

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Inorgánica



**EFFECTO DEL CONTENIDO EN FLÚOR EN LA
CRISTALIZACIÓN DE VIDRIOS EN EL SISTEMA
SiO₂-Al₂O₃-RO-R₂O-F. ESTUDIO DE SU APLICACIÓN EN
VIDRIADOS VITROCERÁMICOS**

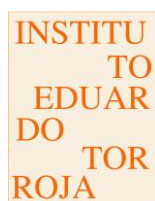
Memoria para optar al grado de doctor presentada por

Raquel Casasola Fernández

Bajo la dirección de los doctores

Maximina Romero Pérez

Jesús M^a Rincón López



Madrid, 2013

Memoria presentada por Raquel Casasola Fernández
Para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas

Programa de Doctorado “La Química como Ciencia Multidisciplinar”
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de Madrid

Esta Tesis Doctoral se ha realizado en el marco de la investigación financiada por el Proyecto de Investigación: “Desarrollo de nuevas fritas para obtener vidriados vitrocerámicos basados en la cristalización de F-micas y F-anfiboles” con referencia MAT2006-05977, financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia.

Para la realización de este trabajo, Raquel Casasola Fernández ha disfrutado de la ayuda JAEPre-08-00456 del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, para el desarrollo de tesis doctoral en el marco del programa “Junta para la Ampliación de Estudios”.

i. Índice

0. Resumen/Abstract.....	1
1. Introducción	1
1.1. Vidrios: definición general	1
1.2. Materiales vitrocerámicos: definición y métodos de obtención.....	2
1.3. Fases cristalinas objeto de estudio	7
1.3.1. Flúor-flogopita	9
1.3.2. Flúor-richterita	11
1.4. Materiales vitrocerámicos basados en las fases cristlina F-flogopita y F-richterita. Estado del arte	13
1.4.1. Vitrocerámicos de F-flogopita	14
1.4.2. Vitrocerámicos de F-richterita	15
1.5. Definición de baldosa cerámica	17
1.6. Origen de los vidriados cerámicos	17
1.7. Historia de la baldosa cerámica	18
1.7.1. La baldosa cerámica en España.....	19
1.8. Proceso de fabricación de la baldosa cerámica	19
1.8.1. Tipos de cocción	20
1.8.2. El ciclo de cocción	21
1.8.3. Transformaciones durante la cocción.....	23
1.8.4. Proceso de fabricación de baldosas vidriadas por monococción	25
1.9. Vidriados vitrocerámicos	27
2. Objetivos	31
3. Procedimiento experimental	33
3.1. Formulación de los vidrios.....	33
3.2. Obtención de los vidrios	34
3.3. Caracterización de los vidrios	36
3.3.1. Fluorescencia de rayos X (XRF).....	36
3.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	36

3.3.2.1. Estabilidad térmica y mecanismo de cristalización	36
3.3.2.2. Capacidad de formación de un vidrio	39
3.3.2.3. Cinética de cristalización	41
3.3.3. Difracción de rayos X (XRD)	42
3.3.3.1. Diagramas Transformación-Temperatura-Tiempo	42
3.3.3.2. Diagramas Intensidad-Temperatura-Tiempo	44
3.3.4. Microdureza (H_V , H_K)	44
3.3.5. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	45
3.3.6. Microscopía óptica de calefacción (HSM).....	46
3.4. Materiales empleados para la obtención de vidriados	48
3.4.1. Soportes cerámicos	48
3.4.2. Fritas fundentes	48
3.5. Obtención de vidriados sobre soporte de gres porcelánico.....	49
3.6. Caracterización de vidriados.....	50
3.6.1. Microscopía óptica.....	50
3.6.2. Difracción de rayos X	50
3.6.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo	51
3.6.4. Microdureza	51
3.6.5. Ensayo de resistencia al ataque químico.....	51
3.6.6. Ensayo de abrasión (PEI).....	52
4. Vidrios de la serie F-flogopita	55
4.1. Composición química de los vidrios.....	55
4.2. Determinación del carácter amorfo de los vidrios	56
4.3. Estudio de la separación de fases.....	57
4.4. Estudio del mecanismo y cinética de cristalización.....	61
4.5. Estudio del proceso de cristalización.....	76
4.6. Estudio microestructural	100
5. Vidrios de la serie F-richterita	107
5.1. Composición química de los vidrios.....	107
5.2. Determinación del carácter amorfo de los vidrios	108
5.3. Estudio de la separación de fases.....	110
5.4. Estudio del mecanismo y cinética de cristalización.....	112

5.5. Estudio del proceso de cristalización y de su microestructura.....	134
5.5.1. Cristalización de muestras en fragmento	142
5.5.2. Cristalización de muestras en polvo.....	181
5.5.3. Cristalización de la fase F-richterita.....	207
5.6. Estudio de la microdureza.....	210
6. Viabilidad de obtención de vidriados vitrocerámicos	215
6.1. Caracterización de las fritas experimentales	215
6.1.1. Sinterizabilidad y comportamiento térmico	215
6.1.2. Cristalización durante un ciclo de cocción rápida.....	222
6.2. Caracterización de fritas fundentes.....	225
6.2.1. Sinterizabilidad y comportamiento térmico	226
6.3. Formulación y caracterización de mezclas de fritas	228
6.3.1. Sinterizabilidad y comportamiento térmico	229
6.3.2. Cristalización durante un ciclo de cocción rápida.....	241
7. Desarrollo y caracterización de vidriados vitrocerámicos.....	247
7.1. Ensayos previos de cocción	247
7.1.1. Cocción de fritas FE y RE depositadas en forma de barbotina.....	247
7.1.2. Estudio superficial de los vidriados por microscopía óptica.....	250
7.2. Obtención de vidriados vitrocerámicos	251
7.3. Caracterización de los vidriados	257
7.3.1. Estudio superficial de los vidriados por microscopía óptica.....	257
7.3.2. Estudio mineralógico de la superficie de los vidriados.....	260
7.3.3. Estudio microestructural de los vidriados vitrocerámicos	265
7.4. Estudio de propiedades tecnológicas de los vidriados vitrocerámicos	284
7.4.1. Microdureza de los vidriados vitrocerámicos	285
7.4.2. Resistencia al ataque químico	286
7.4.3. Resistencia a la abrasión superficial.....	290

8. Conclusiones/Conclusions..... 293

9. Bibliografía..... 307

0. Resumen

Antecedentes y estado actual del tema

Desde su descubrimiento a principios de los años 50, los materiales vitrocerámicos se han establecido ampliamente en la vida cotidiana (placas de cocina, ventanas de hornos), en la industria (azulejos resistentes a la abrasión en tuberías industriales), aplicaciones beneficiosas para el medio ambiente (reutilización de residuos), biomedicina (prótesis para implantes quirúrgicos), arquitectura y aplicaciones tecnológicas más avanzadas (espejos para telescopios, recubrimientos de antenas). La gran variedad de composiciones y la posibilidad de desarrollar microestructuras especiales con propiedades tecnológicas específicas son las que han permitido que los materiales vitrocerámicos se usen actualmente en una amplia variedad de aplicaciones.

Un campo en el que los materiales vitrocerámicos han evolucionado en gran medida en las últimas dos décadas es en el de su aplicación como vidriado de baldosa cerámica. La baldosa cerámica es el material de construcción más comúnmente empleado para recubrimiento de suelos y paredes en países Mediterráneos. Las baldosas vidriadas se obtienen mediante la aplicación de fritas (vidrios fundidos y enfriados bruscamente en agua) sobre la superficie de baldosas crudas que son posteriormente sometidas a un ciclo de cocción. A partir de la década de los 90 ha tenido lugar un interés creciente en el desarrollo de fritas capaces de cristalizar durante el proceso de cocción, para conseguir así mejoras en las propiedades mecánicas y de resistencia química de las baldosas vidriadas. Hasta entonces, únicamente se habían desarrollado vidriados vitrocerámicos de zircón ($ZrSiO_4$) o rutilo (TiO_2).

El diseño de un vidriado vitrocerámico debe asegurar que la frita precursora sea técnica y comercialmente compatible con las condiciones de fabricación empleadas habitualmente en la producción industrial, donde los vidriados deben consolidar en un tratamiento de monococción (*fast firing*). La densificación tiene lugar mediante sinterizado en presencia de un flujo viscoso a temperaturas superiores a la de transición vítrea (T_g), dando lugar a un recubrimiento compacto, prácticamente libre de porosidad. Por encima de la T_g , la viscosidad tiende a disminuir, y cada partícula de vidrio se redondea. Entre dichas partículas se forma una fase líquida y, si la temperatura es suficientemente elevada como para mantener un cierto grado de viscosidad, se empieza a desarrollar una conexión estructural mediante la formación de “cuellos”. Sin embargo, también es fundamental que durante este ciclo de *fast-firing* se produzca una cristalización suficiente de manera que el vidriado resultante contenga un elevado porcentaje de fase cristalina. La formación de cristales

interfiere con el proceso de sinterización de una frita durante la fabricación de vidriados vitrocerámicos, por lo que es deseable que la densificación de la capa de vidriado finalice antes de que comience el proceso de cristalización. De esta manera se pueden obtener materiales con baja porosidad y elevada cristalinidad. Sin embargo, estos procesos no ocurren siempre en la secuencia ideal, ya que la cristalización puede tener lugar antes o durante la sinterización.

Las características de la superficie de un vidriado no dependen únicamente del propio vidriado, sino que también dependen de la naturaleza del soporte y su interacción durante el proceso de cocción. Se debe formar un sellado consistente entre el soporte cerámico y el recubrimiento vidriado, por lo que deben tener un coeficiente de expansión lineal parecido. La tendencia a cristalizar y la velocidad de cristalización dependen, entre otros factores, de la composición química de la frita. Cuanto más similar sea el vidrio a la fase cristalina deseada, más rápidamente se formará ésta. Por otro lado, cuanto más simple sea la composición del vidriado, más fácil será su desvitrificación.

Objetivos de la investigación

A pesar de que los materiales vitrocerámicos poseen valores de tenacidad de fractura mayores que los vidrios, son materiales muy sensibles al agrietamiento. Una manera de aumentar esta resistencia es mediante la precipitación de una fase cristalina tenaz y con facilidad de clivaje en el seno del vidrio. En este sentido, en los últimos años se han llevado a cabo diversas investigaciones de vidrios en los sistemas $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}_3\text{-RO-R}_2\text{O-F}$ que dan lugar a vitrocerámicos tenaces compuestos por fases cristalinas fluoradas del grupo de las micas (filosilicatos) y de los anfíboles (inosilicatos).

Los materiales vitrocerámicos en los que se nuclean internamente y cristalizan las fases anteriores son menos sensibles a daños superficiales y muestran una mayor resistencia a la fractura, al choque térmico y a la abrasión que la mayoría de los materiales cerámicos. Estas propiedades son atribuidas a su particular microestructura formada por cristales interconectados, orientados al azar y dispersos en una matriz vítrea, que desvían e impiden el progreso de microfracturas.

El objetivo principal de este trabajo es la obtención de vidrios precursores de las fases cristalinas flúor-flogopita ($\text{K Mg}_3 (\text{Si}_3 \text{Al}) \text{O}_{10} \text{F}_2$) y flúor-richterita ($\text{Na}_2 \text{Ca Mg}_5 \text{Si}_8 \text{O}_{22} \text{F}_2$), y el estudio de la influencia de la concentración de flúor sobre la sinterizabilidad, cristalización, microestructura y propiedades de los materiales finales. Asimismo, este estudio tiene la finalidad de desarrollar vidriados vitrocerámicos para baldosa cerámica a partir de los vidrios investigados.

Hipótesis y metodología de trabajo

La hipótesis de la que se parte en este trabajo es que las fases cristalinas fluoradas objeto de estudio pueden dar lugar, tras la desvitrificación controlada de una frita precursora de su misma composición, a vidriados vitrocerámicos con valores de dureza, resistencia química y resistencia a la abrasión superiores a sus análogos amorfos o a vidriados vitrocerámicos con diferente mineralogía.

Para ello, el primer paso fue establecer la composición de los vidrios de partida y obtenerlos mediante fusión en horno eléctrico a partir de sus componentes en forma de óxidos. Se obtuvieron vidrios partiendo de las composiciones estequiométricas de las fases flúor-flogopita y flúor-richterita, así como análogos con cantidades crecientes de flúor, para el estudio de la influencia del aumento del contenido en flúor en el proceso de cristalización. Los vidrios obtenidos se caracterizaron mediante las siguientes técnicas:

TÉCNICA	PARÁMETRO ESTUDIADO
Fluorescencia de rayos X (XRF)	Composición química de los vidrios
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	ΔT_p : mecanismo preferente de cristalización (superficial o en volumen) T_{gr} : evolución del mecanismo preferente de cristalización con el contenido en flúor ΔT_{TS} , K_w , K_H y K_{LL} : estabilidad térmica de los vidrios Q_w , Q_H y Q_{LL} : velocidades críticas de enfriamiento de los fundidos (<i>Glass Forming Ability, GFA</i>) E_a : energía de activación de la cristalización (Kissinger)
Difracción de rayos X (XRD)	Carácter amorfo de los vidrios Diagramas Transformación-Temperatura-Tiempo Identificación de fases cristalizadas Diagramas Intensidad-Temperatura-Tiempo
Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)	Microestructura de vidrios y vitrocerámicos
Espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS)	Análisis semi-cuantitativo de fases amorfas y cristalinas
Ensayos Vickers y Knoop	H_V , H_K : Estudio de microdureza

Una vez establecido que los vidrios eran adecuados para su cristalización, y que desvitrificaban las fases esperadas, se procedió al estudio de la viabilidad de aplicación de las fritas sobre soportes cerámicos para la obtención de vidriados. Un parámetro fundamental en un estudio de este tipo es la sinterizabilidad de las fritas en polvo, que se determina mediante microscopía de calefacción (HSM). Esta ha sido una técnica adicional y complementaria empleada en el presente trabajo. Gracias a estos ensayos, se determinó la elevada refractariedad de dichas fritas, por lo que se decidió emplear soportes de gres porcelánico y añadir fritas fundentes para facilitar la obtención de los vidriados. Para la obtención de los vidriados, las mezclas de fritas se depositaron en forma de barbotina sobre los soportes, se dejaron secar completamente y se sometieron a un ciclo de cocción similar al proceso de fast-firing empleado habitualmente en la industria. Para la caracterización de estos vidriados se emplearon las siguientes técnicas:

TÉCNICA	PARÁMETRO ESTUDIADO
Microscopía óptica	Examen de textura superficial
Difracción de rayos X (XRD)	Identificación de fases cristalizadas superficialmente
Ensayos Vickers y Knoop	H _V , H _K : Estudio de microdureza superficial
Norma ISO/DIS 10545-13	Resistencia al ataque químico superficial
Norma ISO/DIS 10545-7*	Resistencia a la abrasión superficial
Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)	Microestructura de la sección de los vidriados
Espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS)	Análisis semi-cuantitativo de fases amorfas y cristalinas

* Ensayo basado en esta norma.

0. Abstract

Background and state of the art

Since their discovery in the early 1950s, glass–ceramic materials have been widely established in: daily life (e.g. kitchen cooktops, oven windows), industrial applications (e.g. abrasion resistant tiles in industrial pipes), environmental applications (e.g. reuse of wastes), biomedical applications (e.g. prostheses for surgical implants), architectural applications and in more advanced technological applications (e.g. telescope mirrors, antenna coatings). The great variety of compositions and the possibility of developing special microstructures with specific technological properties have allowed glass–ceramic materials to be used in a wide range of applications.

One field for which glass–ceramics materials have greatly evolved over the past two decades is that of glazes for ceramic tiles. Ceramic tiles are the most common building material for floor and wall coverings in Mediterranean countries. Glazed tiles are produced from frits (glasses quenched in water) applied on the surface of green tiles and subjected to a firing process. From the 1990s, there was growing interest in the development of ‘frits’ that are able to crystallize on firing because of the need for improvement in the mechanical and chemical properties of glazed tiles. Until then, only opaque glass–ceramic glazes with zircon or TiO_2 had been developed.

The design of a glass–ceramic glaze must ensure that the precursor ‘frit’ is technically and commercially compatible with the fabrication conditions normally used in industrial production, where glazes should consolidate in a single heat treatment (fast firing). Densification is achieved by sintering in the presence of a viscous flow at temperatures slightly higher than the glass transition temperature (T_g), resulting in a compact layer nearly free of porosity. Above the T_g , viscosity tends to decrease, and every glassy particle becomes spherical. A liquid phase is formed between particles and, if the temperature is high enough to maintain some degree of viscosity, they start to develop a structural connection by the formation of ‘necks’. Nevertheless, it is also fundamental that during this fast-firing cycle, sufficient crystallization occurs to achieve a glaze with an elevated percentage of the crystalline phase. The main conclusion drawn is that crystal formation interferes with the frit sintering process in the manufacture of glass–ceramic glazes. Therefore, it is desirable that the densification of the glazed layer be finished by the onset of crystallization. Thus, dense materials with low porosity and high crystallinity are achieved. However, these processes are not always observed in the ideal sequence because crystallization can occur before or during sintering.

The characteristics of the glaze surface depend not only on the glaze itself, but also on the nature of the support and their interaction during firing. A consistent seal between the ceramic base and glaze coating must be formed, so it should be very similar to the linear expansion coefficient of the biscuit. The tendency to crystallize and crystallization rate depend on, among other factors, the chemical composition of the frit. The more similar is the composition of the glass to the desired crystalline phase, the faster it will form. On the other hand, the simpler the glaze composition, the easier will be its devitrification.

Research Objectives

Although glass-ceramic materials have fracture toughness values greater than the glasses, these materials are very sensitive to cracking. One way to increase this resistance is by precipitation of a tenacious crystalline phase with easy cleavage within the glass. In this sense, several studies of glasses in the systems $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O-RO-R}_2\text{O}_3\text{-F}$ have been carried out in recent years, leading to the formation of tenacious glass-ceramic crystalline phase composed of fluorides of the mica group (phyllosilicates) and amphibole (inosilicates).

Glass-ceramic materials in which the previous phases are nucleated and internally crystallized are less sensitive to surface damage, and show a higher fracture toughness, thermal shock and abrasion resistance than most ceramics. These properties are attributed to their particular crystalline microstructure formed by interconnected, randomly oriented and dispersed crystals in a glassy matrix, which deviates and inhibits the progress of micro-fractures.

The main objective of this study is to obtain precursor glasses of the crystalline phases F-phlogopite ($\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{F}_2$) and F-richterite ($\text{Na}_2\text{CaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$), and the study of the influence of fluorine content on their sinterability, crystallization, microstructure and properties of the final materials. Also, this study aims to develop glass-ceramic glazes for ceramic tiles from glasses investigated.

Hypothesis and methodology

The hypothesis of this work is that fluorinated crystalline phases studied can give rise to glass-ceramic glazes with hardness values, and chemical and abrasion resistance superior to analogs with amorphous or glass-ceramic glazes with different mineralogy, after a controlled devitrification of the precursor frit with the same composition.

For this, the first step was to establish the composition of the starting glass and obtain them by melting it in an electric furnace from its components as oxides. Glasses were obtained starting from the stoichiometric compositions of the crystalline phases F-phlogopite and F-richterite. Similar glasses with increasing amounts of fluorine were also obtained for studying the influence of increasing fluorine content in the crystallization process. The glasses were characterized by the following techniques:

TECHNIQUE	STUDIED PARAMETER
X-ray fluorescence (XRF)	Chemical composition of glasses
Differential Scanning Calorimetry (DSC)	ΔT_p : preferential crystallization mechanism (surface or volume) T_{gr} : evolution of the preferred crystallization mechanism with the fluor content increasing ΔT_{TS} , K_w , K_H y K_{LL} : thermal stability of glasses Q_w , Q_H y Q_{LL} : critical cooling rates of melts (Glass Forming Ability, GFA) E_a : activation energy of crystallization(Kissinger)
X-ray diffraction(XRD)	Amorphous nature of glasses Transformation-Temperature-Time diagrams Identification of crystallized phases Intensity-Temperature-Time diagrams
Field Emission Scanning Electronic Microscopy (FESEM)	Glasses and glass-ceramics microstructures
X-ray Energy Dispersive Spectrometry (EDS)	Semiquantitative analysis of amorphous and crystalline phases
Vickers and Knoop tests	H_V , H_K : Microhardness study

Having established that glasses were suitable for crystallization, and expected crystalline phases devitrified, we proceeded to study the feasibility of applying the frits on ceramic supports for obtaining glazes. A key parameter in a study of this type is the sinterability of the powder frits, which is determined by Hot Stage Microscopy (HSM). This has been an additional and complementary technique used in this work. Through these tests, we determined the high refractoriness of these frits, so we decided to use porcelain supports and add fluxing frits to facilitate obtaining the glazes. For obtaining glazes, mixtures of frits were placed in slip form on the ceramic supports, were dried thoroughly and subjected to a cooking cycle similar to fast-firing process commonly employed in the industry. These glazes were characterized by the following techniques:

TECHNIQUE	STUDIED PARAMETER
Optical microscopy	Examination of surface texture
X-ray diffraction(XRD)	Identification of crystallized phases on glazed surfaces
Vickers and Knoop tests	H _v , H _k : Microhardness study of the glazed surfaces
ISO/DIS 10545-13 standard	Chemical resistance of the glazed surfaces
ISO/DIS 10545-7 standard*	Resistance to surface abrasion
Field Emission Scanning Electronic Microscopy (FESEM)	Microstructure of glaze's sections
X-ray Energy Dispersive Spectrometry (EDS)	Semiquantitative analysis of amorphous and crystalline phases

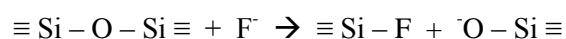
* Assay based on this standard.

1. Introducción

1.1. Vidrios: definición general

Los vidrios se pueden definir de forma genérica como sustancias que presentan características de sólidos, como rigidez mecánica y fragilidad a temperatura ambiente, pero que sin embargo, no pueden ser considerados estrictamente como tales, debido a que carecen de la estructura cristalina típica que define al estado sólido. Atendiendo a su desorden estructural, se asemejan más al estado líquido de la materia, y considerando su principal característica, se puede definir como *un material que presenta un intervalo térmico de transición continuo entre su estado fundido y su estado rígido, el cual se puede recorrer reversiblemente en ambos sentidos sin que se produzca ningún cambio de fase.*

La obtención de un material vítreo requiere materias primas que se pueden clasificar dentro de cuatro grupos principales: vitrificantes, fundentes, estabilizantes y componentes secundarios. Los vitrificantes son sustancias formadoras de red, proporcionando a los vidrios tanto sus principales características como su denominación genérica. SiO_2 y B_2O_3 son los óxidos que más comúnmente se emplean como vitrificantes. Los fundentes, también conocidos como modificadores de red, favorecen la formación del vidrio mediante la disminución de su temperatura de fusión. Los óxidos alcalinos son materias primas empleadas habitualmente como fundentes, que actúan mediante apertura de enlaces Si-O-Si, con la consiguiente formación de iones oxígeno no puente. Las materias primas que actúan como estabilizantes suelen ser en la mayoría de las ocasiones óxidos de alcalinotérreos, promoviendo la unión simultánea de dos iones oxígeno no puente, de manera que aumenta la cohesión del retículo. Finalmente, los componentes secundarios son materias primas incorporadas en proporciones habitualmente minoritarias y con fines específicos, pero que no son determinantes en cuanto a la formación del vidrio propiamente dicha. Dentro de este último grupo se encuentran los fluoruros, normalmente empleados como opacificantes, pero que también desempeñan un papel fluidificante. La disminución en la viscosidad del vidrio se produce debido a la sustitución parcial de iones oxígeno por iones fluoruro, de radio iónico similar. Al tener una única carga negativa, los aniones fluoruro generan puntos de rotura reticular.



Sin embargo, la volatilidad de los fluoruros y la fuerte acción corrosiva que ejerce sobre los materiales refractarios empleados durante el proceso de fusión, constituyen un gran inconveniente tecnológico en la obtención de este tipo de materiales.

En la Tabla 1.1 se recogen las características generales de los vidrios [1].

Tabla 1.1. Características generales de los vidrios.

CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS VIDRIOS
<ul style="list-style-type: none">- Carecen de temperatura de <i>liquidus</i> o punto de fusión definido.- Presentan una transición reversible del estado líquido al estado “rígido” sin la aparición de ninguna fase cristalina.- Se hallan subenfriados en condiciones de no equilibrio.- Poseen mayor energía interna que en estado cristalino.- Manifiestan fenómenos de relajación estructural.- Presentan un intervalo de transición característico entre el estado subenfriado y el estado vítreo.- Carecen de estructura cristalina.- Presentan ordenación estructural de corto alcance y desorden estructural remoto.- No presentan líneas netas en los espectros de difracción de rayos X.- Son macroscópicamente isótropos.- Poseen una estructura continua sin límites intergranulares.- Pueden presentar heterogeneidades microestructurales por inmiscibilidad líquido-líquido (separación de fases).- Presentan amplios intervalos de variación de su composición.- Sus componentes no guardan relaciones estequiométricas.

1.2. Materiales vitrocerámicos: definición y métodos de obtención

Un vidrio puede pasar a estado cristalino, dando lugar a un material denominado *vitrocerámico*, mediante un proceso generalmente provocado térmicamente a través de una etapa inicial de nucleación, donde se desarrollan pequeñas semillas o núcleos en el cuerpo del vidrio, seguida de otra etapa, denominada de crecimiento cristalino, en la que un calentamiento a mayor temperatura permite el desarrollo de los cristales hasta el tamaño deseado. La nucleación de fases cristalinas puede tener lugar mediante dos mecanismos diferentes: nucleación homogénea, cuando los núcleos se originan en el seno del vidrio, sin que tomen parte en este proceso los bordes de grano ni superficies extrañas a dicho vidrio; y nucleación heterogénea, cuando las fases cristalinas se desarrollan a partir de interfases ajenas a la propia matriz vítrea, como bordes de grano o superficies de partículas disueltas en el vidrio.

Termodinámicamente, la nucleación de un vidrio por debajo de su temperatura de liquidus comienza cuando es posible un ordenamiento atómico que da lugar a núcleos cristalinos (también llamados *semillas* o *gérmenes*). La nucleación conlleva una disminución en la energía libre del sistema, de manera que cuanto más favorecido sea el proceso de nucleación, mayor energía será liberada durante la formación de las semillas. Cinéticamente, nucleación y cristalización presentan dos máximos de velocidad a diferentes temperaturas (Figura 1.1). La velocidad de nucleación depende tanto de la probabilidad de formación de núcleos estables como de la difusión de los átomos necesarios para el desarrollo de dichos núcleos. Cuando menor es la temperatura de nucleación (mayor grado de subenfriamiento), mayor es la cantidad de energía liberada en la formación de núcleos. De esta forma, la nucleación se ve favorecida, hasta que alcanza un máximo tras el cual, su velocidad disminuye a medida que los núcleos desarrollados producen un fuerte aumento en la viscosidad del vidrio, lo que provoca la disminución de la velocidad de difusión. La etapa de crecimiento cristalino comienza una vez que se han formado núcleos estables en la matriz vítrea, y la velocidad de cristalización dependerá de la capacidad de transporte de átomos desde la red vítrea hacia la/s fase/s cristalina/s en desarrollo. Al igual que en el caso de la nucleación, el proceso de cristalización alcanza un máximo de velocidad, tras el cual es inhibido debido a la dificultad de disipar la energía liberada en el sistema.

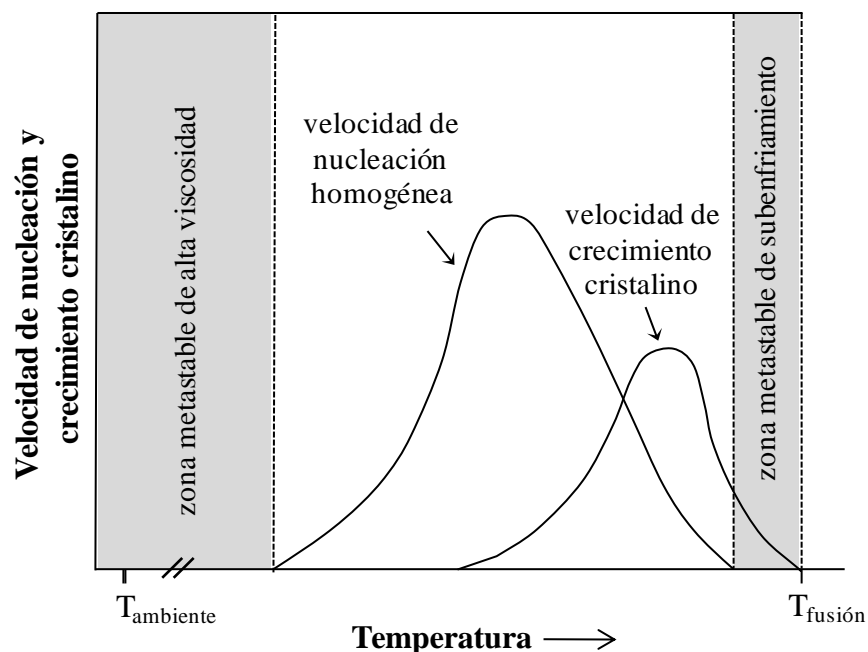


Figura 1.1. Variación con la temperatura de las velocidades de nucleación homogénea y crecimiento cristalino en un líquido viscoso.

En general, las curvas de nucleación y crecimiento cristalino se suelen solapar en mayor o menor medida, lo que determinará el proceso más adecuado para la obtención de un vitrocerámico a partir del vidrio original o precursor. En la Figura 1.2 las temperaturas máximas de nucleación y de crecimiento cristalino se identifican por T_N y T_G , respectivamente. La temperatura a la que se produce la intersección de ambas curvas es denominada T_C . La zona sombreada indica el área de solapamiento de las curvas de nucleación y de crecimiento cristalino. El rango de solapamiento, $T_G - T_N$ indica el intervalo óptimo de temperatura para la obtención eficaz de un material vitrocerámico. Esto se traduce en una etapa de nucleación que da lugar a la formación de un número suficiente de núcleos sobre los que crecen los cristales, dando lugar a la microestructura deseada. Si T_N y T_G están muy separadas de T_C , el solapamiento entre las curvas de nucleación y crecimiento cristalino será pequeño, lo que indica que la preparación de un material vitrocerámico a partir de dicho vidrio deberá ser a través de un método de dos etapas independientes; una primera de nucleación, seguida de otra de crecimiento cristalino. Por el contrario, si el solapamiento entre ambas curvas es muy elevado, y por tanto, T_N y T_G están muy próximas a T_C , los vitrocerámicos se podrán obtener mediante un proceso de una única etapa, en la que la nucleación y el crecimiento cristalino tienen lugar simultáneamente.

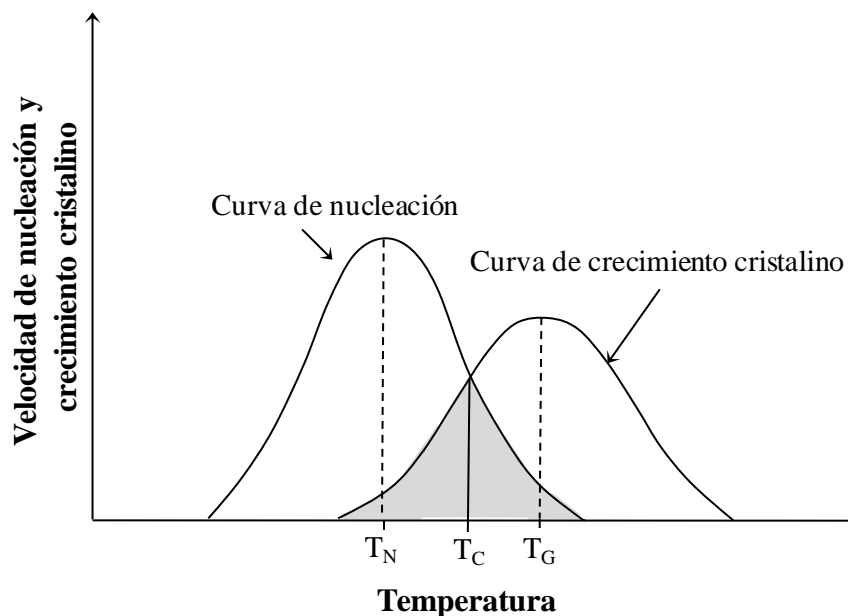


Figura 1.2. Posición relativa de las curvas de nucleación y crecimiento cristalino con la temperatura.

En la Figura 1.3 se representan esquemáticamente las dos rutas principales para la obtención de materiales vitrocerámicos, una de ellas mediante cristalización en volumen a partir de una pieza de vidrio masivo y otra, a través de un proceso de sinterización-cristalización a partir de polvo de vidrio compactado [2]. En el proceso de cristalización en volumen, los núcleos se desarrollan de manera homogénea y aleatoria a lo largo de todo el cuerpo del vidrio. A esta etapa se le denomina de nucleación. A continuación tiene lugar la etapa de crecimiento cristalino, que da como resultado una microestructura de cristales de entre $1\ \mu\text{m}$ hasta tamaños mucho menores ($50 - 100\ \text{nm}$). Para llevar a cabo satisfactoriamente la obtención de un material vitrocerámico uniforme y libre de defectos como grietas, agujeros o rugosidades en la superficie a partir de un vidrio masivo precursor, se requieren condiciones controladas de cristalización.

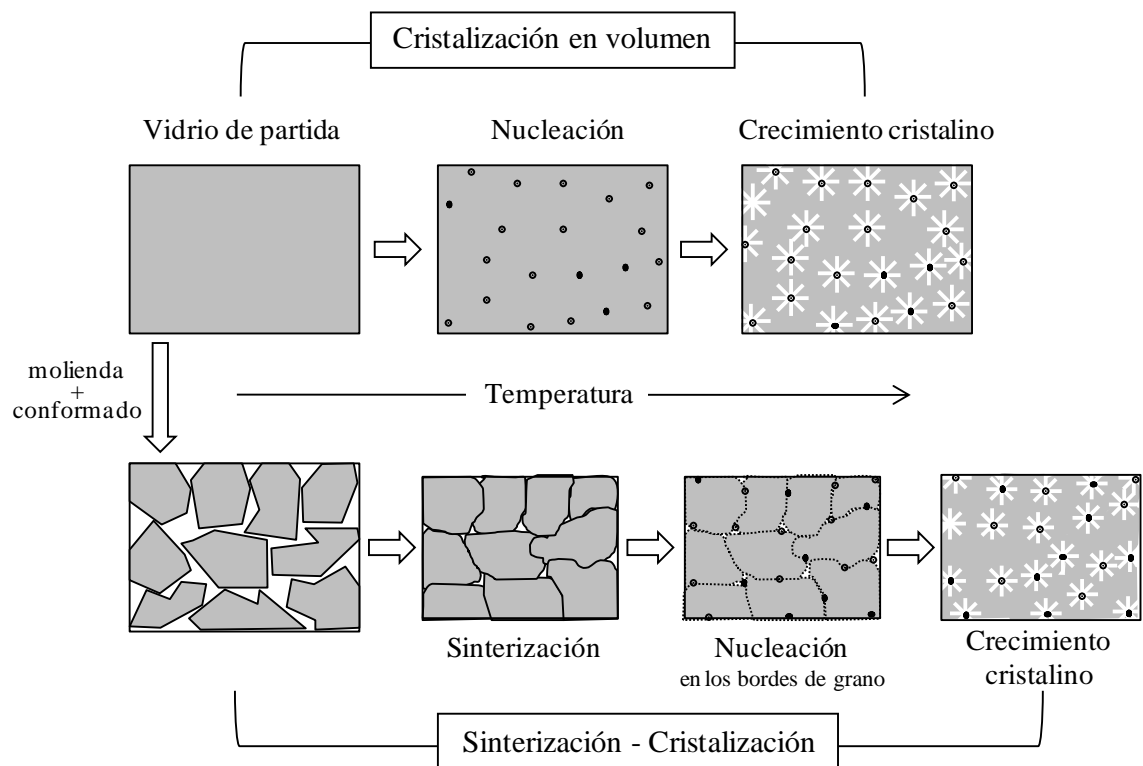


Figura 1.3. Evolución de la microestructura desde un vidrio hasta un vitrocerámico a través de cristalización en volumen a partir de vidrio masivo o mediante sinterización-cristalización a partir de polvo de vidrio compactado.

Generalmente, en la formulación de vidrios que sirve de base para la obtención de vitrocerámicos se añaden agentes nucleantes, que, cuando se adicionan en pequeñas proporciones al fundido, dan lugar a discontinuidades en la red vítrea. Estos agentes nucleantes son habitualmente óxidos o metales finamente divididos. Los óxidos actúan mediante un mecanismo

de cambio de valencia (p.ej. óxidos metálicos como TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , MnO_2 , MoO_3 , WO_3 or V_2O_5) o balance de carga (p.ej. óxidos no metálicos como P_2O_5). Los coloides metálicos se pueden adicionar en la composición en forma de óxidos o cloruros, pudiendo precipitar los metales mediante reacciones redox o fotocatalíticas (p.ej. Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Pb, Os, Ir and Pt). Otros agentes nucleantes empleados habitualmente en la fabricación de materiales vitrocerámicos es el ion fluoruro, que tiene un radio iónico similar al oxígeno, por lo que puede pasar a formar parte de la red vítrea y generar la segregación de cristales de fluorita, CaF_2 , que es la que actúa como nucleante. La cristalización en volumen puede desarrollarse también sin la influencia de agentes externos. Este caso se produce cuando existe una inmiscibilidad líquido-líquido dentro del propio fundido, donde una segunda fase líquida se segrega de la principal. La interfase entre ambas sería la precursora de la nucleación homogénea. Sin embargo, se ha observado que no siempre la separación de fases en vidrios conduce a una nucleación homogénea, ya que las interfases gotícula-matriz vítrea puede actuar como sitios de nucleación heterogénea. [3]. Hay tres aspectos fundamentales en cuanto a la relación entre separación de fases y nucleación. Por un lado, la cristalización en volumen puede alcanzarse en etapas tempranas o tardías dependiendo de la composición de la matriz vítrea. Como consecuencia, tanto la cristalización superficial como la cristalización en volumen incontrolada se pueden llegar a gobernar. Otro aspecto es que la separación de fases puede dar lugar a una fase con elevada movilidad, lo que conduciría a una cristalización homogénea mientras que la matriz cristaliza heterogéneamente, tanto en paralelo como en láminas. Finalmente, el proceso de separación de fases puede originar áreas interfaciales con mayor tendencia a la cristalización [4]. La mayoría de los vitrocerámicos se fabrican mediante nucleación controlada de un vidrio base, pero hay vidrios en los que este procedimiento es ineficiente: la nucleación en volumen no se puede iniciar, por lo que la cristalización controlada sólo puede darse mediante nucleación superficial. En estos casos, el método más efectivo para la obtención de vitrocerámicos implica la sinterización-cristalización de vidrio en polvo [5, 6]. En este proceso, las partículas de vidrio (3-15 μm) deben ser previamente compactadas mediante técnicas convencionales de conformado, como por ejemplo prensado uniaxial, prensado isostático, *slip casting* o moldeo por inyección. El posterior tratamiento térmico para obtener un material vitrocerámico denso implica la sinterización completa antes de que el proceso de cristalización haya finalizado.

La microestructura final de vitrocerámicos obtenidos por ambos procesos (cristalización en volumen o sinterización-cristalización) son similares. La principal ventaja del proceso de sinterización-cristalización es la capacidad de usar las imperfecciones superficiales de las fritas enfriadas bruscamente como lugares de nucleación.

1.2. Fases cristalinas objeto de estudio

Los silicatos conforman la clase mineral más importante presente en la Tierra, constituyendo alrededor de un 25 % de los minerales conocidos, y cerca de un 40 % de los más comunes. Las rocas ígneas, que constituyen más del 90 % de la corteza terrestre, están formadas en su inmensa mayoría por silicatos. Además, son también omnipresentes en el campo de los materiales de construcción: ladrillos, cementos y vidrios son silicatos o derivados de ellos.

La unidad estructural básica de los silicatos es un tetraedro regular con un ion Si^{4+} en el centro y cuatro aniones O^{2-} , uno en cada vértice. Los enlaces entre los átomos de silicio y oxígeno se pueden considerar mitad iónicos-mitad covalentes, ya que se deben a la atracción entre iones de cargas opuestas, pero que además implican el reparto de electrones mediante la intercalación de sus nubes electrónicas. La energía de los cuatro enlaces Si-O son idénticas, pero mientras que el átomo central de silicio tiene compensadas todas sus valencias, cada átomo de oxígeno sólo emplea una de las dos de que dispone para unirse al silicio. De esta forma, cada anión O^{2-} dispone de una valencia libre con la que puede pasar a formar parte de otra agrupación tetraédrica, mediante el denominado *puente de oxígeno*. Cada unidad tetraédrica puede compartir uno, dos, tres o todos sus oxígenos con unidades contiguas, dando así lugar a un elevado número de tipos de configuraciones cristalinas de tetraedros unidos por sus vértices. Sin embargo, en la Naturaleza no se da el caso de que dos tetraedros adyacentes compartan aristas (dos oxígenos en común) o caras (tres oxígenos en común): los cationes Si^{4+} quedarían en estos casos muy próximos, y la repulsión entre cargas positivas tan fuertes haría que las estructuras fuesen inestables.

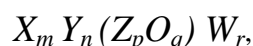
Dependiendo de la forma en que se unen las unidades $[\text{SiO}_4]^{4-}$ se pueden clasificar los silicatos en seis grupos principales (Tabla 1.2).

Un elemento que muy frecuentemente forma parte de los silicatos es el Al, que además ocupa el tercer lugar en abundancia en la corteza terrestre después de Si y O. El radio iónico del catión Al^{3+} (0,39 Å) permite la coordinación tanto tetraédrica como octaédrica con el oxígeno. Por un lado, cuando se combina con cuatro átomos de oxígeno da lugar a un tetraedro regular de volumen muy similar al ocupado por una unidad $[\text{SiO}_4]^{4-}$, por lo que existe la posibilidad de unirse con otros tetraedros de silicio y dar lugar a grupos polimerizados. Por otra parte, se puede combinar con seis átomos de oxígeno, de manera que liga los grupos tetraédricos a través de enlaces iónicos simples, mucho más débiles que los que unen los iones en los tetraedros. Esta ambivalencia hace posible que en los silicatos el Al se sitúe tanto en posiciones tetraédricas sustituyendo al silicio como en posiciones octaédricas. En este último caso de coordinación

octaédrica se pueden producir soluciones sólidas con otros cationes de diferente valencia, pero con similares exigencias espaciales (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} y Ti^{4+}).

También pueden formar parte de los silicatos cationes de mayor tamaño y menor carga, como por ejemplo Ca^{2+} y Na^+ que, en general, ocupan posiciones con coordinación 8 respecto al oxígeno.

De forma general, cualquier silicato corriente puede ser expresado mediante la fórmula:



donde X representa cationes voluminosos y con carga pequeña y que se sitúan en coordinación 8 con el oxígeno, Y representa cationes de tamaño medio di-, tri- o tetravalentes situados en coordinación 6, Z representa a iones de pequeño tamaño y carga elevada en coordinación tetraédrica (habitualmente Si^{4+} o Al^{3+}), O representa al oxígeno y, finalmente, W , a aniones o grupos aniónicos como por ejemplo $[OH]^-$, Cl^- o F^- . La relación $p:q$ depende del grado de polimerización de la estructura del silicato, mientras que los valores de m , n y r varían de manera que se alcance la neutralidad eléctrica [7].

Tabla 1.2. Clasificación general de los silicatos.

Clase		Unidad básica	Nº vértices compartidos	Etimología
Nesosilicatos		$[SiO_4]^{4-}$	0	<i>Nesos</i> (griego), significa “isla”
Sorosilicatos		$[Si_2O_7]^{6-}$	1	<i>Soros</i> (griego), significa “montón”
Ciclosilicatos		$[Si_6O_{18}]^{12-}$	2	<i>Kyklos</i> (griego), significa “isla”
Inosilicatos	Piroxenos	$[SiO_3]^{2-}$	2	<i>Inos</i> (griego), significa “hilo”
	Anfíboles	$[Si_4O_{11}]^{6-}$	2 / 3	
Filosilicatos		$[Si_2O_5]^{2-}$	3	<i>Phyllon</i> (griego), significa “hoja”
Tectosilicatos		$[SiO_2]$	4	<i>Tecton</i> (griego), significa “construir”

En el presente trabajo de tesis se pretende obtener dos series vidrios que, tras someterlos a determinados tratamientos térmicos, den lugar a vitrocerámicos que contengan como fase cristalina mayoritaria Flúor-flogopita ($\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$) y Flúor-richterita ($\text{Na}_2\text{CaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$), respectivamente. Ambas son silicatos, y su característica común es la sustitución de los grupos hidroxilo intersticiales por el anión F. A continuación se describen las características principales de cada fase.

1.3.1. Flúor-flogopita

La flúor-flogopita (en adelante, F-flogopita) es un filosilicato de fórmula empírica $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$ con estructura laminar de mica trioctaédrica. En este tipo de micas, designadas habitualmente en mineralogía como *t-o-t*, las láminas se componen de dos capas de unidades tetraédricas de unidades $[\text{SiO}_4]^{4-}$, que se unen formando hexágonos, de manera que cada una de dichas unidades comparte tres de sus oxígenos con tetraedros adyacentes. El cuarto átomo de oxígeno que no se une a unidades contiguas es denominado *oxígeno apical*. En el centro de los anillos senarios se encuentran grupos $[\text{OH}]^-$, situados a la misma altura que los oxígenos apicales. El tamaño del triángulo formado por dos oxígenos apicales y el del grupo hidroxilo central es muy similar al de las caras triangulares de un octaedro XO_6 , donde comúnmente $\text{X} = \text{Mg}, \text{Al}$. Así, es posible enlazar una red regular de oxígenos apicales y grupos $[\text{OH}]^-$ a una lámina de octaedros regulares, donde cada octaedro se encuentra inclinado sobre uno de sus lados triangulares. Los emparedados tipo *t-o-t* se caracterizan por la unión de una capa tetraédrica a cada lado de una capa central octaédrica. Cuando estos emparedados tipo *t-o-t* son eléctricamente neutros, forman unidades estructuralmente estables, conectadas entre sí mediante enlaces de Van der Waals. La debilidad de estos enlaces propicia una fácil exfoliación, característica típica de las micas. Sin embargo, si algún átomo de Si^{4+} se encuentra sustituido por otro de Al^{3+} , se genera una carga eléctrica libre en la superficie del “sándwich” *t-o-t*. Cuando el aluminio sustituye a uno de cada cuatro átomos de silicio, se genera una carga negativa de magnitud significativa capaz de unir cationes monovalentes en coordinación regular 12 entre los emparedados *t-o-t*. Gracias a estos enlaces “sándwich”-cación-“sándwich”, la estructura de este tipo de micas se mantiene más firmemente unida, disminuyendo su facilidad de deslizamiento a la vez que aumenta su dureza. En la Figura 1.4 se representa un esquema de la estructura de la flogopita, donde se puede observar que se produce la sustitución de un átomo de silicio por otro de aluminio, y que la carga negativa generada se compensa con la entrada en la estructura de átomos de K^+ .

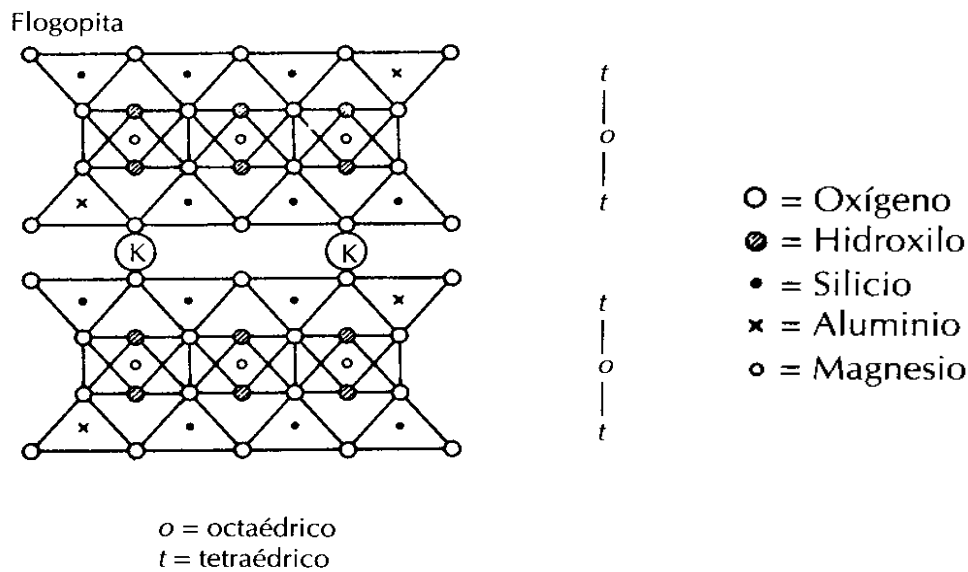


Figura 1.4. Representación esquemática de la estructura cristalina de flogopita [7].

Las micas de este tipo, con cationes entre capas, cristalizan en el sistema monoclinico, pero con un ángulo β próximo a 90° , por lo que la simetría monoclinica es difícilmente visible. Forman cristales generalmente tabulares, con planos basales bien desarrollados y forma romboidal o hexagonal, caracterizados por una exfoliación basal $\{001\}$ perfecta. Aunque la sustitución iónica entre diferentes miembros es limitada, es bastante común que dos miembros de un mismo grupo cristalicen juntos en posiciones paralelas, dentro de una misma lámina cristalina con exfoliación común [7].

Según su clasificación Dana (71.02.02b.01c), la F-flogopita pertenece al subgrupo de la biotita dentro del grupo de las micas, al igual que la flogopita:

- (71) Filosilicatos laminares de anillos de seis miembros
- (71.02) con capas 2:1
- (71.02.02b) grupo de las micas
- (71.02.02b.01) Flogopita ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$)
- (71.02.02b.01c) F-flogopita ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)

Tanto la flogopita como la F-flogopita tienen la misma simetría cristalina (C 2/m 2/m), ya que su única diferencia es la sustitución isomórfica del grupo hidroxilo (OH) por el ion fluoruro (F). En la Tabla 1.3 se resumen las principales características de la fase cristalina F-flogopita.

Tabla 1.3. Propiedades características de la F-flogopita [8].

Parámetro	Valor
Peso molecular	419,25 g
Parámetros celda	a = 5,31 Å b = 9,23 Å c = 20,36 Å
Z	4
Ángulos celda	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 99,3^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen celda	984,75 Å ³
Sistema cristalino	Monoclínico-Prismático
Grupo espacial	C 2/m
Densidad media	2,8 g/cm ³
Planos exfoliación	{001} perfecto
Fractura	Plana irregular
Hábito	Laminar / Micáceo
Dureza	2-2,5 (Mohs)

1.3.2. Flúor-richterita

Dependiendo de si los tetraedros [SiO₄]⁴⁻ se unen formando cadenas simples o dobles, los inosilicatos se clasifican en piroxenos o anfíboles, respectivamente. La flúor-richterita (en adelante, F-richterita) es un anfíbol de fórmula empírica Na₂CaMg₅Si₈O₂₂F₂. Entre ambos subgrupos existen bastantes similitudes en cuanto a cristalografía y propiedades físicas y químicas. La mayoría de ellos son monoclínicos, aunque también presentan miembros ortorrómbicos. Los parámetros *a* y *c* de sus celdas son similares, mientras que el parámetro *b* en los anfíboles es aproximadamente dos veces la dimensión correspondiente a los piroxenos. En

general, ambos grupos incorporan los mismos cationes, pero los anfíboles se caracterizan por la presencia de grupos $[\text{OH}]^-$, cosa que no ocurre en el caso de los piroxenos. Por otro lado, los cristales suelen presentar diferentes hábitos. Mientras que los piroxenos cristalizan en forma de prismas gruesos, los anfíboles tienden a hacerlo en forma de cristales alargados, en ocasiones aciculares. Los piroxenos cristalizan a temperaturas mayores que sus análogos de cadena doble, por lo que, según las condiciones del entorno, se obtendrá mayoritariamente uno u otro tipo de inosilicato. La presencia de grupos $[\text{OH}]^-$ en la estructura de los anfíboles genera una disminución en sus estabildades térmicas respecto a las de los piroxenos equivalentes, que son más refractarios. Esto da lugar a que los anfíboles se descompongan en minerales anhidros, normalmente piroxenos, a temperaturas elevadas por debajo del punto de fusión [7].

Según su clasificación Dana (66.01.03b.09a), la F-richterita pertenece al subgrupo de anfíboles sodo-cálcicos, y es el análogo fluorado a la fase cristalina richterita, en el que se han sustituido los grupos hidroxilo por iones fluoruro:

- (66) Inosilicatos de doble de ancho con cadenas no ramificadas
- (66.01) con $P=2$, configuración de anfíbol
- (66.01.03b) grupo 3, anfíboles sodo-cálcicos
- (66.01.03b.09) Richterita $(\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})\text{OH}_2)$
- (66.01.03b.09a) Flúor-Richterita $(\text{Na}_2\text{CaMg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})\text{F}_2)$

Tanto la richterita como la F-richterita tienen la misma simetría cristalina ($C 2/m 2/m$), y el mismo hábito cristalino tabular. En la Tabla 1.4 se recogen las principales características de la fase cristalina F-richterita.

Tabla 1.4. Propiedades características de la F-richterita [9, 10].

Parámetro	Valor
Peso molecular	822,25 g
Parámetros celda	a = 9,76 Å b = 17,89 Å c = 5,12 Å
Z ⁹	2
Ángulos celda	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 102,25^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen celda	874,24 Å ³
Sistema cristalino	Monoclínico-Prismático
Grupo espacial	C 2/m 2/m
Densidad media	3,17 g/cm ³
Planos exfoliación ⁹	{110} perfecto {100} perfecto
Fractura ⁹	Frágil, fragmentos irregulares
Hábito ⁹	Tabular
Dureza	5-6 (Mohs)

1.4. Materiales vitrocerámicos basados en las fases cristalinas F-flogopita y F-richterita. Estado del arte

Los materiales vitrocerámicos que contienen flúor-silicatos se caracterizan por presentar propiedades mecánicas únicas, que dependen de su cristalografía altamente anisotrópica, con cristales mono- o bidimensionales. Así, los vitrocerámicos de F-mica muestran facilidad para ser mecanizados, mientras que los vitrocerámicos basados en F-anfíboles y otros inosilicatos, poseen muy elevada resistencia y tenacidad. En ambos casos se requiere la presencia del anión fluoruro para la estabilización de las estructuras de micas y anfíboles [11].

1.4.1. Vitrocerámicos de F-flogopita

Los materiales vitrocerámicos que contienen la fase cristalina F-flogopita han sido ampliamente estudiados atendiendo a sus propiedades y posibles aplicaciones.

Una de las cualidades que han dado lugar a mayor número de publicaciones es su mecanizabilidad (“*machinability*”). En comparación con otros materiales cerámicos, los vitrocerámicos que contienen esta fase cristalina pueden ser mecanizados mediante el empleo de herramientas de corte convencionales. Esta característica se debe a su microestructura caracterizada por laminillas de mica entrecruzadas en una matriz vítrea. Las grietas iniciadas durante el corte son desviadas paralelamente al plano basal de las micas [12, 13], lo que permite la eliminación paulatina de partículas de la pieza que está siendo mecanizada sin dañar el resto de la muestra [14]. La mecanizabilidad de estos materiales vitrocerámicos depende del volumen de fase cristalina formada, de las dimensiones de los cristales de flogopita y de la extensión del entrecruzamiento de dichos cristales. En este sentido, KhatibZadeha y col. [15] estudiaron la mecanizabilidad de vitrocerámicos de F-flogopita obtenidos por dos métodos diferentes: colado en molde y sinterización de frita. Los resultados de este trabajo mostraron que el material obtenido mediante el método de sinterización presentaba mejor mecanizabilidad y propiedades mecánicas que el obtenido mediante colado en molde, gracias al mayor porcentaje de F-flogopita y al menor tamaño de los cristales. Este resultado es debido a la cristalización de F-flogopita en la composición estudiada tiene lugar preferentemente mediante un mecanismo de cristalización superficial, de manera que mediante el proceso de sinterización se obtienen mayor número de cristales de menor tamaño. El tamaño de partícula inicial de la frita limitaría el tamaño de los cristales de F-flogopita en el material vitrocerámico final. Además, un incremento en el área específica del vidrio promueve que la cristalización comience antes de que se formen fases líquidas en el vidrio de partida, lo que evitaría la deformación de la pieza durante el proceso de sinterización.

También se han estudiado materiales vitrocerámicos que contienen la fase cristalina F-flogopita desde el punto de vista de su aplicación como biomaterial. Los materiales denominados biocerámicos se pueden clasificar en dos grupos: biocompatibles, cuando presentan un comportamiento neutral, sin producir ninguna reacción con los tejidos y fluidos corporales, por lo que pueden ser empleados en la producción de implantes dentales; y bioactivos, cuando reaccionan con su entorno dando lugar a tejidos óseos. Por sí misma, la F-flogopita no es bioactiva, pero presenta mejores propiedades mecánicas y mecanizabilidad que otros vitrocerámicos bioactivos cuya fase principal es el F-apatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$). Con objeto de mejorar

las propiedades de estos materiales, se han realizado diversas investigaciones sobre la cristalización y sinterización de fritas basadas en las composiciones de ambas fases [16, 17].

Otra aplicación de materiales vitrocerámicos que contienen F-flogopita es en el refuerzo de fibras de NicalonTM. Estas fibras, reforzadas con aluminosilicatos de litio o calcio presentan una interfase rica en carbono, formada in situ durante el proceso de consolidación del material. Esta fina capa permite la desviación de las grietas, proporcionando mayor resistencia a las fibras. Sin embargo, este comportamiento cambia cuando las fibras se someten a temperaturas elevadas en ambientes oxidantes. Las similitudes estructurales y mecánicas entre el grafito y las micas, junto con la resistencia a la oxidación de estas últimas llevó a Chyung y Dawes [18] a estudiar su aplicación en este tipo de materiales, llegando a la conclusión de que en ambientes oxidantes y a elevadas temperaturas este tipo de interfases que contienen vitrocerámicos de K-F-flogopita eran mucho más resistentes que las originales, ricas en carbono.

Otro tipo de material donde se ha determinado la presencia de F-flogopita es en vidriados vitrocerámicos de baldosa cerámica en los que se ha empleado como materia prima una frita rica en hierro obtenida a partir de un residuo de la obtención de granito y otra frita comercial, de elevada fusibilidad. Las fases cristalinas F-flogopita y biotita se clasifican dentro del mismo grupo mineralógico, y su diferencia radica en la proporción Fe:Mg presente en cada fase (Fe:Mg < 2:1 en F-flogopita y Fe:Mg > 2:1 en biotita). El aumento en la proporción de la frita rica en hierro aumenta la proporción de fase cristalina en el vidriado vitrocerámico final, así como un aumento en su microdureza superficial [19].

1.4.2. Vitrocerámicos de F-richterita

Los materiales vitrocerámicos que contienen la fase cristalina F-richterita han dado lugar hasta el momento a un menor número de publicaciones.

Los vitrocerámicos basados en F-anfíboles constituyen un grupo de materiales que pueden cristalizar fácilmente a partir de sus fundidos en un amplio rango de composiciones. La K-F-richterita ($\text{KNaCaMg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})\text{F}_2$), que forma parte de este grupo, presenta una elevada durabilidad y resistencia, por lo que se emplea en la fabricación de discos duros [4]. Estas mismas características han determinado también su aplicación en otros objetos cotidianos como en vajillas de alta calidad [20].

Otro campo de interés creciente que tiene como protagonista a la fase cristalina F-richterita es en el de las restauraciones dentales [21]. En este campo, una de las principales

ventajas de los materiales cerámicos son sus excelentes resultados estéticos, pero sin embargo, su principal desventaja es su fragilidad, susceptibilidad a la propagación lenta de fisuras en un ambiente húmedo y fatiga bajo condiciones de carga cíclicas [4]. Los materiales vitrocerámicos que contienen la fase cristalina F-richterita presentan excelentes propiedades mecánicas, durabilidad química y resistencia a la propagación de grietas.

Pero el campo en el que realmente son interesantes los materiales vitrocerámicos en los que está presente la fase F-richterita es en biomedicina. Generalmente, los materiales bioactivos para la reparación de tejido óseo se clasifican en dos categorías: osteoconductivos y osteoinductivos. Los primeros fomentan la formación de nuevo tejido óseo sobre la superficie del hueso donde se ha implantado, mientras que los pertenecientes al segundo grupo son capaces de inducir la formación de nuevo tejido óseo, independientemente del lugar de implantación. Los biomateriales que contienen F-apatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) son en general osteoconductivos, ya que proporciona una interfaz biocompatible a lo largo de la cual puede crecer el nuevo hueso [22]. Sin embargo, estos materiales bioactivos suelen presentar inconvenientes como propiedades mecánicas limitadas y dificultades en su producción debido a la cristalización superficial de estos sistemas vitrocerámicos, que impide su obtención mediante el método de colado en molde tradicional [23]. La microestructura acicular entrelazada característica de materiales vitrocerámicos basados en inosilicatos como canasita ($\text{Na}_4\text{K}_2\text{Ca}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_3\text{F}$), K-F-richterita ($\text{KNaCaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$) o enstatita ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) proporciona a los materiales que los contienen muy buenas prestaciones mecánicas [20]. Estos materiales pueden obtenerse mediante técnicas convencionales de moldeo y posterior cristalización en volumen por tratamiento térmico, pero sin embargo, no son considerados bioactivos [24]. Mirsaneh y col. estudiaron el efecto de la adición de P_2O_5 a K-F-richterita estequiométrica para promover la cristalización de una pequeña fracción de F-apatito y así obtener materiales vitrocerámicos moldeables, con elevada resistencia y propiedades osteoconductivas. La presencia de F-apatito se asocia a estas propiedades, por lo que los vidrios cuya composición se basa en la de K-F-richterita dopada con P_2O_5 son prometedores en cuanto a la obtención de nuevos materiales biocerámicos para la reparación de tejidos óseos [23].

Como se ha puesto de manifiesto en este apartado, desde el punto de vista de la aplicabilidad de las fases cristalinas F-flogopita y F-richterita, sólo se ha encontrado una única referencia relacionada con su aplicación como vidriados vitrocerámicos sobre baldosa cerámica. Por tanto, la investigación desarrollada en el presente trabajo de Tesis Doctoral supone un importante avance en el conocimiento de materiales vitrocerámicos basados en F-flogopita y F-richterita en este aspecto.

1.5. Definición de baldosa cerámica

Según las normas UNE-EN y las recientes normas ISO, se define baldosa cerámica como placas de poco grosor, generalmente utilizadas para revestimiento de suelos y paredes, 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.

Las cualidades estéticas y funcionales de la cerámica han hecho universal su uso en muchos ámbitos de la vida. Su utilización en arquitectura, con diferentes fines, es muy antigua, pero uno de los más populares, con larga y extensa tradición, es el empleo de baldosas cerámicas para revestir suelos y paredes.

1.6. Origen de los vidriados cerámicos

Los vidriados son recubrimientos amorfos estables aplicados sobre superficies cerámicas. En sus inicios, se depositaban óxidos y minerales sobre dichas superficies que posteriormente eran cocidos para la obtención de los esmaltes. La aparición de los vidriados supuso una importante innovación en el campo de la cerámica ya que, además de permitir el sellado de la porosidad presente en las superficies de este tipo de material, evitando así la evaporación de líquidos, hicieron posible el desarrollo de una gran variedad de decoraciones.

Los primeros vidriados se desarrollaron alrededor del 3500 a. C. en países del Mediterráneo Oriental por alfareros que intentaban imitar al lapislázuli. Para ello, se tallaban pequeñas cuentas de esteatita ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) y se recubrían con polvo de azurita o malaquita, minerales naturales de cobre de colores azul y verde, respectivamente. Cuando se cocía, el recubrimiento interaccionaba con la esteatita y daba lugar a una fina capa de vidrio coloreado. Los ceramistas empezaron a experimentar con distintas combinaciones de rocas molidas y agua, revistiendo las superficies de las vasijas. Así, descubrieron mezclas que cubrían completamente la superficie de su cerámica con una capa vidriada impermeable. Con el paso del tiempo, los ceramistas fueron aprendiendo a vidriar en muchos tipos distintos de texturas y colores, incluso en múltiples capas, haciendo cocciones a diferentes temperaturas.

En el segundo milenio antes de Cristo se desarrollaron en Babilonia vidriados de plomo. El plomo actuaba como fluidificante, lo que permitía que el vidriado se formara a temperaturas más bajas, y los pigmentos que perdían su color a elevadas temperaturas se podían usar ahora, dando

lugar a una mayor variedad de colores brillantes. Los vidriados de plomo se podían aplicar sobre superficies cerámicas previamente cocidas o sobre otro vidriado de mayor temperatura, abriendo así un amplio abanico de posibilidades artísticas. En el siglo VIII a. C. los asirios en Persia descubrieron otro aditivo para los vidriados: el óxido de estaño, que generaba un vidriado opaco blanco, que podía ocultar totalmente las coloraciones marrones o rojizas de las arcillas. Inicialmente, la cerámica vidriada surgió por la necesidad de almacenaje y transporte de comidas y líquidos, pero posteriormente, y debido a las posibilidades estéticas de los vidriados, se empezaron a utilizar como recubrimiento decorativo para muros en forma de azulejos. Uno de los ejemplos más antiguos del uso de azulejos vidriados en la antigua Mesopotamia es la Puerta de Istar, una de las ocho puertas monumentales que se construyeron en la muralla interior de Babilonia bajo el reinado de Nabucodonosor II en el siglo VI a. C.. Se usaron ladrillos vidriados azules, dorados y rojizos para dar forma a figuras de animales tanto reales como mitológicos [25].

1.7. Historia de la baldosa cerámica

En sus orígenes, las baldosas cerámicas se fabricaban a mano de forma individual, utilizando las mismas materias primas que para la cerámica convencional (arcilla, agua y arena). Se prensaba y conformaba la pieza mientras la arcilla todavía estaba húmeda y era moldeable. A continuación, era secada al sol y cocida. El conocimiento relacionado con la técnica del vidriado fue un secreto transmitido oralmente de padres a hijos, por lo que sólo existe documentación de diseños y procedimientos desde hace relativamente poco tiempo. No hubo grandes innovaciones en la decoración de azulejos hasta la revolución industrial. A mediados del siglo XVIII, Richard Prosser inventó el "transfer printing", proceso mediante el cual, utilizando un molde de madera se realizaba un diseño que posteriormente se transfería a la superficie de las baldosas. Gracias a esta técnica, se multiplicó alrededor de 50 veces la capacidad de producción de las fábricas de la época. Otro avance importante en la fabricación de baldosas cerámicas tuvo lugar a mediados del siglo XIX. El proceso utilizado hasta ese momento era muy largo, debido a que la mezcla de arcilla y el agua tenía que ser amasada, conformada y posteriormente secada. El "dust-pressing" o "prensado en seco de polvos" es un proceso en el que la arcilla es compactada prácticamente seca (5-7 % de humedad) junto con el resto de los componentes de los azulejos a una presión suficientemente alta como para compactar el polvo en la forma deseada. Al conformarse las baldosas prácticamente secas, pueden cocerse inmediatamente después de ser prensadas. Este método de conformación baldosas es una de las maneras más baratas de fabricar productos cerámicos de geometría regular, por lo que el coste de producción de las baldosas se redujo significativamente [25].

1.7.1. La baldosa cerámica en España

La historia de la baldosa cerámica en España comienza a finales del siglo XIII, cuando los árabes introdujeron las técnicas de vidriado de la cerámica. Desde los primeros alicatados musulmanes hasta la actualidad, se ha producido una importante evolución en la producción de azulejos, teniendo especial importancia los azulejos de estilo gótico-mudéjar, barroco y modernista.

Junto con España, Italia y Portugal son los países de mayor consumo de baldosas cerámicas en relación con su población. La cultura, los hábitos y el clima mediterráneos predisponen al uso de los revestimientos cerámicos en cocinas y baños, donde predomina el empleo de baldosas y azulejos como materiales para el revestimiento de suelos y paredes. Pero su uso va más allá del uso en la vivienda. El conocimiento de sus cualidades y posibilidades ha dado lugar a una importante diversificación en cuanto a tecnología de producción y variedad de aplicaciones de este material de construcción. Pero España no es solamente un país con un altísimo consumo de azulejos y pavimentos cerámicos (más de 4 m² de baldosas cerámicas por habitante y año), sino que también es uno de los mayores productores mundiales de estos materiales, con más de 400 millones de metros cuadrados de producción anual, de los que se exportan más de la mitad. Estas cifras dan una idea de la relevancia que tienen en España la baldosa cerámica, tanto desde el punto de vista industrial como desde el de su uso en la edificación [26].

1.8. Proceso de fabricación de la baldosa cerámica

La cocción es uno de los pasos más importantes en su proceso de fabricación de la baldosa cerámica, ya que afecta en gran medida a sus propiedades tecnológicas. Según el tipo de baldosa, pueden ser sometidas a uno, dos o incluso más procesos de cocción. Las baldosas de cerámica sin esmaltar se cuecen una sola vez, mientras que las esmaltadas pueden ser cocidas una vez (proceso de monococción), dos veces (proceso de bicocción) o tres o más veces (tercer fuego). Tradicionalmente, el método más común para la fabricación de baldosas cerámicas fue el de bicocción, con ciclos de entre cuarenta y veinte horas para la primera y segunda cocción (soporte y vidriado), respectivamente. El tercer fuego se emplea para decoraciones posteriores al esmaltado, y se lleva a cabo a temperaturas más bajas que en el caso del vidriado convencional. Actualmente, el proceso de monococción es el más empleado en la industria de la baldosa cerámica. La mezcla de materias primas que posteriormente formarán el esmalte son aplicadas sobre el soporte crudo, y ambas se cuecen en un ciclo rápido de entre 40 y 50 minutos [27].

1.8.1. Tipos de cocción

En función del tipo de producto que se quiera obtener, se procederá a la cocción de la pieza de diferente forma:

- a) *Cocción sólo del soporte*: cocción única y definitiva en la que se alcanzan niveles térmicos que determinan las propiedades finales del producto, como resistencia mecánica, porosidad o impermeabilidad, color, etc. Materiales que siguen este ciclo son, por ejemplo, terracotas, refractarios, gres rojo, clínker no esmaltado y gres porcelánico no esmaltado.
- b) *Bicocción*: como su nombre indica, implica dos ciclos diferentes de cocción. El primer tratamiento térmico confiere solidez y resistencia mecánica, así como inercia química y térmica del soporte con respecto al esmalte, que se cuece en ciclo posterior. El segundo tratamiento térmico suele realizarse a temperaturas ligeramente más bajas que el primero (alrededor de 30-40 °C menos), para evitar que la capa vítrea fundida sufra complicaciones procedentes del soporte. Este tipo de cocción se suele usar en materiales tipo fayenza, lozas y porcelanas blandas; en general, piezas de revestimiento cerámico (azulejos) o vajillas de baja compacidad y cohesión.
- c) *Monococción*: procedimiento que permite obtener, en un único tratamiento térmico, los requerimientos deseados tanto para la pasta como para el esmalte. Esta técnica ofrece considerables ventajas económicas y tecnológicas. Por un lado, acorta el tiempo del proceso productivo, ahorrando capital, energía y mano de obra; por otro, la formación de una capa intermedia entre el soporte y el esmalte durante la cocción asegura una mejor adherencia y acoplamiento dilatométrico. Para este tipo de cocción se necesitan unos requisitos específicos tanto de la pasta del soporte como de las materias primas del esmalte. La composición de la pasta debe ser suficientemente sólida y resistente en crudo, para poder soportar los esfuerzos a los que se somete durante la conformación y durante las operaciones de esmaltado y decoración. También debe emitir una cantidad mínima de gases mientras que el esmalte no esté todavía completamente fundido, para evitar así la formación de burbujas, y tener una contracción mínima, con objeto de evitar posibles deformaciones en las decoraciones. El esmalte debe tener una composición capaz de madurar a las temperaturas a las que la pasta obtiene sus características finales, debe fundir a temperaturas superiores a las de emisión de gases del soporte, así como estirarse y nivelarse para cubrir uniformemente el bizcocho. Además, debe ser estable en la atmósfera del horno y suficientemente agresivo con el soporte, de manera que reaccione con él y se forme una interfase coherente [27].

1.8.2. El ciclo de cocción

Los sucesivos valores de temperatura a los que se somete un producto durante la cocción y los tiempos que regulan sus variaciones constituyen el ciclo térmico de cocción. En el proceso cerámico se compone generalmente de tres fases claramente diferenciadas:

- a) Aumento de la temperatura desde el valor ambiental hasta un valor máximo establecido como óptimo para la obtención de las propiedades deseadas del producto cerámico final. La velocidad a la que se aumenta la temperatura se regula convenientemente en función de los parámetros intrínsecos del material y de las condiciones de trabajo. Normalmente, suelen ser varios segmentos, a diferentes velocidades según el intervalo.
- b) Tiempo de permanencia del producto a la máxima temperatura. La duración de esta fase depende de las dimensiones del producto y del horno: cuanto mayores sean estos parámetros, mayor es la necesidad de uniformar la temperatura para que las transformaciones físicas y químicas se produzcan.
- c) Disminución de la temperatura hasta valores ambientales, teniendo en cuenta la sensibilidad del cuerpo cerámico a los gradientes térmicos. Otro factor a tener en cuenta es si se quieren favorecer fenómenos de cristalización, por lo que habría que ralentizar el enfriamiento determinados intervalos de temperatura.

Las propias reacciones químicas y físicas (endotérmicas o exotérmicas) desarrolladas durante la cocción producen en el seno de los productos variaciones de temperatura a tener en cuenta en el diseño del ciclo de cocción. En general, las reacciones de deshidratación, descomposición y fenómenos de transformación de un estado más condensado a otro menos condensado (fusión, evaporación) son endotérmicos, mientras que combustiones, oxidaciones o transiciones de un estado desordenado a otro más ordenado (cristalización) son exotérmicos. Según los intervalos de temperatura a los que se pueden generar tensiones en las piezas, el gradiente térmico (ritmo de aumento o disminución de la temperatura con el tiempo, T/t) deberá ralentizarse o podrán incluso acelerarse en tramos donde no afecten a la integridad de la pieza cerámica.

Por tanto, es de vital importancia conocer los fenómenos que tienen lugar (y las temperaturas a las que se producen) durante la cocción, para poder así programar adecuadamente la curva temperatura-tiempo. Hay que tener en cuenta también que, a igualdad del material que se va a cocer, tanto las dimensiones de las piezas, como la carga del horno y la difusividad térmica de dicho material, juegan un papel importantísimo a la hora de ajustar el gradiente de temperatura y el tiempo de permanencia durante la cocción. En definitiva, el diseño de la curva de cocción

consiste en conciliar máxima productividad de un horno con una buena calidad del producto obtenido.

Tradicionalmente, los hornos consistían en grandes cámaras que necesitaban largos tiempos de cocción para permitir una penetración uniforme del calor en los productos sin provocar disparidades térmicas en los mismos. A mediados de los 70, con la implantación de los hornos monoestratos de rodillos para cocción de baldosas, se redujeron considerablemente los tiempos de cocción, sobre todo en los ciclos industriales.

El desarrollo de los hornos ha ido, necesariamente, de la mano de cambios en la formulación tanto de pastas como recubrimientos. Los objetos sometidos a cocción rápida son enhornados de manera que la superficie expuesta al calor sea la máxima posible. Es por esto que las baldosas se disponen de forma individual en un plano, formando una única capa, para recibir así el calor de todas las direcciones y del modo más uniforme posible. El ritmo de calentamiento o enfriamiento, como se comentó anteriormente, sólo debe ralentizarse en las zonas críticas, mientras que en otras zonas pueden alcanzarse gradientes térmicos muy altos.

Los hornos están contruidos de materiales refractarios de baja inercia térmica, por lo que el calor se distribuye de manera uniforme en el interior. Estas modificaciones han permitido una alta productividad a pesar de introducirse menor cantidad de material en el horno [27].

La Figura 1.5 muestra una fotografía del horno de rodillos de la planta piloto de SACMI S.C., fabricante de maquinaria para la industria cerámica, en Imola (Italia). Este horno, de aproximadamente unos 50 m de longitud, es sólo una parte de todo el conjunto de máquinas que trabajan en continuo en el proceso de fabricación de la baldosa cerámica. En la Figura 1.6 se representa un esquema de las etapas que tienen lugar durante el ciclo de cocción en un horno industrial como el de la Figura 1.5 En ambas figuras, las plaquetas se moverían de derecha a izquierda.



Figura 1.5. Horno de rodillos de la planta piloto de SACMI S.C. (Imola, Italia).

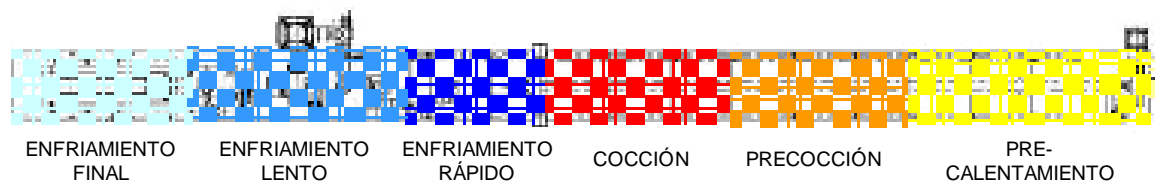


Figura 1.6. Esquema de las diferentes zonas térmicas del horno de la Fig. 1.5.

1.8.3. Transformaciones durante la cocción

El calentamiento provoca la dilatación de los productos, debido al aumento de la amplitud de las vibraciones de los átomos del material. La magnitud en que se produce este fenómeno depende de la naturaleza química del material, de su estructura (cristalina o vítrea) y de sus proporciones relativas. En general, compuestos cristalinos y estructuras compactas presentan mayor dilatación que amorfos y porosos. La medida de la dilatación refleja la evolución que sufren los componentes iniciales durante la cocción, las transformaciones que se producen y la temperatura final alcanzada. El comportamiento dilatométrico de una pasta es diferente durante la primera cocción que durante cocciones sucesivas: la dilatación térmica relativa en la primera es irreversible, mientras que en el caso de una pasta ya cocida es reversible.

En cuanto al recubrimiento de la baldosa, la cocción provoca su fusión, formándose una capa continua, bien anclada y compenetrada con el soporte, con determinadas propiedades físicas, químicas y estéticas.

Durante el proceso de cocción, se diferencian en el interior del horno zonas térmicas críticas, dependiendo de las posibles reacciones químicas que pueden tener lugar en cada una de ellas:

- *hasta poco por encima de 100 °C*: eliminación del agua higroscópica, humedad residual después de un secado incompleto o absorbida durante el esmaltado o del ambiente;
- *hasta 200 °C*: eliminación del agua zeolítica o de cristalización, cuyas moléculas están ligadas por absorción en las estructuras cristalinas;
- *entre 350 °C y 650 °C*: combustión de sustancias orgánicas que pudieran estar presentes en algunas arcillas;
- *entre 450 °C y 650 °C*: eliminación del agua de constitución (deshidroxilación) y consiguiente destrucción del retículo cristalino arcilloso;
- *a 573 °C*: transformación alotrópica del cuarzo α en β , que genera un brusco aumento de volumen;

- *entre 800 °C y 950 °C*: descarbonatación de la caliza y la dolomita con la liberación de CO₂;
- *a partir de 700 °C*: formación de nuevas fases cristalinas constituidas por el SiO₂ de los silicatos y silicoaluminatos complejos;
- *a partir de ~ 900 °C*: disociación térmica de otras sales presentes, como sulfatos y fluoruros;
- *a temperaturas mayores de 1000 °C*: evaporación de algunos componentes de las pastas y revestimientos como por ejemplo óxidos alcalinos, de plomo, de zinc o el anhídrido bórico.

Durante el transcurso del enfriamiento se produce la solidificación del fundido, que proporciona cohesión y solidez a la masa de la pasta. En función de los componentes que constituyen dicho fundido y del ciclo de enfriamiento, esta consolidación puede conducir a la formación de una estructura vítrea y/o cristalina, aunque es bastante común que ambas estructuras coexistan. El fundido contiene normalmente múltiples componentes: iones de compuestos fundidos que tienden a situarse en función de la geometría cristalina de su estructura cristalina, mientras que el líquido residual tiende a consolidarse de forma vítrea, ya que, aunque los tiempos de enfriamiento son bastante lentos, no lo son lo suficiente como para permitir la cristalización completa del material.

En los esmaltes, el vidrio fundido se hace progresivamente más viscoso, adquiriendo un aspecto pastoso. Simultáneamente se contrae, quedando así anclado al soporte, al que ha corroído más o menos profundamente, y cuya porosidad superficial ha permeado. Al inicio del enfriamiento el vidrio se contrae, pero debido a su maleabilidad, es capaz de adaptarse a las posibles tensiones generadas en la interfase con el soporte. Una vez alcanzada la temperatura de transición vítrea, T_g , el vidrio pasa a estado rígido y, si la contracción del esmalte no es similar a la del soporte, se desarrollan tensiones que pueden dar lugar a defectos como cuarteos o desconchados. Cabe la posibilidad de que estos defectos no se produzcan instantáneamente, quedando latentes y manifestándose tras un cierto tiempo (cuarteo retardado).

Otro fenómeno físico, causado por el aumento de la temperatura, es la transformación polimorfa reversible del cuarzo α en cuarzo β , a 573 °C, así como las transformaciones a tridimita y cristobalita a temperaturas superiores. A estas transformaciones se les asocian reorganizaciones estructurales expansivas durante el calentamiento y de contracción durante el enfriamiento. En el proceso de calentamiento, la baldosa es aún lo suficientemente elástica como para poder absorber las dilataciones sin muchos problemas. Sin embargo, la transformación $\beta \rightarrow \alpha$ del cuarzo durante el enfriamiento es soportada por una pieza ya rígida y con nuevas fases frágiles. Esta es la causa

de la necesidad de programar un ciclo de enfriamiento con especial atención en la zona alrededor de esta temperatura.

La energía suministrada a las materias primas provoca su descomposición, y los compuestos derivados de estas reacciones se convierten, a su vez, en los reactivos que posteriormente forman los minerales que constituyen el producto cerámico final. Cada transformación se desarrolla a diferentes temperaturas, dependiendo de la energía requerida para cada proceso.

Los esmaltes, constituidos principalmente por fritas, no suelen presentar reacciones químicas, ya que estas se desarrollaron previamente durante la etapa de fritado. Las composiciones a base de materias primas crudas presentan una reactividad que depende de la naturaleza química de ellas mismas. Pueden producirse fusiones debidas a la formación de mezclas eutécticas o incluso disoluciones de materiales sin que necesariamente experimenten transformaciones químicas. Este es el caso, por ejemplo, de fritas a las que se les añaden compuestos como silicato de circonio o cuarzo. Las reacciones químicas más significativas son las relacionadas con la formación de nuevos compuestos que cristalizan en la masa vítrea, opacificando el vidrio o matificando su superficie. También pueden darse otro tipo de reacciones, que dan lugar a la formación de ciertos colorantes o a efectos decorativos especiales [27].

1.8.4. Proceso de fabricación de baldosas vidriadas por monococción

La Figura 1.7 muestra el esquema del proceso de fabricación de una baldosa vidriada obtenida por monococción. La pasta del soporte se compone principalmente de arcilla, feldespato, arena, carbonatos y caolín. Si estas materias primas provienen de una fuente natural, hay que mezclar previamente en la mayoría de los casos para asegurar su homogeneidad. El material resultante de la molienda húmeda tiene un tamaño de partícula inferior a 200 micras. La suspensión obtenida se seca por atomización, quedando tras la eliminación de parte del agua con un grado de humedad entre 5,5 y 7 %. La principal ventaja de este método es la obtención de gránulos esféricos, huecos y regulares, que confieren elevada fluidez a los polvos atomizados, facilitando así las operaciones de llenado del molde y de prensado de piezas de gran tamaño. Las piezas son moldeadas por compresión mecánica (prensas hidráulicas, ~ 40 MPa) de la pasta húmeda de cerámica en un molde. El objetivo de la etapa de secado es disminuir la humedad hasta niveles suficientemente bajos (0,2-0,5 %) para permitir unas etapas de esmaltado y cocción satisfactorias [28].

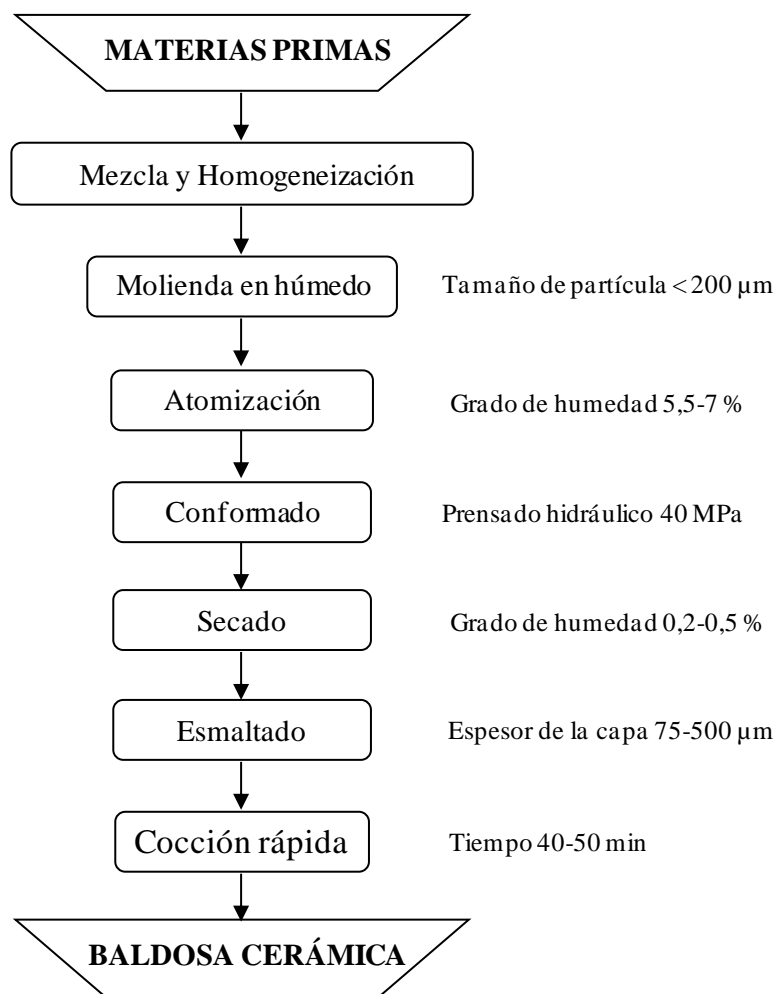


Figura 1.7. Esquema de fabricación de baldosas cerámicas por monococción.

El vidriado consiste en la aplicación de una o más capas de esmalte con un espesor entre 75 y 500 μm en total, que cubren la superficie de la baldosa cerámica. Esta etapa se realiza para conferir al producto cocido una serie de propiedades técnicas y estéticas, como impermeabilidad, facilidad de limpieza, textura, brillo, color de la superficie y resistencia química y mecánica.

Al igual que las pastas cerámicas, los esmaltes se formulan a partir de materiales inorgánicos. La sílice suele ser su componente principal (formador de vidrio), además de otros elementos también presentes en la composición de los vidriados que actúan como fundentes (alcalinos, alcalinotérreos, boro, cinc), opacificantes (zirconio, titanio) o colorantes (hierro, cromo, cobalto, manganeso).

Sin embargo, son las fritas, amorfas e insolubles en agua, las materias primas principales empleadas para los vidriados. Se preparan a partir de los mismos materiales cristalinos, mediante fusión a temperaturas alrededor de 1500 $^{\circ}\text{C}$, seguidas de un enfriamiento muy rápido con agua o

aire. En el primer caso, el material fundido se vierte directamente en el agua. Debido al choque térmico, el fluido se solidifica inmediatamente, pero en forma de pequeños fragmentos con formas irregulares. En cambio, cuando el enfriamiento se lleva a cabo con aire, la masa fundida se hace pasar a través de dos cilindros, refrigerados internamente por aire. Así, se obtiene una capa delgada de un sólido vítreo y frágil que se rompe fácilmente en escamas. La mayoría de los esmaltes utilizados en la fabricación industrial de pavimentos y revestimientos contienen una parte fritada en su composición, que puede ser una única frita o una mezcla de varias. Finalmente, la pieza verde se somete a un ciclo térmico específico según el tipo de material deseaba obtener (gres o gres porcelánico) [28].

1.9. Vidriados vitrocerámicos

El desarrollo de baldosas, tanto para pavimento como para revestimiento, ha experimentado cambios muy significativos en los últimos años. En la década de los 90 hubo un gran aumento en la demanda de este tipo de baldosas más avanzadas y con propiedades mejoradas, como alta resistencia a la abrasión, mayor dureza, menor porosidad cerrada y resistencia química mejorada [29]. Por esta razón, se comenzó a investigar en la posibilidad de utilizar esmaltes vitrocerámicos, ya que hasta entonces, sólo se habían desarrollado vidriados vitrocerámicos mate con zircón o TiO_2 .

En el diseño de un esmalte vitrocerámico hay que asegurarse de que la frita precursora es técnica y comercialmente compatible con las condiciones de fabricación utilizadas habitualmente en la producción industrial, donde los esmaltes deben consolidarse en un único ciclo de cocción (*fast-firing*). Su densificación se consigue mediante sinterización en presencia de un flujo viscoso resultante a temperaturas ligeramente superiores a la temperatura de transición vítrea, T_g , dando lugar a una capa compacta y prácticamente libre de porosidad. Por encima de la T_g , la viscosidad tiende a disminuir y cada partícula vítrea se convierte en esférica. Se forma una fase líquida entre las partículas y, si la temperatura es lo suficientemente alta para mantener un cierto grado de viscosidad, comienzan a desarrollarse un tipo de conexiones estructurales en forma de cuellos. Sin embargo, también es fundamental que durante este ciclo de cocción rápida se produzca en gran medida la cristalización, para llegar a obtener un esmalte con un elevado porcentaje de fase cristalina [30]. Rasteiro et al. [29] estudiaron la relación entre la desvitrificación y el proceso de sinterización, determinando que este último se produce siempre a temperaturas superiores a la transición vítrea y que, cuando comienza la cristalización, se para la sinterización. Además, también establecen que la temperatura de reblandecimiento se alcanza siempre después del inicio

de cristalización. La principal conclusión de todo lo anterior es que la formación de cristales interfiere en el proceso de sinterización de la frita durante la obtención de vidriados vitrocerámicos. Por lo tanto, es deseable que la densificación de la capa vidriada finalice antes del comienzo de la cristalización, para obtener de esta manera materiales densos con baja porosidad y bien cristalizados. Sin embargo, estos procesos no siempre se presentan como la secuencia ideal, porque la etapa de cristalización puede ocurrir antes o durante la sinterización.

Las características de la superficie del vidriado dependen no sólo de esmalte en sí, sino también de la naturaleza del soporte y su interacción durante la cocción. Hay estrictas restricciones en el coeficiente de expansión lineal, ya que se debe formar un sellado consistente entre la base de cerámica y el recubrimiento vidriado. Para ello, debe ser muy similar al coeficiente de expansión lineal del soporte cerámico. También depende de la composición de fases y estructura desarrolladas durante el tratamiento térmico. Si el coeficiente de expansión lineal del esmalte es menor que el del soporte, se generan fuerzas de compresión en el esmalte y de tracción en el soporte. Si, por el contrario, fueran mayores en el soporte, se produciría el efecto opuesto: la capa de esmalte se contraería más que la del soporte durante el enfriamiento, por lo que las fuerzas de tracción y compresión se generarían en sentido inverso al caso anterior. En ambos casos, el resultado es similar: aparición de finas grietas en la superficie, dando lugar a un esmalte cuarteado. En general, cuanto mayor sea la diferencia entre la expansión térmica del soporte cerámico y del esmalte, más fácilmente aparecerán defectos debido a las tensiones. Si estas fuerzas no superan la resistencia del esmalte, no aparecerán defectos que podrían hacerse visibles si la baldosa cerámica es sometida a fuerzas adicionales. En base a lo anterior, se puede afirmar que es preferible un coeficiente de expansión del esmalte ligeramente inferior que uno superior, ya que una capa vítrea bajo tensión de compresión hace que la baldosa sea más resistente frente a tensiones mecánicas [31].

La tendencia a cristalizar y la velocidad de cristalización depende, entre otros factores, de la composición química de la frita: cuanto más parecida es la composición del vidrio a algún mineral de silicato, más rápida será la formación de dicha fase. Por esta razón, las fases cristalinas más frecuentes en esmaltes vitrocerámicos son circón ($ZrSiO_4$), anortita ($CaAl_2Si_2O_8$), wollastonita ($CaSiO_3$), celsiana ($BaAl_2Si_2O_8$), leucita ($KAlSi_2O_6$), cordierita ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) y mullita ($Al_6Si_2O_{13}$). Además, cuando existen altas concentraciones de algunos óxidos disueltos a altas temperaturas en el vidrio fundido, pueden precipitar durante el enfriamiento en la matriz vítrea. Es el caso, por ejemplo, del óxido de titanio en forma de cristales de rutilo (TiO_2) o del óxido férrico en forma de hematita (Fe_2O_3).

Sin embargo, la tendencia a cristalizar durante el enfriamiento se determina también por la presencia o formación de núcleos de cristalización, que inducen orden en la estructura vítrea.

Estos núcleos pueden ser partículas de materias primas que no se disuelven completamente. La formación de núcleos y el crecimiento cristalino pueden iniciarse fácilmente en las superficies límite de la fase (por ejemplo, en la superficie de burbujas o gotitas inmiscibles de una fase líquida), así como en la superficie de la capa del esmalte.

Cuanto más simple es la composición de esmalte, más fácil será su desvitrificación. La segregación de una fase cristalina puede convertir en opaco o en translúcido un vidrio inicialmente transparente, sin que por ello se produzca una gran disminución del brillo de la superficie, pero puede hacer que esta se vuelva mate, irregular y rugosa [32].

2. Objetivos

Esta tesis doctoral presenta como objetivo fundamental el desarrollo de vidriados vitrocerámicos que contengan las fases cristalinas F-flogopita ($\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$) y F-richterita ($\text{Na}_2\text{CaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$). Para ello, este trabajo se ha estructurado en base a tres bloques, cada uno de ellos con objetivos particulares.

1. Obtención de vidrios precursores de las fases cristalinas F-flogopita ($\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$) y F-richterita ($\text{Na}_2\text{CaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$).

Objetivos específicos:

- a. Determinar el efecto del contenido en flúor en la composición de los vidrios de cada serie sobre los parámetros indicativos de la facilidad del vidrio a cristalizar durante el enfriamiento (*Glass Forming Ability*) o durante un tratamiento térmico posterior (*Glass Forming Stability*).
 - b. Determinar el efecto del contenido en flúor en la composición de los vidrios de cada serie sobre su tendencia a cristalizar y su mecanismo de cristalización preferente (superficial o volumen).
 - c. Estudiar el proceso de cristalización de los vidrios mediante el trazado de curvas Transformación-Temperatura-Tiempo (TTT) y diagramas de isointensidades.
 - d. Caracterizar mineralógica y microestructuralmente los materiales vitrocerámicos desarrollados.
2. Determinar la capacidad de los vidrios desarrollados para adaptarse a un ciclo de cocción rápida (fast-firing) para baldosa cerámica.

Objetivos específicos:

- a. Determinar la sinterizabilidad de los vidrios de las series F-flogopita y F-richterita obtenidos en forma de fritas.
- b. Optimizar la temperatura de reblandecimiento de las fritas experimentales a la temperatura de cocción de gres porcelánico, mediante la formulación de mezclas binarias con fritas fundentes comerciales.

- c. Determinar la sinterizabilidad de las mezclas de fritas experimentales con fritas fundentes.
 - d. Verificar el desarrollo de las fases cristalinas objeto de estudio tras someter las mezclas de fritas a un ciclo de cocción rápida.
- 3. Desarrollo y caracterización de vidriados vitrocerámicos que contienen las fases F-flogopita y F-richterita.**

Objetivos específicos:

- a. Obtener vidriados vitrocerámicos sobre soporte de gres porcelánico a partir de las mezclas de fritas experimentales con fritas fundentes.
- b. Caracterizar mineralógica y microestructuralmente los vidriados vitrocerámicos desarrollados.
- c. Determinar las propiedades tecnológicas de los vidriados vitrocerámicos desarrollados.

3. Procedimiento experimental

En este capítulo se describe toda la parte de experimentación desarrollada durante el presente trabajo de investigación. En primer lugar, se detalla el proceso de obtención de los vidrios de partida y su caracterización, así como las técnicas y métodos empleados para el estudio de su comportamiento. Por último, se explican los ensayos específicos llevados a cabo para evaluar la adaptabilidad de las fritas al proceso de obtención de vidriados vitrocerámicos.

3.1. Formulación de los vidrios

La formulación de los vidrios se ha realizado basándose en las composiciones estequiométricas de las fases cristalinas que se pretenden obtener, F-flogopita ($\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{F}_2$) y flúor-richterita ($\text{Na}_2\text{CaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$). Los cálculos se han llevado a cabo a partir de la composición de los vidrios en forma de óxidos para todos los elementos excepto para el flúor, que aunque realmente está enlazado en la estructura de estas fases minerales como ion F^- , se ha calculado como F_2 . Con el fin de evaluar la influencia del contenido de flúor sobre el proceso de cristalización de los vidrios de partida, se formularon composiciones equivalentes con porcentajes crecientes de fluoruro, pero manteniendo constantes las proporciones entre el resto de óxidos constituyentes. El límite máximo de fluoruro añadido en cada serie ha sido determinado en ensayos previos.

El criterio seguido para la nomenclatura de los vidrios ha sido el empleo de dos caracteres, AX, siendo A una letra indicativa de cada serie (F para F-flogopita y R para F-richterita), y X un indicador numérico del porcentaje de flúor presente en la composición teórica de cada vidrio. En el caso de las composiciones estequiométricas, este indicador se ha sustituido por la letra E. Las composiciones teóricas de los vidrios, expresadas en porcentaje en peso, se detallan en las Tablas 3.1 y 3.2.

Tabla 3.1. Composiciones teóricas (% peso) de los vidrios de la serie F-flogopita.

Componente	FE	F10	F12
SiO_2	41,24	40,65	39,75
Al_2O_3	11,63	11,47	11,21
MgO	27,66	27,26	26,65
K_2O	10,78	10,62	10,39
F_2	8,69	10,00	12,00

Tabla 3.2. Composiciones teóricas (% peso) de los vidrios de la serie F-richterita.

Componente	RE	R6	R8	R10
SiO ₂	57,35	56,46	55,26	54,06
MgO	24,03	23,67	23,16	22,66
CaO	6,69	6,59	6,45	6,31
Na ₂ O	7,40	7,28	7,13	6,97
F ₂	4,53	6,00	8,00	10,00

3.2. Obtención de los vidrios

Las materias primas empleadas en la formulación de las composiciones y el esquema del procedimiento seguido en la obtención de los vidrios se recogen en la Tabla 3.3 y en la Figura 3.1, respectivamente.

Tabla 3.3. Reactivos de partida para la obtención de los vidrios.

Componente	Reactivo de partida
SiO ₂	Arena de sílice
Al ₂ O ₃	Alúmina calcinada
MgO	(MgCO ₃) ₄ Mg(OH) ₂ 5H ₂ O
CaO	CaCO ₃
Na ₂ O	Na ₂ CO ₃
K ₂ O	K ₂ CO ₃
F ₂	MgF ₂

La mezcla de materias primas de cada composición se homogeneizó en un mezclador planetario (TURBULA®) durante 15 minutos. En ambos casos, los reactivos en forma de carbonatos se sometieron a una etapa previa de calcinación a 900 °C durante 1 hora, con objeto de facilitar el proceso de fusión. A continuación, cada composición se fundió en un horno eléctrico a 1450 °C en crisoles silicoaluminosos. Durante el proceso, la temperatura de fusión se alcanza mediante un calentamiento a velocidad constante de 10 °C/min, con un tiempo de permanencia de 2 horas a dicha temperatura. Cada vidrio se elaboró de dos formas diferentes:

- Enfriamiento brusco mediante vertido del fundido en un recipiente con agua, para la obtención del vidrio en forma de frita.

- Colado en molde de latón con forma paralelepípeda de $\sim 1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$, y posterior etapa de recocido durante 2 horas. Para cada vidrio, su temperatura de recocido fue $(T_g - 100) \text{ }^\circ\text{C}$, donde T_g es la temperatura de transición vítrea determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de una muestra del vidrio obtenido en forma de frita. Esta etapa de recocido se realiza inmediatamente después del colado, con objeto de eliminar las tensiones internas generadas durante el enfriamiento del vidrio. Finalizada la etapa, las piezas se dejan en el interior del horno hasta temperatura ambiente. Mediante este método, el vidrio se obtiene en forma masiva o “*bulk*”.

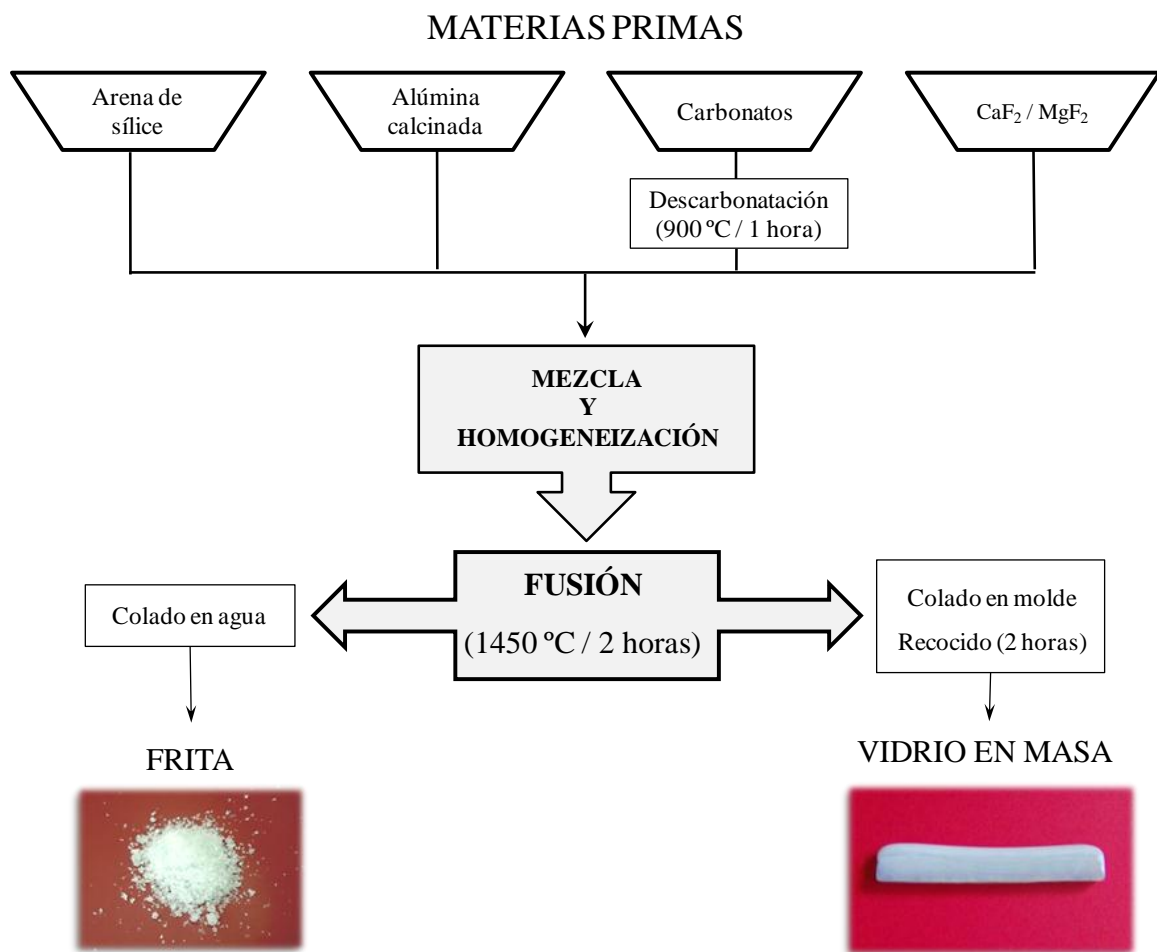


Figura 3.1. Esquema del procedimiento experimental seguido para la obtención de los vidrios.

3.3. Caracterización de los vidrios

3.3.1. Fluorescencia de rayos X (XRF)

La composición química de los vidrios se determinó mediante espectrometría de fluorescencia de rayos-X por dispersión de longitudes de onda, en un equipo S8 TIGER de Bruker, dotado con un sistema de análisis QUANT EXPRESS del paquete de programas SPECTRAplus.

Para los análisis por FRX, las muestras se prepararon en forma de perla cilíndrica empleando una perladora Phoenix S de XRF Scientific, un crisol de Pt/Au modelo 1831 T/AC2 y un molde de Pt/Au modelo AM7, de 39/41 mm de diámetro por 3 mm de alto. Las perlas se obtuvieron mediante fusión a ~ 1150 °C de una mezcla homogénea de 1 g de vidrio en polvo (< 63 μm), 10 g de Li-borateMix (34 % LiBO₂ + 66 % Li₂B₄O₇) y 2 gotas de LiBr como despegante.

3.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Mediante esta técnica basada en la medida de la diferencia de flujo de calor entre un crisol con un material de referencia y otro con la muestra a analizar, se ha estudiado la estabilidad térmica de los vidrios, su mecanismo preferente de desvitrificación, cinética de cristalización y el comportamiento de las materias primas para la obtención de los vidrios durante su fusión y posterior enfriamiento. Los análisis se han realizado en un equipo TG/DTA-DSC 1600 °C de Setaram Labsys™, dotado con el programa SETSOFT 2000 para el tratamiento de datos. Todos los ensayos se llevaron a cabo en crisoles de platino, atmósfera controlada (flujo de aire sintético) y alúmina calcinada como material de referencia.

3.3.2.1. Estabilidad térmica y mecanismo de cristalización

Generalmente, cuando un vidrio se somete a un tratamiento térmico, se produce su cristalización, debido a la disminución de energía que tiene lugar al pasar de una estructura amorfa (vidrio) a una fase sólida cuyos átomos se encuentran ordenados con una geometría más o menos regular (fase cristalina) [3]. La estabilidad térmica de un vidrio, conocida por su acrónimo en inglés *GS* (*Glass Stability*), se puede definir como su resistencia a desvitrificar durante el calentamiento [33]. La cristalización puede tener lugar mediante dos mecanismos diferentes: cristalización en volumen, donde los cristales se distribuyen homogénea y aleatoriamente por todo

el cuerpo del material, o mediante cristalización superficial, donde los cristales se desarrollan en la superficie del material y crecen hacia el interior del mismo.

Para determinar la estabilidad térmica de los vidrios estudiados y su mecanismo de cristalización preferente (superficial o en volumen), se llevaron a cabo barridos de DSC en el intervalo de temperatura 25-1400 °C, a velocidad constante de calentamiento de 50 °C/min en muestras con diferente granulometría. Por un lado, los análisis se realizaron sobre vidrio en polvo con tamaño de partícula < 63 μm; por otro, en fragmentos de vidrio masivo. Para los vidrios obtenidos en forma de frita, se seleccionaron trozos de tamaño adecuado para ser introducidos en el crisol. En el caso de los obtenidos en forma masiva (*bulk*), se cortaron piezas de forma cúbica con un tamaño de ~ 2 mm x 2 mm x 2 mm.

A partir de los termogramas se determinaron las temperaturas características de cada vidrio:

- Temperatura de transición vítrea, T_g , considerada como la del punto de inflexión del salto endotérmico en la curva de DSC. Independientemente de la composición del vidrio, la T_g se corresponde con un valor de viscosidad de 10^{13} - $10^{13,5}$ dPa·s [34].
- Temperatura de inicio de cristalización, T_x , considerada como la temperatura a la que comienza el proceso exotérmico.
- Temperatura de cristalización, T_p , considerada como la temperatura en el máximo del pico exotérmico.
- Temperatura de fusión, T_m , considerada como la temperatura en el mínimo del pico endotérmico debido a la formación de fases líquidas.

En la Figura 3.2 se muestra una curva de DSC genérica donde se representan las temperaturas características de un vidrio.

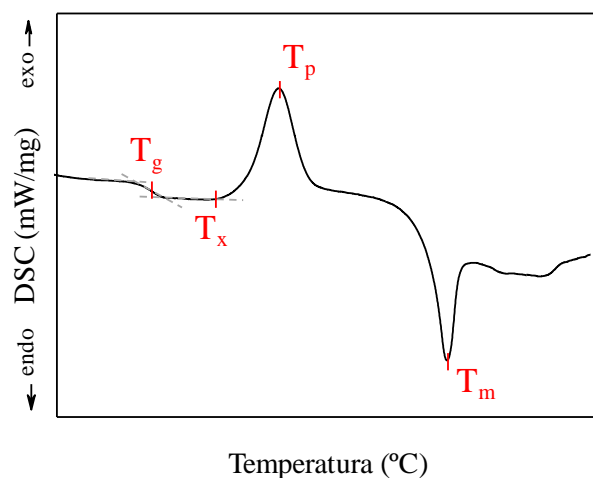


Figura 3.2. Temperaturas características determinadas en una curva de DSC de un vidrio.

Mecanismo de cristalización

A partir de T_p es posible determinar el mecanismo de cristalización predominante de cada vidrio, mediante el método de Thakur y Thiagarajan [35], que consiste en determinar ΔT_p a partir de las temperaturas de cristalización de una muestra en polvo y otra en forma masiva (*bulk*) del mismo vidrio.

$$\Delta T_p = T_{p(\text{polvo})} - T_{p(\text{bulk})} \quad [3.1]$$

Valores negativos de ΔT_p indican que la desvitrificación se producirá preferentemente mediante un mecanismo de cristalización superficial, mientras que, por el contrario, valores positivos son indicativos de que la cristalización será predominantemente en volumen.

