cabe esperar que su capacidad opacificante sea algo inferior. Esta fue la razón principal por la que se pensó en sustituir solo parcialmente (un 8% en peso) el circón en la mezcla de partida, ya que no se encontraron materiales que reuniendo los requisitos de precio, fusibilidad y tamaño de partícula, tuvieran un índice de refracción mayor que el de dicha materia prima.

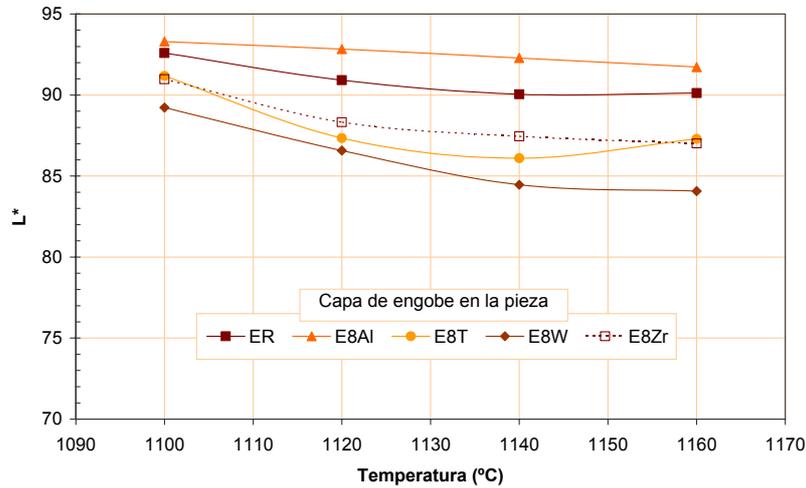
Cada una de las mezclas de partida se aplicó sobre soportes cerámicos análogos a los que se venían utilizando, tratando térmicamente las piezas resultantes mediante el ciclo de cocción que se venía empleando, ensayando diferentes temperaturas máximas. Las coordenadas cromáticas, y los índices de blancura y amarillez de la superficie de la capa de engobe de las piezas cocidas se detallan en la tabla 5.1.20.

Dado que, según se ha comprobado con anterioridad, la coordenada cromática  $L^*$  está relacionada con la opacidad del material, en la figura

5.1.30 se ha representado la variación de dicha coordenada frente a la temperatura máxima de cocción. En dicha figura se han incluido también, a efectos comparativos, los valores de  $L^*$  correspondientes a la capa de engobe de las piezas cocidas resultantes de aplicar las mezclas ER y E8Zr. Como puede apreciarse, la única capa de engobe para la que se obtuvo un valor de la coordenada cromática  $L^*$  del mismo orden o superior al de la correspondiente a la mezcla ER que, de algún modo, se está tomando como referencia, fue la resultante de aplicar la mezcla E8AI.

**Tabla 5.1. 20** *Coordenadas cromáticas de la capa de engobe de las piezas cocidas resultantes de aplicar las tres nuevas mezclas de partida ensayadas.*

Engobe	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$L^*(\pm 0,3)$	$a^*(\pm 0,08)$	$b^*(\pm 0,11)$	$l_b(\pm 0,3)$	$l_a(\pm 0,3)$
E8AI	1100	93,3	-0,46	4,82	77,1	9,2
	1120	92,8	-0,58	4,31	78,0	8,2
	1140	92,3	-0,65	4,14	77,9	7,8
	1160	91,7	-0,77	3,71	78,5	6,9
E8T	1100	91,2	-0,40	3,94	77,1	7,7
	1120	87,3	-0,45	1,97	78,3	3,9
	1140	86,1	-0,60	1,02	79,6	1,9
	1160	87,3	-0,78	1,69	79,0	3,1
E8W	1100	89,2	-0,55	3,18	77,0	6,2
	1120	86,6	-0,48	1,13	79,8	2,2
	1140	84,5	-0,39	0,06	80,4	0,0
	1160	84,1	-0,45	-0,24	80,8	-0,7



**Figura 5.1. 30** *Influencia de la temperatura máxima del ciclo de cocción sobre la coordenada cromática  $L^*$  de la capa de engobe de las piezas cocidas resultantes de aplicar las tres nuevas mezclas de partida ensayadas.*

Como consecuencia de los resultados obtenidos en estos ensayos previos se seleccionó la alúmina como materia prima alternativa al circón, por parecer que la mezcla E8Al era la mas efectiva, al menos desde el punto de vista de su capacidad opacificante.

### 5.1.6. Estudio de la posibilidad de utilizar la alúmina como material opacificante sustitutivo del circón

A la vista de los prometedores resultados obtenidos al sustituir parcialmente el circón por alúmina en la mezcla de partida ER, se pensó en estudiar la posibilidad de sustituirlo totalmente. En lo que sigue se describen los resultados del estudio realizado.

#### 5.1.6.1. Características de la capa de engobe

En el apartado 4.1, tabla 4.4, se indica la composición de la mezcla de partida E16Al, que se ensayó en primer lugar, resultante de sustituir por alúmina A1 la totalidad del circón presente en la mezcla ER.

La mezcla E16Al se aplicó sobre el soporte cerámico habitual, cociendo las piezas a diferentes temperaturas máximas. En la tabla 5.1.21 se detallan los valores de las coordenadas cromáticas de la superficie de las respectivas capas de engobe, junto con los correspondientes del índice de blancura y de amarillez.

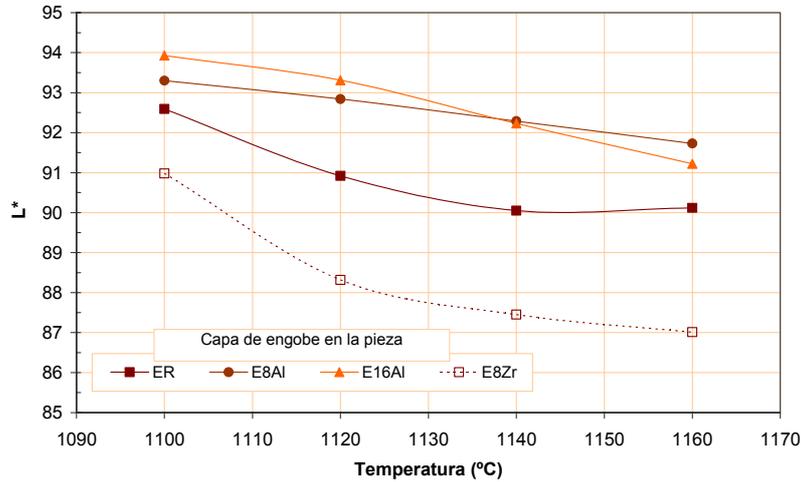
**Tabla 5.1. 21** *Coordenadas cromáticas e índices de blancura y amarillez de la capa de engobe en las piezas cocidas resultante de aplicar la mezcla E16Al a diferentes temperaturas máximas de cocción.*

$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$L^*(\pm 0,3)$	$a^*(\pm 0,08)$	$b^*(\pm 0,11)$	$Ib(\pm 0,3)$	$Ia(\pm 0,3)$
1100	93,9	-0,63	5,03	77,2	9,4
1120	93,3	-0,68	4,81	77,1	9,0
1140	92,2	-0,79	4,11	77,9	7,7
1160	91,2	-0,82	3,43	78,7	6,4

En la figura 5.1.31 se ha representado, a efectos comparativos, el valor de la coordenada cromática  $L^*$  de la capa de engobe de las piezas cocidas obtenidas a partir de las mezclas ER, E8Zr, E8Al y E16Al frente a la temperatura máxima del ciclo de cocción. Como puede apreciarse, las capas de engobe resultantes de aplicar las mezclas de partida que contienen alúmina poseen una coordenada cromática  $L^*$  mayor, siendo muy pequeña la diferencia entre ambas.

Visualmente se puede apreciar, por la textura de las capas de engobe obtenidas, que las obtenidas a partir de las mezclas de materias primas E8Al y E16Al que contienen alúmina son más refractarias que las correspondientes a la mezcla ER. Para cuantificar este hecho y conocer con

más detalle las propiedades de los engobes resultantes de la cocción de estas mezclas, se procedió a caracterizarlos en la forma descrita en apartados anteriores.



**Figura 5.1.31** Variación con la temperatura de la coordenada cromática  $L^*$  de las piezas aplicadas con engobes con distinto contenido en alúmina.

#### 5.1.6.2. Blancura de las probetas de engobe

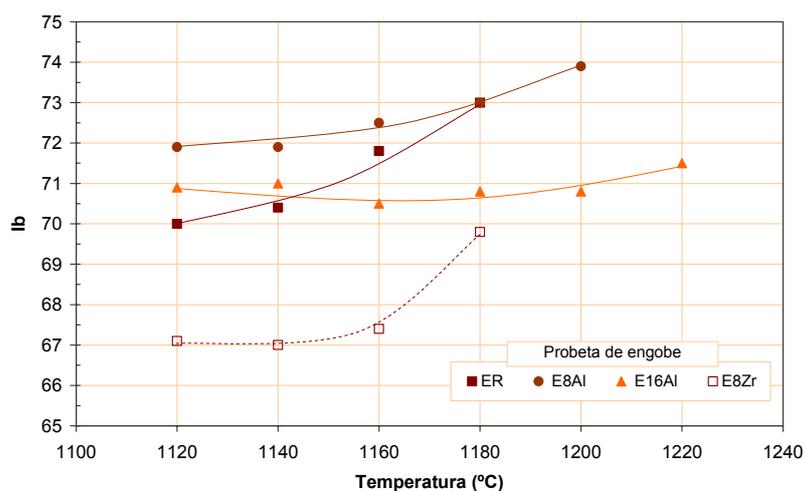
Los resultados obtenidos en los ensayos realizados con probetas conformadas a partir de las mezclas E8Al y E16Al se detallan en la tabla 5.1.22. En la figura 5.1.32 se han representado los valores obtenidos para el índice de blancura frente a la temperatura máxima del ciclo utilizado, junto con los correspondientes a las probetas cocidas resultantes de aplicar las mezclas ER y E8Zr. Como puede apreciarse, la temperatura máxima del ciclo de cocción influye considerablemente sobre los valores de dicho índice en el caso de las probetas obtenidas a partir de las mezclas E8Zr y E8Al.

Por esta razón se pensó en comparar los valores del índice de blancura correspondientes a la temperatura a la cual la porosidad de las probetas cocidas era nula (absorción de agua cero).

En la figura 5.1.33 se ha representado la temperatura máxima del ciclo de cocción para la cual las probetas de engobe empiezan a tener absorción de agua cero y su índice de blancura frente al contenido en alúmina de la mezcla de partida. Como puede apreciarse, al aumentar el contenido en alúmina y reducir el de circón, aumenta considerablemente el valor de la temperatura para la cual se alcanza la porosidad cero. En cambio apenas se aprecia variación en el valor del índice de blancura, que presenta un valor máximo para la mezcla E8Al en la que se ha sustituido un 8%, en peso, de circón por el mismo porcentaje de alúmina.

**Tabla 5.1. 22** *Coordenadas cromáticas, índices de blancura, amarillez y fundencia de las probetas de engobe obtenidas a partir de las mezclas E8Al y E16Al.*

Engobe	T <sub>máx</sub> (°C)	Dap (±0,002) (g/cm <sup>3</sup> )	A.a (±0,2) (%)	L*(±0,3)	a*(±0,08)	b*(±0,11)	lb(±0,3)	la(±0,3)
E8Al	1120	1,993	12,7	93,0	-0,05	6,50	71,9	12,7
	1140	2,071	10,5	92,7	-0,17	6,35	71,9	12,4
	1160	2,219	6,7	92,1	-0,41	5,19	72,5	11,4
	1180	2,349	4,8	91,7	-0,60	5,57	73,0	10,7
	1200	2,517	0,0	91,4	-0,87	5,41	73,9	9,8
E16Al	1120	2,129	15,3	93,2	-0,14	6,95	70,9	13,5
	1140	1,965	13,0	92,7	0,35	6,70	71,0	12,9
	1160	2,026	11,2	92,3	-0,52	6,73	70,5	12,8
	1180	2,137	8,4	91,7	-0,84	6,34	70,8	11,9
	1200	2,300	5,1	91,0	-1,16	6,05	70,8	11,2
	1220	2,438	0,0	90,8	-1,34	5,76	71,5	10,5



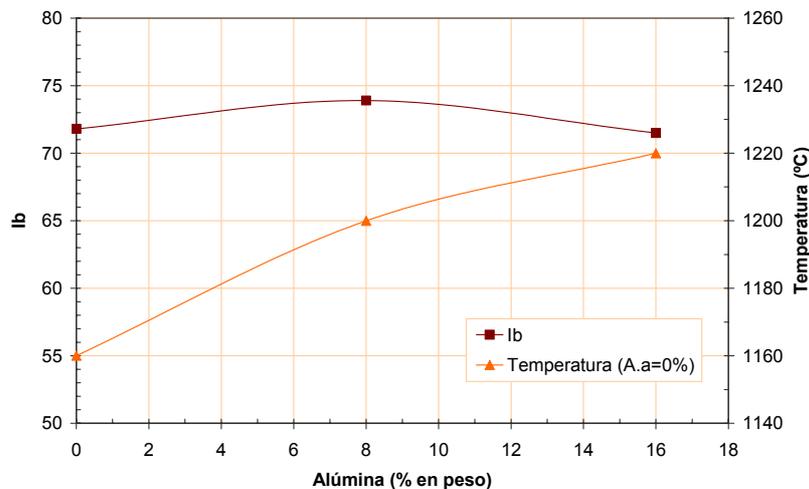
**Figura 5.1. 32** *Variación del índice de blancura de las probetas de engobe con la temperatura máxima del ciclo de cocción.*

En la figura 5.1.34 se ha representado los valores del índice de blancura y de la temperatura máxima del ciclo de cocción para los que las probetas de engobe alcanzan absorción de agua cero frente al contenido en alúmina y o circonio en la mezcla de partida.

Como puede apreciarse, las mezclas de partida en las que se ha sustituido el circonio total o parcialmente por alúmina, dan lugar a engobes que tienen un índice de blancura del mismo orden que el engobe que se obtiene a partir de

la mezcla ER con un 16%, en peso, de circón. Concretamente la sustitución total del circón por alúmina en la mezcla de materias primas, en las proporciones estudiadas, da lugar a engobes con una blancura similar.

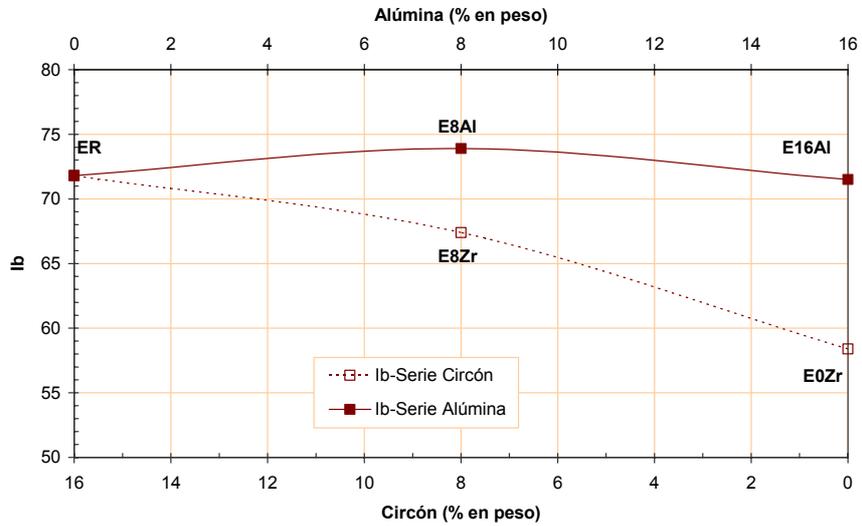
Sin embargo, la presencia de alúmina en la mezcla de partida produce un considerable incremento de la temperatura máxima del ciclo de cocción necesaria para que se obtenga absorción de agua cero (porosidad nula del engobe) lo cual se considera un inconveniente sobre todo en el caso del engobe obtenido a partir de la mezcla E16Al.



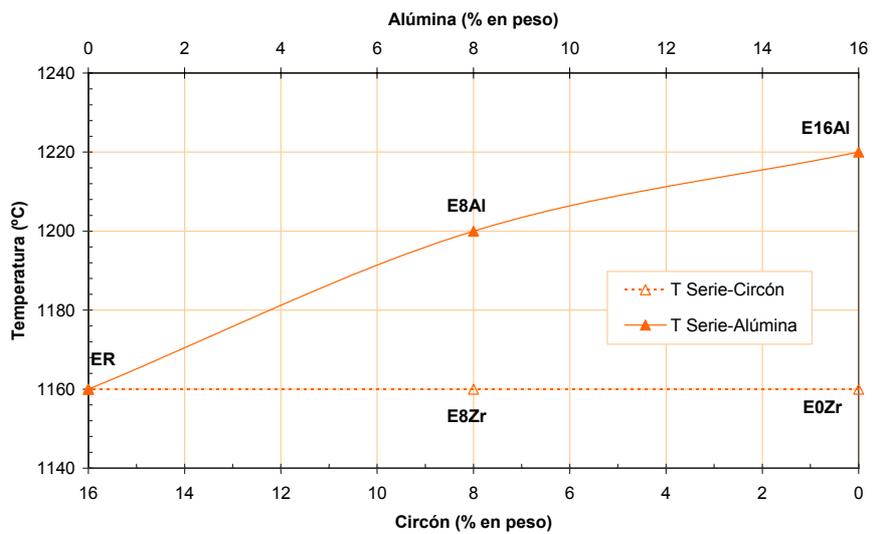
**Figura 5.1. 33** Variación con el contenido en alúmina del índice de blancura y de la temperatura máxima del ciclo de cocción para la que las probetas de engobe alcanzan absorción de agua cero.

#### 5.1.6.3. Opacidad de los engobes

Se ha determinado la relación de contraste de las capas de engobe en piezas cocidas obtenidas a partir de las mezclas E8Al y E16Al, a la temperatura máxima del ciclo de cocción para la que presentaban una absorción de agua similar a la de los engobes ER y E8Zr a la temperatura máxima de 1140°C (aproximadamente un 5%). Los resultados completos de estos ensayos se detallan en el apéndice C, apartado C.1.3. En la figura 5.1.35 se muestran las representaciones correspondientes al tramo A, de las curvas representativas de la variación de la opacidad de la capa de engobe frente a su espesor.



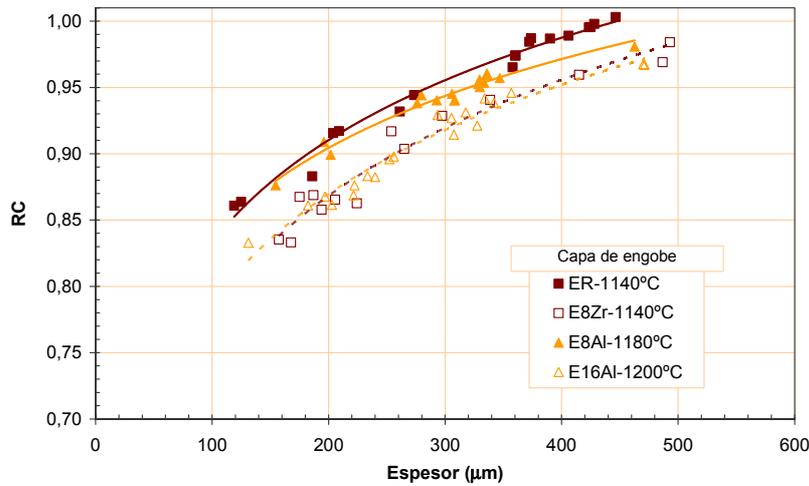
a)



b)

Figura 5.1. 34 Variación con el contenido en alúmina o circón del índice de blancura(a) y de la temperatura máxima del ciclo de cocción para la que las probetas de engobe alcanzan absorción de agua cero (b).

De estos resultados se concluye que la capa de engobe obtenida a partir de la mezcla E16Al es menos opaca que la resultante de aplicar la mezcla ER, aunque ambas tienen prácticamente el mismo índice de blancura a la temperatura máxima del ciclo para la que el engobe alcanza absorción de agua cero. Sin embargo, la capa de engobe obtenida a partir de la mezcla E8Al presenta una opacidad bastante similar a la de la resultante de aplicar la mezcla ER, lo cual pone de manifiesto la posibilidad de utilizar la alúmina solo como sustitutivo parcial del circonio en las mezclas de materias primas.



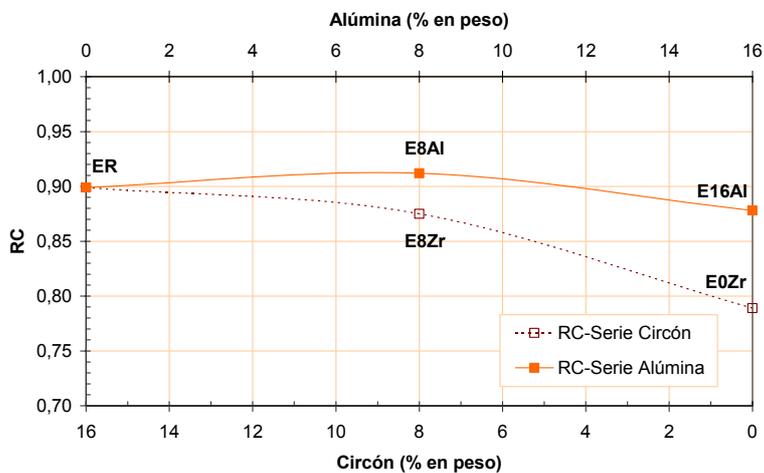
**Figura 5.1. 35** Variación de la relación de contraste con el espesor de capa para los engobes con distinto contenido en alúmina. Resultado del ajuste del tramo A.

A partir de los resultados obtenidos se ha calculado la relación de contraste para capas de engobe de espesor estándar (200  $\mu\text{m}$  en cocido), obteniéndose los valores que se detallan en la tabla 5.1.23. Estos valores confirman que la capa de engobe obtenida a partir de la mezcla E8Al presenta una opacidad similar a la de la capa de engobe resultante de aplicar la mezcla ER, de referencia, siendo, en cambio, la opacidad de la capa de engobe obtenida a partir de la mezcla E16Al más baja y similar a la obtenida para la capa de engobe resultante de aplicar la mezcla E8Zr.

**Tabla 5.1. 23** Relación de contraste de las capas de engobe (espesor 200  $\mu\text{m}$ ) cocidas, a la temperatura a la cual presentan absorción de agua del 5%, aproximadamente.

Engobes	$RC_{200\ \mu\text{m}}$	$e_{0,98}\ (\mu\text{m})$
ER-1140°C	0,899±0,004	373±13
E8Al-1180°C	0,912±0,004	427±20
E16Al-1200°C	0,878±0,005	485±33
E8Zr-1140°C	0,875±0,008	468±48

En la figura 5.1.36 se comparan los valores de la relación de contraste obtenidos cuando se sustituye total o parcialmente el circón por alúmina en la mezcla de partida con los obtenidos cuando se disminuye el contenido en circón de dicha mezcla a costa de aumentar proporcionalmente el resto de materias primas. Estos resultados ponen de manifiesto que la sustitución total del circón por alúmina produce una ligera disminución en la opacidad del engobe, que es de menor magnitud que la obtenida cuando se reduce el contenido en circón a costa de aumentar la proporción del resto de componentes del engobe. Por otra parte, al sustituir un 8%, en peso, de circón por el mismo porcentaje de alúmina en la mezcla de partida ER, se obtiene una capa de engobe con una opacidad ligeramente superior a la que resulta a partir de dicha mezcla ER.



**Figura 5.1. 36 Variación de la relación de contraste de capas de engobe de 200  $\mu\text{m}$  de espesor con su contenido en circón.**

A la vista de los resultados obtenidos, puede considerarse que la mezcla idónea es la E8Al, dado que la capa de engobe que se obtiene a partir de ella presenta una blancura elevada y una opacidad aceptable.

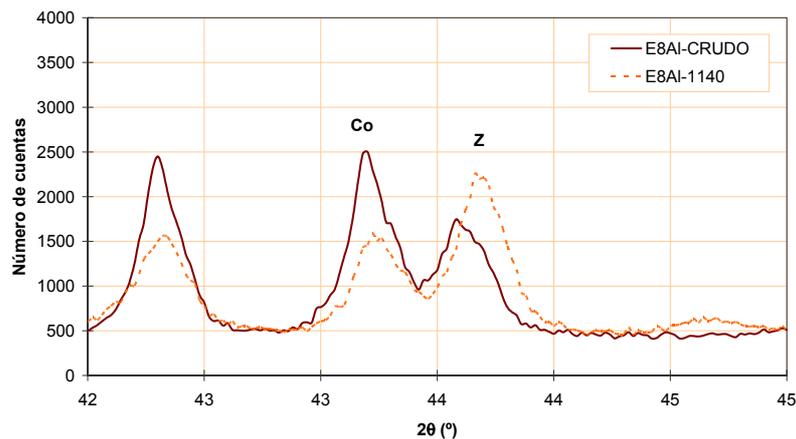
### 5.1.7. Estudio del mecanismo de la opacificación del engobe causada por la presencia de alúmina en la mezcla de partida.

Para realizar este estudio se utilizó las mezclas de materias primas E8Al y E16Al. Con cada una de estas dos mezclas, se conformaron varias probetas. Una de ellas se conservó cruda (E-8Al-CRUDO y E16Al-CRUDO), mientras que las otras se sometieron a ciclos de cocción a diferentes temperaturas máximas.

En el apéndice C, apartado C.3. se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de difracción de rayos X realizados con probetas cocidas a la temperatura máxima de 1140°C.

En la muestra procedente de la probeta E8AI-CRUDO se identificaron las fases cristalinas siguientes: cuarzo, circón, illita, caolinita, feldespatos y corindón. Al comparar el difractograma con el obtenido para la muestra cocida a 1140°C de este mismo engobe (E8AI-1140) se aprecia que durante la cocción ha desaparecido el mineral arcilloso (illita y caolinita), han disminuido los picos correspondientes al feldespato, cuarzo y corindón, ha aumentado el pico de circón, y aparecen los correspondientes a una nueva fase cristalina, el aluminato de cinc (gahnita).

Para observar mejor el comportamiento del circón y del corindón durante la cocción, se analizó el intervalo del difractograma donde se sitúa el pico de máxima intensidad de ambas fases cristalinas, ya que es donde mejor se puede observar la variación de la proporción de dichas fases con la temperatura de máxima del ciclo de cocción.



**Figura 5.1. 37 Pico representativo del corindón en las probetas de engobe obtenidas a partir de las mezclas E8AI-CRUDO y E8AI-1140.**

Las áreas de los picos del circón y del corindón, obtenidas a partir de dichos difractogramas, se muestran en la tabla 5.1.24.

El circón se comporta de forma análoga a como se observó en los ensayos realizados con las probetas conformadas a partir de la mezcla ER, es decir, permanece sin disolverse en la fase vítrea, durante la cocción, aumentando ligeramente la intensidad del pico correspondiente debido a la desvitrificación de dicha fase a partir del óxido de zirconio y la sílice presentes en la frita que forma parte de la mezcla de partida.

Tabla 5.1. 24 Áreas de los picos de circón y corindón.

Mezcla de partida	Circón $2\theta = 27,07^\circ$ (nº de cuentas $2\theta$ )	Corindón $2\theta = 43,37^\circ$ (nº de cuentas $2\theta$ )
E8Al-CRUDO	1476	482
E8Al-1140	1649	290

En cuanto a los picos del corindón, se observa que durante la cocción disminuye la proporción de esta fase cristalina respecto a la presente inicialmente en la mezcla de partida. El corindón que desaparece como fase cristalina puede incorporarse o no a la fase fundida que se produce durante la cocción, pudiendo reaccionar con algunos de los elementos presentes en la misma, para dar lugar a otros compuestos de aluminio que podrían cristalizar, como es el caso del aluminato de cinc (gahnita) detectado en la probeta E8Al-1140. En la figura 5.1.38 se comparan los difractogramas obtenidos para las muestras de las probetas E8Al-CRUDO y E8Al-1140, en la zona donde se encuentran los picos más representativos de la fase cristalina gahnita, los cuales se han referenciado con la letra A.

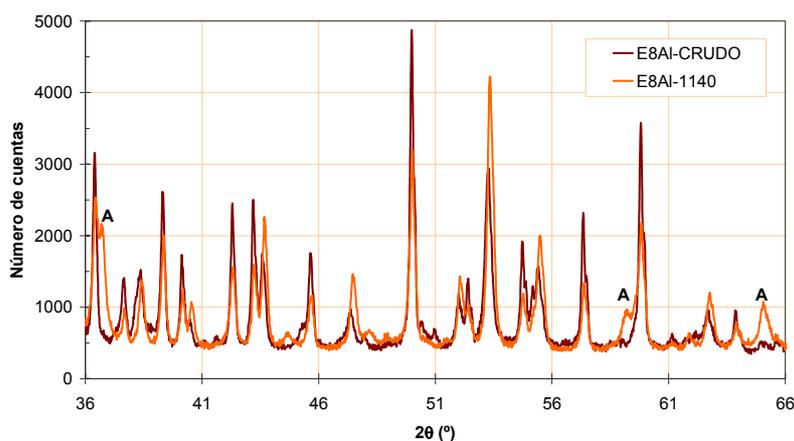


Figura 5.1. 38 Detalle de los difractogramas obtenidos para las probetas E8Al-CRUDO y E8Al-1140.

Para las probetas obtenidas a partir de la mezcla de materias primas E-16Al, en la muestra cruda (E16-Al CRUDO) se detectan las fases cristalinas siguientes: cuarzo, corindón, illita, caolinita y feldespatos (Apéndice C, apartado C.3.3).

A la vista de las intensidades de los picos de las fases identificadas en la muestra E16Al-1140 (Apéndice C, apartado C.3.4) se aprecia que desaparecen los minerales arcillosos (illita y caolinita), y disminuyen los picos correspondientes al cuarzo, feldespato y corindón, apareciendo el correspondiente a la gahnita (aluminato de cinc) y un pequeño pico en la

zona del circón. Es decir que se confirma la formación de cristales de ganita y se detecta la formación de una pequeña proporción de cristales de circón procedentes de la desvitrificación de silicato de zirconio a partir del óxido de zirconio y la sílice que forman parte de la frita utilizada en la mezcla de partida, tal como se ha observado al estudiar las probetas obtenidas a partir de la mezcla E8AI-1140.

En la tabla 5.1.25 se muestra los valores del área del pico del corindón, determinados a partir del difractograma de la figura 5.1.39, correspondientes a las muestras de las probetas E16AI-CRUDO y E16AI-1140. En dicha tabla puede observarse lo mismo que en el caso del engobe E8AI: durante la cocción se produce una disminución en la proporción de  $\alpha$ -alúmina debido a que reacciona con el cinc presente en la fase vítrea fundida que se forma durante la cocción para dar aluminato de cinc que cristaliza en forma de ganita.

Tabla 5.1. 25 Áreas del pico de corindón

Mezcla de partida	Corindón $2\theta = 43,37^\circ$ (n° de cuentas:20)
E16AI-CRUDO	968
E16AI-1140	687

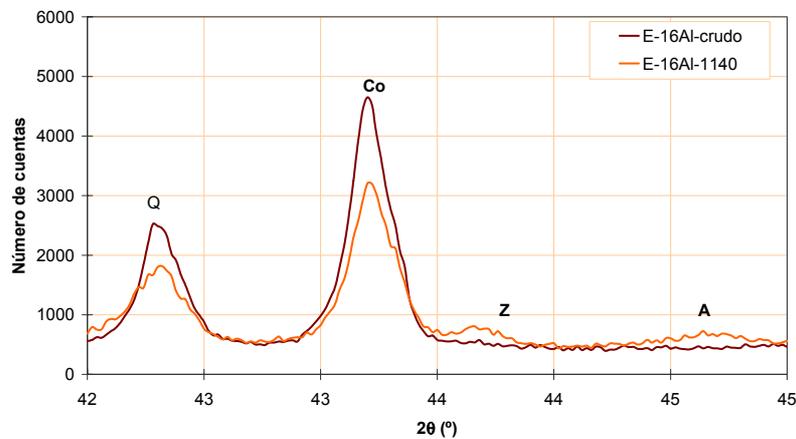
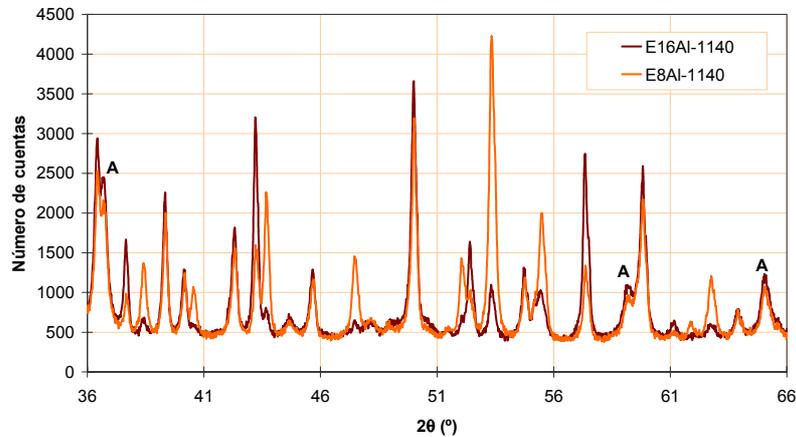


Figura 5.1. 39 Pico representativo del corindón en las probetas de engobe obtenidas a partir de las mezclas E16AI-CRUDO y E16AI-1140.

En la figura 5.1.40 se comparan los difractogramas obtenidos para las muestras E8AI-1140 y E16AI-1140 en la zona donde se encuentran los picos más representativos del aluminato de cinc. Como puede observarse, cuando se duplica la cantidad de alúmina en la mezcla de materias primas de partida solo se produce un ligero aumento de los picos correspondientes a la ganita que no es proporcional a dicho aumento.



**Figura 5.1. 40** Detalle de los difractogramas obtenidos para las probetas de engobe E-16Al-1140 y E8Al-1140.

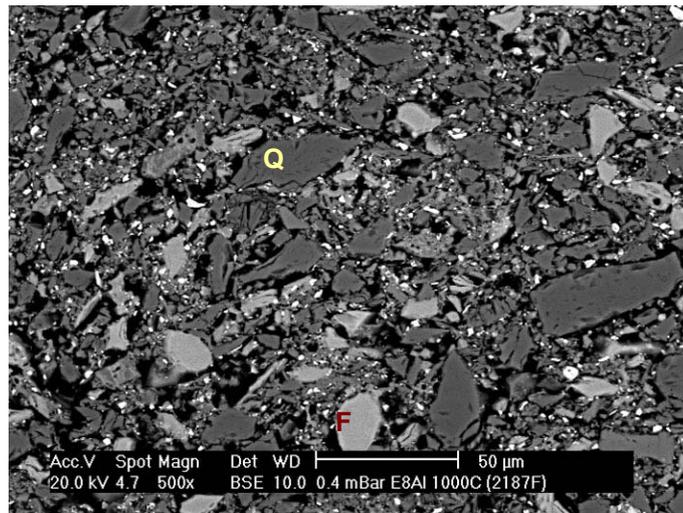
Finalmente, se observaron mediante el microscopio electrónico de barrido las muestras E8Al-CRUDO, E8Al-1140, E8Al-1180, E16Al-CRUDO, E16Al-1140 y E16Al-1200°C. Como ya se indicó para el engobe ER, debido a que para la observación era necesario embutir y pulir las muestras, te ensayo no pudo realizarse sobre las probetas de engobe crudas, que tuvieron que someterse a un tratamiento térmico a 1000°C, para conferir suficiente resistencia mecánica a las probetas para poderlas embutir en resina y pulirlas.

En las figuras 5.1.41 y 5.1.42 se muestra una microfotografía de la sección transversal de las probetas crudas, en las cuales se distinguen con claridad las partículas de mayor tamaño (cuarzo Q y frita F) y las partículas de circón por ser de tonalidad blanca. Asimismo, también se distingue algunas de las partículas de mayor tamaño correspondientes a la alúmina (A).

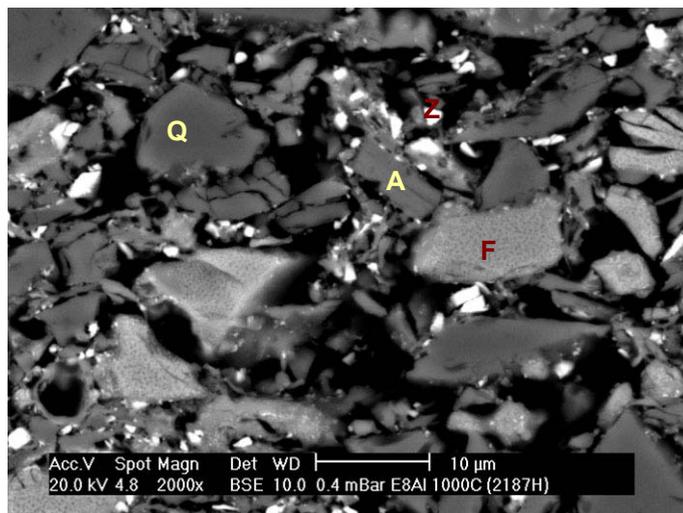
A la temperatura de 1140°C, figura 5.1.44, se puede comprobar que el aluminato de cinc se ha formado alrededor de las partículas de alúmina, que el circón adicionado (Z) permanece sin disolverse, y que se forma circón (Z-d) por desvitrificación a partir del óxido de circonio presente en la frita. En la figura 5.1.45 se observa un detalle de una partícula de alúmina rodeada del aluminato de cinc. Como puede comprobarse el tamaño de partícula de esta nueva fase cristalina es muy pequeño, por lo que su poder de opacificación es mayor que el de la alúmina inicial.

En las figuras 5.1.46 y 5.1.47 se muestran las micrografías de las probetas del engobe E8Al obtenidas a 1180°C. En ellas se puede observar la presencia de partículas de alúmina de diferente tamaño alrededor de las cuales se distribuyen cristales de aluminato de cinc (ganita). El aluminato de cinc puede haberse formado por reacción entre el óxido de cinc presente en la fase vítrea fundida (procedente de la frita) y la alúmina cristalina (reacción

líquido-sólido que se desarrollaría en la superficie de las partículas de alúmina) o por reacción entre el óxido de cinc y óxido de aluminio incorporados ambos a dicha fase vítrea fundida (reacción en el seno de la fase líquida que se desarrollaría junto a la superficie de las partículas de alúmina por ser donde la concentración de óxido de aluminio es más elevada), seguidas, en cualquiera de los dos casos, por un proceso de cristalización del aluminato de cinc formado, dando gahnita.



**Figura 5.1. 41** Sección de la probeta E8Al-1000.



**Figura 5.1. 42** Detalle de la sección de la probeta E8Al-1000.

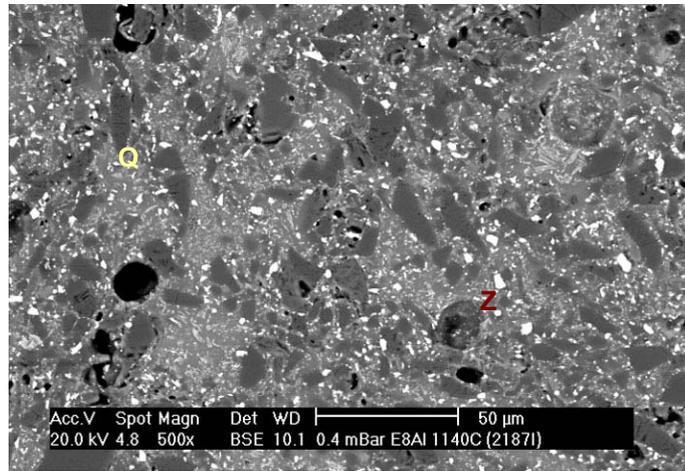


Figura 5.1. 43 Micrografía de la sección de la probeta E8Al-1140.

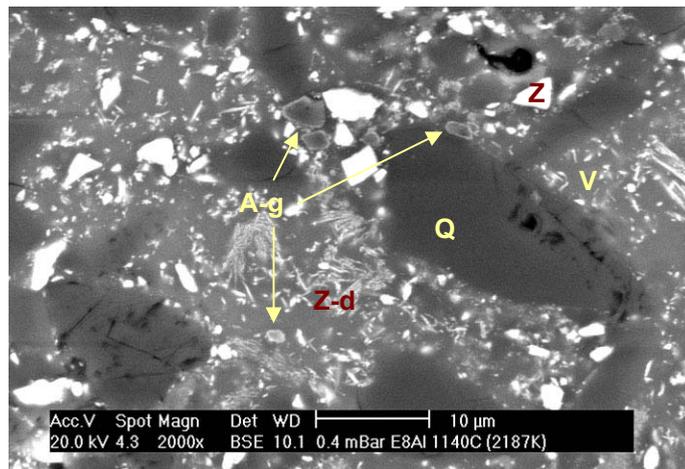


Figura 5.1. 44 Micrografía de un detalle de la sección de la probeta E8Al-1140.

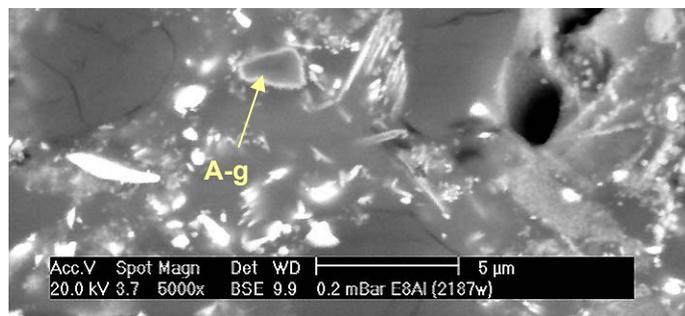
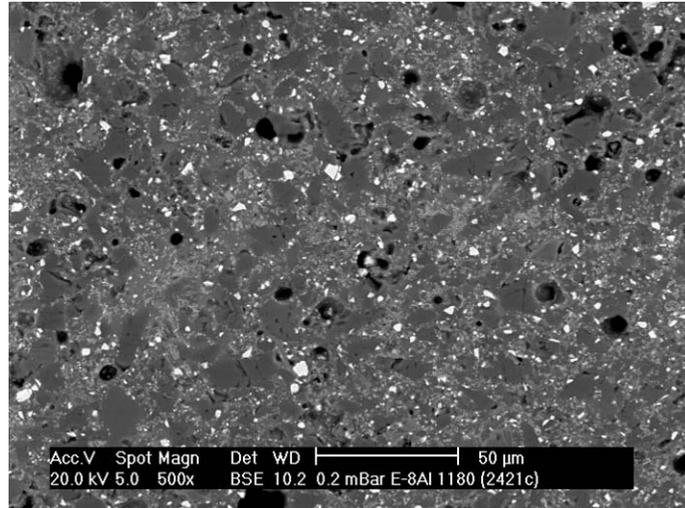
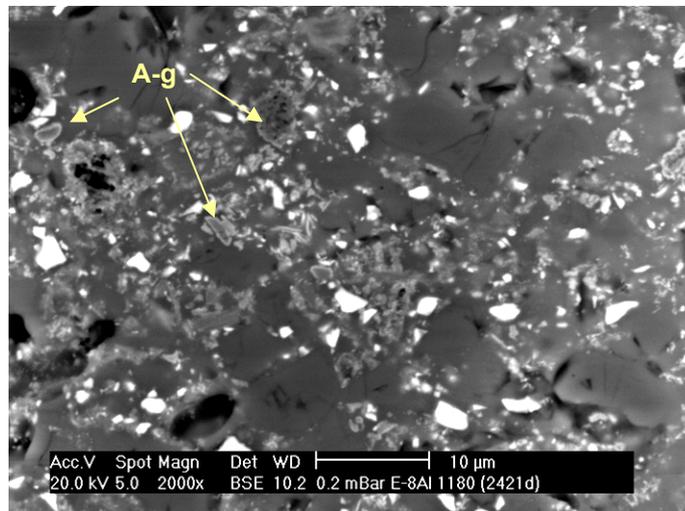


Figura 5.1. 45 Micrografía de un detalle de partícula de alúmina en la que ha desvitrificado gahnita. Sección de la probeta E8Al-1140.



**Figura 5.1. 46** Micrografía de la sección de la probeta E8Al-1180.



**Figura 5.1. 47** Micrografía de un detalle de la sección de la probeta E8Al-1180.

En las figuras 5.1.48 y 5.1.49 se muestran las fotografías de la sección transversal de las probetas del engobe E-16Al. En la figura 5.1.49 se pueden observar con claridad las partículas de cuarzo (Q), las partículas de frita (F), y las partículas de alúmina de mayor tamaño.

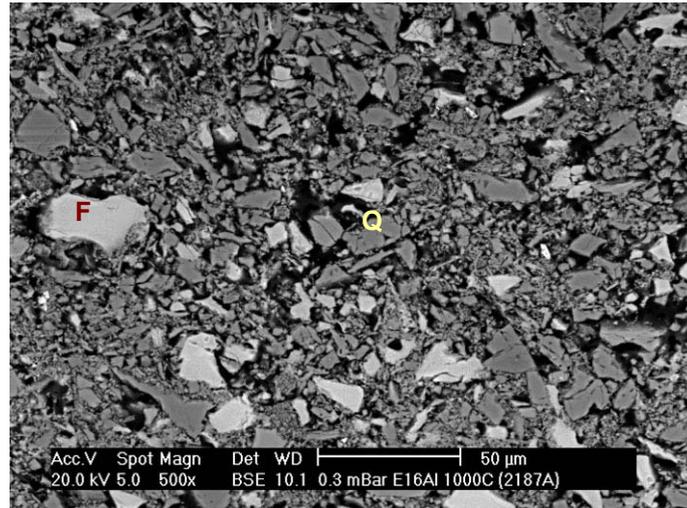


Figura 5.1. 48 Micrografía de la sección transversal de la muestra E16Al-1000.

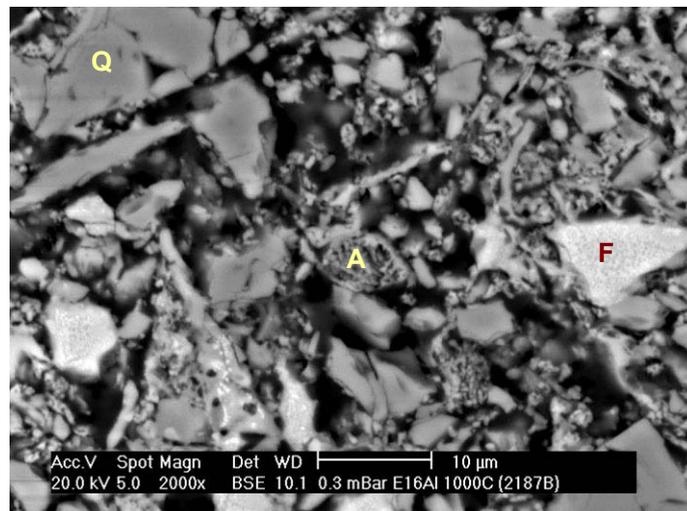


Figura 5.1. 49 Micrografía de un detalle de la sección transversal de la muestra E16Al-1000.

A la temperatura de 1140°C (figuras 5.1.50 y 5.1.51), la probeta de este engobe es muy porosa y únicamente se observa con claridad (figura 5.1.51) en las partículas de alúmina de mayor tamaño, que el aluminato de cinc se ha formado alrededor de dichas partículas.

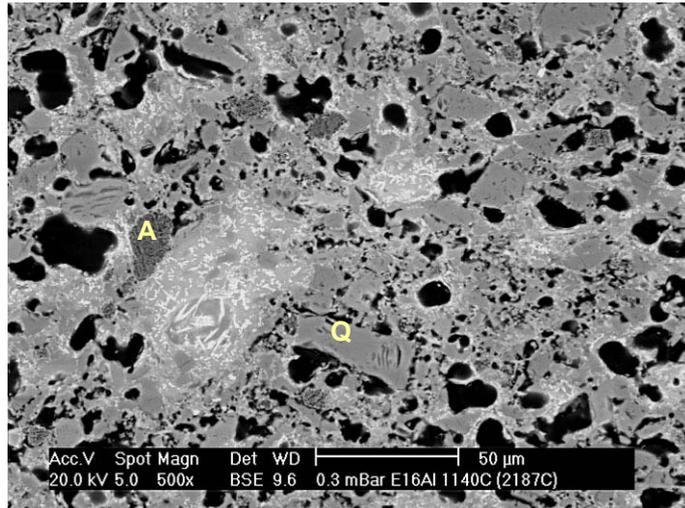


Figura 5.1. 50 Micrografía de la sección transversal de la muestra E16Al-1140.

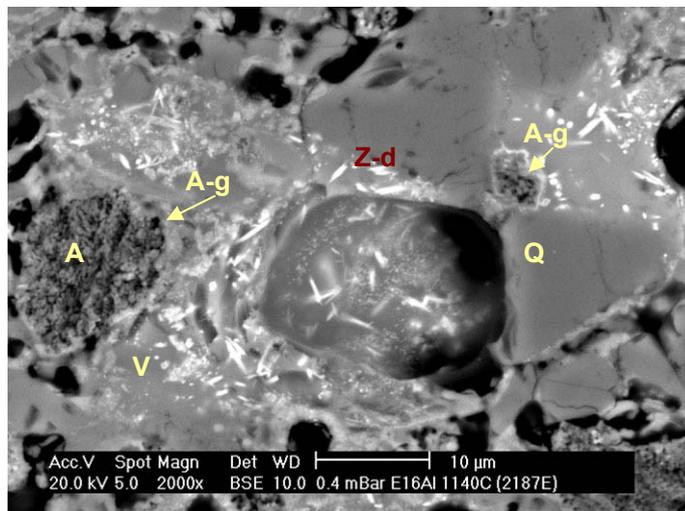


Figura 5.1. 51 Micrografía de un detalle de la sección transversal de la muestra E16Al-1140.

A la temperatura de 1180°C (figuras 5.1.52 y 5.1.53), se puede comprobar que las partículas de alúmina han reaccionado para dar lugar al aluminato de cinc o ganhita, partículas señaladas como A-g en la figura 5.1.53. En esta fotografía vuelve a comprobarse que el tamaño de esta fase cristalina es muy pequeño y que, por lo tanto, va a contribuir a la opacificación.

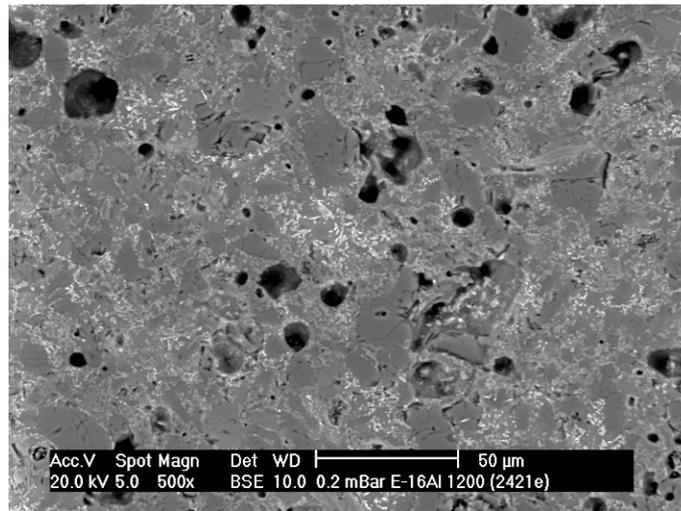


Figura 5.1. 52 Micrografía de la sección transversal de la muestra E16Al-1200.

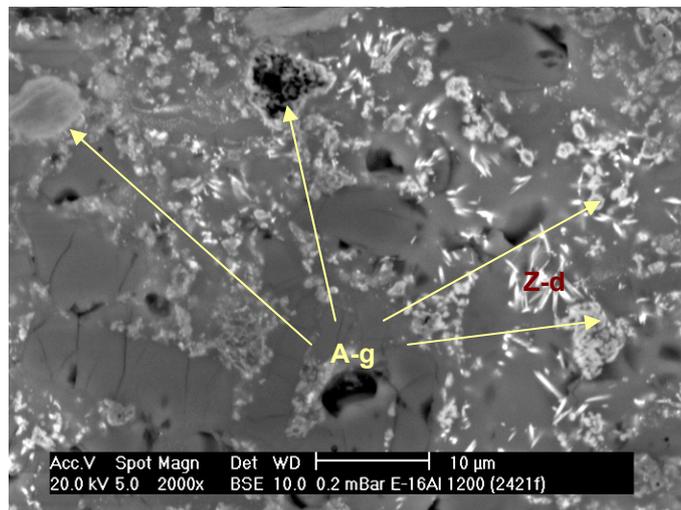
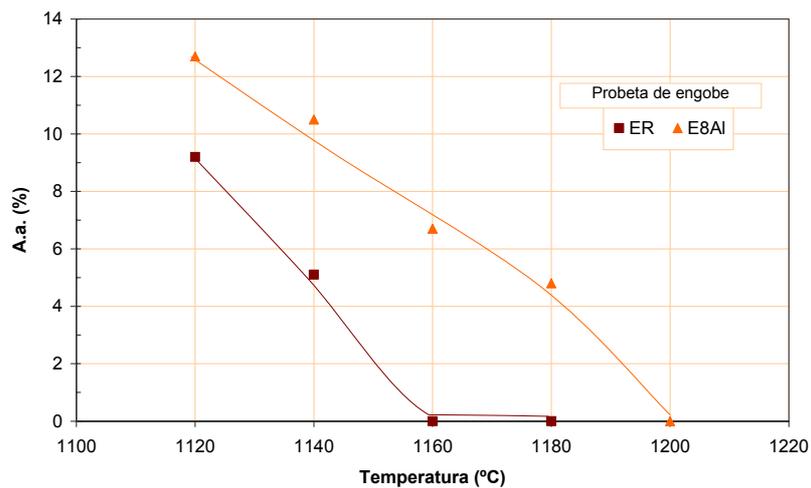


Figura 5.1. 53 Micrografía de un detalle de la sección transversal de la muestra E16Al-1200.

### 5.1.7.1. Reformulación de la mezcla de materias primas E8AI para mejorar sus propiedades

Dado que a partir de la mezcla E8AI, que aún contenía un 8% en peso de circón, se había obtenido el engobe con mejores propiedades, entre los estudiados, se pensó tomarla como base para ensayar la posibilidad de reducir aún más el contenido en circón y para estudiar la posibilidad de mejorar su fundencia.

Como se ha indicado anteriormente, la mezcla de partida E8AI daba lugar a engobes más refractarios (menos fundentes) que la ER. Ello puede apreciarse claramente en la figura 5.1.54, donde se ha representado la variación de la absorción de agua de las probetas de engobe, obtenidas con ambas mezclas, frente a la temperatura máxima de los ciclos térmicos empleados para su cocción. En efecto el engobe resultante de aplicar la mezcla ER alcanza porosidad cero a la temperatura máxima de 1160 °C, mientras que el precedente de la mezcla E8AI la alcanza a la temperatura máxima de 1200°C.



**Figura 5.1. 54 Variación de la absorción de agua de las probetas de engobe ER y E8AI con la temperatura máxima de cocción.**

Con objeto de reducir la temperatura a la que el engobe, conteniendo un 8% en peso de alúmina, alcanza la porosidad cero (hacerlo más fundente) se procedió a reformular la composición de la mezcla E8AI, aumentando la proporción de las materias primas con carácter más fundente (frita o nefelina). Debido a que la frita utilizada (A) también contribuye a mejorar la opacidad del engobe, al desvitrificar circón, se decidió incrementar el porcentaje de esta materia prima, que contiene un elevado porcentaje de sílice, a costa de reducir la proporción de cuarzo. No se consideró oportuno reducir el porcentaje de arcilla, a pesar de su carácter refractario, ya que esta medida conllevaría una disminución de la plasticidad del engobe lo que

podría originar problemas, debido al empeoramiento de las propiedades de la mezcla, en crudo. En la tabla 4.4 (apartado 4.1), se indica la composición de la nueva mezcla de materias primas a ensayar que se ha denominado E8AIN y que se ha obtenido a partir de la E8AI aumentando un 5%, en peso, la proporción de la frita A a costa de reducir, en el mismo porcentaje, el contenido en cuarzo.

Los resultados de la determinación de la fundencia y blancura de las probetas de engobe cocidas conformadas con la nueva mezcla E8AIN se indican en la tabla 5.1.26.

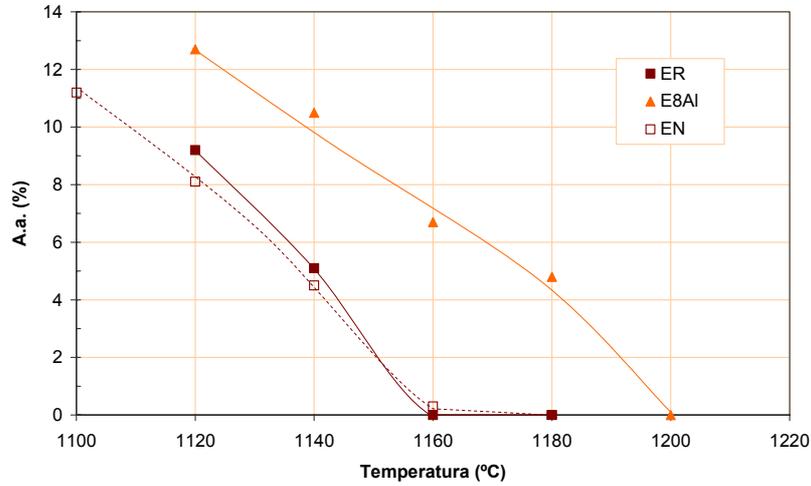
**Tabla 5.1. 26** *Coordenadas cromáticas, índices de blancura, amarillez y fundencia de las probetas de engobe obtenidas a partir de la mezcla E8AIN.*

<b>T<sub>máx</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>Dap (±0,002)</b> <b>(g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>A.a (±0,2)</b> <b>(%)</b>	<b>L*(±0,3)</b>	<b>a*(±0,08)</b>	<b>b*(±0,11)</b>	<b>lb(±0,3)</b>	<b>la(±0,3)</b>
1100	2,057	11,2	93,1	-0,05	6,63	71,7	13,0
1120	2,163	8,1	92,8	-0,20	6,28	72,3	12,2
1140	2,330	4,5	92,2	-0,38	5,84	72,8	11,3
1160	2,478	0,3	92,0	-0,60	5,35	74,1	10,2
1180	2,520	0,0	92,2	-0,69	5,11	75,0	9,7

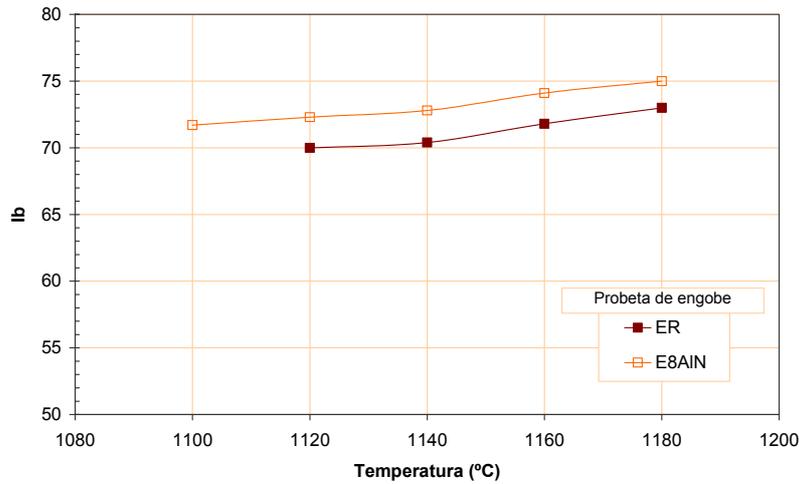
La modificación realizada en la composición de la mezcla E8AI ha dado como resultado un aumento de la fundencia del engobe resultante, como puede observarse en la figura 5.1.55 donde, a efectos comparativos, se ha representado la absorción de agua de los engobes obtenidos a partir de las mezclas ER, E8AI y E8AIN frente a la temperatura máxima del ciclo de cocción respectivo. Como puede apreciarse, la probeta de engobe resultante de la mezcla E8AIN tiene un comportamiento similar a la resultante de la mezcla ER.

Si se compara la blancura de las probetas de engobe obtenidas a partir de las mezclas de materias primas ER y E8AIN (figura 5.1.56) se observa que las últimas poseen, en todo el intervalo de temperaturas ensayado, un mayor índice de blancura. En consecuencia se puede concluir que las capas de engobe que se obtengan a partir de la mezcla E8AIN tendrán un índice de blancura ligeramente superior a las resultantes de aplicar la mezcla ER, que se viene tomando como referencia.

A la vista de estos resultados se procedió a la aplicación del engobe E8AIN sobre los soportes cerámicos que se vienen utilizando y a su posterior cocción, empleando el mismo ciclo térmico a diferentes temperaturas máximas. En la tabla 5.1.27 se detallan los resultados obtenidos al determinar las coordenadas cromáticas y los índices de blancura y amarillez respectivos.



**Figura 5.1. 55** Variación de la absorción de agua con la temperatura máxima de cocción para las probetas de engobe obtenidas a partir de las mezclas ER, E8AI y E8AIN.



**Figura 5.1. 56** Variación de la blancura de las probetas de engobe con la temperatura máxima de cocción.

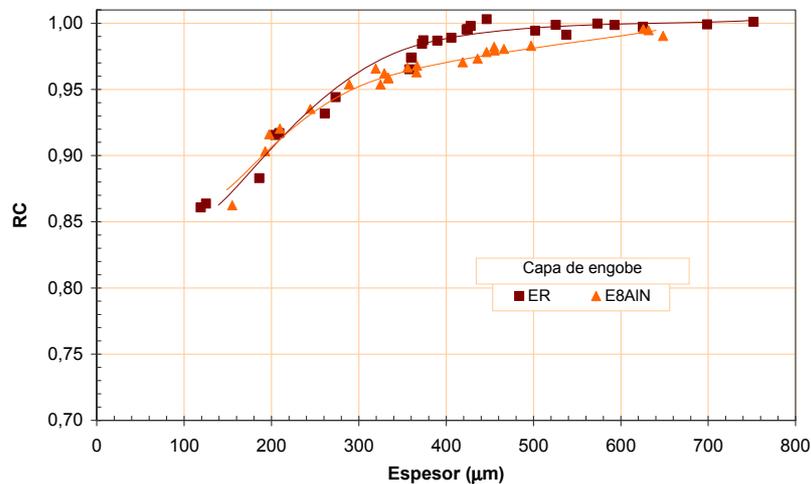
Si se comparan estos resultados (tabla 5.1.27) con los obtenidos para la capa de engobe obtenida a partir de la mezcla de materias primas ER (tabla 5.1.2), se confirma que el índice de blancura de las capas de engobe obtenidas a partir de la mezcla E8AIN es algo superior al de las capas de engobe resultantes de aplicar la mezcla ER. Este resultado es consecuencia de que las primeras poseen una coordenada cromática L\* ligeramente mayor

(más blanca y/o mas opaca) y una coordenada cromática  $b^*$  menor (menos amarilla) que las segundas.

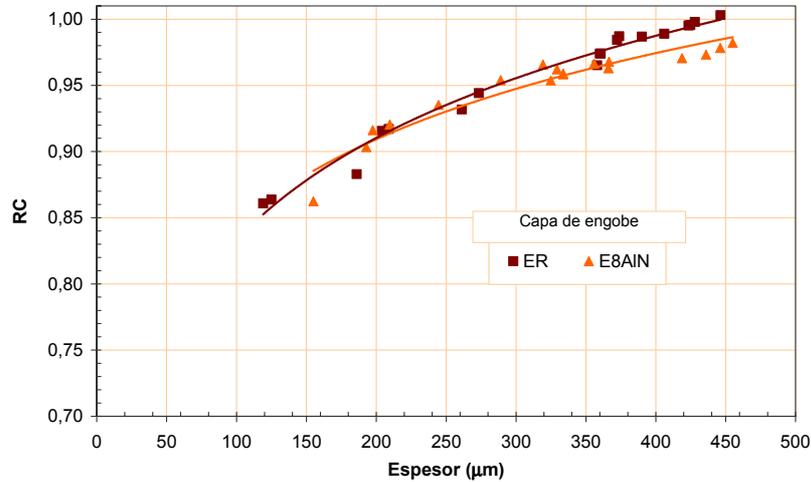
**Tabla 5.1. 27** *Coordenadas cromáticas e índices de blancura y amarillez de las piezas aplicadas con el engobe EN.*

Tmáx (°C)	L*(±0,3)	a*(±0,08)	b*(±0,11)	Ib(±0,3)	Ia(±0,3)
1100	93,0	-0,58	4,19	78,6	7,9
1120	91,9	-0,67	3,51	79,3	6,6
1140	90,7	-0,75	2,59	80,4	4,8
1160	90,1	-0,86	1,98	81,6	3,5

Para comparar la opacidad de las capas de engobe obtenidas a partir de la nueva mezcla de materias primas E8AIN con la de las capas de engobe resultante de la aplicación de la mezcla de referencia ER, en la figura 5.1.57 se ha representado, para unas y otras, la variación de la relación de contraste con el espesor de capa. De las representaciones obtenidas se deduce que las capas de engobe obtenidas a partir de la mezcla E8AIN tienen una opacidad similar a las resultantes de aplicar la mezcla ER cuando ambas tienen un espesor del orden que se emplea habitualmente (200  $\mu\text{m}$ ). En la figura 5.1.58 se muestra la representación de las ecuaciones de ajuste correspondientes al tramo creciente de las curvas de variación de la relación de contraste frente al espesor, a partir de las cuales se ha determinado el valor de los parámetros representativos de la opacidad ( $RC_{200\mu\text{m}}$  y  $e_{0,98}$ ).



**Figura 5.1. 57** *Variación de la relación de contraste con el espesor de capa de engobe. Mezclas de partida: ER y E8AIN.*



**Figura 5.1.58** Variación de la relación de contraste con el espesor de capa de engobe. Mezclas de partida: ER y E8AIN.

En la tabla 5.1.28 se muestran los resultados obtenidos para dichos parámetros. Puede comprobarse que, para el espesor de capa estándar o habitual (200 µm), ambas capas de engobe poseen prácticamente el mismo valor de relación de contraste. Sin embargo, para conseguir una capa de engobe totalmente opaca, su espesor ha de ser algo mayor en el caso de aplicar la mezcla E8AIN que si se aplica la ER.

Ahora bien la menor opacidad que tienen las capas obtenidas a partir de la mezcla E8AIN, se compensa por su mayor blancura, de modo que a la postre resultan capas de características similares a las obtenidas a partir de la mezcla ER.

**Tabla 5.1.28** Opacidad de las capas de engobe.  $T_{m\acute{a}x} = 1140^{\circ}\text{C}$ .

Mezcla de partida	$RC_{200\ \mu\text{m}}$	$e_{0,98}(\mu\text{m})$
ER	0,899±0,004	373±13
E8AIN	0,910±0,007	422±25

A la vista de los resultados obtenidos, puede considerarse que la mezcla de materias primas E8AIN permite obtener capas de engobe con características adecuadas para ser utilizadas como alternativa a la mezcla ER, consiguiéndose así reducir en un 8%, en peso, la proporción de circón utilizada.

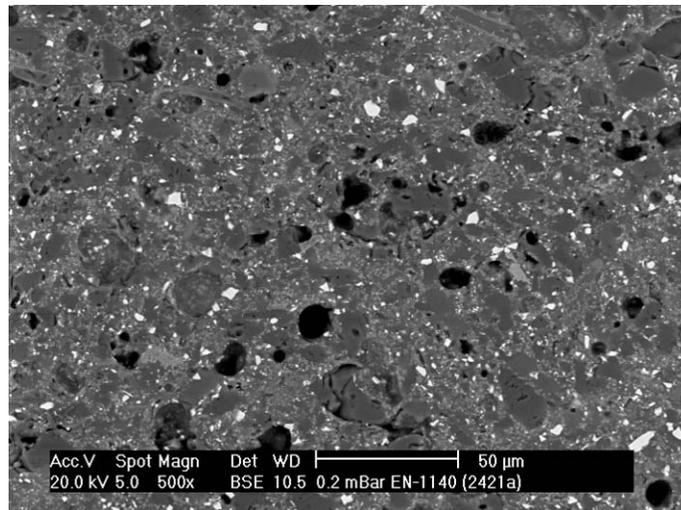
La sustitución de circón por alúmina, en la mezcla de materias primas, puede afectar al coeficiente de dilatación del engobe resultante y, por tanto, dar lugar a problemas de acoplamiento esmalte-soporte. Para comprobar esta circunstancia, se procedió a determinar la curva de expansión térmica de los

engobes ER y E8AIN, obteniéndose los resultados que se indican en el apéndice C, apartado C.4, y que resumidamente se detallan en la tabla 5.1.29. Como puede apreciarse los coeficientes de dilatación correspondientes a los diferentes tramos de temperatura considerados son algo mas bajos en el caso de las probetas conformadas con la mezcla E8AIN.

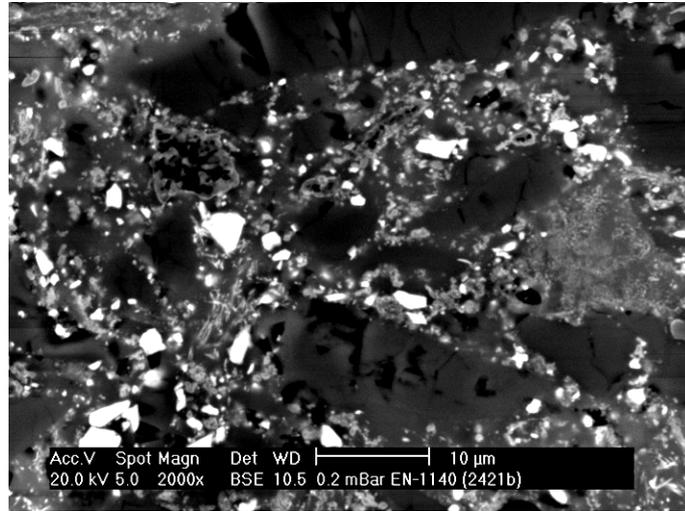
**Tabla 5.1. 29 Resultados del análisis dilatométrico realizado con las probetas conformadas a partir de las mezclas de materias primas ER y E8AIN.**

Coeficientes ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	ER	E8AIN
$\alpha_{50-300} \cdot 10^7$	75	67
$\gamma_{50-300} \cdot 10^7$	225	201
$\alpha_{300-500} \cdot 10^7$	99	84
$\gamma_{300-500} \cdot 10^7$	297	252
$\alpha_{500-650} \cdot 10^7$	126	106
$\gamma_{500-650} \cdot 10^7$	378	318

En las figuras 5.1.59 y 5.1.60 se muestran las micrografías, obtenidas con el MEB, de la sección transversal de la probeta obtenida a partir de la mezcla E8AIN cocida con el ciclo de temperatura máxima de 1140°C. En dichas fotografías se puede comprobar la presencia de partículas de alúmina rodeadas de cristales muy pequeños de gahnita.



**Figura 5.1. 59 Micrografía de la sección transversal de la muestra de la probeta a partir de la mezcla E8AIN cocida a la temperatura máxima de 1140°C.**



**Figura 5.1. 60** *Micrografía de un detalle ampliado de la sección transversal mostrada en la figura anterior.*

## 5.2. Vidriados opacos (blancos y brillantes) obtenidos a partir de materias primas de naturaleza vítrea

Como ya se ha indicado en la introducción, los recubrimientos vidriados blancos brillantes de los azulejos se obtienen principalmente a partir de fritas que contienen óxido de circonio en su composición. El mecanismo de opacificación de estos vidriados ha sido estudiado por diversos autores<sup>25,27,28,29,30,31,32,33,34,35</sup>, llegándose a la conclusión que se debe a la formación de fases cristalinas de alto índice de refracción y tamaño de cristal adecuado, constituidas mayoritariamente por circón, que desvitrifican a partir de la frita de partida, durante la cocción de la baldosa cerámica, concretamente durante la etapa de calentamiento y de temperatura máxima del ciclo de cocción.

En uno de dichos trabajos<sup>35</sup> se realizaron ensayos con diferentes fritas seleccionadas entre las habitualmente utilizadas industrialmente para la fabricación de vidriados blancos brillantes para azulejos que contenían óxido de circonio en porcentajes comprendidos entre el 6 y el 14% en peso. Una de las conclusiones a las que se llegó fue que la blancura de los vidriados obtenidos a partir de la familia de fritas estudiada aumentaba con el contenido en óxido de circonio de las mismas, hasta alcanzar un valor umbral por encima del cual ya no se apreciaban mejoras en el índice de blancura. Para la familia de fritas estudiada el porcentaje de óxido de circonio en las mismas a partir del cual ya no se apreciaron mejoras en el índice de blancura de los vidriados resultantes fue del 10% en peso.

Como se ha indicado en el apartado 5.1.1 la blancura final de una capa de engobe o de un recubrimiento vidriado depende de dos propiedades:

1. **La blancura del vidriado** propiamente dicho.
2. **La opacidad de la capa** del vidriado. Si la capa del vidriado no es totalmente opaca, el color que se detecta en su superficie depende del color y opacidad del engobe, ya que si éste no es totalmente opaco puede influir el coloración del soporte cocido.

Para poder determinar estas dos propiedades por separado se ha establecido una metodología que se ha puesto a punto con un vidriado blanco brillante de los más frecuentemente utilizados industrialmente para recubrir azulejos fabricados por monococción. Este vidriado, que se ha tomado como de referencia, se obtiene a partir del esmalte denominado E/FZR.

### 5.2.1. Metodología utilizada para caracterizar el vidriado obtenido a partir de la frita FZR

En el apartado 4.2.2 se indica la composición, expresada en óxidos, de la frita de referencia (FZR) utilizada para confeccionar la suspensión de esmalte E/FZR (apartado 4.2.1) a partir del cual se ha obtenido los vidriados que se han empleado para poner a punto la metodología necesaria para medir la opacidad, puesto que en la bibliografía consultada no se ha encontrado ningún procedimiento para su determinación. En el apartado D.1.1 se detalla el procedimiento puesto a punto.

El esmalte E/FZR se ha aplicado sobre el soporte que se ha utilizado en el apartado 5.1, previamente recubierto con una capa de engobe, cociendo las piezas a continuación con el ciclo térmico habitualmente empleado en este trabajo, a diferentes temperaturas máximas.

El intervalo de temperaturas máximas ensayado (1080-1140°C) se ha elegido de forma que incluyera la temperatura máxima del ciclo de cocción que habitualmente se utiliza para la fabricación de azulejos por monococción (1100°C).

#### 5.2.1.1. Características estéticas de los vidriados

En la tabla 5.2.1 se indican los resultados de la determinación de las coordenadas cromáticas, índice de blancura y de amarillez y brillo de las piezas vidriadas obtenidas por aplicación del esmalte E/FZR sobre un soporte recubierto previamente de una capa de engobe. Estas piezas que se han denominado V-E-E/FZR, como puede apreciarse en dicha tabla, presentan un índice de blancura y un brillo elevados.

**Tabla 5.2.1** *Coordenadas cromáticas, índices de blancura y de amarillez y brillo de la superficie de los vidriados, obtenidos a diferentes temperaturas máximas del ciclo de cocción, en piezas obtenidas al aplicar el esmalte E/FZR sobre el soporte previamente recubierto con el engobe. Piezas V-E-E/FZR.*

$T_{\text{máx}}$ (°C)	$L^*(\pm 0,3)$	$a^*(\pm 0,08)$	$b^*(\pm 0,11)$	$lb(\pm 0,3)$	$la(\pm 0,3)$	$\beta$ (‰) ( $\pm 2$ )
1080	93,8	-0,33	1,27	88,2	2,5	87
1100	93,3	-0,35	0,84	88,9	1,6	95
1120	93,0	-0,43	0,48	89,6	0,8	98
1140	92,8	-0,55	0,32	89,8	0,4	99

#### 5.2.1.2. Opacidad de los vidriados

Para determinar la opacidad de los recubrimientos vidriados, al igual que en el caso de las piezas cocidas recubiertas con una capa de engobe, se han utilizado dos métodos: la medida de la relación de contraste y la utilización del valor de la coordenada cromática  $L^*$ , representativa, según HUNTER<sup>88</sup>, de la opacidad de los esmaltes.

5.2.1.2.1. Valor de la coordenada cromática L\* de la superficie de los vidriados

Como ya se ha indicado anteriormente, el valor de la coordenada cromática L\* de la superficie de un recubrimiento vidriado, puede utilizarse como representativo de su opacidad, siempre que dicho recubrimiento se aplique sobre un mismo soporte, utilizando la misma capa de engobe. En este caso, cuanto mayor sea el valor de la coordenada cromática L\* mayor será la opacidad. Dado que, en la pieza acabada, el vidriado está recubriendo la capa de engobe y que ésta se ha aplicado sobre un soporte cerámico, el valor de la coordenada cromática L\* de estas piezas debe estar influenciado por el color del soporte, el color del engobe y el color del propio vidriado.

Para evitar la influencia de los cambios de coloración que pudiera experimentar la capa de engobe, como consecuencia de la variación de la temperatura máxima del ciclo de cocción, sobre el valor de la coordenada cromática L\* se pensó realizar su medida sobre recubrimientos vidriados obtenidos por aplicación directa del esmalte sobre un soporte de cocción roja (sin capa de engobe), cociendo el conjunto a continuación. De este modo, el valor de la coordenada cromática L\* medido dependía únicamente del color del soporte y de la opacidad y color del vidriado. A diferencia de los engobes, no se pudo determinar las características cromáticas de los vidriados aislados, porque no fue posible obtener probetas con las características adecuadas para poder hacer las medidas, en el intervalo de temperaturas máximas ensayado.

En la tabla 5.2.2 se detallan los valores de las coordenadas cromáticas de la superficie de los recubrimientos vidriados de piezas, cocidas a diferentes temperaturas máximas del ciclo, obtenidas en la forma descrita en el párrafo anterior, que se han designado como piezas V-E/FZR.

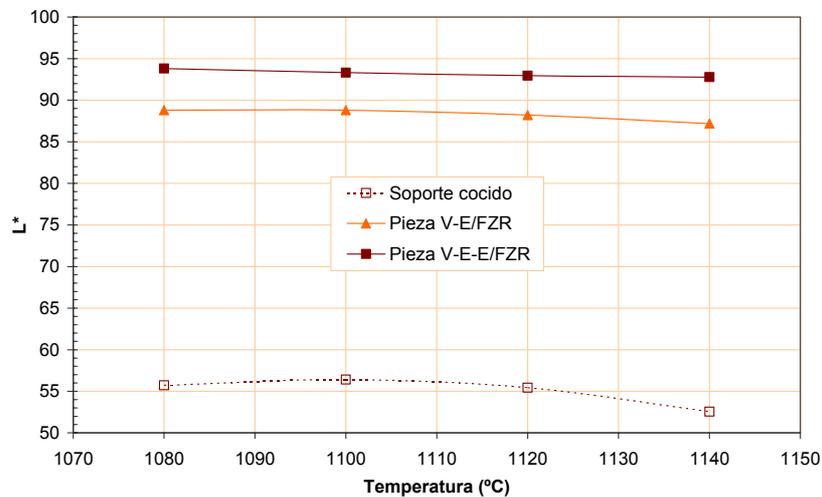
**Tabla 5.2.2** *Coordenadas cromáticas de la superficie de las piezas V-E/FZR, cocidas a diferentes temperaturas máximas del ciclo de cocción, obtenidas al aplicar el esmalte E/FZR directamente sobre el soporte cerámico.*

<b>T<sub>máx</sub> (°C)</b>	<b>L*(±0,3)</b>	<b>a*(±0,08)</b>	<b>b*(±0,11)</b>
1080	88,8	0,20	-1,18
1100	88,8	-0,09	-1,28
1120	88,2	-0,28	-1,36
1140	87,2	-0,27	-1,30

En la figura 5.2.1 se ha representado, frente a la temperatura máxima del ciclo de cocción, la variación de la coordenada cromática L\* de la superficie de la cara vista del soporte cerámico utilizado y de la superficie de los recubrimientos vidriados de las piezas obtenidas aplicando, sobre el soporte elegido, el esmalte E/FZR directamente (pieza V-E/FZR) o una capa de engobe y, sobre ella, el esmalte E/FZR (pieza V-E-E/FZR), después de su cocción.

Como puede apreciarse, el valor de la coordenada cromática  $L^*$  correspondiente a la superficie vidriada de las piezas V-E/FZR es bastante mas alta que la del soporte cocido, lo que es indicativo de la elevada opacidad del recubrimiento vidriado resultante. El valor de la coordenada cromática de la superficie vidriada de las piezas V-E-E/FZR es algo mayor, lo cual es indicativo de que el recubrimiento vidriado no es totalmente opaco, ya que el engobe ha contribuido a mejorar el valor de la coordenada cromática  $L^*$ .

Si los valores de la coordenada cromática  $L^*$  de las piezas V- E/FZR y de las piezas V-E-E/FZR hubieran coincidido significaría que el vidriado obtenido era totalmente opaco.



**Figura 5.2.1** Variación de la coordenada cromática  $L^*$  con la temperatura de cocción para los diferentes materiales ensayados.

#### 5.2.1.2.2. Relación de contraste

En este caso, debido a la elevada proporción de fase vítrea existente en los recubrimientos vidriados, resultó imposible obtener capas individuales de los mismos para poder determinar la relación de contraste utilizando el procedimiento descrito para los engobes. En consecuencia se procedió a desarrollar otro método, consistente en determinar el color del vidriado resultante de aplicar el esmalte sobre un soporte de cocción roja y sobre el mismo soporte recubierto previamente con un engobe.

El procedimiento utilizado se detalla en el apéndice D, apartado D.1.1. En la tabla 5.2.3 se muestran los valores obtenidos para la relación de contraste. Como puede apreciarse, el vidriado obtenido tiene una opacidad bastante elevada que apenas varía con la temperatura de cocción.

**Tabla 5.2.3** Relación de contraste del vidriado obtenido por aplicación del esmalte E/FZR, empleando un espesor de capa estándar.

T <sub>máx</sub> (°C)	RC <sub>v</sub>
1080	0,884 ± 0,013
1100	0,889 ± 0,013
1120	0,885 ± 0,013
1140	0,867 ± 0,013

#### 5.2.1.2.3. Relación entre la coordenada cromática L\* y la relación de contraste

Con vistas a cuantificar la opacidad de los recubrimientos vidriados partiendo de medidas de la coordenada cromática L\* de su superficie, se procedió a establecer una relación entre la coordenada cromática L\* de las piezas vidriadas y su correspondiente relación de contraste (RC<sub>v</sub>), para distintos espesores del recubrimiento vidriado. Para ello, se aplicaron capas de esmalte, de diferente espesor, directamente sobre el soporte cerámico utilizado en este trabajo, o sobre una capa de engobe previamente aplicada sobre dicho soporte, cociendo seguidamente las piezas, con ciclos de temperatura máxima igual a 1100°C.

