



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGIA

ESPECIALIDAD CERAMICA

TEMA: ESTUDIO DEL ACOPLAMIENTO ENTRE SOPORTE-ENGOBE Y ESMALTE

TRABAJO DE INVESTIGACION PREVIO

A LA OBTENCION DEL TITULO DE

TECNOLOGO CERAMICO.

AUTORES: CHRISTIAN QUINTUÑA

DARWIN TORRES

DIRECTOR: Dr. PIERCOSIMO TRIPALDI.

CUENCA - ECUADOR

DEDICADO:

**ESTA INVESTIGACIÓN ESTÁ DEDICADA A NUESTROS SERES MÁS QUERIDOS QUE NOS
SUPIERON DAR EL APOYO Y COMPRENSIÓN PARA CONTINUAR PROGRESANDO EN NUESTRA
VIDA PROFESIONAL.**

**A LA ING. SONIA ORTEGA† PRINCIPAL GESTORA PARA QUE SEA POSIBLE CREAR ESTA
CARRERA Y A TODOS LO PROFESIONALES QUE LABORAN EN LA EMPRESA QUE NOS
APOYARON CON SUS CONOCIMIENTOS PARA QUE EL DESARROLLO DE ESTA INVESTIGACION
SEA POSIBLE.**

AGRADECIMIENTO

- **A LA EMPRESA GRAIMAN POR SER LA PRINCIPAL PROMOTORA DE ESTA CARRERA Y POR DAR LA FACILIDAD NECESARIA PARA REALIZAR ESTA INVESTIGACION.**
- **A NUESTRO DIRECTOR DE TESIS, Dr. PIERCOSIMO TRIPALDI POR SU APOYO INCONDICIONAL.**
- **A NUESTROS PROFESORES QUE NOS SUPIERON IMPARTIR SUS CONOCIMIENTOS EN CADA UNA DE SUS ESPECIALIDADES.**

INDICE GENERAL

- RESUMEN
- ABSTRACT
- INTRODUCCION
- CAPITULO I

MATERIAS PRIMAS

1.1-Arcillas

1.2-Caolín

1.3-Zirconio

1.4-Feldespatos

1.5-Silice

CAPITULO II

ANALISIS TECNOCERAMICO

2.1-Cocción

2.2-Contracción

2.3-Plasticidad

2.4-Absorción

CAPITULO III

ENGOBES

3.1-Composición

3.2-Aspectos físicos del engobe

3.3-Tipos de engobe

3.4-Aditivos y defloculantes reológicos más usados

CAPITULO IV

FRITAS Y ESMALTES

4.1-Fusión de las fritas

4.2-Aspectos tecnológicos relativos a las fritas y los esmaltes

4.3-Tipos de fritas

4.4-Clasificación de los esmaltes cerámicos

4.5-Materias primas de uso común

CAPITULO V

COEFICIENTE DE DILATACION

5.1- Consideraciones Preliminares

5.2- Método de Medición y Control

CAPITULO VI

DESARROLLO DEL EXPERIMENTO

6.1- Objetivo

6.2-Materiales

6.3-Desarrollo

CONCLUSIONES.....
.....

RECOMENDACIONES.....
.....

BIBLIOGRAFIA.....
.....

RESUMEN

La empresa con el afán de reducir los costos de fabricación de los pisos y revestimientos cerámicos ha visto la necesidad de emplear materias primas que no sean importadas sino extraídas de minas a nivel nacional y que sean propias para este tipo de producción.

Con este propósito se ha realizado este trabajo en donde empleamos materias primas tales como arcillas, feldespatos y caolines, y realizando los ensayos necesarios se determinará cuál es la formulación idónea del engobe que aporte con las características necesarias para que haya un buen acoplamiento entre soporte-engobe y esmalte.

ABSTRACT

The Company has seen the need to employ appropriate prime matter obtained from local mines instead of using imported materials in order to reduce the fabrication costs of ceramic floors and coverings.

That is why during this research prime matter such as clay, feldspar and kaolin were employed. After performing some tests, the ideal formula for the engobes will be determined in order to contribute with elements that are necessary for a good attachment between the supporting engobes and the enamel.



Diana Lee Rodas
Translated by,
Diana Lee Rodas

INTRODUCCIÓN

La falta de ajuste entre las curvas de dilatación térmica del esmalte y del soporte, provoca curvaturas cóncavas o convexas en las piezas cocidas y tensiones entre el esmalte y el soporte. Las curvaturas y las tensiones, por esta causa, se desarrollan durante el enfriamiento de la pieza en el horno, cuando el esmalte y el soporte ya son rígidos, y se debe a que ambos materiales sufren contracciones distintas durante esta etapa.

El objeto y alcance de este trabajo está en determinar la influencia que sobre la magnitud de la curvatura de la pieza esmaltada ejercen la naturaleza del engobe, esmalte y del soporte y algunas variables del proceso, tales como la porosidad en crudo del soporte, el espesor de la capa del esmalte, la formulación del engobe y la temperatura de cocción.

CAPITULO I

MATERIAS PRIMAS

Las materias primas para la elaboración de las fritas cerámicas deben tener en cuenta los siguientes criterios:

- Constancia en el tiempo de la granulometría y composición química.
- Bajo contenido de Fe y Cr.
- Ausencia de minerales de difícil fusión, los cuales perjudican su calidad.
- Finalmente se puede considerar de gran importancia el criterio de la economía y disponibilidad.

1.1- ARCILLAS

Las arcillas son partículas sedimentarias de diámetro inferior a 4 micras, las técnicas modernas han permitido demostrar que están constituidas por un grupo de sustancias cristalinas denominadas minerales de la arcilla.

Las rocas arcillosas que aparecen en nuestro país, según su origen son, básicamente de cuatro tipos:

- Arcillas formadas por alteraciones de las rocas volcánicas y piroplásticas y ácidas; este tipo de arcillas, formado principalmente por los minerales del grupo de la caolinita.
- Arcillas formadas por la alteración de las rocas intrusivas ácidas.
- Arcillas illíticas de génesis marina.
- Arcillas montmorilloníticas formadas por la alteración de las tolas volcánicas.

Las arcillas según su origen podemos citar:

- Arcillas primarias llamadas también residuales, ya que se han formado en el lugar de sus rocas madres y no han sido transportadas por el agua, el viento o el glaciar.
- Arcillas secundarias llamadas así porque han sido desplazadas del lugar de las rocas madres originales.

1.2- CAOLIN

El caolín se deriva de la asociación de la palabra china Kao-Liang que significa colina alta, que indicaba en la provincia de Kiangsi, el primer lugar donde ésta materia prima fue extraída para la utilización cerámica.

Los caolines son arcillas primarias y se han formado por la meteorización del feldespato. Son partículas de tamaño grueso y por ello no plástico comparados con la mayoría de arcillas sedimentarias. Los caolines están relativamente libres de impurezas minerales tales como el hierro, los depósitos naturales de caolines se encuentran localizados en bolsas más que en lechos estratificados extensos.

El caolín es una arcilla altamente refractaria, tiene un punto de fusión por encima de los 1800 grados. Utilizado en si mismo es difícil dar forma a objetos debido a su pobre plasticidad, y también a su refractariedad, es difícil madurarlo por cocción haciéndolo un objeto duro y denso a su vez su contracción es baja y poca resistencia en seco.

1.3- ZIRCONIO

Se utiliza en forma de silicatos de circonio con varias granulometrías. Es óptimo opacificador, aunque no al nivel del estaño, con respecto al cual tiene sin embargo la ventaja de ser mucho más económico.

En altos porcentajes de éste óxido comportan un aumento de temperatura de cocción del vidrio donde se introduce, éstos silicatos se presentan como opacificadores para todos los tipos de esmaltes de cocción a intervalos de temperatura entre 940 y 1300 grados centígrados.

La parte que se combina contribuye a aumentar la resistencia del cuarteo del esmalte y a su vez tiene la propiedad de estabilizar los colores, dentro de los cuales en el comercio existen algunos tipos de silicatos de circonio, que se distinguen sobre todo por su granulometría:

- Silicatos de circonio micronizados (muy finos);
- Silicatos de circonio en forma de harina (más gruesos);
- Silicatos de circonio en forma de arena (muy gruesos).

Como opacificadores para los esmaltes se utilizan predominantemente los micronizados, mientras las harinas y las arenas se emplean más como material

endurecedor o materiales de carga, por lo tanto, es uno de los opacificadores más utilizados en la industria.

1.4- FELDESPATO.

Los yacimientos de los feldespatos, aplitas, nefelinas, pegmatitas, felsitas, etc., son de origen ígneo (o sea el resultado de la consolidación de los fluidos magnéticos).

En los yacimientos plutónicos (o sea de consolidación profunda) las rocas feldespáticas se presentan bajo formas filonianas y están generalmente asociadas con cuarzo y moscovita.

Los tres principales feldespatos tienen las siguientes formaciones:

- Ortosa: $K (Al Si_3 O_8)$
- Albita: $Na (Al Si_3 O_8)$
- Anortita: $Ca (Al_2 Si_2 O_8)$

Teóricamente dependiendo de la composición química los feldespatos se clasifican en feldespatos sódicos y feldespatos potásicos. Los materiales feldespáticos encuentran un amplio empleo en los sectores cerámicos donde se intenta alcanzar un elevado grado de vitrificación de las piezas y con la adición de un feldespato reduce el coeficiente de dilatación cuando otras materias tienen valores demasiado altos.

CAPITULO II

ANALISIS TECNO-CERAMICO

2.1- COCCIÓN.

La cocción es la operación fundamental del proceso tecnológico ya que dan origen al material cerámico, transformando las materias primas de las pastas en nuevos compuestos cristalinos y vítreos que confieren al producto cocido más propiedades concretas: la insolubilidad y la solidez que garantizan el mantenimiento de la forma, la resistencia mecánica, la porosidad o la impermeabilidad, la resistencia química, etc.

La cocción consiste en el calentamiento, por lo tanto, en la transmisión de energía al producto seco hasta una temperatura establecida y durante un tiempo determinado para que se puedan desarrollar las transformaciones químicas y físicas que llevan a la pasta y al esmalte a adquirir las propiedades requeridas del producto cerámico.

Además, en la cocción de materiales cerámicos no solo es necesario e importante llegar a la temperatura elevada deseada si no a las velocidades de calentamiento y de enfriamiento que definen el ciclo de quema.

La velocidad de aumento de la temperatura debe ser lenta hasta alcanzar los 100 grados centígrados, de otra forma la pieza se rompe por la presión que ejerce el agua de evaporación para salir a los 578 grados centígrados se está a punto de inversión del cuarzo alfa a beta, con un aumento de volumen del 2%. A los 850 y 900 grados centígrados, se produce la formación de metacolín. A más de los 1000 grados centígrados comienza la maduración de las materias primas.