Estabilidad térmica de los vidrios

Basándose en estas temperaturas características, se calcularon diferentes parámetros que determinan la estabilidad térmica de cada vidrio.

- Margen de estabilidad térmica, (*working range*), ΔT_{TS} : intervalo de temperaturas comprendido entre la temperatura de transición vítrea y la de inicio de cristalización:

$$\Delta T_{TS} = T_x - T_g \quad [3.2]$$

Cuanto menor sea este intervalo de temperaturas, menor será la estabilidad térmica del vidrio, y mayor su tendencia a cristalizar durante un tratamiento térmico posterior.

- Temperatura de transición vítrea reducida, T_{gr} :

$$T_{gr} = \frac{T_g}{T_m} \quad [3.3]$$

T_{gr} está relacionada con la velocidad crítica de enfriamiento, q_c , de forma que cuanto mayor es el valor de T_{gr} , menor es la velocidad necesaria para evitar la cristalización del fundido durante su enfriamiento [36]. Los vidrios que solo presentan cristalización superficial presentan $T_{gr} > 0,58-0,60$, mientras que si $T_{gr} < 0,58-0,60$, la desvitrificación se produce mayoritariamente en volumen [37, 38, 39].

- Parámetro de Weinberg, K_w [40]:

$$K_w = \frac{T_p - T_g}{T_m} \quad [3.4]$$

- Parámetro de Hrubý, K_H [41]:

$$K_H = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_g} \quad [3.5]$$

- Parámetro de Lu-Liu, K_{LL} [42, 43]:

$$K_{LL} = \frac{T_x}{T_g - T_m} \quad [3.6]$$

Los parámetros K_W , K_H y K_{LL} son indicativos de la tendencia de un vidrio a cristalizar durante un tratamiento térmico, de manera a menor valor, mayor facilidad para desvitrificar.

3.3.2.2. Capacidad de formación de un vidrio (“Glass Forming Ability”)

La capacidad para obtener un vidrio a partir de un fundido, comúnmente conocida por su acrónimo en inglés, GFA (*Glass Forming Ability*). Se define GFA como la facilidad de un fundido para formar un vidrio durante su enfriamiento, desde una temperatura superior a la de fusión (T_m) hasta su temperatura de transición vítrea. Este parámetro puede evaluarse mediante la velocidad crítica de enfriamiento q_c , que determina la velocidad mínima a la que se puede enfriar un fundido de manera que el grado de cristalinidad final no exceda del valor crítico $X_c \sim 0,1 \%$. [44, 45] q_c puede determinarse indirectamente a partir de los parámetros de Weinberg, Hrubý y Lu-Liu mediante las siguientes ecuaciones:

$$\log_{10} q_W = 4.44 - 21.4 K_W \quad [3.7]$$

$$\log_{10} q_H = 3.17 - 2.26 K_H \quad [3.8]$$

$$\log_{10} q_{LL} = 17.7 - 34.6 K_{LL} \quad [3.9]$$

Es necesario destacar que para determinar q_c a partir de estos parámetros de estabilidad térmica, hay que emplear la temperatura del máximo del pico de cristalización, T_p , en lugar de la de inicio de cristalización, T_x , en el cálculo de K_W , K_H y K_{LL} [44].

Adicionalmente, para confirmar el efecto del flúor sobre la GFA de los vidrios, se realizó un estudio térmico para evaluar esta propiedad in situ. El estudio consistió en la simulación en el equipo de DSC del ciclo térmico utilizado en la fusión de los vidrios. Para ello, con las mezclas de materias primas utilizadas en la obtención de cada vidrio, se realizó el ciclo de fusión-enfriamiento que se muestra en la Figura 3.3. De esta manera se recoge información de las transformaciones térmicas que tienen lugar durante el proceso de fusión de las materias primas (a) y el enfriamiento del fundido (b). Para completar este estudio, las muestras enfriadas se

sometieron inmediatamente a un nuevo ciclo de calentamiento (c)-enfriamiento (d), para hacer un seguimiento de los procesos endo- y exotérmicos que tienen lugar.

La GFA puede ser evaluada a partir de los datos recogidos en la etapa (b) de enfriamiento del fundido, mientras que en la etapa (c), se puede determinar la GS del posible vidrio formado.

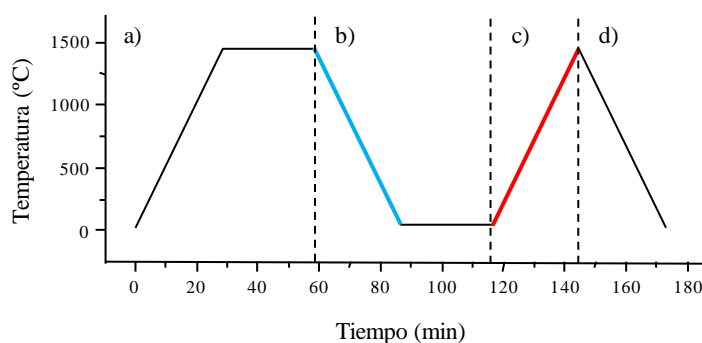


Figura 3.3. Ciclo térmico seguido en el ensayo in situ de DSC con las mezclas de materias primas.

Para determinar qué fases cristalinas desvitrifican durante el enfriamiento, la mezcla de materias primas necesarias para la obtención de cada vidrio se fundió en un horno eléctrico, siguiendo el ciclo representado en la Figura 3.4. Los fundidos se mantuvieron a 1450 °C durante 30 minutos, y seguidamente, se llevó a cabo un enfriamiento rápido (50 °C/min) hasta la temperatura del máximo del exotérmico obtenido por DSC durante el enfriamiento (Etapa b, Fig. 3.3). A esta temperatura se mantuvo durante 30 minutos y seguidamente se sacó el crisol del horno para detener el progreso de la cristalización. El material obtenido se molió y se analizó mediante difracción de rayos X.

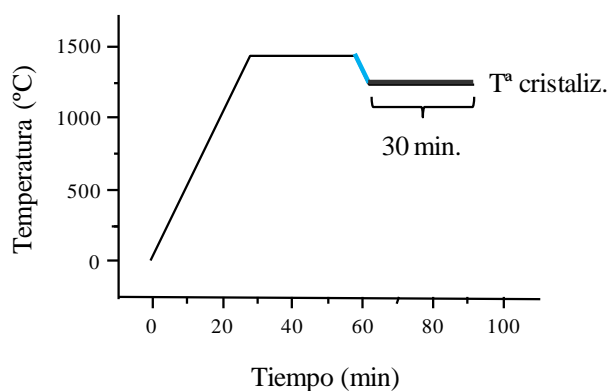


Figura 3.4. Ciclo térmico empleado para la determinación de las posibles fases cristalinas que desvitrifican durante el enfriamiento de los fundidos de materias primas.

3.3.2.3. Cinética de cristalización

El valor de la energía de activación de la cristalización, E_a , se ha determinado aplicando la ecuación de Kissinger [46], que tiene en cuenta la dependencia de la temperatura del máximo del pico exotérmico de cristalización, T_p , con la velocidad de calentamiento, β :

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E_a}{RT_p} + cte \quad [3.10]$$

siendo R la constante de los gases. La determinación de la energía de activación se ha realizado a partir de las temperaturas de los máximos de las curvas (T_p), en muestras de vidrio en polvo (< 63 μm).

Los ensayos para la determinación de la cinética de cristalización se realizaron en el intervalo de temperatura 25-1400 $^{\circ}\text{C}$, aplicando velocidades de calentamiento de 10, 20, 30, 40 y 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Mediante este procedimiento, para cada vidrio se obtiene una serie de curvas semejantes a las que se muestran en la Figura 3.5.

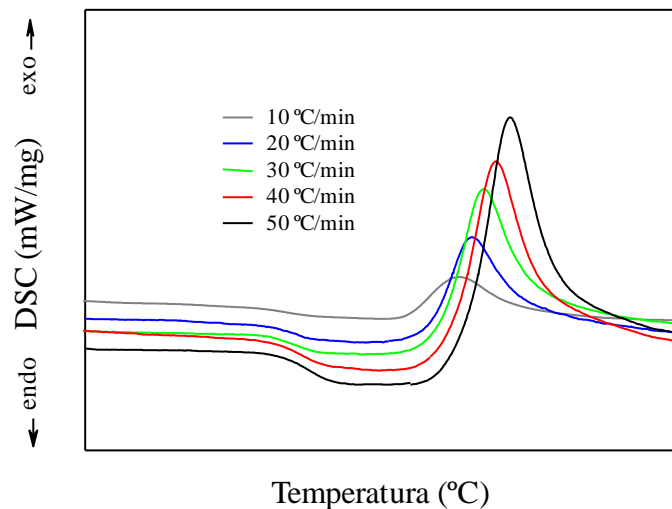


Figura 3.5. Serie de curvas de DSC obtenidas a partir de un mismo vidrio utilizando diferentes velocidades de calentamiento.

3.3.3. Difracción de rayos X (XRD)

La evaluación de la naturaleza amorfa de los vidrios y el estudio mineralógico de las fases cristalinas desvitrificadas en los diferentes tratamientos térmicos, se realizaron mediante análisis por XRD en muestras molidas en mortero de ágata y tamizadas a un tamaño de partícula $< 63 \mu\text{m}$. Para la realización de este estudio se han empleado los siguientes equipos:

- Difractómetro Bruker D8 Advance, utilizando radiación CuK_{α} y operando a 40 kV y 30 mA. Los difractogramas se registraron en el intervalo $2\theta = 5\text{-}60^{\circ}$ con una velocidad de $2,37^{\circ}/\text{min}$.

- Difractómetro Philips X`PERT MPD, utilizando radiación CuK_{α} y operando a 50 kV y 30 mA. Los difractogramas se registraron en el intervalo $2\theta = 3\text{-}75^{\circ}$ con una velocidad de $0,5^{\circ}/\text{min}$.

El tratamiento de datos se realizó con el programa EVA Difrac Plus 13.0 y la identificación de fases cristalinas con la base de datos Powder Diffraction Datafile (PDF).

3.3.3.1. Diagramas Transformación-Temperatura-Tiempo

El estudio de la evolución de la desvitrificación de los vidrios se llevó a cabo mediante diagramas Transformación-Temperatura-Tiempo (TTT). Para ello, pequeñas cantidades de vidrio ($\sim 1 \text{ g}$) se sometieron a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y tiempos de permanencia. Dependiendo del proceso de enfriamiento seguido en la obtención de los vidrios (frita o masivo), las muestras se han preparado de diferente manera:

- a) Vidrio en forma de frita: se prepararon probetas de $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm}$ a partir de 20 g de vidrio molturado ($< 63 \mu\text{m}$) y ligeramente humedecido ($\sim 3 \%$ de agua). El conformado se realizó mediante prensado uniaxial a 40 MPa durante 60 segundos, en una prensa hidráulica semiautomática NANETTI modelo Mignon-S. Estas probetas se dividieron en porciones de $\sim 1,5 \times 1 \times 0,5 \text{ cm}$.
- b) Vidrio masivo: las piezas se cortaron transversalmente en fragmentos de $\sim 4 \text{ mm}$ de espesor.

El proceso consiste en introducir las muestras directamente en el horno precalentado a la temperatura de tratamiento y, una vez transcurrido el tiempo de permanencia, extraerlas para que se enfríen rápidamente hasta temperatura ambiente. De esta forma, se pretende obtener el mayor conocimiento posible de cómo se desarrolla la cristalización en las condiciones de cada tratamiento térmico, minimizando los efectos debidos al calentamiento/enfriamiento de los

vidrios. Posteriormente, estas muestras se muelen hasta un tamaño de partícula $< 63 \mu\text{m}$ para su análisis por XRD.

Cualitativamente, el grado de cristalización tras cada tratamiento se evalúa a partir del perfil de su correspondiente difractograma, de forma que:

- si el difractograma presenta únicamente el halo característico de materiales amorfos, indica que el vidrio no ha sufrido un proceso de cristalización durante el tratamiento (Figura 3.6.a)
- si el difractograma muestra un halo amorfo evidente en el que se distinguen pequeños picos de cristalización, implica que el vidrio ha experimentado una cristalización incipiente (Figura 3.6.b)
- si el difractograma presenta una serie de picos bien definidos, pone de manifiesto que durante el tratamiento térmico se ha desarrollado un avanzado grado de cristalización (Figura 3.6.c).

A cada tipo de difractograma se le asigna un símbolo diferente, que indica la *Transformación* experimentada por el vidrio. Al representarlos en un diagrama *Temperatura* (T) vs. *Tiempo* (t), se obtiene una visión general del comportamiento de cada vidrio frente a estas variables. La curva TTT se traza delimitando los intervalos temperatura-tiempo que dan lugar a un proceso de cristalización.

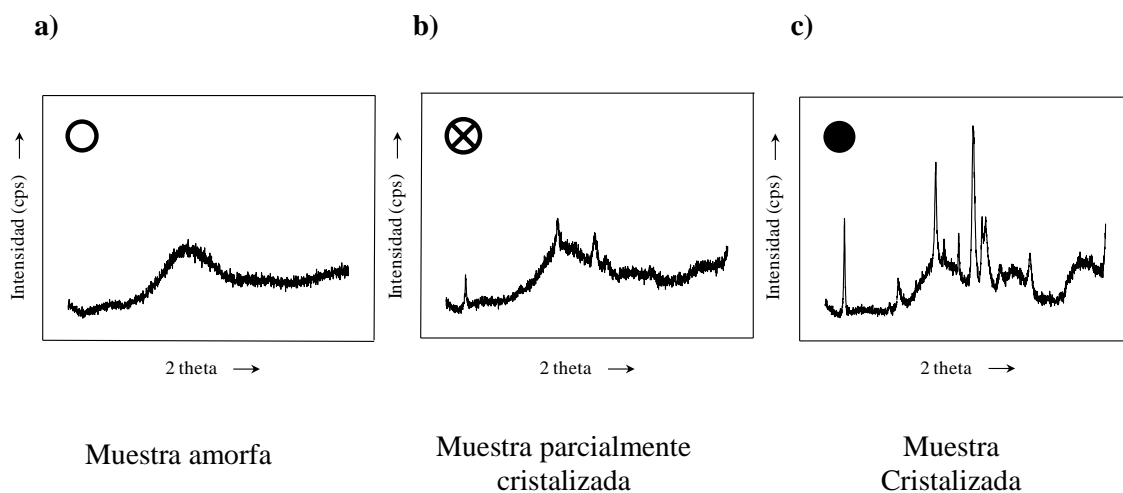


Figura 3.6. Ejemplos de difractogramas y símbolos asignados para determinación de curvas TTT.

3.3.3.2. Diagramas Intensidad-Temperatura-Tiempo

Tras la identificación de las fases cristalinas desarrolladas en cada tratamiento térmico, se midió la intensidad relativa (determinada mediante la diferencia del fondo amorfo a la intensidad total del pico de difracción) de un pico representativo de cada fase, siendo éste el de máxima intensidad, siempre que no esté solapado con ningún otro de cualquier otra fase presente en el difractograma. A partir de estos valores, se representaron gráficamente para cada fase cristalina desarrollada su diagrama de curvas de nivel o de *isointensidades*. En cada caso, la intensidad del pico representativo de cada fase en los diferentes tratamientos térmicos se normalizó con respecto al de valor máximo. En la Figura 3.7 se representa una gráfica de isointensidades para una fase cristalina determinada, en función del tiempo y temperatura de tratamiento térmico. Esto permite determinar de manera inmediata de cuál es la zona (T, t) de cristalización preferente de cada una de las fases cristalinas formadas.

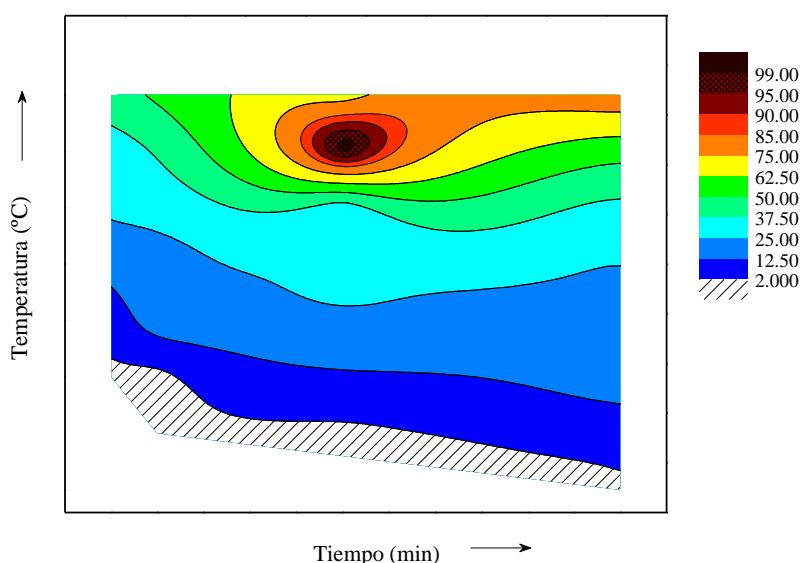


Figura 3.7. Ejemplo de diagrama de isointensidades de una fase cristalina.

3.3.4. Microdureza (H_V , H_K)

La microdureza es una propiedad de los materiales basada en la resistencia de los mismos a ser penetrados por una punta de diamante con forma piramidal. Este parámetro se ha utilizado para determinar dicha resistencia en los vidrios originales y en los materiales vitrocerámicos obtenidos por cristalización de muestras de vidrio en fragmento. La determinación de la

microdureza se ha realizado empleando dos puntas de diferente geometría para realizar la hendidura. En el ensayo Vickers se emplea una punta con forma de pirámide cuadrangular y un ángulo base de 136° , mientras que en el ensayo Knoop la punta es una pirámide de base rómbica, con una relación entre sus diagonales de 7:1 y con ángulos de 172° en el borde largo y de 130° en el corto.

Los ensayos se llevaron a cabo en un microdurómetro Matsuzawa[®] MHT2[®], aplicando una carga de 0,5 ó 1,0 kg, dependiendo de la muestra, durante 10 segundos, tanto para microdureza Vickers como para Knoop. Las medidas se realizaron sobre la superficie de muestras embutidas en resina epoxi (Araldite[®]), desbastadas con papel de SiC y pulidas hasta un acabado de $1 \mu\text{m}$ con suspensión de diamante. Para la determinación del valor de microdureza, sobre cada muestra se realizaron cinco medidas con cada una de las puntas de diamante.

Los valores de microdureza se obtienen mediante las ecuaciones [3.11] y [3.12].

- Microdureza Vickers:

$$H_V (\text{kg/mm}^2) = \frac{2 F \operatorname{sen} \frac{136}{2}}{d^2} = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad [3.11]$$

donde H_V es el valor de la dureza Vickers en kg/mm^2 , F es la fuerza aplicada en kg y d es el valor medio aritmético de las diagonales en mm.

- Microdureza Knoop:

$$H_K (\text{kg/mm}^2) = \frac{\text{Carga (kg)}}{\text{Área de impresión (mm}^2)} = \frac{F}{C_p L^2} = 14,229 \frac{F}{L^2} \quad [3.12]$$

donde H_K es el valor de la dureza Knoop en kg/mm^2 , F es la fuerza aplicada en kg y L es el valor de la diagonal mayor en mm. C_p es un factor de corrección relativo a la forma de la hendidura, cuyo valor ideal es 0,070279.

3.3.5. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

El estudio de la separación de fases en los vidrios estudiados y de la microestructura de los materiales vitrocerámicos obtenidos tras tratamiento térmico se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, siglas en inglés). El equipo

empleado fue un microscopio electrónico HITACHI S-4800, equipado con detectores de electrones secundarios y electrones retrodispersados, así como de un sistema de microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) BRUKER, dotado con el software de tratamiento de datos QUANTAX 200 Sprit 1.9.

El estudio de la separación de fases en los vidrios se realizó sobre superficies frescas de fractura. Para el estudio microestructural de materiales vitrocerámicos, las muestras fueron embutidas en resina epoxi (Araldite[®]), desbastadas con papel de SiC y pulidas hasta un acabado de 1 μm con suspensión de diamante. En ambos casos, las muestras se atacaron con HF 5% durante 10 segundos, para resaltar las fases desarrolladas. Antes y después del ataque con la disolución ácida, las muestras se lavaron en ultrasonidos con agua destilada y alcohol etílico. Para facilitar su observación en el microscopio, las muestras se recubrieron con una fina capa de Au-Pd en un equipo Balzers SCD 050 sputter.

3.3.6. Microscopía óptica de calefacción (HSM)

En el presente trabajo, la aplicación estudiada de vidrios en forma de frita ha sido la obtención de vidriados vitrocerámicos sobre baldosa cerámica. Una de las propiedades fundamentales para determinar si una frita es adecuada para su aplicación en el desarrollo de vidriados es su sinterizabilidad. La sinterización es un proceso por el que, mediante un tratamiento térmico a una temperatura inferior a la de fusión del principal componente de un polvo o compactado cerámico, se crean enlaces fuertes entre partículas, incrementando así la resistencia de dicha pieza. El resultado es la transformación de un producto pulverulento en otro compacto y coherente. Durante el proceso de sinterización, las partículas coalescen por difusión en estado sólido de los átomos presentes en las superficies de contacto de las partículas, quedando químicamente unidas.

La sinterizabilidad de las fritas se determinó mediante ensayos de microscopía óptica de calefacción (HSM, acrónimo de su denominación en inglés, Hot Stage Microscopy). El microscopio de calefacción es un equipo que permite la visualización del perfil de una probeta en forma de cilindro o prisma cuando es sometida a un ciclo de calentamiento. Consiste en un horno tubular al que se le acopla una cámara. Mediante un programa de análisis de imagen se recoge la silueta de la muestra a lo largo del calentamiento. A partir de las imágenes grabadas, es posible determinar la evolución de la contracción de la muestra en función de la temperatura [47]. En la Figura 3.8 se exhibe la variación del perfil de una probeta con el aumento de la temperatura. El

análisis de estas imágenes permite determinar las temperaturas características de microscopía de calefacción:

- a) Perfil inicial. Es la silueta de la probeta antes de empezar el experimento. A la superficie de esta imagen se le asigna el valor 100%.
- b) Sinterización (T_S). Tiene lugar cuando la probeta alcanza su máxima contracción. El área ha disminuido, pero la forma sigue siendo prácticamente idéntica.
- c) Reblandecimiento (T_R). Se considera como la temperatura a la que los bordes de la silueta comienzan a redondearse.
- d) Esfera (T_E). Se asigna a la temperatura en la que la probeta adopta la forma más próxima a una esfera, y el ángulo de contacto con el soporte adquiere un valor mínimo.
- e) Semiesfera ($T_{1/2}$). Se asigna a la temperatura en la que la probeta adopta la forma más próxima a un semicírculo.
- f) Fusión (T_F). Se considera que la muestra ha fundido cuando la probeta adopta la forma más próxima a un casquete esférico, equivalente a $1/3$ del volumen de una esfera.

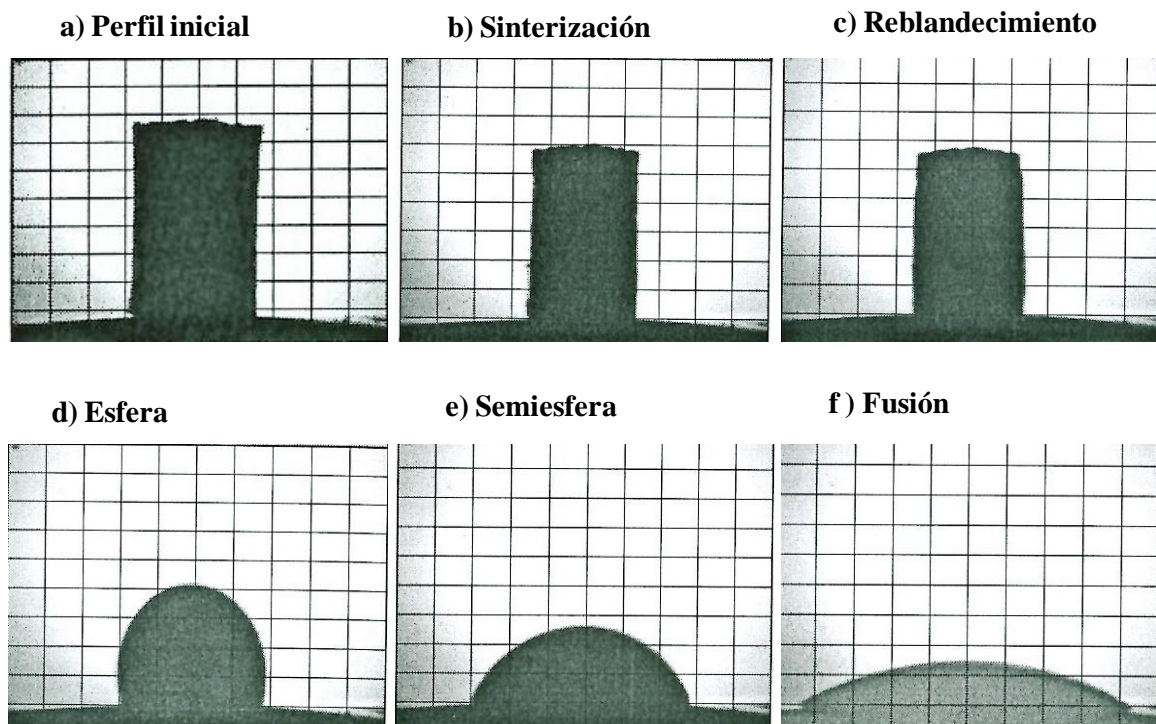


Figura 3.8. Evolución del perfil de una probeta de polvo de vidrio prensado con el aumento de temperatura durante un ensayo de microscopía de calefacción.

Para la realización de los ensayos, se conformaron y prensaron manualmente probetas cilíndricas de ~ 2 mm de diámetro y ~ 3 mm de altura. Se empleó polvo de frita de tamaño de partícula < 63 µm. Las probetas se colocaron sobre una placa de alúmina, dentro de la cámara del horno de un microscopio de calefacción de Expert System Solutions, modelo MISURA 3.0 a 40 °C/min, captando fotografías cada 25 °C en el intervalo T^a ambiente-950 °C y cada 10 °C en el intervalo 950 °C-T^a final del experimento.

3.4. Materiales empleados para la obtención de vidriados

Además de las fritas obtenidas experimentalmente en el laboratorio, se han empleado dos tipos de materiales adicionales para la realización de los ensayos de aplicabilidad de las mismas.

3.4.1. Soportes cerámicos

Los vidriados se desarrollaron sobre soportes de gres porcelánico proporcionados por la Cooperativa Cerámica de Imola (Italia). Se utilizaron plaquetas crudas, obtenidas mediante un proceso de molienda húmeda de las materias primas, desecamiento parcial mediante atomización, homogeneización y prensado uniaxial a 500 kg/cm². La elevada presión empleada en la conformación de las baldosas permite, tras el tratamiento térmico a T^a > 1200 °C, la obtención de una pieza cerámica muy compacta, con una absorción de agua inferior al 0,1 % (UNI EN ISO 10545-3) y una resistencia mecánica media de 50 N/mm² (UNI EN ISO 10545-4), que supera ampliamente los 35 N/mm² requeridos para gres porcelánico [48]. La resistencia al desgaste dependerá del tipo de vidriado desarrollado.

3.4.2. Fritas fundentes

Para los ensayos de aplicabilidad se realizaron mezclas binarias de cada frita experimental de las series F-flogopita y F-richterita con fritas fundentes, suministradas por Fritta, S.L. (frita F1) y por Colorobbia® Italia S.p.A. (frita F4). Sus composiciones y temperaturas de reblandecimiento se recogen en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Composiciones y temperaturas de reblandecimiento de las fritas F1 y F4.

Componente	F1 (% peso)	F4 (% peso)
SiO ₂	63,9	49,3
ZrO ₂	< 0,1	0,2
B ₂ O ₃	11,7	19,8
Al ₂ O ₃	9,5	3,3
MgO	< 0,1	0,3
CaO	0,5	2,5
ZnO	1,0	6,0
BaO	< 0,1	9,2
PbO	5,5	0,8
Li ₂ O	< 0,1	2,0
Na ₂ O	6,1	5,1
K ₂ O	1,1	1,1
T ^a Reblandecimiento	930 °C	720 °C

3.5. Obtención de vidriados sobre soporte de gres porcelánico

Los vidriados obtenidos en este trabajo se han preparado a partir de suspensiones de fritas con tamaño de partícula < 63 µm en agua (barbotina), empleando 1,5 gramos de frita o mezcla de fritas y 2,3 gramos de agua. Tras la homogeneización, cada suspensión se vertió sobre piezas (~ 5 x 5 cm) de gres porcelánico, empleando para ello un molde circular de 3,5 cm de diámetro. Los soportes recubiertos se secaron al aire y a continuación se introdujeron en estufa a 80 °C durante varias horas, hasta completar el secado. Adicionalmente, se prepararon baldosas vidriadas de mayor tamaño (~ 11 x 11 cm) para la realización del ensayo de resistencia a la abrasión que se detalla en el Apdo 3.7.5. En este caso, el diámetro del molde utilizado fue de 10,5 cm, empleándose 10 g de frita (o mezcla de ellas) y 15 g de agua.

Tras su completo secado, las plaquetas se sometieron a un ciclo de cocción rápida (*fast firing*) en un horno eléctrico, siguiendo un ciclo similar al utilizado en la industria para la producción de gres porcelánico. En la Figura 3.9 se representa el ciclo de temperatura-tiempo utilizado para la cocción de las baldosas.

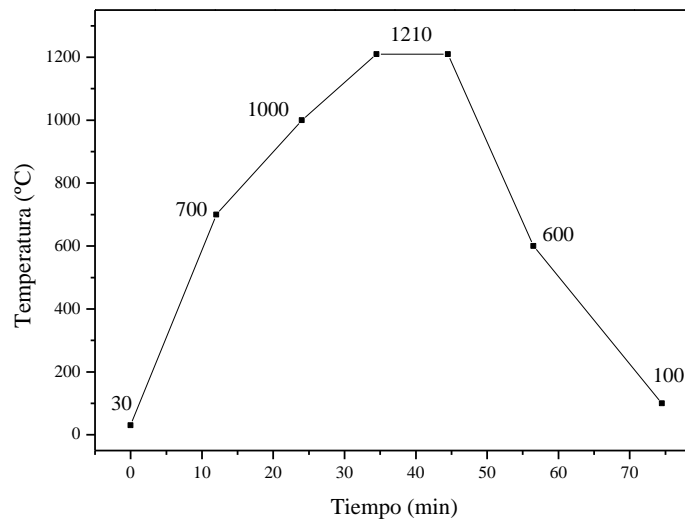


Figura 3.9. Ciclo de temperatura-tiempo utilizado para la cocción de las plaquetas.

3.6. Caracterización de vidriados

3.6.1. Microscopía óptica

El análisis previo por microscopía óptica proporciona una idea general del comportamiento de las fritas durante la cocción de las plaquetas. A partir de las imágenes obtenidas es posible evaluar el grado de sinterización, la presencia de porosidad, grietas y defectos superficiales de los vidriados.

Las observaciones de los vidriados se realizaron en un microscopio óptico OLYMPUS SZX9, con cámara fotográfica incorporada OLYMPUS C-3040ZOOM 3.3 Megapixel. Todas las muestras se fotografiaron a 40 y 114 aumentos.

3.6.2. Difracción de rayos X

La composición mineralógica superficial de los vidriados se determinó mediante difracción de rayos X. Para ello, una vez cocidas y sin ninguna preparación previa, las plaquetas se introdujeron directamente en el difractómetro.

Los equipos empleados fueron:

- difractómetro Bruker D8 Advance, utilizando radiación CuK_α y operando a 40 kV y 30 mA. Los difractogramas se registraron en el intervalo $2\theta = 5-60^\circ$, con una velocidad de $2,37^\circ/\text{min}$.

- difractómetro Bruker AXS D8 Advance, utilizando radiación CuK_α y operando a 40 kV y 40 mA. Los difractogramas se registraron en el intervalo $2\theta = 10-80^\circ$, con una velocidad de $1,2^\circ/\text{min}$.

El tratamiento de datos realizó con el programa EVA Difrac Plus 13.0 y la identificación de fases cristalinas con la base de datos Powder Diffraction Datafile (PDF).

3.6.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

El estudio microestructural de la sección de los vidriados se realizó mediante FESEM, utilizando el mismo equipo y condiciones descritas en el Apdo. 3.3.5.

3.6.4. Microdureza

En el caso de los vidriados, las medidas de microdureza se realizaron directamente sobre su superficie. Se realizaron dos tipos de ensayos, Vickers y Knoop, empleando el mismo microdurómetro y condiciones que en el Apdo. 3.3.4.

3.6.5. Ensayo de resistencia al ataque químico

La resistencia al ataque químico de un vidriado es tanto mayor cuanto más difícilmente se ataca el mismo al exponerlo a diferentes soluciones durante un período de tiempo determinado.

Los ensayos de resistencia al ataque químico se realizaron según la norma ISO/DIS 10545-13. Se comenzó con un ataque suave durante cuatro días a temperatura ambiente, con una disolución ácida (HCl 3% v/v) y otra básica (KOH 30 g/l). Transcurrido este tiempo, y tras la inspeccionar la superficie de los vidriados visualmente y también en el microscopio óptico (no establecido en la norma), se observó que ninguna de las disoluciones había causado deterioro en los vidriados. Por ello, se realizó de nuevo el ensayo con una disolución de HCl al 18% v/v (Apdo. 3.3.2.a de la norma). Tras mantener las disoluciones en contacto con la superficie de los

vidriados durante cuatro días, las baldosas se secaron y se examinaron. Según la norma, las baldosas vidriadas en las que se ha empleado para este ensayo una disolución de HCl al 18% v/v, se pueden clasificar dentro de tres grupos o clases diferentes:

- *Grupo GHA*: No se produce ningún efecto visible (si el color es ligeramente diferente, no se considera ataque químico).
- *Grupo GHB*: Cambio definido en la apariencia.
- *Grupo GHC*: Pérdida completa o parcial de la superficie original.

3.6.6. Ensayo de abrasión (PEI)

La resistencia a la abrasión de plaquetas vidriadas se ha determinado mediante ensayos basados en la Norma ISO/DIS 10545-7, que rige dicha resistencia en baldosas esmaltadas para pavimento. Estos ensayos consisten en la rotación de una carga abrasiva sobre la superficie del vidriado y la posterior evaluación del desgaste mediante comparación con muestras de referencia no sometidas a la abrasión.

La carga abrasiva para realizar estos ensayos fue la siguiente:

- a) 70,00 g de bolas de acero de 5 mm de diámetro,
- b) 52,50 g de bolas de acero de 3 mm de diámetro,
- c) 43,75 g de bolas de acero de 2 mm de diámetro,
- d) 8,75 g de bolas de acero de 1 mm de diámetro,
- e) 3,00 g de corindón de tamaño de grano F 80 (ISO 8486),
- f) 20 ml de agua desionizada.

Esta carga se deposita sobre la superficie de la baldosa, dentro de una cazoleta cuyo diámetro interno es de 8,3 cm (Figura 3.10). Dicho recipiente posee una junta de goma con la que se ajusta a la superficie de la baldosa, que debe ser de al menos 10 x 10 cm, y se sujeta a la plataforma mediante abrazaderas. La apertura superior por la que se introduce la carga se sella para evitar la pérdida de material abrasivo durante el ensayo. Las muestras se someten a diferentes ciclos de rotación a 300 r.p.m. con una excentricidad de 22,5 mm. La Figura 3.11 muestra la máquina PEI usada en los ensayos llevados a cabo en el ISTECC (CNR) de Faenza (Italia).

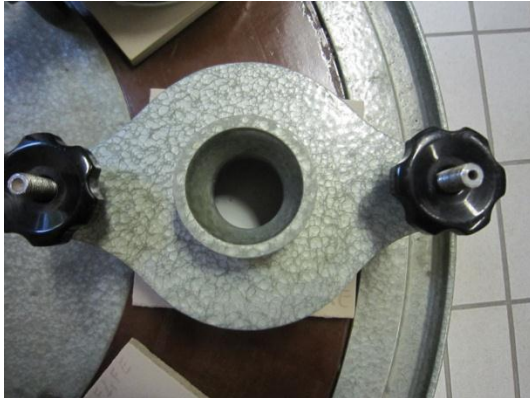


Figura 3.10. Cazoleta sobre plaqueta vidriada de 11 x 11 cm antes del ensayo de PEI.



Figura 3.11. Máquina para ensayo PEI (9 muestras).

El dispositivo de giro se interrumpe automáticamente tras 100, 150, 600, 750, 1500, 2100, 6000 y 12000 revoluciones. Tras cada parada, se retira una de las muestras, que se lava y se seca para evaluarla. La inspección visual se debe hacer comparando a simple vista la baldosa ensayada con una del mismo tamaño y características que la erosionada antes de realizarse la abrasión, desde una distancia de 2 m y una altura de 1,65 m. Las piezas deben estar iluminadas por una luz artificial de 300 lx. Si tras la parada no se observa ningún cambio significativo en la superficie de la baldosa (brillo y/o color), se continúa el ensayo hasta la siguiente etapa. En el momento en que se observe una plaqueta atacada tras una de las rotaciones, se finaliza el ensayo. Esto debe ser corroborado al menos por tres observadores distintos.

La etapa de abrasión en la que se observa el cambio de aspecto determina la clase a la que pertenece la baldosa vidriada (Tabla 3.7).

Como consecuencia de las limitaciones de cantidad de material, debidas a que este trabajo se ha realizado a escala de laboratorio, y el método PEI un ensayo para baldosas a nivel industrial, sólo se preparó una plaqueta con cada uno de los vidriados estudiados. Los vidriados se aplicaron empleando un molde circular de 10 cm de diámetro, construido ex profeso para la realización de este ensayo. Como soporte se emplearon piezas de gres porcelánico crudo, cortado en plaquetas de 11 x 11 cm. Las barbotinas se prepararon empleando 10 g de frita y 15 g de agua. Una vez cocidas, las plaquetas se colocaron en la máquina de ensayos de PEI (Figs. 3.10 y 3.11), fijando las cazoletas sobre la superficie de los vidriados, y se sometieron a un único ciclo de 150 revoluciones.

Tabla 3.7. Clasificación de las baldosas en función de su resistencia a la abrasión.

Nº de revoluciones a la que es visible la abrasión	Clase
100	0
150	1
600	2
750, 1500	3
2100, 6000, 12000	4
>12000 + Test de resistencia a las manchas ISO 10545-14	5

4. Vidrios de la serie F-flogopita

En el presente capítulo se exponen los resultados de los ensayos realizados con los vidrios de la serie F-flogopita y la interpretación de los mismos.

4.1. Composición química de los vidrios.

Los vidrios de esta serie se formularon en base a la composición estequiométrica de la fase cristalina F-flogopita (FE), que contiene un 8,69 % de fluoruro. Los vidrios denominados F10 y F12 contienen en su composición inicial 10 y 12 % de flúor, respectivamente. Tras los procesos de fusión, sólo se pudieron obtener vidrios en forma de frita mediante enfriamiento rápido por colado en agua. En los intentos de colado en molde con el posterior recocido, se observaron opalizaciones una vez enfriadas las piezas. Tras su análisis por XRD, resultaron ser fases cristalinas diferentes de las materias primas empleadas, descartándose así la presencia de infundidos, y confirmando la cristalización durante el enfriamiento desde la temperatura de fusión hasta la de recocido. Debido a esta circunstancia, los ensayos descritos en este capítulo se realizaron únicamente con vidrio obtenido en forma de frita.

En la Tabla 4.1 se detallan las composiciones químicas teóricas y experimentales (determinadas semicuantitativamente por FRX) de los vidrios de la serie F-flogopita. Se observa un aumento en el contenido experimental tanto de sílice como de alúmina. Este aumento es debido al ataque por parte del fundido a los crisoles de fusión (sílico-aluminosos). El fluido a 1450 °C corroe la superficie interior de los crisoles, incorporando de esta forma sus componentes al vidrio final. Cuanto mayor es el contenido inicial en flúor de la mezcla, mayor es el porcentaje de sílice y alúmina que se incorporan a la frita obtenida, a la vez que mayor es la proporción en que disminuye el contenido en flúor. El aumento en las proporciones relativas de estos componentes (SiO_2 , Al_2O_3) da lugar a la disminución de los valores relativos del resto de constituyentes (MgO , K_2O , F_2). El flúor es el elemento cuyo porcentaje se reduce en mayor proporción (~ 48-53 %), lo que induce a pensar que debe existir algún otro factor que contribuya a este efecto. En este sentido, Likitvanichkul y col. [49], en un estudio de vidrios del sistema SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - M_2O - F_2 , pusieron de manifiesto que la pérdida de flúor se debe principalmente a su volatilización en forma de SiF_4 y MF durante el proceso de fusión.

Globalmente, el contenido en flúor de los vidrios aumenta a lo largo de la serie, de forma similar a como lo hacen sus composiciones iniciales: FE (4,49 %) < F10 (4,91 %) < F12 (5,69 %). De este modo, los resultados de los diferentes estudios de caracterización se podrán relacionar en función de dicho contenido en flúor.

Tabla 4.1. Composiciones teóricas y experimentales de los vidrios de la serie F-flogopita y variación relativa respecto de la composición teórica tras la fusión y análisis por FRX (% en peso).

	Componente	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	F ₂
FE	Teór.	41,24	11,63	27,66	10,77	8,69
	Experim.	44,09	16,85	24,85	9,72	4,49
	Variac.	+ 6,91	+ 44,88	- 10,16	- 9,75	- 48,33
F10	Teór.	40,65	11,47	27,26	10,62	10,00
	Experim.	44,05	17,04	24,32	9,68	4,91
	Variac.	+ 8,36	+ 48,56	- 10,78	- 8,85	- 50,90
F12	Teór.	39,75	11,21	26,65	10,38	12,00
	Experim.	44,28	17,47	24,47	8,09	5,69
	Variac.	+ 11,40	+ 55,84	- 8,18	- 22,06	- 52,58

4.2. Determinación del carácter amorfo de los vidrios

En la Figura 4.1 se representan los difractogramas de los vidrios de la serie F-flogopita obtenidos en forma de frita. Las tres muestras exhiben el halo amorfo característico de los materiales vítreos.

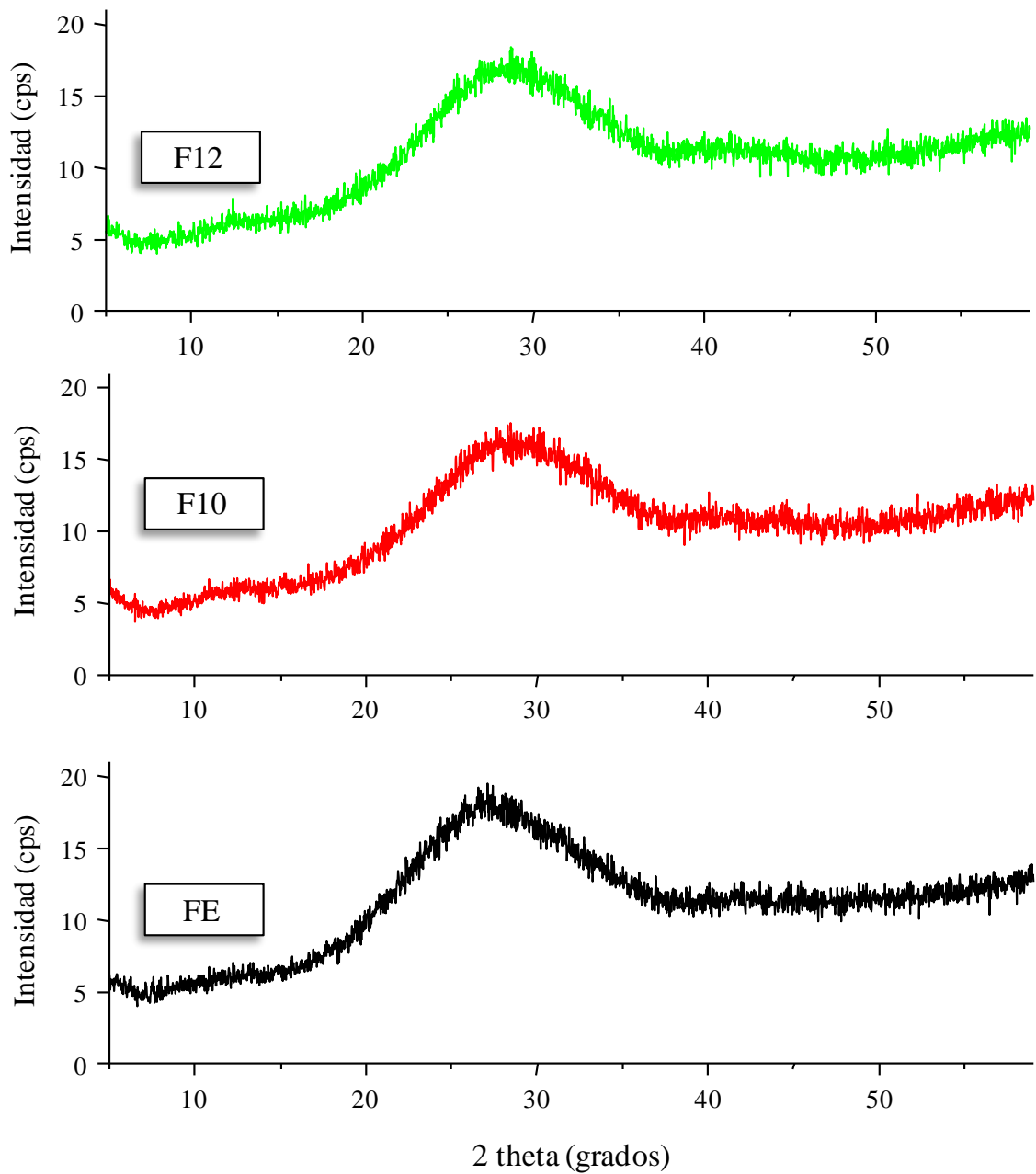


Figura 4.1. Difractogramas de los vidrios de la serie F-flogopita.

4.3. Estudio de la separación de fases

Las Figuras 4.2 a 4.4 muestran microfotografías de las superficies de fractura de los vidrios de la serie F-flogopita. En todos los vidrios se observa la existencia de una textura indicativa de separación de fases debida a inmiscibilidad líquido-líquido [50]. Los fundidos de silicato que

contienen elementos alcalino-térreos muestran una elevada tendencia a experimentar separación de fases durante su enfriamiento. Si además en estos sistemas se introduce elementos pertenecientes al 7° grupo del sistema periódico (especialmente F, Cl and Br), su tendencia a la separación de fases aumenta considerablemente con respecto a los sistemas base. En el desarrollo de la separación de fases juegan un papel importante determinados elementos que están presentes en la composición del vidrio en pequeñas cantidades. El efecto de estos aditivos es debido principalmente a que originan un cambio sustancial en la tensión interfacial de la fase en la que se concentran, o a un cambio en la estructura del vidrio. Tales cambios pueden dar lugar a fases con viscosidades más bajas y mayores velocidades de difusión iónica, de manera que la separación de fases puede desarrollarse en mayor grado. Esto explica el aumento en la tendencia de separación de fases en vidrios en los que parte de los iones oxígeno son sustituidos por flúor [51].

El primer estudio que proporcionó alguna explicación sobre el origen de la inmiscibilidad líquido-líquido, que se llevó a cabo en sistemas binarios $\text{SiO}_2\text{-RO}$ y $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ [52], puso de manifiesto que la tendencia a la separación de fases aumenta con una disminución de la basicidad (capacidad de dar electrones) del catión modificador (es decir, $\text{Cs, Rb} < \text{K} < \text{Na} < \text{Li} < \text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca} < \text{Mg}$). Por tanto, es lógico que los vidrios de la serie F-flogopita, con elevado contenido en MgO (~ 24 %) y presencia importante de flúor (4,50-5,70 %), experimenten separación de fases. Warren y Pincus [53] propusieron que la inmiscibilidad se origina porque los fundidos están compuestos por cationes formadores y modificadores de que compiten por los oxígeno no-puente con el fin equilibrar su balance de carga. Cuanto más fuerte es el enlace entre un catión modificador de red y un átomo de oxígeno, mayor será la posibilidad de que el catión se rodee de oxígenos no-puente y mayor será la tendencia a la inmiscibilidad líquido-líquido [54].

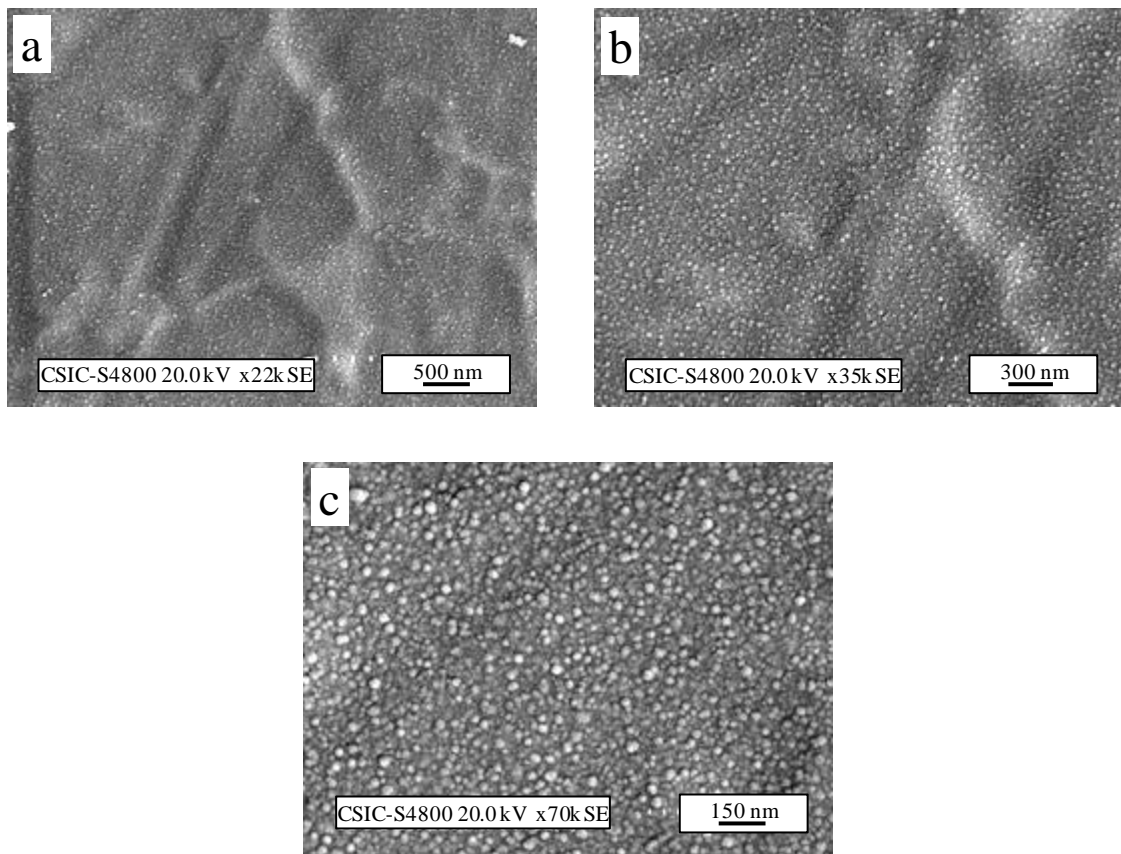


Figura 4.2. Micrograffas de la superficie de fractura del vidrio FE en las que se observa la existencia de separación de fases debida a inmiscibilidad líquido-líquido.

En un vidrio, la separación de fases puede evolucionar a través de dos mecanismos diferenciados, que conducen a distintas microestructuras. Estos mecanismos se conocen como “nucleación y el crecimiento” y “descomposición espinodal” [55]. La separación de fases como resultado de un proceso de nucleación y crecimiento, también conocido como “descomposición binodal” se caracteriza por la formación de gotitas esféricas, de poca conectividad, inmersas en una matriz continua de una segunda fase. Una vez formadas, la evolución del proceso de induce el crecimiento de estas gotas, que pueden llegar a agruparse e incluso coalescer. Por su parte, si la separación de fases tiene lugar a través de un mecanismo de “descomposición espinodal”, las fases que se separan lo hacen como dos fases continuas interpenetradas, con elevada conectividad, y una morfología muy característica semejante a gusanos [56, 57].

El estudio microestructural de la superficie de fractura de los vidrios de la serie F-flogopita pone de manifiesto que en los vidrios FE y F12 la separación de fases ocurre a través de un mecanismo de “nucleación y crecimiento” que da lugar a la formación de gotas aisladas. En ambos vidrios, la densidad de gotas es elevada, aunque su tamaño varía. Así, el vidrio FE (Fig.

4.2) muestra una separación de fases más fina, con gotas de tamaño más homogéneo y diámetro medio de ~ 50 nm, mientras que en el vidrio F12 (Fig. 4.4) las dimensiones de las gotas varían en el intervalo 80-130 nm. En cambio, el vidrio F10 (Fig. 4.3) presenta una morfología en forma de gusano, característica de separación de fases por mecanismo de descomposición espinodal. En este caso, la fase separada presenta mayores dimensiones que en los vidrios anteriores, alcanzándose un diámetro de ~ 300 nm en la parte más ancha y de ~ 100 nm en los cuellos, o partes más estrechas de la fase.

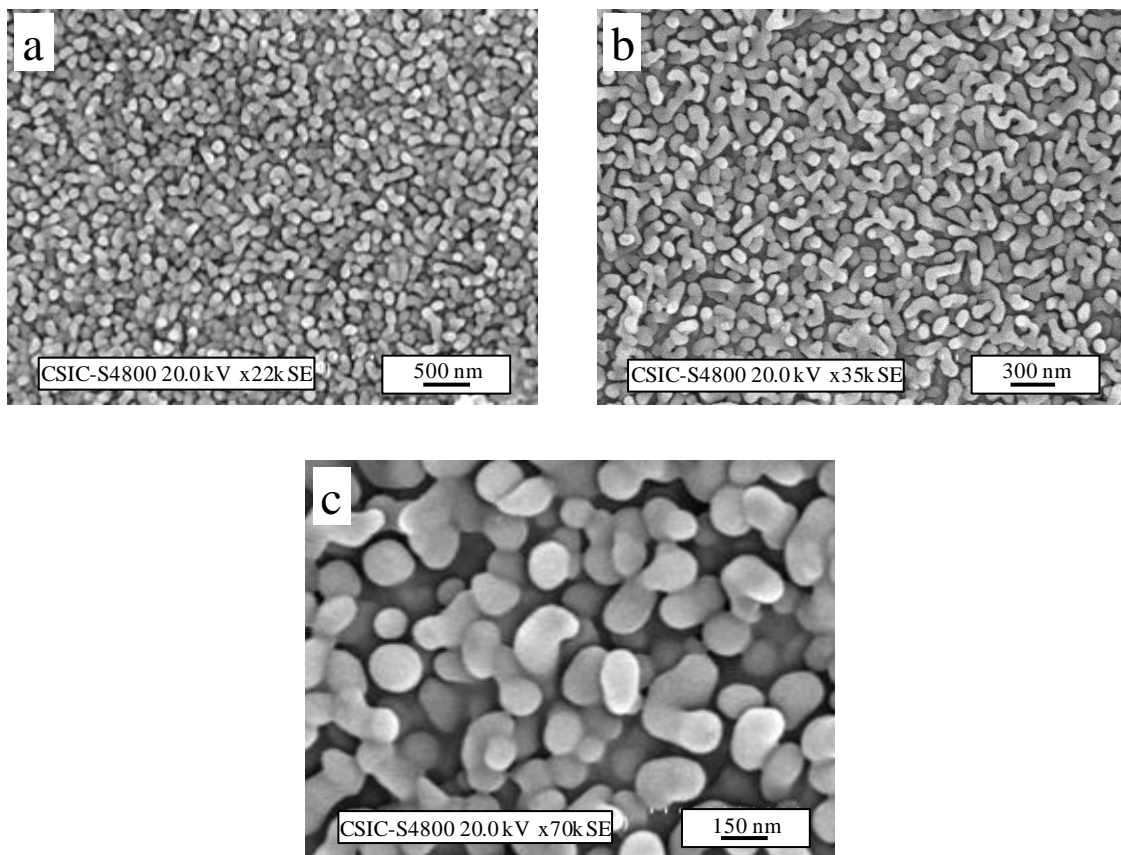


Figura 4.3. Micrográficas de la superficie de fractura del vidrio F10 en las que se observa la existencia de separación de fases debida a inmiscibilidad líquido-líquido.

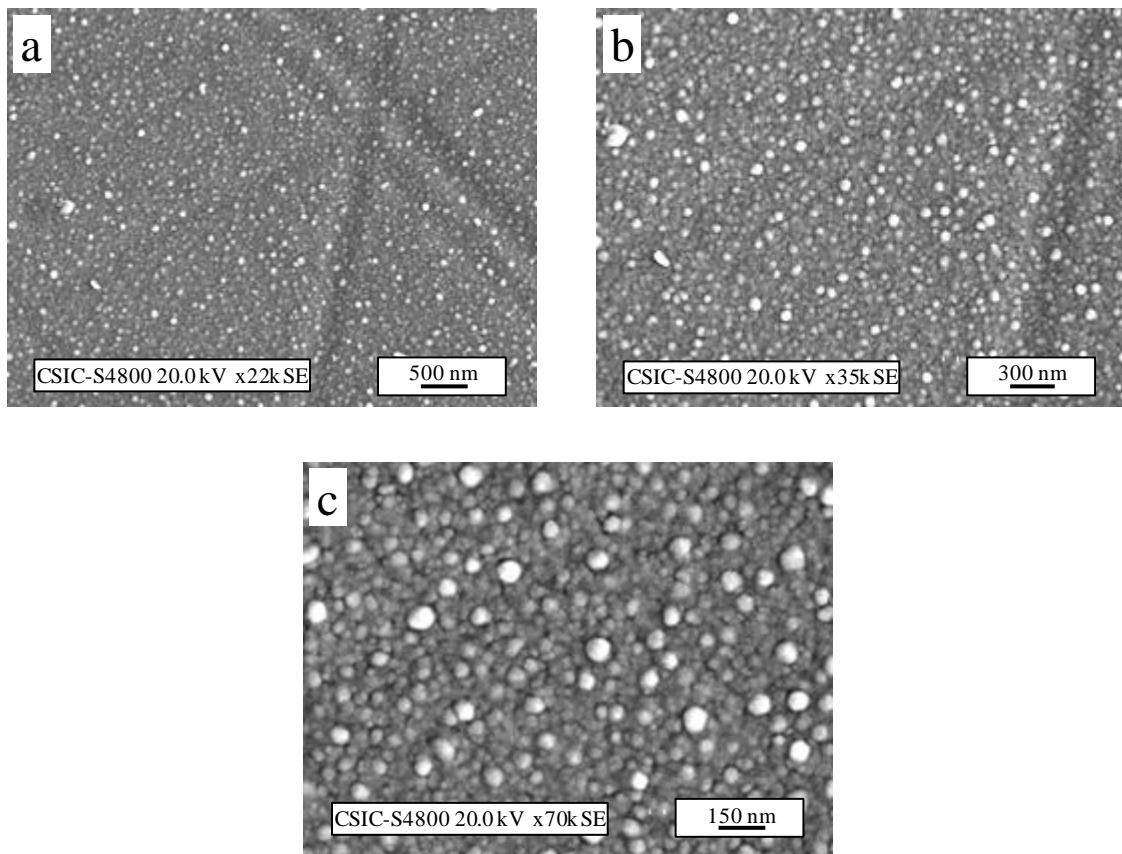


Figura 4.4. Micrográficas de la superficie de fractura del vidrio F12 en las que se observa la existencia de separación de fases debida a inmiscibilidad líquido-líquido.

La existencia de separación de fases en estos vidrios es, en principio, beneficiosa, ya que diferentes investigaciones han mostrado que los vidrios que exhiben un elevado grado de separación de fases líquido-líquido, presentan también una tendencia a disminuir la temperatura y tiempo de cristalización [58, 59], por lo que se facilitaría la cristalización de los vidrios de la serie F-flogopita durante tiempo relativamente corto (frío-frío en ~ 40 minutos) en el que se produce la cocción de baldosa cerámica mediante un ciclo de fast-firing.

4.4. Estudio del mecanismo y cinética de cristalización

Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a 50 °C/min se comprobó que los vidrios de esta familia tienen tendencia a desvitrificar con el calentamiento. Los ensayos para la serie F-flogopita se realizaron a partir de vidrio obtenido en forma de frita (enfriamiento brusco en agua), en muestras con dos tamaños de partícula: grueso (fragmento de $\sim 3 \times 3 \times 4$ mm) y fino (polvo < 63 μm).

En las Figuras 4.5 a 4.7 se representan los diagramas de DSC de los vidrios de la serie F-flogopita y sus temperaturas características, obtenidos con una velocidad de calentamiento de 50 °C/min. Como se ha comentado anteriormente, en esta serie no ha sido posible obtener vidrio masivo mediante colado en molde, por lo que en este caso, el estudio de cristalización en volumen se ha realizado utilizando fragmentos de frita de vidrio. Todas las curvas de DSC, excepto la correspondiente a una porción de vidrio F12, muestran dos picos exotérmicos, lo que indica que en posteriores tratamientos térmicos, en estos vidrios podrían llegar a cristalizar al menos dos fases mineralógicas diferentes en intervalos térmicos diferenciados. En todos los casos, el pico asociado al primer efecto exotérmico (T_{p1}) es de mayor intensidad que el segundo (T_{p2}), lo que hace prever que la fase que se forme en el primer proceso de cristalización será mayoritaria en relación con la que se desarrolle en el segundo. A mayores temperaturas, se observan dos picos endotérmicos que se corresponden con los procesos de disolución de las fases cristalinas formadas previamente, mostrando en este caso el segundo endotérmico (T_{f2}) mayor intensidad que el primero (T_{f1}). En la curva correspondiente al fragmento de vidrio F12, en la que no se detecta el pico exotérmico T_{p2} , tampoco se muestra el efecto endotérmico T_{f1} , lo que indica que ambos están relacionados de forma que la fase que se desarrolla en el segundo proceso exotérmico (T_{p2}) se disuelve en el primer proceso endotérmico (T_{f1}). De la misma manera, la fase que cristaliza en el primer exotérmico (T_{p1}) se disuelve a la temperatura del segundo endotérmico (T_{f2}).

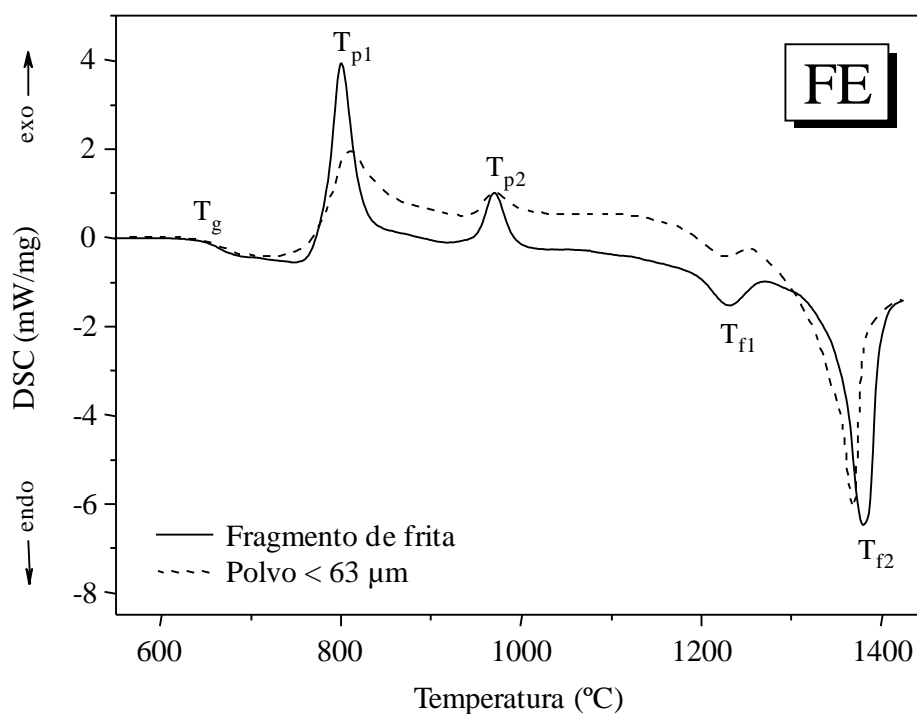


Figura 4.5. Diagramas de DSC del vidrio FE obtenidos a partir de muestras de frita en polvo (< 63 μm) y en fragmento.

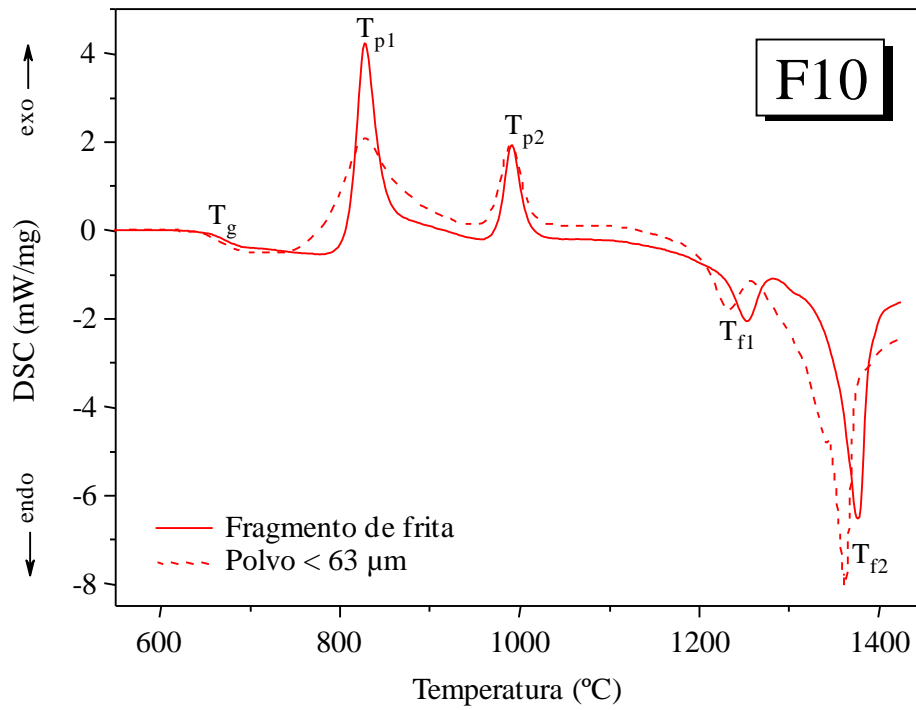


Figura 4.6. Diagramas de DSC del vidrio F10 obtenidos a partir de muestras de frita en polvo (< 63 μm) y en fragmento.

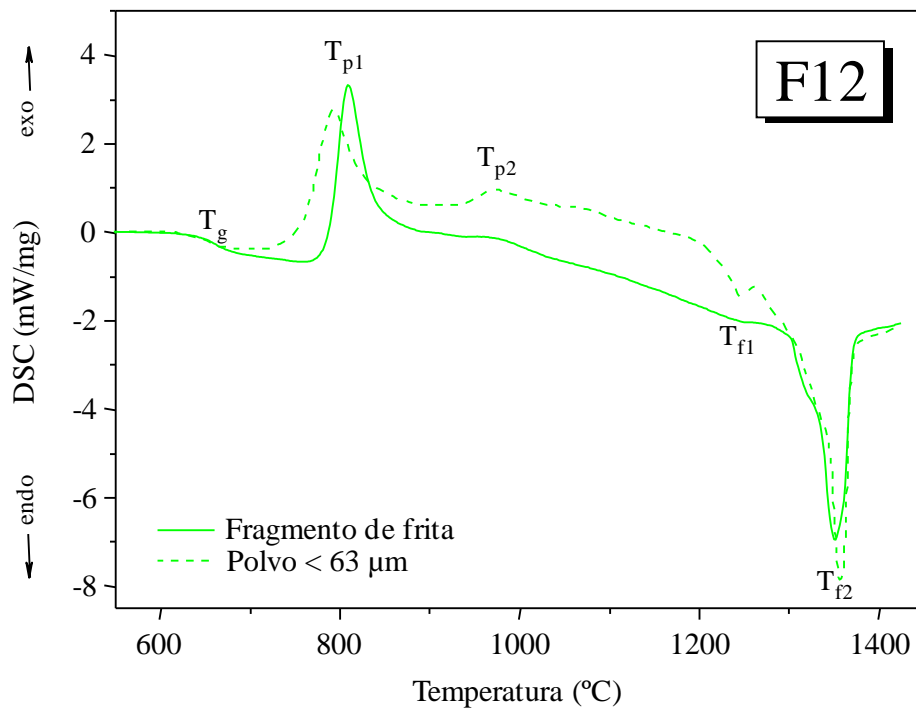


Figura 4.7. Diagramas de DSC del vidrio F12 obtenidos a partir de muestras de frita en polvo (< 63 μm) y en fragmento.

En la Tabla 4.2 se recogen los valores de las temperaturas características para los vidrios de esta serie. La temperatura de transición vítrea (T_g) es una propiedad intrínseca del vidrio, por lo que tiene el mismo valor para cada composición, independientemente del tamaño de partícula de la muestra. En los vidrios de esta serie el flúor no ejerce un efecto fluidificante evidente ya como se observa en la Tabla 4.2, el aumento del contenido en flúor en la composición no da lugar a una disminución significativa de T_g . De igual forma, el incremento de flúor tampoco influye considerablemente sobre el mecanismo de cristalización preferente de los vidrios, puesto que su mayor incorporación a la composición no origina variaciones significativas en las temperaturas características.

Tabla 4.2. Valores de las temperaturas características de DSC de los vidrios de la serie F-flogopita (°C).

Frita	Tamaño partícula	T_g	T_{x1}	T_{p1}	T_{p2}	T_{f1}	T_{f2}
FE	Fragmento	663	748	801	970	1230	1380
	Polvo < 63 μm		723	810	970	1225	1370
F10	Fragmento	663	784	828	991	1253	1375
	Polvo < 63 μm		733	828	990	1232	1362
F12	Fragmento	659	765	810	-	-	1359
	Polvo < 63 μm		709	794	977	1246	1361

En la desvitrificación de los vidrios de la serie F-flogopita concurren los dos mecanismos de cristalización (superficial y en volumen) ya que las curvas de DSC de las muestras de vidrio con diferente tamaño de partícula presentan picos exotérmicos bien definidos. Observando el 1^{er} pico de cristalización, en todos los casos las curvas obtenidas a partir de los fragmentos de frita muestran un pico más definido (más estrecho y de mayor intensidad) que el correspondiente a las muestras en polvo. Este resultado indica que en un posterior tratamiento térmico, las muestras en volumen alcanzarán un grado de cristalización superior a las muestras en polvo y por tanto, el mecanismo de cristalización en volumen será predominante en todos los vidrios de esta serie. Sin embargo, a medida que aumenta el porcentaje en flúor en la composición se observa claramente una modificación en la posición y altura relativa del primer pico de cristalización entre las muestras en polvo (T_{p1p} , h_{1p}) y trozo (T_{p1t} , h_{1t}), de modo $T_{p1t} < T_{p1p}$ en el vidrio FE con menor concentración de flúor, $T_{p1t} \sim T_{p1p}$ en el vidrio F10 y finalmente, $T_{p1t} > T_{p1p}$ en el vidrio F12 con mayor contenido en flúor. Este efecto se observa con mayor claridad en la Figura 4.8, en la que se representa la variación de ΔT_p con el porcentaje de flúor en el vidrio. ΔT_p disminuye al aumentar

el contenido en flúor, pasando de $\Delta T_p > 0$ en el vidrio FE a $\Delta T_p < 0$ en el vidrio F12. En cuanto a la altura del pico, se observa que al aumentar el flúor disminuye ligeramente la intensidad del pico de la muestra en trozo, a la vez que el de la muestra en polvo se intensifica, de modo que la relación h_{1t} / h_{1p} disminuye desde un valor de 1,9 en el vidrio FE hasta 1,3 en el vidrio F12. En cuanto a la temperatura del segundo pico de cristalización (T_{p2}), se puede destacar que no está influenciado por el tamaño de partícula, ya que para cada vidrio su valor coincide en la muestra masiva y en polvo.

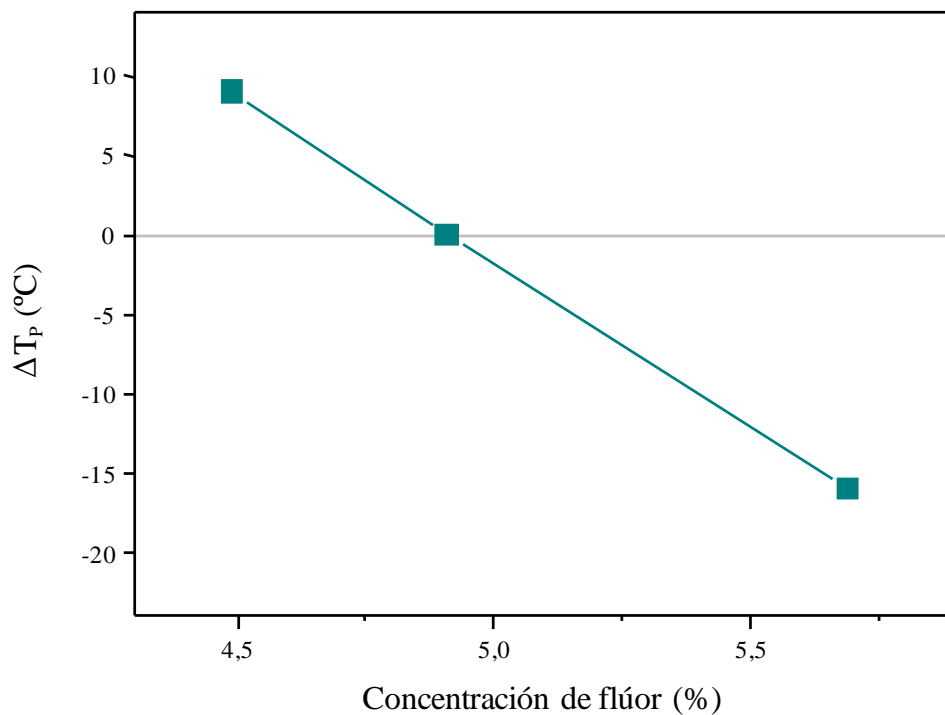


Figura 4.8. Valores de ΔT_p obtenidos para los vidrios de la serie F-flogopita.

En la Figura 4.9 se muestra evolución de la temperatura de transición vítrea reducida en función del contenido de flúor en los vidrios. Todas las composiciones se sitúan en la zona de la gráfica correspondiente a un predominio de cristalización en volumen, confirmando que éste es mecanismo preferente en la desvitrificación de los vidrios. Los valores de T_{gr} están muy cercanos al intervalo $T_{gr} = 0,58-0,60$ que delimita el cambio en el mecanismo de cristalización, lo que sugiere que, aunque en menor extensión, la cristalización superficial también contribuye a la desvitrificación de los vidrios de la serie F-flogopita. En la Fig. 4.9 también se observa que en las muestras en fragmento la T_{gr} aumenta ligeramente con el contenido en flúor, lo que indica

nuevamente que el aumento del contenido en flúor en la composición del vidrio incrementa levemente el grado de cristalización superficial.

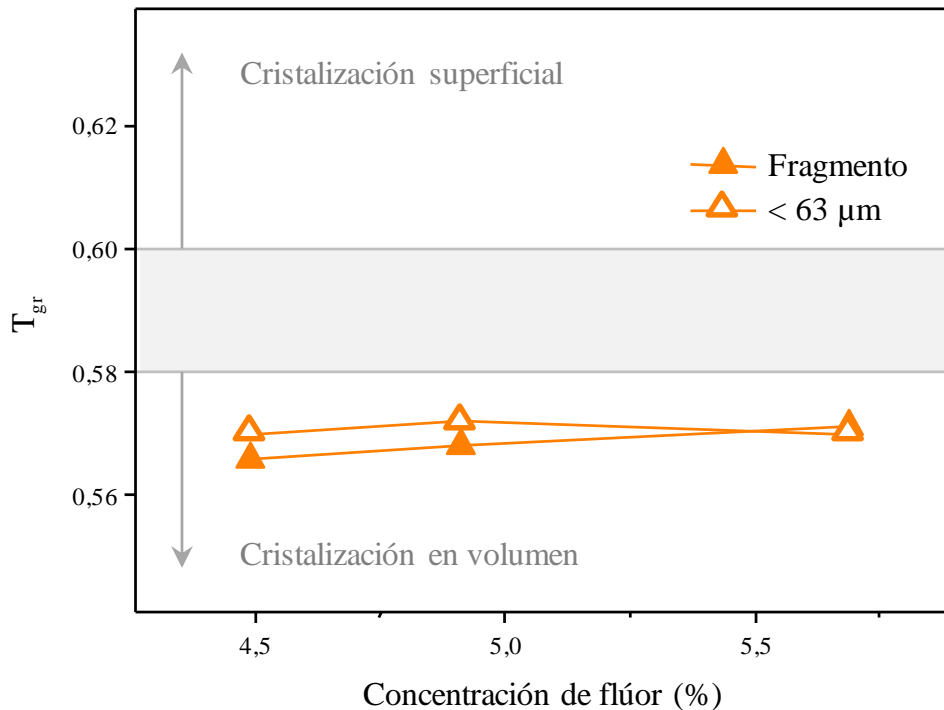


Figura 4.9. Valores de ΔT_{gr} obtenidos para los vidrios de la serie F-flogopita, a diferente tamaño de partícula.

Para confirmar el mecanismo de cristalización preferencial (superficial o volumen) por el que transcurre el proceso de cristalización de los vidrios de la serie F-flogopita, muestras de frita de vidrio de las diferentes composiciones se sometieron a tratamiento térmico a 850 °C durante 10 minutos. La Figura 4.10 muestra la microestructura de los vidrios tratados térmicamente, observada por FESEM. En la Figura 4.10 (a) se advierte claramente que el vidrio FE desvitrifica a través de un mecanismo de cristalización preferente en volumen, dando como resultado la formación de un material vitrocerámico con pequeños cristales uniformemente distribuidos por todo el volumen del material. Aunque en esta micrografía no se observa una corteza cristalina en la superficie de la partícula de frita, la existencia de cristalización superficial en menor extensión es evidente en la Figura 4.10 (b) en la que se pone de manifiesto la formación de cristales a lo largo de grietas existentes en el vidrio original. Schmelzer y col. [60] sugirieron la hipótesis de que la actividad de una superficie frente a la cristalización superficial depende considerablemente de su rugosidad, de forma que la energía necesaria para la formación de un cristal en la superficie

lisa de una partícula de vidrio es mayor que la requerida para su formación sobre una superficie de fractura. Esta hipótesis, que ha sido confirmada en vidrios de cordierita y diópsido [61, 62], se verifica también cuando el vidrio FE es sometido a un tratamiento térmico adicional a 850 °C, 10 min (Figs. 4.10 (c, d)) con el que se promueve la desvitrificación de pequeñas escamas o cristales pseudo-hexagonales con un tamaño medio de 2,5 x 0,8 µm. Los análisis EDS realizados en estos cristales proporcionan una composición media de 41,86 SiO₂, 21,10 Al₂O₃, 24,51 MgO, 5,67 K₂O, 5,99 F₂ (% en peso) que permite identificarlos como F-flogopita.

En las Fig. 4.10 (e, g) se advierte como la cristalización en volumen continúa siendo el mecanismo de desvitrificación predominante en los vidrios F10 y F12, pero en este caso un tratamiento térmico a 850 °C, 10 min ya es suficiente para promover el crecimiento de cristales en la superficie de la partícula de vidrio. Se desarrolla una corteza de cristalización cuya profundidad aumenta considerablemente al incrementarse el contenido de flúor en la composición del vidrio, pasando de un espesor de 1-3 µm (F10) a 20-30 µm (F12). Se comprueba por tanto que el aumento del contenido de flúor en la composición del vidrio intensifica la extensión de la cristalización superficial. Este efecto se hace también patente si se compara el espesor del frente de cristalización desarrollado en las grietas internas, que aumenta de un tamaño medio de ~ 1,6 µm en la muestra FE (Fig. 4.10 (b)) a ~ 8,2 µm en la muestra F10 (Fig. 4.10 (f)).

En la Figura 4.10 (h) se observa en detalle los cristales de F-flogopita desarrollados en el volumen del vidrio F12 tras su tratamiento térmico a 850 °C, 10 min. La micrografía revela que estos cristales son en realidad acumulaciones de pequeñas escamas o láminas de F-flogopita, de tamaño y dimensiones similares a los desarrollados en la superficie de las partículas, que se fusionan dando lugar a formaciones cristalinas con apariencia de gavilla. Al comparar las Figs. 4.10 (e, g) se advierte que el aumento del contenido en flúor en la composición del vidrio intensifica también la velocidad con la que las escamas de F-flogopita se unen, dando como resultado un menor número de agrupaciones cristalinas de mayor tamaño. Así, en el vidrio F10 tratado térmicamente la densidad de agrupaciones cristalinas es de ~ 13,6·10³ cristales/mm² con un tamaño medio de ~ 12 µm de longitud y ~ 5 µm de anchura en la zona central de la agrupación, mientras que en el vidrio F12 la densidad de agrupaciones cristalinas es de ~ 1,5·10³ cristales/mm² con un tamaño medio de 35-50 µm de longitud y ~ 8 µm de anchura.

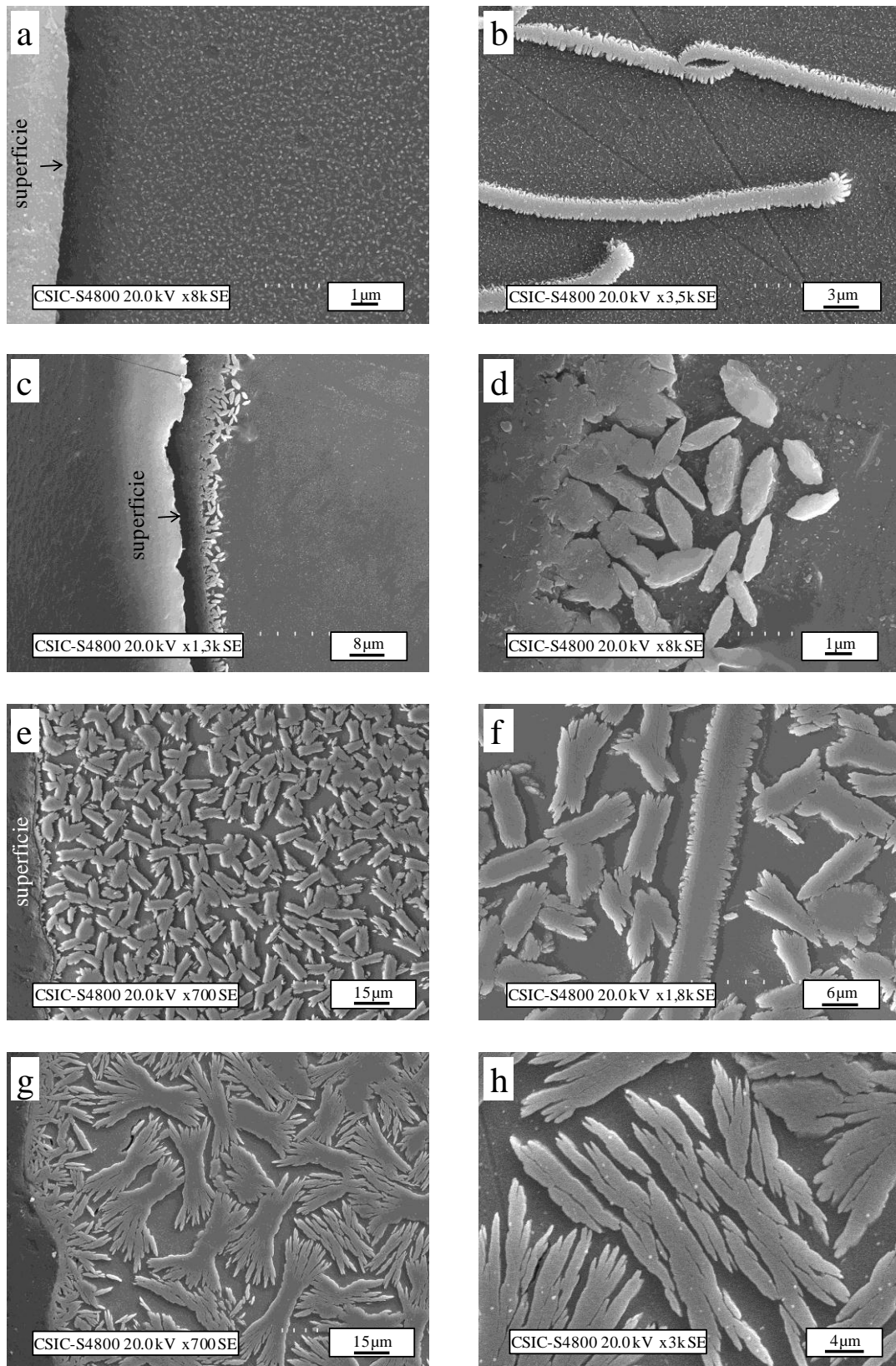


Figura 4.10. Microestructura observada por FESEM de los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de los vidrios de la serie F-flogopita; a) y b) FE tratado a 850 °C, 10 min; c) y d) FE tratado a 850 °C, 10+10 min; e) y f) F10 tratado a 850 °C, 10 min; g) y h) F12 tratado a 850 °C, 10 min.

La Figura 4.11 representa la variación del margen de estabilidad térmica con el contenido de flúor en los vidrios de la serie F-flogopita. En todos los casos, los valores de ΔT_{TS} de las muestras masivas son superiores a los correspondientes a las muestras en polvo, lo que indica que estas últimas son térmicamente menos estables. Además, la diferencia entre los valores de ΔT_{TS} para un mismo vidrio aumenta con el porcentaje de flúor en la composición. La mayor habilidad para desvitrificar de las muestras de vidrio en polvo se deduce también a partir de la Figura 4.12, en la que se presentan los parámetros de Weinberg, Hrubý y Lu-Liu e los vidrios de esta serie. De nuevo, las muestras masivas presentan valores superiores que las muestras en polvo, lo que indica una mayor estabilidad térmica.

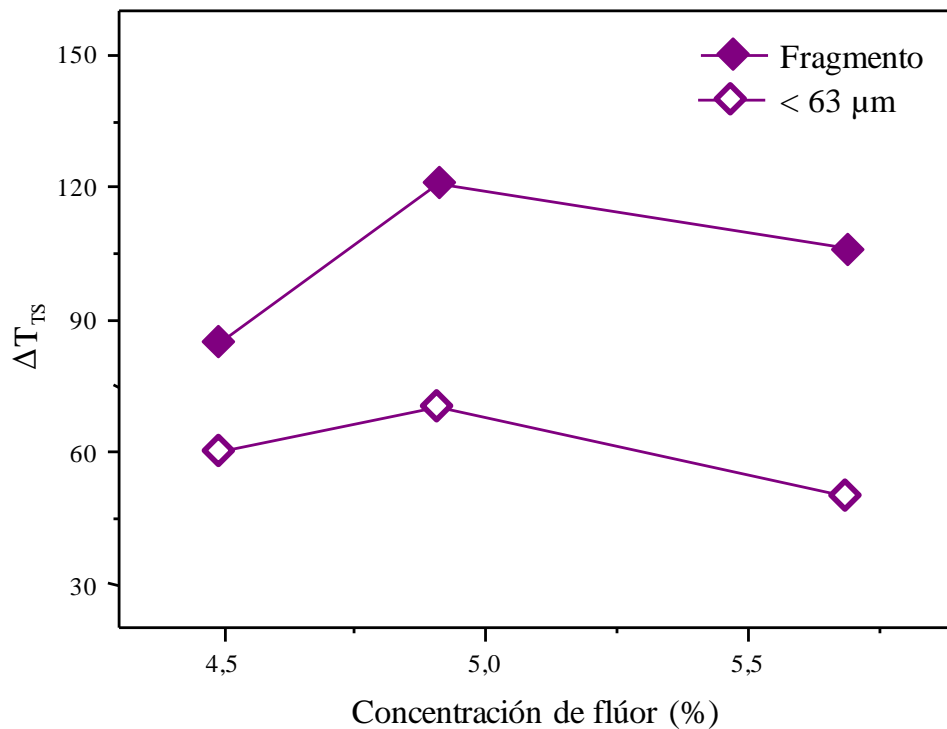


Figura 4.11. Valores de ΔT_{TS} obtenidos para los vidrios de la serie F-flogopita, a diferente tamaño de partícula.

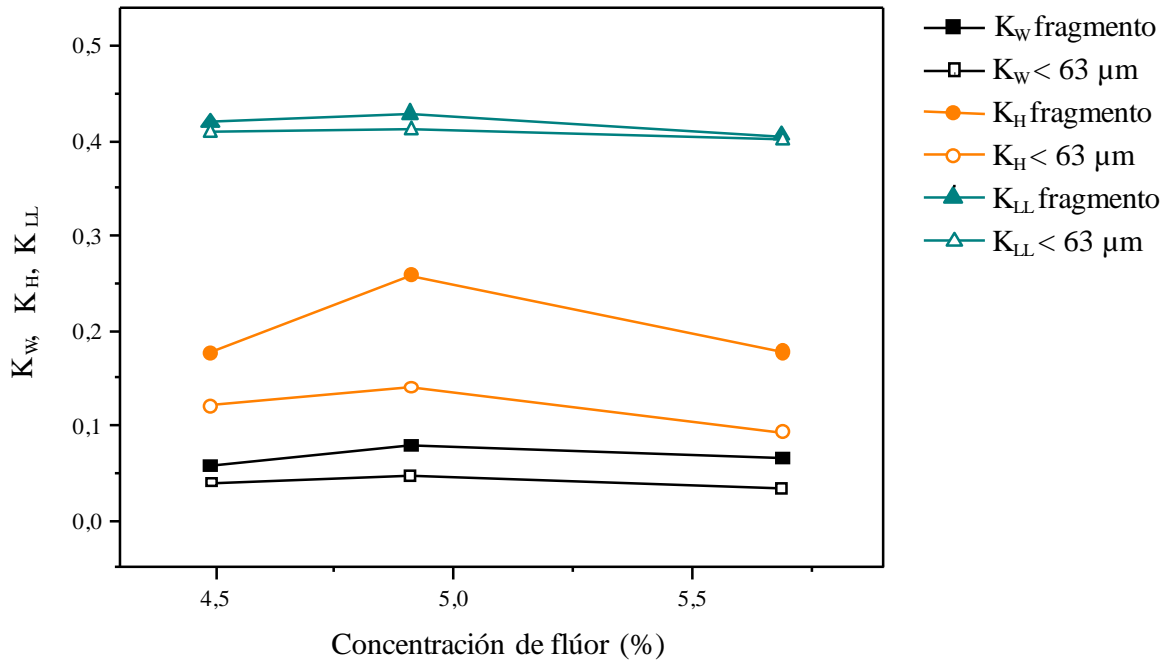


Figura 4.12. Valores de K_W , K_H y K_{LL} obtenidos para los vidrios de la serie F-flogopita, a diferente tamaño de partícula.

La Tabla 4.3 recoge las velocidades críticas de enfriamiento calculadas a partir de los parámetros K_H , K_W y K_{LL} . Estas velocidades son indicativas de la *Glass Forming Ability* (GFA) de estas composiciones de vidrio. Los valores indican que las composiciones de esta serie dan lugar a fundidos con una elevada tendencia a cristalizar durante el enfriamiento, ya que en todos los casos la velocidad de enfriamiento crítica es siempre superior a 120 °C/min. Este resultado explica la dificultad experimental encontrada en la obtención de los vidrios de la serie F-flogopita, que sólo se han podido obtener en forma de frita mediante enfriamiento rápido a velocidad superior a la velocidad crítica.

Tabla 4.3. Velocidades críticas de enfriamiento de los vidrios de la serie F-flogopita calculadas a partir de los parámetros de Weinberg, Hrubý y Lu-Liu.

	Q_W (°C/min)	Q_H (°C/min)	Q_{LL} (°C/min)
FE	219	234	202
F10	124	177	124
F12	345	313	434

La Tabla 4.4 recoge las temperaturas a las que se sitúa el máximo del pico de cristalización (T_p) en las curvas de DSC, realizadas a diferentes velocidades de calentamiento. A partir de la pendiente de la recta resultante del ajuste lineal de la representación de $\ln(\beta/T_p^2)$ frente a $1/T_p$ conforme a la ecuación de Kissinger (Figura 4.13), se determinó la energía de activación de la cristalización (E_a) para cada uno de los vidrios, cuyos valores también se muestran en la Tabla 4.4. Los vidrios FE (4,49 % F_2) y F10 (4,91 % F_2) tienen una energía de activación similar, lo que indica que la estabilidad térmica de estos vidrios es análoga. Por el contrario, el valor de E_a del vidrio F12 (5,69 % F_2) es superior a la de los vidrios anteriores (16 y 19 % mayor en relación a los vidrios FE y F10, respectivamente), indicando que en esta serie el mayor contenido de flúor en la composición proporciona al vidrio una mayor estabilidad térmica, puesto que aumenta la energía requerida para comenzar el proceso de cristalización.

Tabla 4.4. Temperaturas de los máximos de los picos exotérmicos de cristalización de los vidrios de la serie F-flogopita a diferentes velocidades.

Muestra	Velocidad de calentamiento (°C/min)	T_p (°C)	E_a (kJ/mol)	R^2
FE	10	760	335 ± 29	0,96994
	20	774		
	30	783		
	40	792		
	50	802		
F10	10	767	325 ± 36	0,95305
	20	781		
	30	790		
	40	800		
	50	811		
F12	10	751	388 ± 64	0,89896
	20	758		
	30	767		
	40	776		
	50	785		

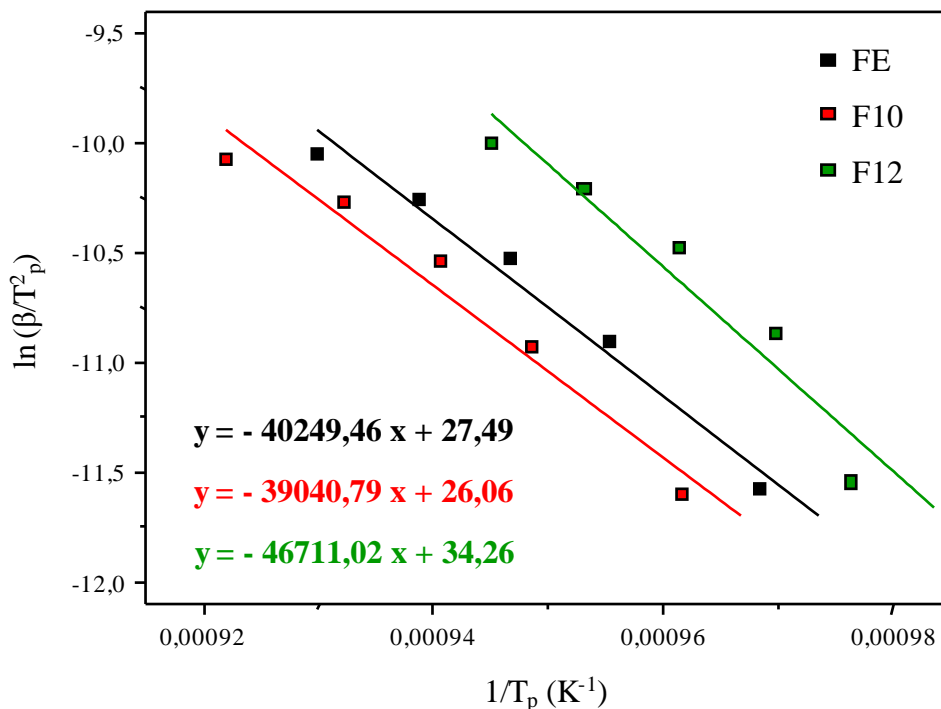


Figura 4.13. Representación de rectas por ajuste lineal de Kissinger para determinación de la energía de activación de la cristalización.

En la Figura 4.14 se muestran las curvas de DSC de los ensayos in situ realizados para confirmar el efecto del flúor sobre la GFA de los vidrios de la serie F-flogopita. Cualitativamente, los fundidos de las tres composiciones de vidrio tienen tendencia a cristalizar durante el enfriamiento, como se pone de manifiesto por la presencia de un pico exotérmico en sus correspondientes curvas (Figura 4.14 (a)). Este resultado indica que la velocidad de enfriamiento aplicada (50 °C/min) no es lo suficientemente elevada como para evitar la cristalización y obtener un material completamente amorfo. Esto coincide con las elevadas velocidades críticas de enfriamiento obtenidas a partir de los parámetros de Weinberg, Hrubý y Lu-Liu (Tabla 4.3), superiores en todos los casos a 50 °C/min.

Se observa que el flúor aumenta la tendencia a la cristalización durante el enfriamiento de estos fundidos, ya que a medida que se incrementa el contenido en flúor de las composiciones iniciales, los picos de cristalización en la Figura 4.14 (a) son más pronunciados y se sitúan a temperaturas superiores, evolucionando desde un ligero efecto exotérmico en la composición FE hasta dos picos bien definidos y de elevada intensidad en la composición F12. Esta tendencia puede ser debida a que un mayor contenido de iones fluoruro en el fundido disminuye su viscosidad, aumentando así la movilidad molecular, lo que favorece la reorganización de las unidades básicas, dando como resultado la formación de fases cristalinas durante el enfriamiento [49].

Las curvas de DCS de la Figura 4.14 (b) presentan el perfil típico de un vidrio con tendencia a cristalizar. Un pequeño salto endotérmico se corresponde con la temperatura de transición vítrea; un efecto exotérmico a temperaturas superiores indica la existencia de al menos un proceso de cristalización y finalmente, a temperaturas más elevadas se observan efectos endotérmicos debidos a la formación de fases líquidas. Este resultado sugiere que, a pesar de que ha habido cristalización durante el enfriamiento del fundido, ésta no ha sido completa, de manera que parte del material resultante tras el enfriamiento es amorfo y susceptible de cristalización. En la Figura 4.14 (b) destaca que, aunque el mayor contenido en flúor desplaza la T_p hacia temperaturas superiores, simultáneamente aumenta la intensidad del pico exotérmico, indicando que el flúor aumenta también la capacidad de desvitrificación de la fase amorfa residual tras el enfriamiento del fundido.

Por tanto, de la Figura 4.14 se deduce que un mayor contenido en flúor en las composiciones de la serie F-flogopita favorece la tendencia a la cristalización, tanto durante el enfriamiento del fundido como durante el calentamiento posterior del material resultante.

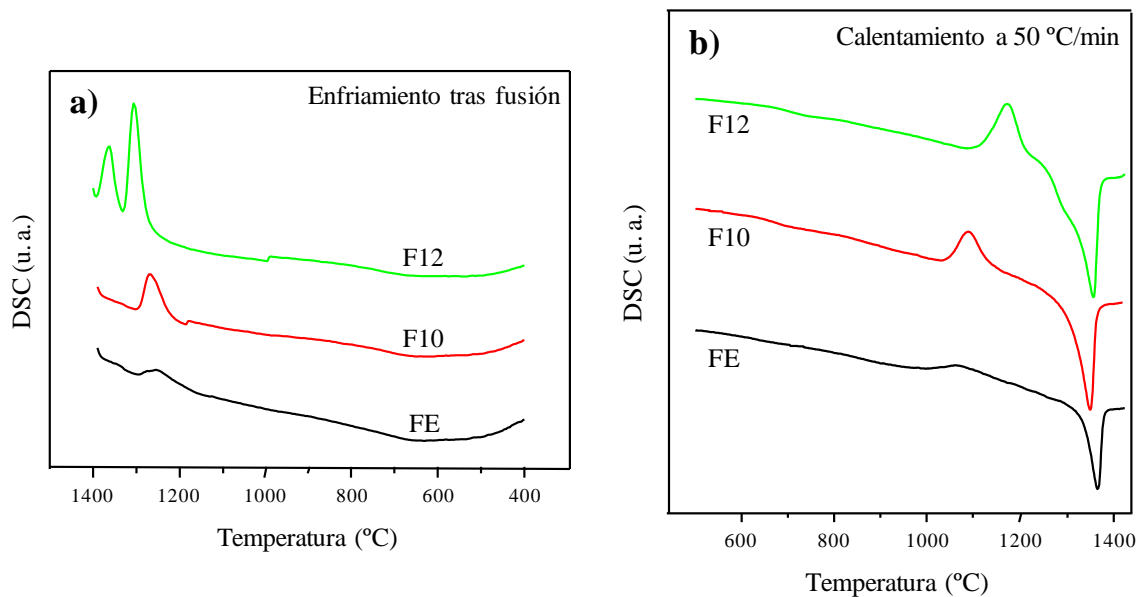


Figura 4.14. Curvas de DSC recogidas durante a) enfriamiento (50 °C/min) tras fusión de materias primas para la obtención de los vidrios de la serie F-flogopita y b) calentamiento (50 °C/min) del material resultante.

En la Tabla 4.5 se recogen las temperaturas características de las curvas de DSC de la Figura 4.14. Estos valores se han representado gráficamente respecto del contenido en flúor en la mezcla inicial en la Figura 4.15. Excepto en las temperaturas correspondientes a los endotérmicos

de fusión (T_m), en las que no se distingue una tendencia clara, para el resto de temperaturas características se observa una tendencia ascendente conforme aumenta el porcentaje de flúor inicial.

Tabla 4.5. Temperaturas características (°C) de los procesos de enfriamiento tras la fusión de materias primas de la serie F-flogopita (a) y posterior calentamiento del material resultante (b).

MUESTRA	Exotérmicos enfriamiento (a)	Calentamiento (b)			
		T_g	T_x	T_p	T_m
FE	1254	636	996	1063	1365
F10	1265	656	1035	1090	1354
F12	1361; 1303	704	1090	1172	1357

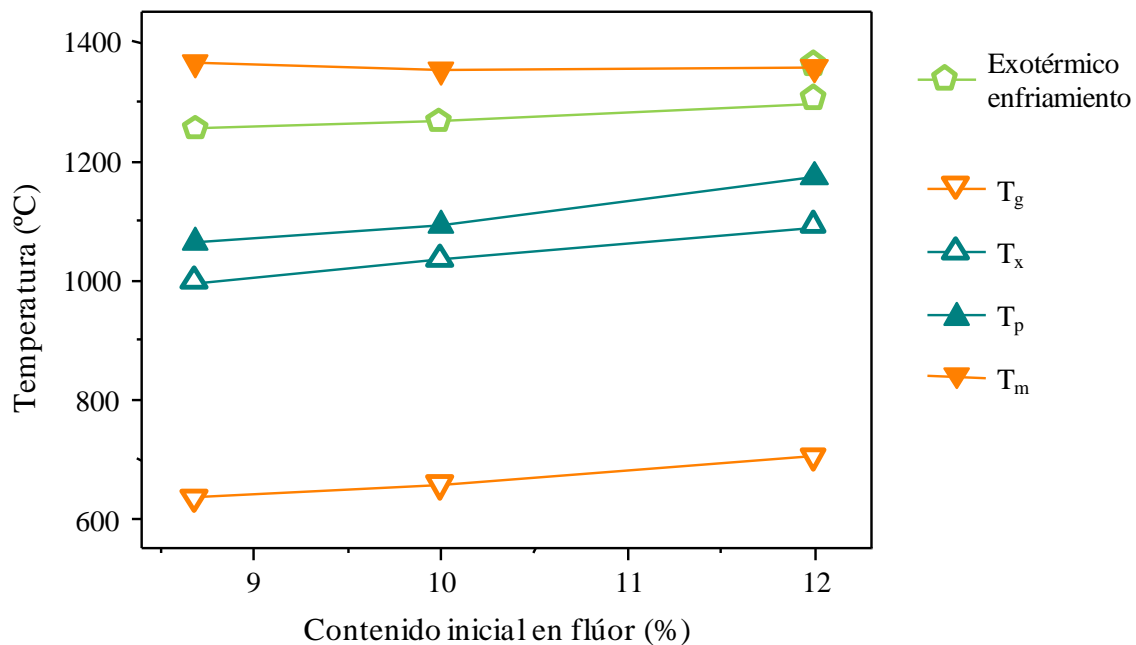


Figura 4.15. Representación gráfica de las temperaturas características recogidas en la Tabla 4.5.

Para identificar las fases cristalinas que desvitrifican durante el enfriamiento del fundido, una muestra de cada una de las mezclas de materias primas se sometió a tratamiento térmico en un horno eléctrico, siguiendo el ciclo descrito en la Fig. 3.4, y las temperaturas de cristalización que para cada vidrio figuran en la Tabla 4.5 (a). El material resultante fue molido y analizado por XRD. En la Figura 4.16 se representan los difractogramas obtenidos, donde se pone de nuevo de manifiesto la elevada tendencia de estos fundidos a desvitrificar durante el enfriamiento. La

velocidad de enfriamiento experimental utilizada en este ensayo (50 °C/min), inferior en todos los casos a las velocidades críticas de enfriamiento recogidas en la Tabla 4.3, junto al tiempo de permanencia (30 minutos) a la temperatura de los correspondientes máximos exotérmicos, facilita el desarrollo de materiales de muy elevada cristalinidad. Hay que resaltar la excepción que supone el tratamiento F12 1361 °C, en el que el material obtenido es completamente amorfo. La proximidad a la temperatura empleada durante la fusión (1450 °C) podría estar relacionada con este resultado. En todos los casos, la fase cristalina identificada con los picos de mayor intensidad es F-flogopita (PDF 16-0352). Su intensidad relativa de cristalización aumenta de manera muy rápida con el contenido de flúor en la composición de los fundidos, de manera que el vidrio F12 es el que presenta mayor grado de cristalización. Tomando como referencia el pico de difracción de mayor intensidad ($2\theta = 26,78^\circ$), las intensidades relativas de cristalización para los vidrios FE y F10 son ~ 5 % y ~ 64 %, respectivamente.

En la Figura 4.17 se representa una ampliación del difractograma obtenido para la muestra FE 1254 °C. Se puede observar que junto con la F-flogopita, también desvitrifica la fase cristalina forsterita (Mg_2SiO_4 , PDF 85-1364). Al cristalizar menor cantidad de F-flogopita durante el enfriamiento, en la composición del fundido FE, queda mayor cantidad de iones magnesio y silicio disponibles para la formación de nuevas fases.

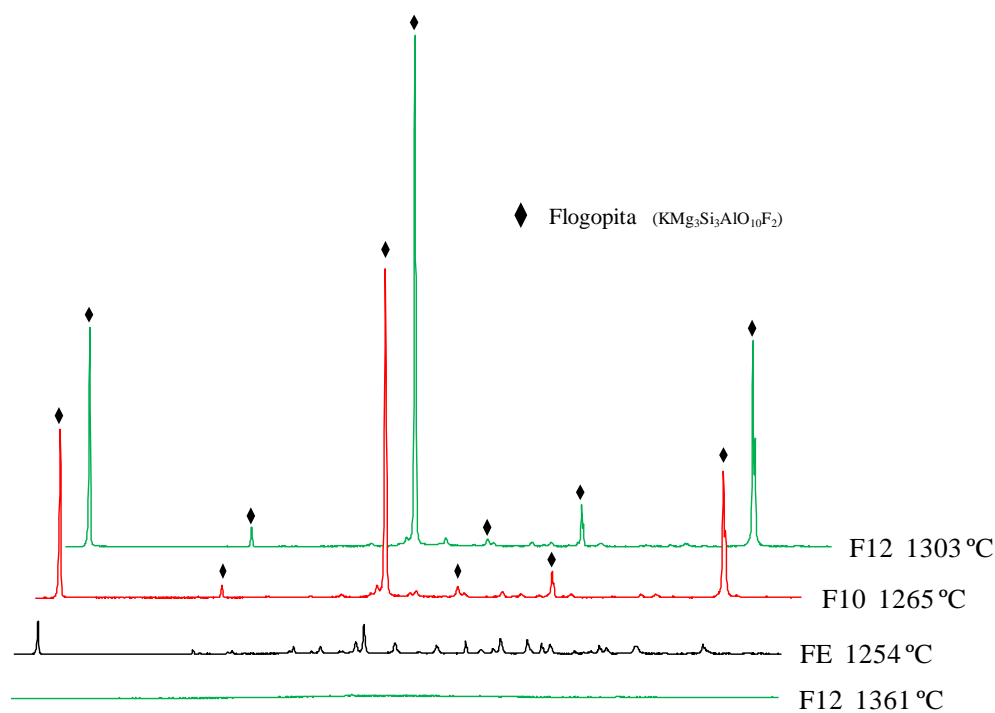


Figura 4.16. Difractogramas recogidos tras el tratamiento térmico realizado durante el enfriamiento de los fundidos de materias primas de la serie F-flogopita.