En los recubrimientos vidriados resultantes se determinó las coordenadas cromáticas y el espesor de capa (mediante lupa estereoscópica, en un corte transversal de la pieza cocida). En las tablas 5.2.4 y 5.2.5 se muestran los resultados obtenidos y en la tabla 5.2.6 se detallan los resultados de la determinación de la relación de contraste obtenidos a partir de las curvas de reflectancia correspondientes.

En la figura 5.2.2 se ha representado los valores obtenidos para la coordenada cromática L\* frente a los correspondientes del espesor de la capa de vidriado. En la representación resultante se puede apreciar que, al aumentar el espesor de la capa del vidriado, se produce un incremento de la coordenada cromática L\*, que es más acusado para los valores del espesor mas bajos. También se observa que, a medida que aumenta el espesor de la capa de vidriado, los valores de la coordenada cromática L\* correspondiente, en las piezas V-E/FZR y V-E-E/FZR, tienden a igualarse, lo cual es indicativo de que la opacidad aumenta con el espesor de la capa del vidriado.

En la figura 5.2.3 se ha representado la coordenada cromática L\* frente a los respectivos valores de la relación de contraste de la capa de vidriado (RC<sub>v</sub>), para las dos series de piezas ensayadas. Puede apreciarse que existe una relación lineal entre el valor de la coordenada cromática L\* de las superficies de los vidriados, en las piezas que carecen de engobe, y el parámetro RC<sub>v</sub>. Asimismo se observa que, para valores de RC<sub>v</sub> bajos, el valor de la coordenada cromática L\* de las piezas con engobe no depende de la opacidad de la capa del vidriado, lo cual es indicativo de que viene determinada, principalmente, por el color del engobe.

**Tabla 5.2. 4** *Coordenadas cromáticas de la superficie de capas de vidriado de diferente espesor, en piezas obtenidas al aplicar el esmalte E/FZR directamente sobre el soporte. Piezas V-E/FZR.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}\text{C}$ .*

Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$L^*(\pm 0,3)$	$a^*(\pm 0,08)$	$b^*(\pm 0,11)$
0	49,7	10,53	19,02
143 $\pm$ 6	86,3	0,43	-1,28
192 $\pm$ 5	89,0	0,06	-1,06
265 $\pm$ 9	91,1	-0,21	-0,71
310 $\pm$ 8	92,3	-0,36	-0,36
371 $\pm$ 9	94,0	-0,59	0,22

**Tabla 5.2. 5** *Características cromáticas de la superficie de capas de vidriado de diferente espesor, en piezas obtenidas al aplicar el esmalte E/FZR sobre el soporte previamente recubierto con el engobe. Piezas V-E-E/FZR.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}\text{C}$ .*

Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$L^*(\pm 0,3)$	$a^*(\pm 0,08)$	$b^*(\pm 0,11)$	$l_b(\pm 0,3)$	$l_a(\pm 0,3)$
0	92,6	-0,30	5,62	74,0	10,9
143 $\pm$ 6	92,5	-0,22	0,94	87,6	1,9
192 $\pm$ 5	93,3	-0,32	0,90	88,7	1,7
265 $\pm$ 9	94,0	-0,47	0,84	89,8	1,5
310 $\pm$ 8	94,7	-0,58	1,03	90,0	1,8
371 $\pm$ 9	95,5	-0,73	1,32	90,2	2,2

**Tabla 5.2. 6** *Relación de contraste de capas de vidriado de diferente espesor, obtenidas a partir del esmalte E/FZR.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}\text{C}$ .*

Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$RC_v$
143 $\pm$ 6	0,850 $\pm$ 0,013
192 $\pm$ 5	0,896 $\pm$ 0,013
265 $\pm$ 9	0,928 $\pm$ 0,008
310 $\pm$ 8	0,943 $\pm$ 0,006
371 $\pm$ 9	0,963 $\pm$ 0,005

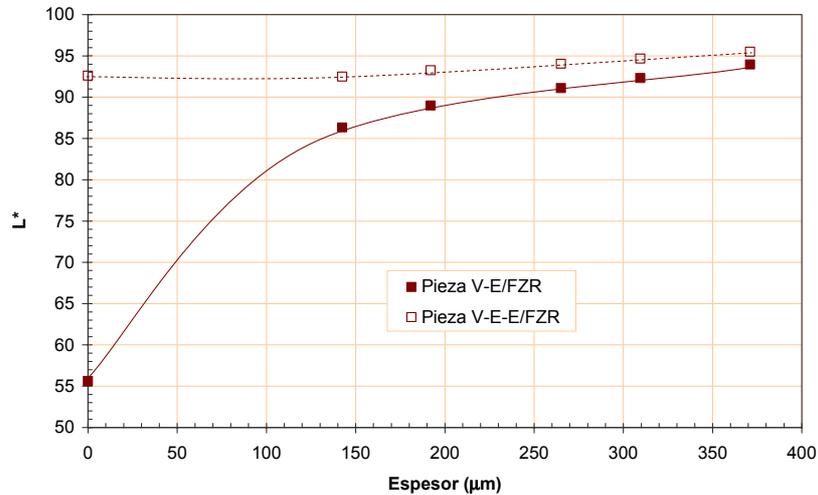


Figura 5.2.2 Variación de la coordenada cromática  $L^*$  con el espesor de la capa del recubrimiento vidriado en las piezas V-E/FZR y V-E-E/FZR.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}\text{C}$ .

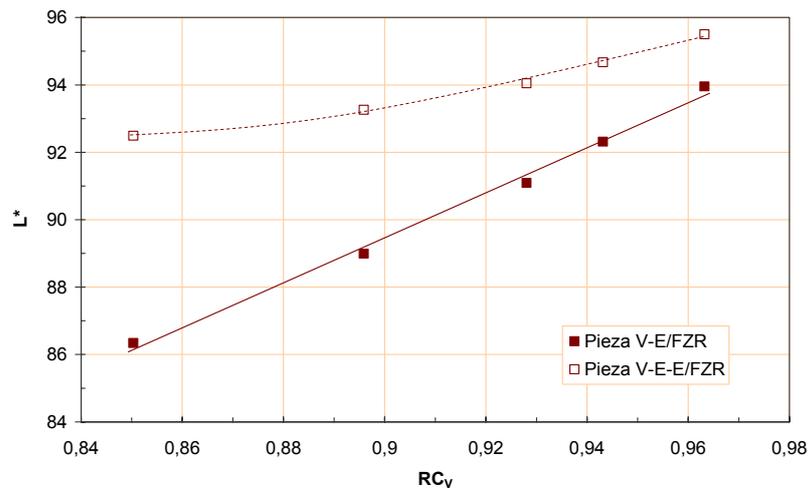


Figura 5.2.3 Variación de la coordenada cromática  $L^*$  de la superficie del recubrimiento vidriado con la correspondiente relación de contraste:  $RC_v$ . Piezas V-E/FZR y V-E-E/FZR.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}\text{C}$ .

### 5.2.2. Papel del circonio como opacificante en los vidriados. Caracterización del vidriado obtenido a partir de la frita FZ0, resultante de eliminar el circonio en la frita FZR de referencia

Con objeto de determinar el rol del  $ZrO_2$  como agente opacificante, en los vidriados resultantes de aplicar la frita de referencia (FZR), se procedió a

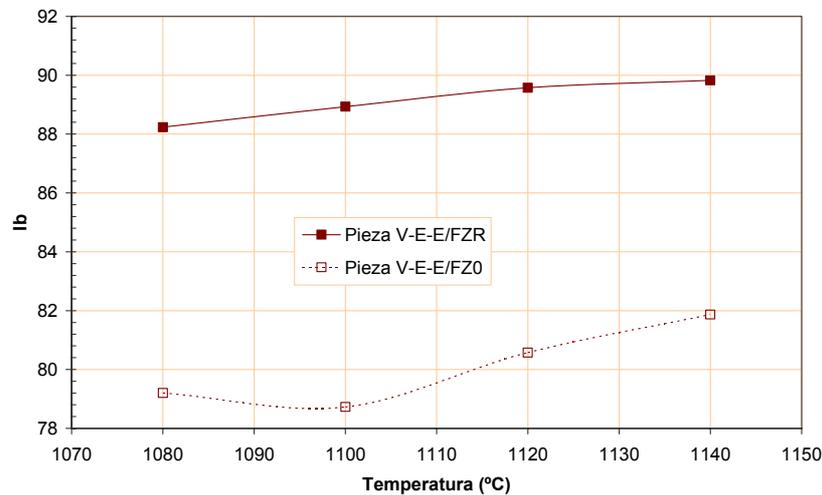
preparar otra fritada (FZ0), exenta de dicho óxido, manteniendo igual proporción del resto de sus componentes que en la FZR. Su composición, en óxidos, se ha indica en el apartado 4.2.2. Con esta fritada se preparó el esmalte E/FZ0, conteniendo un 92% de la misma (apartado 4.2.1).

#### 5.2.2.1. Características estéticas de los vidriados

En la tabla 5.2.7 se muestran los resultados obtenidos en las determinaciones del color y el brillo de la superficie vidriada de las piezas V-E-E/FZ0. Si se comparan estos resultados con los obtenidos para los recubrimientos vidriados de las piezas V-E-E/FZR (figura 5.2.4), se observa que los primeros tienen un índice de blancura más bajo, consecuencia de una disminución de la coordenada cromática  $L^*$  y de un aumento de la coordenada de  $b^*$ . En cambio, el brillo es ligeramente superior, posiblemente debido a la ausencia de cristales de circón en el vidriado.

**Tabla 5.2.7** *Coordenadas cromáticas, índices de blancura y de amarillez y brillo de la superficie de los vidriados obtenidos al aplicar el esmalte E/FZ0 sobre el soporte previamente recubierto por el engobe, cocidas a diferentes temperaturas máximas. Piezas V-E-E/FZ0.*

$T_{\text{máx}}$ (°C)	$L^*(\pm 0,3)$	$a^*(\pm 0,08)$	$b^*(\pm 0,11)$	$I_b(\pm 0,3)$	$I_a(\pm 0,3)$	$\beta$ (‰) ( $\pm 2$ )
1080	92,0	-0,54	3,55	79,2	6,8	91
1100	89,2	-0,39	2,59	78,7	5,2	94
1120	89,8	-0,57	2,21	80,6	4,2	95
1140	88,2	-0,67	1,08	81,9	1,9	95



**Figura 5.2.4** *Variación del índice de blancura, con la temperatura máxima del ciclo, de la superficie de los vidriados de las piezas V-E-E/FZR y V-E-E/FZ0.*

5.2.2.2. Opacidad de los recubrimientos vidriados

La determinación de la opacidad se ha realizado del mismo modo que con los vidriados resultantes de aplicar el esmalte E/FZR, utilizando tanto el método basado en la determinación de la relación de contraste ( $RC_V$ ), como el consistente en medir el valor de la coordenada cromática  $L^*$  del vidriado obtenido aplicando el esmalte sobre soporte sin engobe. A continuación se comparan los resultados obtenidos con los correspondientes de los vidriados resultantes de aplicar el esmalte E/FZR.

5.2.2.2.1. Coordenada cromática  $L^*$

En la tabla 5.2.8 se detallan los valores de las coordenadas cromáticas de la superficie de los recubrimientos vidriados de piezas, cocidas a diferentes temperaturas máximas del ciclo, que se han designado como piezas V-E/FZ0.

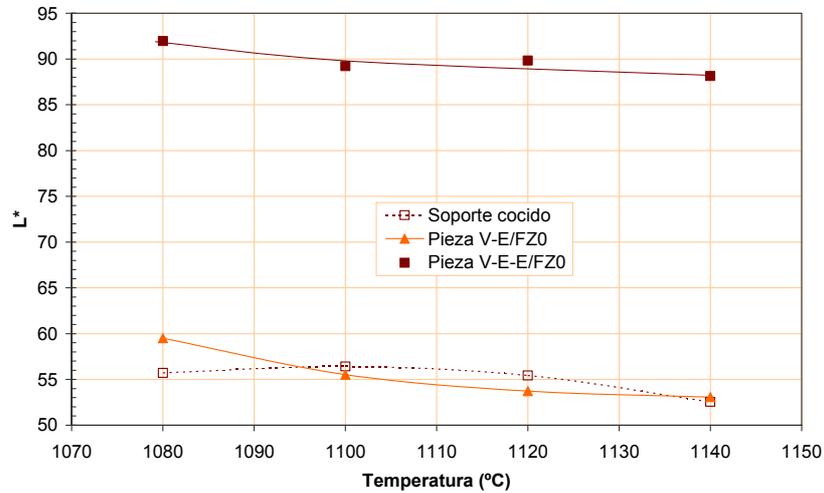
**Tabla 5.2.8** *Coordenadas cromáticas de la superficie de los vidriados de las piezas V-E/FZ0, cocidas a diferentes temperaturas máximas del ciclo de cocción.*

$T_{\text{máx}}$ (°C)	$L^*(\pm 0,3)$	$a^*(\pm 0,08)$	$b^*(\pm 0,11)$
1080	59,5	13,61	-3,13
1100	55,5	10,25	-6,21
1120	53,7	7,83	-8,38
1140	53,1	6,56	-7,52

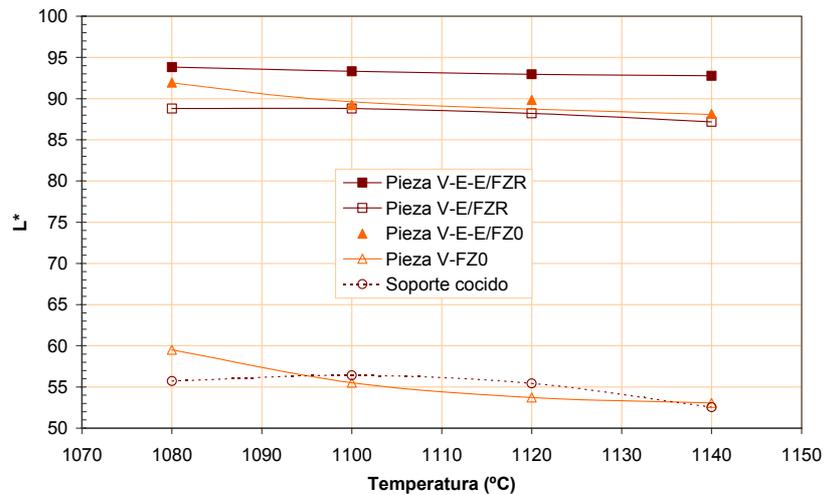
En la figura 5.2.5 se ha representado la variación, con la temperatura, de la coordenada cromática  $L^*$  correspondiente a la superficie de tres materiales: el soporte cerámico, del vidriado de las piezas V-E/FZ0 y del vidriado de las piezas V-E-E/FZ0. Como puede apreciarse los valores de la coordenada cromática  $L^*$  de la superficie del vidriado de las piezas V-E/FZ0 son muy bajos, próximos a los del soporte cocido, lo cual indica la baja opacidad de los recubrimientos vidriados obtenidos a partir de la frita FZ0.

El valor de la coordenada cromática de las piezas V-E-E/FZ0 es considerablemente mayor debido a la influencia del engobe, lo cual confirma la baja opacidad del vidriado resultante de aplicar el esmalte E/FZ0.

En la figura 5.2.6, a efectos comparativos, se han representado los valores de la coordenada cromática  $L^*$  obtenidos para las diferentes piezas estudiadas, en ella se puede comprobar que las diferencias de mayor magnitud se encuentran en las piezas V-E/FZ0.



**Figura 5.2.5** Variación de la coordenada cromática  $L^*$  con la temperatura máxima del ciclo de cocción, de la cara vista del soporte y de la superficie de los vidriados de las piezas V-E/FZ0 y V-E-E/FZ0.



**Figura 5.2.6** Variación de la coordenada cromática  $L^*$  con la temperatura máxima del ciclo de cocción, de todos los materiales estudiados.

#### 5.2.2.2.2. Relación de contraste

En el apéndice D, apartado D.1.1, se indican los valores de la relación de contraste obtenidos para las capas del vidriado de las piezas V-E/FZ0. A efectos comparativos, en la tabla 5.2.9 se muestran los valores de  $RC_V$  correspondientes a los vidriados de espesor estándar obtenidos a partir de los esmaltes E/FZ0 y E/FZR. Como puede apreciarse los valores de la

relación de contraste de los vidriados resultantes de la aplicación del esmalte E/FZ0 es prácticamente la mitad de los correspondientes a los obtenidos a partir del esmalte E/FZR, lo cual confirma la baja opacidad de los primeros.

**Tabla 5.2. 9** *Relación de contraste de los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes E/FZR y E/FZ0, empleando un espesor estándar, cocidos a diferentes temperaturas máximas del ciclo de cocción.*

$T_{\text{máx}}$ (°C)	$RC_v$	
	FZR	FZ0
1080	$0,884 \pm 0,013$	$0,47 \pm 0,05$
1100	$0,889 \pm 0,013$	$0,42 \pm 0,05$
1120	$0,885 \pm 0,013$	$0,39 \pm 0,05$
1140	$0,867 \pm 0,013$	$0,38 \pm 0,05$

#### 5.2.2.2.3. Relación entre la coordenada cromática $L^*$ y el parámetro relación de contraste

Al igual que con los vidriados resultantes de la aplicación del esmalte E/FZR, se ha procedido a estudiar la posible existencia de una relación entre la coordenada cromática  $L^*$  y la relación de contraste de los vidriados obtenidos a partir del esmalte E/FZ0. Para ello se han aplicado capas de este esmalte, de diferente espesor, sobre el soporte cerámico sin engobe y sobre el soporte cerámico previamente recubierto con el engobe, cociendo luego las piezas resultantes, utilizando el ciclo térmico de 1100°C de temperatura máxima.

En la tablas 5.2.10 y 5.2.11 se indican los resultados obtenidos al determinar las características colorimétricas y el espesor de la capa de los recubrimientos vidriados ensayados. En la tabla 5.2.12 se muestran los resultados obtenidos al medir la relación de contraste.

En la figura 5.2.7 se ha representado la variación de la coordenada cromática  $L^*$  frente al espesor de la capa de vidriado para las piezas resultantes de aplicar los esmaltes E/FZR y E/FZ0 directamente sobre el soporte. En la representación obtenida puede apreciarse que, a diferencia de lo que ocurre con el vidriado resultante de aplicar el esmalte E/FZR, al aumentar el espesor de la capa del vidriado que se obtiene a partir del esmalte E/FZ0 no se produce un incremento significativo de la coordenada cromática  $L^*$ .

En la figura 5.2.8 se puede comprobar que, como ya se había puesto de manifiesto con el esmalte E/FZR, existe una relación lineal entre el valor de la coordenada cromática  $L^*$  de las piezas sin engobe y el valor de la relación de contraste de la capa de vidriado. Asimismo, se vuelve a poner de manifiesto que para capas de esmalte con un valor bajo de la relación de contraste, el valor de la coordenada cromática  $L^*$  de las piezas engobadas

no depende de la opacidad del esmalte, lo cual indica que viene determinada principalmente por el color del engobe.

**Tabla 5.2. 10** *Coordenadas cromáticas de la superficie de capas de vidriado de diferente espesor, en piezas obtenidas al aplicar el esmalte E/FZ0 directamente sobre el soporte. Piezas V-E/FZ0.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}\text{C}$ .*

Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$L^*(\pm 0,3)$	$a^*(\pm 0,08)$	$b^*(\pm 0,11)$
0	49,7	10,53	19,02
134 $\pm$ 10	57,3	9,81	-6,46
181 $\pm$ 7	58,6	9,57	-8,73
259 $\pm$ 11	60,0	9,44	-11,04
306 $\pm$ 9	61,3	8,72	-12,65
385 $\pm$ 6	64,8	7,50	-14,68

**Tabla 5.2. 11** *Características cromáticas de la superficie de capas de vidriado de diferente espesor, en piezas obtenidas al aplicar el esmalte E/FZ0 sobre el soporte previamente recubierto con el engobe. Piezas V-E-E/FZ0.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}\text{C}$ .*

Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$L^*(\pm 0,3)$	$a^*(\pm 0,08)$	$b^*(\pm 0,11)$	$l_b(\pm 0,3)$	$l_a(\pm 0,3)$
0	92,6	-0,30	5,62	74,0	10,9
134 $\pm$ 10	88,9	-0,17	2,51	78,6	5,2
181 $\pm$ 7	89,4	-0,24	2,07	80,5	4,2
259 $\pm$ 11	89,0	-0,11	1,70	81,1	3,6
306 $\pm$ 9	89,6	-0,51	1,59	82,2	3,0
385 $\pm$ 6	89,2	-0,48	1,29	82,5	2,5

**Tabla 5.2. 12** *Relación de contraste de capas de vidriado de diferente espesor, obtenidas a partir del esmalte E/FZ0.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}\text{C}$ .*

Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$RC_v$
134 $\pm$ 10	0,395
181 $\pm$ 7	0,425
259 $\pm$ 11	0,444
306 $\pm$ 9	0,459
385 $\pm$ 6	0,525

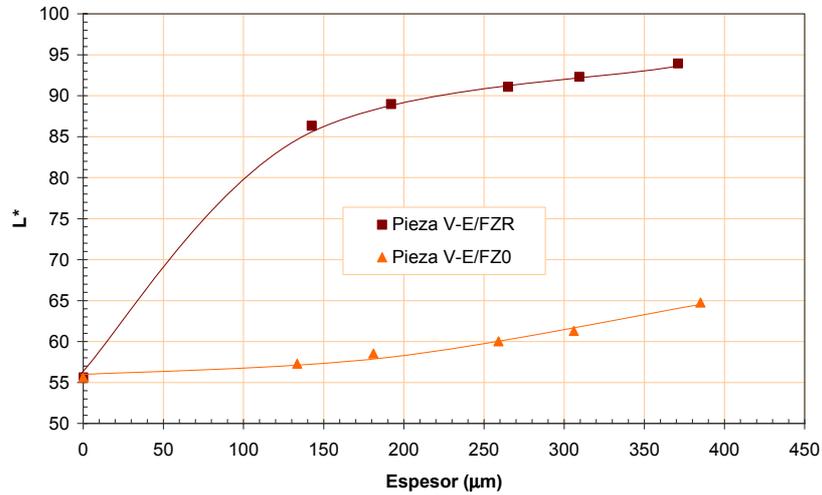


Figura 5.2.7 Variación de la coordenada cromática  $L^*$  con el espesor de la capa del recubrimiento vidriado en las piezas V-E/FZR y V-E/FZO.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}\text{C}$ .

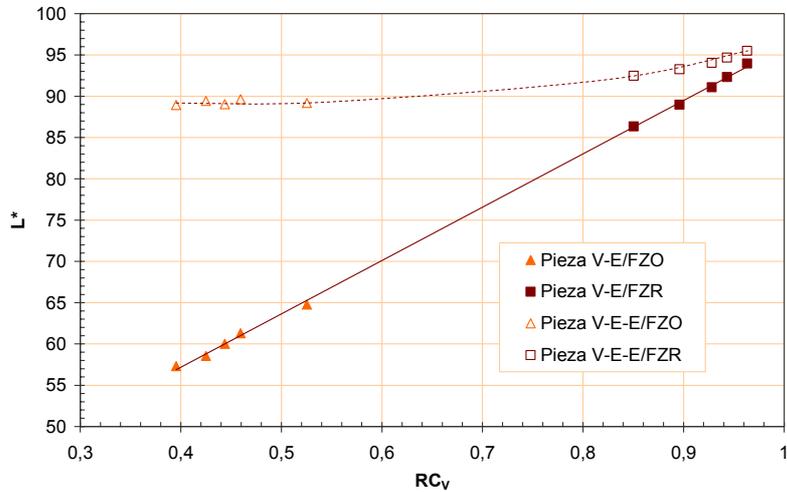


Figura 5.2.8 Variación de la coordenada cromática  $L^*$  de la superficie del vidriado, en piezas obtenidas al aplicar el esmalte E/FZO directamente sobre el soporte, con la correspondiente relación de contraste.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}\text{C}$ .

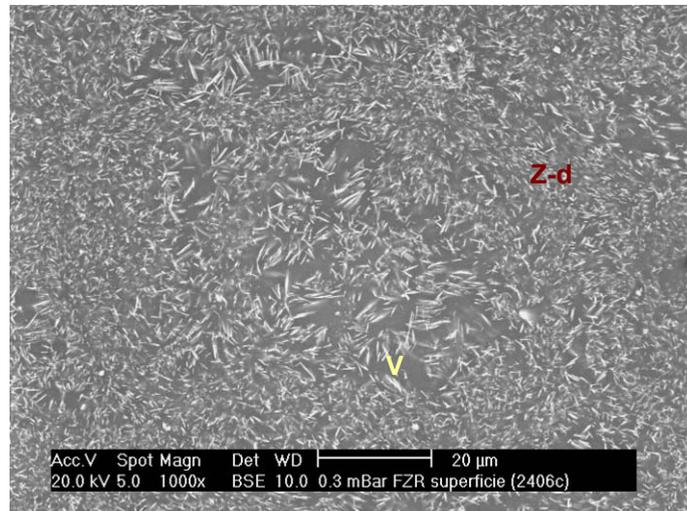
### 5.2.3. Mecanismo de opacificación

El mecanismo de opacificación en los vidriados blancos obtenidos a partir de fritas que contienen óxido de circonio ha sido muy estudiado, y se debe a la desvitrificación de cristales de silicato de circonio, con estructura de circón, de pequeño tamaño de partícula. Para comprobarlo se procedió a la realización de un estudio, por difracción de rayos X, de las fritas FZ0 y FZR, así como de los vidriados (V-E/FZ0 y V-E/FZR) que se habían obtenido a partir de éstas por tratamiento térmico de los correspondientes esmaltes a la temperatura máxima de 1100°C. Los resultados se muestran en el apéndice D, apartado D.2. Como puede apreciarse, en los difractogramas correspondientes a las fritas no aparece ninguna fase cristalina, ni tampoco en el del vidriado V-E/FZ0, detectándose únicamente la fase cristalina circón en el difractograma del vidriado V-E/FZR, lo cual confirmaba los resultados obtenidos en otros trabajos anteriores.

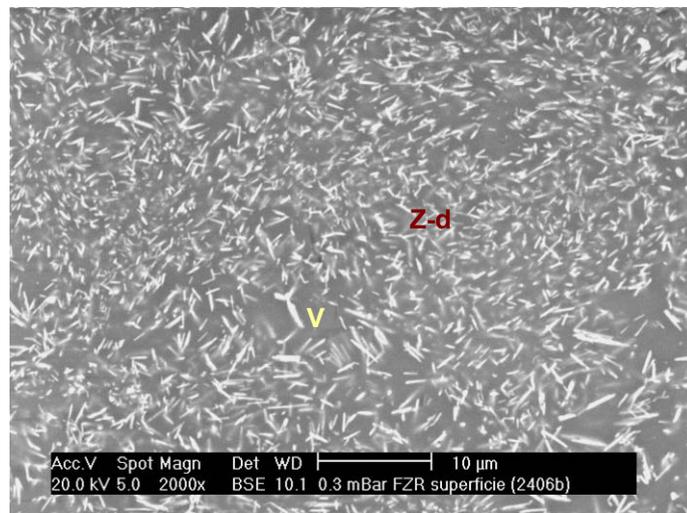
También se procedió a la observación, mediante microscopio electrónico de barrido, de la superficie y de la sección transversal de la capa de los vidriados V-E-E/FZR y V-E-E/FZ0, obtenidos por aplicación sobre el soporte cerámico, previamente recubierto de engobe, de los esmaltes correspondientes y posterior cocción.

En las figuras 5.2.9 y 5.2.10 se muestran las micrografías correspondientes a la superficie del vidriado V-E-E/FZR. En ellas se observa la presencia de cristales aciculares (Z-d), incluidos en la fase vítrea (V). El análisis de estos cristales mediante EDXA, confirman que se trata de silicato de circonio que ha desvitrificado, con estructura de circón, durante el proceso de cocción del esmalte E/FZR.

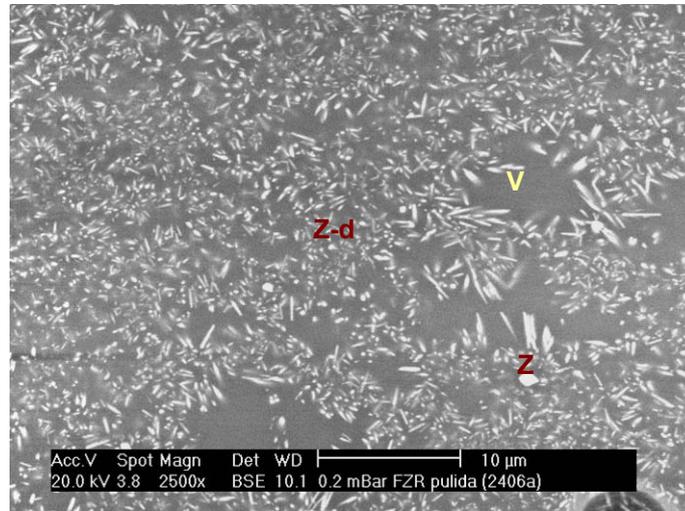
En la figura 5.2.11 se muestra una micrografía de la sección transversal de la capa del vidriado V-E/FZR, en ella se puede observar asimismo la presencia de los cristales aciculares de circón, procedentes de la desvitrificación del óxido de circonio presente en la frita de partida, así como la existencia de alguna partícula también de circón (Z), cuya forma, diferente a la de los otros cristales, indica que procede de la mezcla de materias primas utilizada para la obtención de la frita que permaneció sin fundir durante el proceso de producción de la misma. La presencia en las fritas de estas pequeñas partículas, denominadas infundidos, que permanecen en el seno de la fase vítrea que se forma durante el proceso de fusión a que se someten las materias primas utilizadas para obtenerlas, es bastante habitual, aunque su proporción es normalmente tan pequeña que no llega a detectarse por difracción de rayos X.



**Figura 5.2. 9** *Micrografía de la superficie del vidrioado V- E-E/FZR obtenido a la temperatura máxima de 1100°C.*

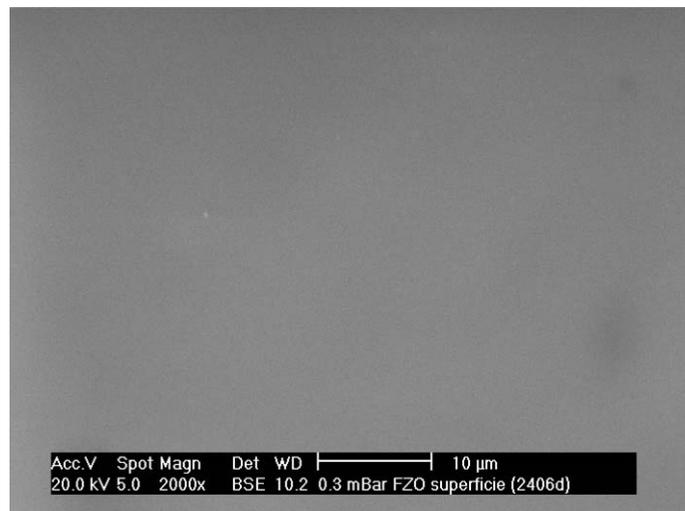


**Figura 5.2. 10** *Micrografía de un detalle de la superficie del vidrioado V- E-E/FZR obtenido a la temperatura máxima de 1100°C.*



**Figura 5.2. 11** Micrografía de la sección transversal del vidrioado V- E-E/FZR obtenido a la temperatura máxima de 1100°C.

En la figura 5.2.12 se muestra el aspecto de la superficie del vidrioado V-E-E/FZ0. Puede apreciarse la total ausencia de fases cristalinas en su seno.



**Figura 5.2. 12** Micrografía de la superficie del vidrioado V- E-E/FZ0 obtenido a la temperatura máxima de 1100°C.

#### 5.2.4. Variación la blancura y la opacidad de los vidriados con el contenido en óxido de circonio de la frita de partida

Con objeto de intentar optimizar la proporción de óxido de circonio en las fritas que se utilizan habitualmente para obtener los vidriados blancos brillantes de circonio, se pensó en ensayar la efectividad de diferentes fritas preparadas modificando el contenido de dicho óxido en la composición de la frita FZR que se viene tomando como de referencia.

Se prepararon fritas reduciendo la proporción de dicho óxido (porcentaje en peso) hasta un 5% y un 4%, y aumentándola hasta un 12% y un 16%. La composición de estas fritas, que se denominaron FZ4, FZ5, FZ12 y FZ16, respectivamente, se detalla en el apartado 4.2.2.

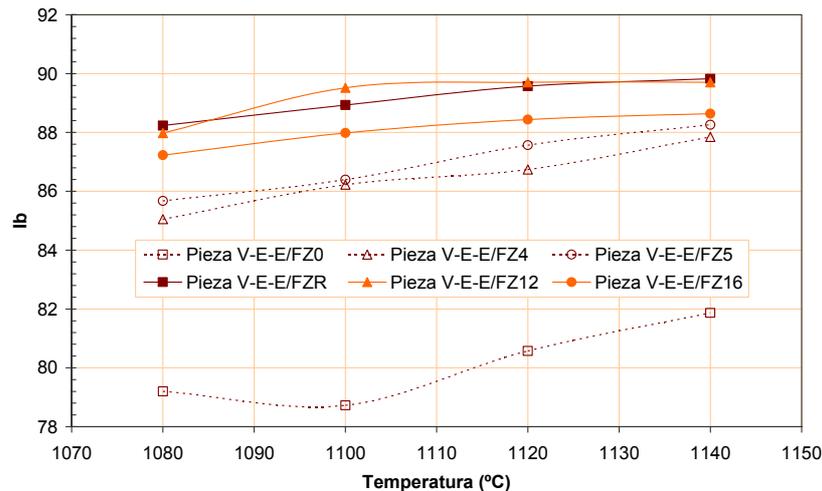
##### 5.2.4.1. Características estéticas de los vidriados

En la tabla 5.2.13 se indican los resultados obtenidos al determinar las características colorimétricas y el brillo de la superficie de los recubrimientos vidriados obtenidos por aplicación, sobre el soporte cerámico previamente recubierto con el engobe que se viene utilizando, de los esmaltes preparados con las nuevas fritas.

**Tabla 5.2.13** *Coordenadas cromáticas, índices de blancura y de amarillez y brillo de la superficie de los vidriados obtenidos, sobre soporte previamente recubierto con engobe, a partir de las fritas FZ4, FZ5, FZ12 y FZ16.*

Pieza	T <sub>máx</sub> (°C)	L* (±0,3)	a* (±0,08)	b* (±0,11)	lb (±0,3)	la (±0,3)	β (‰) (±2)
V-E-E/FZ4	1080	93,2	-0,42	2,08	85,1	3,98	94
	1100	92,4	-0,41	1,37	86,2	2,60	95
	1120	91,3	-0,50	0,73	86,7	1,28	96
	1140	91,8	0,75	0,59	87,8	0,80	96
V-E-E/FZ5	1080	93,4	-0,45	1,97	85,7	3,7	93
	1100	92,8	-0,42	1,45	86,4	2,7	95
	1120	91,2	-0,40	0,40	87,6	0,7	92
	1140	90,7	-0,60	-0,03	88,3	-0,3	95
V-E-E/FZ12	1080	94,2	-0,39	1,52	88,0	2,88	98
	1100	93,5	-0,46	0,87	89,5	1,56	99
	1120	93,6	-0,57	0,70	89,7	1,13	99
	1140	93,0	-0,64	0,45	89,7	0,59	99
V-E-E/FZ16	1080	94,2	-0,46	1,77	87,2	3,32	98
	1100	93,8	-0,50	1,34	88,0	2,45	98
	1120	93,5	-0,59	1,06	88,4	1,84	99
	1140	93,2	-0,66	0,89	88,6	1,45	99

En la figura 5.2.13 se ha representado la variación del índice de blancura de la superficie de los todos los vidriados estudiados (incluidos los V-E-E/FZR y V-E-E/FZ0) frente a la temperatura máxima del ciclo de cocción utilizado para su obtención. En dicha representación se puede apreciar que los vidriados V-E-E/FZ12 y V-E-E/FZR son los que poseen mayor índice de blancura.



**Figura 5.2. 13 Variación del índice de blancura con la temperatura máxima del ciclo de cocción, para los diferentes recubrimientos vidriados ensayados.**

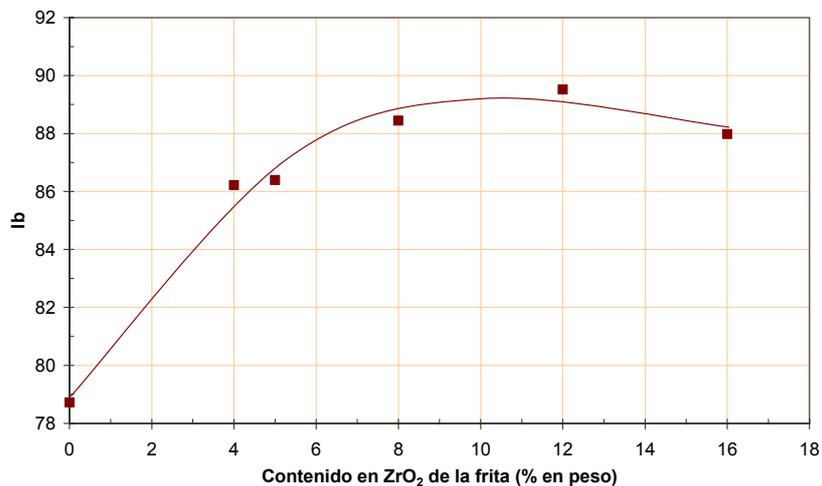
Al representar los valores del índice de blancura de los recubrimientos vidriados, obtenidos en los ciclos de cocción de 1100°C de temperatura máxima, frente a los respectivos valores del contenido en óxido de zirconio de la fritas empleadas para su preparación (figura 5.2.14), se obtiene una línea curva que presenta un máximo en el intervalo de contenido en óxido de circonio de las fritas de partida comprendido entre el 8 y el 12% en peso.

A efectos de apreciar la influencia esta variable sobre las coordenadas cromáticas  $L^*$  y  $b^*$ , en la figura 5.2.15 se ha representado su valor junto con el del índice de blancura respectivo. En esta representación se observa que la coordenada cromática  $b^*$  es la responsable de la disminución que experimenta el valor del índice de blancura, al aumentar el contenido en óxido de zirconio por encima del 12%, en peso.

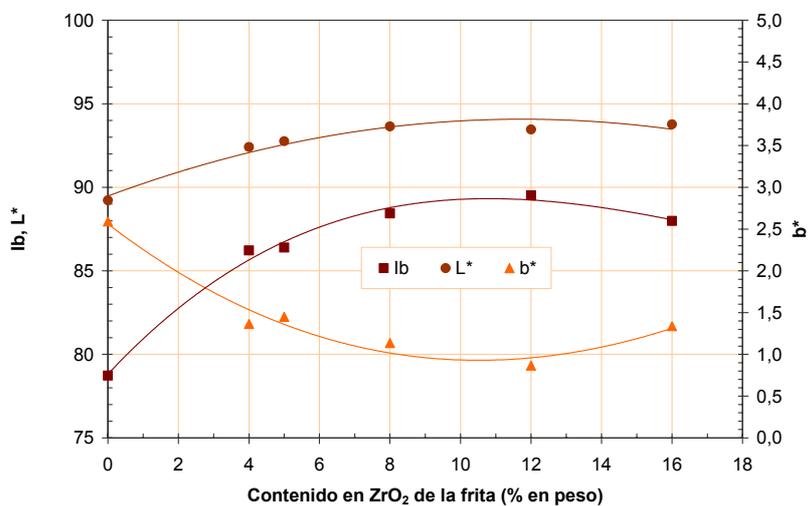
En efecto, para contenidos en óxido de circonio en la frita superiores al 12 %, el valor de la coordenada cromática  $b^*$  del correspondiente vidriado aumenta con la proporción de dicho óxido, lo cual es indicativo de que va adquiriendo una tonalidad más amarilla.

El aumento de la tonalidad amarilla del vidriado podría deberse a la presencia de una mayor cantidad de óxidos colorantes, como son el óxido de hierro y el de titanio, en su composición debido a la mayor proporción de

circón utilizada en la preparación de las respectivas fritas, ya que dichos óxidos se encuentran, en muy pequeña proporción, en calidad de impurezas, en el circón utilizado para prepararlas.



**Figura 5.2. 14** Variación del índice de blancura de los vidriados obtenidos, en las piezas cocidas a 1100°C, con el contenido en óxido de circonio de la frita de partida.



**Figura 5.2. 15** Variación del índice de blancura y de las coordenadas cromáticas L\* y b\* de los vidriados obtenidos, en las piezas cocidas a 1100°C, con el contenido en óxido de circonio de la frita de partida.

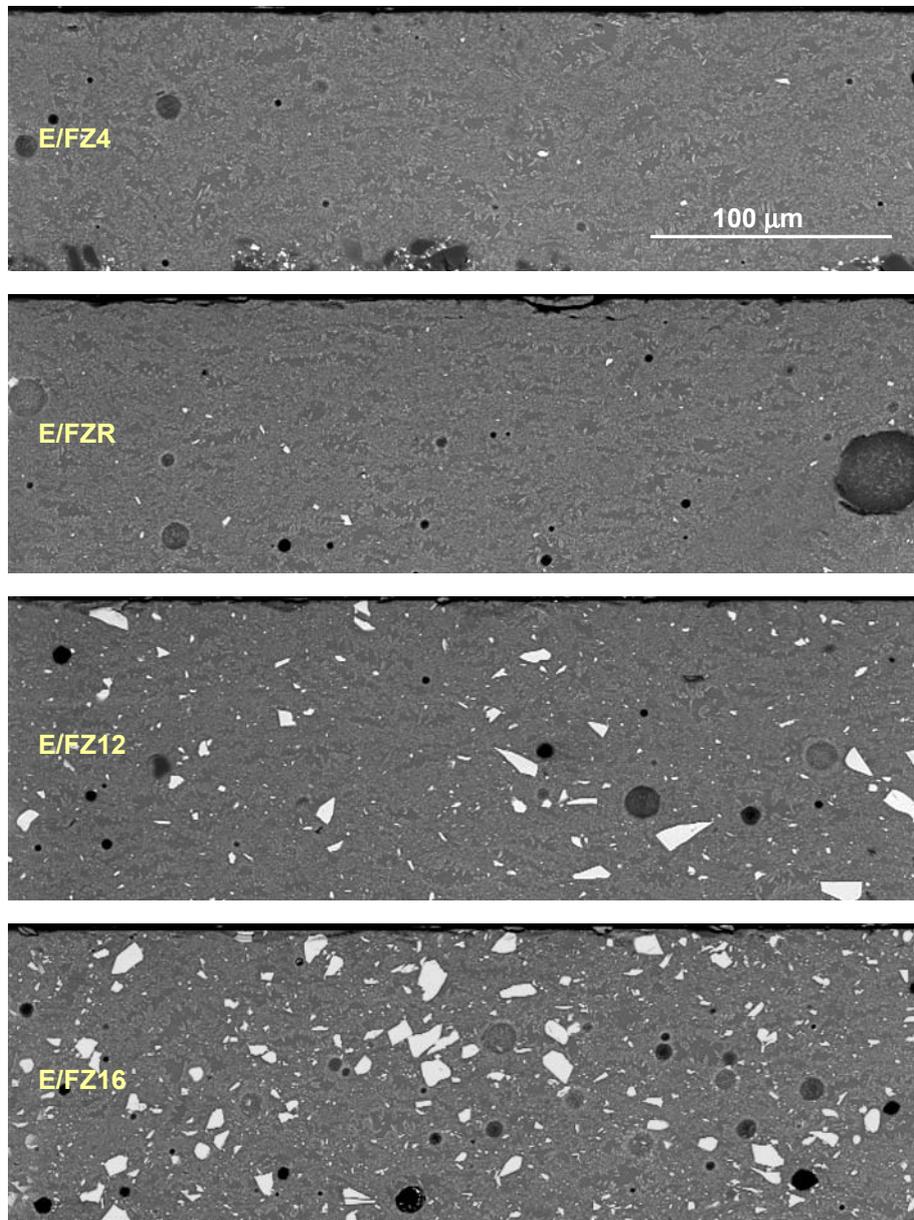
El aumento observado en la amarillez del vidriado podría también deberse a que parte del circón contenido en la mezcla de materias primas utilizada para la obtención de las fritas, no se haya incorporado a la fase vítrea durante el proceso de fusión utilizado para su preparación.

Para comprobar esto último se realizó un estudio, por difracción de rayos X, de las fritas conteniendo diferente proporción de óxido de circonio. Concretamente se realizaron ensayos con las fritas FZ4, FZ12 y FZ16, ya que con las FZ0 y FZR ya se habían hecho con anterioridad. En el apéndice D, apartado D.3, se muestran los resultados. En ellos se puede comprobar que en las fritas FZ4 y FZR no se detecta la fase cristalina circón, mientras que en las fritas FZ12 y FZ16 se observa claramente los picos correspondientes a la fase cristalina circón que tienen, además, una altura considerable. Este resultado parecía indicar que estas dos últimas fritas tenían una proporción importante de circón infundido, de acuerdo con la segunda de las hipótesis enunciadas anteriormente para justificar el aumento de la amarillez de los vidriados correspondientes a las fritas con mayor proporción de óxido de circonio.

Para confirmarlo se observó en el MEB los vidriados de las piezas preparadas. Las micrografías obtenidas se muestran en la figura 5.2.16 indicando, en cada caso, el contenido en óxido de circonio de la frita de partida. Puede observarse que efectivamente la cantidad de infundidos de circón contenidos en el vidriado (partículas más grandes de tonalidad blanca) aumenta cuando se incrementa la cantidad de óxido de circonio en la frita.

En la figura 5.2.17 se muestra la variación de la altura de pico del circón, en el correspondiente difractograma, con el contenido en óxido de circonio de las fritas estudiadas. En ella puede comprobarse que, cuando aumenta la proporción de dicho óxido en la frita de partida (FZR), la cantidad de circón que queda sin incorporarse en la masa fundida aumenta de forma acusada. En dicha figura se ha representado también la altura de pico correspondiente al circón detectado en los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes E/FZ4 y E/FZR a la temperatura máxima de 1100°C, obtenidos a partir de fritas (FZ4 y FZR) que prácticamente carecen de infundidos. En esta segunda representación se observa que el vidriado resultante de la aplicación del esmalte E/FZR, preparado con la frita FZR, que contiene un 8,3% de óxido de circonio, desvitrifica prácticamente la misma cantidad de cristales de silicato de circonio, en forma de circón, durante la cocción de la pieza que posee la frita FZ16 en forma de infundidos.

Estos resultados ponen de manifiesto que hasta un contenido en óxido de circonio de, aproximadamente, el 8% (en peso) en la composición de las fritas se produce prácticamente la disolución total del circón durante el proceso de fusión de la mezcla de materias primas utilizada para su obtención. A partir de este contenido, el circón adicionado no se incorpora a la masa fundida, quedando en forma de infundidos que producen un aumento de la amarillez de los vidriados resultantes de su aplicación.



**Figura 5.2. 16** Sección transversal de los vidriados obtenidos a partir de fritas con diferente contenido en óxido de circonio.  $T_{máx}=1100^{\circ}\text{C}$ .

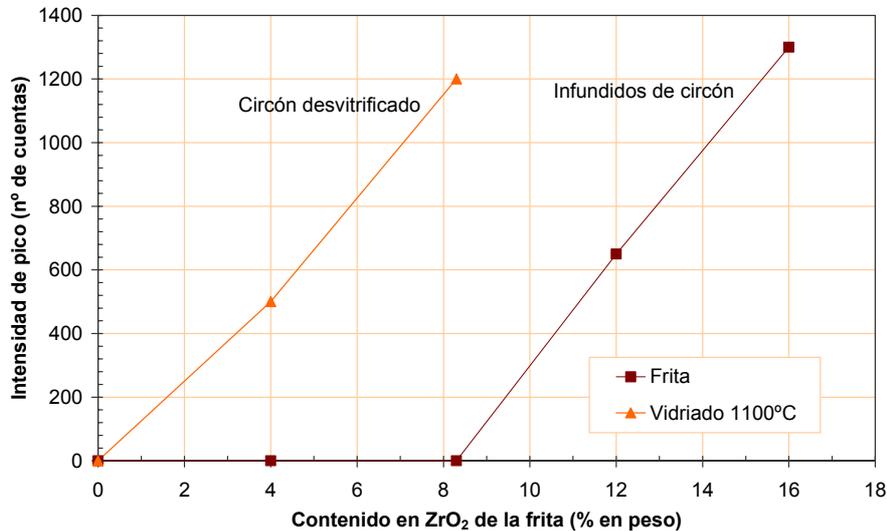


Figura 5.2. 17 Variación de la altura del pico correspondiente al circón con el contenido en óxido de circonio de la frita.

#### 5.2.4.2. Opacidad de las capas de esmalte

En la tabla 5.2.14 se indican los resultados obtenidos al determinar las coordenadas cromáticas de la superficie de los recubrimientos vidriados obtenidos por aplicación de los correspondientes esmaltes directamente sobre el soporte cerámico (sin aplicación previa de engobe) y los respectivos valores de la relación de contraste, en los experimentos realizados para comparar la opacidad de los correspondientes vidriados.

En la figura 5.2.18 se ha representado, para la temperatura máxima de cocción de 1100°C, los valores obtenidos para la relación de contraste ( $RC_V$ ) y la coordenada cromática  $L^*$ , de los vidriados estudiados, frente al porcentaje de óxido de circonio contenido en la frita empleada en su preparación. Como puede observarse, cuando se incrementa el contenido en óxido de circonio de la frita se produce un aumento de la relación de contraste y, por tanto, de la opacidad de los vidriados resultantes de su aplicación. Dicho aumento es muy acusado para porcentajes de óxido de circonio en la frita inferiores al 5%, estabilizándose el valor de  $RC_V$ , a partir de un contenido de dicho óxido del 8 %, en un valor próximo a 0,9.

**Tabla 5.2. 14** *Coordenadas cromáticas y relación de contraste de los vidriados obtenidos por aplicación directa de los esmaltes estudiados sobre el soporte cerámico, a diferentes temperaturas máximas de cocción.*

Vidriado	T <sub>máx</sub> (°C)	L*(±0,3)	a*(±0,08)	b*(±0,11)	RC <sub>v</sub>
V-E/Z4	1080	82,7	1,51	-2,72	0,78±0,02
	1100	81,8	1,02	-3,19	0,77±0,02
	1120	80,9	0,47	-3,46	0,77±0,02
	1140	79,0	0,44	-3,21	0,71±0,02
V-E/FZ5	1080	82,7	1,51	-2,72	0,821±0,019
	1100	81,8	1,02	-3,19	0,804±0,019
	1120	80,9	0,47	-3,46	0,826±0,017
	1140	79,0	0,44	-3,21	0,816±0,017
V-E/FZ12	1080	89,9	-0,02	-1,22	0,903±0,013
	1100	89,4	-0,11	-1,28	0,907±0,012
	1120	89,1	-0,33	-1,36	0,898±0,013
	1140	88,4	-0,36	-1,35	0,893±0,012
V-E/FZ16	1080	90,0	0,06	0,73	0,904±0,011
	1100	89,7	-0,15	-0,80	0,909±0,011
	1120	89,5	-0,33	-0,82	0,895±0,011
	1140	88,8	-0,37	-0,64	0,895±0,011

Como se puso de manifiesto al estudiar la variación de la opacidad con el espesor de la capa de vidriado, en el apartado 5.2.1.1.3, existe una relación de paralelismo entre los valores de la relación de contraste (RC<sub>v</sub>) y los de la coordenada cromática L\* que, para porcentajes mayores del 8% de óxido de zirconio en la frit, también se estabiliza en un valor aproximado de 90.

Si los pares de valores L\*, RC<sub>v</sub> obtenidos para los vidriados resultantes de la aplicación de las fritas con diferentes contenidos en óxido de circonio se añaden a los que se representaron en la figura 5.2.3 se obtiene la figura 5.2.19.

En la figura 5.2.19 se puede apreciar que un ligero aumento en el espesor de la capa de los vidriados V-E/FZR o V-E-E/FZR produce un aumento en la opacidad (ver valores de RC<sub>v</sub> y de L\* en los gráficos) similar al que se produce cuando, en la composición de las fritas que conducen a los vidriados de las series V-E/FZ y V-E-E/FZ, se pasa de un porcentaje de óxido de zirconio del 8 al 12%.



de los vidriados resultantes de su aplicación, observándose además que la blancura de los mismos disminuye para contenidos en óxido de circonio superiores al 12%.

El circón, contenido en la mezcla de materias primas de las fritas cerámicas, parece alcanzar un máximo de disolución en la masa fundida que se forma a la temperatura de operación de los hornos de fusión utilizados para obtenerlas, cuando el contenido de óxido de circonio en la frita resultante es superior al 8%, porcentaje a partir del cual se observan infundidos en la frita.

Para mejorar la opacidad de un vidriado preparado a partir de las fritas de la serie FZ estudiadas, se considera más efectivo aumentar el espesor de la capa consolidada de esmalte aplicada que la cantidad de óxido de circonio en la composición de la frita.

En las fritas conteniendo porcentajes de óxido de circonio iguales o inferiores al 8%, se ha comprobado la ausencia de infundidos de circón, es decir se ha producido prácticamente la total disolución de dicho material contenido en la mezcla de materias primas que se introduce en el horno de fusión donde se obtiene el tipo de fritas estudiado.

En consecuencia, parece interesante tratar de potenciar la desvitrificación, en forma de cristales de circón, del circonio contenido en las fritas con vistas a mejorar la opacificación y el índice de blancura de los vidriados resultantes de su aplicación. Esta posibilidad se estudia en el apartado siguiente.

#### **5.2.5. Alternativas al uso de óxido de circonio en las fritas cerámicas**

En el estudio desarrollado en lo que sigue se han perseguido dos objetivos alternativos.

a) *Reducir la proporción de óxido de circonio en las fritas sustituyéndolo por otros óxidos que favorezcan la opacificación en los vidriados resultantes de su aplicación.*

Dado que la opacidad de los vidriados obtenidos a partir de las fritas que contienen menos de un 8% de óxido de circonio se debe a la desvitrificación de silicato de circonio, en forma de circón durante la cocción de las piezas esmaltadas, se pensó en la posibilidad de introducir en la composición de dichas fritas un agente nucleante.

El uso de agentes nucleantes es habitual en la fabricación de materiales vitrocerámicos para favorecer los procesos de nucleación y crecimiento cristalino. Por tanto, su incorporación a la composición de una frita, con bajo contenido en óxido de circonio, podría ser beneficioso para mejorar la opacidad de los vidriados resultantes.

b) *Proponer la utilización de fritas basadas en un nuevo sistema de óxidos, diferente al empleado actualmente con presencia de óxido de circonio.*

Es posible obtener vidriados opacos y blancos a partir de fritas basadas en el sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ , siendo pocos los estudios que se han encontrado sobre este tipo de fritas<sup>96,97</sup>. En trabajos realizados previamente a la realización del presente estudio<sup>98</sup>, se ha podido comprobar que las composiciones basadas en ese sistema tienen tendencia a originar vidriados blancos y opacos, pero con un brillo bajo, comparado con el brillo que presentan habitualmente los vidriados obtenidos a partir de fritas que contienen  $\text{ZrO}_2$ .

Las composiciones de frita basadas en este sistema de óxidos se caracterizan por contener óxido de titanio en menor proporción de la que habitualmente contienen de óxido de circonio las fritas basadas en dicho óxido.

Además, las fritas de circonio suelen contener una proporción considerable de óxido de cinc, que es una materia prima de elevado precio, ya que se trata de un material sintético, obtenido a partir de un metal, el cinc, que cotiza en el mercado de metales (LME: London Metal Exchange).

Por estas dos razones se consideró que la obtención de fritas basadas en el sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  podía ser una alternativa económicamente viable a la utilización de las fritas de circonio para obtener vidriados blancos brillantes.

#### 5.2.5.1. Reducción de la proporción de óxido de circonio mediante el uso de agentes nucleantes

Se ha estudiado la posibilidad de utilizar dos agentes nucleantes: el óxido de titanio y el pentóxido de fósforo, debido a que se suelen emplear en otros sistemas de óxidos con esta finalidad y tienen un precio razonable. El pentóxido de fósforo se puede introducir en la frita en forma de fosfato cálcico, y el óxido de titanio en forma de anatasa.

Con vistas a conocer el efecto de estos dos óxidos, se pensó en introducir  $\text{TiO}_2$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  en la composición de la frita FZ4 que contenía un porcentaje de  $\text{ZrO}_2$  del 4% en peso, inferior al que se ha considerado óptimo que es del 8% que corresponde a la frita FR de referencia. La frita FZ4, como ya se ha indicado en el apartado anterior, da lugar a un vidriado con una opacidad y una blancura relativamente bajas, y en ella prácticamente la totalidad del circonio introducido como materia prima se ha incorporado a la masa fundida durante el proceso de obtención de la frita. Es por ello que se consideró la frita FZ4 adecuada para estudiar los posibles cambios derivados de la adición de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  a su composición, ya que deberían apreciarse mejor que en fritas más ricas en circonio.

Las composiciones de frita ensayadas, con objeto de conocer el efecto de la adición de estos dos óxidos, se indican en el apartado 4, tabla 4.14. Se realizaron dos adiciones de 0,5 y 1,0%, en peso, de cada uno de los dos óxidos, por separado, denominando a las fritas obtenidas por adición de

titanio, FT05 y FT1, respectivamente, y a las obtenidas por adición de fósforo FP05 y FP1, respectivamente.

A partir de estas nuevas composiciones de frita se prepararon las correspondientes suspensiones de esmalte (apartado 4.2.1), que se aplicaron sobre el soporte cerámico, en unos casos directamente y, en otros, sobre el soporte previamente recubierto del engobe que se viene utilizando, con objeto de estudiar las características estéticas de los recubrimientos vidriados resultantes. Todas las piezas se cocieron con el ciclo de 1100°C de temperatura máxima.

En las tablas 5.2.15 y 5.2.16 se muestran las coordenadas colorimétricas de la superficie de los vidriados obtenidos y en la tabla 5.2.17 los resultados de las medidas de la correspondiente relación de contraste. En dichas tablas se ha añadido las características de los vidriados V-E/FZ4 y V-E-E/FZ4, a efectos comparativos, ya que la frita FZ4 contiene la misma proporción de óxido de zirconio que las cuatro nuevas.

**Tabla 5.2.15** *Coordenadas cromáticas de la superficie de los nuevos vidriados obtenidos por aplicación de la suspensión de esmalte directamente sobre el soporte cerámico.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}C$ .*

Vidriado	L*(±0,3)	a*(±0,08)	b*(±0,11)
V-E/FZ4	81,8	1,02	-3,19
V-E/FT05	82,0	0,89	-4,09
V-E/FT1	82,4	0,78	-4,51
V-E/FP05	83,0	0,40	-5,16
V-E/FP1	84,9	-0,67	-4,73

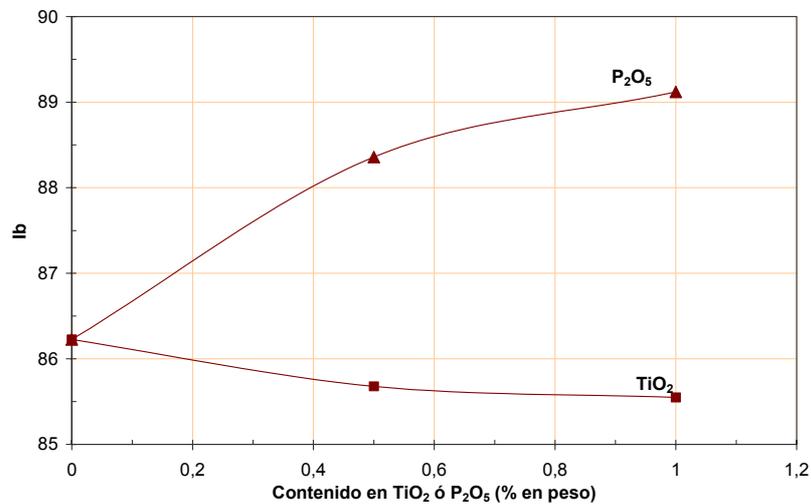
**Tabla 5.2.16** *Coordenadas cromáticas, índices de blancura y de amarillez y brillo de la superficie de los vidriados obtenidos por aplicación de la suspensión de esmalte sobre el soporte cerámico previamente recubierto por el engobe.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}C$*

Vidriado	L*(±0,3)	a*(±0,08)	b*(±0,11)	Ib(±0,3)	Ia(±0,3)	$\beta$ (‰) (±2)
V-E-E/FZ4	92,4	-0,41	1,37	86,2	2,60	95
V-E-E/FT05	92,1	-0,36	1,40	85,7	2,73	92
V-E-E/FT1	92,3	-0,37	1,53	85,5	2,96	95
V-E-E/FP05	91,7	-0,22	0,38	88,4	0,79	95
V-E-E/FP01	92,2	-0,40	0,33	89,1	0,55	92

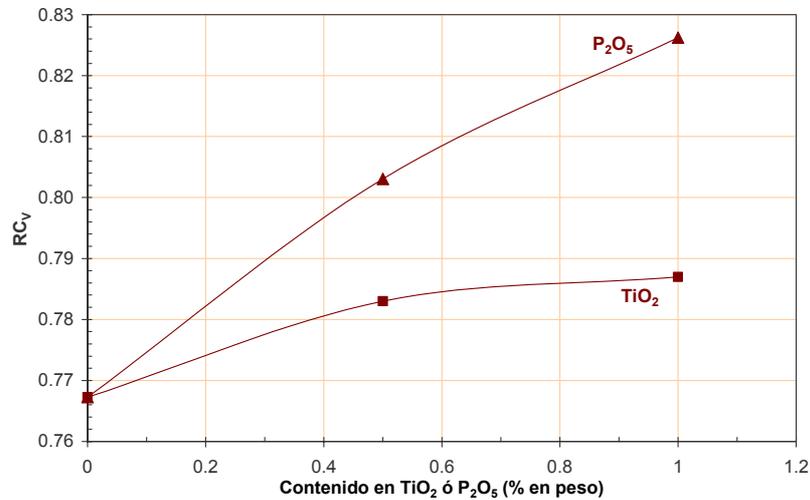
**Tabla 5.2. 17** Relación de contraste de los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes ensayados.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}\text{C}$ .

Esmalte	$RC_v$
E/FZ4	$0,77\pm 0,02$
E/FT05	$0,78\pm 0,03$
E/FT1	$0,79\pm 0,03$
E/FP05	$0,80\pm 0,02$
E/FP1	$0,83\pm 0,02$

En la figura 5.2.20 se ha representado el índice de blancura de los vidriados obtenidos frente a su contenido en óxido de titanio o en pentóxido de fósforo respectivamente, y en la figura 5.2.21 la variación de la relación de contraste en función de su contenido en dichos óxidos. Puede apreciarse que, tanto la adición de óxido de titanio como la de pentóxido de fósforo producen un incremento de la opacidad de los esmaltes ( $RC_v$ ), que es considerablemente mas acentuada en el caso de la adición del  $P_2O_5$ . Sin embargo, la presencia de óxido de titanio en la composición de las fritas de partida reduce ligeramente el índice de blancura de los vidriados resultantes, mientras que la de pentóxido de fósforo la aumenta. Este efecto es debido al aumento del valor de la componente  $b^*$  (color más amarillo) como consecuencia de la introducción del óxido de titanio.



**Figura 5.2. 20** Variación del índice de blancura de los vidriados con la proporción de  $TiO_2$  y  $P_2O_5$  adicionada a la frita FZ4.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 5.2. 21** Variación de la opacidad de los vidriados con la proporción de TiO<sub>2</sub> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> adicionada a la frita FZ4.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}\text{C}$ .

Teniendo en cuenta estos resultados, se decidió estudiar con mayor detalle la posibilidad de añadir pentóxido de fósforo a fritas con bajo contenido en óxido de circonio (inferior al 8%) con vistas a tratar de obtener vidriados blancos brillantes de características similares a los que resultaban de aplicar el esmalte obtenido a partir de la frita FZR.

#### 5.2.5.2. Utilización de fritas basadas en el sistema de óxidos CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.

Los vidriados que se obtienen a partir de las fritas basadas en el sistema de óxidos CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, se caracterizan porque contienen cristales de esfena, también denominada titanita (CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>), que desvitrifican durante el tratamiento térmico de las correspondientes fritas<sup>96,97</sup>.

En trabajos realizados con anterioridad<sup>98</sup>, se ha podido comprobar que las composiciones basadas en el sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-K<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>, tienen tendencia a originar vidriados blancos y opacos, pero con un brillo bajo, si se compara con el brillo que presentan habitualmente los vidriados obtenidos a partir de fritas que contienen ZrO<sub>2</sub>. Una forma de aumentar el brillo de dichos vidriados consiste en introducir Na<sub>2</sub>O en lugar de K<sub>2</sub>O en la composición de la frita, sin embargo, este cambio produce un aumento de la fundencia del vidriado, a bajas temperaturas, que hace inviable su uso en la fabricación de azulejos por monococción. La alternativa más efectiva que se encontró, para conseguir un aumento del brillo en los vidriados obtenidos a partir de fritas basadas en el sistema de óxidos indicado, fue la adición de pequeñas cantidades de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a la composición de la frita<sup>98</sup>.

### **5.2.6. Estudio de las características de los vidriados obtenidos a partir de fritas con baja proporción en óxido de circonio conteniendo $P_2O_5$ .**

En el apartado 5.2.5.1 se ha visto que la adición del pentóxido de fósforo a la frita FZ4 producía un aumento en la opacidad y la blancura de los vidriados resultantes de su aplicación. En consecuencia, se pensó que sería interesante desarrollar una serie de ensayos para tratar de optimizar el contenido de  $P_2O_5$  en las fritas.

En dicho apartado se prepararon y ensayaron las fritas FP05 y FP1, que contenían un 0,5 y un 1% en peso de pentóxido de fósforo respectivamente, Para completar el estudio se prepararon otras dos fritas que se denominaron FP2 y FP3, que contenían un 2 y un 3%, en peso, de pentóxido de fósforo, respectivamente. Las composiciones se detallan en la tabla 4.16 del apartado 4.2.

A partir de las fritas se prepararon las correspondientes suspensiones de esmalte, según se indica en el apartado 4.2.1, que se aplicaron sobre soporte cerámico, en la forma acostumbrada, cociendo el conjunto a continuación.

#### **5.2.6.1. Variación de las características estéticas de los vidriados con el contenido en $P_2O_5$**

En la tabla 5.2.18 se muestran los resultados de la medida de las características estéticas de la superficie de los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes preparados con las fritas conteniendo diferentes proporciones de  $P_2O_5$ , aplicados sobre soporte cerámico previamente recubierto con el engobe habitual.

En la tabla 5.2.19 se muestran los resultados obtenidos al determinar las coordenadas cromáticas y la relación de contraste de los vidriados obtenidos al aplicar la suspensiones de esmalte directamente sobre el soporte cerámico.

En la figura 5.2.22 se ha representado la variación del índice de blancura con el porcentaje de  $P_2O_5$  en la frita de partida, en los vidriados de la serie V-E-E/FP obtenidos a la temperatura máxima de 1100°C. Como puede apreciarse, se obtiene una línea curva que presenta un máximo para un contenido de  $P_2O_5$  en la frita del 1%.

En lo referente al brillo, en la figura 5.2.23 se observa que disminuye a partir de contenidos en  $P_2O_5$  en la frita del 0,5%, aún cuando para el porcentaje del 1% todavía mantiene un valor aceptable (92‰), pasando de ser un vidriado brillante, para este último porcentaje, a ser un vidriado con aspecto satinado, para un contenido del 3%.

En la figura 5.2.24 se ha representado la relación de contraste (opacidad) de los vidriados obtenidos frente a su contenido en pentóxido de fósforo. Como puede apreciarse, la opacidad del vidriado ( $RC_V$ ) aumenta ligeramente con el contenido en pentóxido de fósforo hasta que éste alcanza el valor del 2 %. A partir de este valor, la opacidad se mantiene prácticamente constante para un valor de  $RC_V$  próximo a 0,84.

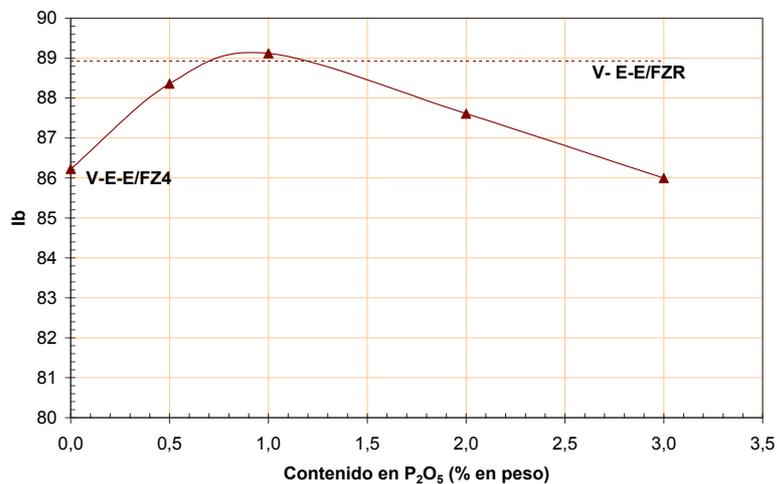
En las figuras 5.2.22, 5.2.23 y 5.2.24 se ha indicado el valor que tienen las propiedades representadas en el eje de ordenadas en el vidriado obtenido, a las mismas condiciones de operación, partiendo del esmalte E/FZR que se ha tomado como referencia. Como puede apreciarse, el vidriado que se obtiene a partir del esmalte E/FP1, que contiene un 1% de pentóxido de fósforo, tiene un índice de blancura y un brillo muy similares a los que posee el vidriado obtenido por aplicación del esmalte E/FZR obtenido a partir de una frita que contiene un 8,3% de óxido de circonio (FZR), siendo la opacidad ligeramente inferior.

**Tabla 5.2. 18** *Coordenadas cromáticas, índices de blancura y de amarillez y brillo de la superficie de los vidriados obtenidos, a diferentes temperaturas máximas de cocción, por aplicación de la suspensión de esmalte sobre el soporte cerámico previamente recubierto por el engobe.*

Vidriado	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$L^*(\pm 0,3)$	$a^*(\pm 0,08)$	$b^*(\pm 0,11)$	$lb(\pm 0,3)$	$la(\pm 0,3)$	$\beta$ (‰) ( $\pm 2$ )
V-E-E/FP05	1080	92,6	-0,27	1,01	87,6	2,01	94
	1100	91,7	-0,22	0,38	88,4	0,79	95
	1120	91,5	-0,38	0,11	88,9	0,13	96
	1140	90,8	-0,65	-0,20	89,0	-0,74	96
V-E-E/FP1	1080	93,1	-0,39	1,11	87,8	2,10	92
	1100	92,2	-0,40	0,33	89,1	0,55	92
	1120	92,0	-0,54	-0,01	89,9	-0,26	92
	1140	91,6	-0,73	-0,52	91,0	-1,44	94
V-E-E/FP2	1080	93,3	-0,55	1,54	86,8	2,81	72
	1100	92,9	-0,56	1,12	87,6	1,99	76
	1120	92,5	-0,65	0,67	88,5	1,02	81
	1140	92,5	-0,79	0,36	89,0	0,50	83
V-E-E/FP3	1080	93,3	-0,68	2,12	85,1	3,85	71
	1100	92,6	-0,66	1,53	86,0	2,72	69
	1120	92,2	-0,78	1,14	86,6	1,85	66
	1140	92,1	-0,91	0,98	86,9	1,45	70

**Tabla 5.2.19** *Coordenadas cromáticas y relación de contraste de la superficie de los vidriados obtenidos, a diferentes temperaturas máximas de cocción, por aplicación de la suspensión de esmalte directamente sobre el soporte cerámico.*

Vidriado	T <sub>máx</sub> (°C)	L*(±0,3)	a*(±0,08)	b*(±0,11)	RC <sub>v</sub>
V-E/FP05	1080	83,9	0,85	-4,36	0,81±0,02
	1100	83,0	0,40	-5,16	0,80±0,02
	1120	82,1	0,12	-5,51	0,79±0,03
	1140	81,2	0,13	-5,54	0,79±0,03
V-E/FP1	1080	86,1	-0,07	-3,98	0,84±0,02
	1100	84,9	-0,67	-4,73	0,83±0,02
	1120	84,5	-0,85	-5,06	0,82±0,03
	1140	84,2	-0,93	-4,82	0,83±0,02
V-E/FP2	1080	86,8	-0,04	-1,48	0,857±0,015
	1100	86,4	-0,26	-1,70	0,846±0,016
	1120	86,7	-0,41	-1,55	0,851±0,011
	1140	86,3	-0,42	-1,47	0,860±0,015
V-E/FP3	1080	86,8	0,04	-1,01	0,857±0,015
	1100	86,0	-0,32	-1,19	0,847±0,015
	1120	85,9	-0,44	-1,01	0,842±0,012
	1140	85,4	-0,39	-0,97	0,846±0,015



**Figura 5.2.22** *Variación del índice de blancura de los vidriados con el contenido en pentóxido de fósforo de la frita utilizada para su preparación. T<sub>máx</sub>=1100°C*

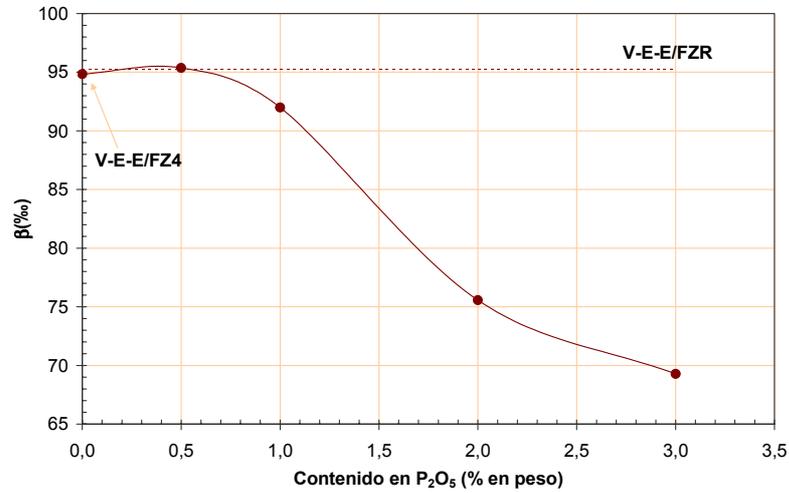


Figura 5.2.23 Variación del brillo de los vidriados con el contenido en pentóxido de fósforo de la frita utilizada para su preparación.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}C$

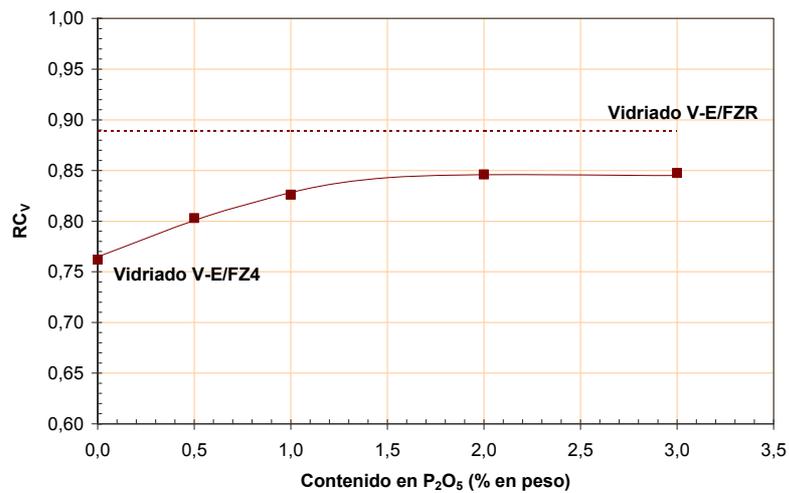


Figura 5.2.24 Variación de la opacidad del esmalte en función del contenido en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de la frita utilizada para su preparación.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}C$

#### 5.2.6.2. Caracterización de los vidriados obtenidos a partir de las fritas conteniendo $P_2O_5$

Con objeto de conocer mejor el papel que juega el pentóxido de fósforo en las mejoras observadas en los vidriados resultantes de aplicar las fritas de la serie FP, obtenidas introduciendo diferentes proporciones de dicho óxido a la composición de la frita FZ4, se procedió, en primer lugar, a realizar una caracterización microestructural de los vidriados V-E/FZ4, V-E/FP1 y V-E/FP3, obtenidos aplicando los respectivos esmaltes directamente sobre el soporte cerámico y cociendo el conjunto con un ciclo térmico de 1100°C de temperatura máxima.

Dicha caracterización consistió en la realización, por una parte, de un análisis por difracción de rayos X de una muestra de cada uno de los vidriados y, por otra, en la observación en el MEB de la microestructura superficial de los correspondientes recubrimientos.

En el apéndice D, apartado D.4, se adjuntan los resultados del análisis por difracción de rayos X realizado a cada uno de los vidriados estudiados. En la figura 5.2.25 se muestran los tres difractogramas obtenidos, habiéndose referenciado los picos del circón correspondientes a tres planos de difracción diferentes (101, 200 y 112), así como el pico representativo del fosfato cálcico (que se designa por CaPO) que se ha detectado solamente en la muestra E/FP3.

La única especie cristalina que se detecta en los vidriados V-E/FZ4 y V-E/FP1 es el circón, apreciándose un ligero aumento de su contenido en el vidriado V-E/FP1, obtenido a partir de la frita que contiene un 1% de  $P_2O_5$ . En el difractograma del vidriado V-E/FP3, obtenido a partir de la frita que contiene un 3% de pentóxido de fósforo, se observa otro ligero aumento en el contenido de cristales de circón, así como la aparición de un pequeño pico que indica la presencia de una reducida proporción de cristales de fosfato cálcico.

En la tabla 5.2.20 se muestra la intensidad de los picos del circón, correspondientes a los tres planos de difracción antes mencionados. En este caso se confirma numéricamente la apreciación cualitativa estimada a partir de los difractogramas en el párrafo anterior: la intensidad de los tres picos correspondientes al circón aumenta ligeramente con la proporción de pentóxido de fósforo en la frita de partida. Este resultado parece indicar que dicho óxido favorece la desvitrificación del circonio contenido inicialmente en la frita, en forma de cristales de silicato de circonio con estructura de circón.

Al observar las micrografías, obtenidas con el MEB, de la superficie de los vidriados preparados a partir de estas tres fritas (figuras 5.2.27, 5.2.28 y 5.2.29), se ha podido apreciar que la adición de un 1% (en peso) de pentóxido de fósforo a la composición de la frita FZ4 (frita FP1) produce una disminución en el tamaño de los cristales de circón que desvitrifican (cristales aciculares de tonalidad más clara). Reducción de tamaño que se

acentúa cuando el porcentaje de pentóxido de fósforo en la frita es del 3% (frita FP3).

A la vista del cambio observado en el tamaño de los cristales de circón presentes en la superficie del vidriado, como consecuencia de la presencia de  $P_2O_5$  en la frita de partida, se procedió a la realización de un estudio de la superficie de estos vidriados, por difracción de rayos X, operando del modo que se describe en el apartado 4.3.3.1. Los resultados obtenidos se detallan en el apéndice D, apartado D.4. En la figura 5.2.26 se muestran los tres difractogramas obtenidos.

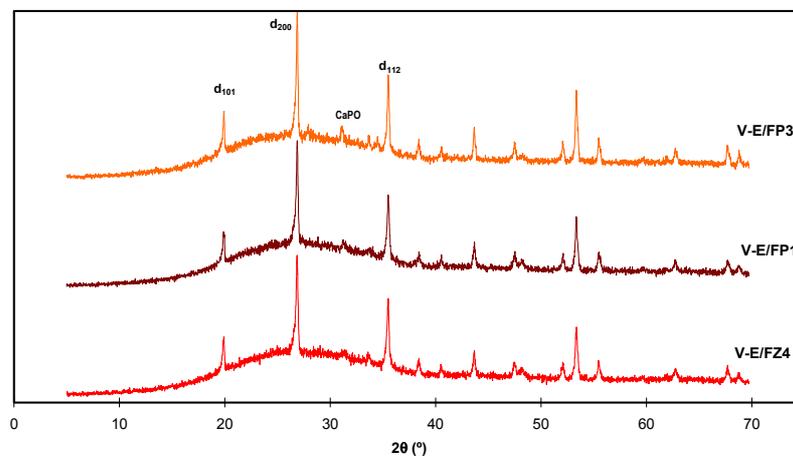


Figura 5.2. 25 Difractogramas de muestras en polvo de los vidriados V-E/FZ4, V-E/FP1 y V-E/FP3.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}C$

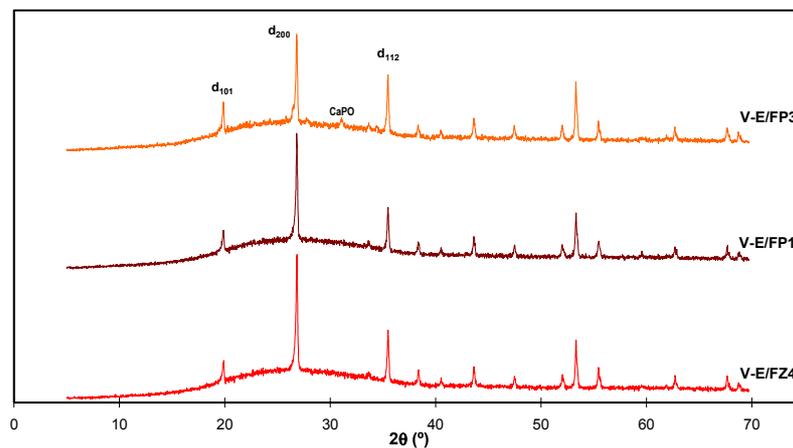
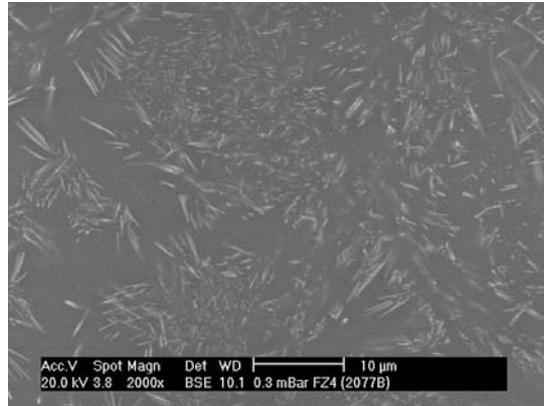
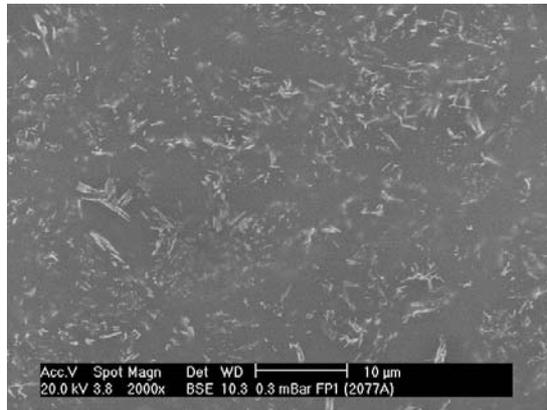


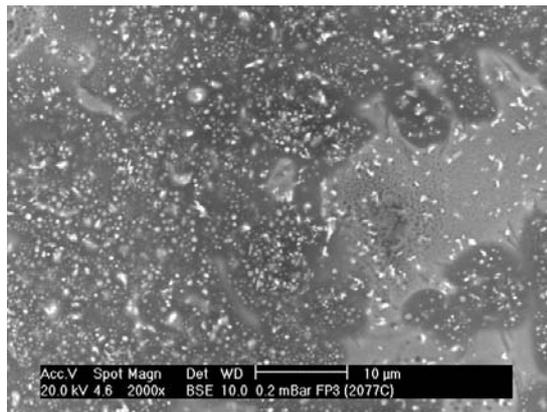
Figura 5.2. 26 Difractogramas de la superficie de los vidriados V-E/FZ4, V-E/FP1 y V-E/FP3.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}C$ .