2.2- CONTRACCIÓN.

La contracción es un proceso de acortamiento que sufren los materiales cerámicos por la pérdida de agua, la cual se da en dos procesos:

- **CONTRACCIÓN AL SECADO.**- Que es la disminución del tamaño que se produce en los materiales cerámicos durante el proceso de secado, que consiste en la evaporación del agua mecánicamente mezclada.
- **CONTRACCIÓN A LA COCCIÓN.**- Es la disminución del tamaño que se producen en las materias primas debido a los cambios químicos que se dan en la cocción desde el momento en que se inicia hasta que termina.
-
-

- 2.3- PLASTICIDAD.

Se denomina plasticidad a la propiedad que tienen ciertas sustancias de dejarse deformar, bajo la acción de determinadas fuerzas, conservando la deformación aún después que estas han dejado de actuar.

La plasticidad no es una propiedad permanente de las arcillas sino circunstancial y dependiente de su contenido de agua; Además, se atribuye la plasticidad a la presencia de sustancias coloidales en las arcillas.

Atteberg definió en un laboratorio por medio de una cierta técnica los límites líquido y plástico, los mismos que sirven para determinar el índice de plasticidad.

- **LIMITE LÍQUIDO.**- Es la cantidad de agua que contiene una sustancia en el punto de transición entre el estado líquido y el estado plástico.
- **LIMITE PLÁSTICO.**- Es la frontera convencional entre los estados plásticos y semisólidos, es decir la cantidad de agua en el instante en que pierde la plasticidad.
- **INDICE DE PLASTICIDAD.**- Es la diferencia entre los valores del límite plástico y líquido.

2.4- ABSORCIÓN

Absorción es la cantidad de agua que absorbe el bizcocho y ésta se expresa en porcentaje, el grado de absorción de agua es una medida de la maduración de la pasta de arcilla cocida.

La cantidad de agua que absorba un material depende de su porosidad y de la temperatura a la que se a cocido, la porosidad de un material está dada por la cantidad total de los poros, los vacíos o intersticios que hay entre las partículas que constituyen el material, además, es la relación que existe entre el volumen de una sustancia y el volumen absorbido por los poros cuando el material ha sido sumergido en un líquido.

CAPITULO III

ENGOBES

3.1- MATERIAS PRIMAS DE LOS ENGOBES

- Fritas blanca
- Feldespatos (Nefelinas)
- Cuarzo
- Zirconio
- Caolín

3.2- COMPOSICIÓN.

En la actualidad, la formulación de los engobes requiere de conocimientos y técnicas más sofisticadas de los mismos esmaltes. Las fritas utilizadas pertenecen a las categorías de los blancos brillantes, de las cristalinas transparentes, fundentes (en menor medida) para favorecer la adherencia, fritas especiales de alta dilatación (para modificar las características dilatométricos del sistema). El porcentaje global varía del 40% al 80%. Las materias primas que completan la formulación son: Circonio para la cubrición, feldespatos y cuarzos de buena calidad, materias primas plásticas como arcillas y caolines para la reología, siempre de buena calidad. También en éste caso se requiere una buena fluidificación para asegurar el estiramiento del esmalte en la fase de aplicación.

3.3- FUNCIONES DE LOS ENGOBES

El deslizamiento nació como un tipo especial de esmalte, muy cerca de la composición de una mezcla, para su uso como una ventana transparente para ocultar el color del cuerpo de cerámica con el fin de obtener una superficie vidriada sin ningún color o defectos causados por el contacto directo con el cuerpo de cerámica y un efecto estético de mayor profundidad.

Desde sus orígenes hasta el presente de monococción rápida, a través de nuevas tecnologías e innovaciones de proceso, las papeletas hayan sido empleados por el objetivo y el uso inicial está tan extendida que es muy raro encontrar un monoproducción (platos o baldosas) que está libre de deslizamiento.

Incluso en el barro tradicional bicocción o terracota en la fuerte presencia de un deslizamiento es varias justificaciones:

- Menos costes económicos debido a un deslizamiento de un esmalte blanco, y luego, si usted necesita para obtener una buena opacidad para ocultar el color del cuerpo de cerámica pueden ser económicamente ventajoso usar una hoja de una parte del espesor total del esmalte.

- La estética como, en algunos casos, la presencia de una hoja de color es útil o incluso indispensable para conseguir un resultado estético particular.

En cada tipo de proceso de producción y para cada producto, la principal función consiste en amortiguar los defectos causados por contaminantes en la mezcla.

Independientemente del tipo de proceso y el tipo de cuerpo cerámico antideslizante todos tienen por lo menos 2 características únicas que lo distinguen de los ordinarios esmaltes:

1.-Alto contenido de materiales de plástico (arcilla, caolín, bentonita, etc

2.-Poder de recubrimiento de alta que se puede dar por:

a.- La porosidad después de la cocción

b.- De alto contenido de material opacificantes

El contenido de los plásticos en las papeletas para la cocción doble es menor que la existente en las tiras de un solo tiro, porque la técnica del vidriado y la porosidad del cuerpo de cerámica cocida uniformemente distribuida disminuyen sustancialmente cualquier inestabilidad de absorción de agua.

Los materiales plásticos tienen el doble objetivo de asegurar que la capa de deslizamiento forma una húmeda hasta la próxima aplicación del esmalte y que la primera capa es capaz de absorber el agua de la superior en un lento y desigual.

La posibilidad de un rápido deslizamiento de un solo tiro para dar y absorber agua en la forma descrita anteriormente depende, además de la cantidad y la plasticidad de los materiales de arcilla, como la presencia de pegamentos y disolventes que suelen estar presentes en la composición.

En el estado actual de la técnica parece la calidad de un resbalón se mide principalmente en función de la capacidad para permitir el depósito y el secado de la capa superior del esmalte uniformemente, evitando la formación de huecos o discontinuidades de la absorción, especialmente cuando se trata de un opaco o transparente brillante barniz que debe dar lugar a una superficie como posible especular.

INTERCALAR

Esmalte de interfaz / cuerpo de cerámica no hay una clara línea divisoria que separa los dos materiales, sino más bien una zona de transición más o menos amplia que se conoce como "capa intermedia"

Los más activos para la formación de la capa intermedia es de cristal que forma el esmalte y por tanto, su extensión depende de la composición del esmalte y la naturaleza del cuerpo de cerámica con una atención especial sobre si es crudo o cocido.

Los engobes son productos que preceden la aplicación de los esmaltes y desempeñan diferentes funciones. Por ejemplo, son capaces de uniformizar la absorción de agua de las sucesivas aplicaciones. Por lo tanto, son capaces de reducir los daños causados por una absorción desigual en toda la superficie del soporte (balsas).

También tienen la función de ralentizar la absorción hídrica, impidiendo la formación de burbujas de agua en las aplicaciones siguientes. Las funciones cerámicas son las de ralentizar y, sobre todo, romper las burbujas de gas que suben desde el soporte durante la cocción a causa de los cuerpos piríticos, hematíticos o calcopiríticos (caliches) presentes en los soportes no purificados. Otra función es la del aislamiento del color del soporte, proporcionando una cubrición sobre el fondo y permitiendo así el uso, a continuación, de cristalinas coloreadas o fondos coloreados de preparación, sin tener ninguna interferencia con el color del soporte (a menudo oscuro). Un último efecto es la promoción de la adherencia al soporte, sin problemas de agresividad con el mismo, y la modificación del valor medio del coeficiente de dilatación del estado vítreo para evitar los problemas indicados anteriormente.

3.4- TIPOS DE ENGOBES

- Engobe de bicocción rápida
- Engobe de monococción porosa
- Engobe de monococción gresificada

3.4.1- ENGOBE DE BICOCCIÓN RÁPIDA.- En la bicocción rápida se utilizan engobes con una dilatación más elevada para asegurar la planaridad o la ligera convexidad de las baldosas; Por lo tanto, se hace mayor uso de fritas especiales de alta dilatación.

3.4.2- ENGOBE DE MONOCOCCIÓN POROSA.- En la monococción porosa sigue válido lo precisado para el caso de la bicocción rápida. Quizá más que en otros casos (bicocción rápida), hace falta de tener cuidado con la fluidificación. De hecho, normalmente en los engobes se incorporan los oportunos porcentajes de materiales fluidificantes (0.05% - 0.3%), a su vez porque los mismos se formulan con porcentajes de arcillas más elevados con respecto al proceso de bicocción rápida, y en las aplicaciones industriales se utilizan generalmente pesos de esmaltes más altos, siempre con respecto a la tecnología mencionada anteriormente.

3.4.3- ENGOBE DE MONOCOCCIÓN GRESIFICADA.- Las funciones de la monococción gresificada son las mismas que las descritas para las otras tecnologías. Se formulan con un elevado porcentaje de materias primas arcillosas y caolines.

3.5- ADITIVOS REOLOGICOS MÁS USADOS

Entre ellos tenemos:

3.5.1- DEFLOCULANTES.- El efecto principal que ejercen en una barbotina de esmalte es la reducción de la viscosidad aparente, éstos productos pueden aditivarse en la molienda o en la línea de esmaltado, las principales clases de productos son las ya señaladas de los polifosfatos (tri- poli, tetra-poli) de sodio y los derivados sódicos o amónicos del ácido poliacrílico, polimetacrílico o copolímeros con una estructura más compleja.

3.5.2- SUSPENSIONANTES.- Un suspensionante nos ayuda a la disminución de la velocidad de sedimentación, la cual depende a su vez de una compleja serie de factores, que incluyen el peso específico y la distribución granulométrica de los sólidos suspendidos, la densidad y la viscosidad de la barbotina y la presencia de los coloides; En cuanto se refiere a las sales solubles en los disolventes polares (agua), o por el aumento de la viscosidad (CMC) o por el aumento de la carga coloidal en suspensión.

3.5.3- AGENTES AGLUTINANTES.- Dentro de los agentes aglutinantes existen colas, utilizadas en la cerámica como adhesivos para los engobes y esmaltes de diferente tipo: metilcelulosas, almidones eterificados y esterificados, etc. Indudablemente, los productos de aplicación más extendidos son los carboximetilcelulosas (CMC). De éstos materiales se explota su capacidad aglutinante, en cuanto que mejoran la cohesión de las partículas de esmalte crudo y la adherencia de éste al soporte, ayudando también al estiramiento de los esmaltes.