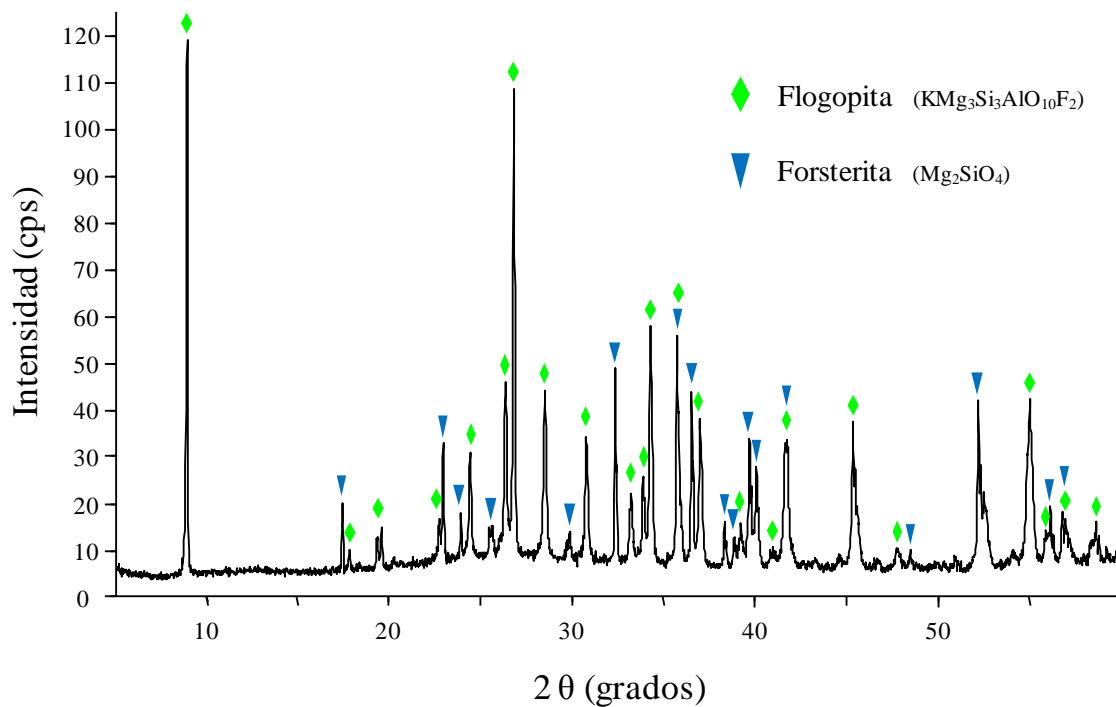


Figura 4.17. Diffractograma recogido tras el tratamiento térmico a 1254 °C realizado durante el enfriamiento del fundido de materias primas de composición FE.

4.5. Estudio del proceso de cristalización

Debido a la imposibilidad de obtener estos vidrios en forma masiva, los diagramas TTT de la serie F-flogopita se obtuvieron únicamente a partir de polvo de fritta prensado. Las curvas se trazaron en el intervalo de temperatura 650-1200 °C y tiempos de permanencia de 5, 10, 30 y 60 minutos.

En la Figura 4.18 se representan los diagramas TTT de los vidrios de esta serie. Se observa que estos vidrios poseen una elevada tendencia a cristalizar, ya que a tiempos cortos de tratamiento (5 min) la desvitrificación se produce en un amplio rango de temperaturas. Los vidrios FE y F10 presentan un comportamiento térmico similar. A tiempos cortos (10 min) el comienzo de la cristalización tiene lugar a temperaturas que se corresponden con el inicio del efecto exotérmico asociado a la cristalización en las curvas de DSC (Figs. 4.5-4.7). Como se ha visto anteriormente, la energía de activación del vidrio F10 es aproximadamente un 3 % inferior a la del vidrio FE. Esta ligera variación conlleva una diferencia en el comportamiento térmico de los vidrios en el rango de temperaturas próximas a T_x (700-750 °C) y tiempos más largos (30, 60 min). El inicio de cristalización en el vidrio F10, con menor energía de activación, se produce más fácilmente. Así, a 700 °C ($T < T_x$), en el vidrio F10 se detecta desvitrificación tras 30 minutos de

permanencia, mientras que en el vidrio FE este mismo efecto se observa tras el tratamiento de 60 minutos. Por otra parte, a 750 °C ($T > T_x$), a tiempos largos de tratamiento (60 min), el vidrio F10 presenta un mayor grado de cristalinidad. En cuanto al vidrio F12, cuyo valor de energía de activación es superior (~ 17 %) al de los vidrios FE y F10, su curva TTT denota una mayor dificultad para iniciar la cristalización a tiempos de tratamiento cortos (5, 10 min), de forma que la cristalización comienza a detectarse a temperaturas muy por encima de T_x . A temperaturas mayores y hasta 1200 °C, temperatura máxima a la que se han realizado tratamientos, siempre se produce cristalización, independientemente del tiempo de permanencia de la muestra en el horno. La parte superior de la curva no se ha podido trazar para ninguno de los vidrios de la serie F-flogopita. Esto indica la elevada refractariedad de las fases cristalinas formadas.

En la Tabla 4.6 se muestran las fases cristalinas identificadas tras los tratamientos térmicos de los vidrios de la serie F-flogopita. Estas fases no se desarrollan de igual forma ni en la misma extensión tras los tratamientos térmicos de las fritas FE, F10 y F12. Para tener una idea semicuantitativa de la evolución de las fases cristalinas con el tiempo y la temperatura de tratamiento, en la Figuras 4.19, 4.23 y 4.27 se han representado las curvas de *isointensidad* para cada fase cristalina desarrolladas en los vidrios FE, F10 y F12, respectivamente. Estas curvas se han trazado siguiendo la metodología descrita en el Apdo. 3.3.3.2. El ángulo al que se sitúa el pico de difracción elegido para la medida de las intensidades relativas de cada fase también se indica en la Tabla 4.6. En este caso, hay que destacar la casuística de la fase enstatita, que presenta dos picos principales de difracción ($2\theta = 28,31^\circ$ y $31,15^\circ$). En los difractogramas de la muestra FE, ambos picos sufren solapamiento con otras fases cristalinas desarrolladas en las mismas condiciones. De esta forma, el pico situado a $28,31^\circ$ coincide con un pico de cordierita, mientras que el localizado a $31,15^\circ$ solapa con un pico de espinela. Al ser comparativamente de menor intensidad el pico de difracción de espinela con respecto al de cordierita, se ha elegido el pico a $31,15^\circ$ para la representación correspondiente a la frita FE. En el caso de los vidrios F10 y F12, en los que los tratamientos térmicos no dan lugar al desarrollo la fase cordierita, se ha seleccionado el pico situado a $28,31^\circ$, que no coincide con ningún otro.

Para cada composición, las fases cristalinas se distribuyen de diferente manera en los materiales vitrocerámicos resultantes de los distintos tratamientos térmicos. En general, la cristalización de estas fases se ve más afectada por la temperatura de tratamiento que por el tiempo del mismo, ya que las líneas de *isointensidades* presentan cierto paralelismo horizontal. El tiempo sólo es determinante en el intervalo de temperaturas que da lugar a un mayor desarrollo de cada fase.

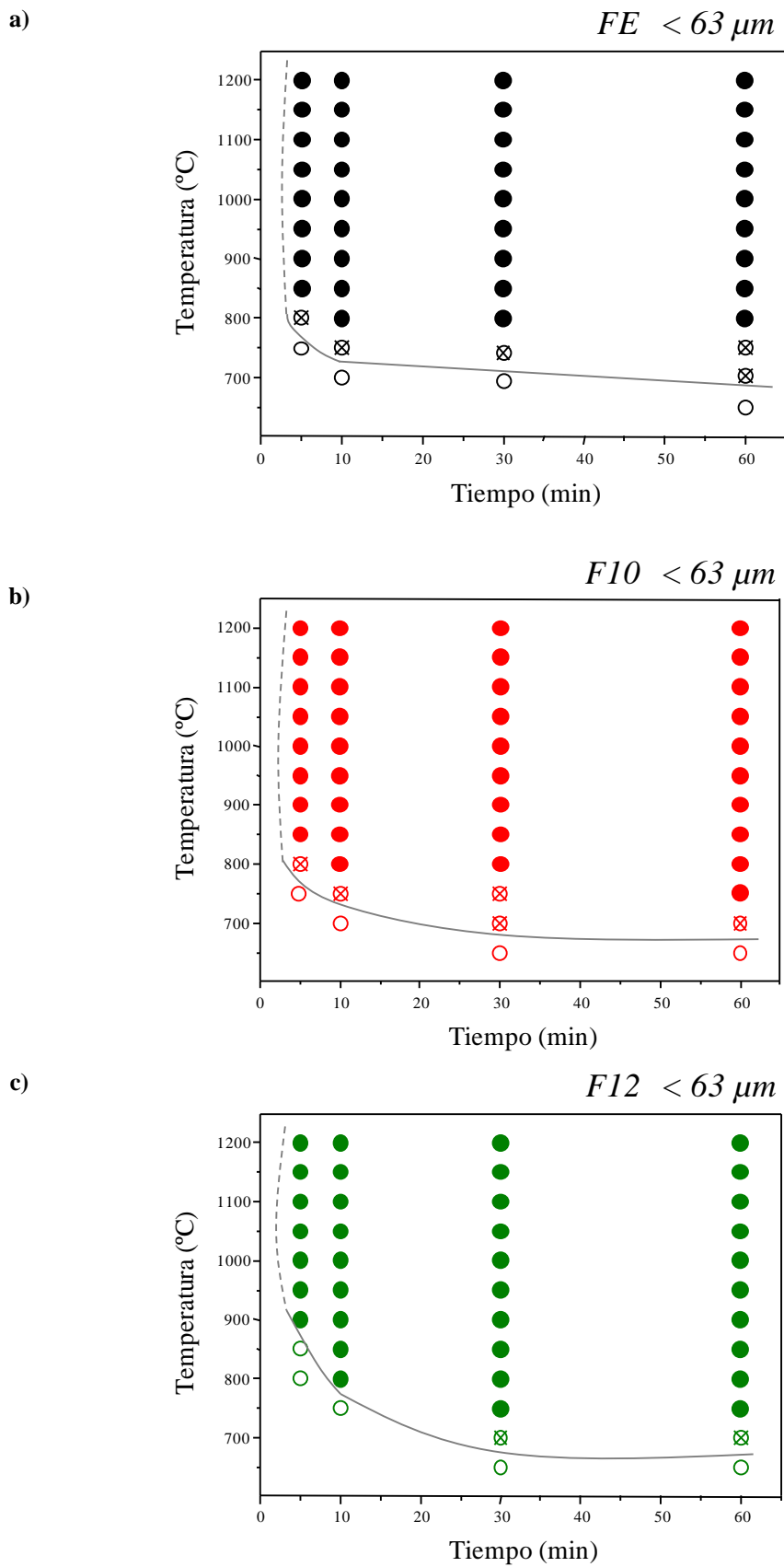


Figura 4.18. Diagramas TTT de vidrios de la serie F-flogopita.

Tabla 4.6. Fases cristalinas identificadas tras los tratamientos térmicos de cada muestra de la serie F-flogopita.

Fase Cristalina	Fórmula empírica	PDF	2 θ (°)	FE	F10	F12
Flogopita-3T, syn	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$	16-0352	8,88	✓	✓	✓
Forsterita, syn	Mg_2SiO_4	85-1364	36,57	✓	✓	✓
Enstatita, syn	MgSiO_3	19-0768	31,15 ^a 28,31 ^b	✓	✓	✓
Cordierita, syn	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	12-0303	10,41	✓	-	-
Leucita, syn	KAlSi_2O_6	38-1423	27,27	-	✓	✓
Espinel, syn	MgAl_2O_4	21-1152	44,87	✓	✓	✓

^a Empleado para la fritta FE.

^b Empleado para las fritas F10 y F12.

En el caso del vidrio FE (Fig. 4.19), la F-flogopita es la fase que se desarrolla desde temperaturas más bajas y que desvitrifica en un mayor rango de temperaturas y prácticamente a todos los tiempos de tratamientos realizados. Alcanza su máxima intensidad de cristalización alrededor de 950 °C y tiempos entre 10 y 30 minutos, aunque en su diagrama se observa un repunte de intensidad en tratamientos de 5 minutos entre 1100 y 1150 °C. A la temperatura de máxima cristalización (950 °C), el mayor gradiente de intensidad (~ 45 %) se produce entre los tratamientos de 5 y 30 minutos.

La forsterita comienza a cristalizar significativamente por encima de 850 °C, y aunque también cristaliza en un amplio rango de temperaturas y tiempos, éste no es tan extenso como en el caso de la F-flogopita. La intensidad de cristalización de esta fase va aumentando lentamente hasta aproximadamente 1150 °C. A partir de esta temperatura las líneas de *isointensidad* se acercan, indicando un aumento en su velocidad de cristalización. Los máximos grados de cristalización se alcanzan tras los tratamientos a 1200 °C, existiendo en este caso una variación de intensidad de ~ 50 % entre los tratamientos de 5 y 60 minutos.

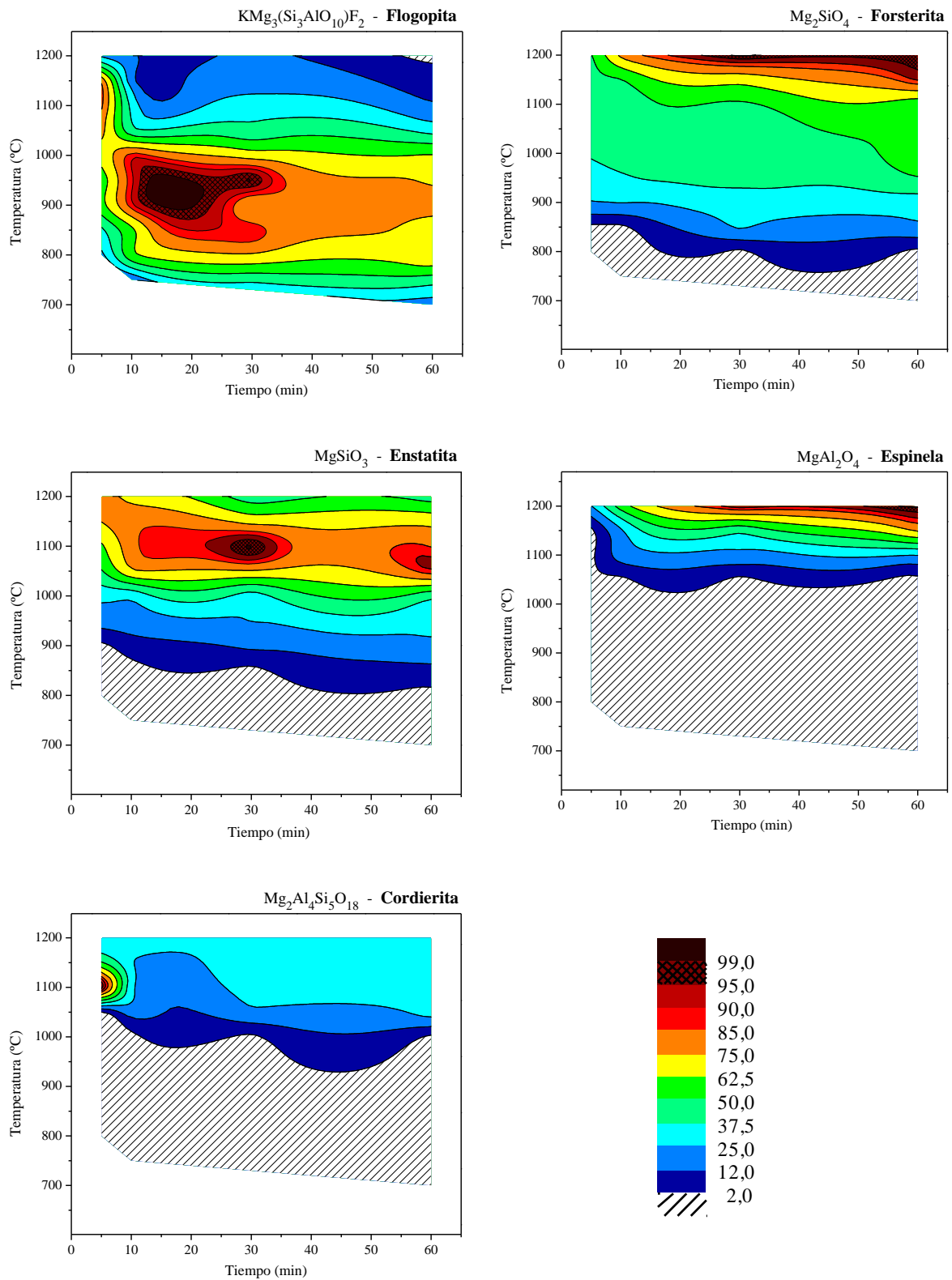


Figura 4.19. Diagramas de *isointensidades* de las fases cristalinas desarrolladas tras los tratamientos térmicos de las muestras de vidrio FE.

La enstatita comienza a cristalizar de manera evidente a partir de 900 °C, alcanzando su máximo absoluto de cristalización para un tratamiento a 1100 °C, 30 min, y un máximo relativo a 1050 °C, 60 min. Las intensidades más elevadas de cristalización se sitúan alrededor de estos máximos, en una franja temperaturas entre 1050 y 1150 °C. En este caso, se da una variación máxima de intensidad de ~ 40 % entre los tratamientos de 5 y 30 minutos a 1100 °C. A temperaturas superiores, la enstatita cristaliza en menor extensión.

La espinela se desarrolla de forma análoga a la forsterita, con la particularidad de que es una fase de alta temperatura que se empieza a detectar a partir de los tratamientos de 1050-1100 °C. Esta fase alcanza su mayor intensidad tras el tratamiento de 1200 °C, 60 min, con una variación relativa de ~ 75 % entre los tratamientos de 5 y 60 minutos.

La cordierita también es una fase de alta temperatura que se empieza a detectar en los difractogramas de los vidrios tratados a partir de 1050 °C. Esta fase se desarrolla mayoritariamente en un intervalo muy reducido de temperaturas (1100-1150 °C) a tiempo de tratamiento muy corto (5 min).

Finalmente, en la Figura 4.22 están representados los difractogramas correspondientes a los tratamientos a 1200 °C, en los que las fases forsterita y espinela alcanzan su máxima intensidad de cristalización. Los picos seleccionados para estas fases han sido $2\theta = 36,57^\circ$ y $2\theta = 44,87^\circ$, respectivamente. Al aumentar el tiempo de tratamiento, la disminución de las fases de menor temperatura (F-flogopita y cordierita) conlleva una mayor disponibilidad de iones Al^{3+} y Mg^{2+} , que favorece la formación de espinela ($MgAl_2O_4$) y enstatita ($MgSiO_3$).

La observación global de las tres figuras (4.20, 4.21 y 4.22), permite describir claramente el efecto de la temperatura de tratamiento en la cristalización de estos vidrios. Conforme aumenta dicha temperatura se producen simultáneamente tres fenómenos: disminución del fondo amorfo, aumento del número de picos de difracción y disminución de su anchura. Esto indicaría la formación de materiales vitrocerámicos con mayor número de cristales y mejor desarrollados.

En la Figura 4.20 se muestran los difractogramas realizados a muestras del vidrio FE tras los tratamientos térmicos a 950 °C y diferentes tiempos de permanencia. En ella se destacan los picos de difracción correspondientes a la F-flogopita, que es la fase cristalina que se desarrolla en mayor extensión a esta temperatura. El pico elegido para la determinación de la variación de intensidades relativas ha sido el situado a $2\theta = 8,88^\circ$, ya que esta posición es muy característica en los patrones de difracción de este tipo de micas (71.02.02b, clasificación Dana). En esta figura se pone de manifiesto que la intensidad de cristalización de la F-flogopita aumenta con el tiempo hasta alcanzar el máximo tras el tratamiento de 30 minutos. Además, se observan dos características adicionales; por un lado, la presencia de una proporción importante de fase amorfa

en los vitrocerámicos resultantes, que se pone de manifiesto por el amplio fondo que muestran los difractogramas; y por otra parte, que tras estos tratamientos, la F-flogopita está siempre acompañada de forsterita y enstatita como fases minoritarias.

En la Figura 4.21 se muestran los difractogramas realizados tras los tratamientos a 1100 °C, correspondientes al máximo desarrollo de las fases enstatita y cordierita. En este caso, el pico tomado como referencia para la representación de la cordierita ($2\theta = 10,41^\circ$) se sitúa en la zona de ángulos bajos, donde esta fase cristalina no sufre solapamientos con otras. En el caso de la enstatita, se ha tomado como referencia su pico de mayor intensidad ($2\theta = 31,15^\circ$). Se puede observar claramente que a esta temperatura la cordierita y la F-flogopita alcanzan su máximo grado de cristalización a tiempos cortos (5 min), y que un ligero aumento del tiempo de tratamiento (10 min) origina un descenso muy pronunciado en las intensidades de sus picos de difracción. En consecuencia, el aumento del tiempo de tratamiento térmico da lugar a un mayor desarrollo de la fase enstatita.

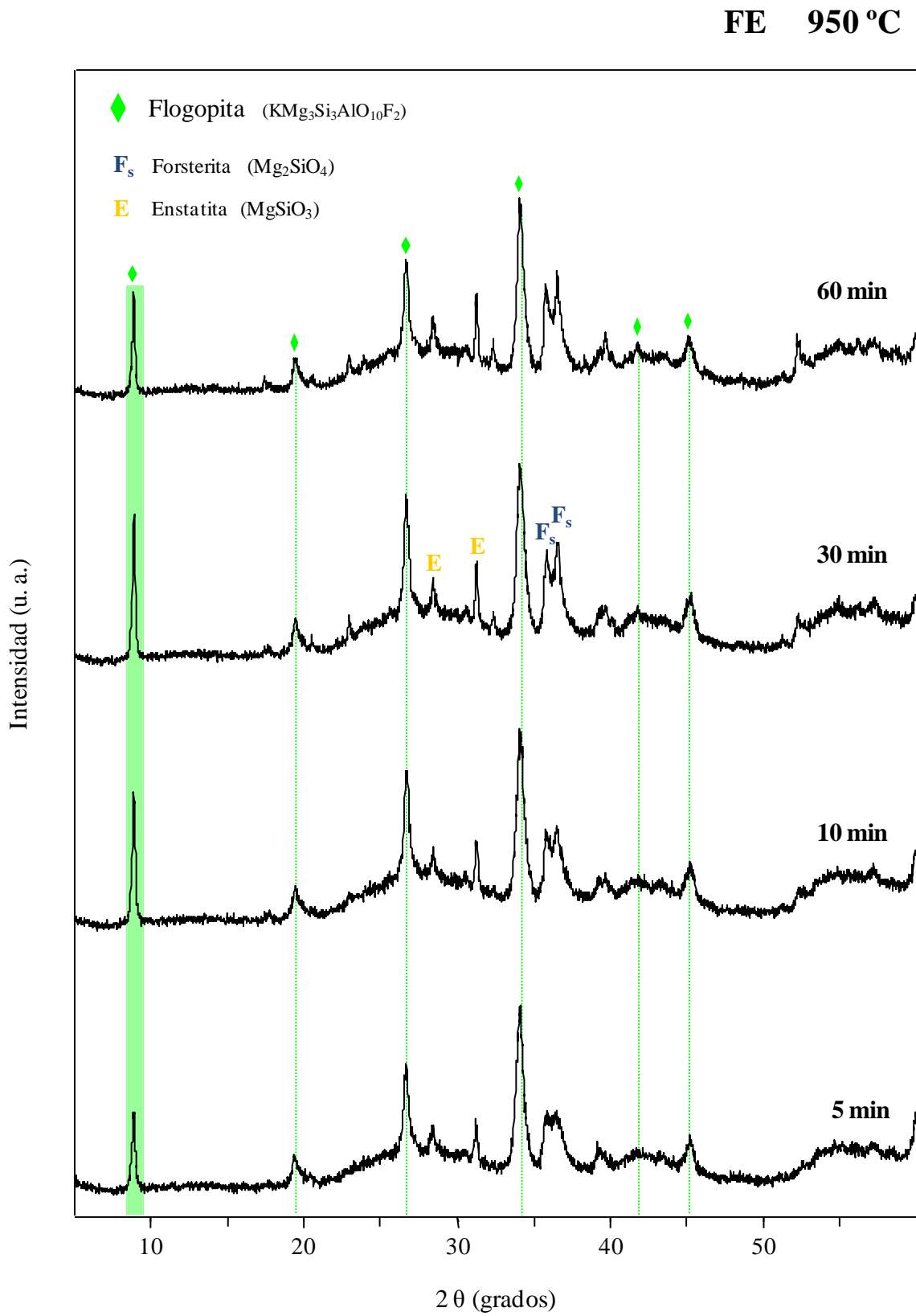


Figura 4.20. Difractogramas de muestras de vidrio FE tratadas a 950 °C a diferentes tiempos. Marcados los picos de difracción correspondientes a la fase cristalina F-flogopita.

FE 1100 °C

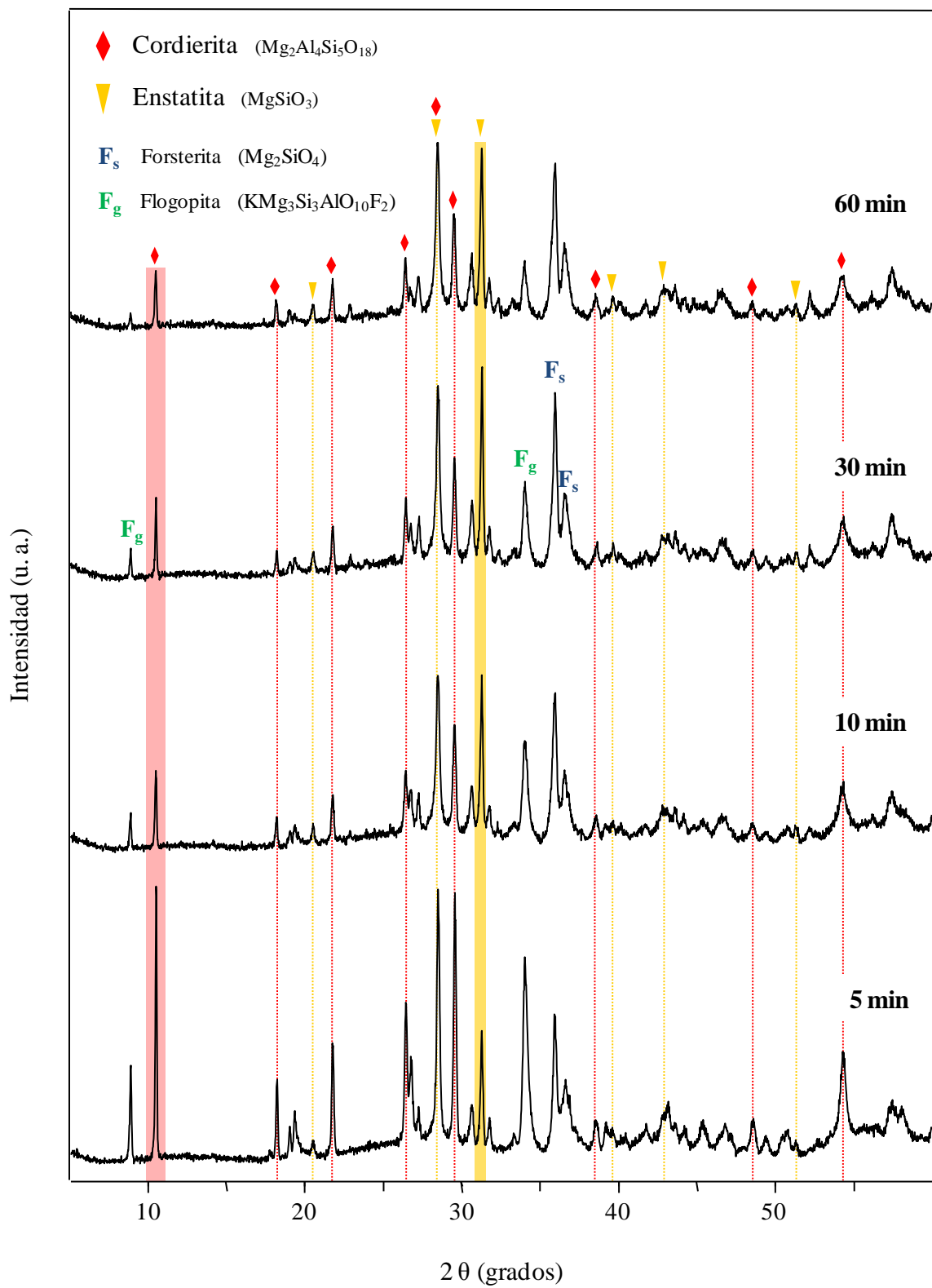


Figura 4.21. Difractogramas de muestras de vidrio FE tratadas a 1100 °C a diferentes tiempos. Marcados los picos de difracción correspondientes a la fases cristalinas cordierita y enstatita.

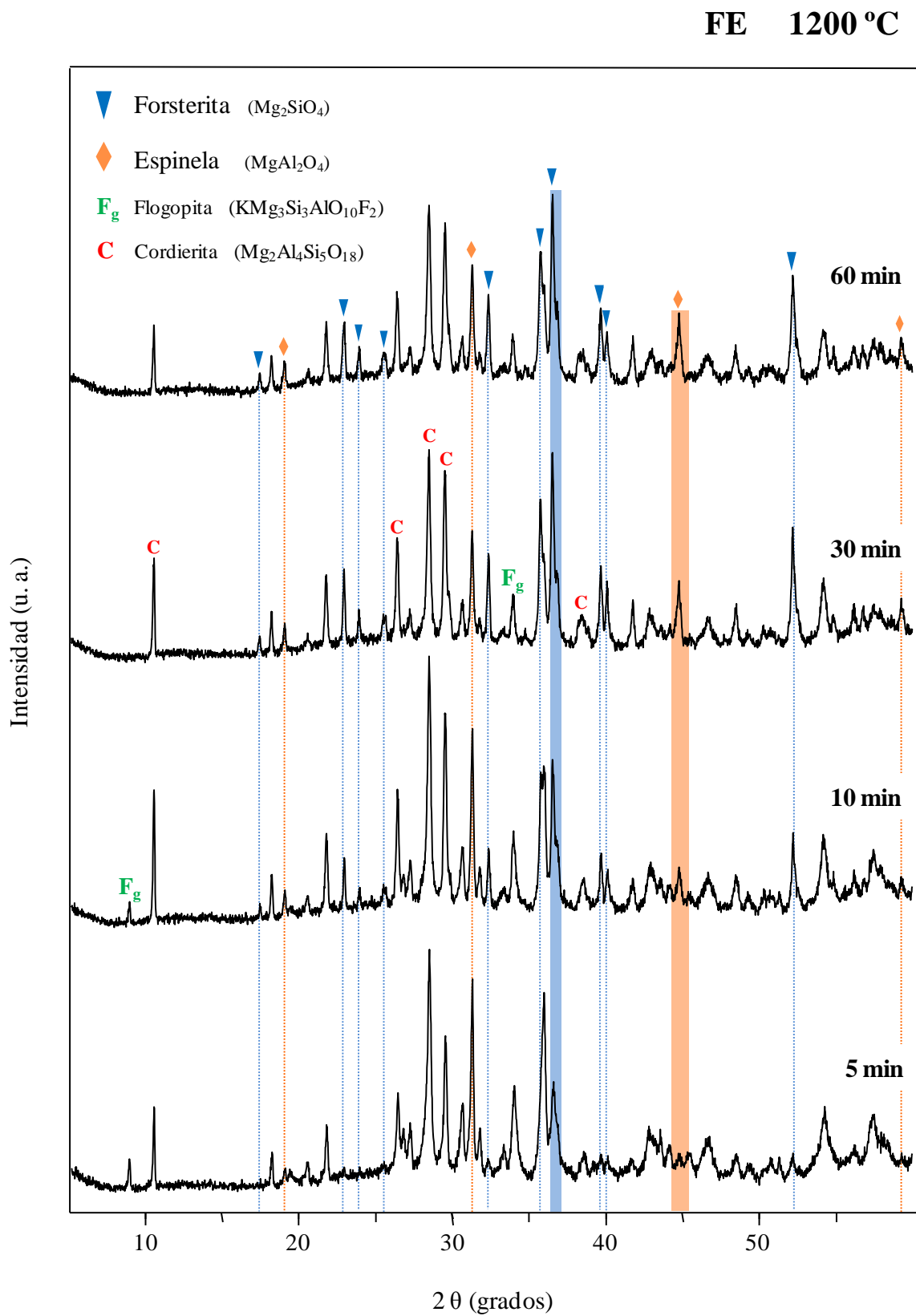


Figura 4.22. Difractogramas de muestras de vidrio FE tratadas a 1200 °C a diferentes tiempos. Marcados los picos de difracción correspondientes a las fases cristalinas forsterita y espinela.

La Figura 4.23 muestra las curvas de *isointensidad* determinadas para las diferentes fases cristalinas desarrolladas en los tratamientos térmicos del vidrio F10. De nuevo, la F-flogopita vuelve a ser la fase que se desarrolla desde temperaturas más bajas y en un mayor rango de temperaturas y tiempos dentro de los tratamientos realizados. La distribución de las intensidades de cristalización es similar a la observada en el vidrio FE, aunque con las zonas de máxima intensidad ligeramente desplazadas hacia tiempos más cortos y temperaturas más elevadas. Para esta frita, el tratamiento que presenta la máxima intensidad de cristalización de la F-flogopita corresponde a 1150 °C, 5min. Si se compara la intensidad relativa de cristalización de F-flogopita a esta temperatura, se puede apreciar el mayor gradiente de intensidades entre los tratamientos de 5 y 60 minutos, con una variación superior al 85 %.

La forsterita, sin embargo, presenta una distribución de intensidades prácticamente idéntica a la de la frita FE. La única diferencia es que la temperatura a la que comienza a desvitrificar esta fase es ~ 50 °C más elevada que en el caso del vidrio FE. La máxima cristalización tiene lugar a 1200 °C, con una variación de intensidad relativa de ~ 55 % entre los tratamientos de 5 y 60 minutos.

Los máximos absoluto y relativo de cristalización de la enstatita también se ven desplazados hacia tiempos más cortos y temperaturas más elevadas en el vidrio F10 respecto del vidrio FE. De esta forma, el máximo absoluto pasa a localizarse en el tratamiento de 1150 °C, 5 min, mientras que el máximo relativo se sitúa en el tratamiento de 1100 °C, 30 min, posición donde se encontraba el máximo absoluto en el caso de la frita FE. En este caso, la variación observada en el gradiente de intensidad es máxima (100 %), puesto que en el tratamiento a 1150 °C, 60 minutos no se detecta la formación de enstatita.

La distribución de intensidades en la cristalización de espinela en el vidrio F10 se produce también de forma análoga a la observada en el vidrio FE. Es una fase que se desarrolla a altas temperaturas, aunque en este caso comienza a detectarse por XRD a temperaturas ligeramente inferiores. Sin embargo, la posición de máxima intensidad de cristalización no cambia: 1200°C, 60 min. La variación en la intensidad relativa de cristalización a 1200 °C es de ~ 75 % entre los tratamientos de 5 y 60 minutos.

La principal diferencia entre las composiciones FE y F10 en cuanto a su cristalización, es que en esta última desvitrifica la fase leucita, en detrimento de la fase cordierita obtenida a partir del vidrio FE. La leucita es, al igual que la espinela, una fase de alta temperatura que en este caso cristaliza a partir de 1000 °C, y presenta su mayor intensidad de cristalización en el tratamiento a 1100 °C, 60 minutos. En este caso, la variación en la intensidad relativa de cristalización a 1100 °C es de ~ 90 % entre los tratamientos de 5 y 60 minutos.

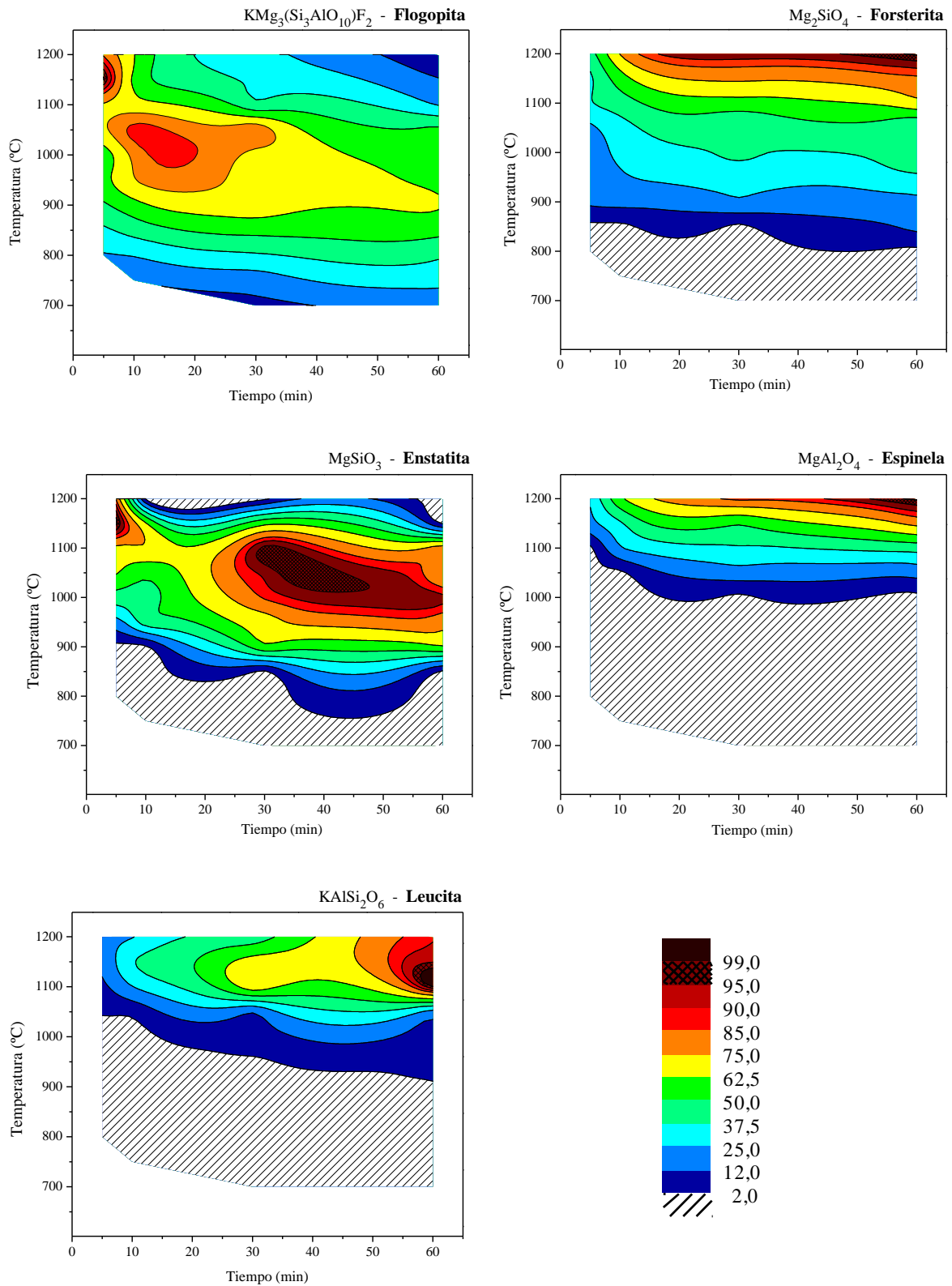


Figura 4.23. Diagramas de *isointensidades* de las fases cristalinas desarrolladas tras los tratamientos térmicos de las muestras de vidrio F10.

En la Figura 4.24 se muestran los difractogramas realizados a muestras del vidrio F10 tras los tratamientos térmicos a 1100 °C para diferentes tiempos de permanencia. En ella se destacan los picos de difracción correspondientes a la fase cristalina leucita, que alcanza su máximo desarrollo a esta temperatura. El pico seleccionado para la determinación de la variación de intensidades relativas se sitúa a $2\theta = 27,27^\circ$, correspondiente al de máxima intensidad de su patrón de difracción. En el tratamiento de 5 minutos la leucita apenas se detecta, mientras que a 60 minutos es la fase cristalina desarrollada en mayor extensión. El aumento en la proporción de leucita formada con el tiempo de tratamiento va acompañado de un incremento en la intensidad de los picos de difracción de forsterita, a la vez de una disminución considerable de la F-flogopita presente en la muestra. Como se ha comentado en la Fig. 4.23, la disolución de F-flogopita ($\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}\text{F}_2$) conforme aumenta el tiempo de permanencia libera iones K^+ y Mg^{2+} que se recombinan con iones de la fase amorfa, dando lugar a la formación de forsterita (Mg_2SiO_4) y leucita (KAlSi_2O_6).

En los tratamientos a 1150 °C las fases que presentan su máximo crecimiento son F-flogopita y enstatita. En la Figura 4.25 se representan los difractogramas correspondientes a los distintos tiempos ensayados. En este caso, el pico seleccionado para la determinación de la variación de intensidades relativas de la fase enstatita se sitúa a $2\theta = 28,31^\circ$. Al contrario de lo que ocurre con la fase leucita, la F-flogopita desarrolla su mayor intensidad de cristalización a tiempos cortos (5 min), y va disminuyendo según aumenta el tiempo de tratamiento. Hay que destacar que, aunque en esta composición se forma enstatita, lo hace como fase minoritaria en todos los tratamientos.

En la Figura 4.26 se representan los difractogramas correspondientes a los tratamientos de 1200 °C, en los que forsterita y espinela alcanzan su máxima intensidad de cristalización. Comparando esta figura con la Fig. 4.22, correspondiente al tratamiento equivalente para el vidrio FE, se puede observar que los picos de cristalización se intensifican y se estrechan ligeramente. En la composición F10, la no formación de la fase cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) permite un mayor desarrollo de forsterita (Mg_2SiO_4) y espinela (MgAl_2O_4).

Una característica común que se da en los tres tratamientos descritos es la disminución del fondo amorfo conforme aumenta el tiempo de tratamiento. Esto indica un aumento de la cristalinidad total de la muestra, independientemente de que alguna de las fases formadas (F-flogopita, enstatita) presente sus máximos de cristalización a tiempos cortos.

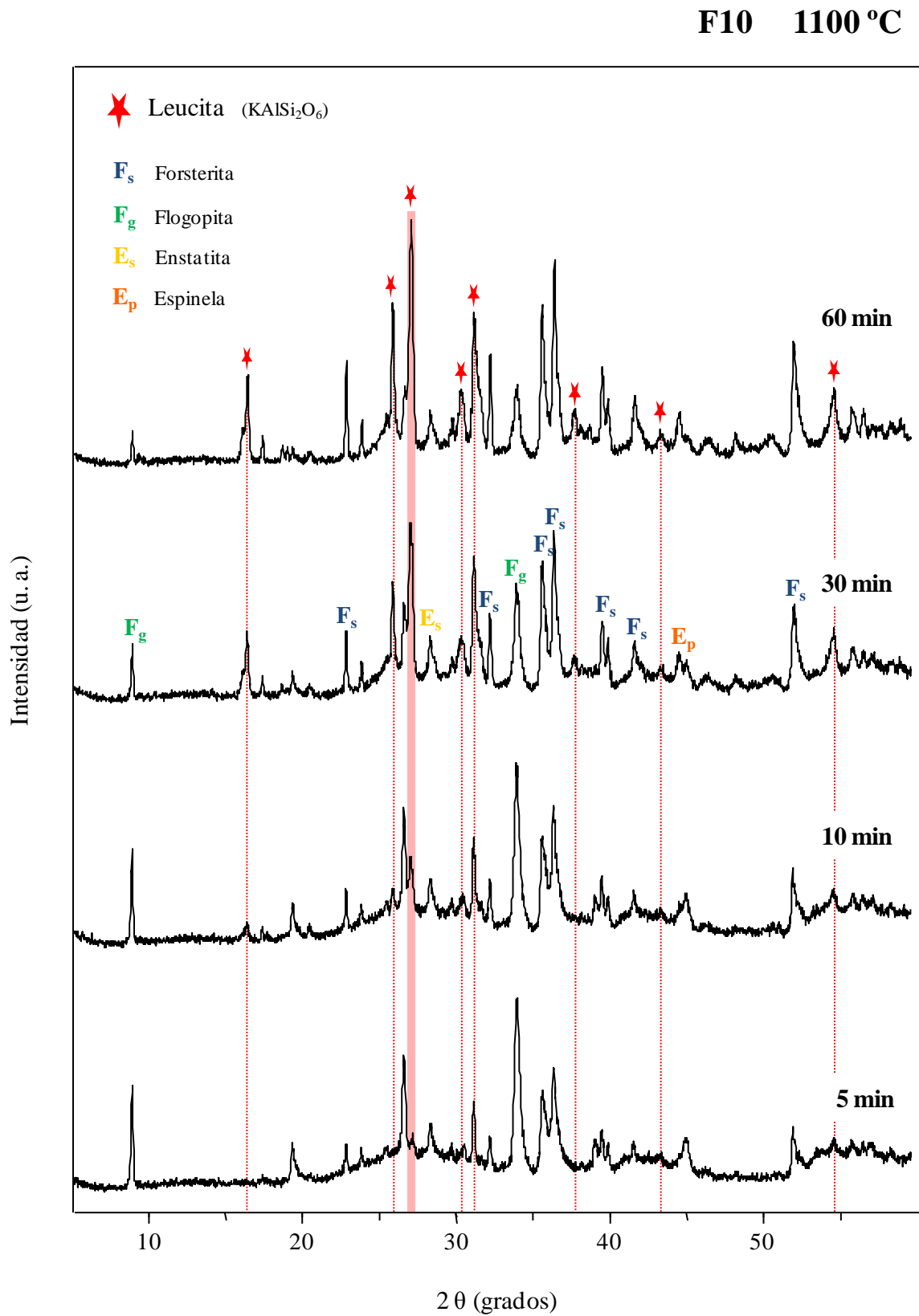


Figura 4.24. Difractogramas de muestras de vidrio F10 tratadas a 1100 °C a diferentes tiempos. Marcados los picos de difracción correspondientes a la fases cristalinas leucita.

F10 1150 °C

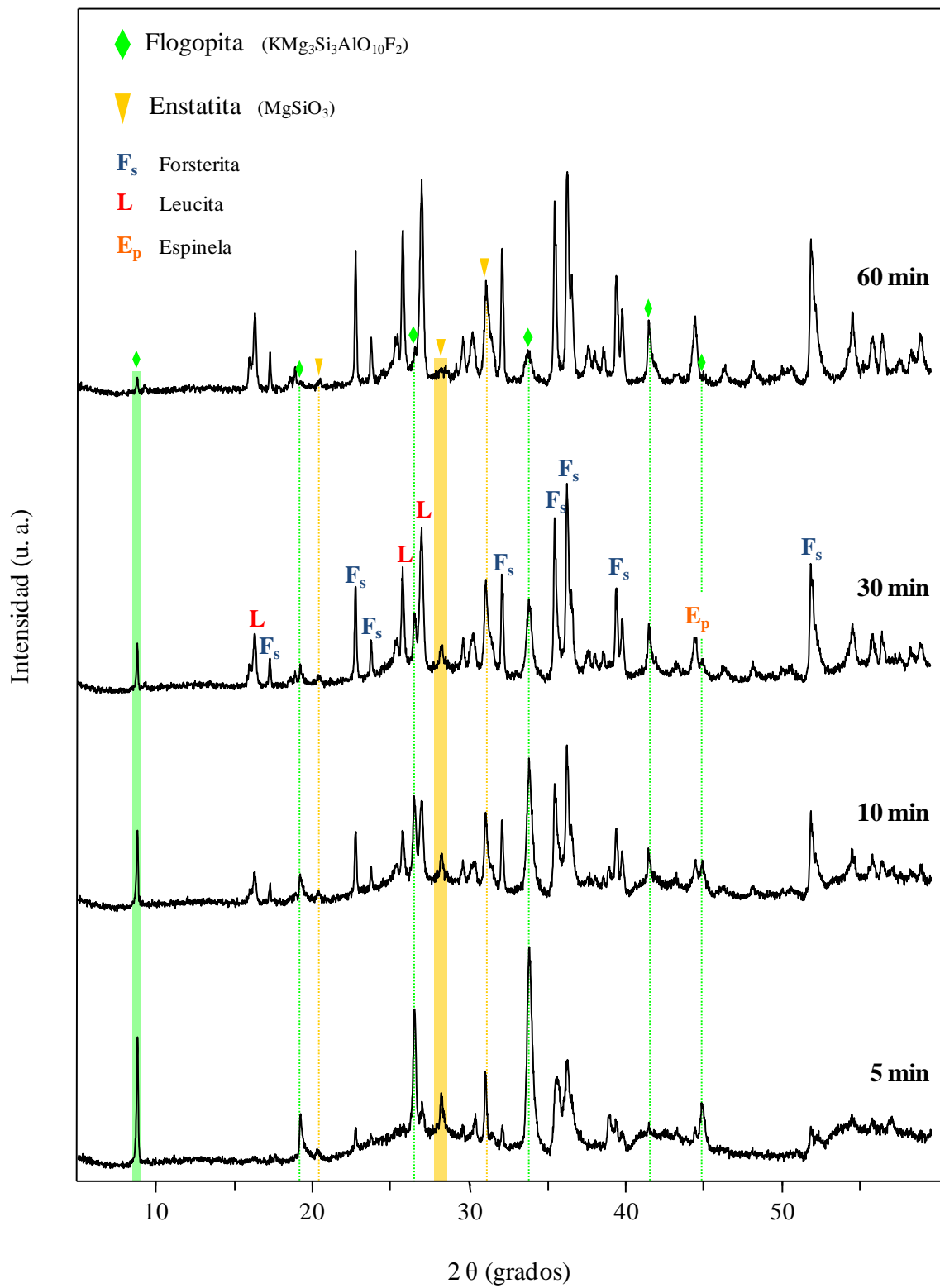


Figura 4.25. Difractogramas de muestras de vidrio F10 tratadas a 1150 °C a diferentes tiempos. Marcados los picos de difracción correspondientes a las fases cristalinas F-flogopita y enstatita.

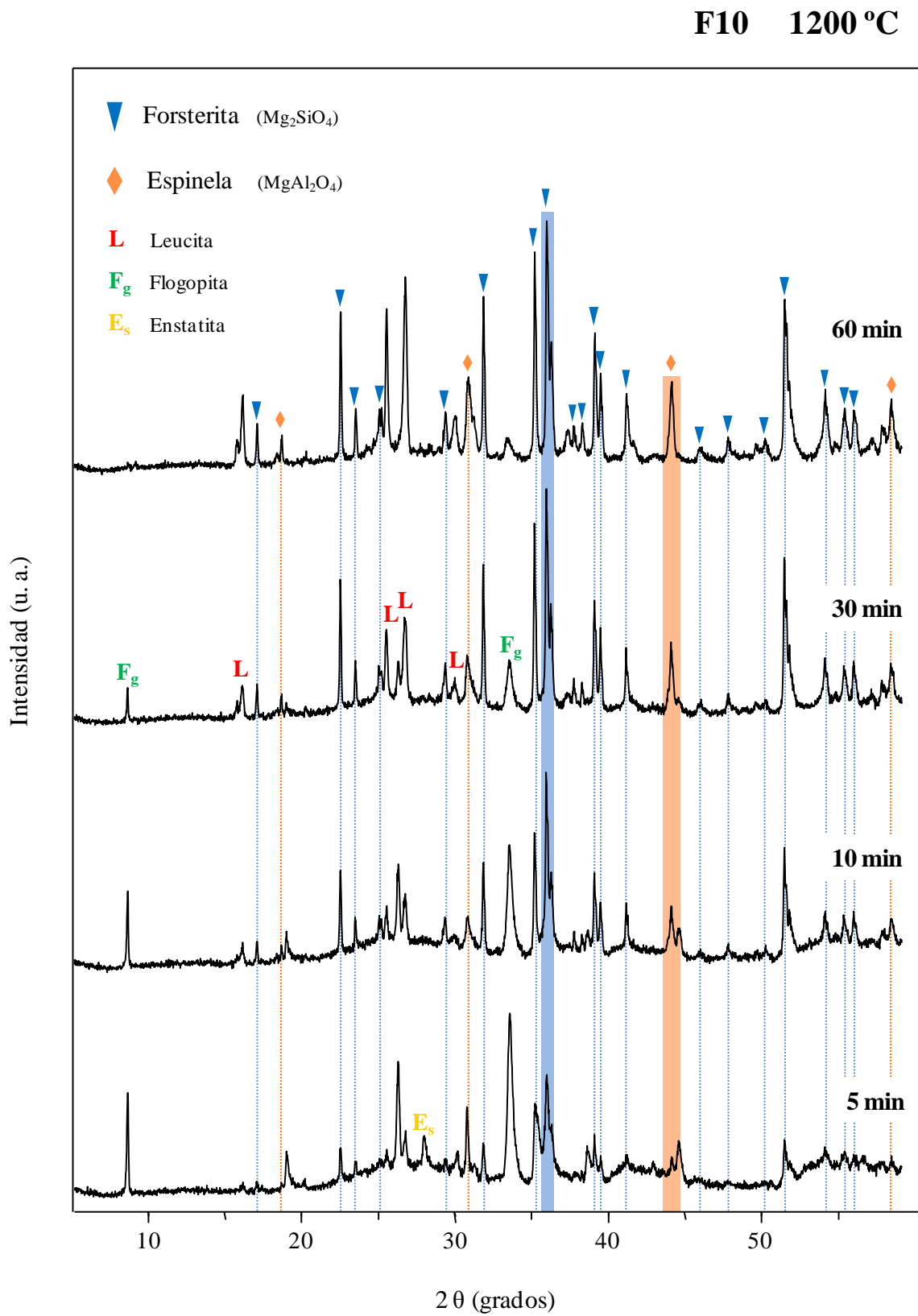


Figura 4.26. Difractogramas de muestras de vidrio F10 tratadas a 1200 °C a diferentes tiempos. Marcados los picos de difracción correspondientes a las fases cristalinas forsterita y espinela.

Las fases cristalinas identificadas tras los tratamientos de la composición con mayor contenido en flúor de la serie F-flogopita, F12 (Figura 4.27), son las mismas que las desarrolladas en el vidrio F10.

La F-flogopita sigue siendo la fase que cristaliza en un mayor rango de tiempo y temperatura, aunque éste está ligeramente reducido con respecto al de los vidrios FE y F10, con menor contenido en flúor. En este caso, la zona de mayor desarrollo de la F-flogopita se encuentra claramente situada a tiempo muy corto (5 min) y temperatura entre 1100 y 1150 °C. A la temperatura de máxima cristalización (1150 °C), el gradiente en la intensidad relativa es de ~ 85 % entre los tratamientos de 5 y 60 minutos.

El perfil de *isointensidades* de cristalización de la fase forsterita cambia ligeramente con respecto a los vidrios FE y F10. En primer lugar, la temperatura del tratamiento que da lugar a la máxima cristalización disminuye 50 °C con respecto a las composiciones anteriores. En segundo lugar, a diferencia de lo que ocurre en los vidrios FE y F10, en los que la máxima cristalización de forsterita se desarrolla en un amplio rango de tiempos, en el caso del vidrio F12, el intervalo de máxima intensidad se localiza en el tratamiento a 1150 °C, 60 min. En este caso, la variación de intensidad relativa entre los tratamientos de 5 y 60 minutos es de ~ 70 %.

La enstatita conserva la misma posición de máximos relativo (1150 °C, 5min) y absoluto (1100 °C, 30 min) de intensidades de cristalización que en el vidrio F10, aunque aquí el intervalo de temperaturas en que se sitúa la franja de mayor cristalización disminuye. Esto indica una cristalización mayoritaria restringida a un intervalo más pequeño y mejor definido que en el caso de la frita F10. Nuevamente, se observa una variación máxima (100 %) en el gradiente de intensidades relativas de cristalización a 1150 °C.

En líneas generales, la fase cristalina espinela presenta un perfil de *isointensidades* similar al de los vidrios FE y F10, aunque se amplía ligeramente la región de máxima cristalización a tiempos largos (1150-1200 °C, 60 min). La máxima variación en la intensidad relativa de cristalización (~ 70 %) tiene lugar entre los tratamientos de 5 y 60 minutos a 1150 °C.

La evolución de las intensidades de cristalización de la fase leucita presenta una tendencia análoga a la observada en la composición F10, con la particularidad de que en el vidrio F12 el grado de desvitrificación de esta fase a tiempos cortos aumenta, y la temperatura del máximo de cristalización (1150 °C) se incrementa en 50 °C respecto a la frita F10, manteniéndose la cristalización más favorecida a tiempos largos (60 min). La variación en el gradiente de intensidades relativas de cristalización a 1150 °C es de ~ 40 % entre los tratamientos de 5 y 60 minutos.

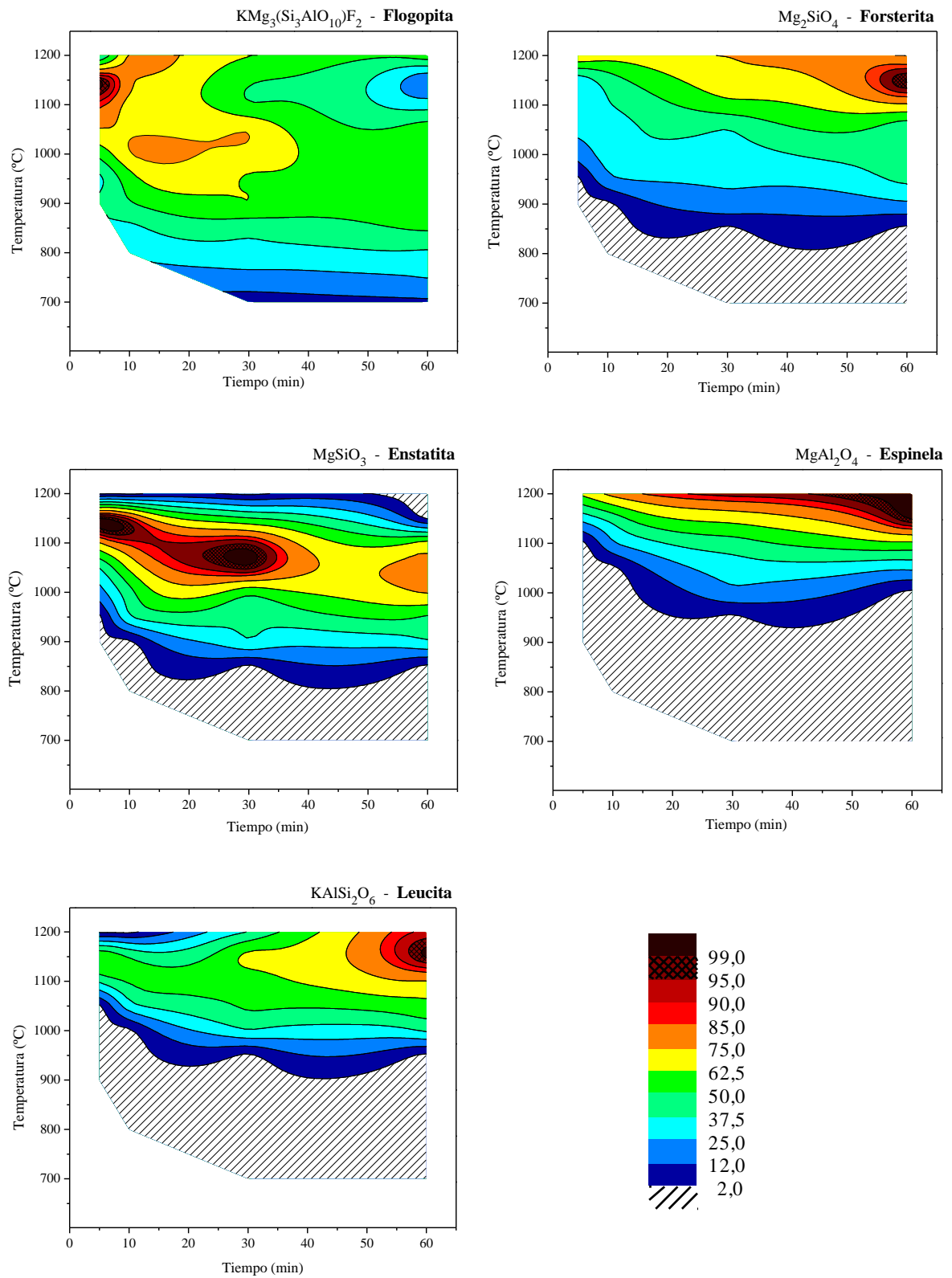


Figura 4.27. Diagramas de *isointensidades* de las fases cristalinas desarrolladas tras los tratamientos térmicos de las muestras de vidrio F12.

En el caso de los tratamientos térmicos realizados en el vidrio F12, todas las fases cristalinas desarrolladas exhiben su máxima intensidad de cristalización a la temperatura de 1150 °C. Las diferentes fases cristalinas se han representado de igual forma que en la frita F10, para evitar la acumulación de símbolos y facilitar su correlación.

En la Figura 4.28 se resaltan los picos de difracción correspondientes a la fase leucita. Si se compara con la Figura 4.24, se observa una importante disminución en la intensidad de cristalización de esta fase con respecto a la desarrollada cuando se parte del vidrio F10. De esta forma, la leucita es mayoritaria en el tratamiento que da lugar a su máxima formación en la composición F10, mientras que es una fase minoritaria cuando se desarrolla a partir del vidrio F12.

En la Figura 4.29 se han remarcado las fases cristalinas F-flogopita y enstatita. En el vidrio F10, el máximo desarrollo de estas fases tiene lugar a la misma temperatura que en la composición F12, por lo que si se compara esta figura con la Fig. 4.25, se puede evaluar la influencia del contenido en flúor en la cristalización de estas fases. Se observa que el pico característico de la F-flogopita alcanza mayores intensidades cuando se parte del vidrio F12. Dado que esta frita es la que contiene una proporción más elevada de flúor, y la fase F-flogopita la única que lo contiene, se pone de manifiesto que un aumento en dicho porcentaje de flúor favorece el aumento de la desvitrificación de la fase F-flogopita. Por otro lado, la variación en la composición no ejerce un efecto significativo sobre la intensidad de los picos de difracción de la fase enstatita.

Finalmente, en la Figura 4.30 se destacan los picos de difracción correspondientes a las fases forsterita y espinela. El aumento en la intensidad de cristalización de estas fases con el tiempo de permanencia es bastante claro, sobre todo para la fase forsterita. Comparando los tratamientos que dan lugar a la máxima intensidad de estas fases en los vidrios F10 y F12, se observa que su cristalización está ligeramente favorecida en la composición F12, donde el máximo desarrollo de estas fases tiene lugar a una temperatura 50 °C inferior.

Si se comparan los fondos amorfos en los difractogramas de las Figs. 4.25 y 4.29, se advierte que éstos son ligeramente menores en los correspondientes a la muestra F10, y que en ambos vidrios disminuyen conforme aumenta el tiempo de tratamiento. Esto indica que, globalmente, para los mismos tratamientos a esta temperatura (1150 °C), los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir del vidrio F10 deberían contener un mayor volumen de cristales. Sin embargo, como se ha dicho anteriormente, la fase F-flogopita se desarrolla con mayor intensidad a partir de la frita F12. Precisamente esto podría explicar el ligero aumento en el fondo amorfo de los difractogramas del vidrio F12 respecto de los de la composición F10. La F-flogopita emplea, en mayor o menor cantidad, todos los elementos presentes en el vidrio de

partida (K, Mg, Si, Al, O y F). Como se vio en el Apdo. 4.1, las proporciones teóricas de estos elementos sufren modificaciones tras la fusión, siendo el flúor el que disminuye su presencia en el vidrio final en mayor medida. A lo largo del proceso de cristalización, el flúor sería el *reactivo limitante*, formando parte casi exclusivamente de la fase F-flogopita, cuya formación está además bastante favorecida a tiempos cortos desde un punto de vista termodinámico. Aun así, de los tres vidrios estudiados en este capítulo, es F12 el que contiene mayor proporción de flúor, dando lugar al desarrollo de mayor volumen de cristales de F-flogopita. Esta fase se estaría formando hasta que prácticamente no hubiese disponibilidad de flúor en el vidrio. Cuanta más cantidad de F-flogopita se forma, más iones se consumen, quedando menor cantidad de ellos disponible para que cristalicen el resto de fases y, en consecuencia, mayor proporción amorfa residual en el material. Por otro lado, la fase F-flogopita al disolverse con el tiempo de tratamiento, liberaría un mayor número de iones que favorecería la formación de nuevas fases cristalinas. En este caso, las fases espinela y forsterita son las que aumentan significativamente la intensidad de sus picos, y por tanto su grado de cristalización. De igual forma, la fase amorfa residual de los vitrocerámicos obtenidos tras largos tiempos de tratamiento debería ser más rica en flúor que la fases vítrea remanente tras un proceso de desvitrificación a tiempos cortos.

F12 1150 °C

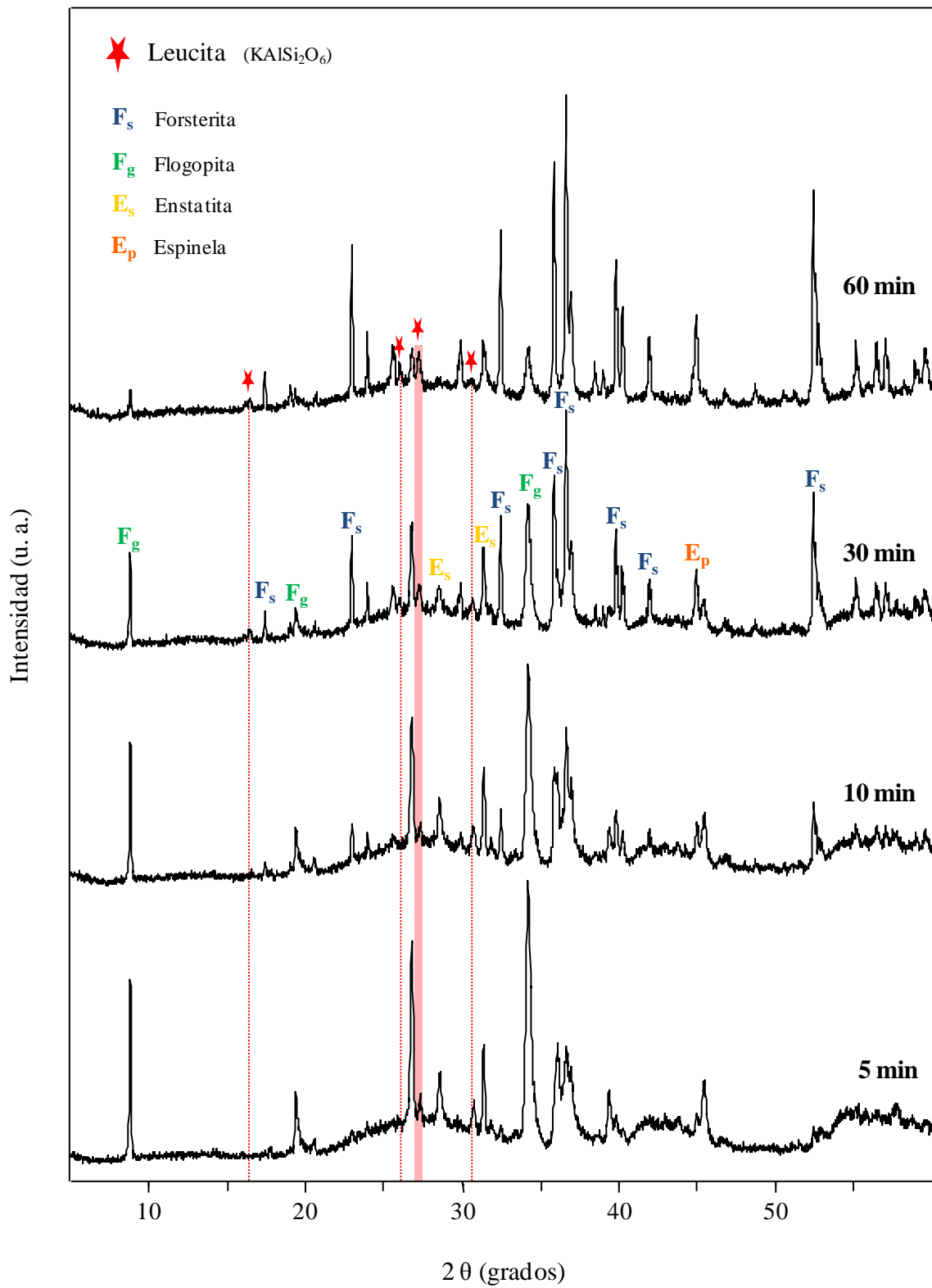


Figura 4.28. Difractogramas de muestras de vidrio F12 tratadas a 1150 °C a diferentes tiempos. Marcados los picos de difracción correspondientes a las fases cristalinas leucita.

F12 1150 °C

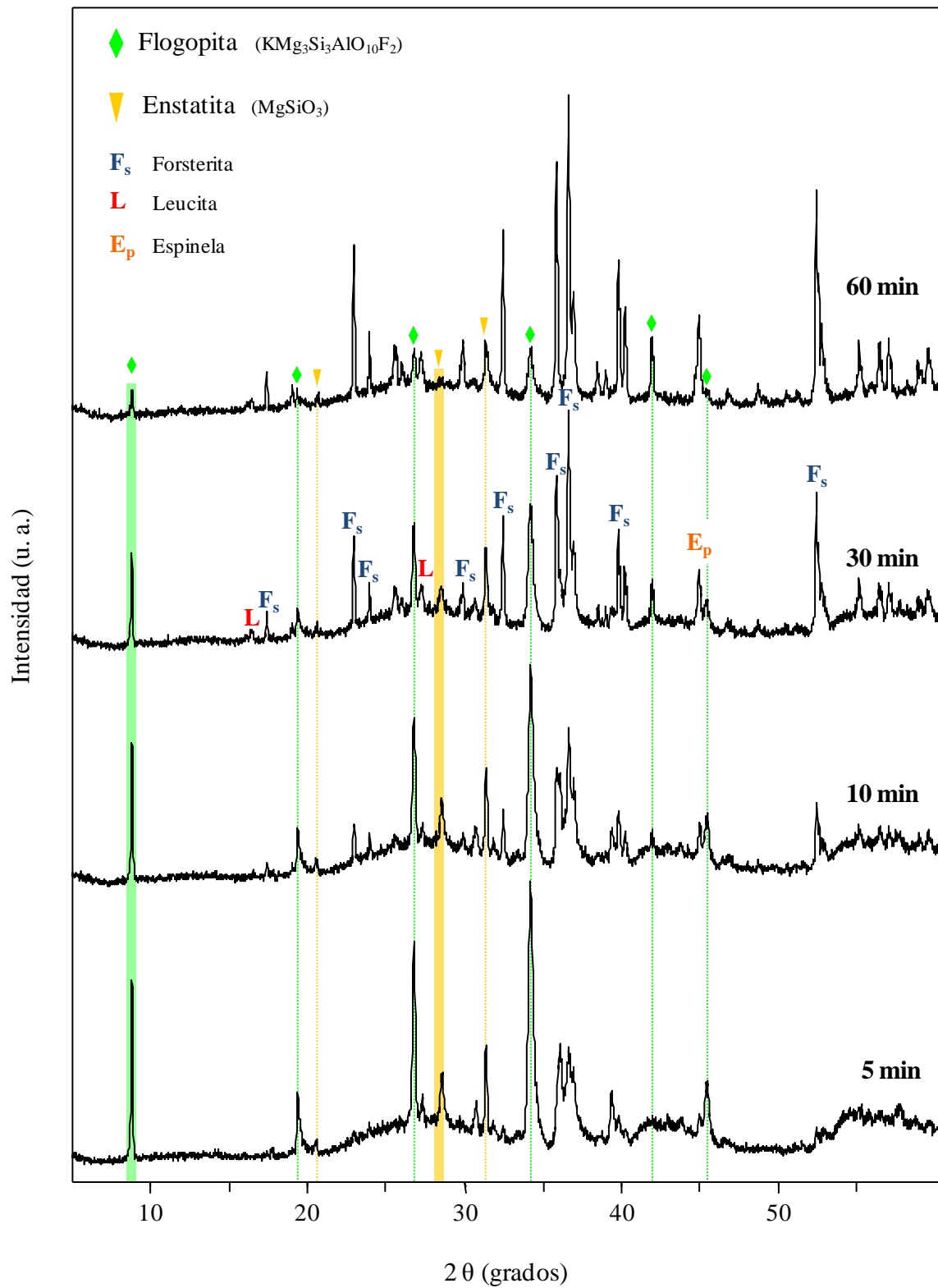


Figura 4.29. Difractogramas de muestras de vidrio F12 tratadas a 1150 °C a diferentes tiempos. Marcados los picos de difracción correspondientes a la fases cristalinas F-flogopita y enstatita.

F12 1150 °C

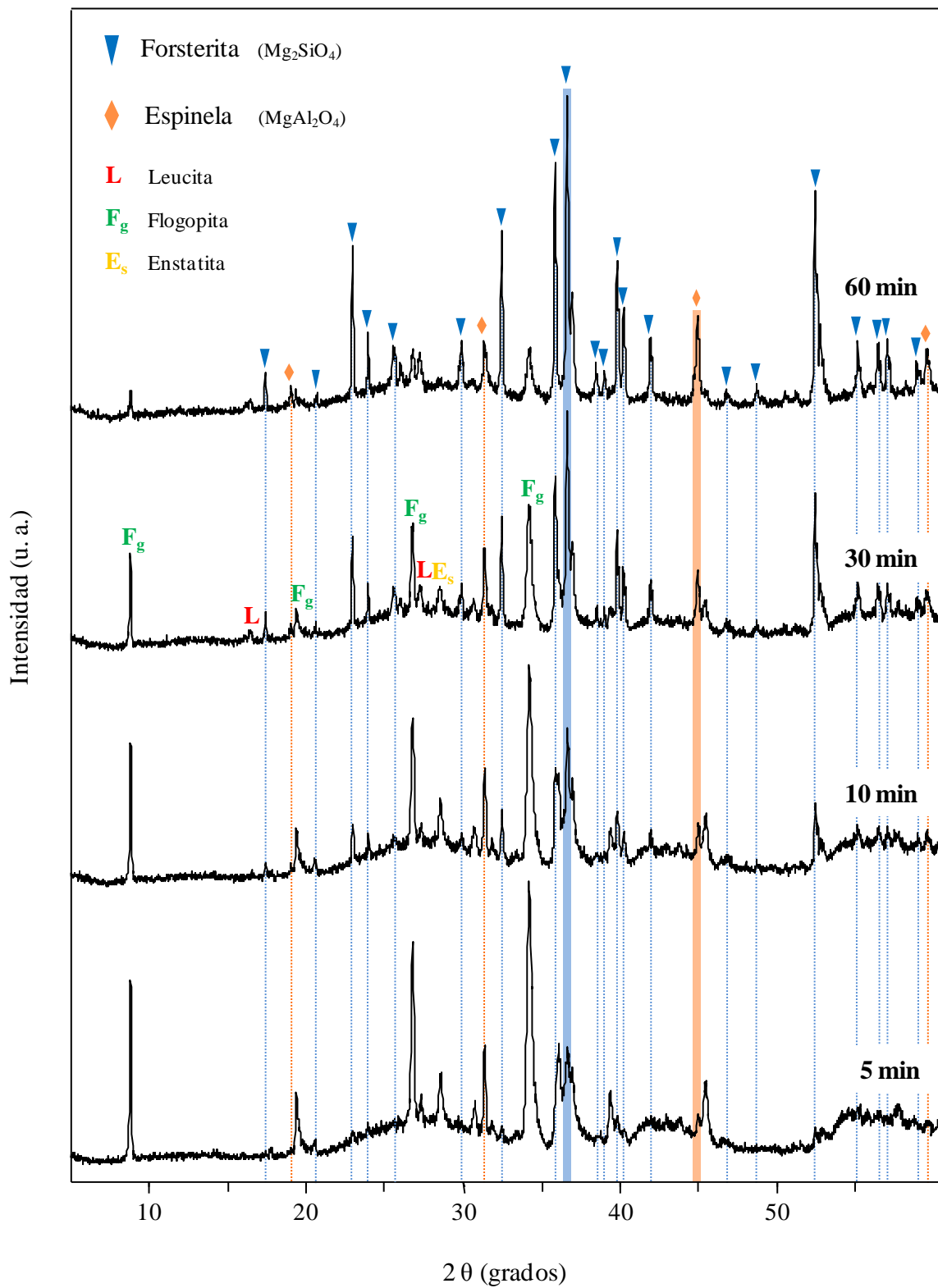


Figura 4.30. Difractogramas de muestras de vidrio F12 tratadas a 1150 °C a diferentes tiempos. Marcados los picos de difracción correspondientes a la fases cristalinas forsterita y espinela.

Tomando los datos de intensidades de los picos de difracción a $2\theta = 8,88^\circ$ de la F-flogopita y referenciándolos al máximo absoluto, se puede hacer una comparativa de cómo se desarrolla la cristalización de esta fase dependiendo del contenido en flúor de los vidrios de partida (Figura 4.31). En este caso se observa que la composición que da lugar a una mayor cristalización de F-flogopita es la de mayor contenido en flúor, F12. El correspondiente diagrama de intensidades queda igual, mientras que los homólogos obtenidos a partir de los vidrios FE y F10, aunque conservan en líneas generales sus siluetas iniciales, sus intensidades se ven disminuidas.

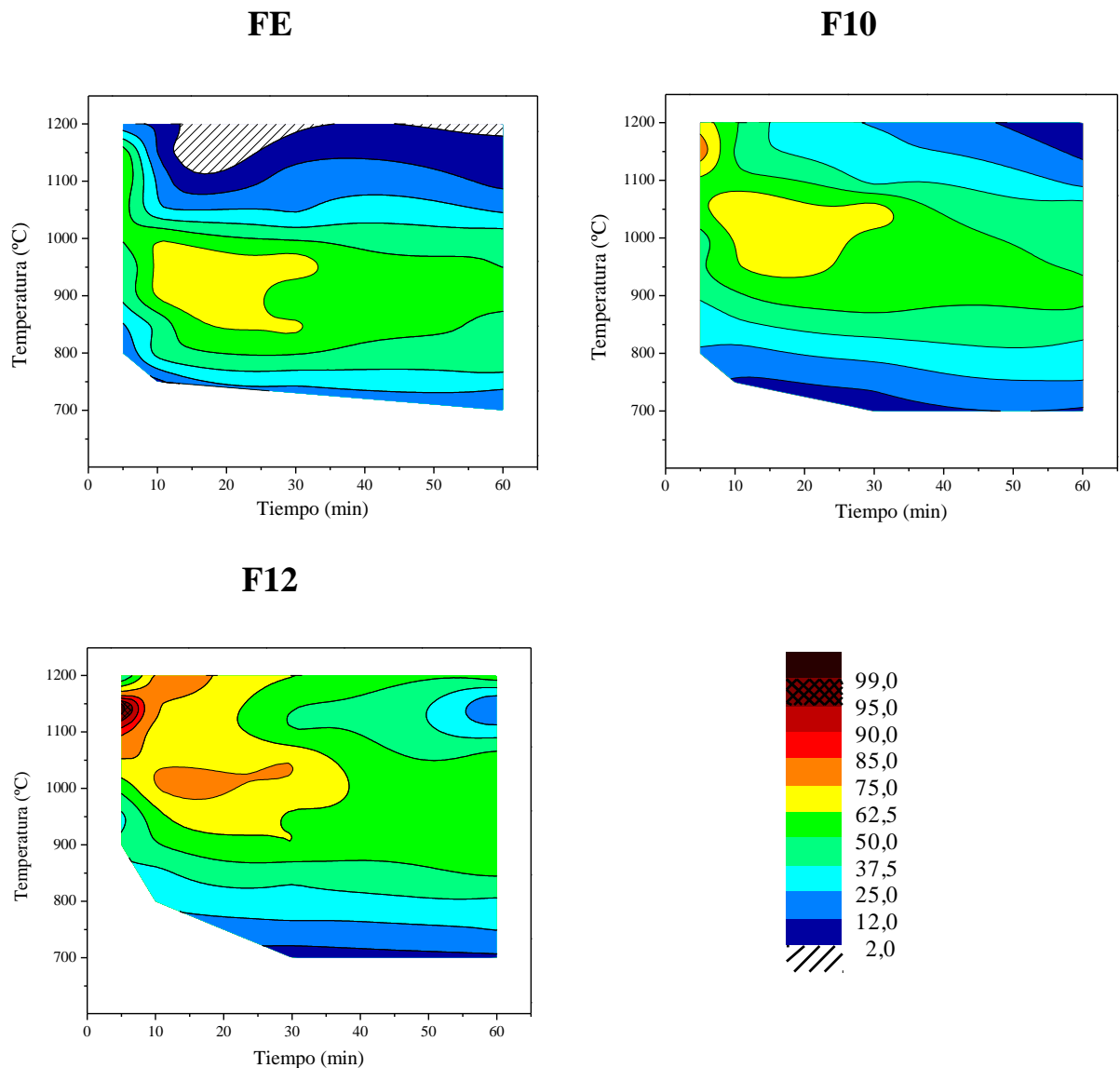


Figura 4.31. Diagramas de *isointensidades* de la fase cristalina F-flogopita desarrollada tras los tratamientos térmicos en las muestras de vidrio FE, F10 y F12 y referenciados al valor máximo absoluto de intensidad en la cristalización.

4.6. Estudio microestructural

La identificación mediante FESEM de las diferentes fases cristalinas formadas en los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de los vidrios de la serie F-flogopita ha sido compleja, ya que en general, las distintas fases desarrollan cristales de pequeño tamaño, lo que dificulta su diferenciación mediante análisis EDS. Como se acaba de ver en su estudio mineralógico, todas las fases cristalinas desarrolladas en el vidrio F12 exhiben su máxima intensidad de cristalización a la temperatura de 1150 °C, detectándose una evolución con el tiempo, en cuanto al porcentaje y distribución de fases. Esta variación también ha sido observada en el estudio microestructural. Así, en la Figura 4.32 se muestran micrografías de bajos aumentos de los materiales vitrocerámico resultantes de someter a una muestra de polvo ($< 63 \mu\text{m}$) de vidrio F12 a tratamientos térmicos a 1100°C, 5 y 60 minutos. Como se ha visto en las Figs. 4.5-4.7, las curvas de DSC de los vidrios de la serie F-flogopita muestran la formación de fases líquidas a $T^a > 1200^\circ\text{C}$, lo que indica una elevada refractariedad. En consecuencia, durante los tratamientos térmicos realizados tiene lugar la desvitricación de las partículas de vidrio, pero no su sinterización. En la Figura 4.32 (a) se observan claramente las partículas dispersas en una matriz polimérica más oscura, ya que para facilitar su observación por FESEM, estos materiales se han dispersado en Araldite[®]. Al aumentar el tiempo de permanencia a 1100°C, las partículas más pequeñas se fusionan entre ellas y el grado de sinterización mejora ligeramente (Figura 4.32 (b)), aunque sigue sin ser suficiente como para obtener materiales densos. Lo que se observa claramente es un cambio en la microestructura con el tiempo de tratamiento, especialmente en las partículas más grandes. Así, tras el tratamiento de 5 minutos, las partículas de vidrio muestran una microestructura muy homogénea, sin que se aprecien diferencias entre la superficie y el volumen interior de la partícula. Por el contrario, al prolongarse el tiempo de tratamiento hasta 60 minutos, el interior de las partículas muestra una morfología similar a la observada tras el tratamiento de 5 minutos, pero se diferencia una región cercana a la superficie que presenta diferente microestructura.

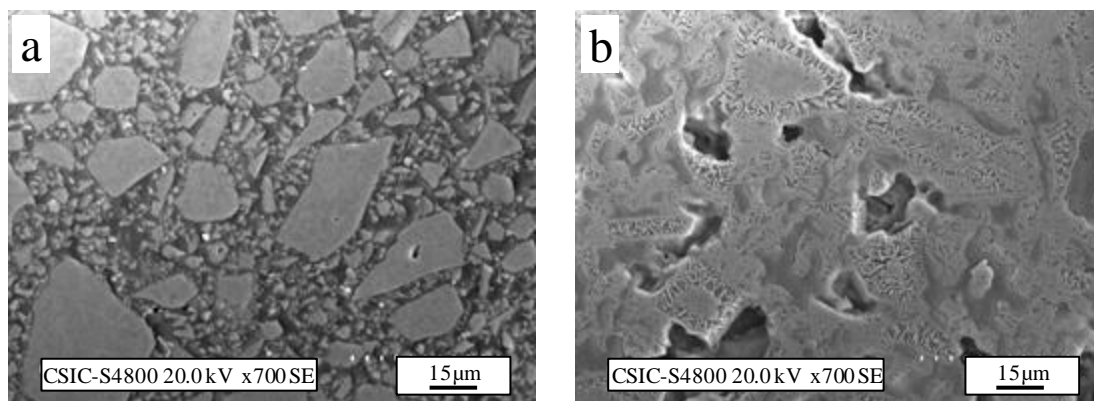


Figura 4.32. Micrografías de bajos aumentos de los materiales vitrocerámico resultantes de someter a una muestra de polvo ($< 63\mu\text{m}$) de vidrio F12 a tratamientos térmicos a 1100°C durante a) 5 minutos y b) 60 minutos.

La Figura 4.33 muestra en detalle la microestructura de las partículas de vidrio F12 tras el tratamiento a 1100°C , 5 min y la Tabla 4.7 recoge los análisis EDS realizados en las diferentes fases identificadas. Se observan cristales con dos morfologías diferentes. Por una parte cristales con sección en forma de tablón (Tabla 4.7 (1)) que se distribuyen aleatoriamente por todo el volumen de la partícula. La anchura de estos cristales se encuentra en el intervalo 250-450 nm y su longitud no se puede determinar con precisión debido al elevado grado de conectividad que presentan. Estos cristales son los más abundantes en la muestra, por lo que se pueden relacionar con la fase F-flogopita que según la Fig. 4.27 es la fase mayoritaria tras el tratamiento a 1100°C , 5 min. Por otro lado, en la Fig. 4.33 también se observan pequeños cristales de sección cuadrada (Tabla 4.7 (2)) y tamaño variable en el intervalo 150-300 nm, que se desarrollan adosados a los cristales de F-flogopita y que deben corresponder a las fases minoritarias enstatita o forsterita, aunque el análisis microestructural de las partículas tras el tratamiento de 1100°C , 60 minutos permite asociar los pequeños cristales de sección cuadrada a la fase enstatita. En la Fig. 4.33 se muestra también la morfología de la fase vítrea residual (Tabla 4.7 (3)), compuesta por corpúsculos nanométricos ($< 100\text{ nm}$) que deben ser gotas de separación de fases o núcleos cristalinos. El alto grado de cristalización y el pequeño tamaño de los cristales desarrollados ($< 1\mu\text{m}$) imposibilitan su identificación mediante análisis EDS (Tabla 4.7 (3)) ya que los análisis semicuantitativos realizados en una fase registran la contribución de las fases adyacentes.

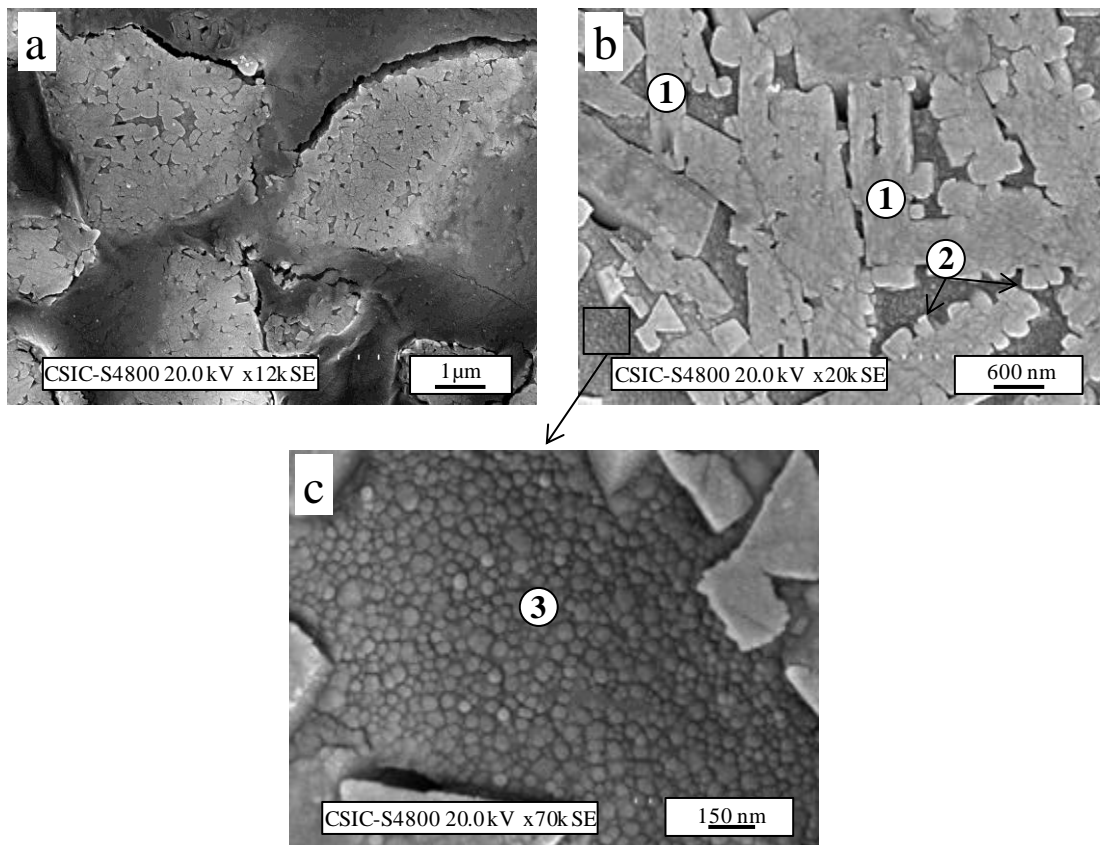


Figura 4.33. Microestructura de las diferentes fases observadas en el material vitrocerámico resultante de someter a una muestra de polvo (< 63 μm) de vidrio F12 a un tratamiento térmico a 1100 $^{\circ}\text{C}$, 5 min.

Tabla 4.7. Análisis semicuantitativo realizado por EDS en las diferentes fases cristalinas y fase vítrea residual de los materiales vitrocerámicos obtenidos por tratamiento térmico de polvo (< 63 μm) de vidrio F12 a 1100 $^{\circ}\text{C}$ durante 5 minutos.

Tratamiento	Zona	Fase cristalina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	F ₂
1100 $^{\circ}\text{C}$, 5 min	1	F-flogopita	43,04	20,44	23,72	9,14	3,66
	2	Enstatita	45,51	22,01	22,33	7,68	2,46
	3	Fase amorfa residual	46,78	22,04	19,41	9,02	2,75

En la Figura 4.34 se muestra en detalle la microestructura de las partículas de vidrio F12 tras el tratamiento a 1100 $^{\circ}\text{C}$, 60 min. Los análisis EDS realizados en las diferentes fases identificadas se recogen en la Tabla 4.8. En las partículas de mayor tamaño (Fig. 4.34 (a)) se observa una parte central compuesta por cristales nanométricos con morfología en forma de escamas (Tabla 4.8 (1)), similares a los cristales de F-flogopita vistos en el tratamiento a 1100 $^{\circ}\text{C}$, 5 min. El análisis por mapping (Fig. 4.34 (b)) permite apreciar que una distribución desigual de

cationes entre los diferentes cristales. Así, el flúor se concentra principalmente en la zona en la que se acumulan los cristales de F-flogopita. El magnesio aparece mayoritariamente en la superficie de la partícula y en los cristales de mayor tamaño cercanos a ella. Estos cristales tienen forma de tablón (Fig. 4.34 (c), Tabla 4.8 (2)) y sus dimensiones se encuentran en los intervalos 200-400 nm de espesor, 1-2 μm de anchura y 5-7 μm de longitud. Estos cristales se pueden relacionar con la fase forsterita que según la Fig. 4.27 es la fase mayoritaria tras el tratamiento a 1100 $^{\circ}\text{C}$, 60 min. Por su parte, el aluminio predomina en los pequeños cristales octaédricos (< 1 μm) que se encuentran entremezclados con la forsterita (Fig. 4.34 (c), Tabla 4.8 (3)) y que muestran el hábito característico de los cristales de espinela.

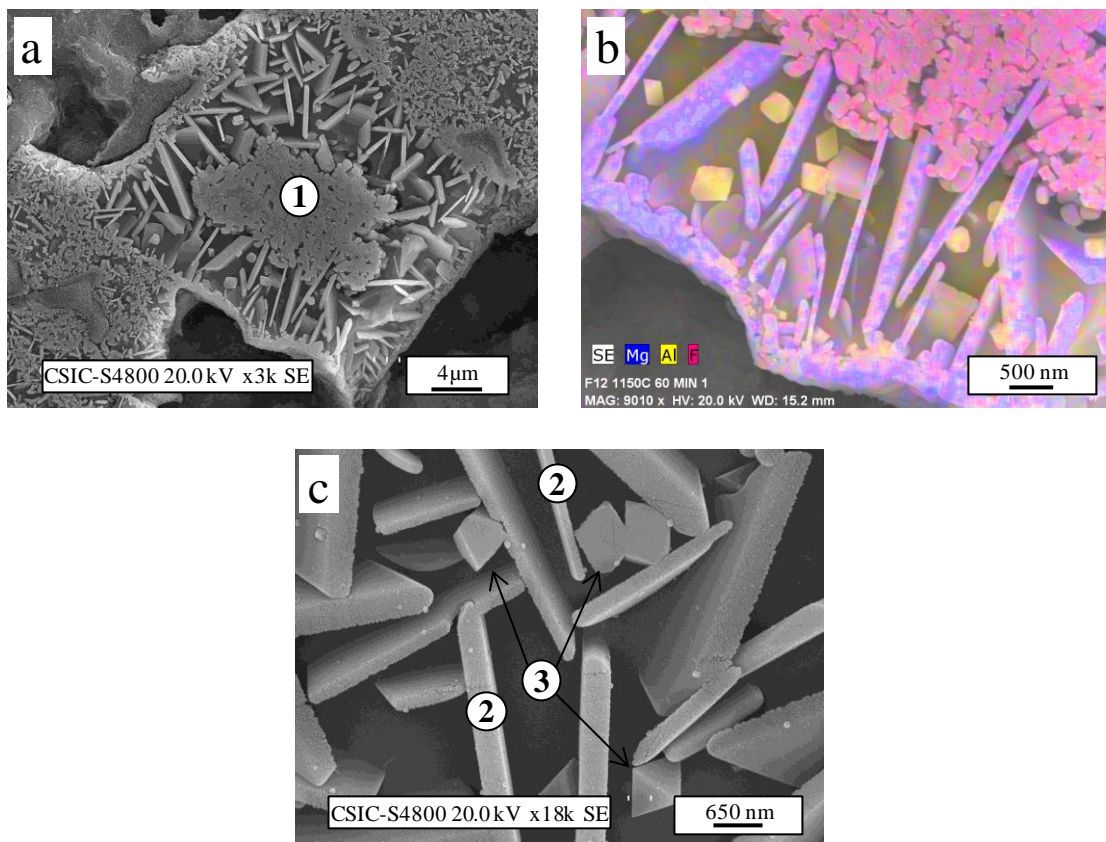


Figura 4.34. Microestructura de las diferentes fases observadas en el material vitrocerámico resultante de someter a una muestra de polvo (< 63 μm) de vidrio F12 a un tratamiento térmico a 1100 $^{\circ}\text{C}$, 60 min.

Tabla 4.8. Análisis semicuantitativo realizado por EDS en las diferentes fases cristalinas presentes en los materiales vitrocerámicos obtenidos por tratamiento térmico de polvo (< 63 μm) de vidrio F12 a 1100 $^{\circ}\text{C}$, 60 min.

Tratamiento	Zona	Fase cristalina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	F ₂
1100 $^{\circ}\text{C}$, 60 min	1	F-flogopita	39,81	17,80	25,87	12,37	4,15
	2	Enstatita	43,27	14,05	34,08	7,41	1,19
	3	Espinela	35,50	32,26	23,49	7,50	1,25

En el vidrio FE, el tratamiento térmico promueve además la cristalización de cordierita, una fase de alta temperatura que se empieza a detectar en los difractogramas de los vidrios tratados a partir de 1050 $^{\circ}\text{C}$ (Fig. 4.19). Esta fase se desarrolla mayoritariamente en un intervalo reducido de temperaturas (1100-1150 $^{\circ}\text{C}$) a tiempo de tratamiento muy corto (5 min). La Figura 4.35 muestra diversas micrografías de la microestructura observada en las partículas de vidrio FE tras el tratamiento a 1150 $^{\circ}\text{C}$, 5 min y la Tabla 4.9 recoge los análisis EDS realizados en las diferentes fases identificadas. Las fases cristalinas mayoritarias identificadas en este material son F-flogopita, enstatita y cordierita (Fig. 4.19). Al igual que en los tratamientos anteriores, los cristales de F-flogopita (Fig. 4.35 (a), Tabla 4.9 (1)) tienen una morfología en forma de escamas de pequeño tamaño. Este tratamiento térmico da también lugar al desarrollo de cristales prismáticos (Fig. 4.35 (b), Tabla 4.9 (2)) cuya sección transversal tiene un tamaño de 450-650 nm, y en la micrografía se observa el crecimiento de pequeños cristales laminares (Fig. 4.35 (b), Tabla 4.9 (3)) que se desarrollan a partir de los vértices de estos cristales y que muestran un enriquecimiento en flúor (Fig. 4.35 (c)). Esta agrupación cristalina únicamente se ha detectado en este tratamiento específico del vidrio FE. Sin embargo, se observará con más frecuencia en el estudio microestructural de los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de los vidrios de la serie richterita (Apdo. 5.7), en donde será posible asociar los cristales prismáticos a la fase enstatita y los cristales laminares a una mica. Finalmente, en las Fig. 4.35 (d, e) se muestra un detalle de la microestructura de la fase intercristalina. Se observa que está compuesta por pequeños cristales de tamaño inferior a 400 nm y que muestran el hábito pseudo hexagonal característico de los cristales de cordierita, por lo que podría tratarse de esta fase que también está presente en el material vitrocerámico obtenido tras el tratamiento a 1150 $^{\circ}\text{C}$, 5 min de las partículas de vidrio FE.

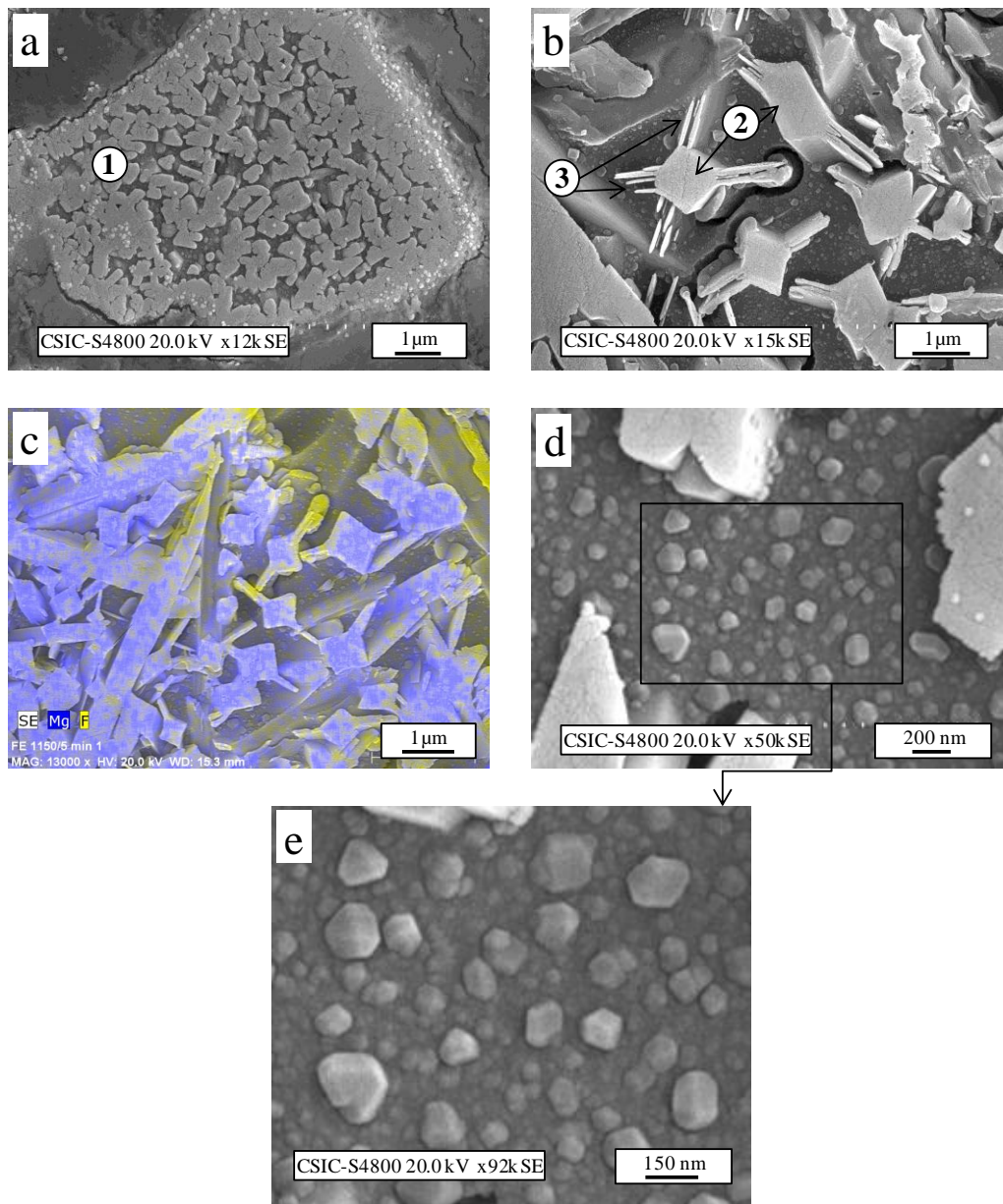


Figura 4.35. Microestructura de las diferentes fases observadas en el material vitrocerámico resultante de someter a una muestra de polvo ($< 63 \mu\text{m}$) de vidrio FE a un tratamiento térmico a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 min.

Tabla 4.9. Análisis semicuantitativo realizado por EDS en las diferentes fases cristalinas presentes en los materiales vitrocerámicos obtenidos por tratamiento térmico de polvo ($< 63 \mu\text{m}$) de vidrio FE a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 min.

Tratamiento	Zona	Fase cristalina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	F ₂
1150 °C, 5 min	1	F-flogopita	44,79	21,59	21,17	8,45	3,99
	2	Enstatita	57,28	15,99	22,17	2,30	2,25
	3	Mica	58,66	18,35	17,71	3,01	2,28

En los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir del vidrio F10, además la cristalización de las fases cristalinas anteriores, el tratamiento térmico promueve el desarrollo de leucita, que al igual que la cordierita es una fase de alta temperatura pero que en este caso, presenta las máximas intensidades de cristalización a tiempos largos (Fig. 4.23). La Figura 4.36 muestra la microestructura observada en las partículas de vidrio F10 tras el tratamiento a 1150 °C, 60 min. Las fases cristalinas mayoritarias identificadas en este material son leucita y forsterita, junto con F-flogopita y enstatita con menor grado de cristalización. En las micrografías se detectan cristales cuya morfología y aspecto concuerdan con las fases forsterita, F-flogopita y enstatita observadas con anterioridad. Sin embargo, no ha sido posible identificar una fase que por su hábito cristalino, o por su análisis EDS, pueda asociarse a la fase leucita.

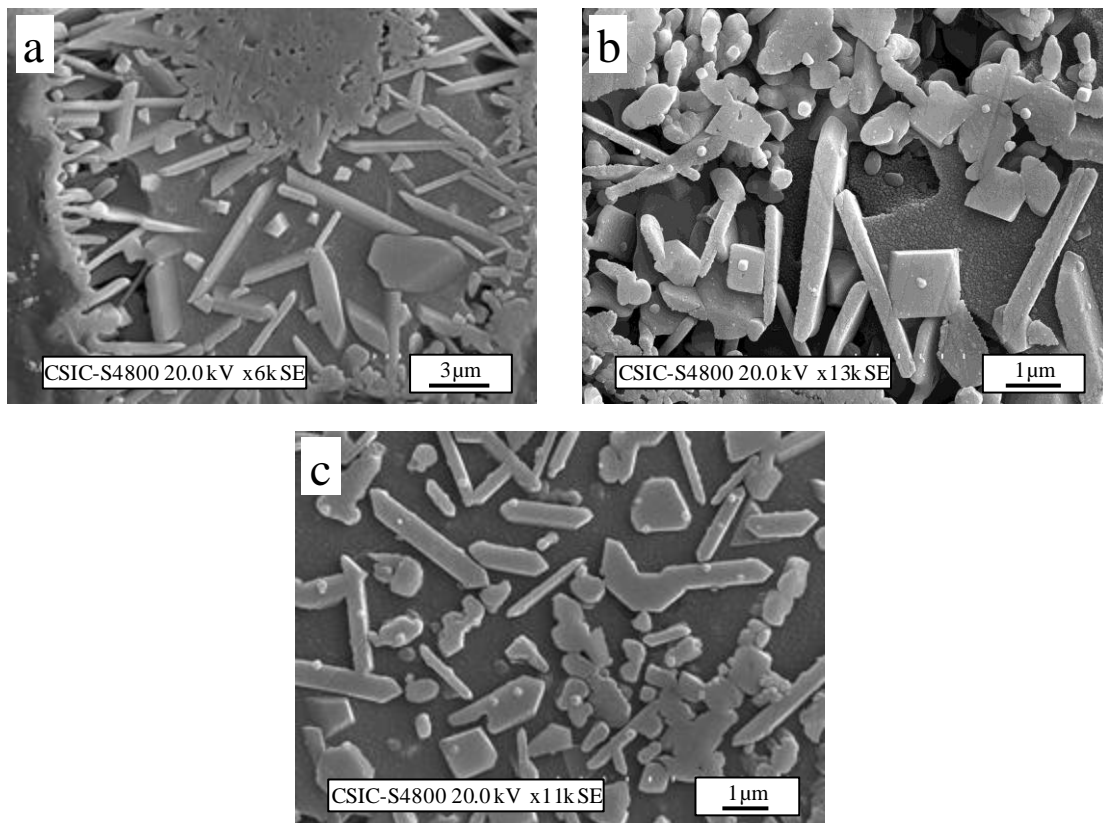


Figura 4.36. Microestructura de las diferentes fases observadas en el material vitrocerámico resultante de someter a una muestra de polvo ($< 63 \mu\text{m}$) de vidrio FE a un tratamiento térmico a 1150 °C, 5 min.

5. Vidrios de la serie F-richterita

En el presente capítulo se exponen los resultados de los ensayos realizados con los vidrios de la serie F-richterita y la interpretación que se ha dado de los mismos.

5.1. Composición química de los vidrios

Los vidrios de esta serie se prepararon en base a la composición estequiométrica de la fase cristalina F-richterita (RE), que contiene un 4,53 % de fluoruro. Los vidrios denominados R6, R8 y R10 contienen en su formulación inicial 6, 8 y 10 % de flúor, respectivamente.

En esta serie, al contrario de lo que ocurre en la serie flogopita, tras los procesos de fusión fue posible obtener vidrios tanto en forma de frita, mediante enfriamiento rápido por colado del fundido en agua, como vidrios masivos obtenidos mediante colado en molde y posterior recocido. Las temperaturas de recocido para cada vidrio (Tabla 5.1) se fijaron a partir de los valores de T_g de muestras obtenidas en los ensayos previos de fusión de cada vidrio.

Tabla 5.1. Temperaturas de recocido de vidrios obtenidos en por colado en molde.

	RE	R6	R8	R10
T^a Recocido (°C)	565	560	550	535

En la Tabla 5.2 se detallan las composiciones químicas teóricas y experimentales (FRX) de los vidrios de la serie F-richterita. La proporción de sílice aumenta ligeramente, lo que indica que, aun habiendo volatilización en forma de SiF_4 [49], su incorporación debido a la corrosión del crisol ha sido mayor. Un aumento en el contenido inicial en flúor de la mezcla, da lugar a un mayor porcentaje de alúmina incorporada a la composición de los vidrios finales. Toda la alúmina presente en los vidrios de la serie F-richterita procede del proceso de corrosión de los crisoles, ya que en las composiciones iniciales no está presente.

Tabla 5.2. Composiciones teóricas y experimentales de los vidrios de la serie F-richterita y variación relativa respecto de la composición teórica tras la fusión y análisis por FRX (% en peso).

	Componente	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	F ₂
R E	Teór.	57,35	-	24,03	6,69	7,40	4,53
	Experim.	57,68	5,33	20,89	7,84	6,15	2,12
	Variac.	+ 0,58	+ 100,00	- 13,07	+ 17,19	-16,89	- 53,20
R 6	Teór.	56,46	-	23,66	6,59	7,28	6,00
	Experim.	57,50	6,78	20,31	7,06	5,60	2,76
	Variac.	+ 1,84	+ 100,00	- 14,16	+ 7,13	- 23,08	- 54,00
R 8	Teór.	55,26	-	23,16	6,45	7,13	8,00
	Experim.	55,86	7,88	19,95	6,83	5,44	4,04
	Variac.	+ 1,09	+ 100,00	- 13,86	+ 5,89	- 23,70	- 49,50
R 10	Teór.	54,06	-	22,66	6,31	6,97	10,00
	Experim.	55,74	8,65	19,23	6,69	5,30	4,39
	Variac.	+ 3,11	+ 100,00	- 15,14	+ 6,02	- 23,96	- 56,10

5.2. Determinación del carácter amorfo de los vidrios

El estudio de difracción de los vidrios de esta serie muestra que, independientemente del método de enfriamiento seguido para su obtención, los materiales resultantes son completamente amorfos, ya que sus difractogramas exhiben el halo característico de materiales vítreos, sin que en ningún caso se observen picos de difracción indicativos de la formación de fases cristalinas durante el enfriamiento. En la Figura 5.1 se representan los difractogramas de los vidrios de la serie F-richterita obtenidos en forma masiva mediante colado en molde.