**Figura 5.2.27** Superficie del recubrimiento vidriado V-E-E/FZ4.  $T_{max}= 1100^{\circ}\text{C}$



**Figura 5.2.28** Superficie del recubrimiento vidriado V-E-E/FP1.  $T_{max}= 1100^{\circ}\text{C}$



**Figura 5.2. 29** Superficie del recubrimiento vidriado V-E-E/FP3.  $T_{max}= 1100^{\circ}\text{C}$

**Tabla 5.2. 20** Intensidad (nº de cuentas) de los picos del circón, correspondientes a tres planos de difracción diferentes.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}\text{C}$ . Muestras en polvo de los tres vidriados estudiados.

Vidriado	$d_{101}$ (4,53Å)	$d_{200}$ (3,30 Å)	$d_{112}$ (2,52 Å)
V-E/FZ4	420 ± 20	894 ± 30	454 ± 21
V-E/FP1	346 ± 19	955 ± 31	449 ± 21
V-E/FP3	492 ± 22	1102 ± 33	538 ± 21

Al comparar los difractogramas obtenidos para la muestra del vidriado V-E/FZ4 en polvo y sobre su superficie (figura 5.2.30), se observa que existe una dirección preferente en el crecimiento de los cristales de circón, ya que aumenta considerablemente el tamaño del pico correspondiente al plano 200, manteniéndose casi iguales los picos correspondientes a los otros dos planos de difracción estudiados. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en otros trabajos por otros autores, los cuales ponen de manifiesto que la intensidad del pico  $d_{200}$  aumenta cuando la orientación del eje de mayor longitud del cristal es paralelo a la superficie del vidriado<sup>34</sup>.

En la figura 5.2.26 puede comprobarse que a medida que se aumenta la proporción de pentóxido de fósforo en la composición de la frita de partida, se reduce la orientación preferente.

En la figura 5.2.31 se comparan los difractogramas obtenidos sobre la superficie del vidriado V-E/FP3 y para su muestra en polvo. En este caso no parece existir una orientación preferente de crecimiento de los cristales de circón tan acentuada como la observada en el vidriado V-E/FZ4.

Para confirmar esta observación, en la tabla 5.2.21 se muestra la intensidad de los picos del circón, correspondientes a los tres planos de difracción considerados, obtenida en los ensayos de difracción de rayos X realizados con los vidriados molturados (en polvo) y sobre la superficie de los respectivos recubrimientos vidriados.

**Tabla 5.2. 21** Intensidad (nº de cuentas) de los picos del circón, correspondientes a los tres planos de difracción considerados.  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}\text{C}$

Vidriados	DRX de muestras en polvo			DRX de la superficie		
	$d_{101}$ (4,53Å)	$d_{200}$ (3,30 Å)	$d_{112}$ (2,52 Å)	$d_{101}$ (4,53Å)	$d_{200}$ (3,30 Å)	$d_{112}$ (2,52 Å)
V-E/FZ4	420 ± 20	894 ± 30	454 ± 21	396 ± 20	1782 ± 42	582 ± 24
V-E/FP1	346 ± 19	955 ± 31	449 ± 21	424 ± 21	1537 ± 39	458 ± 21
V-E/FP3	492 ± 22	1102 ± 33	538 ± 21	610 ± 25	1310 ± 36	650 ± 25

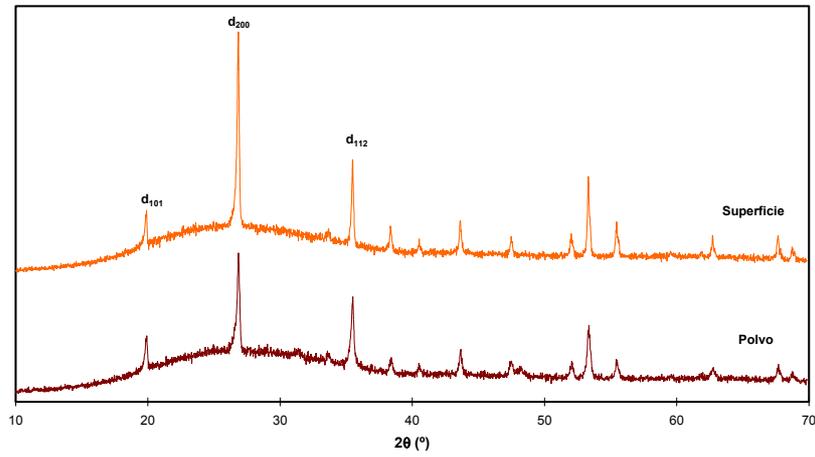


Figura 5.2. 30 Difractogramas del vidriado V-E/FZ4,  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}\text{C}$ , en superficie y en forma de polvo.

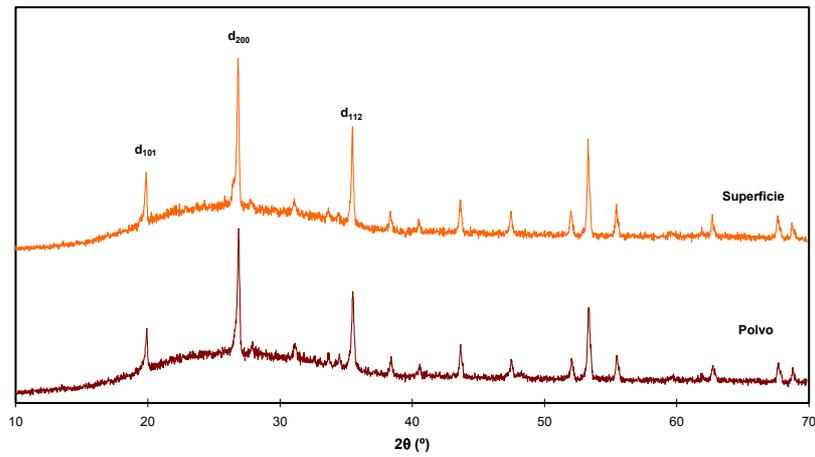


Figura 5.2. 31 Difractogramas del vidriado V-E/FP3,  $T_{m\acute{a}x}=1100^{\circ}\text{C}$ , en superficie y en forma de polvo.

Si se consideran los valores de la intensidad de los picos correspondientes a las muestras en polvo, se observa que la adición de un 1% de  $P_2O_5$  a la composición de la frita FZ4 produce un aumento poco significativo (61 cuentas) en la altura del pico  $d_{200}$ . En cambio, cuando se introduce un 3% se produce un considerable aumento (208 cuentas). Si se tiene en cuenta que al operar con el material molturado (en polvo) se destruye la orientación de los cristales, los valores de la intensidad de pico obtenidos a partir del difractograma correspondiente a la muestra, en forma de polvo, son más representativos del porcentaje de la fase cristalina (circón) contenida en el vidriado que los obtenidos del difractograma resultante del análisis realizado sobre la superficie del vidriado. Por tanto, puede concluirse que la cantidad de circón que desvitrifica aumenta ligeramente con el contenido en  $P_2O_5$  de las fritas.

En cambio, en los ensayos de difracción realizados sobre la superficie de los recubrimientos vidriados se observa que, al aumentar la cantidad de pentóxido de fósforo, se produce una considerable disminución de la altura del pico  $d_{200}$  (3.30 Å), mientras que los picos  $d_{101}$  (4.53Å) y  $d_{112}$  (2.52 Å) presentan un comportamiento más parecido al de los obtenidos para las muestras en polvo.

Si se tiene en cuenta que en un vidriado en el que han desvitrificado cristales de circón aciculares, a igualdad de fracción volumétrica de cristales, la intensidad del pico  $d_{200}$  aumenta cuando la orientación del eje de mayor longitud es paralelo a la superficie vidriada<sup>34</sup>, los resultados obtenidos parecen indicar que la adición de  $P_2O_5$  reduce el crecimiento de los cristales de circón en una dirección preferente, es decir aumenta el desorden de los mismos en el seno de la fase vítrea. Por otra parte, al estudiar las micrografías de las figuras 5.2.27, 5.2.28 y 5.2.29, se ha observado que, al aumentar el porcentaje de  $P_2O_5$  en las fritas estudiadas, los cristales que desvitrifican disminuyen de tamaño, a la vez que se aprecian zonas de diferente intensidad de gris que denotan una creciente separación de fases vítreas, sobre todo en el caso del vidriado resultante de la frita FP3.

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por otros autores<sup>99</sup> en el sentido de que la introducción de  $P_2O_5$  en la composición de ciertos sistemas de óxidos, como el estudiado, que dan lugar a materiales vitrocrystalinos, puede favorecer la obtención de microestructuras con cristales más pequeños y probablemente más desordenados, debido a que se produce una separación de fases vítreas que afecta a la viscosidad aparente de las mismas y, por tanto, al desarrollo del proceso de cristalización. Por otra parte, la conocida acción nucleante del  $P_2O_5$ , explicaría, tanto el ligero incremento de la fracción volumétrica de circón observada al aumentar su contenido en las fritas, como la progresiva reducción del tamaño de los cristales.

Del aspecto de la microfotografía de la figura 5.2.29, se deduce que el vidriado obtenido a partir de la fritada FP3, conteniendo un 3% (en peso) de  $P_2O_5$ , presenta una importante separación de fases vítreas. Con objeto de estudiar mejor este fenómeno se fracturó dicho vidriado, observando en el MEB y analizando por EDX una sección transversal del mismo (figura 5.2.32).

Como puede apreciarse en la micrografía de la figura 5.2.32, el vidriado V-FP3 está formado por una fase vítrea de tonalidad más oscura (a) y otra minoritaria, inmiscible con la primera, de tonalidad más clara (b). En la figura 5.2.33 se muestra el análisis de cada una de las zonas, realizado mediante EDX. Al comparar dichos análisis con el análisis global, se concluye que la fase (b) contiene proporciones más altas de los elementos divalentes Ca, Mg y Zn. Además, aunque los resultados del análisis no permiten distinguir entre el contenido en P y en Zr, ya que sus picos se solapan, sí que se puede afirmar que la concentración de ambos elementos o de alguno de ellos es superior en la fase (b). Cabe esperar que ambos elementos se encuentren en la misma fase (b) debido a que, cuando se introduce pentóxido de fósforo a un vidrio de sílice, se produce la separación de dos fases inmiscibles: una rica en Si, y otra rica en P. Normalmente la fase rica en P es la fase minoritaria y contiene una mayor proporción de elementos modificadores (alcalinos y alcalinotérreos)<sup>100</sup>. Además, algunos autores han puesto de manifiesto que la solubilidad del  $ZrO_2$  se incrementa en vidrios de silicato que contienen  $P_2O_5$ <sup>99</sup>.

En cambio, en la micrografía del vidriado FP1 (figura 5.2.28) no se aprecia visualmente la existencia de separación de fases que parece que debería haberse producido. Para comprobar si sólo se había producido incipientemente se procedió a atacar la superficie de los vidriados FZ4 y FP1 con ácido fluorhídrico, para disolver preferentemente una de las fases, de modo que resultara una superficie con una ligera rugosidad, apreciable en el MEB. En el caso del vidriado FZ4, no se apreció separación de fases vítreas, mientras que en el vidriado FP1 se observó una ligera rugosidad (pequeñas manchas de color gris claro) que ponía de manifiesto la existencia, en el vidriado original (antes de ser atacado por el HF), de una incipiente fase vítrea dispersa, con un tamaño de gota muy pequeño (figura 5.2.34).

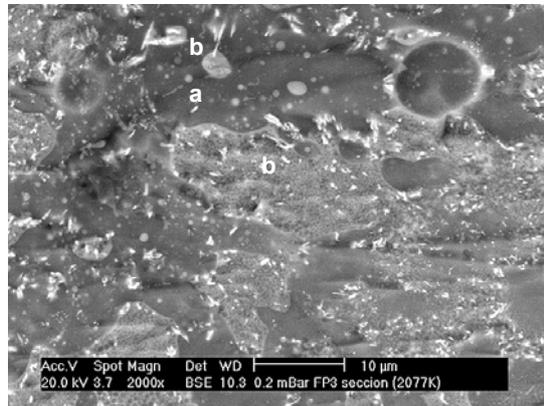
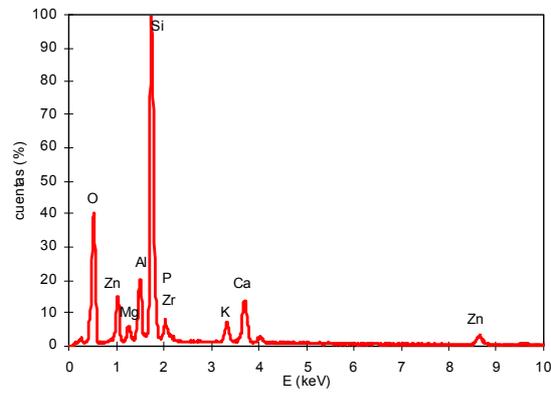
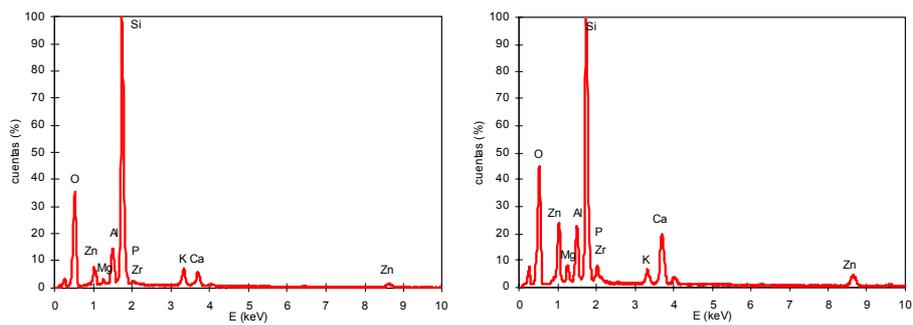


Figura 5.2. 32 Micrografía de la sección del vidriado V-E/FP3 1100°C



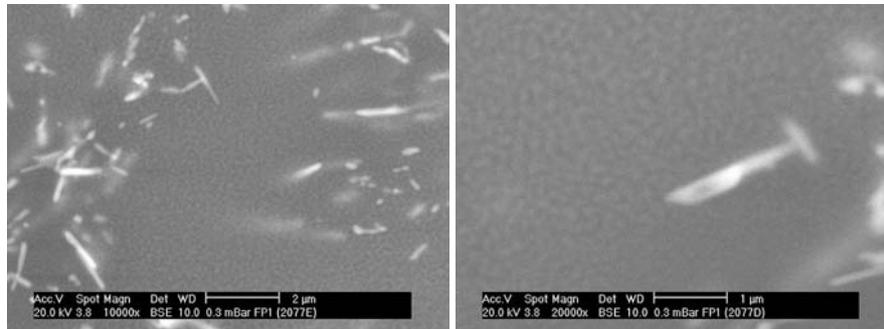
**Análisis global**



**Análisis zona oscura (a)**

**Análisis zona clara (b)**

Figura 5.2. 33 Análisis de la sección transversal del vidriado V-E/FP3 1100°C



**Figura 5.2. 34 Separación de fases (en forma de rugosidad) en la superficie del vidriado FP1 tras someterla a ataque con ácido fluorhídrico**

Dado que la formación de fases vítreas inmiscibles en un vidriado suele producir una modificación de su viscosidad en fundido, para confirmar el desarrollo de dicho fenómeno en los vidriados estudiados, se procedió a realizar ensayos de fusión, en un microscopio de calefacción, con cada una de las tres fritas estudiadas, los resultados obtenidos se adjuntan en el apéndice D, apartado D.4. En la tabla 5.2.22 se detallan los valores de las temperaturas características obtenidos en dichos ensayos.

**Tabla 5.2. 22 Temperaturas características de las fritas con distinto contenido en  $P_2O_5$ .**

Temperaturas características (°C)	FZ4	FP1	FP3
Inicio de contracción ( $T_{IC}$ )	880±10	860±10	890±10
Final de contracción ( $T_{FC}$ )	1010±10	1010±10	1050±10
Reblandecimiento ( $T_R$ )	1040±15	1070±15	1120±15
Esfera ( $T_E$ )	1070±20	*	*
Semiesfera ( $T_{1/2}$ )	1140±20	1160±20	1190±20
Fusión ( $T_F$ )	1170±20	1190±20	1220±20

\* No se forma esfera durante el tratamiento térmico.

Como puede apreciarse, en el caso de las fritas FP1 y FP3, la adición de pentóxido de fósforo produce un incremento de los valores de las temperaturas de reblandecimiento, de semiesfera y de fusión, mas acusado en la frita FP3 que en la FP1, lo cual indica que los respectivos fundidos han experimentado un aumento de su viscosidad aparente, como consecuencia de la separación de fases vítreas, mas intenso en el caso de la frita FP3.

### 5.2.6.3. Resumen de los resultados

La adición de un 1 % de  $P_2O_5$  a la composición de fritas del citado sistema de óxidos, conteniendo un 4% (en peso) de  $ZrO_2$ , ha permitido obtener valores del índice de blancura, del brillo y de la opacidad, en el vidriado resultante de la cocción, prácticamente del mismo orden que los habituales

en los vidriados blancos de circón, exentos de fósforo, que suelen contener entre un 7 y un 10 % (en peso) de dicho óxido.

La intensificación de la opacidad del vidriado que resulta al introducir tan baja proporción de  $P_2O_5$  en la frita de partida, parece deberse a que, durante el tratamiento térmico, se produce una separación de fases vítreas que conduce a la formación de cristales de circón de menor tamaño que el resultante, a las mismas condiciones de operación (igual ciclo de cocción), en los vidriados de circón exentos de fósforo.

La disminución del tamaño de los cristales de circón y la dispersión de finas gotas de la fase vítrea minoritaria (inmiscible con la fase vítrea principal), combinadas, parecen ser la causa del aumento de la opacidad (relación de contraste) observada en los vidriados al aumentar el contenido en pentóxido de fósforo de las fritas de partida. En efecto, dado que la cantidad de circón desvitrificada en los vidriados FZ4 y FP1 es casi la misma, la reducción del tamaño de los cristales de circón observada en el vidriado obtenido de la frita FP1, supone un incremento del número de cristales y, por tanto, de puntos en los cuales se produce la dispersión de la luz, lo cual provoca el aumento de la opacidad. En el vidriado FP3 el aumento de la opacidad puede estar ocasionado además por el ligero aumento de la fracción volumétrica de la fase cristalina desvitrificada.

Según los resultados obtenidos en trabajos anteriores sobre la separación de fases en vidriados cerámicos<sup>101</sup>, puede concluirse que la existencia de separación de fases, de muy pequeño tamaño de gota en el vidriado FP1, es la causante de la disminución de la coordenada cromática  $b^*$  (coloración menos amarilla) y, por lo tanto, del mayor índice de blancura que presenta este vidriado.

Finalmente, la separación de fases que ocasiona el  $P_2O_5$  produce un aumento de la viscosidad efectiva del fundido, lo cual trae como consecuencia que el vidriado estire peor a la temperatura de trabajo y conduzca a la formación de superficies más rugosas, con la consiguiente disminución del brillo.

#### **5.2.7. Estudio de las características de los vidriados obtenidos a partir de fritas basadas en el sistema de óxidos $CaO-SiO_2-TiO_2$ . Efecto de la adición de $P_2O_5$ .**

Como se ha indicado anteriormente (apartado 5.2.5.2), una de las posibles alternativas a la utilización de las fritas que contienen zirconio, para la obtención de vidriados blanco brillantes, es el empleo de fritas basadas en el sistema de óxidos  $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-CaO-K_2O-TiO_2$ , añadiendo pequeñas cantidades de pentóxido de fósforo, para aumentar el brillo de los vidriados resultantes.

En este apartado se procederá a determinar la evolución de las características estéticas de los vidriados, obtenidos a partir de este último tipo de fritas, al modificar su contenido en  $P_2O_5$ , determinando el valor óptimo de la proporción de dicho óxido que da lugar a un vidriado con características estéticas aceptables. Posteriormente, con la frita de composición optimizada, se llevará a cabo un estudio para conocer el efecto de la presencia del pentóxido de fósforo sobre la microestructura del vidriado resultante y la evolución, durante la cocción, de las fases cristalinas que aparecen en dicho vidriado.

Para la realización del trabajo se partió de una frita denominada T, exenta de  $P_2O_5$ , con la siguiente composición de óxidos: 64,0 %  $SiO_2$ , 4,6 %  $Al_2O_3$ , 5,0 %  $B_2O_3$ , 13,9 %  $CaO$ , 5,9 %  $K_2O$  y 6,5 %  $TiO_2$ . A esta composición de partida se fue añadiendo  $P_2O_5$ , en diferentes proporciones, obteniendo las fritas TP05, TP1, TP2 y TP3, que contenían un 0,5 %, 1,0%, 2,0% y 3,0% de dicho óxido respectivamente. Las composiciones detalladas de las fritas y los materiales utilizados para su obtención se indican en el apartado 4.2.2. A partir de estas fritas se obtuvieron los respectivos esmaltes (apartado 4.2.1), que se han denominado, en la forma habitualmente empleada a lo largo de este trabajo: con la referencia E/ seguida de la denominación de la frita.

#### 5.2.7.1. Caracterización del vidriado obtenido a partir de la frita T, exenta de $P_2O_5$

En la tabla 5.2.23 se indican los resultados obtenidos al determinar las características estéticas de los vidriados resultantes de aplicar la frita T sobre el soporte habitualmente empleado en este trabajo, previamente recubierto con la capa de engobe, cociendo seguidamente las piezas a diferentes temperaturas máximas.

**Tabla 5.2. 23** *Coordenadas cromáticas, índices de blancura y de amarillez y brillo de la superficie de los vidriados obtenidos, a diferentes temperaturas máximas de cocción, por aplicación de la suspensión del esmalte E/T sobre el soporte cerámico previamente recubierto por el engobe. Vidriados V-E-E/T*

$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$L^*(\pm 0,3)$	$a^*(\pm 0,08)$	$b^*(\pm 0,11)$	$l_b(\pm 0,3)$	$l_a(\pm 0,3)$	$\beta$ (‰) ( $\pm 2$ )
1080	95,6	-0,17	0,90	91,6	1,8	41
1100	95,7	-0,23	0,36	93,3	0,7	43
1120	95,0	-0,30	0,48	92,1	0,9	76
1140	94,6	-0,36	0,18	92,6	0,3	86

Si se comparan estos resultados con los obtenidos para el vidriado V-E-E/FZR (tabla 5.2.1), se comprueba que estos nuevos vidriados presentan una blancura superior y un brillo considerablemente inferior, sobre todo en el intervalo de temperaturas más bajo que incluye la temperatura habitual de trabajo a escala industrial: 1100°C.

En la tabla 5.2.24 se muestran los resultados de la determinación de la opacidad de las capas de vidriado V-E/T, obtenidas aplicando el esmalte E/T directamente sobre el soporte y cociendo a diferentes temperaturas máximas. Puede apreciarse que, tanto la coordenada cromática  $L^*$  de la superficie del vidriado, como el parámetro relación de contraste, tienen valores superiores a los obtenidos para el vidriado de referencia V-E/FZR. Ello indica que la opacidad del vidriado V-E/T es superior a la del V-E/FZR.

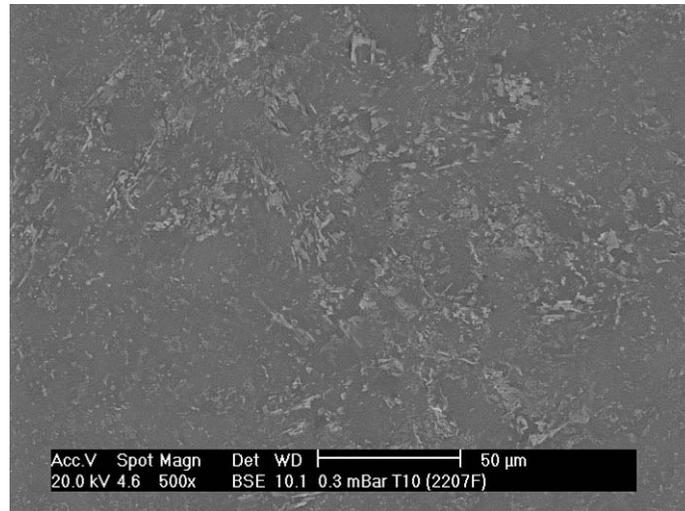
**Tabla 5.2. 24** *Coordenadas cromáticas y relación de contraste de los vidriados obtenidos, a diferentes temperaturas máximas de cocción, por aplicación de la suspensión del esmalte E/T directamente sobre el soporte cerámico.*

T (°C)	$L^*(\pm 0,3)$	$a^*(\pm 0,08)$	$b^*(\pm 0,11)$	$RC_v$
1080	93,8	-0,16	-0,69	0,959±0,007
1100	94,7	-0,35	-0,79	0,976±0,006
1120	94,4	-0,41	-0,82	0,991±0,008
1140	92,6	-0,37	-1,31	0,951±0,008

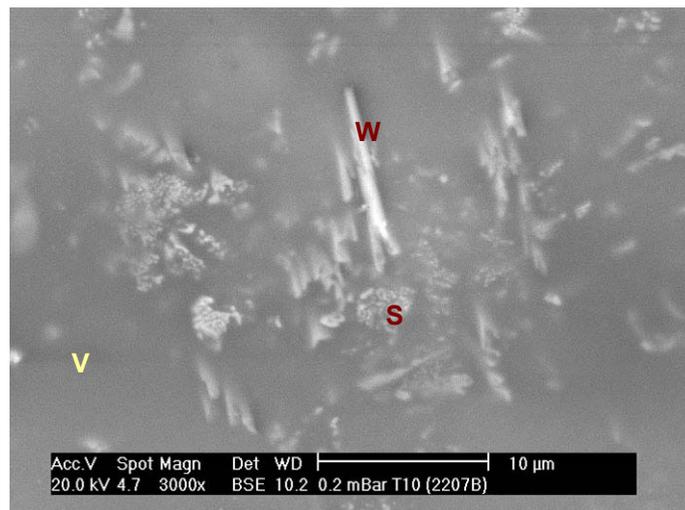
Con objeto de conocer las causas por las que se producía la opacificación, se procedió a realizar una difracción de rayos X de una muestra del vidriado obtenido a la temperatura máxima de 1100°C y una observación de su superficie, mediante MEB. Los difractogramas obtenidos se incluyen en el apéndice D, apartado D.5. En ellos se puede observar que en este vidriado, cocido a la temperatura máxima de 1100°C, se detectan dos fases cristalinas: la esfena (o titanita), que es la mayoritaria, y la wollastonita.

En las figuras 5.2.35 y 5.2.36 se muestran dos micrografías de la superficie del vidriado V-E-E/T obtenido a la temperatura máxima de 1100°C. Como puede comprobarse, dicho vidriado está formado por una fase vítrea en la cual se encuentran embebidas las fases cristalinas detectadas que desvitrificaron formadas durante la cocción. La observación, con mayor número de aumentos, de la superficie del vidriado permite apreciar los dos tipos de fases cristalinas identificadas mediante DRX: la wollastonita, y la esfena, denominadas W y S respectivamente en la fotografía que se muestra. Los cristales de mayor tamaño corresponden a la wollastonita y los de menor tamaño corresponden a la esfena.

De lo que antecede se deduce que la opacidad en este vidriado se debe principalmente a la presencia de la esfena, por su elevado índice de refracción, mientras que la wollastonita puede ser la causante del bajo brillo, ya que esta fase es la responsable del poco brillo que tienen los vidriados mates de calcio.



**Figura 5.2. 35** Micrografía de la superficie del vidriado V-E/T.  $T_{max}= 1100^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 5.2. 36** Micrografía de un detalle de superficie del vidriado V-E/T.  $T_{max}= 1100^{\circ}\text{C}$ .

#### 5.2.7.2. Variación de las características estéticas de los vidriados con el contenido en $\text{P}_2\text{O}_5$ de la frita de partida

En la tabla 5.2.25 se indican los resultados de la determinación de las características estéticas de los vidriados obtenidos, a partir de fritas con diferente contenido en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , al aplicar el correspondiente esmalte sobre soportes previamente recubiertos con engobe. Puede apreciarse que la adición de pequeñas cantidades de  $\text{P}_2\text{O}_5$  a la frita T produce un aumento considerable del brillo de los vidriados resultantes de su aplicación. Por otro

lado, se observa que el índice de blancura disminuye, a medida que aumenta el contenido en  $P_2O_5$  de la frita.

**Tabla 5.2. 25** *Coordenadas cromáticas, índices de blancura y de amarillez y brillo de la superficie de los vidriados obtenidos, a diferentes temperaturas máximas de cocción, por aplicación de la suspensión de los esmaltes de la serie E/TP sobre el soporte cerámico, previamente recubierto por el engobe.*

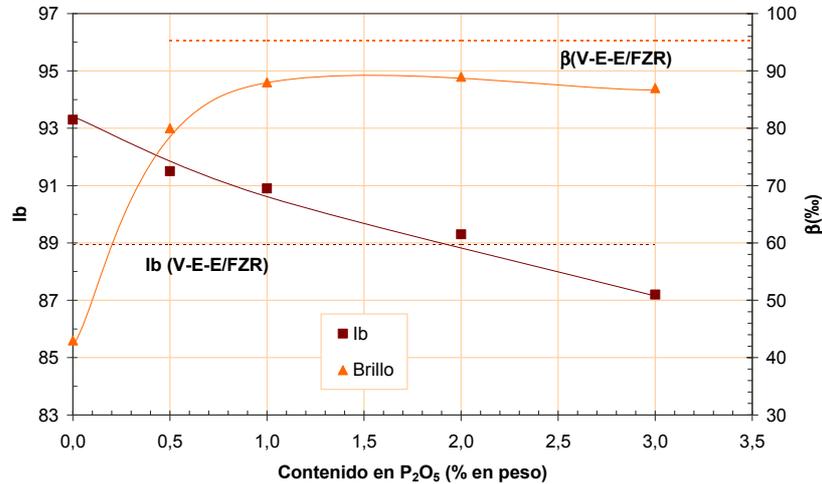
Vidriado	T <sub>máx</sub> (°C)	L*(±0,3)	a*(±0,08)	b*(±0,11)	lb(±0,3)	la(±0,3)	β (‰) (±2)
V-E-E/TP05	1080	95,6	-0,01	1,16	90,8	2,4	80
	1100	95,3	-0,12	0,80	91,5	1,7	80
	1120	95,0	-0,22	0,72	91,4	1,4	88
	1140	94,8	-0,29	0,64	91,6	1,2	92
V-E-E/TP1	1080	95,7	-0,05	1,21	90,8	2,5	83
	1100	95,4	-0,18	1,04	90,9	2,6	88
	1120	95,1	-0,28	0,89	91,0	1,7	87
	1140	94,9	-0,33	0,73	91,2	1,4	90
V-E-E/TP2	1080	94,9	-0,10	1,55	88,7	3,2	91
	1100	94,8	-0,18	1,32	89,3	2,7	89
	1120	94,6	-0,23	1,18	89,5	2,3	90
	1140	94,3	-0,32	1,28	88,9	2,5	92
V-E-E/TP3	1080	94,6	-0,19	1,53	88,5	3,1	88
	1100	94,5	-0,26	1,93	87,2	3,8	87
	1120	94,7	-0,27	1,29	89,2	2,5	92
	1140	94,3	-0,01	1,69	87,7	3,4	93

Si se representa los valores del índice de blancura y del brillo de los vidriados obtenidos a la temperatura máxima habitual de trabajo (1100°C), a partir de las fritas con diferente contenido en pentóxido de fósforo (figura 5.2.37), se observa que, al aumentar la cantidad de dicho óxido en la composición de la frita, se produce una ligera disminución del índice de blancura y un aumento considerable del brillo, que prácticamente se estabiliza en un valor máximo, próximo a 95, para contenidos de  $P_2O_5$  en la frita comprendidos entre el 1 y el 2%.

Dado que el vidriado V-E-E/T, que se ha tomado como de partida en este apartado, tiene un índice de blancura (93) mayor que el del vidriado V-E-E/FZR (88,9), obtenido a partir de la frita FZR tomada como de referencia, la ligera disminución del índice de blancura que experimentan los vidriados de esta serie, al aumentar el contenido en  $P_2O_5$ , hasta un valor del 2%, se considera aceptable.

Por otra parte, los vidriados resultantes de la aplicación de las fritas TP1 y TP2, que contienen un 1% y un 2% respectivamente de  $P_2O_5$ , poseen

valores del brillo ( $\beta=90$ ) análogos a los obtenidos para el vidriado de referencia (V-E-E/FZR).



**Figura 5.2. 37** Variación del índice de blancura y del brillo de los vidriados de la serie V-E-E/TP con el contenido en pentóxido de fósforo de la frita de partida.  $T_{max}=1100^{\circ}\text{C}$ .

En la tabla 5.2.26. se detallan las coordenadas cromáticas y la relación de contraste de los vidriados resultantes de aplicar los esmaltes de esta serie (E/TP) directamente sobre el soporte cerámico que se viene utilizando, cociendo seguidamente a diferentes temperatura máximas del ciclo térmico.

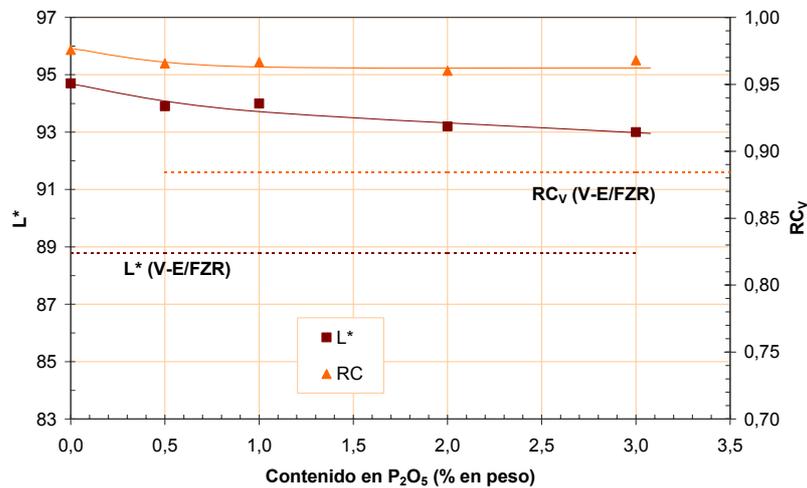
Los valores de la coordenada cromática  $L^*$  y de la relación de contraste ( $RC_V$ ) de los vidriados obtenidos a la temperatura máxima habitual de trabajo en la industria ( $1100^{\circ}\text{C}$ ), se han representado, en la figura 5.2.38, frente a los del contenido en  $\text{P}_2\text{O}_5$  de las fritas de partida. Puede comprobarse que estos vidriados poseen una opacidad elevada, ya que los valores de su coordenada cromática  $L^*$  y del parámetro  $RC_V$  son mas altos, para cualquier contenido en  $\text{P}_2\text{O}_5$  de las fritas de partida (dentro del intervalo ensayado), que los correspondientes a los vidriados obtenidos a partir de la frita de referencia FZR.

De los resultados obtenidos se considera que la frita TP1, conteniendo un 1% (en peso) de pentóxido de fósforo, conduce a la obtención de vidriados con una opacidad suficientemente alta y con una blancura y brillo adecuados para ser considerada como alternativa a las fritas de zirconio que se utilizan para obtener vidriados blancos brillantes.

Como se ha indicado anteriormente, cuando en un vidriado se produce un cambio de su brillo, suele ser debido a una variación de su rugosidad superficial, ocasionada por una variación de su viscosidad aparente, en fundido, o por un cambio de su microestructura superficial.

**Tabla 5.2. 26** *Coordenadas cromáticas y relación de contraste de los vidriados obtenidos, a diferentes temperaturas máximas de cocción, por aplicación de la suspensión de los esmaltes de la serie E/TP directamente sobre el soporte cerámico.*

Vidriado	T (°C)	L*(±0,3)	a*(±0,08)	b*(±0,11)	RC <sub>v</sub>
V-E/TP05	1080	93,9	-0,15	-0,23	0,961±0,006
	1100	93,9	-0,28	-0,40	0,966±0,005
	1120	93,4	-0,35	-0,28	0,960±0,005
	1140	93,0	-0,36	-0,80	0,958±0,007
V-E/TP1	1080	94,3	-0,14	-0,19	0,966±0,006
	1100	94,0	-0,29	-0,29	0,967±0,006
	1120	93,7	-0,34	-0,24	0,966±0,005
	1140	93,1	-0,38	-0,66	0,958±0,007
V-E/TP2	1080	92,7	-0,19	-0,48	0,947±0,009
	1100	93,2	-0,35	-0,17	0,960±0,007
	1120	93,2	-0,41	-0,06	0,965±0,006
	1140	93,0	-0,45	-0,08	0,969±0,006
V-E/TP3	1080	92,6	-0,29	-0,38	0,952±0,009
	1100	93,0	-0,41	-0,17	0,968±0,011
	1120	93,0	-0,41	0,10	0,956±0,006
	1140	93,1	-0,44	0,21	0,969±0,007



**Figura 5.2. 38** *Variación de la opacidad de los vidriados con el contenido en pentóxido de fósforo de la frita de partida. T<sub>max</sub>= 1100°C.*

Con objeto de verificar si la adición de pentóxido de fósforo a la frita T (serie TP) producía una modificación de la viscosidad aparente en fundido, se procedió a realizar ensayos de fusión, en un microscopio de calefacción, con las fritas T y T1. En la tabla 5.2.27 se detallan los valores obtenidos para las respectivas temperaturas características. Puede apreciarse, que las diferencias entre las temperaturas características de ambas pueden considerarse despreciables, ya que se encuentran dentro del intervalo de error de determinación.

Por tanto, las diferencias en el brillo existentes entre los vidriados E/T y E/T1 deben estar ocasionadas por diferencias en su microestructura superficial, es decir, por diferencias en la cantidad o tipo de fases cristalinas presentes en su superficie.

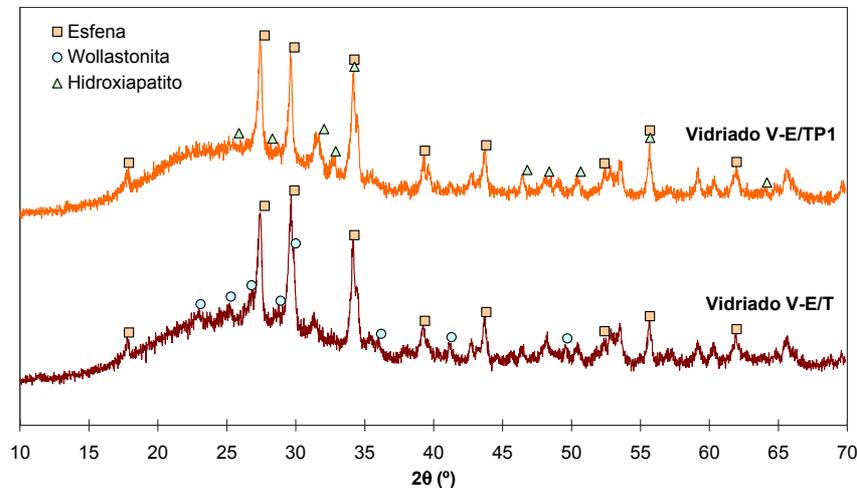
**Tabla 5.2. 27** Temperaturas características de las fritas con distinto contenido en  $P_2O_5$ .

Temperaturas características (°C)	E/T	E/TP1
Inicio de contracción ( $T_{IC}$ )	830±10	830±10
Final de contracción ( $T_{FC}$ )	970±10	980±10
Reblandecimiento ( $T_R$ )	1140±15	1150±15
Esfera ( $T_E$ )	1160±20	1160±20
Semiesfera ( $T_{1/2}$ )	1210±20	1230±20
Fusión ( $T_F$ )	1240±20	1250±20

### 5.2.7.3. Efecto de la presencia de $P_2O_5$ en las fritas de partida sobre la microestructura de la superficie de los vidriados resultantes de su aplicación

Con objeto de comprobar si la presencia de pentóxido de fósforo en las fritas de la serie TP afectaba a la microestructura de la superficie de los vidriados resultantes de su aplicación, se procedió a determinar las fases cristalinas presentes en el vidriado E/TP1, obtenido a la temperatura máxima de 1100°C, mediante la realización de un análisis por DRX y una observación y análisis de la superficie de los vidriados mediante MEB y EDX respectivamente.

Los resultados del análisis por DRX se muestran en el apéndice D, apartado D.5. En la figura 5.2.39 se han representado los difractogramas correspondientes a los vidriados V-E/T y V-E/TP1 obtenidos ambos a la temperatura máxima del ciclo de cocción de 1100°C. Como ya se ha indicado anteriormente, en el correspondiente al vidriado V-E/T aparecen dos fases cristalinas mayoritarias, la esfena y la wollastonita, en cambio, en el del vidriado V-E/TP1 se detecta la presencia de cristales de esfena, como fase mayoritaria, y trazas de cristales de hidroxiapatito.



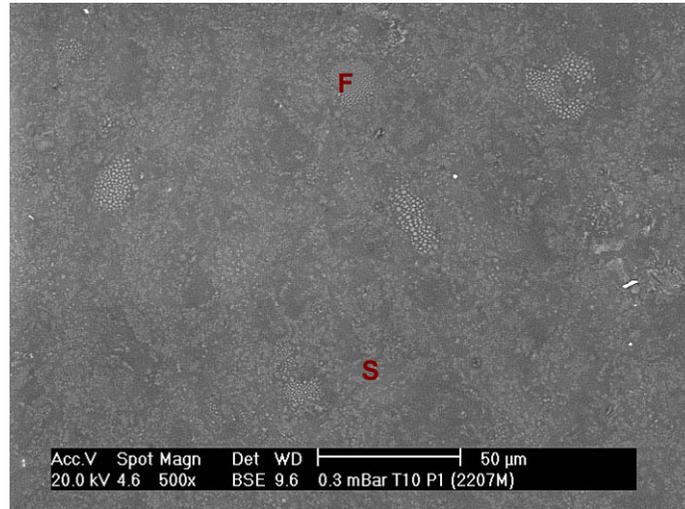
**Figura 5.2.39** Diffractograma de los vidriados V-E/T y V-E/TP1 obtenidos a la temperatura máxima de 1100°C.

De la observación de la superficie del vidriado V-E/TP1, mediante MEB, se han obtenido las micrografías que se muestran en las figuras 5.2.40 y 5.2.41. Cuando se comparan los aspectos de la superficie de los vidriados V-E/T y V-E/TP1 a menor número de aumentos (figuras 5.2.35 y 5.2.40 respectivamente), se puede comprobar que en el vidriado V-E/T aparecen fases cristalinas de mayor tamaño y distribuidas de forma menos uniforme que en el vidriado V-E/TP1. Si la observación se realiza a mayor número de aumentos (figuras 5.2.36 y 5.2.41) y, a la vez, se realiza un análisis por EDX de las fases cristalinas presentes, se confirma la existencia de dos tipos de cristales en el vidriado V-E/T, los denominados como W, en la figura, que corresponden a Wollastonita, y los denominados como S, que corresponden a esfena (titanita). En cambio, en el vidriado V-E/TP1, que contiene pentóxido de fósforo, se detecta una sola fase cristalina, la esfena (S), así como la presencia de zonas con separación de fases vítreas (F).

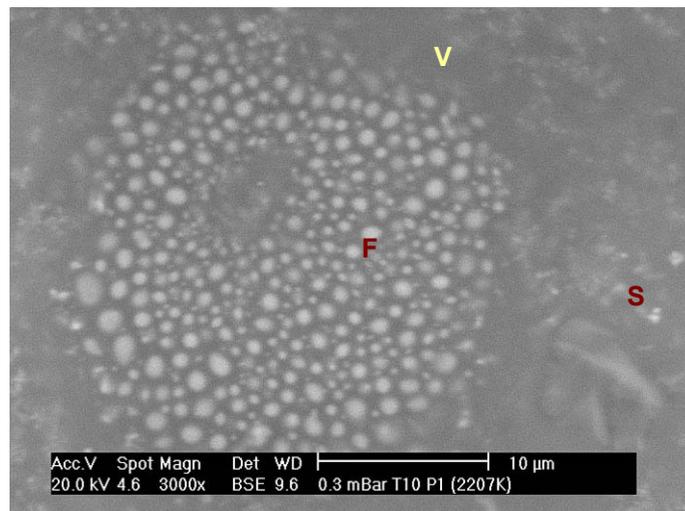
Estos resultados ponen de manifiesto que el aumento del brillo que se observa en los vidriados, al introducir pentóxido de fósforo en las fritas de partida, se debe a la disminución del tamaño de las fases cristalinas que se forman durante la cocción. Dicha disminución de tamaño de las fases cristalinas observado se debe a que la presencia del pentóxido de fósforo en la frita inhibe la formación de wollastonita, que desvitrifica en forma de cristales aciculares de tamaño mayor que los cristales de titanita.

En las figuras 5.2.42 y 5.2.43 se muestran las micrografías obtenidas al observar mediante MEB el corte transversal de los vidriados V-E/T y V-E/TP1. Según los análisis por EDX que se representan en la figura 5.1.44, en el vidriado V-E/T existen cristales tanto aciculares (W-a) como cuadrados (W-c) que corresponden a la wollastonita; cristales de tamaño más pequeño

que corresponden a la esfena (S-p) y cristales de mayor tamaño y forma irregular que también corresponden a esfena (S-g).



**Figura 5.2. 40** Micrografía de la superficie del vidriado V-E/TP1.  $T_{max}= 1100^{\circ}\text{C}$



**Figura 5.2. 41** Micrografía de un detalle de la superficie del vidriado V-E/TP1.  $T_{max}= 1100^{\circ}\text{C}$

De acuerdo con lo observado sobre la superficie de dichos vidriados, en el vidriado V-E/TP1 no se detectan cristales de wollastonita y los cristales de titanita son, en general, de tamaño más pequeño y se encuentran distribuidos más homogéneamente en la fase vítrea. En este vidriado también se observa una separación de fases vítreas (F). La presencia del fósforo introducido en la composición de la frita se detecta, principalmente, junto a los cristales de titanita y en las zonas donde existe separación de

fases vítreas. En cambio, en la fase vítrea principal (V) no aparece el fósforo, como puede apreciarse en los resultados de los análisis por EDX que se muestran en la figura 5.2.45.

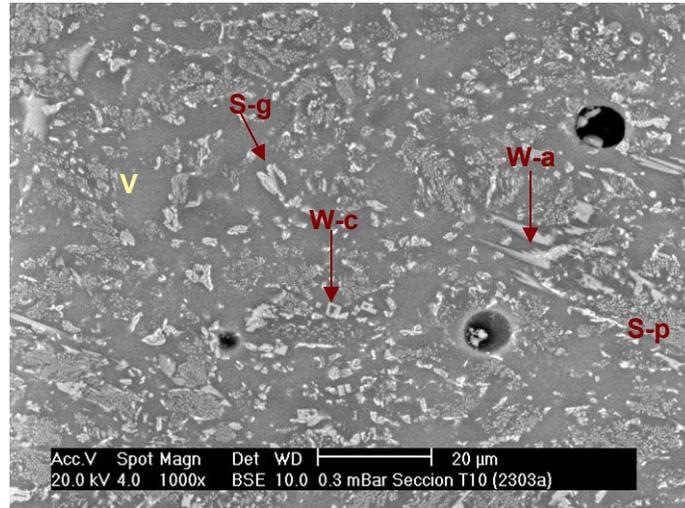


Figura 5.2. 42 Micrografía de la sección transversal del vidrioado V-E/T.  $T_{max}= 1100^{\circ}\text{C}$

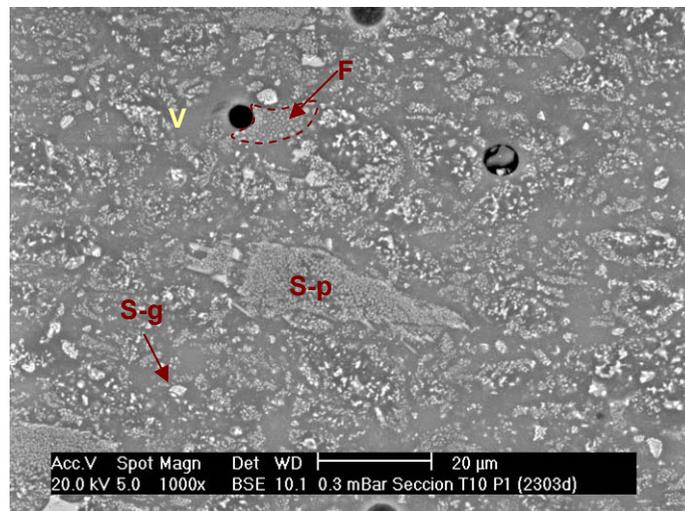
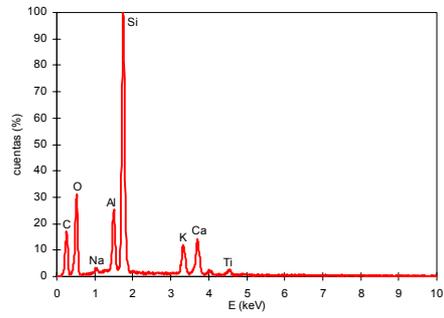
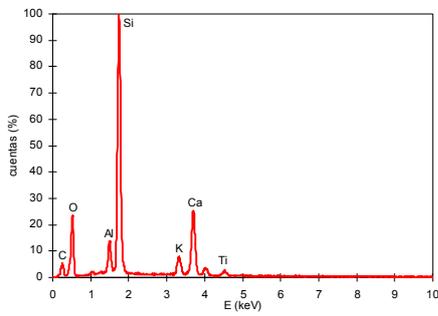


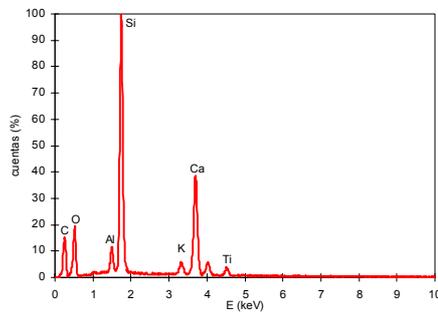
Figura 5.2. 43 Micrografía de la sección transversal del vidrioado V-E/TP1.  $T_{max}= 1100^{\circ}\text{C}$



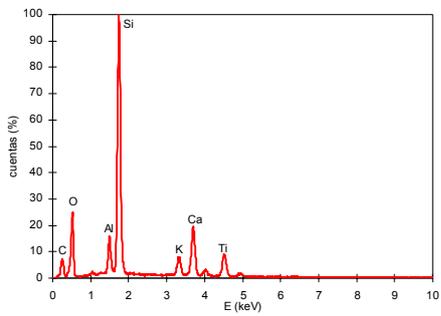
**Zona V**



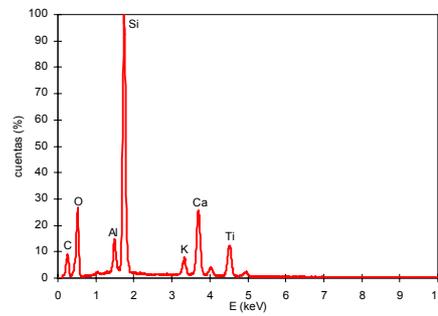
**Partículas W-a**



**Partículas W-c**

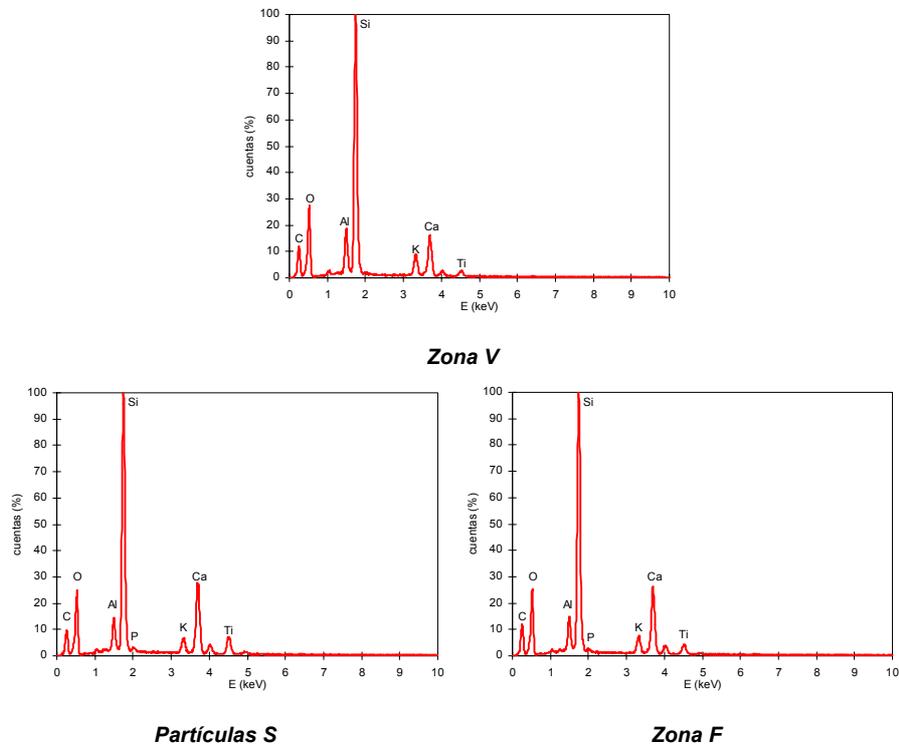


**Partículas S-p**



**Partículas S-g**

**Figura 5.2. 44** Análisis por EDX realizados en las diferentes zonas o partículas observadas en el vidrioado V-E/T obtenido  $T_{max}=1100^{\circ}C$



**Figura 5.2. 45** Análisis realizados a los diferentes tipos de zonas o partículas observadas en el vidriado V-E/TP1.  $T_{máx} = 1100^{\circ}\text{C}$ .

La sección transversal de estos vidriados se atacó con ácido fluorhídrico. De la observación de las secciones atacadas (figuras 5.2.46 y 5.2.47) se deduce que, en el caso del vidriado V-E/T, todos los cristales de wollastonita han desaparecido, y en el caso del vidriado V-E/TP1 se ha producido un ataque parcial a la fase separada dispersa que es más rica en calcio.

Estos resultados confirman lo concluido como consecuencia de la observación de la superficie de los vidriados: que la presencia de pentóxido de fósforo en la composición de la frita inhibe la formación de wollastonita y favorece la formación de cristales de titanita más pequeños y distribuidos de forma más homogénea en el vidriado resultante, así como que produce una separación de fases vítreas que da lugar a una fase dispersa rica en calcio, sensible al ataque con ácido fluorhídrico.

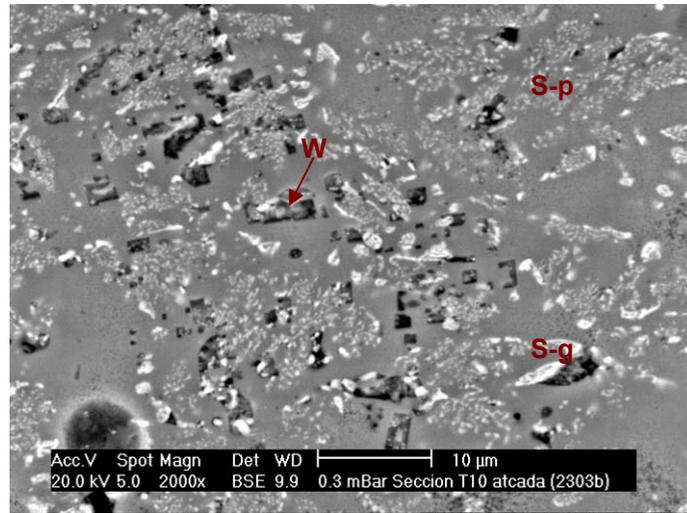


Figura 5.2. 46 Micrografía de la sección transversal del vidrioado V-E/T, obtenido a  $T_{max}=1100^{\circ}\text{C}$ , sometida a ataque con ácido fluorhídrico.

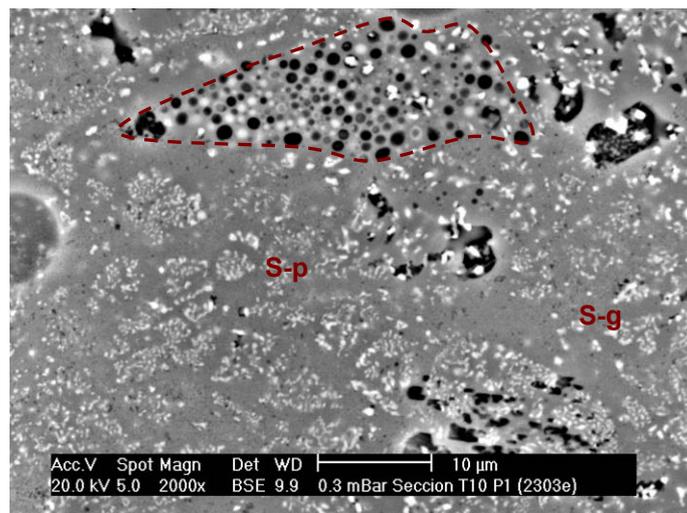
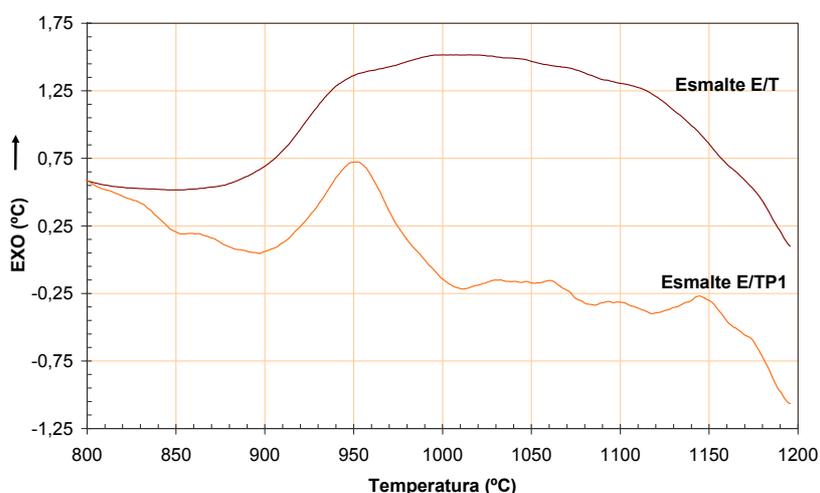


Figura 5.2. 47 Micrografía de la sección transversal del vidrioado E/TP1, obtenido a  $T_{max}=1100^{\circ}\text{C}$ , sometida a ataque con ácido fluorhídrico.

5.2.7.4. Papel del  $P_2O_5$  en el proceso de desvitrificación

Con objeto de conocer el intervalo de temperaturas del ciclo de cocción en el que se produce la desvitrificación de las fases que cristalizan en este tipo de fritas, se procedió a realizar un ATD de muestras pulverulentas de los esmaltes E/T y E/TP1. Los resultados obtenidos se muestran en el apéndice D, apartado D.5 y se han representado en la figura 5.2.48. En ambas muestras aparecen bandas exotérmicas, que se pueden asociar a los procesos de desvitrificación, a partir de la temperatura a la cual los dichos esmaltes comienzan a formar fase vítrea ( $T_{IC}$  del ensayo de fusión,  $830^\circ\text{C}$ ).



**Figura 5.2. 48 Resultados del análisis térmico diferencial realizado a los esmaltes E/T y E/TP1.**

En el caso del esmalte E/T se observa una amplia banda exotérmica sin picos definidos, mientras que en del esmalte TP1 se observa un pico exotérmico, bien definido, a la temperatura de  $950^\circ\text{C}$ , aproximadamente. Estos resultados indican que la adición de pentóxido de fósforo a la frita T parece influir considerablemente sobre el proceso de cristalización.

Asimismo, en ambas muestras de esmalte, se determinó la evolución de las fases cristalinas presentes con la temperatura máxima del tratamiento térmico, analizando, por DRX, las muestras obtenidas a las temperaturas máximas de  $800$ ,  $900$  y  $1200^\circ\text{C}$ . Los resultados obtenidos se muestran en el apéndice D, apartado 5.5. En las figuras 5.2.49 y 5.2.50 se han representado los difractogramas obtenidos.

En el caso del esmalte E/T (figura 5.2.49) se observa que la primera fase cristalina que aparece es la wollastonita. El contenido en wollastonita alcanza un máximo alrededor de los  $900^\circ\text{C}$  y posteriormente se disuelve progresivamente, hasta casi desaparecer a  $1200^\circ\text{C}$ . A  $900^\circ\text{C}$  se inicia la

aparición de cristales de esfena. El contenido en esfena alcanza un máximo a 1100°C y disminuye ligeramente a 1200°C.

En el esmalte E/TP1, se forma primero el hidroxiapatito, seguido de la esfena, no observándose la formación de wollastonita a ninguna temperatura. El comportamiento de la esfena a las temperaturas más altas es muy similar al observado en el esmalte E/T: el contenido en esfena alcanza un máximo a 1100°C y disminuye ligeramente a 1200°C. La misma tendencia se observa para el hidroxiapatito.

Lo comentado anteriormente se aprecia claramente al observar las figuras 5.2.51 y 5.2.52, donde se ha representado la evolución, con la temperatura, de las áreas de los picos correspondientes a las diferentes fases cristalinas identificadas durante el tratamiento térmico de los esmaltes E/T y E/TP1, respectivamente.

Para confirmar estos resultados se procedió a la obtención de vidriados a diferentes temperaturas máximas, para su posterior observación en el MEB y análisis por EDX. Se prepararon probetas que se trataron térmicamente a tres temperaturas máximas (1000, 1100 y 1200°C), superiores a la temperatura de final de contracción de los esmaltes, ya que a temperaturas inferiores el esmalte es todavía poroso. En la figura 5.2.53 se muestra un detalle de las micrografías tomadas durante la observación de la sección de los dos vidriados obtenidos a la temperatura de 1000°C. En las figuras 5.2.54 y 5.2.55 se muestran los resultados del análisis mediante EDX realizado a las diferentes zonas de la fase vítrea y a las fases cristalinas observadas en dichos vidriados V-E/T y V-E/TP1, obtenidos a 1000°C.

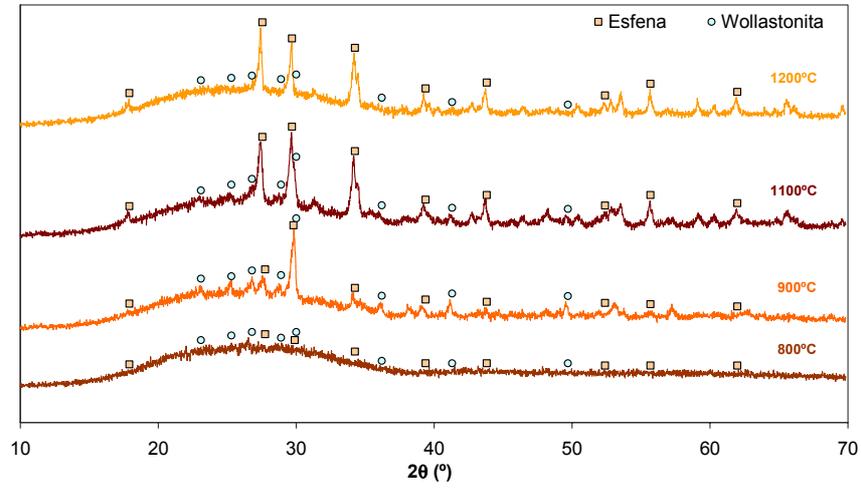


Figura 5.2. 49 Difractogramas del esmalte E/T tratado térmicamente a diferentes temperaturas máximas

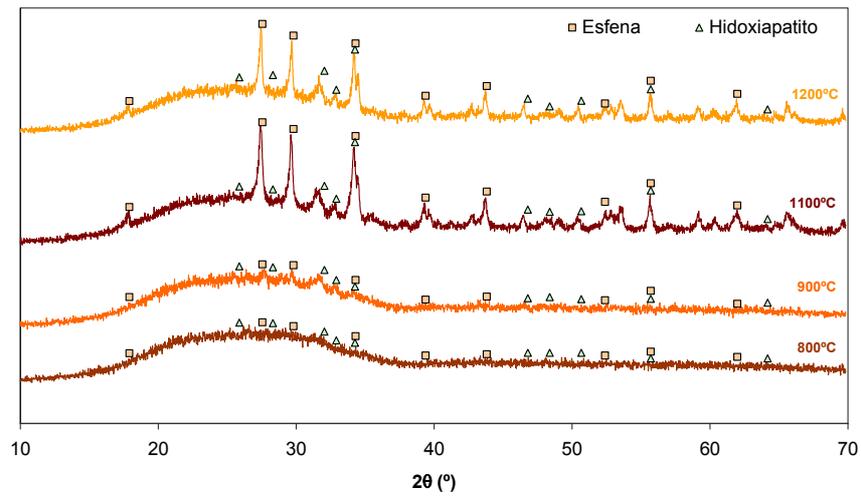


Figura 5.2. 50 Difractogramas del esmalte E/TP1 tratado térmicamente a diferentes temperaturas máximas.

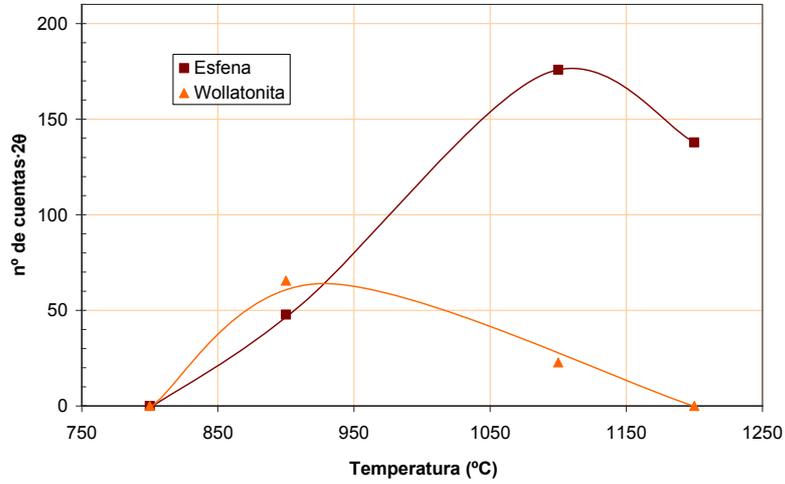


Figura 5.2. 51 Evolución de cada fase cristalina con la temperatura, durante el tratamiento térmico del esmalte E/T. Área de los picos:  $2\theta=27,5^\circ$  para la esfena y  $2\theta=29,9^\circ$  para la wollastonita

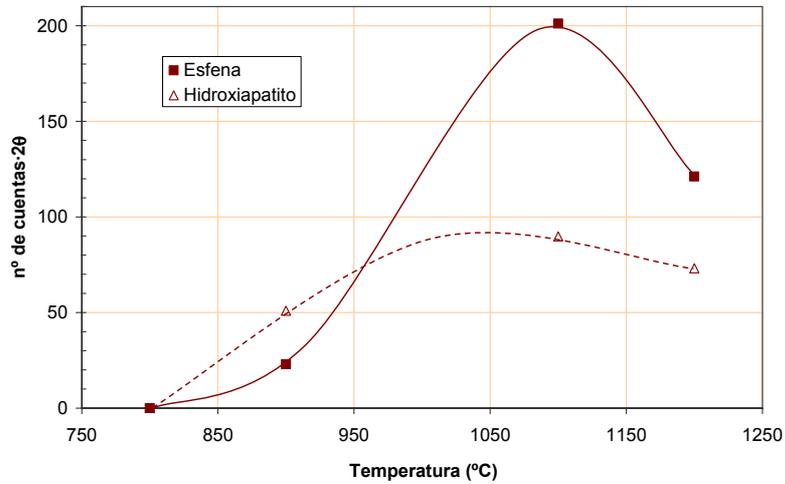
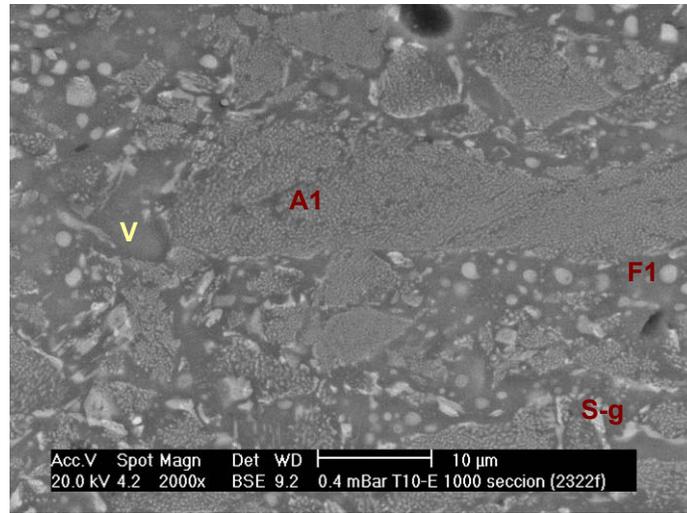
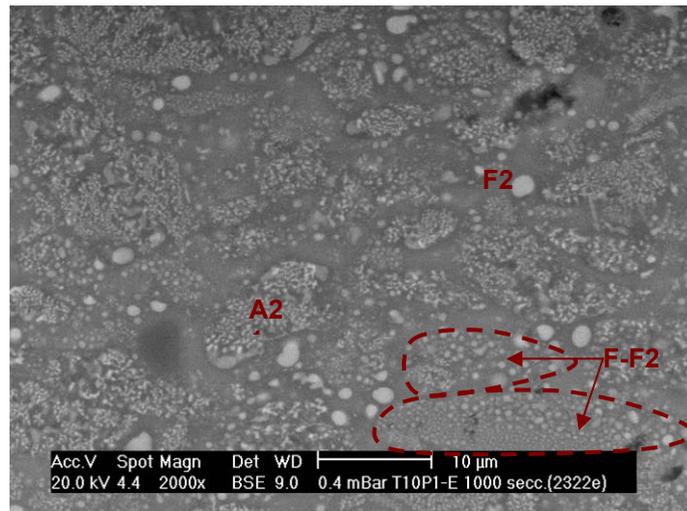


Figura 5.2. 52 Evolución de cada fase cristalina con la temperatura, durante el tratamiento térmico del esmalte E/T. Área de los picos:  $2\theta=27,5^\circ$  para la esfena y  $2\theta=32,1^\circ$  para el hidroxiapatito



Vidriado V-E/T.  $T_{max}= 1000^{\circ}\text{C}$

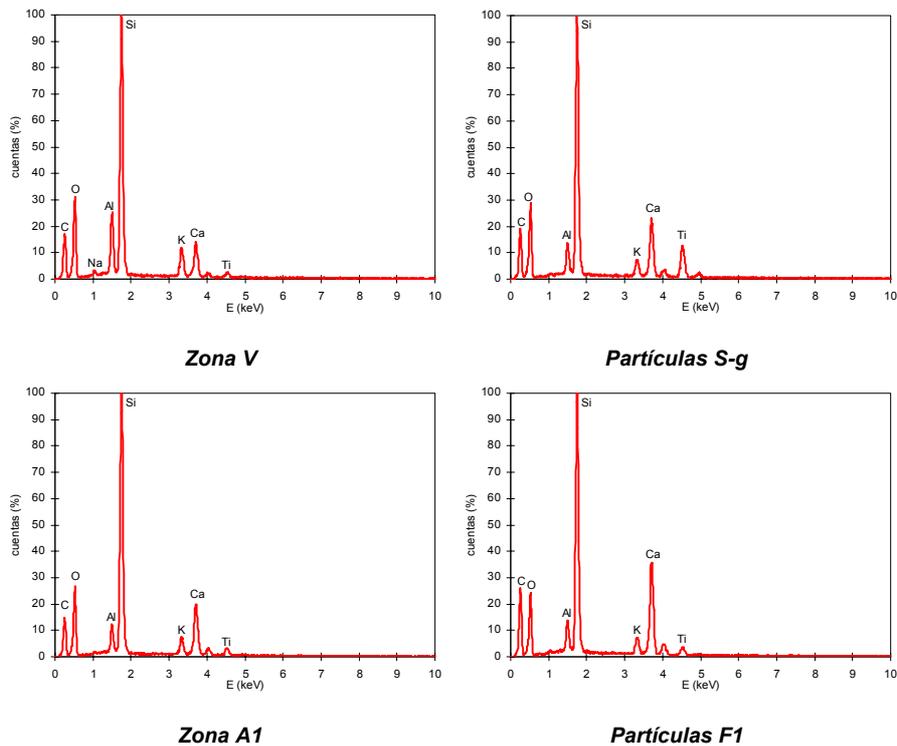


Vidriado V-E/TP1.  $T_{max}= 1000^{\circ}\text{C}$

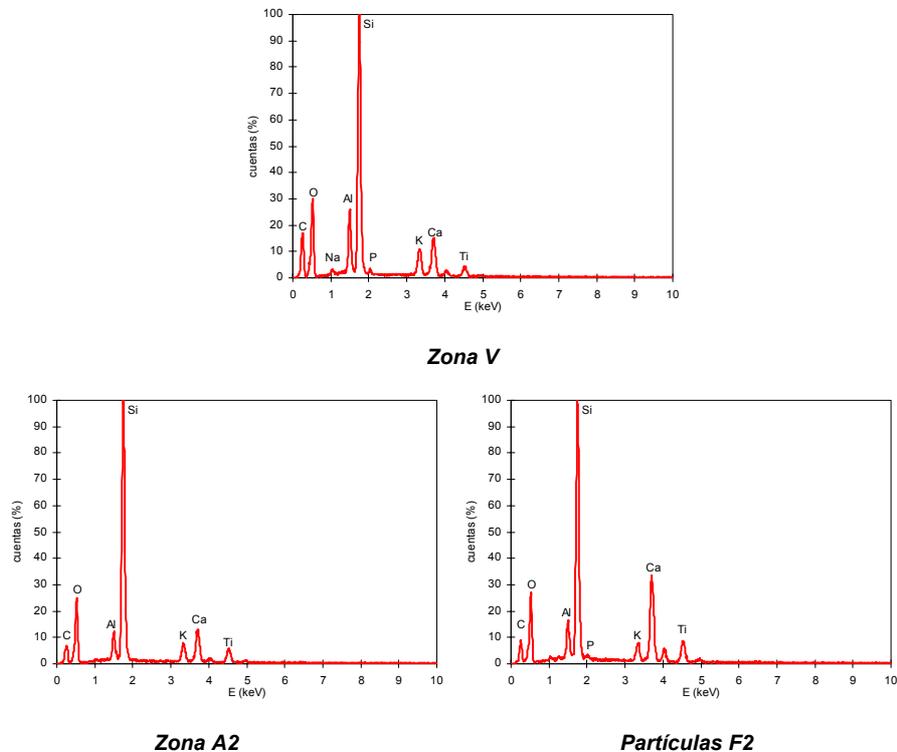
Figura 5.2. 53 Micrografía de la sección transversal de los vidriados V-E/T y V-E/TP1 obtenidos a 1000°C

En los dos vidriados obtenidos por tratamiento térmico de los respectivos esmaltes hasta la temperatura máxima de 1000°C, aparece una fase de forma redondeada (F), que en el vidriado V-E/T, por análisis de EDX, se identifica como wollastonita (F1), mientras que en el vidriado V-E/TP1, dicha fase (F2) contiene una proporción importante de calcio y titanio, sin llegar a alcanzar la relación estequiométrica de la esfena.

En ambos casos se detectan áreas con acumulación de pequeños cristales. El análisis de dicha zona, en el vidriado V-E/T, corresponde a una composición intermedia entre la wollastonita y la esfena (A1), mientras que en el vidriado V-TP1, la relación Ca/Ti que resulta del análisis corresponde a la esfena (A2), por lo que se puede concluir que se trata de cristales de dicha especie. En el vidriado V-E/T se observan cristales, de tamaño grande, de esfena (S-g) que no aparecen en el vidriado V-E/TP1. Por último, en el vidriado V-E/TP1 aparecen áreas con separación de fases vítreas (F-F2) de composición similar a la indicada anteriormente para la fase F2 (contiene cantidades importantes de calcio y titanio).



**Figura 5.2. 54** Análisis realizados, por EDX, a los diferentes tipos de zonas o fases cristalinas observadas en el vidriado V-E/T, obtenido a  $T_{max}= 1000^{\circ}\text{C}$ .



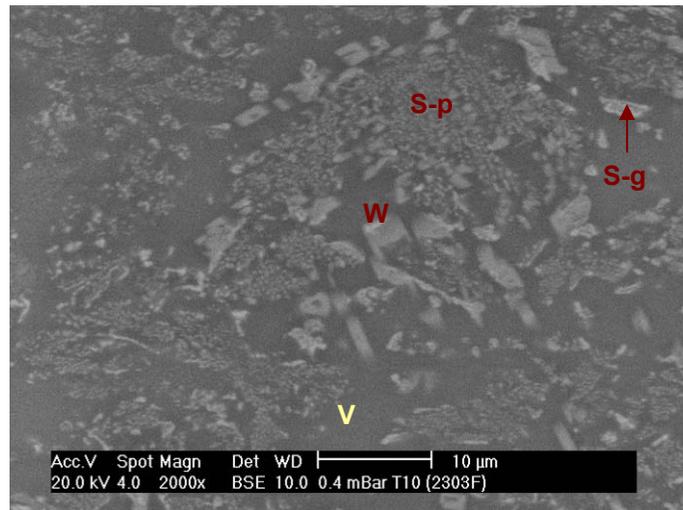
**Figura 5.2. 55** *Análisis realizados a los diferentes tipos de zonas o fases cristalinas observadas en el vidriado V-E/TP1, obtenido a  $T_{max}= 1000^{\circ}C$ .*

Sobre los vidriados obtenidos a  $1100^{\circ}C$  ya se ha tratado en el apartado 5.2.7.3. Las micrografías que se muestran en la figura 5.2.56 están tomadas con mayor número de aumentos que las que se comentaron en dicho apartado.

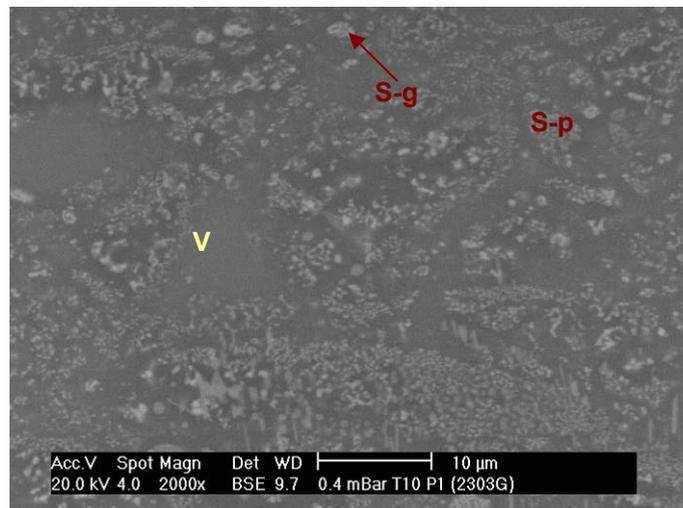
En ellas se observa que en el vidriado V-E/T hay cristales de wollastonita que parecen provenir de la evolución de la fase F1 observada en el correspondiente vidriado obtenido a  $1000^{\circ}C$  de temperatura máxima. Por otra parte se observan cristales de esfena de dos tamaños diferentes, los más grandes (S-g) corresponden a los formados a la temperatura de  $1000^{\circ}C$ , mientras que los más pequeños (S-p) se formaron por evolución de las fases presentes en la zona A1 detectada en el vidriado obtenido a la temperatura de  $1000^{\circ}C$ .

En el vidriado E/TP1 se detecta la presencia únicamente de cristales de esfena, que también son de dos tamaños, los más grandes proceden probablemente de la evolución de la fase F2 observada en el vidriado obtenido a  $1000^{\circ}C$ , mientras que los más pequeños corresponden a los ya observados en dicho vidriado en la zona A2.

Los vidriados obtenidos a la temperatura máxima de 1200°C presentan un aspecto similar a los de 1100°C, como puede apreciarse en la figura 5.2.57. En el vidriado V-E/T la wollastonita ha desaparecido, por haberse disuelto en la fase vítrea formada, detectándose un crecimiento de los cristales de esfena (S). En el vidriado V-E/TP1 se observa también un crecimiento de los cristales de esfena (S). En este vidriado se confirma que fósforo se encuentra en las zonas correspondientes a las partículas de esfena y de separación de fases vítreas (figura 5.2.58).