CAPITULO IV

FRITAS Y ESMALTES

4.1- MATERIAS PRIMAS DE FRITAS Y ESMALTES

Las materias primas más importante y más utilizadas son:

- Cuarzos y arenas;
- Feldespatos sódicos;
- Feldespatos potásicos;
- Ácido bórico;
- Bórax pentahidratado;
- Colemanita (borato de calcio);
- Bórax anhidro (borato de sodio);
- Ulexita (borato de sodio y calcio);
- Carbonato cálcico;
- Silicato de zirconio de malla 250 (harina de zirconio);
- Óxido de cinc;
- Carbonato de bario;
- Dolomita;
- Caolín.

4.2- FUSIÓN DE LAS FRITAS.

La utilización de las materias primas para la elaboración de las fritas cerámicas debe tener en cuenta los siguientes criterios:

- Constancia en el tiempo de la composición química.
- Constancia en el tiempo de la granulometría.
- Bajo contenido de hierro y cromo.
- Ausencia de minerales de difícil fusión (cianita y sillimanita), las cuales, quedando en la frita en forma de infundidos, perjudicando se calidad.

- Finalmente, pero no menos importante, está el criterio de la economía y disponibilidad.

4.3- ASPECTOS TECNOLÓGICOS RELATIVOS DE LAS FRITAS Y

LOS ESMALTES.

Los recubrimientos cerámicos son constituidos por sutiles capas vítreas que revisten la superficie de estos productos; estas capas se obtienen mediante la aplicación sobre cuerpos cerámicos bizcochados o solo secados, de las suspensiones acuosas resultantes de la molienda en agua de los fundidos vítreos y los componentes crudos eventualmente introducidos en la composición.

Un particular tipo de vidrio, denominado “cristalina”, es la que, especialmente en la fabricación de revestimientos, se aplica sobre las decoraciones encima del esmalte, proporcionando de éste modo al esmalte un mejor brillo y profundidad.

El término esmalte se atribuye a todos los recubrimientos vítreos dotados de una densa opacidad. Característico entre estos es el esmalte denominado “mayólica”, que se aplica, en espesores más bien importantes, sobre el soporte para proporcionar al producto acabado un aspecto blanco y brillante. La opacificación se obtiene mediante la introducción en la composición a fritar de un agente opacificador, normalmente silicato de circonio.

En cambio, con relación a los esmaltes, con la difusión de la monococción gresificada, además del concepto de opacidad, hay que considerar otros factores, como el aspecto de la superficie (mate, satinado, brillante, semibrillante), además de las características de dureza y resistencia al ataque químico, etc.

La característica física fundamental de los vidrios es la isotropía, mientras que los cuerpos sólidos de estructura cristalina son anisótropos, además, todas las masas vítreas son el resultado de la fusión de varios tipos de constituyentes como son:

- Vitrificadores;
- Fundentes;
- Estabilizadores;
- Opacificadores;

4.4- TIPOS DE FRITAS

Con el término “frita”, como hemos visto, en la práctica industrial se suele designar una mezcla vítrea fundida, enfriada rápidamente en agua. Las fritas se utilizan como base en los vidriados y en los esmaltes de baja temperatura para insolubilizar los componentes.

Por tipología y características se pueden agrupar de la siguiente forma:

- Fritas brillantes, transparentes y viscosas (conocidas habitualmente como “cristalinas”).
- Fritas brillantes, opacificadas, viscosas (conocidas habitualmente como “blancos de zirconio o mayólicas”).
- Fritas mates.
- Fritas brillantes, transparentes, de fundencia media.
- Fritas fundentes (plúmbicas y aplumbicas).
- Fritas coloreadas en fundido.

4.5- CLASIFICACIÓN DE LOS ESMALTES CERÁMICOS

Existen múltiples tipologías de baldosas producidas con diferentes tecnologías. En función del tipo de tecnología empleada los esmaltes asumen características particulares, variando su composición química y, por consiguiente sus parámetros físicos.

Dentro de estas tecnologías podemos citar las siguientes:

- Bicocción tradicional.- Blanco brillante de zirconio, cristalina transparente, esmaltes mate.
- Bicocción rápida.- Blanco de circonio, cristalinas alcalinas, esmaltes mates, esmaltes cerosos, esmaltes especiales, jaspeados y raspados, esmaltes iridiscentes, esmaltes de efecto copo, esmaltes rústicos, esmaltes perlados, aventurinas, esmaltes cuero, fondos de preparación.
- Monococción porosa.- Blanco brillante de circonio, cristalina, esmaltes mates.
- Monococción gresificada.- Blancos brillantes opacificados, cerosos, rústicos, esmaltes tipo “cotto” o barro cocido cristalizado, fondos coloreados, esmaltes mates, esmaltes técnicos.

4.6- MATERIAS PRIMAS DE USO COMÚN

Dentro de las materias primas más utilizadas podemos citar:

- Sílice (SiO_2)
- Anhídrido Bórico (B_2O_3)
- Óxido de plomo (PbO)
- Alcalis ($\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}$)
- Óxido de calcio (CaO)
- Alúmina (Al_2O_3)
- Óxido de bario (BaO)
- Óxido de magnesio (MgO)
- Óxido de cinc (ZnO)
- Óxido de titanio (TiO_2)
- Óxido de estaño (SnO_2)
- Óxido de Zirconio (ZrO_2)

CAPITULO V

COEFICIENTE DE DILATACION

5.1 CONSIDERACIONES PRELIMINARES

Dejando a un lado por el momento cambios de las dimensiones debido a los procesos de sinterización, fusión y transformación de fase se puede decir que la expansión o contracción con el cambio de temperatura de un producto cerámico, al igual que cualquier otro material, tiene su origen de las diferentes amplitud de las vibraciones de los átomos alrededor de sus posiciones de energía potencial mínima.

El coeficiente de dilatación térmica lineal de un material se define como el **aumento de la longitud de una barra del material de la unidad de longitud para un cambio unitario de la temperatura**: la tradicional cerámica esmaltada en el que las partes constituyentes del cuerpo de cerámica y de la capa superficial del esmalte al final del ciclo productivo de la calefacción conectada, puede estar en un estado de compresión o tracción a la diferencia de coeficientes de expansión térmica lineal. (1)

$$\alpha = \frac{\frac{1}{l_0} \delta l}{\delta t}$$

En el caso de una superficie plana de extensión infinita, suponiendo que el cuerpo de cerámica y esmalte tienen el mismo módulo y despreciando los efectos debidos a los gradientes de temperatura, si el esmalte no tiene la tensión a la temperatura T 'viene dada por (2):

$$\sigma = E \cdot (t^o - t') \cdot (\alpha_s - \alpha_b) \cdot (1 - J) \cdot (1 - 3J + 6J^2)$$

dónde:

E = módulo de elasticidad

J = relación entre la anchura y el grosor del esmalte cuerpo de cerámica

α_s = expansión térmica esmalte

α_b = expansión térmica del cuerpo de cerámica

Para $\sigma > 0$ es la tensión de tracción, mientras que para $\sigma < 0$ la tensión y compresión. El término "suministro", todos los agentes de las tensiones en cada punto del cuerpo. Cuando el esmalte, que para él es la parte más delgada más débil el sistema está en un estado de excesiva tensión o compresión que tienen, respectivamente, los defectos de las trampas y las escamas

Esmaltes puede objetar de manera espontánea cuando se somete a la tracción de un kg pocos / sq.cm y usted puede tener una resistencia a la compresión incluso cientos de kilogramos / sq.cm no dejar de advertir la escala si el barniz está bien anclado en el cuerpo de cerámica. En el caso de los azulejos un alto grado de compresión de los resultados en un no-planitud de las piezas, mientras que en el caso de la vajilla también puede causar la rotura del producto. Módulo II o Young es directamente proporcional a la resistencia mecánica del material que usted deje que contiene, y es un índice de su propiedad elástica, ya que es la constante de proporcionalidad entre la fuerza F aplicada y la deformación elástica de alargamiento ΔL según el informe de Poisson $F = E \cdot \Delta L$. De lo contrario $\Delta L = F / E$, que es inversamente proporcional a la deformación de los materiales y su elasticidad. Se puede determinarse experimentalmente o calcular con cierta precisión y es una función de la composición del esmalte y su estructura después de cocinados.

Se comprobó el efecto sobre el módulo de elasticidad por diversos óxidos añadido en lugar de sílice, una base de vidrio a partir de $\text{Na}_2\text{O} = 18$; $\text{SiO}_2 = 82$ con los siguientes resultados. (2)

- una adición al interior de Na_2O o K_2O disminuye E .
- Modificador de otros óxidos de aumento de la eficacia y la CAO siguiente MgO ZnO BaO PbO donde el último elemento no tiene virtualmente ningún efecto

Además Al_2O_3 aumenta E

'Además B_2O_3 de hasta un 15% debido a un aumento de E , mientras que más allá de este valor provoca una disminución.

La sustitución de Na_2O a K_2O provoca un ligero aumento. No se conocen estudios experimentales en los chips que contienen circonio, pero esto es probablemente un elemento que tiene una fuerte influencia en el módulo elástico. En el caso de esmalte vítreo y homogénea de las fluctuaciones de los módulos en función de la composición puede dar lugar a una variación máxima del 10% del valor de la σ la tensión, y estas variaciones son tan insignificantes en relación a los causados por las fluctuaciones correspondientes de la expansión térmica de las mismas variaciones de la composición. En el caso de los esmaltes con bajo contenido de vidrio rica en diferentes fases cristalinas en la naturaleza y el tamaño de los granos es tan importante, y que es probablemente el más decisivo. Examinando de la (2) parece que, a igual espesor, la

tensión que aplica barniz en un cierto intervalo, la temperatura depende principalmente de la diferencia entre su expansión térmica lineal y el del cuerpo de cerámica y, por tanto, por simple sustracción, podemos derivar un valor numérico que proporciona una respuesta sobre una posible manifestación de rajaduras o copos. Sin embargo, la fórmula propuesta es sólo para dar una indicación de algunas variables, en el campo hay otras limitaciones, además de los anteriormente mencionados, que hacen muy poca relación con la realidad.

De hecho,

- Tenga en cuenta la velocidad con la que el sistema cambia de t° en t y que la velocidad puede haber sido de enorme importancia en la fuente de tensión o compresión en el barniz
- No tener en cuenta el hecho de que α_s y α_b pueden variar en ciertos intervalos la temperatura también de forma espectacular desde el mismo coeficiente de expansión térmica son una función del intervalo considerado.
- No se espera que alcance el equilibrio térmico, durante el ciclo de cocción no se ha hecho instantáneo, es decir, la temperatura no es siempre uniforme en toda la pieza y también puede crear tensiones causadas por los gradientes térmicos locales.

En conclusión, es necesario destacar el hecho de que algunas variables del proceso de tratamiento térmico industrial, puede tener una influencia decisiva de los copos o rajaduras y con frecuencia importancia decisiva, como la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica, en la definición de «acuerdo dilatométricos».

Entre ellos debe mencionarse.