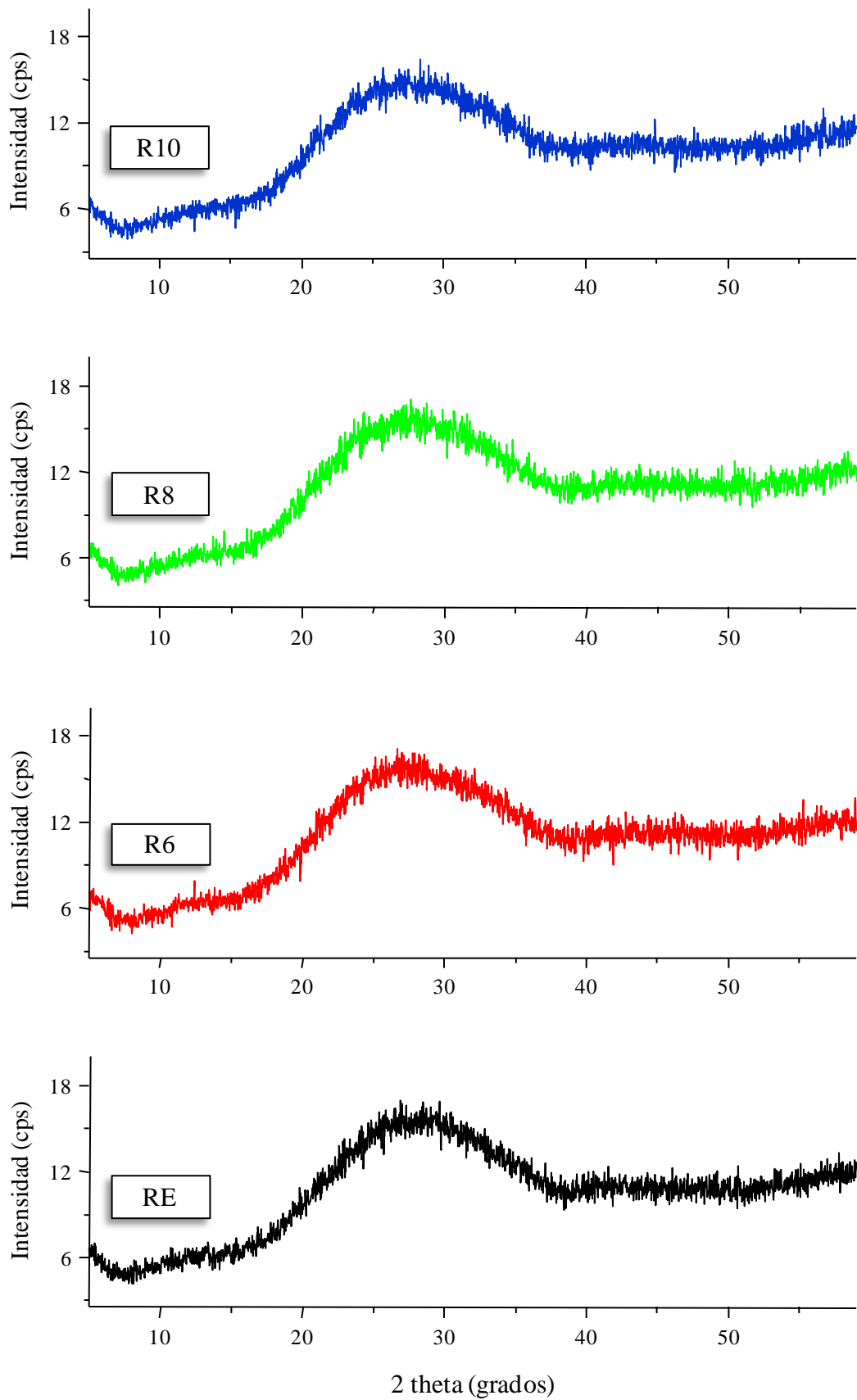


Figura 5.1. Difractogramas de los vidrios de la serie F-richterita.

5.3. Estudio de la separación de fases

Las Figuras 5.2 a 5.5 muestran micrografías de la superficie de fractura de los vidrios de la serie F-richterita. En todos los vidrios se observa la existencia de separación de fases debida a inmiscibilidad líquido-líquido (en el Apdo. 4.3 se ha ofrecido una breve explicación del origen de la separación de fases y de sus mecanismos). El estudio microestructural muestra que en los vidrios de la serie F-richterita, el grado de separación de fases al aumenta con el contenido en flúor en su composición. Así, el vidrio RE en su mayor parte presenta una superficie de fractura homogénea (Fig. 5.2 (a)), en la que no se advierte una textura indicativa de inmiscibilidad. Sin embargo, en regiones puntuales se ha detectado la presencia de aglomerados de pequeñas gotas de separación de fases, con diámetro comprendido en el intervalo 300-350 nm (Fig. 5.2 (b)) y cuya disposición espacial indica separación de fases a través de un mecanismo de nucleación y crecimiento

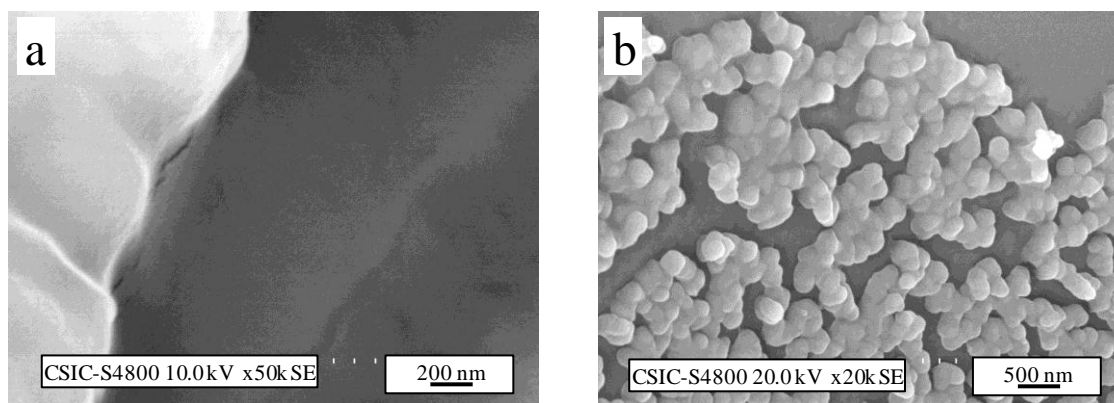


Figura 5.2. Micrografías de la superficie de fractura del vidrio RE

La separación de fases en el vidrio R6 es más perceptible (Fig. 5.3 (a)) y se observan regiones con diferente microestructura. La observación a mayores aumentos (Fig. 5.3 (b)) evidencia que la inmiscibilidad líquido-líquido ha dado lugar a la segregación de pequeñas gotas con tamaño dentro del intervalo 40-60 nm. En determinadas regiones, estas gotas se aglutinan y originan agregados de mayor tamaño (200-400 nm).

El grado de separación de fases en el vidrio R8 es mayor que en los vidrios anteriores en la serie (Fig. 5.4). La separación de fases ocurre claramente a través de un mecanismo de “nucleación y crecimiento” que da lugar a la formación de gotas aisladas, de tamaño muy homogéneo y diámetro medio de 175 μm .

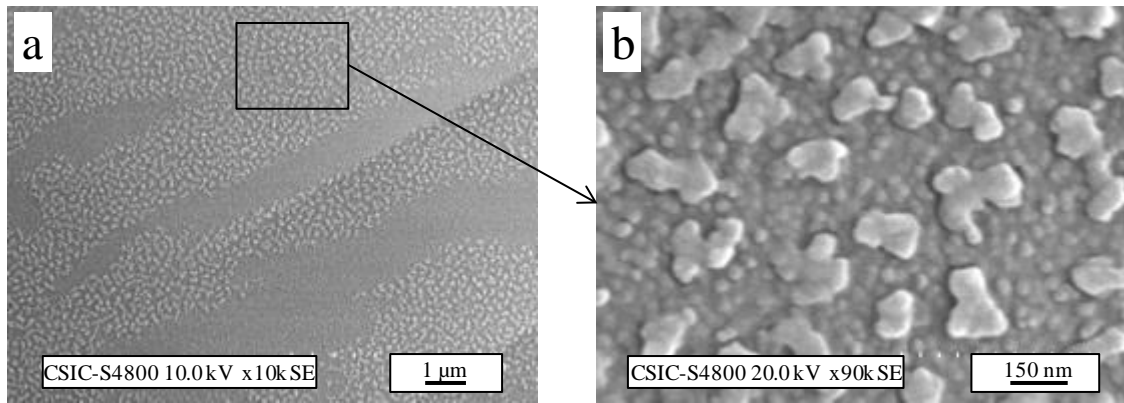


Figura 5.3. Micrografías de la superficie de fractura del vidrio R6 en las que se observa la existencia de separación de fases debida a inmiscibilidad líquido-líquido.

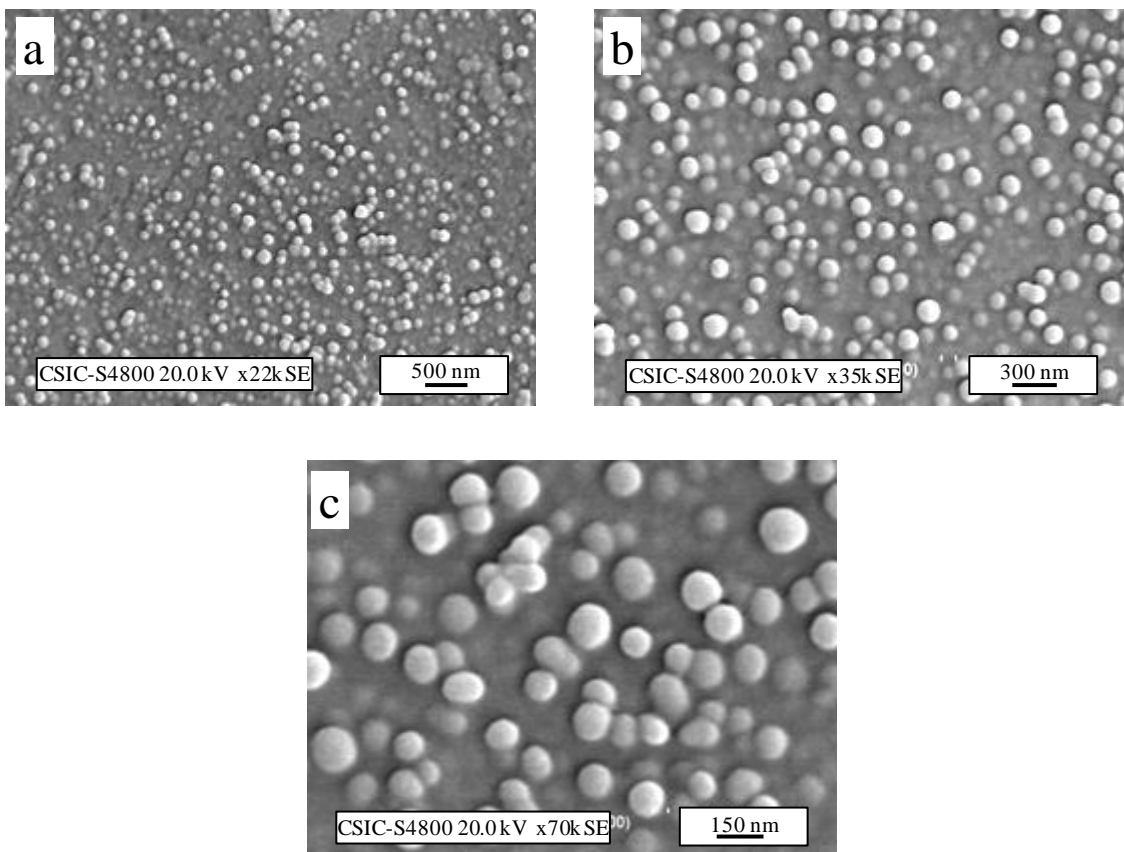


Figura 5.4. Micrografías de la superficie de fractura del vidrio R8 en las que se observa la existencia de separación de fases debida a inmiscibilidad líquido-líquido.

Finalmente, en el vidrio R10 se produce un cambio en el desarrollo de separación de fases, que en este caso da lugar a la formación a la morfología en forma de gusano característica de un mecanismo de descomposición espinodal (Fig. 5.5). En este caso, la fase separada presenta un

diámetro máximo de 125 nm en la parte más ancha y de 75 nm en los cuellos o partes más estrechas.

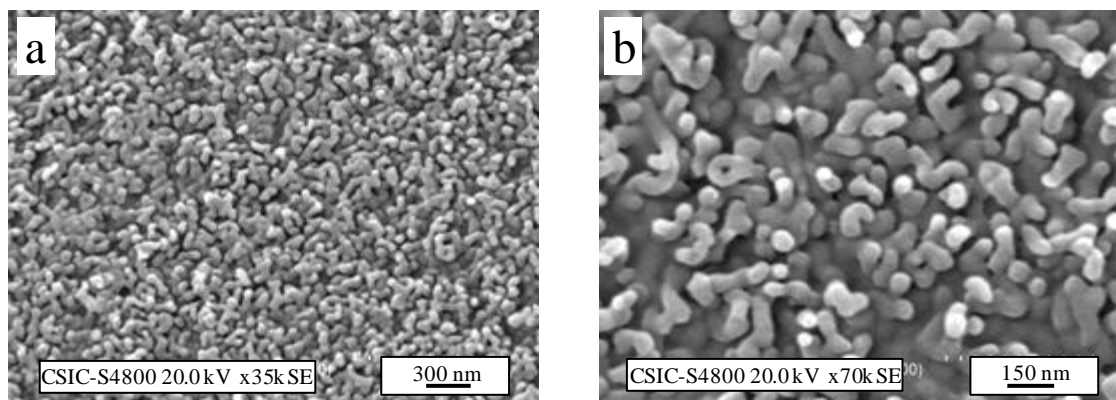


Figura 5.5. Micrográficas de la superficie de fractura del vidrio R10 en las que se observa la existencia de separación de fases debida a inmiscibilidad líquido-líquido.

5.4. Estudio del mecanismo y cinética de cristalización

La tendencia a desvitrificar de los vidrios de la serie F-richterita se estudió mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los ensayos se realizaron tanto en vidrio obtenido en forma de frita por colado del fundido en agua, como de vidrio masivo obtenido por colado en molde. En ambos casos el estudio se llevó a cabo en muestras con dos tamaños de partícula: grueso (fragmento de $\sim 3 \times 3 \times 4$ mm) y fino (polvo $< 63 \mu\text{m}$).

En las Figuras 5.6 a 5.9 se representan los diagramas de DSC de los vidrios de la serie F-richterita obtenidos a una velocidad de calentamiento de $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. En todas las composiciones se observa que, independientemente del proceso de enfriamiento seguido para la obtención del vidrio y del tamaño de partícula de la muestra estudiada, las curvas de DSC presentan un pico exotérmico, lo que indica que estos vidrios son susceptibles de cristalizar en posteriores tratamientos térmicos.

Si se evalúa la morfología y altura de los picos de cristalización de las muestras de la serie F-richterita, se observa que en el vidrio RE los exotérmicos desarrollados a partir de muestras con diferente tamaño de partícula son relativamente más anchos y menos intensos que los correspondientes al resto de composiciones. Este resultado indica que la desvitrificación del vidrio RE dará lugar a materiales vitrocerámicos con un grado de cristalinidad inferior que los obtenidos a partir del resto de vidrios. Considerando la intensidad de los picos desarrollados en las diferentes muestras de cada composición, los vidrios R6 (Fig. 5.7) y R8 (Fig. 5.8) presentan las

curvas de DSC más heterogéneas, de forma que para cada vidrio hay tres curvas con picos de intensidad similar y una cuarta cuyo pico difiere, presentando mayor (R6, fragmento v. masivo) o menor (R8, < 63 μm v. frita) intensidad que el resto. Finalmente, las curvas correspondientes al vidrio R10 (Fig. 5.9) se caracterizan por presentar los picos de cristalización a temperaturas próximas entre sí.

En el vidrio RE (Fig. 5.6), las curvas de DSC correspondientes a muestras con distinta granulometría presentan picos de intensidad similar. Sin embargo, la posición relativa de éstos se ve influenciada por el tamaño de partícula de las muestras, de manera que las curvas obtenidas a partir de muestras en polvo desarrollan exotérmicos a temperaturas inferiores que las correspondientes a las muestras con tamaño de partícula grueso (fragmento). Esto indica que el proceso de cristalización del vidrio RE transcurrirá a través de un mecanismo preferente de cristalización superficial, aunque la cristalización en volumen también estará presente.

El efecto más notable que el aumento del contenido en flúor ejerce en la cristalización de los vidrios de la serie F-richterita es que potencia el mecanismo de cristalización en volumen respecto al superficial. Así, mientras que en el vidrio RE los picos correspondientes a las muestras en fragmento se localizan a temperaturas claramente superiores a los desarrollados a partir de muestras en polvo, en el vidrio R10 estos picos están solapados. Simultáneamente, la intensidad de los exotérmicos correspondientes a los análisis de muestra en fragmento son mayores que sus equivalentes de muestras en polvo ($h_{\text{fragmento vol.}} > h_{\text{polvo vol.}}$ y $h_{\text{fragmento frita}} > h_{\text{polvo frita}}$).

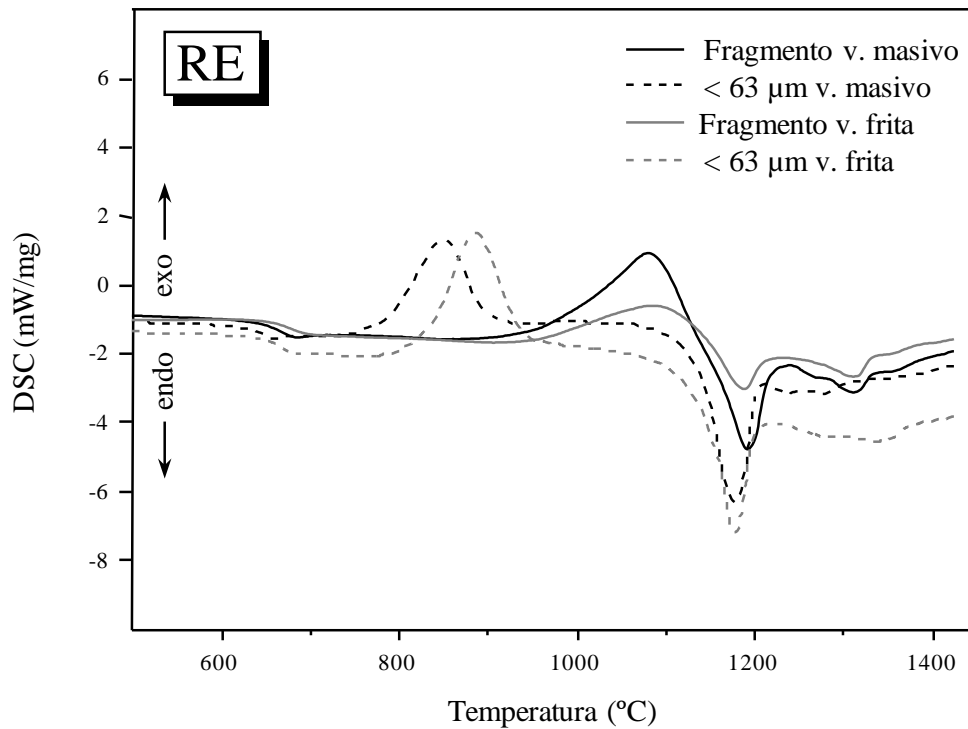


Figura 5.6. Diagramas de DSC del vidrio RE.

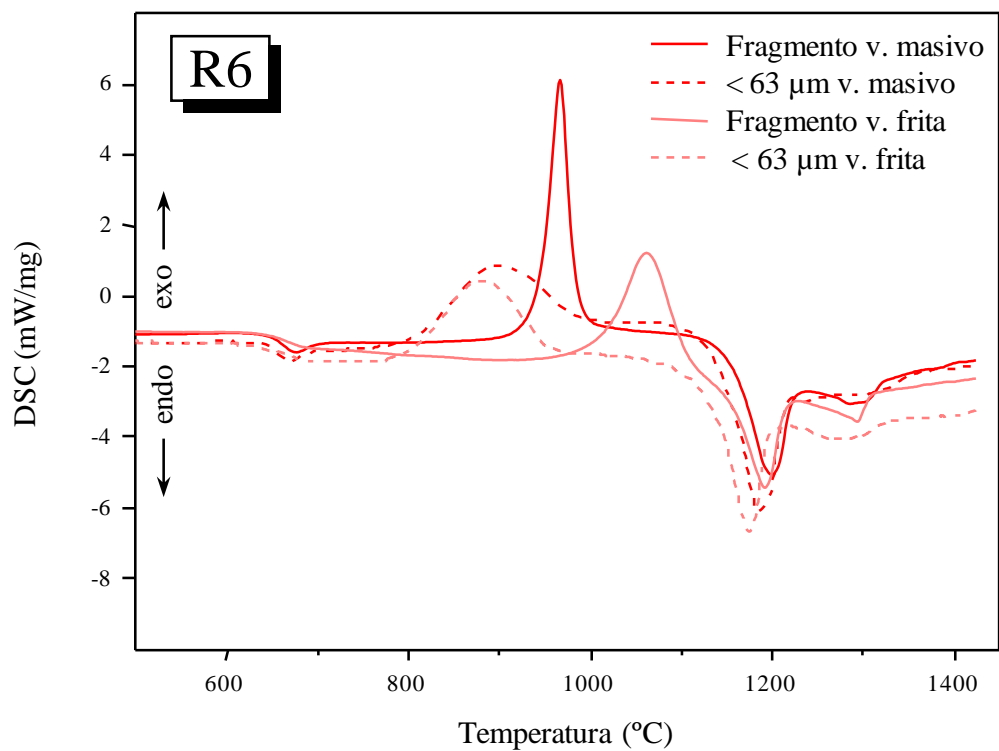


Figura 5.7. Diagramas de DSC del vidrio R6.

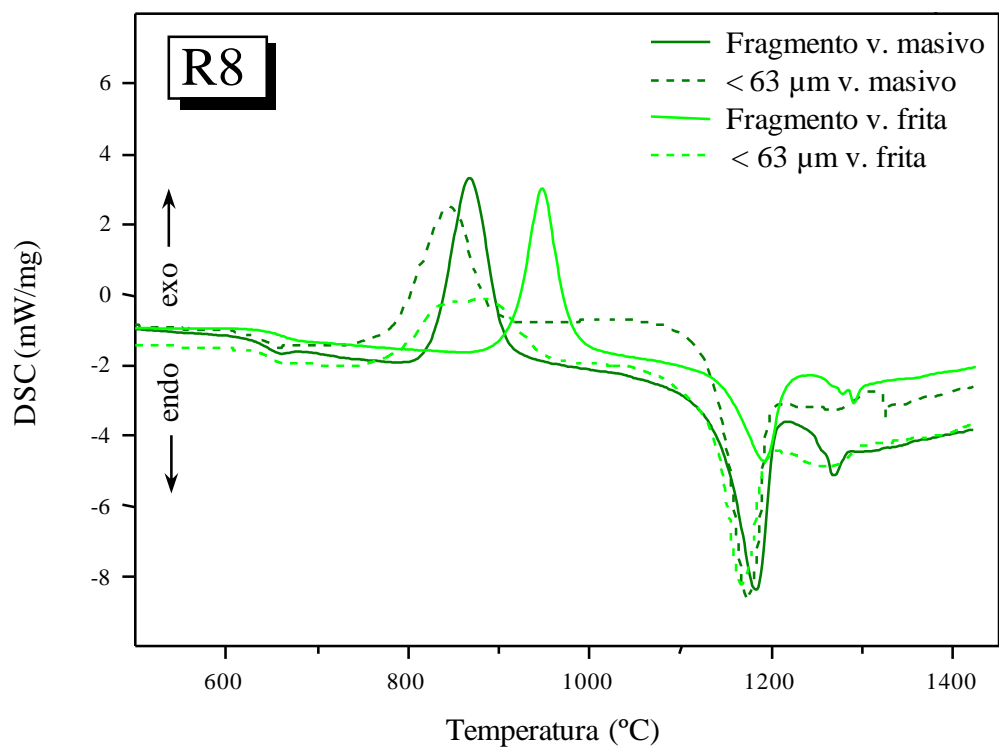


Figura 5.8. Diagramas de DSC del vidrio R8.

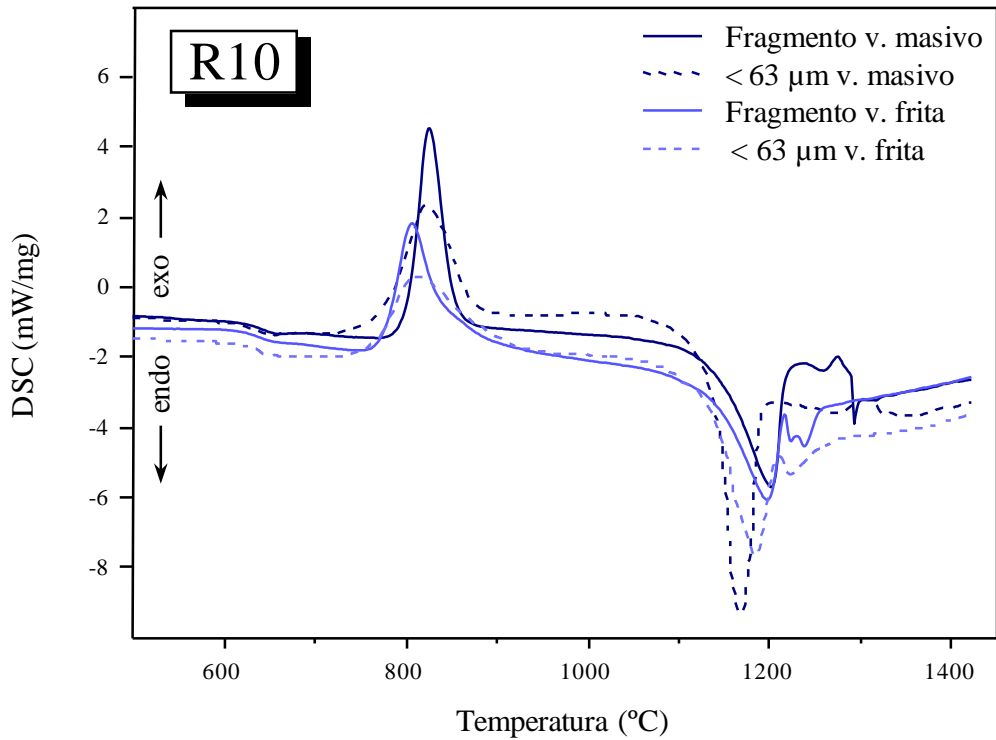


Figura 5.9. Diagramas de DSC del vidrio R10.

En las Tablas 5.3 y 5.4 se recogen los valores de las temperaturas características para los vidrios de la serie F-richterita obtenidos por colado en molde o en forma de frita, respectivamente. Con objeto de visualizar más claramente el efecto del flúor sobre estas temperaturas características, en las Figuras 5.10, 5.11 y 5.12 se han representado gráficamente los valores de las Tablas 5.3 y 5.4 en función del contenido en flúor determinado experimentalmente para cada vidrio. En todas las figuras se ha empleado la misma escala en el eje de temperaturas para distinguir con mayor claridad la proporción en que cada parámetro se ve afectado. En líneas generales, la T_g es la que temperatura característica que presenta unos valores más homogéneos, mientras que las variaciones en T_x y T_p son bastante más acusadas.

Los valores de T_g disminuyen al aumentar el contenido en flúor, debido al efecto fluidificante de éste. El radio iónico de los iones F^- (1,36 Å) es similar al de los iones O^{2-} (1,40 Å), y por tanto pueden sustituirlos parcialmente en la red vítrea. Sin embargo, los iones F^- son monovalentes, por lo que crean puntos de discontinuidad reticular que dan lugar a la disminución de la viscosidad [1]. Para cada composición de vidrio se observa que los valores de T_g (Fig. 5.10) varían dependiendo del tipo de enfriamiento utilizado en su obtención. Esto es debido a que la T_g está influenciada por la historia térmica experimentada por el vidrio. Los valores de T_g de las muestras coladas en molde y recocidas siempre son menores que sus equivalentes obtenidos en forma de frita, aunque la diferencia de temperatura existente entre ambos disminuye a medida que

aumenta el contenido en flúor en la composición de los vidrios, siendo esta temperatura prácticamente la misma en la composición R10, con mayor porcentaje de flúor. En los vidrios obtenidos en forma de frita (enfriamiento rápido), la movilidad de los agregados constituyentes del fundido se encuentra limitada por el brusco aumento de la viscosidad, por lo que el vidrio alcanza su rigidez con una estructura más abierta que la de los vidrios obtenidos mediante colado (enfriamiento más lento), en el que el aumento de la viscosidad es gradual y las unidades reticulares disponen de más tiempo para agruparse de una manera más compacta [1].

Tabla 5.3. Valores de las temperaturas características (°C) de DSC de los vidrios de la serie F-richterita obtenidos por colado en molde.

VIDRIO	Tamaño de partícula	T _g	T _x	T _p	T _f
RE	Fragmento	660	873	1079	1190
	Polvo < 63 μm	642	750	850	1175
R6	Fragmento	663	892	965	1200
	Polvo < 63 μm	655	778	900	1185
R8	Fragmento	646	800	867	1183
	Polvo < 63 μm	638	733	846	1172
R10	Fragmento	640	780	825	1205
	Polvo < 63 μm	633	725	822	1167

Tabla 5.4. Valores de las temperaturas características (°C) de DSC de los vidrios de la serie F-richterita obtenidos en forma de frita.

VIDRIO	Tamaño de partícula	T _g	T _x	T _p	T _f
RE	Fragmento	675	913	1085	1185
	Polvo < 63 μm	663	780	883	1175
R6	Fragmento	670	956	1061	1190
	Polvo < 63 μm	660	773	880	1172
R8	Fragmento	661	871	947	1189
	Polvo < 63 μm	650	747	870	1168
R10	Fragmento	640	760	806	1200
	Polvo < 63 μm	635	725	812	1185

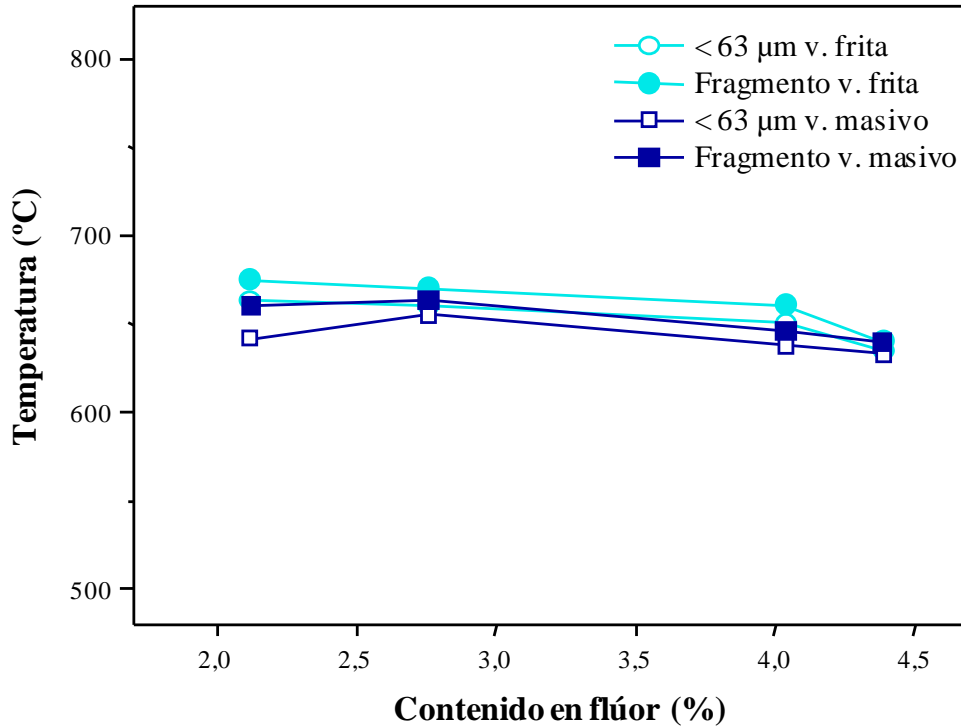


Figura 5.10. Temperaturas de transición vítrea (T_g) determinadas por DSC.

El efecto del contenido en flúor es mucho más acusado en la temperatura de inicio de cristalización que en de la transición vítrea. Mientras que los valores de T_g oscilan en una horquilla de ~ 40 °C, en el caso de T_x este intervalo es mucho mayor (Fig. 5.11), con una variación entre los valores mínimo y máximo de ~ 230 °C. El aumento del contenido en flúor ejerce un efecto similar al observado en el caso de T_g . Aunque se observa un ligero aumento de T_x en el vidrio R6, la tendencia general es que T_x disminuye al aumentar la concentración de flúor presente en el vidrio. Esto se traduce en que, en general, el aumento de la presencia de flúor en la red vítrea favorece que se comience el proceso de cristalización a temperaturas menores. En la Figura 5.11 se observa que los vidrios obtenidos mediante colado y recocido inician su proceso de cristalización a temperaturas significativamente más bajas que sus composiciones homólogas obtenidas en forma de frita, aunque la tendencia es a converger conforme aumenta el flúor presente en los vidrios. Esto podría explicarse, al igual que en la T_g , por la historia térmica experimentada durante el enfriamiento. En los vidrios recocidos, al partir de un entramado reticular más compacto y ordenado que en el caso de las fritas, es más fácil iniciar un proceso de cristalización, puesto que se parte de una situación más ventajosa. Sin embargo, parece que la historia térmica experimentada por el vidrio R10 no influye en el inicio de cristalización, ya que $T_{x \text{ v. masivo}} \sim T_{x \text{ v. frita}}$. Este comportamiento podría estar asociado al mayor contenido en flúor en su composición. Es sabido que un porcentaje elevado en flúor aumenta la tendencia de un fundido a

crystalizar durante el enfriamiento [63]. En este caso, en la obtención del vidrio R10 en forma de frita no se forman cristales (Fig. 5.1), sin embargo, se han podido desarrollar agregados moleculares que se encuentren en un estado precristalino, con un mayor grado de ordenación que la matriz [1], lo que justificaría la disminución de T_x a un valor similar al del vidrio R10 obtenido mediante colado y recocido.

En la Fig. 5.11 también se observa una acusada influencia del tamaño de partícula sobre T_x . Los valores de T_x de las muestras en polvo siempre son inferiores a los correspondientes a las muestras en fragmento. Sin embargo, al aumentar el contenido en flúor, los valores de T_x de estas últimas disminuye considerablemente, de manera que $\Delta T_x \sim 120$ °C en el vidrio RE, mientras que $\Delta T_x \sim 40$ °C en el vidrio R10. Este comportamiento indica que la cristalización en los vidrios de esta serie comenzará preferentemente en la superficie de las partículas, pero que a medida que aumenta el contenido en flúor, la cristalización en el interior de las partículas irá cobrando mayor importancia.

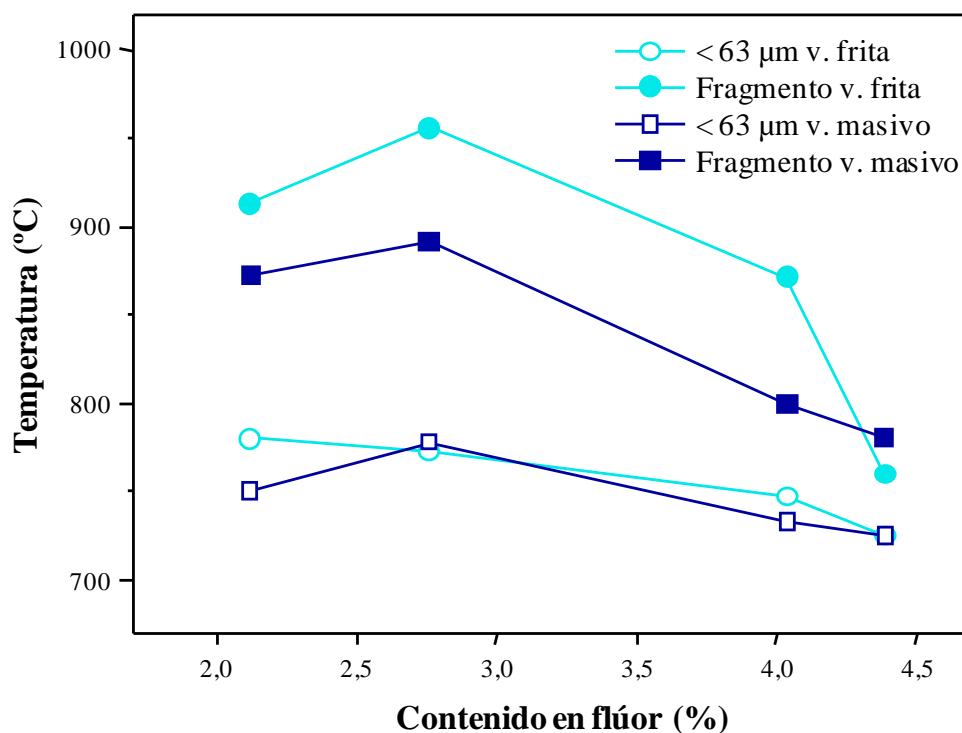


Figura 5.11. Temperaturas de inicio de cristalización (T_x) determinadas por DSC.

La temperatura del máximo del pico exotérmico de cristalización, T_p , también se ve fuertemente afectada por el contenido en flúor presente en la muestra (Figura 5.12). En este caso, la mayor variación se da entre los valores de T_p de las muestras en fragmento de frita, con una horquilla de ~ 280 °C. Por tanto, de las diferentes temperaturas características de DSC obtenidas

para la serie F-richterita, es T_p la que se ve influenciada en mayor medida por la proporción de flúor en la composición de cada vidrio. Análogamente a lo que ocurre con T_x , esta influencia es más acusada en el caso de muestras en fragmento. Tanto en el caso de vidrios obtenidos en forma de frita como por colado en molde, la T_p en las muestras analizadas en fragmento tiende a disminuir con el aumento de flúor en la composición. La cristalización de las muestras en polvo tiene lugar a temperaturas menores que la de las muestras en fragmento y sus valores no dependen tanto del contenido en flúor del vidrio de partida. Esta tendencia se ve únicamente alterada en el vidrio R10, donde se produce una disminución apreciable en el valor de T_p con respecto al resto de vidrios de la serie.

El valor de T_p indica la temperatura a la que la velocidad de cristalización es máxima. A medida que aumenta el contenido en flúor en los vidrios de la serie F-richterita, la temperatura de los máximos de los picos de cristalización de muestras en polvo y en fragmento convergen. En el comienzo del proceso de desvitrificación en vidrios con bajo contenido en flúor (RE), la diferencia en los valores de T_p en muestras con diferente tamaño de partícula implica que a tiempos cortos de tratamiento, el desarrollo de cristales en la corteza se verá favorecido con respecto al desarrollo de cristales en el interior de la partícula ($T_{p \text{ fragm.}} \gg T_{p \text{ polvo}}$). Por el contrario, en vidrios con porcentajes más elevados de flúor (R8, R10) ambos mecanismos de cristalización se darán simultáneamente en el tiempo ($T_{p \text{ fragm.}} \sim T_{p \text{ polvo}}$).

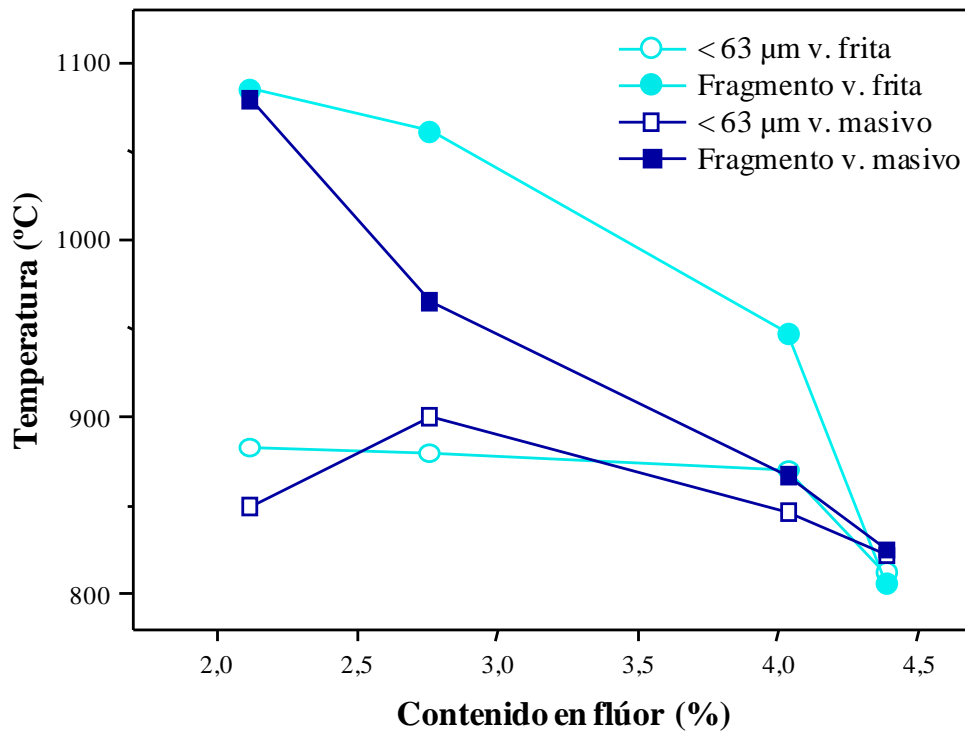


Figura 5.12. Temperaturas de cristalización (T_p) determinadas por DSC.

Este comportamiento se observa con mayor claridad en la Figura 5.13, en la que se representa la variación de ΔT_p con el porcentaje de flúor en el vidrio. ΔT_p aumenta con el contenido en flúor, pasando de $\Delta T_p \ll 0$ en el vidrio RE a $\Delta T_p \sim 0$ en el vidrio R10. Esta tendencia indica una variación en el mecanismo de cristalización, de forma que en vidrios con porcentajes bajos de flúor será preferentemente superficial, y conforme aumenta el contenido en flúor cobra mayor importancia la cristalización en volumen.

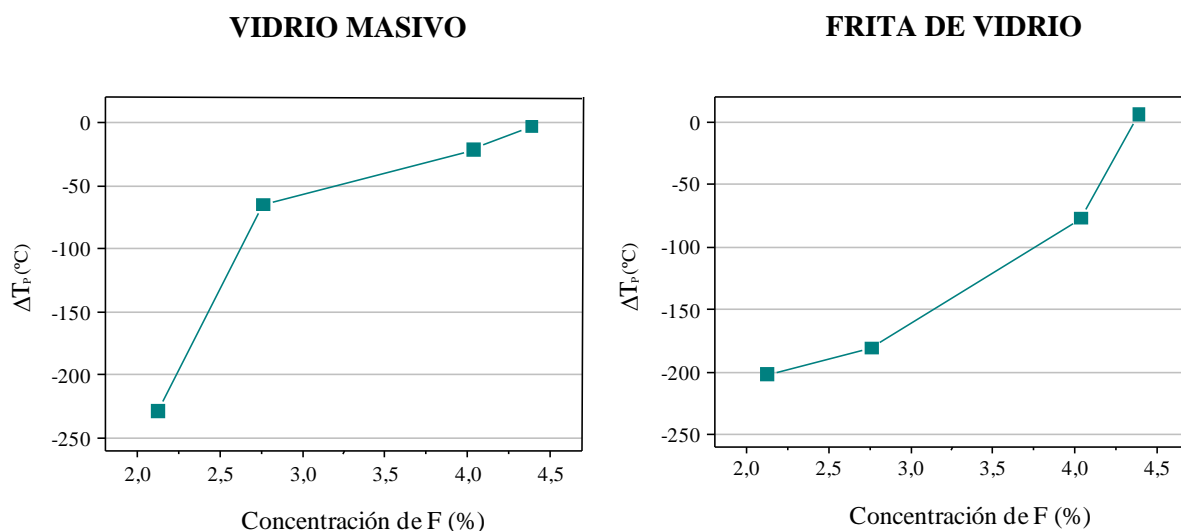


Figura 5.13. Valores de ΔT_p obtenidos para los vidrios de la serie F-richterita.

La representación de la temperatura de transición vítrea reducida (Figura 5.14) muestra un ligero predominio de un mecanismo de cristalización superficial, ya que aunque todos los vidrios están situados en la zona de la gráfica correspondiente a $T_{gr} > 0,60$, sus valores están muy cercanos al intervalo $T_{gr} = 0,58-0,60$ que delimita el cambio en el mecanismo de cristalización de los vidrios [37, 38, 39].

Para confirmar el mecanismo de cristalización preferencial (superficial o volumen) por el que transcurre el proceso de cristalización de los vidrios de la serie F-richterita, fragmentos de vidrio de las diferentes composiciones se sometieron a tratamientos térmicos para promover el inicio del proceso de cristalización. Para ello, los vidrios fueron tratados en el intervalo de temperatura 850-1000 °C durante 5 minutos.

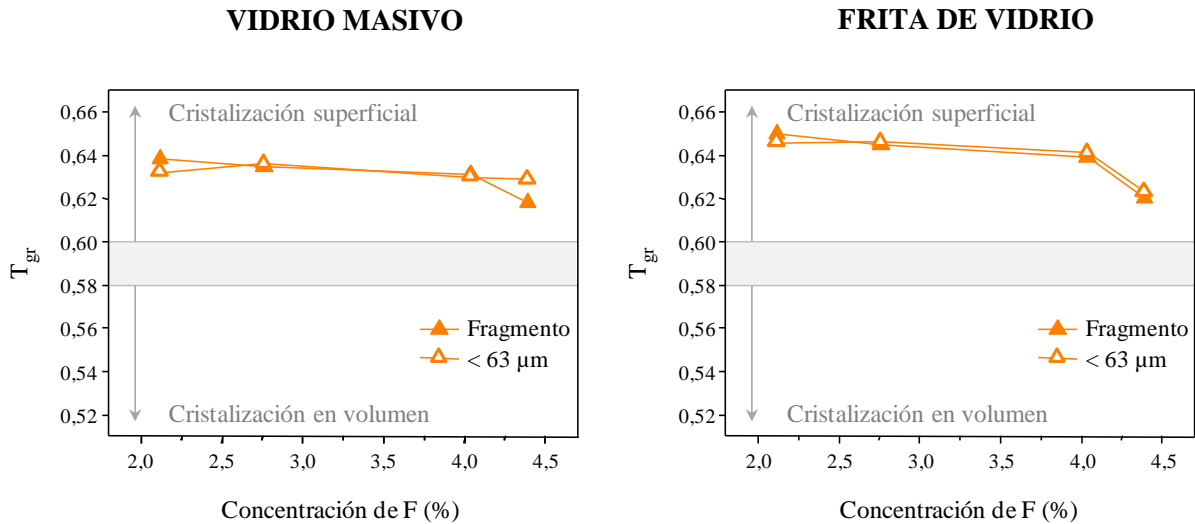


Figura 5.14. Valores de ΔT_{gr} obtenidos para los vidrios de la serie F-richterita, a diferente tamaño de partícula.

La Figura 5.15 muestra la microestructura de los vidrios tratados térmicamente, observada por FESEM. En la Fig. 5.15 (a, b) se observa claramente que el vidrio RE comienza a desvitrificar a través de un mecanismo de cristalización superficial, dando como resultado la formación de una corteza de cristalización que se desarrolla en la superficie del vidrio y avanza perpendicularmente hacia su interior. El espesor de la corteza de cristalización (e) varía en el intervalo 60-135 μm y tiene un valor medio de $\bar{e} = 120 \mu\text{m}$, lo que indica que se desarrolla a una velocidad media de 24 $\mu\text{m}/\text{min}$.

En los vidrios R6 (Fig. 5.15 (c, d)) y R8 (Fig. 5.15 (e, f)) el proceso de desvitrificación se inicia también en su superficie, pero simultáneamente tiene lugar el desarrollo de cristales esferulíticos en el interior del volumen del fragmento de vidrio. El espesor de la corteza de cristalización disminuye con el contenido en flúor en la composición del vidrio. Así, en el vidrio R6 el espesor se encuentra en el intervalo 65-90 μm y presenta un valor $\bar{e} = 80 \mu\text{m}$, mientras que en el vidrio R8 lo hace en el intervalo 46-86 μm y presenta un valor $\bar{e} = 60 \mu\text{m}$. En consecuencia, la velocidad de crecimiento de la corteza de cristalización también disminuye al aumentar el porcentaje de flúor, presentando un valor medio de 16 $\mu\text{m}/\text{min}$ y 12 $\mu\text{m}/\text{min}$ en los vidrios R6 y R8, respectivamente. En cuanto al crecimiento de los esferulitos, la mayor variación que se observa se produce en la densidad cristalina, que aumenta notablemente desde el vidrio R6, con un valor medio de 1,5 cristal/ mm^2 , al vidrio R8 con un valor medio de 37 cristal/ mm^2 . El incremento del número de esferulitos va acompañado de una leve disminución de su tamaño, que se reduce desde un diámetro medio de 90 μm (vidrio R6) a 70 μm (vidrio R8).

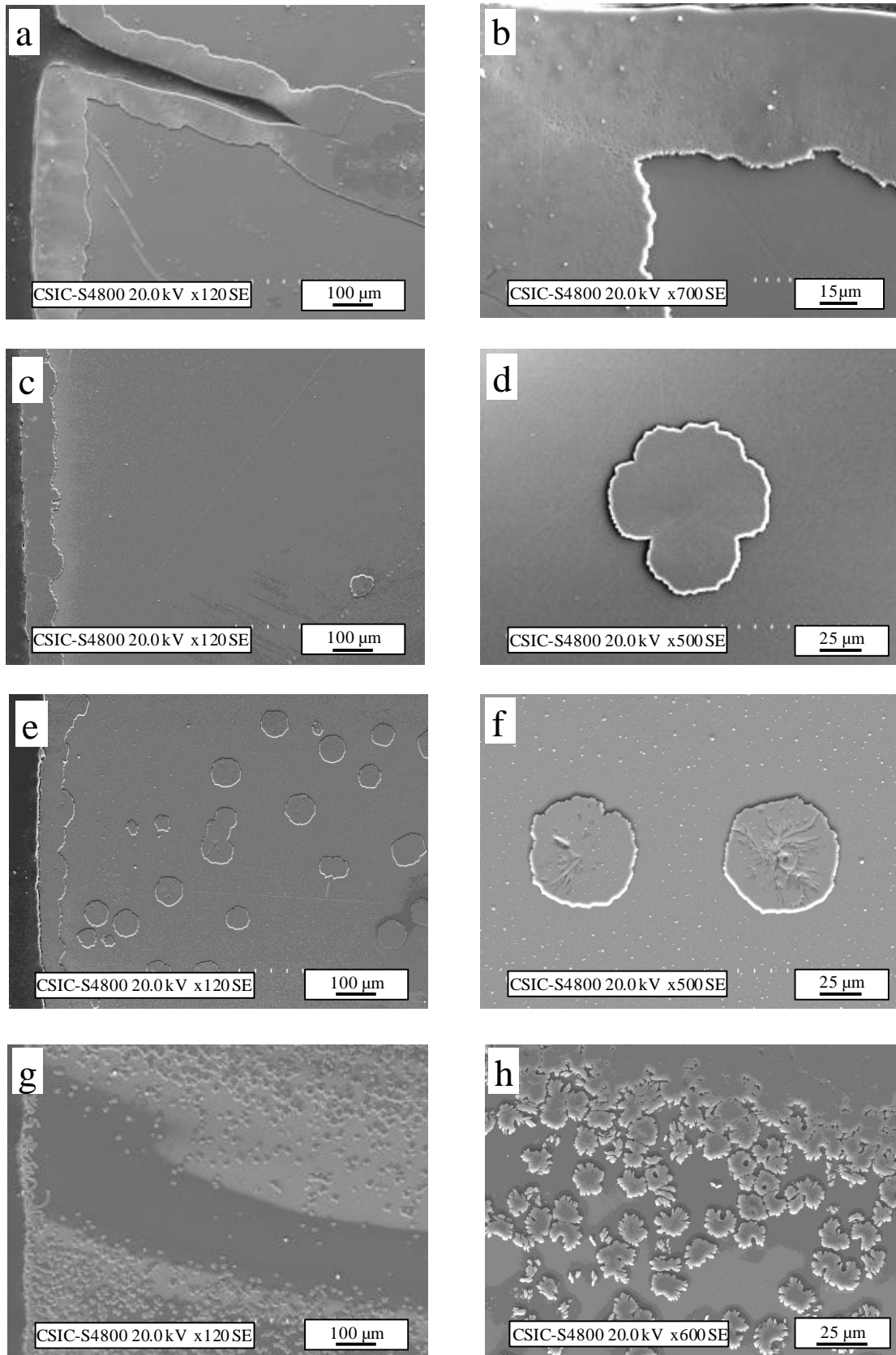


Figura 5.15. Microestructura observada por FESEM en el inicio de cristalización de los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de vidrios de la serie F-richterita; a) y b) RE tratado a 1000 °C, 5 min; c) y d) R6 tratado a 950 °C, 5 min; e) y f) R8 tratado a 950 °C, 5 min; g) R10 tratado a 850 °C, 5 min.

Con respecto al vidrio R10 (Fig. 5.15 (g, h)), el proceso de cristalización sigue la tendencia observada en el resto de los vidrios de la serie, aunque se advierten algunas diferencias, tanto en el desarrollo de la corteza de cristalización como de los cristales esferolíticos. En este caso el espesor de la corteza de cristalización disminuye hasta un valor $\bar{e} = 45 \mu\text{m}$, lo que implica una velocidad de crecimiento de $9 \mu\text{m}/\text{min}$. En cuanto al desarrollo de esferolitos, la densidad de cristalización en el volumen interno del vidrio aumenta considerablemente hasta alcanzar un valor de $2.730 \text{ cristal}/\text{mm}^2$ y simultáneamente, su tamaño se reduce hasta un diámetro medio de $14 \mu\text{m}$. Por tanto, el análisis de la microestructura mostrada en la Fig. 5.15 confirma que en la serie F-richterita el comienzo del proceso de cristalización se inicia en la superficie de los vidrios y que el mecanismo de desvitrificación en volumen adquiere mayor importancia al aumentar el contenido de flúor en la composición.

En la Fig. 5.15 (a, b) se ha observado que en el vidrio RE, al contrario del resto de vidrios de la serie F-richterita, no tiene lugar la formación de esferolitos en su volumen interno. Sin embargo, la curva de DSC correspondiente a un fragmento de vidrio RE masivo (Fig. 5.6) muestra un efecto exotérmico que indicaría la existencia de un proceso de cristalización en el volumen del vidrio, que debería estar ya iniciado a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Para elucidar la formación de esferolitos en su proceso de cristalización, fragmentos de vidrio RE se sometieron a tratamientos térmicos a 1050 y $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 minutos. La Figura 5.16 recoge los difractogramas de los materiales vitrocerámicos obtenidos tras tratamiento del vidrio RE en el intervalo $1000\text{-}1100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 minutos y la Figura 5.17 muestra detalles de su microestructura observada por FESEM. En la Tabla 5.5 se recogen los análisis EDS realizados en las diferentes zonas señaladas en la Fig. 5.17.

La Fig. 5.16 indica que el tratamiento térmico a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 minutos da lugar a un material con una cantidad considerable de fase amorfa y pequeños picos de difracción que corresponden a la cristalización de F-richterita. La Fig. 5.17 (a) muestra un detalle de la corteza de cristalización desarrollada en este material. La corteza está formada por pequeños cristales que en su crecimiento dan lugar a una estructura fibrilar de tipo dendrítico. Los análisis de EDS muestran que los cristales de la corteza tienen una composición cercana a la composición estequiométrica de la F-richterita (Tabla 5.2), con una ligera disminución en los porcentajes de SiO_2 , MgO y Na_2O y un enriquecimiento en Al_2O_3 y CaO . Estas diferencias pueden ser consecuencia de sustituciones isomorfas, ya que las sustituciones del par $(\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+})$ por $(\text{Al}^{3+} + \text{Al}^{3+})$ y del par $(\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+})$ por $(\text{Al}^{3+} + \text{Ca}^{2+})$ son muy frecuentes en anfíboles [64]. La observación de la fase amorfa residual, a mayores aumentos (Fig. 5.17 (b)), permite advertir pequeños aglomerados esféricos, con un tamaño medio de $\sim 65 \text{ nm}$, que deben ser los gérmenes cristalinos de la cristalización en volumen. El tratamiento térmico a 1050°C , 5min (Fig. 5.17 (c, d)) permite el desarrollo de estos gérmenes, que crecen formando cristales poligonales que llegan a alcanzar un tamaño de 500 nm . El

difractograma correspondiente a este tratamiento permite identificar estos cristales como clinoenstatita (MgSiO_3 , PDF 34-0189). El tratamiento térmico a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, 5min (Fig. 5.17 (e)) da lugar al crecimiento de la corteza de cristalización pero no promueve el desarrollo de esferulitos en el vidrio RE. La corteza de cristalización ha crecido perpendicularmente a la superficie del vidrio y ocupa la mayor parte del volumen interior de la muestra. En la observación a mayores aumentos (Fig. 5.17 (e)) se percibe que la corteza de cristalización contiene cristales de F-richterita que en su crecimiento engloban a cristales de clinoenstatita, que se han desarrollado hasta alcanzar un tamaño medio de $1,5\text{ }\mu\text{m}$. En el análisis EDS de los cristales de clinoenstatita (Tabla 5.5) se advierte un descenso del porcentaje de MgO a la vez que un enriquecimiento en Al_2O_3 , CaO y Na_2O con respecto a su composición estequiométrica (59,85% SiO_2 , 40,15% MgO). La clinoenstatita es un mineral del grupo de los piroxenos y, al igual que en el grupo de los anfíboles, las sustituciones isomórficas son habituales. Como se ha visto, el proceso de desvitrificación en el vidrio RE comienza con la precipitación de F-richterita en su superficie, cuya formación consume gran cantidad de MgO . En el posterior desarrollo de clinoenstatita, la carencia de cationes Mg^{2+} se compensa mediante su sustitución por cationes Ca^{2+} y por el par ($\text{Al}^{3+} + \text{Na}^+$) [64].

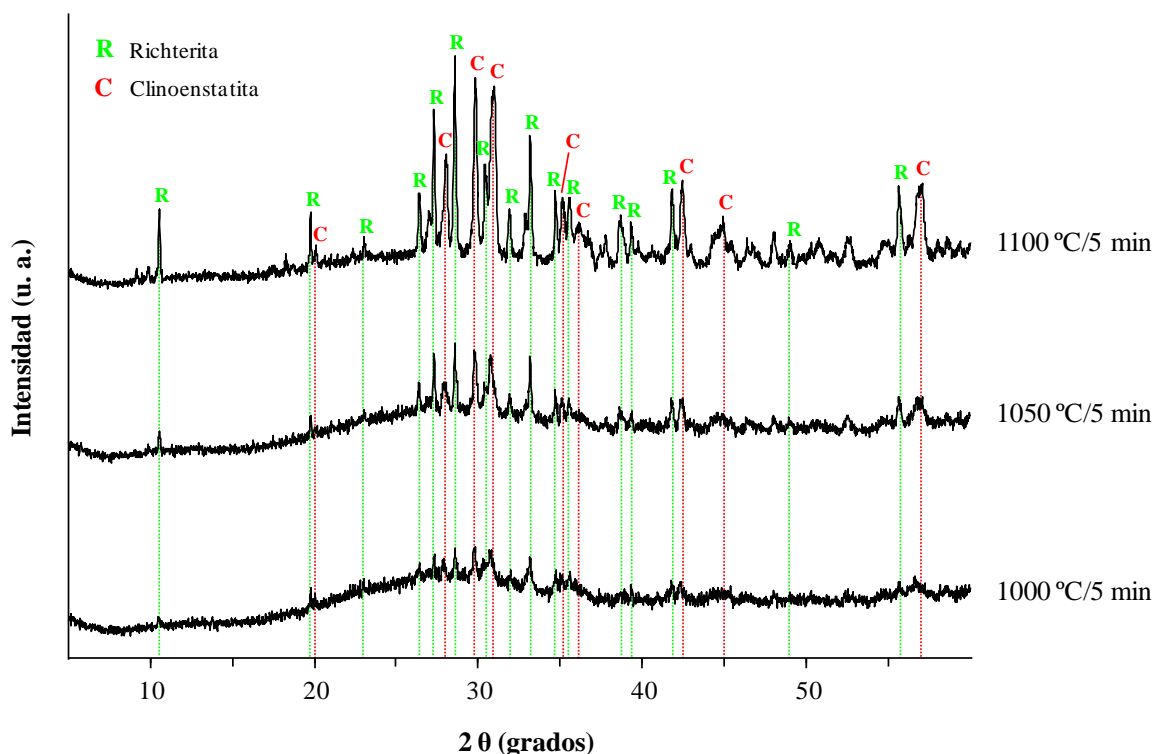


Figura 5.16. Difractogramas de los materiales vitrocerámicos obtenidos tras tratamiento térmico del vidrio RE en el intervalo $1000 - 1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 minutos.

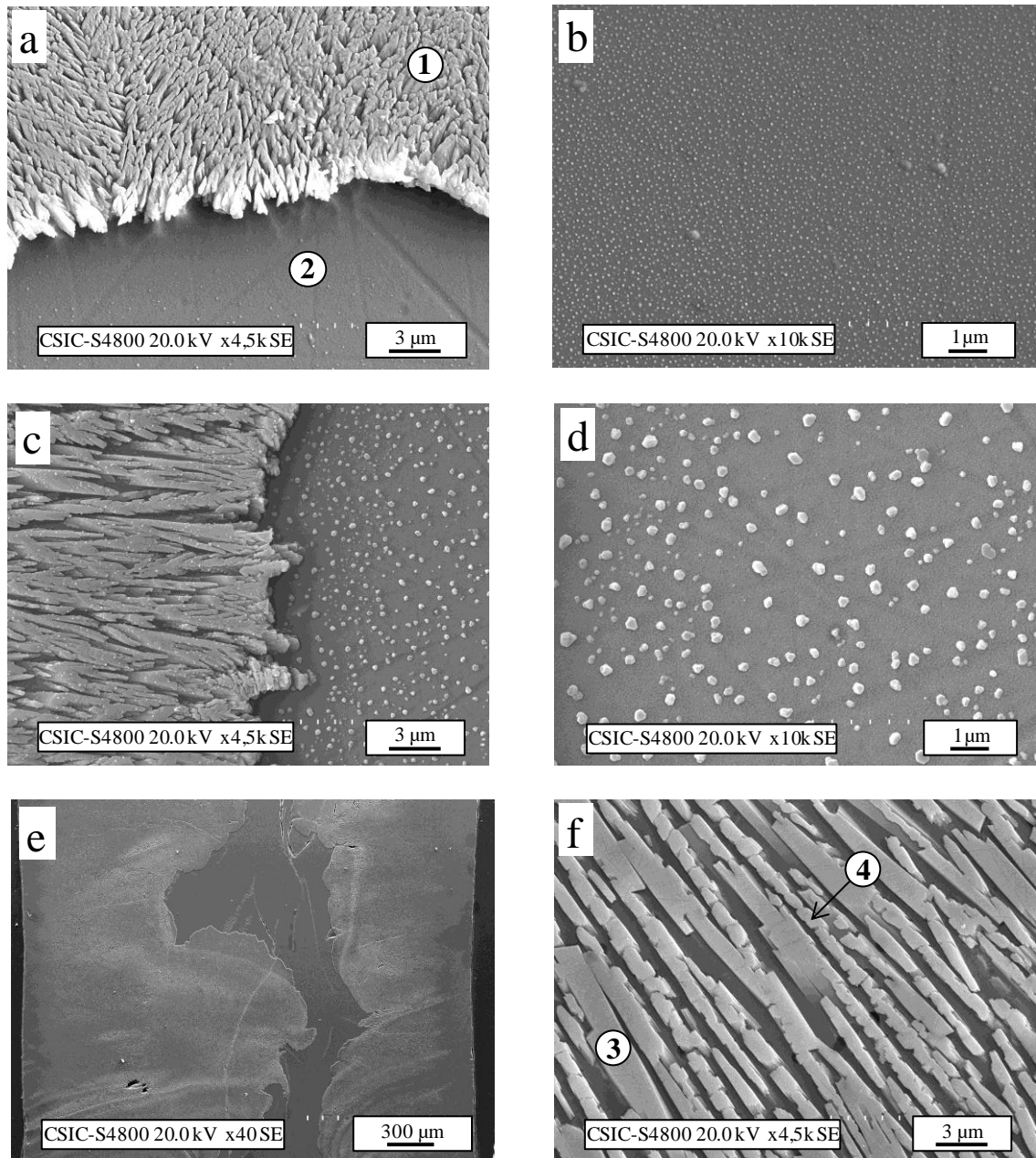


Figura 5.17. Microestructura, observada por FESEM, de los materiales vitrocerámicos obtenidos por tratamiento térmico del vidrio RE; a) y b) RE tratado a 1000 °C, 5 min; c) y d) RE tratado a 1050 °C, 5 min; e) y f) RE tratado a 1100 °C, 5 min.

Tabla 5.5. Análisis EDS realizados en diferentes zonas de las micrografías 5.17 (a) y 5.17 (f).

Tratamiento	Zona	Fase cristalina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	F ₂
1000°C, 5 min	1	F-richterita	57,26	10,36	20,47	5,48	4,44	1,99
	2	Fase amorfa	57,32	11,17	17,69	5,26	7,01	1,51
1100°C, 5 min	3	F-richterita	53,66	8,19	23,75	6,07	4,81	3,50
	4	Clinoenstatita	59,12	9,02	22,59	5,73	3,52	0,00

Como se ha mostrado anteriormente, en el proceso de cristalización del vidrio R10 se advierten algunas diferencias con el resto de vidrios de esta serie, tanto en el desarrollo de la corteza de cristalización como de los cristales esferolíticos. La Figura 5.18 muestra en detalle la microestructura observada en el vidrio R10 tras tratamiento térmico a 850 °C, 5 min. En este caso, se pone de manifiesto que la energía necesaria para la formación de cristales en la superficie lisa de un fragmento de vidrio R10 debe ser muy elevada y la cristalización superficial transcurre mayormente mediante la formación de cristales a lo largo de grietas existentes en el vidrio original (Fig. 5.18 (a, b)), donde el requerimiento energético es menor [60, 61, 62]. Los cristales desarrollados, con forma de lámina o escama, se disponen perpendicularmente a la superficie de fractura de la grieta, dando lugar a grupos cristalinos que, tanto por la forma de los cristales, como por su disposición espacial, se asemejan a agrupaciones de micas. Por su parte, la cristalización en el volumen interno del vidrio R10 se desarrolla a través de la precipitación de pequeñas escamas o láminas, de ~ 1,5 µm de espesor, que se fusionan dando lugar a formaciones cristalinas con apariencia de esferolito (Fig. 5.18 (c)). A diferencia de los vidrios R6 y R8, los cristales desarrollados en el volumen interior del vidrio R10 no son propiamente esferolitos, es decir, cristales con forma de aguja que se desarrollan de forma subparalela desde un punto central. En este caso, más bien parece que se trata de cristales rectos que en su crecimiento se curvan dando lugar a agrupaciones cristalinas esféricas o con forma de gavilla. Este tipo de crecimiento ha sido observado con anterioridad en el estudio de vitrocerámicos de mica de tipo flogopita (Cita Höland 1981, pag. 208 libro VC), en los que el desarrollo de cristales curvados es consecuencia de la sustitución de aluminio por magnesio en posición octaédrica.

La Figura 5.19 recoge el correspondiente difractograma del vidrio R10 tras tratamiento térmico a 850 °C, 5 minutos. El perfil del difractograma indica que tras este tratamiento, el vidrio se encuentra en un estado inicial de su proceso de cristalización, como se deduce por la presencia de un elevado fondo amorfo sobre el que sobresalen picos anchos de cristalización que se pueden asociar a preiswerkita ($\text{NaMg}_2\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$) y paragonita ($\text{NaAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), ambas micas. No obstante, el análisis semicuantitativo realizado por EDS en los cristales de la Fig. 5.18 no se ajusta completamente con las micas identificadas. La composición química de las micas es extremadamente variable y se registran numerosas mezclas isomorfas homo- y heterovalentes. En el caso del vidrio R10, estas sustituciones están además favorecidas por la propia composición del vidrio, que al ser deficitaria en alúmina no puede hacer frente al requerimiento de cationes Al^{3+} necesario para el desarrollo de los cristales de mica. En este sentido, D. R. Veblen (science, 1977, vol. 198, 359-365), referenció nuevas estructuras ordenadas, denominadas “biopiríboles”, íntimamente relacionadas con los anfíboles. Este término, derivado de biotita, piroxeno y anfíbol, refleja la conexión existente entre estas fases mineralógicas.

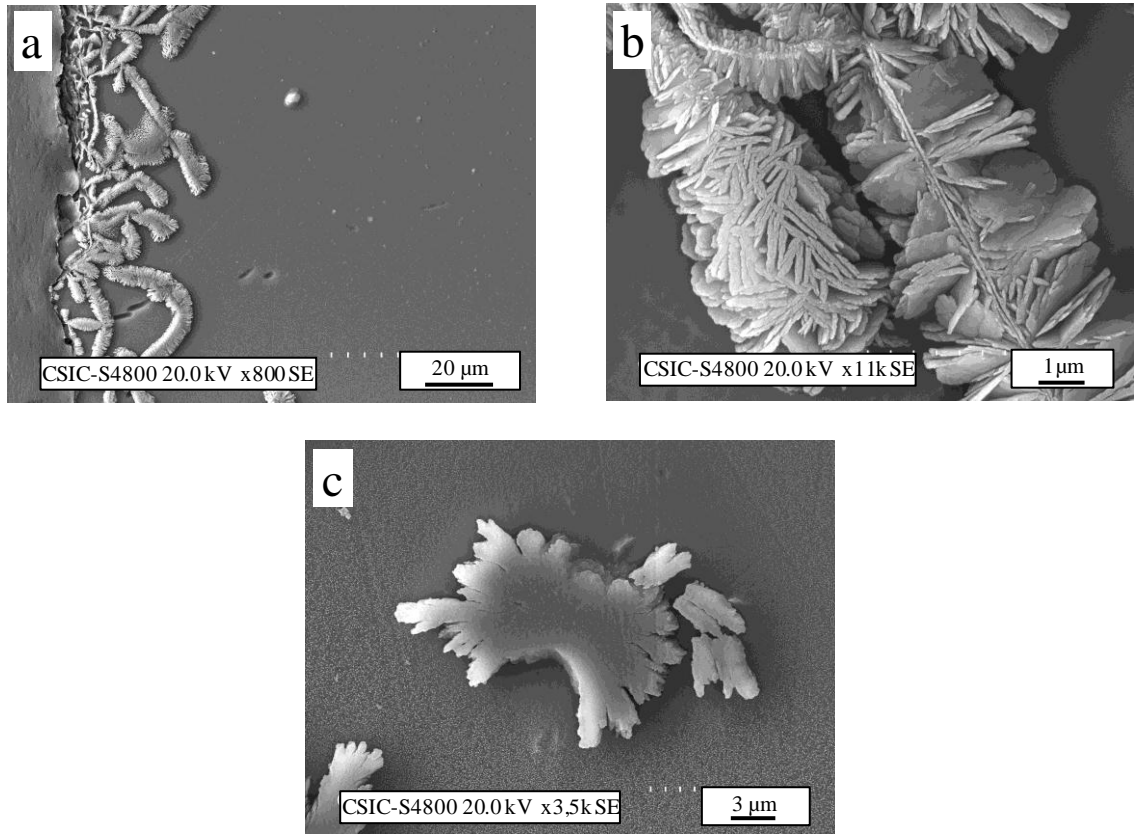


Figura 5.18. Microestructura observada por FESEM en el inicio de cristalización del vidrio R10 tras un tratamiento térmico a 850 °C, 5 min.

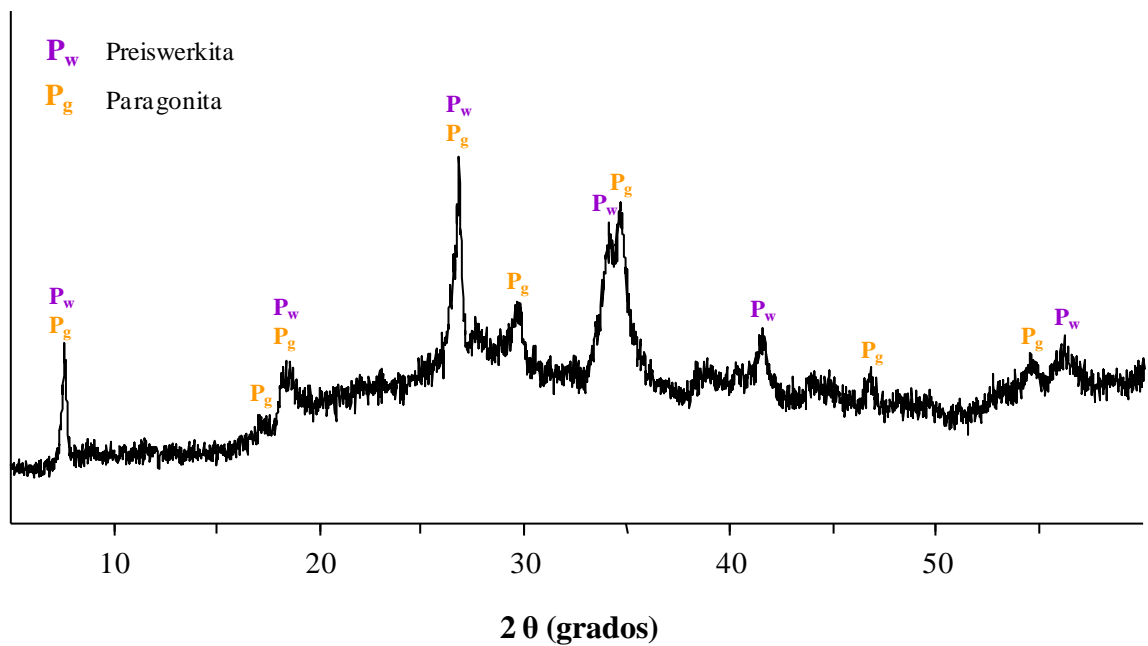


Figura 5.19. Difractogramas del vidrio R10 tras un tratamiento térmico a 850 °C, 5 min.

La Figura 5.20 presenta la variación del margen de estabilidad térmica con el contenido en flúor en los vidrios de la serie F-richterita. En todos los casos, los valores de ΔT_{TS} de los fragmentos de vidrio son superiores a los correspondientes a las muestras en polvo, lo que indica que estas últimas son térmicamente menos estables. Sin embargo, en general la diferencia entre los valores de ΔT_{TS} para un mismo vidrio disminuye con el porcentaje de flúor en la composición, lo que indica que la estabilidad térmica de muestras con diferente tamaño de partícula se equipara. La mayor habilidad para desvitrificar de las muestras de vidrio en polvo se deduce también a partir de la Figura 5. 21, en la que se presentan los parámetros de Weinberg, Hrubý y Lu-Liu de los vidrios de esta serie. De nuevo, los fragmentos de vidrio presentan valores superiores que las muestras en polvo, lo que indica su mayor estabilidad térmica.

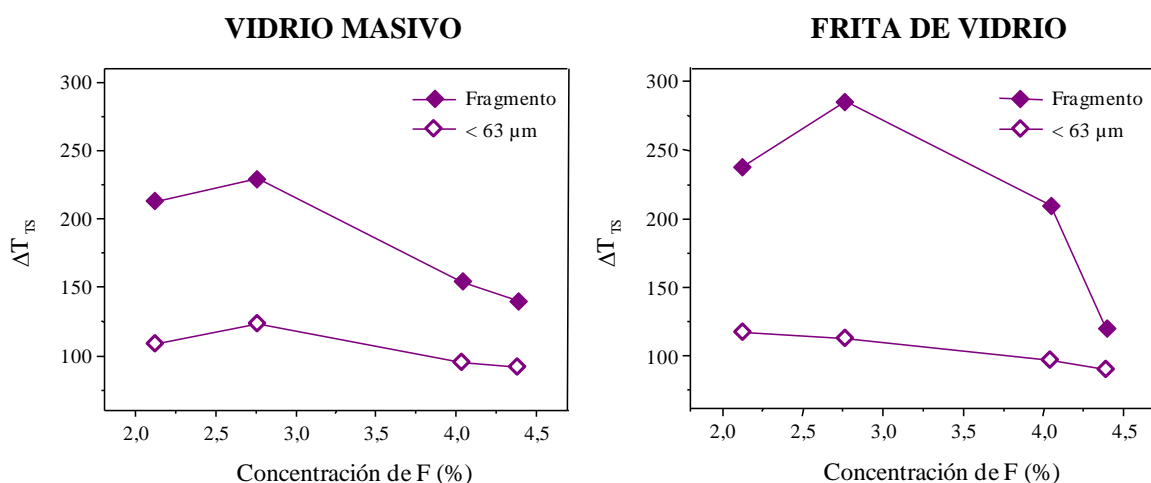


Figura 5.20. Valores de ΔT_{TS} obtenidos para los vidrios de la serie F-richterita, a diferente tamaño de partícula.

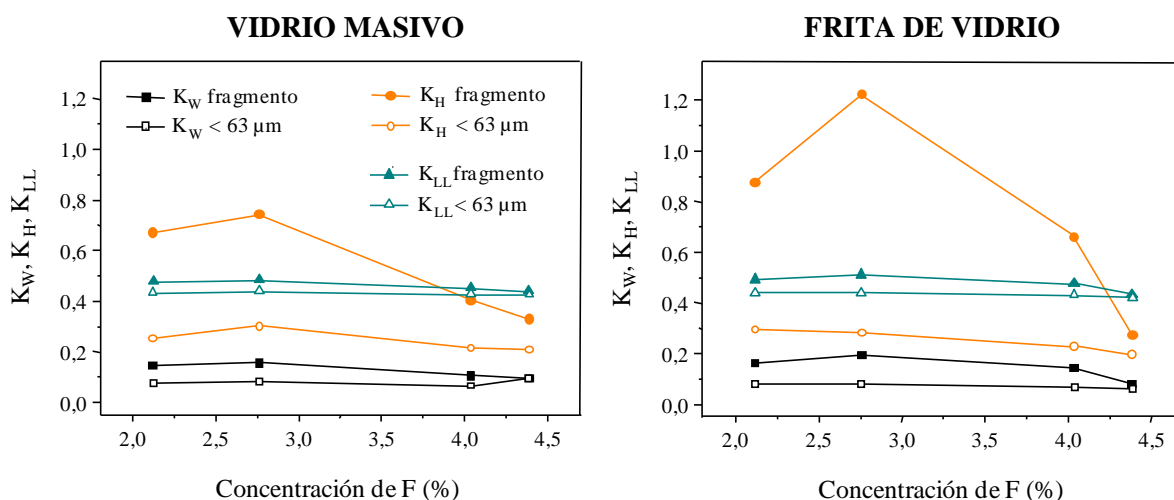


Figura 5.21. Valores de K_W , K_H y K_{LL} obtenidos para los vidrios de la serie F-richterita, a diferente tamaño de partícula.

La Tabla 5.6 recoge las velocidades críticas de enfriamiento calculadas a partir de los parámetros K_H , K_W y K_{LL} . Estas velocidades son indicativas de la *Glass Forming Ability* (GFA) de los fundidos de la serie F-richterita. Los valores indican que las composiciones de esta serie dan lugar a fundidos con poca tendencia a cristalizar durante el enfriamiento, excepto en el caso de la R10, con velocidades críticas de enfriamiento superiores a 65 °C/min. Esto indica que una elevada concentración de flúor inicial aumenta la tendencia a desvitrificar del fundido durante el enfriamiento. En este caso, al colar los fundidos bruscamente en agua se superan estas velocidades, por lo que es posible obtener materiales amorfos en forma de frita.

Tabla 5.6. Velocidades críticas de enfriamiento de los vidrios obtenidos en forma de frita para la serie F-richterita calculadas a partir de los parámetros de Weinberg, Hrubý y Lu-Liu. Datos para muestras en polvo (< 63 μm).

	Q_W (°C/min)	Q_H (°C/min)	Q_{LL} (°C/min)
RE	15	29	8
R6	15	29	8
R8	15	32	9
R10	70	125	68

Los ensayos para la determinación de la energía de activación de la cristalización se han realizado en muestras de frita (< 63 μm). La Tabla 5.7 recoge las temperaturas a las que se sitúa el máximo del pico de cristalización (T_p) en las curvas de DSC, realizadas a diferentes velocidades de calentamiento. En la Figura 5.22 se representan gráficamente los puntos resultantes de sustituir los valores de T_p de la Tabla 5.7 en la ecuación de Kissinger. A partir de la pendiente de las rectas resultantes del ajuste lineal de la representación de $\ln(\beta/T_p^2)$ frente a $1/T_p$, se determinó la energía de activación de la cristalización (E_a) para cada uno de los vidrios en forma de frita, cuyos valores también se muestran en la Tabla 5.7. La E_a disminuye con el aumento del contenido en flúor, siendo en el caso del vidrio R10 ~ 30 % menor que en el vidrio RE. El valor correspondiente al vidrio R8 presenta un valor anormalmente bajo. Esto puede ser debido a los perfiles de los picos de DSC a diferentes velocidades, que parecen más bien dos picos solapados que uno individual.

Tabla 5.7. Temperaturas de los máximos de los picos exotérmicos de cristalización de los vidrios de la serie F-richterita (frita < 63 μm) a diferentes velocidades.

Muestra	Velocidad de calentamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Tp ($^{\circ}\text{C}$)	E _a (kJ/mol)	R ²
RE	10	847	434 ± 27	0,98481
	20	860		
	30	871		
	40	878		
	50	886		
R6	10	839	415 ± 24	0,98663
	20	853		
	30	863		
	40	870		
	50	879		
R8	10	810	295 ± 18	0,98542
	20	827		
	30	855		
	40	871		
	50	880		
R10	10	763	301 ± 23	0,97682
	20	781		
	30	790		
	40	800		
	50	811		

En la Figura 5.23 se muestran las curvas de DSC de los ensayos in situ realizados para confirmar el efecto del flúor sobre la GFA de los vidrios de la serie F-richterita. La Tabla 5.8 recoge las temperaturas características de las curvas representadas en la Fig. 5.19. Únicamente el fundido resultante de la composición R10 cristaliza durante el enfriamiento, como se pone de manifiesto por la presencia de dos picos exotérmicos en su correspondiente curva (Figura 5.23 (a)). Este resultado indica que la velocidad de enfriamiento aplicada (50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) no es lo suficientemente elevada como para evitar la cristalización y obtener un material completamente amorfo. Este comportamiento es coherente con los valores de velocidad crítica de enfriamiento determinada para los diferentes vidrios, mostrados en Tabla 5.6, donde $Q_{w,H,LL} < 50$ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para las composiciones RE, R6 y R8, mientras que $Q_{w,H,LL} > 50$ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en el caso de la composición R10.

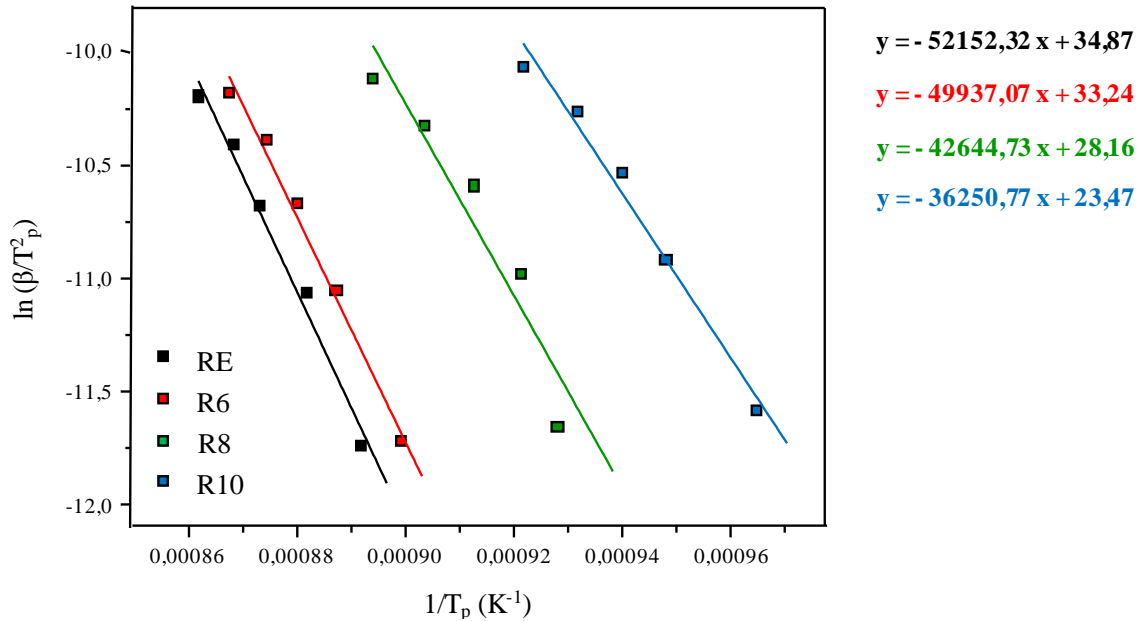


Figura 5.22. Representación de rectas por ajuste lineal de Kissinger para determinación de la energía de activación de la cristalización.

Las curvas de DCS de los vidrios RE, R6 y R8 representadas la Figura 5.23 (b) presentan el perfil típico de un vidrio con tendencia a cristalizar. Un pequeño salto endotérmico se corresponde con la temperatura de transición vítrea; un efecto exotérmico a temperaturas superiores indica la existencia de al menos un proceso de cristalización y finalmente, a temperaturas más elevadas se observan efectos endotérmicos debidos a la formación de fases líquidas. En la Figura 5.23 (b) destaca el hecho de que la forma de las curvas de DSC de los vidrios RE, R6 y R8 se asemeja, en cuanto a posición e intensidad relativa, a las curvas equivalentes a las muestras en fragmento de vidrios obtenidos de forma masiva por colado en molde. La curva de DSC correspondiente a la composición R10 es diferente de las tres anteriores. No presenta el pequeño salto endotérmico correspondiente a la transición vítrea ni el típico efecto exotérmico de cristalización, lo que indica que en el proceso de enfriamiento previo se ha debido producir un alto grado de desvitrificación.

El análisis global de la Figura 5.23 refleja el efecto antagónico del flúor en los vidrios que lo contienen. A concentraciones bajas, el ion F^- ejerce una acción fluidificante, disminuyendo la viscosidad del vidrio, como se pone de manifiesto por la disminución de los valores de T_g al aumentar el contenido en flúor (Tabla 5.8). Por otra parte, el ion F^- a concentraciones mayores aumenta la movilidad molecular en el fundido, lo que favorece la reorganización de las unidades básicas, dando como resultado la formación de fases cristalinas durante el enfriamiento [49].

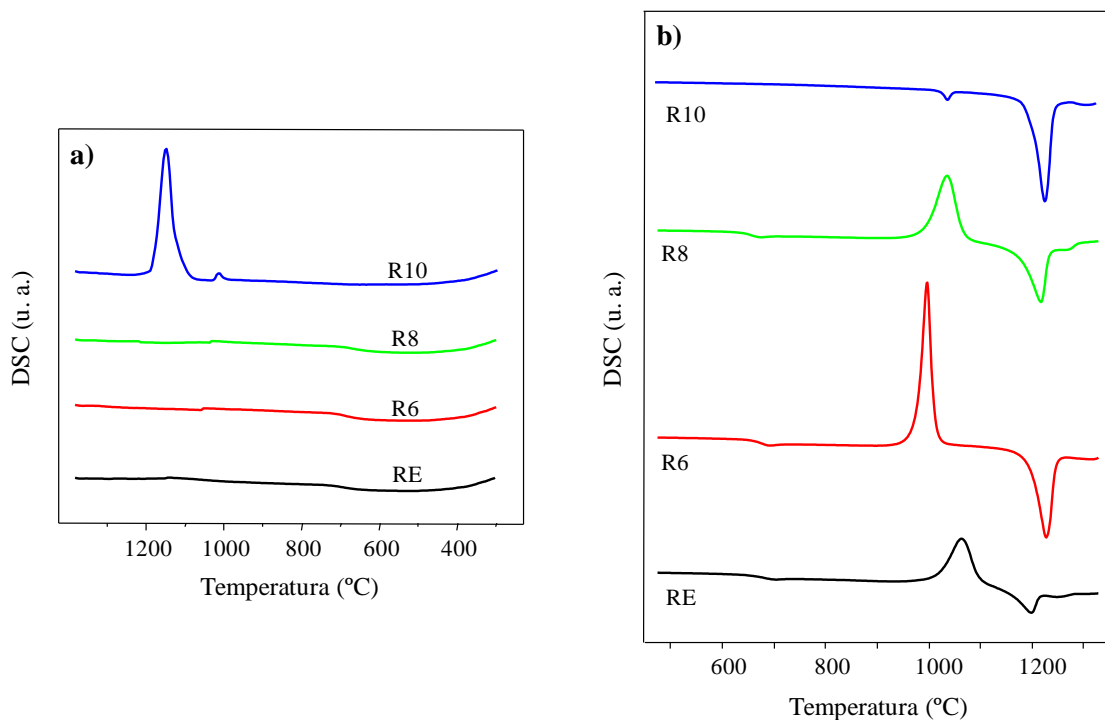


Figura 5.23. Curvas de DSC recogidas durante a) enfriamiento (50 °C/min) tras fusión de materias primas para la obtención de los vidrios de la serie F-richterita y b) calentamiento (50 °C/min) del material resultante.

Tabla 5.8 Temperaturas características de los procesos de enfriamiento tras la fusión de materias primas de la serie F-richterita (a) y posterior calentamiento del material resultante (b).

MUESTRA	Exotérmicos enfriamiento (a)	Calentamiento (b)			
		T _g	T _x	T _p	T _m
RE	-	657	924	1036	1171
R6	-	652	889	970	1200
R8	-	630	896	1008	1190
R10	1150; 1013	-	-	-	1013; 1202

Para identificar las fases cristalinas que desvitrifican durante el enfriamiento del fundido de composición R10, una muestra de su mezcla de materias primas se sometió a tratamiento térmico en un horno eléctrico, siguiendo el ciclo descrito en la Fig. 3.4, y las temperaturas de cristalización que figuran en la Tabla 5.8 (a). El material resultante fue molido y analizado por XRD. Sus difractogramas se recogen en la Figura 5.24. Como era de esperar, durante los tratamientos de 30 minutos, tuvo lugar la cristalización del fundido. En ambos casos, la fase cristalina que desvitrificó en mayor proporción fue F-richterita (PDF 25-0808), aunque también se

detectó una pequeña cantidad de mica (PDF 25-0155). El difractograma correspondiente al tratamiento a 1150 °C presenta picos más intensos, mejor definidos y con menor fondo amorfo residual que el correspondiente a la temperatura de permanencia de 1013 °C, efecto que está directamente relacionado con la diferencia de intensidad de los picos exotérmicos obtenidos por DSC durante el enfriamiento del fundido.

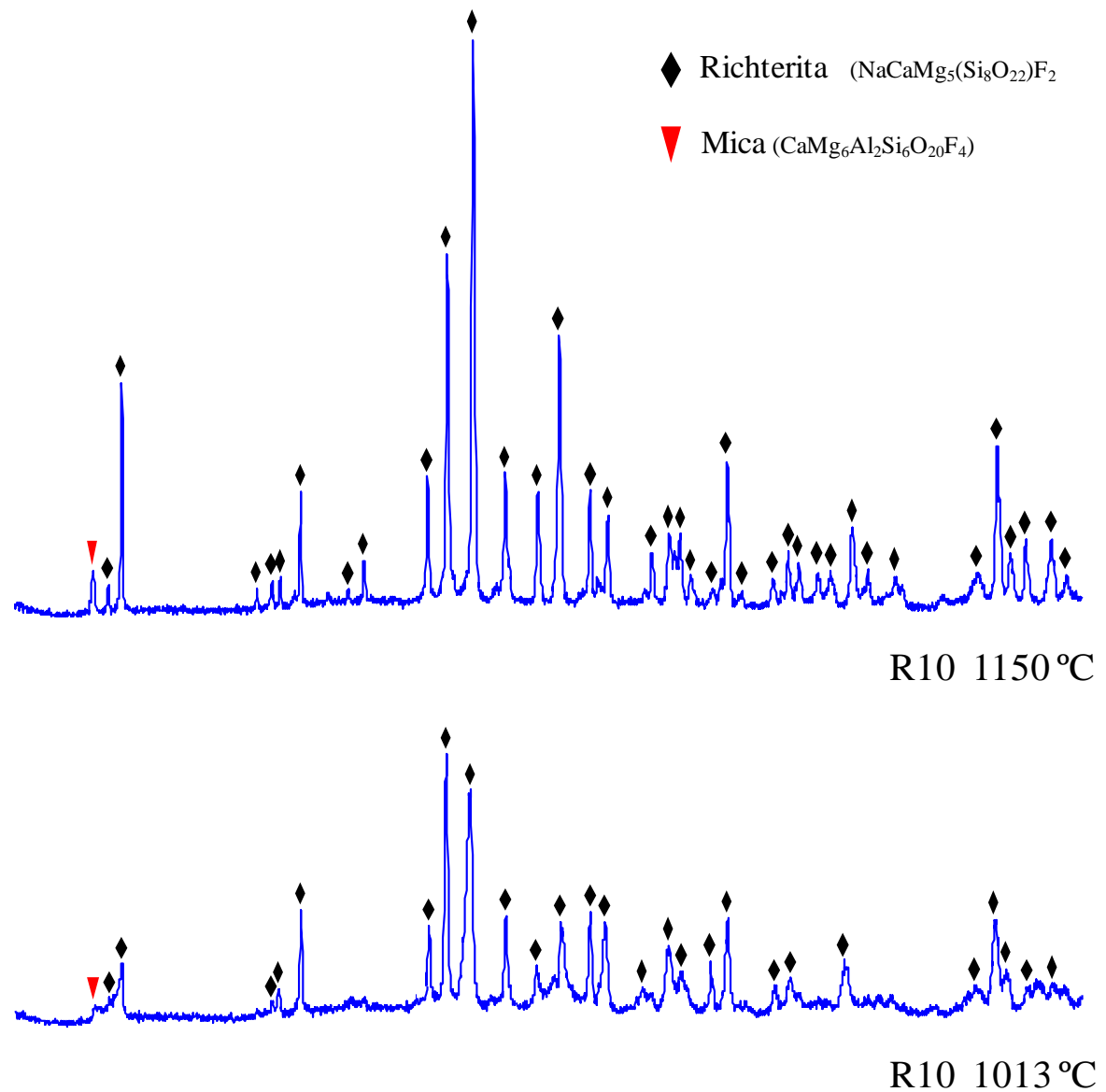


Figura 5.24. Difractogramas recogidos durante el enfriamiento de los fundidos de materias primas de la serie F-richterita.

5.5. Estudio del proceso de cristalización y de su microestructura

Para la determinación del intervalo de cristalización (temperatura, tiempo) de los vidrios de la serie F-richterita, se realizaron tratamientos térmicos en el intervalo de temperaturas 650-1200 °C y a tiempos de permanencia de 5, 10, 30 y 60 minutos. A diferencia del caso de la serie F-flogopita, en la que sólo fue posible la obtención de los vidrios en forma de frita, el estudio de cristalización de los vidrios de la serie F-richterita se ha realizado en muestras con diferente tamaño de partícula (fragmento y polvo < 63 µm) preparadas a partir de vidrio masivo obtenido mediante colado en molde y recocido.

En la Figura 5.25 se representan los diagramas TTT de la muestra RE. A primera vista, se observa que la cristalización de este vidrio se ve fuertemente influenciada por el tamaño de partícula. El intervalo de cristalización (T, t) de la muestra en polvo es visiblemente más amplio que el de la muestra en fragmento, lo cual se puede relacionar directamente con sus correspondientes diagramas de DSC. Como se ha comentado anteriormente en la Fig. 5.6, las curvas obtenidas a partir de muestras de diferente tamaño de partícula del vidrio RE masivo son las que presentan el valor más elevado de $\Delta T_x = 123$ °C (separación entre el inicio de sus picos de cristalización) de toda la serie F-richterita. Las temperaturas de inicio de cristalización ($T_{x \text{ fragmento}} = 873$ °C, $T_{x < 63 \mu\text{m}} = 750$ °C) determinan claramente la extensión de este intervalo. En ningún caso se produce desvitrificación del vidrio RE por debajo de estas temperaturas, y únicamente se obtiene cristalización a temperaturas inmediatamente superiores para tiempos de permanencia largos (30, 60 min), debido posiblemente a la elevada energía de activación (434 kJ/mol para muestra en polvo) determinada para el proceso de cristalización del vidrio RE. A tiempos más cortos de tratamiento (5, 10 min) se requieren temperaturas más elevadas, próximas a las temperaturas máximas del pico de cristalización ($T_{p \text{ fragmento}} = 1079$ °C, $T_{p < 63 \mu\text{m}} = 850$ °C) para que comience la desvitrificación. Este es un comportamiento típico en un proceso de desvitrificación, en el que la velocidad de cristalización aumenta según nos desplazamos a lo largo de su pico exotérmico, llegando a ser máxima para la temperatura correspondiente al máximo de dicho pico (T_p).

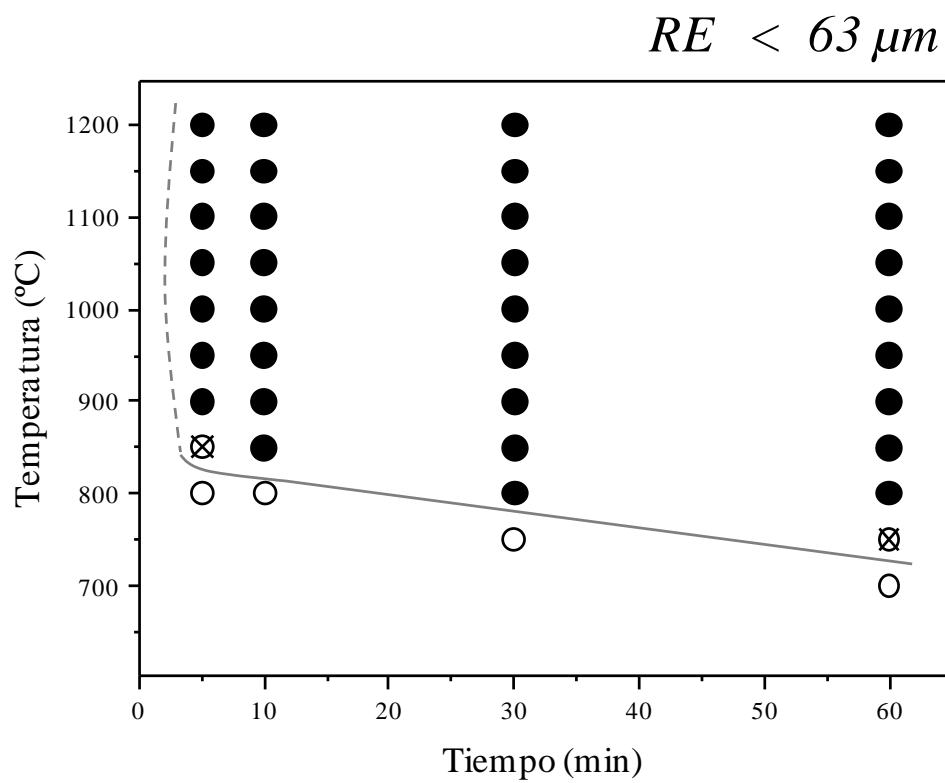
El comportamiento del vidrio R6 (Fig.5.26) es similar al del vidrio RE. La extensión del intervalo de cristalización (T, t) de las muestras en fragmento es menor que el de las muestras en polvo, aunque en este caso la influencia del tamaño de partícula es menos acusada. En las curvas de DSC del vidrio R6 (Fig. 5.7), los picos de cristalización de muestras con diferente tamaño de partícula se encuentran más próximos entre sí ($\Delta T_x = 114$ °C) que en el vidrio RE, lo que justifica la diferencia observada. Respecto a las temperaturas de inicio de cristalización para ambos tamaños de partícula, se observa para temperaturas inmediatamente superiores a T_x ($T_{x \text{ fragmento}} = 892$ °C, $T_{x < 63 \mu\text{m}} = 778$ °C) la desvitrificación comienza a tiempos más cortos (10 min) que en el

vidrio RE, debido a su menor energía de activación (415 kJ/mol). Además, en el vidrio R6 es posible desarrollar fases cristalinas por debajo de estas temperaturas características mediante tratamientos térmicos a tiempos más largos (30, 60 min). A tiempo más corto (5 minutos), la desvitrificación de las muestras comienza a temperaturas próximas a la de los máximos de cristalización ($T_{p \text{ fragmento}} = 965 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{p < 63 \text{ } \mu\text{m}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$).

En la Figura 5.27 se puede observar que la tendencia de los intervalos (T, t) a ampliarse hacia temperaturas menores se mantiene. En el vidrio R8 esta expansión es aún mayor para las muestras en fragmento, de manera que independientemente del tamaño de partícula con el que se realice el tratamiento, la cristalización del vidrio R8 tiene lugar prácticamente en las mismas condiciones (T, t). En la Fig. 5.8, se observó una clara disminución de ΔT_x ($67 \text{ }^\circ\text{C}$) en el vidrio R8 respecto de los vidrios R6 y RE. Al igual que en el vidrio R6, en la muestra en polvo del vidrio R8, es posible el comienzo de la desvitrificación a temperaturas inferiores a T_x ($T_{x < 63 \text{ } \mu\text{m}} = 733 \text{ }^\circ\text{C}$) a tiempos largos de tratamiento (60 minutos), mientras que la cristalización a temperaturas inmediatamente superiores a T_x comienza en tratamientos a tiempos más cortos (10 y 30 minutos). De nuevo, a tiempo más corto (5 minutos), la desvitrificación de las muestras comienza a temperatura próxima a la del máximo de cristalización ($T_{p < 63 \text{ } \mu\text{m}} = 846 \text{ }^\circ\text{C}$). La curva TTT correspondiente a la muestra del vidrio R8 en fragmento presenta un efecto anómalo, no observado en ninguna otra muestra de esta serie. En general, los vidrios de la serie F-richterita tienen una gran tendencia a desvitrificar, ya que la mayoría cristalizan en un amplio rango de temperaturas a tiempos muy cortos (5 minutos). Sin embargo, en esta muestra se observa un desfase de $\sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ entre las temperaturas de inicio de cristalización a 5 y 10 minutos.