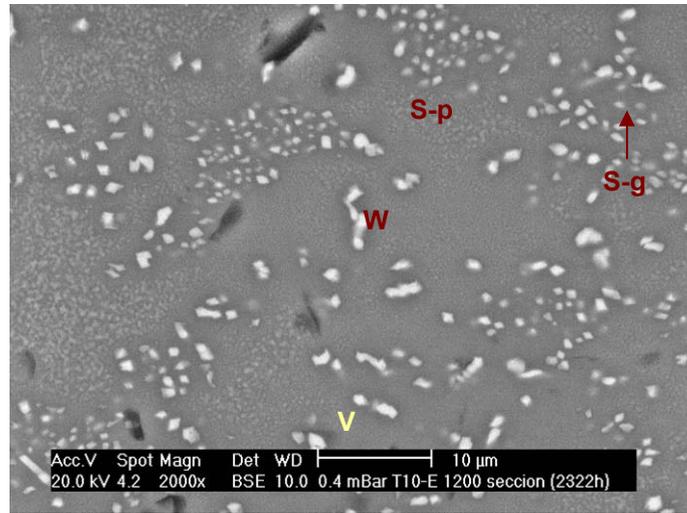


**Vidriado V-E/T.  $T_{max}= 1100^{\circ}\text{C}$**

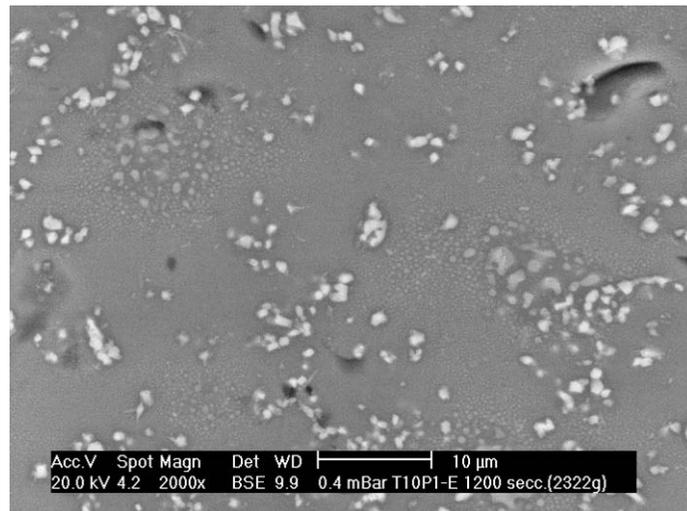


**Vidriado V-E/TP1.  $T_{max}= 1100^{\circ}\text{C}$**

**Figura 5.2. 56 Micrografía de la sección transversal de los vidriados V-E/T y V-E/TP1 tratados térmicamente a la temperatura máxima de 1100°C**

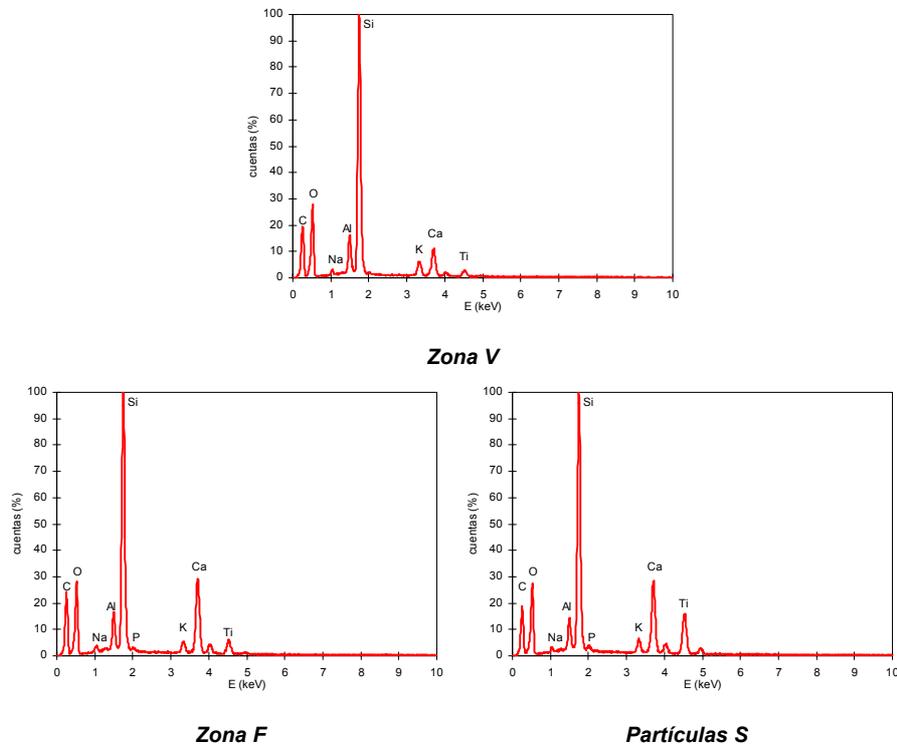


**Vidriado V-E/T.  $T_{max}= 1200^{\circ}\text{C}$**



**Vidriado V-E/TP1.  $T_{max}= 1200^{\circ}\text{C}$**

**Figura 5.2. 57** Micrografía de la sección transversal de los vidriados V-E/T y V-E/TP1 tratados térmicamente a la temperatura máxima de 1200°C.



**Figura 5.2. 58** Análisis realizados a los diferentes tipos de zonas o fases cristalinas observadas en el vidrio V-E/TP1 a 1200°C.

De estos resultados se deduce que el pentóxido de fósforo, en las fritas basadas en este sistema de óxidos, provoca una separación de fases vítreas que favorece la desvitrificación de los cristales de esfena de menor tamaño e inhibe la formación de los cristales de wollastonita que habitualmente desvitrifican en ausencia de dicho óxido. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en trabajos realizados con anterioridad<sup>102</sup> y por otros autores<sup>99</sup> en el sentido de que la introducción de  $P_2O_5$  en la composición de fritas constituidas por ciertos sistemas de óxidos, como el estudiado, puede favorecer la formación de microestructuras en los vidriados correspondientes constituidas por cristales más pequeños, debido a que provoca, durante el tratamiento térmico, una separación de fases vítreas que afecta al desarrollo del proceso de cristalización.

#### 5.2.7.5. Resumen de los resultados

Se ha comprobado que la introducción de pentóxido de fósforo al tipo de frita estudiado, basada en el sistema  $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-CaO-K_2O-TiO_2$ , produce un aumento del brillo de los vidriados resultantes de su aplicación. Esta circunstancia permite utilizar las fritas de la serie TP estudiadas para la obtención de vidriados blancos brillantes, con características similares a los que resultan de aplicar las fritas de zirconio que se utilizan habitualmente en

la industria con dicha finalidad. . Se considera un contenido del 1%, en peso, de pentóxido de fósforo en la frita conduce a la obtención de un vidriado con las características estéticas adecuadas.

La caracterización del vidriado de partida de esta serie (V-E/T), y la del obtenido (V-E/TP1) a partir de la frita conteniendo un 1%, en peso, de pentóxido de fósforo, ha permitido conocer la función del pentóxido de fósforo en estos vidriados. El pentóxido de fósforo inhibe la formación de wollastonita, especie cristalina que desvitrifica normalmente en forma de cristales de gran tamaño, en los vidriados formados a partir fritas basadas en el sistema de óxidos  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O-TiO}_2$ . La presencia de wollastonita, en estas fritas, ocasiona una disminución del brillo de la superficie de los vidriados resultantes de su aplicación, debido a que el tamaño de sus cristales, que desvitrifican durante la cocción, aumenta su rugosidad.

El estudio de la evolución de las fases cristalinas, durante el proceso de cocción de la capa de esmalte aplicada a partir de las fritas de esta serie, conteniendo o no pentóxido de fósforo, ha permitido conocer el mecanismo de actuación de este óxido. El  $\text{P}_2\text{O}_5$  produce una separación de fases vítreas, formándose una fase dispersa constituida por gotas muy pequeñas que, a la vez que inhibe la formación de wollastonita, favorece la formación de cristales de esfena de pequeño tamaño.

De los resultados obtenidos en este trabajo pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- Se ha desarrollado un método experimental para medir la opacidad de las capas de engobe y la de los recubrimientos vidriados de las piezas cerámicas esmaltadas.
- Se ha observado que las partículas de circón presentes en la mezcla de materias primas que se utiliza para obtener la capa de engobe no llegan a disolverse completamente en la fase vítrea que se forma a las condiciones de cocción, siendo la causa principal de la opacidad que adquiere dicha capa. Como consecuencia, al aumentar el porcentaje de circón en dicha mezcla, se produce un aumento en la blancura, la opacidad y el carácter refractario de la capa de engobe resultante. La proporción óptima de circón a emplear depende de la opacidad y la blancura que se desee obtener en dicha capa de engobe.
- Cuando en la mezcla de materias primas se introduce, además de circón, una frita conteniendo óxido de circonio, la opacidad del engobe resultante se incrementa como consecuencia de la desvitrificación complementaria de cristales de silicato de circonio (índice de refracción 1.92-1.96) que se produce en la fase vítrea procedente de la frita, durante el proceso de cocción.
- La sustitución del circón por alúmina, en la mezcla de materias primas que se emplea para la obtención de la capa de engobe, ha dado resultados prometedores. No se considera viable la sustitución total, dado que la capa de engobe que resulta es demasiado refractaria y se produce una disminución de su opacidad. En cambio, la sustitución del 50% del circón por alúmina da lugar a un engobe con características muy similares al original, en cuanto a opacidad y blancura, aunque resulta aún excesivamente refractario. Este problema se ha resuelto reajustando la proporción del resto de los componentes, hasta obtener un engobe con las mismas características que el original.
- El aumento de la opacidad que se produce en la capa de engobe, al añadir alúmina a la mezcla de materias primas, puede deberse a diferentes causas. Una fracción de las partículas de alúmina añadidas permanece sin disolverse, después de la cocción. Por otra parte se ha observado la formación de nuevas fases cristalinas de elevado índice de refracción, durante la cocción, como consecuencia de la reacción de la alúmina con otros componentes presentes en la composición del engobe. En efecto, en el engobe resultante se ha detectado la presencia de cristales de ganhita ( $ZnAl_2O_4$ ), de índice de refracción 1.8, formados por reacción de la alúmina con el óxido de cinc contenido en la fase vítrea resultante de la fusión de la frita utilizada, a las condiciones de cocción.

- El procedimiento seguido para optimizar y reducir el porcentaje de circón en la mezcla de partida ensayada es utilizable para cualquier otra mezcla de las que se utilizan habitualmente para la obtención de la capa de engobe.
- Se ha confirmado que la opacidad y la blancura en los vidriados que se obtienen a partir de fritas que contienen óxido de circonio se deben a la desvitrificación de cristales de silicato de circonio en el seno del fundido que se forma durante la etapa de cocción.
- Se ha comprobado que contenidos de óxido de circonio superiores al 8%, en peso, en la composición de la frita no mejoran la opacidad y blancura del vidriado resultante de su aplicación, por lo que puede considerarse que esta es la proporción optimizada de dicho óxido en fritas exentas de pentóxido de fósforo.
- La introducción de pentóxido de fósforo en la composición de la frita optimizada produce un aumento de la opacidad y una ligera disminución del brillo de los vidriados cerámicos resultantes de su aplicación, de modo que permite reducir el contenido en  $ZrO_2$  de la misma hasta un 4%, en peso, sin menoscabo de su opacidad y blancura.
- Se ha comprobado que el aumento de opacidad y blancura, observadas en estos vidriados, son consecuencia de que la presencia de  $P_2O_5$  provoca una disminución del tamaño de los cristales de circón que desvitrifican, durante la cocción, así como la formación de dos fases vítreas inmiscibles, dispersándose finas gotas de una de ellas en el seno de la otra.
- Al estudiar la evolución de la blancura del vidriado con el contenido de  $P_2O_5$  de la frita, se ha observado que el tamaño de las gotas de la fase vítrea dispersa se va reduciendo, al aumentar el porcentaje de dicho óxido, alcanzando la dimensión óptima (para la que se obtiene la tonalidad mas blanca en el vidriado resultante) cuando el contenido del mismo es de 1%, en peso.
- La disminución en el brillo que se observa para porcentajes de  $P_2O_5$  en la frita superiores al 1%, está causada por un incremento de la viscosidad aparente del vidriado, en fundido, consecuencia de la mencionada separación de fases vítreas que provoca la presencia del  $P_2O_5$ .
- Se ha comprobado que la introducción de pequeñas cantidades de pentóxido de fósforo en la composición de una frita basada en el sistema  $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-CaO-K_2O-TiO_2$ , que se caracteriza por dar lugar a vidriados blancos mate por desvitrificación de cristales de esfena y de wollastonita durante la cocción, produce un aumento del brillo en los vidriados resultantes de su aplicación. Esta circunstancia

permite obtener recubrimientos vidriados brillantes, partiendo de dicho sistema de óxidos, que poseen características de opacidad y blancura similares a las de los mejores que resultan de la aplicación de fritas que contienen  $ZrO_2$  en su composición. La adición de un 1%, en peso, de pentóxido de fósforo, es suficiente para producir un vidriado con las características adecuadas.

- Al estudiar la evolución de las fases cristalinas en los vidriados obtenidos a partir de esta última frita, conteniendo pentóxido de fósforo y en ausencia del mismo, se ha observado que la presencia de éste óxido produce una separación de fases vítreas que inhibe la formación de wollastonita y favorece la formación de cristales de esfena (índice de refracción 1.91) de tamaño más pequeño. Esta doble acción trae como consecuencia un aumento del brillo del vidriado resultante, ya que la wollastonita desvitrifica en forma de cristales de considerable tamaño que provocan una cierta rugosidad en la superficie del recubrimiento vidriado, confiriéndole el aspecto mate antes mencionado.

A la vista de los resultados obtenidos en esta investigación, de los que se informa en esta Memoria, se considera que sería interesante profundizar en algunos aspectos relacionados con el mecanismo y la cinética del proceso de interacción, entre la alúmina y el cinc, que se desarrolla, durante el ciclo de cocción, en los engobes obtenidos a partir de una mezcla de materias primas cuya composición sea parecida o igual a ensayada en este trabajo, constituida por alúmina y una frita cerámica conteniendo cinc, junto con otras especies cristalinas.

En este sentido, se recomienda realizar las siguientes actuaciones en un futuro próximo:

1. La alúmina que forma parte de la mencionada mezcla de materias primas conviene que sea lo más reactiva posible, bien para que a temperatura elevada se disuelva más fácilmente en la fase vítrea fundida o para que reaccione, en estado sólido, más rápidamente con el cinc contenido en dicha fase fundida. En los ensayos realizados se ha utilizado partículas muy pequeñas de  $\alpha$ -alúmina del mismo tipo que la que habitualmente se emplea en el sector de fabricación de baldosas cerámicas. Ahora bien, los suministradores de alúmina comercializan diferentes tipos de alúmina con distinta proporción de  $\alpha$ -alúmina y de  $\gamma$ -alúmina. Dado que esta última tiene mayor superficie específica que la primera, la proporción en que se encuentren debe influir sobre la reactividad de la alúmina. Por tanto, una de las acciones a desarrollar consistiría en estudiar la influencia que dicha proporción tiene sobre la reactividad de la alúmina que interacciona con el cinc, durante la cocción, para formar el aluminato de cinc que cristaliza en forma de gahnita, en el proceso de consolidación de la capa de engobe.
2. Estudiar el mecanismo por el que se desarrolla el proceso de interacción entre la alúmina y el cinc, contenido en la frita, durante la cocción de la mezcla de materias primas, a partir de la que se obtiene el engobe. Determinar si la formación de la gahnita es el resultado de una reacción líquido-sólido, en la que el óxido de cinc, presente en la fase vítrea fundida, reacciona con la alúmina cristalina, o una reacción en el seno de fase líquida (fundido), en la que el óxido de cinc de la frita reacciona con la alúmina previamente incorporada (disuelta) a la fase vítrea fundida.

A la vista de los resultados obtenidos en esta investigación, de los que se informa en esta Memoria, se considera que sería interesante profundizar en algunos aspectos relacionados con el mecanismo y la cinética del proceso de interacción, entre la alúmina y el cinc, que se desarrolla, durante el ciclo de cocción, en los engobes obtenidos a partir de una mezcla de materias primas cuya composición sea parecida o igual a ensayada en este trabajo, constituida por alúmina y una frita cerámica conteniendo cinc, junto con otras especies cristalinas.

En este sentido, se recomienda realizar las siguientes actuaciones en un futuro próximo:

1. La alúmina que forma parte de la mencionada mezcla de materias primas conviene que sea lo más reactiva posible, bien para que a temperatura elevada se disuelva más fácilmente en la fase vítrea fundida o para que reaccione, en estado sólido, más rápidamente con el cinc contenido en dicha fase fundida. En los ensayos realizados se ha utilizado partículas muy pequeñas de  $\alpha$ -alúmina del mismo tipo que la que habitualmente se emplea en el sector de fabricación de baldosas cerámicas. Ahora bien, los suministradores de alúmina comercializan diferentes tipos de alúmina con distinta proporción de  $\alpha$ -alúmina y de  $\gamma$ -alúmina. Dado que esta última tiene mayor superficie específica que la primera, la proporción en que se encuentren debe influir sobre la reactividad de la alúmina. Por tanto, una de las acciones a desarrollar consistiría en estudiar la influencia que dicha proporción tiene sobre la reactividad de la alúmina que interacciona con el cinc, durante la cocción, para formar el aluminato de cinc que cristaliza en forma de gahnita, en el proceso de consolidación de la capa de engobe.
2. Estudiar el mecanismo por el que se desarrolla el proceso de interacción entre la alúmina y el cinc, contenido en la frita, durante la cocción de la mezcla de materias primas, a partir de la que se obtiene el engobe. Determinar si la formación de la gahnita es el resultado de una reacción líquido-sólido, en la que el óxido de cinc, presente en la fase vítrea fundida, reacciona con la alúmina cristalina, o una reacción en el seno de fase líquida (fundido), en la que el óxido de cinc de la frita reacciona con la alúmina previamente incorporada (disuelta) a la fase vítrea fundida.

- a\***: Coordenada cromática  $a^*$  que en el espacio de color CIELab indica  $a^*>0$  rojo,  $a^*<0$  verde.
- $\alpha_{T1-T2}$** : Coeficiente de dilatación lineal entre las temperaturas T1 y T2 ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
- b\***: Coordenada cromática  $b^*$  que en el espacio de color CIELab indica  $b^*>0$  amarillo,  $b^*<0$  azul.
- $\beta$** : Brillo de una superficie vidriada obtenido mediante un reflectómetro, empleando un ángulo de incidencia de la luz de  $60^{\circ}$ , y que representa el valor del coeficiente de reflexión, expresado en tanto por mil.
- DTP**: Distribución de tamaño de partícula. A partir de esta distribución se obtienen los parámetros:
- $d_{90}$** : diámetro por debajo del cual queda un 90% en volumen de las partículas totales ( $\mu\text{m}$ )
- $d_{50}$** : diámetro por debajo del cual queda un 50% en volumen de las partículas totales ( $\mu\text{m}$ ).
- $d_{10}$** : diámetro por debajo del cual queda un 10% en volumen de las partículas totales ( $\mu\text{m}$ ).
- e**: Espesor de la capa de material aplicado (engobe o esmalte) sobre el soporte cerámico ( $\mu\text{m}$ )
- $e_{0,98}$** : Espesor de la capa de engobe para la cual se tiene una relación de contraste de 0,98 ( $\mu\text{m}$ ).
- FOB**: Siglas de la expresión inglesa “Free on board”, que significa “Libre a bordo”, que se refiere al precio de un material cargado en el barco en el lugar de origen.
- $\gamma_{T1-T2}$** : Coeficiente de dilatación cúbica entre las temperaturas T1 y T2 ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
- Ib**: Índice de blancura, que corresponde al valor del índice HUNTER [60]
- Ia**: Índice de amarillez, que corresponde al valor del índice ASTM D1925
- L\***: Coordenada cromática que en el espacio de color CIELab indica  $L^*=0$  negro,  $L^*=100$  blanco.
- RC**: Relación de contraste de una capa de engobe.
- $\text{RC}_{200\mu\text{m}}$** : Relación de contraste para una capa de engobe de  $200\mu\text{m}$  de espesor en cocido

- RC<sub>v</sub>**: Relación de contraste de una capa de vidriado.
- T<sub>IC</sub>**: Temperatura de inicio de contracción, microscopio de calefacción (°C)
- T<sub>FC</sub>**: Temperatura de inicio de contracción, microscopio de calefacción (°C)
- T<sub>E</sub>**: Temperatura de esfera, microscopio de calefacción (°C)
- T<sub>R</sub>**: Temperatura de reblandecimiento, microscopio de calefacción (°C)
- T<sub>1/2</sub>**: Temperatura de semiesfera, microscopio de calefacción (°C)
- T<sub>F</sub>**: Temperatura de fusión, microscopio de calefacción (°C)
- T<sub>g</sub>**: Temperatura de transformación, análisis dilatométrico (°C)
- T<sub>máx</sub>**: Temperatura máxima empleada en los ciclos térmicos a los que se somete un material: baldosa engobada y/o esmaltada, mezcla de materias primas, etc. (°C)
- T<sub>r</sub>**: Temperatura de reblandecimiento dilatométrico (°C)

- [1] UNE EN 14411: 2004 Baldosas cerámicas. Definiciones, clasificación, características y marcado, y su Erratum de 2005.
- [2] ISO 13006: 1998. Ceramics tiles: Definitions, classification, characteristics and marking
- [3] *Guía de la baldosa cerámica: el vademecum de la baldosa cerámica, para su clasificación, su selección, materiales de agarre y rejuntado, la redacción del proyecto, el control de la obra, el uso y mantenimiento*. 4<sup>a</sup> ed. Valencia: Instituto Valenciano de la edificación, 2003.
- [4] *Informe: Los sectores español y mundial de fabricantes de baldosas cerámicas 2003*. Castellón: ASCER, 2004.
- [5] *Informe: Los sectores español y mundial de fabricantes de baldosas cerámicas 2000*. Castellón: ASCER, 2001.
- [6] *Informe: Los sectores español y mundial de fabricantes de baldosas cerámicas 2002*. Castellón: ASCER, 2003.
- [7] CRIADO, E.; SÁNCHEZ, E.; REGUEIRO, M. All tiled up: Spanish ceramics and glass. *Ind. Miner.*, 444, 48-55, 2004.
- [8] CRIADO, E.; SÁNCHEZ, E.; REGUEIRO, M. La industria cerámica española, ¿ante un cambio de ciclo?. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 43(1), 85-101, 2004.
- [9] BARBA, A. et al. *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*. 2<sup>a</sup> ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 2002.
- [10] *Tecnología cerámica aplicada: Volumen II*. Castellón: Faenza, 2004.
- [11] *Glazing and decoration of ceramic tiles. La smaltatura e decorazione delle piastrelle ceramiche*. Modena: S.A.L.A., 2000.
- [12] PARMELEE, C.W. *Ceramic Glazes*. 3<sup>rd</sup> ed. Boston: Cahnerns Books, 1973, Capítulo 11 Engobes, slips, underslips and terra sigillata, pp 386-411.
- [13] TOZZI, N. *Smalti ceramici: considerazioni teoriche e pratiche*. Faenza: Faenza Editrice, 1992, Capítulo 8.5 Ingobi, pp 304-310.
- [14] 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 ceramicos*. Castellón: Asociación Española de Técnicos Cerámicos, 1996.
- [15] ESCRIBANO LÓPEZ, P. et al. (Eds.) *Esmaltes y pigmentos cerámicos*. Castellón: Faenza editrice ibérica, 2001, Capítulo 1 La industria de fritas y esmaltes cerámicos, pp. 21-35.
- [16] TOZZI, N. *Smalti ceramici: considerazioni teoriche e pratiche*. Faenza: Faenza Editrice, 1992, Capítulo 7 Fritte e frittaggio, pp 199-270.

- [17] SÁNCHEZ, E.; ENRIQUE, J.E. Materias primas empleadas en la elaboración de fritas cerámicas. En: *Materias primas para fritas, Materias primas para esmaltes y colores cerámicos*. Castellón: Asociación Española de Técnicos Cerámicos, 1996.
- [18] HUNTER, R.S.; HAROLD, R.W. *The measurement of appearance*. New York: John Wiley & Sons, 1987. Capítulo 3 Interaccion of objects with light, pp. 29-50.
- [19] PARMELEE, C.W. *Ceramic Glazes*. 3<sup>rd</sup> ed. Boston: Cahnners Books, 1973., Capítulo 1 General concepts, pp 1-27.
- [20] SHAW, K. Zircon glazes. Part 1: the mechanism of glaze opacification. *Br. claywork.*, 75(891), 269-270, 283, 1966.
- [21] FEHR, B.; GASCON, J. Opacification des émaux et les principaux opacifiants. *Ind. céram. verr.*, 637, 87-91, 1970.
- [22] TAYLOR, J.R.; BULL, A.C. *Ceramics glaze technology*. Oxford: Pergamon Press, 1986, Capítulo 7.8. Transparent or opaque glazes, pp 111-117.
- [23] *Colore, pigmenti e colorazione in ceramica*. Modena: S.A.L.A., 2003. Capítulo 1 Luce, colore e principi generali, pp 13-24.
- [24] EPPLER, R.A. Use of scattering theory to interpret optical data for enamels. *J. Am. Ceram. Soc.*, 54(2), 116-120, 1971.
- [25] BUCHANAN, F.; TAYLOR, R.J.; HELLIWELL, J.G. Application of Mie theory to opacification of zircon glazes. *Br. ceram. trans.*, 97(2), 83-86, 1998.
- [26] KNIZEK, I. Estabilidad y opacidad de emulsiones vítreas. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 3 (1), 5-45, 1964.
- [27] SHAW, K. Zircon glazes. Part 3: how zircon opacifies ceramic glazes and enamels. *Br. claywork.*, 75(893), 337, 338-339, 1966.
- [28] SEHLKE, K.L.; TÄUBER, A. A high-temperature X-ray diffraction study of zircon-containing glaze frits. *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 68(2), 53-56, 1969.
- [29] KVYATKOVSKAYA, K.K.; GRYM GRZHIMAILO, O.S.; MITROKHIN, V.S. The crystallization of zircon in glazes. *Glass Ceram.*, 31 (12), 876-878, 1975.
- [30] AMORÓS, J.L.; ESCARDINO, A.; MORENO, A.; MESTRE, S.; APARISI, J. Estudio de la opacificación en vidriados cerámicos de circonio utilizados en la fabricación de baldosas de revestimiento por monococción. En: *Actas del III Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. Qualicer 94*. Castellón. Cámara de Comercio, Industria y Navegación, 1994. Vol.II, pp. 35-46
- [31] ESCARDINO, A.; MORENO, A.; AMORÓS, J.L.; GOZALBO, A.; APARISI, J.; SÁNCHEZ, L.F. Estudio de la formación de fases cristalinas en vidriados blancos de circonio. En: *Actas del IV Congreso Mundial de la*

- Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico: Qualicer 96*. Castellón. Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 1996. Vol. I, pp. 173-189, 1996.
- [32] LEVITSKII, I.A.; BOBKOVA, N.M.; GAILEVICH, S.A Zirconium glazes with reduced content of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Glass Ceram.*, 52 (9-10), 241-244, 1995.
- [33] ESCARDINO, A. Vidriados cerámicos de naturaleza vitrocristalina. En: *Actas del IV Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico: Qualicer 96*. Castellón. Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 1996. Vol. I, pp. 91-112.
- [34] ORTS, M.J.; GOZALBO, A.; DE LEMUS, R.; CANTAVELLA, V. Estudio de la desvitrificación en una frita de circonio, por difracción de rayos X a alta temperatura. En: *Actas del V Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico: Qualicer 98*. Castellón. Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 1998. Vol.II, pp. Pos45-Pos47.
- [35] MORENO BERTO, A. *Estudio de la formación de fases cristalinas en vidriados blancos de circonio: factores que influyen sobre su índice de blancura*. Castellón: Universitat Jaume I, Departamento de Ingeniería Química, 1994. [Tesis doctoral]
- [36] OLMO GUILLEN, L. del. Vidriados opacificados con circonio. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 5(5), 661-675, 1966.
- [37] POWELL, M. Zircon usage in the chinese ceramics industry. *Ind. Miner.*, 346, 43-45 , 1996.
- [38] LYAKHOV, V.P. Kovdor: Russia's answer to Phalaborwa. *Ind. Miner.*, 396, 64-67, 2000.
- [39] PEARSON, K. Grinding and bearing it: a zircon market insight. *Ind. Miner.*, 380, 25-35 , 1999.
- [40] SKIDMORE, C. Zr oxides / chemicals: sources, markets, outlook. *Ind. Miner.*, 375, 35-43, 1998.
- [41] RIGHI, S.; BRUZZI, L.; PALMONARI, C. The ceramics industry and the new european directive regulating protection against radiation. *Cer. Acta*, 12 (5-6), 74-84, 2000.
- [42] CLARK, G. Zircon in demand as availability squeezed. *Ind. Miner.*, 232, 35-45 , 1987.
- [43] ALISON M.B. Zircon's future prospects. *Ind. Miner.*, 355, 35-38, 1997
- [44] CULLEN, J. Grounds for optimism: Australia gears for opacifier boom. *Asian ceram.*, september, 41-48, 2003.
- [45] PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. (Eds.) *Perry manual del ingeniero químico*. Tomo 2. 6ª ed. México: McGraw-Hill, 1992.
- [46] BAUMGART, W.; DUNHAM, A.C.; AMSTUTZ, G.C. (Eds.) *Process Mineralogy of Ceramic Materials*. Stuttgart: Ferdinand Enke, 1984

- [47] RGC Mineral Sands. [Catálogo]
- [48] YAO SHADOE; LI JIYE Chinese zircon: current status and potential. *Ind. Miner.*, 346, 37-41, 1996.
- [49] NEGRE, F.; FRANCH, M. El silicato de circonio en vidriados cerámicos. En: *Materias primas para fritas, Materias primas para esmaltes y colores cerámicos*. Castellón: Asociación Española de Técnicos Cerámicos, 1996
- [50] HALL, S.; HARRISON, M. New Jameson cell flotation of industrial minerals. *Ind. Miner.*, 333, 61-67, 1995.
- [51] SKILLEN, A. Zircon millers. Inside the secret society. *Ind. Miner.*, 355, 23-33, 1997.
- [52] WILLIS, M. Holding all the aces. *Ind. Miner.*, 428, 42-45, 2003.
- [53] Zircon opacifier. *Asian ceram.*, February 29, 2003.
- [54] O'DRISCOLL, M.O. The miller's tale: between a rock and a hard place. *Ind. Miner.*, 434, 50-56, 2003.
- [55] Shifts in zircon supply and demand. *Ind. Miner.*, 323, 17, 1994.
- [56] SKILLEN, A. Zircon: producers gritting their teeth. *Ind. Miner.*, 300, 45-51, 1992.
- [57] Zircon market tightens: driven by pre-cautionary buying or buoyant demand? *Miner. Sands Rep.*, 62, 5-7, 2000.
- [58] *Stabilising influences mean zircon price volatility could end. New report examines supply and demand of zircon world-wide* [en línea][Consulta: 1998-07-23] <<http://www.roskill.co.uk/pressrel.html>>
- [59] TAYLOR, L. Zircon in ceramics: a price perspective. *Ind Miner*, 409, 69-73, 2001.
- [60] KING, L. Ceramic tiles: facing up the change. *Ind. Miner.*, 445, 50-53, 2004.
- [61] Zircon supply tightens: Q3 report. *Ind. Miner.*, 446, 18, 2004.
- [62] *Zircon prices continue to rise as demand exceeds supply* [en línea] [Consulta: 2005-11-16]<<http://www.roskill.com/reports/zirconium>>
- [63] ADAMS, R. TiO2 market review. *Ind. Miner.*, 442, 39-43, 2004.
- [64] O'DRISCOLL, M. Zircon no pacifier to market squeeze. *Ind. Miner.*, 449, 39-43, 2005.
- [65] Grande côte zircon. *Ind. Miner.*, 451, 65, 2005.
- [66] Coburn zircon on track. *Ind. Miner.*, 451, 63, 2005.
- [67] GOZALBO NEBOT, A. *Vidriados heterogéneos: mecanismo y cinética de la sinterización y formación de cristales*. Castellón: Universitat Jaume I, 2001. [Tesis doctoral]

- [68] FELÍU MINGARRO, C. *Estudio cinético de la desvitrificación de dióxido de silicio en fritas basadas en el sistema de óxidos SiO<sub>2</sub>-MgO-CaO*. Castellón: Universitat Jaume I, 1996. [Tesis doctoral]
- [69] ESCARDINO, A.; Kinetic model for crystallization in white ceramic glazes. *J. Am. Ceram. Soc.* **84**(1), 23-28, 2001.
- [70] GOZALBO, A.; AMORÓS, J.L.; ESCARDINO, A.; IBÁÑEZ, M.J. Influence of microstructure on indentation hardness of a ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> glass-ceramic. *Br. Ceram. Trans.* **93**(4), 137-140, 1994.
- [71] ESCARDINO, A.; AMORÓS, J.L.; GOZALBO, A.; ORTS, M.J. Crystallisation in a SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-TiO<sub>2</sub> glass. *Br. Ceram. Trans.* **98**(4), 196-199, 1999.
- [72] ESCARDINO, A.; AMORÓS, J.L.; GOZALBO, A.; ORTS, M.J.; MORENO, A. Gahnite devitrification in ceramic frits: mechanism and process kinetics. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**(12), 2938-2944, 2000.
- [73] ESCARDINO, A.; AMORÓS, J.L.; FELÍU, C.; APARISI, J. Study of crystalline-phase formation in firing glazes based on the system SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO. En: NASSETTI, G; CARNEVALLI, G. F.; VENTURELLI, B. (Eds.) *Fourth Euro-Ceramics. Vol. 13, equipment and machinery for ceramic process*. Faenza: Faenza Editrice, 1995. pp. 151-162.
- [74] ESCARDINO, A.; AMORÓS, J.L.; FELÍU, C.; GOZALBO, A. Crystallization kinetics in glasses based on the oxide system MgO-SiO<sub>2</sub>-CaO. En: *7<sup>th</sup> Mediterranean congress on chemical engineering*. Barcelona: Fira, 1996. pp. 231.
- [75] ESCARDINO, A.; AMORÓS, J.L.; FELÍU, C.; ORTS, M.J. Study of diopside crystallization by differential thermal analysis. En: *7<sup>th</sup> Mediterranean congress on chemical engineering*. Barcelona: Fira, 1996. pp. 229.
- [76] ESCARDINO, A.; AMORÓS, J.L.; FELÍU, C.; GOZALBO, A. Modelo cinético para la desvitrificación de dióxido de silicio en fritas cerámicas. En: *37 Congreso nacional [de la] Sociedad Española de Cerámica y Vidrio : libro de resúmenes*. Castellón: Faenza Editrice, 1997. pp. 97.
- [77] ESCARDINO, A.; AMORÓS, J.L.; FELÍU, C.; ORTS, M.J. Utilización del método de Kissinger para estudiar la desvitrificación en fritas basadas en el sistema MgO-SiO<sub>2</sub>-CaO. En: *37 Congreso nacional [de la] Sociedad Española de Cerámica y Vidrio : libro de resúmenes*. Castellón: Faenza Editrice, 1997. pp. 98.
- [78] KARASU, B.; DÖLEKÇEKİÇ, E.; ÖZDEMİR, B. Compositional modifications to floor tile glazes opacified with zircon. *Br ceram trans*, **100**(2), 81-85, 2001.
- [79] FERNÁNDEZ NAVARRO, J.M. *El vidrio*. 3<sup>a</sup> ed. Madrid: CSIC, 2003. Capítulo 12 Dilatación térmica, pp. 354-364.

- [80] UNE 400308 1997 Vidrio: determinación del coeficiente medio de dilatación lineal.
- [81] SILIGARDI, C.; LUSVARGHI, L. Tecniche di analisis termica applicate ai materiali ceramici. *Ceram. inf.*, 422, 133-136, 2003.
- [82] PAGANELLI, M. Understanding the behaviour of glazes: new test possibilities using the automatic hot stage microscope "Misura". *Ind. ceram.*, 17(2), 69-73, 1997.
- [83] PAGANELLI, M. Studying frits with the heating microscope. *Ceram. world rev.*, 24, 148-151, 1997.
- [84] BURZACCHINI, B.; PAGANELLI, M.; CHRIST, H.G. Examination of fast-fire frits and glazes using a hot stage microscope at different heating rates. *Ceram. eng. sci. proc.*, 17 (1), 60-66, 1996.
- [85] 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. Glass.*, 42 (1), 61-66, 2001.
- [86] LINK, S.; ENGELS, M. Caracterización del esmalte con el microscopio de calefacción: un planteamiento práctico. En: *Qualicer 2004: VIII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico*. Castellón: Cámara oficial de Comercio, Industria y Navegación, 2004. Volumen III, pp. Pos103-Pos107.
- [87] HUNTER, R.S.; HAROLD, R.W. *The measurement of appearance*. New York: John Wiley & Sons, 1987. Capítulo 8 Uniform color scales, pp. 119-161.
- [88] HUNTER, R.S.; HAROLD, R.W. *The measurement of appearance*. New York: John Wiley & Sons, 1987. Capítulo 10 Special scales for white colors, pp 195-208.
- [89] HUNTER, R.S.; HAROLD, R.W. *The measurement of appearance*. New York: John Wiley & Sons, 1987. Capítulo 9 Scales for the measurement of color difference, pp 162-194.
- [90] ASTM C 584 1981 (1999). Standard test method for specular gloss of glazed ceramic whitewares and related products.
- [91] BOU, E. et al. *Manual para el control de la calidad de materias primas empleadas en la preparación de los vidriados cerámicos*. Castellón: ITC-AICE, 2000.
- [92] AMORÓS, J.L. et al. *Manual para el control de la calidad de materias primas arcillosas*. 2ª ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 2004.
- [93] HUNTER, R.S.; HAROLD, R.W. *The measurement of appearance*. New York: John Wiley & Sons, 1987. pp. 90-93.

- [94] JUDD, D.B.; WYSZECKI, G. *Color in business, science, and industry*. 2<sup>nd</sup> ed. New York: John Wiley and Sons, 1963, pp 379-386.
- [95] PATTON, T.C. *Paint flow and pigment dispersion: a rheological approach to coating and ink technology*. 2<sup>nd</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, 1979. pp. 180
- [96] VINCENZINI, P.; BIFFI, G.; ORTELLI, G. L'impiego del TiO<sub>2</sub> come opacificante di smalti ceramici cuocenti nell'intervallo termico 900-1000°C *Ceramurgia*, 5(1), 3-12, 1975.
- [97] CHEN, G.K.; LIU, H.S. FTIR, DTA and XRD study of sphene (CaTiSiO<sub>5</sub>) crystallization in a ceramic frit and a non-borate base glass. *J. Mater. Sci.*, 29, 2921-2930, 1994.
- [98] ESCARDINO, A. et al. Efecto del P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre las propiedades superficiales de vidriados opacos con TiO<sub>2</sub>. En: *XLIV Congreso anual de la Sociedad española de ceramica y vidrio*. Vigo, 10-13 noviembre, 2004.
- [99] MCMILLAN, P.W. *Glass-ceramics*. 2<sup>nd</sup> ed. London: Academic Press, 1979, pp. 43-47, 76, 104.
- [100] FERNÁNDEZ NAVARRO, J.M. *El vidrio*. 3<sup>a</sup> ed. Madrid: CSIC, 2003. pp. 500-501.
- [101] APARICI, J. et al. Separación de fases en vidriados de monococción porosa. *Cerám. Inf.*, 194, 2-13, 1994.
- [102] MORENO, A. et al. Efecto del P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en vidriados opacos por desvitrificación de circón. En: *VIII Congreso Nacional de Materiales*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, 2004. pp. 117-124.
- [103] BENBOW, J. Zircon markets: heavy weather ahead. *Ind. Miner.*, 278, 27-37, 1990.
- [104] TAPPI T425 Opacity of paper (15/d Geometry, Illuminant A/2 degrees, 89% Reflectance backing and paper backing)
- [105] ISO 2814: 1973 Paints and varnishes. Comparison of contrast ratio (hiding power) of paints of the same type and colour
- [106] ASTM D 2805-96 Test Method for hiding power of paints by reflectometry
- [107] BS 5612:1978 Specification for dental porcelains for jacket crowns.

## **Apéndice A**



## A.1 Recortes de prensa

Mediterráneo

Domingo, 22 de Octubre de 1995

el Periódico de la

# EMPRESA Mediterráneo

## Los precios de las materias primas presionan al sector cerámico

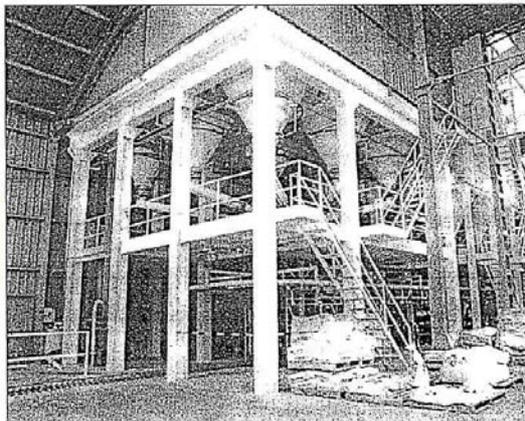
**L**OS fabricantes de esmaltes cerámicos viven desde finales de 1994 un vertiginoso incremento de los precios de las materias primas. La carrera ascendente no cesa y las firmas repercuten ya los aumentos a las azulejeras

M. Amoriza / Castellón

La fuerte tendencia ascendente del precio de las materias primas que se puso en marcha en el último trimestre de 1994 no cesa. En el caso del sector cerámico, los fabricantes de fritas, colores y esmaltes, sufren desde hace un año un incremento de los costes que, en la medida de lo posible, han tratado de lo repercutir en sus clientes, las azulejeras. Sin embargo, la persistente evolución al alza de los materiales en general y del circonio en particular, ha llevado finalmente a la mayor parte de las esmalterías a subir sus precios a pesar de todo. El presidente de la asociación de fabricantes de esmaltes cerámicos (ANFECC), Manuel Franch, ha mostrado en repetidas ocasiones su preocupación por subidas en las cotizaciones de las

### El precio medio del producto final sigue estancado

de esas materias primas -que además trabajan en régimen casi de monopolio en la mayor parte de los casos- han reaccionado con el incremento de los precios de oferta para una demanda creciente y necesitada de sus productos, sin remedio. Los fabricantes de pavimentos y revestimientos cerámicos se ven ahora en la necesidad de ajustar aún más sus costes de fabricación para mantener sus niveles de competitividad, ya que al menos parte de las materias primas que utilizan en su proceso de producción suben al mismo tiempo que el incremento de la competencia en los mercados les impide mejorar el precio medio de los productos que venden en el ámbito internacional.



Los costes no dejan de crecer para las esmalterías debido al aumento de las materias primas

### Preocupación por el suministro de la "pasta roja"

El secretario general de la patronal azulejera, Pedro Riiza, y el ex responsable de este cargo, Manuel González, han planteado esta semana en su ponencia para las Jornadas Miteras de la Comunidad Valenciana que "cualquier incógnita sobre la continuidad de ese suministro (el de arcilla) puede retrasar decisiones que hay que tomar cada día para tener efecto en el futuro más o menos lejano, y eso tendría repercusión negativa a medio y largo plazo, y cualquier dificultad u obstáculo o encarecimiento del suministro puede dañar gravemente a una industria que es fuente directa o indirecta de puestos de trabajo y riqueza en la Comunidad Valenciana".

### El problema de las arcillas

No solo las materias primas que manejan las industrias fabricantes de esmaltes pasan por un momento delicado, la propia arcilla roja que es la base de la producción de los pavimentos y revestimientos castellanenses sale de las canteras en una cantidad menor de la que necesita el conjunto del sector. Precisamente la semana que hoy concluye todos los implicados han discutido sobre el presente y el futuro de la minería en general en la Comunidad Valenciana y, en particular, la situación del subsector de arcillas para la industria cerámica. Entre las conclusiones se encuentra la preocupación por el futuro suministro de arcillas. Por ahora, está claro que a los 5 millones de toneladas actuales deben sumarse dos más hasta alcanzar los 7 que necesitan las azulejeras, embarcadas en un proceso de incremento del volumen de la producción que difícilmente se frenará. El sector demanda la realización de un trabajo urgente de catalogación de los recursos existentes y la localización de nuevos yacimientos para asegurar el suministro futuro.

Figura A. 1

# China puede convertirse en segunda productora mundial a finales del año

El azulejo español debe "atacar" con mejoras en calidad y medio ambiente

I.C. / Castellón

China podría convertirse a finales de este año en la segunda productora de cerámica mundial y arrebatar el puesto a la industria española, según afirmó ayer Carlos Ramos, presidente de la Asociación Española de Técnicos Cerámicos. Ramos hizo estas declaraciones en el transcurso del III Congreso Nacional de Técnicos Cerámicos que ayer se clausuró y que "ha superado las expectativas más optimistas" con la participación de 225 técnicos de diferentes nacionalidades como italianos, portugueses, alemanes o sudamericanos.

**El III Congreso de Técnicos Cerámicos "ha superado todas las expectativas"**

Las mejoras en calidad y medioambiente se constituyen pues en los factores que definirán la futura competitividad de los productos cerámicos en el mercado internacional al que se incorporan rápidamente nuevos productores, según afirmó Carlos Ramos, presidente de la Asociación Nacional de Técnicos Cerámicos. En el futuro un producto no tendrá aceptación en el mercado si no va acompañado de un alto valor añadido, la calidad y el valor ecológico del producto serán pues factores que condicionarán su venta, según las conclusiones del Congreso Nacional de Técnicos.

Respecto al futuro del sector cerámico desde el punto de vista



VICENTE CERDAN

Más de 200 técnicos de diferentes partes del mundo han debatido en Castellón sobre el sector cerámico

## Más ahorro energético

El ahorro energético ha sido otro de los temas que ha centrado este encuentro nacional de técnicos, en el que se ha insistido en la necesidad de seguir potenciando los sistemas de cogeneración. En este sentido, el congreso ha dejado constancia de que existe una infinidad de campos en los que seguir trabajando para lograr mayores ahorros. También en medio ambiente, y mas concretamente en la emisión de humos, un campo en el que Italia está más avanzada, hay que intensificar los esfuerzos, según Carlos Ramos. Unos esfuerzos que deben ir acompañados de un progreso en la actual legislación que no define con claridad este aspecto. Por otra parte, el congreso ha servido para "abrir nuevas vías de comunicación entre las diferentes áreas del sector", según la directora de ATC, Irene Borén.

del colectivo de técnicos, Ramos manifestó que "somos optimistas y conscientes de que si la industria quiere ser pionera, los técnicos tenemos un papel fundamental, aunque también hay que contar con el apoyo de la Administración y la dedicación de los empresarios".

La calidad total y el uso de herramientas y conocimientos para llegar a ella, son puntos en los que el congreso ha hecho especial hincapié. De hecho, el congreso, según Ramos, "ha dado una idea de cómo se va a afrontar la calidad dentro de la industria cerámica en los próximos años".

Figura A. 2

INQUIETUD EN LA INDUSTRIA

# El precio de las materias primas de esmaltes cerámicos se dispara

El coste del zirconio ha registrado un incremento superior al cien por cien a lo largo de este año

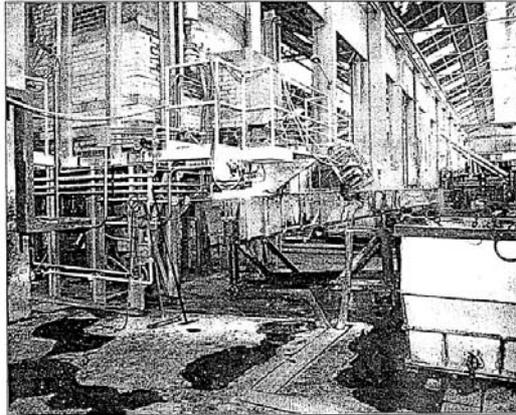
M. Amoriza / Castellón

Los fabricantes castellanenses de esmaltes, fritas y colores cerámicos han mostrado su preocupación y alarma por la fuerte inestabilidad de los precios de las materias primas que utilizan y, en particular, por el coste del zirconio, que se ha disparado en 1995 después de experimentar fuertes subidas también en 1994.

El presidente de la Asociación Nacional de Fabricantes de Fritas, Esmaltes y Colores Cerámicos (Anffec), Manuel Franch, ha señalado que, a los incrementos generalizados sufridos por las materias primas en el último ejercicio económico, se ha sumado que "el precio del zirconio ha subido más de un cien por cien en lo que va de año, ya

**El sector consume unas 70.000 toneladas de zirconio por año**

que ha pasado de las 38 pesetas por kilogramo que costaba en enero de 1995 a las 76 que vale ahora". Franch explicó que el consumo de zirconio del sector español de esmaltes cerámicos —concentrado en su mayor parte en la provincia de Castellón— está cifrado entre 60.000 y 70.000 toneladas anuales, lo que viene a suponer un 8 por ciento del total de materias primas que utilizan las industrias de esta actividad. En cualquier caso, el presidente de Anffec ha insistido en que "lo que más preocupa no es el aumento puntual del precio, sino que parece que se



El zirconio representa en torno al 8% del total de las materias primas que utilizan los fabricantes de esmaltes

anuncian nuevas subidas para el año próximo y, sobre todo, la incertidumbre que genera el que nadie sepa lo que costará el zirconio el mes que viene".

El régimen casi de monopolio mundial vigente en la distribución del zirconio, a través de un número reducido de empresas afincadas en Sudáfrica y Australia, es la razón fundamental que explica la profunda inestabilidad de la cotización internacional de esta materia necesaria para la producción de azulejos.

## Opciones

El director general de Industria, José Luis Ramírez, ha hecho público su compromiso de realizar un estudio técnico sobre el mercado del zirconio. Asimismo, la administración autonómica tratará de encontrar opciones alternativas tanto desde el punto de vista de posibles nuevos yacimientos, como del producto en sí. José Luis Ramírez expresó la preocupación de la Conselleria por este tema, debido a su repercusión sobre los costes de producción de los pavimentos y revestimientos cerámicos.

Por su parte, el presidente de Anffec, Manuel Franch, que mostró su satisfacción por la respuesta inicial de la administración autonómica a sus demandas, insistió en que es imprescindible buscar soluciones en todos los frentes. Además, indicó que Anffec no descarta solicitar una entrevista con el conseller de Industria a medio plazo.

## Las azulejeras comparten la preocupación

El secretario general de la asociación que agrupa a los fabricantes de azulejos (Ascer), Pedro Riaza, señaló ayer que "compartimos la preocupación de los fabricantes de esmaltes por los incrementos de los precios de las materias primas en general y del zirconio en particular". No obstante, Riaza matizó que el hecho de que el aumento de los costes del zirconio se produzca por igual para todos los fabricantes de azulejos en el ámbito interna-

cional implica que no se altera la competencia.

Por su parte, Manuel Franch señaló desde Anffec que los productores de esmaltes han venido realizando un importante esfuerzo para repercutir en la menor medida posible a sus clientes los aumentos del coste de las materias primas, si bien "a partir de ahora, las empresas no podrán hacerlo en igual proporción, al menos en el caso del zirconio, ya que los incrementos son muy, muy fuertes".

Figura A. 3

LOS DATOS DE LA INDUSTRIA

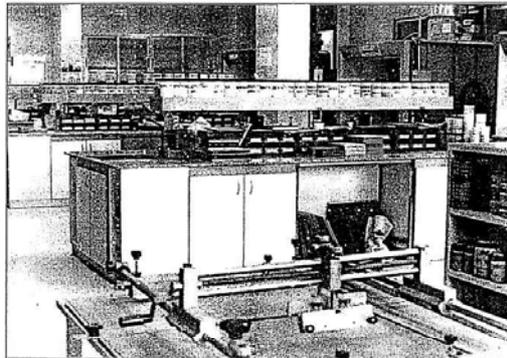
# Las esmalteras exportan el 44,8% de su producción

Más de 20 empresas de la provincia concentran casi todo el sector nacional

M.A. / Castellón

La provincia de Castellón encuentra, con más de 20 empresas, a la mayor parte del sector nacional de fabricantes de esmaltes cerámicos, que en 1994 exportó el 44,8 por ciento de su producción total y facturó 59.356 millones de pesetas. Este volumen de ventas supuso un incremento con respecto al ejercicio económico precedente del 28 por ciento, aumento que fue todavía más espectacular en el capítulo de las exportaciones, al alcanzar un 40 por ciento. De hecho, las industrias de esta actividad vendieron esmaltes, fritas y colores cerámicos en los

mercados internacionales por un valor total de 26.600 millones. Por otra parte, la demanda del mercado nacional -vital para el sector- sufrió también incrementos notables al hilo de la fuerte tendencia al alza en la actividad de las azulejeras, ya que subió el 20 por ciento en relación con las cifras del año 1993. De hecho, el único dato negativo que empañó el brillante balance de estas industrias en el año pasado fue una "descontrolada" evolución al alza de los precios de los materiales que usan en su proceso productivo. El inicio del ciclo ascendente de la economía internacional en el último trimestre de 1993, uni-



La investigación, pilar básico para el desarrollo del sector fabricante de esmaltes para la industria cerámica

do a la situación de monopolio que registra la distribución de buena parte de las materias primas en el ámbito mundial, fue la causa fundamental del incremento de este capítulo de costes. Además, los propios empresarios han explicado que el esfuerzo por no trasladar los nuevos precios a sus clientes hizo que los beneficios no crecieran tanto como las ventas.

## Un pie en el exterior

Los fabricantes castellonenses de esmaltes, con una brillante evolución en el exterior casi desde su origen, han impulsado en los dos últimos años la apertura de delegaciones en distintos países, en un intenso proceso de internacionalización. La puesta en marcha de filiales en Brasil, Argentina o México se ha generalizado, de manera que tanto Centroamérica como el sur de este continente constituyen ya uno de los mercados más significativos en la cartera de clientes del sector de los esmaltes para la industria cerámica. En parte, esta situación se explica por el creciente incremento de la producción de azulejos que registran estos países. Además de vender una parte importante de sus esmaltes, fritas y colores en América, las empresas castellonenses del sector exportan a la práctica totalidad de los rincones del mundo. En este sentido, destacan algunas zonas como es el caso del Norte de África, Extremo Oriente y Lejano Oriente. Como mercados potenciales de gran trascendencia se perfilan algunos como los países del Este y China.

Figura A. 4

Castellón Diario / Domingo, 19 de Noviembre de 1995

### Los precios en fritas, esmaltes y colores se mantendrán estables

REDACCION

Los precios de exportación de fritas, esmaltes y colores cerámicos registró en julio y agosto un descenso normal en su ritmo de pedidos, motivado por la menor demanda exterior que origina el período estival. Los pedidos extranjeros han disminuido respecto del bimestre precedente y la cartera de pedidos extranjeros ha pasado a calificarse de insuficiente para una décima parte del sector en términos netos cuando en mayo y junio era buena para algo más de las dos quintas partes.

Entre las causas que han influido negativamente tiene relevancia las variaciones en los precios en origen en pesetas mientras que entre las que han incidido positivamente tienen cierta preeminencia las modificaciones en el tipo de cambio de la peseta. Los precios en pesetas de los productos de exportación permanecen estables en este bimestre mientras los costes de esos productos siguen registrando aumentos para unos cinco por ciento del sector lo que motiva una cierta reducción de márgenes comerciales.

En cuanto a las perspectivas de septiembre a diciembre de este año destacar que son favorables para la cartera de pedidos extranjeros y la tendencia del volumen de las exportaciones será creciente; una cuarta del sector en términos netos opina así. Los precios en pesetas de los productos de exportación se mantendrán muy estables con aumentos de hasta el 6% neto mientras los costes seguirán subiendo.

Figura A. 5

SECTOR CERAMICO



VICENTE CERDAN

Such, conseller de Industria, con representantes del sector de fritas, esmaltes y colores cerámicos

## Industria quiere "romper" el monopolio del zirconio

Este material aumentará su precio un 100% hasta junio del 96

I. Campesino / Castellón

El conseller de Industria, Diego Such, anunció ayer en Castellón que su Conselleria colaborará con los productores de fritas, esmaltes y colores cerámicos para "tratar de romper el actual monopolio que impera en el suministro del zirconio, principal materia prima de esta industria". Such anunció que el precio del zirconio ha aumentado en un 50% durante 1995, pero señaló que "lo más grave es la previsión de que superará un crecimiento del cien por cien en junio del 96".

Estos incrementos del precio vienen motivados por la concentración de la producción en dos únicas zonas: Australia y Sudáfrica y cuya explotación es lle-

vada a cabo por tan sólo tres o cuatro empresas que acaparan todo el mercado mundial.

Such, que se reunió ayer con representantes de la Asociación nacional de fabricantes de fritas, esmaltes y colores cerámicos, Anflecc, hizo hincapié en que uno de los objetivos del plan de la Conselleria se centrará en

### La Conselleria invertirá 60 millones en el estudio

"aportar financiación para buscar materiales alternativos al zirconio para la fabricación de fritas y esmaltes cerámicos". Otro de los puntos que Conse-

lleria ha incluido en su plan de apoyo al sector se basa en la inversión de cerca de 60 millones en la realización de un estudio por parte del Impiva en el que se estudiarán los puntos de producción, su problemática y se "buscarán mercados alternativos a los actuales". Such aseguró que la Conselleria se ha comprometido con los empresarios a llevar a cabo las acciones internacionales necesarias en Australia y Sudáfrica para buscar productores independientes con el objetivo de establecer nuevas líneas de importación. Such matizó que este plan pretende evitar que el aumento del precio de las materias primas repercuta en la producción de azulejos y "pierda la posición competitiva en el mercado internacional".

Figura A. 6

Castellón Diario / Miércoles, 22 de Noviembre de 1995

## Medidas de Industria para frenar la crisis de las esmalteras por el precio del zirconio

El conseller Such, tras una reunión con la patronal del sector, anunció que se invertirán alrededor de 60 millones de pesetas en investigaciones para buscar un producto sustitutorio más económico

DE DANIEL LLORENS

La Consellería de Industria tomará medidas para que el precio del zirconio no provoque una crisis en el sector productor de fritas y esmaltes cerámicos y una pérdida de competitividad para la industria azulejera. Such anunció que se buscarán productos sustitutorios, nuevos países productores y que se iniciarán contactos con productores independientes en Australia y Sudáfrica, países que controlan la casi totalidad de producción y distribución de este producto.

Diego Such ha anunciado que la Consellería de Industria tomará medidas para que la subida del precio del zirconio no amenace gravemente a la estabilidad de las empresas fabricantes de esmaltes y colorantes para la industria cerámica. Según explicó Sacha, tras una reunión con la patronal del sector que mantuvo en la mañana de ayer, en el último año, el zirconio—elemento básico para la fabricación de fritas y esmaltes—ha registrado un incremento de su precio del 50 por ciento, y se prevé que puede registrar un aumento del 100 por ciento en los próximos siete meses.

### ACUERDOS

Las medidas adoptadas entre Industria y ANFFECC se se basan en tres acciones muy concretas: realizar un estudio para encontrar nuevas zonas de producción de zirconio en el mundo, financiar investigaciones para bus-



El conseller Such entre el director del IMPIVA, Carlos García, y el director general de Industria, José Luis Ramírez

car productos sustitutos y tomar contacto con productores independientes de zirconio en Australia y Sudáfrica, países que —mediante muy pocas empresas— controlan la producción de este material que, a lo largo de la historia, ha marcado con su precio las épocas de crisis y de bonanza de los esmalteros y, por extensión, de los fabricantes de pavimentos y revestimientos cerámicos. No hay que olvidar que la mitad de todo el zirconio que se produce en el

mundo está destinada a la industria cerámica.

Such, que calificó la reunión de "muy fructífera para ambas partes", acudió a la reunión acompañado por el director del IMPIVA, Carlos García, y el director general de Industria, José Luis Ramírez. Por parte de la patronal acudieron representantes de las firmas Fritta, Torrecid, Qumicer, Vidres, Coloresmalt y Esmalglass, cuyas instalaciones fueron visitadas por el conseller.

### Las crisis y el zirconio

Diego Such asegura que desde Industria se está tratando el problema de las empresas fabricantes de esmaltes y colorantes cerámicos con gran preocupación y mucho interés, "porque además de acabar en una fuerte crisis de las esmalteras, también puede provocar una pérdida de competitividad internacional de la industria azulejera". El conseller recordó que, al analizar la historia de este sector, los períodos de crisis y los de bonanza están estrechamente ligados a las subidas y a la bajadas del precio de este preclado material que es básico para la fabricación de fritas y esmaltes: El problema es que toda su producción está en manos "de cuatro empresas", dijo Such.

Figura A. 7

Castellón Diario / Miércoles, 22 de Noviembre de 1995

---

POLOS



**Diego Such,** conseller de Industria, cuyo departamento tomará medidas para que el precio del zirconio no provoque una crisis en el sector productor de fritas y esmaltes cerámicos y una pérdida de competitividad para la industria azulejera. Such anunció que buscarán productos sustitutorios, nuevos países productores y que se iniciarán contactos con productores independientes en Australia y Sudáfrica, países que controlan la casi totalidad de producción y distribución de este producto. Esperemos que la iniciativa sea exitosa y beneficiosa para las esmalteras.

Figura A. 8

INDUSTRIA CERAMICA

# Preocupación en el sector azulejero por la situación de los mercados

El fuerte incremento de producción genera tensiones a la baja en los precios

M. A. / Castellón

La preocupación crece entre los empresarios del sector cerámico debido a que los mercados comienzan a mostrar los efectos del fuerte incremento sufrido por la producción mundial, lo que genera tensiones que hacen bajar los precios. Algunas de las nuevas industrias, que necesitan liquidez para amortizar las recientes inversiones y carecen de redes de distribución sólidas, tienen ya dificultades y han iniciado la carrera en la oferta de productos cada vez más baratos.

Tan solo en la industria española —concentrada en la provincia de Castellón— el aumento en

## Algunas fábricas nuevas comienzan a tener dificultades

el volumen de fabricación podría haberse situado en torno al 35 por ciento en poco más de un año. El crecimiento se debe tanto a las numerosas nuevas fábricas que se han puesto en marcha entre 1994 y 1995 al abrigo de un momento de expansión, como a la ampliación de instalaciones ya existentes y a la renovación tecnológica que ha impli-



MEDITERRANEO

El sector cerámico castellanense ha crecido a un ritmo de vértigo

cado la sustitución de hornos y la duplicación en muchos casos de su capacidad de producción.

Empresarios azulejeros, cuyas industrias se encuentran entre las mejor "colocadas" del sector castellanense, explican que algunos mercados internacionales muestran en estos momentos

signos de deterioro importantes.

Los gestores de las industrias temen que en 1996 se materialice una "crisis" que muchos ya veían venir hace ya más de un año, cuando se puso en marcha el proceso de crecimiento del sector; proceso que se ha desarrollado a un ritmo de vértigo.

## Materia prima

Si el volumen de producción crece, los precios de las materias primas para la fabricación de esmaltes cerámicos no se quedan atrás.

Las esmalteras repercuten ya estos aumentos, espectaculares en algunos casos, en sus clientes, las azulejeras que ven subir los costes de producción, mientras que los precios de venta continúan más o menos estancados.

Además, Enagas, único proveedor para las industrias fabricantes de pavimentos y revestimientos cerámicos castellanenses parece empeñada en estos momentos en incrementar de forma notable el precio que cobra por el gas natural que se emplea en los secaderos de las fábricas y los empresarios están, como mínimo, enfadados.

Junto a la preocupación se encuentra la convicción de que las empresas con una buena posición en los mercados, con marcas consolidadas y redes de distribución sólidas resistirán cualquier tempestad, al contrario de lo que se teme que ocurrirá con algunas de las más nuevas.

Figura A. 9

SECTOR CERAMICO: ESMALTES

# El precio de las materias primas vuelve a subir

La cotización del zirconio se dispara de nuevo con un incremento del 15%

Maribel Amoriza / Castellón

La situación del mercado de materias primas para los esmaltes cerámicos ha empeorado en los últimos meses con un incremento del 15 por ciento en el precio del zirconio micronizado, con lo que el mineral se coloca ya en unas 180 pesetas por kilo.

El empresario y presidente de la Asociación Nacional de Fabricantes de Fritas, Esmaltes y Colores Cerámicos (Anffec), Manuel Franch, explicó ayer que "1996 va a ser sin duda un año difícil, porque todo indica que vamos a seguir con la incertidumbre y, aunque hay quien señala que para finales

del año el mercado puede estabilizarse, parece aventurado confiar en que ocurra".

Franch mostró su preocupación por la situación, ya que en 1995 "el precio de la bauxita de zirconio ha subido un 110 por ciento y el del micronizado un 100 por ciento, lo que supone una carga importante para nuestras empresas, que hemos tratado de absorber los incrementos y no repercutirlos en nuestros clientes, las azulejeras". El presidente de Anffec anunció que tras la última subida "no tendremos otra opción que la de realizar nuestros precios porque no podemos seguir asumiendo el aumento".



Existe una gran preocupación en las empresas de esmaltes de Castellón

Manuel Franch insistió en la preocupación del sector por el tema y explicó que el consumo de minerales de zirconio (en forma de arena, bauxita y micronizado) es muy importante en las industrias dedicadas a la fabricación de esmaltes para las empresas cerámicas, ya que asciende a unas 60.000 toneladas en cada ejercicio económico. El volumen de consumo refleja la importancia que incremen-

tos tan elevados tienen en las cuentas de resultados de las empresas, que han visto cómo se disparaban sus costes de producción de una forma totalmente artificial y ajena a su trabajo. Como consecuencia, los fabricantes de esmaltes castellonenses, que configuran la práctica totalidad del sector nacional, habrán obtenido a lo largo de 1995 menos beneficios que en ejercicios precedentes.

## Las soluciones

Además del trabajo de investigación que de forma individual desarrollan los fabricantes de esmaltes en la búsqueda de soluciones para resolver las consecuencias de la acusada inestabilidad en los precios del zirconio, la asociación que los agrupa, Anffec, también se ha puesto en marcha. Una de las iniciativas de la organización ha obtenido la semana pasada "luz verde" del Impiava.

Por tanto, está a punto de ponerse en marcha un estudio encaminado a analizar el mercado internacional de zirconio y la búsqueda de yacimientos o proveedores alternativos a los actuales.

Por otra parte, existe un segundo proyecto de Investigación y Desarrollo que Anffec trata de impulsar en colaboración con el Instituto de Tecnología Cerámica y la Conselleria de Industria.

Por último, la Asociación Nacional de Fabricantes de Fritas, Esmaltes y Colores Cerámicos se ha puesto en contacto con su homónima italiana, que pasa por las mismas dificultades, con el objetivo de fijar una reunión con otras asociaciones europeas que sufren el problema para tratar de hallar soluciones.

Figura A. 10

# Industria recomienda compras a gran escala para evitar el aumento del precio del zirconio

## José Luis Ramírez avanza las medidas para mejorar las importaciones del material para fabricar esmaltes

de RAMÓN MARÍN

El comercio internacional de zirconio, material imprescindible para la fabricación de esmaltes, fritas y colorantes para la industria cerámica, está sujeto a unos vaivenes que no favorecen la competitividad del sector castellonense. La Conselleria de Industria ha puesto en marcha un plan para mejorar las importaciones, evitar los monopolios y las fluctuaciones de precio. La solución, por el momento, pasa por la realización de compras a gran escala.

El Gobierno valenciano fue alertado hace unos meses por el sector cerámico de las funestas consecuencias que tiene el progresivo incremento del precio del zirconio. La competitividad internacional obliga a mantener los precios del producto cerámico final, aunque los de los materiales se incrementen a un ritmo mucho más acelerado.

En este tiempo, la Conselleria de Industria ha perfilado un plan estratégico para mejorar las importaciones de los esmaltes de Castellón, líderes internacionales en este sector cerámico. El objetivo



El director general de Industria, José Luis Ramírez

de la actuación autonómica es conocer, con la mayor fidelidad posible, la realidad de la fabricación del zirconio, según indicó ayer en Castellón el director general de Industria, José Luis Ramírez.

"Se trata de detectar quiénes son los productores de zirconio en el mundo", apuntó. El objetivo es conocer si, al margen de Sudáfrica y Australia «principales productores» existen otras naciones que

puedan canalizar hacia la industria de Castellón su extracción de zirconio. Industria teme que países con un potencial incremento en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos,

como la República Popular China, pueda acaparar la producción mundial de zirconio. El zirconio no es una materia prima "crítica", esto es, que la posibilidad de extracción no corre peligro por el momento.

Sin embargo, presionar es inconveniente de que su extracción tiene un elevado coste económico. En ese sentido, este proceso está controlado por grandes compañías multinacionales del sector, que cuentan con la tecnología y la financiación precisas para ello.

La Conselleria esperará a terminar sus estudios de mercado para aconsejar a los empresarios la mejor estrategia importadora. No obstante, Ramírez al avanzar un consejo a los empresarios del sector esmaltero: realizar compras a gran escala para evitar la fluctuación de precios. Estas compras podrían realizarse, bien de forma individual, bien de forma colectiva. En este último caso, mediante la agrupación de compradores, una solución que rentabilizará aún más la compra, al crear un lobby esmaltero. Sin embargo, la dura competencia entre empresas parece hacer inviable esta posibilidad, según el patrono.

Otra de las posibilidades pasaría por la búsqueda de materiales alternativos al zirconio, según han planteado los industriales. Para ello, la Generalitat Valenciana cuenta con el apoyo de los institutos tecnológicos -todos ellos subvencionados por el propio sector cerámico-, que están desarrollando experiencias para conseguir un sustrato del zirconio de menor coste económico y las mismas propiedades físico-químicas.

El estudio de prospección de mercados que efectúan técnicos de la Conselleria concluirá en un plazo de tres meses, según Ramírez.

Figura A. 11

∇ CERAMICA: ESMALTES

## Industria insta al sector a unirse ante el monopolio del zirconio

Ramírez: "Hay que modificar la política de compra para contar con más fuerza"

Isabel Campesino / Castellón

El director general de Industria, José Luis Ramírez, aseguró ayer que "el problema del constante aumento del precio de las materias primas que sufre el sector de fritas y esmaltes cerámicos pasa por adoptar una posición de compra fuerte por parte de esta industria".

La Consellería de Industria está llevando a cabo un estudio para analizar los productores de zirconio en el mercado, concentrados en Australia y Suráfrica, y detectar los demandantes mundiales de este producto. En la actualidad, el estudio acaba de comenzar y se prevé que se alar-

### El conseller Diego Such presentó en Castellón el IVEX

gue unas 12 semanas, sin embargo, Ramírez adelantó ayer que la solución pasa por la unión de las empresas que consumen esta materia prima con el objetivo de modificar la política de compras y poder presionar.

El estudio ha detectado, de momento, que la existencia de zirconio no es escasa pero el problema radica en su alto coste de



ANTONIO PRADAS

Such, conseller de Industria, presentó ayer en Castellón el IVEX

extracción, por lo que se encuentra monopolizado por unas pocas empresas. Ramírez apostó por llegar a un mayor conocimiento del mercado del zirconio con el objetivo de que los compradores puedan "anticiparse a los vaivenes con el fin de modificar su política de compras".

Ramírez realizó estas declaraciones durante la presentación del Instituto Valenciano de la Exportación, organismo que asume las funciones del antiguo Provoca. Diego Such, conseller de Industria y Comercio, aseguró que el IVEX, que prevé atender a 1.000 empresas este año,

### 1.600 millones

El presupuesto con el que contará el IVEX durante 1996 asciende a 1.600 millones de pesetas frente a los 1.000 con los que contó Provoca en el ejercicio de 1995. Such aseguró que el IVEX, formado por la Administración, federaciones y asociaciones empresariales, cámaras de comercio, CES, universidad y empresas, está destinado a ser "el órgano de presión más importante que defienda los intereses de la exportación valenciana". Los mercados emergentes (sudeste asiático, Rusia, África y Sudamérica) serán los que el IVEX potencie prioritariamente, mientras entre sus proyectos figura el de cerrar algunas oficinas como la de Hungría, Canadá y Bolivia por su bajo rendimiento.

supone que "por primera vez en la historia económica valenciana se crea un órgano de coordinación y de debate en el que están incluidos todos los sectores de la exportación valenciana y además supone cumplir con una de nuestras principales promesas electorales".

Figura A. 12

▶ ACTUALIDAD EMPRESARIAL

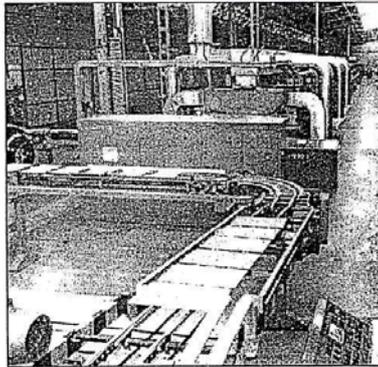
# Los técnicos cerámicos abordarán la problemática de las materias primas

**A**TC, empresas del sector y la Fundación Universidad-Empresa colaboran en unas jornadas que pretenden informar y formar sobre la actual situación de las materias primas en el sector azulado y de esmaltes y fritas

I.C. / Castellón

Mejorar la formación y sensibilizar a la industria cerámica sobre las materias primas en la industria cerámica, son los principales objetivos de las jornadas que el próximo mes de febrero se realizarán en Castellón. La Asociación Española de Técnicos Cerámicos, las empresas Arcitras, Azuliber, Euroarce, Molcasa, la Fundación Universitat Empresas y en colaboración con el Instituto de Tecnología Cerámica, Pública y Faenza Editrice Ibérica, son los encargados de organizar estas jornadas formativas.

Con el título "Pasta Blanca, Pasta Roja", estas son las primeras jornadas sobre materias primas de la industria cerámica que se celebran en Castellón. El objetivo de este encuentro pasa por aportar toda la información posible sobre una temática actual que interesa al sector. Desde ATC señalan que la intención de estas jornadas es "contribuir mediante el intercambio de opiniones, puntos de vista e informaciones a solucionar



El debate sobre pasta blanca y pasta roja centrará el encuentro

toda la problemática actual mejorando el nivel de formación y sensibilizando a la industria cerámica".

Las jornadas cuentan con dos partes diferenciadas: una primera en la que se abordará

durante los días 7 y 8 de febrero el debate entre pasta blanca y pasta roja y en la que participarán técnicos pertenecientes a empresas del sector. La segunda parte de estas jornadas prevé tratar las mate-

rias primas de esmaltes, colores y fritas, y tendrán lugar en el mes de abril. Ambas jornadas se celebrarán en el Campus de la Carretera de Borriol de la Universitat Jaume I y a su inauguración asistirá el director general de Industria, José Luis Ramírez.

Las jornadas, dirigidas a los profesionales del sector cerámico, forman parte del calendario sociocultural de ATC que prevé seguir potenciando a lo largo del presente ejercicio las actividades de formación e información dirigidas al colectivo de técnicos.

La jornada del día 7 abordará los siguientes aspectos: evolución y problemática de los recursos y reservas de materias primas en la minería de arcilla a ciclo abierto, evolución en la formulación de pasta roja, características técnicas y problemática actual del consumo de arcillas de cocción roja y problemática y situación actual de la pasta roja cerámica. El día 8 el control de calidad de arcillas y distintos aspectos referidos a la pasta blanca, centrarán las ponencias de la jornada.

Figura A. 13

## Industria impulsará la búsqueda de yacimientos de zirconio en Ucrania

◀ DANIEL LLORDS

José Luis Ramírez, director de Industria de la Comunidad Valenciana, aseguró ayer en Castellón que la Generalitat va a potenciar la búsqueda de yacimientos de zirconio en Ucrania con el objetivo de intentar paliar la grave crisis que afecta a las empresas productoras de esmaltes, fritas y colorantes para la industria cerámica.

Ramírez, que fue el encargado de inaugurar las jornadas que ATC está dedicando a las materias primas para el sector cerámico, aseguró que la iniciativa de buscar zirconio

en la república del Este se realizará en colaboración con el Banco Europeo de Inversión para la Reconstrucción de Ucrania, una entidad bancaria creada por 54 países y entre los que se encuentra España.

Esta es una de las muchas iniciativas que la industria va a tomar para evitar que el sector cerámico siga dependiendo del zirconio de las "majors" de Australia y Sudáfrica, por eso también se llevarán a cabo estudios en otras zonas y hasta se intentarán encontrar sustitutos a este mineral cuyo precio ha marcado desde hace años los

periodos de recesión y crecimiento.

En relación a otros temas, Ramírez elogió la decisión del sector azulado de decantarse hacia la pasta blanca, siendo una forma de ampliar la oferta y también la calidad de la misma, "superando incluso a los italianos" -señaló Ramírez- que fueron los primeros en adoptar esta materia.

Ramírez también señaló que desde Generalitat se está trabajando para que la ordenación urbana no impida crecer a las empresas mineras. "Hacías para la industria cerámica".



José Luis Ramírez fue el encargado de inaugurar las nuevas jornadas organizadas por ATC

Figura A. 14

## El Coste de las Materias Primas en el Sector de Fritas, Esmaltes y Colores Cerámicos. El Silicato de Zirconio.

**Manuel Franch.** Presidente de la Asociación Nacional de Fabricantes de Fritas, Esmaltes y Colores Cerámicos (ANFECC).  
**Prof. Dr. Paco Negre.** Departamento de Transferencia de Tecnología del Instituto de Tecnología Cerámica (ITC).

Las variaciones en los precios de las materias primas repercuten enormemente en la competitividad de las empresas del sector de fritas, esmaltes y colores cerámicos, ya que suponen actualmente, en promedio, cerca del 50% del coste de los productos fabricados.

A lo largo de 1995 se han producido incrementos generalizados en el precio de las materias primas que utiliza el sector, especialmente significativos en algunos materiales de los más importantes, como son: Alúmina, Boratos, Oxido de Zinc, Oxido de Titanio o Silicato Zirconio.

Estos incrementos, cuando responden a una tendencia progresiva, continuada y sobre todo previsible, pueden ser absorbidos por los fabricantes, o en algún caso, repercutidos sobre los precios finales del producto. Sin embargo, en aquellos casos en los que se produce una importante desestabilización en el mercado, los incrementos son fulgurantes y rompen las previsiones, lo que incide de forma significativa en el coste de determinados productos.

El Silicato de Zirconio es una materia prima importante en los vidriados cerámicos, tanto de pavimento como de revestimiento, en engobes, esmaltes base y/o decoraciones, debido a las características y propiedades que aporta a los esmaltes: opacidad, blancura, brillo, moderado coeficiente de dilatación, dureza,...

Se utiliza tanto frito, formando parte de la fase vítrea de la composición de carga para recristalizar posteriormente en la cocción de los vidriados, como en adición, en forma de partículas sólidas de elemento cristalino en una determinada granulometría (distribución de tamaño de partícula) en la fórmula de carga, manteniéndose mayoritariamente en esta forma, durante la cocción debido a la poca capacidad de disolución de los sistemas vítreos utilizados actualmente en el sector a las temperaturas de trabajo.

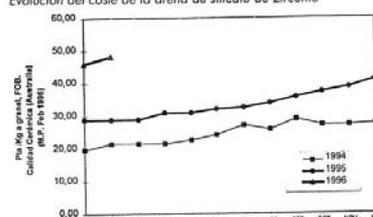
La producción mundial de Silicato de Zirconio<sup>1</sup> se estima en torno al millón de toneladas/año, de las cuales 531.000 corresponden a Australia (331.000 Tm a la empresa Renison Goldfield (RGC)) y 240.000 Tm a Sudáfrica (225.000 Tm a la compañía Richard Bay Minerals (RBM)).

En la figura se recoge la evolución de los dos últimos años del precio medio de la arena de silicato de zirconio en su calidad cerámica (a granel y FOB).<sup>2</sup>

El sector cerámico mundial se estima que consume, en estos momentos, algo más del 50% de este material, con una tendencia aparentemente creciente, entre el 3-3,5 % de incremento anual promedio según las previsiones hasta el año 2000.<sup>3</sup>

El consumo estimado de este material en el sector de fritas, esmaltes y colores español, (para todos los usos) en 1995, ha sido de unas 70.000 Tm (correspondiente a cerca del 8% de las materias primas utilizadas por el sector).<sup>4</sup>

Evolución del coste de la arena de silicato de zirconio



El sector de esmaltes ha asistido ya a otras situaciones de fuerte incremento del precio del silicato de zirconio (años 74-75 y 89-90), que si bien no respondían exactamente a idénticas razones, (movimientos especulativos en torno a la cerámica avanzadas, consumo en la industria de refractarios Japonesa, etc.) si que se produjeron por un desajuste entre la oferta y la demanda unido a un mercado propicio a la especulación, sobre todo en la cadena de distribución, tratamiento por molienda y/o micronización y comercialización del producto, con incrementos porcentuales y no lineales, en función del incremento en el coste de la materia prima (comparar los precios de la arena y de un producto micronizado).

En esta ocasión una de las razones, parece ser, el fuerte incremento en el consumo por parte de la industria cerámica China, que ha pasado de un consumo de 10.000 Tm en 1989 a algo más de 100.000 Tm en 1995, convirtiéndose en el primer importador mundial.<sup>5</sup>

Frente a esta situación ANFECC, con el soporte de la Conselleria d'Industria de la Generalitat Valenciana (Dirección General d'Industria) y la colaboración del IMPIVA y del Instituto de Tecnología Cerámica (ITC) ha emprendido una serie de acciones, encaminadas a:

- Establecer un servicio de información permanente a sus asociados (vigilancia tecnológica), que recoja las cotizaciones del material, previsiones de evolución futura y permita al mismo tiempo evaluar los cambios de tendencia que se produzcan en el mercado.
- Explorar nuevos yacimientos y explotaciones mineras de Silicato de Zirconio a nivel mundial. (Sudáfrica, Rusia, ...), comprobando sus calidades y adecuación al uso.
- Estudio de las calidades y usos a los que se destina en el sector, desglosando las distintas funciones que ejerce en los vidriados.
- Establecer la función del silicato de zirconio como opacificante en los esmaltes (mecanismo y cinética de cristalización).
- Establecer una metodología para optimar el contenido de silicato de zirconio en los vidriados.
- Efectuar un estudio sistemático sobre los posibles alternativas al zircon, en cada uno de sus aplicaciones para la obtención de vidriados cerámicos, atendiendo a la calidad final de producto obtenido, precio, disponibilidad del material y consideraciones de carácter medio-ambiental. ▲

<sup>1</sup> Datos del Análisis de Mercado Riskill Information Services Ltd para 1994  
<sup>2</sup> Mineral Price-watch Febrero 1996 [1 Dólar Australiano=92 Pts. Cotización 22/02/96]  
<sup>3</sup> British Ceramic Transactions 1995 Vol 94. N°5 Pag 217  
<sup>4</sup> Periódico Mediterráneo Castellón. 15/11/95

<sup>5</sup> IZ Minerals International PTY Ltd Report  
<sup>6</sup> Brand-se-basi "Namakwa Sands Ltd" Industrial Minerals August 1994  
<sup>7</sup> Tambov "Tsentrinoye project" Industrial Minerals December 1994

Figura A. 15



## Sector cerámico: ¿se inicia un ciclo de cambio?

ENRIQUE DOMÍNGUEZ

Las Encuestas de Conjuntura Industrial y de Exportación, del Área de Estudios de la Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación de Castellón, que cada dos meses evalúan la trayectoria seguida por las principales variables económicas del sector industrial en general y cerámico en particular, apuntan un cambio de comportamiento que en los próximos meses reflejará si se trata de un nuevo ciclo o, más bien, de un retroceso estacional más o menos que en el año precedente.