- La tasa de enfriamiento, con todas sus implicaciones:
 - El gradiente de temperatura entre la superficie y la capa media del esmalte vidriado
 - Cambios en el coeficiente de expansión son causados por el hecho de que el volumen específico del cristal depende de la velocidad de enfriamiento.
- La temperatura de inicio de la tensión en el esmalte para las comparaciones de la expansión depende de la velocidad de enfriamiento: el enfriamiento rápido provoca un inicio a una temperatura superior.

Deben ser mencionados.

La temperatura de la transformación de un estado plástico al estado sólido puede tener un papel importante porque durante el enfriamiento, similar a la temperatura, se establecen las tensiones decisivas en la definición del estado final del esmalte.

De hecho, la gran mayoría de monococción y bicocción de cuerpos cerámicos para contener una cantidad apreciable de cuarzo libre, lo que, durante el enfriamiento, provocando una contracción de volumen debido a la beta de transformación / Alpha a 573 ° C, que se suma a los cambios dimensionales causados por temperatura.

Si la temperatura del comienzo de un estado de tensión en el barniz tiene más de 573 ° C, esta se puede poner en una mejor comprensión de la transformación de cuarzo.

- La separación de fases o la formación de fases cristalinas formada por la calidad y cantidad en función del tratamiento térmico pueden producir variaciones en la composición de vidrio madre y luego cambiar su coeficiente de expansión térmica
- En el caso de los compuestos del esmalte que produzcan variaciones del coeficiente de expansión que es causada por la disolución de los materiales cristalinos en la fase vítrea, que consiste en frito hasta que el caso límite de la frita de esmalte en la fase cristalina poco que regula la expansión puede ser, después de cocida, sustancialmente diferente de la original. Los cambios en la composición de la fase cristalina en vez de tomar una decisión al azar de la expansión térmica utilizando un dilatómetro en que, para obtener un valor fiable, es necesario que el espécimen en cuestión, en cada punto tiene una composición y una estructura similar a la del esmalte después del proceso industrial correspondiente.
- La resistencia al choque térmico de un esmalte, independientemente de su estado de tensión o compresión tiene influencia sobre la aparición de rajaduras, tanto durante el enfriamiento y durante las pruebas de resistencia a los cambios de temperatura.

- La resistencia al choque térmico es una característica de material que es directamente proporcional a:
 - Resistencia mecánica.
 - Conductividad térmica.

Es inversamente proporcional a:

 - La expansión térmica
 - el módulo de elasticidad.
- La presencia de cristobalita en el cuerpo de cerámica o de esmalte al horno es otro factor que puede hacer al azar la simple diferencia entre la expansión térmica de los materiales, esto no toma en cuenta una posible transformación α / β de cristobalita a 200-300 ° C que se acompaña de una variación de los cristales y por lo tanto puede generar un punto de discontinuidad en la expansión térmica, así como con el procesamiento α / β del cuarzo.
- El grosor del esmalte desempeña un papel importante en la capa intermedia puede ser un total más o menos extensa de esmalte que puede amortiguar cualquier estado de tensión. También en la dirección de la superficie del esmalte pueden tener más variaciones en la composición causados por la superficie de evaporación

que contribuyen a los esfuerzos para limitar cualquier tracción. Si una disputa que los defectos del esmalte se puede producir con menor intensidad o desaparecen por completo al reducir el grosor del esmalte en sí. Si se considera el sistema como un cuerpo cerámico vidriado-bilaminados que puede aplicar el (2) se observa que las fuerzas de tracción o de compresión son proporcionales a J y por lo tanto son más pequeñas de menor grosor del esmalte. Se puede observar que la planitud de los cuadros, en ausencia de un buen acuerdo dilatométricos es mejor para el cuerpo más delgado y grueso esmaltado de cerámica.

- Por último, debemos considerar un factor que puede ser llamado de "geométrico" como una situación de tensión o compresión del esmalte se puede producir de manera diferente dependiendo de la geometría local de la pieza de esmalte. El estado de la compresión del esmalte, aunque no excesiva, puede ser muy fácilmente en el borde exterior de la cerámica de pequeño espesor y el borde biselado de la pieza porque, debido a la curvatura local de la pieza, la parte de compresión en el esmalte genera una fuerza resultante dirigida hacia el exterior que pueden provocar el desprendimiento del esmalte en sí.

En conclusión, cabe señalar que teniendo en cuenta los esfuerzos de tensión o compresión, como directamente proporcional a la diferencia entre la expansión térmica de los dos materiales es una forma simplista de abordar el problema, tal vez generado por el hecho de que la medida experimental de "la expansión térmica de fritas y un funcionamiento muy rápido y reproducible, pero los resultados son inciertos en el caso de los esmaltes complejos y, en cualquier caso, pueden ser sustancialmente desvirtuada por las variables del proceso .

5.2 MÉTODO DE MEDICIÓN Y CONTROL

Una investigación a fondo en el Acuerdo de esmalte dilatométricos / cuerpo de cerámica tiene un doble propósito:

- conocer, en el momento de la auditoría, el estado de tensión o compresión del esmalte
- conocer la "evolución en el tiempo de la tensión en 'interno del esmalte.

Si esta tensión varía sustancialmente también es necesario identificar las causas de cualquier desviación de la línea de base y el transporte de las correcciones más adecuadas. Puesto que ningún método proporciona una respuesta definitiva a las dos preguntas anteriores es necesario elegir entre distintos métodos de investigaciones, en vista de todo el cuerpo de cerámica y esmalte del ciclo de producción, hacer un balance de la situación y su posible evolución en el tiempo.

Los métodos más utilizados son los siguientes:

- La medición de la expansión térmica
- Cálculo de la expansión térmica
- Relacionados con el tensiómetro de Steger
- Prueba Harkort y sus variantes
- Medida de los esfuerzos de la luz polarizada
- Pruebas de autoclave
- La determinación de la humedad de expansión
- Control de la planitud de la baldosa

Cada método examina sólo un aspecto del problema sobre el acuerdo dilatométrico y, aunque tiene en cuenta el fenómeno en varios aspectos, deja un cierto margen de incertidumbre a una interpretación definitiva.

Una correcta evaluación de la resistencia al agrietamiento de la pieza de cerámica vidriada se realiza una evaluación inicial, directa o indirecta, del estado de compresión del esmalte y luego a través de otras pruebas que proporcionan una indicación de la variabilidad en el tiempo del estado inicial.

5.2.1 MEDICIÓN DE LA EXPANSIÓN TÉRMICA

La determinación de la expansión térmica del esmalte puede llevarse a cabo mediante métodos empíricos o por mediciones de la muestra utilizando el dilatómetro.

Los métodos empíricos de cálculo sólo están disponibles para las fritas, pero cuando son indispensables de información fiable para esmaltes y cuerpos cerámicos es necesario utilizar el análisis dilatométrico.

Usando un dilatómetro de ejecución de medidas por separado en el cuerpo de cerámica y esmalte y comparar los resultados obtenidos por el supuesto de que no varían en el producto terminado.

Esta transposición tiene limitaciones notables porque, entre otras cosas, no tiene en cuenta la formación de la capa intermedia y en el caso de los esmaltes complejos no siempre es posible tener para la medición de una muestra cuya estructura es exactamente igual a la de obtenidos en el mismo cuerpo cerámico vidriado en el proceso industrial.

El dilatómetro para medir la expansión térmica es sin embargo un método de investigaciones útiles y a menudo indispensables en el caso de las fritas, el cuerpo de cerámica y esmalte formado en su mayor parte fritos pero sólo con una cierta aproximación se puede predecir el comportamiento del producto en el tiempo.

Un Análisis dilatométricos se hace con una muestra de 5 cm de largo y cilíndrico, medida con la mayor precisión posible, y los extremos deben ser perpendiculares al eje de la muestra.

La unión del termopar de la medición de la temperatura de la muestra se debe colocar en la mitad de su longitud y lo más cerca posible a su superficie. En teoría, para obtener la medición precisa de la temperatura, la unión del termopar debe estar inmerso en la muestra, porque cuando está cerca de la superficie o toca se obtienen, por lo general resultados incorrectos debido a las temperaturas excesivas con un error que depende de la distancia del termopar de la superficie de la muestra, su tamaño y su conductividad térmica.

Si se considera una amplia expansión térmica de la muestra es invertir la tendencia de los termopares puede determinarse experimentalmente: Si la muestra se calienta a una velocidad constante y luego se enfría a la misma velocidad, por lo que los mismos valores de la expansión debería reflejar la misma temperatura, pero no así los valores de la corrección que debe hacerse es dado por mitad de la diferencia entre las temperaturas correspondientes a la expansión misma.

Para los azulejos con la norma EN 105 establece un aumento de la temperatura de 5 ± 1 ° C / min como el desplazamiento de la temperatura depende de la velocidad de calentamiento si supera los 300 ° C / h puede producir una diferencia entre la temperatura medida y la muestra real.

El coeficiente de expansión térmica es igual a:

$$\alpha = [\Delta L_o / L_o \cdot \Delta T] + [\Delta L_s / L_o \cdot \Delta T]$$

Donde

L_o = longitud de la muestra

ΔL_o = cambio de la longitud de la muestra de t° a t'

$\Delta L_s/L_o$ = cambio de longitud por unidad de longitud de cristal de silicio de t° a t'

El método tiene una precisión de $\pm 5\%$. La dilatación también puede ser expresada como un porcentaje de cambio de los tamaños de muestra en un rango de temperatura final.

Por ejemplo, para $\alpha = 70 \cdot 10^{-7}$ ° C P-1 el porcentaje de variación de la escala entre 0 y 500 ° C está dada por el 0,35%

De hecho,

$$P = 70 \cdot 10^{-7} \cdot 500 \cdot 100 = 0,35$$

Observando en la figura. 1 La curva típica de la expansión de un esmalte se puede ver que tiene dos puntos característicos:

T_g = temperatura de la transformación

Representa la temperatura sobre la cual la muestra se comporta más como un disco sólido.

T_m = temperatura de ablandamiento dilatométricos.

Es la temperatura a la que la muestra se deforma bajo la presión ejercida por el sistema de medición.

Tabla 1 Coeficientes de propagación promedio térmico de algunos materiales cerámicos de aproximadamente 30 a 1000 ° C.