El vidrio R10, con mayor contenido en flúor, es el que desvitrifica en un mayor intervalo (T, t) de la serie F-richterita, tanto para el caso de muestras en polvo como en fragmento (Figura 5.28), ya que este vidrio es el que presenta los menores valores de T_x ($T_{x \text{ fragmento}} = 780 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{x < 63 \text{ } \mu\text{m}} = 725 \text{ }^\circ\text{C}$) en sus curvas de DSC (Tabla 5.3). Asimismo, el vidrio R10 muestra el menor valor de ΔT_x ($55 \text{ }^\circ\text{C}$) de toda la serie debido al mayor solapamiento entre sus picos de cristalización; lo que se traduce en una mayor coincidencia en la posición y extensión de sus intervalos de desvitrificación.

a)



b)

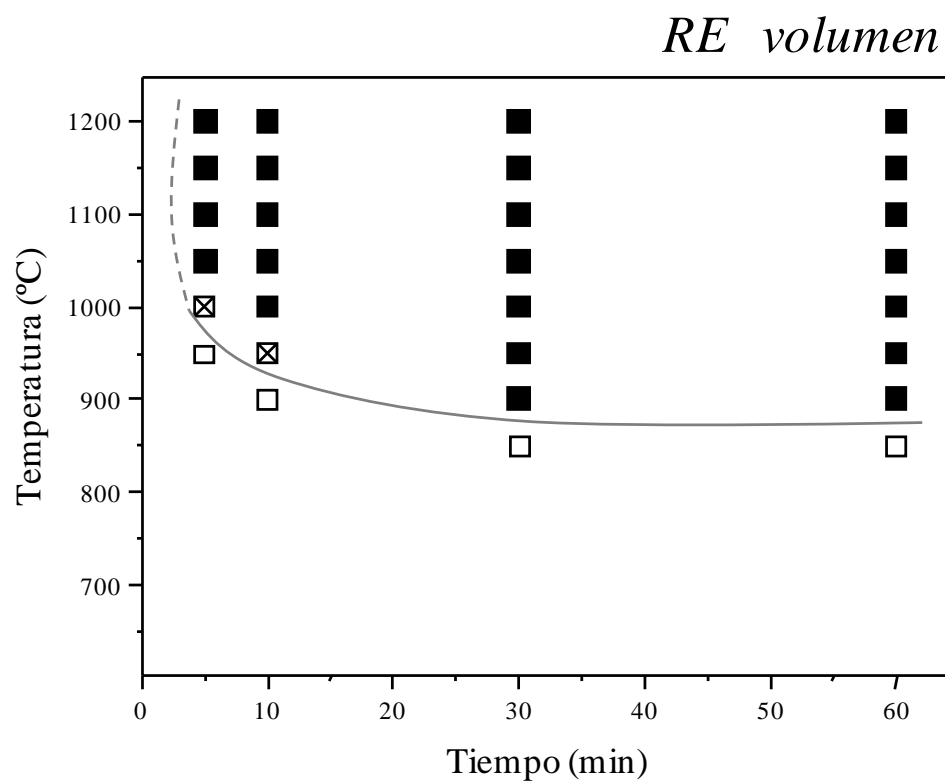
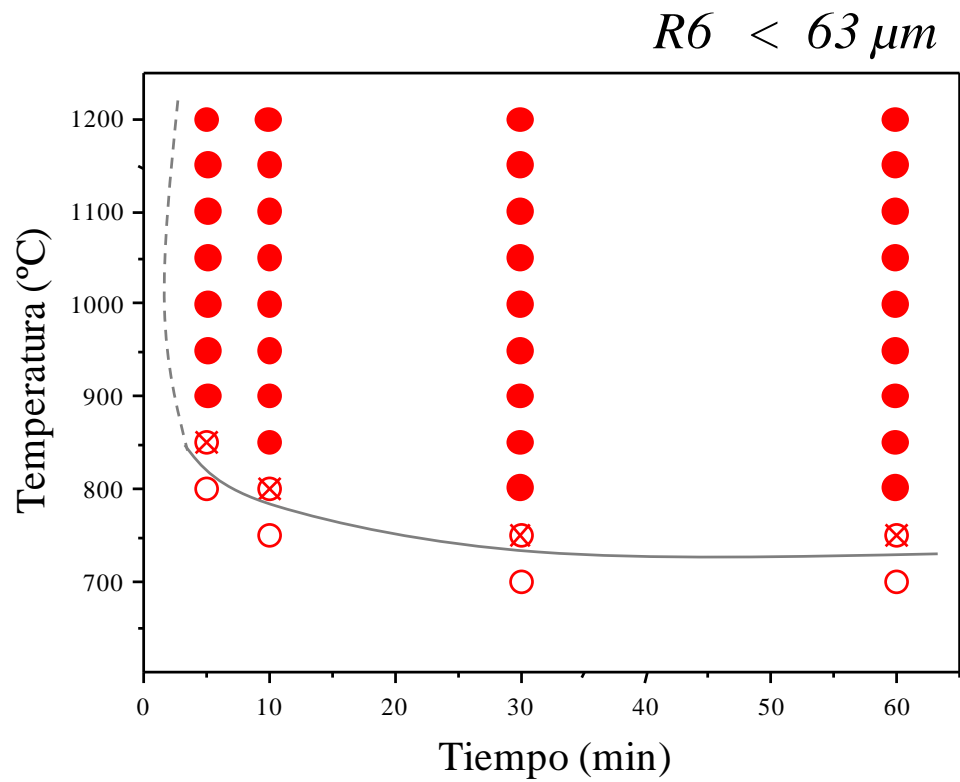


Figura 5.25. Diagramas TTT del vidrio RE, a) muestra en polvo $< 63 \mu\text{m}$, y b) muestra en fragmento.

a)



b)

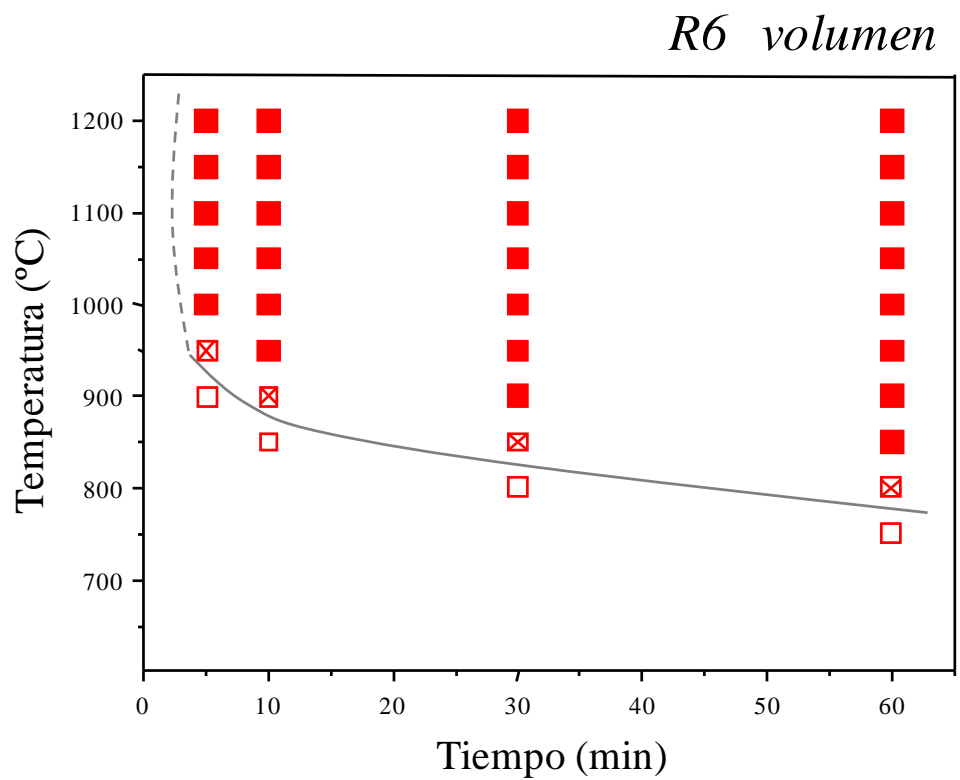
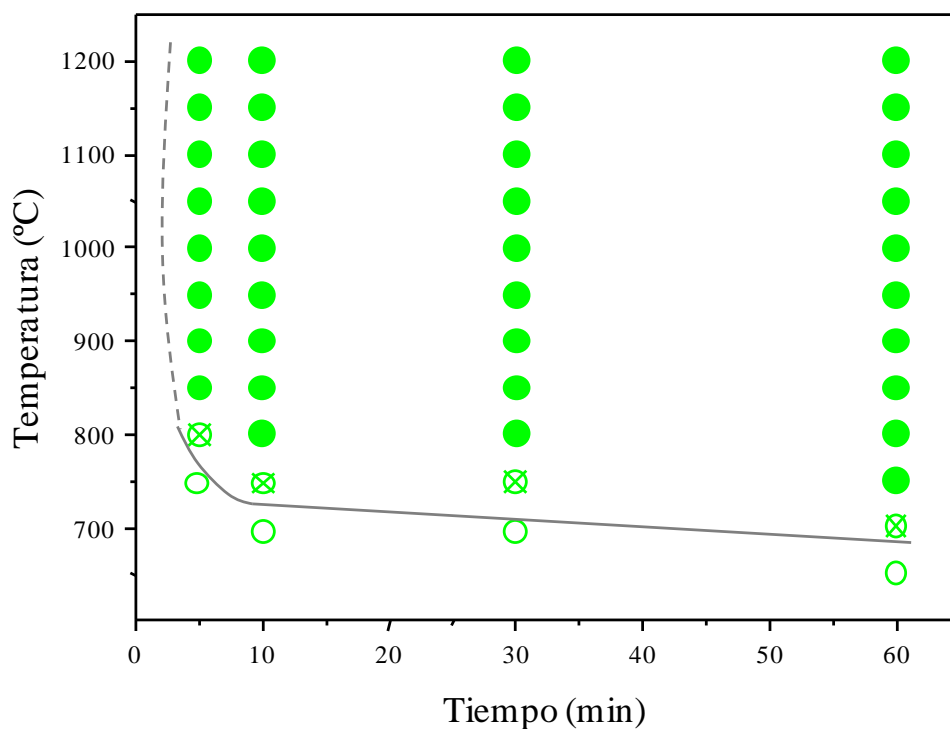


Figura 5.26. Diagramas TTT del vidrio R6, a) muestra en polvo $< 63 \mu\text{m}$, y b) muestra en fragmento.

a)

R8 < 63 μm



b)

R8 volumen

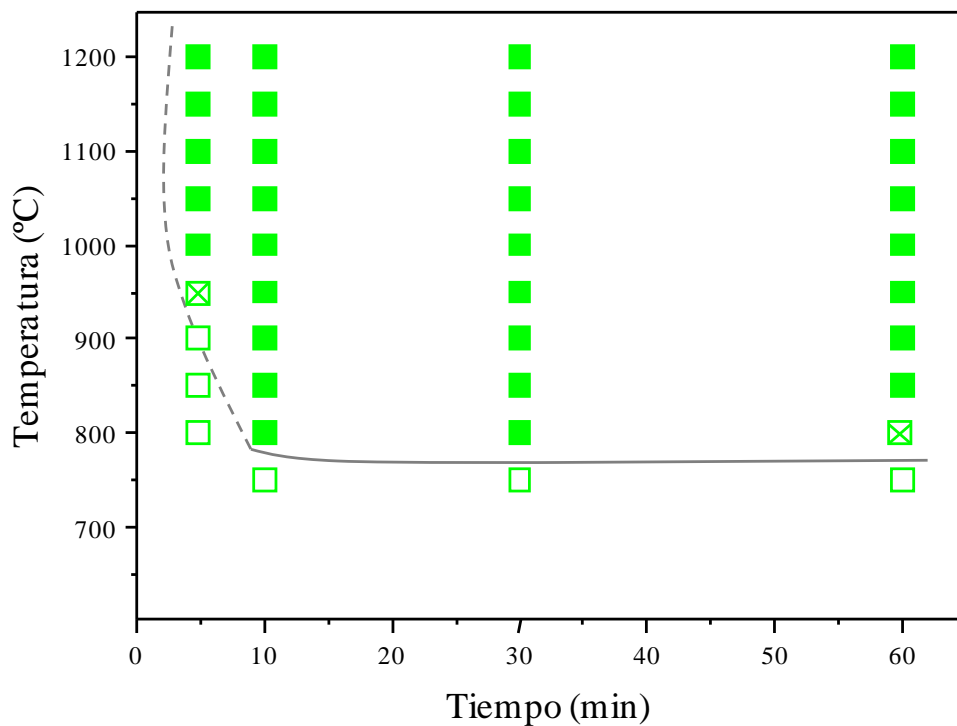
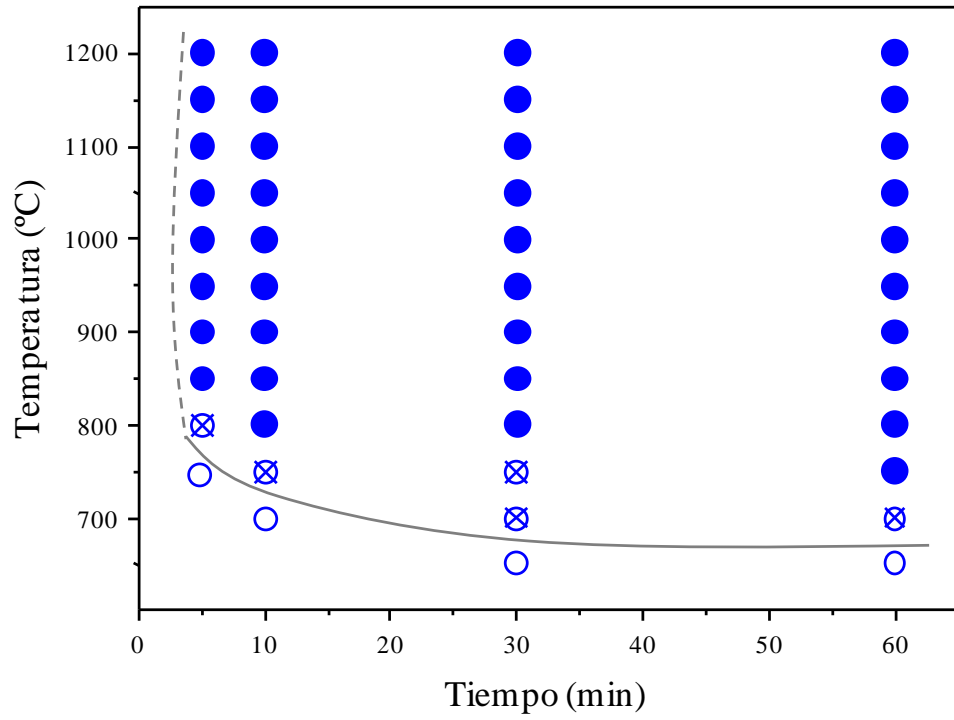


Figura 5.27. Diagramas TTT del vidrio R8, a) muestra en polvo < 63 μm, y b) muestra en fragmento.

a)

R10 < 63 μm



b)

R10 volumen

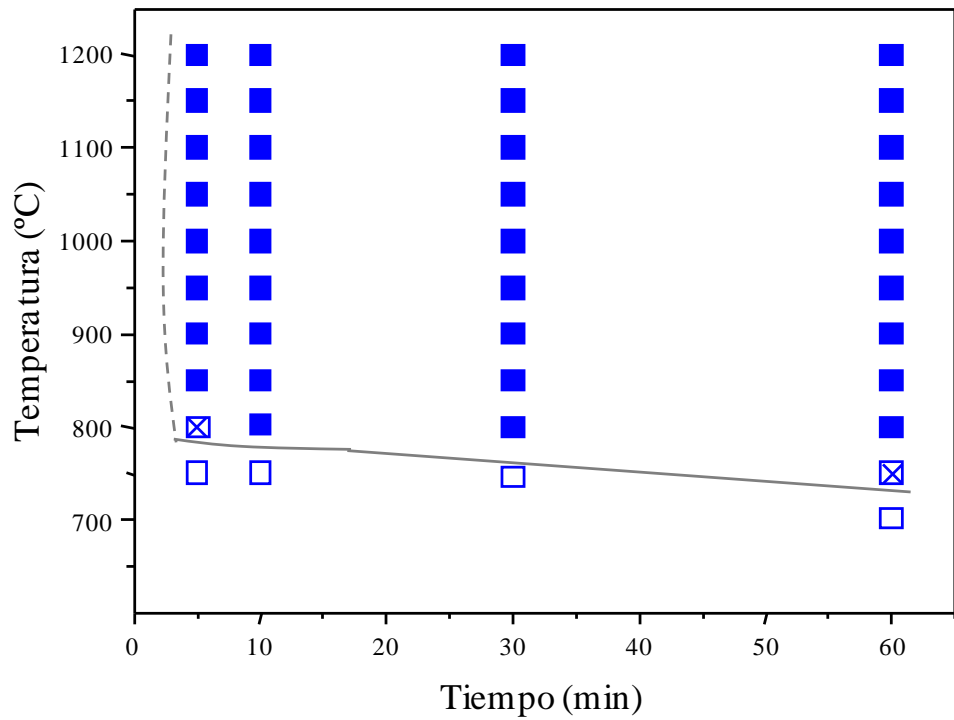


Figura 5.28. Diagramas TTT del vidrio R10, a) muestra en polvo < 63 μm, y b) muestra en fragmento.

En la Figura 5.29 se representan conjuntamente los perfiles de las curvas TTT de la serie F-richterita. El contenido en flúor en los vidrios afecta a sus procesos de desvitrificación, especialmente cuando el tratamiento térmico se realiza en muestras en fragmento, de manera que un mayor porcentaje en flúor en el vidrio desplaza el intervalo de cristalización hacia temperaturas menores. De esta forma, a una misma temperatura de tratamiento, el tiempo necesario para detectar el desarrollo de fases cristalinas se reduce en el orden $RE > R6 > R8 > R10$. De igual manera, para un mismo tiempo de tratamiento térmico, la temperatura mínima para que se inicie la cristalización disminuye en el mismo orden. En las muestras en polvo, el efecto es similar, pero menos acusado.

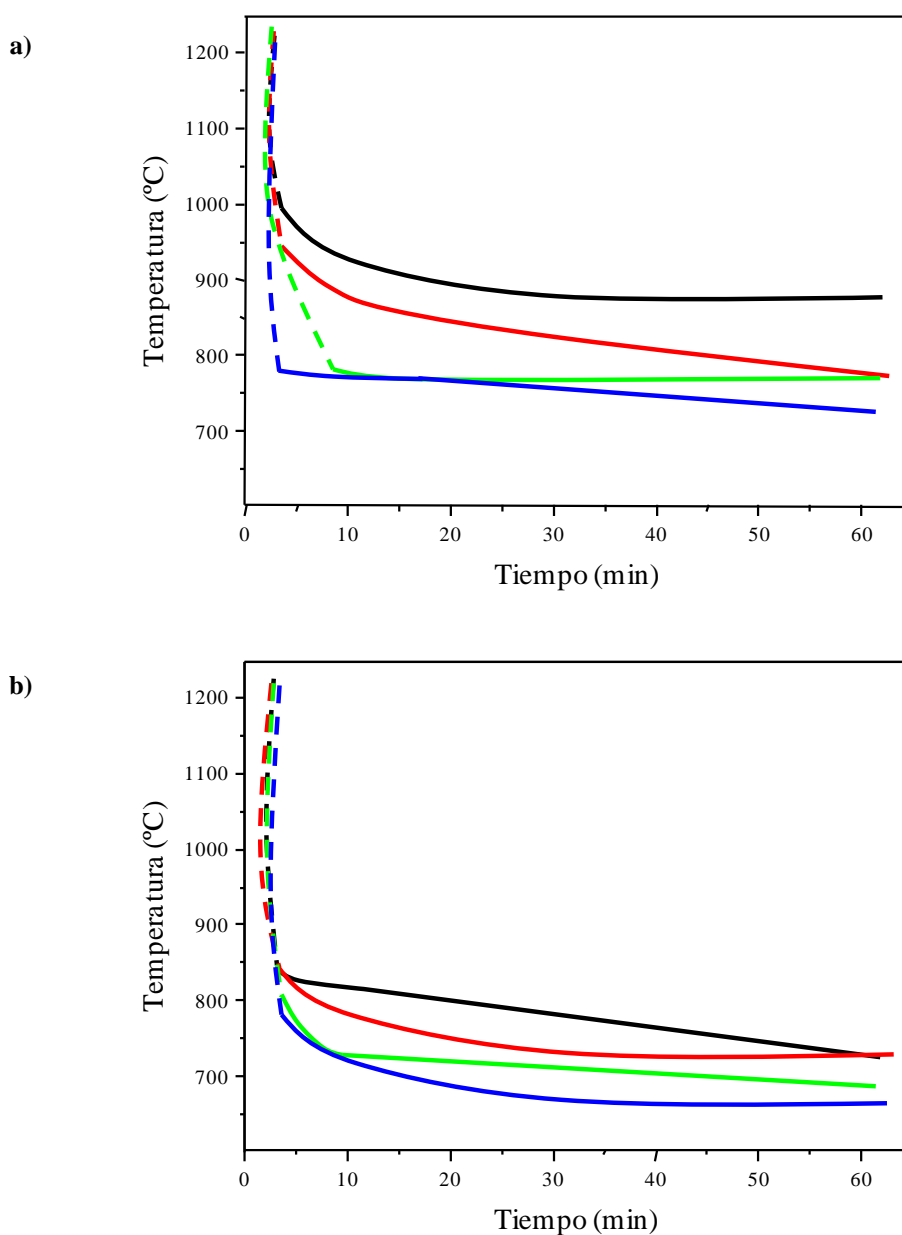


Figura 5.29. Perfiles de las curvas TTT de la serie F-richterita, a) muestras en fragmento y b) muestra en polvo.

En la Tabla 5.9 se muestran las fases cristalinas identificadas tras los tratamientos térmicos de los vidrios de la serie F-richterita, indicando *F* o *P* si estas fases se desarrollan en muestras de vidrio en fragmento o en polvo (< 63 µm), respectivamente. El ángulo al que se sitúa el pico de difracción elegido para la medida de las intensidades relativas de cada fase también se indica en la Tabla 5.9. Al igual que ocurre en los vidrios de la serie flogopita, las fases no se desarrollan de igual forma ni en la misma extensión tras los tratamientos térmicos de los vidrios RE, R6, R8 y R10, por lo que se han representado también las curvas de *isointensidad* para cada fase cristalina, siguiendo la metodología descrita en el Apdo. 3.3.3.2, Fig. 3.7. Debido a la gran cantidad de muestras y difractogramas realizados, los resultados se dividen en dos apartados. En primer lugar, se exponen los correspondientes a los tratamientos realizados con fragmentos de muestras de vidrio masivo (Apdo. 5.5.1) y a continuación (Apdo. 5.5.2), los obtenidos tras los tratamientos realizados a partir de muestras en polvo.

Tabla 5.9. Fases cristalinas identificadas tras los tratamientos térmicos de cada muestra de la serie F-richterita.

Fase Cristalina	Fórmula empírica	PDF	2θ (°)	RE	R6	R8	R10
F-richterita, syn	$\text{Na}_2\text{CaMg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})\text{F}_2$	25-0808	33,13	V, P	V, P	V, P	V, P
Clinoenstatita, syn	MgSiO_3	35-0610	30,99	V	V	V	V
Forsterita, syn	Mg_2SiO_4	34-0189	36,51 ^a 35,74 ^b	V, P	V, P	V, P	V, P
Diópsido	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	72-1497	10,41	P	P	P	P
Mica	$\text{CaMg}_6\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}\text{F}_4$	25-0155	27,29	V	V	V, P	V, P
Enstatita	MgSiO_3	11-0273	30,77	-	V	V, P	V, P
Preiswerkita	$\text{NaMg}_2\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}\text{F}_2$	82-0040	9,15	-	V, P	V, P	V, P
Piroxeno	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	80-0275	19,40	-	-	-	V

^a Empleado para muestra en polvo.

^b Empleado para muestra en fragmento.

5.5.1. Cristalización de muestras en fragmento

Como se ha determinado a partir de la Fig. 5.29 (b), el vidrio RE en fragmento es el que desvitrifica en un menor intervalo de temperatura y tiempo de la serie F-richterita. Tras los tratamientos térmicos de esta muestra se identifican cuatro fases cristalinas (F-richterita, clinoenstatita, forsterita y mica), y sólo las dos primeras cristalizan en todo el intervalo en el que es posible desvitrificar el vidrio masivo RE (Figura 5.30). Ambas fases presentan un perfil de intensidades similar, con máximos de cristalización a tiempos cortos (10 minutos), aunque en el caso de la fase F-richterita las intensidades son mayores que las correspondientes a la clinoenstatita. La mayor proporción de F-richterita se obtiene tras el tratamiento a 1100 °C, 10 min, mientras que la fase clinoenstatita hace lo propio tras el tratamiento a 1150 °C, 10 min. Otro efecto común a F-richterita y clinoenstatita es la disminución en su intensidad entre los tratamientos de 30 y 60 minutos a las temperaturas donde se desarrollan sus máximos de cristalización, dando lugar a máximos relativos de cristalización tras los tratamientos de 60 minutos. Esto se debe, probablemente, a la ausencia de datos en este intervalo de tiempo, más que a una disminución real de la intensidad para tiempos intermedios. Este efecto se repite con frecuencia en los diagramas de isointensidades del resto de vidrios de esta serie. A la temperatura de máxima cristalización de F-richterita (1100 °C), el mayor gradiente de intensidad de esta fase F-richterita (~ 50 %) se produce entre los tratamientos de 5 y 10 minutos; en el caso de la fase clinoenstatita, el porcentaje de variación relativa es menor (~ 35 %) y tiene lugar a 1150 °C entre los tratamientos de 10 y 30 minutos.

En este vidrio, la forsterita se desarrolla casi exclusivamente en los tratamientos a 1200 °C, siendo el de 30 minutos el que desarrolla la mayor intensidad de esta fase. Entre éste tratamiento y el de 5 minutos, en el que la fase forsterita desvitrifica en menor medida, la variación relativa de intensidad es ~ 35 %.

Por último, la cuarta fase cristalina identificada tras los tratamientos de la muestra de vidrio RE en fragmento es una mica de fórmula $\text{CaMg}_6\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}\text{F}_4$ (PDF 25-0155), que también es una fase de alta temperatura, aunque desvitrifica en un rango mayor que la forsterita. Su máxima intensidad de cristalización tiene lugar en tratamientos a tiempos cortos (5, 10 min) y temperaturas elevadas (1150-1200 °C), disminuyendo a tiempos intermedios (30 min) para de nuevo aumentar a 1150 °C, 60 min. En este caso, este efecto no es debido únicamente a la ausencia de datos entre los tratamientos de 30 y 60 minutos. Posiblemente, en este intervalo influye la elevada intensidad de cristalización de F-richterita, fase que contiene flúor y entraría en competición con la desvitrificación de mica.

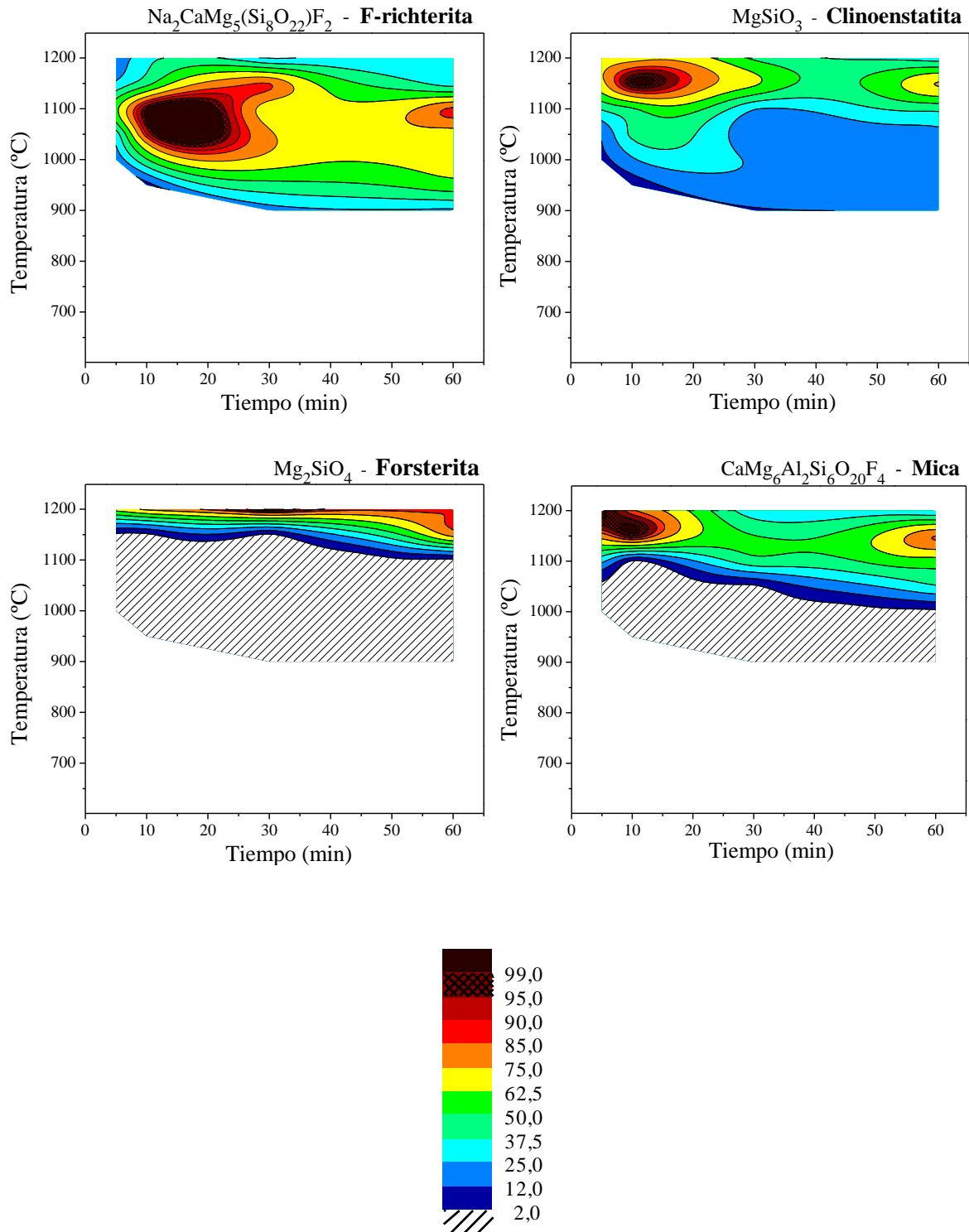


Figura 5.30. Diagramas de *isointensidades* de las fases desarrolladas tras los tratamientos térmicos de fragmentos de muestra de vidrio RE obtenido en fragmento.

En las Figuras 5.31, 5.33 y 5.35 se muestran los difractogramas de los tratamientos térmicos que dan lugar a la máxima cristalización de cada una de las fases desarrolladas en el vidrio RE masivo.

Tras los tratamientos realizados a 1100 °C (Fig. 5.31), cristalizan casi exclusivamente las fases F-richterita y clinoenstatita. Los difractogramas presentan picos estrechos y bien definidos, sin apenas fondo amorfo, lo que indica que estas condiciones dan lugar a materiales vitrocerámicos con un alto grado de desvitrificación. En todos los tratamientos a esta temperatura, la F-richterita aparece como la fase mayoritaria, y alcanza su cristalización máxima tras el tratamiento de 10 minutos.

La Figura 5.32 muestra la microestructura del material vitrocerámico resultante de someter a una muestra en fragmento del vidrio RE a un tratamiento térmico a 1100 °C, 10 min y la Tabla 5.10 recoge los análisis EDS realizados en los diferentes materiales vitrocerámicos obtenidos por tratamiento térmico de fragmentos del vidrio RE a diferentes temperatura durante 10 min. Como se observa en la micrografía de bajos aumentos (Fig. 5.32 (a)), tras el tratamiento térmico el vidrio ha experimentado, efectivamente, un alto grado de desvitrificación que se manifiesta en una estructura cristalina muy densa (Fig. 5.32 (b)). Los análisis realizados en los cristales (Tabla 5.10 (1)) proporcionan una composición cercana a la F-richterita, con un elevado porcentaje en SiO₂ y MgO. Como consecuencia, la fase vítrea intersticial (Tabla 5.10 (2)) experimenta un enriquecimiento en Al₂O₃ y Na₂O. En esta muestra, la cristalización de clinoenstatita únicamente se detecta en zonas con un elevado contenido de fase vítrea residual. En estas regiones, la observación realizada a bajos aumentos (Fig. 5.32 (a)) permite apreciar el desarrollo de cristales con diferente morfología. En el análisis por mapping realizado en estas zonas (Fig. 5.32 (c)) se puede distinguir claramente el desarrollo de cristales de F-richterita y clinoenstatita, con un mayor contenido en magnesio que la fase amorfa residual enriquecida en calcio y aluminio. La observación en detalle de los cristales de clinoenstatita (Fig. 5.32 (d)) muestra un crecimiento anisotrópico, con pequeños cristales que se alinean dando lugar a estructuras cristalinas en forma de tablonas. Tras el desarrollo de clinoenstatita, cuya composición (Tabla 5.10 (3)) requiere un mayor aporte de MgO que la F-richterita, la fase vítrea residual (Tabla 5.10 (4)) queda muy enriquecida en Al₂O₃, favoreciendo la cristalización puntual de silicoaluminatos (Tabla 5.10 (5)), que por estar en pequeña proporción no había sido identificados en el estudio mineralógico. Un detalle de esta fase se aprecia en la Fig. 5.32 (e).

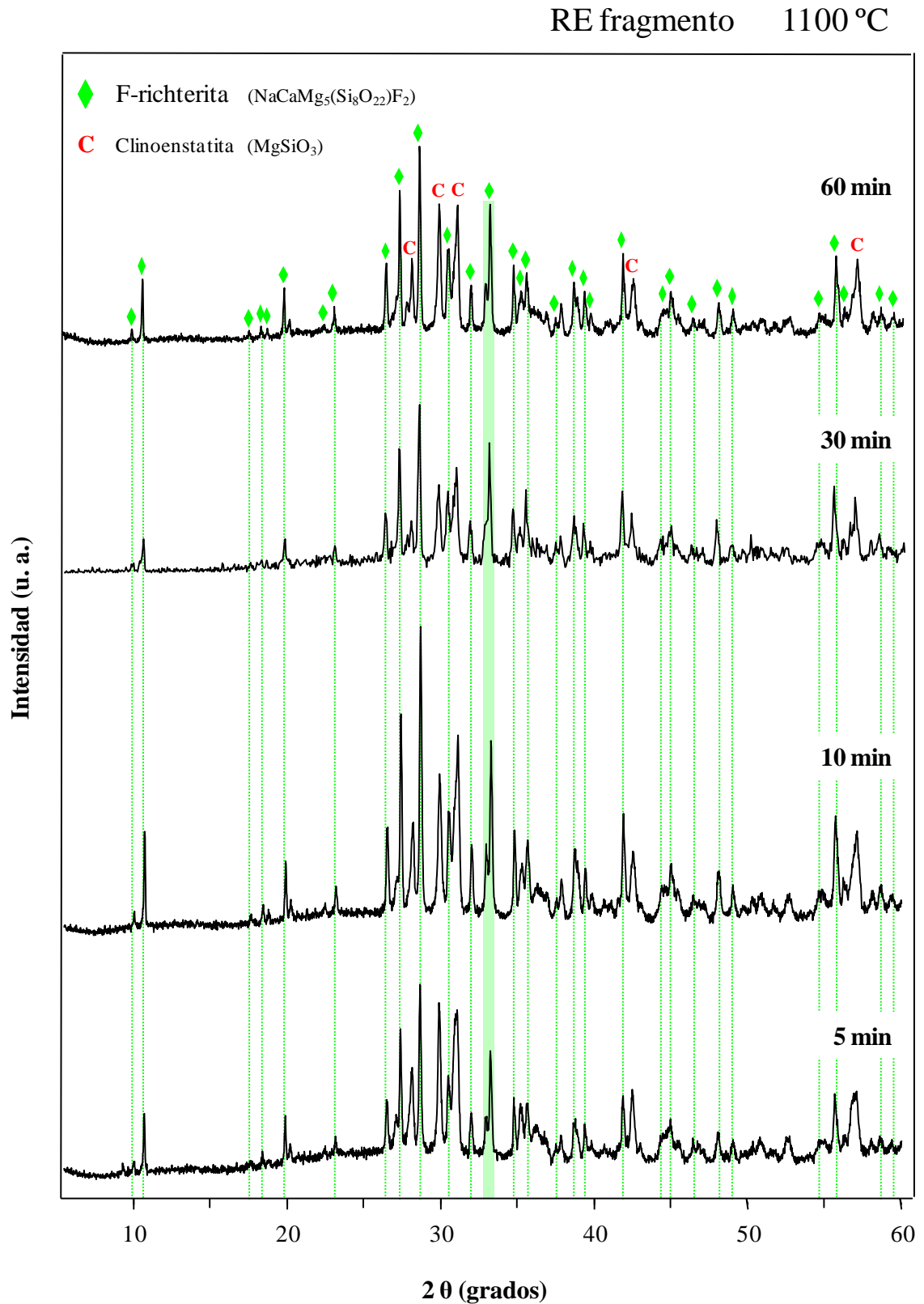


Figura 5.31. Difractogramas de muestras en fragmento de vidrio RE tratadas a 1100 °C durante diferentes tiempos. El pico sombreado corresponde al utilizado para la representación del diagrama de isointensidades de la fase F-richterita.

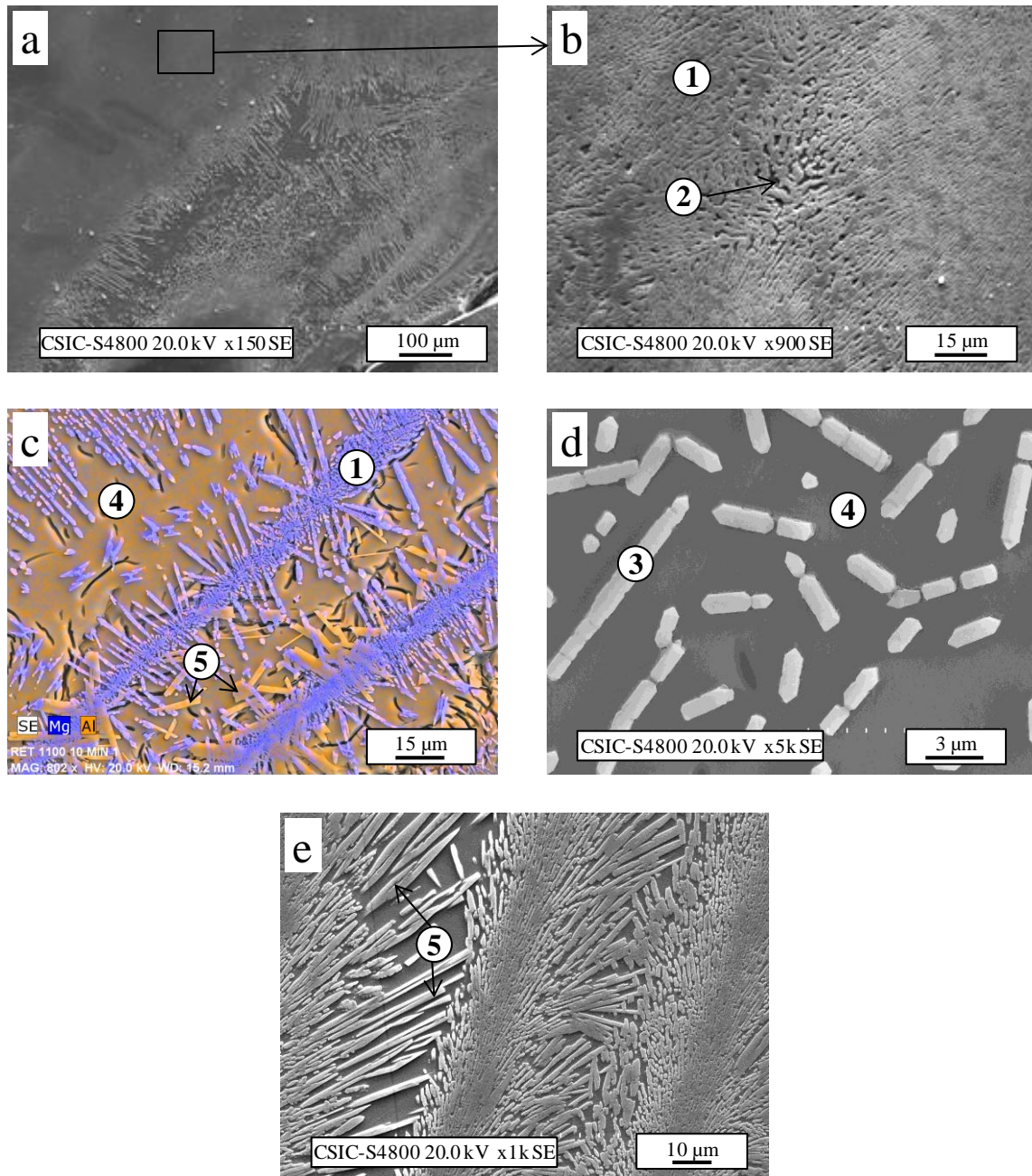


Figura 5.32. Microestructura observada por FESEM en el material vitrocerámico resultante de someter a una muestra en fragmento del vidrio RE a un tratamiento térmico a 1100 °C, 10 min.

Tras los tratamientos a 1150 °C (Fig. 5.33), cobra importancia la cristalización de clinoenstatita en detrimento de F-richterita, aunque tras el tratamiento a 1150 °C, 30 min la F-richterita continúa siendo la fase con mayor intensidad relativa. De igual forma que a 1100 °C, la fase clinoenstatita desvitrifica en mayor extensión tras el tratamiento de 10 minutos cuando a la vez, la presencia de F-richterita disminuye considerablemente respecto del tratamiento de 30 minutos. Además, se puede observar que la mica $\text{CaMg}_6\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}\text{F}_4$ (PDF 25-0155) también presenta su máximo de cristalización a 1150 °C, 10 min. Esta fase, a pesar de ser minoritaria, tiene un pico de difracción muy característico a $2\theta = 27,29^\circ$.

La Figura 5.34 muestra las observaciones FESEM realizadas en el material vitrocerámico resultante de someter a una muestra en fragmento del vidrio RE al tratamiento térmico a 1150°C, 10 min. La microestructura es muy homogénea y se compone básicamente de cristales de clinoenstatita distribuidos por todo el volumen de la muestra (Fig. 5.34 (a)). En general, estos cristales tienen un tamaño uniforme, con longitud en el intervalo 1-5 μm y espesor medio de $\sim 1,2 \mu\text{m}$, aunque en las observaciones FESEM se distinguen esporádicamente algunos cristales con morfología similar pero de mayores dimensiones. En el análisis por mapping (Fig. 5.34 (b)) se aprecia que los cationes alcalinotérreos se distribuyen de forma diferente en estos cristales. Así, la mayor parte de los cristales de clinoenstatita están enriquecidos en magnesio (Tabla 5.10 (6)) mientras que el calcio se concentra en los cristales más grandes (Tabla 5.10 (6)). La observación a mayores aumentos (Fig. 5.34 (c)) permite distinguir los cristales de mica, que se desarrollan como pequeñas laminillas asociadas a los cristales de clinoenstatita. El análisis EDS (Tabla 5.10 (8)) detecta un mayor contenido en flúor en estos cristales, aunque debido a su pequeño tamaño ($< 1 \mu\text{m}$) este análisis está también recogiendo la contribución de los cristales de clinoenstatita y de la fase vítrea residual adyacente.

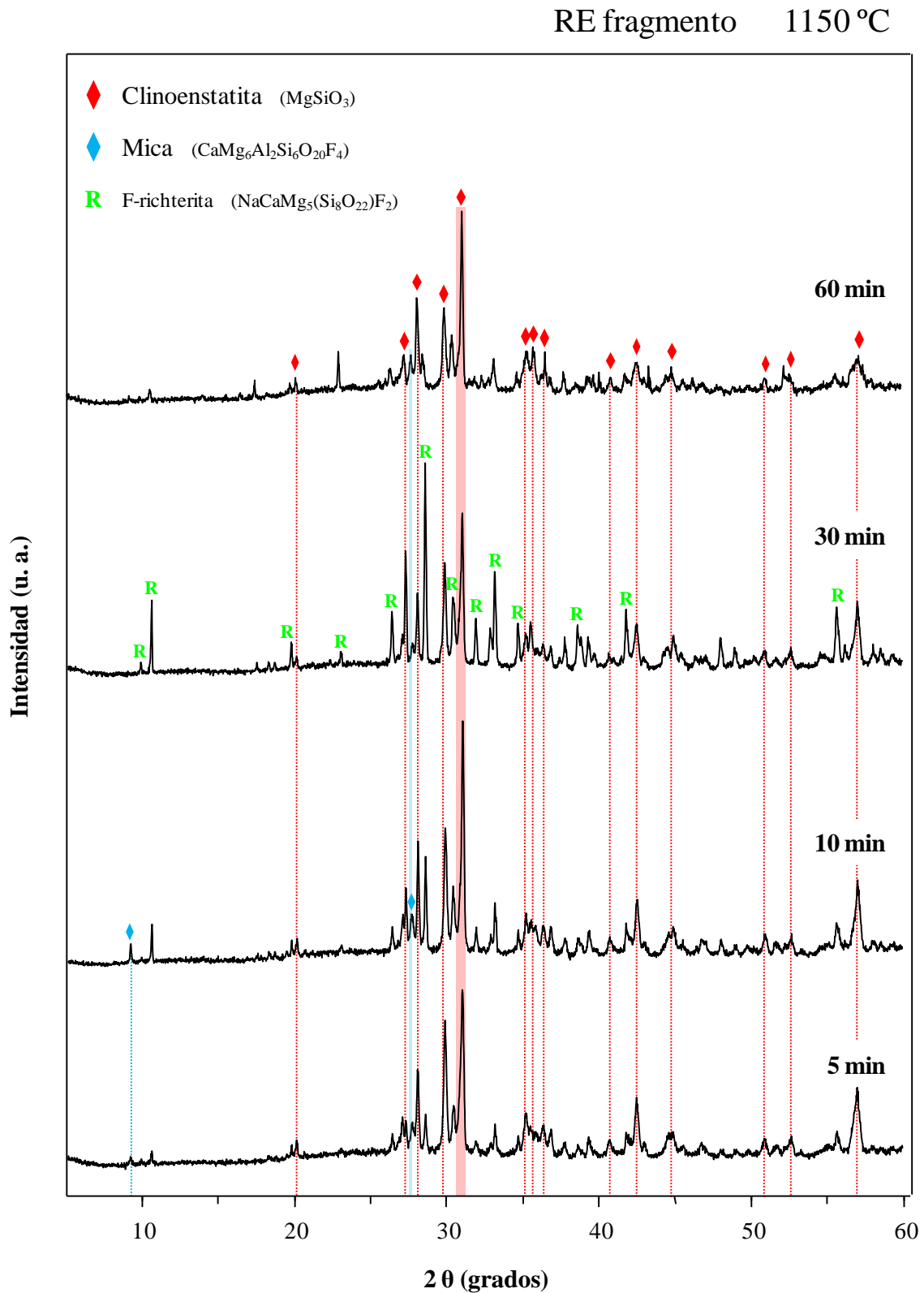


Figura 5.33. Difractogramas de muestras en fragmento de vidrio RE tratadas a 1150 °C durante diferentes tiempos. Los picos sombreados corresponden a los utilizados para la representación de los diagramas de isointensidades de las fases clinoenstatita y mica.

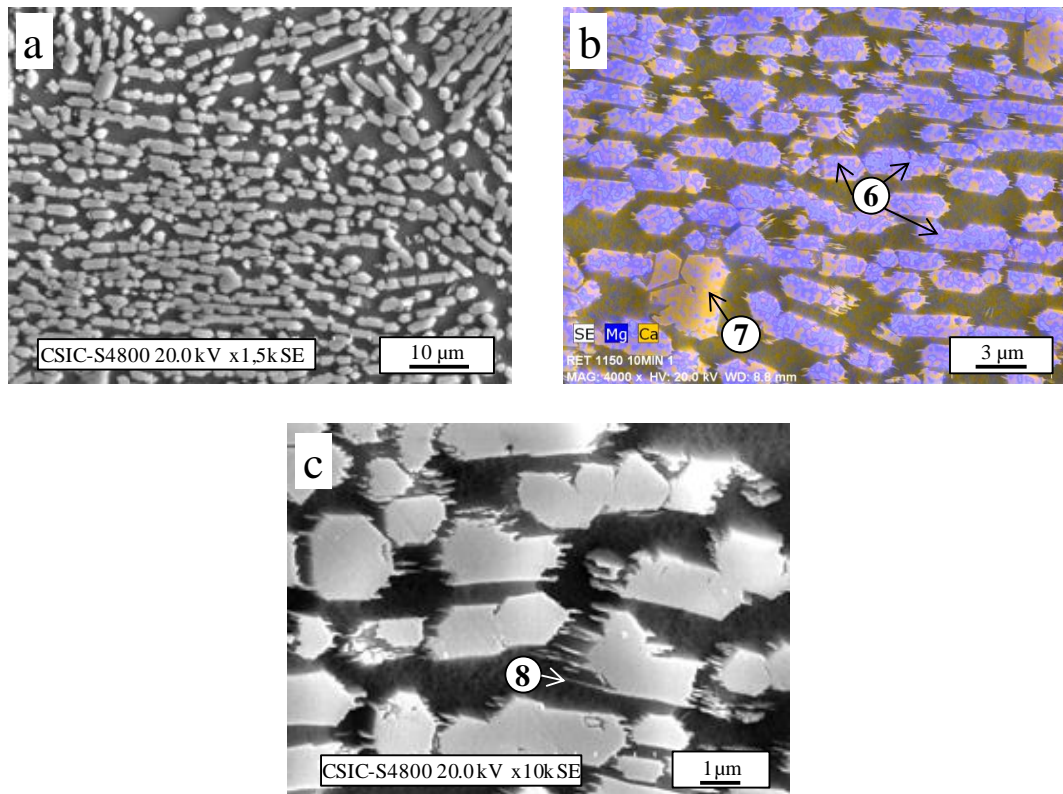


Figura 5.34. Microestructura observada por FESEM en el material vitrocerámico resultante de someter a una muestra en fragmento del vidrio RE a un tratamiento térmico a 1150 °C, 10 min.

La última serie de difractogramas que se detallan de la muestra RE fragmento es la correspondiente a los tratamientos a 1200 °C (Fig. 5.35), única temperatura a la que se detecta la cristalización de forsterita a todos los tiempos ensayados. Aunque a tiempos cortos (5, 10 minutos) es una fase claramente minoritaria, su presencia es importante en los tratamientos de 30 y 60 minutos, compartiendo protagonismo con las fases F-richterita y clinoenstatita.

La Figura 5.36 muestra las observaciones FESEM realizadas en el material vitrocerámico resultante de someter a una muestra en fragmento del vidrio RE al tratamiento térmico a 1200 °C, 10 min. Se advierte la presencia de una nueva fase, en forma de cristales de pequeño espesor (< 1 µm) y elevada relación de aspecto (Fig. 5.36 (b)) cuyo análisis de EDS (Tabla 5.10 (9)) se puede asociar a la fase forsterita. El resto de la microestructura se caracteriza por la presencia de cristales de clinoenstatita y F-richterita. Como se deduce de la Fig. 5.35, en la cristalización a 1200 °C prevalece la formación de clinoenstatita desde tiempos cortos de tratamiento, limitando el crecimiento de los cristales de F-richterita a las regiones de fase vítrea residual que rodean a los anteriores (Fig. 5.36 (c)). En consecuencia, la morfología del crecimiento de la fase F-richterita varía con respecto a la observada en el material vitrocerámico obtenido a 1100 °C (Fig. 5.32 (b)). La distribución de magnesio y aluminio en el análisis por mapping (Fig. 5.36 (d)) proporciona la rápida diferenciación de ambas fases cristalinas.

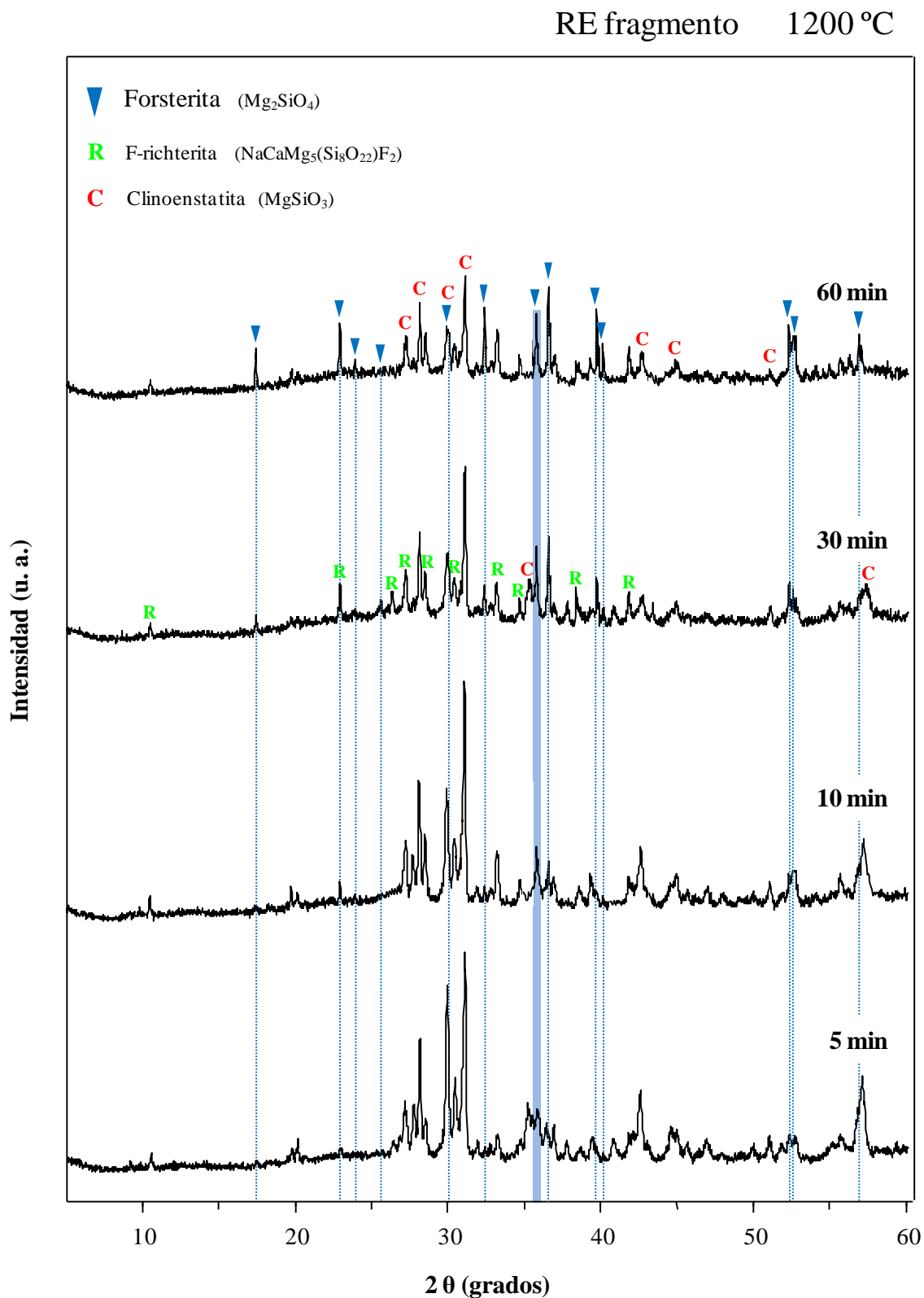


Figura 5.35. Difractogramas de muestras en fragmento de vidrio RE tratadas a 1200 °C durante diferentes tiempos. El pico sombreado corresponde al utilizado para la representación del diagrama de isointensidades de la fase forsterita.

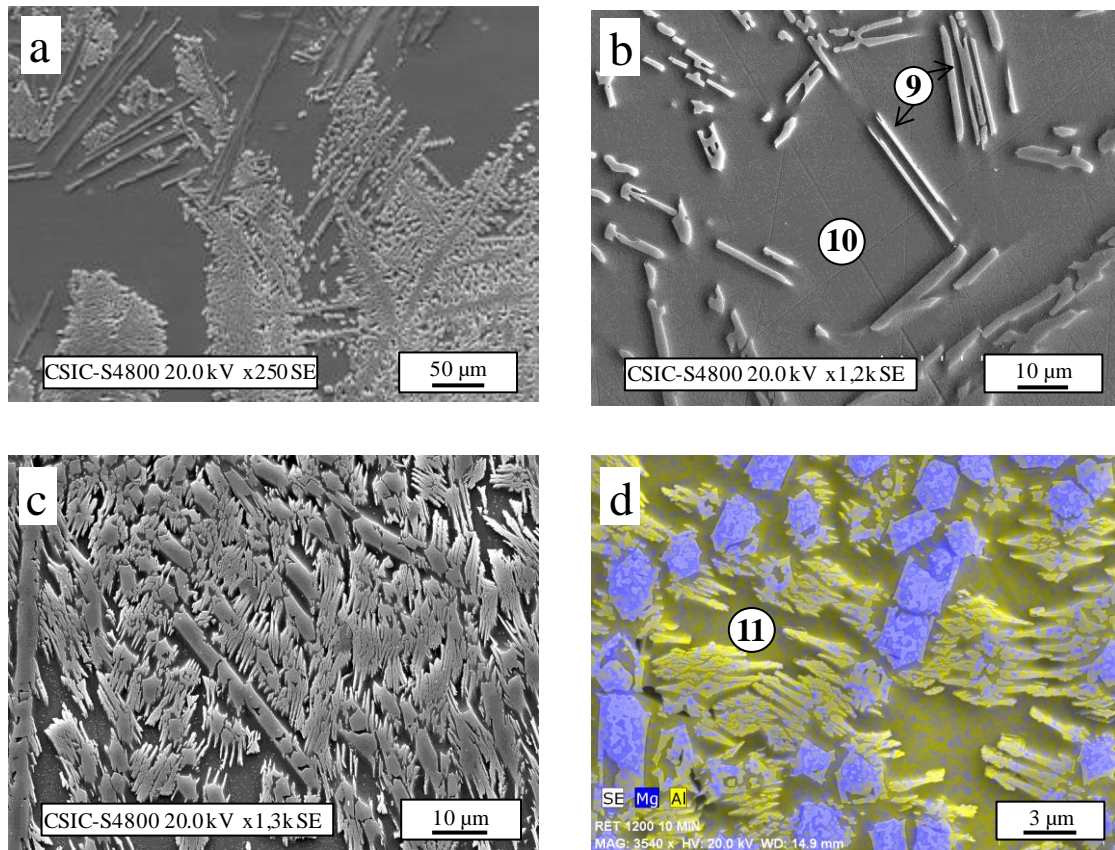


Figura 5.36. Microestructura observada por FESEM en el material vitrocerámico resultante de someter a una muestra en fragmento del vidrio RE a un tratamiento térmico a 1200 °C, 10 min.

Tabla 5.10. Análisis semicuantitativo realizado por EDS en las diferentes fases cristalinas y fase vítrea residual de los materiales vitrocerámicos obtenidos por tratamiento térmico de fragmentos del vidrio RE a diferentes temperaturas durante 10 min.

Tratamiento	Zona	Fase cristalina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	F ₂
1100°C, 10 min	1	F-richterita	54,88	6,25	22,19	9,53	4,88	2,26
	2	Fase amorfa intersticial	60,76	12,21	12,61	7,68	5,41	1,32
	3	Clinoenstatita	45,67	8,64	40,40	1,69	2,66	0,93
	4	Fase amorfa residual	54,80	22,70	7,07	7,31	6,84	1,33
	5	Silicoaluminato	53,75	26,27	2,76	9,13	6,96	1,13
1150°C, 10 min	6	Clinoenstatita	55,65	3,95	32,16	3,50	1,96	0,78
	7	Clinoenstatita	53,29	7,07	22,76	11,95	3,47	1,46
	8	Mica	54,73	9,29	19,79	7,26	5,36	3,58
1200°C, 10 min	9	Forsterita	46,37	8,95	39,92	1,56	2,68	0,53

El vidrio R6 en fragmento desvitrifica en un intervalo de temperatura y tiempo ligeramente superior al correspondiente al vidrio RE. Sin embargo, en este caso la F-richterita es la única fase que desvitrifica en todo el intervalo de cristalización (Figura 5.37). Su máxima intensidad se concentra en torno al tratamiento a 1100 °C, 10 min. A tiempos más largos, esta intensidad disminuye pero alcanza un máximo relativo a 60 minutos. A la temperatura del máximo de cristalización, la mayor variación de intensidad relativa con el tiempo (~ 35 %) se produce entre los tratamientos de 10 y 30 minutos.

La fase clinoenstatita desvitrifica en mayor proporción tras el tratamiento a 1200 °C, 10 min. El perfil topográfico de *isointensidades* es similar al mostrado en la muestra RE (Fig. 5.30), aunque ligeramente desplazado (~ 50 °C) hacia temperaturas superiores. La máxima variación de intensidad relativa de cristalización de clinoenstatita con el tiempo (~ 30 %) tiene lugar a esta temperatura entre los tratamientos de 5 y 10 minutos.

La fase forsterita presenta un comportamiento prácticamente idéntico que en el vidrio RE, desvitrificando de manera casi exclusiva tras los tratamientos a 1200 °C. La única diferencia es que la máxima intensidad en el caso de la muestra R6 en fragmento, tiene lugar tras 60 minutos de tratamiento en lugar de 30 minutos, como ocurría en el vidrio RE. En este caso, la mayor diferencia entre intensidades relativas de cristalización (~ 35 %) a esta temperatura se presenta entre los tratamientos de 5 y 60 minutos.

La mica $\text{CaMg}_6\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}\text{F}_4$, desvitrifica únicamente a temperaturas elevadas y tiempos cortos. En el intervalo (T, t) estudiado, la máxima proporción de mica a partir del vidrio R6 se obtiene tras el tratamiento a 1200 °C, 5 min

La principal diferencia entre los vidrios RE y R6, en su comportamiento frente a diferentes tratamientos (T, t), es que en este último desvitrifican dos fases cristalinas nuevas: preiswerkita (mica de fórmula estequiométrica $\text{NaMg}_2\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}\text{F}_2$) y enstatita (MgSiO_3). La preiswerkita es una fase de baja temperatura, que en este caso sólo cristaliza a $T^a < 1000$ °C. A 950 °C, un aumento del tiempo de tratamiento de 5 a 10 minutos da lugar a un cambio en el grado de desvitrificación de la preiswerkita, pasando de un estado amorfo a su máxima intensidad de cristalización. En cambio, la enstatita sólo se identifica en los difractogramas correspondientes a $T^a > 1150$ °C. El máximo gradiente de intensidades (~ 45 %) tiene lugar a 1200 °C entre los tratamientos de 5 y 60 minutos.

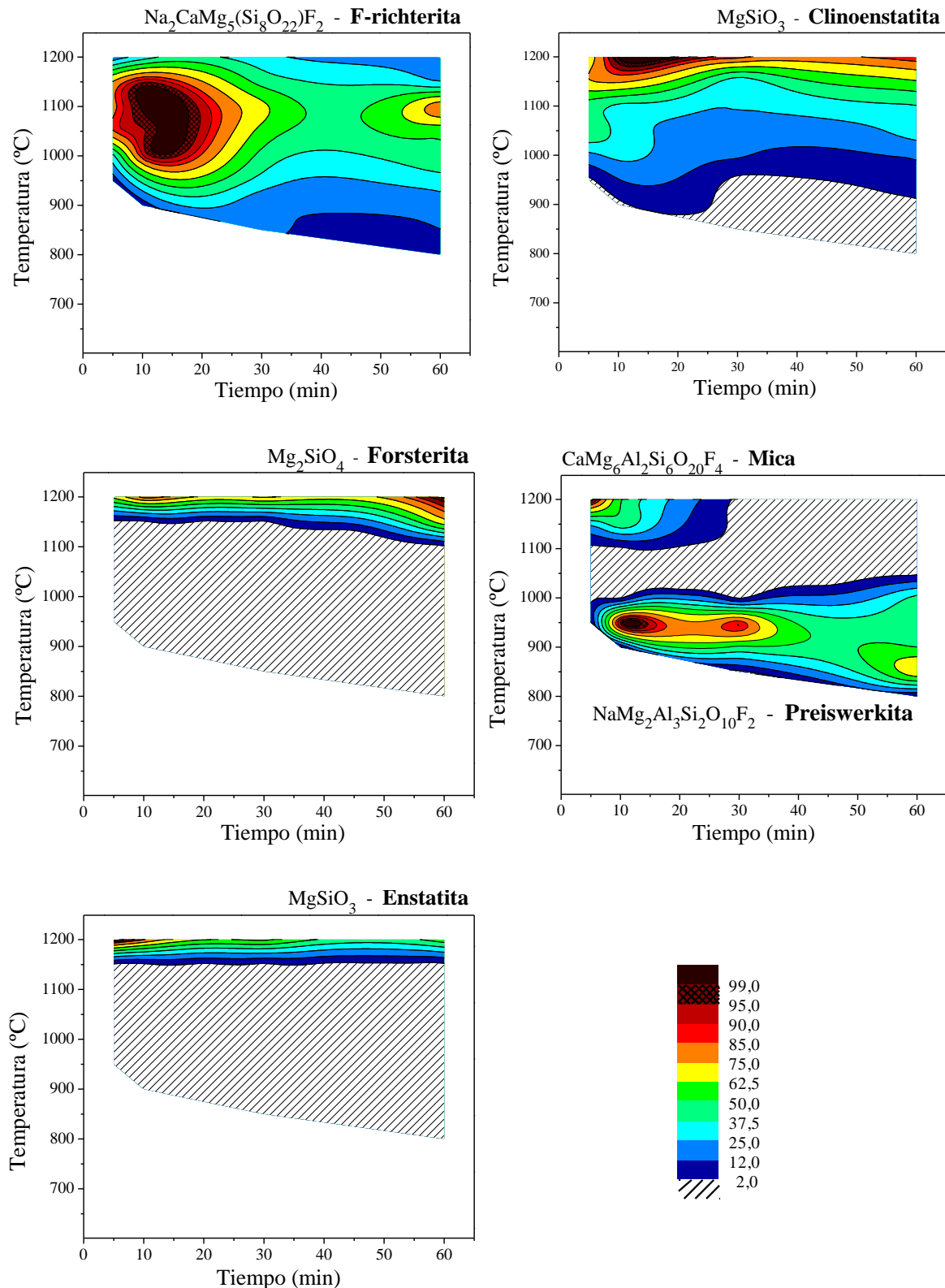


Figura 5.37. Diagramas de *isointensidades* de las fases desarrolladas tras los tratamientos térmicos de fragmentos de muestra de vidrio R6 obtenido en fragmento.

En las Figuras 5.38, 5.40 y 5.42 se muestran los difractogramas de los tratamientos térmicos que dan lugar a la máxima cristalización de cada una de las fases desarrolladas en el vidrio R6 masivo.

Al igual que en el vidrio RE, la máxima intensidad de cristalización de la fase F-richterita tiene lugar tras los tratamientos a 1100 °C (Fig. 5.38), en los que cristalizan casi exclusivamente las fases F-richterita y clinoenstatita, aunque en este caso la F-richterita predomina a todos los tiempos de tratamiento ensayados. El perfil de los difractogramas es muy similar a los correspondientes a los mismos tratamientos llevados a cabo en la composición RE a 1100 °C, con picos estrechos y bien definidos, sin apenas fondo amorfo, lo que advierte un alto grado de desvitrificación tras dichos tratamientos. En general, la intensidad de los picos de difracción correspondientes a la fase F-richterita es mayor que en el vidrio RE, observándose la máxima intensidad relativa en el tratamiento de 10 minutos.

La Figura 5.39 muestra la microestructura del material vitrocerámico resultante de someter a una muestra en fragmento del vidrio R6 a un tratamiento térmico a 1100 °C, 10 min, y la Tabla 5.11 recoge los análisis EDS realizados en los diferentes materiales vitrocerámicos obtenidos por tratamiento térmico de fragmentos del vidrio R6 a diferentes temperaturas durante 10 min. Como se observa en la micrografía de bajos aumentos (Fig. 5.39 (a)), la microestructura de este material muestra el desarrollo de agrupaciones cristalinas con forma de esferolito. La observación y el análisis mapping realizado a mayores aumentos (Fig. 5.39 (b)) muestra que estas agrupaciones están formadas por cristales de F-richterita (Tabla 5.11 (1)) entre los que se intercalan la clinoenstatita, que en este caso presenta una composición cercana a la estequiométrica (59,85% SiO₂, 40,15% MgO).

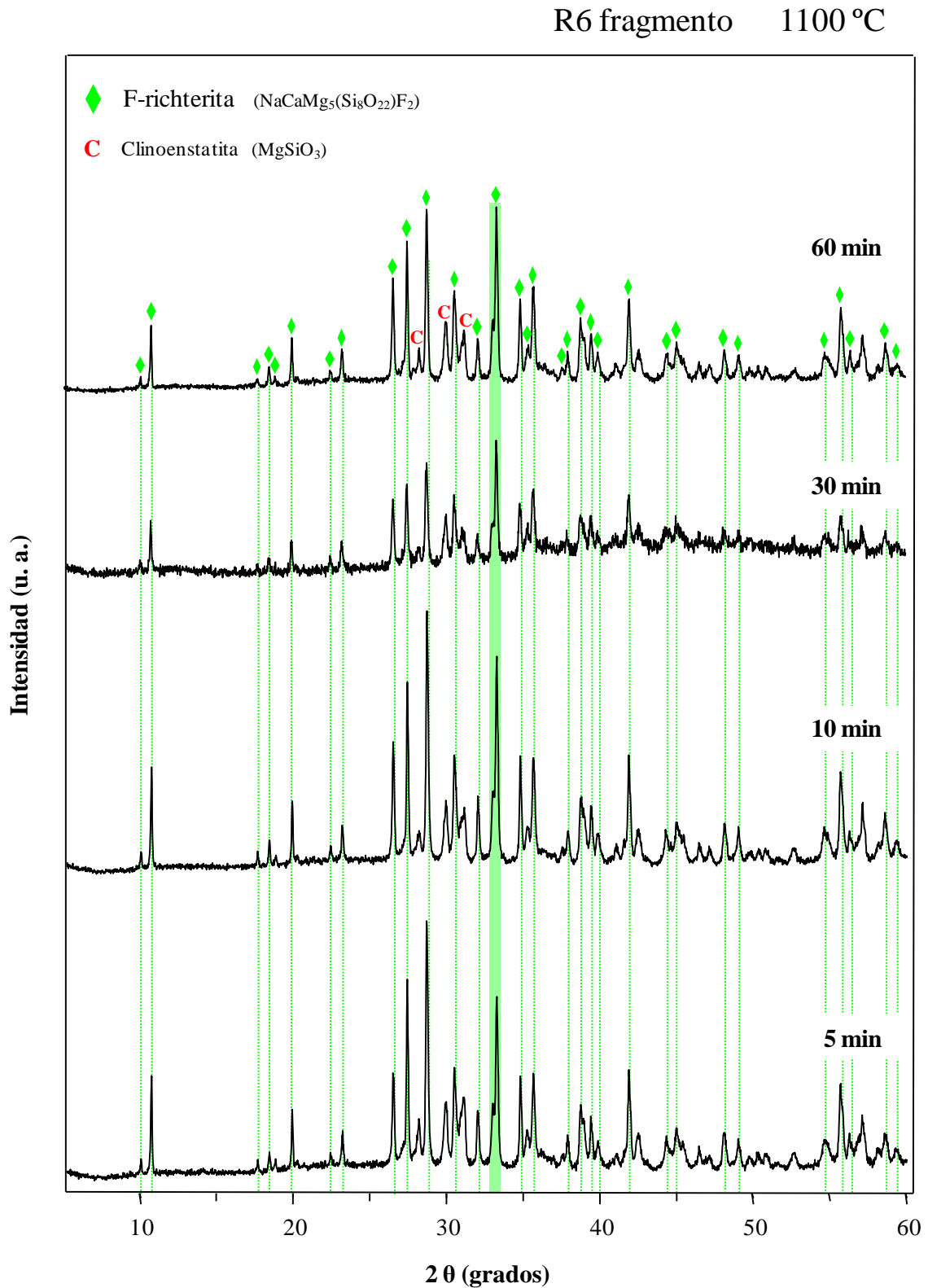


Figura 5.38. Difractogramas de muestras en fragmento de vidrio R6 tratadas a 1100 °C durante diferentes tiempos. El pico sombreado corresponde al utilizado para la representación del diagrama de isointensidades de la fase F-richterita.

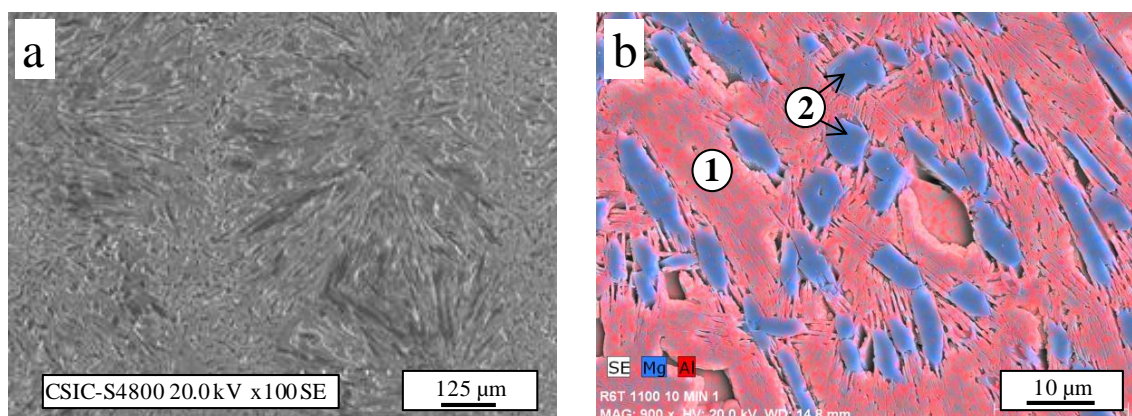


Figura 5.39. Microestructura observada por FESEM en el material vitrocerámico resultante de someter a una muestra en fragmento del vidrio R6 a un tratamiento térmico a 1100°C, 10 min.

Tras los tratamientos a 1200 °C cuatro de las seis fases cristalinas identificadas en la muestra R6 alcanzan su mayor intensidad de desvitrificación: clinoenstatita, forsterita, mica y enstatita (Fig. 5.40). Excepto la clinoenstatita, que lo hace con mayor intensidad, el resto son fases minoritarias, aunque cristalizan en suficiente proporción como para ser identificadas. Como se ha comentado anteriormente, la F-richterita está presente, en mayor o menor medida, en todo el intervalo de cristalización (T, t) del vidrio R6 en fragmento. La presencia de F-richterita a 1200 °C es menor que a temperaturas, sin embargo, en algunos casos (30 min), sus picos de difracción tienen una intensidad equiparable a la de otras fases que alcanzan su máxima cristalización a esta temperatura.

La Figura 5.41 muestra la microestructura del material vitrocerámico resultante de someter a una muestra en fragmento del vidrio R6 a un tratamiento térmico a 1200°C, 10 min. En este caso el desarrollo de F-richterita es menos visible (Fig. 5.41 (a)) y la microestructura está formada fundamentalmente por cristales cuyo análisis por mapping (Fig. 5.41 (b)) no permite apreciar diferencias significativa entre ellos. Los análisis EDS realizados en los cristales con diferente morfología (Fig. 5.41 (a)) presentan una composición muy similar, con un elevado contenido en SiO₂ y MgO (Tabla 5.11 (4, 5, 6)). La diferenciación entre ellos es únicamente posible por su morfología, de modo que si se considera la forma de los cristales de silicato magnésico observados en los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir del vidrio RE se deduce que los cristales más pequeños (Tabla 5.11 (4)) y los cristales que muestran elevada relación de aspecto (Tabla 5.11 (5)) son clinoenstatita y forsterita, respectivamente. En este caso, se detecta además una nueva morfología con apariencia de rombo hueco (Tabla 5.11 (6)), que debe corresponder a la fase enstatita.

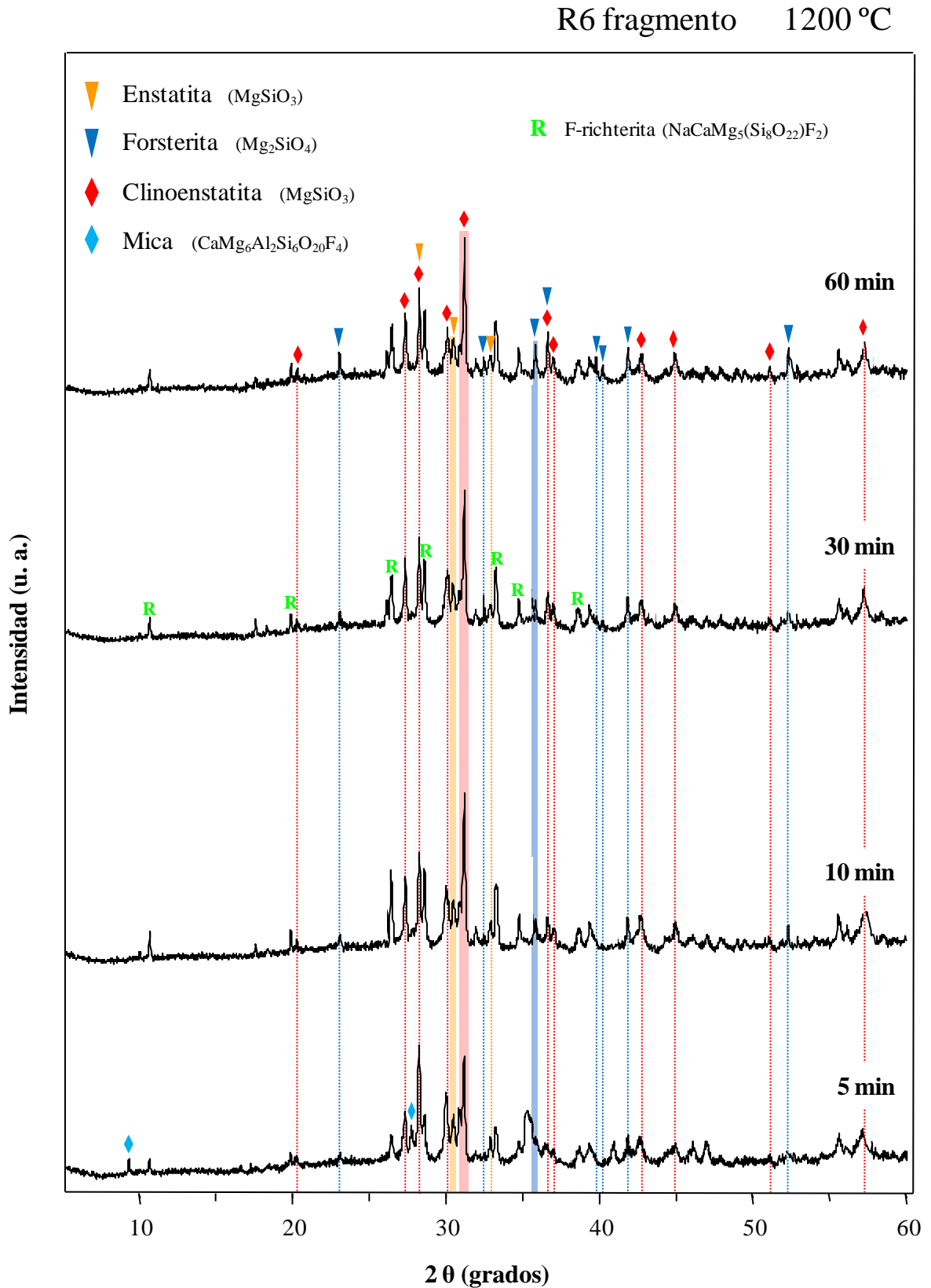


Figura 5.40. Difractogramas de muestras en fragmento de vidrio R6 tratadas a 1200 °C durante diferentes tiempos. Los picos sombreados corresponden a los utilizados para la representación de los diagramas de isointensidades de las fases enstatita, forsterita, clinostenatita y mica.

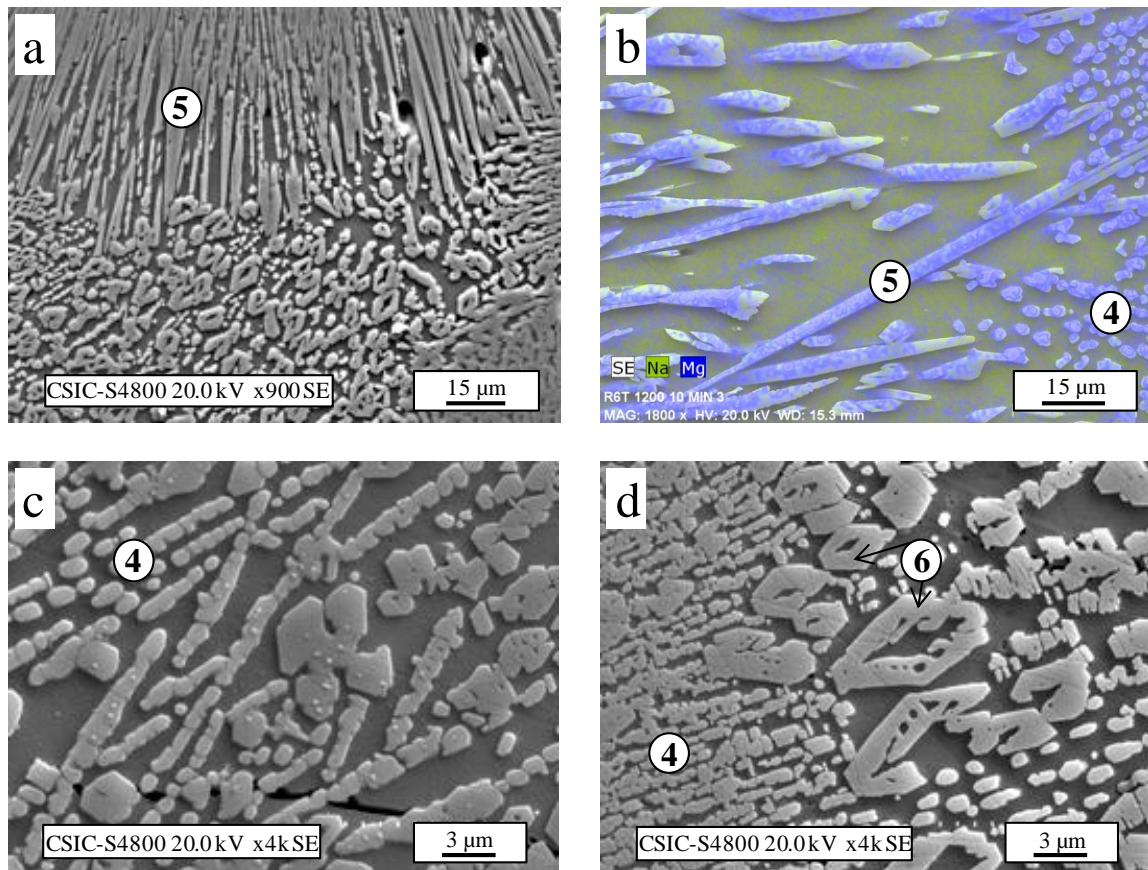


Figura 5.41. Microestructura observada por FESEM en el material vitrocerámico resultante de someter a una muestra en fragmento del vidrio R6 a un tratamiento térmico a 1200°C, 10 min.

La última serie de difractogramas del vidrio R6 fragmento que se muestra corresponde a los tratamientos a 950 °C (Fig. 5.42), en los que se produce la máxima intensidad de desvitrificación de la fase preiswerkita. Hay que destacar esta fase es también minoritaria, y sus picos característicos se presentan junto con otros de intensidad relativa mucho mayor, correspondientes a la fase F-richterita. La transición de ausencia de preiswerkita (5 minutos) a su máxima intensidad de cristalización (10 minutos) se observa claramente en la Fig. 5.42, donde se pasa de un difractograma característico de un material prácticamente amorfo a otro con picos de cristalización bien definidos. Aun así, la cristalinidad de estas muestras es mucho menor que tras tratamientos a mayor temperatura, ya que los picos son, en general, anchos, sobre todo en la base, y el fondo amorfo remanente es importante.

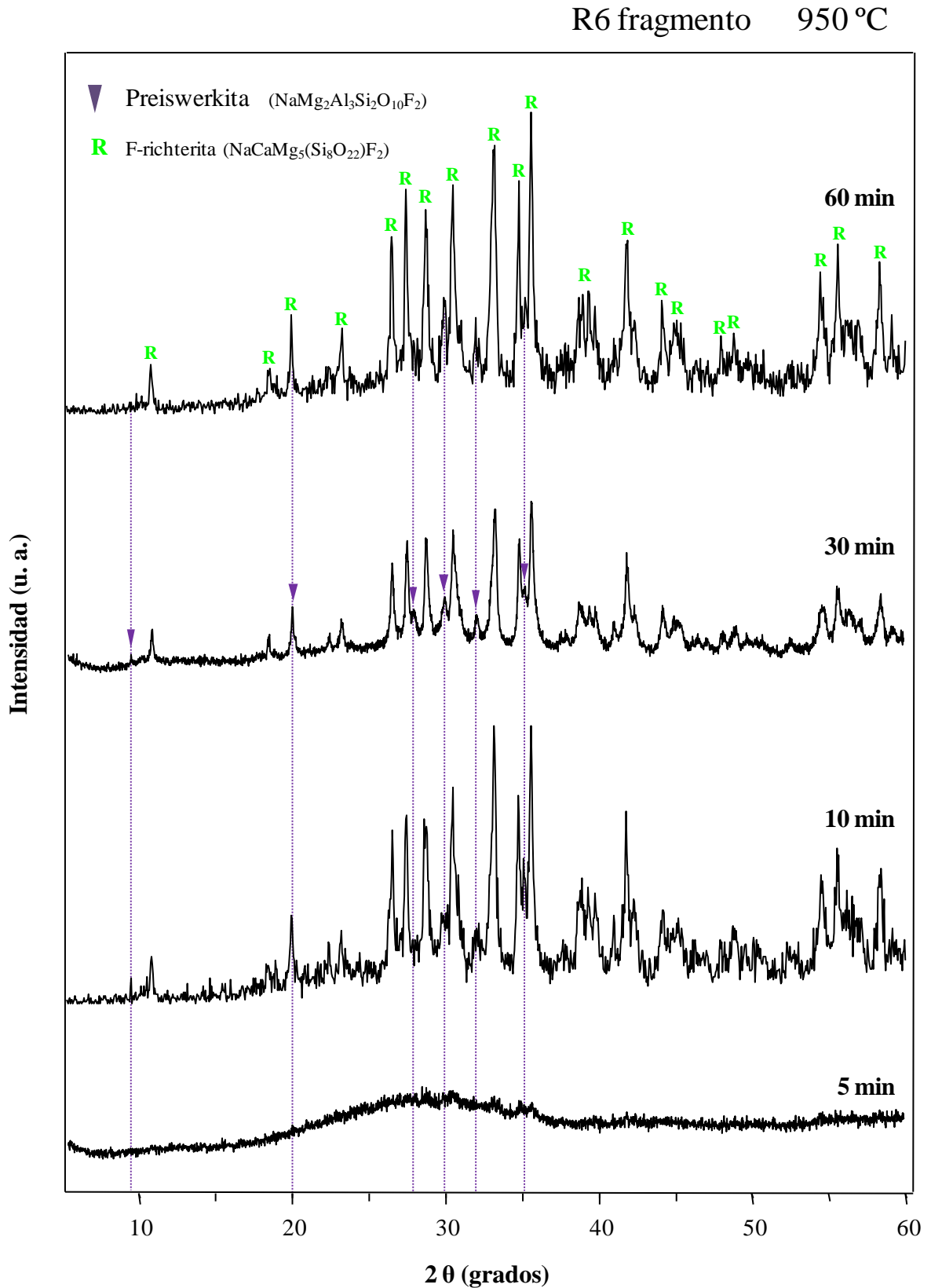


Figura 5.42. Difractogramas de muestras en fragmento de vidrio R6 tratadas a 950 °C durante diferentes tiempos. El pico sombreado corresponde al utilizado para la representación del diagrama de isointensidades de la fase preiswerkita.

La identificación de la fase preiswerkita se ha podido examinar en el material vitrocerámico que resulta tras el tratamiento térmico a 950°C, 10 min. En este caso, el desarrollo de preiswerkita se produce en muy pequeña cantidad, pero lo hace asociado a los cristales de clinoenstatita, lo que ha facilitado su examen. La Figura 5.43 muestra un detalle de la microestructura de los cristales de preiswerkita, que se desarrolla en forma de pequeñas láminas o escamas de ~ 450 nm de espesor y longitud variable entre ~ 2-6 µm. Debido a sus pequeñas dimensiones, los análisis EDS realizados sobre estos cristales (Tabla 5.11 (7)) están recogiendo la contribución de la clinoenstatita (Tabla 5.11 (8)) y de la fase vítrea residual (Tabla 5.11 (9)).

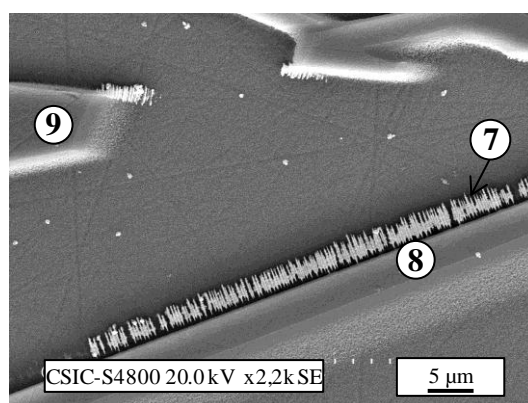


Figura 5.43. Microestructura observada por FESEM en el material vitrocerámico resultante de someter a una muestra en fragmento del vidrio R6 a un tratamiento térmico a 950°C, 10 min.

Tabla 5.11. Análisis semicuantitativo realizado por EDS en las diferentes fases cristalinas y fase vítrea residual de los materiales vitrocerámicos obtenidos por tratamiento térmico de fragmentos del vidrio R6 a diferentes temperaturas durante 10 min.

Tratamiento	Zona	Fase cristalina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	F ₂
1100°C, 10 min	1	F-richterita	55,38	11,72	17,22	7,75	5,64	2,28
	2	Clinoenstatita	57,75	0,91	40,70	0,69	0,26	0,32
	3	Fase amorfa	54,99	12,10	11,37	12,10	5,90	2,02
1150°C, 10 min	4	Clinoenstatita	56,70	3,53	31,28	4,25	3,48	0,77
	5	Forsterita	53,78	2,84	26,67	9,70	4,96	2,05
	6	Enstatita	55,93	3,23	27,36	6,01	5,38	2,09
950°C, 10 min	7	Preiswerkita	57,82	12,55	16,85	4,88	5,91	1,99
	8	Clinoenstatita	56,62	1,25	40,50	0,46	0,92	0,25
	9	Fase amorfa	59,12	12,54	12,46	9,27	5,01	1,58

El intervalo de cristalización del vidrio R8 en fragmento continúa aumentando respecto a los de los vidrios anteriores, RE y R6, con menor contenido en flúor (Figura 5.44). En este caso, desvitrifican las mismas seis fases cristalinas que en el vidrio R6, aunque ninguna de ellas lo hace en todos los tratamientos ensayados. Aun así, la F-richterita es la fase que se obtiene en un mayor rango de temperaturas para los diferentes tiempos de tratamiento. El paralelismo horizontal del diagrama de *isointensidades* de la fase F-richterita pone de manifiesto que su intensidad de cristalización se ve afectada principalmente por la temperatura, y en menor medida, por el tiempo de tratamiento. Dicha intensidad aumenta con la temperatura hasta llegar a la zona de máxima cristalización de F-richterita, que se concentra entre 1050 y 1100 °C. Dentro de este intervalo se observa un aumento de intensidad con el tiempo, hasta alcanzar su valor máximo en el tratamiento de 1050 °C, 60 minutos. La variación máxima en la intensidad relativa del pico de cristalización tomado como referencia para la fase F-richterita ($2\theta = 33,13^\circ$), tiene lugar entre los tratamientos de 5 y 60 minutos (~ 60 %).

La fase clinoenstatita comienza a desvitrificar significativamente a partir de 1000 °C. Su intensidad de cristalización aumenta paulatinamente con la temperatura, sin que el tiempo sea un factor importante hasta $T^a > 1150$ °C, donde su cristalización se ve claramente favorecida a tiempos largos (60 min), aunque a tiempos cortos (5 min) se observa un máximo parcial. La máxima variación en la intensidad relativa de cristalización de clinoenstatita se produce a 1200 °C (~ 35 %) entre los tratamientos de 60 y 30 minutos.

La fase forsterita, como ocurriera en los vidrios RE y R6, sólo cristaliza a altas temperaturas (1150-1200 °C). En la composición R8, el desarrollo máximo de esta fase se produce tras el tratamiento a 1200 °C, 30 minutos, mientras que la mayor variación de intensidad relativa de cristalización de forsterita a esta temperatura (~ 80 %) tiene lugar entre los tratamientos de 10 y 30 minutos.

La fase preiswerkita, sin embargo, se obtiene en proporción considerable a $T^a < 1050$ °C. En este caso, la máxima intensidad de cristalización de preiswerkita se produce tras el tratamiento a 900 °C, 60 minutos, aunque también es importante su desvitrificación a tiempos menores. Su perfil de *isointensidades* de cristalización es similar al del vidrio R6 en fragmento, si bien aquí su extensión es mayor, debido a la ampliación del propio intervalo de desvitrificación. La máxima diferencia en intensidades a 900 °C tiene lugar entre los tratamientos de 30 y 60 minutos (~ 25 %).

Las fases mica y enstatita desvitrifican únicamente a $T^a > 1100$ °C, y en el vidrio R8 ambas alcanzan su máximo desarrollo tras el tratamiento a 1150 °C, 30 min. Con respecto al vidrio R6, se observa un aumento considerable de la zona (T, t) en la que cristalizan ambas fases, así como un desplazamiento de la región de máxima cristalización hacia temperaturas inferiores y tiempos de tratamiento más largos. A 1150 °C, las variaciones máximas en las intensidades de

cristalización de estas fases son de ~ 55 % en el caso de la mica entre los tratamientos de 5 y 30 minutos, y de ~ 65 % en el caso de la enstatita entre los tratamientos de 30 y 60 minutos.

Una observación general de todos los diagramas de la Fig. 5.44 permite establecer una relación entre la disolución de unas fases cristalinas y la formación de otras. Las fases forsterita, enstatita y mica desvitrifican a $T^a \geq 1100$ °C, temperaturas a las que la preiswerkita está ya completamente disuelta. Por otra parte, en el intervalo 1050 °C < T^a < 1100 °C, la única fase que desvitrifica de forma significativa es la F-richterita. Otro detalle importante es el brusco descenso en la cristalización de F-richterita al pasar de los tratamientos de 1100 °C a los de 1150 °C, donde apenas está presente, coincidiendo con la zona de máxima intensidad de desvitrificación de las fases enstatita y mica. Finalmente, también existe cierta correlación entre la región de máxima cristalización de forsterita, en torno al tratamiento a 1200 °C, 30 minutos, y una disminución considerable de desvitrificación de clinoenstatita.

En las Figuras 5.45, 5.47, 5.49 y 5.51 se muestran los difractogramas de los tratamientos térmicos que dan lugar a la máxima cristalización de cada una de las fases desarrolladas en el vidrio R8 masivo.

En este caso, la máxima cristalización de la fase F-richterita tiene lugar a 1050 °C, temperatura 50 °C inferior a la correspondiente a los vidrios RE y R6 (Fig. 5.45). A esta temperatura, a todos los tiempos de tratamiento ensayados, se detecta casi exclusivamente F-richterita, junto con pequeñas cantidades de clinoenstatita. Los difractogramas obtenidos a 1050 °C son prácticamente idénticos, tanto en morfología, con picos estrechos y bien definidos, sin apenas fondo amorfo, como en intensidad, superando en todos los tratamientos (excepto en el de 5 minutos) el 90% de intensidad relativa respecto del máximo (1050 °C, 60 min). Esto hace prever que la microestructura de los materiales vitrocerámicos resultantes será bastante homogénea y con un grado de cristalización muy elevado, como se confirma mediante el estudio por FESEM. La Figura 5.46 muestra la microestructura del material vitrocerámico resultante de someter a una muestra en fragmento del vidrio R8 a un tratamiento térmico de 1050 °C, 60 minutos. Efectivamente, la observación a bajos aumentos (Fig. 5.46) revela una microestructura muy homogénea y con un alto grado de cristalización, compuesta principalmente por cristales de F-richterita (Fig. 5.46 (a)). En este caso, su morfología es diferente a la observada en la Fig. 5.32 (c), ya que al ser la clinoenstatita una fase minoritaria, la F-richterita no encuentra impedimento espacial para su crecimiento (Fig. 5.46 (b)).

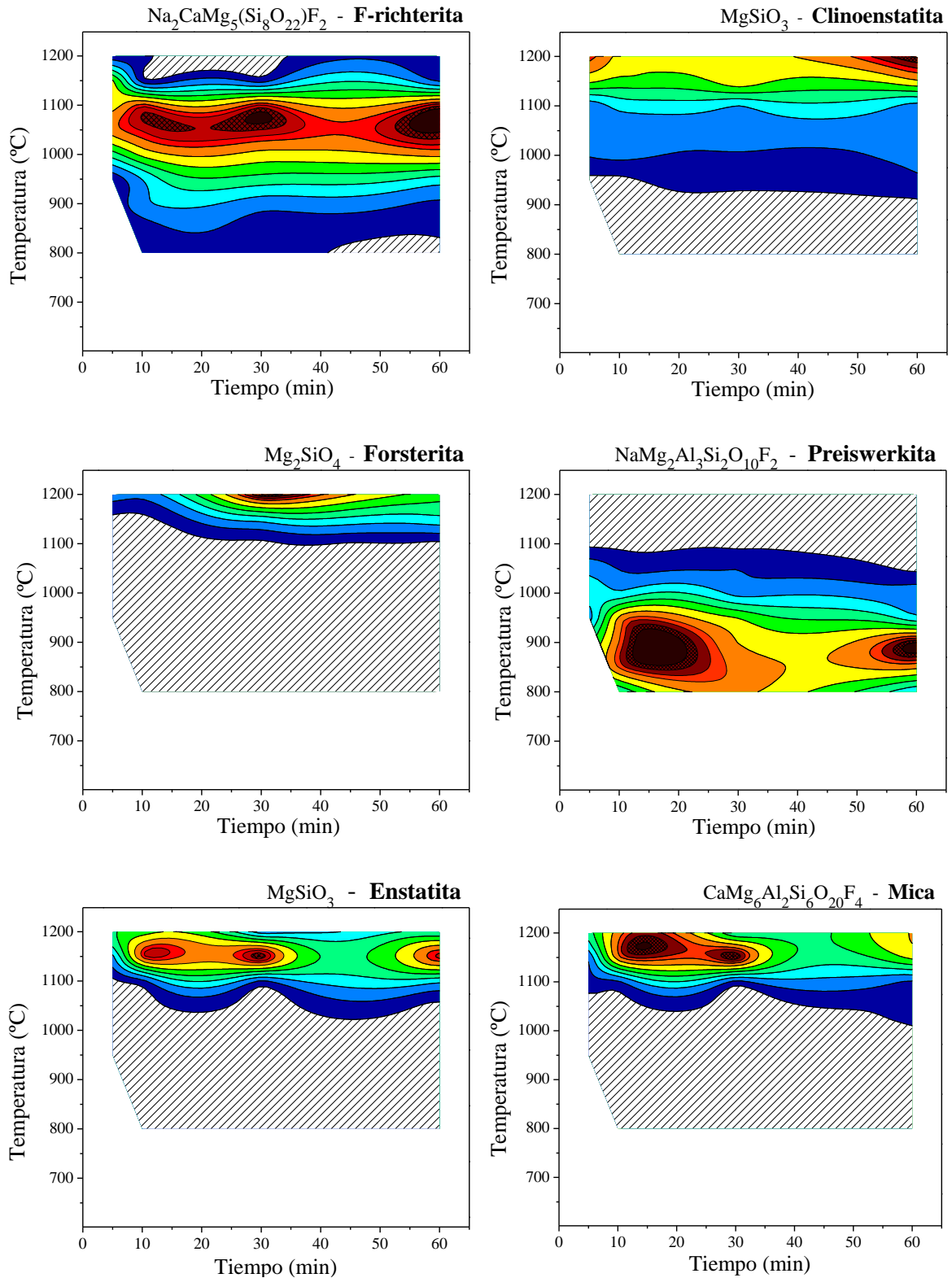


Figura 5.44. Diagramas de isointensidades de las fases desarrolladas tras los tratamientos térmicos de fragmentos de muestra de vidrio R8 obtenido en fragmento.



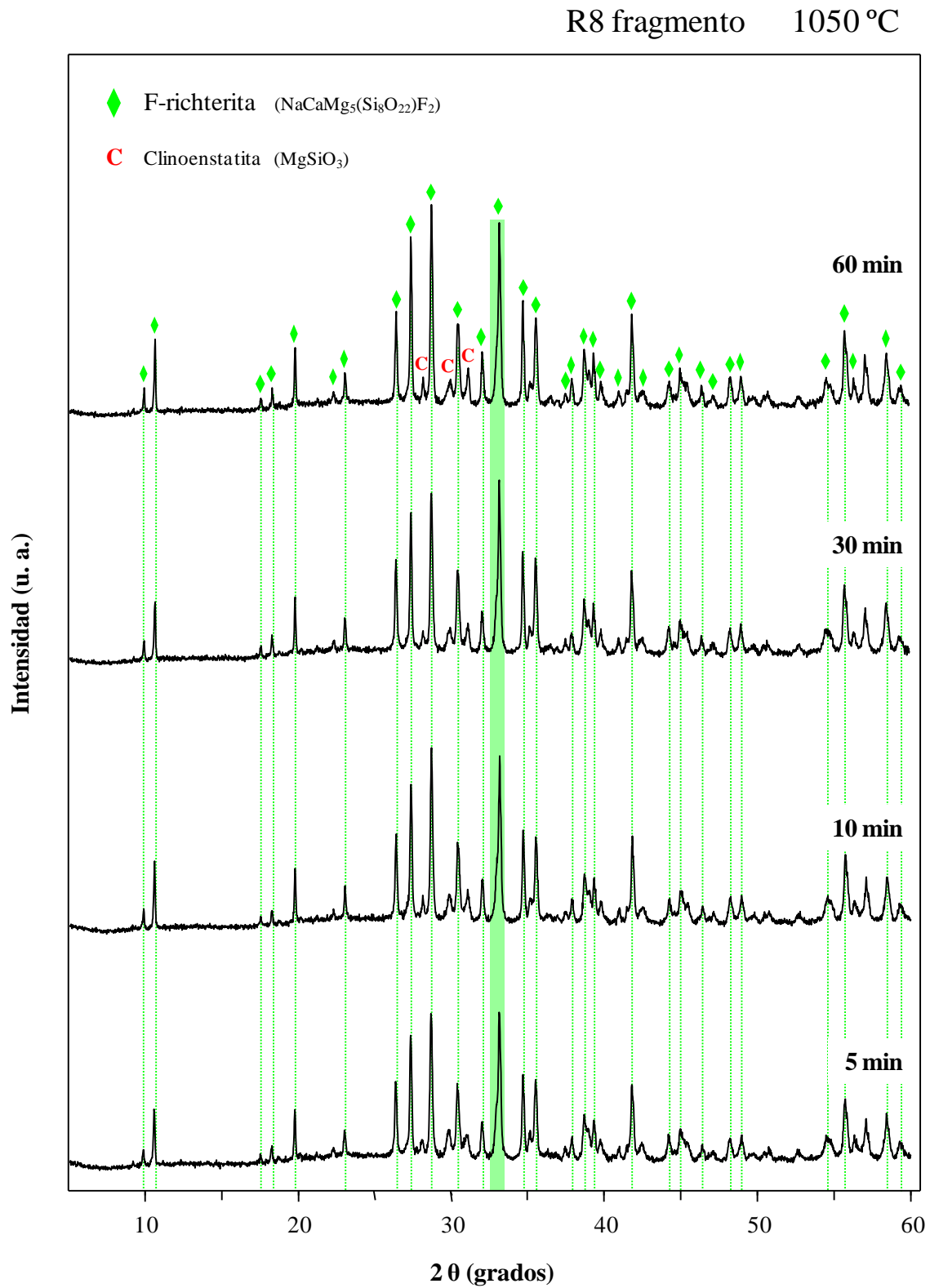


Figura 5.45. Difractogramas de muestras en fragmento de vidrio R8 tratadas a 1050 °C durante diferentes tiempos. El pico sombreado corresponde al utilizado para la representación del diagrama de isointensidades de la fase F-richterita.

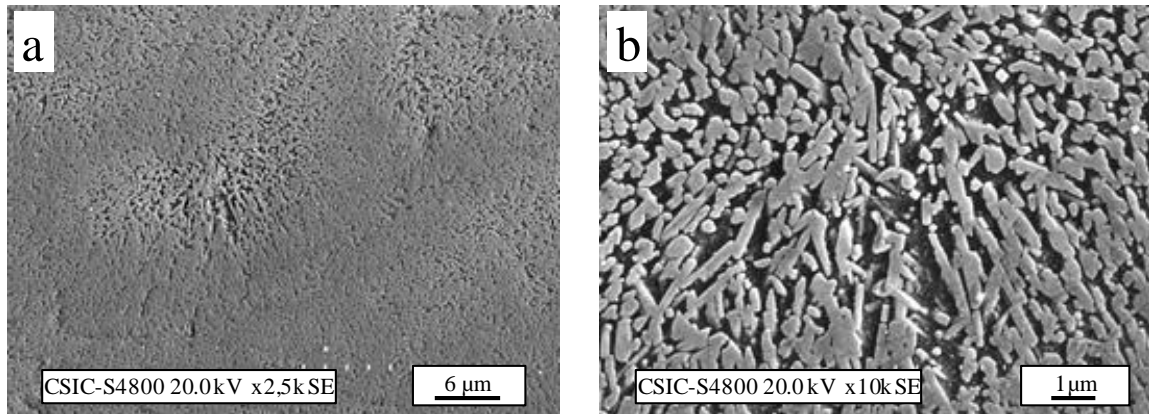


Figura 5.46. Microestructura observada por FESEM en el material vitrocerámico resultante de someter a una muestra en fragmento del vidrio R8 a un tratamiento térmico a 1050°C, 60 minutos.

Tras los tratamientos a 1150 °C dos de las seis fases cristalinas identificadas en el vidrio R8 en fragmento alcanzan su mayor intensidad de desvitrificación: mica y enstatita (Fig. 5.47). Ambas fases alcanzan su máximo desarrollo tras los tratamientos de 30 minutos, aunque no se observa una variación de intensidad importante con respecto a la de los tratamientos de 10 y 60 minutos. Por el contrario, las intensidades de sus picos de difracción son mucho menores tras el tratamiento de 5 minutos. Esta disminución viene asociada a un cambio sustancial en el perfil del difractograma de 5 minutos respecto a los de tratamientos a tiempos mayores, donde disminuye drásticamente la presencia de mica y enstatita en beneficio de la formación de F-richterita.

La Figura 5.48 muestra las micrografías obtenidas del material vitrocerámico resultante de someter a una muestra en fragmento del vidrio R8 a un tratamiento térmico a 1150°C, 60 min. De nuevo, la microestructura observada (Figura 5.48 (a)) es muy homogénea y consiste de agrupaciones cristalinas con forma de esferolito. La observación a mayor magnificación (Fig. 5.48 (b)) permite distinguir los cristales de clinoenstatita y de mica, comprobándose de nuevo que el crecimiento de los cristales de mica está asociado a la clinoenstatita. El estudio FESEM realizados en este material pone de manifiesto la presencia de una pequeña proporción de F-richterita. En este caso, no se detectan los cristales con forma de rombo hueco que anteriormente se habían asociado a la fase enstatita, por lo que la diferenciación entre los silicatos de magnesio no es en este caso posible.

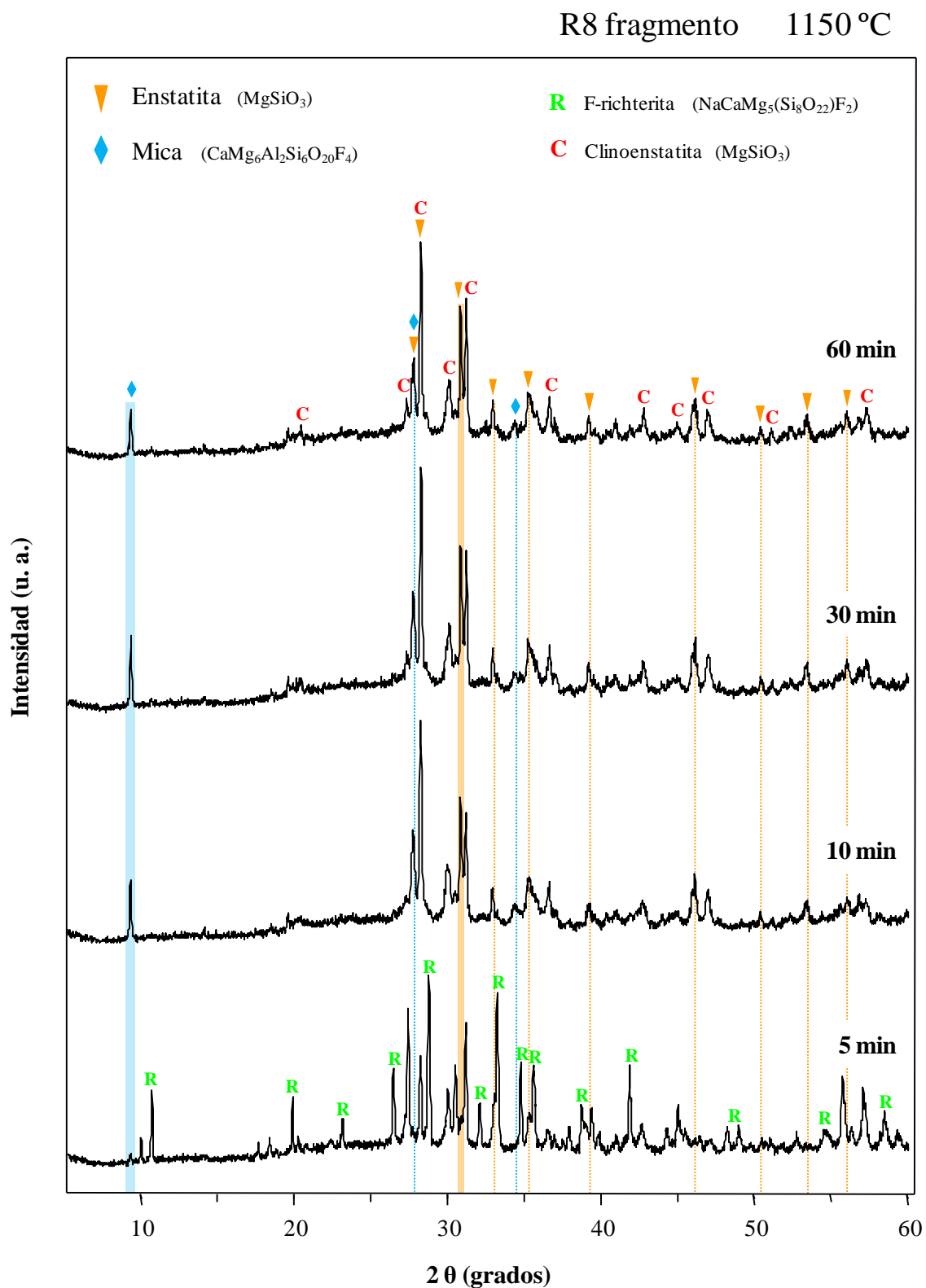


Figura 5.47. Difractogramas de muestras en fragmento de vidrio R8 tratadas a 1150 °C durante diferentes tiempos. Los picos sombreados corresponden a los utilizados para la representación de los diagramas de isointensidades de las fases enstatita y mica.

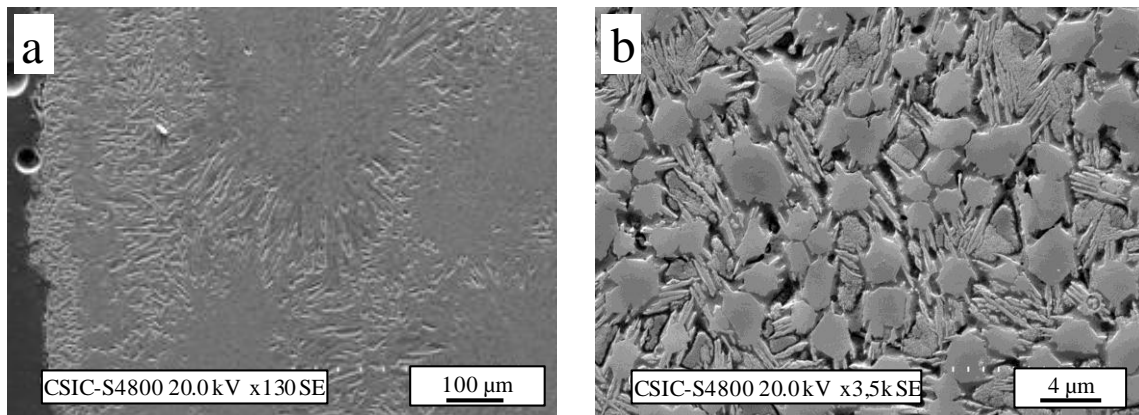


Figura 5.48. Microestructura observada por FESEM en el material vitrocerámico resultante de someter a una muestra en fragmento del vidrio R8 a un tratamiento térmico a 1150°C, 60 minutos.

El perfil de los difractogramas obtenidos tras los tratamientos a 1200 °C (Fig. 5.49) presenta un aspecto más homogéneo que en el caso anterior. Aunque a esta temperatura se desarrollan en su máxima extensión las fases forsterita y clinoenstatita, es esta última la que realmente predomina sobre las demás. La mica tiene también una presencia importante, mientras que la forsterita es una fase minoritaria, que alcanza su máxima intensidad en el tratamiento de 30 minutos.

La Figura 5.50 muestra la microestructura del material vitrocerámico resultante de someter a una muestra en fragmento del vidrio R8 a un tratamiento térmico a 1200°C, 60 min. Las micrografías ponen de manifiesto la prevalencia de clinoenstatita y mica, que se desarrollan en todo el volumen del material (Figura 5.50 (b)), mientras que la forsterita, como en ocasiones anteriores, crece en zonas con elevado contenido de fase amorfa residual (Figura 5.50 (c)).

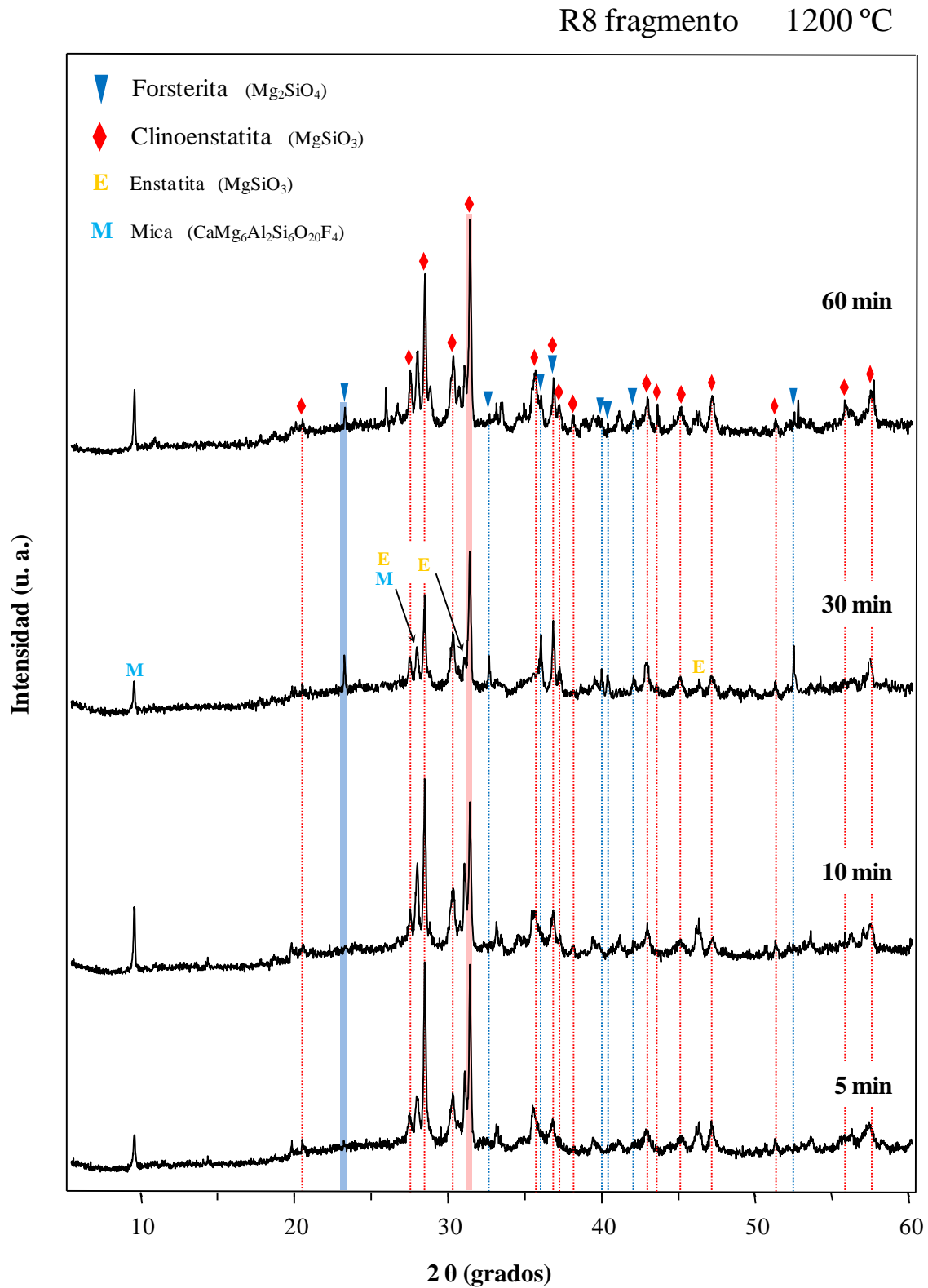


Figura 5.49. Difractogramas de muestras en fragmento de vidrio R8 tratadas a 1200 °C durante diferentes tiempos. Los picos sombreados corresponden a los utilizados para la representación de los diagramas de isointensidades de las fases forsterita y clinoenstatita.