El sector de productos cerámicos mantiene hasta octubre un elevado ritmo de actividad, muy similar al del año precedente aunque se aprecia un incremento de los stocks de productos acabados producido por el fuerte aumento de la oferta y a pesar de la dinamización de las ventas al mercado interior y algo menos al exterior, se da, sin embargo, una cierta ralentización en las carteras de pedidos nacionales y extranjeros.

En este sentido, y para septiembre-octubre 95 el grado de utilización de la capacidad productiva se sitúa en el 80,9%, seis décimas superior al de un año antes; los stocks de productos terminados incrementan su calificación de excesivos respecto a un año antes, pasando de incluir sobre el 3% neto a afectar al 25% neto; la cartera de pedidos total también cambia de signo y pasa de ser elevada para el 10% neto a considerarse reducida por el 2% neto. En esta línea, el índice de demanda industrial, que reúne los stocks de productos acabados y la cartera de pedidos total, pasa de +65 en septiembre-octubre 94 a 17 un año después. Ello reflejaría el hecho de la ralentización de la demanda en este periodo ya que en julio-agosto 95 era +25 frente a +25 en julio-agosto 94.

Las ventas al mercado nacional han evolucionado al alza para cerca de una tercera parte del sector en términos netos, porcentaje similar al de un año antes; en cambio, las exportaciones, aunque también han ido al alza, lo han hecho para un tanto por ciento inferior al de doce meses (para una quinta parte frente a cerca de los dos tercios). En las carteras de pedidos es donde más se nota el cambio; ambas sufren recortes para pequeños porcentajes del sector mientras en septiembre-octubre 94 los procedentes del mercado interior aumentaron para un 8% y los pedidos extranjeros lo hicieron para el 50%.



Esta circunstancia de mayor producción, que coincide con una mayor oferta a nivel internacional y una cierta relajación en las compras exteriores, junto al incremento de los stocks origina una dificultad creciente en mantener los precios de venta que disminuyen para porcentajes superiores a los de julio-agosto (para un 13% neto) mientras un año antes permanecían muy estables con aumentos para pocos términos netos.

Se aprecia también en este bimestre un cierto repunte en los precios de las materias primas lo que condicionaría a estrechar los márgenes comerciales, dada la evolución del mercado. El empleo sigue evolucionando al alza, aunque también lo hace para menores porcentajes que un año antes.

### RETROCESO MAS ACENTUADO

En el último bimestre del año se acentúa el proceso anteriormente descrito, a pesar de tratarse de un periodo tradicionalmente de descenso estacional de la actividad; ello se constata al compararlo con su homónimo del 94.

El grado de utilización de la capacidad productiva se sitúa en el 80,5% del total, ocho décimas inferior al de noviembre-diciembre 94 y 34 puntos menos que en septiembre-octubre; la cantidad de producción elaborada disminuye para algo más de una tercera parte mientras un año antes aumentó para una quinta parte. Los stocks de productos acabados acentúan notablemente la calificación de excesivos (para el 16,7% neto) respecto a septiembre-octubre 95 (para el 20% neto) y respecto a noviembre-diciembre 94 (para el 12% neto). La cartera de pedidos total, que se tendió reducida en el bimestre precedente, incrementa esta calificación, que afecta al 20% neto; un año antes, en cambio, era elevada para una quinta parte.

El índice de demanda industrial abunda en este comportamiento, pasando de +4

en noviembre-diciembre 94 a +445 un año después.

Las ventas al mercado nacional y las exportaciones, a diferencia del año precedente, han sufrido en este último bimestre retrocesos para la mitad y algo más de una tercera parte del sector, en términos netos, respectivamente. También las carteras de pedidos, más las procedentes del mercado interior, acusaron esta trayectoria contraria a diferencia de noviembre-diciembre 94.

En este bimestre se acentúa la trayectoria a la baja de los precios de venta, que se da para una quinta parte de los componentes del sector mientras un año antes permanecieron prácticamente estables para la totalidad del mismo.

Los precios de las materias primas siguen evolucionando al alza para una tercera parte; porcentaje algo superior al de

un año antes. El empleo incrementa en este intervalo para una décima parte mientras en noviembre-diciembre 94 lo hizo para algo más de una quinta parte.

### CONJUNTURA DE EXPORTACION

El incremento notable de producción, tanto en el mercado nacional como en los diferentes países productores, ha originado un exceso de oferta y una fuerte competencia que ha motivado un retroceso en los precios. Aunque aumentan las ventas y se abren nuevos mercados, se constata una cierta atonía y una tendencia a la baja de la demanda. En valores reales, el valor de lo exportado en los once primeros meses crece en torno al 19%, promediándose un avance muy similar para el conjunto del año. También hay que significar que durante los nueve primeros meses de 1995 mientras España incrementaba sus exportaciones en metros cuadrados en un 19,8% respecto a igual periodo del 94, Italia lo hacía en un 11,9%.

En la Encuesta de Exportación se constata en septiembre-octubre un descenso en los pedidos extranjeros recibidos, a diferencia del año anterior, y una calificación como insuficiente de la cartera de pedidos extranjeros para algo más de la cuarta parte del sector mientras un año antes era buena para cerca de las tres cuartas partes. En el último bimestre del año se acentúa esta tendencia.

En los pedidos extranjeros recibidos si lo comparamos con noviembre-diciembre 94; la contracción respecto a septiembre-octubre es más normal. La cartera de pedidos extranjeros aumenta la calificación de insuficiente respecto a septiembre-octubre (afecta al 30% neto); un año antes, en cambio, era catalogada como buena por la mitad del sector.

(Pasa a la página siguiente)

Figura A. 16



# Manuel Franch: "Llevamos a cabo investigaciones para buscar alternativas que sustituyan al zirconio"

El presidente de ANFFECC explica que el encarecimiento de esta materia es el principal problema del sector

EN VANGUARDIA

Manuel Franch, es el presidente de la Asociación Nacional de Fabricantes de Fritas, Esmaltes y Colorantes Cerámicos (ANFFECC), una agrupación que cuenta en la actualidad con 23 socios.

Como cabeza de ANFFECC, Franch se muestra bastante satisfecho de los resultados obtenidos en el último ejercicio. "El sector ha tenido un crecimiento en ventas del 20 por ciento, y en el mercado interior hemos crecido un 22%", comenta el presidente de ANFFECC.

"Hemos obtenido un resultado en ventas de 72.000 millones de pesetas, de los cuales 40.000 millones han sido en ventas nacionales y 32.000 millones se han destinado a la exportación", aclara Franch.

Pero a pesar de que las cifras son positivas, el presidente de ANFFECC explica que el sector ha ganado menos dinero que el año anterior. La razón es muy sencilla: el encarecimiento del zirconio, que constituye la materia básica del sector.

### ACTUACIONES

La importante subida del zirconio es el tema que más preocupa al presidente de ANFFECC. "Somos conscientes del problema y ya hemos empezado a buscar alternativas", comenta Franch.

Para solucionar el tema del zirconio, ANFFECC trabaja en dos campos. Por un lado, y a través del IMPVA, se está llevando a cabo un profundo estudio de productores de zirconio, nuevos yacimientos, y todos los elementos que intervienen en la cadena. "Se trata de hacer un seguimiento para obtener una información lo más com-



Manuel Franch, presidente de ANFFECC, explica que el zirconio es el gran problema del sector

pleta posible sobre esta materia prima", añade Franch. La otra línea de actuación

consiste en promover ambiciosos proyectos de investigación con el objetivo de buscar

alternativas que sustituyan o disminuyan la cantidad de zirconio que se utiliza. En este

sentido, la Consejería de Industria y Comercio subvenciona con 28 millones de pe-

setas este proyecto.

"El problema del zirconio nos ayudará a comprender más el sector, ya que es la tercera vez que nuestro sector pasa por un ciclo de estas características", explica el presidente de ANFFECC.

Si el zirconio es el gran problema del sector, el medio ambiente ocupa también un lugar destacado en el ranking de preocupaciones para los fabricantes de fritas, esmaltes y colorantes cerámicos. "El sector es muy respetuoso con el medio ambiente y tiene mucho interés en cumplir todas las normas".

En la actualidad existe -apostilla Manuel Franch- el método de depuración de los humos y estamos pendientes de unas pruebas que a la vez que depuran los humos, aprovecharán el calor que generan los mismos. Por otra parte, en el sector realizamos el 100% del agua residual".

### CEVISAMA '96

Por otra parte, Manuel Franch explica que en CEVISAMA 'ANFFECC va a estar cerca de los clientes. Ese es nuestro objetivo. Acudimos a la feria para convivir y acompañar a todos nuestros clientes. Las muestras de cerámica no son para vender productos, sino para unir lazos de colaboración. A partir de ahí, puede surgir una venta futura". El sector de la fabricación de esmaltes, fritas y colorantes cerámicos depende en su totalidad de la evolución del sector cerámico, "y éste en la actualidad se encuentra saturado. Hay una gran cantidad de stocks, lo que provoca que las empresas que no tienen una gran recaudación, pueden tener problemas económicos. Si ellos están saturados, nuestro sector también sufre".

Figura A. 17

## Los españoles somos los europeos que menos pintura consumimos

### Ocho kg./hab. y año frente a los veinte de media europea

España es el país de la Comunidad Europea que consume menor cantidad por habitante de pintura decorativa, según se desprende de los datos facilitados por el grupo de compras del sector ferretero Ehlis. Estos datos vienen avalados por los 8 kg./hab. y año de los españoles, aunque otras fuentes lo elevan a 13 kg./hab. y año, frente a la media de los países industrializados que se sitúa en unos 20 kg./hab. anuales.

Dinamarca encabezaba el ranking europeo con un consumo próximo a los 25 kg. Para comparar estas cifras cabe señalar que la media de consumo mundial se sitúa en torno a los 3 kg./hab. y año, según los mismos datos que baraja el grupo Ehlis.

Por lo que respecta a la participación de las distintas comunidades autónomas en el mercado de la pintura, es Andalucía con un 33% la mayor consumidora, seguida de Cataluña con el 23% y la Comunidad de Madrid con el 19%.

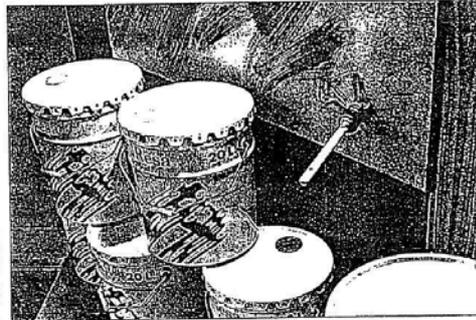
#### El bricolaje refuerza el consumo

La reactivación del mercado interno de pinturas que se aprecia parece derivarse de la potenciación del consumo individual, más concretamente por la actividad del bricolador.

Pero junto a estos datos figuran otros estrechamente ligados a esta actividad como el establecimiento de compra. En este capítulo cabe destacar que los españoles prefieren los locales especializados para la adquisición de las pinturas. Así, las droguerías especializadas canalizan el 36% de las ventas, mientras las tiendas especializadas se hurtan con el 23% y las tiendas de bricolaje el 10,5%, según datos publicados por la revista "Ara".

La tendencia hacia el establecimiento especializado no ha de los llamados hipermercados del bricolaje que sólo lograron concentrar el 9% de las ventas de pinturas durante 1994.

El sector ferretero desempeña, junto con las tiendas especializadas y las droguerías, otro centro importante de distribución de



pinturas, al absorber el 10% de las ventas.

Otra participación destacada es la de las droguerías pequeñas con una cuota del 19%, mientras que las tiendas de bricolaje recogerán el 10,5% y los almacenes de pintura el 6%.

Los principales abastecedores del mercado nacional pertenecen al área comunitaria: Francia, Alemania, Italia, UEEL y Reino Unido que ostentan a su vez el liderazgo de la producción europea. La balanza comercial con la oferta española de barnices y pinturas les es claramente favorable. Asimismo nuestros clientes pertenecen también al marco de la UE: Alemania, Portugal y Francia. Fuera de este ámbito, Cuba es el principal cliente.

#### "Pintorama '96" reúne a 92 expositores

Toda la oferta en este sector se encuentra en la feria "Pintorama '96" que celebra el "IV Salón de la pintura, revestimientos y materiales auxiliares". En esta ocasión, a celebrar entre el 7 y el 10 de marzo, se dan cita un total de 92 expositores, de los que 86 son nacionales y otros 6 extranjeros con una superficie bruta de 15.000 m<sup>2</sup>.

Los sectores representados incluyen pintura para la decoración náutica, automóviles y pintura industrial; aerografía; maquinaria, utillaje y herramientas; moquetas; papeles pintados; corchos de decoración; cabinas de pinturas; revestimientos y revestimientos especiales y pincelería y rodillos.

Una de las grandes aficiones del consumidor es el "Día del Pintor", a celebrar el sábado y de marzo. Esta jornada está dirigida a los pintores y aplicadores y se celebra la presencia de unos 2.500 profesionales del todo el país.

ENVIAR A LA REDACCION para su publicación en España.

En cuanto a la participación de las comunidades autónomas en el mercado de pinturas, Andalucía es la mayor consumidora con un 33%, seguida de Cataluña con el 23% y Madrid, el 19%. La reactivación del mercado interno parece deberse al consumo individual y más en concreto al bricolador.

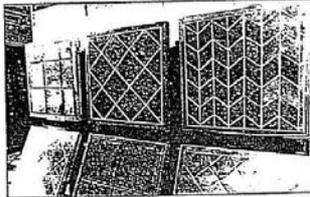
## La Excelencia Empresarial tiene su nombre en Esmalglass y Taulell

### Los premios Príncipe Felipe a la "Excelencia"

Las empresas azulejeras catalanas han vuelto a cosechar un importante reconocimiento a su labor en los premios Príncipe Felipe a la Excelencia Empresarial. Tres empresas de la Comunidad Valenciana, dos de ellas pertenecientes al sector cerámico, han obtenido este premio. Se trata de la firma Esmalglass y Taulell S.A., propietaria de la marca Taugrés.

La distinción obtenida por Esmalglass premia su trabajo en la eficiencia y ahorro energético, así como internacionalización de la compañía. Por su parte, Taulell ha sido distinguida por su competitividad.

La empresa catalana Esmalglass, de capital enteramente catalanense, ha desarrollado filiales en Italia, Gran



Bretaña, Portugal, EE.UU y Brasil, exportando un 63% de toda su producción.

En cuanto Taulell, propietaria de la marca Taugrés destaca sus logros en la innova-

ción, en diseño, calidad y fuerza tecnológica. Dicha empresa ha obtenido la certificación ISO 9001 de calidad, certificación otorgada por AENOR.

## Materias primas, un nuevo problema para el sector azulejero

Las materias primas constituyen un nuevo problema para el sector azulejero. El zirconio, procedente de Sudáfrica y Australia, ha aumentado un 70% su precio por las prácticas monopolísticas de estos países. Ahora empiezan a aparecer algunas extracciones alternativas en Ucrania y otros países. También se investigan otros productos para sustituir al zirconio.

Incluso se ha comenzado a realizar azulejos a partir de desechos industriales tratados. Pero nada de ello sustituye al zirconio con plenas garantías.

«El frías hay una gran competencia y las subidas de precios no se trasladan aún al producto. La cuestión de las

arcillas requiere mucha atención para poder seguir siendo competitivos. Es decir, necesitamos asegurar un nivel de abastecimiento para poder trabajar los próximos años en condiciones. Hay yacimientos en la Comunidad y cerca de ella pero no está asegurada la posibilidad de extracción de ellos», explicó José Luis Forcar, director del Institut de Promoció Ceràmica.

También hay buena provisión de arcilla blanca, sobre todo en algunas zonas de Teruel próximas a las localidades de la Comunidad Valenciana. Aunque tiene el precio un poco más elevado permite una mayor capacidad de inversión en recursos propios para el tratamiento previo.

Figura A. 18

# Informe anual de fritas, esmaltes y colores

Datos del Gabinete de Estudios de la Cámara de Comercio de Castellón

**P**roducción: La cantidad de producción elaborada a lo largo de 1994 ha registrado avances en los diferentes bimestres salvo los retrocesos estacionales de Julio-Agosto (para el 60% neto) y de Noviembre-Diciembre (para el 22% neto); a este último período ha seguido el año anterior un aumento para una décima parte en términos netos (aumentos menos disminuciones). Salvo en esos dos bimestres, en los restantes ninguna empresa ha sufrido recortes en su producción.

**Stocks:** Los de materias primas se consideran reducidos en términos netos a lo largo del año, tendiendo a la normalidad en el último cuatrimestre; hasta Agosto, en una quinta y una cuarta parte del sector los cataloga. Durante 1994 se califican de reducidos todo el año por porcentajes que oscilan entre un 15% y un 45% (sector en términos netos). Los stocks de productos acabados se califican de reducidos durante el primer trimestre por el 7% neto (sector, pasando a ser empujados como normales entre Mayo y Octubre y a volverse excesivos para el resto en Noviembre-Diciembre; la normalidad es, en la nota distintiva en 94. Durante 1994 se continúan reducidos todo el año por porcentajes del 10% y 20% netos.

**Empleo:** El número de "zonas empleadas" mantiene avances todo el año por porcentajes netos del sector que van del 14% de Marzo-Abril al 42% de Septiembre-Diciembre. Durante el comportamiento neto fue bastante similar.

**Ventas:** Las que van al mercado nacional experimentan avances en los diferentes bimestres del año salvo en Julio-Agosto y Noviembre-Diciembre para porcentajes del sector que oscilan entre una tercera parte y dos tercios, en términos netos. En 1994 el comportamiento sigue las tendencias similares aunque el descenso en el último bimestre afectó a un mayor tanto por ciento (el 4% neto frente al 3% neto en el 95).

**Las exportaciones** han mantenido aumentos todo el año salvo en Julio-Agosto, período vacacional, para porcentajes que van del 2% neto en Enero-Febrero al 6% neto en Septiembre-Octubre en 1994 se dio una evolución parecida, si bien con descensos en el primer bimestre y en Julio-Agosto. En Noviembre-Diciembre 95 fueron mayores para el 24%, iguales para el 72% y menores para el 4% restante.

**Cartera de Pedidos:** El período de trabajo que asegura la cartera de pedidos se mantiene en general entre meses de un mes y tres meses, destacando un tanto el intervalo inferior al mes; también tiene cierta relevancia el intervalo entre 9 y 12 meses.

En 1994 predominaba con mayor intensidad el intervalo inferior al mes.

La cartera de pedidos total reduce paulatinamente la calificación de elevada (para el 28% neto en el primer cuatrimestre y para el 7% neto en Septiembre-Octubre) y cambia de signo en el período veraniego y en el último bimestre del año (es reducida para el 29% neto y 4% neto respectivamente). La calificación predominante es la normal, no siendo considerada reducida por ninguna firma en los bimestres en que se cataloga de elevada. En

1994, tras cambiarse normal en el primer cuatrimestre, pasa a ser elevada para una séptima parte en Mayo-Junio y para porcentajes poco significativos en el último cuatrimestre, tras la consideración de reducida en Julio-Agosto.

La cartera de pedidos nacionales registra aumentos, salvo en Julio-Agosto y Noviembre-Diciembre, para porcentajes decrecientes del sector en el primer semestre, que se recuperan en Septiembre-Octubre; ninguna empresa sufre descensos en los bimestres en que va al alza. En 1994 el comportamiento es más optimista en el primer semestre y más sólido en el último cuatrimestre, sin el retroceso estacional de Noviembre-Diciembre.

La cartera de pedidos extranjeros manifiesta avances todo el intervalo salvo en Julio-Agosto, para porcentajes que se sitúan entre una quinta parte y el 50% neto; en Noviembre-Diciembre solamente registra un aumento para el 3% neto. En 1994 se dieron más alibajos en su evolución positiva, si bien en el último bimestre el tanto por ciento manifestó aumentos fijos bastante superiores.

**Precios:** Los de materias primas registran incrementos para importantes porcentajes del sector a lo largo del año que se acentúan y alcanzan a las cuatro quintas partes del mismo en el último cuatrimestre; ninguna firma manifiesta retrocesos. En 1994 los aumentos incidieron sobre menores tantos por ciento del sector que se incrementaban un tanto en la última parte del año.

Los precios de venta permanecen muy estables, con avances para pequeños porcentajes del sector, entre otros, en Marzo-Abril (para el 13% neto) y algo superiores

en Noviembre-Diciembre (para el 16% neto). No se dan descensos prácticamente en ninguna firma.

En el 94 manifestaría también una gran estabilidad, con retrocesos para pequeños porcentajes del sector salvo en el último período en que se incrementó para el 10% neto.

**Utilización de la capacidad productiva:** Se sitúa todo el año, salvo en Julio-Agosto y Noviembre-Diciembre, en niveles que superan el 60%, alcanzando el 65% en Septiembre-Octubre; estos porcentajes de utilización mejoran ligeramente los alcanzados en 1994 salvo en Marzo-Junio. Sin embargo, en el último bimestre del 95 se sitúa en el 79%, del total frente al 81% en año anterior.

Se señalan pocos factores limitativos de la producción, destacando la insuficiencia del equipo en varios bimestres y los factores estacionales en Julio-Agosto y Noviembre-Diciembre; también tiene cierta relevancia a lo largo del año las dificultades de aprovisionamiento de materias primas; la menor demanda se aprecia un tanto en el primer y último bimestres.

En 1994, los factores estacionales, junto a la debilidad de la demanda y la reducción puntual de exportaciones sobresalían entre las pocas empresas que los apuntaban.

**PERPECTIVAS PARA ENERO-ABRIL 96:**

**Producción:** Manifestará un aumento para el 15%, no esperándose cambios del 81% restante; un año antes se apuntaba así el 61% neto.

**Ventas:** Se incrementarán para una quinta parte del sector, permaneciendo estables para el resto; en Noviembre-Diciembre 95 se pronosticaban aumentos por las tres quintas partes del

sector.

**Empleo:** Permanecerá muy estable, yendo al alza para el 3% y no variando para el resto. Un año antes, un 10% neto esperaba avances.

**Cartera de Pedidos:** Esperará un incremento para el resto; ese porcentaje era del 48% neto un año antes.

**Precios de venta:** Irán al alza para el 39% pronosticándose un comportamiento estable por el 61% restante; un año antes esperaba incrementos del 17% neto.

**Utilización de la capacidad productiva (para Enero-Febrero):** Se situará en el 64% de la capacidad total mientras un año antes se esperaba para Enero-Febrero 95, el 64%.

**DIAGNOSTICO SECTORIAL**

El sector de fritas, esmaltes y colores cerámicos ha registrado en 1995 una trayectoria algo más dinámica que en el 94, según se desprende de las variables estudiadas, aunque se observa una ralentización en el último bimestre del 95.

El grado de utilización de la capacidad productiva se mantiene en porcentajes que giran en torno al 61-65% de la capacidad total, ligeramente superior a la de 1994, aunque en Noviembre-Diciembre se aprecia un descenso de más de dos puntos.

Las ventas, tanto al mercado nacional como al exterior, siguen una trayectoria ascendente todo el año salvo el período vacacional mientras en Noviembre-Diciembre se constata una cierta ralentización; igual comportamiento se refleja en la cartera de pedidos nacionales y extranjeras. Esta evolución es bastante similar a la de 1994, aunque en este año se dieron algunos alibajos en la carrera de pedidos.

Los stocks de productos acabados mantienen el carácter de reducidos durante el primer cuatrimestre, al igual que todo el año 94, aunque se tornan normales el resto del año, con una ligera consideración de excesivos en Noviembre-Diciembre. Algo similar ocurre con la calificación de la cartera de pedidos total, elevada para porcentajes decrecientes del sector hasta Octubre y reducida para un mayor porcentaje neto del sector en el último bimestre.

El índice de demanda industrial, que reúne los stocks de productos acabados y la cartera de pedidos total, refleja también esa cierta pérdida de dinamidad en la última parte del año ya que en Enero 94 era +15 y un año después +215 unidades en Diciembre 94 era +21 y en Diciembre 95, 4.

**Inspección de las materias primas** manifiestan una trayectoria más alista que el año precedente mientras los precios de venta sufren pocos cambios, al igual que en el 94, si bien se constata un incremento en la última parte del año a tener del comportamiento de algunas materias primas y de la posibilidad de trasladarlos a aquellos. El empleo, por su parte, también manifiesta una evolución positiva, al igual que en el 94.

A partir de la anterior y teniendo en cuenta la ralentización registrada en el último bimestre, las perspectivas para Enero-Abril se consideran positivas para importantes porcentajes netos del sector. Una quinta parte espera avances en producción y ventas, mientras una tercera parte pronostica aumentos en la cartera de pedidos nacionales y extranjeras. Esta evolución es bastante similar a la de 1994, aunque en este año se dieron algunos alibajos en la carrera de pedidos.

Figura A. 19

## Productos cerámicos: informe del 95 y perspectivas

Informe elaborado por el Gabinete de Estudios Económicos de la Cámara de Comercio de Castellón

**P**roducción: La cantidad de producción elaborada ha manifestado incrementos para saldos netos del sector (aumentos menos disminuciones) que se sitúan entre una cuarta parte y un tercio del mismo a lo largo del primer semestre; en julio-agosto tiene lugar un retroceso estacional para el 20% neto al igual que en el último bimestre del año (para una tercera parte neto). Hay que señalar que en noviembre-diciembre del 94 se produjo un avance para una quinta parte. También hay que indicar que, salvo en julio-agosto y noviembre-diciembre prácticamente ninguna empresa ha reducido su producción.

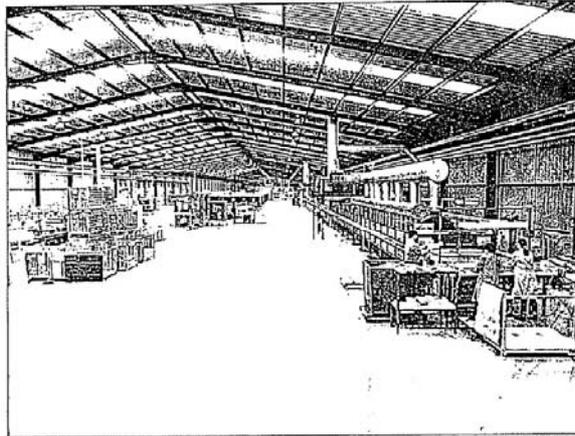
**Productividad total del trabajo:** Experimenta avances para porcentajes netos del sector que se sitúan en torno al 20%, salvo en julio-agosto que permanece estancada y en el último bimestre en que se contrae para una de una quinta parte. En 1994 fue al alza todos los bimestres para porcentajes inferiores al 20% neto.

**Stocks:** Los de materias primas se consideran normales por la práctica totalidad del sector a lo largo del año; son excesivos para porcentajes netos que no superan el 5%. En el 94 ocurrió lo mismo aunque, en general, era ligeramente reducidos.

**Los de productos acabados** mantienen el carácter de excesivos durante todo el año, con alfileres de un bimestre a otro, alcanzando un máximo en noviembre-diciembre donde el 63% neto sigue de esa manera; desde mayo-junio sigue una trayectoria ascendente. En 1994 también eran excesivos todo el año aunque para todos los porcentajes inferiores y sin la trayectoria ascendente.

**Empleo:** El número de personas empleadas registra un aumento para la mitad del sector en términos netos durante el primer semestre y para tantos por ciento en torno al 20% en el segundo; mientras en la primera parte del año casi ninguna empresa reduce su plantilla, en la segunda parte lo hacen entre un 10 y un 30%, según bimestres. Durante 1994 los incrementos se acentúan sobre un porcentaje del sector más significativo en el segundo semestre que en el primero.

**Ventas:** Las que se dirigen al mercado nacional manifiestan avances en el primer semestre y en septiembre-octubre para porcentajes netos del sector que se sitúan entre una tercera parte y la mitad del mismo. En julio-agosto y noviembre-diciembre se dan retrocesos estacionales que



El fuerte avance de la producción es el principal problema del sector

en este último período afectan al 50% neto. En 1994 el mercado interior también registró avances sin sufrir descensos estacionales, a destacar.

Las exportaciones manifiestan una trayectoria positiva con incrementos para porcentajes más elevados en el primer semestre (ya del 49% neto en enero-febrero al 37% neto en mayo-junio) que en el segundo, en el que tienen lugar retrocesos estacionales en julio-agosto (para el 14% neto) y en noviembre-diciembre (para el 37% neto). En el 94 la parte del sector que experimentó avances fue superior al 50% todo el año, salvo en los períodos estacionales en que el aumento incidió sobre porcentajes inferiores.

**Cartera de pedidos:** El período de trabajo que ha asegurado la cartera de pedidos a lo largo del año, se ha situado mayoritariamente entre uno y tres meses, destacando un tanto el intervalo entre 2 y 3 meses salvo en los bimestres estacionales en que predominaba el de 1 a 2 meses. Se acreda, no obstante un progresivo aumento de la parte del sector cuya cartera no cubre un mes de trabajo (el 24% en noviembre-diciembre). En 1994 predominaba el intervalo de 1 a 2 meses hasta agosto, que se amplía a tres meses en el último trimestre.

La cartera de pedidos total se califica de elevada hasta agosto para porcentajes netos del sector que no son uniformes y no superan el 11%; en el último cuatrimestre se produce un cambio de signo pasando a considerarse reducida por el 9% neto en septiembre-octubre y por el 26% en noviembre-diciembre. Crece ostensiblemente la parte del sector que la cataloga de reducida. En 1994, salvo en enero-febrero, mantuvo la calificación de elevada para tantos por ciento netos del sector, variables, y que no superaron el 20%.

La cartera de pedidos nacionales manifiesta aumentos en la primera parte del año para una cuarta parte del sector en términos netos; en la segunda, tras mantenerse estable en julio-agosto, sufre retrocesos para el 5% neto en septiembre-octubre y para el 40% neto en el último bimestre. En 1994, la cartera de pedidos nacionales registró altibajos y avances para porcentajes netos que no superaban al 12% en ningún bimestre.

La cartera de pedidos extranjeros experimenta incrementos para el 40% neto del sector en el primer cuatrimestre, que decae al 10% neto en el segundo mientras en el tercero se dan retrocesos para un 3% neto en septiembre-octubre y para el 22% neto en noviembre-diciembre. Durante 1994 la cartera de pedidos extranjeros manifestó aumentos para más de la mitad del sector durante todo el año.

**Precios:** Los precios de los principales materiales han registrado aumentos a lo largo del año para porcentajes decrecientes del sector hasta julio-agosto (para el 63% neto en enero-febrero y para el 21% neto en julio-agosto), con un repunte en el último cuatrimestre. En el 94 manifestaron avances para moderados porcentajes que no superaron el 20% neto de mayo-junio. En ambos años, ninguna firma ha señalado descensos en los mismos.

Los precios de venta permanecen muy estables hasta agosto, con ligeras oscilaciones en ambos sentidos; sin embargo, desde septiembre se acreda una mayor tendencia a la baja, que en septiembre-octubre incide sobre el 13% neto y en noviembre-diciembre sobre el 20% neto. En 1994 la estabilidad también fue la regla distintiva, aunque con avances para pequeños porcentajes netos en el último cuatrimestre.

Utilización de la capacidad productiva: el grado de utilización de la capacidad productiva gira en torno al 50% de la capacidad total salvo en julio-agosto y noviembre-diciembre en que descienden algunos puntos (el 82% y el 87%, respectivamente) por causas estacionales; se alcanza un máximo en mayo-junio con el 91%. Hasta agosto se supera entre 4 y 5 puntos el grado de utilización de 1994, en septiembre-octubre sólo le rebasa en

7 décimas más netos en el último bimestre del 95 es inferior en dos décimas al de su homónimo del 94.

Como principal factor limitativo de la producción en ambos años se señala, por las empresas que las apuntan la falta de la demanda salvo en julio-agosto o que se reducen los factores estacionales. El segundo factor en importancia es la insuficiencia del equipo productivo, apuntado por porcentajes superiores a los de 1994 salvo en noviembre-diciembre en que ya es poco significativo.

**PERSPECTIVAS PARA ENERO-AGOSTO 95.**

**Producción:** Se esperan aumentos en la misma por el 21% neto del sector; es decir, mientras un 33% pronostica avances, un 55% cree que se mantendrá y un 12% que será menor. Un año antes se apuntaba así el 70%, no esperando cambio el 30% restante.

**Ventas:** Manifestarán un incremento para el 40% neto del sector; este porcentaje se desglosa así: serán mayores para un 50%, iguales para el 40% y menores para el 10% restante. En noviembre-diciembre 94 se apuntaba así el 71% neto.

**Empleo:** Crecerá para un pequeño porcentaje neto del sector (el 4%) optando la mayor parte del mismo en mantenerlo estable; ese porcentaje se desglosa así: un 14% cree que será mayor, un 70% igual y un 16% menor. Un año

antes, el 25% neto pronosticaba aumentos.

**Cartera de Pedidos:** Se opina que evolucionará al alza por un 32% neto del sector; es decir, será mayor para un 47%, igual para un 38% y menor para un 15%. En noviembre-diciembre 94 el 55% neto esperaba aumentos.

**Precios de venta:** Un 7% neto piensa que sufrirá recortes para el conjunto del sector; o sea, mientras un 5% opina que irán al alza, un 63% piensa que no se modificarán y un 12% que se reducirán. Un año antes, el 9% neto esperaba incrementos.

**Diferencia de la capacidad productiva (para enero-febrero):** Se situará en el 83% de la capacidad total mientras un año antes el pronóstico para enero-febrero 95 era el 90%.

**DIAGNÓSTICO SECTORIAL.**

El sector de productos cerámicos, a tenor de las diferentes variables estadísticas, ha manifestado durante 1995 un elevado ritmo de actividad, con un grado de utilización de la capacidad productiva superior al de 1994, con un importante incremento de la producción que no ha podido absorber la mayor demanda interior y exterior, lo que se ha traducido en un aumento de la calificación de excesivos aplicada a los stocks de productos acabados. Así mismo, se constata un retroceso estacional más profundo que en el 94 en el último cuatrimestre lo que se plasma en una acentuación de la catalogación de reducida aplicada a la cartera de pedidos total.

Se reduce una menor dinamización del mercado de exportación respecto a 1994 que se plasma en menores porcentajes netos del sector que manifiestan avances tanto en ventas como en cartera de pedidos en la última parte del año, a diferencia de similar período del 94, se constatan retrocesos netos en el comportamiento de ambas variables.

El índice de demanda industrial, que reúne los stocks de productos acabados y la cartera de pedidos total, manifiesta una menor relevancia en el 95 respecto al 94, en particular durante el último cuatrimestre en el que pasa de 46 y 41 en septiembre-octubre y noviembre-diciembre en el 95 respecto al 94, en los mismos períodos de 1995.

La cartera de pedidos total pasa de considerarse elevada para pequeños porcentajes netos del sector, inferiores a los del 94, a calificarse de reducida para una cuarta parte en noviembre-diciembre 95.

El fuerte avance de la producción...

(Véase a la página siguiente)

*Viene de la página anterior*

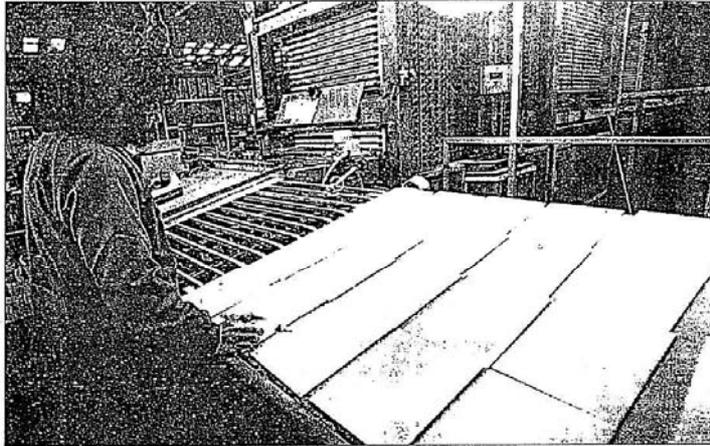
ducción y la imposibilidad de absorberla con la cartera de pedidos actual, que mantiene una trayectoria moderadamente creciente, da lugar a un notable aumento de la consideración de excesivos de los stocks de productos terminados.

Todo ello, junto a la creciente competencia en el mercado nacional y, sobre todo, internacional da lugar a un mantenimiento en los precios de venta en el primer semestre y a su descenso para crecientes tantos por ciento en el segundo (el 20% neto en noviembre-diciembre 95), a diferencia del 94 en que fueron un tanto al alza.

El empleo, sin embargo, ha ido al alza para mayores tantos por ciento del sector que en el 94, como reflejo del aumento de producción, que, no obstante son menos relevantes en la última parte del año.

Los precios de las primeras materias han aumentado para moderados porcentajes del sector, superiores a los afectados en el 94, que se incrementan un tanto en la última parte del año por la problemática en torno al aluminio.

Todo ello podría hacer pensar en un cambio de ciclo. Sin embargo, las perspectivas para enero-abril 96 son positivas aunque mucho menos que las previstas para un año antes. Una quinta parte



de términos netos espera aumentos en la producción, dos quintas partes en las ventas, una tercera parte en la cartera de pedidos y sólo un 4% neto en el empleo; los precios

de venta seguirán sufriendo recortes para cerca de una décima parte. Para el primer bimestre se prevé un grado de utilización de la capacidad productiva dos puntos infe-

rior al de un año antes.

El índice de confianza empresarial, que engloba los stocks de productos acabados, la cartera de pedidos total y las perspectivas de la

producción, refleja también esa pérdida de dinamidad. Pasó de 17 en enero-febrero 94 a 143 un año después; sin embargo, mientras en 1994 va al alza y en noviembre di-

ciembre es +26, en el 95 sufre alóhajos y se sitúa en noviembre-diciembre en -227. El último cuatrimestre es el que más se agrava la diferencia entre ambos años.

Figura A. 20

# Esmaltes sin zirconio y pulidos, líneas de trabajo

**Franch: "La investigación será prolongada todavía"**

El presidente de la Asociación Nacional de Fabricantes de Frías, Esmaltes y Colores Cerámicos (ANFECC), Manuel Franch, señaló ayer que las nuevas líneas de investigación que aportan los trabajos que se exponen desde el lunes en Qualicer'96 "explican algunas novedades que hemos podido ver ya en la feria Cevisama y 2000, fundamentalmente, la búsqueda de productos alternativos para el zirconio y los esmaltes pulidos".

Manuel Franch explicó que se trata de líneas de trabajo que se han puesto sobre la mesa en el foro de debate internacional que hoy termi-

na, si bien matizó que el desarrollo de las investigaciones y qué se obtendrá de ellas es todavía una incógnita, porque todavía queda mucho camino por recorrer, aunque todos esperamos que tengamos éxito.

### El esfuerzo investigador es "importante"

Por otra parte, el presidente de Anfecc insistió en el interés que despierta Qualicer en las industrias fabricantes de esmaltes, frías y colores cerámicos, entre otras razones,

"por el elevado nivel de las ponencias que se presentan, tanto las más científicas como las técnicas o aquellas vinculadas con la colocación de las piezas cerámicas".

Manuel Franch destacó el esfuerzo investigador que realizan tanto los técnicos de las industrias, como los expertos y científicos que desarrollan su labor en distintos organismos, y explicó que los trabajos que se presentan son básicamente de carácter general realizados por las empresas, cuyo desarrollo "se muestra de forma pública en el foro más adecuado, el del Congreso Mundial de la Calidad Cerámica, en Qualicer".



El presidente de Anfecc destacó la importancia de Qualicer

## Liu: "China es el primer productor cerámico mundial"

El profesor y asesor técnico de la empresa china Foshan Ceramic Ind. and Trade Group Company, Kang-shi Liu, afirmó ayer en la conferencia que impartió ayer en Qualicer'96 que "la producción total de China ya supera la de Italia, con más de 533 millones de metros cuadrados", con lo que este país asiático se había situado ya entonces como primer fabricante internacional de pavimentos y revestimientos cerámicos.

En una rueda de prensa previa a su intervención, Liu dijo que "aunque hay producción cerámica en China con distintos niveles de calidad, en algunas zonas que producen piezas equiparables a las de fabricación europea, todavía hay producción de calidad más baja".

Sin embargo, el profesor señaló que "este año hemos puesto en marcha una comisión especial de calidad cerámica, por lo que creo que será un año importante para la mejora de las industrias en este sentido".

### Exportaciones

Por otra parte, Kang-shi Liu definió como "reducido" el porcentaje de la producción china que exporta, si bien citó esta proporción en un 40% del volumen total, ya que el 60% se destina al consumo doméstico. En cuanto a los países a los que se dirigen las ventas chinas en el exterior, Liu dijo que "tan solo exportamos a Hon-Kong, Singapur y Macao", zonas en las que España comercializa también sus pavimentos y revestimientos cerámicos.

Figura A. 21

## La investigación de las industrias esmalteras persiste en buscar nuevos sustitutos eficaces del circonio

Manuel Franch, presidente de la Asociación Nacional de Fabricantes de Fritas, Esmaltes y Colorantes Cerámicos, destacó el "elevado nivel" de los trabajos presentados en el congreso para la mejora de la calidad en el sector

por R. MARÍN/CS. 12.078/96

La búsqueda de alternativas eficaces a la fabricación de esmaltes sin la utilización de circonio, menos costosas económicamente y sin dependencias de suministro, es, claramente, la línea de investigación en la que se han centrado los técnicos del sector esmaltero. La cuarta edición Justalcer así lo confirma: un buen número de ponencias y comunicaciones afrontan ese objetivo empresarial, que, desde perspectivas generadas, tratan de dar solución a preocupaciones eminentemente prácticas para los productores cerámicos.

El presidente de la Asociación Nacional de Fabricantes de Fritas, Esmaltes y Colorantes Cerámicos (ANFECC), Manuel Franch, resaltó ayer el esfuerzo desarrollado por las empresas para la consecución de un sustituto idóneo para el circonio. Los equipos de Investigación y Desarrollo (I+D) han cumplido ya su objetivo: la última edición de Co-sistema, Salón Internacional de la Cerámica, premió con el Alfa de Oro un estudio de nuevos Vidres blancos y esmaltes sin circonio.

"Como norma, los trabajos presentados en Qualicer no

presentan investigaciones concretas que se han desarrollado en las industrias, sino que abordan aspectos de carácter más general", apuntó Franch. Y añadió: "Los casos más frecuentes son, en ese sentido, los que han visto la luz en Cevisama, el día que encontrar un esmalte alternativo al circonio y el desarrollo de los esmaltes pulidos".

Franch declaró la intención del sector de continuar en esta línea de investigación y destacó el alto nivel de los trabajos presentados en el Congreso Mundial del Azulejo y del Pavimento Cerámico. Qualicer, dijo, su propósito implicar a todos los sectores de la industria en la necesidad de renovar "los procesos de mejora intrínseca del producto" cerámico, lo que, a su juicio, puede representar un impulso decisivo para el sector. También significó el esfuerzo en el que se ha inmerso la industria cerámica para mejorar los procesos de colocación, la forma más directa en la que llegan al consumidor los productos y, a su vez, a los cerámicos.

Qualicer es, a su juicio, un foro de debate internacional en el que pueden intercambiar experiencias positivas para la mejora de la calidad. "Las ponencias presentadas tienen un elevado nivel" ma-

nifestó Franch, quien se mostró convencido de que el congreso castellonés es un punto de encuentro entre las demandas de los productores de carácter práctico, y la

oferta investigadora de los institutos tecnológicos y la I+D de las empresas. ANFECC ha conseguido, en los últimos tiempos, el apoyo de la Administración auto-

nómica para la resolución de la "crisis del circonio". La Consejería de Industria editó, redactando un informe en el que se analizan los problemas de suministro del circonio y

las posibles vías de solución. La investigación aplicada desarrollada desde el seno de las empresas esmalteras ha sido, hasta ahora, más rápida y más efectiva.



Manuel Franch, presidente de ANFECC





# MÁXIMA CALIDAD

Empezar haciéndolo mejor que los demás y luego mejor que uno mismo.  
Joseph J. Juran, 1754-1924



**Fritta S.L.**  
CERAMICOS  
ESMALTES

Avda. Italia 5/N (Apdo. 77) 12540 Vila Real - Tel: 52 04 37 y 52 04 01 - Fax: 53 07 09

**CALIDAD AVANZADA**

Figura A. 22

# CASTELLÓN

Jueves, 14 de marzo de 1996

Levante - B. MERCANTIL VALENCIANO - 5

## QUAUCER 96 Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo

Such insta a empresarios y Administración a trabajar juntos para lograr nuevos materiales

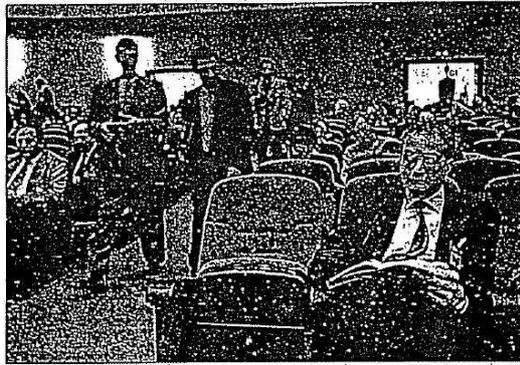
### Escardino considera viable la obtención de un producto sustitutivo del circonio

El director del Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), el doctor Agustín Escardino, manifestó ayer, en la jornada de clausura de la IV edición del Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo, que «es viable» la obtención de un producto capaz de sustituir al circonio en el proceso productivo de las empresas de fritas y esmaltes cerámicos, aunque reconoció que en las pruebas realizadas hasta ahora no se ha logrado el mismo nivel de blanco en los esmaltes que el que se obtiene con el circonio.

**F. FERNÁNDEZ BELTRÁN**

El Instituto de Tecnología Cerámica de la Universitat Jaume I de Castellón, dependiente del Impulso, ha iniciado ya un proyecto de investigación encaminado a la obtención de un producto sustitutivo del circonio, materia prima básica para la elaboración de los esmaltes cerámicos. Su director, Agustín Escardino, que ayer ofreció su conferencia en Quaucer 96, apuntó que las pruebas de laboratorio realizadas hasta ahora han permitido encontrar varios sustitutos, aunque con ninguno de ellos se alcanza el nivel de opacidad o blancura del esmalte que se consigue cuando se utiliza el circonio.

Esta diferencia, en opinión de Escardino, es mínima, ya que es de unos tres o cuatro grados por debajo, aunque reconoció que ésta era una cuestión en la que no sólo debían opinar los técnicos, sino también los comerciales de las empresas.



La IV edición de Quaucer se clausuró ayer tras un fructífero cambio de experiencias. C. PASCUAL

Asimismo, el director del ITC señaló que algunos de los proyectos de sustitución del circonio que se han encontrado no resultan económicamente viables, ya que, pese al elevado precio que ha alcanzado el circonio en los últimos meses, con todavía más caras que este elemento, como es el caso de determina-

dos vidrios cerámicos. Por su parte, el director general de Industria, José Luis Ramírez, destacó ayer que los esfuerzos desarrollados conjuntamente por los fabricantes de esmaltes y fritas españoles e italianos, cuyas asociaciones

se reunieron en la pasada edición de Covelama, han permitido una ligera estabilización del precio del circonio. Por su parte, el consejero de Industria, Diego Such, que ayer clausuró Quaucer 96, insistió en la necesidad de que los empre-

sarios y la Administración colaboraran en la investigación de nuevos materiales que aseguren el aprovisionamiento de materias primas fundamentales para la producción, así como en evitar las emisiones contaminantes al medio ambiente.

### Porcar anima a buscar nuevos usos ante la elevada producción

**F. F. B.**

El director del Instituto de Promoción Cerámica José Luis Porcar, animó ayer a los congresistas participantes en Quaucer 96 a buscar nuevos usos para los esmaltes de porcelana ante el notable aumento de la producción que se ha experimentado en el último año. Así, Porcar señaló que «hay que pensar que el signo dominante de la producción, habrá que apuntar hacia los usos que permiten las aplicaciones en otros espacios, además del baño y la cocina».

A este respecto, recordó las posibilidades de uso que han tenido los revestimientos cerámicos durante el pasado, entre todo en la arquitectura tradicional, y señaló que se han perdido con el paso a una arquitectura predominantemente moderna.

### La organización prepara ya la edición de 1998

**F. F. B.**

El comité organizador del Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo (Quaucer), en el que están presentes la Cámara de Comercio de Castellón y el Colegio de Ingenieros Industriales de la Comunidad Valenciana, ha anunciado ya que la quinta edición se celebrará en 1998, en fechas similares a las de este año, al concluir la celebración del Sada, internacional de la Cerámica (Covelama).

## El avance tecnológico y la economía abierta

**F. FERNÁNDEZ BELTRÁN**

El presidente del Colegio de Ingenieros Industriales Superiores de la Comunidad Valenciana, Javier Rodríguez Zanzaron, destacó ayer que Quaucer 96 «ha superado incluso las mejores expectativas» y que ha convertido a la ciudad de Castellón en el centro tecnológico del azulejo a nivel mundial.

En esta ocasión, Rodríguez Zanzaron ha destacado que el Congreso ha permitido recoger

en tres días ponencias procedentes de veinte países, así como los esfuerzos tecnológicos desarrollados por el sector cerámico en los dos últimos años. En su opinión, la tecnología y la innovación se han convertido en las únicas respuestas con las que las empresas pueden hacer frente a la creciente internacionalización de la economía mundial.

Asimismo, Rodríguez Zanzaron destacó el avance tecnoló-

gico que ha experimentado el sector cerámico en los últimos 30 años y que ha colocado a los productores españoles al mismo nivel que los italianos. Asimismo, el presidente del Colegio de Ingenieros advirtió que la transferencia de tecnología es cada vez más rápida, y puso como ejemplo el caso de la industria cerámica de Colombia, que cuando se celebró el primer Quaucer, en 1990, se

encontraba muy lejos del nivel español y que en estos momentos ya lo ha alcanzado. Por otra parte, Rodríguez Zanzaron señaló que el Congreso, además de servir para intercambiar conocimientos científicos, tiene una importante componente comercial, ya que propicia la firma de importantes contratos con el exterior a los fabricantes españoles de esmaltes y fritas, que gozan gracias a Quaucer de un nivel tecnológico.

Figura A. 23

## Ramírez afirma que se está presionando para que el precio del zirconio no suba "tan vertiginosamente"

El director general de Industria anunció que actualmente se está estudiando la posible rentabilidad de comprar el preciado mineral a otros países que no sean Australia y Sudáfrica, "como podrían ser Ucrania o Brasil"

de ELLIARD/AL. MOURIN

**J**osé Luis Ramírez, director general de Industria, participó ayer en la clausura de la cuarta edición del Congreso Mundial de la Ciudad del Azulejo y del Pavimento Cerámico-Quilicer 96, y argumentó a los medios de comunicación que el tema que ahora más preocupa al sector es el conocido como "crisis del zirconio", un tema en el que la administración valenciana y las empresas esmalteras "estamos trabajando muy estrechamente", matizó Ramírez, quien también señaló que este trabajo conjunto ha servido como mínimo, "para que los productores de Australia y Sudáfrica, que son los que ostentan la casi exclusiva producción de este mineral, se enteren que hay una provocación, que estamos buscando nuevos productores y nuevos productos, y eso ha servido para que el precio del zirconio no suba tan vertiginosamente y, simplemente por eso, no es que me dé por satisfecho, pero hemos atenuado la situación y me parece que hemos dado un paso muy importante".

Ramírez afirmó que mientras que desde el Instituto de Tecnología Cerámica que

preside Agustín Escardino se trabaja en la consecución de un producto que sirva para fabricar azulejos con la misma opacidad y grado de blancura, desde la Administración Valenciana se han tomado medidas para iniciar contactos con productores independientes de Australia y Sudáfrica, así como enviar geólogos a Brasil, Ucrania y otros países en los que, al parecer, hay zirconio "pero no sabemos si en las cantidades que nos resultaría rentable".

UNION

Para Ramírez, una de las medidas que deberían tomarse es que todas las empresas esmalteras se unieran para cooperar en distribuidores. Es decir, eliminar intermediarios y ser ellos mismos los que distribuyan el preciado material, comprándolo directamente de los productores.

En este aspecto, Ramírez es tajante, y afirma que "hay que sacar esfuerzos y crear estrategias conjuntas, para poder conseguir resultados aceptables".

José Luis Ramírez también señaló a los medios de comunicación valenciosos muy satisfecho por una reunión que la pasada semana, y coincidiendo con la celebración de la decimoquinta edición de Cevi-

sama, mantuvieron en Valencia representantes de la Asociación Nacional de Fabricantes de Fritas, Esmaltes y Colorantes Cerámicos (ANF-FECC) con una delegación de empresarios de las firmas

esmalteras italianas, "y esto ha sido muy importante, ya que puede influir todavía mucho más en la decisiones que tomen los productores de zirconio".

Ramírez manifestó que el problema radica en que el monopolio del zirconio está en manos de tres o cuatro grandes empresas, "y además existe un agravante y es

que mientras para nosotros es un tema tan importante, para estas empresas el negocio del zirconio no supone más que un requisito del por ciento de toda su facturación".



José Luis Ramírez asistió a la clausura de Quilicer 96

Figura A. 24

## Such destaca la 'calidad' de la industria de Castellón

El conseller clausuró ayer la IV edición de Qualicer

El conseller de Industria, Diego Such, destacó ayer durante la clausura de la cuarta edición de Qualicer, "el reconocimiento internacional del que goza la industria cerámica castellonense" y agregó que "la apuesta por la calidad y el diseño le ha permitido conquistar los mercados más exigentes".

Según señaló el conseller, "Qualicer es un reflejo del interés de la Industria azulejera castellonense por ganar competitividad en los mercados internacionales".

El responsable de Industria resaltó el esfuerzo de los empresarios castellonenses por posicionarse y abrirse

paso en el ámbito internacional e indicó que la innovación, el cuidado del medio ambiente, la investigación y el fomento de la exportación garantiza el éxito de este sector, que se ha convertido en el prototipo de la innovación tecnológica.

**Huguet: "Cada vez es más dura la competencia"**

En la Comunidad Valenciana, en opinión de Such, las raíces del sector "están bien asentadas, con firmeza, en la labor de innovación constante, en la búsqueda de

nuevos mercados y en la investigación de nuevos materiales y productos".

Los presidentes del congreso mundial, Salvador Martí Huguet y Javier Rodríguez Zamarón, destacaron el "alto nivel tecnológico" de los técnicos de Castellón, que en un corto espacio de tiempo se han adaptado a los nuevos avances presentados.

Martí Huguet señaló que el sector cerámico es "muy receptivo" para aplicar los avances tecnológicos, por lo que esta industria "goza de buena salud", aunque señaló que respecto al apartado comercial, "la competencia es cada vez más dura".



Such resaltó el interés de Qualicer para la industria azulejera.

### El sector consigue frenar la subida de precios del zirconio

El director general de Industria de la Generalitat, José Luis Ramírez, aseguró ayer que "hemos conseguido frenar la subida vertiginosa del precio del zirconio que se había producido en los últimos meses". Ramírez afirmó que los países productores, principalmente Australia y Sudáfrica, se habían visto obligados a ralentizar la subida de los precios en el último mes y medio, al comprobar cómo la administración autonómica y el sector se estaban movilizando para conseguir países de suministro alternativos a los habituales.

En este sentido, Ramírez también hizo hincapié en que los productores de esmaltes españoles se reunieron con los italianos en Cevisama, para adoptar una estrategia común y presionar a Sudáfrica y Australia con el objetivo de que los precios del zirconio no registraran unas subidas tan pronunciadas e importantes.

La Generalitat Valenciana ha puesto en marcha una serie de actuaciones para solucionar el problema del suministro de zirconio a las industrias cerámicas. Así, varios geólogos estudian en estos momentos si es rentable o no importar esta materia prima de otros países, como Ucrania, Estados Unidos o Brasil. Ramírez apuntó la posibilidad de que la administración autonómica, esmalteros y mineros independientes podrían unirse para hacer frente a las exigencias de las grandes compañías suministradoras. "Todavía no tenemos elementos de juicio para tomar esa decisión", apuntó Ramírez.

Figura A. 25

# ITC investiga minerales alternativos al zirconio

**Escardino explicó los vidriados vitrocrystalinos**

El director del Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Agustín Escardino, expuso ayer en la conferencia de clausura de la cuarta edición de Qualicer'96 la metodología para conseguir vidriados de naturaleza vitrocrystalina que pueden ser una alternativa al zirconio, un mineral utilizado por la industria cerámica para dar blancura a los esmaltes y cuyo precio ha experimentado en los últimos años una espectacular subida.

Según señaló el profesor, existen minerales con el mismo índice de blancura que el zirconio, o incluso más, aunque resultan más caros.

Sin embargo, con la meto-

dología que expuso ayer Escardino en su conferencia, se pueden obtener materiales vitrocrystalinos más económicos que el zirconio que sólo tienen 3 ó 4 puntos de blancura menos que el zirconio, cuyo índice de blancura se

## Los proyectos de I+D se aplican a la industria

sitúa en el 94 por ciento. El responsable del ITC, Agustín Escardino, explicó en la conferencia de clausura de la cuarta edición de Qualicer'96 que los proyectos de investigación que se desarrollan en el centro son trasladables a la industria cerámica, ya que no son menos pruebas de laboratorio

que los que se aplican a estos materiales, al tiempo que destacó la importancia de conocer el proceso de síntesis de la cristalización.

Escardino indicó que los profesionales del ITC desarrollan proyectos de investigación y desarrollo con numerosas empresas del sector cerámico con la finalidad de mejorar el proceso de fabricación, así como la calidad del producto cerámico acabado.

El director del ITC manifestó que todos los trabajos de investigación que se desarrollan en el centro son trasladables a la industria cerámica, ya que no son menos pruebas de laboratorio



Escardino clausuró la IV edición de Qualicer con su conferencia

## "La calidad de los proyectos expuestos es cada vez mayor"

El director del Instituto de Investigación Tecnológica (ITC), Agustín Escardino, destacó ayer la alta calidad de sus trabajos de investigación presentados en Qualicer desde el punto de vista técnico según el profesor, los proyectos que se han presentado en el Congreso Mundial de Cerámica "son cada vez de una mayor calidad".

Así mismo, el responsable del centro de investigación ubicado en Castellón resaltó la presencia de ponentes y conferenciantes procedentes del extranjero, ya que eso demuestra, en su opinión, "el interés que despierta la tecnología industrial del sector ubicado en Castellón, lo que beneficia a los fabricantes de nuestra provincia".

El máximo responsable del ITC destacó la labor de investigación desarrollada por este organismo, así como la aprendida por la Asociación de Técnicos Cerámicos y el Instituto de Promoción Cerámica para conseguir productos cerámicos de una mayor calidad y potenciar al sector.

Según Escardino, si los temas vinculados con la innovación tecnológica que se ponen en el foro de Qualicer tienen un alto nivel, no faltan tantos expertos.

La cuarta edición de Qualicer ha superado, según los organizadores del congreso, las expectativas fijadas, ya que más de 600 expertos provenientes de 26 países se han reunido en Castellón para tratar todos aquellos temas relacionados con los avances tecnológicos aplicables a la industria cerámica.

Figura A. 26

Castellón Diario / Jueves, 23 de Mayo de 1996



José Luis Ramírez y Fernando Palop participaron en la inauguración de las jornadas que ha organizado la ATC

## José Luis Ramírez asegura que el precio del zirconio está estabilizado

El director general de Industria participó en la inauguración del nuevo ciclo de las Jornadas sobre Materias Primas para el Sector Cerámico que ha organizado ATC

⇒ DANIEL LLORENS

José Luis Ramírez, director general de Industria, aseguró que el precio del zirconio se ha estabilizado, y que en esta situación ha influido la relación existente entre Industria y la patronal de las empresas esmalterías.

José Luis Ramírez, director general de Industria, tomó ayer parte en la inauguración de la segunda etapa de las Primeras Jornadas sobre Materias Primas para la Industria Cerámica, y en el transcurso de la misma mostró su satisfacción al anunciar que el precio del zirconio

está, actualmente, estabilizado y que en esta situación ha influido poderosamente la estrecha relación existente entre Industria y la patronal de las esmalterías castellonenses.

Según Ramírez, actualmente se siguen buscando nuevos yacimientos lejos de los mercados ya clásicos -Australia, Florida (EE.UU) y Sudáfrica-, y aunque se ha encontrado silicato de zirconio en Indonesia, Canadá, Ucrania, Rusia, India y China, "pero todavía falta saber si es viable su explotación". En este sentido, Fernando Palop, responsable del servicio ACTIA del IMPIVA, manifestó que "problemas medioambientales impiden que se puedan crear canteras en playas, deltas o zonas costeras".

Sobre la posible creación de sustituto del zirconio, tanto Ramírez como Palop manifestaron que "no hay fechas exactas", señalando que "cuando se inicia una investigación científica nunca se sabe si se podrá conseguir el objetivo deseado, aunque lo importante es que los industriales del sector se han concienciado de la necesidad de optimizar el uso del silicato de zirconio, y eso es todo un logro".

En la inauguración de las Jornadas sobre Materias Primas también participó el rec-

tor de la Jaime I, Fernando Romero, en cuyo campus de Borriol se lleva a cabo, así como el presidente de ATC, Carlos Ramos, quien aseguró que el objetivo que se pretende alcanzar es que los técnicos cerámicos tengan toda la información necesaria sobre las materias primas con las que trabajan, y que comencen la problemática intrínseca de cada una de las materias primas, y no solo de zirconio, sino también del borax, la alumina...

Las jornadas finalizarán hoy con una mesa redonda sobre la situación de las materias primas para la fabricación de esmaltes y fritas para la industria cerámica.

Figura A. 27

## Se buscan soluciones a la fluctuación del precio del zirconio

Convenio de investigación entre la Conselleria de Industria y ANFFECC

REDACCION

El conseller de Industria y Comercio de la Generalitat, Diego Such, y el presidente de la Asociación Nacional de Fabricantes de Fritas, Esmaltes y Colores Cerámicos (ANFFECC), firman hoy en la Casa dels Caragols de Castellón, el convenio de estudio sobre el silicinato de zirconio.

Con la elaboración de este proyecto se pretenden emprender una serie de acciones encaminadas a la racionalización del consumo del zirconio, así como a la investigación de posibles alternativas al silicinato de zirconio en cada una de sus aplicaciones, atendiendo a la calidad final del producto, precio, disponibilidad del material y consideraciones medioambientales.

La utilización del silicinato de zirconio supone una parte muy importante del coste de las materias primas en los procesos productivos del sector cerámico. Esta materia debe importarse en su mayor parte, por lo que está sujeta a frecuentes y fulgurantes incrementos de precio que rompen las previsiones y afectan significativamente, y de forma negativa, al coste de los produc-



Diego Such, conseller de Industria y Comercio

tos cerámicos.

### INTERÉS CRECIENTE

El interés en esta materia prima es creciente entre los empresarios azulejeros, debido a los fuertes incrementos de precio que el silicinato de zirconio alcanza en el mercado. Dada la importancia que el sector cerámico tiene para la economía y empleo en la Comunidad Valenciana, la Conselleria de Industria ha manifestado, en reiteradas ocasiones, la necesidad de solucionar el problema que suscita el

aumento del coste de esta materia prima, considerando necesaria la búsqueda de soluciones.

Con la firma del convenio la Conselleria de Industria y Comercio pretende buscar una solución definitiva a las múltiples fluctuaciones a las que se ve sometido el zirconio.

De los distintos costes que soporta la industria azulejera, las materias primas, y en especial, el zirconio, que ha alcanzado niveles del 70 por ciento de aumento de precio, han castigado la cuenta de resultados.

Figura A. 28

Castellón Diario / Miércoles, 5 de Junio de 1996

## Industria subvenciona las investigaciones de ITC para hallar sustitutos del zirconio

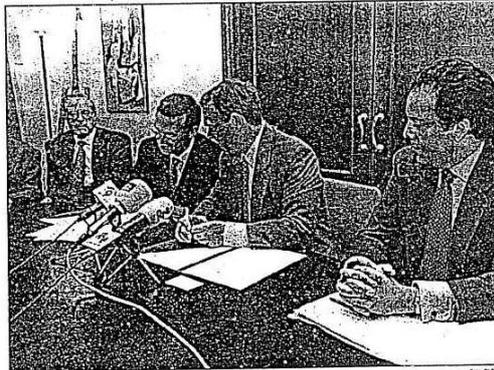
El conseller Diego Such afirmó que, mediante un convenio suscrito con ANFFECC, el proyecto tendrá una duración de dieciocho meses y contará con un presupuesto de más de 32 millones de pesetas

↳ DANIEL LORENS

Con más de 32 millones de pesetas, Industria ha subvencionado las investigaciones que durante año y medio llevará a cabo el ITC, y mediante las cuales se pretende conseguir un producto natural o una reacción química que tenga las mismas cualidades que el zirconio, una materia que hace tambalear al sector productor de fritas, esmaltes y colorantes cerámicos a cada subida de su precio.

Los fabricantes de fritas, esmaltes y colorantes cerámicos suscribieron, en la mañana de ayer, un convenio con la Conselleria de Industria, mediante el cual la Generalitat Valenciana se compromete a subvencionar con 32.760.000 de pesetas las investigaciones que, durante año y medio, se desarrollarán con el objetivo de encontrar un producto natural o una reacción química que tenga las mismas cualidades que el zirconio, materia prima que hace tambalear a todo el sector esmaltero -y por extensión, también al azulero- con cada una de sus subidas de precios.

Según anunció Diego Such, el compromiso entre la Conselleria de Industria y las industriales esmalteras se ha



Manuel Franch y Diego Such suscribieron el convenio en la Casa del Caragots

divido en tres apartados: en primer lugar se investigó las condiciones de mercado del zirconio, después en qué forma podía influir la patronal del sector en las fluctuaciones del precio de esta materia prima y, por último, facilitar al sector los instrumentos necesarios para intentar conseguir un material que pueda sustituir al zirconio.

Tanto Diego Such como Manuel Franch, presidente de la Asociación Nacional de

Fritas, Esmaltes y Colorantes Cerámicos coincidieron en señalar que es muy difícil saber si se van a obtener resultados positivos, pero que es muy importante poner todos los medios necesarios para que se pueda conseguir ese apreciado sustituto del zirconio.

Franch, además, agradeció el interés que desde la Conselleria de Industria se ha demostrado por lo que fue calificado como "crisis del

zirconio", y no dudó en afirmar, coincidiendo también con el conseller Such y con José Luis Ramírez, director general de Industria; que las acciones que hasta la fecha se han llevado a cabo han influido muy positivamente en que los precios del zirconio se hallan estabilizado en los últimos meses.

Such afirmó que el haber puesto un plazo de dieciocho meses a las investigaciones del ITC tan sólo res-

ponde a que "creemos que año y medio es un periodo razonable para que se puedan obtener resultados, pero no hay garantía alguna de que se consiga ese producto. Realmente, ahora hay muy pocas posibilidades de obtener ese producto: tan sólo del diez por ciento, pero vale la pena poner todo lo necesario de nuestra parte para encontrar recursos", afirmó el conseller.

El zirconio es, tal vez, la materia prima básica para la industria esmaltera, y su calidad más apreciada es que proporciona un blanco de gran pureza. La producción de este silicato está en manos de empresas ubicadas en Australia y Sudáfrica, dominando todo el mercado a nivel internacional e implantado un sistema de precios que han marcado los periodos de crisis y bonanza de los fabricantes de fritas, esmaltes y colorantes cerámicos.

Además, la Conselleria de Industria y ANFFECC han llevado a cabo acciones encaminadas a encontrar zirconio en otros países, y de esta forma se han realizado prospecciones en Ucrania y en diversas zonas de Estados Unidos, sin encontrar hasta la fecha yacimientos con las dosis de silicato de zirconio que hagan viable y rentable una explotación que conlleve graves deterioros a nivel medio-ambiental.

Figura A. 29

SECTOR CERAMICO



Diego Such, durante su visita ayer a Castellón para firmar el convenio

## Such ve difícil una alternativa para el zirconio

El conseller firma un convenio para encontrar un sustituto a este producto

G. Llach / Castellón

El conseller de Industria y Comercio, Diego Such, reconoció ayer en Castellón que va a ser difícil encontrar una materia sustitutiva del silicato de zirconio para sus aplicaciones en la industria del azulejo.

Diego Such realizó estas manifestaciones tras la firma de un acuerdo con la Asociación Nacional de Fabricantes de Fritas, Esmaltes y Colores Cerámicos (ANFFECC) que permitirá la investigación de posibles alternativas a este producto.

Según el conseller de Industria, "no va a ser nada fácil encontrar este sustituto, por lo que yo veo que hay un 10% de posibilidades positivas frente a un 90% restante de negativas".

El convenio tendrá una duración de 18 meses, y cuenta con un presupuesto de 32 millones de pesetas, que permitirá al Instituto Tecnológico Cerámico trabajar en la búsqueda de sustitutos de esta materia prima.

Esta es la tercera actuación que emprende la Conselleria para solucionar el incremento de los precios del zirconio experimentado en los últimos años. Anteriormente dió a conocer al sector bajo qué mecanismos se movía el mercado del zirconio y el modo en que las industrias cerámicas podían influir en la determinación de sus precios.

Por su parte, el presidente de los fabricantes de fritas y esmaltes, Manuel Franch, se mostró muy satisfecho por la consecución de este nuevo convenio.

Figura A. 30

# Manuel Franch: "Acudimos a las ferias del sector para conocer las perspectivas del mercado"

El presidente de ANFFECC asegura que 1996 puede acabar con un balance "neutro" para las firmas esmaltadoras

DE DANIEL GORRIS

**M**añana el presidente de ANFFECC asegura que la presencia de firmas fabricantes de esmaltes en ferias como Tecnargilla o Ceramic responde a que los feriantes están estrechamente relacionados con el trabajo de los azulejeros y de los propietarios de líneas de equipo "y estar presente en eventos de estas características nos permite conocer cuáles son las perspectivas de mercados que es lo que se necesitará en cuanto a materias primas desde las fábricas de pavimentos y revestimientos cerámicos".

### CIRCONDIO

El sector productor de fritas, esmaltes y revestimientos cerámicos para el sector arquitectónico parece estar más tranquilo que hace un año. La crisis de cerámica sí bien no ha dejado de existir, sí que parece haber remitido. Los congresos de ANFFECC y la Generalitat de Indústria trabajaron juntos para encontrar soluciones y los efectos positivos de presión que fueron adoptadas han permitido que el precio de este apreciado material "imprescindible para nosotros", matiza Manuel Franch, se haya estabilizado "debido a que la demanda del cerámico se ha reducido, los precios de este material se han estabilizado. No hay una tendencia alcista, y es más, puede ser que haya una tendencia a la baja, aunque todavía no está confirmada". Franch opina que, por lo menos en un plazo de tiempo

cerámico, será muy difícil encontrar un producto que pueda sustituir al cian por cerámico al sílice de circónio. Mientras ahora se están desarrollando una serie de proyectos de investigación de sílice para poder sustituir al cian. "Y aunque es más difícil encontrar al cerámico italiano, si que podemos encontrar al cerámico parisiense con las que el componente cerámico intervenga en el conjunto general de la cerámica en una menor proporción".

En octubre, ya se sabrá si estas perspectivas pueden eliminar la utilización del cerámico en los esmaltes de decoración, y a finales de 1997 la investigación estará completamente concluida y según Franch "contribuirá a racionalizar el precio y a mantenerlo haciendo un consumo más estable. Sabemos que, por su parte, el cerámico es un material que nos va a ser imprescindible, por lo tanto, no hay que hacer un consumo más racional que de hoy en unas pocas semanas".

### PERSPECTIVAS

Manuel Franch asegura que 1996, a falta de datos puede terminar con un balance "que no podemos llamar ni negativo ni positivo. Sería más bien, pienso yo, un balance neutro". El presidente de ANFFECC asegura que el descenso que se ha producido en la industria azulejera entre producción y demanda ha provocado grandes stocks que han también estabilizado el consumo de materias primas: "no es que se haya reducido las ventas, es que no se ha crecido en los tantos por cientos que todos esperamos". Eso sí, mientras el crecen-



Manuel Franch, presidente de ANFFECC

do nacional se está manteniendo en las mismas cifras que el año pasado, el mercado internacional sí que ha registrado un crecimiento muy importante, "y el resultado de uno y de otro, insisto, creo que nos dará un balance neutro".

### ADMINISTRACION

La llamada crisis del cerámico a la que antes hacíamos referencia dejó al descubierto el profundo interés que despierta en la Generalitat el sector cerámico, y muy especialmente el de esmaltes.

Según Franch, las empresas sólo pueden mejorar la labor que la Generalitat de Indústria ha demostrado a la hora de intentar poner freno a las subidas del precio de la cerámica que amenaza no sólo a las esmaltadoras sino también lógicamente a las azulejeras.

"La Administración sólo a losa vive en el sector cerámico. Aunque una buena cerámica y ha ganado muchos puntos en el mundo. Hemos ganado en cuanto a producción y en cuanto a calidad y se trata de un mercado que da nombre a España y, además, hay una masa salarial muy importante. Yo creo que el cerámico debe ser, en cuanto a exportación, el más importante de la provincia y, por lo tanto, la Generalitat ha reconocido el mérito de esta industria por lo menos participando, en una cierta medida, en los problemas que nosotros tenemos".

Franch, además, valora que la colaboración no haya sido exclusivamente económica, "sino que también ha existido una gran comprensión, y eso es realmente muy importante".

Figura A. 31

el Periódico de la

# EMPRESA Mediterráneo

## El sector cerámico frena la subida de precios del zirconio

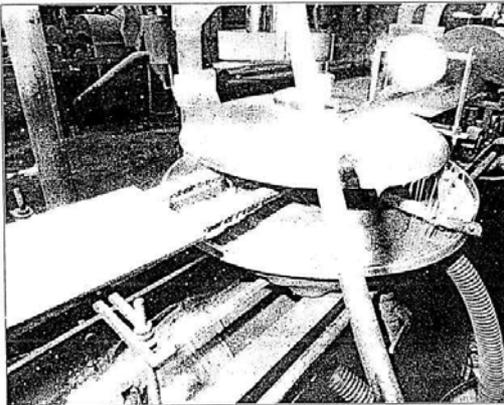
**A**USTRALIA y Sudáfrica, principales países exportadores de esta materia prima, se han visto obligados a estabilizar las tarifas ante la creciente presión ejercida por los fabricantes de esmaltes y la administración

Gustavo Llach / Castellón

Los principales países suministradores de zirconio, Australia y Sudáfrica, han frenado de manera drástica la subida de precios de esta materia prima, debido a la presión ejercida de manera conjunta por la Conselleria de Industria y los empresarios esmalteros de la provincia.

Los técnicos de la Conselleria han realizado movimientos durante los últimos meses para conseguir nuevos países de suministro de zirconio alternativos a los habituales. Este hecho es el que ha alertado a Australia y Sudáfrica, que han decidido frenar en el mes de febrero la vertiginosa subida de precios que había experimentado este producto.

Según datos suministrados por la Conselleria de Industria, la tonelada de arena de zirconio valía en enero de



El zirconio es una de las materias primas clave para las industrias esmalteras de la provincia

**Por primera vez en cuatro años, el coste no aumenta**

1996 unos 530 dólares australianos. La presión ejercida por el gobierno autonómico ha conseguido que en febrero de este año el precio se sitúe entre los 510 y los 540 dólares australianos por tonelada. Este dato es muy significativo, si se tiene en cuenta que este es la primera vez que no sube el precio del zirconio en los últimos cuatro años.

Como muestra de la vertiginosa subida que este producto ha experimentado en los últimos años, basta con reflejar la evolución del precio. En 1993, la tonelada de arena de zirconio valía 160 dólares australianos. En 1994, aumentó hasta los 310 dólares por tonelada. En 1995

la tonelada ya valía 470 dólares australianos, y únicamente en el mes de enero de 1996 ya había subido hasta los 530 dólares. Por este motivo, la satisfacción está justificada por la congelación de esta materia prima clave para las industrias esmalteras.

El director general de Industria de la Generalitat, José Luis Ramírez, se mostró muy satisfecho por este comportamiento de los países productores. "Hemos conseguido frenar la subida vertiginosa del zirconio que se había producido en los últimos meses, lo cual va a ser muy beneficioso para las Industrias de Castellón", aseguró Ramírez hizo hincapié en que están buscando otros países de suministro

### Nuevos productos alternativos para fabricar esmaltes

El importante esfuerzo investigador realizado por las industrias fabricantes de esmaltes e institutos tecnológicos como es el caso de ITC para hallar productos alternativos para el zirconio da una idea de la gravedad del problema del aumento de los precios de este mineral.

Los resultados de esta primera fase de investigaciones han podido verse en la última edición de Cersama en este mes de marzo, así como se han conocido las líneas de trabajo de ITC en esta misma dirección.

De hecho, Vidres obtuvo uno de los Alfanes de Oro de 1996 por la consecución de esmaltes blancos para su aplicación en piezas cerámicas, pero sin la utilización del zirconio en su proceso de fabricación.

### Reunión hispano-italiana

El director general de Industria, José Luis Ramírez también significó que los productores de esmaltes españoles se reunieron con los italianos en Cersama, para adoptar una estrategia común y presionar a Sudáfrica y Australia con el objetivo de que los precios del zirconio no registraran unas subidas tan pronunciadas.

La Generalitat Valenciana ha puesto en marcha una serie de actuaciones para solucionar el problema del suministro de zirconio a las industrias cerámicas. Así, varios geólogos estudian en estos momentos si es rentable o no importar esta materia prima de otros países, como Ucrania, Estados Unidos o Brasil. Ramírez apuntó la posibilidad de que administración autonómica, esmalteros y mineros independientes podrían unirse para hacer frente a las exigencias de las grandes compañías suministradoras, que son las que controlan en la actualidad el mercado internacional. "Todavía no tenemos elementos de juicio suficientes para tomar esa decisión", apuntó el director general de Industria.

Figura A. 32

## El presidente inauguró ayer la nueva sede del ITC tras más de tres meses de demora Zaplana insta al sector cerámico a abundar en el «marketing» verde para ganar mercado

Tres meses y una semana después de la fecha inicialmente prevista, el presidente de la Generalitat Valenciana, Eduardo Zaplana, inauguró ayer la nueva sede del Instituto de Tecnología Cerámica (ITC) de la Universitat Jaume I, en cuya construcción se han in-

vertido 600 millones de pesetas, de los que el 70% procedieron de fondos europeos y el 30% restante de los recursos propios del Instituto. Zaplana aseguró que el ITC es un «reto y un ejemplo a seguir» de la conexión entre la universidad y la empresa.

F. FERNÁNDEZ BELTRÁN

CASTELLÓN. Zaplana, que destacó el liderazgo alcanzado por el sector cerámico castellonés a nivel mundial ante a los empresarios del sector a abundar en el respeto al medio ambiente como estrategia comercial dentro de la nueva línea de marketing verde o ecológico. Para el presidente de la Generalitat Valenciana, el riesgo de que la industria cerámica se expanda en países con bajos costes de mano de obra debe contrarrestarse con una apuesta decidida por potenciar las redes comerciales en el exterior, afianzar la estrategia del marketing ecológico y avanzar en el desarrollo tecnológico.

En un acto plagado de autoridades políticas y representantes de empresas cerámicas, el presidente del Consell que no dudó en calificar al sector de «locomotor de la economía de Castellón y de toda la Comunidad Valenciana», destacó el esfuerzo invertido por las industrias azulejas para situarse a la cabeza en tecnología a nivel mundial.

Por su parte, el rector de la Universitat Jaume I, Fernando Romero, puso de manifiesto el «esfuerzo constante» de la UIJ por reforzar las estructuras docentes e investigadoras que, como el ITC, se han caracterizado por «asegurar o mejorar la posición del sector cerámico en un mercado global cada vez más competitivo».

Romero destacó que el Plan de Inversiones en Infraestructuras y Equipos de Investigación, que se prolongará hasta el año 1999 con ayudas de los fondos



Zaplana inauguró ayer la nueva sede del Instituto de Tecnología Cerámica, en el Riu Sec. **ASQUAL**

europeos Feder, nos permitió la adquisición del equipamiento científico y así crear las instalaciones necesarias para desarrollar la actividad investigadora en las condiciones que ésta requiere».

El director del Instituto de Tecnología Cerámica, el catedrático Agustín Escardino, hizo repaso a los 27 años de historia del ITC, desde su primera ubicación en el semisubterráneo de la Facultad de Ciencias de la Universitat de València hasta la actual en el campus del Riu Sec de la

Universitat Jaume I, en un edificio de 800 metros cuadrados, y que cuenta con una plantilla de tres catedráticos, siete profesores de Universidad, cuatro profesores de Escuela Universitaria y ocho profesores asociados, además del plantel de investigadores que trabajan en sus laboratorios.

La necesaria subvención Escardino apuntó en su discurso que «en mi opinión, resulta imprescindible que los institutos tecnológicos lleguen a autofinanciarse al 100% a no ser que se planteen su funcionamiento como una empresa privada».

El director del ITC, centro que ha alcanzado un grado de autonomía del 50 por ciento, considera que el apoyo económico de la Administración es necesario, aunque sea en un grado mínimo, porque «las percepciones para la realización de ensayos y proyectos de investigación no pueden compensar los costes de personal e infraestructura necesarios para generar I+D».

## Las investigaciones logran reducir a la mitad el uso del circonio en el azulejo

F. F. BELTRÁN

CASTELLÓN. El director del Instituto de Tecnología Cerámica, el catedrático Agustín Escardino, aseguró ayer que las investigaciones desarrolladas por este centro para reducir el consumo de circonio en el proceso de producción de azulejos y pavimentos cerámicos se encuentran ya muy avanzadas. Escardino apuntó que «hemos logrado reducir el 50% el uso de circonio en los engobes», aunque no quiso abundar más en esta línea de trabajo por estar todavía abierta.

Asimismo, el ITC, que recibió el encargo de la Consejería de Industria y de la Asociación Nacional de Fabricantes de Fritas, Esmañes y Colores Cerámicos (Anfaco) de encontrar un elemento sustitutivo del circonio en el proceso productivo del azulejo ante la inestabilidad de precios que sufrió este producto a finales de 1995 y principios del pasado año, está trabajando también en la obtención de vidriados opacos blancos que tengan las mismas características técnicas que los que se obtienen con el uso de circonio. A este respecto, Escardino aseguró que «hemos logrado ya vidriados con el mismo brillo que el que tienen los vidriados con circonio y con un índice de blancura solo tres o cuatro puntos inferior», por lo que Escardino se muestra optimista en encontrar en breve una solución al problema que ha amenazado al sector cerámico durante los últimos años.