	$\alpha \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Óxido de aluminio	88
Mulita	53
Silicato de zirconio	42
Oxido de zirconio	100
De cuarzo vidrioso	5,8
Espinela	76
Porcelana	60

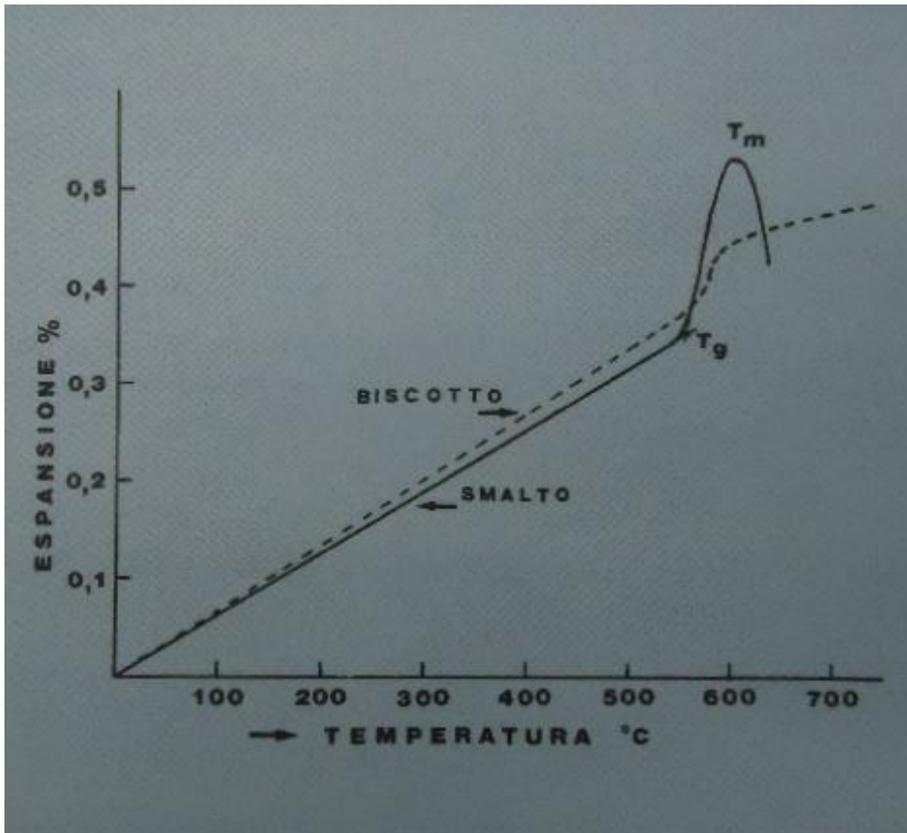


Fig.1- Curva de dilatación típica de un esmalte y de un bizcocho poroso.

5.2.2 CÁLCULO DE LA EXPANSIÓN TÉRMICA

Para el cálculo de algunas propiedades de las fritas de su composición se ha propuesto la utilización de fórmulas empíricas en el que la expansión térmica se considera como una función lineal del porcentaje de óxidos de componentes:

$$\alpha = p_1X_1 + p_2X_2 + \dots + p_nX_n$$

Donde,

$p_1 \dots p_n$ = porcentaje en peso o molar de cada óxido

$x_1 \dots x_n$ = factores para cada uno de óxidos

Estos factores son los coeficientes de cálculo que caracterizan la influencia de cada uno de óxido de expansión térmica.

Los resultados más estrechamente a la realidad, las fritas cerámicas normales compuestas se obtienen utilizando los valores de Hall (3) o Appen (4) informo en la ficha. 5,2

Factores de Halle se aplican a los porcentajes por peso, mientras que los porcentajes APENN molar, utilizando la siguiente expresión:

	$\alpha \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} =$	$\frac{\sum P_i \cdot X_i}{100}$

Donde, X_i es el rasgo característico de cada uno de óxido, que pueden derivarse directamente de la ficha. 5,2 para los óxidos que tienen un valor constante, sino que debe ser calculado para SiO_2 , TiO_2 , B_2O_3 y PbO :

$$X_{\text{SiO}_2} \cdot 10^{-7} = 38 - (P_{\text{SiO}_2} - 67)$$

P_{SiO_2} es la proporción molar de sílice es inferior a 67 y si el factor asume un valor igual a 38.

$$X_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^{-7} = 12.5 \cdot (4 - F) - 50$$

con	$F =$	$\frac{P_{\text{Me}_2\text{O}} + P_{\text{MeO}} - P_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{P_{\text{B}_2\text{O}_3}}$

Donde $P_{\text{Me}_2\text{O}}$ y P_{MeO} son los porcentajes molares de los óxidos de varios presentes en un grado de oxidación 1 y 2.

$$X_{\text{TiO}_2} \cdot 10^{-7} = 30 - 1.5(P_{\text{SiO}_2} - 50)$$

$$X_{\text{PbO}} \cdot 10^{-7} = 130 + 5(P_{\text{Me}_2\text{O}} - .3)$$

Comparando los valores de α obtenidos experimentalmente para fritas de todo tipo pueden ser observados con los calculados de la siguiente manera

- fritas blancas de zirconio los valores medidos son muy similares a los obtenidos con ambos métodos de cálculo

- frita transparente con los valores de coeficiente de Hall se obtienen más cercano a los medidos.
- fundente alcalino Coeficientes de Hall son mejores, aunque ambos no fiables
- fundente piombici son los coeficientes de los mejores, aunque tanto poco fiable
- frita de calcio ambos métodos de cálculo no son fiables
- frita de zinc el método de Appen hay una mayor precisión, pero en algunos casos, los resultados son fiables.

Tenga en cuenta que usted no tiene un buen acuerdo entre los valores calculados y los valores medidos en los chips contienen altos porcentajes de parte de los óxidos que causan grandes diferencias en la interacción entre los distintos componentes que el vidrio utilizado para derivar empíricamente los coeficientes, o cuando estos elementos están causando cristalización durante la cocción.

Tabla 2 Factores para el cálculo de los coeficientes de expansión térmica lineal

Componente	Hall 20°C – temp. crítica	Appen 20°C – 400°C
Al ₂ O ₃	0,5	-30
B ₂ O ₃	0,2	-*
BaO	1,2	200
CaO	1,5	130
CdO	0,6	115
Fe ₂ O ₃	0,3	55
K ₂ O	3,0	465
Li ₂ O	4,6	270
MgO	0,2	60
Na ₂ O	3,8	395
PbO	0,75	-*
SiO ₂	0,4	38*
SrO	1,1	16
TiO ₂	0,4	*
ZnO	1,0	50
ZrO ₂	0,2	-60
*factor de cálculo		

5.2.3 TENSÍOMETRO DE STEGER

Las tensiones causadas por la expansión térmica de los diferentes esmaltes y los bizcochos pueden ser detectadas en función de la temperatura utilizando el método propuesto por Steger.

Una varilla de bizcocho esmaltada de un solo lado se coloca en un horno cilíndrico de modo que respaldada en un extremo y libre en el otro lado y después se somete a un ciclo térmico lo más cercano posible a la del proceso industrial.

Un sensor toca el extremo libre perpendicular a su eje para grabar diferentes deformaciones causadas por la expansión o contracción de los dos materiales.

El dilatómetro registra y mide por separado la expansión del bizcocho y el esmalte, mientras que el equipo de medida Steger la deformación causada por las contracciones diferentes de los dos materiales que forman el esmalte-bizcocho y por lo tanto proporciona un método de valoración más realista aunque no dar cifras, pero una curva que muestra la evolución de las tensiones cambios en la temperatura y el estado final de la tensión o compresión del esmalte.

En **fig.2** Un ejemplo de una curva donde se puede ver el comienzo de la refrigeración del esmalte es lo suficientemente fluido y puede seguir la cocción sin causar una deformación a la que la curva en relación con la tensión se confunde con el eje de abscisas ..

Al disminuir la temperatura aumenta la viscosidad, pero hasta que esté lo suficientemente bajo como las tensiones que puedan surgir por las contracciones diferentes de los dos materiales tienen el tiempo para relajarse y luego desde el esmalte todavía libre para seguir la contracción del bizcocho.

A unos 700 ° C, la viscosidad del esmalte es tan elevada que los aumentos de tensión y el tiempo ya no es suficiente para la revocación que, con un nuevo descenso en la temperatura, se manifiesta un estado de tensión del esmalte y la parte del esmalte de la varilla deviene cóncava.

La disminución progresiva de la temperatura se conoce a cabo la transformación del cuarzo y la tendencia se invierte, pero el esmalte de hasta 480 ° C se encuentra todavía en la tracción, mientras que por debajo de 480 ° C hasta la temperatura ambiente pasa a través de un estado final de compresión, mientras que la varilla deviene convexa.

Para una correcta interpretación de la curva obtenida con el tensiómetro Steger es necesario comparar con las curvas de expansión térmica del esmalte y el bizcocho obtenida por separado, sino la superposición de modo que la curva de intersección dilatométricos que el esmalte de los bizcochos a una temperatura en la viscosidad es tal que comienzan a desarrollar esfuerzos de tracción o de compresión crucial para definir el estado final del esmalte.

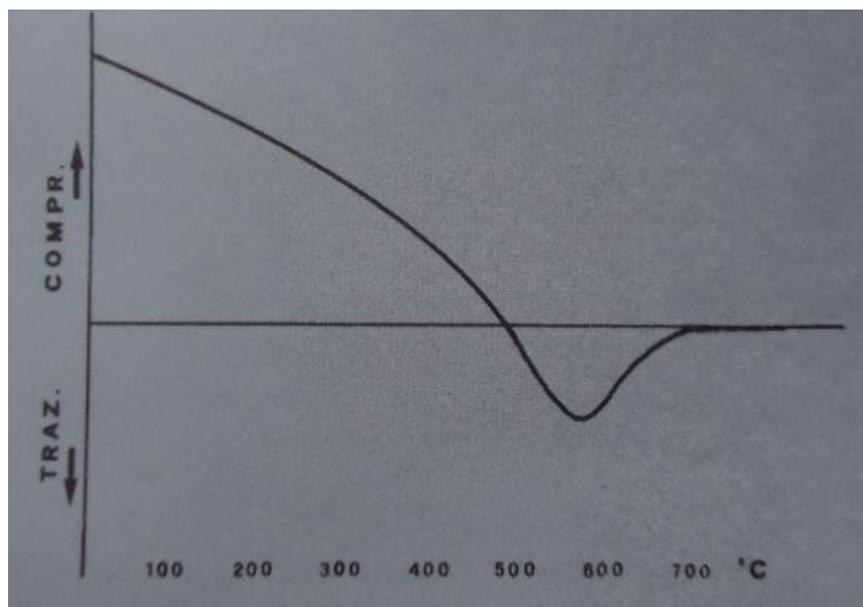


Fig. 2 – Ejemplo de curva de las tensiones obtenidas a partir de una varilla de loza esmaltada

En la **figura. 3** se muestra la superposición de una ficha de bizcocho y esmalte con una dilatación de unos 20 puntos inferior a la del cuerpo de cerámica.