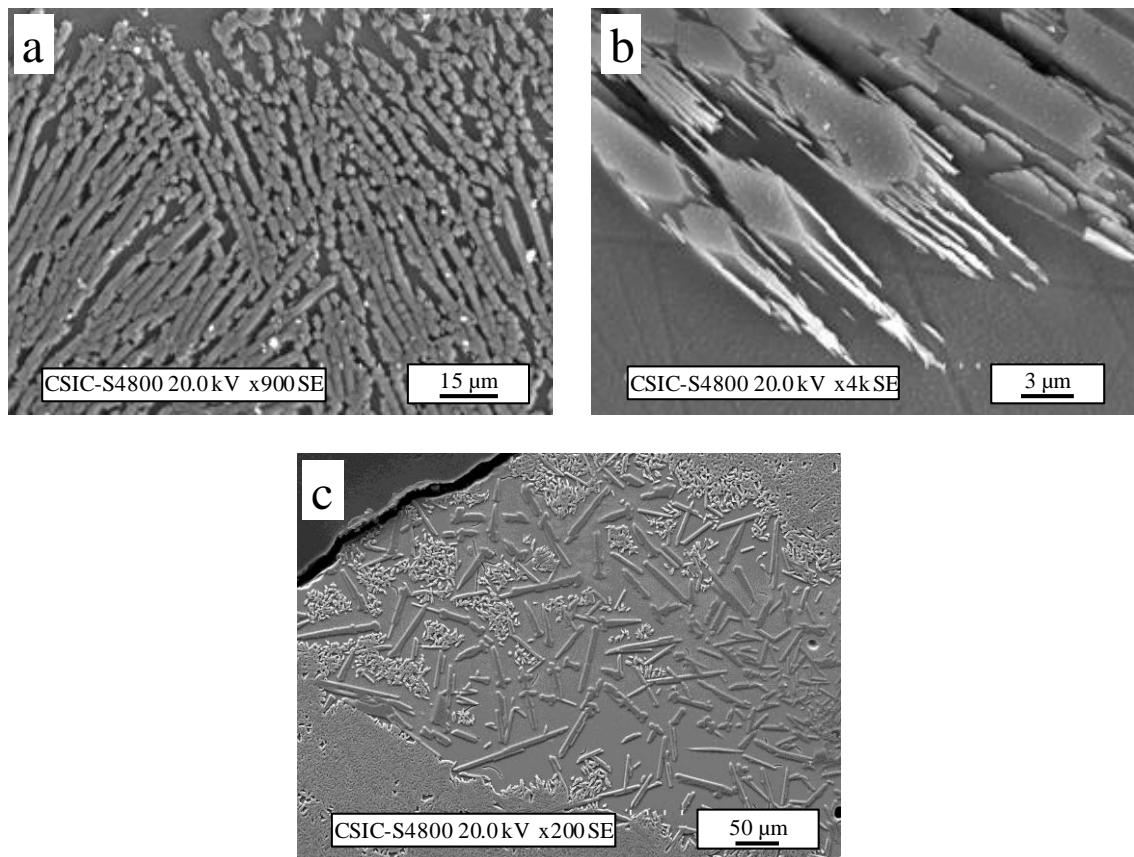


Figura 5.50. Microestructura observada por FESEM en el material vitrocerámico resultante de someter a una muestra en fragmento del vidrio R8 a un tratamiento térmico a 1200°C, 60 min.

La última serie de difractogramas obtenidos tras los tratamientos térmicos del vidrio R8 en fragmento (Fig. 5.51), recoge los tratamientos correspondientes a la temperatura donde se produce la máxima desvitrificación de la fase cristalina preiswerkita (900 °C). Como se observa en la Fig. 5.44, la cristalización del vidrio R8 a esta temperatura se produce a partir de 10 minutos de tratamiento térmico, desvitrificando únicamente las fases F-richterita y preiswerkita. Pero a diferencia de lo que ocurre en la composición R6, la intensidad en la cristalización de preiswerkita se ve acentuada con el tiempo y cobra aquí mayor importancia respecto de la fase F-richterita. En la Fig. 5.51 se observa claramente la transición desde un difractograma con el típico halo de los materiales amorfos (5 minutos) a otro con picos de cristalización bien definidos (10 minutos). La máxima intensidad de cristalización de la fase preiswerkita a esta temperatura se produce tras el tratamiento de 10 minutos. Al igual que en el vidrio R6, la cristalinidad de estas muestras es mucho menor que la observada tras tratamientos a mayor temperatura, ya que los picos son muy anchos y el fondo amorfo residual, considerable. Por tanto, la microestructura de los materiales vitrocerámicos resultantes de estos tratamientos contendrá una importante fracción de fase vítrea residual.

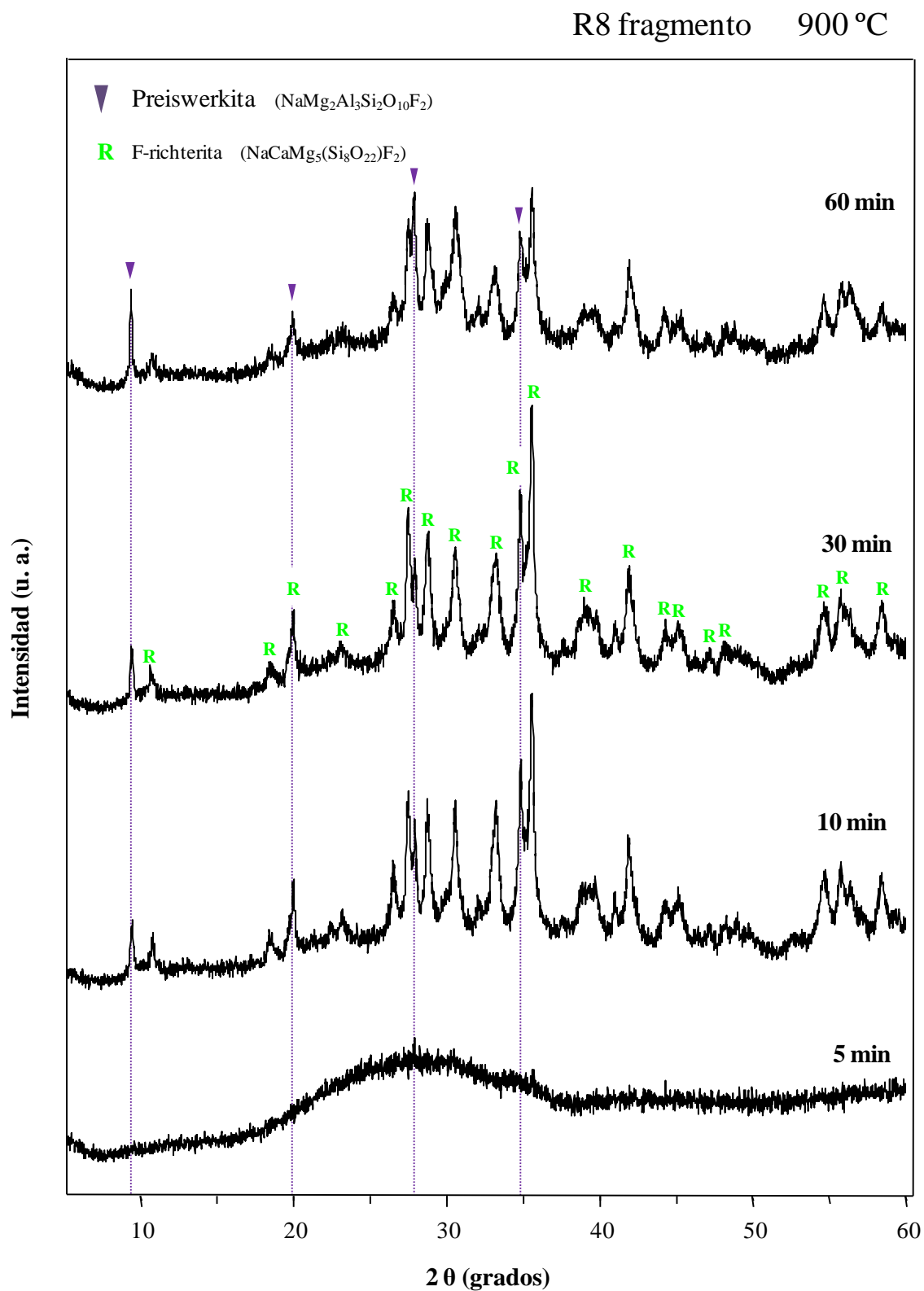


Figura 5.51. Difractogramas de muestras en fragmento de vidrio R8 tratadas a 900 °C durante diferentes tiempos. El pico sombreado corresponde al utilizado para la representación del diagrama de isointensidades de la fase preiswerkita.

Cabe destacar que, si comparamos la línea base de los difractogramas de las Figuras 5.45, 5.47, 5.49 y 5.51, los que presentan menor fondo amorfo residual son los correspondientes a la máxima intensidad de cristalización de la fase F-richterita, a 1050 °C.

El intervalo en el que cristaliza el vidrio R10 es el de mayor extensión de todos los vidrios estudiados en la serie F-richterita (Figura 5.52). Se identifican las mismas seis fases cristalinas que en el vidrio R8, y además, se detecta también la presencia de piroxeno ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, PDF 80-0275). Aunque la nueva fase identificada está presente en todos los tratamientos, hay que tener en cuenta que es minoritaria en todo momento, ya que su pico principal ($2\theta = 19,44^\circ$) es el único detectable, siendo su intensidad muy pequeña en comparación con el resto de fases. El perfil de *isointensidades* de la fase F-richterita es bastante similar al desarrollado a partir del vidrio R8, Presenta un paralelismo horizontal muy parecido al de su homólogo de menor contenido en flúor, y, al igual que en el caso anterior, su intensidad de cristalización se ve afectada principalmente por la temperatura, y en menor medida, por el tiempo de tratamiento. Dicha intensidad aumenta con la temperatura hasta llegar a la zona de máxima cristalización de F-richterita, que se concentra entre 1050 y 1100 °C. Dentro de este intervalo se observa un aumento de intensidad con el tiempo, hasta alcanzar su valor máximo en el tratamiento a 1100 °C, 60 minutos. La variación máxima en la intensidad relativa del pico de cristalización tomado como referencia para la fase F-richterita ($2\theta = 33,13^\circ$), tiene lugar entre los tratamientos de 5 y 60 minutos (~ 40 %).

La fase clinostatita se obtiene únicamente a partir de 1100 °C, y la región de máxima intensidad se concentra muy claramente en torno al tratamiento a 1150 °C, 30 min, de forma que para el resto de tratamientos donde es posible obtener dicha fase, lo hace de manera poco significativa. La máxima variación en la intensidad relativa de cristalización de clinostatita a 1150 °C (~ 80 %) tiene lugar entre los tratamientos de 10 y 30 minutos.

El intervalo de cristalización de la fase forsterita a partir del vidrio R10 en fragmento es el más reducido de toda la serie, desvitrificando únicamente a $T^a > 1150$ °C, y tiempos largos (sólo se ha detectado en los tratamientos a 1200 °C, 30 y 60 minutos).

El perfil de *isointensidades* de la fase preiswerkita es bastante similar al descrito en la Fig. 5.44 para la composición R8. La principal diferencia entre ambos es el desplazamiento de las zonas de máxima intensidad de cristalización hacia temperaturas ligeramente superiores. En este caso, la mayor desvitrificación de preiswerkita se produce tras el tratamiento a 950 °C, 60 minutos, aunque existe otra zona, en torno a 950 °C, 15 minutos, donde también es importante su desarrollo. La máxima diferencia en intensidades a 950 °C tiene lugar entre los tratamientos de 5 y 60 minutos (~ 50 %).

La fase enstatita desvitrifica únicamente a $T^a > 1100$ °C, y en el vidrio R10 alcanza su máximo desarrollo tras el tratamiento a 1200 °C, 30 minutos. Su perfil de *isointensidades* denota

un ligero desplazamiento de los máximos de cristalización hacia temperaturas mayores, respecto del vidrio R8. A 1200 °C, la variación máxima entre las intensidades de cristalización es de ~ 30 % entre los tratamientos de 30 y 60 minutos.

La mica se obtiene significativamente a $T^a > 1000$ °C, rango ligeramente superior al equivalente para el vidrio R8. El máximo de cristalización se desplaza de 1150 °C, 30 minutos en la composición R8 a 1200 °C, 30 minutos en el vidrio R10, aunque en ambos casos se mantiene un máximo parcial en torno al tratamiento a 1150 °C, 10 min. La variación máxima de intensidad a 1200 °C tiene lugar entre los tratamientos de 10 y 30 minutos (~ 40 %).

También a partir de los diagramas de *isointensidades* obtenidos para el vidrio R10 en fragmento (Fig. 5.52) es posible establecer una relación entre la disolución de unas fases cristalinas y la formación de otras. Si se focaliza la atención en las fases fluoradas, es posible relacionar claramente los intervalos de cristalización de preiswerkita y mica. Así, se puede establecer que la formación de mica tiene lugar a expensas de la disolución de preiswerkita (comprobar por EDS, teniendo en cuenta que ambas son micas), pero sin embargo, la fase F-richterita sí que es posible obtenerla simultáneamente a alguna de las fases anteriores. Es interesante destacar que el intervalo 1050 °C $< T^a < 1100$ °C, en el que la F-richterita alcanza su máxima intensidad de cristalización, coincide con el intervalo en el que las intensidades de cristalización de mica y preiswerkita es mínima. Esto indica que la mayor parte del flúor que no permanezca en la fase amorfa estará formando parte de la fase cristalina F-richterita. Asimismo, también es posible establecer una clara relación entre la zona de tratamientos donde se produce un mayor desarrollo de mica (1150 °C, 10 min y 1200 °C, 30 min) y las zonas de alta temperatura donde no desvitrifica F-richterita.

El análisis conjunto de los diagramas de *isointensidades* de las Figuras 5.30 (RE), 5.37 (R6), 5.44 (R8) y 5.52 (R10) permite establecer unas tendencias comunes en el proceso de cristalización de muestras en fragmento de vidrios de la serie F-richterita. Al aumentar el contenido en flúor, disminuye el intervalo de cristalización de clinoenstatita, a la vez que aumenta el de enstatita, de manera que en el vidrio RE sólo se detecta la formación de clinoenstatita, mientras es en el en vidrio R10 donde la fase enstatita muestra un intervalo de máxima cristalización mayor. Considerando conjuntamente estas fases, se puede establecer que el intervalo de máximo desarrollo de ambas coincide con el de disolución de F-richterita. Esto puede ser debido a que la presencia de los grupos (OH, F)⁻ en la estructura de los anfíboles (F-richterita) ocasiona una disminución en su estabilidad térmica respecto a la de los piroxenos (clinoenstatita, enstatita). Esto hace que los anfíboles se descompongan a menudo en piroxenos a temperaturas elevadas [7]. Finalmente, la tendencia observada en cuanto a la cristalización de micas, es que si cristaliza, la preiswerkita es una fase de baja temperatura ($T^a < 1050$ °C), mientras que la mica (fórmula) se desarrolla a temperaturas más elevadas ($T^a < 1100$ °C).

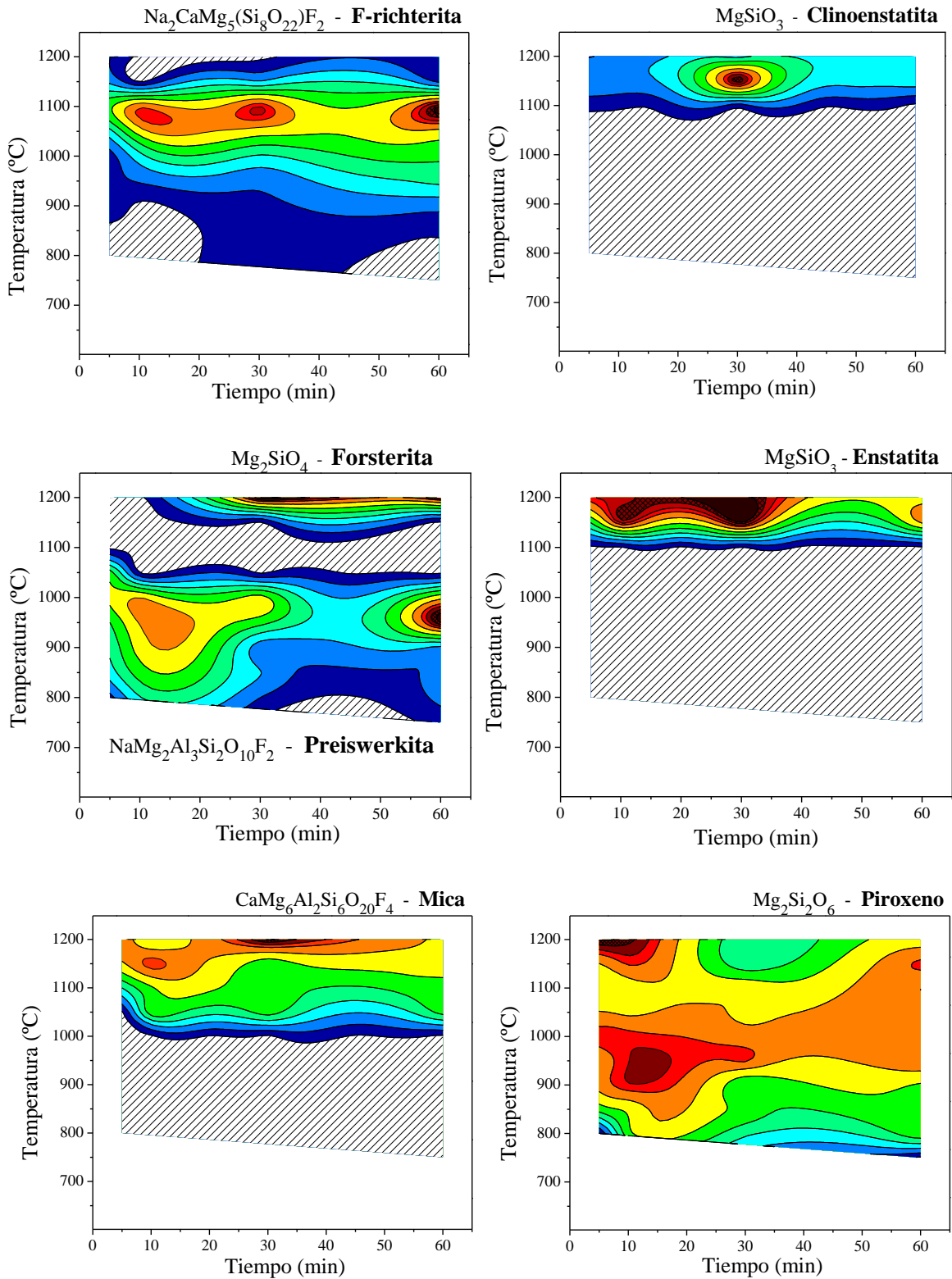


Figura 5.52. Diagramas de *isointensidades* de las fases desarrolladas tras los tratamientos térmicos de fragmentos de muestra de vidrio R10 obtenido en fragmento.



En las Figuras 5.53 a 5.56 se muestran los difractogramas de los tratamientos térmicos que dan lugar a la máxima cristalización de cada una de las fases desarrolladas en el vidrio R10 en fragmento.

En el caso de la fase F-richterita, la máxima intensidad de cristalización tiene lugar a 1100 °C (Fig. 5.53), al igual que ocurre en los vidrios RE y R6. A esta temperatura, en todos los tiempos de tratamiento ensayados se detecta F-richterita como fase principal, aunque también están presentes de forma importante dos picos de difracción de mica ($2\theta = 9,14^\circ$ y $2\theta = 27,29^\circ$). Con menor intensidad, se identifica el pico principal de difracción de piroxeno ($2\theta = 19,44^\circ$). Los difractogramas obtenidos a 1100 °C son muy similares, con la particularidad de que el aumento de tiempo de tratamiento da lugar al estrechamiento de los picos de difracción, a la vez que aumenta su intensidad y disminuye ligeramente el fondo amorfo de los difractogramas. Por tanto, su microestructura será cada vez más homogénea y con un grado de cristalización mayor.

Tras el tratamiento a 1150 °C, 30 min alcanza su mayor grado de desvitrificación la fase clinostatita (Fig. 5.54). En el resto de tratamientos disminuye notablemente su intensidad, cobrando importancia otras fases como enstatita o mica. También están presentes, aunque en menor medida, las fases piroxeno y F-richterita. Exceptuando el difractograma de 30 minutos, el resto son muy similares, con picos ligeramente más anchos y un mayor fondo amorfo en el tratamiento de 5 minutos.

El perfil de los difractogramas obtenidos tras los tratamientos a 1200 °C (Fig. 5.55) presenta un aspecto más homogéneo que en el caso de los tratamientos a 1150 °C. Aunque a esta temperatura se desarrollan en su máxima extensión las fases mica, enstatita y forsterita, las que realmente lo hacen de manera importante son las dos primeras, ya que la fase forsterita es, comparativamente, minoritaria respecto del resto. La fase clinostatita tiene una presencia importante aunque no es a esta temperatura a la que desarrolla su máxima cristalización. Como en todos los difractogramas obtenidos a partir de tratamientos térmicos del vidrio R10 en fragmento, también se detecta la presencia de piroxeno.

La última serie de difractogramas del vidrio R10 en fragmento que se muestra (Fig. 5.56), recoge los tratamientos correspondientes a la temperatura donde se produce la máxima desvitrificación de la fase cristalina preiswerkita (950 °C). En este caso, dicha fase se detecta desde tiempos cortos, aumentando su intensidad con el tiempo de tratamiento hasta alcanzar su mayor grado de cristalización tras 60 minutos de tratamiento térmico. Como ocurre en los vidrios R6 y R8, la preiswerkita va acompañada de la cristalización de F-richterita. Si se comparan las Figuras 5.42 (R6), 5.51 (R8) y 5.56 (R10), se puede establecer una tendencia clara en la intensidad de cristalización de preiswerkita, que aumenta a la par que el contenido en flúor del vidrio de partida.

En general, la microestructura de los materiales vitrocerámicos preparados por tratamiento térmico de fragmentos de los vidrios de la serie R10 es muy similar a la observada en los materiales vitrocerámicos del resto de la serie, en cuanto al desarrollo y morfología de las fases F-richterita y silicatos de magnesio. Sin embargo, la preiswerkita y la mica experimentan una importante evolución, principalmente en cuanto a su porcentaje en el material vitrocerámico final, que facilita su observación por FESEM. Además, en los materiales vitrocerámicos de esta serie se identifica por DRX una nueva fase de piroxeno, que no había sido detectada con anterioridad. La morfología y la disposición de los cristales de preiswerkita ya se han mostrado durante el estudio del mecanismo de cristalización al comienzo del proceso de desvitrificación del vidrio R10 (Fig. 5.15 (g)) por lo que no se incluyen de nuevo en este apartado. La Figura 5.57 recoge diversas micrografías de los cristales de mica y piroxeno cristalizados en el material vitrocerámico resultante de someter a una muestra en fragmento del vidrio R10 a un tratamiento térmico a 1200°C, 30 min y la Tabla 5.12 recoge los análisis EDS realizados en las diferentes fases. Como se observa en las Figuras 5.57 (a, b) el desarrollo de los cristales de mica (Tabla 5.12 (1)) continúa estando asociado a los cristales de silicato de magnesio (Tabla 5.12 (2)). La observación a elevados aumentos permite detectar la formación de piroxeno (Figuras 5.57 (c)) en forma de pequeños cristales de tamaño < 400 nm (Tabla 5.12 (3)), que muestran un crecimiento dendrítico y dan lugar a formaciones con forma de flecha o punta de lanza (Figura 5.57 (d)) y se encuentran inmersos en una fase amorfa de composición similar (Tabla 5.12 (4)). En los extremos de las estructuras en las que se encuentran los piroxenos, se observan aglomerados esféricos (Figura 5.57 (e)) cuyos análisis de EDS muestran un enriquecimiento en flúor (Tabla 5.12 (4)). Con los datos de los que se dispone, no se puede discernir si estos aglomerados forman parte de la estructura cristalina de estos materiales o si por el contrario, son producto resultado del ataque ácido realizado en la preparación de las muestras para su análisis FESEM.

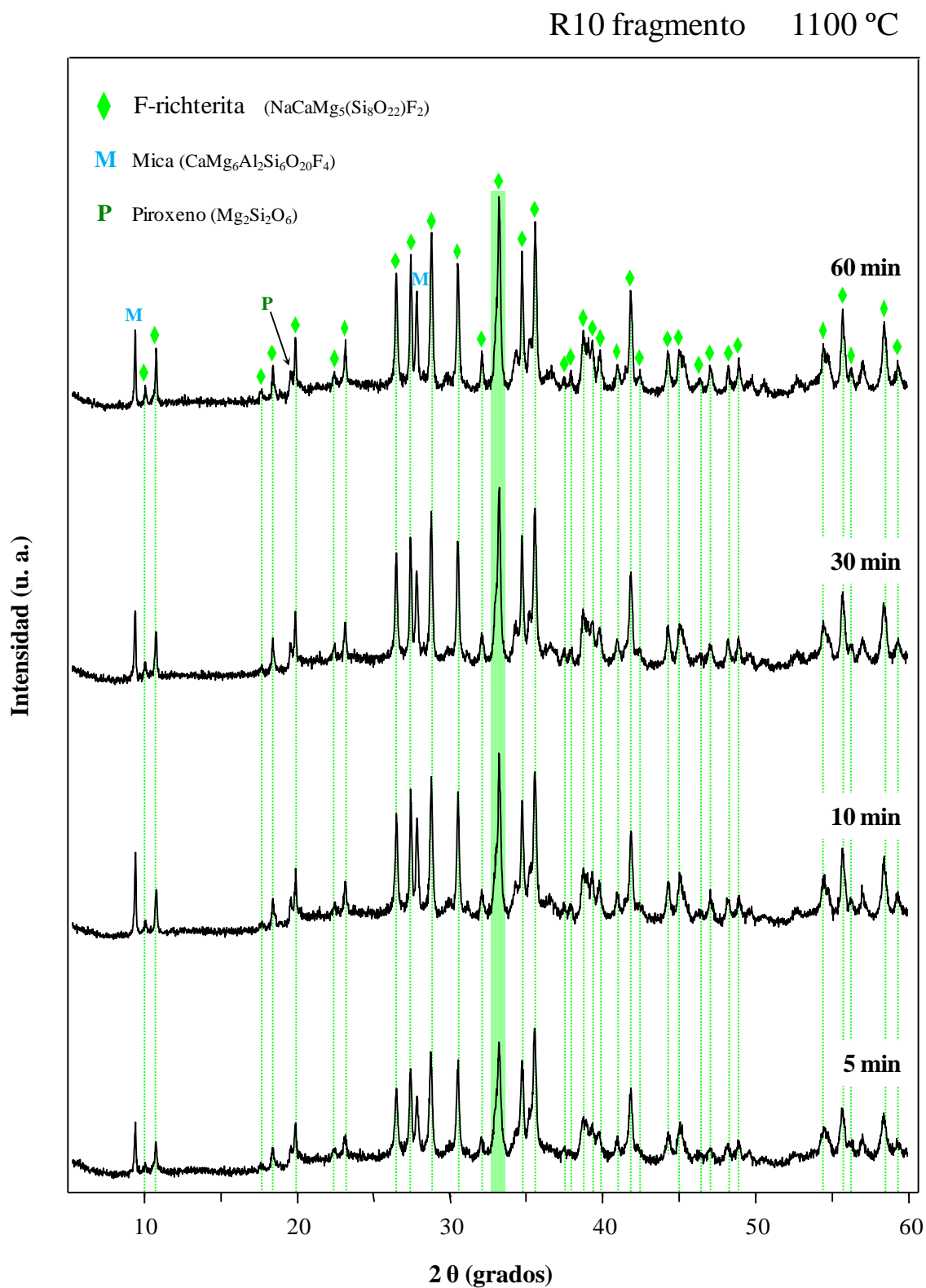


Figura 5.53. Difractogramas de muestras en fragmento de vidrio R10 tratadas a 1100 °C durante diferentes tiempos. El pico sombreado corresponde al utilizado para la representación del diagrama de isointensidades de la fase F-richterita.

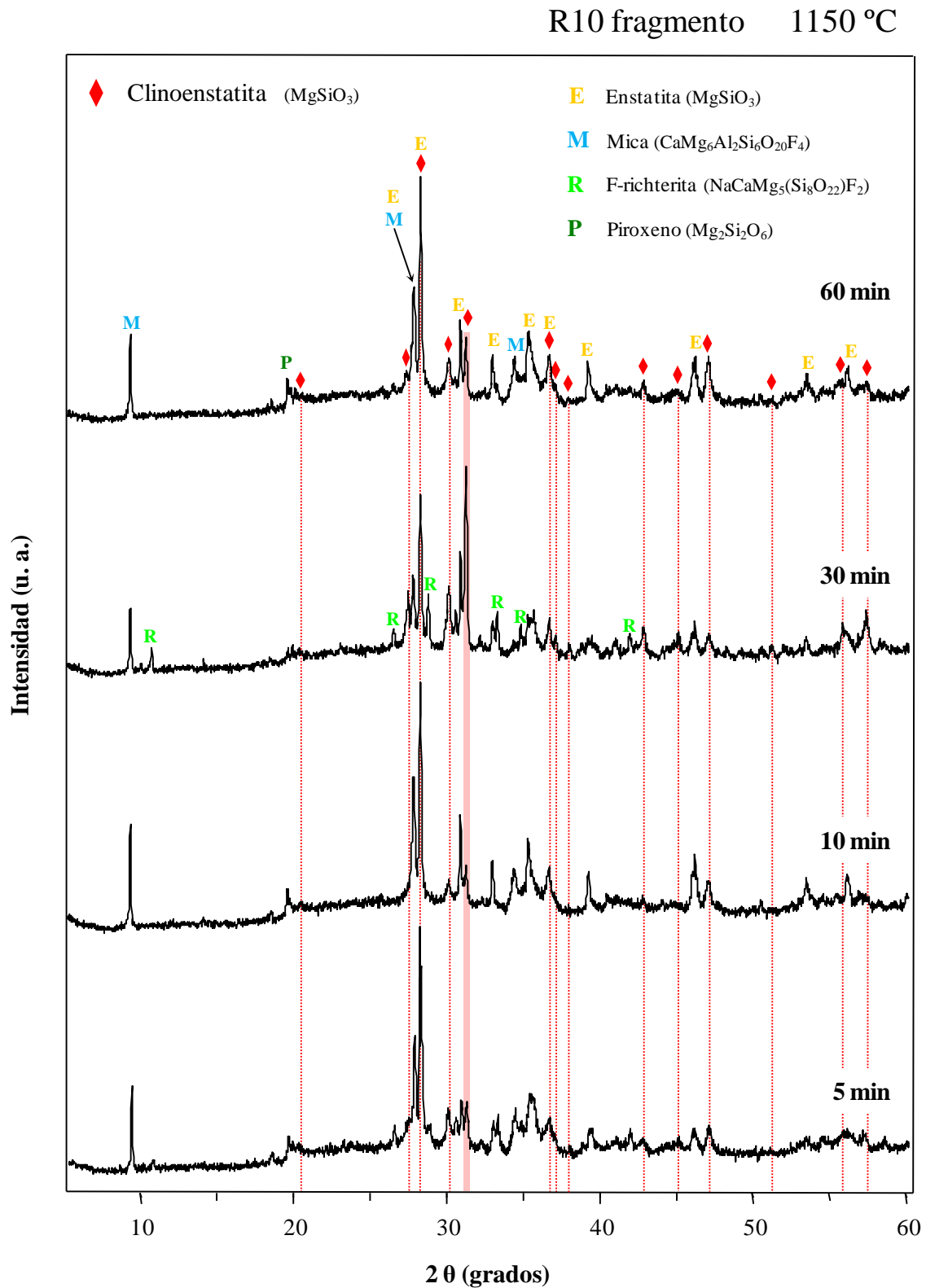


Figura 5.54. Difractogramas de muestras en fragmento de vidrio R10 tratadas a 1150 °C durante diferentes tiempos. El pico sombreado corresponde al utilizado para la representación del diagrama de isointensidades de la fase clinoenstatita.

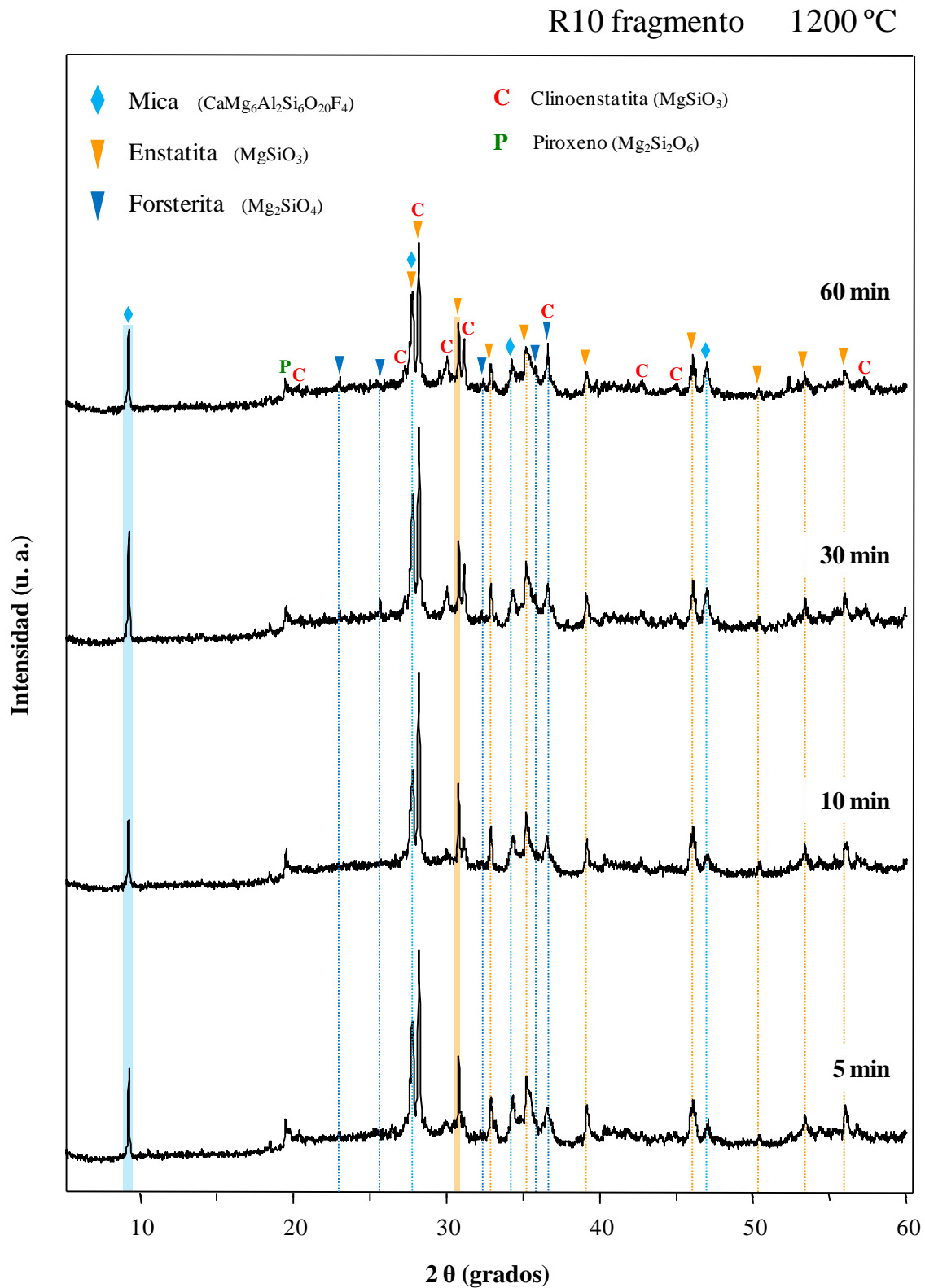


Figura 5.55. Difractogramas de muestras en fragmento de vidrio R10 tratadas a 1200 °C durante diferentes tiempos. Los picos sombreados corresponden a los utilizados para la representación de los diagramas de isointensidades de las fases mica, enstatita y forsterita.

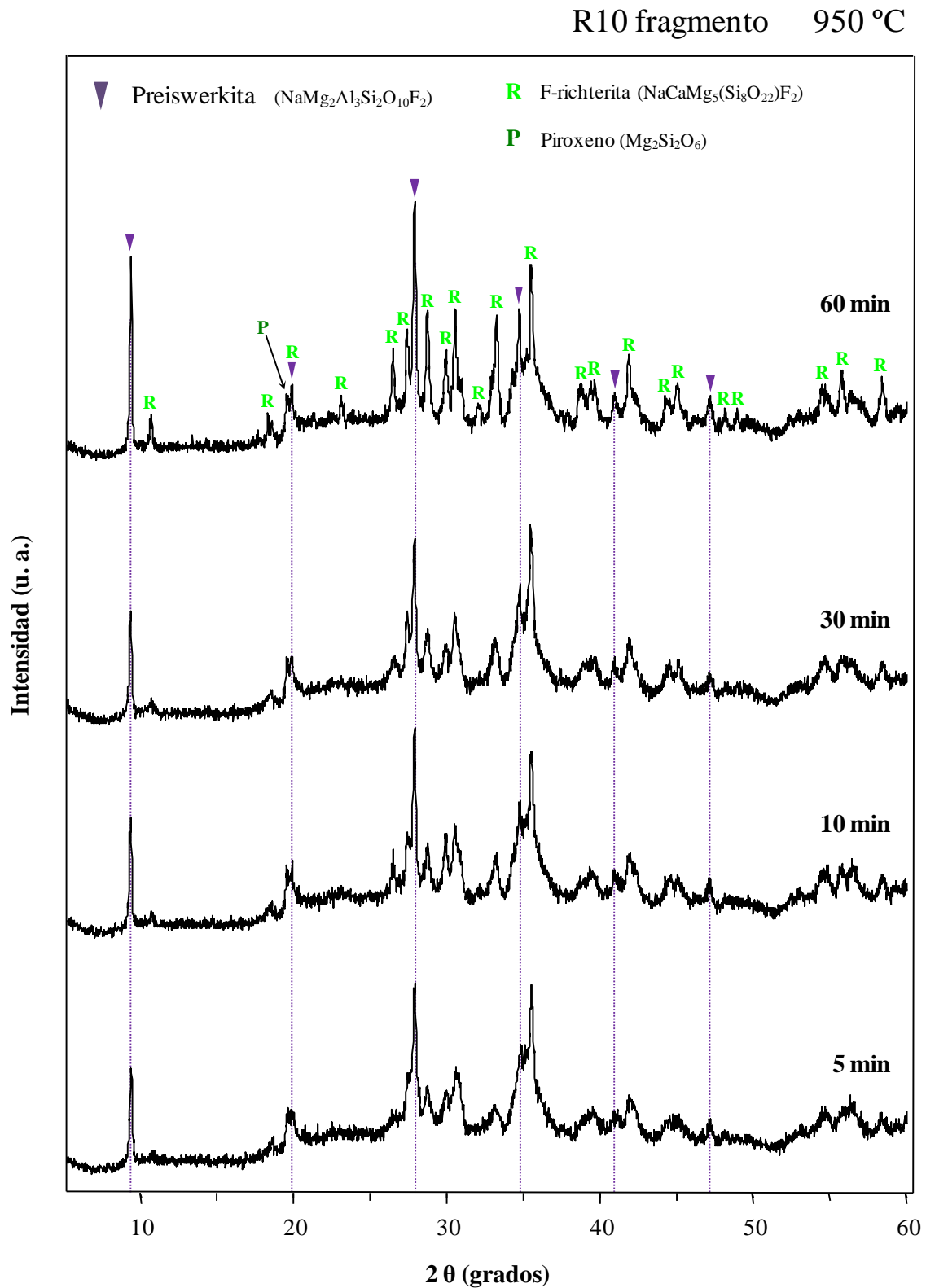


Figura 5.56. Difractogramas de muestras en fragmento de vidrio R10 tratadas a 950 °C durante diferentes tiempos. El pico sombreado corresponde al utilizado para la representación del diagrama de isointensidades de la fase preiswerkita.

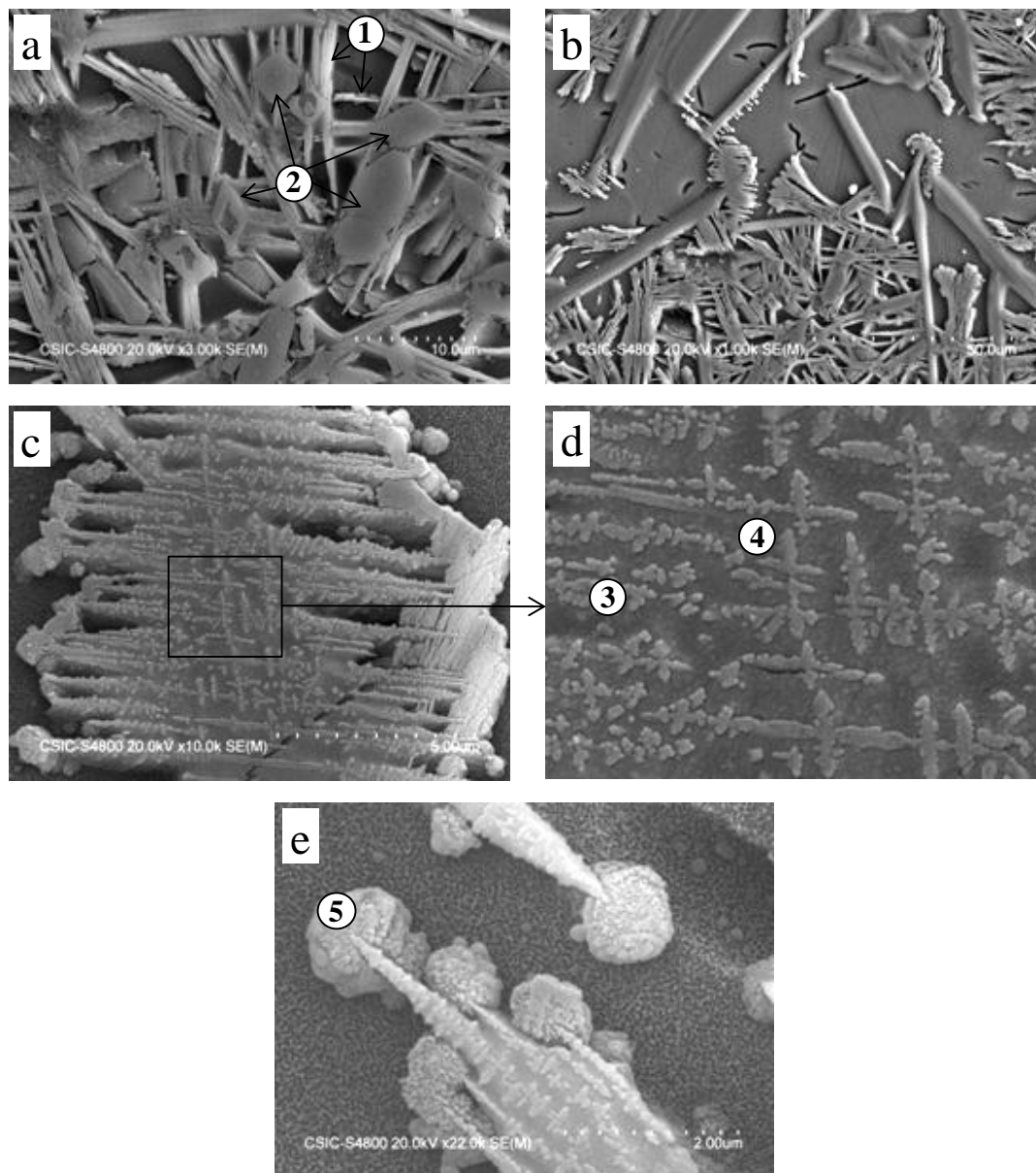


Figura 5.57. Cristales de mica y piroxeno formados en el material vitrocerámico resultante de someter a una muestra en fragmento del vidrio R8 a un tratamiento térmico a 1200°C, 30 min.

Tabla 5.12. Análisis semicuantitativo realizado por EDS en fases cristalinas y fase vítrea residual de los materiales vitrocerámicos obtenidos por tratamiento térmico de fragmentos de vidrio R10 a 1200°C, 30 min.

Zona	Fase cristalina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	F ₂
1	Mica	52,08	14,00	17,55	5,95	6,01	4,56
2	Silicato de magnesio	56,09	3,90	36,42	1,40	1,21	0,99
3	Piroxeno	60,19	12,89	21,62	2,59	1,80	0,91
4	Fase amorfa	61,13	14,68	17,23	3,20	2,26	1,50
5	Aglomerados	48,84	14,81	14,18	8,94	3,71	9,51

5.5.2. Cristalización de muestras en polvo

Cuando los diagramas TTT se realizan a partir de muestras de vidrio en polvo ($< 63 \mu\text{m}$) de la serie F-richterita, el inicio de cristalización se produce a temperaturas inferiores a las de las muestras equivalentes en forma de fragmento (Fig. 5.29). De igual forma, la temperatura de cristalización disminuye al aumentar el contenido en flúor en el vidrio de partida. El número de fases que desvitrifican también aumenta con el contenido en flúor, pasando de tres en el vidrio RE, a cuatro en el R6, y a seis en los vidrios R8 y R10. Como se verá más adelante, una característica común a todos los vidrios de esta serie es que los picos de difracción obtenidos a partir de muestras en polvo son, en general, más anchos y peor definidos que los obtenidos a partir de muestras en fragmento. Asimismo, también se observa que la fase clinoenstatita, presente en el proceso de cristalización de todos los vidrios de la serie F-richterita en fragmento, no se forma durante la desvitrificación de las muestras en polvo.

Al igual que ocurre con el vidrio RE en fragmento, la muestra RE en polvo es la que desvitrifica en un menor intervalo de temperatura y tiempo. En este caso, el proceso de desvitrificación da lugar al desarrollo de las fases cristalinas F-richterita ($\text{Na}_2\text{CaMg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH},\text{F})_2$) y forsterita (Mg_2SiO_4), comunes a la cristalización del vidrio RE en fragmento, junto a una nueva fase identificada como diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$).

En la Figura 5.58 se observa que la fase F-richterita no cristaliza en todo el intervalo de cristalización estudiado del vidrio RE en polvo. Así, aunque se forma desde las temperaturas más bajas, no se detecta a $T^a > 1150 \text{ }^\circ\text{C}$. Su máxima intensidad de cristalización se concentra en torno al tratamiento a $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 min, disminuyendo tanto con el aumento del tiempo de tratamiento como con la variación de temperatura. A $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ se produce la mayor disminución de intensidad de cristalización de F-richterita con el tiempo, pasando del máximo a 5 minutos a no cristalizar tras el tratamiento de 60 minutos. Si se compara con el diagrama de *isointensidades* del vidrio RE en fragmento (Fig. 5.30), se observa que el intervalo de máxima cristalización de F-richterita se desplaza hacia temperaturas inferiores y tiempos más cortos.

La cristalización de diópsido tiene lugar en todo el intervalo (T, t) estudiado, y se produce en mayor extensión en los tratamientos a $1050 \text{ }^\circ\text{C} < T^a < 1150 \text{ }^\circ\text{C}$ y $30 \text{ min} < t < 60 \text{ min}$, disminuyendo gradualmente hacia el resto de temperaturas y tiempos. Su mayor grado de cristalización se desarrolla tras el tratamiento a $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, 60 minutos, y la máxima variación de cristalización para esta temperatura ($\sim 60 \%$) se produce entre los tratamientos de 5 y 60 minutos.

En cuanto a la forsterita, su cristalización es significativa a partir de $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Su máxima intensidad la alcanza a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 minutos, con un máximo parcial a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, 60 minutos. A $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ la velocidad de cristalización de forsterita es elevada. Su intensidad relativa aumenta

desde ~ 30 % en el tratamiento de 5 min, hasta el 100 % tras 10 minutos. A tiempos más largos, la fase forsterita se va disolviendo paulatinamente, disminuyendo su intensidad relativa hasta ~ 45% tras 60 minutos de tratamiento. Si se compara con el diagrama de *isointensidades* del vidrio RE en fragmento (Fig. 5.30), se observa que en el vidrio RE la cristalización de forsterita está favorecida en muestras en polvo, de forma que mientras que en la muestra en fragmento la cristalización tenía lugar a partir de 1150 °C, en las muestras en polvo lo hace a partir de 950 °C.

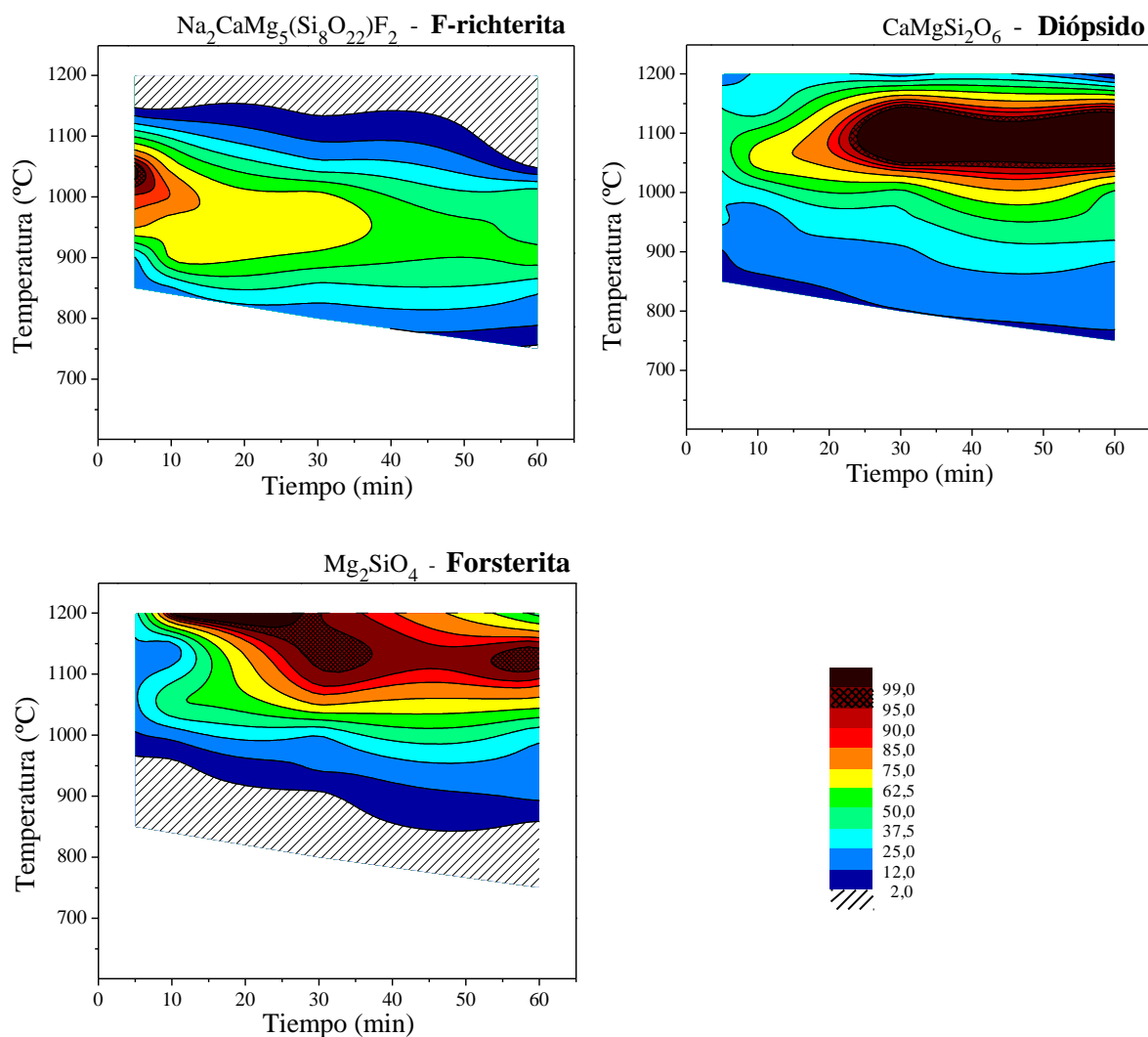


Figura 5.58. Diagramas de isointensidades de las fases desarrolladas tras los tratamientos térmicos de polvo prensado de muestra de vidrio RE obtenido en fragmento.

En las Figuras 5.59 y 5.60 se muestran los difractogramas de los tratamientos térmicos que dan lugar a la máxima cristalización de cada una de las fases desarrolladas en el vidrio RE en polvo.

Los tratamientos a 1050 °C (Fig. 5.59) dan lugar a la máxima intensidad de cristalización de las fases F-richterita (5 minutos) y dióxido (60 minutos). Si se comparan estos difractogramas con los obtenidos a partir de los tratamientos de muestras de vidrio RE en fragmento, tratadas a 1100 °C (Fig. 5.31), que corresponde a la máxima cristalización de F-richterita en dichas muestras, llama la atención que la intensidad de los picos de cristalización de F-richterita en muestras en polvo es mucho menor, debido a la formación de dióxido. Por otro lado, se observa que el aumento del tiempo de tratamiento da lugar a la disolución de F-richterita, que desaparece completamente tras el tratamiento de 60 minutos. Esta disminución en la intensidad de cristalización va acompañada de un aumento en el grado de cristalización de forsterita. La disolución de F-richterita libera una elevada cantidad de cationes Mg^{2+} , que quedan disponibles para la formación de nuevas fases. En este caso, como la cristalización de dióxido consume el calcio presente en la composición del vidrio, se potencia la formación de un silicato de magnesio (forsterita).

En la Fig. 5.60 se recogen los difractogramas correspondientes a los tratamientos a 1200 °C, en los que se desarrolla el mayor grado de cristalización de forsterita. Se observa que a esta temperatura desvitrifica casi exclusivamente la fase forsterita, y que las fases cristalinas formadas a temperaturas inferiores se han disuelto en gran medida, dando lugar a un aumento del fondo amorfo de los difractogramas. El mayor grado de cristalización de forsterita se observa tras el tratamiento de 10 minutos.

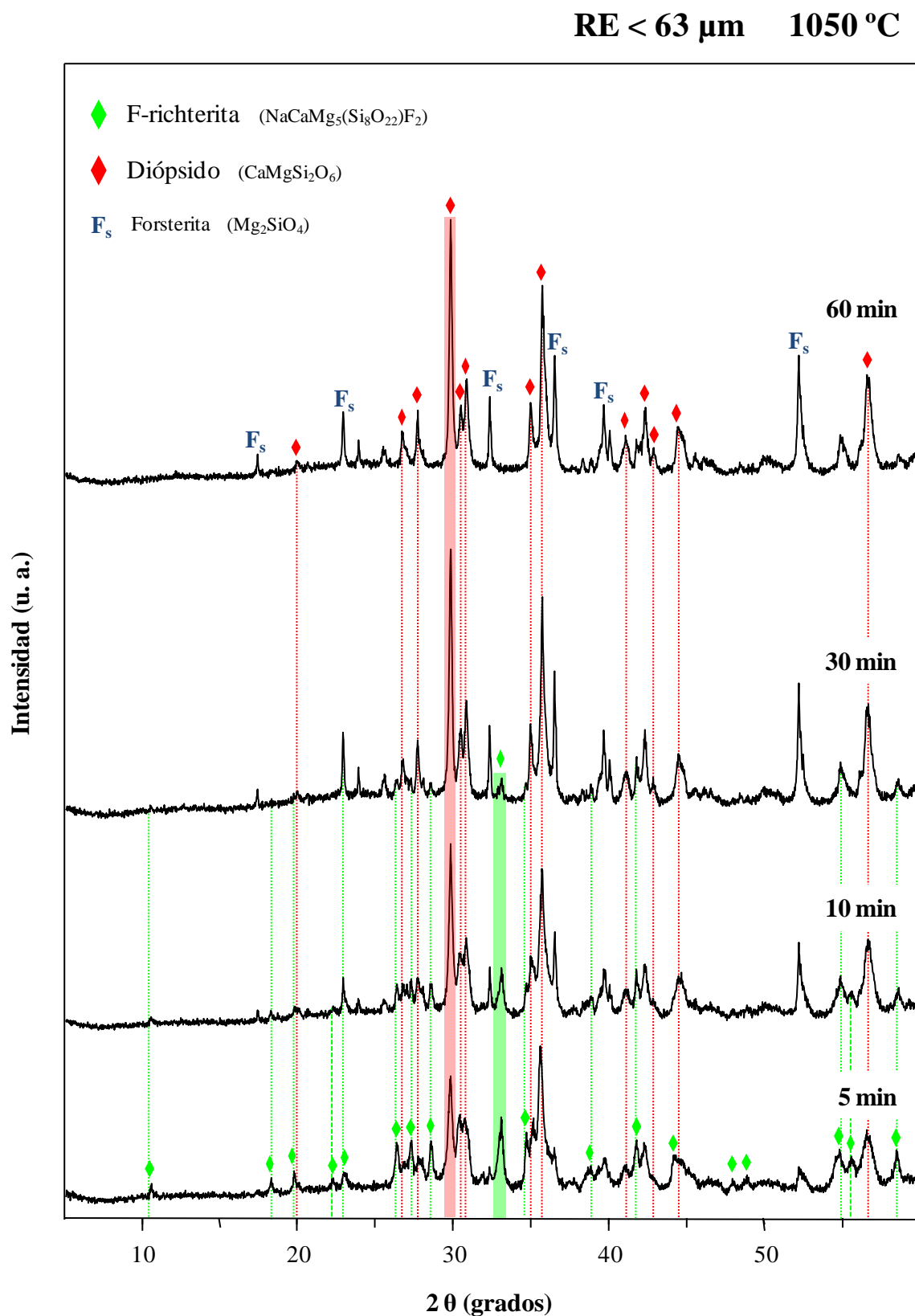


Figura 5.59. Difractogramas de muestras en polvo (< 63 μm) de vidrio RE tratadas a 1050 $^{\circ}\text{C}$ durante diferentes tiempos. Los picos sombreados corresponden a los utilizados para la representación de los diagramas de isointensidades de las fases F-richterita y diópsido.

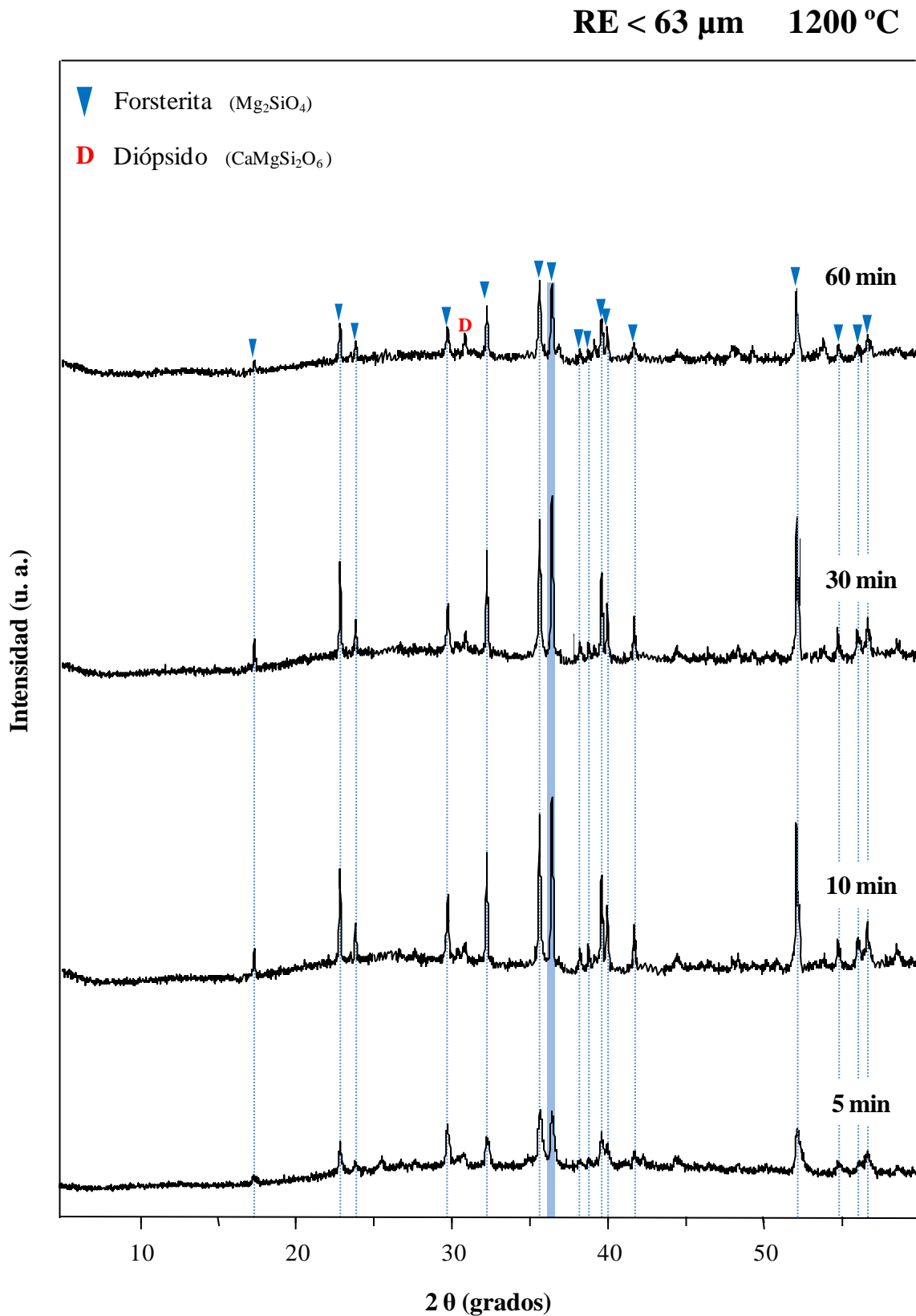


Figura 5.60. Difractogramas de muestras en polvo (< 63 μm) de vidrio RE tratadas a 1200 $^{\circ}\text{C}$ durante diferentes tiempos. El pico sombreado corresponde al utilizado para la representación del diagrama de isointensidades de la fase forsterita.

El vidrio R6 en polvo (Fig. 5.61) cristaliza en un intervalo de temperatura y tiempo ligeramente más amplio que el correspondiente al vidrio RE (Fig. 5.29 (b)). Al igual que en las muestras en fragmento (Fig. 5.37), el tratamiento térmico del vidrio R6 da lugar a la formación de preiswerkita, que no es detectada en el vidrio RE. De igual forma, la cristalización de preiswerkita en el vidrio R6 < 63 μm tiene lugar preferentemente a temperaturas bajas, desarrollando su máximo grado de cristalización tras el tratamiento a 800 °C, 60 min. A esta temperatura, la mayor variación de intensidad (~ 60 %) se observa entre los tratamientos de 10 y 60 minutos. Junto con la fase preiswerkita, desvitrifican las fases F-richterita, dióxido y forsterita, también presentes en los materiales vitrocerámicos obtenidos tras el tratamiento térmico del vidrio RE < 63 μm . En el proceso de cristalización del vidrio R6 < 63 μm no se detecta la formación de enstatita que, aunque en muy pequeña proporción, era identificada en la cristalización del vidrio R6 en fragmento.

El perfil de *isointensidades* de la fase forsterita es bastante similar al descrito para el vidrio RE, cristalizando significativamente a temperaturas superiores a 950 °C. En este caso, la máxima intensidad de cristalización también se alcanza a 1200 °C, pero a tiempo más largo (30 min). A esta temperatura, la máxima variación en la intensidad se produce entre los tratamientos de 5 y 30 minutos, con un aumento de ~ 30%. También se observa un máximo parcial a 1150 °C, 60 min.

La fase dióxido desvitrifica prácticamente en todo el intervalo de cristalización estudiado del vidrio R6 < 63 μm , Al igual que en el vidrio RE < 63 μm , el tratamiento a 1050 °C, 60 minutos da lugar a la máxima intensidad de cristalización, aunque en este caso el intervalo de máxima cristalización es más estrecho. La máxima variación en el grado de cristalización a 1050 °C tiene lugar entre los tratamientos de 5 y 60 minutos, con un aumento de intensidad de ~ 75%.

Al igual que el dióxido, la fase F-richterita también desvitrifica prácticamente en todo el intervalo de cristalización del vidrio R6 < 63 μm . El tratamiento a 1050 °C, 5 minutos da lugar a la máxima intensidad de cristalización de F-richterita. A esta temperatura se produce un descenso de ~ 90% en dicha intensidad entre los tratamientos de 5 y 60 min. Sin embargo, su perfil de *isointensidades* difiere bastante respecto al del vidrio RE < 63 μm (Fig. 5.58), ya que, a diferencia de este último, aquí aparece un máximo relativo a 1150 °C, 30 min y dos mínimos a 1100 °C, 30 y 60 minutos. Es posible establecer cierta correlación entre los perfiles de *isointensidades* de F-richterita y dióxido, de manera que las dos zonas donde cobra importancia la desvitrificación de la fase dióxido coinciden aproximadamente con las de mínima o nula cristalización de F-richterita.

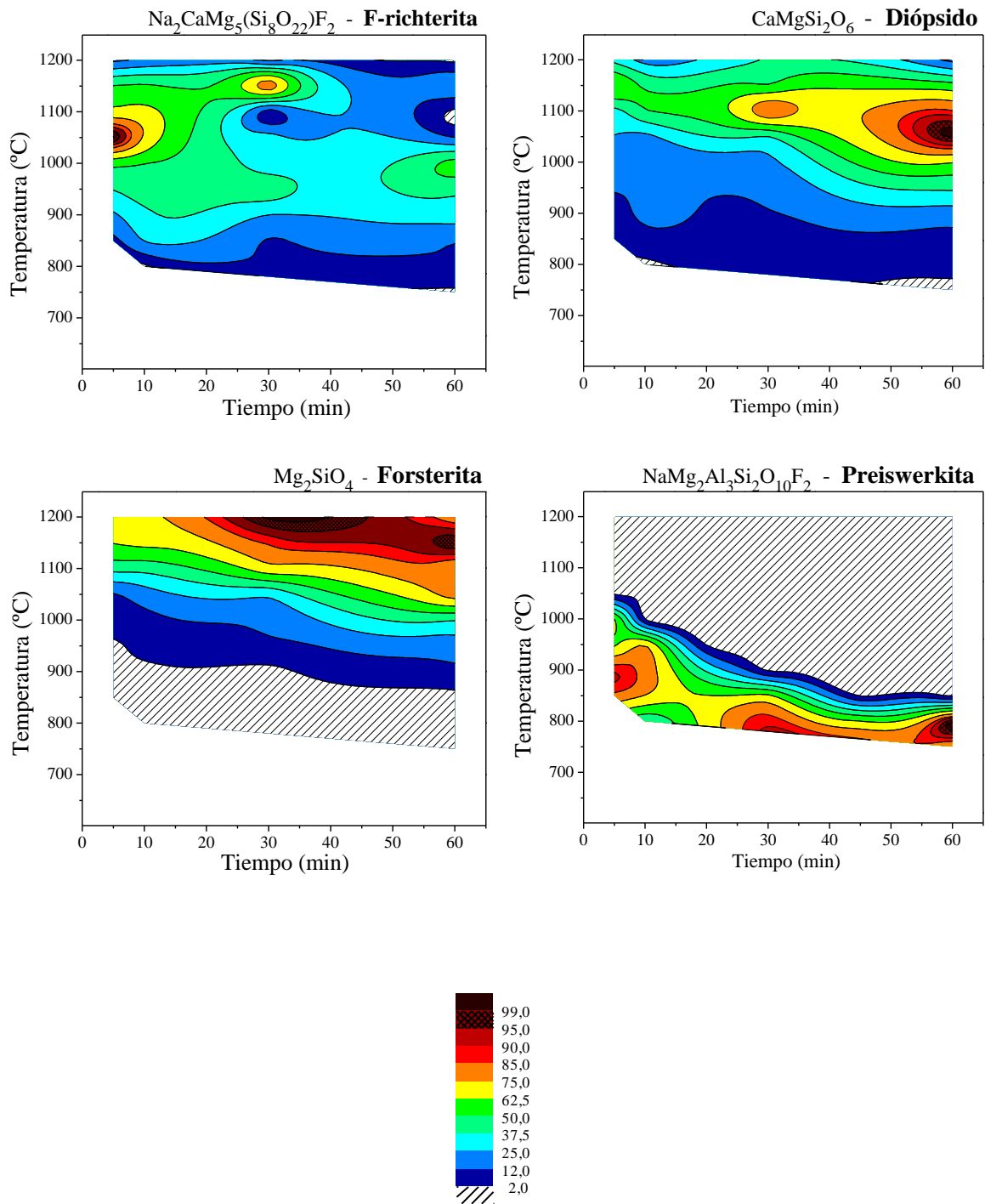


Figura 5.61. Diagramas de *isointensidades* de las fases desarrolladas tras los tratamientos térmicos de polvo prensado de muestra de vidrio R6 obtenido en fragmento.

En las Figuras 5.62 a 5.64 se muestran los difractogramas de los tratamientos térmicos que dan lugar a la máxima cristalización de cada una de las fases desarrolladas en el vidrio R6 < 63 μm .

Al igual que en el vidrio RE < 63 μm , la máxima intensidad de cristalización de la fase F-richterita tiene lugar tras los tratamientos a 1050 °C (Fig. 5.62). Sus picos de difracción también evolucionan de forma similar, disminuyendo su altura conforme aumenta el tiempo de tratamiento, llegando a ser prácticamente indetectables tras 60 minutos de permanencia. La fase diópsido evoluciona de forma opuesta a la F-richterita para esta misma temperatura, de manera que la intensidad de sus picos de difracción aumenta gradualmente con el tiempo hasta alcanzar su máximo valor tras el tratamiento de 60 minutos. El perfil de los difractogramas evoluciona a la vez que las fases cristalinas presentes, presentando mayor fondo amorfo y picos más anchos a tiempos cortos, quedando éstos mejor definidos tras 60 minutos de permanencia a 1050 °C.

A 1200 °C (Fig. 5.63) se alcanza la mayor intensidad de desvitrificación de la fase forsterita. Su presencia es en todo momento predominante sobre la otra fase cristalina identificada tras los tratamientos a esta temperatura (diópsido). Aunque a todos los tiempos los difractogramas denotan un alto grado de cristalinidad, con picos bien definidos y poco fondo amorfo residual, el aumento del tiempo de permanencia favorece el estrechamiento de dichos picos.

La última serie de difractogramas que se detallan de la muestra R6 < 63 μm es la correspondiente a los tratamientos a 800 °C (Fig. 5.64), temperatura a la que se produce la máxima intensidad de desvitrificación de la fase preiswerkita. Como se puede observar, a esta temperatura se detecta inicio de cristalización tras 10 minutos de permanencia. El aumento del tiempo de tratamiento da lugar a un mejor desarrollo de los picos de preiswerkita y F-richterita, fase que desvitrifica también a esta temperatura. Todos los difractogramas presentan un fondo amorfo considerable y picos muy anchos, lo que indica una elevada presencia de fase vítrea residual.

Del análisis conjunto de los difractogramas de los vidrio RE < 63 μm y R6 < 63 μm (Figs. 5.59 y 5.60 y Figs. 5.62-5.64) se deduce que el aumento de flúor en la composición del vidrio favorece la formación de las fases cristalinas fluoradas (F-richterita y preiswerkita), mientras que el grado de cristalización de las fases diópsido y forsterita apenas varía con la composición.

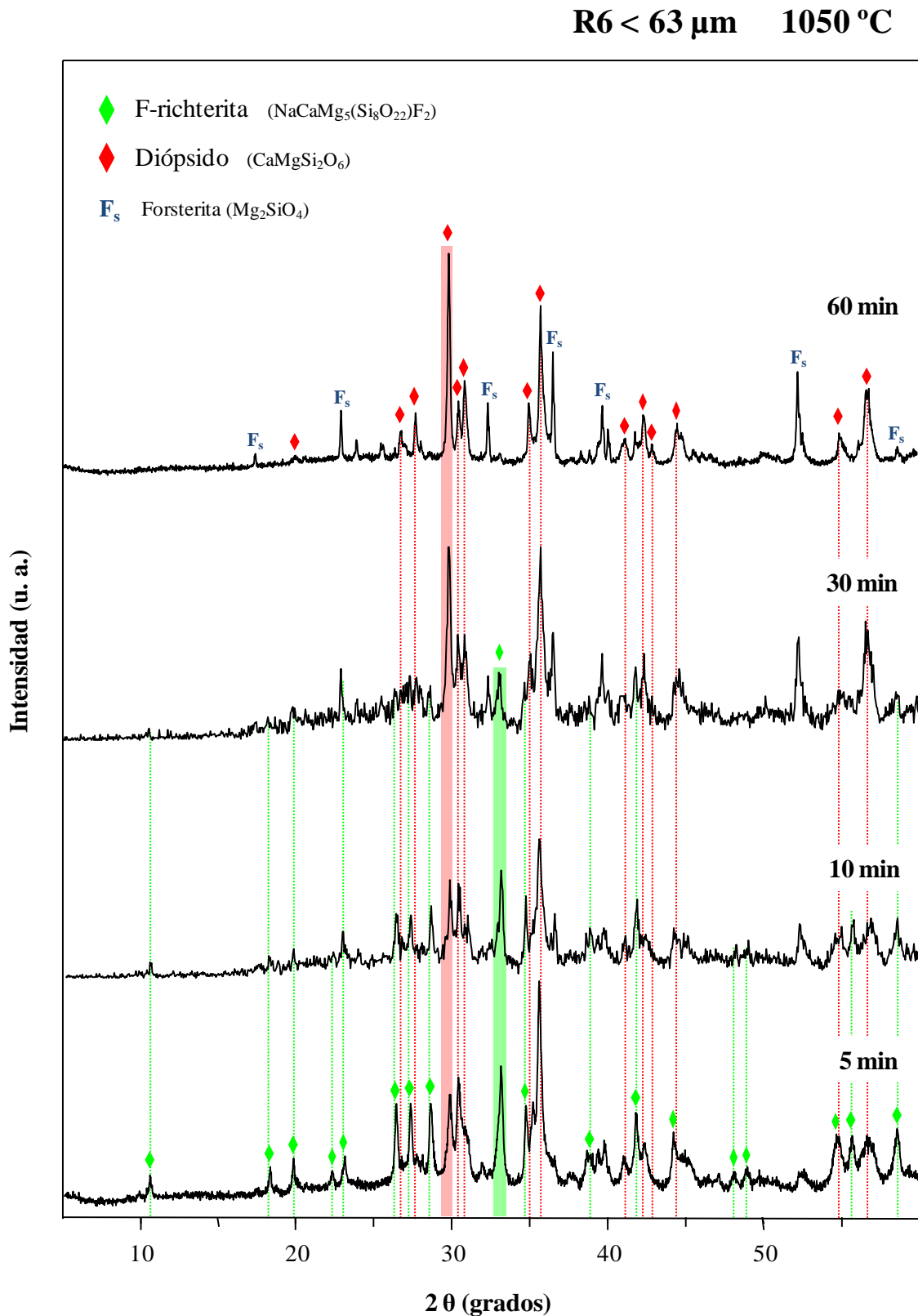


Figura 5.62. Difractogramas de muestras en polvo (< 63 μm) de vidrio R6 tratadas a 1100 $^{\circ}\text{C}$ durante diferentes tiempos. Los picos sombreados corresponden a los utilizados para la representación de los diagramas de isointensidades de las fases F-richterita y dióxido.

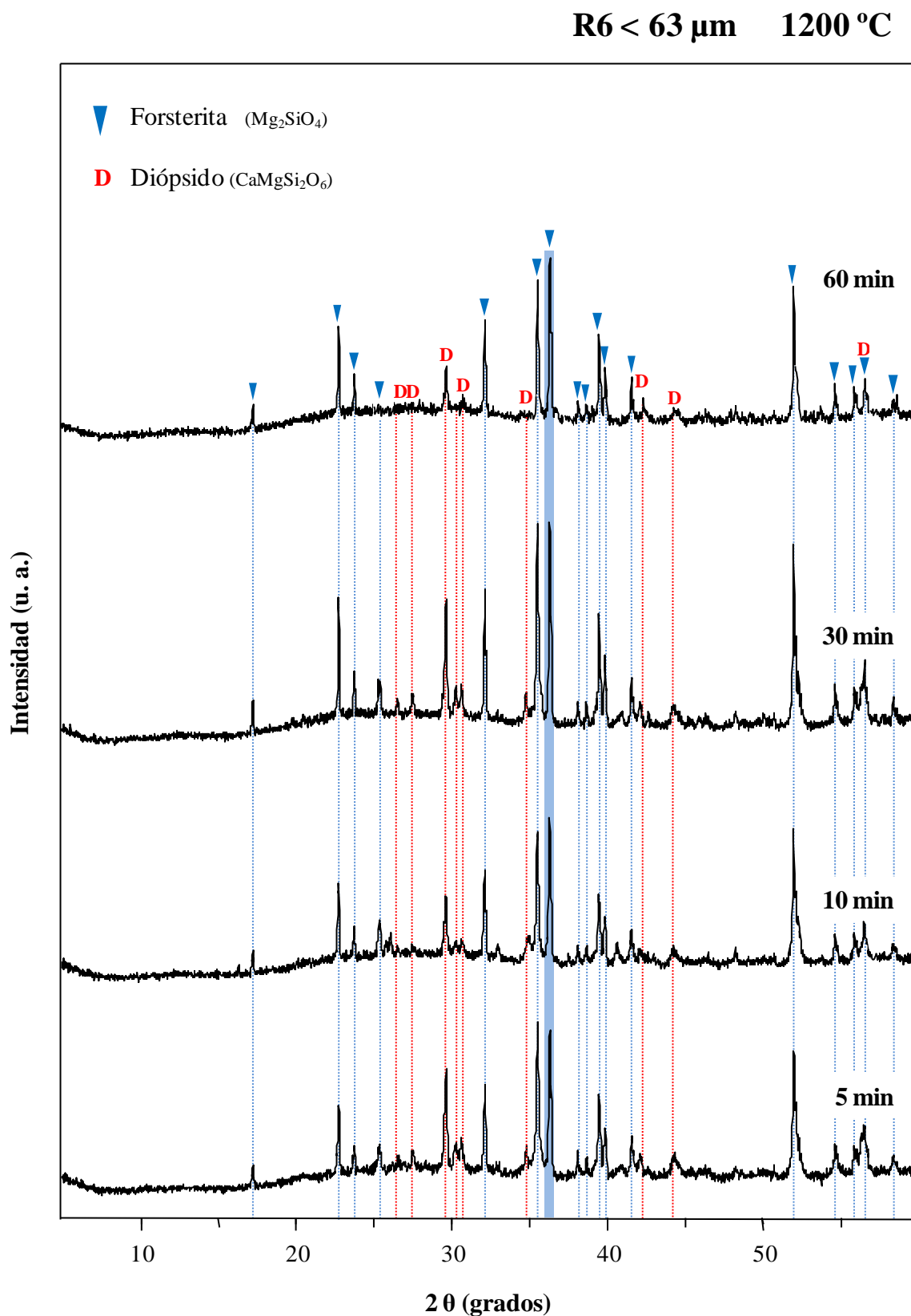


Figura 5.63. Difractogramas de muestras en polvo (< 63 μm) de vidrio R6 tratadas a 1200 $^{\circ}\text{C}$ durante diferentes tiempos. El pico sombreado corresponde al utilizado para la representación del diagrama de isointensidades de la fase forsterita.

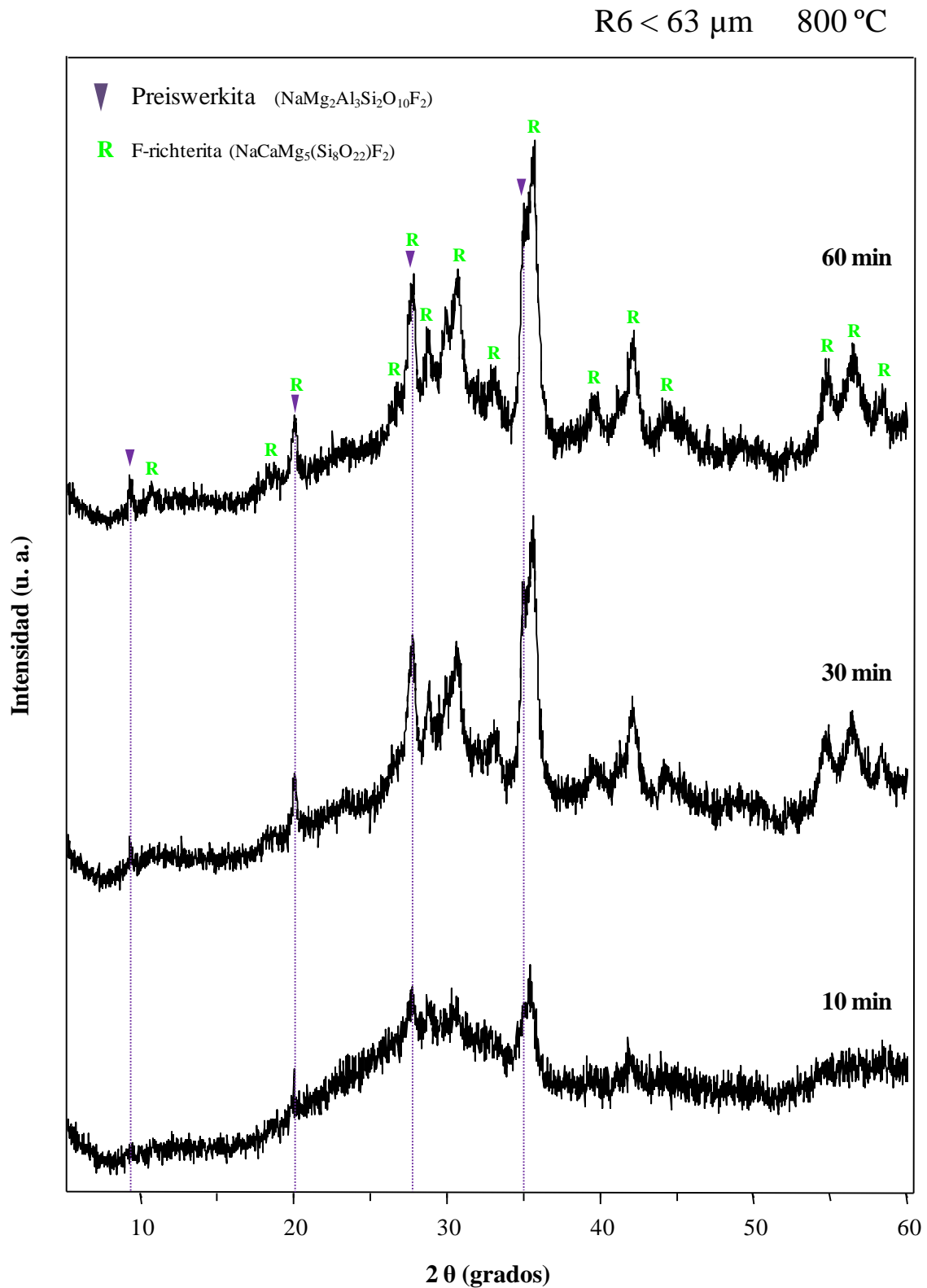


Figura 5.64. Difractogramas de muestras en polvo (< 63 μm) de vidrio R6 tratadas a 800 $^{\circ}\text{C}$ durante diferentes tiempos. El pico sombreado corresponde al utilizado para la representación del diagrama de isointensidades de la fase preiswerkita.

El intervalo de cristalización de la vidrio R8 < 63 μm (Fig. 5.65) continúa aumentando respecto a los anteriores, RE y R6, con menor contenido en flúor (Fig. 5.29 (b)). En este caso, además de las fases identificadas en el vidrio R6 < 63 μm , el tratamiento térmico origina la cristalización enstatita y mica ($\text{CaMg}_6\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}\text{F}_4$). Los perfiles de *isointensidades* de las fases F-richterita, diópsido y forsterita son bastante similares a los descritos en el vidrio R6 < 63 μm . Sin embargo, en el caso de la preiswerkita, el intervalo de cristalización se amplía significativamente hacia temperaturas superiores. Ninguna de las seis fases desvitrifica en todo el intervalo de cristalización, pero son F-richterita y diópsido las que lo hacen en mayor extensión.

La mayor intensidad de cristalización de F-richterita se desplaza hacia temperaturas mayores (1150 °C) respecto a las composiciones RE < 63 μm y R6 < 63 μm , aunque el máximo sigue presentándose a tiempos de tratamiento cortos (5 minutos). En este caso, no se observa un máximo parcial, como ocurriera en el vidrio R6, pero sí que están presentes dos mínimos en las mismas posiciones (1100 °C, 30 y 60 minutos) que en la muestra R6 < 63 μm . A la temperatura del máximo de cristalización (1150 °C), se observa una disminución de ~ 80 % en la intensidad de cristalización de F-richterita entre los tratamientos de 5 y 60 minutos.

Al igual que la F-richterita, la fase diópsido desvitrifica, prácticamente en todo el intervalo de cristalización del vidrio R8 < 63 μm . Su máxima intensidad de cristalización tiene lugar a 1100 °C, 60 minutos, y de igual forma que el vidrio R6 < 63 μm presenta un máximo parcial a 1100 °C, 30 minutos. A esta temperatura, la máxima variación en el grado de cristalización tiene lugar entre los tratamientos de 5 y 60 minutos, con un aumento de ~ 65%.

De manera similar a lo que ocurre durante la cristalización del vidrio R6 < 63 μm , es posible una correlación entre La de *isointensidades* de F-richterita y diópsido. De nuevo, las dos zonas donde se intensifica la formación de la fase diópsido coinciden con zonas de mínima o nula cristalización de F-richterita.

El intervalo de máxima cristalización de la fase forsterita en el vidrio R8 < 63 μm es más reducido y se desplaza hacia tiempos más largos que en el caso de los vidrios RE < 63 μm y R6 < 63 μm . El aumento de la intensidad es gradual con la temperatura, hasta alcanzar 1150 °C, temperatura a partir de la cual se diferencian dos zonas principales: una en torno al máximo absoluto, a 60 minutos de tratamiento, y otra, definida entre tratamientos de 10 y 30 minutos, de máximo relativo. A 1150 °C, la mayor diferencia de intensidades se produce entre los tratamientos de 5 y 60 minutos, con un aumento de ~ 50 %.

La fase preiswerkita amplía considerablemente su área de cristalización respecto del vidrio R6 < 63 μm , cristalizando en proporción considerable desde los tratamientos a temperaturas más bajas, hasta ~ 1050 °C. El tratamiento a 950 °C, 5 minutos da lugar a la máxima formación de preiswerkita, con una disminución en la intensidad de ~ 80 % entre los tratamientos de 5 y 60.

La enstatita comienza a desvitrificar de manera considerable a $T^a > 1000$ °C. Su perfil de *isointensidades* es muy irregular, cuyo máximo absoluto se sitúa a 1150 °C, 30 minutos. Curiosamente, se observan disminuciones de intensidad de cristalización anómalas coincidentes con los observados en la fase F-richterita, que a su vez, se corresponden con la posición de los máximos de cristalización de diópsido (1100 °C, 30 y 60 minutos). A 1150 °C, el máximo gradiente en la intensidad de desvitrificación tiene lugar entre los tratamientos a 5 y 30 minutos (~ 85 %).

Por último, la mica $\text{CaMg}_6\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}\text{F}_4$, es la fase que cristaliza en un menor rango de temperaturas en el vidrio R8 < 63 μm , siendo su presencia significativa entre 1100 y 1200 °C. Su máximo desarrollo se concentra en torno al tratamiento a 1150 °C, 30 minutos, y la máxima variación de intensidad (~ 100 %) ocurre entre los tratamientos de 5 y 30 minutos.

Mediante una observación general en la Fig. 5.65 de los diagramas de *isointensidades* de las fases que contiene flúor (F-richterita, preiswerkita y mica), se puede establecer una relación entre la disolución de unas fases y la formación de otras. Por un lado, se observa que no existe solapamiento entre los intervalos de cristalización de preiswerkita y mica, estando la preiswerkita favorecida a temperaturas bajas mientras que la mica lo está a temperaturas mayores¹. Otro detalle importante radica en la coincidencia entre las zonas de máxima cristalización de F-richterita y mínima intensidad de mica (1150 °C, 5 minutos). Esto indicaría que todo el flúor presente en la muestra no contenido en la fase amorfa, estaría formando parte exclusivamente de la estructura cristalina de la fase F-richterita.

¹ Hay que tener en cuenta que tanto la preiswerkita como la mica son fases minoritarias, y que en realidad tampoco debe de haber un cambio muy sustancial, ya que ambas son, en realidad, micas.

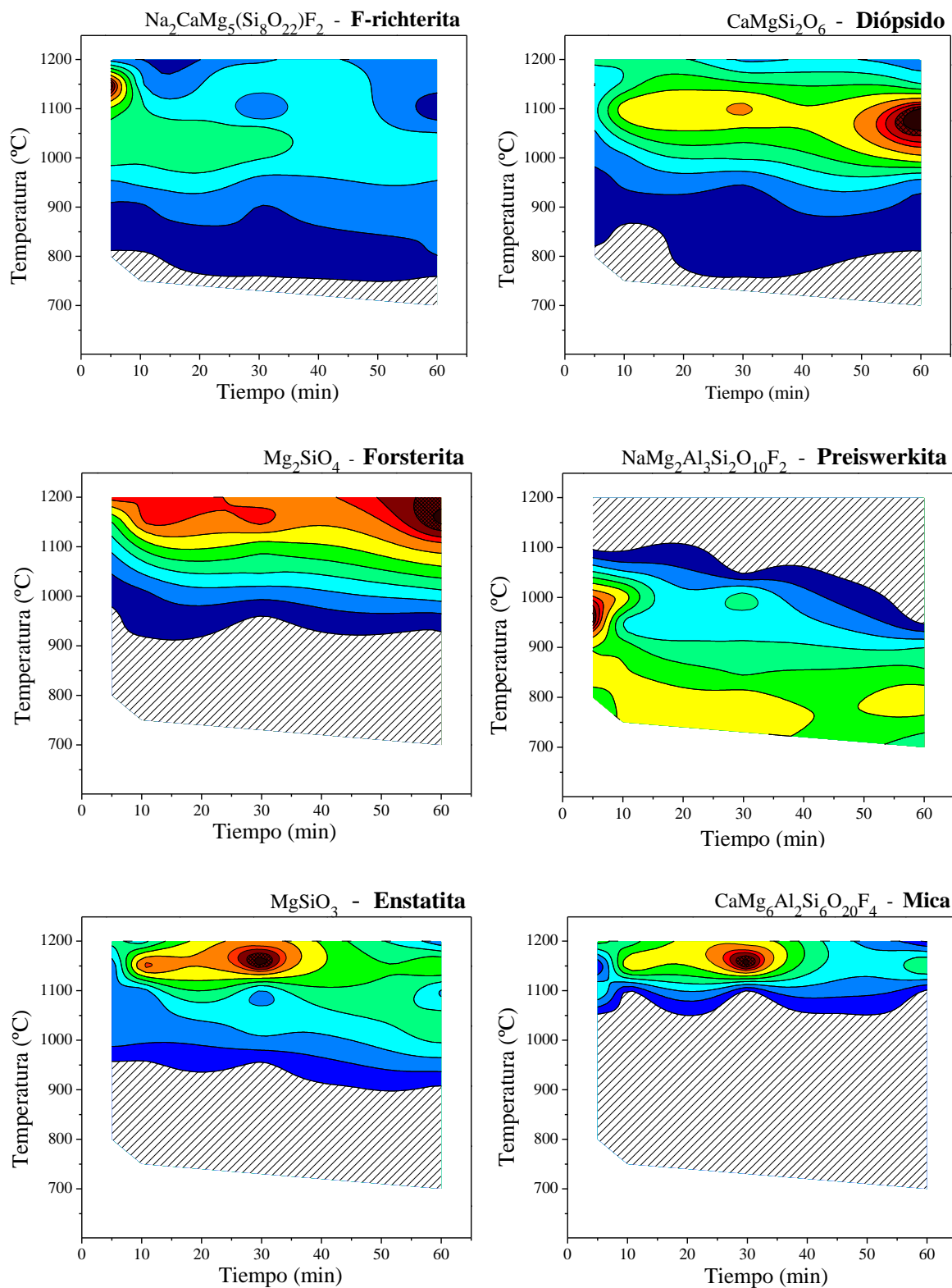


Figura 5.65. Diagramas de *isointensidades* de las fases desarrolladas tras los tratamientos térmicos de polvo prensado de muestra de vidrio R8 obtenido en fragmento.



En las Figuras 5.66 a 5.68 se muestran los difractogramas de los tratamientos térmicos que dan lugar a la máxima cristalización de cada una de las fases desarrolladas en el vidrio R8 en polvo.

Tras los tratamientos a 1150 °C (Fig. 5.66) desarrollan su máxima intensidad de cristalización cuatro de las seis fases obtenidas tras el tratamiento térmico del vidrio R8: F-richterita, forsterita, enstatita y mica. La presencia de tantas fases da lugar a difractogramas complejos, con muchos picos. En el tratamiento de 5 minutos se observa claramente que la fase mayoritaria es F-richterita, acompañada únicamente de forsterita. Esta fase se disuelve rápidamente con el tiempo, llegando prácticamente a desaparecer tras 60 minutos de tratamiento. La fase forsterita es la que presenta los picos más desarrollados tras los tratamientos de 10, 30 y 60 minutos. La intensidad de sus picos aumenta progresivamente con el tiempo, llegando a ser la fase más destacada a 60 minutos. La fase enstatita, prácticamente inexistente a 5 minutos, aparece tras 10 minutos de tratamiento y aumenta su intensidad a 30 minutos, para luego disminuir a tiempos más largos. La mica se puede considerar una fase minoritaria, ya que sus picos característicos son de una intensidad muy débil en comparación con el resto de fases. Su evolución con el tiempo es similar a la de enstatita: ausente a 5 minutos, máximo a 30 y disolución a tiempos más largos.

La máxima intensidad de cristalización de diópsido a partir del vidrio R8 tiene lugar a 1100 °C (Fig. 5.67). Su evolución es progresiva con el tiempo, de manera que el tratamiento de 60 minutos da lugar al difractograma con los picos correspondientes a la fase diópsido más desarrollados. En los difractogramas correspondientes a los tratamientos de 5 y 10 minutos se identifican también los picos correspondientes a las fases F-richterita y forsterita. La F-richterita prácticamente desaparece en los tratamientos de 30 y 60 minutos, mientras que la forsterita continúa aumentando su intensidad de forma similar a como lo hace el diópsido. Con el aumento del tiempo de tratamiento el fondo amorfo disminuye ligeramente.

La última serie de difractogramas que se detallan del vidrio R8 en polvo es la de 950 °C (Fig. 5.68), a la que se produce la máxima intensidad de cristalización de la fase preiswerkita. Los difractogramas a esta temperatura presentan un considerable fondo amorfo y picos de difracción anchos, por lo que la proporción de fase cristalina desarrollada no debe ser muy elevada. A esta temperatura, además de preiswerkita, cristaliza F-richterita como fase mayoritaria en todos los casos. El tratamiento a 950 °C, 5 minutos es el que da lugar a la formación de máxima proporción de preiswerkita a partir del vidrio R8, aunque su grado de cristalización es pequeño y su intensidad disminuye hasta prácticamente desaparecer tras el tratamiento de 60 minutos.

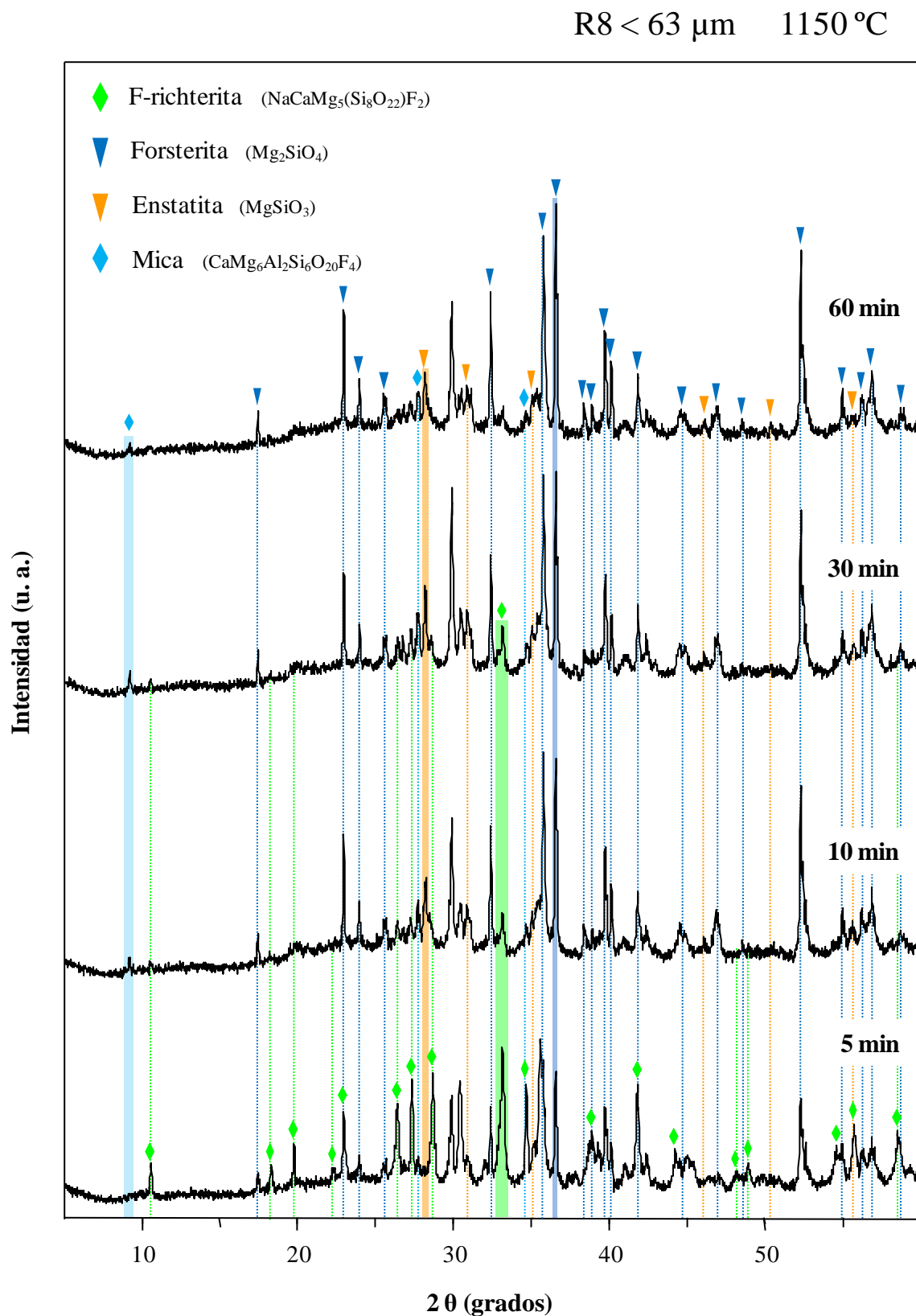


Figura 5.66. Difractogramas de muestras en polvo (< 63 μm) de vidrio R8 tratadas a 1150 $^{\circ}\text{C}$ durante diferentes tiempos. Los picos sombreados corresponden a los utilizados para la representación de los diagramas de isointensidades de las fases F-richterita, forsterita, enstatita y mica.

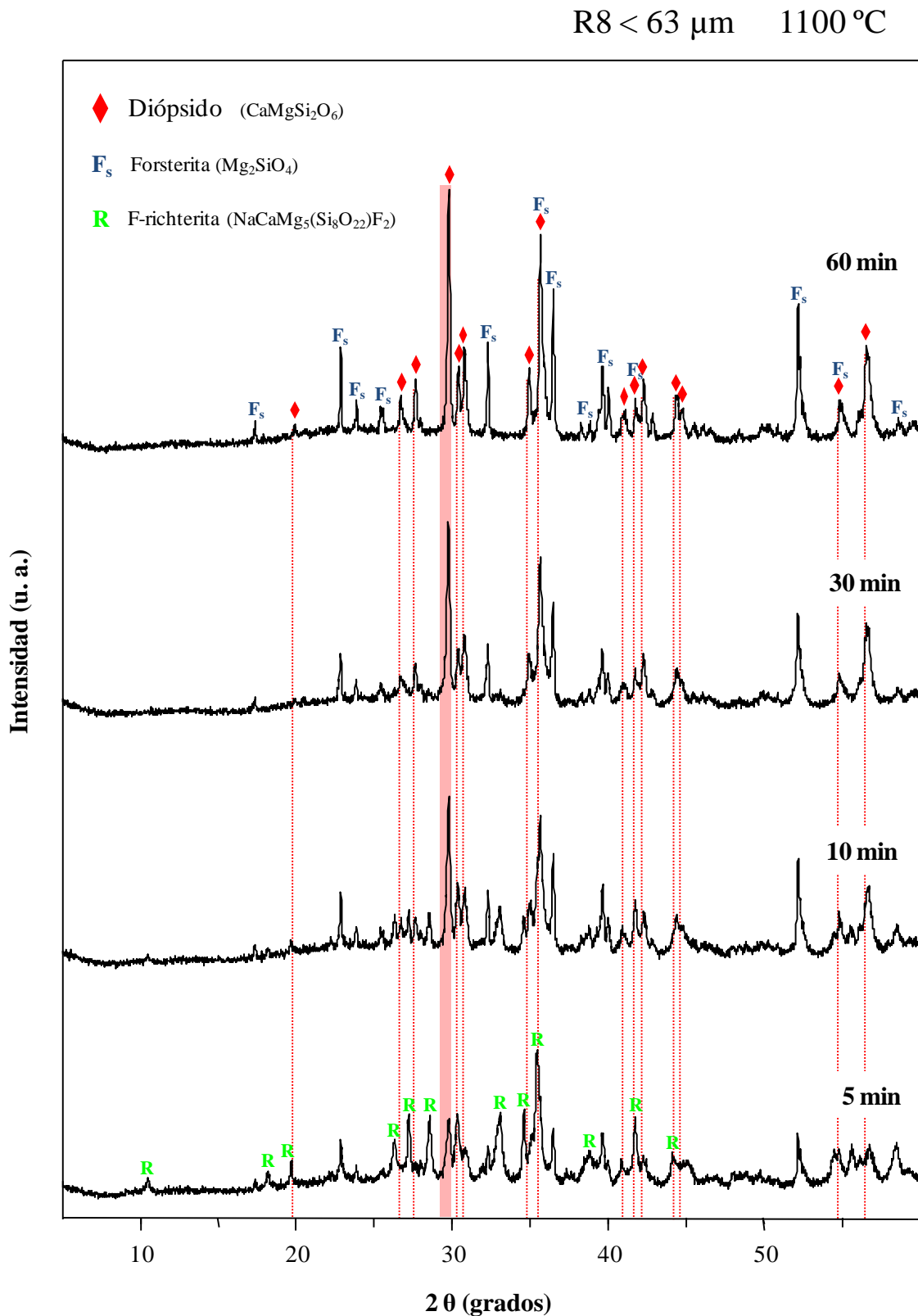


Figura 5.67. Difractogramas de muestras en polvo (< 63 μm) de vidrio R8 tratadas a 1100 $^{\circ}\text{C}$ durante diferentes tiempos. El pico sombreado corresponde al utilizado para la representación del diagrama de isointensidades de la fase diópsido.

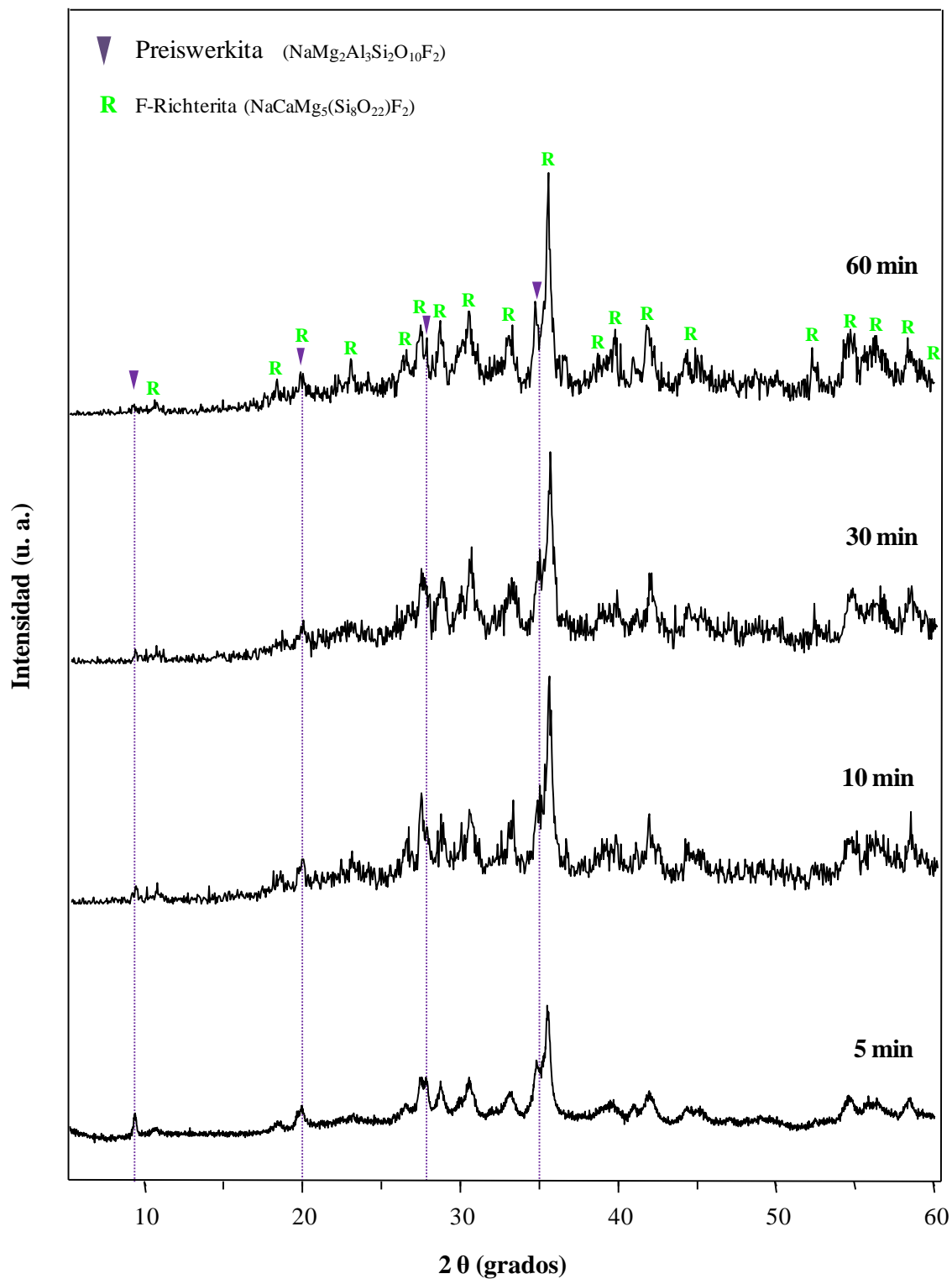
R8 < 63 μm 950 $^{\circ}\text{C}$ 

Figura 5.68. Difractogramas de muestras en polvo (< 63 μm) de vidrio R8 tratadas a 950 $^{\circ}\text{C}$ durante diferentes tiempos. El pico sombreado corresponde al utilizado para la representación del diagrama de isointensidades de la fase preiswerkita.

El intervalo de cristalización del vidrio R10 en polvo (Figura 5.69) es, al igual que ocurre en los tratamientos con muestras en fragmento, el de mayor extensión de la serie F-richterita (Figura 5.29 (b)). Tanto las fases cristalinas desarrolladas, como sus intervalos de cristalización, son similares a los del vidrio R8 (Figura 5.65), aunque los perfiles de isointensidades se ven ligeramente modificados en alguna de ellas.

Ninguna de las seis fases desvitrifica en todo el intervalo de cristalización, aunque la F-richterita es la que lo hacen en mayor extensión. Su máxima intensidad de cristalización tiene lugar en las mismas condiciones que en el vidrio R8 (1150 °C, 5 minutos). De igual forma, su intervalo de máxima cristalización se concentra en una pequeña región alrededor de este punto, quedando una gran zona del diagrama con intensidades relativas inferiores al 25 %. En este caso, también se observa una disminución significativa en la cristalización de F-richterita tras el tratamiento a 1100 °C, 30 min, coincidiendo con la máxima intensidad de cristalización de dióxido. A la temperatura del máximo de cristalización (1150 °C), se observa la disolución total de F-richterita entre los tratamientos de 5 y 60 minutos.

El dióxido presenta prácticamente el mismo patrón de cristalización que en el vidrio R8, con la excepción de que las posiciones de los máximos absoluto y relativo se intercambian, de manera que para obtener la mayor proporción posible de dióxido a partir del vidrio R10 en polvo, habría que someterlo a un tratamiento a 1100 °C, 30 min. Como se ha comentado en el párrafo anterior, se pone de manifiesto la coincidencia de este máximo de dióxido con el mínimo de F-richterita. A 1100 °C, el máximo gradiente en la intensidad de desvitrificación tiene lugar entre los tratamientos a 5 y 30 minutos (~ 65 %).