Escardino destacó que el ITC seguirá trabajando desde su nueva sede para mejorar el proceso productivo de la industria cerámica.

Figura A. 33



## “El reto para el sector de fritas y esmaltes es ver el modo de reducir el consumo de circonio”

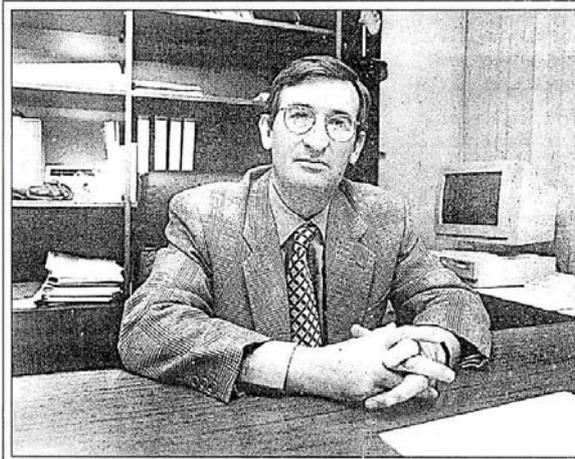
En 1996 se produjo un alza sin precedentes en el precio de este material, según afirma el presidente de la organización empresarial ANFECC, Manuel Franch

REDACCIÓN

**E**n 1996 los fabricantes de esmaltes, fritas y colores cerámicos se enfrentaron a una grave crisis, provocada por el alza sin precedentes del precio del circonio. Esta crisis provocó que durante la celebración de CEVISAMA el sector adoptara una postura común frente a las exigencias económicas de la oferta y solicitara el apoyo de las instituciones oficiales. Un año más tarde, la situación se ha calmado, pero el sector de fabricantes se mantiene alerta.

El presidente de ANFECC, Manuel Franch, considera que “afortunadamente, los precios se han estabilizado. Los resultados de producción del segundo semestre del 96 que acaba de presentar el líder minero austriaco Reuss Goldfield son superiores a los del año record precedente. Los proveedores locales han realizado un importante esfuerzo de adaptación a la demanda, ampliando su capacidad de molituración y diversificación de fuentes”.

Este buen comportamiento de la oferta, sin embargo, no parece haber aumentado la confianza de la demanda, ya que, en opinión de Franch, “aunque no se esperan a corto plazo movimientos significativos, excepto los derivados de la cotización del dólar, los márgenes entre producción y demanda mundial siguen siendo muy estrechos. La mitad del millón de toneladas anuales que se producen van destinadas al mercado cerámico. Por tanto, los factores de tensión presentes en este mercado no es probable que desaparezcan”.



Manuel Franch, presidente de ANFECC, destaca la crisis creada por el alza del precio del circonio, un material fundamental para el sector de fritas y esmaltes, lo que hace aconsejable reducir el consumo. Últimamente los precios se han estabilizado, pero la situación socio-económica de Ucrania impide desarrollar proyectos rentables.

Esta situación hace que la actitud del sector “debe ser mantenemos vigilantes y proseguir optimizando y reduciendo, si es posible, el consumo del circonio”.

La búsqueda y explotación de yacimientos alternativos todavía no ha dado resultados satisfactorios. Sobre la iniciativa

de promover explotaciones en Ucrania, apoyada desde la Conselleria de Industria de la Generalitat Valenciana, Franch manifiesta que “aunque ya hay grandes grupos mineros presentes en esta zona de gran potencial, se ha comprobado que las actuales condiciones socio-económicas

impiden de momento desarrollar proyectos rentables”.

De todas formas, otras zonas mineras están siendo analizadas como alternativas: Mozambique, India, Indonesia, Sudáfrica, Estados Unidos y, por supuesto, Australia. “Nuestra labor asegura Franch es observar la evolu-

ción de los proyectos de inversión de las mineras para poder prevenir sus consecuencias. Esto nos permite, no sólo conocer las expectativas de evolución de la producción, sino la toma de posición o acuerdos a largo plazo”.

El presidente de ANFECC reconoce que el dinamismo

de los proveedores por adaptarse a las necesidades del mercado ha dado resultados y que estos se pueden reconocer como positivos. Para Franch, este cambio viene determinado por “la postura común de nuestro sector que ha sido el punto de partida: la receptividad de la Dirección General de Industria de la Conselleria que nos ha permitido contar con medios para materializar diversas iniciativas; contar con un sistema de vigilancia de hechos económicos y técnicos a través del Servicio Atín de I+D+i (PIVA). Todo ello ha reforzado nuestra posición negociadora y ha permitido, además, las bases para reducir significativamente el consumo del circonio con el proyecto de I+D+i del Instituto de Tecnología Cerámica que está consiguiendo sus primeros resultados”.

El futuro del sector de fritas, esmaltes y colores se está atando al de la industria azulejera y, como en ésta, se advierte un exceso de producción determinado por el importante aumento de la capacidad productiva en los últimos años. Sin embargo, “poco se habrá crecido en 1996 en el mercado nacional y esperamos recuperar cierto crecimiento en el 97. En el mercado internacional se ha crecido un poco más, pero también hay mercados estáticos y otros más dinámicos, pero siempre dentro de la dificultad de conseguir repercutir nuestros aumentos de costos”, afirma Franch.

Respecto a la exportación, a falta de datos exactos, la impresión general del sector es que en 1996 ha aumentado más que el consumo nacional y, en concreto, en los mercados de Extremo Oriente.

Figura A. 34

### Manuel Franch, presidente de ANFFECC

## “Hay que racionalizar los consumos en circonio”

Impulso de la industria esmaltera se da a partir de los años 80. España ha de ser un país impartador para con-

En su gráfica de evolución el mercado se observa una línea importante a partir de los 80.

Desde ese momento se da una apertura mayor en la profesionalidad y técnica. España hace en este sentido un gran salto y empieza a escalar y a progresar con resaca. Hoy día estamos en las más avanzadas en el mundo y en áreas a la par con Italia que hoy puede existir un comercio comercial y diseño. Qué aspecto ha influido para conseguir esa superación.

En tecnología de monomaterial España va por delante de donde se hace y se trata en esto. La experiencia en valor cuando en Italia tienen con el sistema de acción rápida. Con el crecimiento porque incluso tenemos grandes formatos con facilidad que Italia. Las españolas se comportan bien y se adaptan con facilidad al proceso. Además de Italia, ¿frente a otros mercados se compite? Los más importantes en producción y tecnología son Italia e Italia, después estaría el pero en cantidad de producción.

#### Activos principales

Esmaltes y Fritas ha dejado de ser importador para exportador. ¿Dónde se van a dirigir los siguientes esfuerzos? A corto plazo el objetivo es acrecentar hasta el 50-55% para superarlo en el futuro, que todo va a depender de la solución de la cerámica y, según momento, se empen-



Manuel Franch.

zará a fabricar fuera de España en países donde el consumo es mayor. Brasil y México por ejemplo.

—Eso tendrá su incidencia en el mercado interior.

—Se frenará capacidad productiva en nuestro país el equipo humano estará en España, pero la capacidad productiva en esos otros países.

—¿Qué dedicación y esfuerzo se dirigen a la investigación?

—Hay que fabricar más calidad y ser más competitivos. Se invierte mucho en renovación de equipo y en casillas nos ocurre igual. Todo lo que implique avances nos ocupa y en ello invertimos.

—¿Pero existirán directrices concretas?

—Cada vez nos dedicamos más a investigar productos más estables, que puedan tener una composición que abarate los costes. Otro objetivo es obtener productos con mayores prestaciones técnicas de resistencia, de desgaste, durabilidad, brillo.

vertirse en exportador. Desde la Asociación Nacional de Fabricantes de Fritas, Esmaltes y Colores Cerámicos, expresan su satisfacción

etc. Existen siempre ideas de investigación para producir efectos nuevos que atiendan a los diseños de cada fabricante, siempre en relación a las tendencias que marquen las cerámicas. Todo lo que se use en cerámica es un campo de futuro y de investigación para nosotros.

#### El circonio

—El pasado año se dejaron oír quejas en torno a los precios de las materias primas.

—Nosotros utilizamos en nuestros productos diversos minerales de algunos sortos productores y de otros sortos importadores que es lo que ocurre con el circonio. Este material se produce mayoritariamente en Australia y en Sudáfrica, que dominan la minería. En el último año los precios se incrementaron en un 40% puede decirse que ha sido un año benevolente a materia prima, pero no lo fue ni el 94 ni el 95, cuando se produjeron esas subidas desmesuradas de circonio.

—¿Que vía pueda seguirse para evitar esas oscilaciones?

—Como no es posible que existan mayores productores tratamos de concienciar para conseguir esa estabilidad en los precios. Con la Generalitat se acometió un proyecto de investigación para buscar alternativas al circonio y racionalizar su consumo y utilizarlo sólo en casos verdaderamente necesarios. Hay que cambiar los hábitos y promocionar productos con menos circonio, pero para esto es necesario la colaboración de todos los fabricantes de azulejos.

Año	Ventas España	Exportación	Total ventas
1990	0	1.024	1.024
1991	1.024	1.233	2.257
1992	6.612	1.067	7.679
1993	9.439	1.761	11.200
1994	9.851	2.002	11.853
1995	11.427	2.322	13.749
1996	13.440	3.244	16.684
1997	16.050	4.450	20.500
1998	21.100	5.500	26.600
1999	25.000	7.000	32.000
1990	24.400	8.600	33.000
1991	33.100	11.000	44.100
1992	28.145	15.074	43.219
1993	27.257	19.113	46.370
1994	32.730	26.626	59.356
1995	40.350	31.972	72.322
1996	41.597	37.745	79.342

Ayuntamiento de Alcora  
con su cerámica

**CEVISAMA'97**  
Evolución Constante

Concurso Internacional de Diseño Industrial e Innovación Tecnológica de Cerámica.  
Concurso Nacional de Arquitectura.

De 9 a 19 horas  
Pabellón Sòla Libaoo d'1  
SERVICIO DE AUTOSUJES:  
Línea 62 desde Plaza San Agustín  
ESTACIÓN METRO:  
Carolina Fira / Línea 2

Valencia, del 25 febrero al 1 Marzo

El Consejo Internacional de la Cerámica, Recoceramientos para la construcción, Sanmateo, Cerámica, Mosaicos, Azulejos, Esmaltes, Fritas y Mayolicas.  
Maquinaria (en colaboración)

74.26 INTERNACIONAL DE LA FICER  
NACIONAL, MAQUINARIA E AZULEJOS

Figura A. 35



## **Apéndice B**



## B.1 Materias primas empleadas en la preparación de engobes

El análisis químico de la frita utilizada se indica en la tabla B.1. Esta frita se caracteriza por contener óxido de circonio.

**Tabla B. 1** Análisis químico de la frita A (% en peso)

Óxidos	Frita A
SiO <sub>2</sub>	55,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,30
Na <sub>2</sub> O	0,10
K <sub>2</sub> O	3,86
CaO	10,2
MgO	2,50
ZnO	12,0
BaO	0,01
ZrO <sub>2</sub>	6,98
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,65
PbO	0,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05
TiO <sub>2</sub>	0,05
HfO <sub>2</sub>	0,14
Ppc (900°C)	0,21

### B.1.1 Cuarzo A y Nefelina A

**Tabla B. 2** Análisis químico del cuarzo y nefelina (% en peso)

Óxidos	Cuarzo A	Nefelina A
SiO <sub>2</sub>	98,7	60,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	23,2
Na <sub>2</sub> O	0,01	10,6
K <sub>2</sub> O	0,04	4,79
CaO	0,20	0,30
MgO	0,02	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,09
TiO <sub>2</sub>	0,05	< 0,01
Ppc (1025°C)	0,40	0,10
DTP	d <sub>90</sub> (μm)	88,4
	d <sub>50</sub> (μm)	31,8
	d <sub>10</sub> (μm)	3,6
		1,8

### B.1.2 Arcilla A y Bentonita A

La arcilla A es una arcilla de cocción blanca. La bentonita A está compuesta por minerales arcillosos del tipo de la montmorillonita. Ambos materiales se utilizan para conferir plasticidad a la composición de engobe. Dado que esta característica viene determinada en gran medida por su superficie específica, en la tabla B.3 se indica el valor de esta propiedad junto al análisis químico.

**Tabla B. 3** Análisis químico de la arcilla y la bentonita (% en peso)

Óxidos	Arcilla A	Bentonita A
SiO <sub>2</sub>	58,63	61,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,58	19,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,03	4,7
TiO <sub>2</sub>	0,58	2
MgO	0,28	1,8
CaO	0,25	--
Na <sub>2</sub> O	0,16	2,0
K <sub>2</sub> O	1,54	0,5
Ppc (1025°C)	9,95	7,5
<b>Superficie específica (BET) m<sup>2</sup>/g</b>	23,65	113,23

### B.1.3 Wollastonita A y Talco A

**Tabla B. 4** Análisis químico de la wollastonita y del talco (% en peso)

Óxidos	Wollastonita A	Talco A
SiO <sub>2</sub>	50,3	46,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	10,5
K <sub>2</sub> O	0,2	0,1
Na <sub>2</sub> O	--	0,1
CaO	44,3	1,1
MgO	0,4	31,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28	1,9
TiO <sub>2</sub>	--	0,2
Ppc (1025°C)	1,0	9,6
<b>DTP</b>	<b>d<sub>90</sub> (μm)</b>	41,5
	<b>d<sub>50</sub> (μm)</b>	12,0
	<b>d<sub>10</sub> (μm)</b>	1,6

## B.2 Materias primas empleadas en la preparación de fritas

Dado que las materias primas que se utilizan en la preparación de fritas se van a someter a un proceso de fusión, las características a tener en cuenta son su análisis químico, y la distribución de tamaño de partícula de aquellos materiales de carácter más refractario y que posteriormente pueden dar lugar a infundidos, como son el cuarzo y el circón. El cuarzo utilizado en este caso presenta las mismas características que el empleado para la preparación de engobes.

### B.2.1 Materias primas naturales

Tabla B. 5 Análisis químico (% en peso)

Óxidos	Feldespatos Potásico A	Dolomita A	Carbonato Cálcico A
SiO <sub>2</sub>	69,0	1,30	0,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,7	< 0,05	0,18
Na <sub>2</sub> O	2,19	--	< 0,02
K <sub>2</sub> O	10,7	0,01	0,03
CaO	0,39	30,4	55,3
MgO	0,05	21,5	0,35
BaO	0,08	--	--
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	0,01	0,06
TiO <sub>2</sub>	0,04	< 0,01	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	< 0,01	--
Ppc (1025°C)	0,46	46,5*	43,5

\* Ppc (1180°C)

### B.2.2 Materias primas sintéticas

Tabla B. 6 Análisis químico del óxido de cinc (% en peso)

Óxidos	Óxido de Cinc A	Ácido bórico A	Nitrato potásico A
ZnO	99,3	56,3	< 0,01
SiO <sub>2</sub>	< 0,01	< 0,01	0,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,01	< 0,01	0,05
Na <sub>2</sub> O	< 0,01	< 0,01	0,55
K <sub>2</sub> O	0,02	< 0,01	45,8
CaO	< 0,01	< 0,01	0,04
MgO	< 0,05	< 0,05	0,04
PbO	0,27	--	< 0,01
Ppc (850°C)	0,37	43,7	--



## C.1 Determinación de la opacidad de capas de engobes cerámicos. Relación de contraste

### C.1.1 Puesta a punto del método

Para determinar la opacidad de una capa de engobe cerámico se ha procedido a adaptar los métodos utilizados en la determinación de esta propiedad en otros sectores industriales como la fabricación de papel y pinturas. Estos métodos se basan en las normas y procedimientos de ensayo estandarizados que se indican a continuación:

- TAPPI T425: Opacity of Paper<sup>104</sup>
- ISO 2814-1973: Comparison of contrast ratio (hiding power) of paints of the same type and colour<sup>105</sup>
- ASTM D 2805-95: Standard Test Method for Hiding Power of Paints by Reflectometry<sup>106</sup>.
- BS 5612:1978: Specification for Dental porcelains for jacket crowns<sup>107</sup>

En estos métodos se procede a obtener la reflectancia del material aplicado (capas de pintura) o depositado (papel) sobre un fondo negro (Rn) y sobre un fondo blanco (Rb). La relación de contraste (RC) se define como el cociente entre la reflectancia obtenida sobre el fondo negro y la obtenida sobre el fondo blanco:

$$RC = \frac{R_n}{R_b} \quad [C.1]$$

En el momento de aplicar estas técnicas a la obtención de la opacidad de engobes cerámicos aparecieron varios problemas, derivados de la imposibilidad de obtener capas de engobes sobre soportes blancos y negros. Es por ello que desarrolló un ensayo, basado en los métodos normalizados de determinación de la opacidad, que consiste en la obtención de capas de engobe sobre un substrato que tras su secado permite la separación de la capa y su posterior cocción de forma independiente, el procedimiento concreto de ensayo se indica en el apartado 4.4.1.4. A la capa obtenida se le determina su curva de reflectancia sobre un soporte negro y sobre un soporte blanco, pudiéndose obtener de este modo la relación de contraste, a dicha capa también se le determina su espesor, ya que la relación de contraste depende en gran medida de este parámetro.

El ensayo se realiza sobre capas de engobe de diferente espesor, obteniéndose de este modo una ecuación que relaciona la relación de contraste con el espesor de la capa de engobe. Como valor representativo de la opacidad de una capa de engobe estándar se ha tomado el valor de la relación de contraste para un espesor en cocido de 200 µm, que es el espesor habitualmente utilizado y el empleado en la realización de este trabajo.

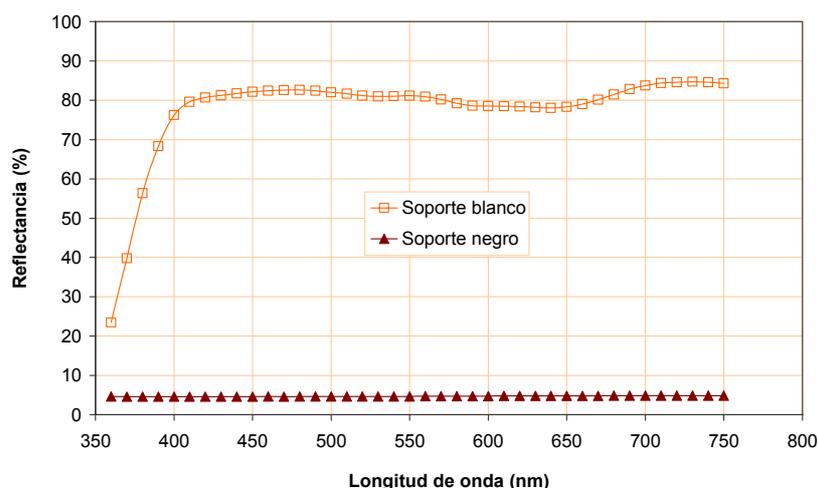
A partir de los datos experimentales también se ha determinado el valor del espesor de la capa de engobe para obtener una capa totalmente opaca. Se considera, al igual que se hace en los métodos estandarizados, que una capa de engobe es totalmente opaca cuando presenta un valor de la relación de contraste de 0,98. Para hacer este cálculo se ha obtenido una expresión que relaciona el espesor con la relación de contraste.

La opacidad de una capa de engobe depende de la temperatura de cocción. Los ensayos se han realizado a la temperatura de cocción a la cual se utiliza el engobe de partida ensayado (1140°C).

A modo de ejemplo, a continuación se indica, de forma detallada, el método de operar y los resultados obtenidos en la determinación de la relación de contraste de capas obtenidas a partir del engobe de partida (Engobe ER).

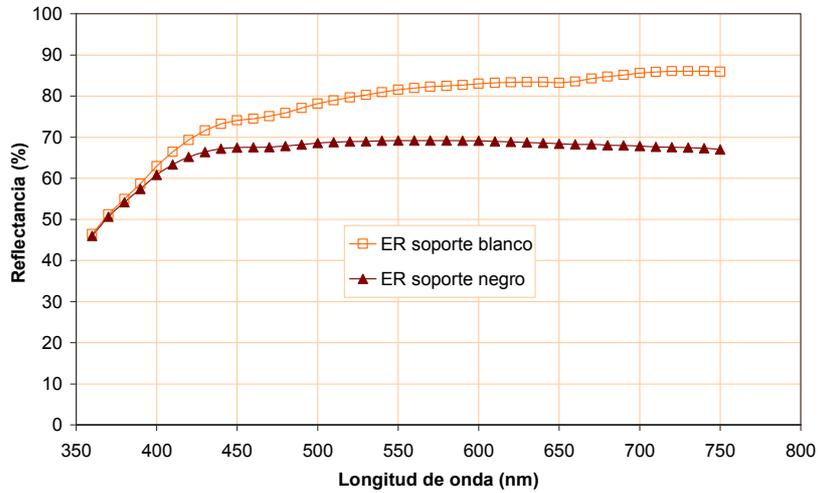
### C.1.1.1 Engobe ER

En la figura C.1 se presenta la curva de reflectancia obtenida para el soporte blanco y negro empleados en la realización de los ensayos.

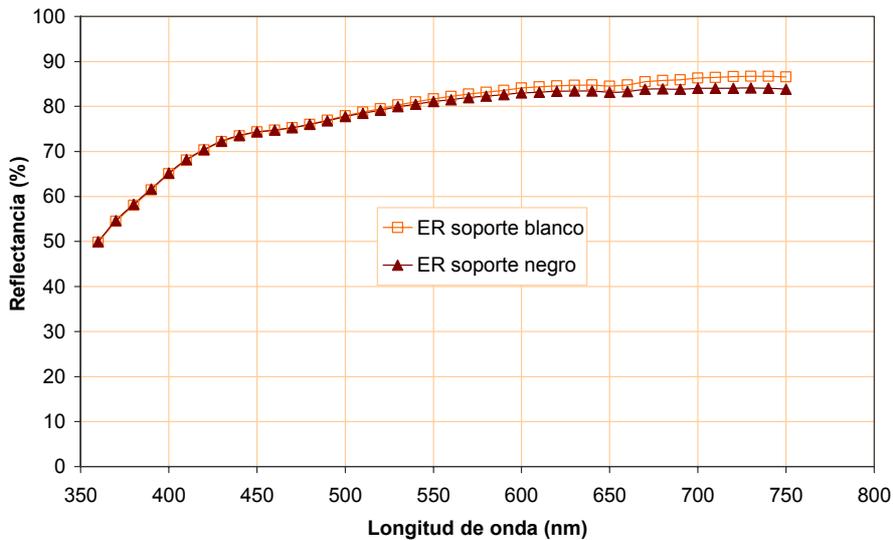


**Figura C. 1** Curvas de reflectancia de los soportes blanco y negro utilizados para la determinación de la opacidad de las capas de engobe.

En las figuras C.2 y C.3 se ha representado las curvas de reflectancia obtenidas para una capa de engobe de 125 µm y 406 µm de espesor, respectivamente, determinadas superponiendo las capas de engobe sobre el soporte blanco y sobre el soporte negro. Comparando estas dos figuras se puede comprobar que para la capa que presenta mayor espesor, las diferencias entre las curvas de reflectancia obtenidas sobre soporte blanco y negro son inferiores, lo cual indica su mayor opacidad.



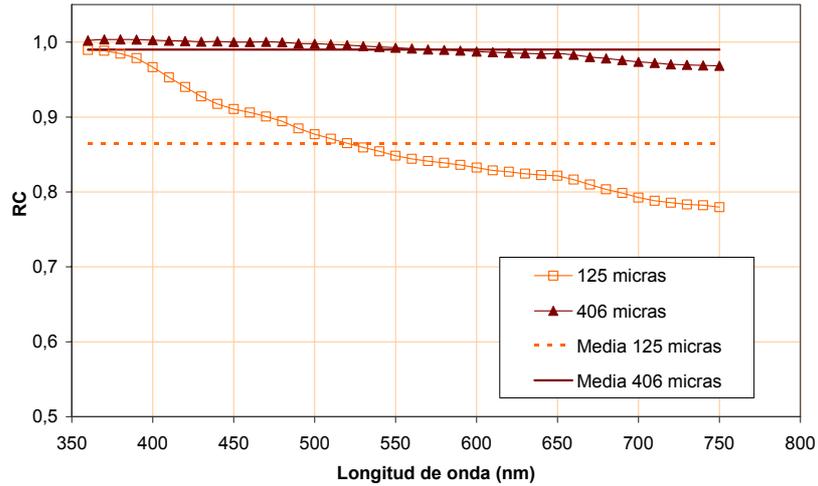
**Figura C. 2** Curvas de reflectancia de una capa de engobe ER de 125 μm de espesor sobre el soporte blanco y el soporte negro.  $T_{máx}=1140^{\circ}\text{C}$ .



**Figura C. 3** Curvas de reflectancia de una capa de engobe ER de 406 μm de espesor sobre el soporte blanco y el soporte negro.  $T_{máx}=1140^{\circ}\text{C}$ .

Si se calcula la relación de contraste para cada longitud de onda se obtienen los resultados que se indican en la figura C.4, en ella se puede comprobar que el valor del parámetro relación de contraste depende de la longitud de onda. Para la capa de engobe de mayor espesor, 406 μm, el valor de la relación de contraste presenta prácticamente el mismo valor para todas las longitudes de onda y éste se encuentra muy próximo a la unidad. Para la

capa de menor espesor, el valor de la relación de contraste depende en mayor medida de la longitud de onda. Como valor de la relación de contraste se toma el valor medio de los correspondientes a las diferentes longitudes de onda, obteniéndose de este modo, para cada uno de los espesores de capa considerados, los resultados que se indican en la tabla C.1.



**Figura C. 4** Resultados de la determinación de la relación de contraste para cada longitud de onda de dos capas de engobe con diferente espesor.  $T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}C$ .

**Tabla C. 1** Relación de contraste de capas del engobe ER de diferente espesor.  $T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}C$ .

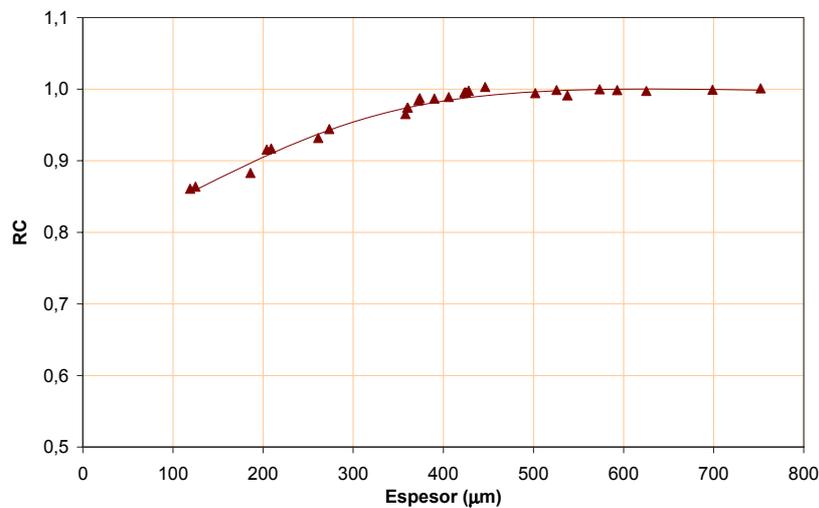
Espesor ( $\mu m$ )	RC
125	0,864
406	0,990

Operando de este modo, se puede obtener la variación de la relación de contraste en función del espesor, indicándose los valores obtenidos para el engobe ER en la tabla C.2. Si se representan estos valores se obtienen la figura C.5, en ella se puede observar que al aumentar el espesor se produce un aumento de la relación de contraste hasta alcanzar un valor máximo, es decir, la opacidad va aumentando con el espesor hasta obtenerse capas totalmente opacas, que presentan un valor de la relación de contraste próximo a la unidad.

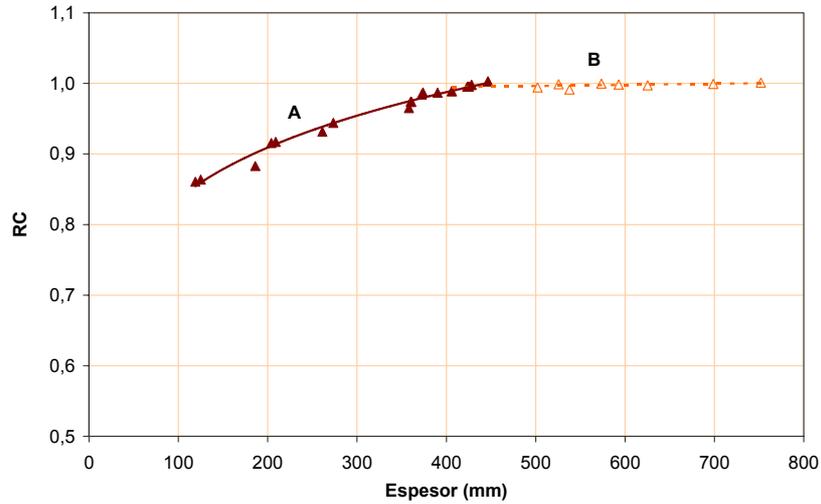
**Tabla C. 2** Relación de contraste de capas del engobe ER de diferente espesor.  $T_{máx}=1140^{\circ}\text{C}$ .

Espesor ( $\mu\text{m}$ )	RC	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	RC	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	RC
119	0,861	372	0,984	502	0,994
125	0,864	374	0,987	526	0,999
186	0,883	390	0,987	538	0,991
204	0,916	406	0,990	573	1,000
209	0,917	423	0,995	593	0,999
261	0,932	425	0,996	625	0,997
273	0,944	428	0,998	699	0,999
358	0,965	446	1,003	752	1,001
360	0,974				

En la figura C.5 puede comprobarse que la variación de la relación de contraste con el espesor puede dividirse en dos tramos, uno de aumento de la opacidad con el espesor de la capa de engobe (tramo A en la figura C.6) y el otro en el que el valor de la relación de contraste permanece constante, siendo independiente del valor del espesor de la capa de engobe (tramo B en la figura C.6).



**Figura C. 5** Variación de la relación de contraste con el espesor obtenida para las capas de engobe ER.  $T_{máx}=1140^{\circ}\text{C}$ .



**Figura C. 6** Variación de la relación de contraste con el espesor obtenida para las capas de engobe ER.  $T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}\text{C}$ .

A partir de los datos correspondientes al tramo A, los cuales se ajustan a una ecuación potencial del tipo  $(y = a \cdot x^b)$ , puede determinarse el valor de la relación de contraste para los espesores habitualmente utilizados, alrededor de 200  $\mu\text{m}$ . Para la realización de este cálculo es necesario hacer lineal la ecuación potencial del siguiente modo:

$$\log RC = \log a + b \cdot \log e \quad [C.2]$$

Los coeficientes de esta ecuación se han estimado por el método “mínimos de cuadrados”, empleando la ecuación del tipo  $y=b_0+b_1 \cdot x$ , y considerando:  $y=\log RC$ ,  $x=\log e$ ,  $b_0=\log a$  y  $b_1=b$

En la tabla C.3 se indican los resultados obtenidos del ajuste y el valor estimado de la relación de contraste para un espesor de 200  $\mu\text{m}$ .

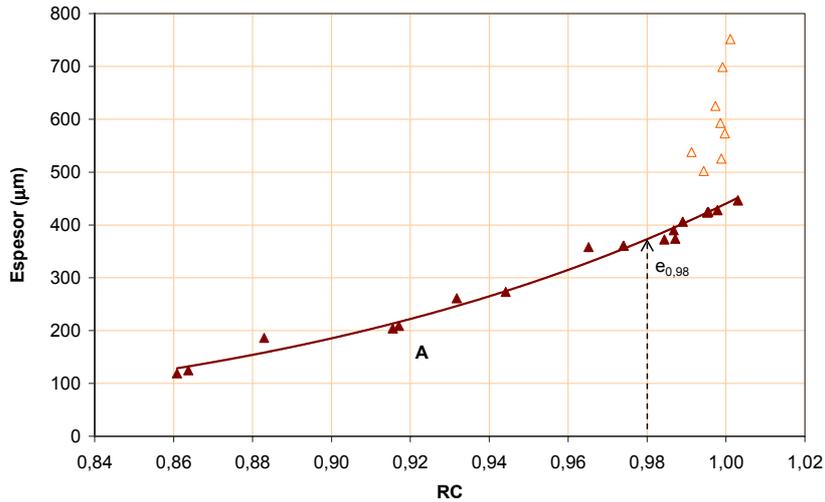
**Tabla C. 3** Resultado de la determinación de la opacidad de la capa de engobe ER.  $T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}\text{C}$ . Ajuste  $\log RC=b_0+b_1 \cdot \log e$

$b_0$	$b_1$	$R^2$	$RC_{200\mu\text{m}}$
-0,32±0,02	0,119±0,009	0,982	0,899±0,004

En la bibliografía consultada se considera que un material es totalmente opaco cuando la relación de contraste alcanza el valor de 0,98. Teniendo en cuenta esta consideración puede calcularse el valor del espesor de la capa de engobe necesario para obtener la relación de contraste de 0,98. Con el objeto de poder conocer el error del cálculo de dicho espesor se ha

procedido a realizar el ajuste del tramo A de la figura C.7 considerando la ecuación C.3

$$\log e = b_0 + b_1 \cdot \log RC \quad [C.3]$$



**Figura C. 7** Obtención del espesor para el cual se obtiene una relación de contraste de 0,98 ( $e_{0,98}$ )

El modo de operar ha sido el mismo que el indicado anteriormente, obteniéndose los resultados que se indican en la tabla C.4.

**Tabla C. 4** Resultado de la determinación de la opacidad de la capa de engobe ER.  $T_{máx}=1140^{\circ}C$ . Ajuste:  $\log e=b_0+b_1 \cdot \log RC$ .

$b_0$	$b_1$	$R^2$	$e_{0,98} (\mu m)$
2,644±0,012	8,2±0,6	0,982	373 ±13

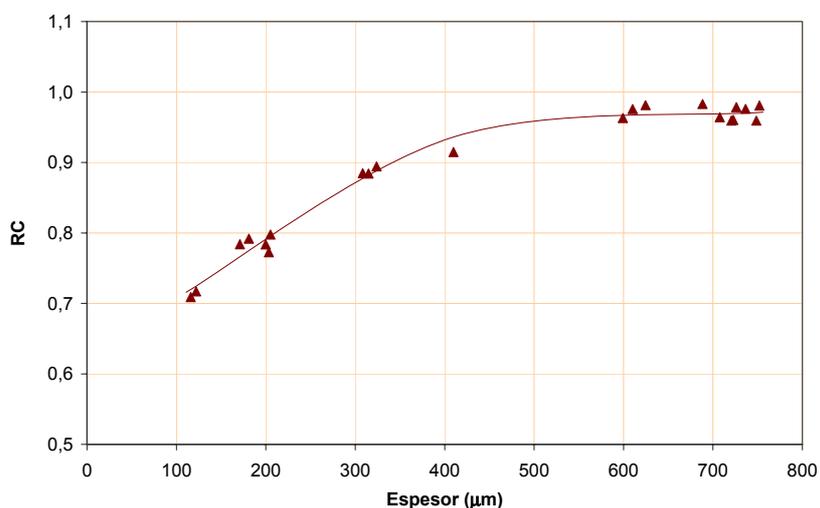
### C.1.1.2 Engobe E0Zr

A modo de ejemplo, en la tabla C.5 se indican los resultados de la determinación de la variación de la relación de contraste con el espesor para un engobe que presenta una opacidad baja, el engobe que no contiene circón (E0Zr).

En la figura C.8 se muestran los resultados indicados en la tabla C.5, en ella se puede comprobar, al igual que ocurría con el engobe ER, la existencia de dos tramos, A y B, pudiéndose ajustar el tramo A a una ecuación del tipo:  $y = a \cdot x^b$ , como puede comprobarse en la figura C.9.

**Tabla C. 5 Relación de contraste de capas del engobe E0Zr de diferente espesor.  $T_{m\acute{a}x}= 1140^{\circ}\text{C}$**

Espesor ( $\mu\text{m}$ )	RC	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	RC	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	RC
116	0,709	315	0,884	708	0,964
122	0,717	324	0,894	721	0,960
171	0,784	410	0,915	723	0,960
181	0,792	599	0,963	726	0,979
200	0,784	610	0,976	737	0,976
203	0,773	625	0,981	749	0,959
205	0,798	688	0,983	752	0,981
308	0,885				



**Figura C. 8 Variación de la relación de contraste con el espesor obtenida para las capas de engobe E0Zr.  $T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}\text{C}$ .**

Operando del mismo modo que con el engobe ER, se pueden obtener los parámetros de la ecuación de ajuste para el tramo A, así como el valor de la relación de contraste para un espesor de 200  $\mu\text{m}$ . Los resultados obtenidos de este modo se indica en la tabla C.6 comparados con los obtenidos para el engobe ER.

Del mismo modo, se puede obtener el valor del espesor para una relación de contraste de 0,98 (figura C.10). En la tabla C.7 se indican los resultados del ajuste del tramo A en la figura C.10 y de la determinación del espesor para una relación de contraste de 0,98. Los resultados para el engobe E0Zr se comparan en dicha tabla con los obtenidos para el engobe ER.

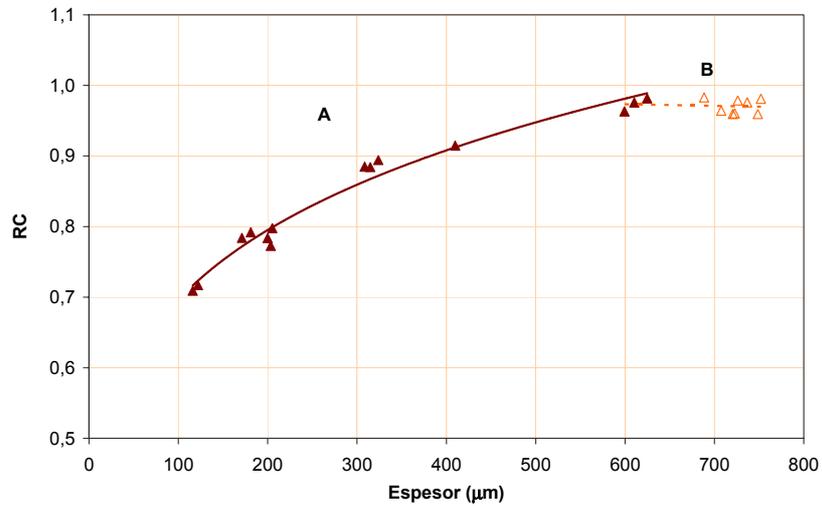


Figura C. 9 Variación de la relación de contraste con el espesor obtenida para las capas de engobe E0Zr.  $T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}\text{C}$ .

Tabla C. 6 Resultados de la determinación de la opacidad de la capa de los engobes ER y E0Zr.  $T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}\text{C}$ . Ajuste:  $\log RC=b_0+b_1 \cdot \log e$ .

Referencia	$b_0$	$b_1$	$R^2$	$RC_{200\mu m}$
ER	$-0,32\pm 0,02$	$0,119\pm 0,009$	0,982	$0,899\pm 0,004$
E0Zr	$-0,54\pm 0,05$	$0,19\pm 0,02$	0,971	$0,789\pm 0,010$

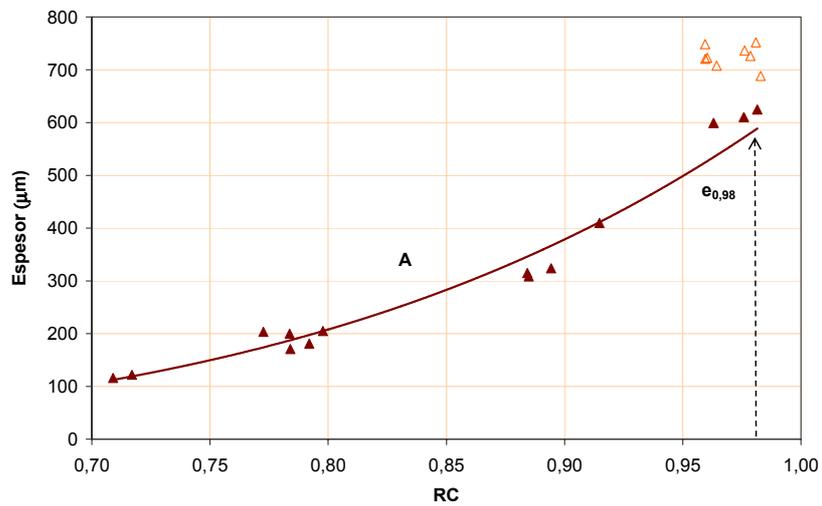


Figura C. 10 Obtención del espesor para el cual se obtiene una relación de contraste de 0,98 ( $e_{0,98}$ ).  $T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}\text{C}$ .

**Tabla C. 7** Resultados de la determinación de la opacidad de la capa de los engobes ER y E0Zr.  $T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}\text{C}$ . Ajuste:  $\log e=b_0+b_1\cdot\log RC$ .

Referencia	$b_0$	$b_1$	$R^2$	$e_{0,98}$ ( $\mu\text{m}$ )
ER	2,644±0,012	8,2±0,6	0,982	373±13
E0Zr	2,80±0,05	5,0±0,6	0,971	570±64

### C.1.2 Engobes con diferente contenido en circón

En la tabla C.8 se indican los resultados de la determinación de la relación de contraste de capas con diferente espesor de los engobes E8Zr, E24Zr y E32Zr a la temperatura de trabajo estándar de 1140°C.

**Tabla C. 8** Relación de contraste de capas de engobes con diferente cantidad de circón.  $T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}\text{C}$ .

E8Zr		E24Zr		E32Zr	
e ( $\mu\text{m}$ )	RC	e ( $\mu\text{m}$ )	RC	e ( $\mu\text{m}$ )	RC
157	0,835	133	0,903	158	0,937
168	0,833	158	0,907	159	0,932
175	0,867	165	0,918	170	0,944
187	0,869	166	0,916	192	0,945
194	0,858	228	0,953	207	0,956
206	0,865	267	0,957	241	0,964
224	0,863	274	0,968	297	0,984
254	0,917	298	0,975	353	0,987
265	0,904	337	0,986	356	0,980
297	0,929			372	0,990
339	0,941			389	0,988
415	0,959			394	0,990
487	0,969				
493	0,984				

En las tablas C.9 y C.10 se muestran los resultados de la realización de los ajustes necesarios para la obtención de los parámetros  $RC_{200\mu\text{m}}$  y  $e_{0,98}$ .

**Tabla C. 9** Resultados de la determinación de la opacidad de la capa de los engobes con diferente contenido en circón.  $T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}\text{C}$ . Ajuste:  $\log RC=b_0+b_1\cdot\log e$ .

Referencia	$b_0$	$b_1$	$R^2$	$RC_{200\mu\text{m}}$
E8Zr	-0,38±0,05	0,14±0,02	0,946439149	0,875±0,008
E24Zr	-0,26±0,03	0,101±0,013	0,980846508	0,938±0,004
E32Zr	-0,17±0,02	0,063±0,008	0,966946103	0,944±0,003

**Tabla C. 10** Resultados de la determinación de la opacidad de la capa de los engobes con diferente contenido en circonio.  $T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}\text{C}$ . Ajuste:  $\log e = b_0 + b_1 \log RC$ .

Referencia	$b_0$	$b_1$	$R^2$	$e_{0,98} \mu\text{m}$
E8Zr	2,73±0,05	6,80±1,02	0,946439149	468±49
E24Zr	2,58±0,03	9,7±1,2	0,980846508	312,6±19,4
E32Zr	2,64±0,03	15±2	0,966946103	322,40±17,18

### C.1.3 Engobes con alúmina

En la tabla C.11 se indican los resultados de la determinación de la relación de contraste de capas con diferente espesor de los engobes E8Al y E16Al, a la temperatura de trabajo, 1140°C, y a la temperatura a la cual los engobes presentan una absorción de agua similar a la presentada por el engobe ER a 1140°C.

**Tabla C. 11** Relación de contraste de capas de los engobes E8Al y E16Al

E8Al				E16Al			
$T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}\text{C}$		$T_{m\acute{a}x}=1180^{\circ}\text{C}$		$T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}\text{C}$		$T_{m\acute{a}x}=1200^{\circ}\text{C}$	
e ( $\mu\text{m}$ )	RC	e ( $\mu\text{m}$ )	RC	e ( $\mu\text{m}$ )	RC	e ( $\mu\text{m}$ )	RC
139	0,887	155	0,876	127	0,896	131	0,833
167	0,903	196	0,909	142	0,899	182	0,861
194	0,923	202	0,899	215	0,945	197	0,868
201	0,931	276	0,938	235	0,955	203	0,861
220	0,937	280	0,944	246	0,966	222	0,869
255	0,958	293	0,940	256	0,962	222	0,876
286	0,967	306	0,946	266	0,974	234	0,883
291	0,958	308	0,940	289	0,981	240	0,882
301	0,964	308	0,940	294	0,971	252	0,896
331	0,977	328	0,952	335	0,982	256	0,898
339	0,979	330	0,956	337	0,986	294	0,929
354	0,980	330	0,950	354	0,984	306	0,927
362	0,980	333	0,954	363	0,986	308	0,914
374	0,982	335	0,959	364	0,987	318	0,931
490	0,991	336	0,960	469	0,989	328	0,921
500	0,994	347	0,957	515	0,995	334	0,942
525	0,992	463	0,981	519	0,997	342	0,938
536	0,991	480	0,983	519	0,992	357	0,946
546	0,994	483	0,985	532	0,995	470	0,967
611	0,991	483	0,985	561	0,996	471	0,967
680	0,998	507	0,986	674	0,999	482	0,967
685	0,999	595	0,980	689	0,993	514	0,960
700	0,997	637	0,993	690	1,002	527	0,965

Continuación tabla C.11

E8AI				E16AI			
T <sub>máx</sub> =1140°C		T <sub>máx</sub> =1180°C		T <sub>máx</sub> =1140°C		T <sub>máx</sub> =1200°C	
e (μm)	RC	e (μm)	RC	e (μm)	RC	e (μm)	RC
706	0,997	655	0,994	710	0,998	619	0,988
747	0,998	693	0,995	723	0,999	636	0,993
771	1,002	734	0,993	916	0,990	667	0,985
						681	0,987
						685	0,988
						735	0,987

En las tablas C.12 y C.13 se muestran los resultados de la realización de los ajustes necesarios para la obtención de los parámetros RC<sub>200μm</sub> y e<sub>0,98</sub>, para los dos engobes y las dos temperaturas ensayadas.

Tabla C. 12 Resultados de la determinación de la opacidad de los engobes E8AI y E16AI. Ajuste:  $\log RC = b_0 + b_1 \cdot \log e$ .

Referencia	b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	RC <sub>200μm</sub>
E8AI - 1140°C	-0,27±0,02	0,104±0,010	0,978	0,931±0,004
E8AI - 1180°C	-0,28±0,03	0,104±0,011	0,967	0,912±0,004
E16AI - 1140°C	-0,25±0,03	0,096±0,013	0,957	0,935±0,005
E16AI - 1200°C	-0,36±0,03	0,132±0,014	0,956	0,878±0,005

Tabla C. 13 Resultados de la determinación de la opacidad de los engobes E8AI y E16AI. Ajuste:  $\log e = b_0 + b_1 \cdot \log RC$ .

Referencia	b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	e <sub>0,98</sub> μm
E8AI - 1140°C	2,62±0,03	9,4±0,19	0,978	346±13
E8AI - 1180°C	2,71±0,03	9,3±0,9	0,967	427±20
E16AI - 1140°C	2,59±0,02	10,0±0,2	0,957	318±15
E16AI - 1200°C	2,75±0,03	7,3±0,8	0,956	485±33

**C.1.4 Engobe E8AIN**

En la tabla C.14 se indican los resultados de la determinación de la relación de contraste de capas con diferente espesor del engobe EN a la temperatura de trabajo de 1140°C.

**Tabla C. 14 Relación de contraste de capas del engobe ER de diferente espesor.  $T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}\text{C}$ .**

Esesor ( $\mu\text{m}$ )	RC	Esesor ( $\mu\text{m}$ )	RC
155	0,862	366	0,963
193	0,903	367	0,968
198	0,916	419	0,971
210	0,920	436	0,973
245	0,935	446	0,978
289	0,954	455	0,982
319	0,966	455	0,980
325	0,954	466	0,981
329	0,962	497	0,983
334	0,958	626	0,996
334	0,959	632	0,995
356	0,966	648	0,990

En las tablas C.15 y C.16 se muestran los resultados de la realización de los ajustes necesarios para la obtención de los parámetros  $\text{RC}_{200\mu\text{m}}$  y  $e_{0,98}$ , para el engobe EN.

**Tabla C. 15 Resultado de la determinación de la opacidad de la capa de engobe E8AIN.  $T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}\text{C}$ . Ajuste  $\log\text{RC}=b_0+b_1\cdot\log e$**

$b_0$	$b_1$	$R^2$	$\text{RC}_{200\mu\text{m}}$
-0,26±0,03	0,095±0,014	0,916593378	0,910±0,007

**Tabla C. 16 Resultado de la determinación de la opacidad de la capa de engobe E8AIN.  $T_{m\acute{a}x}=1140^{\circ}\text{C}$ . Ajuste:  $\log e=b_0+b_1\cdot\log\text{RC}$ .**

$b_0$	$b_1$	$R^2$	$e_{0,98} (\mu\text{m})$
2,71±0.03	9,6±1,4	0,917	422±25

## C.2 Resultados de la determinación del mecanismo de opacificación del circón en engobes cerámicos

### C.2.1 Difracción de rayos X. Muestra: Probeta ER-CRUDO

Fases identificadas:

**Q=** Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ )      **Feld K=** Feldespato Potásico ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )  
**Zr=** Circón ( $\text{ZrSiO}_4$ )      **I/M=** Illita/M. Moscovita ( $\text{KA}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ )  
**Albita=** ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )      **K=** Caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )

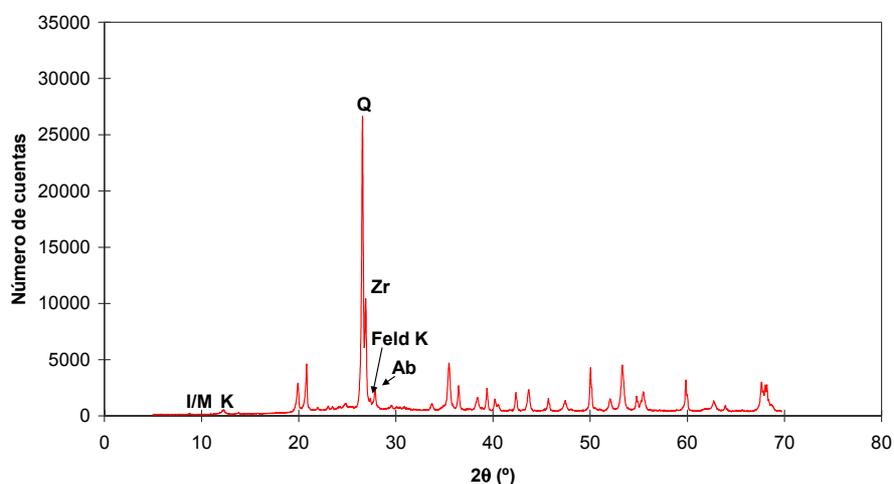


Figura C. 11 Difracción de rayos X. Muestra: Probeta ER-CRUDO

Tabla C. 17 Difracción de rayos X. Muestra: Probeta "ER-CRUDO".

2θ(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
8,90	9,922	0,17	Illita, Feldespato
12,40	7,135	1,34	Caolinita
13,99	6,325	0,49	Feldespato
20,10	4,414	9,86	Circón
20,98	4,231	16,36	Cuarzo
22,13	4,014	1,74	Feldespato
23,20	3,831	1,92	Feldespato
23,62	3,764	2,05	Feldespato
24,40	3,645	2,00	Illita
25,00	3,560	2,84	Caolinita
26,73	3,333	100,00	Cuarzo, Illita
27,07	3,292	37,88	Circón
27,55	3,236	4,37	Feldespato
28,02	3,181	8,11	Feldespato

Continuación tabla C.17.

2 $\theta$ (°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
29,71	3,005	2,40	Feldespato
30,56	2,923	1,68	Feldespato
31,05	2,878	1,65	Feldespato
33,88	2,644	2,84	Circón
35,63	2,518	16,39	Circón
36,61	2,453	8,70	Cuarzo
38,52	2,335	4,58	Caolinita, Circón
39,53	2,278	7,40	Cuarzo, Caolinita
40,34	2,234	4,02	Cuarzo
40,70	2,215	2,26	Circón
42,51	2,125	6,34	Cuarzo
43,85	2,063	7,24	Circón
45,85	1,977	4,33	Cuarzo
47,62	1,908	3,34	Circón
50,20	1,816	14,50	Cuarzo
50,65	1,801	6,66	Cuarzo
52,17	1,752	3,70	Circón
53,47	1,712	15,30	Circón
54,94	1,670	4,84	Cuarzo
55,65	1,650	6,29	Circón
60,01	1,540	10,38	Cuarzo, Circón
61,96	1,497	5,00	Circón
62,87	1,477	0,66	Caolinita, Circón
64,10	1,452	3,34	Cuarzo
65,82	1,418	1,67	Cuarzo
67,78	1,382	0,27	Cuarzo
67,99	1,378	9,70	Circón
68,18	1,374	8,80	Cuarzo
68,37	1,371	8,74	Cuarzo
68,85	1,363	2,07	Circón

**C.2.2 Difracción de rayos X. Muestra: Probeta ER-1140°C**

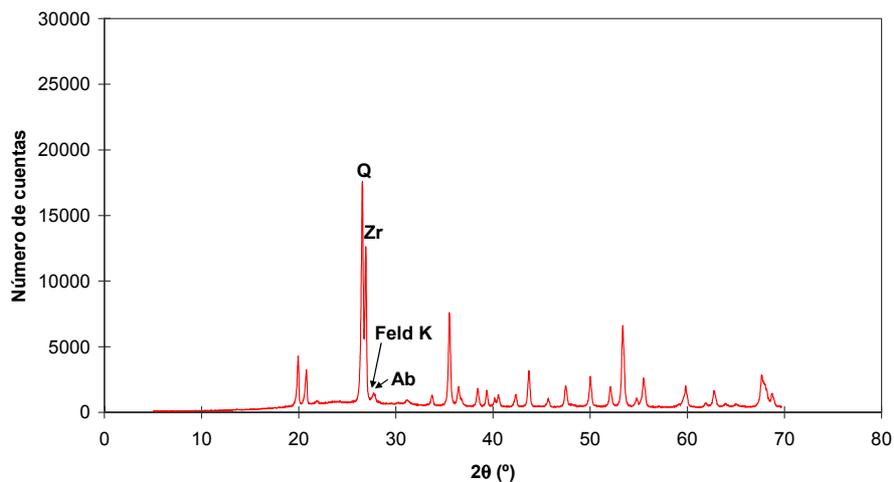
**Fases identificadas:**

**Feld K=** Feldespato Potásico ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )

**Ab=** Albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )

**Q=** Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ )

**Zr=** Circón ( $\text{ZrSiO}_4$ )



**Figura C. 12 Difracción de rayos X. Muestra: Engobe ER-1140**

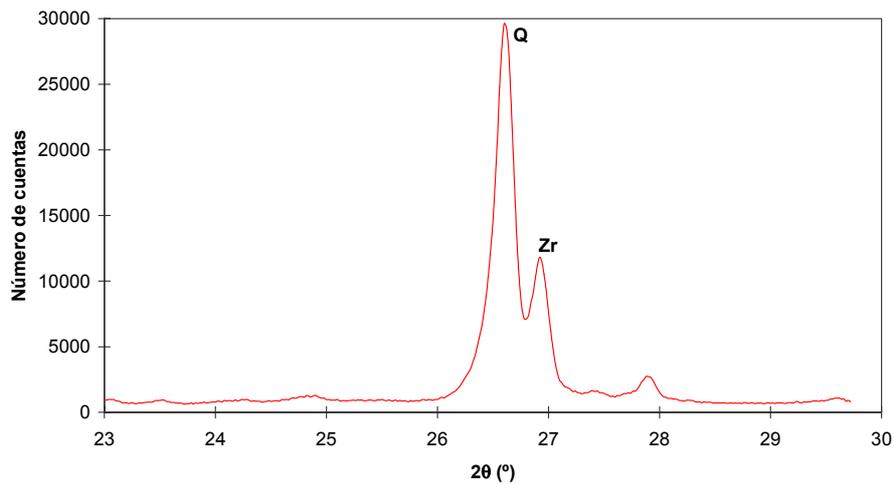
**Tabla C. 18 Difracción de rayos X. Muestra: Probeta ER-1140.**

2θ(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
20,11	4,411	22,04	Circón
20,98	4,232	15,51	Cuarzo
22,06	4,027	2,29	Feldespato
26,70	3,336	100,00	Cuarzo
27,08	3,291	69,56	Circón
27,94	3,191	4,70	Feldespato
33,90	2,643	4,62	Circón
35,67	2,515	41,89	Circón
36,62	2,452	8,30	Cuarzo
38,58	2,332	7,99	Circón
39,51	2,279	7,41	Cuarzo
40,33	2,234	3,46	Cuarzo
40,71	2,215	5,27	Circón
42,49	2,126	5,35	Cuarzo
43,85	2,063	16,11	Circón
45,86	1,977	3,81	Cuarzo
47,65	1,907	9,13	Circón
50,19	1,816	13,43	Cuarzo
52,24	1,750	9,24	Circón

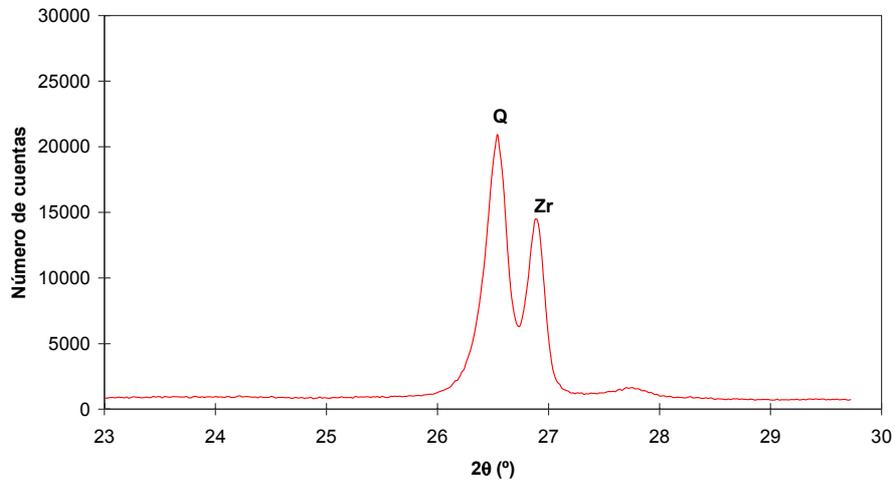
Continuación de la tabla C.18.

2 $\theta$ (°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
53,51	1,711	36,54	Circón
54,93	1,670	3,85	Cuarzo
55,65	1,650	13,00	Circón, Cuarzo
59,99	1,541	9,53	Cuarzo, Circón
62,06	1,494	1,80	Circón
62,88	1,477	7,24	Circón
64,09	1,452	1,63	Cuarzo
65,24	1,429	1,09	Feldespato
67,81	1,381	14,13	Circón, Cuarzo
68,86	1,362	5,70	Circón

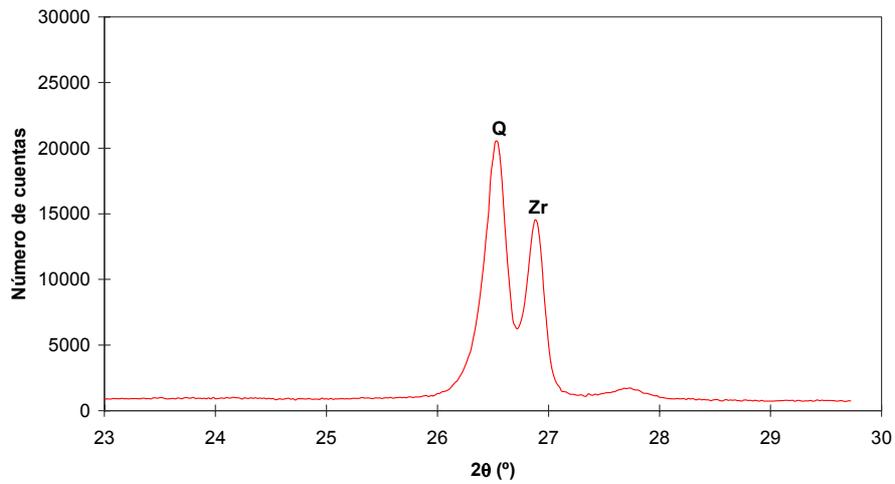
**C.2.3 Difracción de rayos X en la zona correspondiente al pico del circón. Muestras: ER-CRUDO, ER-1140 y ER-1140S**



**Figura C. 13** Difractograma de la muestra ER-CRUDO. Zona correspondiente al pico de máxima intensidad del circón.



**Figura C. 14** *Diffractograma de la muestra ER-1140. . Zona correspondiente al pico de máxima intensidad del circon.*



**Figura C. 15** *Diffractograma de la muestra ER-1140S. . Zona correspondiente al pico de máxima intensidad del circon.*

### C.3 Resultados de la determinación del mecanismo de opacificación de la alúmina en engobes cerámicos

#### C.3.1 Difracción de rayos X. Muestra: Probeta E8AI-CRUDO

Fases identificadas: **Q**= Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) **Zr**= Circón ( $\text{ZrSiO}_4$ )  
**C**= Corindón ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) **Feld K**= Feldespato potasico ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )  
**Ab**= Albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) **K**= Caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )  
**I/M**= Illita/ M. Moscovita ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ )

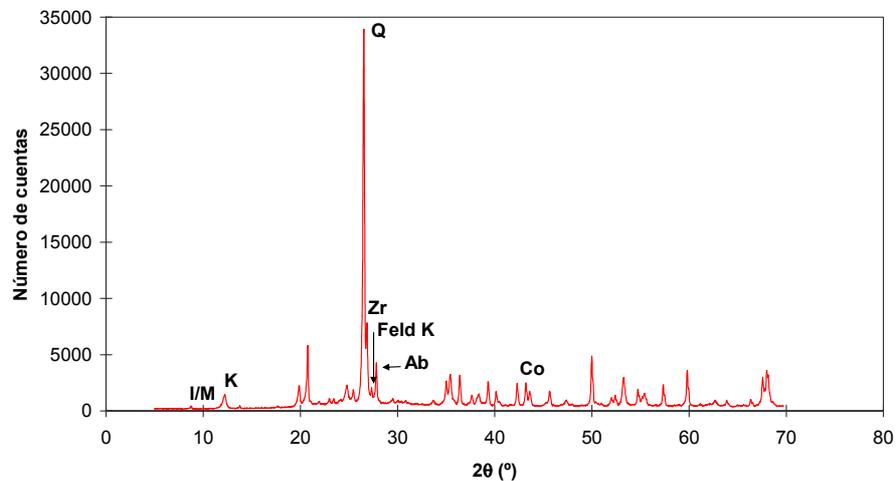


Figura C. 16 Difractograma de la muestra E8AI-CRUDO.

Tabla C. 19 Difracción de rayos X. Muestra: Probeta E8AI-CRUDO

2θ(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
8,94	9,889	0,66	Illita, Feldespato
12,43	7,118	3,39	Caolinita
13,91	6,361	0,66	Feldespato
17,81	4,976	0,42	Illita
20,04	4,427	5,83	Circón
20,93	4,241	15,55	Cuarzo
22,11	4,016	1,71	Feldespato
23,14	3,841	2,43	Feldespato
23,61	3,764	2,05	Feldespato
24,96	3,565	5,67	Caolinita
25,63	3,474	4,37	Corindón
26,68	3,338	100,00	Cuarzo, Illita
27,01	3,298	22,69	Circón
27,48	3,243	5,23	Feldespato

Continuación tabla C.19.

2θ(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
27,97	3,187	11,86	Feldespato
29,65	3,011	2,32	Feldespato
30,24	2,954	1,78	Feldespato
30,98	2,884	1,79	Feldespato
33,82	2,648	1,84	Circón
35,16	2,550	6,99	Corindón
35,56	2,522	8,59	Circón
36,56	2,456	8,43	Cuarzo
37,78	2,379	3,17	Corindón
38,53	2,335	3,54	Caolinita, Circón
39,47	2,281	6,76	Caolinita, Cuarzo
40,29	2,236	4,18	Cuarzo
40,65	2,217	1,34	Circón
41,76	2,161	0,71	Feldespato
42,46	2,128	6,27	Cuarzo
43,35	2,086	6,48	Corindón
43,75	2,068	4,06	Circón
45,82	1,979	4,16	Cuarzo
50,14	1,818	13,41	Cuarzo
50,58	1,803	6,04	Cuarzo
51,13	1,785	0,96	Feldespato
52,17	1,752	2,45	Circón
52,56	1,740	3,03	Corindón
53,42	1,714	7,61	Circón
54,89	1,671	4,60	Cuarzo
55,33	1,659	2,72	Cuarzo
55,56	1,653	3,43	Circón
57,49	1,602	5,67	Corindón
59,97	1,541	9,52	Cuarzo, Circón
61,31	1,511	0,52	Circón, Corindón
62,85	1,477	1,54	Circón, Caolinita
64,03	1,453	1,62	Cuarzo
65,10	1,432	0,24	Feldespato
65,86	1,417	0,22	Cuarzo
66,51	1,405	1,79	Corindón
66,72	1,401	0,94	Feldespato
67,74	1,382	7,65	Cuarzo
68,14	1,375	9,28	Cuarzo
68,32	1,372	7,99	Cuarzo

**C.3.2 Difracción de rayos X. Muestra: Probeta E8AI-1140**

Fases identificadas:

- Q=** Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ )      **Feld K=** Feldespato potasico ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )  
**Zr=** Circón ( $\text{ZrSiO}_4$ )      **A=** Aluminato de cinc ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ )  
**C=** Corindón ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )      **Ab=** Albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )

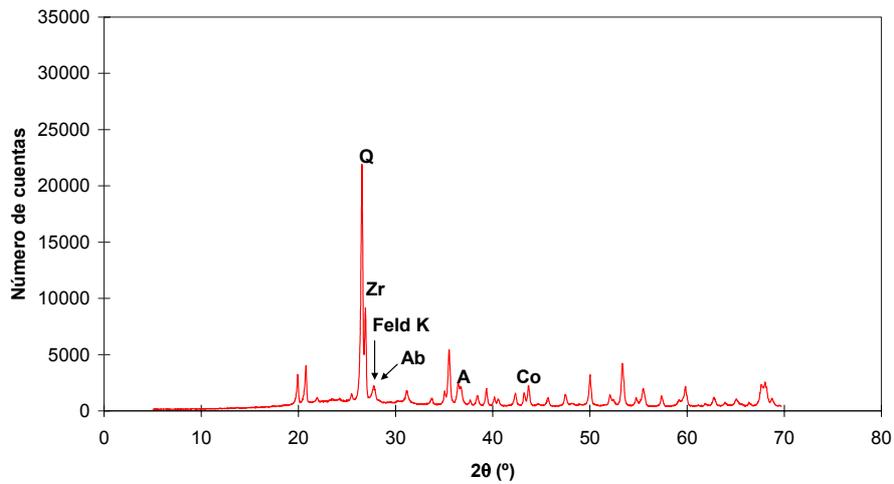


Figura C. 17 Difractograma de la muestra E8AI-1140°C.

Tabla C. 20 Difracción de rayos X. Muestra: Probeta E8AI-1140

2θ(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
20,09	4,416	12,82	Circón
20,95	4,237	16,58	Cuarzo
22,09	4,020	3,44	Feldespato
23,45	3,790	2,38	Feldespato
24,44	3,638	2,74	Feldespato
25,64	3,472	4,65	Corindón
26,70	3,336	100,00	Cuarzo
27,07	3,292	40,31	Circón
27,90	3,195	8,24	Feldespato
30,35	2,943	1,94	Feldespato
31,28	2,857	6,13	Aluminato de cinc, Feldespato
33,92	2,641	2,80	Circón
35,21	2,547	6,15	Corindón
35,66	2,516	23,18	Circón

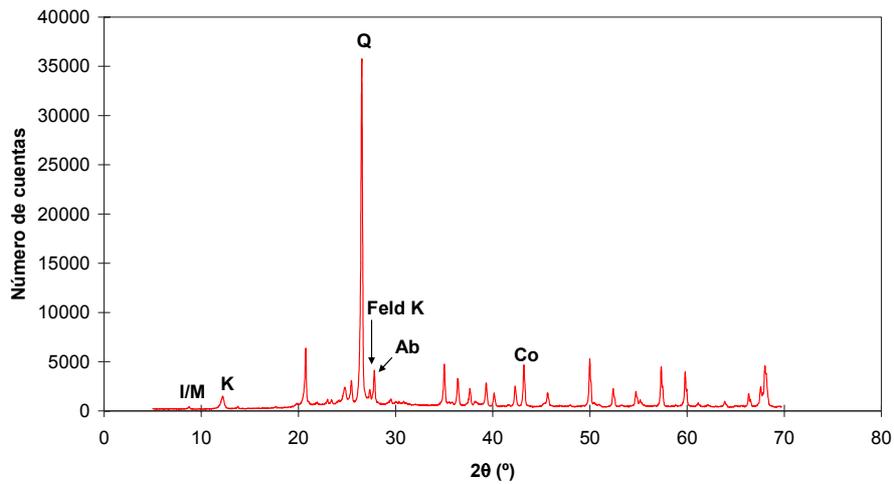
Continuación tabla C.20.

2θ(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
36,59	2,454	9,76	Cuarzo
36,94	2,431	7,25	Aluminato de cinc
37,83	2,376	2,43	Corindón
38,56	2,333	4,30	Circón
39,52	2,278	7,27	Cuarzo
40,34	2,234	3,75	Cuarzo
40,70	2,215	2,93	Circón
42,50	2,125	5,20	Cuarzo
43,38	2,085	5,34	Corindón
43,84	2,063	8,21	Circón
44,81	2,021	0,87	Feldespató
45,87	1,977	3,37	Cuarzo
47,60	1,909	4,44	Circón
48,34	1,881	1,07	Feldespató
50,17	1,817	12,87	Cuarzo
52,19	1,751	4,50	Circón
52,56	1,740	2,70	Corindón
53,49	1,712	17,68	Circón
54,92	1,670	3,59	Cuarzo
55,65	1,650	7,32	Circón, Cuarzo
57,51	1,601	4,27	Corindón
59,34	1,556	2,36	Aluminato de cinc
59,99	1,541	8,19	Cuarzo, Circón
62,06	1,494	0,89	Circón
62,92	1,476	3,66	Circón
64,06	1,452	1,57	Cuarzo
65,20	1,430	2,82	Aluminato de cinc
66,50	1,405	1,46	Corindón
67,78	1,382	8,96	Circón, Cuarzo
68,19	1,374	9,52	Corindón, Cuarzo
68,90	1,362	3,05	Circón

**C.3.3 Difracción de rayos X. Muestra: Probeta E16Al-CRUDO**

Fases identificadas:

- Q**= Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ )      **Feld K**= Feldespato potasico ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )  
**C**= Corindón ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )      **I/M**= Illita/ M. Moscovita ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ )  
**K**= Caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )      **Ab**= Albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )



**Figura C. 18 Difractograma de la muestra E16Al-CRUDO.**

**Tabla C. 21 Difracción de rayos X. Muestra: Probeta E16Al-CRUDO**

2θ(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
8,94	9,889	0,73	Illita, Feldespato
12,37	7,150	3,59	Caolinita
13,92	6,357	0,72	Feldespato
17,82	4,975	0,42	Illita
19,98	4,442	1,16	Caolinita
20,92	4,242	16,87	Cuarzo
22,09	4,021	1,44	Feldespato
23,16	3,838	2,22	Feldespato
23,58	3,770	1,96	Feldespato
24,31	3,658	1,78	Illita
25,00	3,559	4,86	Caolinita
25,61	3,475	7,41	Corindón
26,68	3,338	100,00	Cuarzo, Illita
27,50	3,241	4,79	Feldespato

Continuación tabla C.22.

2θ(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
27,97	3,187	10,43	Feldespato
29,65	3,011	1,73	Feldespato
30,19	2,957	1,07	Feldespato
31,01	2,882	1,09	Feldespato
35,17	2,549	12,05	Corindón
35,99	2,493	0,97	Feldespato
36,54	2,457	7,93	Cuarzo
37,80	2,378	4,96	Corindón
38,32	2,347	1,23	Caolinita
39,47	2,281	6,70	Caolinita, Cuarzo
40,31	2,236	3,70	Cuarzo
41,83	2,158	0,43	Feldespato
42,45	2,128	5,81	Cuarzo
43,35	2,085	11,87	Corindón
45,81	1,979	3,97	Cuarzo
50,14	1,818	13,81	Cuarzo
50,56	1,804	1,17	Cuarzo
51,10	1,786	0,63	Feldespato
52,54	1,740	5,14	Corindón
52,72	1,735	2,46	Feldespato
53,44	1,713	0,45	Feldespato
54,88	1,671	4,45	Cuarzo
55,33	1,659	1,89	Cuarzo
57,49	1,602	11,45	Corindón
59,96	1,541	10,02	Cuarzo
61,31	1,511	1,03	Corindón
62,17	1,492	0,40	Feldespato
64,04	1,453	1,54	Cuarzo
65,11	1,431	0,28	Feldespato
66,51	1,405	3,56	Corindón
67,73	1,382	5,78	Cuarzo
68,14	1,375	11,00	Cuarzo
68,33	1,372	9,11	Cuarzo

**C.3.4 Difracción de rayos X. Muestra: Probeta E16Al-1140**

Fases identificadas:

**Q=** Cuarzo (SiO<sub>2</sub>)      **Feld K=** Feldespato potasico (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)  
**C=** Corindón (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)   **A=** Aluminato de cinc (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

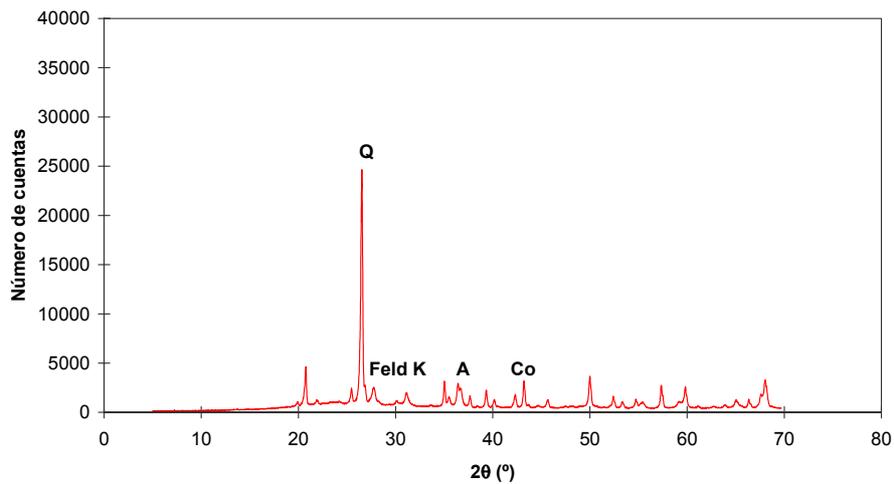


Figura C. 19 Difractograma de la muestra E16Al-1140°C.

Tabla C. 22 Difracción de rayos X. Muestra: Probeta E16Al-1140

2θ(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
20,10	4,414	2,31	Circón
20,94	4,239	16,67	Cuarzo
22,06	4,027	3,11	Feldespato
23,65	3,759	2,34	Feldespato
24,35	3,652	2,48	Feldespato
25,61	3,475	8,07	Corindón
26,69	3,337	100,00	Cuarzo
27,05	3,294	9,22	Circón
27,92	3,193	8,44	Feldespato
30,25	2,952	2,82	Feldespato
31,30	2,855	6,33	Aluminato de cinc, Feldespato
33,82	2,648	1,12	Circón
35,17	2,550	10,92	Corindón, Feldespato
35,65	2,517	4,68	Circón
36,56	2,455	10,09	Cuarzo

Continuación tabla C.23.

2θ(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
36,91	2,433	7,71	Aluminato de cinc
37,81	2,378	5,02	Corindón
38,56	2,333	0,85	Circón
39,49	2,280	7,15	Cuarzo
40,31	2,235	3,39	Cuarzo
42,49	2,126	5,49	Cuarzo
43,37	2,085	11,57	Corindón
43,83	2,064	1,41	Circón
44,84	2,020	0,94	Aluminato de cinc
45,83	1,979	3,51	Cuarzo
47,60	1,909	0,87	Circón
50,15	1,817	13,41	Cuarzo
51,60	1,770	0,42	Feldespato
52,56	1,740	5,02	Corindón
53,45	1,713	2,53	Circón
54,90	1,671	3,35	Cuarzo
55,64	1,651	2,44	Circón, Aluminato de cinc
57,49	1,602	9,33	Corindón
59,22	1,559	2,54	Aluminato de cinc
59,98	1,541	8,93	Cuarzo, Corindón
61,34	1,510	0,73	Corindón
62,86	1,477	0,61	Circón
64,03	1,453	1,42	Cuarzo
65,16	1,431	3,05	Aluminato de cinc
66,50	1,405	3,38	Corindón
67,75	1,382	5,75	Circón, Cuarzo
68,13	1,375	10,60	Cuarzo

## C.4 Resultados del análisis dilatométrico de los engobes ER y E8AIN

### C.4.1 Engobe ER

Tabla C. 23 Resultados del análisis dilatométrico del engobe ER

Temperatura (°C)	Dilatación ( $\Delta l/l_0$ (‰))	Coefficiente de dilatación $\alpha_{50-T} \cdot 10^7 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
100	0,6	68
200	1,3	71
300	2,1	75
400	3,0	79
500	4,1	85
550	4,7	91
600	5,7	101
650	6,0	96
700	6,1	91
750	6,4	88
800	6,6	86

$$\alpha_{50-300} = 75 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\gamma_{50-300} = 225 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\alpha_{300-500} = 99 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\gamma_{300-500} = 297 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\alpha_{500-650} = 126 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\gamma_{500-650} = 378 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

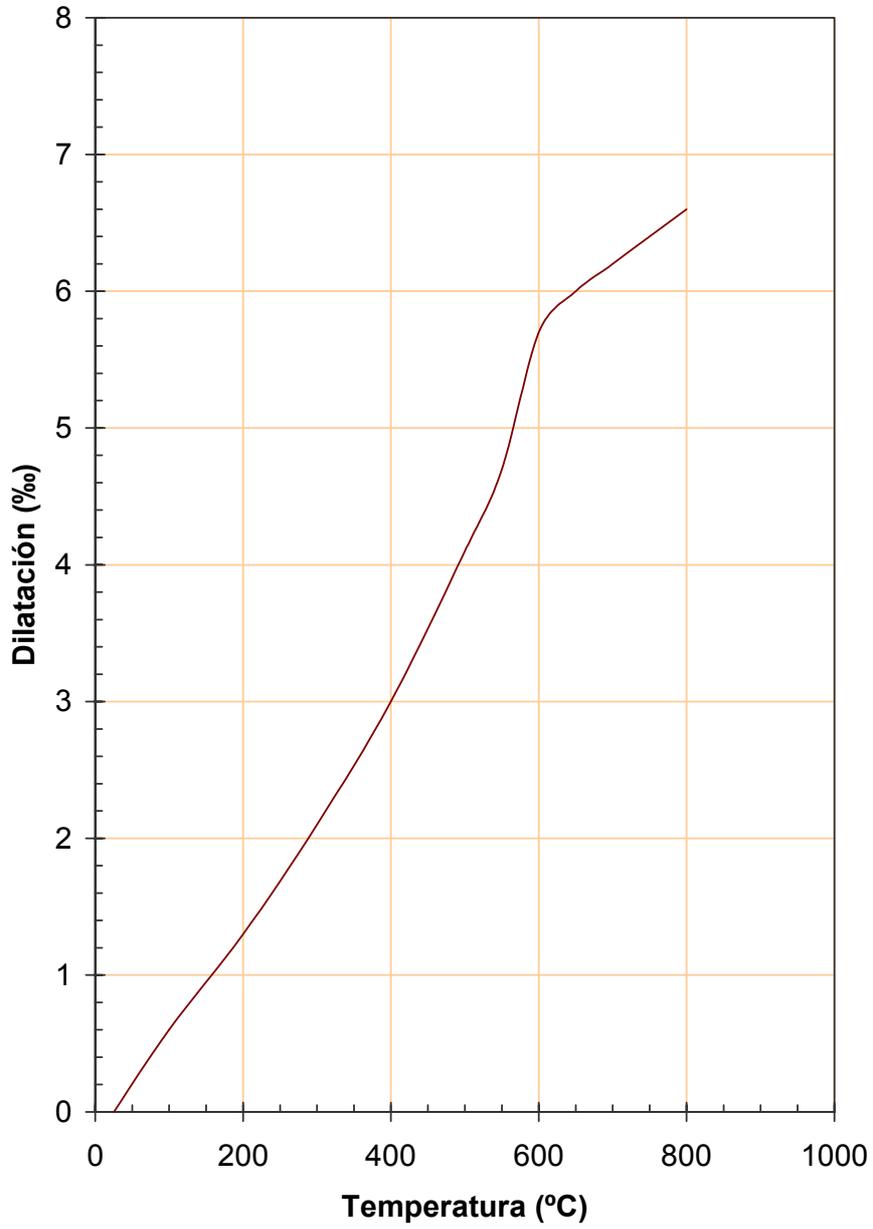


Figura C. 20 Análisis dilatométrico. Muestra: Engobe ER

### C.4.2 Engobe E8AIN

Tabla C. 24 Resultados del análisis dilatométrico del engobe E8AIN

Temperatura (°C)	Dilatación ( $\Delta l/l_0(\%)$ )	Coefficiente de dilatación $\alpha_{50-T} \cdot 10^7 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
100	0,5	63
200	1,1	64
300	1,9	67
400	2,6	70
500	3,5	75
550	4,1	78
600	4,9	85
650	5,1	82
700	5,4	80
750	5,7	79
800	6,1	78

$$\alpha_{50-300} = 67 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\gamma_{50-300} = 201 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\alpha_{300-500} = 84 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\gamma_{300-500} = 252 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\alpha_{500-650} = 106 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\gamma_{500-650} = 318 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

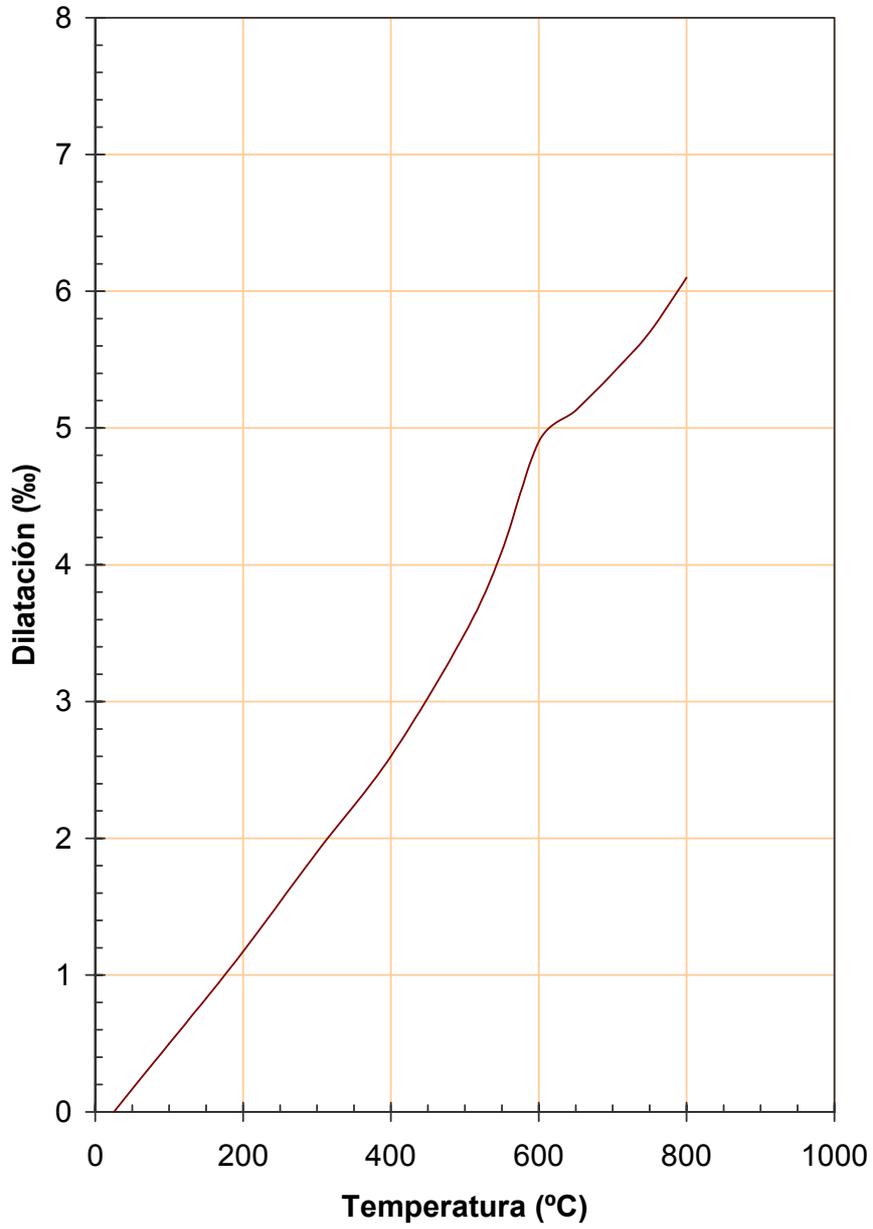


Figura C. 21 *Análisis dilatométrico. Muestra: Engobe E8AIN*

## D.1. Determinación de la opacidad de capas de vidriados cerámicos. Relación de contraste

### D.1.1. Puesta a punto del método

La elevada cantidad de fase vítrea que se forma durante la cocción de un esmalte cerámico hace inviable el uso del método de determinación de la opacidad de engobes en la determinación de la opacidad de vidriados cerámicos. Es por ello que se ha desarrollado un nuevo método, el cual se basa también en la determinación de la relación de contraste (ecuación D.1), pero en este caso los valores de  $R_n$  y  $R_b$  se han determinado de forma distinta.  $R_n$  corresponde a la reflectancia de una pieza obtenida tras aplicar el esmalte sobre el soporte cerámico de cocción roja y posterior cocción a la temperatura de trabajo.  $R_b$  corresponde a la reflectancia de una pieza, obtenida tras aplicar el mismo esmalte sobre el mismo soporte cerámico pero en este caso engobado, y cocida a la misma temperatura máxima. Es decir, en este caso el sustrato negro será el soporte cerámico y el sustrato blanco el soporte cerámico engobado. Dado que los parámetros son diferentes a los utilizados para la determinación de la relación de contraste en engobes, en este caso se ha denominado a RC como  $RC_V$  (Relación de contraste del vidriado), a  $R_n$  como  $R_{n_s}$  (reflectancia del esmalte aplicado sobre el soporte) y a  $R_b$  como  $R_{b_E}$  (reflectancia del esmalte aplicado sobre el soporte con engobe)

$$RC_V = \frac{R_{n_s}}{R_{b_E}} \quad [D.1]$$

A modo de ejemplo, a continuación se indica de forma detallada el método de operar y los resultados obtenidos en la determinación de la relación de contraste del vidriado FZR a la temperatura de 1100°C.