Alta temperatura del cuerpo de cerámica muestra contenida pero constante disminución de hasta aproximadamente 573 ° C, la transformación tenga lugar, el cuarzo se acompaña de una contracción importante, pero a esta temperatura el esmalte aún está libre para seguir la contracción del bizcocho.

A 530 ° C el vidriado se hace muy duro y se reduce más de la galleta que crea una tensión de tracción en el barniz y un correspondiente esfuerzo de compresión en el bizcocho.

Con la disminución de la temperatura, la situación se invierte para que la tracción en el esmalte disminuye de forma constante hasta que la tensión se convierte en la compresión a 150 ° C.

A través del tensiómetro de Steger da la curva que se muestra en la **figura. 4** confirma las consideraciones anteriores y también permite detectar la temperatura experimentalmente donde las tensiones empiezan a desarrollarse decisivamente para el estado final del esmalte (530 ° C) que se requiere para una exacta superposición de las curvas de expansión térmica del vidriado y el cuerpo de cerámica.

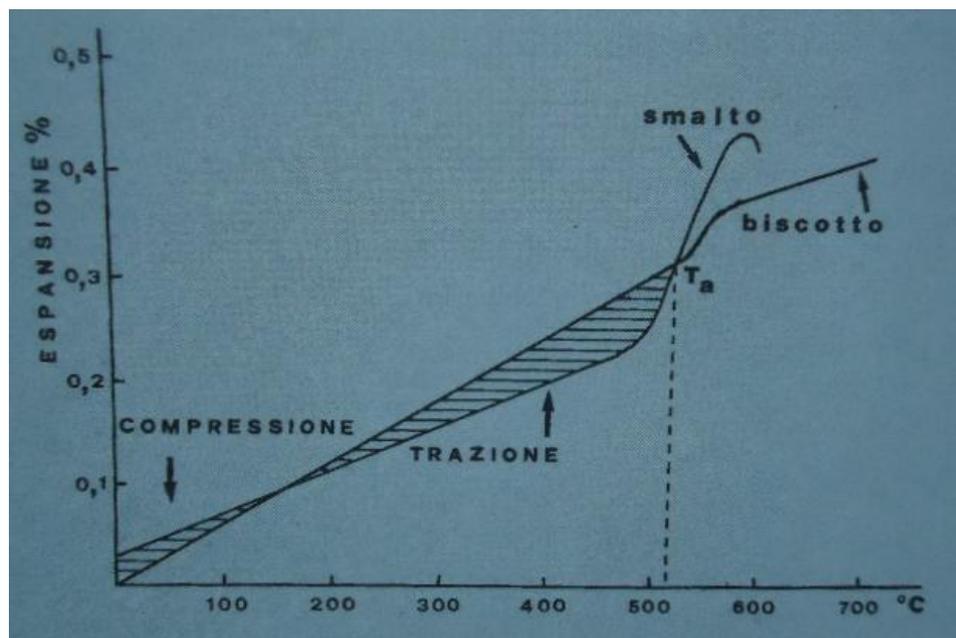


Fig. 3 – Ampliaciones térmicas de una galleta de loza y de un esmalte que se entrecruzan a una temperatura en que comienzan a desarrollarse tensiones en esmalte (530°C)

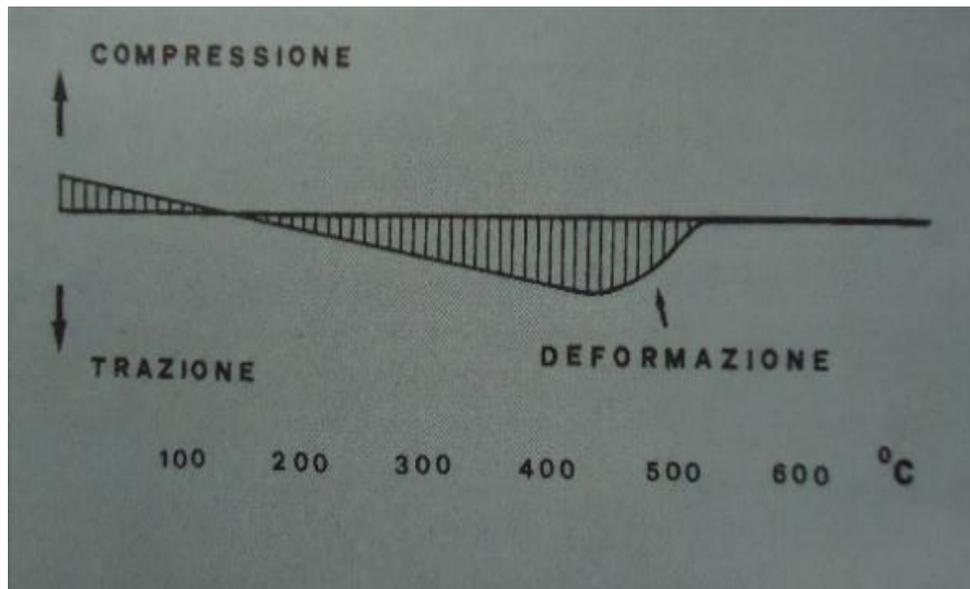


Fig. 4- Croquis que muestra la curva obtenida por medio del tensiómetro de Steger con los materiales de la fig. 3

5.2.4 MÉTODO DE HARKORT Y SUS VARIANTES

La prueba indica la calidad de las predicciones dilatométricos entre el cuerpo de cerámica y esmalte a través de pruebas de choque térmico, y también puede hacer acerca de los posibles signos de agrietamiento, pero no tiene en cuenta una eventual ampliación de la post-horno.

El principal factor que rige la resistencia a la temperatura de un cuerpo de cerámica es la expansión térmica de acuerdo con el siguiente informe:

$$T_c = K \cdot \beta/\alpha \cdot E$$

Dónde

T_c = rango de temperatura crítica que causa rotura

β = módulo de rotura

α = coeficiente de expansión térmica

E = módulo de elasticidad

K = constante que incluye otros factores tales como la conductividad térmica y la forma del objeto.

Una caída de temperatura ΔT produce un cambio local de la longitud de tiempo que es proporcional a α y ΔT induce un voltaje proporcional a E .

Si σ es mayor que el módulo β se tiene que el cambio de temperatura correspondiente se muestra como el T_c .

Si en lugar de un único material que examine un esmalte cerámico del cuerpo puede ser determinada por otros factores que no se consideran en la fórmula anterior descrita ya que las tensiones en el esmalte no sólo depende de la diferencia entre la expansión térmica de los dos materiales, sino también de la temperatura del inicio de la tensión y capa intermedia de extensión.

La fórmula confirma la experiencia práctica que aumenta la TC para disminuir de α pero no fácilmente aplicable a un esmalte y es más fácil encontrar tentativas para T_c .

Para realizar la prueba utilizando por lo menos 3 piezas totalmente de vidrio para prevenir la hinchazón debido a la impregnación de agua. Las piezas se sumergen en un baño de glicerina a 120°C durante 30 minutos y rápidamente se sumerge en agua fría colorada para poner de relieve posibles fracturas en el esmalte.

El ciclo se repite, cada vez que el aumento de la temperatura del baño de glicerina, hasta la aparición de defectos observando la temperatura del último ciclo de cada pieza.

La prueba se utiliza principalmente para los platos y se interpreta de acuerdo a los criterios establecidos en la tabla 3

Tabla.3 Previsión de la resistencia al cuarteo como se describe Harkort.

Temperatura a la que los defectos aparecen		predicciones sobre la aparición de rajaduras
120°	mal acuerdo	pocos días
150°	de seguridad débil	3 – 4 meses
160°	seguridad	15 meses
$170^\circ - 180^\circ$	aumento de la seguridad	2,5 años salvo excepciones
$180^\circ - 190^\circ$	escala de peligro	2,5 años, sin excepciones

Debido a los gases tóxicos de la glicerina caliente, esta prueba ha sido progresivamente sustituida por la "prueba de la estufa", interpretado por el mismo método y, con los mismos criterios de interpretación, pero las piezas se calientan en un horno en vez de glicerina.

Para la baldosa se aplica la norma EN 104 por el cual la resistencia al choque térmico se determina mediante la realización de 10 ciclos de 15 a 105 ° C ($T_c = 90 \text{ ° C}$) por lo menos 5 muestras de ensayo, señalando el número de muestras con defectos visibles.

Con todas estas pruebas hay una cierta dispersión de resultados, cuyas causas se atribuyen a:

- diferencias entre una pieza y la otra (forma, espesor del esmalte, etc.)
- la formación durante el enfriamiento de una película de vapor en la superficie de la pieza que reduce el efecto de choque térmico y puede hacer que el comportamiento de los diferentes conjuntos idénticos
- tiempos diferentes de inmersión en dos baños o de permanencia en el horno
- salpicaduras de agua en piezas totalmente de vidrio (plano macetas), que puede causar hinchazón de la galleta de toma de tracción en el esmalte

Prácticamente toda la evidencia de los cambios de temperatura no se tienen en cuenta de un puesto de posible expansión de las partes "en servicio" y se basan en arbitraria y que este riesgo es insignificante en el tiempo.

5.2.5 MEDICIÓN DE LA TENSIÓN EN LA LUZ POLARIZADA

Todos los métodos en uso para evaluar el "acuerdo o compatibilidad entre dilatométricos vidriado de cerámica y el cuerpo se basan en pruebas indirectas o investigaciones porque han llegado a la conclusión de que el esmalte está en tensión o compresión de sensaciones.

Para los esmaltes cristalinos, existe una manera sencilla y directa de medir las tensiones que pueden determinar si C es un acuerdo entre el esmalte dilatométrico y el cuerpo de cerámica en la obra después de la producción y también para cuantificar los cambios de tensión en función de posibles expansiones.

Un vidrio es ópticamente isótropo, pero cuando se someten a tensión se vuelve anisotrópico y su birrefringencia es directamente proporcional a la tensión.

El método es ampliamente utilizado en el vidrio para la medición de las tensiones tras el endurecimiento del vidrio y de cerámica se aplica sólo en productos específicos (porcelana, sanitarios, utensilios de cocina, etc.)

Según este método, la tensión en el esmalte es el siguiente:

$\sigma =$	R
	K · c · d

Dónde:

R = retraso de la luz polarizada

d = espesor de la muestra

K = constante adoptada generalmente igual a 1

c = constante fotoeléctrica del esmalte que generalmente varía entre 20 y 40 en función de su composición

La tensión obtenida según este método no es exacta, pero permite una buena determinación del acuerdo dilatométrico en términos cantidades.

5.2.6 PRUEBAS DE AUTOCLAVE.

La prueba en la autoclave se realiza generalmente para las muestras parcialmente esmaltadas, como las baldosas, a fin de acelerar la hinchazón del bizcocho y provocar rápidamente el fenómeno de post-agrietamiento que pueden producirse con el tiempo.