El intervalo de cristalización de la fase forsterita a partir del vidrio R10 en polvo es similar al correspondiente al vidrio R8, aunque su región de máxima cristalización es más reducida, desplazándose hacia tiempos más cortos. La máxima de cristalización de forsterita se produce tras el tratamiento a 1200 °C, 10 minutos, y la mayor diferencia de intensidades (~ 55%) entre los tratamientos de 10 y 30 minutos.

En el vidrio R10, la fase preiswerkita desvitrifica en una región similar a la del vidrio R8, no detectándose nunca esta fase a temperaturas superiores a 1050 °C. Sin embargo, la evolución de su grado de cristalización con la temperatura es algo diferente, de manera que aunque la máxima intensidad se produce tras el tratamiento a 950 °C, 5 min, el intervalo de máxima cristalización es más amplio y localizado a tiempos de tratamiento cortos (< 30 minutos). A la temperatura de máxima cristalización de preiswerkita se produce una disminución de ~ 90 % en su intensidad de cristalización entre los tratamientos de 5 y 60 minutos.

La fase enstatita desvitrifica en un intervalo de temperaturas menor que en el vidrio R8 y a tiempos cortos (5, 10 min) sólo es posible obtenerla en este caso a $T^a > 1100$ °C. Al aumentar el tiempo de tratamiento (60 minutos), la temperatura de formación de enstatita en el vidrio R10 disminuye, siendo en este caso posible su cristalización a $T^a > 1000$ °C. A 1150 °C, 10 minutos se detecta la máxima intensidad de formación de enstatita, y a esta temperatura, el mayor gradiente de intensidades tiene lugar entre 5 y 10 minutos, pasando de la no formación de enstatita a su máximo desarrollo.

La mica $\text{CaMg}_6\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}\text{F}_4$ cristaliza en un rango de temperaturas similar al del vidrio R8 (Fig. 5.65), con la diferencia de que su máxima intensidad se desplaza hacia tiempos más cortos (1150 °C, 10 min). A esta temperatura, la máxima variación (~ 40 %) se produce entre los tratamientos de 5 y 10 minutos.

De igual forma que en el vidrio R8, no existe solapamiento entre los intervalos de cristalización de las fases fluoradas preiswerkita y mica, estando la preiswerkita favorecida a temperaturas bajas mientras que la mica lo está a temperaturas mayores. En este caso, no se produce un mínimo de cristalización de mica en el tratamiento donde la F-richterita lo hace en mayor proporción (1150 °C, 5 min), aunque sí que tiene lugar una disminución importante en su intensidad. Esto es debido a que, como se verá más adelante, la intensidad de cristalización de F-richterita en el vidrio R10 tiene un valor absoluto menor que en el vidrio R8.

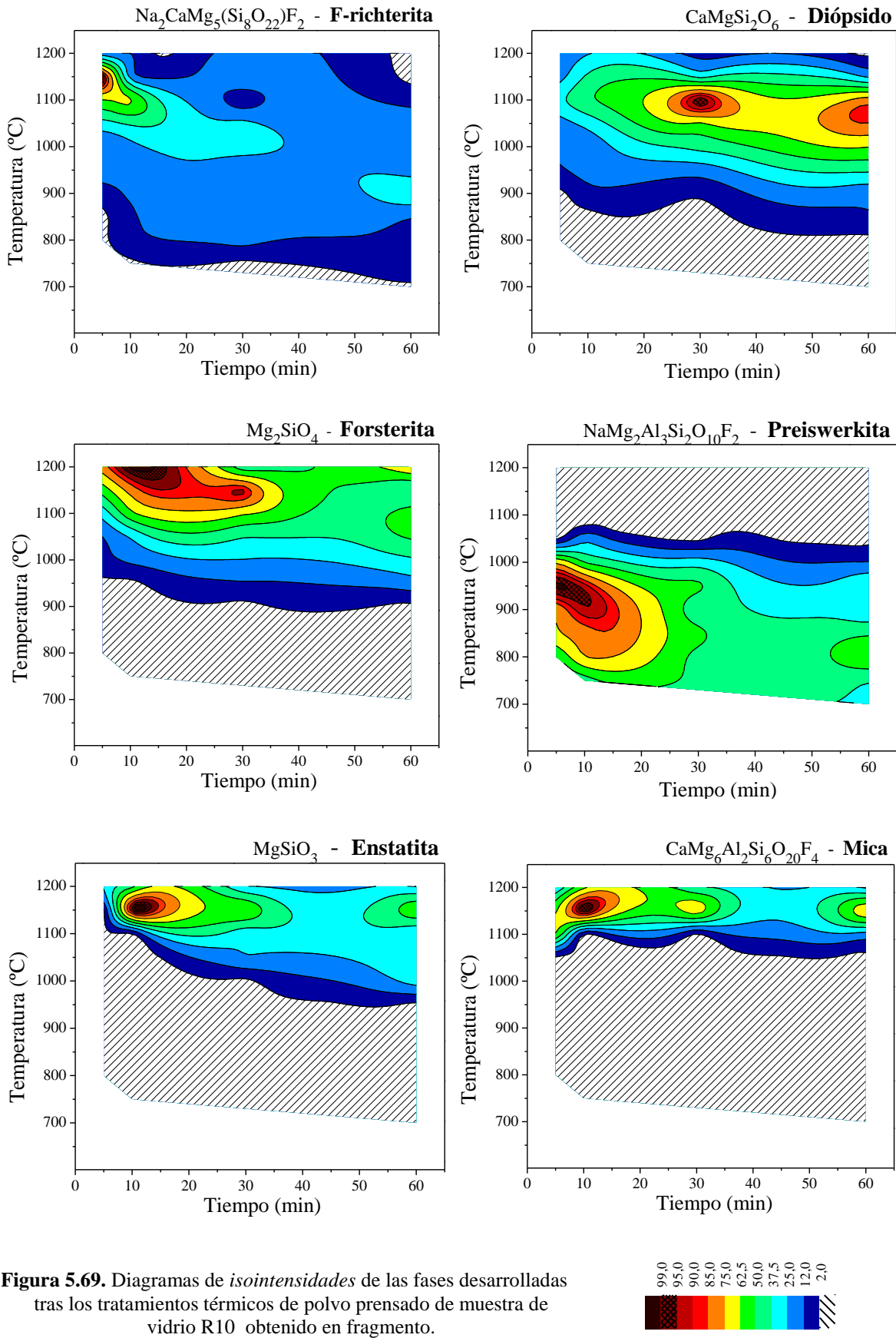


Figura 5.69. Diagramas de *isointensidades* de las fases desarrolladas tras los tratamientos térmicos de polvo prensado de muestra de vidrio R10 obtenido en fragmento.

En las Figuras 5.70 a 5.74 se muestran los difractogramas de los tratamientos térmicos que dan lugar a la máxima cristalización de cada una de las fases desarrolladas en el vidrio R10 en polvo.

Tras los tratamientos a 1150 °C (Fig. 5.70) desarrollan su máxima intensidad de cristalización las fases F-richterita, enstatita y mica, aunque los picos de mayor intensidad son siempre los correspondientes a la fase forsterita. El tratamiento de 5 minutos da lugar al máximo desarrollo de F-richterita, junto con una proporción importante de forsterita y algo de mica. Al igual que ocurre en el vidrio R8, la fase F-richterita se disuelve rápidamente con el tiempo, llegando a desaparecer tras 60 minutos de tratamiento a esta temperatura. En cuanto a las fases mica y enstatita, éstas desarrollan su máxima intensidad de cristalización tras el tratamiento de 10 minutos.

En la Figura 5.71 se muestran los difractogramas correspondientes a la serie de tratamientos a 1100 °C, temperatura a la que se produce la máxima cristalización de diópsido a partir del vidrio R10 < 63 µm. En el tratamiento de 5 minutos, el diópsido se detecta como fase minoritaria, y cristaliza junto con F-richterita y forsterita. Su intensidad de cristalización aumenta con el tiempo de tratamiento, llegando a ser la fase que desarrolla picos de mayor intensidad a partir del tratamiento de 30 minutos. El grado de cristalización de F-richterita disminuye con el tiempo, de manera que apenas se detecta tras el tratamiento de 30 minutos. Finalmente, la fase forsterita aumenta su intensidad a lo largo de la serie.

A 1200 °C (Fig. 5.72) desarrolla su máxima intensidad de cristalización la fase forsterita. Con excepción del tratamiento de 10 minutos, en el que se detecta la presencia en pequeña proporción de diópsido, mica y enstatita, se puede decir que a esta temperatura desvitrifica exclusivamente forsterita. El perfil de los difractogramas a esta temperatura es muy limpio debido principalmente a la cristalización de una única fase cristalina.

Al igual que en la muestra R8, la máxima intensidad de desvitrificación de la fase preiswerkita a partir del vidrio R10 < 63 µm tiene lugar a 950 °C (Fig. 5.73). En este caso, aunque son difractogramas con bastante fondo amorfo y picos de difracción anchos, se llegan a identificar tres fases cristalinas además de preiswerkita. F-richterita, forsterita y diópsido están presentes prácticamente en todos los tratamientos a esta temperatura, aunque la intensidad de sus picos aumenta con el tiempo, a la par que disminuye la intensidad de los picos de difracción correspondientes a la fase preiswerkita.

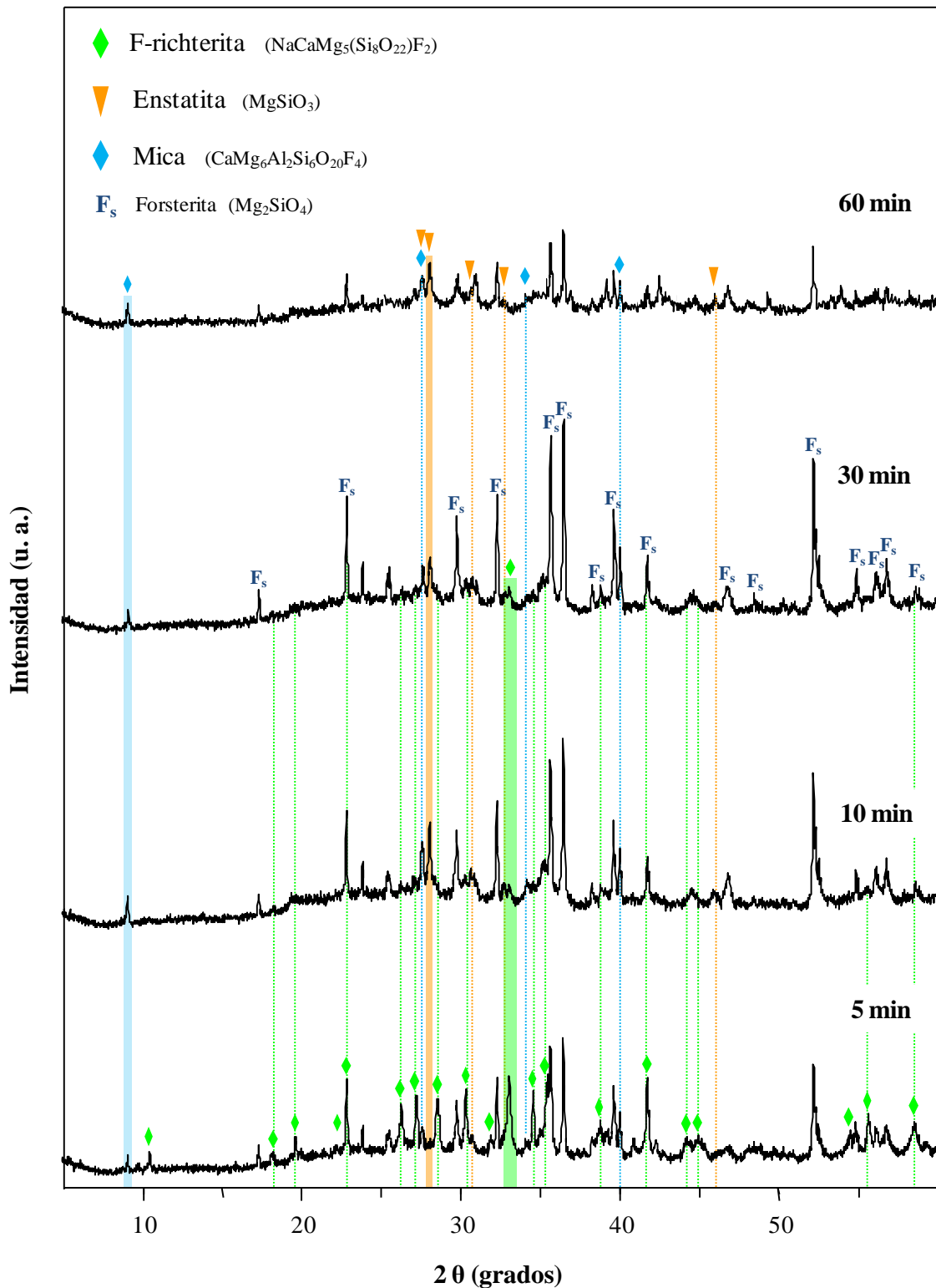
R10 < 63 μm 1150 $^{\circ}\text{C}$ 

Figura 5.70. Difractogramas de muestras en polvo (< 63 μm) de vidrio R10 tratadas a 1150 $^{\circ}\text{C}$ durante diferentes tiempos. Los picos sombreados corresponden a los utilizados para la representación de los diagramas de isointensidades de las fases F-richterita, enstatita y mica.

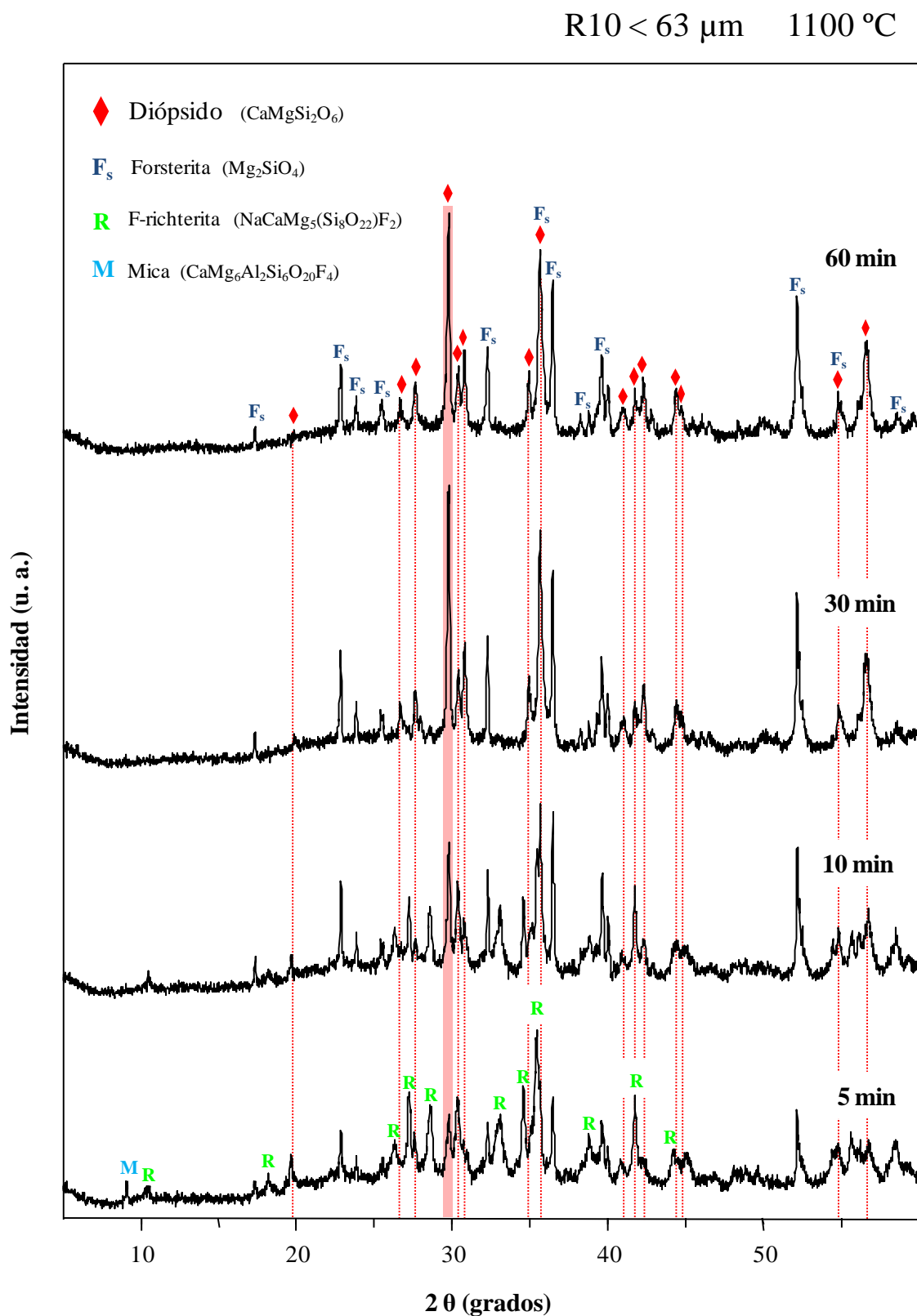


Figura 5.71. Difractogramas de muestras en polvo (< 63 μm) de vidrio R10 tratadas a 1100 $^{\circ}\text{C}$ durante diferentes tiempos. El pico sombreado corresponde al utilizado para la representación del diagrama de isointensidades de la fase diópsido.

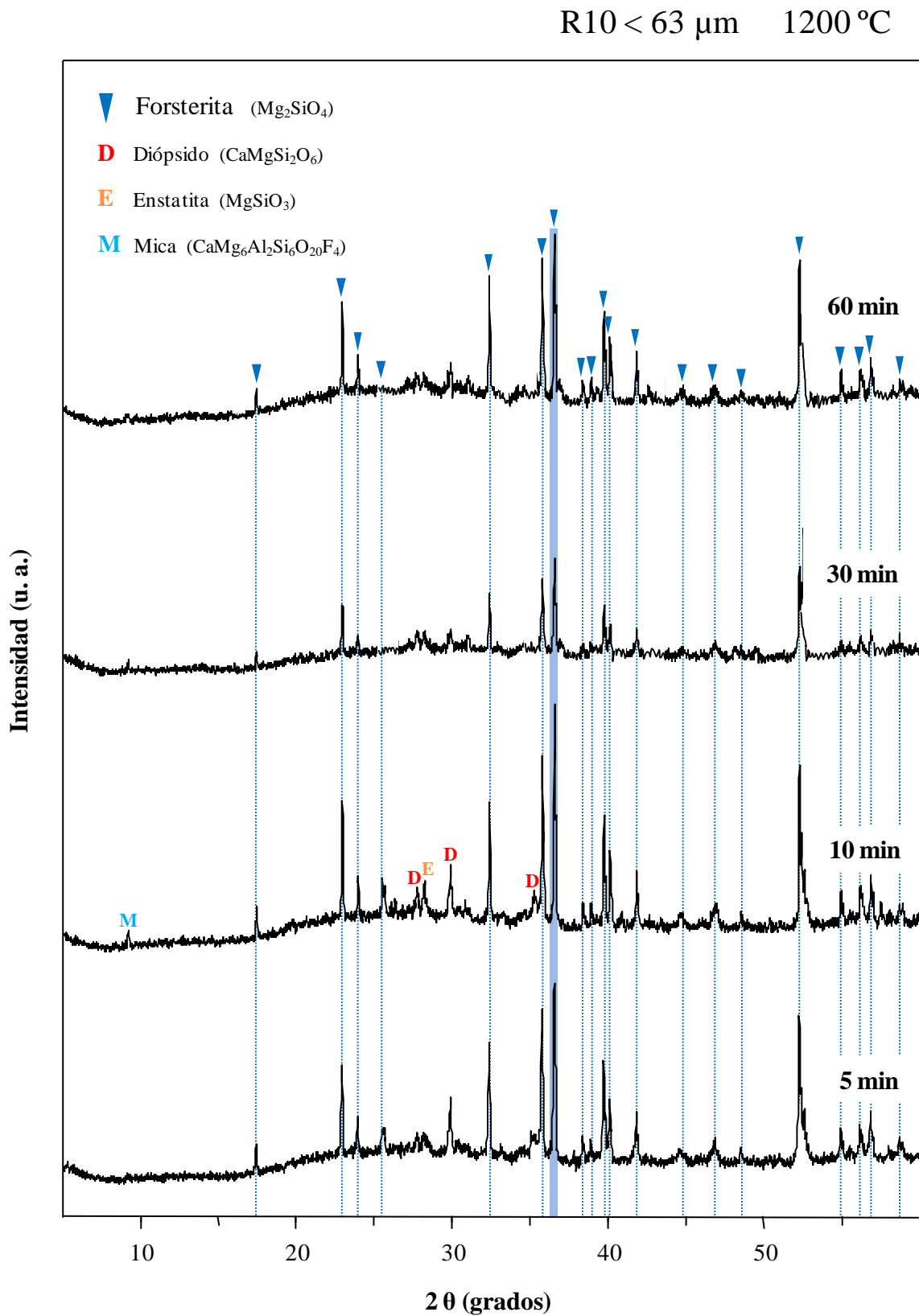


Figura 5.72. Difractogramas de muestras en polvo (< 63 μm) de vidrio R10 tratadas a 1200 $^{\circ}\text{C}$ durante diferentes tiempos. El pico sombreado corresponde al utilizado para la representación del diagrama de isointensidades de la fase forsterita.

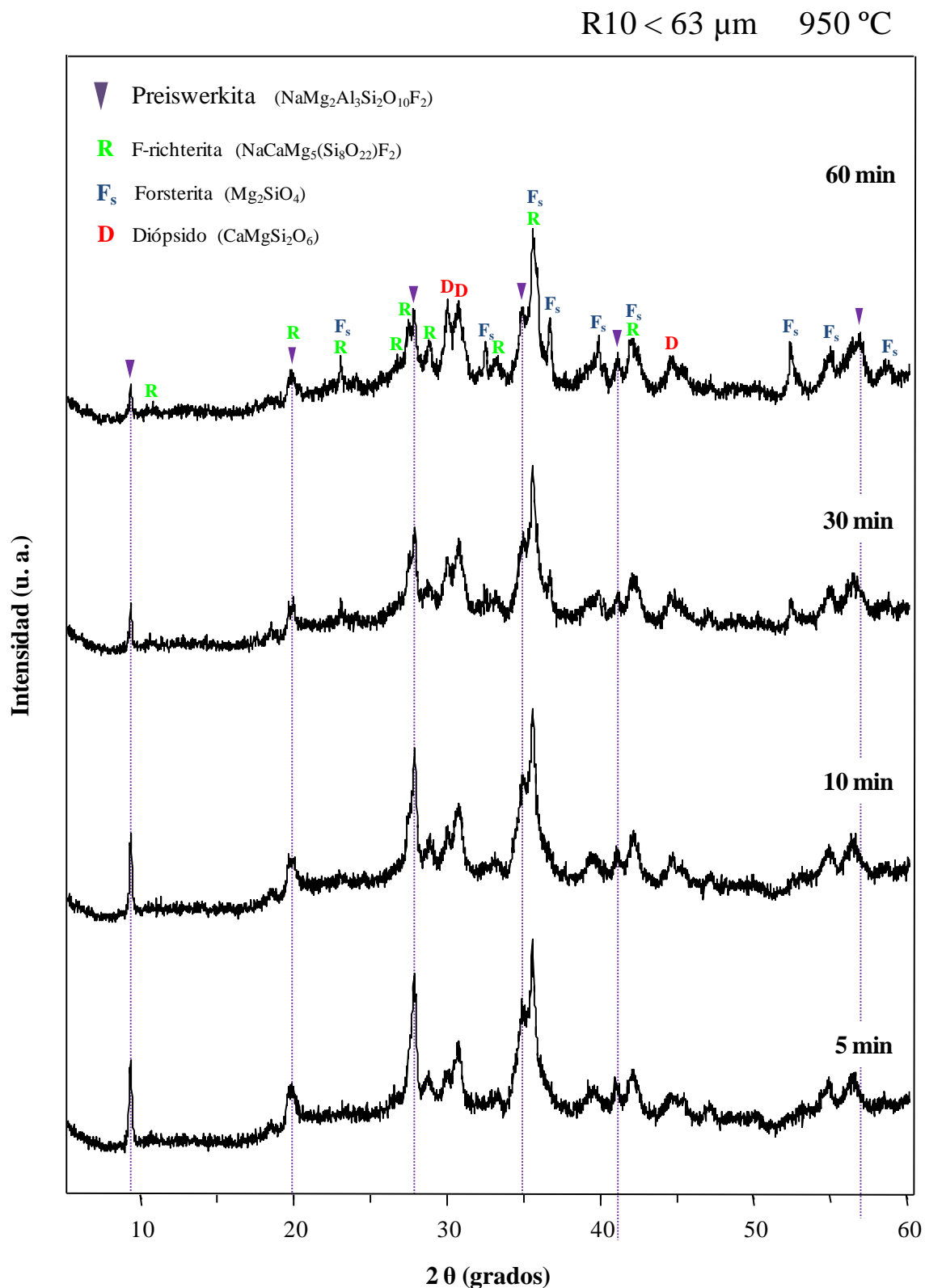


Figura 5.73. Difractogramas de muestras en polvo (< 63 μm) de vidrio R10 tratadas a 950 $^{\circ}\text{C}$ durante diferentes tiempos. El pico sombreado corresponde al utilizado para la representación del diagrama de isointensidades de la fase preiswerkita.

5.5.3. Cristalización de la fase F-richterita

Una vez estudiado el proceso de cristalización en cada uno de los vidrios de la serie F-richterita, tanto en muestras en fragmento como en polvo ($< 63 \mu\text{m}$), el análisis se centra en la comparación del desarrollo de la fase F-richterita según el contenido en flúor en la composición de los vidrios de partida. Para ello, se tomaron los datos de intensidades relativas del pico característico de F-richterita empleado para determinar sus diagramas de *isointensidades*, y se referenciaron al máximo absoluto obtenido para muestras en fragmento y en polvo.

En la Figura 5.74 se representan los diagramas correspondientes a muestras en fragmento. El mayor grado de cristalización de F-richterita se produce a partir del vidrio R8, por lo que su perfil de *isointensidades* permanece invariable. En el caso de la composición R6, el cambio en el diagrama es mínimo, siendo la disminución del tamaño de la zona de máxima cristalización ($> 99\%$) en torno al tratamiento a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, 10 min la variación más significativa. El tercer vidrio en cuanto a intensidad de cristalización en volumen de la fase F-richterita es el RE. Su perfil de *isointensidades* se mantiene prácticamente invariante al de la Fig. 5.30, pero en este caso, la intensidad máxima alcanzada no supera el 75% respecto de la muestra R8. Finalmente, el vidrio en el que en términos absolutos desvitrifica menor proporción de fase F-richterita es el R10, en el que apenas se alcanza un 64% de intensidad respecto del vidrio R8. Globalmente, la Fig. 5.74 pone de manifiesto que el aumento del contenido en flúor potencia la cristalización de F-richterita hasta el vidrio R8 ($4,04\%$ flúor). Un mayor aumento de flúor en la composición disminuye la formación de F-richterita en beneficio de otras fases cristalinas fluoradas.

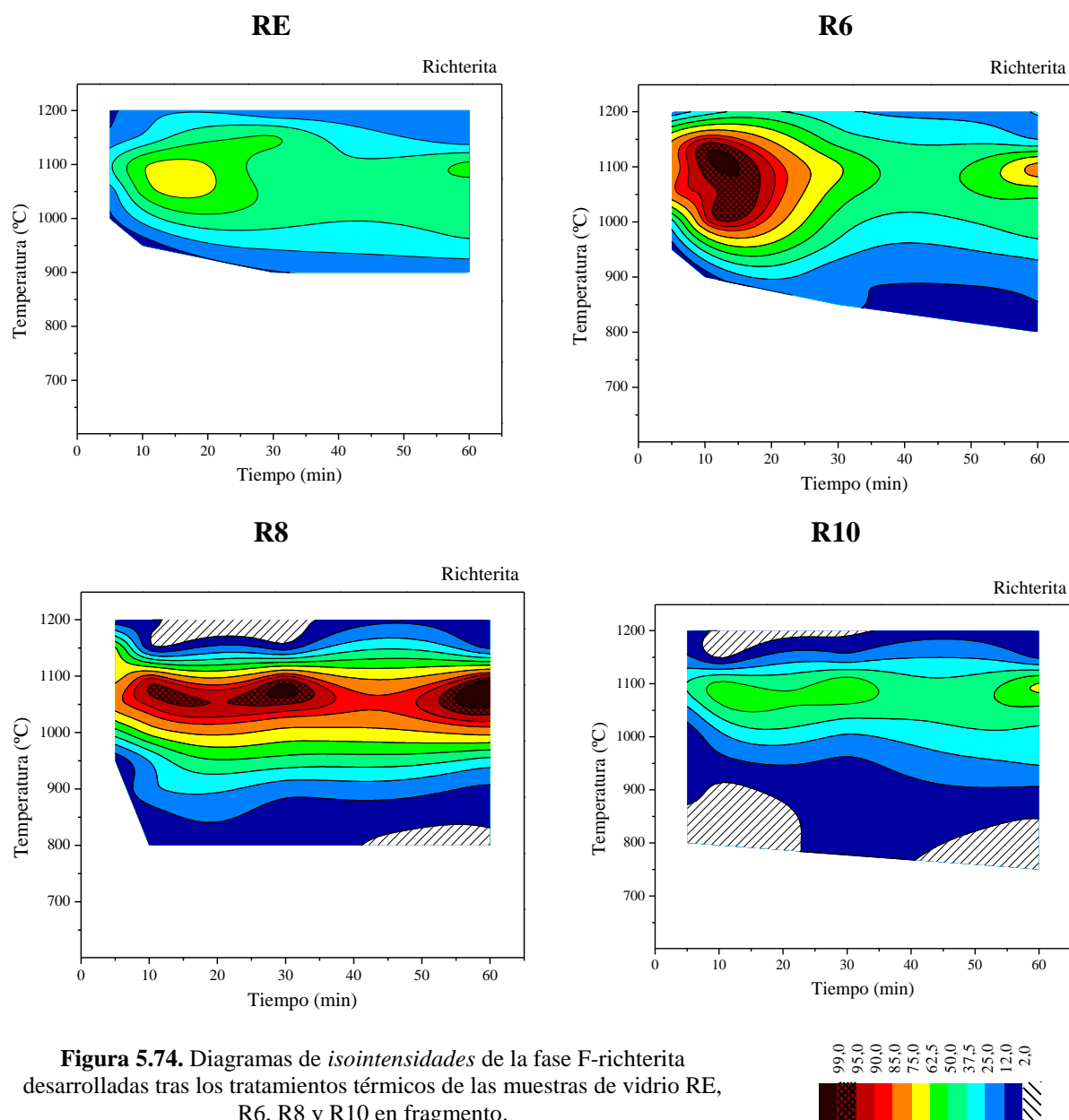


Figura 5.74. Diagramas de *isointensidades* de la fase F-richterita desarrolladas tras los tratamientos térmicos de las muestras de vidrio RE, R6, R8 y R10 en fragmento.

En la Figura 5.75 se representan los diagramas correspondientes a las muestras en polvo ($< 63 \mu\text{m}$). El mayor grado de cristalización de F-richterita se produce, al igual que en el caso de muestras en fragmento, a partir del vidrio R8. Por tanto, su perfil de *isointensidades* permanece también invariable, con el máximo de cristalización muy localizado en torno al tratamiento a 1150 °C, 5 min. Siguiendo la misma pauta que en el caso de las muestras en fragmento, la variación de *isointensidades* en la composición R6 es mínima. En este caso, en el tratamiento a 1050 °C, 5 min se supera ligeramente el 90 % de intensidad relativa respecto del máximo desarrollada en el vidrio R8. En los vidrios RE y R10 dicha disminución se produce en la misma proporción, quedando en ambos casos en valores en torno al 60 % respecto de la intensidad máxima (vidrio R8). En

conjunto, la Fig. 5.75 pone de nuevo de manifiesto que el aumento del contenido en flúor favorece la cristalización de F-richterita hasta el vidrio R8, y que un mayor contenido en flúor beneficia la formación de otras fases cristalinas fluoradas.

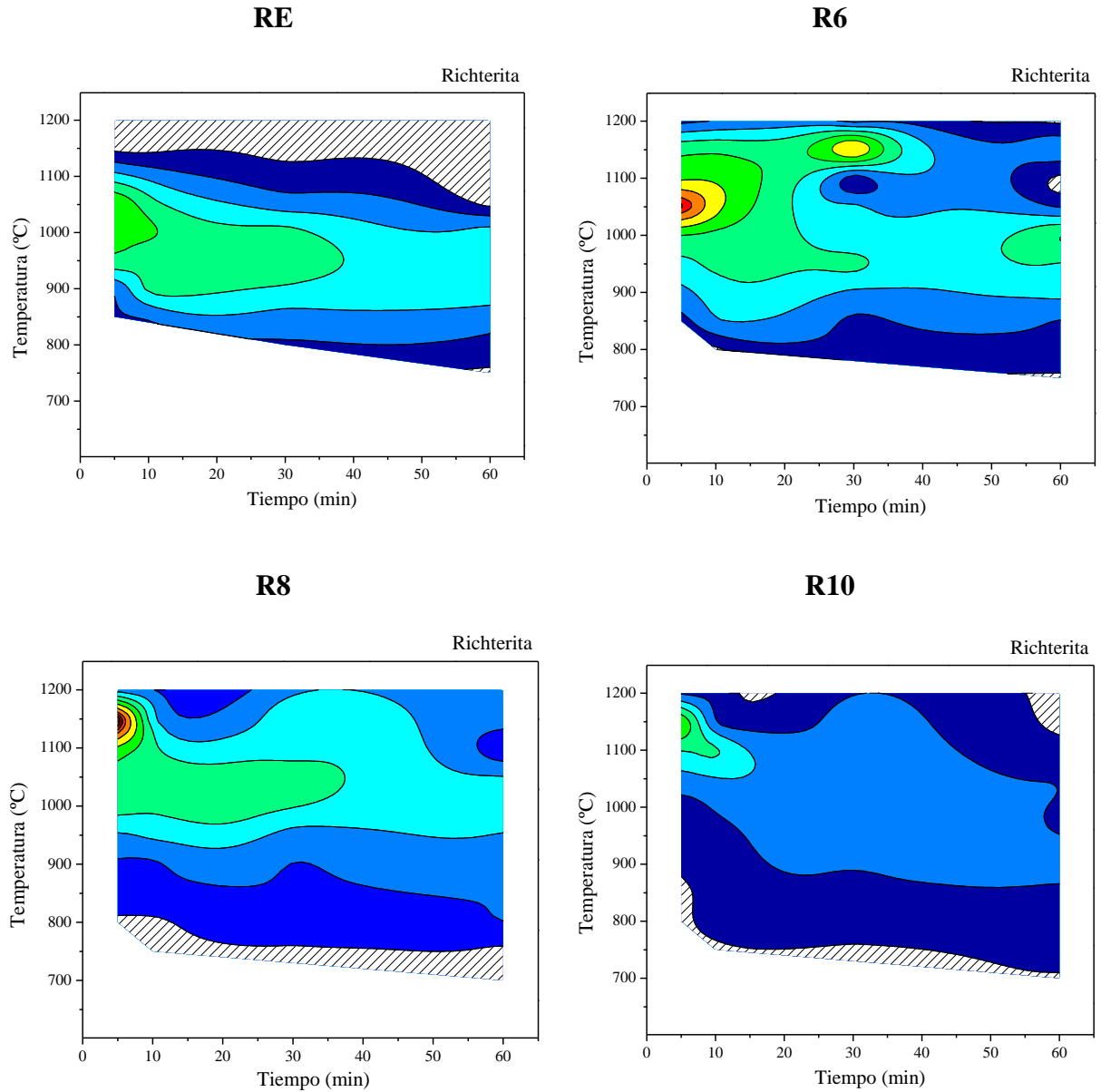


Figura 5.75. Diagramas de *isointensidades* de la fase F-richterita desarrolladas tras los tratamientos térmicos de las muestras de vidrio RE, R6, R8 y R10 en polvo ($< 63 \mu\text{m}$).



Del análisis conjunto de las Figs. 5.74 y 5.75 se deduce que la obtención de F-richterita en las muestras en fragmento está favorecida a tiempos largos, mientras que cuando muestras con menor tamaño de partícula ($< 63 \mu\text{m}$) se tratan térmicamente, la tendencia se invierte, siendo

mucho más fácil su obtención a tiempos cortos. Desde el punto de vista de aplicación de estos vidrios para la obtención de vidriados vitrocerámicos, este resultado es favorable, ya que el ciclo de cocción rápida (fast firing) empleado en la industria de la baldosa cerámica utiliza tiempos de permanencia cortos.

5.6. Estudio de la microdureza

Con objeto de determinar experimentalmente la influencia de las fases cristalinas desarrolladas sobre la microdureza se han realizado medidas de indentación Vickers y Knoop (Apdo. 3.3.4). Para cada uno de los vidrios de la serie F-richterita, este estudio se ha realizado tanto en los vidrios originales como en los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de muestras en fragmento. De cada composición se seleccionaron los tratamientos que dan lugar a un desarrollo importante de las diferentes fases cristalinas. En la Tabla 5.13 se indican los tratamientos elegidos para cada composición, los valores de microdureza (kg/mm^2) y las fases cristalinas desarrolladas mayoritariamente tras cada tratamiento, resaltando en mayúsculas la fase o fases que cristalizan de manera más importante. Para una mejor visualización, todos estos datos se han representado en las Figuras 5.76 y 5.77, donde se comparan los valores de microdureza Vickers y Knoop de cada vidrio con los de sus respectivos materiales vitrocerámicos.

En los vidrios RE, R6 y R8 se observa que los tratamientos que dan lugar a materiales vitrocerámicos con mayor microdureza Vickers son aquellos en los que la fase F-richterita se desarrolla en mayor grado. En los tres casos, este valor es superior al de los vidrios originales, con un aumento de 6, 12 y 14 %, respectivamente. Aunque los valores absolutos de microdureza Vickers son similares para estas tres muestras, a medida que el contenido en flúor es mayor se observa una tendencia ascendente en la proporción en que el valor de la microdureza de los materiales vitrocerámicos aumenta con respecto a los de los vidrios originales. Sin embargo, en la muestra R10 se invierte esta tendencia, produciéndose una disminución del 27 % en la microdureza del material vitrocerámico final. Esto puede ser debido al aumento de la porosidad inducida por cristalización en esta muestra (Figura 5.78). De hecho, tan sólo ha sido posible obtener huellas de indentación adecuadas en el tratamiento donde se desarrolla principalmente la fase F-richterita, siendo imposible la medida en el resto de muestras.

En cuanto a la microdureza Knoop, se observa la misma tendencia. Los tratamientos que dan lugar al máximo desarrollo de la fase F-richterita en los vidrios RE, R6 y R8 registran un aumento de entre un 12 y un 15%, mientras que en el vitrocerámico obtenido a partir del vidrio R10 se produce una disminución del 10 % en su microdureza.

El efecto de la cristalización de F-richterita sobre la microdureza de los materiales vitrocerámicos se observa claramente en la Figura 5.79, en la que se representan los valores de H_V y H_K con respecto al contenido en flúor, tanto para los vidrios de partida, como para los materiales vitrocerámicos en los que se desarrolla la fase F-richterita en mayor extensión. Para vidrios de la serie F-richterita con contenidos en flúor $\leq 4\%$, la microdureza aumenta al producirse la cristalización, mientras que para concentraciones $> 4\%$ se produce el efecto contrario.

Tabla 5.13. Fases cristalinas identificadas tras los tratamientos térmicos de cada muestra de la serie F-richterita*. Microdureza Vickers y Knoop correspondientes a muestras en volumen.

Muestra	Tto. térmico	Fases cristalinas desarrolladas	Vickers	Knoop
RE	Vidrio recocido	-	643 ± 20	514 ± 6
	1100 °C, 10 min	RICHT , Clino	682 ± 40	591 ± 26
	1150 °C, 10 min	CLINO, Mica, Richt	609 ± 23	563 ± 23
	1200 °C, 10 min	CLINO, Forst, Richt	636 ± 14	566 ± 15
R6	Vidrio recocido	-	618 ± 19	526 ± 23
	950 °C, 10 min	Preisw, RICHT	691 ± 56	595 ± 12
	1100 °C, 10 min	RICHT, Clino	694 ± 15	590 ± 23
	1200 °C, 10 min	CLINO, Richt, Forst	595 ± 40	474 ± 33
R8	Vidrio recocido	-	604 ± 20	521 ± 12
	900 °C, 60 min	RICHT , PREISW	-	539 ± 50
	1050 °C, 60 min	RICHT, Clino	691 ± 15	589 ± 19
	1150 °C, 60 min	ENST, MICA, Clino	454 ± 48	429 ± 25
	1200 °C, 60 min	CLINO, Forst, Enst, Mica	393 ± 19	364 ± 23
R10	Vidrio recocido	-	624 ± 8	512 ± 6
	1000 °C, 30 min	PREISW, RICHT	-	347 ± 51
	1100 °C, 30 min	RICHT , Mica	458 ± 19	463 ± 14
	1150 °C, 30 min	CLINO, ENST, Mica, Richt	-	434 ± 10
	1200 °C, 30 min	ENST, MICA, Clino	-	227 ± 22

* **Richt**: F-richterita; **Clino**: clinoenstatita; **Forst**: forsterita; **Preis**: preiswerkita; **Enst**: enstatita.
En mayúscula la/s fase/s mayoritaria/s en cada tratamiento.

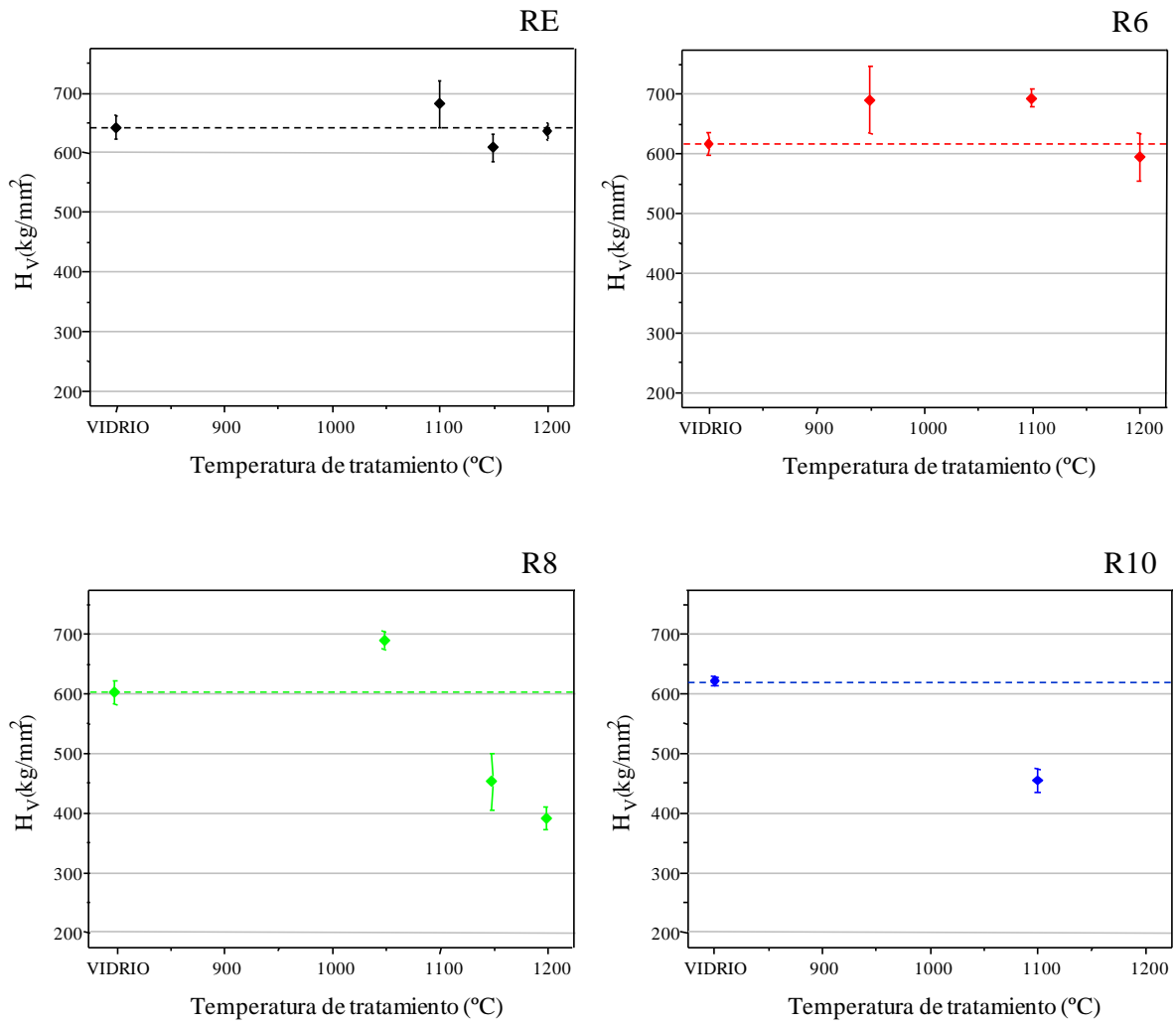


Figura 5.76. Valores de microdureza Vickers de vidrios y muestras tratadas térmicamente de la serie F-richterita.

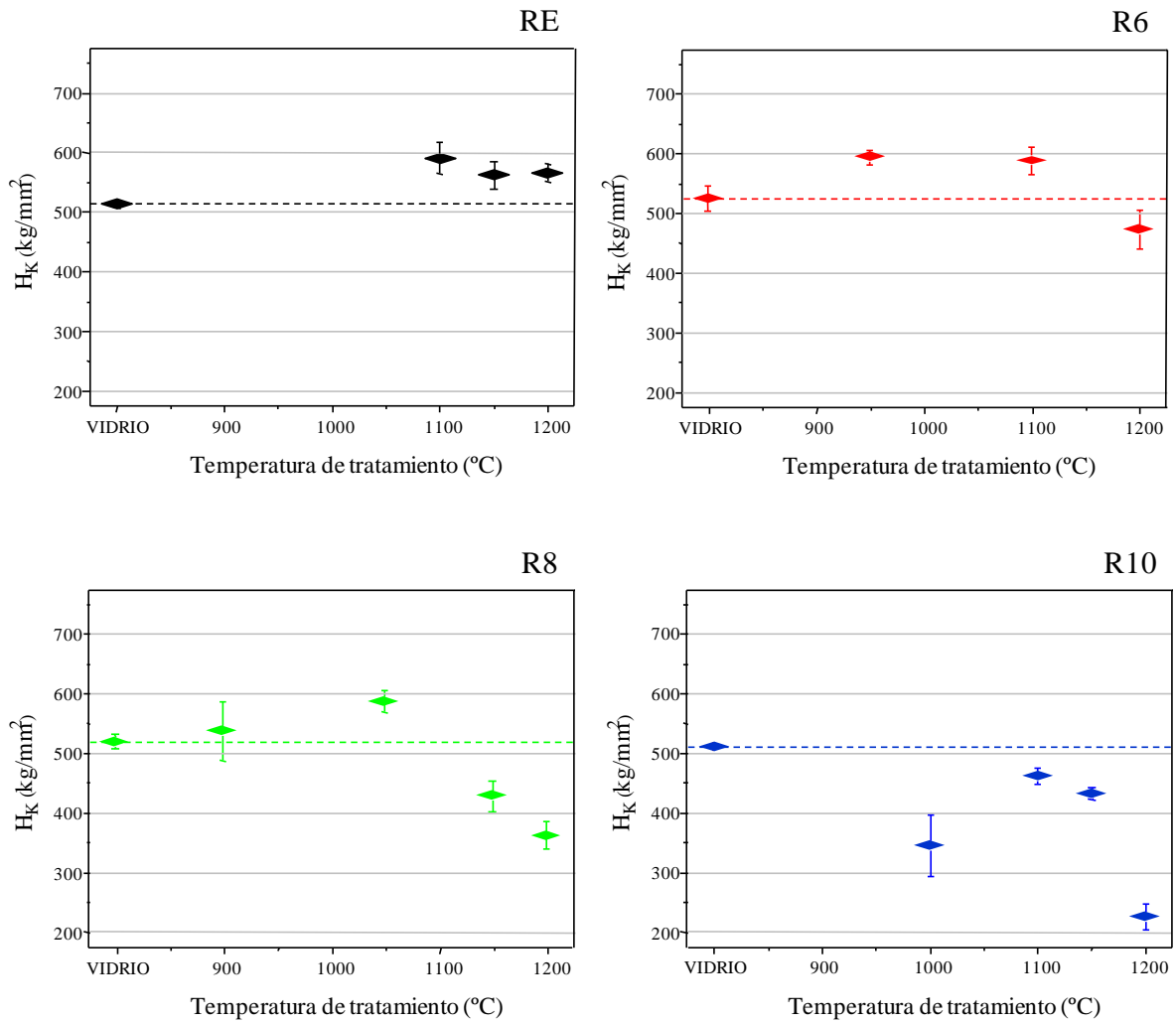


Figura 5.77. Valores de microdureza Knoop de vidrios y muestras tratadas térmicamente de la serie F-richterita.

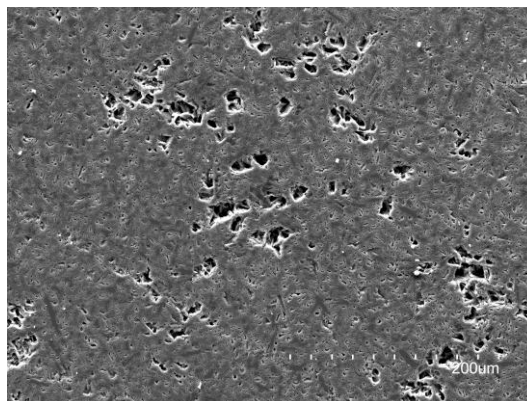


Figura 5.78. Micrografía de la superficie pulida del vidrio R10 en fragmento tratado a 1100 $^{\circ}\text{C}$, 30 minutos.

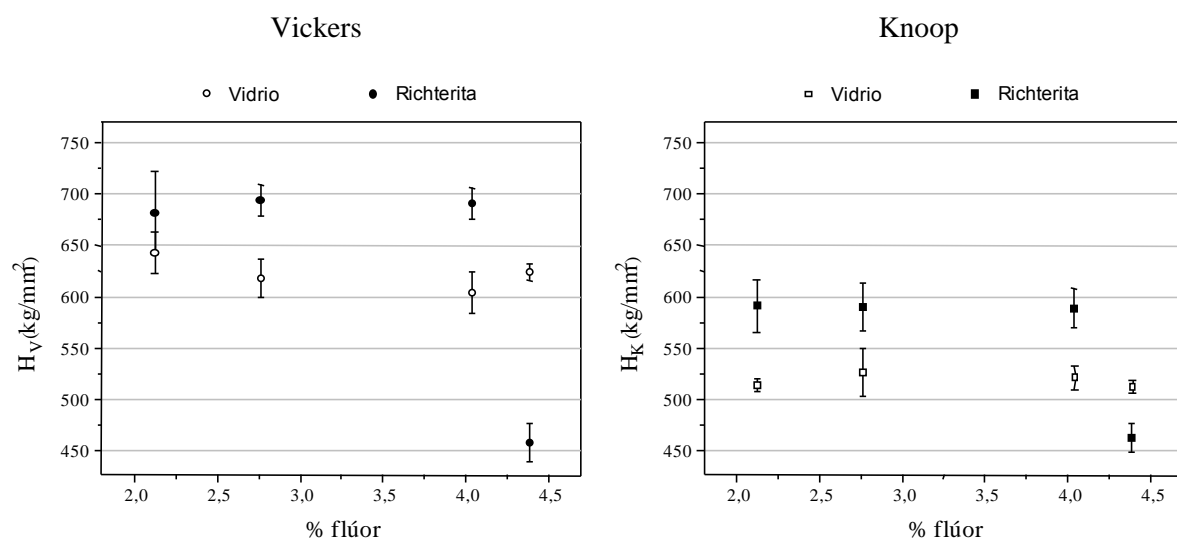


Figura 5.79. Valores de microdureza Vickers y Knoop de vidrios y de las muestras tratadas térmicamente que dan lugar a la máxima formación de fase F-richterita de la serie F-richterita.

6. Viabilidad de obtención de vidriados vitrocerámicos

Una de las principales aplicaciones industriales de los vidrios en forma de fritas, que además constituye uno de los objetivos fundamentales de la presente tesis, es en la obtención de vidriados para baldosa cerámica. En el presente capítulo se describen los ensayos realizados para la caracterización de las fritas estudiadas y la determinación de la viabilidad para su incorporación a un ciclo de cocción industrial. Se pretende establecer:

- si las fritas estudiadas son adecuadas para la obtención de vidriados vitrocerámicos,
- si es posible obtener estos vidriados en un ciclo de cocción similar a uno industrial,
- si el vidriado tiene unas características estéticas y mecánicas aceptables, y
- si en el vidriado se obtienen las fases cristalinas deseadas.

Además, también se caracterizarán los vidriados obtenidos mediante diversos métodos para determinar propiedades químicas, físicas y tecnológicas.

6.1. Caracterización de las fritas experimentales

6.1.1. Sinterizabilidad y comportamiento térmico

En primer lugar, se procedió a la caracterización de las fritas de las series F-flogopita y F-richterita desde el punto de vista enfocado de su posible aplicación para la obtención de vidriados vitrocerámicos. En este sentido, uno de los principales aspectos es la capacidad de sinterización de las fritas cuando se someten a un ciclo rápido de cocción (fast firing).

Para el estudio de la sinterizabilidad se realizaron ensayos de microscopía óptica de calefacción (HSM) a muestras de fritas con tamaño de partícula $\leq 63 \mu\text{m}$, a una velocidad constante de calentamiento de $40 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (Apdo. 3.3.6).

En la Figura 6.1 se recogen las curvas contracción-temperatura obtenidas para las fritas de la serie F-flogopita. En general, estas curvas presentan dos zonas diferenciadas. Por un lado, una primera región que llega hasta $\sim 650\text{-}750 \text{ }^\circ\text{C}$, dependiendo de la composición de cada vidrio, en la que las probetas no experimentan variación de volumen al aumentar la temperatura. En este intervalo, el vidrio va adquiriendo energía calorífica, pero en cantidad insuficiente como para inducir cambios apreciables detectables para el microscopio. En un determinado momento la energía acumulada es suficiente como para que los enlaces presentes en el vidrio se debiliten y los cationes adquieran cierta movilidad. Gracias a este aporte energético, el vidrio experimenta una disminución en su viscosidad

que le permite, en caso de alcanzar la energía necesaria, reorganizarse a nivel atómico llegando incluso a cristalizar. Una vez superada esta barrera energética, el perfil de las curvas indica que el comportamiento de cada vidrio avanza de manera diferente con el aumento de temperatura. La Figura 6.1 pone de manifiesto la elevada refractariedad de las fritas de la serie F-flogopita, ya que no contraen significativamente hasta temperaturas superiores a 1400 °C. Las dimensiones de las probetas permanecen prácticamente invariantes hasta $T^a > 1050$ °C. A partir de esta temperatura, el comportamiento de los vidrios FE y F10 es similar, mostrando un ligero aumento en el volumen de las probetas (hasta un 5 % en la FE y un 2,5 % en la F10), seguido de un brusco aumento de la contracción a partir de ~ 1400 °C. En el caso del vidrio F12, el comportamiento de contracción con el aumento de temperatura se desvía del mostrado por los vidrios de menor contenido en flúor. En el intervalo 1100-1250 °C sufre una primera contracción de ~ 10 %. Hasta $T^a \sim 1400$ °C, las dimensiones de la probeta permanecen prácticamente inalteradas, experimentando un brusco descenso del área proyectada por la probeta, que se traduce en una contracción muy rápida de la muestra.

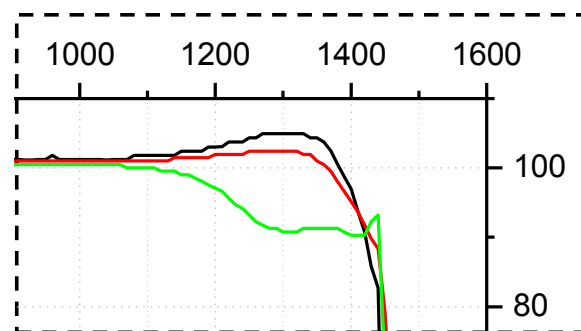
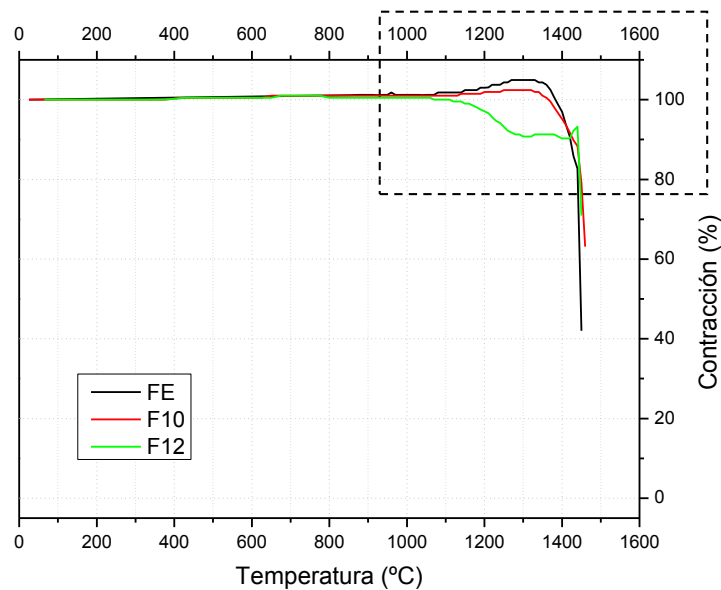


Figura 6.1. Curvas contracción-temperatura de fritas de la serie F-flogopita.

En la Tabla 6.1 se recogen las temperaturas características de los vidrios de la serie F-flogopita obtenidas por microscopía de calefacción. Se observa que un aumento en el porcentaje de flúor disminuye claramente la temperatura de reblandecimiento (T_R). Un incremento de $\sim 1,2$ % de flúor provoca una disminución de 90 °C en dicha temperatura. A pesar de este efecto fluidificante, las fritas siguen siendo bastante refractarias, superando ampliamente la temperatura óptima de cocción de baldosas de gres (1100 - 1120 °C) o gres porcelánico (1200 - 1220 °C).

Tabla 6.1. Temperaturas características de HSM (°C) de las fritas de la serie F-flogopita. Entre paréntesis se indica el porcentaje de flúor en cada vidrio.

T^a característica	FE (4,49 %)	F10 (4,91 %)	F12 (5,69 %)
Sinterización	1420	1400	1330
Reblandecimiento	1450	1430	1360
Esfera	1480	1480	1450
Semiesfera	1490	1490	1460
Fusión	1510	1510	1480

En la serie F-richterita, las curvas contracción-temperatura correspondientes a los vidrios con diferente contenido en flúor son similares (Fig. 6.2). En todos, los casos el tamaño de las probetas permanece constante hasta $T^a \sim 1100$ °C, temperatura a la que comienza la contracción. La disminución del área que proyectan las probetas tiene lugar en dos etapas. En la primera, la reducción es de ~ 15 %, y, tras una ligera estabilización en la contracción, tiene lugar la segunda disminución de volumen. En este caso, la contracción de las muestras es superior (30 - 45 %), y está asociada al reblandecimiento de los vidrios.

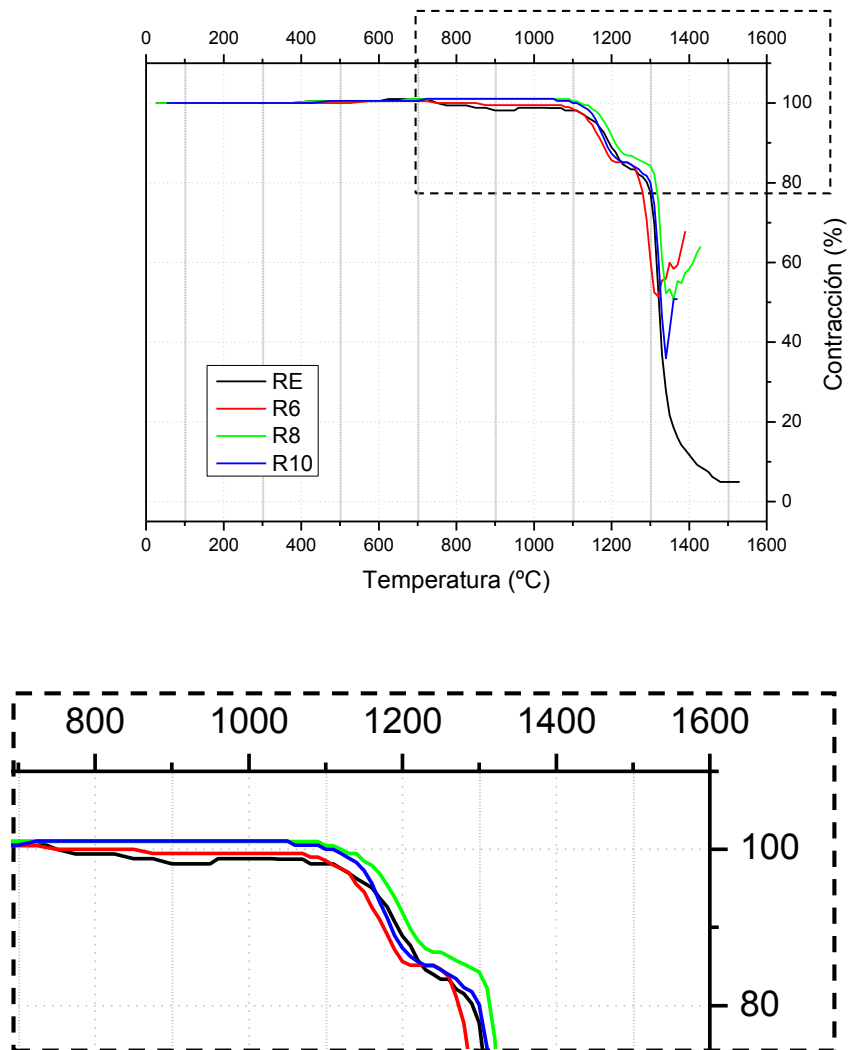


Figura 6.2. Curvas contracción-temperatura de fritas de la serie F-richterita.

En la Tabla 6.2 se recogen las temperaturas características obtenidas por microscopía de calefacción de las fritas de la serie F-richterita. La homogeneidad en los valores de cada temperatura en las diferentes muestras, con una variación máxima entre ellas de 40 °C, se correlaciona con la similitud de las curvas de contracción. En cuanto a la temperatura de reblandecimiento, existe una variación de 30 °C, con valores que aumentan ligeramente según la secuencia R6 < RE ~ R8 < R10. Estas temperaturas características de los vidrios de la serie F-richterita son comparativamente más bajas que las correspondientes a la serie F-flogopita. Aun así, las temperaturas de reblandecimiento siguen siendo ~ 50-80 °C superiores a la utilizada en el proceso de cocción de gres porcelánico (~ 1210 °C).

Tabla 6.2. Temperaturas características de HSM (°C) de las fritas de la serie F-richterita. Entre paréntesis se indica el porcentaje de flúor en cada vidrio.

T^a característica	RE (2,12 %)	R6 (2,76 %)	R8 (4,04 %)	R10 (4,39 %)
Sinterización	1220	1210	1260	1260
Reblandecimiento	1280	1260	1280	1290
Esfera	1320	1290	1320	1320
Semiesfera	1330	1320	1340	1340
Fusión	1370	1380	1390	1410

En las Figuras 6.3 y 6.4 se representa la contracción que experimenta cada frita durante el ensayo de sinterizabilidad (HSM) junto con la curva de DSC obtenida en las mismas condiciones (40 °C/min y tamaño de partícula < 63 µm. En general, todas las fritas tienen una elevada tendencia a cristalizar, de manera que la formación de fases cristalinas detectadas en las curvas de DSC da lugar a un aumento de la viscosidad, por lo que se impide la formación de fases líquidas que favorecerían la sinterización. En la serie F-richterita, la contracción de las probetas en las curvas de HSM comienza aproximadamente cuando por DSC se detecta la formación de fases líquidas. En la serie F-flogopita, al tratarse de fritas más refractarias, se detecta un desfase entre la formación de fases líquidas por DSC y la contracción de las probetas.

Este comportamiento mostrado por las fritas de ambas series, indica que debido a su elevada refractariedad, no sería factible la obtención de vidriados vitrocerámicos a partir de ellas. Por tanto, para disminuir el punto de reblandecimiento y facilitar así la obtención de un vidriado homogéneo, será necesario formular mezclas incorporando fritas fundentes.

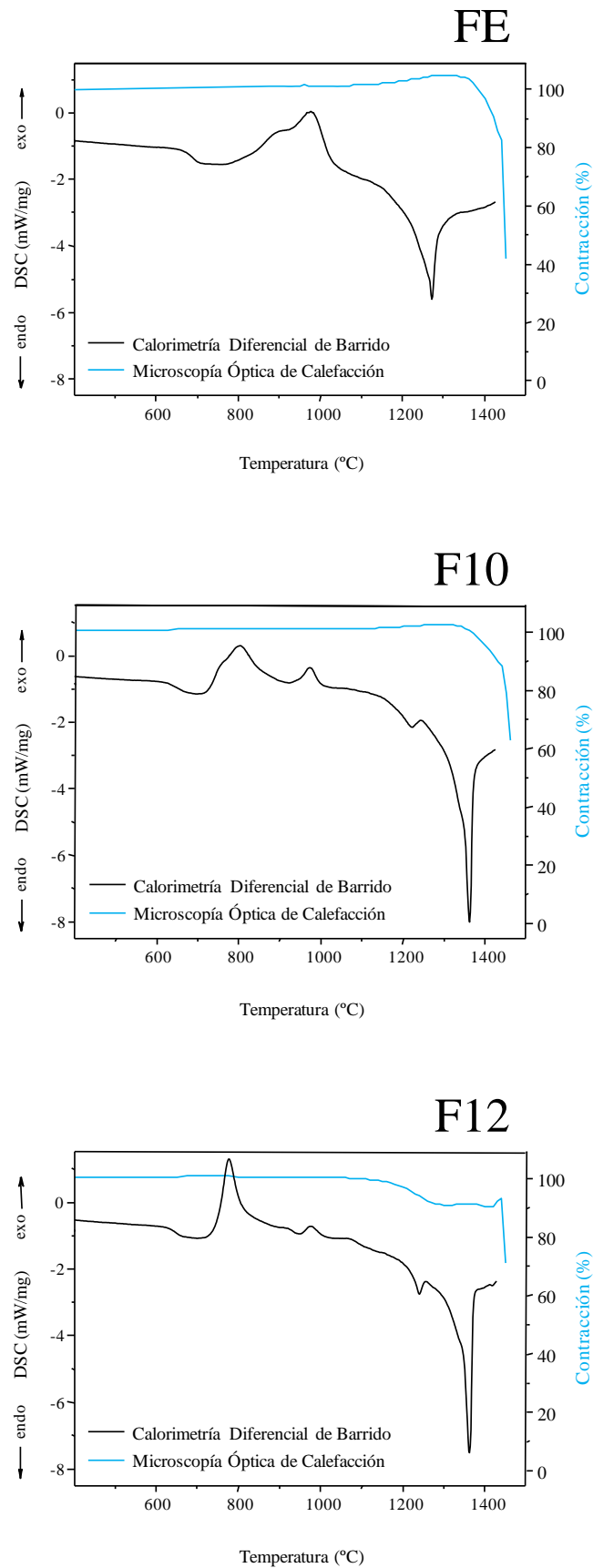


Figura 6.3. Curvas de DSC y HSM de fritas de la serie F-flogopita.

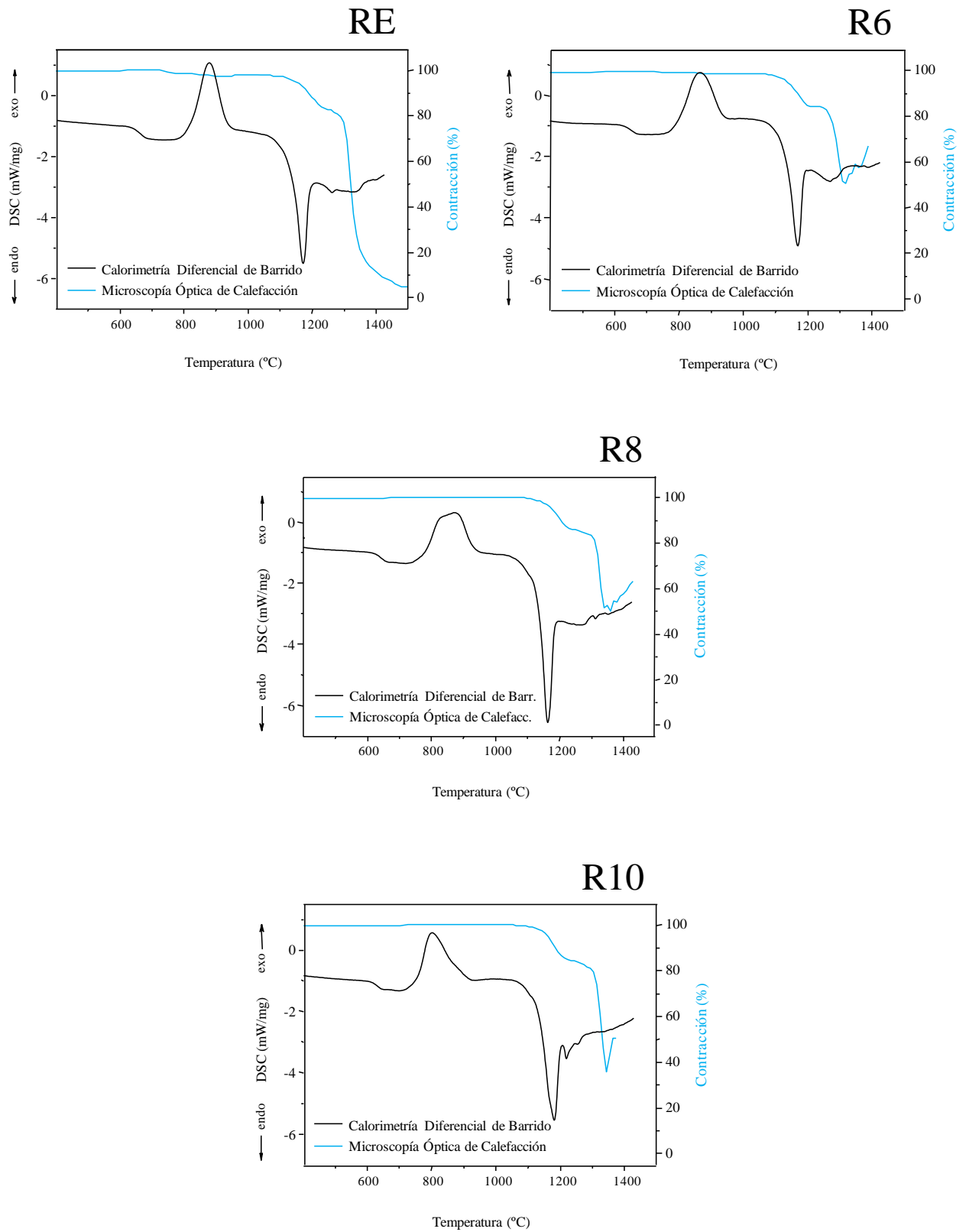


Figura 6.4. Curvas de DSC y HSM de fritas de la serie F-richterita.

6.1.2. Cristalización durante un ciclo de cocción rápida

Dada la elevada refractariedad de las fritas de las series F-flogopita y F-richterita, cuyas temperaturas de reblandecimiento superan en todos los casos los 1250 °C, se optó por su aplicación como vidriado para baldosa de gres porcelánico, en cuyo ciclo de cocción se alcanzan temperaturas superiores que en el caso de gres convencional. Se tomaron muestras de ~ 2 g de fritas que se sometieron al ciclo de cocción que se detalla en la Tabla 6.3. Posteriormente, las muestras se molieron y analizaron mediante DRX, para identificar las fases cristalinas desarrolladas tras un ciclo de cocción rápida.

Tabla 6.3. Intervalos de temperatura y tiempo programados para el ciclo de cocción.

Intervalo de temperaturas (°C)	Tiempo (min)
30 - 700	12
700 - 1000	12
1000 - 1210	10,5
1210	10
1210 - 600	12
600 - 100	18

En las Figuras 6.5 y 6.6 se recogen los difractogramas de los materiales vitrocerámicos obtenidos tras someter a los vidrios al ciclo de cocción descrito en la Tabla 6.3. La fase F-flogopita (Fig. 6.5) cristaliza a partir de todas las muestras, pero la intensidad de sus picos de difracción aumenta con el contenido en flúor del vidrio de partida. La fase cordierita sólo está presente en el material vitrocerámico resultante del tratamiento del vidrio FE, mientras que espinela y forsterita están presentes en las tres composiciones. Cuando se someten al ciclo de cocción los vidrios de la serie F-richterita (Fig. 6.6), las fases que cristalizan son forsterita, F-richterita y mica. Las dos primeras se obtienen en proporciones mayoritarias respecto a la mica, que lo hace sólo de manera poco significativa a partir de los vidrios con mayor contenido en flúor (R8 y R10).

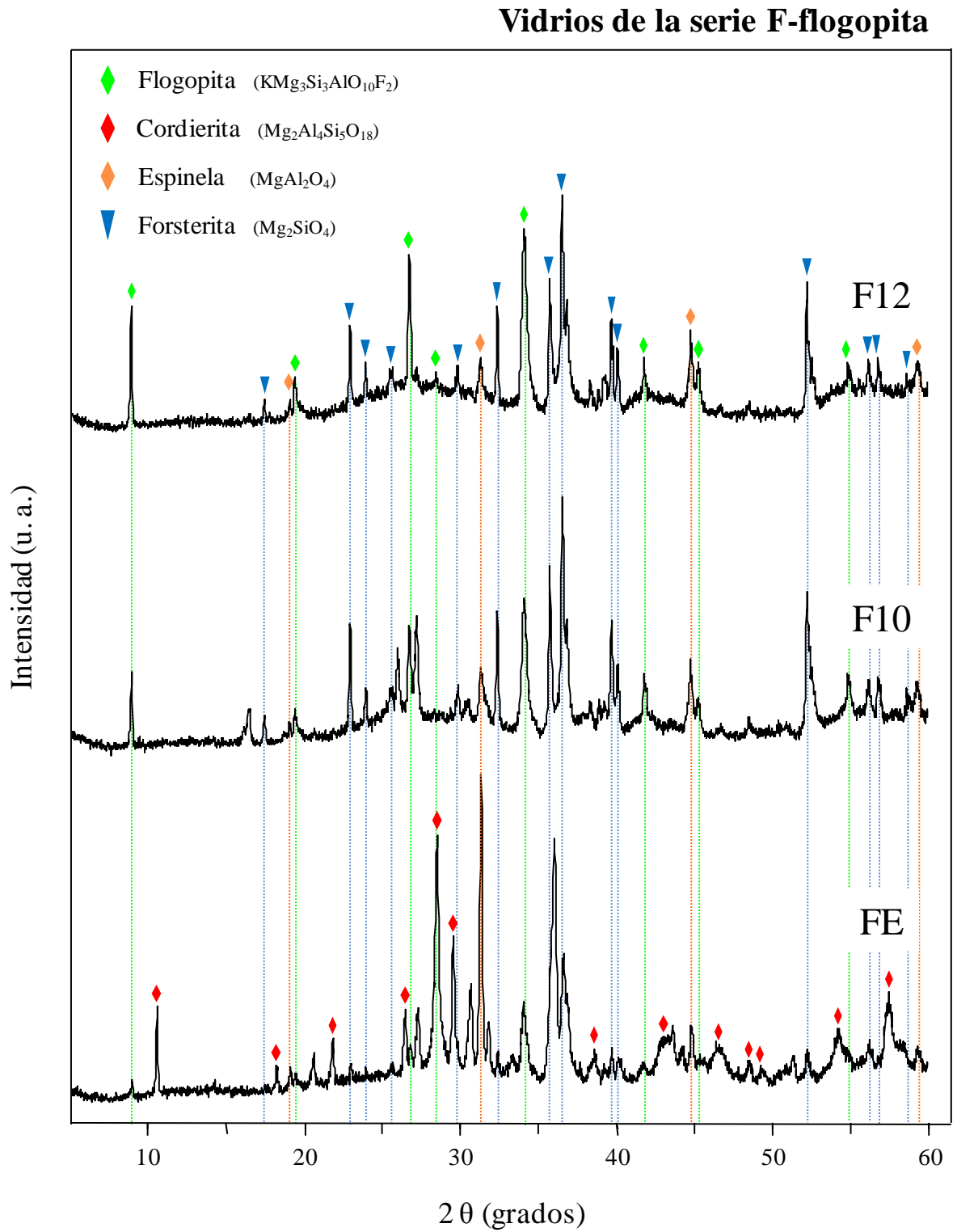


Figura 6.5. Difractogramas de los materiales vitrocerámicos resultantes del ciclo de cocción de vidrios de la serie F-flogopita.

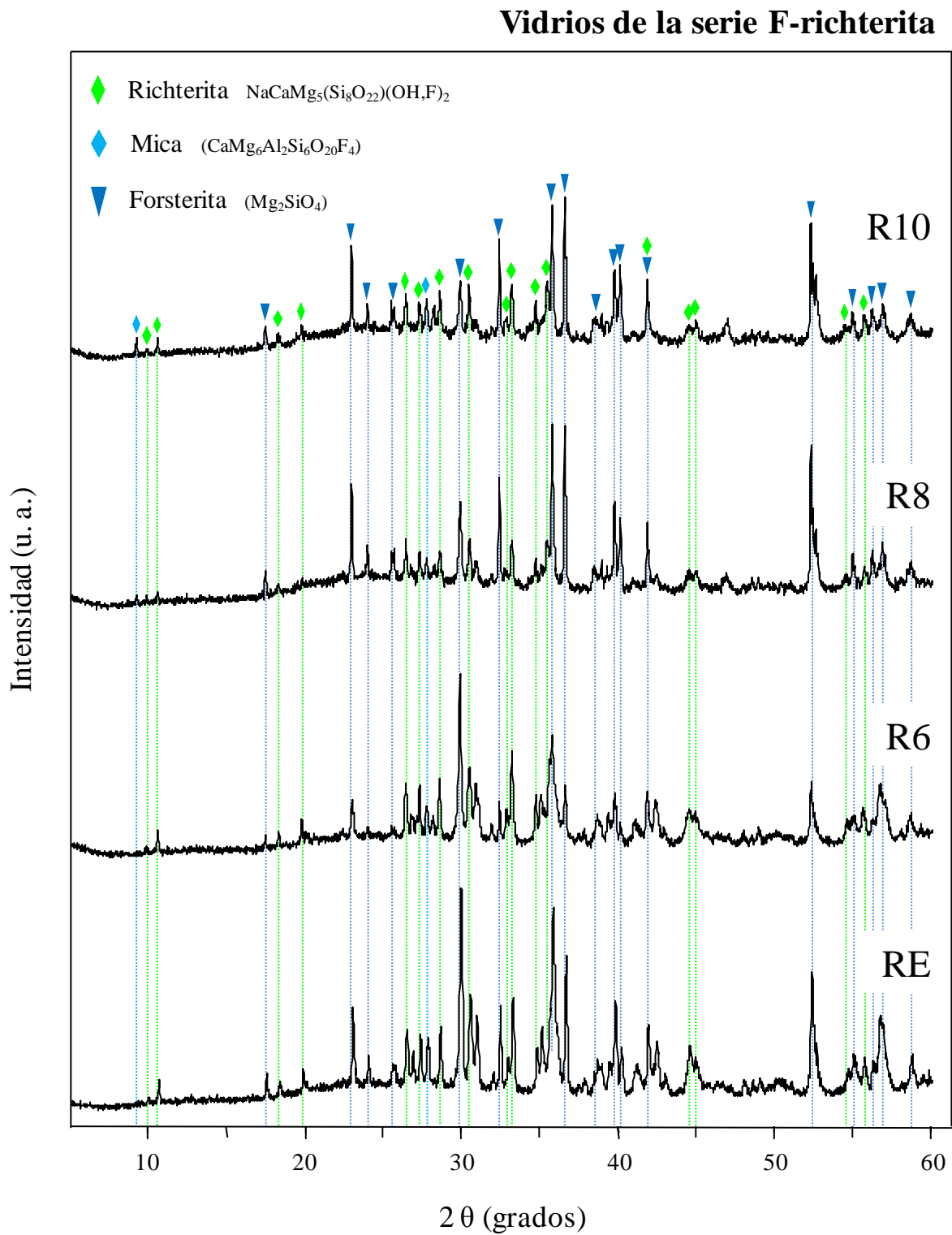


Figura 6.6. Difractogramas de los materiales vitrocerámicos resultantes del ciclo de cocción de vidrios de la serie F-richterita.

6.2. Caracterización de fritas fundentes

Como se ha puesto de manifiesto en el Apdo. 6.1.1, la elevada refractariedad de las fritas de las series F-flogopita y F-richterita no permite la obtención de vidriados bien sinterizados, adecuados para recubrimientos de baldosas cerámicas en un ciclo de cocción rápido. Por este motivo, es necesaria la adición de fritas fundentes que rebajen sus temperaturas de reblandecimiento. Con tal fin, fueron seleccionadas dos fritas comerciales suministradas por Fritta, S.L. y Colorobbia® Italia S.p.A, denominadas F1 y F4, respectivamente. En la Tabla 6.4 se recogen sus composiciones en óxidos.

La frita F1 pertenece al grupo de fritas *brillantes, transparentes y viscosas* [67]. Se tratan de fritas de baja fusibilidad, compuestas por un alto porcentaje de SiO₂ (50-60 %) y de un bajo porcentaje de elementos fundentes (20-25 % Na₂O, K₂O, PbO, B₂O₃). El resto de la composición está compuesto por elementos estabilizantes (Al₂O₃, ZnO, CaO, BaO, MgO), casi siempre presentes en porcentajes bajos (máx. 7-10 %). La frita F4 pertenece al grupo de fritas *brillantes, transparentes de fusibilidad media* [67]. Estas fritas son, a diferencia del anterior grupo, más fusibles. Están compuestas por un menor porcentaje de SiO₂ (35-50 %) y mayor porcentaje de elementos fundentes (30-40 % Na₂O, K₂O, PbO, B₂O₃, Li₂O).

Tabla 6.4. Composiciones en óxidos (% peso) de las fritas F1 y F4.

Componente	F 1 (% peso)	F 4 (% peso)
SiO ₂	63,9	49,3
ZrO ₂	< 0,1	0,2
B ₂ O ₃	11,7	19,8
Al ₂ O ₃	9,5	3,3
MgO	< 0,1	0,3
CaO	0,5	2,5
ZnO	1,0	6,0
BaO	< 0,1	9,2
PbO	5,5	0,8
Li ₂ O	< 0,1	2,0
Na ₂ O	6,1	5,1
K ₂ O	1,1	1,1

6.2.1. Sinterizabilidad y comportamiento térmico

En la Figura 6.7 se representan las curvas contracción-temperatura correspondientes a las fritas fundentes F1 y F4. Ambas curvas describen un perfil similar, con dos intervalos de contracción cada una, aunque de diferente magnitud y a diferentes temperaturas. En el caso de la frita F1, la primera disminución en el volumen de la probeta comienza a ~ 780 °C. A ~ 850 °C, temperatura a la que se estabiliza ligeramente el proceso de contracción, la reducción de volumen ha sido de ~ 15 %. A partir de esta temperatura continúa el proceso con la segunda etapa de contracción, cuya pendiente es similar a la de la primera etapa hasta ~ 1050 °C, temperatura a la que un cambio de pendiente indica una ralentización en la contracción. En el caso de la frita F4, la primera disminución en el volumen de la probeta comienza a ~ 680 °C, produciéndose un primer proceso de contracción de ~ 20 % que finaliza a ~ 700 °C, temperatura a la que el área proyectada de la probeta se estabiliza brevemente antes de comenzar la segunda contracción más pronunciada.

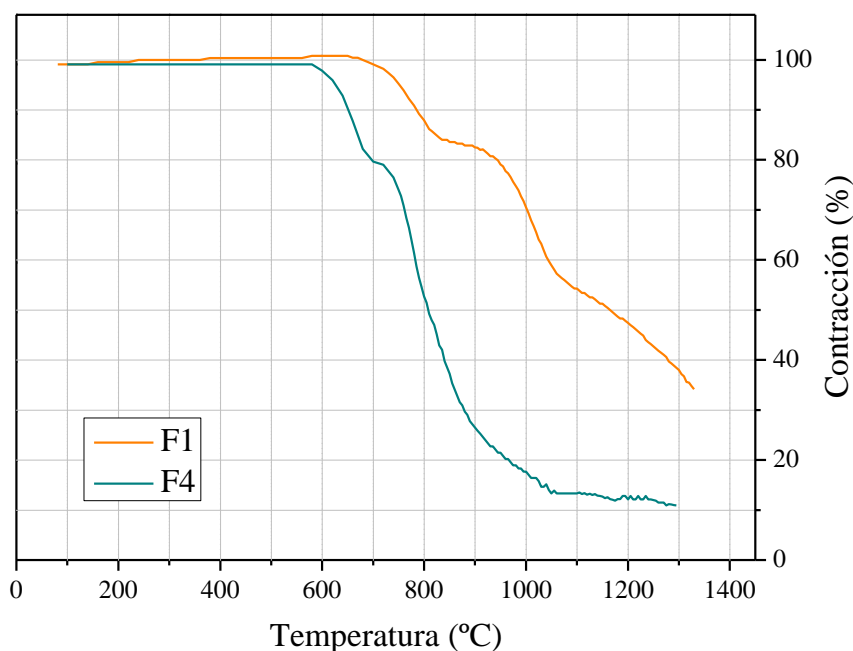


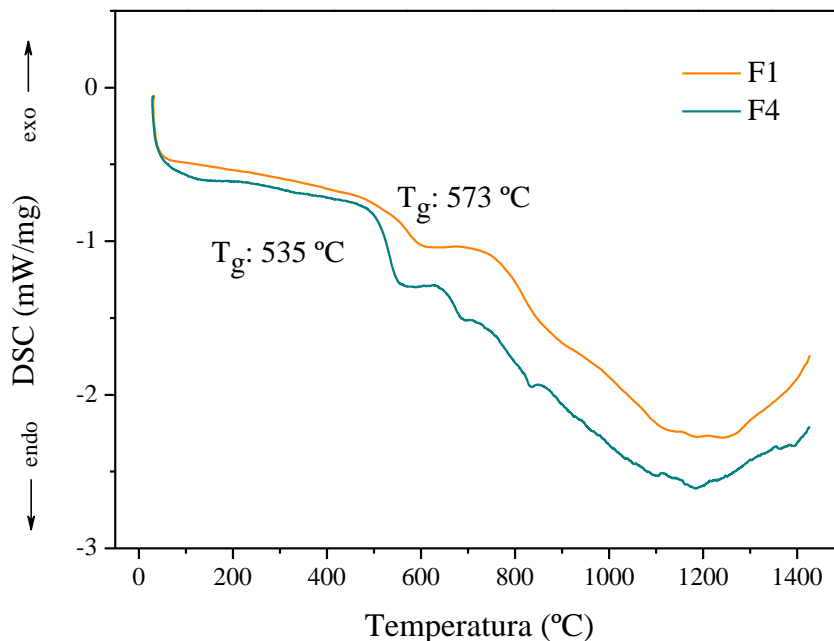
Figura 6.7. Curvas contracción-temperatura de las fritas fundentes F1 y F4.

En la Tabla 6.5 se recogen las temperaturas características obtenidas por microscopía de calefacción correspondientes a las fritas F1 y F4. El carácter fundente de las mismas queda reflejado en las temperaturas de reblandecimiento, comparativamente mucho menores que en el caso de las fritas experimentales de las series F-F-flogopita y F-F-richterita.

Tabla 6.5. Temperaturas características de HSM de las fritas F1 y F4.

Tª característica	F1	F4
Sinterización	740	640
Reblandecimiento	930	720
Esfera	1060	815
Semiesfera	1265	820
Fusión	1290	825

En la Figura 6.7 se representan los diagramas de DSC (40 °C/min) correspondientes a las fritas F1 y F4. Ambos termogramas presentan el perfil típico de vidrios térmicamente estables, que no experimentan desvitrificación con el aumento de temperatura. El primer salto endotérmico corresponde a la temperatura de transición vítrea, T_g . A esta temperatura, el vidrio, independientemente de su composición química, tiene una viscosidad de 10^{13} - $10^{13,5}$ dPa·s [34], que es la requerida para que los enlaces de la estructura rígida y metaestable del vidrio adquieran cierta movilidad. Debido a su composición más rica en óxidos fundentes, T_g (F4) < T_g (F1), lo que se relaciona también con su menor temperatura de reblandecimiento, T_R (Tabla 6.4). A $T^a > T_g$ no se detectan la presencia de efectos exotérmicos indicativos de la formación de fases cristalinas, siendo la única variación observada una bajada endotérmica gradual que revela la formación de fases líquidas.

**Figura 6.7.** Diagramas de DSC de las fritas fundentes F1 y F4.

6.3. Formulación y caracterización de mezclas de fritas

El criterio seguido para establecer la cantidad adecuada de fritas fundentes en las mezclas con las fritas de las series F-flogopita y F-richterita, fue que la temperatura final de reblandecimiento de dichas mezclas estuviese en torno a la temperatura máxima de permanencia del ciclo de cocción de gres porcelánico (1210 °C). Se formularon mezclas binarias de cada una de las fritas experimentales con las fritas fundentes, de manera que a partir de cada frita de las series F-flogopita y F-richterita se obtuvieron dos nuevas composiciones. En las Tablas 6.6 y 6.7 se recogen la proporción de mezcla, composición química y temperatura de reblandecimiento de estas nuevas composiciones, que se han nombrado indicando primero el nombre de la frita fundente seguido del nombre de la frita experimental usada en cada caso.

Tabla 6.6. Mezclas realizadas a partir de las fritas de la serie F-flogopita. Proporciones de fritas, porcentajes en peso de óxidos y temperaturas teóricas de reblandecimiento.

Proporción de fritas	F1-FE	F4-FE	F1-F10	F4-F10	F1-F12	F4-F12
	45 : 55	32 : 68	43 : 57	34 : 66	30 : 70	22 : 78
Componentes						
SiO ₂	53,21	45,82	52,78	45,68	51,10	45,43
ZrO ₂	-	0,06	-	0,06	-	0,04
B ₂ O ₃	5,30	6,36	5,07	5,96	4,01	4,37
Al ₂ O ₃	13,57	12,52	13,83	12,92	14,78	14,36
MgO	13,67	16,99	13,86	17,11	16,15	19,15
CaO	0,23	0,80	0,22	0,75	0,17	0,55
ZnO	0,45	1,93	0,43	1,81	0,34	1,33
BaO	-	2,96	-	2,77	-	2,03
PbO	2,49	0,26	2,38	0,24	1,88	0,18
Li ₂ O	-	0,64	-	0,60	-	0,44
Na ₂ O	2,76	1,64	2,64	1,54	2,09	1,13
K ₂ O	5,84	6,96	5,99	7,11	5,72	6,55
F ₂	2,47	3,05	2,80	3,44	3,76	4,44
T ^a teórica de reblandecim. (°C)	1216	1216	1215	1214	1217	1219

Tabla 6.7. Mezclas realizadas a partir de las fritas de la serie F-richterita. Proporciones de fritas, porcentajes en peso de óxidos y temperaturas teóricas de reblandecimiento.

	F1-RE	F4-RE	F1-R6	F4-R6	F1-R8	F4-R8	F1-R10	F4-R10
Proporción de fritas	18 : 82	11 : 89	13 : 87	8 : 92	18 : 82	11 : 89	20 : 80	13 : 87
Componentes								
SiO ₂	55,88	56,78	58,39	56,86	57,39	55,86	57,46	54,93
ZrO ₂	-	0,02	-	0,02	-	0,02	-	0,03
B ₂ O ₃	2,12	2,19	1,53	1,59	2,12	2,19	2,36	2,58
Al ₂ O ₃	6,09	5,11	7,14	6,50	8,18	7,38	8,83	7,96
MgO	17,13	18,62	17,67	18,71	16,36	17,79	15,38	16,77
CaO	6,52	7,25	6,20	6,69	5,69	6,35	5,45	6,15
ZnO	0,18	0,66	0,13	0,48	0,18	0,66	0,20	0,78
BaO	-	1,02	-	0,74	-	1,02	-	1,20
PbO	1,00	0,09	0,72	0,06	1,00	0,09	1,11	0,10
Li ₂ O	-	0,22	-	0,16	-	0,22	-	0,26
Na ₂ O	6,15	6,04	5,67	5,56	5,57	5,40	5,47	5,28
K ₂ O	0,20	0,12	0,14	0,09	0,20	0,12	0,22	0,14
F ₂	1,74	1,89	2,40	2,54	3,31	3,60	3,51	3,82
T ^a teórica de reblandecim. (°C)	1217	1218	1217	1217	1217	1218	1218	1216

6.3.1. Sinterizabilidad y comportamiento térmico

Para determinar la sinterizabilidad de estas fritas se procedió de manera análoga que con las fritas fundentes y experimentales, realizando el análisis mediante microscopía de calefacción a velocidad constante de calentamiento de 40 °C/min. En las Figuras 6.8 a 6.10 se representan los datos de contracción frente a temperatura de las fritas de la serie F-flogopita y sus mezclas. Las líneas rojas punteadas indican la temperatura teórica de reblandecimiento. En general, se observa un cambio claro en el comportamiento de las mezclas con respecto a las fritas FE, F10 y F12. A la temperatura en que la frita FE (Fig. 6.8) empieza a aumentar ligeramente su volumen, sus mezclas comienzan a contraer en mayor proporción. Las dos mezclas siguen una tendencia similar hasta ~ 1150 °C, temperatura a la que la mezcla F1-FE sufre una contracción de ~ 10 %. El volumen alcanzado en este punto permanece prácticamente invariante hasta ~ 1330 °C, temperatura a la que la muestra experimenta una contracción de ~ 50 %. Por el contrario, la mezcla F4-FE no presenta un cambio brusco en la contracción hasta ~ 1250 °C, cuando se produce un cambio en la pendiente, de manera que se alcanza

una contracción máxima de ~ 55 % a ~ 1330 °C. Las mezclas que contienen la frita F10 (Fig. 6.9) comienzan a contraer progresivamente a partir de ~ 700 °C. La muestra F1-F10 sufre un aumento de volumen a ~ 1210 °C, para luego seguir contrayendo ligeramente hasta 1350 °C, temperatura a la que se produce un aumento en la velocidad de contracción. En el caso de la muestra F4-F10, la contracción es progresiva hasta ~ 1220 °C, temperatura a la que se produce un cambio brusco en la pendiente de la curva. En el caso de las mezclas de las fritas fundentes F1 y F4 con la experimental F12 (Fig. 6.10), el perfil es similar, pero desplazado hacia temperaturas menores. En ambas muestras, la contracción comienza a ~ 950 °C y se estabiliza a ~ 1100 °C, cuando el volumen de la probeta ha disminuido ~ 10 %. Aunque ambas curvas son prácticamente idénticas, la muestra F1-F12 alcanza su contracción máxima a una temperatura ~ 50 °C inferior a la de la muestra F4-F12.

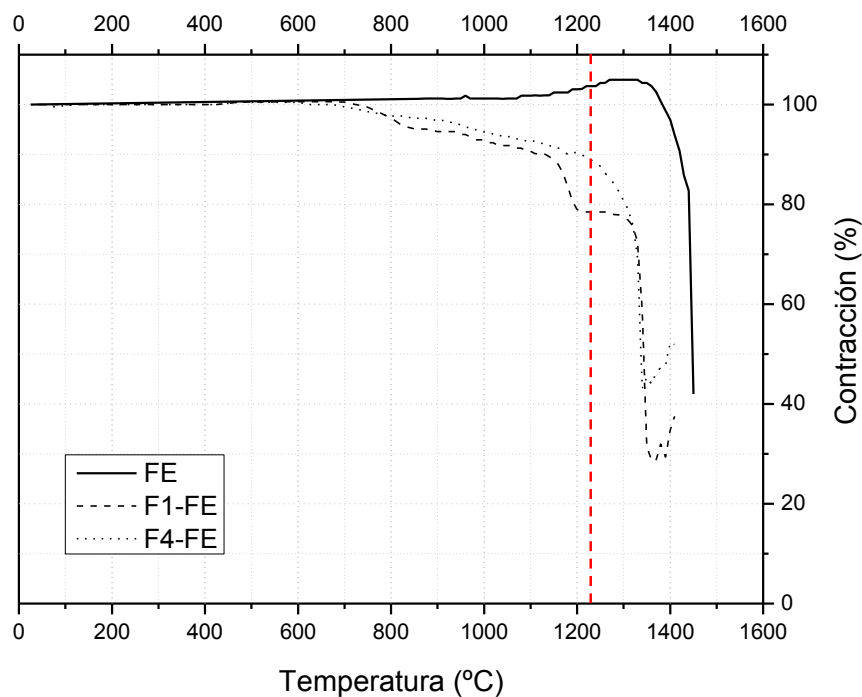


Figura 6.8. Diagramas de HSM la frita experimental FE y de sus mezclas con las fritas fundentes F1 y F4.

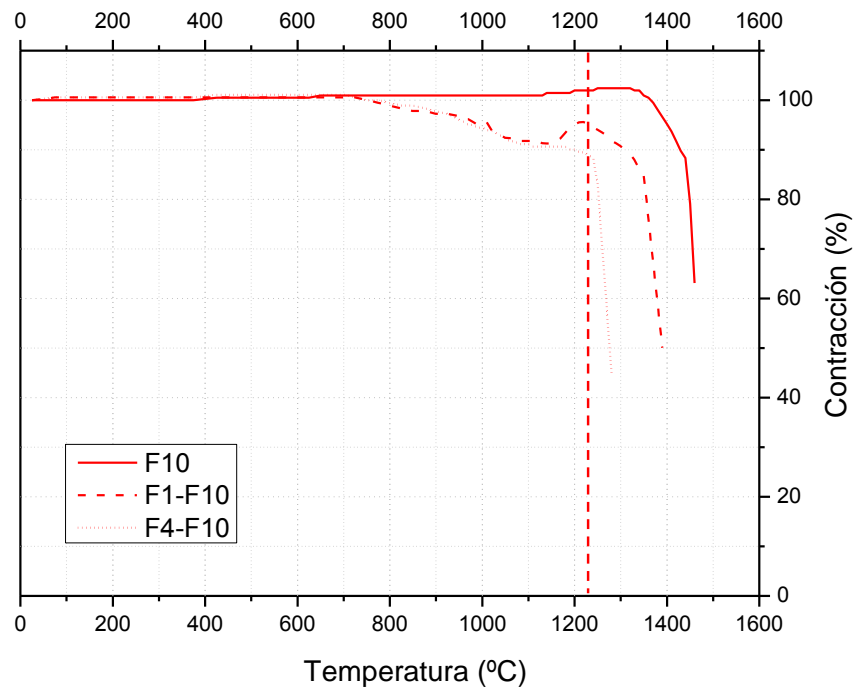


Figura 6.9. Diagramas de HSM la frita experimental F10 y de sus mezclas con las fritas fundentes F1 y F4.

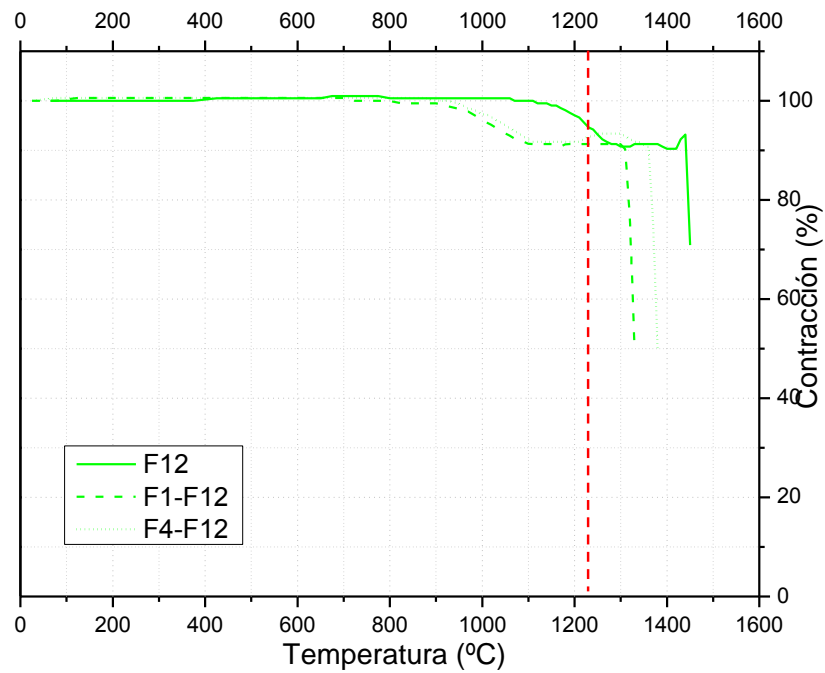


Figura 6.10. Diagramas de HSM la frita experimental F12 y de sus mezclas con las fritas fundentes F1 y F4.

En la Tabla 6.8 se recogen las temperaturas características de microscopía de calefacción de las fritas de la serie F-flogopita y sus mezclas. La adición de fritas fundentes ha disminuido considerablemente la temperatura de reblandecimiento con respecto a las fritas originales. En el caso de las composiciones F1-FE y F4-FE, esta disminución es de 250 y 290 °C, respectivamente. En las mezclas F1-F10 y F4-F10, la disminución es la misma en ambos casos (280 °C). La menor variación en la temperatura de reblandecimiento se produce en las mezclas con la frita F12 (180 y 140 °C en las mezclas F1-F12 y F4-F12, respectivamente), debido a que esta frita es la que inicialmente presenta el menor valor de T_R de toda la serie. Las temperaturas de reblandecimiento de las mezclas formuladas son claramente inferiores o muy próximas a 1210 °C, por lo que en principio, todas ellas se deberían adaptar fácilmente al ciclo de cocción que se seguirá posteriormente en la obtención de vidriados sobre soportes de gres porcelánico.

Tabla 6.8. Temperaturas características de HSM de las fritas de la serie F-flogopita y de sus mezclas con las fritas fundentes F1 y F4.

MUESTRA	Temperatura característica (°C)				
	Sinterización	Reblandecimiento	Esfera	Semiesfera	Fusión
FE	1420	1450	1480	1490	1510
F1-FE	1030	1140	1280	1340	1390
F4-FE	1170	1200	1330	1340	1360
F10	1400	1430	1480	1490	1510
F1-F10	1080	1150	1360	1370	1390
F4-F10	1080	1150	1370	1380	1420
F12	1330	1360	1450	1460	1480
F1-F12	1100	1190	1370	1380	1390
F4-F12	1120	1220	1390	1400	1410

En las Figuras 6.11 a 6.13 se muestran los diagramas de DSC (40 °C/min) de las mezclas de las fritas de la serie F-flogopita con las fritas fundentes F1 y F4. En cada gráfica se ha representado también el termograma correspondiente a las fritas originales (línea continua), con objeto de definir más fácilmente el efecto de la adición de fritas fundentes. Se observan tres efectos principales, comunes a todas las mezclas. Por un lado, la presencia de dos saltos endotérmicos, indicativos de la temperatura de transición vítrea de cada una de las fritas componentes de las mezclas. Este efecto es más evidente en las mezclas de las fritas más refractarias, en las que al ser necesario añadir más cantidad de frita fundente, hay menor diferencia entre las proporciones de fritas en las mezclas. En la

Figura 6.14 se muestra con mayor detalle este efecto en las mezclas de la frita F10. Por otro lado, en las curvas correspondientes a las mezclas aparecen picos exotérmicos indicativos a procesos de desvitrificación, pero de menor intensidad que en las fritas originales. Esto indica que, aunque en menor extensión, las mezclas de fritas seguirán siendo susceptibles de cristalizar durante un posterior proceso de cocción. Esta disminución es más evidente en las mezclas realizadas con la frita fundente F1, ya que al presentar menor temperatura de reblandecimiento, es necesario incorporarla a las mezclas en mayor proporción que la frita F4. De igual forma, la disminución en la intensidad de los picos exotérmicos es más acusada en las mezclas con la frita FE, que al ser la más refractaria de la serie, necesita la adición de un mayor porcentaje de fritas fundentes. Finalmente, otro efecto observado es el desplazamiento de los picos exotérmicos y endotérmicos, en la mayoría de los casos hacia temperaturas inferiores, siendo éste más notable en el caso de la formación de fases líquidas (100 – 150 °C).

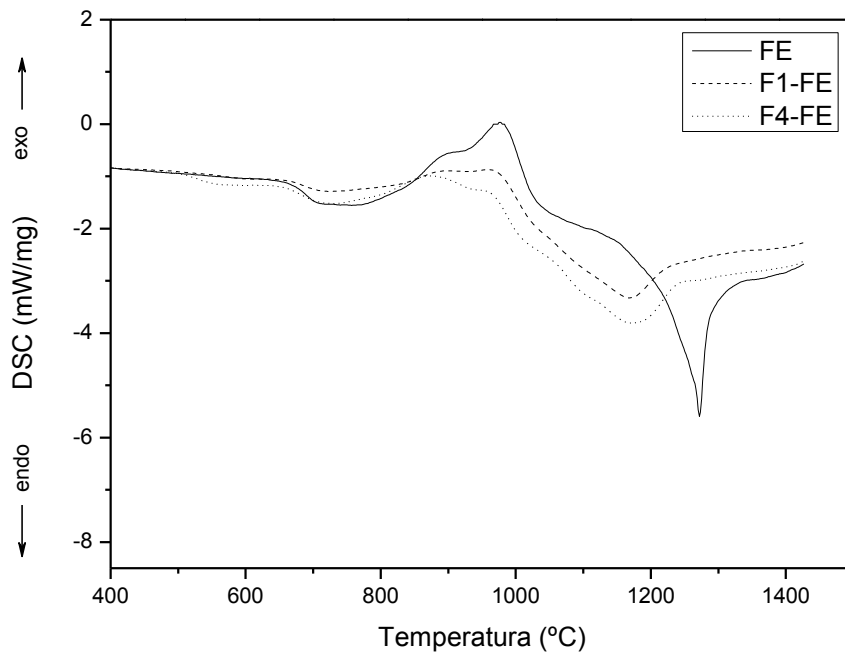


Figura 6.11. Termogramas de la frita experimental FE y de sus mezclas con las fritas fundentes F1 y F4.

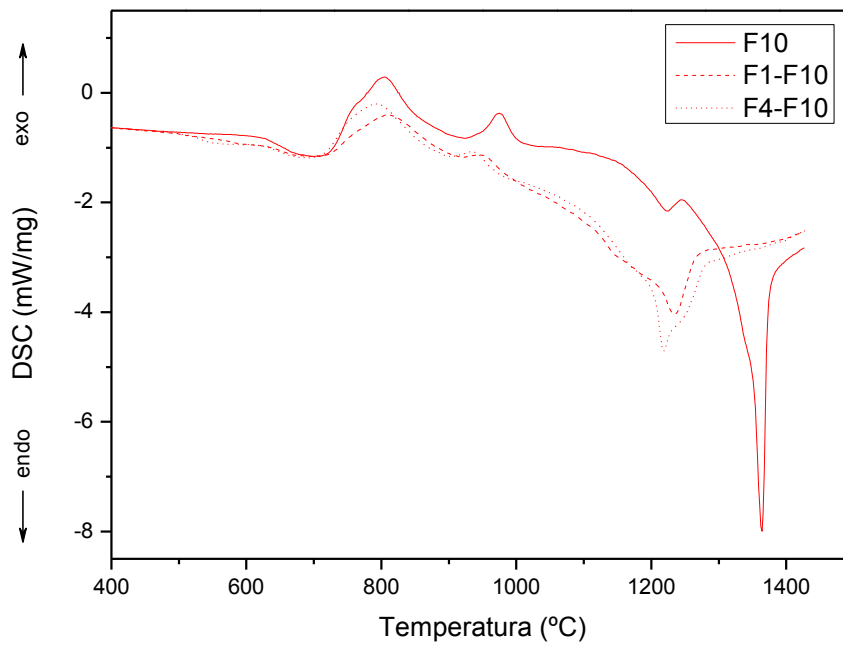


Figura 6.12. Termogramas de la frita experimental F10 y de sus mezclas con las fritas fundentes F1 y F4.

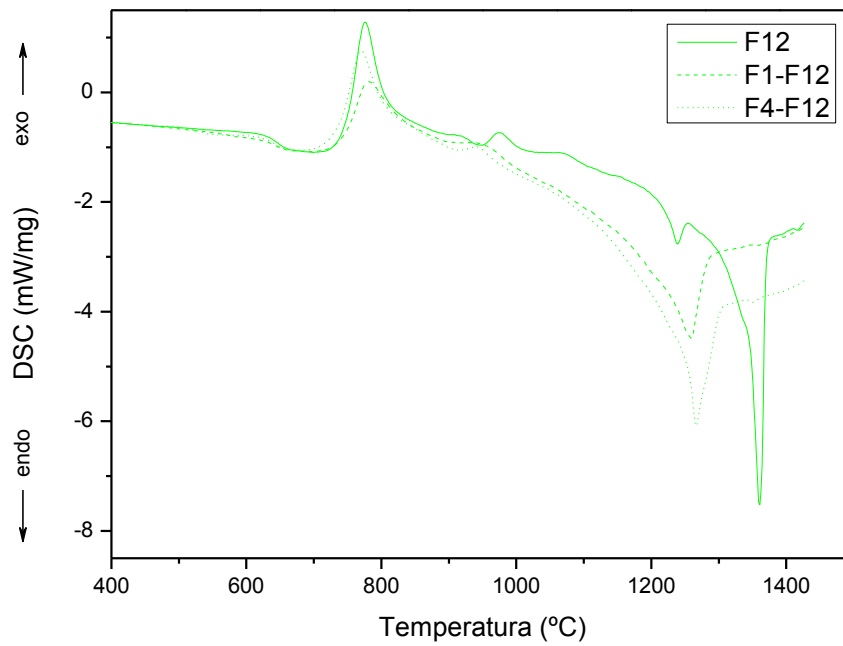


Figura 6.13. Termogramas de la frita experimental F12 y de sus mezclas con las fritas fundentes F1 y F4.