En la figura D.1 se presenta la curva de reflectancia obtenida para los sustratos utilizados como blanco (soporte con engobe) y negro (soporte sin engobe) para la determinación de la relación de contraste de capas de vidriado.

En la figura D.2 se ha representado las curvas de reflectancia obtenidas para piezas aplicadas con el esmalte E/FZR y cocidas a la temperatura de 1100°C.

Si se calcula la relación de contraste para cada longitud de onda se obtienen los resultados que se indican en la figura D.3. En ella se puede comprobar que el valor del parámetro relación de contraste depende de la longitud de onda. Como valor de la relación de contraste se toma el valor medio de los correspondientes a las diferentes longitudes de onda (línea discontinua en la figura D.3).

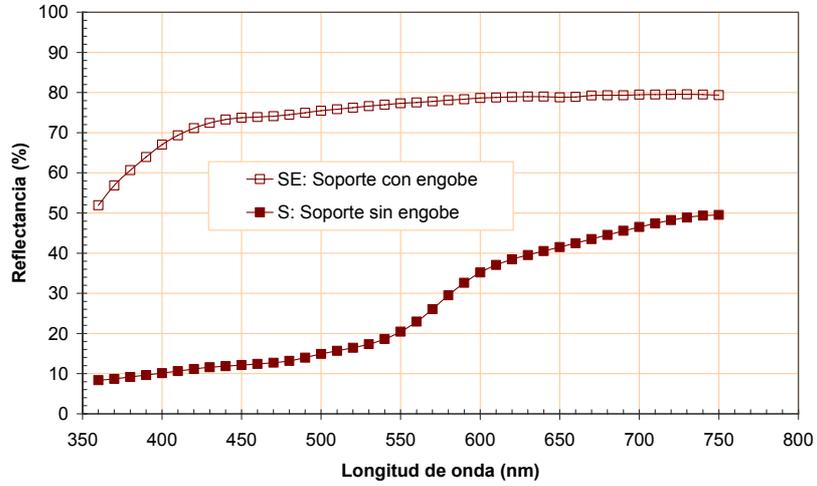


Figura D.1 Curvas de reflectancia de los sustratos que se han utilizado para determinar la relación de contraste.  $T_{m\acute{a}x} = 1100^{\circ}\text{C}$ .

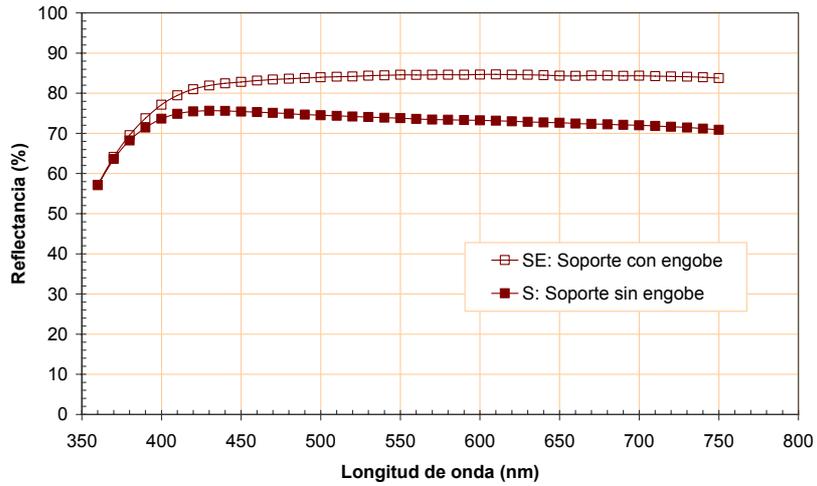
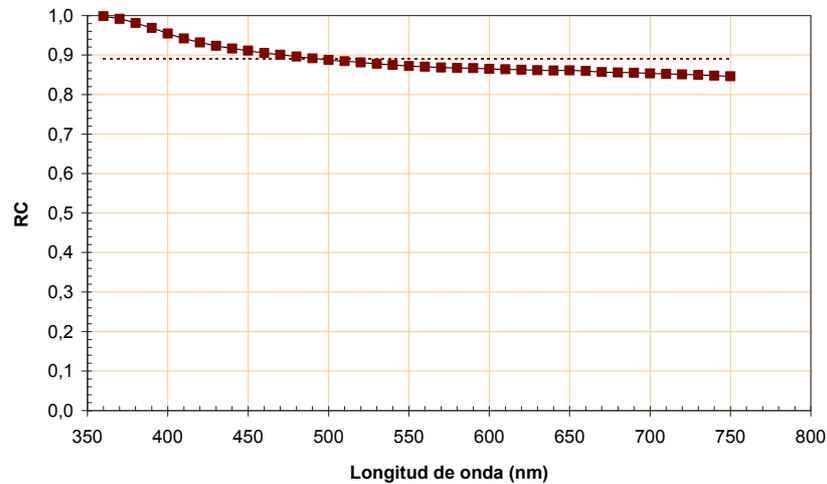


Figura D.2 Curvas de reflectancia de las piezas obtenidas tras la aplicación del esmalte E/FZR sobre soporte con engobe y soporte sin engobe.  $T_{m\acute{a}x} = 1100^{\circ}\text{C}$ .



**Figura D. 3** Resultados de la determinación de la relación de contraste para cada longitud de onda de la capa de vidrioado E/FZR, de espesor estándar.  $T_{máx}=1100^{\circ}\text{C}$ .

A modo de ejemplo, a continuación se indican los resultados de la determinación de la relación de contraste de un vidrioado con una opacidad baja (E/FZ0). En la figura D.4 se ha representado las curvas de reflectancia obtenidas para piezas aplicadas con el esmalte FZ0 y cocidas a la temperatura de  $1100^{\circ}\text{C}$ . En este caso, las diferencias existentes en las curvas de reflectancia de las piezas obtenidas utilizando soporte con engobe y sin engobe son superiores, lo cual pone de manifiesto su menor opacidad. Mediante la determinación de la relación de contraste para cada longitud de onda, figura D.5, se puede comprobar que, en este caso, el valor de la relación de contraste depende en mayor medida de la longitud de onda. Al igual que se ha realizado con el vidrioado E/FZR, como valor de la relación de contraste se toma el valor medio de los correspondientes a las diferentes longitudes de onda. A modo comparativo, en la tabla D.1 se indica el resultado de la determinación de la relación de contraste para los dos vidrioados.

**Tabla D. 1** Relación de contraste de las capas de vidrioado, empleando un espesor estándar.  $T_{máx}=1100^{\circ}\text{C}$ .

Vidriado	$RC_v$
E/FZR	$0,889\pm 0,013$
E/FZ0	$0,42\pm 0,05$

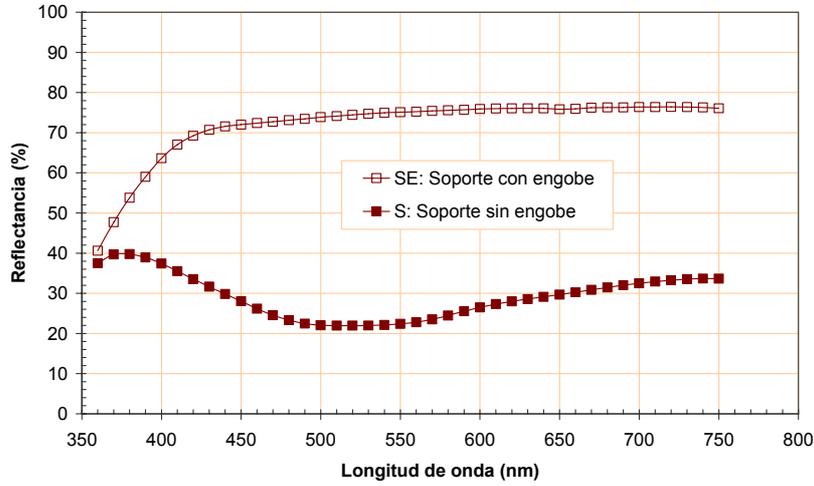


Figura D. 4 Curvas de reflectancia de las piezas obtenidas tras la aplicación del esmalte E/FZ0 sobre soporte con engobe y soporte sin engobe.  $T_{máx}=1100^{\circ}\text{C}$ .

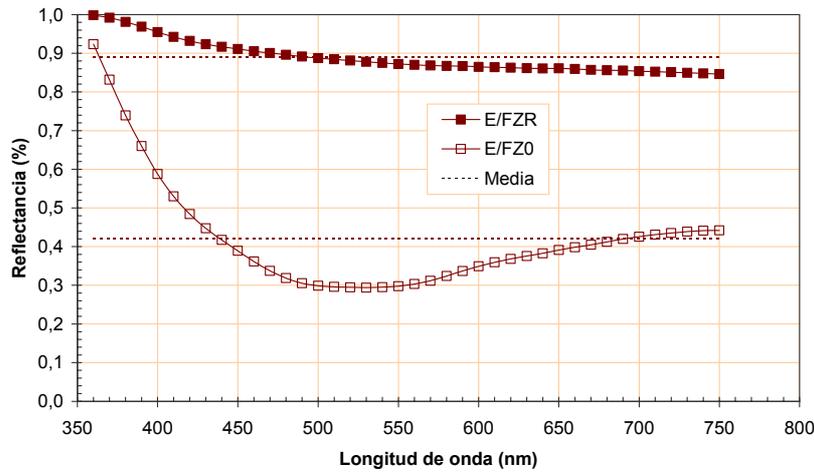


Figura D. 5 Resultados de la determinación de la relación de contraste para cada longitud de onda de la capa de vidrioado E/FZ0, de espesor estándar.  $T_{máx}=1100^{\circ}\text{C}$ .

El color del soporte utilizado varía con la temperatura de cocción, por lo tanto debe tenerse en cuenta que este ensayo sólo puede utilizarse de forma comparativa, empleando el mismo soporte en todos los casos y realizando los ensayos a la misma temperatura de cocción.

A modo de ejemplo se han realizado ensayos a diferentes temperaturas de cocción, pudiéndose comprobar que para este vidriado, el valor de la opacidad no varía en gran medida con la temperatura de cocción (tabla D.2).

**Tabla D. 2** *Relación de contraste de las capas de vidriado, empleando un espesor estándar y diferentes temperaturas de cocción.*

$T_{\text{máx}}$ (°C)	E/FZR	E/FZ0
1080	0,884±0,013	0,47±0,05
1100	0,889±0,013	0,42±0,05
1120	0,885±0,013	0,39±0,05
1140	0,867±0,013	0,38±0,05

Del mismo modo también se han realizado ensayos mediante la aplicación de capas de vidriado de diferente espesor. En la tabla D.3 se indica el espesor de la capa de vidriado, determinado mediante lupa estereoscópica y el valor de la relación de contraste correspondiente a dicha capa de vidriado. Como puede comprobarse, al aumentar el espesor de la capa de vidriado se produce un aumento de la opacidad. En ningún momento las capas del vidriado E/FZ0 llegan a presentar una opacidad del orden de la presentada por el vidriado E/FZR.

**Tabla D. 3** *Relación de contraste de las capas de vidriado en función del espesor.  $T_{\text{máx}} = 1100^{\circ}\text{C}$ .*

E/FZR		E/FZ0	
Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$RC_v$	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$RC_v$
143±6	0,850±0,013	134±10	0,40±0,05
192±5	0,896±0,013	181±7	0,43±0,05
265±9	0,928±0,008	259±11	0,44±0,04
310±8	0,943±0,006	306±9	0,46±0,04
371±9	0,963±0,005	385±6	0,53±0,04

## D.2. Resultados de la determinación del mecanismo de opacificación en el vidriado E/FZR

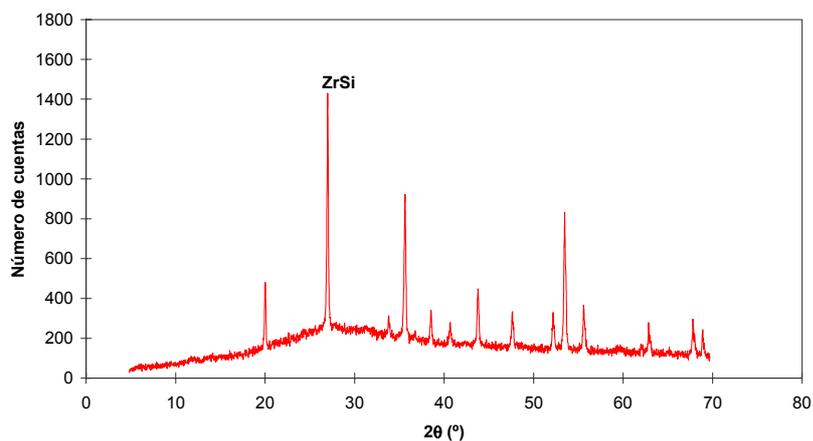
### D.2.1. Difracción de rayos X. Muestra: Frita FZR

La muestra no presentaba ninguna reflexión característica de ninguna fase cristalina.

**D.2.2. Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/FZR 1100°C**

**Fases identificadas:**

**ZrSi= Circón ( $ZrSiO_4$ )**



**Figura D. 6 Difractograma. Muestra: Vidriado E/FZR 1100°C**

**D.2.3. Difracción de rayos X. Muestra: Frita FZ0**

La muestra no presentaba ninguna reflexión característica de ninguna fase cristalina.

**D.2.4. Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/FZ0 1100°C**

La muestra no presentaba ninguna reflexión característica de ninguna fase cristalina.

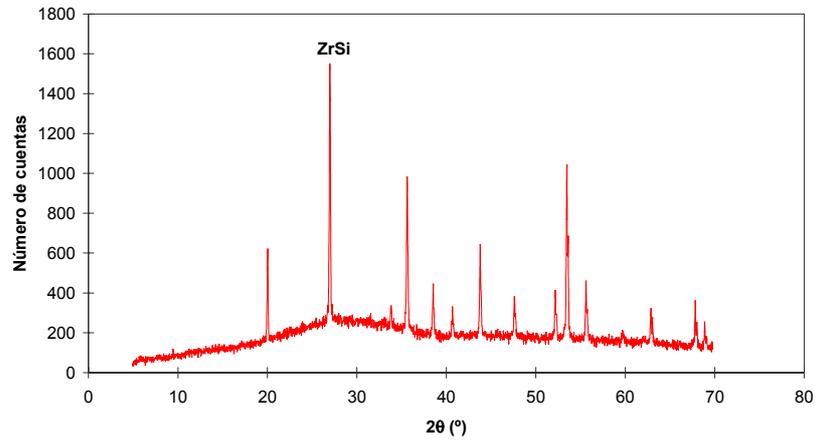
**D.3. Efecto de la variación del contenido en óxido de circonio en la frita sobre la presencia de infundidos**

**D.3.1. Difracción de rayos X. Muestra: Frita FZ4**

La muestra no presenta ninguna reflexión característica.

**D.3.2. Difracción de rayos X. Muestra: Frita FZ12**

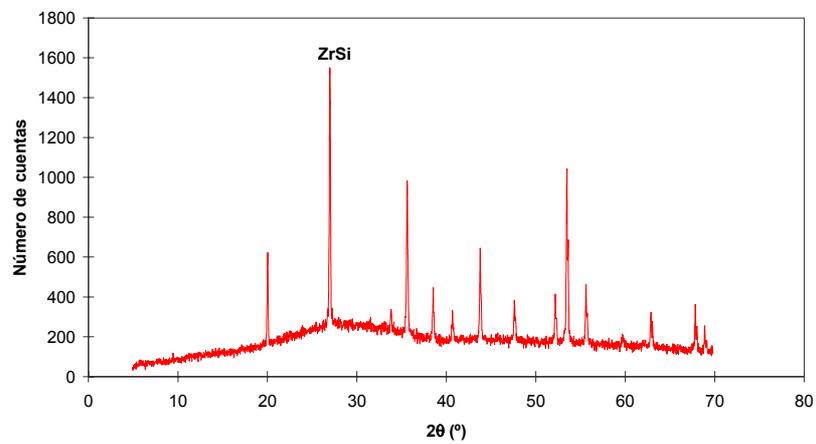
**Fase identificada: ZrSi= Circón ( $ZrSiO_4$ )**



**Figura D. 7 Difractograma. Muestra: Frita FZ12**

**D.3.3. Difracción de rayos X. Muestra: Frita FZ16**

**Fase identificada: ZrSi= Circón ( $ZrSiO_4$ )**



**Figura D. 8 Difractograma. Muestra: Frita FZ16**

#### D.4. Resultados de la determinación del efecto del $P_2O_5$ en fritas con bajo contenido en óxido de circonio

##### D.4.1. Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/FZ4 1100°C

Fases identificadas: ZrSi= Circón ( $ZrSiO_4$ )    WC\* = Carburo de wolframio

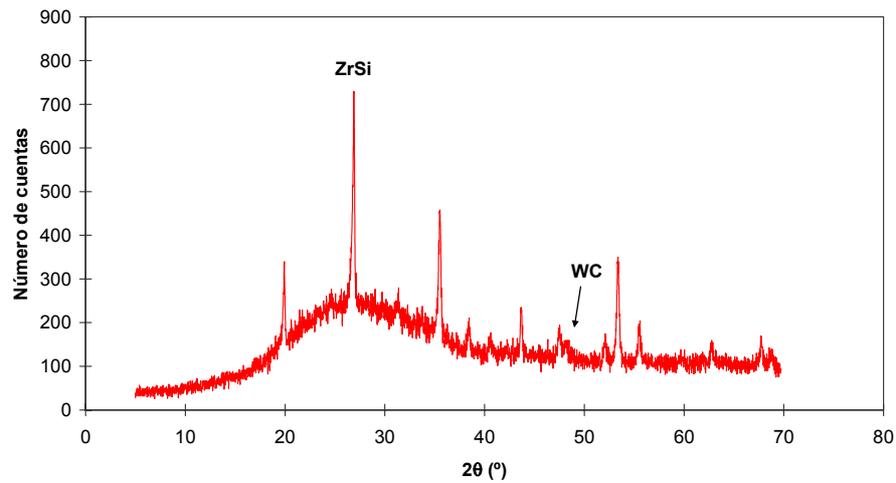


Figura D. 9 Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/FZ4 1100°C

---

\* La presencia de carburo de wolframio es debida a una contaminación del molino en el cual se ha molturado la muestra

**D.4.2. Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/FP1 1100°C**

**Fases identificadas:** ZrSi= Circón ( $ZrSiO_4$ )    WC\*= Carburo de wolframio

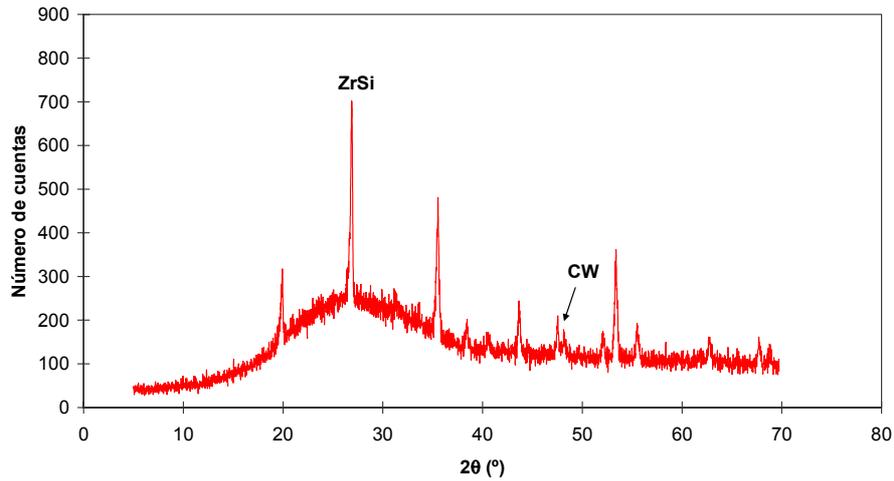


Figura D. 10 Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/FP1 1100°C

**D.4.3. Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/FP3 1100°C**

**Fases identificadas:** ZrSi= Circón ( $ZrSiO_4$ )

**Minoritarios:** CaP= Fosfato cálcico ( $Ca_3PO_4$ )<sub>2</sub>    ZrO= Badeleyita ( $ZrO_2$ )

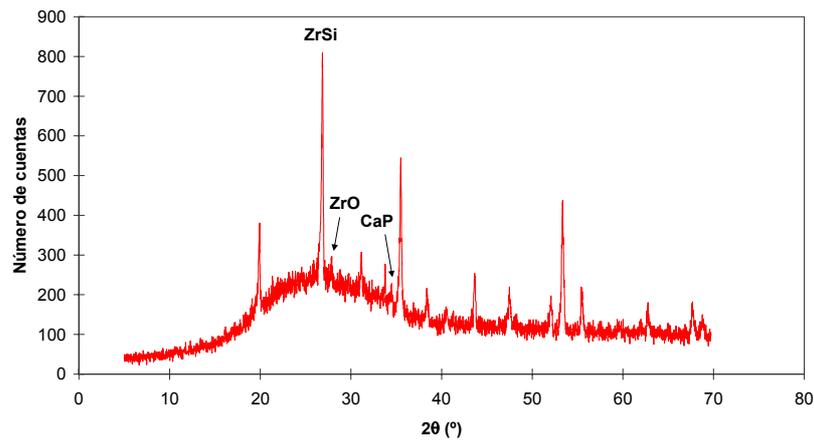


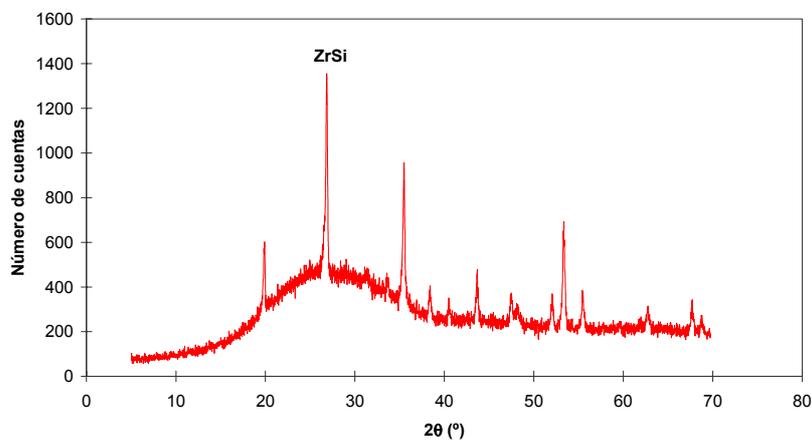
Figura D. 11 Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/FP3 1100°C

**Tabla D. 4** Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/FP3 1100°C.

2θ(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
20,07	4,422	37,7	Circón
27,00	3,301	100,0	<b>Circón</b>
28,02	3,183	8,23	<b>Badeleyita</b>
31,30	2,857	12,3	Fosfato cálcico; Badeleyita
33,84	2,642	7,12	Circón
34,63	2,598	7,40	<b>Fosfato cálcico</b>
35,64	2,518	64,4	Circón
38,55	2,335	12,2	Circón; Badeleyita
40,70	2,216	5,41	Circón; Badeleyita
43,81	2,066	22,2	Circón
47,65	1,908	15,2	Circón
52,21	1,752	12,2	Circón
53,50	1,712	56,8	Circón
55,62	1,652	17,7	Circón
59,71	1,548	2,88	Circón; Badeleyita
62,10	1,494	4,51	Circón; Badeleyita
62,90	1,477	11,7	Circón
67,82	1,381	12,7	Circón
68,91	1,361	8,79	Circón; Badeleyita

**D.4.4. Difracción de rayos X. Muestra: Superficie del vidriado E/FZ4 1100°C**

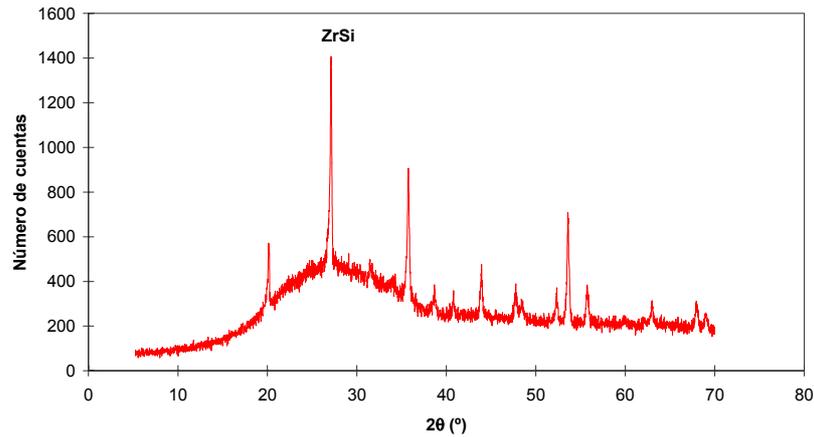
Fase identificada: ZrSi= Circón (ZrSiO<sub>4</sub>)



**Figura D. 12** Difractograma. Muestra: Vidriado E/FZ4 1100°C

**D.4.5. Difracción de rayos X. Muestra: Superficie del vidriado E/FP1 1100°C**

**Fase identificada: ZrSi= Circón ( $ZrSiO_4$ )**

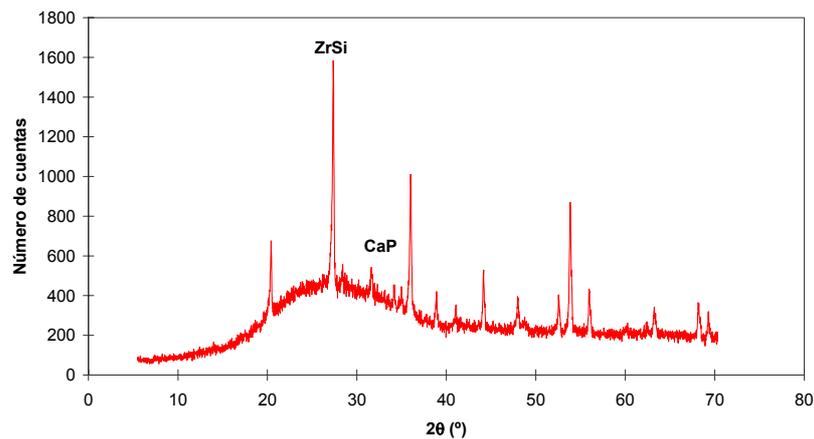


**Figura D. 13 Difractograma. Muestra: Superficie del vidriado E/FP1 1100°C**

**D.4.6. Difracción de rayos X. Muestra: Superficie del vidriado E/FP3 1100°C**

**Fases Identificadas: ZrSi= Circón ( $ZrSiO_4$ )**

**CaPO= Fosfato cálcico ( $Ca_3(PO_4)_2$ )**



**Figura D. 14 Difractograma. Muestra: Superficie del vidriado E/FP3 1100°C**

**Tabla D. 5** Difracción de rayos X. Muestra: Superficie del vidriado E/FP3 1100°C

2θ(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
20,07	4,422	37,7	Circón
27,00	3,301	100,0	<b>Circón</b>
28,02	3,183	8,23	Fosfato cálcico
31,30	2,857	12,3	<b>Fosfato cálcico</b>
33,84	2,648	7,12	Circón
34,63	2,590	7,40	Fosfato cálcico
35,64	2,518	64,4	Circón
38,55	2,335	12,2	Circón
40,70	2,216	5,41	Circón
43,81	2,066	22,2	Circón; Fosfato cálcico
47,65	1,908	15,2	Circón
52,21	1,752	12,2	Circón
53,50	1,712	56,8	Circón; Fosfato cálcico
55,62	1,652	17,7	Circón
59,71	1,548	2,88	Circón
62,10	1,494	4,51	Circón
62,90	1,477	11,7	Circón
67,82	1,381	12,7	Circón
68,91	1,361	8,79	Circón

**D.4.7. Ensayo de fusión. Muestra: E/FZ4, E/FP1, E/FP3**

En la figura D.18 se indican las curvas de contracción de los diferentes esmaltes en función de la temperatura.

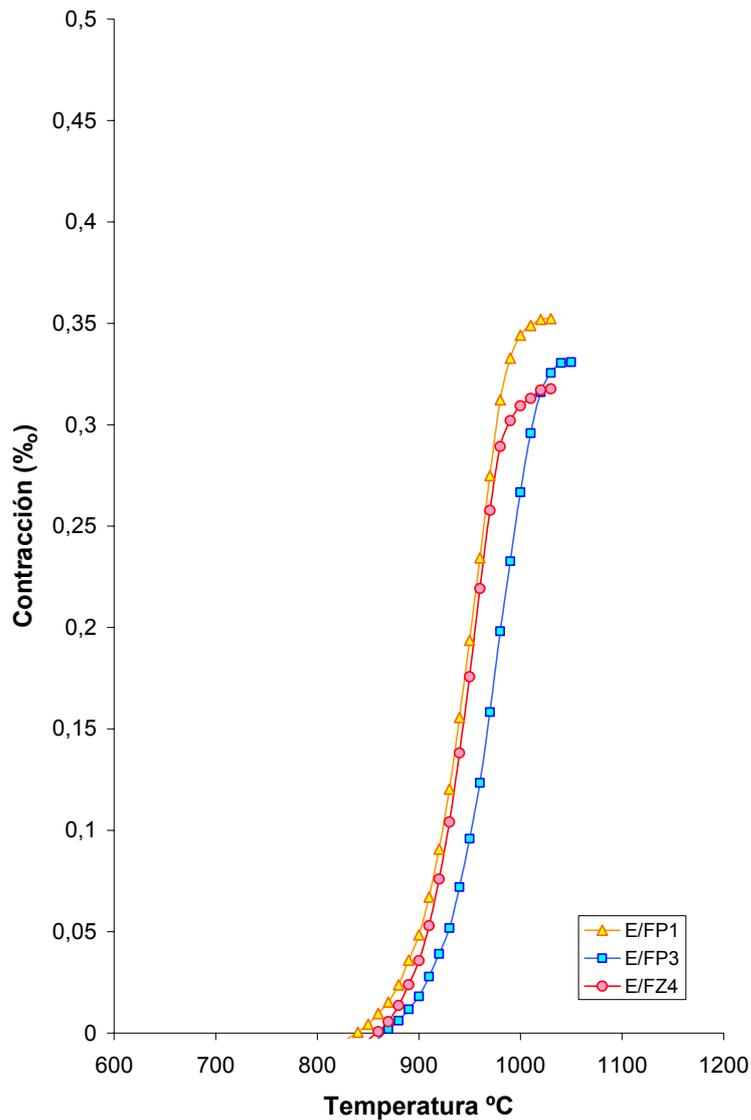


Figura D. 15 Ensayo de fusión. Muestra: E/FZ4, E/FP1, E/FP3

## D.5. Resultados de la determinación del efecto del P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fritas con TiO<sub>2</sub>

### D.5.1. Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/T 1100°C

Fases identificadas: **Ti** = Titanita (CaTiO(SiO<sub>4</sub>)) **W** = Wollastonita (CaSiO<sub>3</sub>)

Trazas: **Di** = Diópsido (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)

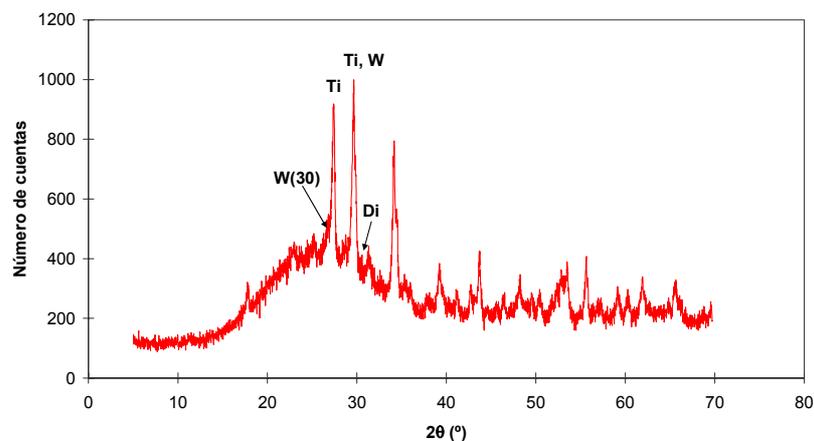


Figura D. 16 Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/T 1100°C

Tabla D. 6 Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/T 1100°C.

2θ(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
17,99	4,929	11,8	Titanita; Wollastonita
23,15	3,841	15,1	Wollastonita
25,39	3,507	21,7	Wollastonita
27,63	3,228	85,0	<b>Titanita</b> ; Diópsido; Wollastonita
29,80	2,997	100,0	Titanita; <b>Diópsido</b> ; <b>Wollastonita</b>
31,51	2,838	19,8	Titanita; Diópsido
34,33	2,611	83,5	Titanita; Wollastonita
34,64	2,589	43,9	Titanita; Diópsido
35,50	2,528	12,5	Diópsido; Wollastonita
36,37	2,469	18,8	Wollastonita
38,02	2,366	6,29	Titanita; Diópsido; Wollastonita
39,35	2,289	22,6	Titanita; Wollastonita
40,39	2,233	3,96	Titanita; Diópsido; Wollastonita
41,27	2,187	10,6	Wollastonita
42,84	2,110	10,1	Titanita; Diópsido
43,85	2,064	26,9	Titanita; Diópsido; Wollastonita
45,80	1,980	4,68	Titanita; Diópsido; Wollastonita

Continuación de la tabla D.7

2θ(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
46,54	1,951	6,90	Titanita; Wollastonita
48,39	1,880	15,9	Titanita; Wollastonita
49,75	1,832	10,7	Diópsido; Wollastonita
50,55	1,805	9,55	Titanita; Diópsido; Wollastonita
52,49	1,743	13,7	Titanita
52,96	1,728	19,1	Titanita; Diópsido; Wollastonita
53,68	1,707	26,0	Titanita; Wollastonita
55,80	1,646	31,6	Titanita; Diópsido; Wollastonita
57,28	1,606	6,16	Titanita; Wollastonita
59,31	1,556	14,2	Titanita; Diópsido; Wollastonita
60,45	1,529	13,52	Titanita; Diópsido; Wollastonita
62,08	1,493	1,3	Titanita; Diópsido; Wollastonita
65,01	1,433	6,38	Diópsido; Wollastonita
65,55	1,422	12,7	Titanita; Diópsido; Wollastonita

**D.5.2. Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/TP1 1100°C**

Fases identificadas:

**Ti** = Titanita ( $\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$ )

**Hp** = Hidroxilapatito ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ )

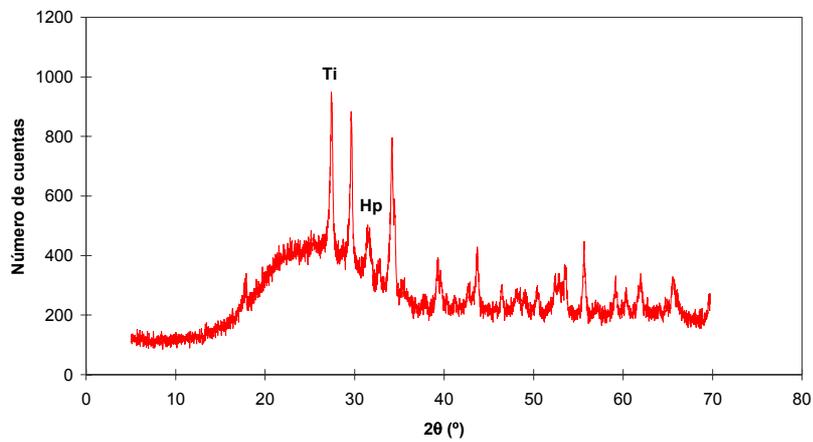


Figura D. 17 Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/TP1 1100°C

**Tabla D. 7** Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/TP1 1100°C.

2θ(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
18,02	4,920	16,33	Titanita
27,64	3,226	95,89	<b>Titanita</b>
29,77	3,000	95,75	Titanita
31,81	2,812	29,24	<b>Hidroxilapatito</b>
32,99	2,714	12,37	Hidroxilapatito
34,34	2,611	100,00	Titanita
34,65	2,588	54,69	Titanita
35,63	2,519	8,76	Hidroxilapatito
38,15	2,358	4,99	Titanita
39,45	2,284	27,45	Titanita; Hidroxilapatito
39,77	2,266	22,09	Titanita; Hidroxilapatito
40,48	2,228	6,20	Titanita; Hidroxilapatito
41,34	2,183	4,12	Titanita
42,90	2,107	15,34	Titanita
43,87	2,063	39,03	Titanita; Hidroxilapatito
46,63	1,947	17,21	Titanita
48,25	1,886	11,59	Titanita; Hidroxilapatito
49,10	1,855	9,18	Titanita
50,58	1,804	13,51	Titanita; Hidroxilapatito
52,55	1,741	20,46	Titanita
53,02	1,727	23,59	Titanita; Hidroxilapatito
53,75	1,705	26,62	Titanita
55,81	1,645	47,39	Titanita; Hidroxilapatito
57,23	1,609	3,64	Titanita; Hidroxilapatito
59,27	1,558	19,06	Titanita
60,50	1,530	14,25	Titanita; Hidroxilapatito
62,11	1,494	21,06	Titanita
64,91	1,436	7,39	Titanita
65,74	1,420	23,77	Titanita
69,74	1,347	16,43	Titanita

**D.5.3. Análisis térmico diferencial. Muestra: Esmalte E/T**

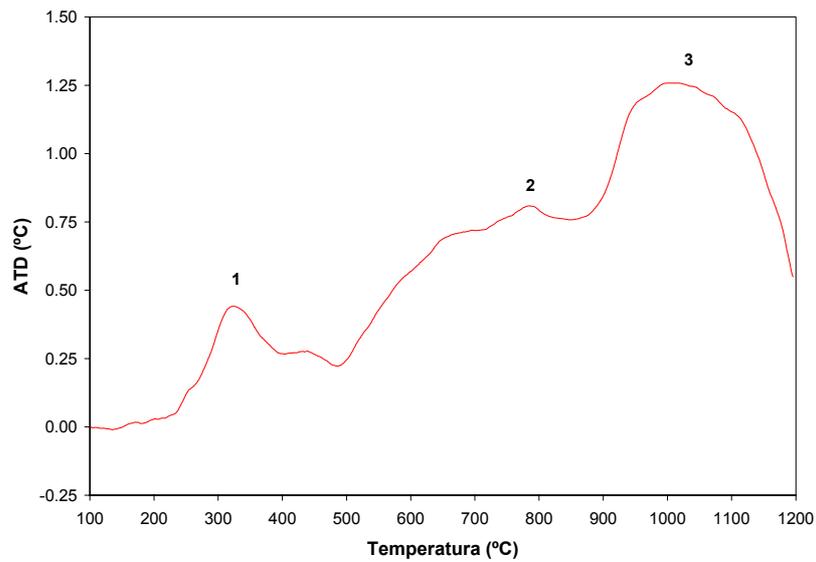
Picos observados.

Nº	Tipo de pico	Inicio de pico Onset (°C)	Temperatura (°C)
1	Exotérmico	260	322
2	Exotérmico	709	783
3(*)	Exotérmico	860	1016

(\*) No se presenta un pico definido

Interpretación.

Pico Nº	Origen
1	Combustión de materia orgánica
2	Posible cristalización
3	Posible cristalización



**Figura D. 18 Análisis térmico diferencial. Muestra: Esmalte E/T**

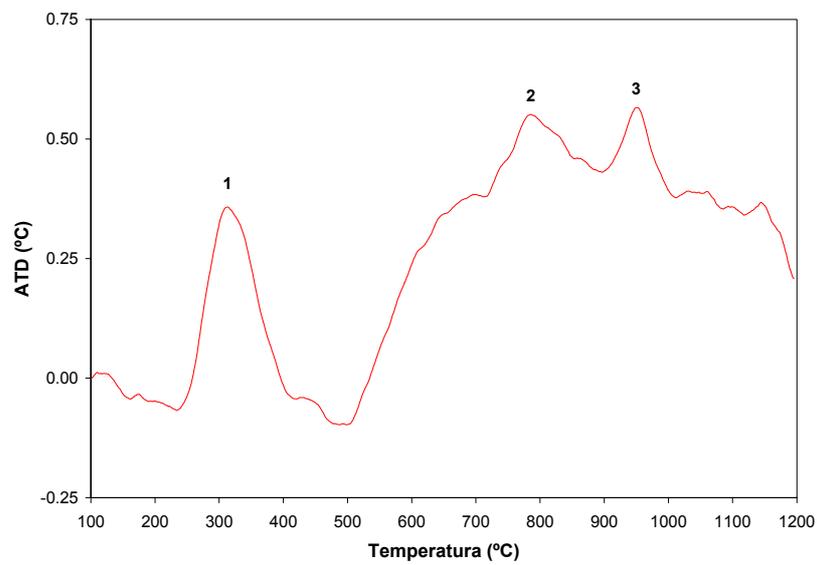
**D.5.4. Análisis térmico diferencial. Muestra: Esmalte E/TP1**

Picos observados.

Nº	Tipo de pico	Inicio de pico Onset (°C)	Temperatura (°C)
1	Exotérmico	234	316
2	Exotérmico	714	784
3	Exotérmico	891	948

Interpretación.

Pico Nº	Origen
1	Combustión de materia orgánica
2	Posible cristalización
3	Posible cristalización



**Figura D. 19 Análisis térmico diferencial. Muestra: Esmalte E/TP1**

**D.5.5. Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/T 800°C**

La muestra no presentaba ninguna reflexión característica de ninguna fase cristalina siendo por consiguiente amorfa.

**D.5.6. Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/T 900°C**

Fases identificadas:

Ti = Titanita ( $\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$ )

W = Wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ )

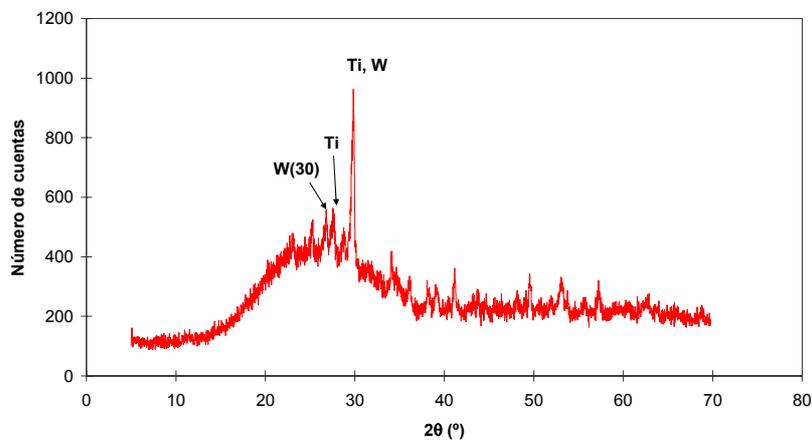


Figura D. 20 Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/T 900°C

Tabla D. 8 Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/T 900°C.

2θ(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
11,60	7,626	2,30	Wollastonita
17,98	4,932	3,20	Titanita
23,27	3,822	11,9	Wollastonita
25,41	3,504	21,1	Wollastonita; Titanita
26,98	3,304	31,3	Wollastonita
27,71	3,218	33,1	Wollastonita; <b>Titanita</b>
28,90	3,089	22,9	Wollastonita
30,00	2,977	100,0	<b>Wollastonita</b> ; Titanita
31,96	2,800	10,2	Wollastonita
34,24	2,618	18,8	Titanita
34,79	2,578	13,8	Wollastonita; Titanita
36,30	2,474	12,2	Wollastonita; Titanita
38,35	2,347	8,53	Wollastonita
39,24	2,295	10,8	Wollastonita; Titanita
41,30	2,185	22,7	Wollastonita; Titanita

Continuación tabla D.9

2θ(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
43,40	2,084	4,82	Titanita
43,98	2,058	7,27	Titanita
44,80	2,022	6,05	Wollastonita; Titanita
48,29	1,884	7,12	Wollastonita; Titanita
49,15	1,853	5,04	Wollastonita; Titanita
49,67	1,835	16,6	Wollastonita; Titanita
50,76	1,798	3,11	Wollastonita; Titanita
52,12	1,754	5,68	Wollastonita; Titanita
53,23	1,720	16,5	Wollastonita; Titanita
53,91	1,700	7,02	Titanita
55,83	1,646	6,43	Titanita
57,37	1,605	13,7	Wollastonita; Titanita
59,11	1,562	4,45	Titanita
60,63	1,527	5,32	Wollastonita; Titanita
62,88	1,477	7,27	Wollastonita; Titanita
69,03	1,358	2,72	Wollastonita; Titanita

**D.5.7. Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/T 1200°C**

Fases identificadas: Ti = Titanita (CaTiO(SiO<sub>4</sub>))

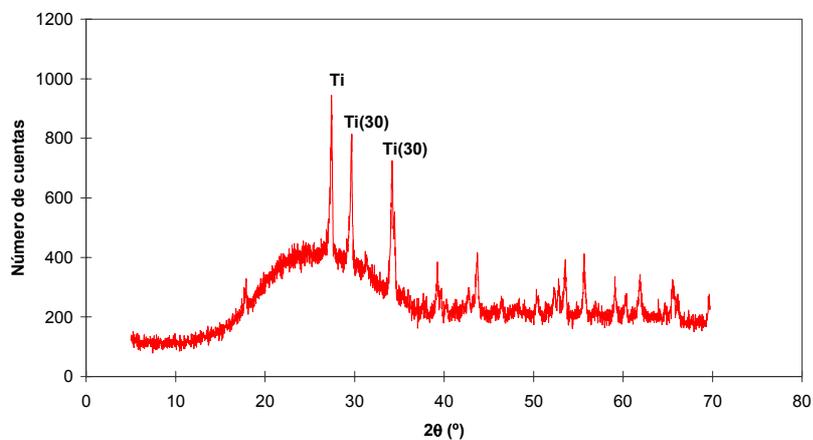


Figura D. 21 Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/T 1200°C

**Tabla D. 9** Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/T 1200°C.

2θ(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
18,00	4,926	11,8	Titanita
27,57	3,234	100,0	<b>Titanita</b>
29,82	2,996	73,7	Titanita
31,48	2,841	12,6	Titanita
34,35	2,610	81,6	Titanita
34,63	2,589	51,9	Titanita
37,92	2,372	4,17	Titanita
39,40	2,285	25,8	Titanita
39,79	2,265	13,7	Titanita
40,42	2,231	6,39	Titanita
42,91	2,107	14,2	Titanita
43,87	2,063	35,2	Titanita
45,64	1,987	4,00	Titanita
46,61	1,948	9,26	Titanita
48,32	1,883	5,53	Titanita
49,09	1,855	5,45	Titanita
50,57	1,804	11,0	Titanita
52,48	1,743	16,2	Titanita
52,97	1,728	20,2	Titanita
53,74	1,705	24,6	Titanita
55,80	1,647	35,2	Titanita
57,08	1,613	6,27	Titanita
59,25	1,559	19,6	Titanita
60,50	1,530	13,4	Titanita
62,07	1,495	21,5	Titanita
65,67	1,421	21,7	Titanita
66,28	1,408	10,2	Titanita

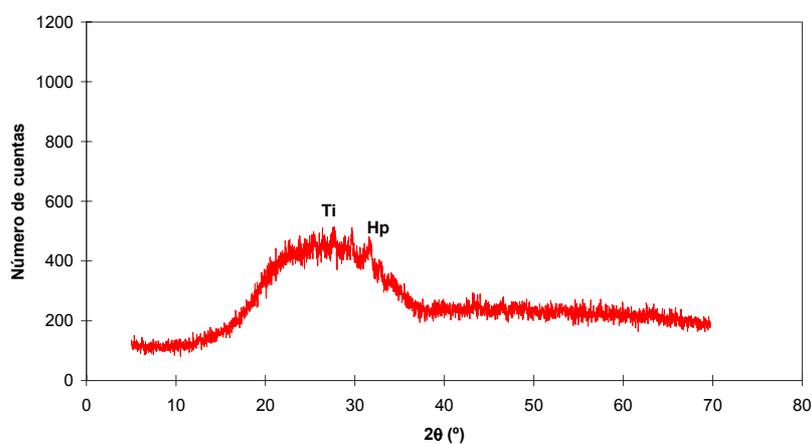
**D.5.8. Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/TP1 800°C**

La muestra no presentaba ninguna reflexión característica de ninguna fase cristalina siendo por consiguiente amorfa

**D.5.9. Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/TP1 900°C**

**Fases identificadas:**

**Ti** = Titanita ( $\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$ )      **Hp** = Hidroxilapatito ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ )



**Figura D. 22** Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/TP1 900°C

**Tabla D. 10** Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/TP1 900°C.

2θ(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
22,63	3,927	17,7	Hidroxiapatito
25,64	3,473	46,4	Hidroxiapatito
26,62	3,348	55,0	Titanita
27,89	3,198	86,6	Hidroxiapatito; <b>Titanita</b>
29,87	2,990	98,3	Titanita
31,87	2,807	100,0	<b>Hidroxiapatito</b> ; Titanita
32,98	2,715	48,4	Hidroxiapatito
34,17	2,623	22,0	Hidroxiapatito; Titanita
43,44	2,082	21,8	Hidroxiapatito; Titanita
46,68	1,945	13,7	Titanita
57,57	1,600	17,3	Hidroxiapatito; Titanita
62,78	1,478	18,6	Hidroxiapatito; Titanita

**D.5.10. Difracción de rayos X. Muestra: Vidriado E/TP1 1200°C**

**Fases identificadas:**

**Ti** = Titanita (CaTiO(SiO<sub>4</sub>))    **Hp** =Hidroxiapatito (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH))

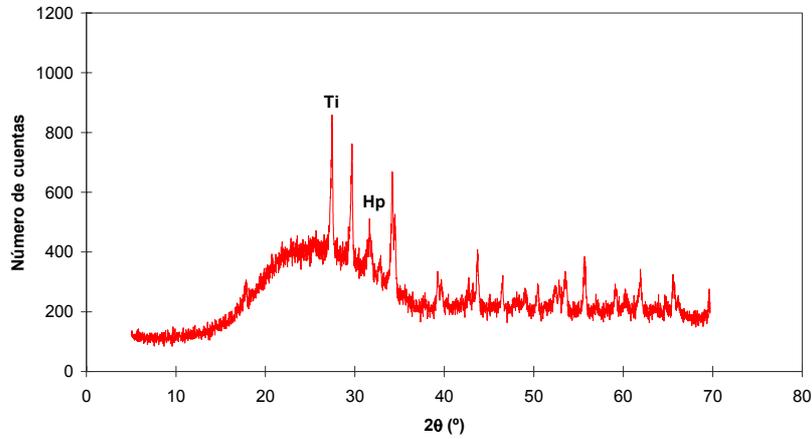


Figura D. 23 Difracción de rayos X. Muestra: E/TP1 1200°C

Tabla D. 11 Difracción de rayos X. Muestra: "E/TP1 1200°C".

2θ(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
18,00	4,926	11,6	Titanita
25,58	3,482	18,6	Hidroxiapatito
27,63	3,228	100,0	<b>Titanita</b>
29,84	2,993	89,6	Titanita
31,83	2,811	35,5	<b>Hidroxiapatito</b>
33,03	2,711	18,8	Hidroxiapatito
34,38	2,608	70,4	Titanita
34,67	2,586	45,5	Titanita
37,94	2,371	3,89	Titanita
39,43	2,285	20,3	Titanita
39,80	2,264	15,4	Titanita; Hidroxiapatito
42,87	2,109	11,5	Titanita
43,89	2,062	33,2	Titanita
46,66	1,946	16,7	Titanita; Hidroxiapatito
49,20	1,851	10,8	Titanita; Hidroxiapatito
50,62	1,802	14,3	Titanita; Hidroxiapatito
52,53	1,741	14,6	Titanita
52,99	1,727	15,5	Titanita; Hidroxiapatito
53,68	1,707	25,6	Titanita
55,82	1,645	32,2	Titanita; Hidroxiapatito
57,15	1,611	5,65	Titanita; Hidroxiapatito
59,36	1,556	15,3	Titanita
60,49	1,530	9,77	Titanita; Hidroxiapatito
62,07	1,495	21,7	Titanita
64,09	1,451	13,0	Hidroxiapatito
65,66	1,420	17,3	Titanita

## E.1 Comunicaciones a cursos y congresos

### Apéndice E.1.1

BOU, E.; MORENO, A.; ESCARDINO, A.; BORDES, M.C

Método para la determinación de la opacidad de capas de engobes  
cerámicos

*XLIII Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*

*Manises, 19-22 Noviembre, 2003*



**Método para la determinación de la opacidad de capas de engobes cerámicos**

E. BOU; A. MORENO; A. ESCARDINO; M.C. BORDES  
 Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas  
 Universitat Jaume I. Castellón. España.

**1** introducción

Una de las funciones de los engobes cerámicos es la de ocultar el color del soporte que reciben, atenuando de este modo los posibles cambios de color que aparecen en éste, ocasionados por variaciones en el proceso productivo (ciclo de cocción, prensado, materias primas, etc.). Los engobes cerámicos, sobre todo los utilizados en la fabricación de baldosas cerámicas de pasta roja, deben presentar una opacidad elevada para disminuir la influencia del color del soporte en el color final de la pieza.

Actualmente no existen métodos estandarizados para la determinación de esta propiedad, recurriendo a medidas del color de piezas aplicadas con engobe para conocer la opacidad de este material. Normalmente se asocia una opacidad más alta a aquellos engobes que dan lugar a piezas acabadas más blancas.

En otros sectores como los de fabricación de papel, pinturas y porcelana dental, para determinar la opacidad de los materiales se utilizan métodos normalizados o estandarizados, basados en la determinación de la relación de contraste [1-4].

Estos métodos consisten, a grandes rasgos, en obtener la reflectancia del material aplicado (capas de pintura) o depositado (papel o porcelana) sobre fondo negro (Rn) y sobre fondo blanco (Rb). La relación de contraste se define como el cociente entre la reflectancia obtenida sobre el fondo negro y la obtenida sobre el fondo blanco:

$$RC = \frac{Rn}{Rb}$$

Al intentar aplicar estos métodos para determinar la opacidad de capas de engobes cerámicos aparecieron varios problemas, derivados de la imposibilidad de obtener capas de engobes sobre soportes blancos y negros. Debido a ello, se procedió a desarrollar un método de trabajo propio que permitiera determinar la relación de contraste (opacidad) de capas de engobe. El método se validó mediante la determinación de la opacidad de capas de engobe con distinta proporción del agente opacificante habitualmente utilizado en este tipo de composiciones (óxido).

El método desarrollado consiste en la obtención de capas de engobe de diferente grosor sobre un sustrato (papel satinado) que, después de secarse, permite la separación de aquellas y su posterior cocción a la temperatura máxima empleada industrialmente (1140°C).

A la capa obtenida se le determina su curva de reflectancia, mediante un espectrofotómetro, sobre un material negro (fondo negro) y sobre un material blanco (fondo blanco), pudiéndose obtener de este modo la relación de contraste. A dicha capa también se le determina su espesor (mediante medidor de espesor de inducción magnética), ya que la relación de contraste depende en gran medida de este parámetro. La representación de la variación de la relación de contraste con el espesor permite obtener una curva a partir de la cual se puede conocer la relación de contraste para cualquier espesor.

El método se puso a punto empleando una composición de engobe industrial, y para validarlo se procedió a eliminar el óxido de esta composición.

En la figura 1 se presenta la curva de reflectancia obtenida para los materiales blanco y negro empleados como fondos en la realización de los ensayos. A modo de ejemplo, en la figura 2 se ha representado las curvas de reflectancia obtenidas para una capa del engobe industrial de 119 µm de espesor, determinadas superponiendo dicha capa sobre el soporte blanco y sobre el soporte negro. En la figura 3 se ha representado igualmente las dos curvas de reflectancia obtenidas para una capa del mismo engobe de 390 µm de espesor, pudiéndose comprobar que las diferencias entre ambas curvas son menores, lo que indica la mayor opacidad de la capa de engobe de mayor espesor.

En la tabla 1 se indican los resultados de las determinaciones de la relación de contraste realizadas sobre capas de engobe de diferente espesor. Se obtuvieron capas con tres aplicadores distintos, y para un mismo aplicador se realizaron dos ensayos.

**2** experimental

**3** resultados

**5** bibliografía

Tabla 1. Resultados de la determinación de la relación de contraste (RC) de capas del engobe industrial

Espesor en óxido (µm)	Rn	Rb	RC
119	67,143	77,997	0,861
119	70,742	77,965	0,907
119	70,742	77,768	0,909
390	78,500	77,961	0,982

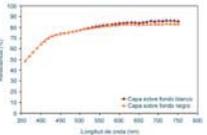
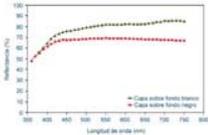


Figura 2. Curvas de reflectancia de una capa del engobe industrial de 119 µm de espesor sobre fondo blanco y fondo negro.

Figura 3. Curvas de reflectancia de una capa del engobe industrial de 390 µm de espesor sobre fondo blanco y fondo negro.

En la figura 4 se representa la variación de la relación de contraste (RC) del engobe industrial en función del espesor (x), pudiéndose observar que los datos se ajustan, con un coeficiente r<sup>2</sup>=0,9983, a la ecuación potencial:

$$RC = 0,498 \cdot x^{0,115}$$

A partir de esta ecuación se puede calcular la relación de contraste para cualquier espesor, que habitualmente se encuentran dentro del intervalo 150-250 µm.

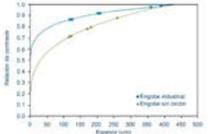


Figura 4. Variación de la relación de contraste con el espesor de la capa de engobe para las dos composiciones ensayadas.

En la tabla 2 y en la figura 4 se indican los resultados obtenidos al eliminar el óxido de la composición de engobe anterior, pudiéndose observar que, para este engobe, los valores de la relación de contraste son inferiores en el intervalo habitual de trabajo (150-250 µm). El ajuste de estos puntos ha dado como resultado, la ecuación siguiente, con un coeficiente r<sup>2</sup>=0,9988.

$$RC = 0,119 \cdot x^{0,298}$$

Tabla 2. Resultados de la determinación de la relación de contraste (RC) de capas del engobe sin óxido

Espesor en óxido (µm)	Rn	Rb	RC
119	51,902	73,730	0,703
119	52,500	73,730	0,711
119	52,500	73,730	0,712
119	52,500	73,730	0,712
390	61,700	68,200	0,904
390	61,700	68,200	0,904

En pinturas se considera que un material es opaco cuando se obtiene una relación de contraste de 0,98. Por lo tanto, según esta definición, en la tabla 3 se indica el espesor de capa calculado necesario para alcanzar una capa de engobe opaca con cada una de las composiciones ensayadas. Como puede observarse el espesor necesario en el engobe que no contiene óxido es ligeramente superior, aunque en este punto la diferencia entre ambas curvas no es tan significativa como a espesores inferiores.

Tabla 3. Espesor (µm) necesario para obtener capas de engobe opacas

Engobe	RC=0,98
Engobe industrial	172
Engobe sin óxido	204

[1] TAPPI T425: 2001. Opacity of Paper (15d geometry, Illuminant A2, 89% Reflectance Baking and Paper Backing)  
 [2] ISO 2814: 1973. Comparison of contrast ratio (hiding power) of paints of the same type and colour  
 [3] ASTM D 2805: 1999. Standard Test Method for Hiding Power of Paints by Reflectometry  
 [4] BS 5612: 1978. Specification for dental porcelain for jacket crowns

## Apéndice E.1.2

MORENO, A.; ESCARDINO, A.; BOU, E.; ORTS, M.J.

Efecto del  $P_2O_5$  en vidriados opacos por desvitrificación de circón

*VIII Congreso Nacional de Materiales*

*Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, 15-17 Junio, 2004*

ITC  
Instituto de Tecnología Cerámica

## Efecto del $P_2O_5$ en vidriados opacos por desvitrificación de circón

A. Moreno, A. Escardino, E. Bou, M<sup>a</sup> José Orts

### Introducción

- Fritas cerámicas para la obtención de vidriados blancos, brillantes y opacos:
  - Contienen Zr
  - Opacificación causada por la desvitrificación del circón
  - La opacidad y la blancura aumenta con el contenido en  $ZrO_2$ : óptimo 7-10% en peso
- Estudios anteriores ponen de manifiesto que, para el mismo contenido en  $ZrO_2$ , las fritas que contienen  $P_2O_5$  dan lugar a vidriados con una blancura superior

### Objetivo

- Determinar las causas de la modificación de la blancura de los vidriados opacificados por circón al introducir  $P_2O_5$  en su composición

### Materiales

- Composición de las fritas ensayadas (% en peso)

Óxidos	FZ4	FP0.5	FP1	FP2	FP3
SiO <sub>2</sub>	58.09	57.80	57.50	56.90	56.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.22	5.19	5.17	5.11	5.06
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.71	4.69	4.66	4.62	4.57
K <sub>2</sub> O	4.15	4.13	4.10	4.06	4.02
CaO	8.92	8.87	8.83	8.73	8.64
MgO	2.23	2.22	2.20	2.18	2.16
ZnO	12.68	12.63	12.60	12.40	12.30
ZrO <sub>2</sub>	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0.50	1.00	2.00	3.00

### Experimental

- Obtención de fritas: 1500°C
- Preparación de vidriados a partir de las fritas: 1100°C
- Determinación del aspecto de los vidriados:
  - Color: L\*, a\*, b\* e índice de blancura
  - Brillo
  - Opacidad, RC
- Estudio de su microestructura: MEB y DRX
- Determinación de las temperaturas características de las fritas mediante microscopio de calefacción:
  - T<sub>CD</sub>, T<sub>CC</sub>, T<sub>10</sub>, T<sub>100</sub>, T<sub>2</sub> y T<sub>F</sub> relacionadas con la viscosidad en fundido

### Resultados. Aspecto

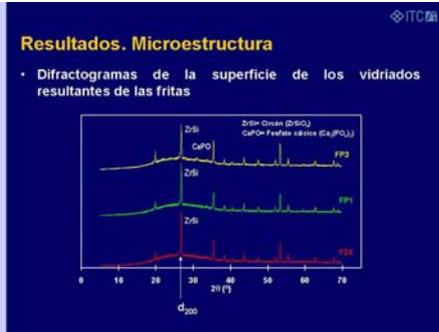
- Variación de la blancura, opacidad (RC) y brillo con el contenido en  $P_2O_5$  de la frita

### Resultados. Microestructura

- Difractogramas de los vidriados (en polvo) resultantes de las fritas

### Resultados. Microestructura

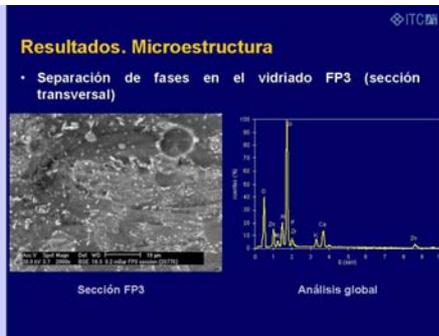
- Superficie de los vidriados obtenidos a partir de las fritas



### Resultados. Microestructura

- Intensidad (nº de cuentas) de los picos del círculo correspondientes a tres planos de difracción diferentes

Ref.	En polvo			En superficie		
	$d_{111}(4.53\text{Å})$	$d_{001}(3.30\text{Å})$	$d_{110}(2.52\text{Å})$	$d_{111}(4.53\text{Å})$	$d_{001}(3.30\text{Å})$	$d_{110}(2.52\text{Å})$
FZ4	420±20	894±30	454±21	396±20	1782 ±42	582±24
FP1	348±19	955±31	449±21	424±21	1537±39	458±21
FP3	492±22	1102±33	538±21	610±25	1310±36	650±25



### Resultados. Microestructura

- Influencia del contenido en  $P_2O_5$  sobre la viscosidad en fundido de las fritas

Temperaturas características [°C]	FZ4	FP1	FP3
Inicio de contracción ( $T_{IC}$ )	880	880	890
Final de contracción ( $T_{FC}$ )	1010	1010	1050
Reblandecimiento ( $T_R$ )	1040	1070	1120
Esfera ( $T_E$ )	1070	*	*
Semiesfera ( $T_{ES}$ )	1140	1160	1190
Fusión ( $T_F$ )	1170	1190	1220

### Resultados. Relación aspecto-microestructura

- Causas que provocan la variación de las propiedades de los vidriados al introducir el  $P_2O_5$  a la composición de las fritas

Efecto	Causa
Aumento de la opacidad	Disminución del tamaño de los cristales de circon Formación de fases vítreas inmiscibles Ligero aumento del circon desvitrificado (FP3)
Máximo de blancura para FP1 (1% $P_2O_5$ )	Separación de fases de muy pequeño tamaño de gota
Disminución del brillo	Aumento de la viscosidad efectiva del fundido

### Conclusiones

- La introducción de fósforo en la composición de frita ensayada, con un contenido bajo en  $ZrO_2$ , produce una separación de fases vítreas en los vidriados, causante de los cambios observados en el aspecto de los mismos
- El cambio de aspecto depende de la extensión de la separación de fases vítreas

## Apéndice E1.3

BOU, E.

Circón

I Curso de Técnico Especialista en Materias Primas Cerámicas

*Castellón: Universitat Jaume I, 22-24 Junio, 2004*



**Índice**

- Circonio
- Industria del circonio
- Mineralogía y yacimientos
- Obtención de la arena de circonio
  - Proceso
  - Productores
  - Calidades
- Tratamiento y suministro a la industria cerámica
  - Proceso
  - Empresas
  - Productos
- Consumo
- Precio

**Circonio**

El Zr es el nº 20 en la lista de los elementos más abundantes de la corteza terrestre, mayor incluso que el cobre, estaño plomo o cinc

En la naturaleza existen alrededor de 20 minerales que contienen Zr

Únicamente tiene importancia comercial el circonio ( $ZrSiO_4$ ) y la baddeleyita ( $ZrO_2$ )

El circonio ( $ZrSiO_4$ ) es el más abundante



**Mineralogía y yacimientos**

**Mineralogía y yacimientos**

El circonio ( $ZrSiO_4$ ) es el mineral más abundante de todos los que contienen Zr

Se encuentra en la mayoría de las rocas ígneas, siendo el primer silicato que cristaliza a partir del magma

Debido a su elevada dureza se encuentra en forma de granos aluviales en rocas sedimentarias

Normalmente se encuentra en forma de cristales de pequeño tamaño

Cuando el tamaño de cristal es elevado se considera una piedra preciosa debido a su elevado índice de refracción



Fuente: www.mindat.org/265664

**Mineralogía y yacimientos**

Las impurezas más frecuentes del circonio son:

- Itrio, Calcio, magnesio, hierro y hafnio
- Torio, Uranio

El hafnio (Hf) se encuentra en un porcentaje del 0.4-1.5% respecto al circonio

El Hf es un elemento similar al Zr en cuanto a sus características físicas y químicas

Las impurezas de torio y uranio provocan que el circonio presente niveles de emisión radiactiva significativos

**Mineralogía y yacimientos**

El circonio se encuentra como componente de las arenas de minerales pesados, junto a la ilmenita ( $FeTiO_3$ ), rutilo ( $TiO_2$ ), leucoxena\*, monacita  $PO_4$  (Ce, La, Y, Th) y xenotimo  $YPO_4$



Yacimientos de origen aluvial ocasionados por la deposición en playas o ríos de los minerales pesados procedentes de la meteorización de las rocas que los contenían

\*Producto de la alteración de la ilmenita, con mayor contenido en  $TiO_2$

**Mineralogía y yacimientos**

El circón se encuentra en forma de granos redondeados, debido al proceso de meteorización



**Mineralogía y yacimientos**

Los yacimientos son explotados con vistas a extraer los minerales de titanio, considerándose el circón como un coproducto o subproducto

El circón ha ganado importancia con el tiempo pasando de ser un subproducto secundario a un importante coproducto

No existen minas que se dediquen únicamente a la explotación del circón y no parece que este hecho vaya a cambiar

Como consecuencia, la producción del circón depende de la producción de los minerales de titanio

**Mineralogía y yacimientos**

Situación de las minas donde se extraen los minerales de circón



Principales productores: Australia, Sudáfrica y Estados Unidos

**Obtención del circón**

Proceso  
Productores  
Calidades

**Obtención de la arena de circón**

Separación del circón de los minerales de titanio mediante proceso físico-químico

Cada explotación presenta características específicas en función de la materia prima

Tratamiento del mineral de carácter general

**Obtención de la arena de circón**

Proceso

Método general

```

    graph LR
      A[Via húmeda: dragas o agua a presión] --> B[EXPLORACIÓN DEL YACIMIENTO]
      B --> C[Via seca: ratopatas, excavadoras o "bulldozers"]
    
```

**Obtención de la arena de circón**

Proceso

Explotación del yacimiento: dragado

TIWEST (Cooljarloo, Western Australia)



Fuente: [www.ticor.com.au/310604](http://www.ticor.com.au/310604)

**Obtención de la arena de circón**

Proceso

Explotación del yacimiento: dragado

Iluka, Australia



Fuente: Calliogo ROC (Iluka)

Richards Bay Minerals, Sudáfrica



Fuente: [www.rbm.co.za/270604](http://www.rbm.co.za/270604)

**Obtención de la arena de circón**  
Proceso

Explotación del yacimiento: proyección de agua a presión

Ticor, Sudáfrica



Fuente: [www.ticor.com.au/270504](http://www.ticor.com.au/270504)

**Obtención de la arena de circón**  
Proceso

Explotación del yacimiento: proyección de agua a presión

Sudáfrica



**Obtención de la arena de circón**  
Proceso

Explotación del yacimiento: vía seca

Iluka, North Stradbroke Island, Australia



Fuente: Industrial Minerals, N° 428



Fuente: Catálogo ROC (Iluka)

**Obtención de la arena de circón**  
Proceso

Método general

```

    graph LR
      A[Via húmeda: dragas o agua a presión] --> B[EXPLORACIÓN DEL YACIMIENTO]
      C[Via seca: rotapalas, excavadoras o "bull dozers"] --> B
      B --> D[CONCENTRACIÓN DEL MINERAL VIA HÚMEDA]
  
```

**Obtención de la arena de circón**  
Proceso

Método general

```

    graph LR
      A[Via húmeda: dragas o agua a presión] --> B[EXPLORACIÓN DEL YACIMIENTO]
      C[Via seca: rotapalas, excavadoras o "bull dozers"] --> B
      B --> D[CONCENTRACIÓN DEL MINERAL VIA HÚMEDA]
  
```

**Obtención de la arena de circón**  
Proceso

Concentración del mineral: clasificación tipo espiral



Fuente: Catálogo ROC (Iluka)



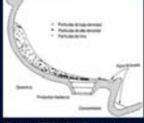
Fuente: [www.izmi.com/26982004](http://www.izmi.com/26982004)



Fuente: <http://members.aol.com>

**Obtención de la arena de circón**  
Proceso

Concentración del mineral: clasificación tipo espiral



Fuente: PERRY, R.H. Perry manual del ingeniero químico. Tomo 2, 1982



Fuente: [www.izmi.com/26052004](http://www.izmi.com/26052004)

Minerales pesados:

- Circón ( $\rho = 4.7 \text{ g/cm}^3$ )
- Rutilo ( $\rho = 4.4-5 \text{ g/cm}^3$ )
- Ilmenita ( $\rho = 4.7 \text{ g/cm}^3$ )
- Monacita ( $\rho = 4.9-5.2 \text{ g/cm}^3$ )

Residuo:

- Cuarzo ( $\rho = 2.65 \text{ g/cm}^3$ )
- Arcilla ( $\rho = 2.63 \text{ g/cm}^3$ )

**Obtención de la arena de circón**  
Proceso

Método general

```

    graph LR
      A[Via húmeda: dragas o agua a presión] --> B[EXPLORACIÓN DEL YACIMIENTO]
      C[Via seca: rotapalas, excavadoras o "bull dozers"] --> B
      B --> D[CONCENTRACIÓN DEL MINERAL VIA HÚMEDA]
  
```



- ### Obtención de la arena de circón
- Productores
- Mayores:
- Iluka Resources Inc Australia, EEUU
  - Richards Bay Minerals (RBM) Sudáfrica
  - Namakwa Sands Sudáfrica
- Intermedios:
- TiWest Joint Venture Australia
  - DuPont EEUU
  - Ticor SA Sudáfrica
- Otros:
- RZM/Cable Sands group Australia
  - Minerals Deposits Ltd Australia
  - Millennium Chemicals EEUU, Brasil
  - Vishnihorsk State Mining and Metallurgical Plant Ucrania
  - Indian Rare Earths Ltd India
  - China China
- Fuente: Industrial Minerals, N° 428.



- ### Obtención de la arena de circón
- Productores
- Iluka Resources Inc
- Método de extracción. El método utilizado depende de la mina
    - Via seca: Raspadores
    - Via húmeda: dragado
  - Lavado a través de espirales
  - Separación magnética y electrostática
  - Productos: Ilmenita, rutilo, leucoxena y circón

**Obtención de la arena de circón**  
Productores

**Iluka Resources Inc**

- Composición de las arenas de circón suministradas

Componentes	Proporción
ZrO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	65.5-66.5
SiO <sub>2</sub>	32.2-32.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05-0.2
TiO <sub>2</sub>	0.10-0.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3-1.0
MgO	<0.02
CaO	0.01-0.02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06-0.14
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<35 ppm
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<60 ppm
Pb	<70 ppm
Th	150-230 ppm
U	120-280 ppm

Fuente: [www.iluka.com](http://www.iluka.com), 01/06/04

**Obtención de la arena de circón**  
Productores

**Iluka Resources Inc**

Centro de operación	Situación	Productos de circón
Capel	Western Australia	Premium Grade Coarse Grade
Eneabba/Narngulu*	Western Australia	Premium Ceramic Grade Premium Sized Grade Coarse Grade Standard Grade
Green Cove Springs	Florida, EEUU	Premium Grade
Old Hickory	Virginia, EEUU	Premium Grade
Consolidated Rutile Ltd	Queensland (Australia)	Premium Grade

\* Narngulu: Principal planta de procesamiento de circón en Western Australia. Exportado por puerto Geraldton

**Obtención de la arena de circón**  
Productores

**Richards Bay Minerals (RBM)**

- Nombre comercial de dos compañías:
  - Tisand Ltd .....Extracción y separación
  - Richards Bay Iron and Titanium Ltd (RBIT) .....Proceso de beneficiación
- Propiedad de Rio Tinto plc y BHP Billiton plc
- Beneficia las arenas de dunas costeras en KwaZulu-Natal (Sudáfrica)
- Productos: Ilmenita, rutilo y circón



Fuente: [www.rbm.co.za](http://www.rbm.co.za), 27/05/2004

**Obtención de la arena de circón**  
Productores

**Richards Bay Minerals (RBM)**



Fuente: [www.rbm.co.za](http://www.rbm.co.za), 27/05/2004

**Obtención de la arena de circón**  
Productores

**Richards Bay Minerals (RBM)**

- Exportación por el puerto de Richards Bay, donde llega por transporte ferroviario



**Obtención de la arena de circón**  
Productores

**Namakwa Sands**

Filial de Anglo American plc

Explota yacimientos en Sudáfrica:

- Mina en Brand-ee-Baal
- Planta de separación mineral en Koekenaap
- Exportación por el puerto de Saldanha, donde llega por transporte ferroviario



Fuente: Namakwa footprints 2002, [www.angloamerican.co.uk](http://www.angloamerican.co.uk)

**Obtención de la arena de circón**  
Productores

**Namakwa Sands**

- Explotación vía seca



Fuente: Namakwa footprints 2002, [www.angloamerican.co.uk](http://www.angloamerican.co.uk)

**Obtención de la arena de circón**  
Productores

**Namakwa Sands**

- En la planta de separación se somete al material a separación electrostática, magnética y gravimétrica, obteniéndose: Ilmenita, rutilo y circón

Separador magnético de alta intensidad en húmedo



Fuente: Namakwa footprints 2002, [www.angloamerican.co.uk](http://www.angloamerican.co.uk)

### Obtención de la arena de circón

**Productores**

**Namakwa Sands**

- En la planta de separación se somete al material a separación electrostática, magnética y gravimétrica, obteniéndose: ilmenita, rutilo y circón
- El circón obtenido se somete a un lavado ácido para eliminar el hierro

### Obtención de la arena de circón

**Calidades**

Clasificación más habitual, aunque el análisis final de las calidades depende de la mina

	ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Premium	> 88	< 0.05	< 0.10
Intermediate	86-85	0.05-0.15	0.1-0.20
Standard	< 85	> 0.15	> 0.20

Algunos suministran el denominado grado cerámico

	ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Ceramic	> 85	< 0.1	< 0.3

### Tratamiento y suministro a la industria cerámica

**Proceso**  
**Empresas**  
**Productos**

### Tratamiento y suministro a la industria cerámica

Normalmente el circón se recibe en forma de arena, sometiéndose a una molienda hasta alcanzar el tamaño deseado. Los productos genéricos que se obtienen son:

- Harina: empleada como materia prima que aporta ZrO<sub>2</sub> en la fabricación de fritas
- Micronizado: utilizado como opacificante en composiciones cerámicas

### Tratamiento y suministro a la industria cerámica

**Proceso**

Recepción de la arena de circón a granel vía portuaria

Almacenamiento de la arena

**Molienda:**

- Vía seca
  - Molino de bolas de sílex o alúmina (continuo)
  - Sistema de clasificación
- Vía húmeda
  - Molino de bolas de sílex o alúmina (discontinuo)
  - Secado

### Tratamiento y suministro a la industria cerámica

**Proceso**

Molienda vía seca. Ejemplo del sistema propuesto por Hosokawa Alpine



A = Alimentación  
B = Producto molido  
1 = Depósito de material  
2 = Dosificación por pesada  
3 = Molino  
7 = Suministro de aditivo para la molienda  
8 = Suministro de bolas  
12 = Clasificador ultrasónico ATP  
13 = Filtro automático inverso  
16 = Sistema de almacenamiento del producto  
17 = Equipo de control

Fuente: www.alpineag.com, 030604

### Tratamiento y suministro a la industria cerámica

**Empresas**

La mayoría de las empresas que moltran circón se encuentran en China, España, Italia y Brasil

Para molienda se destinan entre 950-980.000 toneladas por año de circón (115.000 China), aproximadamente:

- 560.000 harina (57%)
- 430.000 micronizado (43%)

Empresas más importantes a nivel mundial:

- Johnson Matthey Plc
- Grupo Colorobbia
- Helmut Kreutz GmbH (Alemania)
- Mario Pilato Blat
- Grupo Industrial Trebol SA de CV (Méjico)

Fuente: Industrial Minerals, N° 434

### Tratamiento y suministro a la industria cerámica

**Empresas**

Empresas que moltran circón en España para obtener harina y micronizado

Empresa	Ubicación	Capacidad estimada (tpa)
Mario Pilato Blat, S.A.	Valencia	80.000
Johnson Matthey	Castellón	50.000
Colorobbia España, S.A.	Castellón	40.000
Chilches Materials, S.A.	Castellón	25.000
Arenas Minerales, S.L.	Castellón	5.000

Fuente: Industrial Minerals, N° 434

**Tratamiento y suministro a la industria cerámica**  
Productos

Se clasifican normalmente en función del tamaño máximo de partícula (valor de  $D_{90}$  de la DTP)

- Harina:
  - 325 mallas ó 45  $\mu\text{m}$
- Micronizado:
  - 10  $\mu\text{m}$
  - 5  $\mu\text{m}$
  - 1  $\mu\text{m}$

**Tratamiento y suministro a la industria cerámica**  
Productos

Análisis químico: depende de la mina de procedencia y del proceso de molienda

	ZrO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Arena	64.0-65.0	0.05-0.10	0.10-0.30	0.15-1.0	32.0-33.0
Micronizado	60.5-64.5	0.05-0.10	0.10-0.30	0.15-1.5	32.5-36.5

	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub>
Estequiométrico	67.2	32.8	2.05

**Tratamiento y suministro a la industria cerámica**  
Productos

Ejemplo: Productos suministrados por Johnson Matthey (micronizados)

	Zircosill One	Zircosill Five	Zircosill Ten	Zircosill Fifteen
ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub>	63.70%	64.28%	64.70%	65.20%
SiO <sub>2</sub>	34.80%	34.00%	33.80%	33.30%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50%	0.52%	0.50%	0.50%
TiO <sub>2</sub>	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07%	0.07%	0.07%	0.07%
D <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ )	1.2	1.55	1.9	2.5

Fuente: Asian Ceramics, Septiembre 2003 (Johnson Matthey)



**Consumo**

Consumo de circonio por sectores Industriales. Año 2002

Sector	Miles t
Cerámica	571
Refractarios	163
Fundición	167
Vidrio	88
Químicos de Zr	82
Otros	22
Consumo total	1093

Fuente: Industrial Minerals, N° 429

**Consumo**

Consumo de circonio por regiones. Año 2002

Región	Miles t
Europa	400
China	221
Norteamérica	154
Japón	75
Sudeste Asiático	149
Resto del mundo	94
Total	1093

Fuente: Industrial Minerals, N° 429

**Consumo**

Mercado nacional. TA261510. Importación de minerales de circonio y sus concentrados (t)

Región	2001	2002	2003
Comunidad Valenciana	130839	144790	141973
Cantabria	216	72	144
País Vasco	1352	539	327
Navarra	29	140	73
Cataluña	538	461	432
Madrid	47	0	0
Otros	1	2	1
Total	133022	146004	142950

Fuente: ICEX. Base de datos ESTACOM

**Consumo**

Mercado nacional. TA261510. Importación de minerales de circonio y sus concentrados (t)

Provincia	2001	2002	2003
Castellón	27711	45514	61650
Valencia	103128	99276	80323
Comunidad Valenciana	130839	144790	141973

Fuente: ICEX. Base de datos ESTACOM



### Consumo

Mercado nacional. TA261510. Exportación de minerales de circonio y sus concentrados (t)

Zona	País	2001	2002	2003
Asia	Emiratos Árabes	3578	3503	8084
Europa	Portugal, Francia, Italia	1808	2623	3959
América	Brasil, Argentina, Ecuador	1213	1345	1211
África	Túnez, Argelia, Marruecos	851	377	413
<b>Total</b>		<b>7450</b>	<b>7848</b>	<b>13867</b>
% respecto importado		5,6	5,4	9,6
<b>Consumo</b>		<b>125572</b>	<b>138156</b>	<b>129283</b>

Fuente: ICEX. Base de datos ESTACOM

### Precio

El circonio es una materia prima que presenta grandes oscilaciones de precio

Razones:

- Dependencia de los minerales de titanio
- Precio ligado a la oferta y la demanda



### Precio

Perspectivas

Tendencia al alza en el precio del circonio

Razones:

- Se espera un aumento en el consumo por parte de China
- Debido al exceso de producción de los minerales de titanio no está previsto un incremento de la producción
- Las empresas que molturan han ido asumiendo la subida de precios de la materia prima pero no pueden seguir haciéndolo

## Apéndice E.1.4

ESCARDINO, A.; MORENO, A.; BOU, E.; IBÁÑEZ, M.J.; MUÑOZ, A.;  
BARBA, A

Efecto del  $P_2O_5$  sobre las propiedades superficiales de vidriados opacos con  
 $TiO_2$

*XLIV Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*

*Vigo, 10 - 13 noviembre 2004*



# EFFECTO DEL P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> SOBRE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DE VIDRIADOS OPACOS CONTIO<sub>2</sub>

Escardino, A.; Moreno, A.; Barba, A.; Bou, E.; Ibañez, M.J.; Muñoz, A.

Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas. Universitat Jaume I. Castellón. Spain

## 1 Introducción

En los vidriados cerámicos opacos obtenidos a partir de fritas del sistema: SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CaO - Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O - TiO<sub>2</sub>, la opacificación es debida a la formación de especies cristalinas con titanio durante la cocción de la frit, aplicada sobre los soportes cerámicos en forma de esmalte[1][2][3].

La introducción de pequeñas cantidades de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, alrededor del 1% en peso, en este tipo de fritas modifica el aspecto de los vidriados obtenidos a partir de ellas. El objetivo del presente trabajo es determinar la variación de las propiedades superficiales de los vidriados en función de la cantidad de pentóxido de fósforo presente en la frit. Se han considerado tanto propiedades estéticas (blancura, opacidad, brillo y rugosidad superficial) como propiedades técnicas (dureza y tenacidad).

El estudio se ha realizado con dos fritas de composición diferente que daban lugar a vidriados de aspecto también distinto: una de ellas contenía K<sub>2</sub>O como óxido fundente (TK) mientras que la otra contenía Na<sub>2</sub>O (TNa).

## 2 Materiales

En la tabla 1 se indican las composiciones ensayadas, así como la nomenclatura abreviada elegida para designarlas. A estas composiciones se les ha denominado serie TK, ya que se han obtenido mediante la introducción de pentóxido de fósforo en la frit TK.

Óxido	TK	TKP05	TKP1	TKP2	TKP3
SiO <sub>2</sub>	44,1	43,9	43,5	42,8	42,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
CaO	13,9	13,9	13,9	13,7	13,5
K <sub>2</sub> O	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9
TiO <sub>2</sub>	0,5	0,4	0,4	0,3	0,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,4	1,6	2,8	3,8

Las materias primas empleadas para la preparación de estas fritas han sido: feldespato potásico, carbonato cálcico, cuarzo, óxido bórico, anatasa, nitrato sódico y fosfato bicálcico, todas ellas de características análogas a las de las que se utilizan en procesos industriales.

Al igual que en el caso anterior, en la tabla 2 se indican las composiciones ensayadas, a partir de la adición de pentóxido de fósforo a la frit TNa, denominándose a estas composiciones serie TNa.

Óxido	TNa	TNaP05	TNaP1	TNaP2	TNaP3
SiO <sub>2</sub>	64,1	63,9	63,5	62,8	62,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
CaO	13,9	13,9	13,9	13,7	13,5
Na <sub>2</sub> O	5,9	5,9	5,9	5,8	5,7
TiO <sub>2</sub>	0,5	0,4	0,4	0,3	0,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,4	1,6	2,8	3,8

Las materias primas empleadas para la preparación de esta serie de fritas han sido: feldespato sódico, carbonato cálcico, cuarzo, óxido bórico, anatasa, nitrato sódico y fosfato bicálcico, todas ellas de características análogas a las de las que se utilizan en procesos industriales.

## 3 Experimental

**Obtención de la frit.** Para cada composición ensayada se obtuvo la frit correspondiente mediante fusión de las materias primas en horno eléctrico, a una temperatura máxima comprendida entre 1500°C y 1600°C, dependiendo de la composición, siendo el tiempo de permanencia, a la temperatura máxima correspondiente, de 30 minutos. La frit se obtenía vertiendo el fundido sobre agua a temperatura ambiente.

**Preparación de los vidriados.** Con la frit obtenida se preparó un esmalte cuyo sólido estaba compuesto por un 92% de frit y un 8% de casin, ambos porcentajes en peso, y los aditivos necesarios (ligante y defloculante) para poder llevar a cabo su correcta aplicación. Con el objeto de obtener los correspondientes vidriados, los esmaltes fueron aplicados sobre soporte cerámico cocido, previamente recubierto con el engobe adecuado, cociendo las piezas en un horno eléctrico de laboratorio, utilizando un ciclo térmico consistente en un primer tramo a velocidad de calentamiento constante (25°C/min), hasta alcanzar la temperatura máxima de 1100°C, seguido de un tramo isotermo, a dicha temperatura, de seis minutos de duración.

**Determinación del color y la blancura.** Las coordenadas cromáticas del recubrimiento vidriado (L\*, a\* y b\*) y el índice de blancura (B), HUNTER [4], se determinaron mediante un espectrofotómetro que realiza las medidas según el sistema DIELAB, empleando un iluminante C y el observador estándar 2°.

**Determinación del brillo.** El brillo se determinó mediante un reflectómetro, con un ángulo de incidencia de 60°.

**Determinación de la opacidad (RC).** La opacidad de los vidriados se ha determinado mediante la adaptación de un método utilizado en otros sectores industriales, el cual consiste en la determinación del parámetro denominado relación de contraste (RC). Este método se basa en medir la reflectancia del material aplicado o depositado sobre fondo negro (Rn) y sobre fondo blanco (Rb). La relación de contraste se define como el cociente entre ambas medidas:

$$RC = \frac{Rn}{Rb}$$

Para adaptar este método al recubrimiento vidriado de azulejos, se procedió a aplicar los esmaltes sobre un soporte cerámico de cocción roja, en unos casos directamente y en otros, previamente recubierto con un engobe blanco, cocido en conjunto a continuación. Tras la cocción de estas piezas se determinó las curvas de reflectancia correspondientes, identificando el parámetro Rb con el valor de la reflectancia determinado sobre los recubrimientos vidriados obtenidos a partir de las probetas previamente recubiertas de engobe blanco, y el parámetro Rn con el valor de la reflectancia medida sobre los vidriados resultantes de la aplicación directa del esmalte sobre el soporte de cocción roja.

**Determinación de la rugosidad superficial.** Este ensayo se ha realizado con un perfilómetro óptico utilizando la técnica de interferometría de luz blanca. De las topografías obtenidas se obtuvo Ra, que es el parámetro más representativo de la rugosidad media de una superficie.

**Ra:** Media aritmética de los valores absolutos de la distancia de los puntos que componen el perfil a una línea media.

**Determinación de la dureza (HV: microdureza Vickers).** La dureza de los vidriados se ha determinado empleando un microdureómetro, efectuando, sobre cada vidriado a ensayar, diez indentaciones con un punzón de geometría Vickers, aplicando una carga de 200 g durante 15 s.

**Determinación de la tenacidad (K<sub>IC</sub>).** Para la determinación de la tenacidad, el método aplicado se basa en la medida de las grietas radiales que se generan a partir de los vértices de la huella romboidal que aparece sobre la superficie estudiada, como consecuencia de una indentación Vickers.

## 4 Resultados y Discusión

En las tablas 3 y 4 se indican los resultados de la determinación de las características estéticas (color, opacidad, brillo y rugosidad) y técnicas (microdureza Vickers y tenacidad) de los vidriados obtenidos a la temperatura de 1100°C a partir de las fritas ensayadas.

Ref.	L*	a*	b*	Wh	B	RC	HV	K <sub>IC</sub>	Ra
TK	66,65	-0,23	0,26	82,33	0,974	48,243	8793	7,254	1,616-17
TKP05	66,28	-0,12	0,26	81,49	0,980	49,401	8869	8,292	1,365-09
TKP1	64,4	-0,12	0,26	80,62	0,982	50,263	8947	7,862	1,365-07
TKP2	64,48	-0,18	0,26	80,53	0,980	50,263	8947	7,862	1,114-06
TKP3	64,83	-0,08	0,26	80,52	0,980	50,263	8947	7,862	1,114-06

Ref.	L*	a*	b*	Wh	B	RC	HV	K <sub>IC</sub>	Ra
TNa	64,79	-0,30	0,27	80,49	0,984	48,243	1657	7,782	0,990-05
TNaP05	64,93	-0,20	0,26	80,60	0,986	48,243	1348	8,062	0,866-05
TNaP1	65,59	-0,02	0,26	81,07	0,986	48,243	1342	7,562	0,866-07
TNaP2	65,61	-0,01	0,26	81,07	0,987	48,243	1342	7,562	0,866-06
TNaP3	65,13	-0,01	0,26	80,22	0,977	48,243	1344	8,062	0,866-06

Como puede observarse, las fritas de partida de cada serie, TK y TNa, dan lugar a vidriados con características distintas. La frit TK origina vidriados más blancos, más opacos, menos brillantes y con un valor de la tenacidad superior. En cuanto a la microdureza Vickers, ambos vidriados presentan valores similares.

Cuando se introduce pentóxido de fósforo en las fritas TK y TNa se produce una variación en las características de los vidriados obtenidos, a excepción de la microdureza Vickers, la cual no se modifica de forma apreciable.

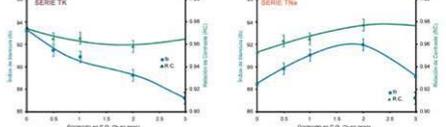


Figura 1. Variación de la blancura y de la opacidad del vidriado en función del contenido en pentóxido de fósforo de la frit.

Debido a que el brillo de los vidriados y su rugosidad superficial son dos parámetros que están relacionados, en la figura 2 se ha representado la variación de estos dos parámetros en función del contenido en pentóxido de fósforo de la frit, para las dos series ensayadas. Tanto el brillo como la rugosidad superficial de los vidriados obtenidos en el caso de la serie TNa no se modifica apreciablemente con la introducción de pentóxido de fósforo en la frit, mientras que el índice de blancura aumenta hasta alcanzar un valor máximo para un contenido en pentóxido de fósforo del 2% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

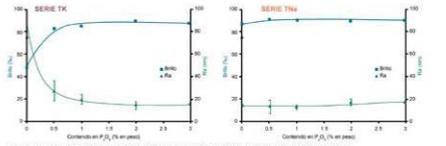


Figura 2. Variación del brillo y de la rugosidad del vidriado en función del contenido en pentóxido de fósforo de la frit.

Por último, en la figura 3 se ha representado la variación de la tenacidad para las dos series ensayadas. En el caso de la serie TNa la tenacidad del vidriado no se modifica de forma apreciable al introducir P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a la frit. Para la serie TK se observa una tendencia a disminuir a medida que aumenta el contenido en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



Figura 3. Variación de la tenacidad en función del contenido en pentóxido de fósforo de la frit.

## 5 Conclusiones

La adición de pequeñas cantidades de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a las fritas ensayadas produce efectos distintos en función de la composición de partida. En general, los cambios más importantes se han producido en los vidriados obtenidos a partir de la composición TK, en la cual, la introducción del pentóxido de fósforo produce un aumento del brillo del vidriado, y una disminución de su blancura y tenacidad.

En el caso de la composición TNa, la introducción de pentóxido de fósforo a esta frit únicamente produce cambios apreciables en dos propiedades de las estudiadas: la blancura y la opacidad del vidriado.

## 6 Bibliografía

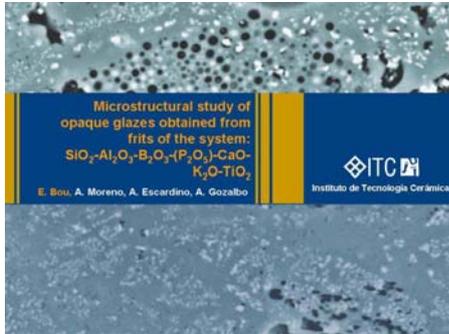
[1] PARMELEE, C.W. Ceramic glazes. 3rd ed. Boston: Cahners Books, 1973.  
 [2] SHAWI, K. Ceramic glazes. Amsterdam: Elsevier, 1971.  
 [3] VINCENZI, P.; BIFFI, G.; ORTELLI, G. TiO<sub>2</sub> as an opacifier of ceramic glazes firing in the range 900-1000°C. Ceramurgia, 5(1), 3-12, 1975.

## Apéndice E.1.5

BOU, E.; MORENO, A.; ESCARDINO, A.; GOZALBO, A

Microstructural study of opaque glazes obtained from frits of the system:  
 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-(P}_2\text{O}_5\text{)-CaO-K}_2\text{O-TiO}_2$

*IX Conference & Exhibition of the European Ceramic Society Portorož,  
Slovenia 19 - 23 June 2005*



**Introduction**

- Ceramic frits used for obtaining glossy white and opaque glazes:
  - Contain  $ZrO_2$
  - Opacification and whiteness are due to zircon devitrification ( $ZrSiO_4$ )
- Opaque glazes obtained from  $ZrO_2$ -free frits:
  - $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-CaO-K_2O-TiO_2$
  - Opacification and whiteness are due to sphene ( $CaO-TiO_2-SiO_2$ ) devitrification
  - Compositions in this system tend to give rise to glazes with low gloss
  - Additions of small quantities of  $P_2O_5$  increase the glaze gloss

**Objective**

- To determine the mechanism by which  $P_2O_5$  contributes to increasing gloss in glazes obtained using a frit which composition is (% by weight):

64,0  $SiO_2$ , 4,6  $Al_2O_3$ , 5,0  $B_2O_3$ , 13,9 CaO, 5,9  $K_2O$ , 6,5  $TiO_2$

**Materials**

- Frit compositions (% by weight):

**Frit T**  
64,0  $SiO_2$ , 4,6  $Al_2O_3$ , 5,0  $B_2O_3$ , 13,9 CaO, 5,9  $K_2O$ , 6,5  $TiO_2$

**Frit compositions tested**

Reference	$P_2O_5$ addition (wt %)
T	0
TP05	0,5
TP1	1,0
TP2	2,0
TP3	3,0

**Experimental**

**Glaze preparation**



**Effect of  $P_2O_5$  addition on glaze aesthetic properties**



**Experimental**

**Effect of  $P_2O_5$  addition on glaze microstructure**

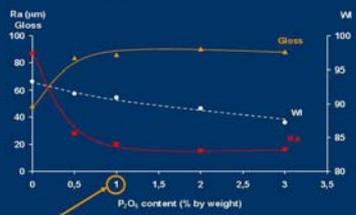


**Role of  $P_2O_5$  in the evolution of crystalline phases**



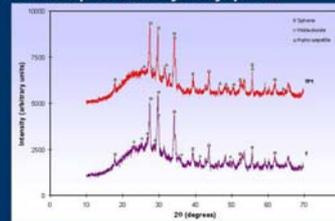
**Effect of  $P_2O_5$  on glaze aesthetic properties**

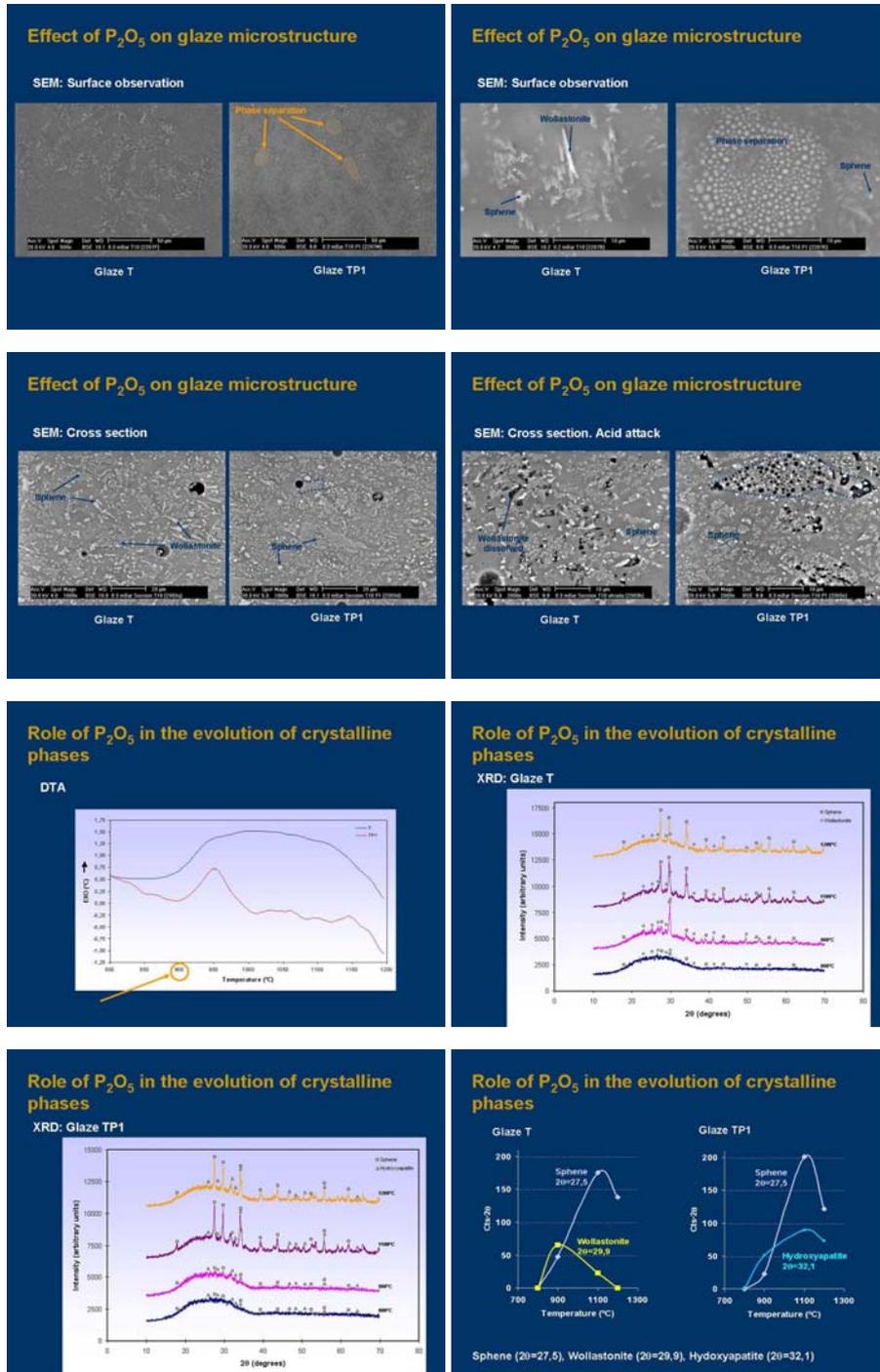
- Main variation in glaze gloss due to changes in Ra

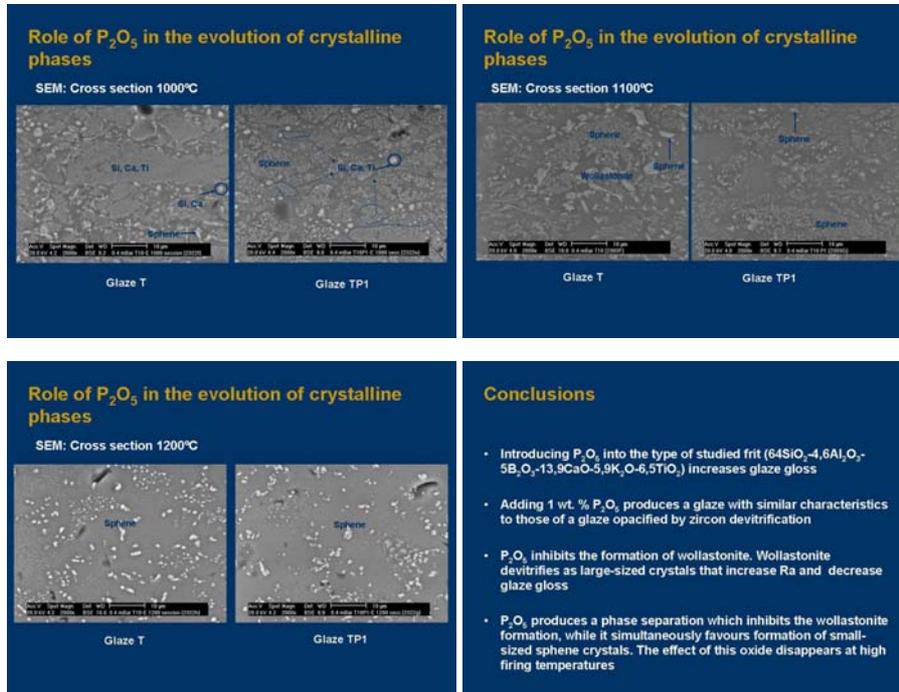


**Effect of  $P_2O_5$  on glaze microstructure**

- Glaze T: Wollastonite and Sphene
- Glaze TP1: Sphene and Hydroxyapatite







## E.2 Artículos publicados

### Apéndice E.2.1

MORENO, A.; ESCARDINO, A.; BOU, E.; ORTS, M.J

Efecto del  $P_2O_5$  en vidriados opacos por desvitrificación de circón

*VIII Congreso Nacional de Materiales*

*Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, 2004. p. 117-124.*

## Efecto del $P_2O_5$ en vidriados opacos por desvitrificación de circón

A. Moreno, A. Escardino, E. Bou, M<sup>a</sup> J. Orts

*Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas  
Universitat Jaume I. Campus Universitario Riu Sec. Castellón. España.*

Se ha estudiado la influencia de la presencia de pequeñas cantidades de  $P_2O_5$  sobre las características de los vidriados obtenidos a partir de fritas cerámicas, constituidas básicamente por el sistema de óxidos:  $SiO_2-Al_2O_3-CaO-ZnO-ZrO_2$ .

La adición de un 1 % de  $P_2O_5$  a la composición de fritas del citado sistema de óxidos, conteniendo un 4% (en peso) de  $ZrO_2$ , ha permitido obtener valores del índice de blancura, del brillo y de la opacidad, en el vidriado resultante de la cocción, prácticamente del mismo orden que los habituales en los vidriados blancos de circón, exentos de fósforo, que suelen contener entre un 7 y un 10 % (en peso) de dicho óxido. Este resultado tiene especial interés en la actualidad, ya que el circón, que se utiliza como materia prima de estas fritas, ha experimentado un aumento de precio del 40 % desde noviembre de 2003.

La intensificación de la opacidad del vidriado que resulta al introducir tan baja proporción de  $P_2O_5$  en la frita de partida, parece deberse a que, durante el tratamiento térmico, se produce una separación de fases vítreas que conduce a la formación de cristales de circón de menor tamaño que el resultante, a las mismas condiciones de operación (igual ciclo de cocción), en los vidriados de circón exentos de fósforo.

### 1. INTRODUCCIÓN

La mayor parte de las fritas cerámicas utilizadas como materia prima en la obtención de vidriados blancos, brillantes y opacos están compuestas principalmente por:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$  y  $ZrO_2$ , utilizándose en menor proporción otros óxidos como  $B_2O_3$ ,  $K_2O$  y  $MgO$ . En este tipo de vidriados la opacificación y la blancura se debe a la presencia de cristales de circón, formados por desvitrificación durante la cocción de la frita aplicada en forma de esmalte sobre el soporte cerámico [1]. La opacidad y la blancura de estos vidriados aumenta con el contenido en  $ZrO_2$  en la frita, especialmente para porcentajes bajos de dicho óxido, encontrándose el valor óptimo de  $ZrO_2$  en el intervalo 7-10% en peso. Si se aumenta el porcentaje de  $ZrO_2$ , en la composición de la frita, por encima del 10%, el incremento de opacidad, brillo y blancura que se obtiene en el vidriado resultante no es significativo.

Al estudiar los vidriados que opacifican por desvitrificación de circón, se ha podido comprobar que las fritas de partida que contienen pentóxido de fósforo en su composición dan lugar a vidriados más blancos, a igualdad de contenido en  $ZrO_2$ . Con vistas a conocer las causas de este hecho, se pensó en introducir  $P_2O_5$  en la composición de una frita conteniendo un bajo porcentaje de  $ZrO_2$  (4% en peso). Esta frita con bajo contenido en circonio, cuando carece de fósforo, da lugar a un vidriado con una opacidad y una blancura relativamente bajas, por lo que se consideró adecuada para estudiar los posibles cambios derivados de la adición de  $P_2O_5$  a su composición, ya que deberían apreciarse mejor que en fritas más ricas en circonio.

## 2. MATERIALES

En la tabla 1 se indican las composiciones ensayadas, así como la nomenclatura abreviada elegida para designarlas. La denominada FZ4 es la frita de circonio que se ha tomado como referencia, habiendo modificado en las restantes la proporción de  $P_2O_5$ .

**Tabla 1.** Serie de fritas ensayadas (% en peso).

Óxidos	FZ4	FP0.5	FP1	FP2	FP3
SiO <sub>2</sub>	58.09	57.8	57.50	56.90	56.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.22	5.19	5.17	5.11	5.06
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.71	4.69	4.66	4.62	4.57
K <sub>2</sub> O	4.15	4.13	4.10	4.06	4.02
CaO	8.92	8.87	8.83	8.73	8.64
MgO	2.23	2.22	2.20	2.18	2.16
ZnO	12.68	12.63	12.6	12.40	12.30
ZrO <sub>2</sub>	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	--	0.50	1.00	2.00	3.00

Las materias primas empleadas para la preparación de estas fritas han sido: cuarzo, feldespato potásico, ácido bórico, dolomita, carbonato cálcico, óxido de cinc, circón y fosfato bicálcico. Todas ellas de características análogas a las de las que se utilizan en procesos industriales.

## 3. EXPERIMENTAL

Para cada composición ensayada se obtuvo la frita correspondiente mediante fusión de las materias primas en horno eléctrico, a una temperatura máxima de 1500°C y un tiempo de permanencia, a dicha temperatura, de 30 minutos. La frita se obtenía vertiendo el fundido sobre agua a temperatura ambiente.

Con la frita obtenida se preparó un esmalte cuyo sólido estaba compuesto por un 92% de frita y un 8% de caolín, ambos porcentajes en peso, y los aditivos necesarios (ligante y desfloculante) para poder llevar a cabo su correcta aplicación, vía húmeda.

Con vistas a obtener los correspondientes vidriados, los esmaltes se aplicaron sobre un soporte cerámico cocido, previamente recubierto con el engobe adecuado, cociendo las piezas en un horno eléctrico de laboratorio, utilizando un ciclo térmico consistente en un primer tramo a velocidad de calentamiento constante (25°C/min), hasta alcanzar la temperatura máxima de 1100 °C, seguido de un tramo isotermo, a dicha temperatura, de seis minutos de duración. Las coordenadas cromáticas del recubrimiento vidriado se determinaron mediante un espectrofotómetro que realiza las medidas según el sistema CIELab, empleando un iluminante C y el observador estándar 2°. El brillo se determinó mediante un reflectómetro, con un ángulo de incidencia de 60°.

La opacidad de los vidriados se determinó mediante la adaptación de un método, utilizado en otros sectores industriales [2] [3], consistente en la determinación del parámetro denominado relación de contraste (RC). Este método se basa en medir la reflectancia del material aplicado o depositado sobre fondo negro (Rn) y sobre fondo blanco (Rb). La relación de contraste se define como el cociente entre ambas medidas:

$$RC = \frac{Rn}{Rb} \quad [1]$$

Para adaptar este método al recubrimiento vidriado de azulejos, se procedió a aplicar los esmaltes sobre un soporte cerámico de cocción roja, en unos casos directamente y, en otros, previamente recubierto con un engobe blanco, cociendo el conjunto a continuación. Tras la cocción de estas piezas se determinó las curvas de reflectancia correspondientes, identificando el parámetro Rb con el valor de la reflectancia determinado sobre los recubrimientos vidriados obtenidos a partir de las probetas previamente recubiertas de engobe blanco y el parámetro Rn con el valor de la reflectancia medida sobre los vidriados resultantes de la aplicación directa del esmalte sobre el soporte de cocción roja.

La caracterización microestructural de los vidriados se realizó con un microscopio electrónico de barrido (MEB) provisto de un sistema de microanálisis por dispersión de energías de rayos X. Las estructuras cristalinas presentes en los vidriados se identificaron por difracción de rayos X.

El comportamiento de las fritas, al tratarlas térmicamente, se estudió con un microscopio de calefacción, determinando los valores de sus parámetros característicos:  $T_{IC}$  (temperatura de inicio de la contracción),  $T_{FC}$  (final de contracción),  $T_R$  (reblandecimiento),  $T_E$  (esfera),  $T_{1/2}$  (semiesfera) y  $T_F$  (fusión).

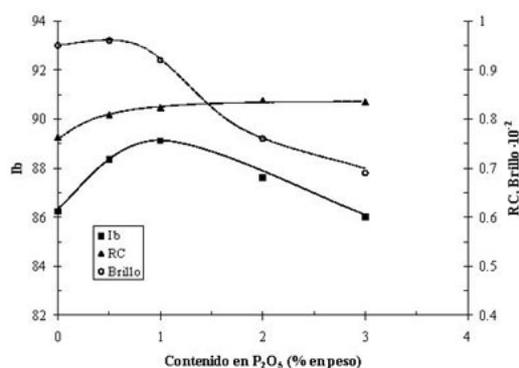
#### 4. RESULTADOS

##### 4.1 Variación del aspecto de los vidriados con el contenido en $P_2O_5$ de la frita de partida

En la tabla 2 se indican los valores de las coordenadas cromáticas, así como los del índice de blancura, opacidad (relación de contraste) y brillo de los recubrimientos vidriados obtenidos, a partir de las fritas ensayadas (tabla 1), utilizando el ciclo térmico antes descrito ( $T_{max} = 1100^\circ C$ ).

**Tabla 2** Coordenadas cromáticas, índice de blancura (Ib), opacidad (RC) y brillo de los vidriados con distinto contenido en  $P_2O_5$ . ( $T_{max} = 1100^\circ C$ ).

Referencia	$L^*$	$a^*$	$b^*$	Ib	RC	Brillo(60°) (%)
FZ4	$92.42 \pm 0.04$	$-0.41 \pm 0.02$	$1.37 \pm 0.01$	$86.2 \pm 0.2$	$0.762 \pm 0.003$	$95 \pm 1$
FP0.5	$91.73 \pm 0.07$	$-0.22 \pm 0.02$	$0.38 \pm 0.04$	$88.4 \pm 0.3$	$0.808 \pm 0.003$	$96 \pm 1$
FP1	$92.24 \pm 0.02$	$-0.40 \pm 0.02$	$0.33 \pm 0.04$	$89.1 \pm 0.2$	$0.823 \pm 0.008$	$92 \pm 1$
FP2	$92.94 \pm 0.05$	$-0.56 \pm 0.02$	$1.12 \pm 0.03$	$87.6 \pm 0.2$	$0.838 \pm 0.003$	$76 \pm 1$
FP3	$92.63 \pm 0.09$	$-0.66 \pm 0.02$	$1.53 \pm 0.09$	$86.0 \pm 0.3$	$0.835 \pm 0.007$	$69 \pm 1$



**Fig. 1** Variación del índice de blancura, opacidad y brillo de los vidriados con su contenido en  $P_2O_5$ . ( $T_{max} = 1100^\circ C$ ).

Por otra parte, el índice de blancura aumenta considerablemente, con el porcentaje de  $P_2O_5$ , llegando a un valor máximo cuando éste alcanza el valor del 1%. Este incremento es consecuencia, principalmente, de la progresiva disminución de la coordenada cromática  $b^*$  (tabla 2), debida a que la tonalidad de los vidriados se va haciendo menos amarillenta. Para contenidos en  $P_2O_5$  superiores al 1%, el índice de blancura disminuye hasta alcanzar prácticamente los valores correspondientes al vidriado obtenido a partir de la frita sin  $P_2O_5$ .

En lo referente al brillo, se puede observar que experimenta una notable disminución a partir de contenidos en  $P_2O_5$  del 1%, pasando de ser un vidriado brillante, para dicho porcentaje, a ser un vidriado con aspecto satinado, para un contenido del 3%.

En la figura 1 se ha representado la relación de contraste (opacidad), la blancura y el brillo de los vidriados obtenidos en función de su contenido en pentóxido de fósforo. Como puede apreciarse, la opacidad del vidriado aumenta ligeramente con el contenido en pentóxido de fósforo hasta que éste alcanza el 2%. A partir de este valor, la opacidad se mantiene prácticamente constante en un valor próximo a 0.84.

4.2 Variación de la microestructura de los vidriados con el contenido en  $P_2O_5$  de la frita de partida

En la figura 2 se muestran los difractogramas correspondientes a vidriados molidos (en polvo) obtenidos a partir de las fritas FZ4, FP1 y FP3. La única especie cristalina que se detecta en los dos primeros es el circon, apreciándose un ligero aumento de su contenido en el de la frita FP1. En el difractograma del vidriado obtenido a partir de la frita FP3, que contiene un 3% de pentóxido de fósforo, se observa otro ligero aumento en el contenido de cristales de circon, así como la aparición de un pequeño pico que indica la presencia de una reducida proporción de cristales de fosfato cálcico.

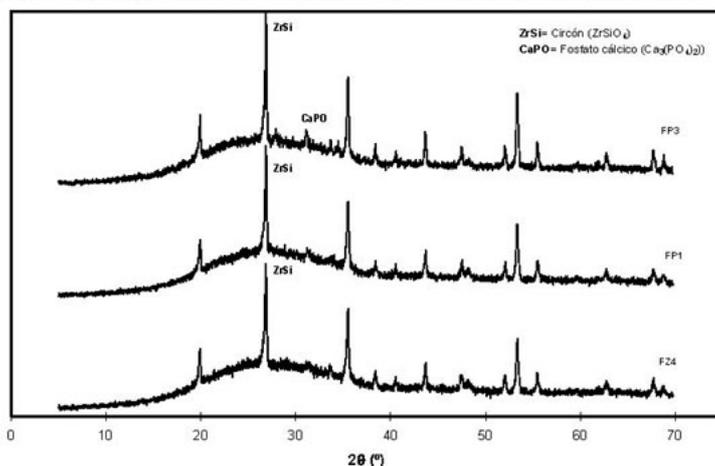


Fig. 2 Difractogramas de los vidriados (en polvo) resultantes de las fritas FZ4, FP1 y FP3.

Al observar las micrografías, obtenidas con el MEB, de la superficie de los recubrimientos vidriados preparados a partir de estas tres fritas (Fig.3), se ha podido apreciar que la adición de un 1% (en peso) de pentóxido de fósforo a la composición de la frita FZ4 produce una disminución en el tamaño de los cristales de circon que desvitrifican (cristales aciculares de tonalidad más clara) y que cuando el porcentaje de pentóxido de fósforo introducido es del 3% (en peso) los cristales de circon desvitrificados son todavía más pequeños.

La información obtenida al realizar ensayos de difracción de rayos X directamente sobre la superficie de los recubrimientos vidriados (Fig.4) permitió constatar que existía una dirección preferente en el crecimiento de los cristales de circon, favoreciéndose la difracción en unos planos respecto a otros. En la tabla 3 se muestra la intensidad de los picos del circon, correspondientes a tres planos de difracción diferentes, obtenida en los ensayos de difracción realizados con los vidriados molidos (en polvo) y sobre la superficie de los recubrimientos vidriados.

Tabla 3 Intensidad (nº de cuentas) de los picos del circon, correspondientes a tres planos de difracción diferentes.

Referencia	En polvo			En superficie		
	$d_{101}$ (4.53Å)	$d_{200}$ (3.30 Å)	$d_{112}$ (2.52 Å)	$d_{101}$ (4.53Å)	$d_{200}$ (3.30 Å)	$d_{112}$ (2.52 Å)
FZ4	420 ± 20	894 ± 30	454 ± 21	396 ± 20	1782 ± 42	582 ± 24
FP1	346 ± 19	955 ± 31	449 ± 21	424 ± 21	1537 ± 39	458 ± 21
FP3	492 ± 22	1102 ± 33	538 ± 21	610 ± 25	1310 ± 36	650 ± 25

En los valores correspondientes a las muestras en polvo, se observa que la adición de un 1% de  $P_2O_5$  a la composición de la frita FZ4 apenas produce un aumento significativo en la altura del pico  $d_{200}$ . En cambio, cuando se introduce un 3% se produce un considerable aumento. Si se tiene en cuenta que al operar con el material molido (en polvo) se destruye la orientación de los cristales, los valores de la

intensidad de pico obtenidos del difractograma correspondiente a la muestra en forma de polvo son mas representativos del porcentaje de la fase cristalina (circón) contenida en el vidriado que los obtenidos sobre la superficie del vidriado. Por tanto, puede concluirse que la cantidad de circón que desvitrifica aumenta ligeramente con el contenido en  $P_2O_5$  en el caso de las fritas FP1 y FP3.

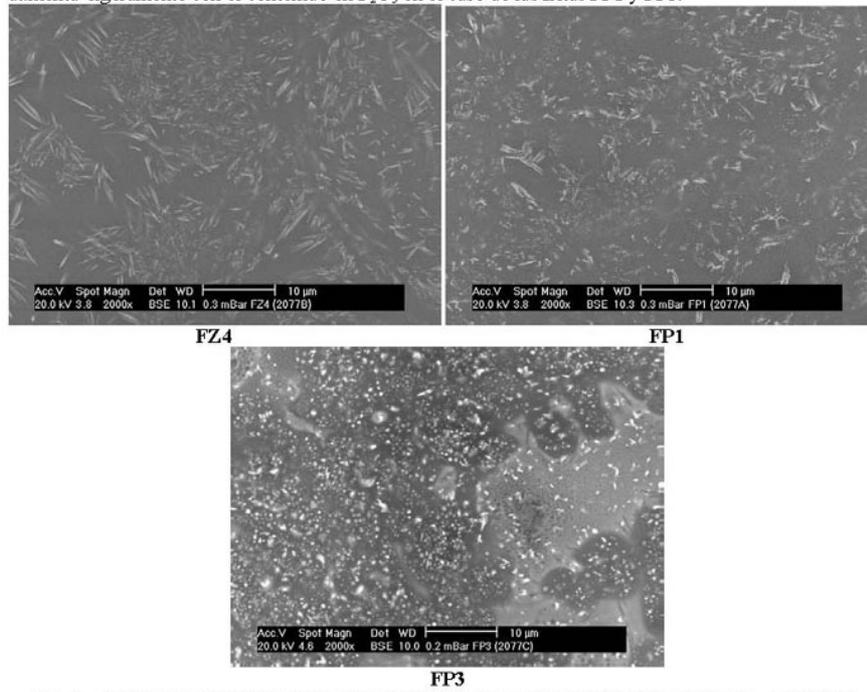


Fig. 3 Superficie de los vidriados obtenidos a partir de las fritas FZ4, FP1 y FP3 a  $T_{max}=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

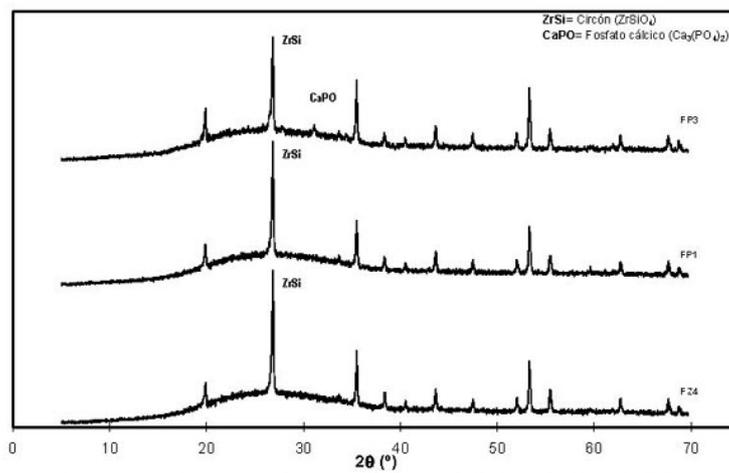


Fig. 4 Difractogramas de la superficie de los vidriados obtenidos a  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

En cambio, en los ensayos de difracción realizados sobre la superficie de los recubrimientos vidriados se observa que, al aumentar la cantidad de pentóxido de fósforo, se produce una disminución de la altura del pico  $d_{200}$  (3.30 Å), mientras que los picos  $d_{101}$  (4.53 Å) y  $d_{112}$  (2.52 Å) presentan un comportamiento análogo al de las muestras en polvo.

Si se tiene en cuenta que en un vidriado en el que han desvitrificado cristales de circon aciculares, a igualdad de fracción volumétrica de cristales, la intensidad del pico  $d_{200}$  aumenta cuando la orientación del eje de mayor longitud es paralelo a la superficie vidriada [4], los resultados obtenidos parecen indicar que la adición de  $P_2O_5$  reduce el crecimiento de los cristales de circon en una dirección preferente, es decir aumenta el desorden de los mismos en el seno de la fase vítrea. Por otra parte, al estudiar las micrografías de la figura 3, se ha observado que, al aumentar el porcentaje de  $P_2O_5$  en las fritas estudiadas, los cristales que desvitrifican disminuyen de tamaño, a la vez que se aprecian zonas de diferente intensidad de gris que denotan una creciente separación de fases vítreas, sobre todo en el caso del vidriado resultante de la frita FP3.

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por otros autores [5] en el sentido de que la introducción de  $P_2O_5$  en la composición de ciertos sistemas de óxidos, como el estudiado, que dan lugar a materiales vitrocristalinos, puede favorecer la obtención de microestructuras con cristales mas pequeños y probablemente mas desordenados, debido a que se produce una separación de fases vítreas que afecta a la viscosidad aparente de las mismas y, por tanto, al desarrollo del proceso de cristalización. Por otra parte, la conocida acción nucleante del  $P_2O_5$  explicaría tanto el ligero incremento de la fracción volumétrica de circon observada al aumentar su contenido en las fritas, como la progresiva reducción del tamaño de los cristales.

Como puede apreciarse en la figura 3, el vidriado obtenido a partir de la frita FP3, conteniendo un 3% (en peso) de  $P_2O_5$ , presenta una importante separación de fases vítreas. Con objeto de estudiar mejor este fenómeno se fracturó dicho vidriado, observando en el MEB y analizando por EDXA una sección transversal del mismo (Fig.5).

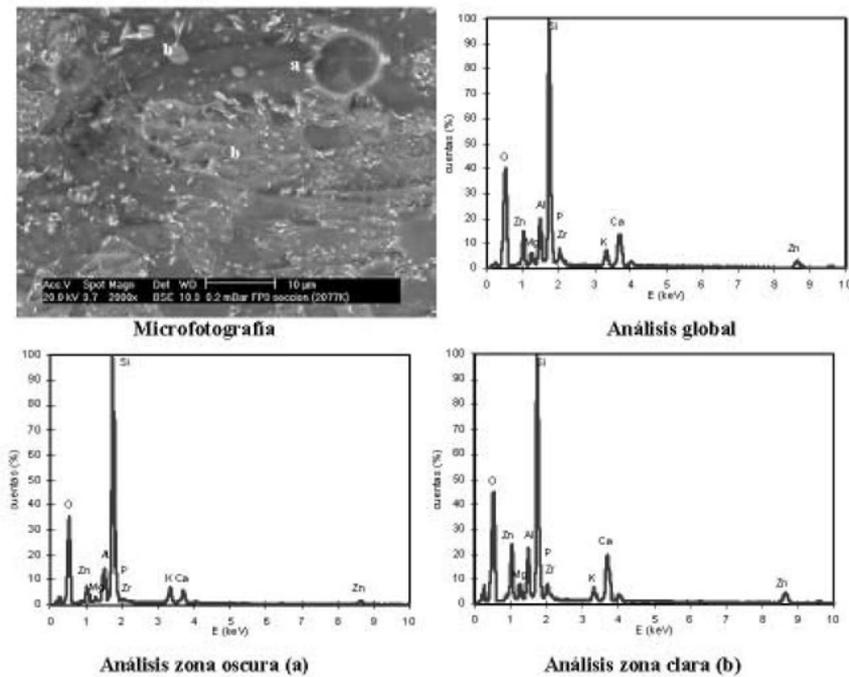


Fig. 5 Observación y análisis de la sección transversal del vidriado FP3.

Como puede apreciarse en la micrografía de la figura 5, el vidriado FP3 está formado por una fase vítrea de tonalidad más oscura (a) y otra minoritaria, inmisible con la primera, de tonalidad más clara (b). En la figura 5 se muestra el análisis de cada una de las zonas, realizado mediante EDXA. De la comparación de dichos análisis con el análisis global, se concluye que la fase (b) contiene proporciones más altas de los elementos divalentes Ca, Mg y Zn. Además, aunque los resultados del análisis no permiten distinguir entre el contenido en P y el Zr, ya que sus picos se solapan, sí que se puede afirmar que la concentración de ambos elementos o de alguno de ellos es superior en la fase (b). Cabe esperar que ambos elementos se encuentren en la misma fase (b) debido a que, cuando se introduce pentóxido de fósforo a un vidrio de silice, se produce la separación de dos fases inmiscibles: una rica en Si, y otra rica en P. Normalmente la fase rica en P es la fase minoritaria y contiene una mayor proporción de elementos modificadores (alcalinos y alcalinotérreos) [6]. Además, algunos autores han puesto de manifiesto que la solubilidad del  $ZrO_2$  se incrementa en vidrios de silicato que contienen  $P_2O_5$  [5].

En la micrografía del vidriado FP1 (figura 3) no se aprecia visualmente la existencia de separación de fases que parece debería haberse producido. Para comprobar si sólo se había producido incipientemente se procedió a atacar la superficie de los vidriados FZ4 y FP1 con ácido fluorhídrico, para disolver preferentemente una de las fases, de modo que resultara una superficie con una ligera rugosidad, apreciable en el MEB. En el caso del vidriado FZ4, no se apreció separación de fases vítreas, mientras que en el vidriado FP1 se observó una ligera rugosidad que ponía de manifiesto la existencia, en el vidriado original, de una fase vítrea dispersa con un tamaño de gota muy pequeño (Fig. 6).

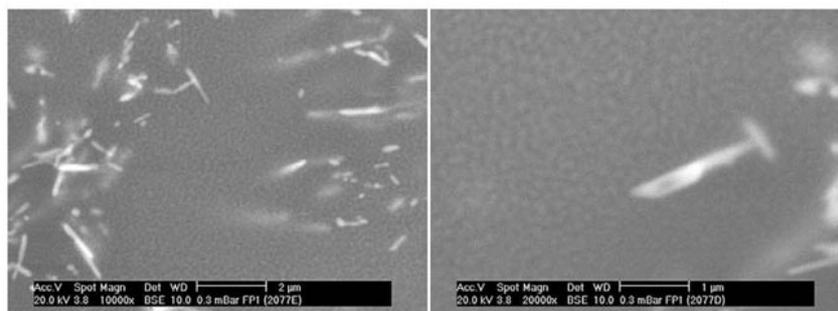


Fig. 6. Separación de fases (en forma de rugosidad) en la superficie del vidriado FP1 tras someterla a ataque con ácido fluorhídrico.

Dado que la formación de fases vítreas inmiscibles en un vidriado suele producir una modificación de su viscosidad en fundido, para confirmar el desarrollo de dicho fenómeno en los vidriados estudiados, se procedió a realizar ensayos de fusión, en un microscopio de calefacción, con cada una de las tres fritas estudiadas. En la tabla 4 se detallan los valores de las temperaturas características obtenidos en dichos ensayos. Como puede apreciarse, en el caso de las fritas FP1 y FP3, la adición de pentóxido de fósforo produce un incremento de los valores de las temperaturas de reblandecimiento, de semiesfera y de fusión, más acusado en la frita FP3 que en la FP1, lo cual indica que los respectivos fundidos han experimentado un aumento de su viscosidad aparente, como consecuencia de la separación de fases vítreas, más intenso en el caso de la frita FP1.

Tabla 4 Temperaturas características de las fritas con distinto contenido en  $P_2O_5$ .

Temperaturas características (°C)	FZ4	FP1	FP3
Inicio de contracción ( $T_{IC}$ )	880	860	890
Final de contracción ( $T_{FC}$ )	1010	1010	1050
Reblandecimiento ( $T_R$ )	1040	1070	1120
Esfera ( $T_E$ )	1070	*	*
Semiesfera ( $T_{1/2}$ )	1140	1160	1190
Fusión ( $T_F$ )	1170	1190	1220

\* No se forma esfera durante el tratamiento térmico.

#### 4.3 Relación entre el aspecto de los vidriados y su microestructura

La disminución del tamaño de los cristales del circonio y la dispersión de finas gotas de la fase vítrea minoritaria (inmiscible con la fase vítrea principal), combinadas, parecen pues ser la causa del aumento de la opacidad (relación de contraste) observada en los vidriados al aumentar el contenido en pentóxido de fósforo de las fritas de partida. En efecto, dado que la cantidad de circonio desvitrificado en los vidriados FZ4 y FP1 es casi la misma, la reducción del tamaño de los cristales de circonio observada en el vidriado obtenido de la frita FP1, supone un incremento del número de cristales y, por tanto, de puntos, de los cuales se produce la dispersión de la luz, lo cual provoca el aumento de la opacidad. En el vidriado FP3 el aumento de la opacidad puede estar ocasionado además por el ligero aumento de la fracción volumétrica desvitrificada.

Según los resultados obtenidos en trabajos anteriores sobre la separación de fases en vidriados cerámicos [7], puede concluirse que la existencia de separación de fases de muy pequeño tamaño de gota en el vidriado FP1 es la causante de la disminución de la coordenada cromática  $b^*$  (coloración menos amarilla) y, por lo tanto, del mayor índice de blancura que presenta este vidriado.

Finalmente, la separación de fases que ocasiona el  $P_2O_5$  produce un aumento de la viscosidad efectiva del fundido, lo cual trae como consecuencia que el vidriado estire peor a la temperatura de sellado y conduzca a la formación de superficies más rugosas, con la consiguiente disminución del brillo.

#### 5. CONCLUSIONES

La introducción de pentóxido de fósforo a una frita cerámica con un contenido en  $ZrO_2$  del 4% en peso produce un aumento de la opacidad y una disminución del brillo de los vidriados cerámicos obtenidos, a partir de contenidos de  $P_2O_5$  del 0.5 %, siendo esa disminución más acusada para proporciones de  $P_2O_5$  superiores al 1 %. La blancura de los vidriados se modifica con el contenido en  $P_2O_5$ , obteniéndose un valor máximo para el 1% en peso de este óxido.

Las variaciones en la opacidad observadas están ocasionadas por la modificación en el tamaño de los cristales de circonio formados durante la cocción del esmalte y la dispersión de finas gotas de una de las dos fases vítreas en el seno de la otra. Ambos efectos son consecuencia de la introducción de pentóxido de fósforo en la composición de la frita original (FZ4).

El máximo en la blancura observado para un contenido en  $P_2O_5$  del 1% en peso está ocasionado por la separación de fases de muy pequeño tamaño que provoca la modificación de su color hacia tonalidades menos amarillas.

La disminución en el brillo está causada por el incremento de la viscosidad del vidriado, en fundido, consecuencia de la separación de fases provocada por la adición de  $P_2O_5$  a la frita original.

#### REFERENCIAS

- [1] Moreno Berto, A. *Estudio de la formación de fases cristalinas en vidriados blancos de circonio: factores que influyen sobre su índice de blancura*. [tesis doctoral]. Castellón: Universitat Jaume I, Departamento de Ingeniería Química, 1994.
- [2] ASTM D589-97(2002) Standard Test Method for Opacity of Paper (15° Diffuse Illuminant A, 89% Reflectance Backing and Paper Backing)
- [3] ASTM D2805-96a(2003) Standard Test Method for Hiding Power of Paints by Reflectometry
- [4] Orts, M.J.; Gozalbo, A.; de Lemus, R.; Cantavella, V. "Estudio de la desvitrificación en una frita de circonio por difracción de rayos X a alta temperatura". *Técnicas de laboratorio*, 239, 132-133, (1999).
- [5] McMillan, P.W. *Glass-ceramics*. 2nd ed. London: Academic Press, p. 43-47, 76, 104, 1979.
- [6] Fernández Navarro, J.M. *El vidrio*, 3ª ed., Madrid: CSIC, p. 500-501, 2003.
- [7] Aparici, J.; Núñez, M.V.; Moreno, A.; Orts, M.J. "Separación de fases en vidriados de monococción porosa". *Cerámica Información*, 194, 2-13, (1994).

## Apéndice E.2.2

BOU, E.; MORENO, A.; ESCARDINO, A.; GOZALBO, A.

Microstructural study of opaque glazes obtained from frits of the system:  
 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-(P}_2\text{O}_5\text{)-CaO-K}_2\text{O-TiO}_2$

*IX Conference & Exhibition of the European Ceramic Society Portorož,  
Slovenia*

*(En prensa)*

## Microstructural study of opaque glazes obtained from frits of the system: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-(P}_2\text{O}_5\text{)-CaO-K}_2\text{O-TiO}_2$

Encarna Bou, Arnaldo Moreno, Agustín Escardino, Ana Gozalbo

*Instituto de Tecnología Cerámica, Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas  
Universitat Jaume I, Campus Universitario Riu Sec, Castellón, Spain.*

### ABSTRACT

Opaque ceramic tile glazes can be obtained by using a type of frit based on the system  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O-TiO}_2$ . In these glazes, opacification and whiteness are due to the presence of titanite (sphene) crystals, formed by devitrification during firing from the frit applied in the form of a glaze composition onto the ceramic body. Though not widely used in tile manufacture, this type of frit is considered an alternative to the zirconium-containing frits currently used for fabricating opaque ceramic glazes.

The present study shows that the addition of small quantities (around 1% by weight) of  $\text{P}_2\text{O}_5$  to a frit composition of the above oxide system considerably modifies resulting glaze gloss, converting a matt glaze into a glossy glaze.

In order to determine how the  $\text{P}_2\text{O}_5$  addition contributes to increasing gloss in opaque white wall tile glazes, we determined the arising changes in glaze melt viscosity and glaze microstructure, establishing the latter by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the presence of  $\text{P}_2\text{O}_5$  inhibits wollastonite devitrification in the glaze melt and gives rise to changes in sphene crystal morphology, modifying glaze microstructure.

### 1. INTRODUCTION

Glossy opaque white glazes are typically obtained in ceramic wall tile manufacture from glaze compositions prepared with frits containing  $\text{ZrO}_2$ . In this type of glaze, opacification and whiteness are due to zircon devitrification from the frit during tile firing<sup>1,2,3</sup>.

Large price swings in the raw material used to contribute  $\text{ZrO}_2$  (as zircon flour) to the frit<sup>4,5,6,7</sup> have driven the search for new frit compositions without  $\text{ZrO}_2$ , which yield glossy opaque white glazes. One such type of frit is based on the system  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O-TiO}_2$ . In this case, the resulting opacification and whiteness are due to the presence of titanite (sphene)  $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$  crystals, which devitrify from the frit in the glaze composition during tile firing<sup>8,9</sup>.

Previous studies<sup>10</sup> have shown that although compositions based on this system tend to generate opaque white glazes, such glazes display low gloss compared with the gloss typically obtained with frits containing  $\text{ZrO}_2$ . Gloss could be increased in these glazes by using  $\text{Na}_2\text{O}$  instead of  $\text{K}_2\text{O}$  in frit preparation; however, this raises glaze fusibility at low temperatures, which makes using  $\text{Na}_2\text{O}$  unfeasible in single-fired wall tile manufacture. The alternative subsequently found for raising glaze gloss has involved adding small amounts of phosphorus pentoxide ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) to the frit composition<sup>10</sup>.

The present study has been undertaken to determine how the  $\text{P}_2\text{O}_5$  addition contributes to increasing gloss in opaque white wall tile glazes. For this, we first determined the evolution of glaze aesthetic characteristics as a function of frit  $\text{P}_2\text{O}_5$  content, establishing the optimum  $\text{P}_2\text{O}_5$  addition that would yield a glaze with acceptable aesthetic characteristics. This frit composition was then used to study the effect of the  $\text{P}_2\text{O}_5$  addition on glaze microstructure, and on the evolution of the crystalline phases in the resulting glazes.

### 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The study was conducted using a starting frit composition, referenced T, consisting of: 64.0%  $\text{SiO}_2$ , 4.6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5.0%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 13.9%  $\text{CaO}$ , 5.9%  $\text{K}_2\text{O}$  and 6.5%  $\text{TiO}_2$ . Progressive additions of  $\text{P}_2\text{O}_5$  were made to this composition. This yielded test compositions TP05, TP1, TP2 and TP3, which respectively contained 0.5%, 1.0%, 2.0% and 3.0%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . The subsequent microstructural characterisation was only conducted on compositions T and TP1.

#### 2.1 Glaze preparation

A frit was prepared from each test composition by fusing the raw materials in an electric kiln at a maximum temperature of 1500°C, with a 30-min soak at this temperature, followed by quenching in water at ambient temperature to obtain the frit.

The resulting frit was used to prepare a glaze, whose solid content comprised 92% frit and 8% kaolin (both percentages by weight), and the necessary additives (binder and deflocculant) for wet application.

Each glaze composition was then applied onto a previously fired ceramic body, coated with a suitable engobe. The glazed pieces were fired in an electric laboratory kiln, using a thermal cycle with a constant heating rate (25°C/min) up to a peak temperature of 1100°C, followed by 6-min isothermal treatment at this temperature.

Certain characterisation tests required having the glazes in powder form. For these tests, the relevant glaze suspensions were dried to obtain the corresponding powder.

2.2 Characterisation techniques

The chromatic coordinates of the glaze coatings were determined with a spectrophotometer that performs the measurements according to the CIE Lab system, using a C illuminant and 2° standard observer. Gloss was determined with a reflectometer at a 60° angle of incidence.

Surface roughness was determined with an optical profilometer, using white-light interferometry. The resulting topographies were used to obtain Ra (the arithmetic mean of the absolute values of the distance of the points that compose the profile to a mean line), which is the most representative parameter of mean surface roughness.

Glaze behaviour under heat treatment was studied with a hot stage microscope, using glazes in powder form. The following characteristic temperatures were determined: T<sub>1C</sub> (shrinkage start), T<sub>2C</sub> (shrinkage end), T<sub>R</sub> (softening), T<sub>E</sub> (sphere), T<sub>1/2</sub> (half-sphere) and T<sub>F</sub> (melting).

Differential thermal analysis (DTA) was run to determine the temperatures at which microstructural changes occurred. These tests were performed on glaze samples in powder form in air atmosphere with α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liners, using a heating rate of 10°C/min.

We characterised the glazes microstructurally with a scanning electron microscope (SEM) fitted with an energy-dispersive X-ray (EDX) microanalysis system. The proper surfaces and/or cross sections of the glazed test specimens were thus observed and analysed. To observe the cross sections, the glazed pieces were embedded in resin and then polished.

The crystalline structures in the glazes were identified by X-ray diffraction (XRD). To determine the phases present at a given firing temperature, we prepared samples of the glazes in powder. These were subjected to the same thermal cycle as the one indicated in the preparation of the glazed pieces, only modifying the isothermal treatment temperature.

3. RESULTS

3.1 Effect of the P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition on glaze aesthetic properties

The results of the determination of fired glaze aesthetic characteristics (colour and gloss) and surface roughness are set out in Table 1. The table shows that the addition of small amounts of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to frit T raises gloss considerably, owing to the decrease in surface roughness. However, whiteness diminishes as frit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content increases.

Table 1 Properties of the fired glaze coatings. 1100°C

Ref.	L* (±0.04)	a* (±0.02)	b* (±0.03)	b (±0.07)	Gloss (%)	Ra (nm)
T	95.68	-0.23	0.36	93.3	48.3±1.0	87±30
TP05	95.28	-0.12	0.80	91.5	83.4±0.5	28±9
TP1	95.41	-0.18	1.04	90.9	85.9±0.4	20±4
TP2	94.82	-0.18	1.32	89.3	90.2±0.3	15±3
TP3	94.53	-0.26	1.92	87.2	88.1±0.2	16±4

The table shows that adding 1 wt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yields a glaze with high gloss, and acceptable opacity and whiteness. The remainder of the study therefore focused on compositions T and TP1.

Glaze surface roughness can alter, owing to a variation in glaze melt viscosity or in glaze microstructure. In order to verify whether the P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition to frit T altered melt viscosity, fusion tests were conducted in a hot stage microscope with frits T and TP1. The characteristic temperature data obtained are detailed in Table 2.

Table 2 Characteristic temperatures of frits T (without P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and TP1 (with 1 wt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Characteristic temperatures (°C)	T	TP1
Shrinkage start (T <sub>1C</sub> )	830±10	830±10
Shrinkage end (T <sub>2C</sub> )	970±10	980±10
Softening (T <sub>R</sub> )	1140±15	1150±15
Sphere (T <sub>E</sub> )	1160±20	1160±20
Semi-sphere (T <sub>1/2</sub> )	1210±20	1230±20
Melting (T <sub>F</sub> )	1240±20	1250±20

It can be observed that the differences in the characteristic temperatures are negligible, since they lie within the range of error of the determinations. Consequently, the difference in surface roughness of these two glazes must be due to microstructural differences, i.e. differences in the quantity or type of crystalline phases present. The tests set out below were therefore conducted.

3.2 Effect of the  $P_2O_5$  addition on glaze microstructure

In order to establish the effect of the  $P_2O_5$  addition to frit T, we determined the crystalline phases present in the glazes at 1100°C by XRD, with observation and analysis of the glaze surface by SEM.

Figure 1 shows the results of the XRD determination of the phases present in glazes T and TP1. Glaze T displays two major crystalline phases, titanite (sphene) and wollastonite, whereas glaze TP1 contains sphene as major phase, together with traces of hydroxyapatite. Figures 2 to 5 show SEM photographs of the glaze surfaces. At lower magnifications (Figures 2 and 3), glaze T displays crystalline phases that are larger in size and are distributed less uniformly than those in glaze TP1. Observation and analysis at higher magnifications (Figures 4 and 5) show that glaze T contains two types of crystals: those referenced W (corresponding to wollastonite), and those referenced S (corresponding to sphene). However, glaze TP1, which contains  $P_2O_5$ , only exhibits one crystalline phase, sphene (S), in addition to regions with a phase separation (PS).

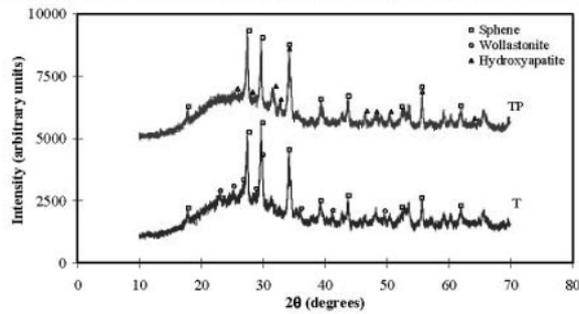


Figure 1 XRD pattern of glazes T and TP1 heat treated at 1100°C.

These results show that gloss increases when  $P_2O_5$  is introduced into the frit because the crystalline phases that evolve during tile firing are smaller in size. This is because  $P_2O_5$  inhibits the formation of wollastonite, which devitrifies with larger crystals than sphene.

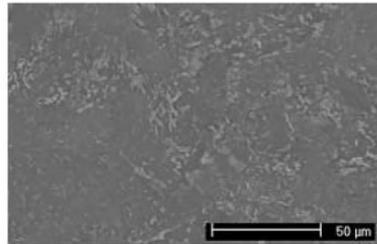


Figure 2 SEM photograph of glaze T surface, 1100°C

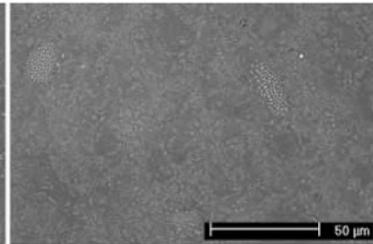


Figure 3 SEM photograph of glaze TP1 surface, 1100°C

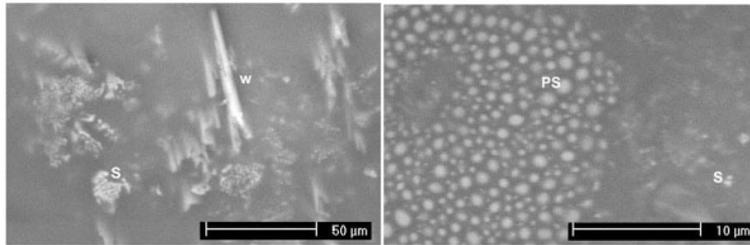


Figure 4 SEM photograph of glaze T surface. 1100°C

Figure 5 SEM photograph of glaze TP1 surface. 1100°C

Figures 6 and 7 show SEM photographs of glaze T and TP1 cross sections. Glaze T contains acicular and square crystals of wollastonite (W), small sphenes crystals (SS), and irregularly shaped larger-size sphenes crystals (LS). As also observed previously at the proper surface, the glaze TP1 cross section displays no wollastonite crystals, while the sphenes crystals are generally smaller and more homogeneously distributed. This glaze also evidences a phase separation (PS). The phosphorus that has been introduced is mainly found next to the sphenes, and in the regions where phase separation has occurred: EDX analysis detected no phosphorus in the glassy phase (G).

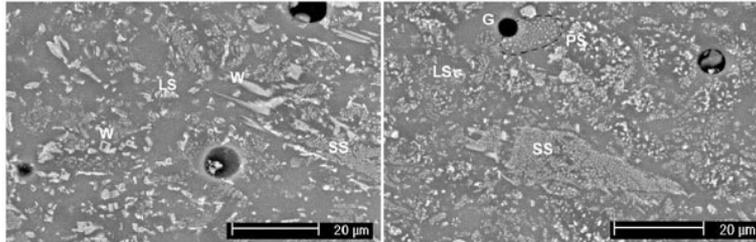


Figure 6 SEM photograph of glaze T cross section. 1100°C

Figure 7 SEM photograph of glaze TP1 cross section. 1100°C

The glaze cross sections were etched with hydrofluoric acid. Subsequent observation of these cross sections (Figures 8 and 9) showed that in glaze T all the wollastonite crystals had dissolved, while in glaze TP1 the calcium-rich separated phase had dissolved.

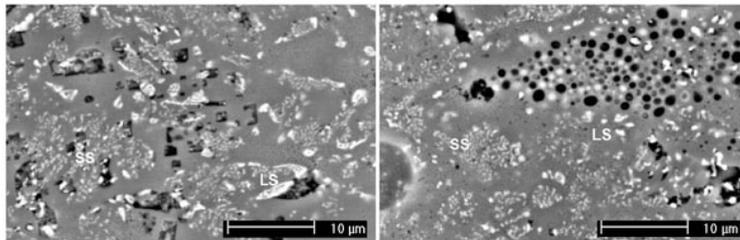


Figure 8 Glaze T cross section after etching. 1100°C

Figure 9 Glaze TP1 cross section after etching. 1100°C

These results confirm the observations of the glaze proper surfaces: the introduction of  $P_2O_5$  inhibits wollastonite formation and yields glazes with smaller sphene crystals, distributed more homogeneously throughout the glaze. Furthermore,  $P_2O_5$  also causes phases containing appreciable quantities of calcium to separate, which dissolve under acid attack.

3.3 Role of  $P_2O_5$  in crystalline phase evolution

In order to determine the range of temperatures in which the crystalline phases devitrified, DTA was conducted on powder samples of glazes T and TP1. The results are shown in Figure 10. Both samples exhibit exothermic bands (assignable to the devitrification processes), starting at the temperature at which glassy phase starts to form ( $T_D$  of the fusion test, 830°C).

Glaze T exhibits a wide exothermic band without any defined peaks, whereas glaze TP1 displays a well-defined exothermic peak around 950°C. These results indicate that the  $P_2O_5$  addition to the frit influences the crystallisation process.

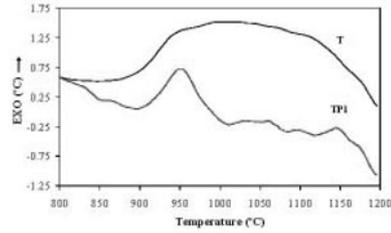


Figure 10 DTA curves of glazes T and TP1

In glaze T the first phase to appear is wollastonite. The wollastonite content maximises around 900°C and then dissolves progressively, until it almost disappears at 1200°C. A very small quantity of sphene has formed at 900°C. The sphene content maximises at 1100°C and decreases slightly at 1200°C. In glaze TP1, hydroxyapatite forms first, followed by sphene, without any wollastonite appearing at all. Sphene behaviour at the highest temperatures is very similar to that observed in glaze T: the sphene content maximises at 1100°C and decreases slightly at 1200°C. The same tendency is observed for hydroxyapatite.

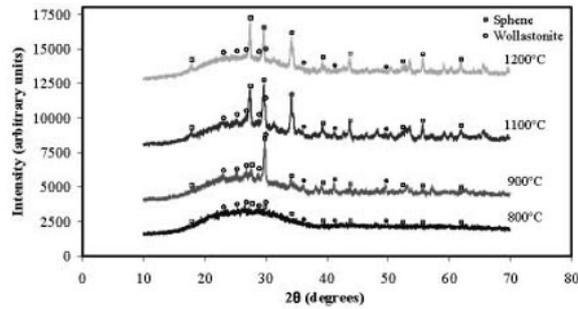


Figure 11 XRD pattern of glaze T heat treated at different temperatures

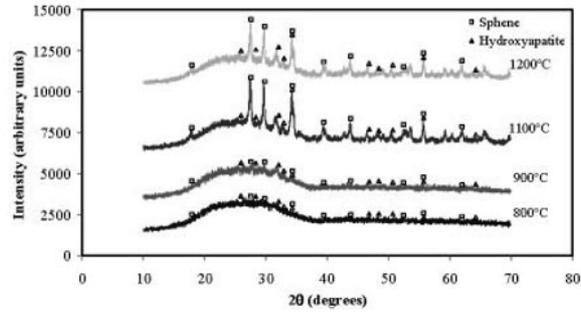


Figure 12 XRD pattern of glaze TP1 heat treated at different temperatures

To verify these results, we fired glazes T and TP1 at different peak temperatures for further SEM observation. We chose three peak temperatures (1000, 1100 and 1200°C) above the glaze shrinkage end temperature, since the glaze is porous at lower temperatures. Figures 13 to 18 show details of the photographs taken during the SEM observation of these glaze cross sections.

At 1000°C (Figures 13 and 14) both glazes exhibit a phase with a rounded shape (PH), the main difference being that in glaze T this phase corresponds to wollastonite (PH1), whereas in glaze TP1 this phase (PH2) contains important quantities of calcium and titanium, without reaching the ratio of sphene. Both glazes display regions with small crystals: analysis shows that in glaze T this region has an intermediate composition between wollastonite and sphene (A1), whereas in glaze TP1 the composition corresponds to sphene (A2), thus allowing the assumption that sphene crystals are involved. Glaze T exhibits large sphene crystals (LS) which do not appear in glaze TP1. Finally, glaze TP1 displays areas with glassy-phase separation (PS), whose composition is similar to that of phase PH2 (important quantities of calcium and titanium).

The glazes fired at 1100°C (Figures 15 and 16) have already been discussed. These photographs were taken at higher magnification. They show that glaze T contains wollastonite crystals stemming from the evolution of phase PH1, observed at 1000°C. This glaze also exhibits sphene crystals in two different sizes: the larger sphene crystals (LS) correspond to those that had formed at 1000°C, whereas the smaller sphene crystals (SS) have evolved from the phases present in region A1 at 1000°C. Glaze TP1 only exhibits sphene crystals, which are also in two sizes: the larger sphene crystals probably come from the evolution of phase PH2, while the smaller ones correspond to those already observed at 1000°C in region A2.

At 1200°C (Figures 17 and 18) both glazes exhibit a similar appearance. In glaze T wollastonite has disappeared, dissolving in the arising glassy phase, while the sphene crystals (S) have grown. In glaze TP1 the sphene crystals (S) have also grown.

These results indicate that in this type of glaze  $P_2O_5$  gives rise to a phase separation that favours devitrification of smaller-sized sphene crystals and inhibits the formation of wollastonite crystals. These results are consistent with those reported elsewhere<sup>11,12</sup> which indicate that introducing  $P_2O_5$  into the composition of certain oxide systems like the one in the present study, which yield glass-ceramic materials, can favour obtaining microstructures with smaller crystals, because of the arising glassy phase separation which affects the development of the crystallisation process.

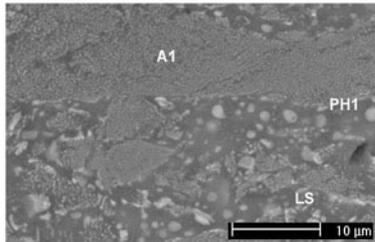


Figure 13 SEM photograph of glaze T cross section. 1000°C

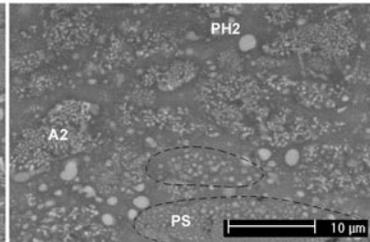


Figure 14 SEM photograph of glaze TP1 cross section. 1000°C

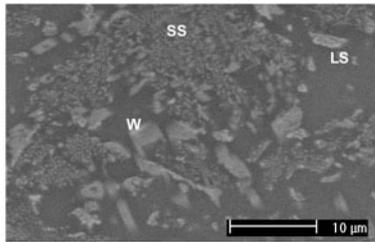


Figure 15 SEM photograph of glaze T cross section. 1100°C

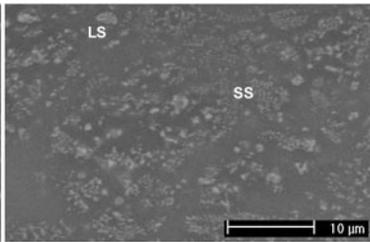


Figure 16 SEM photograph of glaze TP1 cross section. 1100°C

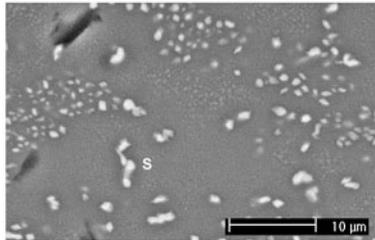


Figure 17 SEM photograph of glaze T cross section. 1200°C

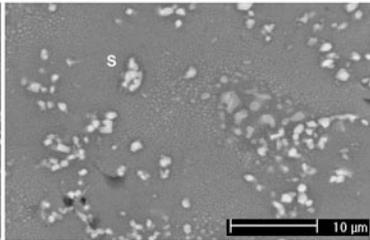


Figure 18 SEM photograph of glaze TP1 cross section. 1200°C

#### 4. CONCLUSIONS

The present study has verified that introducing  $P_2O_5$  into the studied type of frit, based on the system  $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-CaO-K_2O-TiO_2$ , raises glaze gloss and yields glossy glazes with characteristics similar to those obtained in glazes opacified by zircon devitrification from frits that contain  $ZrO_2$ . The addition of 1%  $P_2O_5$  by weight produces a glossy opaque white wall tile glaze with appropriate characteristics.

The characterisation of the starting glaze (T) and of this glaze composition with a 1 wt%  $P_2O_5$  addition (TP1) has shown that  $P_2O_5$  inhibits the formation of wollastonite, a crystalline species which devitrifies in the form of large crystals that reduce glaze gloss owing to the rise in surface roughness.

The study of the evolution of the crystalline phases in the studied glazes, with and without  $P_2O_5$ , has enabled determining how  $P_2O_5$  acts. The study shows that  $P_2O_5$  gives rise to a separation of small-size phases (droplets), which inhibits wollastonite formation, while concurrently favouring the formation of small-size sphene crystals. The effect of  $P_2O_5$  disappears at high firing temperatures.

#### REFERENCES

- <sup>1</sup> Escardino, A., Moreno, A., Amorós, J.L., Gozalbo, A., Aparici, J. & Sánchez, L.F., Study of crystalline-phase formation in white zirconium glazes. *Ceram. Acta*, 1996, 8(6), 21-34.
- <sup>2</sup> Amorós, J.L., Escardino, A., Orts, M.J. & Moreno, A. Zirconium glazes used in fast single fired wall tile manufacture: Part 1. Crystallisation mechanism. *Br. ceram. trans.*, 1994, 93(6), 224-228.
- <sup>3</sup> Escardino, A., Moreno, A., Amorós, J.L., Orts, M.J. & Barba, A. Zirconium glazes used in fast single fired wall tile manufacture. Part 2: empirical model for fitting experimental data from devitrification process. *Br. ceram. trans.*, 2000, 99(2), 72-76.
- <sup>4</sup> Zircon market tightens: driven by pre-cautionary buying or buoyant demand? *Miner. sands rep.*, 2000, November, 5-7.
- <sup>5</sup> Pearson, K. Grinding and bearing it: a zircon market insight. *Ind. Miner.*, 1999, 380, 25-35.
- <sup>6</sup> Taylor, L. Zircon in ceramics: a price perspective. *Ind Miner*, 2001, 409, 69-73, 2001.
- <sup>7</sup> O'Driscoll, M. The miller's tale: between a rock and a hard place. *Ind. Miner.*, 2003, 434, 50-56.
- <sup>8</sup> Vincenzini, P., Biffi, G. & Ortelli, G.  $TiO_2$  as an opacifier of ceramic glazes firing in the range 900-1000°C. *Ceramurgia*, 1975, 5(1), 3-12.
- <sup>9</sup> Chen, G.K. & Liu, H.S. FTIR, DTA and XRD study of sphene ( $CaTiSiO_5$ ) crystallization in a ceramic frit and a non-borate base glass. *J. Mater. Sci.*, 1994, 29, 2921-2930.
- <sup>10</sup> Escardino, A., Moreno, A., Bou, E., Ibáñez, M.J., Muñoz, A. & Barba, A. Efecto del  $P_2O_5$  sobre las propiedades superficiales de vidriados opacos con  $TiO_2$ . XLIV Congreso anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vigo, 10-13 noviembre, 2004.
- <sup>11</sup> Moreno, A., Escardino, A., Bou, E. & Orts, M.J. Efecto del  $P_2O_5$  en vidriados opacos por desvitrificación de circon. In VIII Congreso Nacional de Materiales, Universidad Politécnica, Valencia, 2004, pp. 117-124.
- <sup>12</sup> McMillan, P.W. *Glass-ceramics*. 2<sup>nd</sup> ed. Academic Press, London, 1979, pp. 43-47, 76, 104.