La prueba está destinada a inducir cambios rápidos en el producto cerámico causados por las severas condiciones que pueden estar expuestos en servicio, pero, sin embargo, no existe una correlación entre las dos situaciones que permiten que las predicciones basadas en el comportamiento futuro del producto.

Cualquier aparición de rajaduras en las piezas de prueba, así como una expansión por la humedad del cuerpo de cerámica puede depender, de la condición inicial de tensión o compresión del esmalte y, si no causa grietas, no se puede excluir que el cuerpo cerámico no presente expansión a la humedad debido a que el esmalte puede estar inicialmente en un estado de compresión para absorber cualquier eventual dilatación del biscocho.

Por esto la prueba del autoclave debe ir acompañada de pruebas de choque térmico que indica la tensión inicial entre el esmalte y el cuerpo de cerámica, las dos pruebas son complementarios ya que la una valora las tensiones al momento de la verificación, mientras que el otro da una estimación sobre la posible evolución en el tiempo.

No hay criterios claros para la prueba sólo por el hecho de que es difícil determinar la forma de repetir las condiciones de un modo acelerado

Este instrumento, principalmente debido a las temperaturas a las que tenemos que realizar la prueba son muy diferentes de lo que el producto debe tener un trabajo normal y puede resultar en el cuerpo de cerámica de transformaciones, tales como la inversión de cristobalita a aproximadamente 200 ° C, que no ocurre cuando se usa el producto.

La norma EN 105 para baldosas esmaltadas, ejecuta la prueba con al menos 5 piezas durante 1 hora a 500kPa (500 kg / cm²), que corresponde a una temperatura de 159 ° C. ASTM C 424 para los platos y vajilla incluye una serie de pruebas a partir de 345 kPa, con incrementos sucesivos de 345 kPa, hasta un máximo de 1,7 MPa, con un margen de 1 hora.

Una variante de la prueba en el autoclave trata de combinar, aunque con menos, las consecuencias de un enfriamiento brusco que la causada por la hinchazón en menos estrictos.

De acuerdo con este método de sumergir cuadros en el agua que luego es elevado al punto de ebullición y se mantiene en este estado durante 15 minutos.

Después de este tiempo las muestras se extraen y se sumerge inmediatamente en agua a temperatura ambiente.

5.2.7 COMPROBACIÓN DE LA PLANARIDAD DE LOS AZULEJOS.

Se sabe que la curvatura de las baldosas esmaltadas obtenidos por un proceso de bicocción o monococción puede proporcionar una indicación del estado de tensión entre el esmalte y el cuerpo de cerámica, si la curvatura no es causada por un proceso térmico no es equilibrada, sin embargo, se pueden evidenciar quemando una baldosa sin esmalte.

Si el lado esmaltado de la baldosa es cóncavo está en tensión y se puede agrietar, mientras que si está convexa está en compresión.

La gran ventaja de este control, además de la inmediatez, es el hecho de que la compatibilidad entre el vidriado de cerámica y el cuerpo se ha producido en las condiciones del proceso de cocción.

También se propuso un instrumento para comprobar el acuerdo esmalte-cuerpo cerámico midiendo con exactitud la curvatura de barritas esmaltadas de un solo lado.

CAPITULO VI

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

6.1- OBJETIVO:

Realizar los experimentos necesarios para determinar cuáles son las materias primas del engobe graiman más influyentes dentro del estudio de acoplamiento entre el soporte y engobe que generan la curvatura.

6.2-MATERIALES UTILIZADOS

Para el desarrollo de este estos experimentos utilizamos:

- Frita RO 2002
- Zircobit MO (opacificante)
- Puyo-1 (caolín)
- Zamora a (feldespato)
- Belén (caolín)
- Agua
- Molinetes de laboratorio (cap. 2kg)
- Balanza electrónica
- Bizcocho de Monoquema (2.5cm x 15cm)
- Aerógrafo y cabina para esmaltado
- Mufla de laboratorio

6.3-DESARROLLO

Para efectuar el experimento en primer lugar especificamos las variables y condiciones con las que se va a realizar el diseño

VARIABLE	ETIQUETA	VALOR MAX. (+)	VALOR CENTRAL	VALOR MIN. (-)	
X1	FRITA RO 2002	800	700	600	
X2	ZIRCOBIT MO	650	600	550	
X3	PUYO - 1	550	500	450	
X4	ZAMORA A	300	200	100	
X5	BELEN	350	300	250	

Luego procedemos a elaborar la tabla de la matriz de diseño:

MATRIZ DE DISEÑO					
Exp	X1	X2	X3	X4	X5
1	1	1	1	-1	1
2	1	1	-1	1	-1
3	1	-1	1	-1	-1
4	-1	1	-1	-1	1
5	1	-1	-1	1	1
6	-1	-1	1	1	1
7	-1	1	1	1	-1
8	-1	-1	-1	-1	-1

Reemplazamos en la tabla con los valores de cada variable para posteriormente realizar las réplicas respectivas de cada experimento, en este caso 9 incluidas el valor del estándar.

Para realizar las réplicas de cada experimento, pesamos proporcionalmente cierta cantidad de cada componente del engobe de manera tal que al sumar nos de 1.5 kg. de mezcla, luego proceder a la molienda hasta que el residuo del mismo quede entre 0.5 a 0.8 gr/100cm³.

Cuando cumpla con el residuo especificado, descargar tamizando y ajustar usando agua a la densidad de aplicación en este caso 1.35 gr/cm³

En la cabina de esmaltado y con un aerógrafo, aplicar a cada soporte (2.5cm x 15cm) la cantidad de 3gr. Realizar 5 réplicas de cada experimento para obtener mayor cantidad de resultados y poder analizar mejor cada mezcla de engobe.

Quemar en una mufla de laboratorio en un ciclo completo; es decir, precalentamiento, zona de quema y enfriamiento.

EXP.	X1	X2	X3	X4	X5	RESULTADOS	
1	800	650	550	100	350	-0.009	CONCAVO
2	800	650	450	300	250	0.0056	CONVEXO
3	800	550	550	100	250	0.0074	CONVEXO
4	600	650	450	100	350	0.0022	CONVEXO
5	800	550	450	300	350	-0.0064	CONCAVO
6	600	550	550	300	350	0.0064	CONVEXO
7	600	650	550	300	250	-0.0038	CONCAVO
8	600	550	450	100	250	0.0016	CONVEXO
ESTÁNDAR	700	600	500	200	300	0.0062	CONVEXO

Luego, usando la función SUMA PRODUCTO convertimos todos los resultados a valores absolutos para poder determinar los coeficientes de cada experimento.

Exp	I	X1	X2	X3	X4	X5	Respuesta
1	1	1	1	1	-1	1	0.009
2	1	1	1	-1	1	-1	0.0056
3	1	1	-1	1	-1	-1	0.0074
4	1	-1	1	-1	-1	1	0.0022
5	1	1	-1	-1	1	1	0.0064
6	1	-1	-1	1	1	1	0.0064
7	1	-1	1	1	1	-1	0.0038
8	1	-1	-1	-1	-1	-1	0.0016
c1	0	0	0	0	0	0	0.0062
		b1	b2	b3	b4	b5	
coef	0.0053	0.0018	-0.00015	0.00135	0.00025	0.0007	

Para poder determinar cuáles son los valores que están influyendo dentro del engobe y que provocan la deformación del soporte, procedemos a elaborar los modelos del Normal Plot y el Half Normal Plot.

El Normal Plot es un método estadístico-gráfico para evaluar la significatividad de los efectos, si todas las respuestas fuesen casuales, o sea no influenciadas por algún factor, los efectos calculados serían distribuidos según una distribución normal con media igual a cero, para lo cual procedemos:

1. ordenar en orden creciente los efectos calculados
2. contar el número p de efectos estimados
3. dividir el intervalo [0-100] de las ordenadas en p intervalos de igual longitud
4. asumiendo que cada efecto contribuya a una fracción creciente de la probabilidad, cada efecto es definido por el propio valor sobre el eje de las abscisas y por el punto intermedio del correspondiente intervalo de probabilidad sobre el eje de las ordenadas.

Son significativos aquellos efectos correspondientes a puntos que se alejan de la recta.

Con este método podemos determinar el porcentaje que está influenciando cada efecto para lo cual aplicamos la siguiente fórmula con la que determinamos la probabilidad:

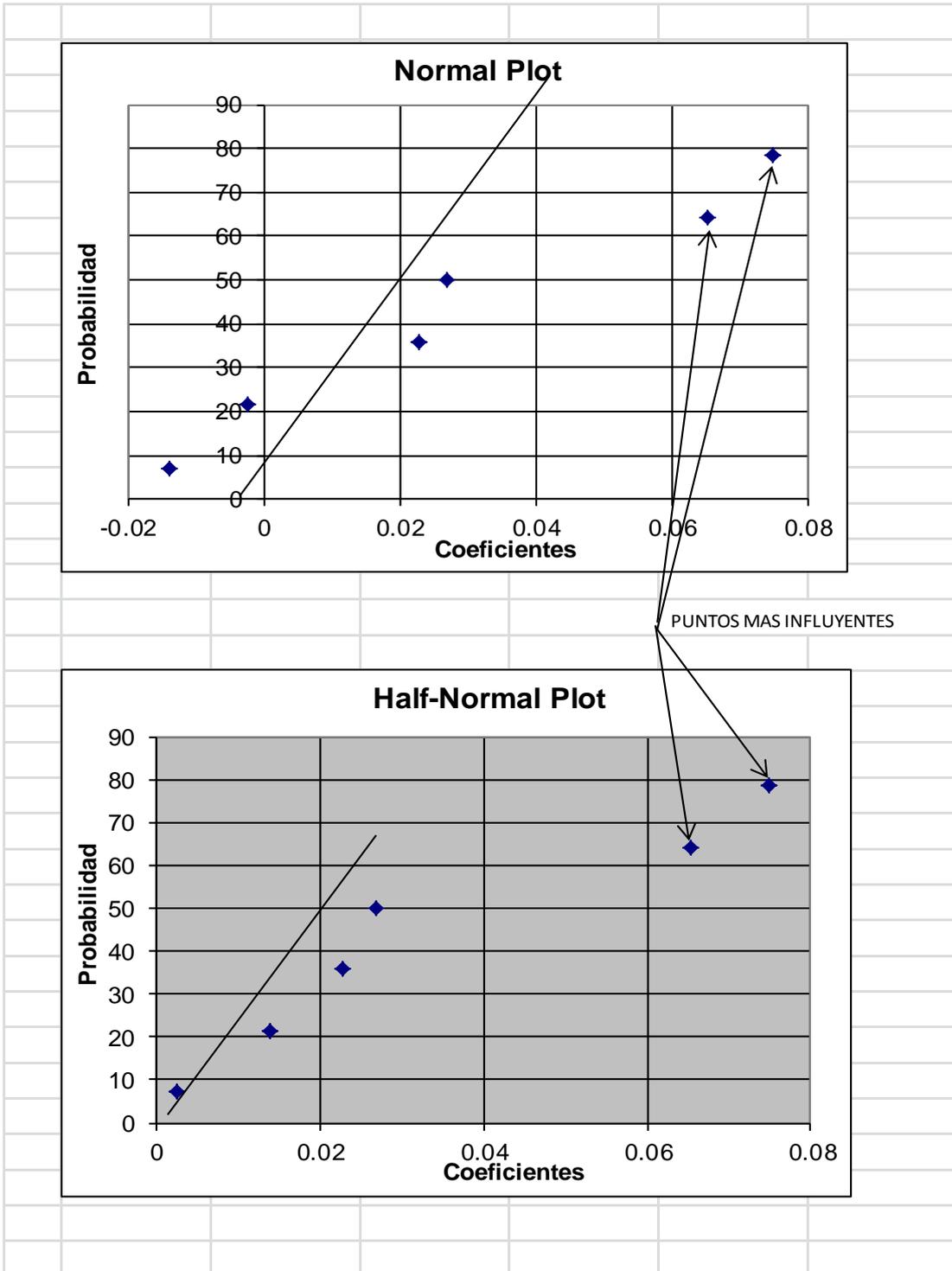
$$p1 = \frac{100 (i - 0.5)}{k}$$

En donde, i es el número del coeficiente, y

k es el total de los coeficientes

Para el Half Normal Plot, todos aquellos valores que tengan signo negativo se los convierte a positivo, se los vuelve a ordenar en forma ascendente y graficamos, con este tipo de grafico se puede comprobar si se repiten o no los valores obtenidos con el Normal Plot, ya que la recta nace desde el punto 0 de la intersección de las abscisas y las ordenadas, lo que nos permite obtener el modelo reducido de nuestro experimento.

GRAFICOS DEL NORMAL Y HALF NORMAL PLOT



Como se puede observar en los gráficos existen 2 puntos que son los más influyentes en esta caso corresponden al **PUYO** y a la **FRITA RO 2002**, entonces procedemos a realizar nuevos experimentos con estas 2 materias primas para determinar la deformación que estas generan en el soporte al momento de ser aplicados el engobe y su respectiva cocción.

Procedemos igual que los experimentos anteriores.

MATRIZ OPTIMIZACION			
Exp	X1	X3	Respuesta
1	0	0	-0.0020
2	-1	-1	-0.0004
3	1	-1	-0.1440
4	-1	1	-0.0078
5	1	1	-0.0005
6	-1.414	0	-0.0037
7	1.414	0	-0.0700
8	0	1.414	0.0055
9	0	-1.414	0.0007

VARIABLE	ETIQUETA	VALOR MAX. (+)	VALOR CENTRAL (0)	VALOR MIN. (-)	-1.414	1.414
X1	FRITA RO 2002	900	800	700	659	941.4
X3	PUYO	600	550	500	479	620.55

EXP.	X1	X3
1	800	550
2	700	500
3	900	500
4	700	600
5	900	600
6	659	550
7	941.4	550
8	800	620.55
9	800	479

Exp	I	X1	X3	X1X3	X1X1	X3X3	Respuesta
1	1	0	0	0	0	0	-0.0020
2	1	-1	-1	1	1	1	-0.0004
3	1	1	-1	-1	1	1	-0.1440
4	1	-1	1	-1	1	1	-0.0078
5	1	1	1	1	1	1	-0.0005
6	1	-1.414	0	0	1.999396	0	-0.0037
7	1	1.414	0	0	1.999396	0	-0.0700
8	1	0	1.414	0	0	1.999396	0.0055
9	1	0	-1.414	0	0	1.999396	0.0007
coefic.	0.001989	0.02876	-0.01617	-0.03773	0.021986	0.0051057	

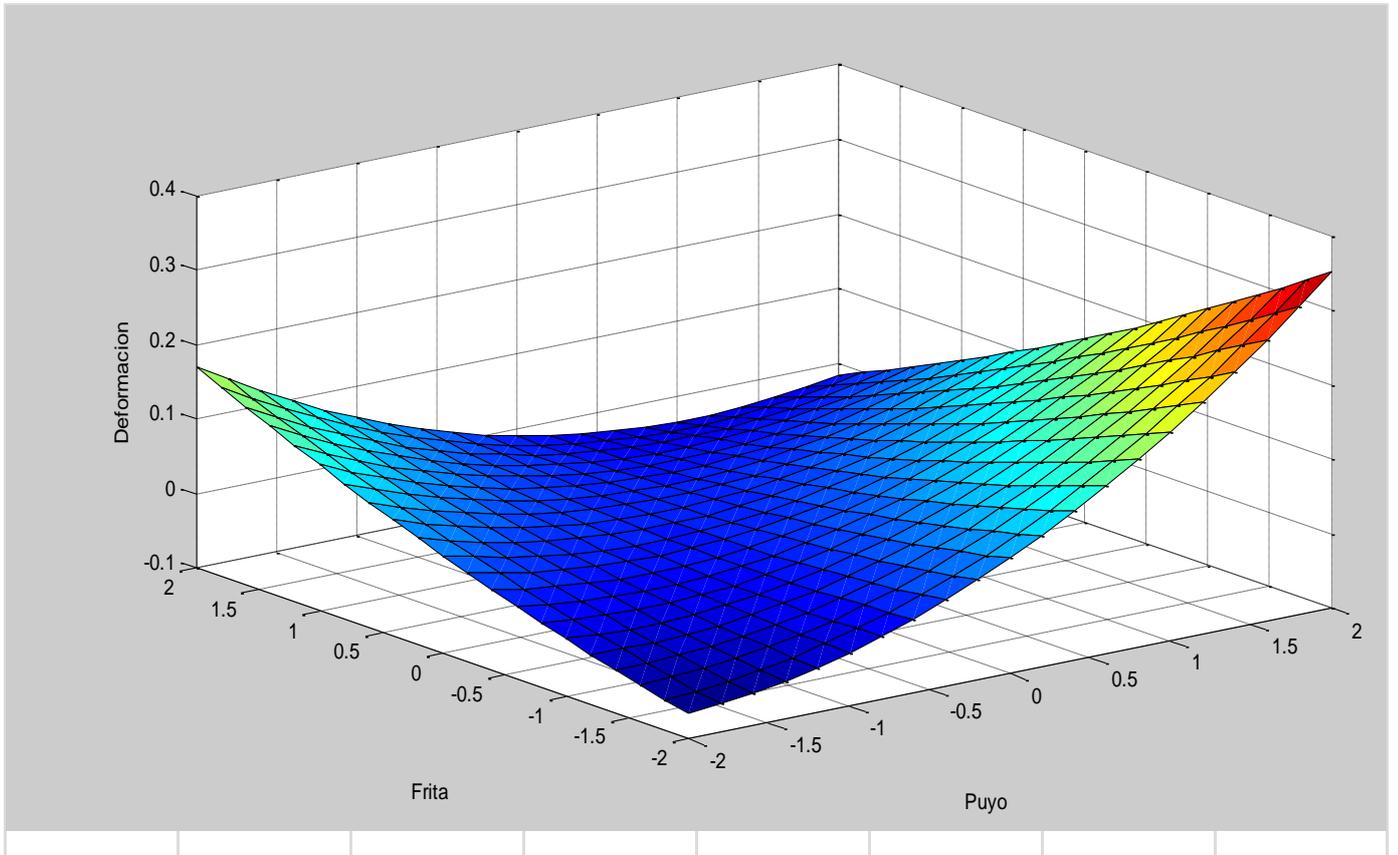
Obtenemos la matriz determinante de los coeficientes obtenidos para X1 y X3:

COEFICIENTES		M. DETER.		
0.043972	-0.02876	-0.0003741	x3min	0.383998
-0.03773	0.016167			
0.043972	-0.03773	-0.0009742		
-0.03773	0.010211			
-0.02876	-0.03773	0.00031622	x1 min	-0.32461
0.016167	0.010211			

Luego, sumados los valores de los coeficientes más los valores mínimos de los determinantes de X1² y X3² obtendremos la deformación mínima causada por estas materias primas.

defmin -0.006

GRAFICO DE LA DEFORMACION



CONCLUSIONES

De acuerdo a nuestros ensayos realizados, hemos llegado a las siguientes conclusiones:

En los primeros ensayos se observó el comportamiento y tonalidad sobre el soporte, en el cual no se obtuvo el resultado requerido. Estos ensayos presentaron problemas de fisuras y diferentes tonalidades con respecto al patrón utilizado en nuestra planta.

Cambiando algunos porcentajes de materias primas en su fórmula se observa un mejor comportamiento del engobe sobre el soporte disminuyendo significativamente las fisuras que se observaron en los primeros ensayos, lo cual se puede afirmar que con la variación brusca en sus porcentajes de los diferentes materiales como lo son la frita, arcillas, feldespatos y zirconio, nos llevaría a problemas incontrolables en nuestra producción; sin embargo, para que se dé un buen comportamiento tanto entre soporte-engobe y soporte-engobe-esmalte, se debe tomar muy en cuenta el ciclo y temperatura que se va a utilizar para su cocción. Por lo tanto podemos asegurar como conclusión general que analizando los puntos y demostraciones mediante fórmulas en nuestros ensayos en comparación con nuestros proveedores, siempre tenemos un ahorro aproximado de un 40% y un 95% de efectividad en nuestra producción de cerámica ya que no presentan problemas de pinchazo, cuarteo, fisuras, torcidas, puntos negros, planaridad, etc. dando como exitosos los ensayos aplicados para el mejoramiento de nuestra empresa.

BIBLIOGRAFIA

- **ASOCIACION TECNICOS CERAMICOS, Tecnología de la fabricación de azulejos, Litografía. Castellón, S.A. España, 1990**
- **FICARELLI, M, Curso de mineralogía. Pontificia Universidad Católica del Ecuador sede en Cuenca., Cuenca 1998**
- **UNIVERSIDAD DE BARCELONA, Jornadas científicas sobre cerámica y vidrio. Editorial Eunibar, S. A. España.**
- **SACMI, Tecnología Cerámica Aplicada, Tomo 1, Faenza Editrice Ibérica, S. L. Castellón, España., 2004**
- **SACMI, Tecnología Cerámica Aplicada, Tomo 2, Faenza Editrice Ibérica, S. L. Castellón, España., 2004**
- **SMALTI CERAMICI, Nilo Tozzi**