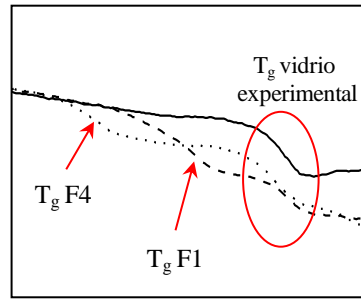


Figura 6.14. Detalle de la zona de T_g .

En las Figuras 6.15 a 6.18 se muestran las curvas de contracción-temperatura de las mezclas de fritas de la serie F-richterita con las fritas fundentes F1 y F4. En este caso, las variaciones en el perfil de contracción no son tan significativas como en las mezclas de las fritas de la serie F-flogopita. Esto es debido al menor requerimiento de fritas fundentes por parte de las fritas de la serie F-richterita para rebajar sus temperaturas de reblandecimiento hasta la temperatura de cocción de gres porcelánico (1210 °C). En general, la contracción de las mezclas comienza aproximadamente a la misma temperatura que la frita original, pero de forma un poco más pronunciada. Durante prácticamente todo el intervalo de temperaturas, la contracción de las mezclas se mantiene por debajo de las curvas correspondientes a las fritas originales, pero próximas a ellas. Además, el comienzo de la contracción más pronunciada, relacionada con la temperatura de reblandecimiento, en las mezclas se aproxima a 1210 °C, lo que hace pensar que probablemente se adapten bastante bien al ciclo de cocción de gres porcelánico.

En la Tabla 6.9 se recogen las temperaturas características de microscopía de calefacción de las fritas de la serie F-richterita y sus mezclas. De nuevo, se observa que la adición de fritas fundentes disminuye la temperatura de reblandecimiento de las mezclas con respecto a las fritas originales, aunque en este caso, la disminución no es tan pronunciada como en las mezclas de la serie F-flogopita debido al menor requerimiento de fritas fundentes por parte de las fritas de la serie F-richterita. De igual forma, al no presentar las fritas originales una variación significativa en sus temperaturas de reblandecimiento determinadas experimentalmente por HSM, tampoco se observan diferencias sustanciales en cuanto a la reducción en los valores de T_R de las mezclas con fritas fundentes. En general, la disminución media en las temperaturas de reblandecimiento de las mezclas es ~ 80 °C, de manera que, en todos los casos, $T_R \leq 1210$ °C, por lo todas ellas se deberían adaptar fácilmente al ciclo de cocción que se seguirá posteriormente en la obtención de vidriados sobre soportes de gres porcelánico.

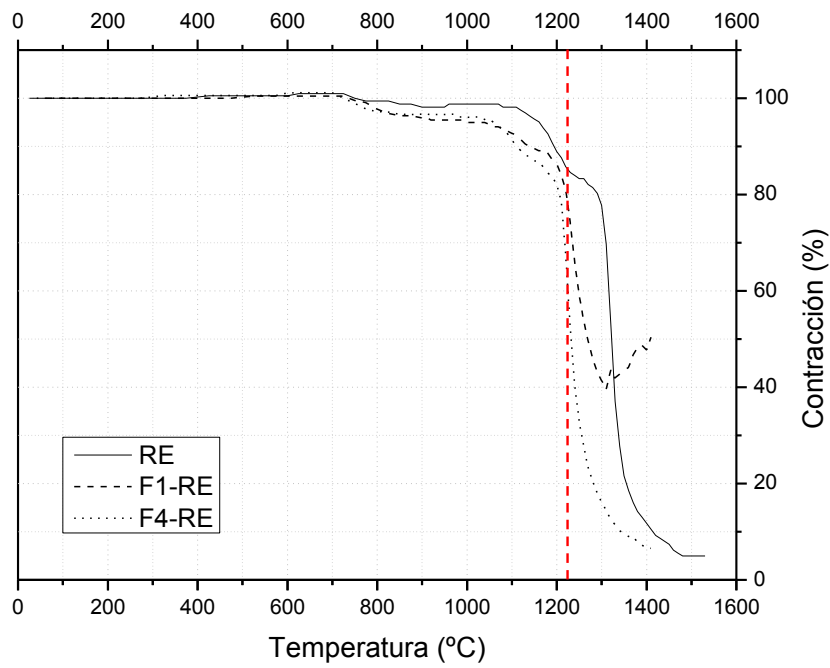


Figura 6.15. Diagramas de HSM la frita experimental RE y de sus mezclas con las fritas fundentes F1 y F4.

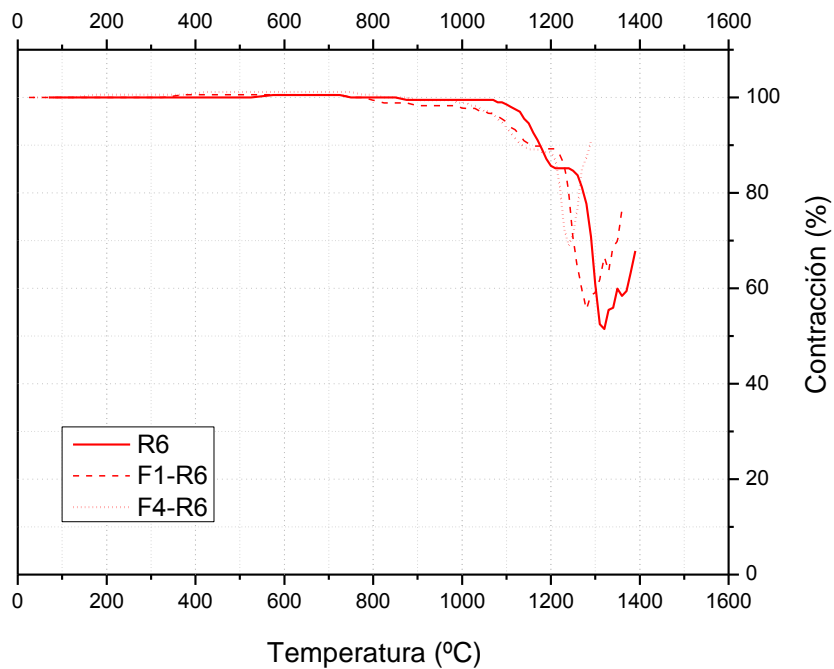


Figura 6.16. Diagramas de HSM la frita experimental R6 y de sus mezclas con las fritas fundentes F1 y F4.

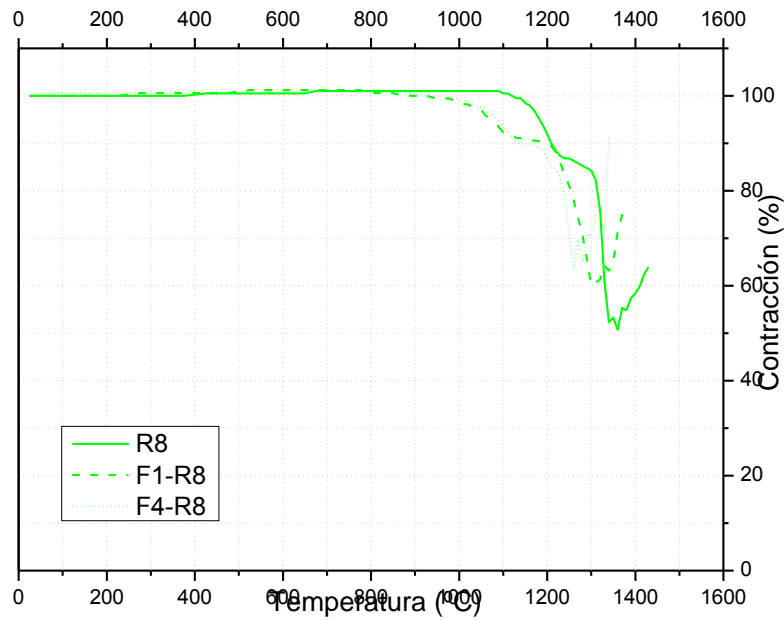


Figura 6.17. Diagramas de HSM la frita experimental R8 y de sus mezclas con las fritas fundentes F1 y F4.

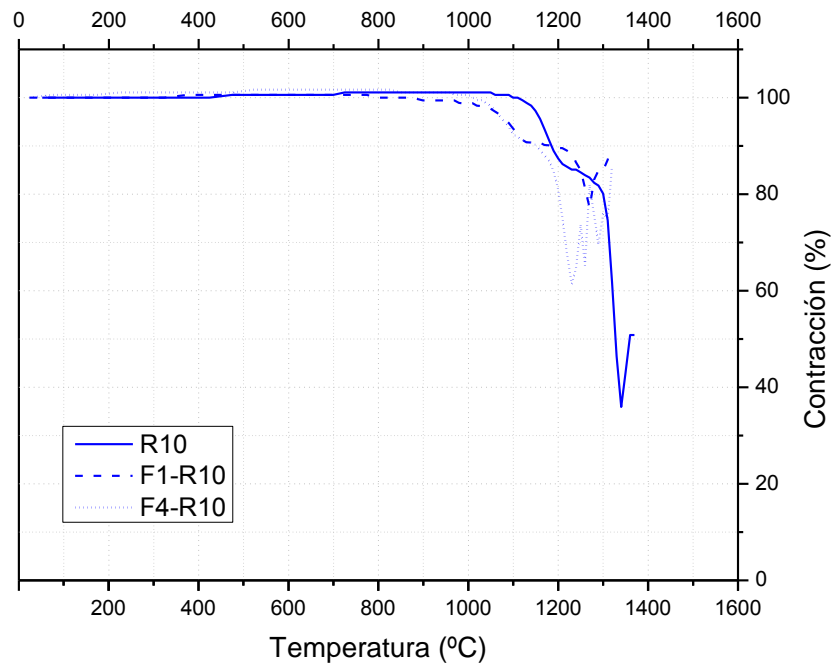


Figura 6.18. Diagramas de HSM la frita experimental R10 y de sus mezclas con las fritas fundentes F1 y F4.

Tabla 6.9. Temperaturas características de HSM de las fritas de la serie F-richterita y de sus mezclas con las fritas fundentes F1 y F4.

MUESTRA	Temperatura característica (°C)				
	Sinterización	Reblandecimiento	Esfera	Semiesfera	Fusión
RE	1220	1280	1320	1330	1370
F1-RE	1150	1200	1240	1280	1410
F4-RE	1170	1190	1230	1250	1290
R6	1210	1260	1290	1320	1380
F1-R6	1190	1210	1240	1280	1350
F4-R6	1150	1180	1230	1270	1330
R8	1260	1280	1320	1340	1390
F1-R8	1130	1180	1250	1310	1380
F4-R8	1140	1200	1250	1290	1370
R10	1260	1290	1320	1340	1410
F1-R10	1180	1200	1270	1310	1380
F4-R10	1150	1180	1220	1260	1330

En las Figuras 6.19 a 6.22 se muestran los diagramas de DSC (40 °C/min) de las mezclas de las fritas de la serie F-richterita con las fritas fundentes F1 y F4. En cada gráfica se ha representado también el termograma correspondiente a las fritas originales (línea continua), con objeto de definir más fácilmente el efecto de la adición de fritas fundentes. En esta serie, los termogramas de las mezclas con las fritas fundente son más similares a los de las fritas originales que en el caso de la serie de la F-flogopita. Este efecto se debe a que los porcentajes necesarios de fritas fundentes son menores (Tabla 6.7), por lo que su influencia en los termogramas se atenúa. Por esta misma razón, aunque los saltos endotérmicos correspondientes a las fritas fundentes son prácticamente imperceptibles a simple vista, si se amplía la escala de los termogramas, se consigue detectar las T_g de ambas fritas componentes.

Otro efecto que se repite es que los picos de cristalización de las mezclas presentan menor intensidad que los correspondientes a las fritas originales. Además, las muestras en las que se incorpora la frita F1 presentan siempre menor intensidad que las equivalentes con la frita F4. En este caso, al añadir menores cantidades de fritas fundentes, el efecto es menos acentuado y las temperaturas a las que alcanzan sus máximos de cristalización son prácticamente invariantes respecto de las de las correspondientes a las fritas originales. De igual forma, se observa un menor desplazamiento de los picos endotérmicos de fusión (~30 °C).

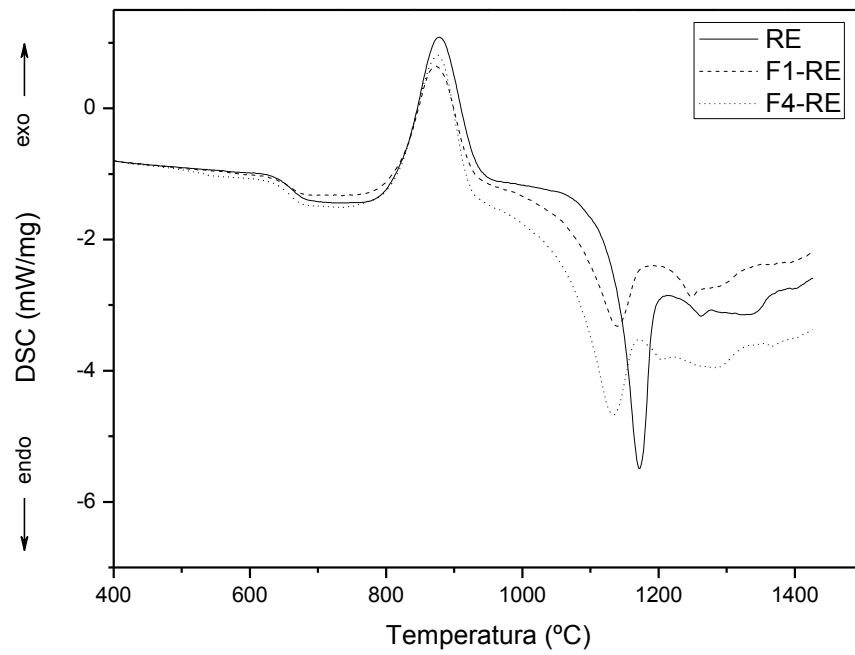


Figura 6.19. Termogramas de la frita experimental RE y de sus mezclas con las fritas fundentes F1 y F4.

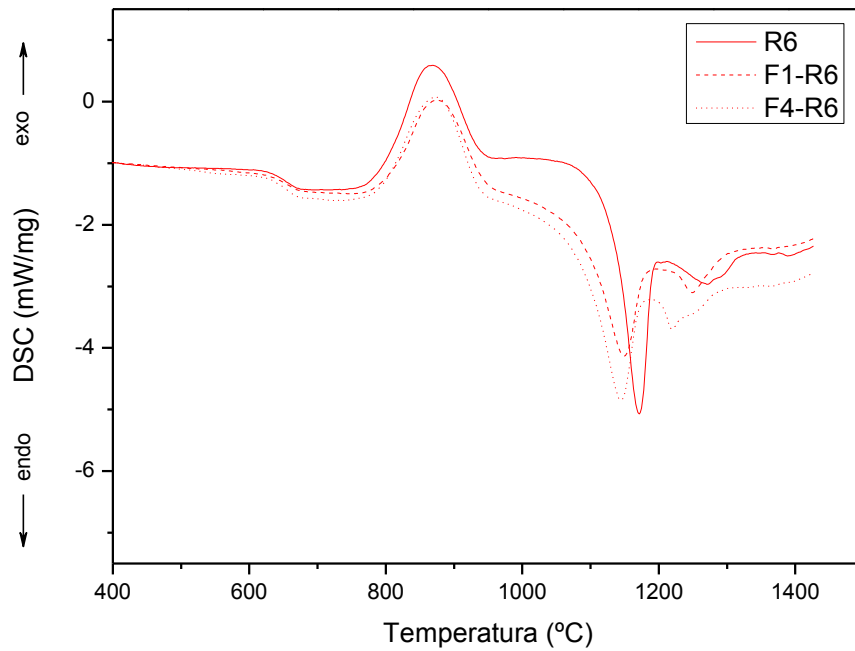


Figura 6.20. Termogramas de la frita experimental R6 y de sus mezclas con las fritas fundentes F1 y F4.

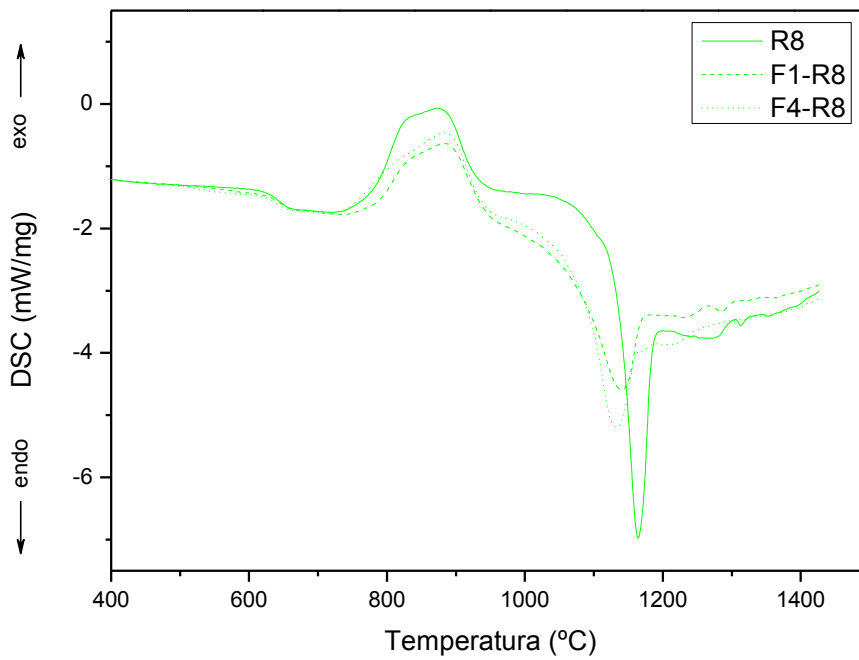


Figura 6.21. Termogramas de la frita experimental R8 y de sus mezclas con las fritas fundentes F1 y F4.

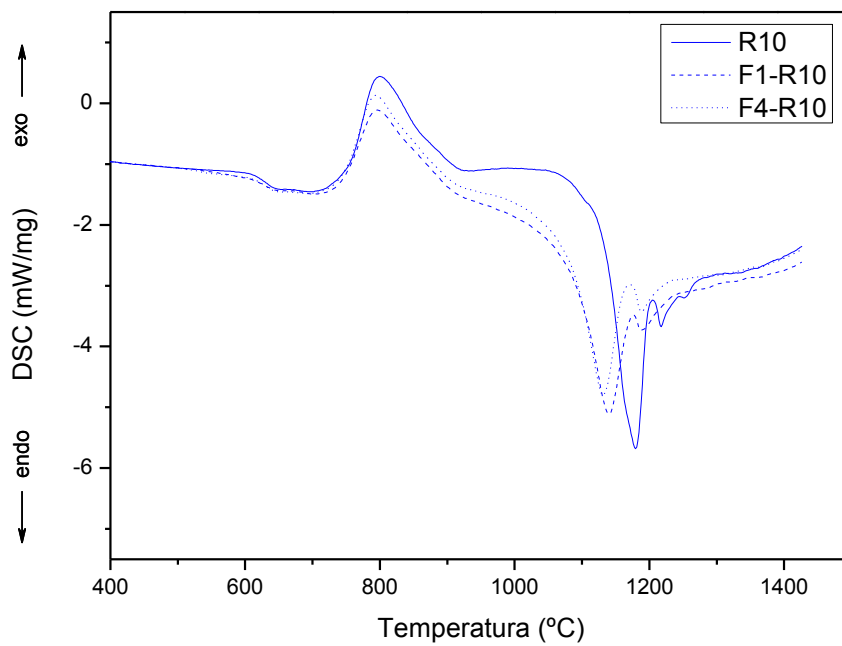


Figura 6.21. Termogramas de la frita experimental RE y de sus mezclas con las fritas fundentes F1 y F4.

6.3.2. Cristalización durante un ciclo de cocción rápida

Con el objeto de determinar las fases cristalinas que se pueden desarrollar durante un proceso de cocción rápida, las mezclas de fritas experimentales con las fritas fundentes F1 y F4 se sometieron a un proceso de fast-firing similar al utilizado al de gres porcelánico (Fig. 3.9). Para ello, se conformaron probetas cúbicas ($\sim 1 \text{ cm}^3$) mediante compactación en húmedo. En las Figuras 6.22 a 6.24 se muestran los difractogramas correspondientes a las mezclas de la serie F-flogopita. En la mezcla F1-FE sólo se detecta la presencia de forsterita tras el proceso de cocción. En el resto de muestras, tiene lugar además la cristalización de F-flogopita. Comparando los difractogramas de esta serie, se observa que la intensidad de los picos de cristalización de F-flogopita aumenta con el contenido en flúor de la frita experimental, y que las mezclas formuladas con la frita fundente F4 dan lugar a un mayor grado de cristalización de esta fase. Este resultado puede ser debido a la mayor proporción de frita experimental presente en las mezclas con la frita fundente F4. La intensidad de los picos de cristalización de forsterita muestra una tendencia similar, de manera que el grado de cristalización es ligeramente superior en las mezclas con la frita F4, y a su vez, aumenta al hacerlo el contenido en flúor en la frita experimental. En cuanto al fondo amorfo residual de los difractogramas, no se observan diferencias significativas a lo largo de la serie.

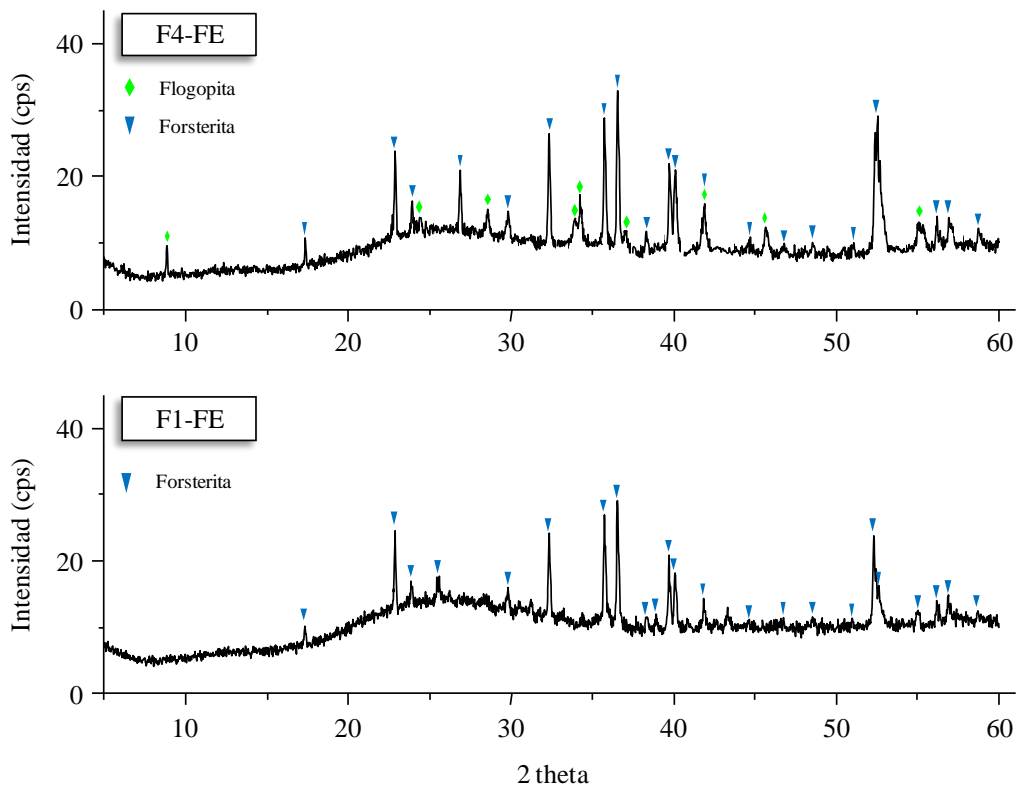


Figura 6.22. Difractogramas de las mezclas de fritas F1 y F4 con la frita experimental FE.

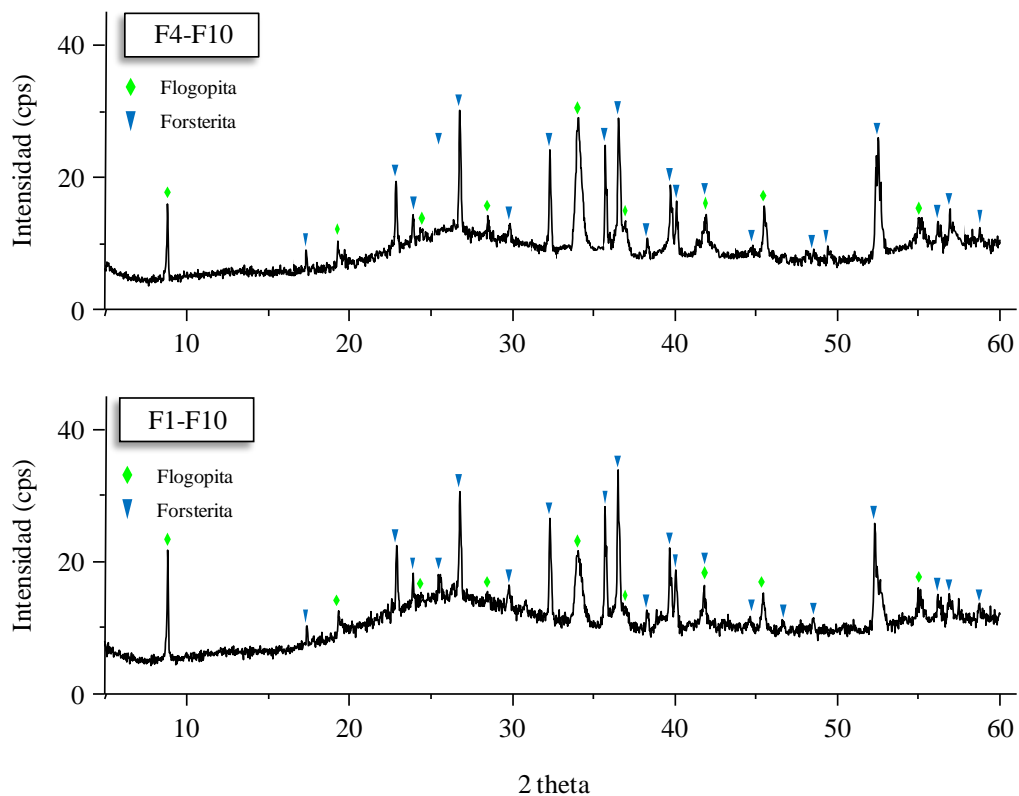


Figura 6.23. Difractogramas de las mezclas de fritas F1 y F4 con la frita experimental F10.

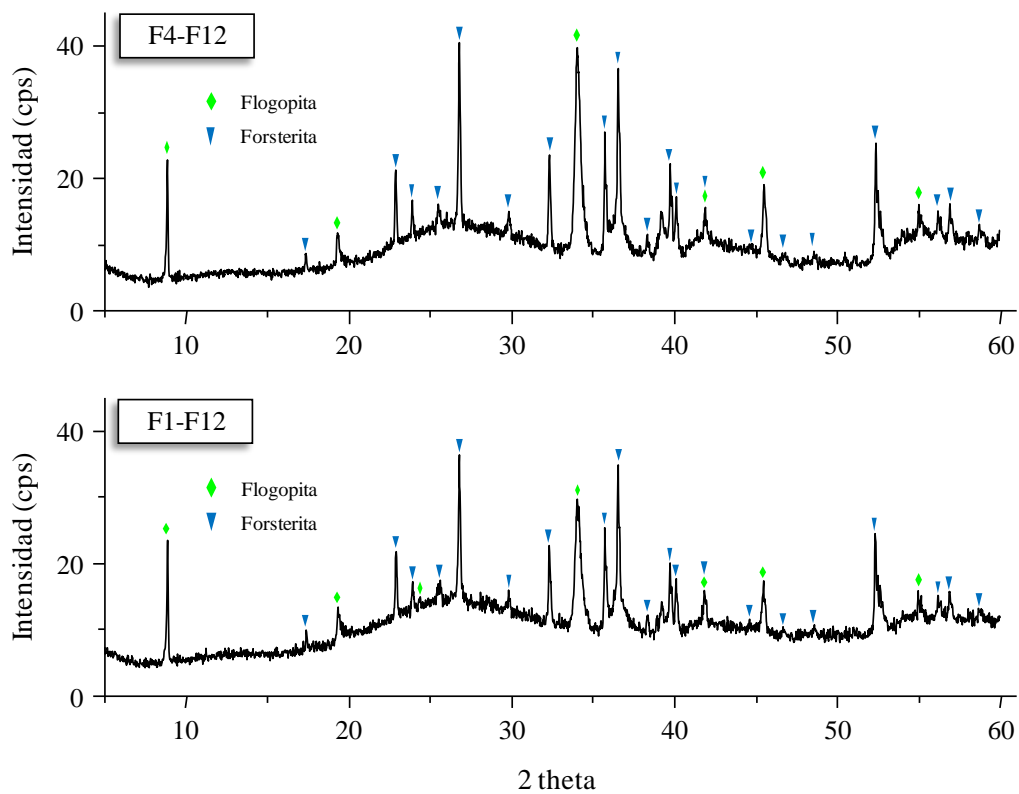


Figura 6.24. Difractogramas de las mezclas de fritas F1 y F4 con la frita experimental F12.

Si se comparan estos difractogramas con los mostrados en la Fig. 6.5, correspondientes a la cristalización de fritas las fritas experimentales de la serie F-flogopita tras el mismo proceso de cocción rápida, se observan dos diferencias fundamentales: en el caso de las mezclas de fritas no se detectan las fases cordierita ni espinela y además, los difractogramas presentan un fondo amorfo de mayor intensidad.

Los difractogramas correspondientes a las mezclas de vidrios experimentales de la serie F-richterita con las fritas fundentes F1 y F4 se muestran en las Figuras 6.25 a 6.28. Si se compara con los difractogramas correspondientes a la cristalización de fritas las fritas experimentales de la serie F-richterita tras el mismo proceso de cocción rápida (Fig. 6.6), se observa que en este caso, la adición de las fritas fundentes promueve el desarrollo de nuevas fases cristalinas, de manera que se detecta la formación de diópsido (PDF 72-1497) y enstatita (PDF 11-0273). El diópsido se encuentra en los difractogramas de mezclas de fritas excepto las que contienen la frita R10. La intensidad de los picos de difracción de diópsido en la frita R6 es ligeramente superior que en las mezclas con la frita RE, mientras que en las mezclas con la frita R8 la intensidad de dichos picos disminuye considerablemente. La fase enstatita se detecta en los difractogramas de todas las mezclas, excepto en las que contienen la frita RE y en la mezcla F4-R10. La intensidad de sus picos de difracción es siempre mayor en las mezclas con la frita fundente F1, siendo la muestra F1-R10 la que da lugar a la mayor cristalización de enstatita. En cuanto a la cristalización de forsterita y F-richterita, ambas fases se detectan en los difractogramas de todas las mezclas. En las Figs. 6.25-6.28 no se observa una influencia clara de la naturaleza de la frita fundente sobre la intensidad de cristalización de forsterita, siendo las mezclas F4-R10 y las que contienen la frita R8 las que dan lugar a un mayor desarrollo de esta fase. En cuanto a la fase F-richterita, las mezclas que contienen la frita F1 presentan, en general, mayor intensidad de difracción. Sin embargo, en las mezclas con la frita R8 ocurre lo contrario, de forma que la muestra F4-R8 presenta mayor intensidad que la F1-R8, siendo a su vez la composición que da lugar al máximo desarrollo de F-richterita de toda la serie. Por último, la fase mica detectada tras el proceso de cocción rápida de las fritas R8 y R10 (Fig. 6.6), también se advierte en los difractogramas correspondientes a sus mezclas con las fritas fundentes (Figs. 6.27 y 6.28), observándose la máxima intensidad de difracción en la muestra F1-R10.

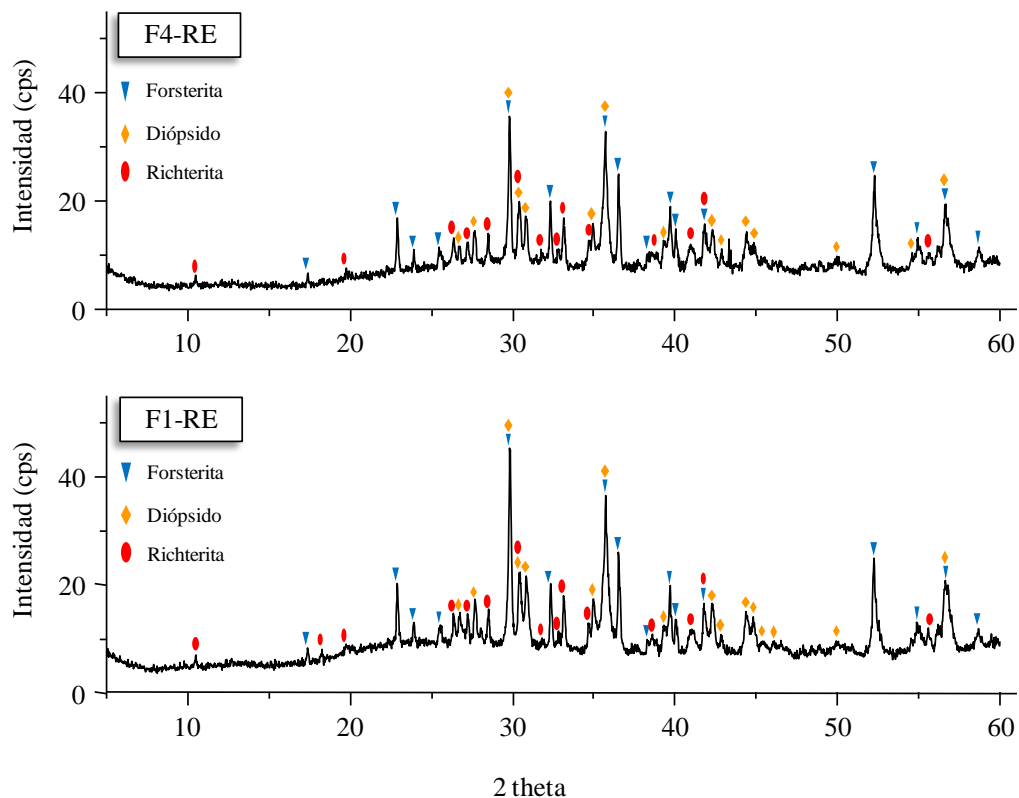


Figura 6.25. Difractogramas de las mezclas de fritas F1 y F4 con la frita experimental RE.

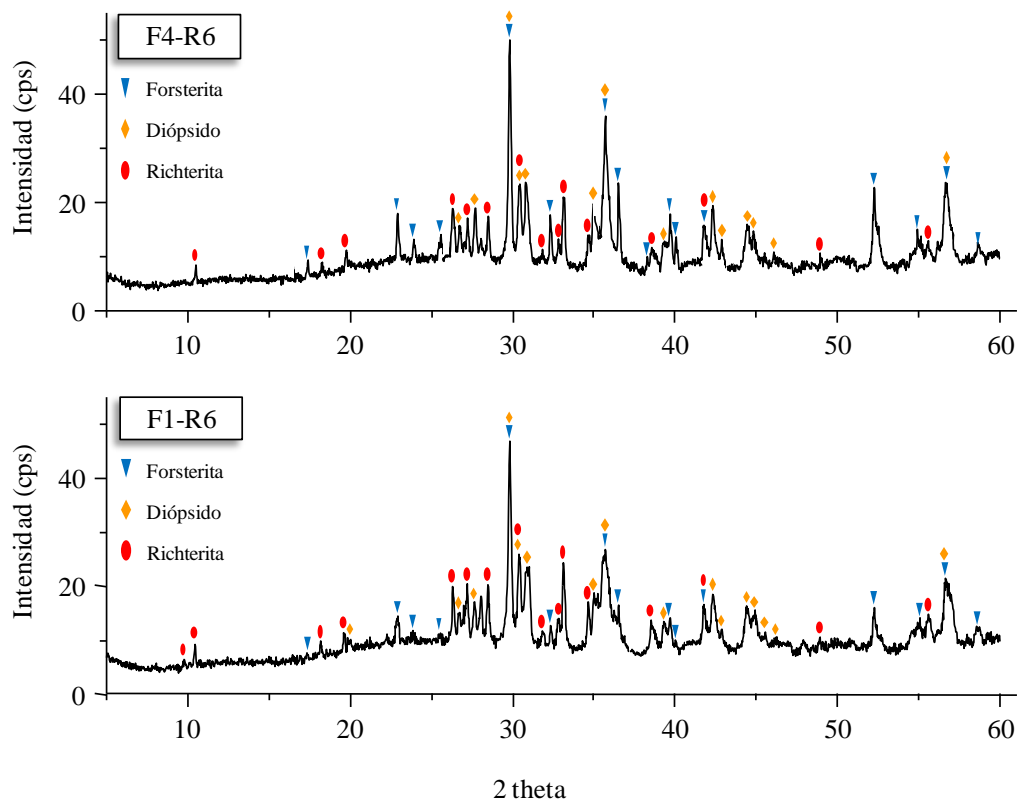


Figura 6.26. Difractogramas de las mezclas de fritas F1 y F4 con la frita experimental R6.

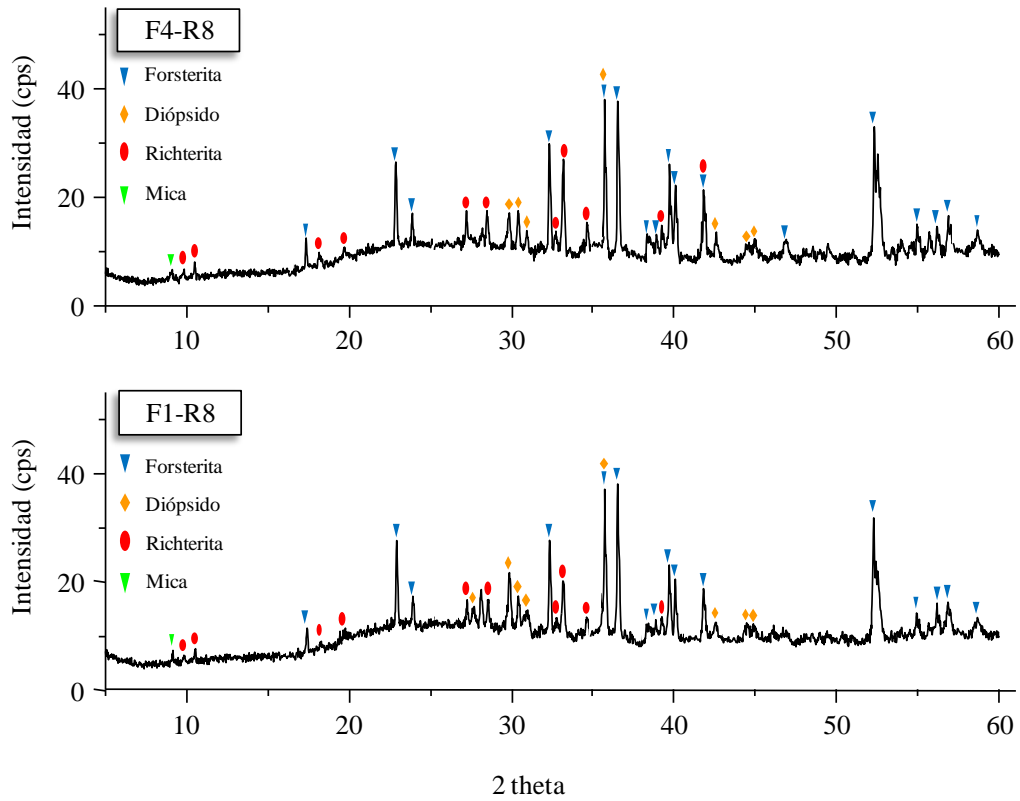


Figura 6.27. Diffractogramas de las mezclas de fritas F1 y F4 con la frita experimental R8.

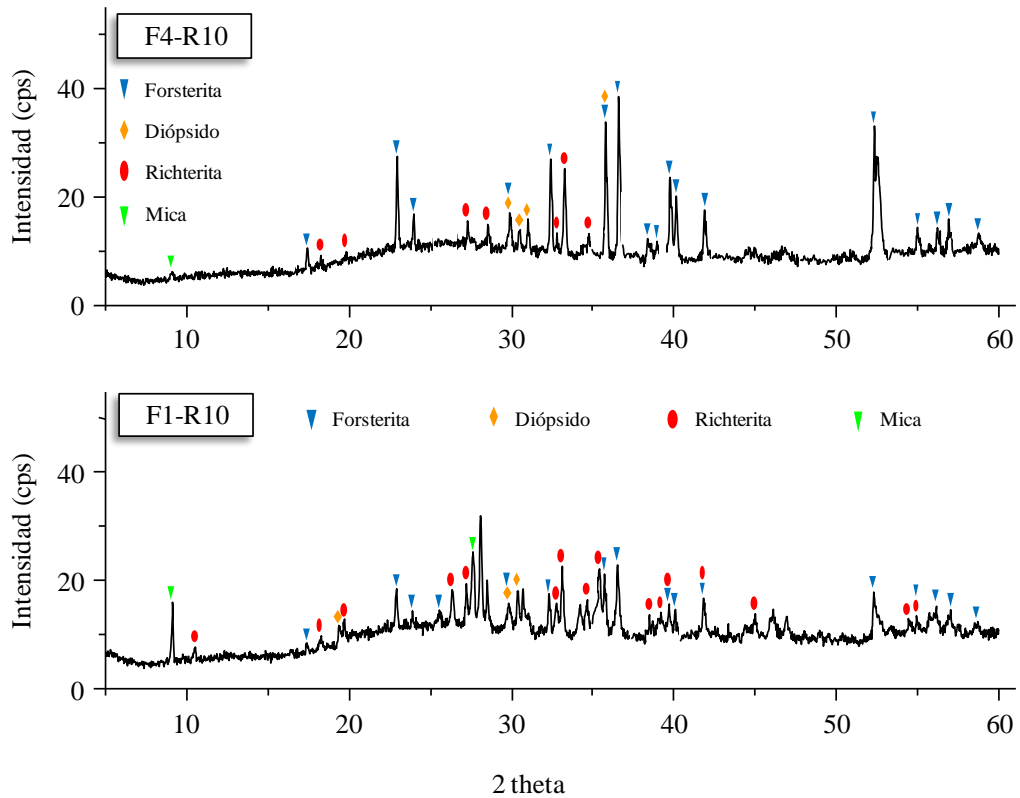


Figura 6.28. Diffractogramas de las mezclas de fritas F1 y F4 con la frita experimental R10.

7. Desarrollo y caracterización de vidriados vitrocerámicos

Como se ha comentado en el Capítulo 6, debido a la elevada refractariedad de las fritas de las series flogopita y richterita, ha sido necesario realizar mezclas con fritas fundentes para adecuar sus temperaturas de reblandecimiento al proceso de cocción rápida utilizado en la industria para la fabricación de baldosa cerámica. Con objeto de emplear la máxima cantidad posible de fritas experimentales, se optó por su aplicación sobre soportes de gres porcelánico, cuya temperatura de cocción (1200-1220 °C) es superior a la de gres convencional.

7.1. Ensayos previos de cocción

7.1.1. Cocción de fritas FE y RE depositadas en forma de barbotina

Para verificar que las fritas experimentales no eran por sí solas adecuadas para el desarrollo de vidriados vitrocerámicos sobre soporte de gres porcelánico, se llevó a cabo una prueba preliminar de cocción con las fritas de composición estequiométrica de cada serie. Para ello, se prepararon barbotinas compuestas por 1 g de frita y 1,25 g de agua, que se depositaron sobre soportes de gres porcelánico similares a los empleados en la industria, utilizando para ello un molde circular de 3,5 cm de diámetro. Los soportes con los recubrimientos de barbotinas se dejaron secar al aire durante ~ 30 minutos y posteriormente en estufa a 80 °C durante varias horas. En la Figura 7.1 se puede observar el aspecto de las barbotinas aplicadas tras la etapa de secado. Para cada frita, las muestras se prepararon por duplicado para probar dos ciclos de cocción rápida con temperatura máxima y duración total de ciclo diferentes (Tabla 7.1).

Estas cocciones previas se llevaron a cabo en un horno de rodillos localizado en las instalaciones del *Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici-Consiglio Nazionale delle Ricerche* (ISTEC-CNR, Faenza, Italia). En las Figuras 7.2 a 7.4 se muestran fotografías tomadas durante el proceso de cocción. Este tipo de horno simula, a escala de laboratorio, el ciclo de cocción industrial empleado en la fabricación de baldosa cerámica. Los rodillos de alúmina giran a una velocidad predeterminada, y sobre ellos se desplazan las plaquetas que se van a cocer. Las muestras entran en la cámara de precalentamiento a través de la abertura del túnel de cocción (Fig. 7.3), donde se alcanza una temperatura de ~ 900 °C. A continuación, las plaquetas pasan a la cámara propiamente dicha, donde se someten a la temperatura máxima de cocción, en este caso 1210 y 1220 °C.

Finalmente, antes de la salida del horno (Fig. 7.4) hay una zona de enfriamiento, donde las muestras se mantienen a una temperatura ligeramente inferior a 500 °C.

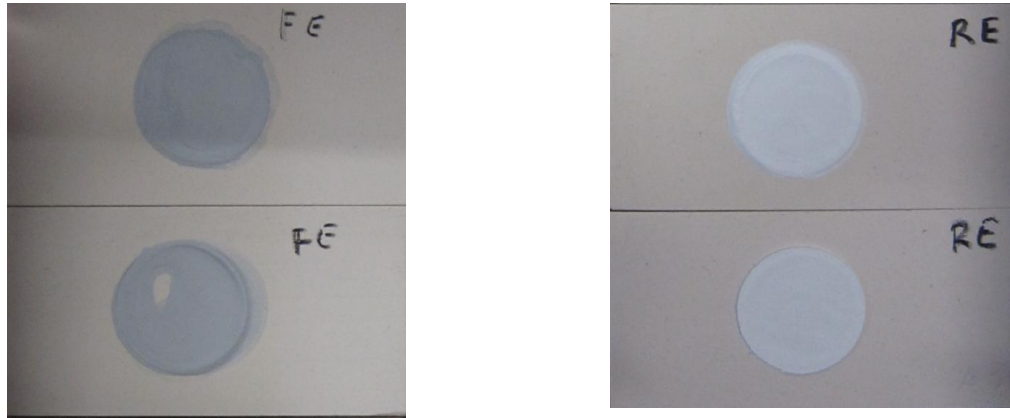


Figura 7.1. Soportes de gres porcelánico recubiertos con barbotinas de las fritas FE y RE (antes de la cocción).

Tabla 7.1. Ciclos ensayados en las pruebas previas de cocción de soportes de gres porcelánico recubiertos con barbotinas de las fritas FE y RE.

Nº Ciclo	Tª máxima alcanzada (°C)		Duración (min)
	Programador	Efectiva	
1	1230	1210	51
2	1240	1220	62



Figura 7.2. Horno de rodillos utilizado en las pruebas previas de cocción de soportes de gres porcelánico recubiertos con barbotinas de las fritas FE y RE.

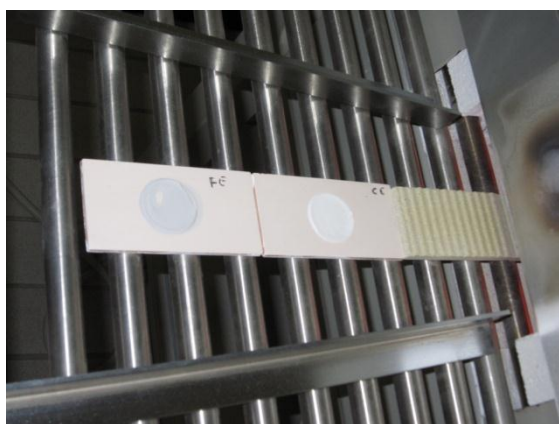


Figura 7.3. Entrada de las plaquetas en el horno.



Figura 7.4. Salida de las plaquetas del horno.

En la Figura 7.5 se muestran las plaquetas estudiadas, antes y después del ciclo de cocción, en la que se puede observar el cambio de aspecto sufrido por los recubrimientos durante el proceso. A simple vista, los vidriados RE presentan una superficie más homogénea y mejor sinterizada que los vidriados FE, lo que se puede correlacionar con la mayor proximidad de la temperatura de reblandecimiento de la frita RE (1280 °C) a las temperaturas de permanencia ensayadas.

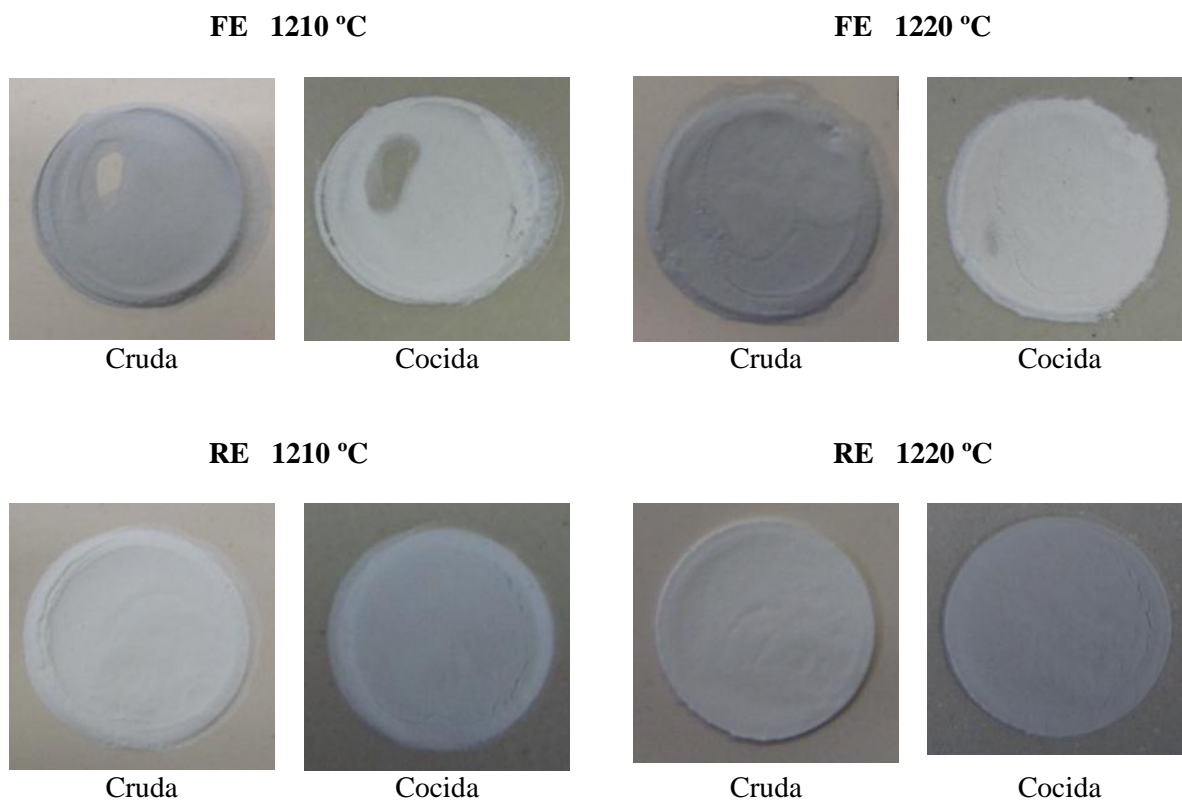


Figura 7.5. Aspecto de los recubrimientos obtenidos a partir de las fritas FE y RE, antes y después de los ensayos de cocción rápida.

7.1.2. Estudio superficial de los vidriados por microscopía óptica

La Figura 7.6 muestra fotografías obtenidas por microscopía óptica, a 40 y 114 aumentos, de la frita FE aplicada como barbotina sobre soportes de gres porcelánico y sometida a los dos ciclos de cocción experimentados. Estos vidriados presentan un aspecto compacto pero heterogéneo, con rugosidad superficial, más evidente en la muestra cocido a mayor temperatura (1220 °C).

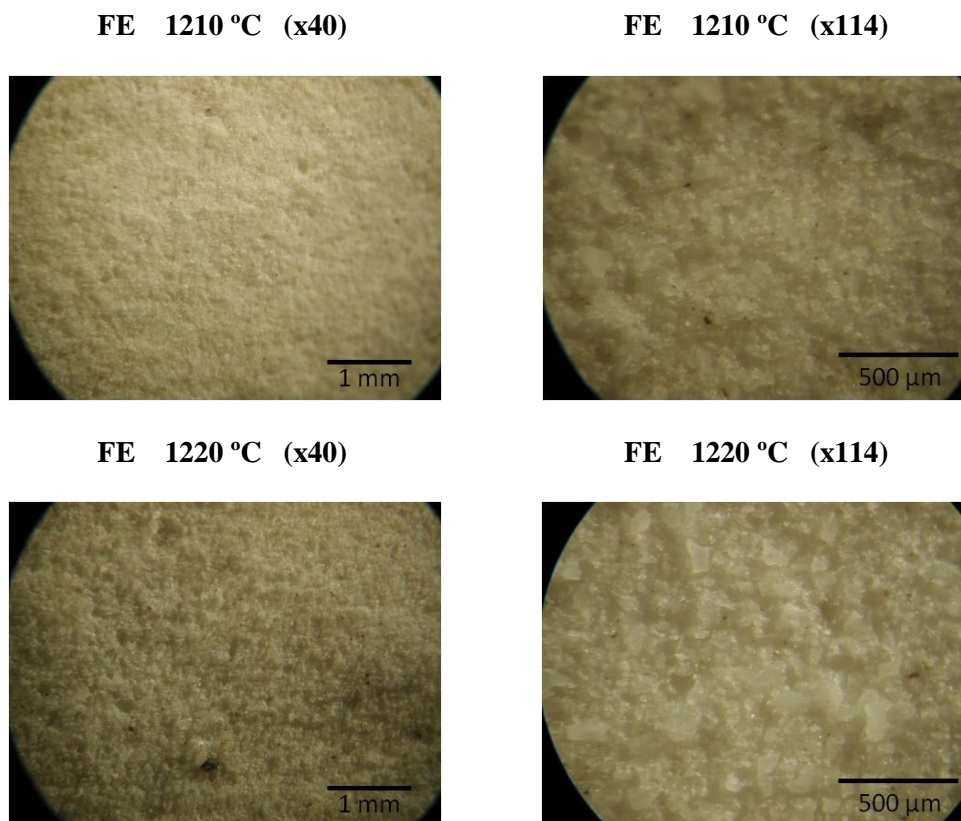


Figura 7.6. Fotografías obtenidas por microscopía óptica de la frita FE aplicada como barbotina sobre soporte de gres porcelánico y sometida a dos ciclos de cocción diferentes.

En la Figura 7.7 se muestran las fotografías de microscopía óptica de la superficie de los vidriados obtenidos a partir de la frita RE. Estos vidriados presentan menor rugosidad que los correspondientes a la frita FE. Sin embargo, en su superficie aparecen irregularidades con forma de surco, que indican que estas muestras están sinterizadas pero sin haber llegado a reblandecer por completo.

Por tanto, los resultados del análisis superficial de los vidriados FE y RE confirman la necesidad de adicionar fritas fundentes a las fritas experimentales con objeto de rebajar sus

temperaturas de reblandecimiento y optimizar el proceso de sinterización de las partículas de vidrio durante la cocción de la baldosa cerámica.

Por otra parte, en las Figuras 7.6 y 7.7 no se aprecian diferencias significativas en el aspecto de los vidriados cocidos a las diferentes temperaturas ensayadas, por lo que se optó por realizar los ensayos posteriores de aplicabilidad de mezclas de fritas a la temperatura de permanencia de 1210 °C.

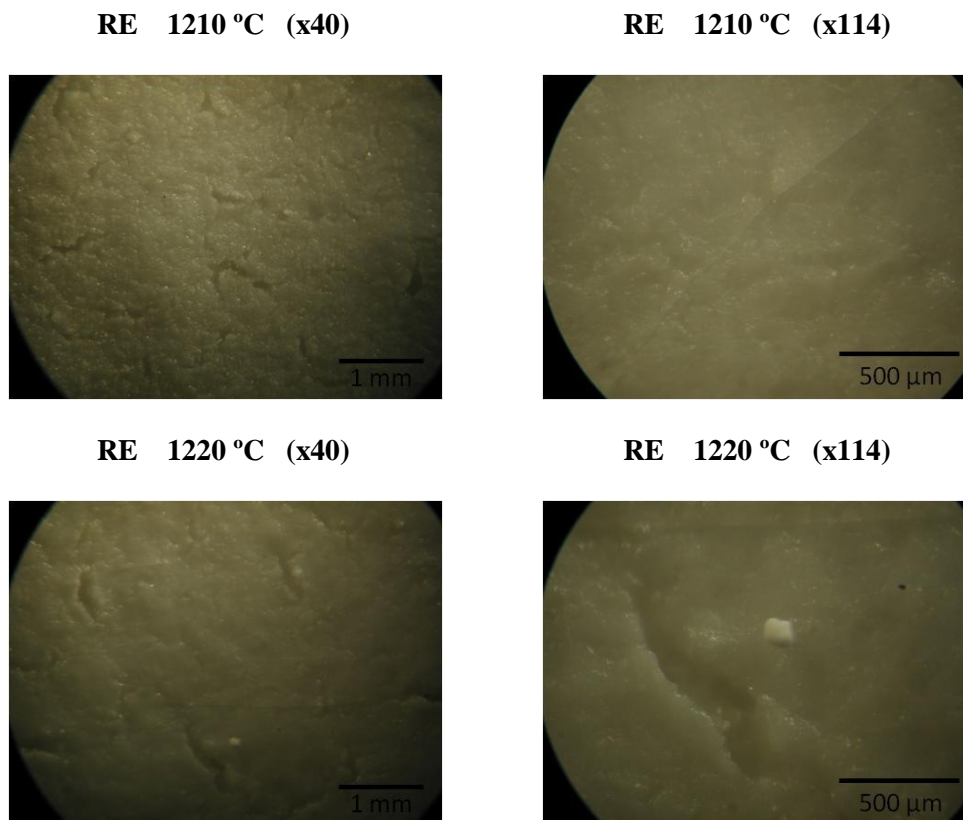


Figura 7.7. Fotografías obtenidas por microscopía óptica de la frita RE aplicada como barbotina sobre soporte de gres porcelánico y sometida a dos ciclos de cocción diferentes.

7.2. Obtención de vidriados vitrocerámicos

A partir de las fritas experimentales de las series flogopita y richterita y de las fritas fundentes F1 y F4 se prepararon mezclas siguiendo las proporciones especificadas en las Tablas 6.6 y 6.7. Estas mezclas se aplicaron sobre soportes de gres porcelánico, siguiendo el procedimiento descrito en el Apdo. 7.1.1. Además, también se prepararon plaquetas recubiertas únicamente con las fritas fundentes F1 y F4.

La cocción de las baldosas se llevó a cabo en dos hornos diferentes. Por una parte, las plaquetas recubiertas con las fritas fundentes y con las mezclas preparadas con las fritas estequiométricas se cocieron en un horno eléctrico con elementos calefactores en la parte superior e inferior y en todos sus laterales (ISTEC). Por otra parte, la cocción del resto de plaquetas de cada serie se realizó en un horno eléctrico con calefacción únicamente en dos de sus laterales (IETcc). En todos los casos se siguió el ciclo de cocción especificado en la Fig. 3.9.

La Figura 7.8 muestra el aspecto de los vidriados obtenidos a partir de las fritas fundentes. Se observa que ambos presentan una apariencia homogénea, transparente y brillante. Durante el proceso de cocción, el vidriado F1 se retrae ligeramente, mientras que el F4, más fundente, se extiende sobre la superficie del soporte, resultando en un recubrimiento de menor espesor que el F1.

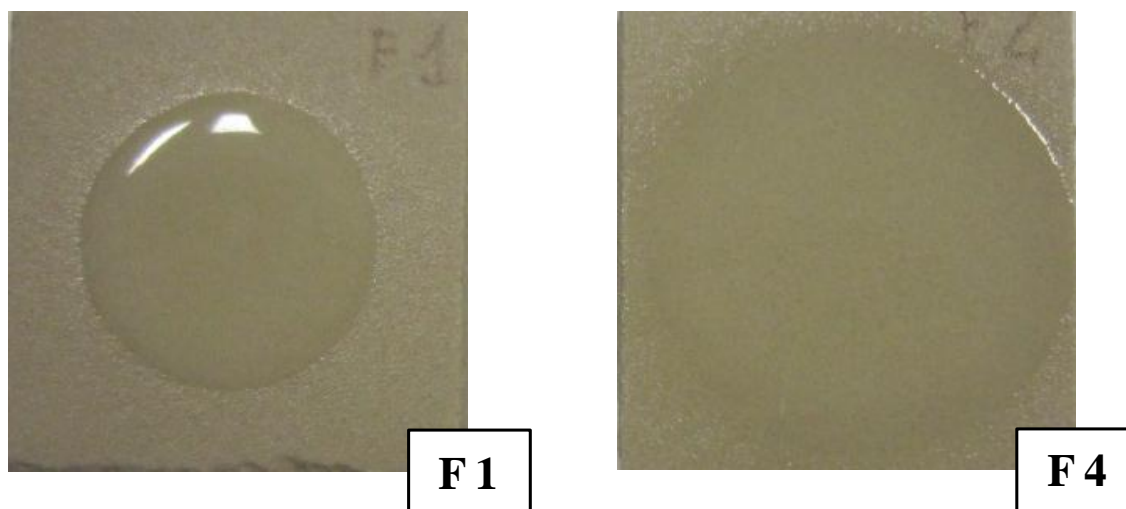


Figura 7.8. Aspecto de los vidriados obtenidos sobre soportes de gres porcelánico a partir de las fritas fundentes F1 y F4.

Las Figuras 7.9 y 7.10 muestran el aspecto de los vidriados preparados a partir de mezclas de las fritas fundentes con las fritas experimentales de composición estequiométrica (FE y RE). El aspecto de los vidriados resultantes es, a simple vista, mucho mejor que el de sus equivalentes sin la adición de las fritas F1 y F4 (Fig. 7.5). En general, éstos son más compactos, están mejor sinterizados y presentan superficies más lisas y bordes más redondeados. La contracción del soporte de gres porcelánico y de los vidriados es similar, con un valor de $\sim 10\%$, sin que se observe retracción de los vidriados.

En las Figuras 7.11 y 7.12 se muestra el aspecto de los vidriados obtenidos a partir de las mezclas del resto de fritas experimentales de las series flogopita y richterita, respectivamente. Se

observa que la apariencia de estos vidriados difiere de los obtenidos a partir de las mezclas de fritas estequiométricas. En los soportes se detectan grietas debidas a microfisuras que, en algunos casos, se extienden hacia los vidriados. Estas fisuras están producidas por el proceso de corte del soporte de gres porcelánico original, que se divide en pequeñas plaquetas de tamaño adecuado a las dimensiones del molde empleado para depositar la barbotina. Este fenómeno no afecta al vidriado en sí, puesto que la rotura es anterior al reblandecimiento de la mezcla.

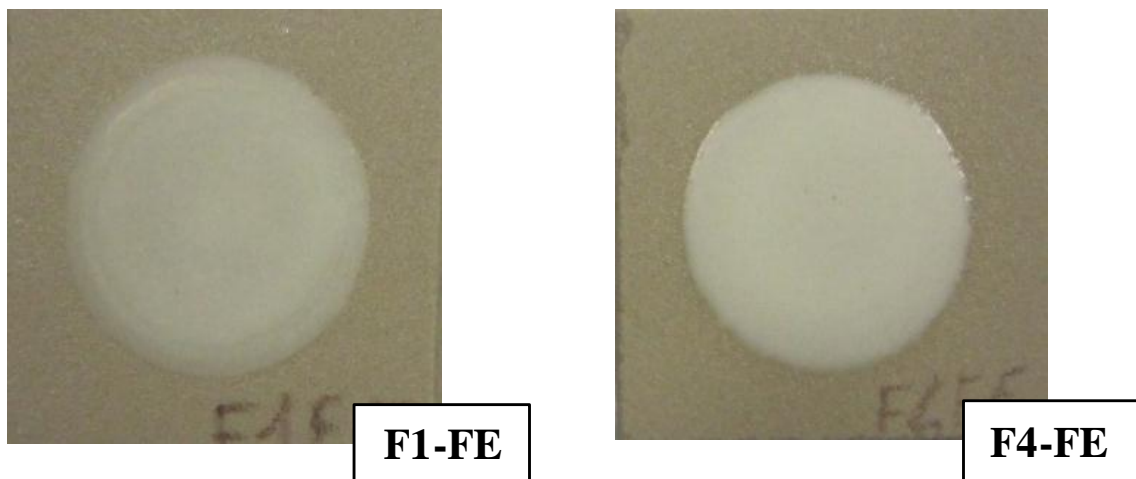


Figura 7.9. Aspecto de los vidriados obtenidos sobre soportes de gres porcelánico a partir de las mezclas de fritas F1-FE y F4-FE.

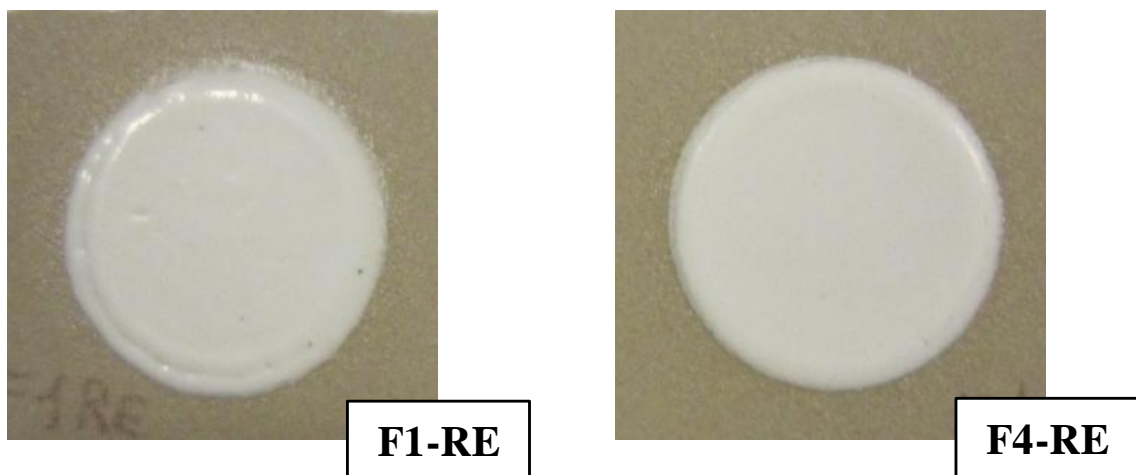


Figura 7.10. Aspecto de los vidriados obtenidos sobre soportes de gres porcelánico a partir de las mezclas de fritas F1-RE y F4-RE.

También se observa la aparición de un cerco alrededor del vidriado que no se apreciaba en las plaquetas anteriores. Este efecto puede ser causado por las diferencias en las características (tamaño de la cámara del horno, posición de las resistencias o base donde se apoyan las plaquetas) de los hornos de cocción utilizados, especialmente a la ausencia de elementos calefactores en las partes superior e inferior del horno utilizado en la cocción de estas plaquetas (IETcc), que origina un gradiente de temperatura dentro de la cámara. En todos los casos, el soporte de gres porcelánico contrae ~10 %, mientras que los vidriados lo hacen entre un 20 y un 30 %. Alrededor de los vidriados se observan zonas de retracción con restos de barbotina que ha quedado adherida a la superficie de la plaqueta. En estas regiones se forman surcos, aunque este efecto no es igual de pronunciado en todas las muestras. En cualquier caso, la retracción observada no tendría mayor influencia en las características superficiales de los vidriados, y se podría evitar mediante el empleo de un horno más apropiado.

El aspecto superficial de los vidriados que contienen las fritas F10 y F12 es heterogéneo (Fig. 7.11). El vidriado F1-F10 presenta una superficie completamente arrugada y mate, mientras que en el vidriado F4-F10 el aspecto final es más liso, aunque rugoso por los bordes, quedando éstos ligeramente por encima del resto de la superficie. Los vidriados obtenidos a partir de la frita experimental F12 son, a simple vista, menos irregulares, con menor rugosidad y bordes menos redondeados que los preparados con la frita F10. Ambos vidriados (F1-F12 y F4-F12) presentan una superficie mate y con pequeños grumos en su superficie.

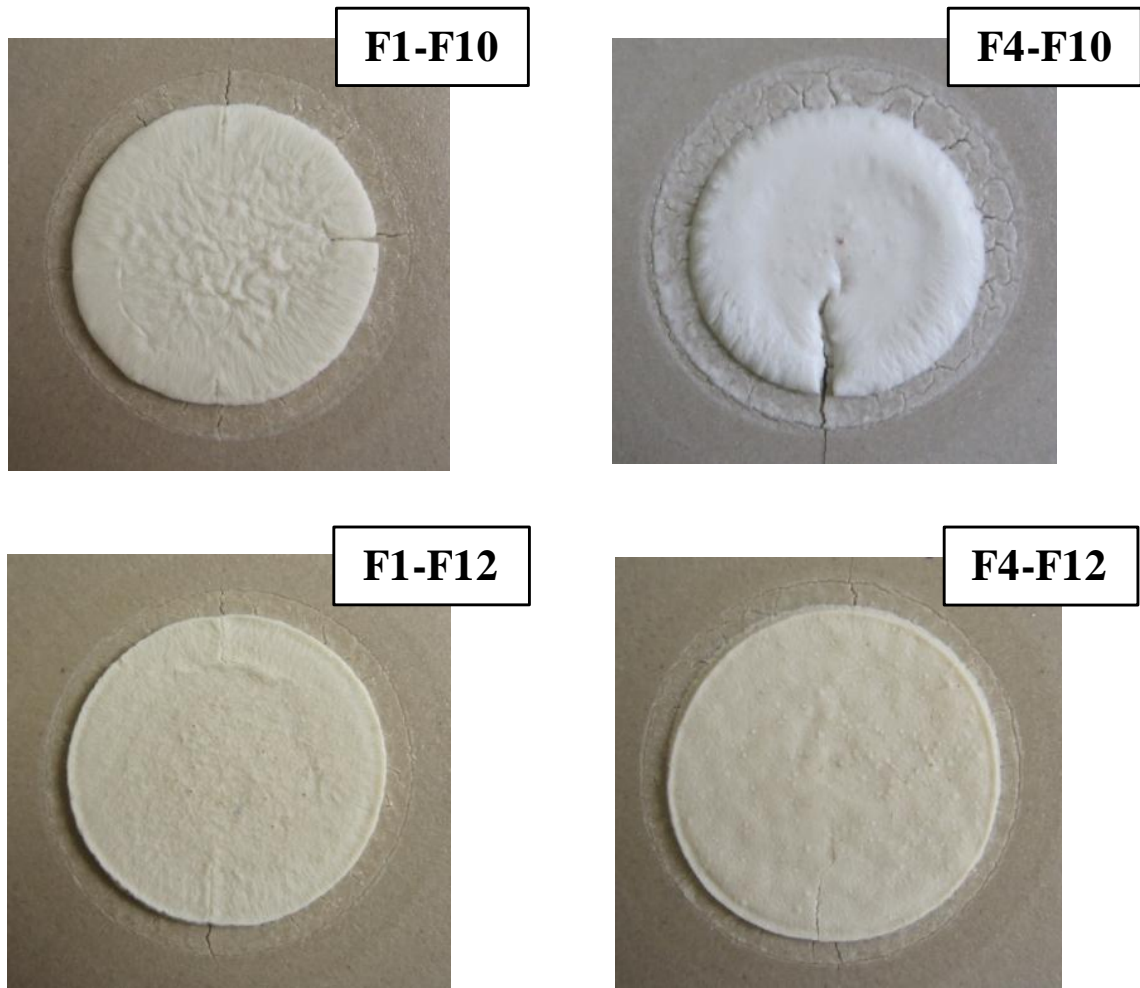


Figura 7.11. Aspecto superficial de los vidriados obtenidos a partir de las fritas experimentales F10 y F12.

Los vidriados obtenidos a partir de la frita experimental R6 (Fig. 7.12) son compactos y muy homogéneos. El vidriado F1-R6 presenta una superficie brillante, mientras que la del vidriado F4-R6 es satinada, quedando en ambos los bordes más elevados que el resto de la superficie.

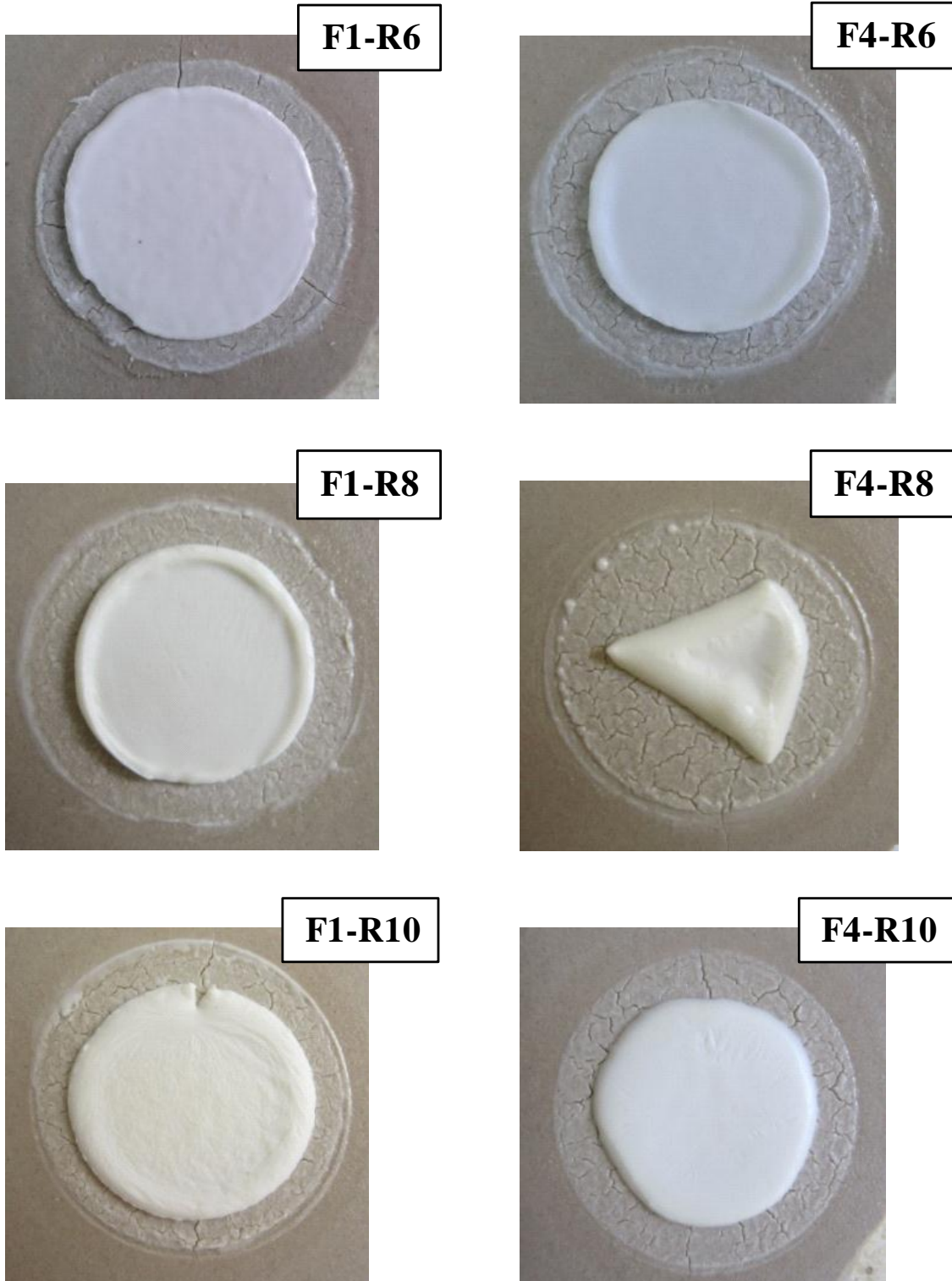


Figura 7.12. Aspecto superficial de los vidriados obtenidos a partir de las fritas experimentales R6, R8 y R10.

Durante la cocción, el vidriado F4-R6 experimenta una mayor retracción que el F1-R6. El aspecto del vidriado F1-R8 es similar al del vidriado F4-R6, pero con los bordes más redondeados y con pequeñas rugosidades en su superficie.

En cambio, el resultado de la cocción del vidriado F4-R8 es completamente diferente al resto; la retracción ha sido extraordinariamente elevada, hasta el punto de quedar con forma de sector circular. La superficie resultante es compacta y satinada, con los bordes redondeados, un poco más elevados y brillantes que la superficie central.

El vidriado F1-R10 presenta una superficie compacta y mate con rugosidades. El espesor en el borde es ligeramente superior, disminuyendo de forma progresiva hacia la región central. El vidriado F4-R10 es de aspecto satinado y homogéneo en su mayor parte, exceptuando unas ligeras rugosidades. El borde es redondeado y de igual espesor que el resto del vidriado.

En cualquier caso, se puede afirmar que las irregularidades observadas en la superficie son principalmente debidas a limitaciones tecnológicas. Hay que tener en cuenta que éstos son ensayos a escala de laboratorio, las barbotinas se aplicaron manualmente y no se ha añadido ningún aditivo para optimizar la reología de las suspensiones.

7.3. Caracterización de los vidriados

7.3.1. Estudio superficial de los vidriados por microscopía óptica

En las Figuras 7.13 y 7.14 se muestran las fotografías obtenidas por microscopía óptica (x114) de los vidriados obtenidos a partir de la frita FE aplicados sobre soportes de gres porcelánico, junto con las correspondientes a las fritas FE (ya mostrada en la Fig. 7.6), F1 y F4 por separado. De esta manera se puede visualizar fácilmente el efecto que produce la adición de fritas fundentes a la frita experimental FE.

Las diferencias de aspecto superficial de las fritas F1 y FE son bastante evidentes (Fig. 7.13). La primera posee una elevada cantidad de poros internos (porosidad cerrada) y una superficie lisa y brillante, mientras que la segunda exhibe una superficie rugosa y opaca, debido a su elevada cristalinidad. La mezcla de ambas en el vidriado F1-FE da como resultado una disminución de la porosidad respecto de la frita F1, y de la rugosidad superficial respecto de la frita FE. A estos aumentos, el aspecto de las fritas F1 y F4 presenta bastantes similitudes. Sin embargo, el vidriado F4-FE (Fig. 7.14) desarrolla menor cantidad de poros. De igual forma, su rugosidad superficial es menor que la correspondiente a la frita FE por sí sola.

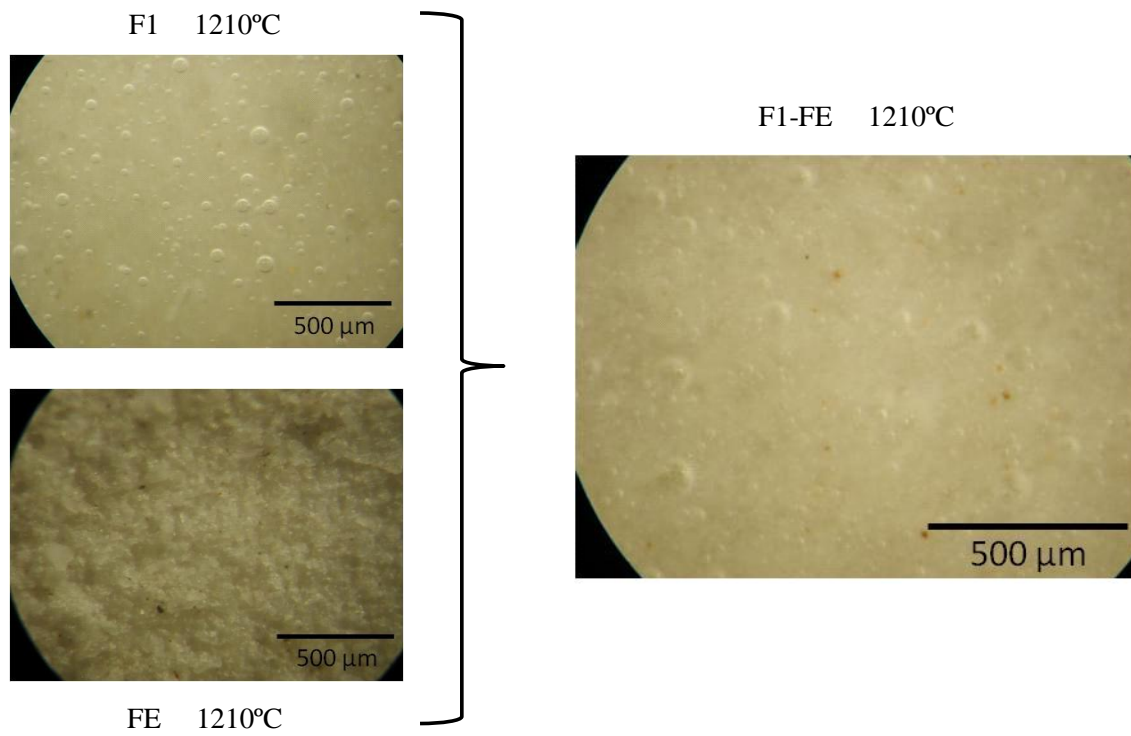


Figura 7.13. Fotografías obtenidas por microscopía óptica (x114) de los vidriados obtenidos a partir de las fritas F1 y FE por separado y del vidriado F1-FE.

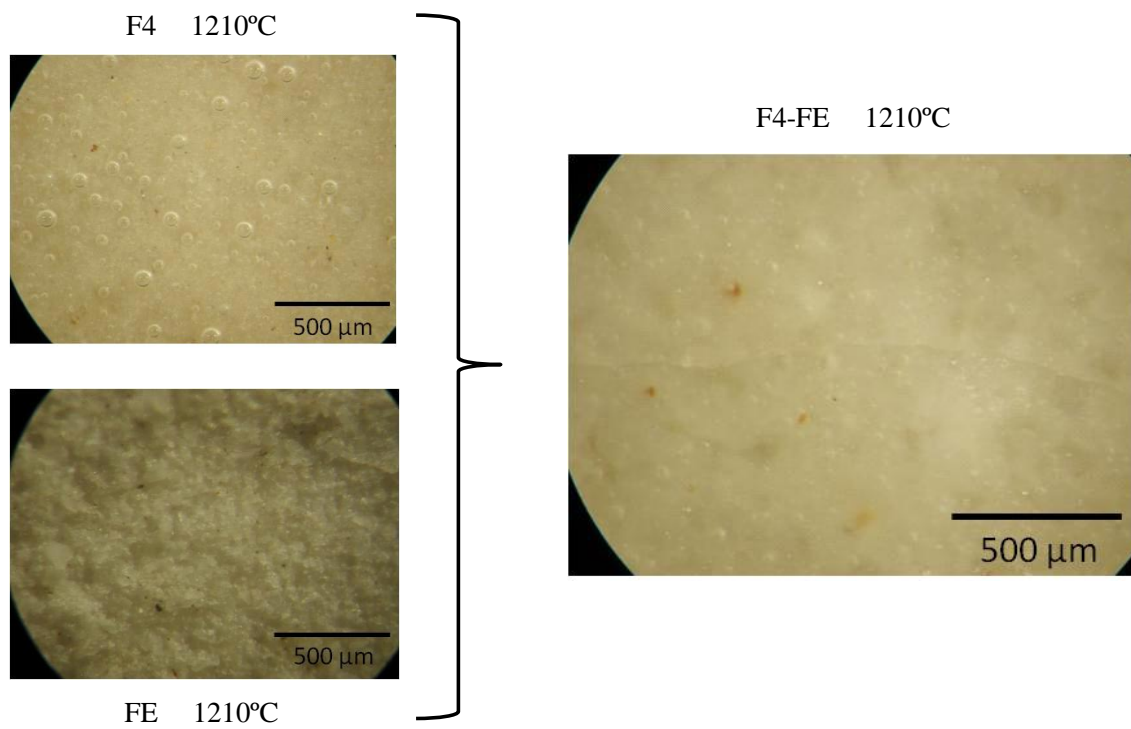


Figura 7.14. Fotografías obtenidas por microscopía óptica (x114) de los vidriados obtenidos a partir de las fritas F4 y FE por separado y del vidriado F4-FE.

En las Figuras 7.15 y 7.16 se muestran las fotografías obtenidas por microscopía óptica (x114) de los vidriados obtenidos a partir de la frita RE aplicados sobre soportes de gres porcelánico, junto con las correspondientes a las fritas RE (ya mostrada en la Fig. 7.7), F1 y F4 por separado.

En este caso, se observan menores diferencias de aspecto entre los vidriados obtenidos a partir de la frita RE y los desarrollados a partir de su mezcla con las fritas fundentes F1 y F4. Esto es debido a que, al ser la frita RE menos refractaria que la FE, necesita menor proporción de fritas fundentes para adecuar la temperatura de reblandecimiento de la mezcla de fritas a la del ciclo de cocción del gres porcelánico. No obstante, la pequeña cantidad de fritas fundentes añadidas dan lugar a un leve aumento del brillo superficial de los vidriados F1-RE y F4-RE y a un ligero suavizado del relieve de sus superficies, pero no provoca cambios sustanciales respecto del vidriado RE, que presenta un aspecto más compacto y homogéneo que el vidriado FE.

En todos los casos, la adición de fritas fundentes mejora la sinterizabilidad de las fritas FE y RE, su aspecto superficial y, probablemente, sus propiedades tecnológicas.

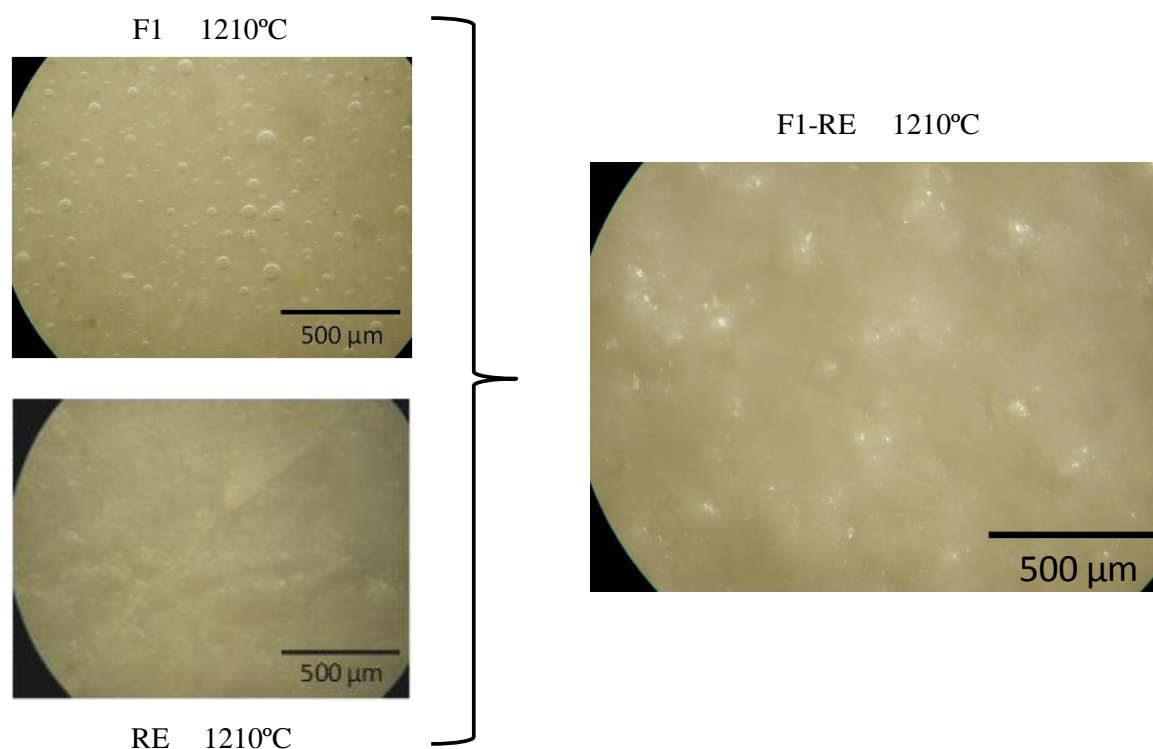


Figura 7.15. Fotografías obtenidas por microscopía óptica de los vidriados F1 y RE por separado y del vidriado F1-RE.

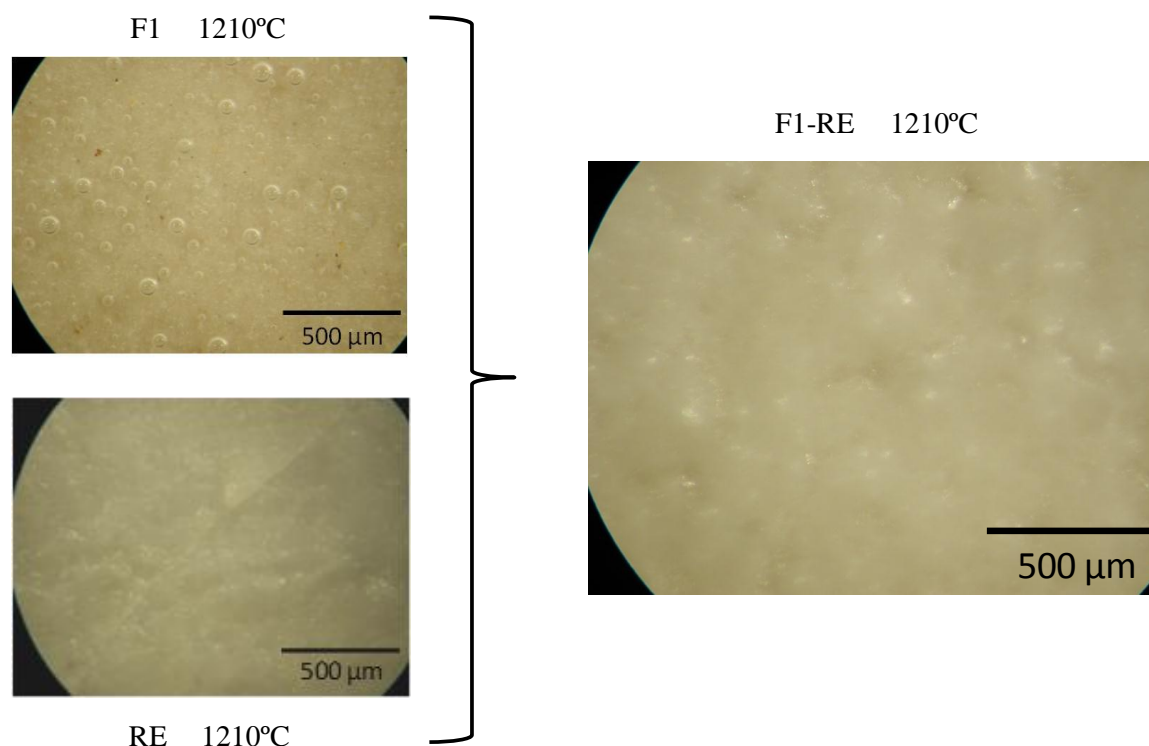


Figura 7.16. Fotografías obtenidas por microscopía óptica de los vidriados F4 y RE por separado y del vidriado F4-RE.

7.3.2. Estudio mineralógico de la superficie de los vidriados

Para determinar las fases cristalinas que se desarrollan superficialmente en los vidriados, se realizaron difractogramas de dichas superficies, colocando las plaquetas directamente en el difractómetro, sin ninguna preparación previa. La Figura 7.17 muestra los difractogramas de la superficie de los vidriados obtenidos a partir de las fritas fundentes F1 y F4, que exhiben el halo característico de materiales amorfos, sin ningún pico de difracción.

En las Figuras 7.18 a 7.20 se recogen los difractogramas superficiales de los vidriados obtenidos a partir de las mezclas de fritas fundentes con las experimentales de la serie F-flogopita. La única fase cristalina identificada en la superficie de todos los vidriados de esta serie es forsterita (Mg_2SiO_4 , PDF 72-0296). En el difractograma correspondiente al vidriado F1-F10 se observan dos picos a $2\theta = 20,01^\circ$ y $2\theta = 25,77^\circ$. Estos picos no han podido ser asociados a ninguna fase cristalina compatible con la composición química del vidriado (Tabla 6.6). Por tanto, deben estar originados por algún tipo de contaminación superficial localizada puntualmente en el área en que se ha realizado el análisis difractométrico.

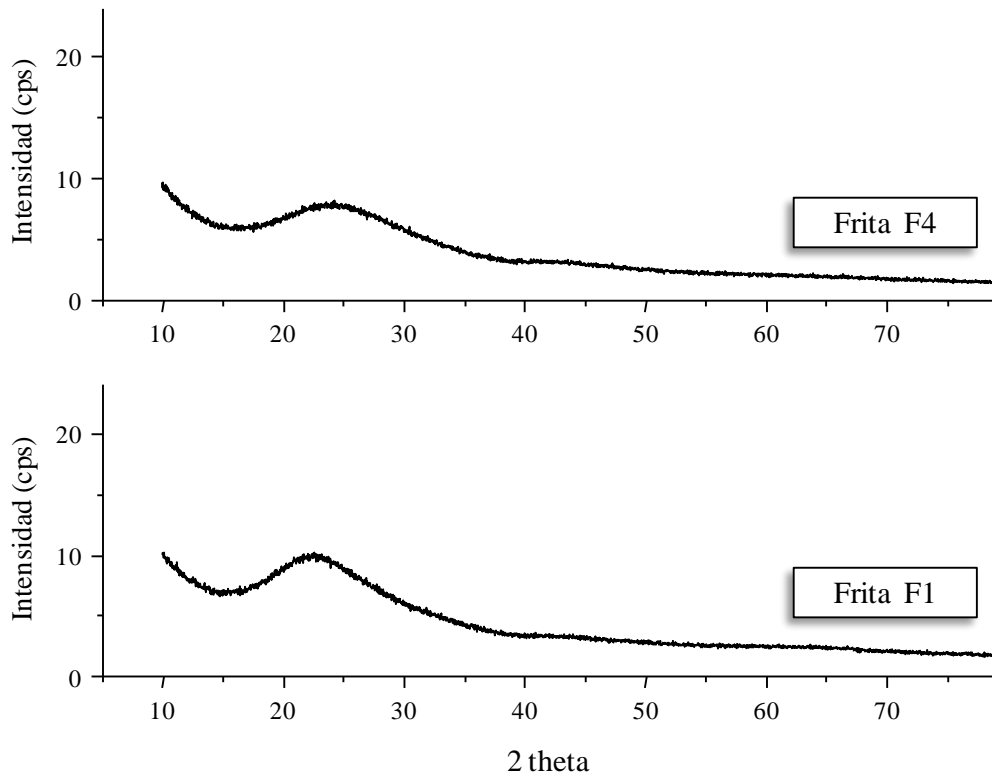


Figura 7.17. Diffractogramas superficiales de los vidriados F1 y F4.

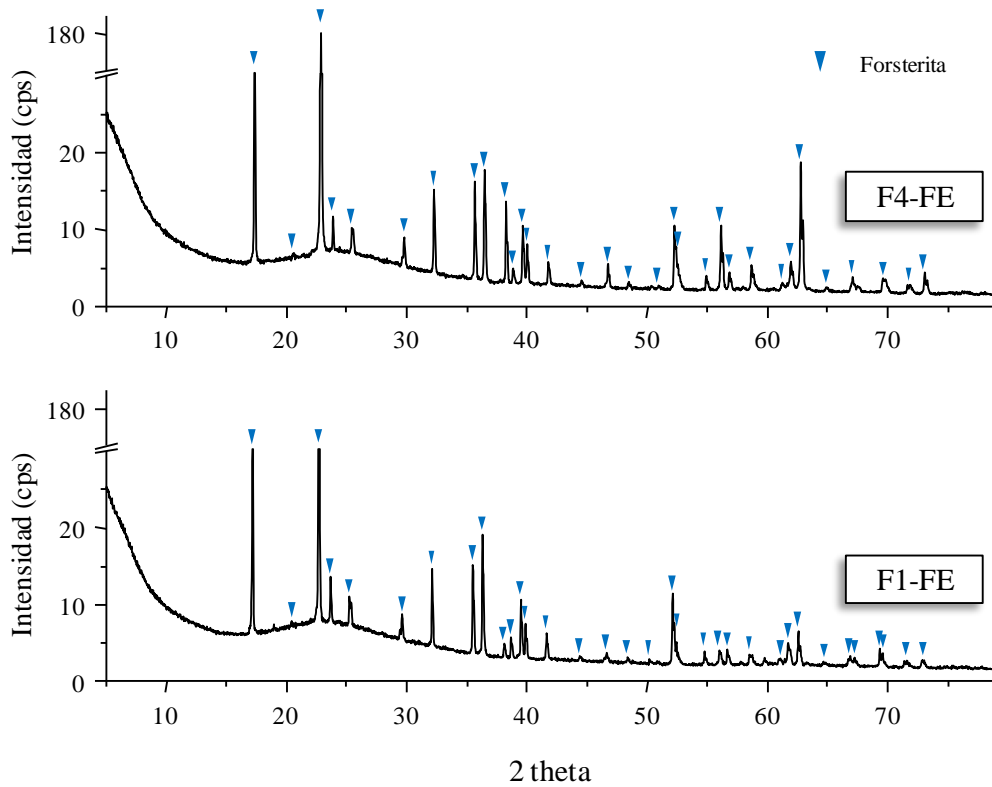


Figura 7.18. Diffractogramas superficiales de los vidriados F1-FE y F4-FE.

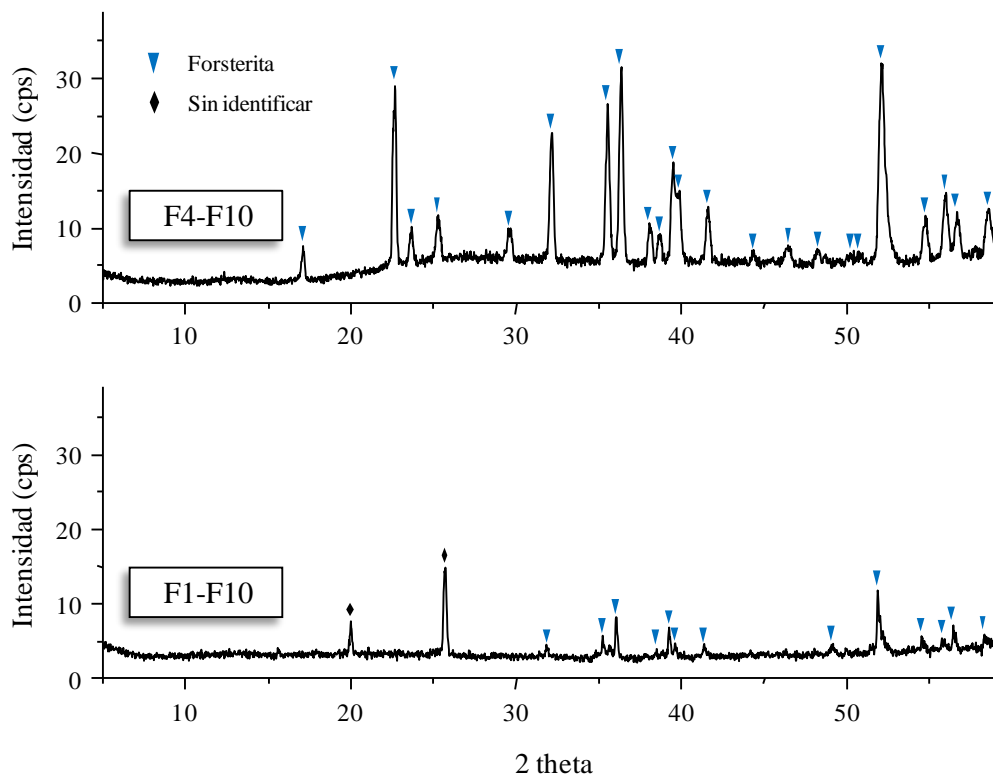


Figura 7.19. Difractogramas superficiales de los vidriados F1-F10 y F4-10.

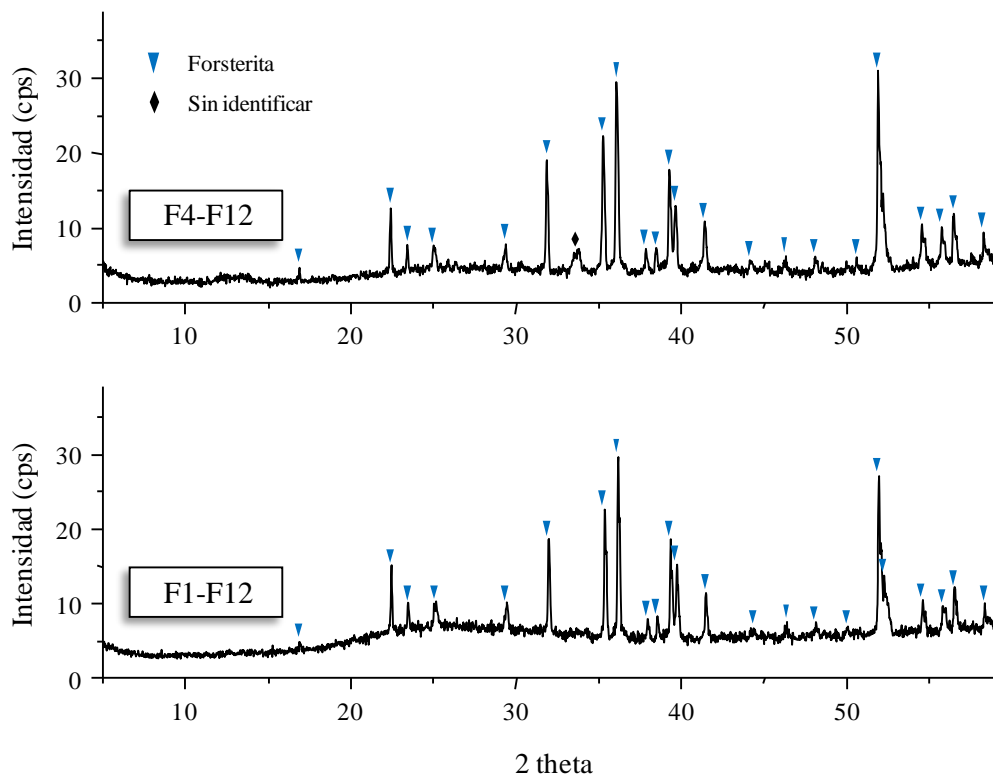


Figura 7.20. Difractogramas superficiales de los vidriados F1-F12 y F4-F12.

Hay que destacar que la fase F-flogopita ($\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{F}_2$), identificada en los difractogramas realizados tras someter a las mezclas de fritas sin aplicar sobre soportes a un ciclo de cocción rápida (Figs. 6.22-6.24), no se ha detectado en el análisis mineralógico realizado sobre la superficie de los vidriados, lo que indica que, de cristalizar esta fase en la superficie de los vidriados, lo hace en muy pequeña proporción. Este resultado induce a pensar que la distribución de fases cristalinas a lo largo del espesor no es homogénea, es decir, que debe existir un gradiente mineralógico según la profundidad del vidriado. En este caso, la fase que en los vidriados de la serie F-flogopita cristaliza más externamente es la forsterita.

En las Figuras 7.21 a 7.24 se recogen los difractogramas superficiales de los vidriados obtenidos a partir de las mezclas de fritas fundentes con las experimentales de la serie F-richterita. Las fases cristalinas identificadas son forsterita (Mg_2SiO_4 , PDF 76-0851) y diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, PDF 72-1497), excepto en los vidriados obtenidos a partir de la frita experimental R10, en los que únicamente se desarrolla forsterita en su superficie. Análogamente a la serie F-flogopita, en el caso de los vidriados correspondientes a la serie F-richterita no cristalizan en la superficie todas las fases identificadas en los difractogramas realizados tras someter a las mezclas de fritas sin aplicar sobre soportes a un ciclo de cocción rápida (Figs. 6.25-6.28), de forma que las fases F-richterita ($\text{Na}_2\text{CaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$) y mica ($\text{CaMg}_6\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}\text{F}_4$, PDF 25-0155), no cristalizan en la superficie de los vidriados.

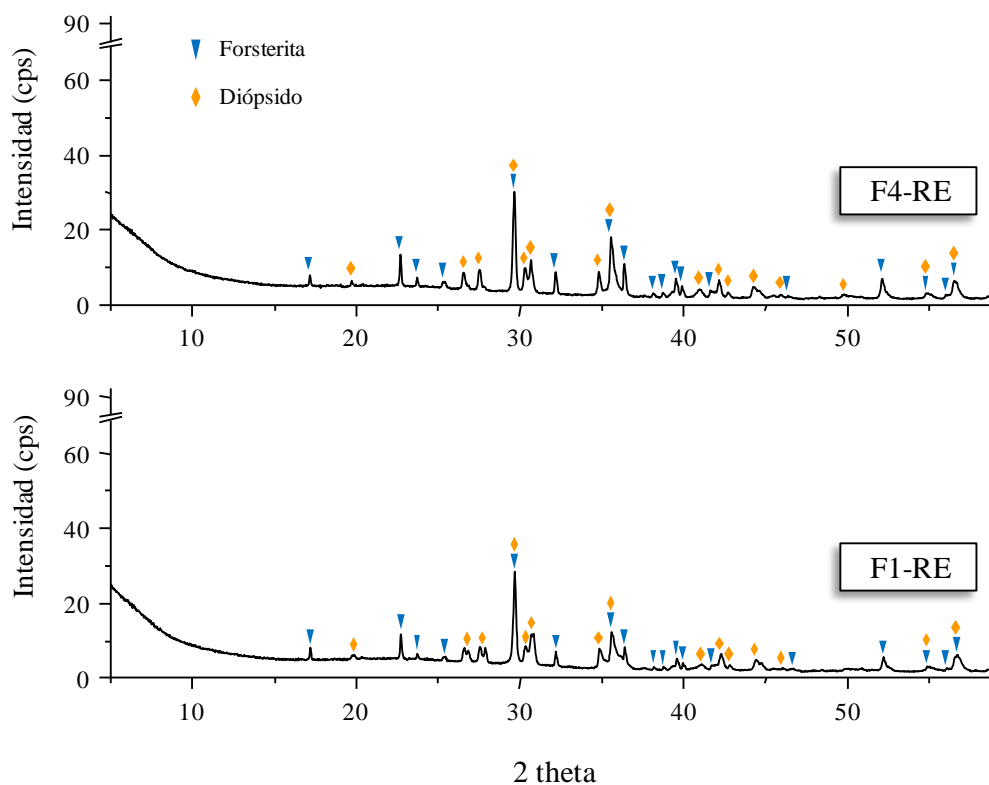


Figura 7.21. Difractogramas superficiales de los vidriados F1-RE y F4-RE.

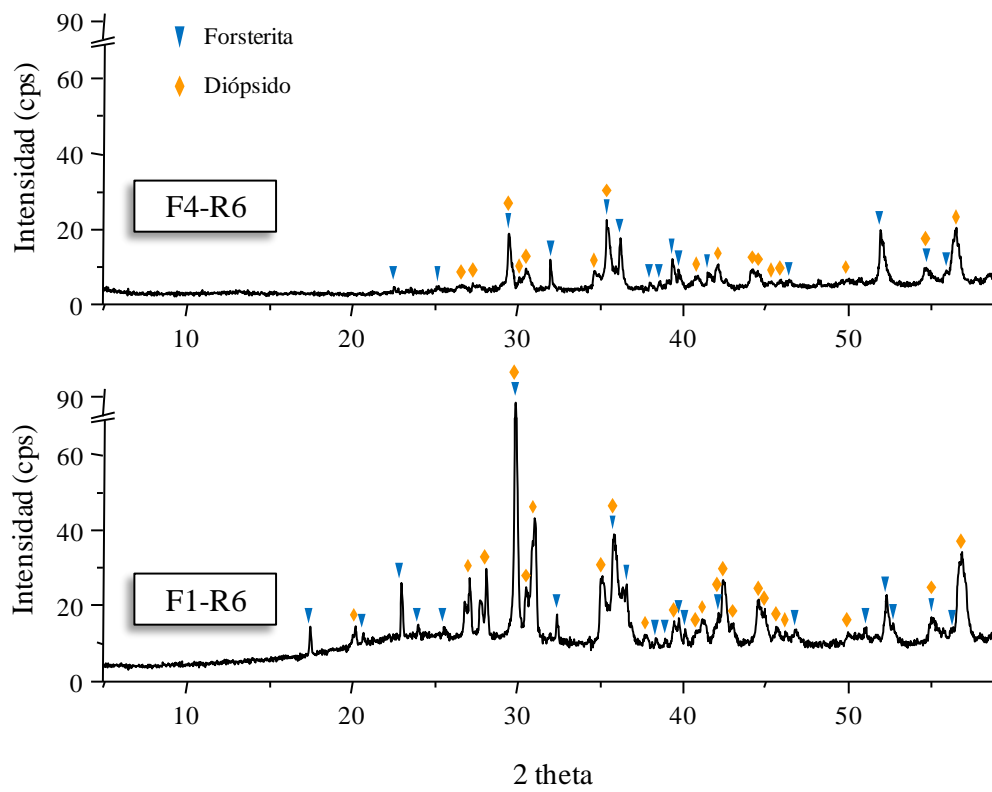


Figura 7.22. Difractogramas superficiales de los vidriados F1-R6 y F4-R6.

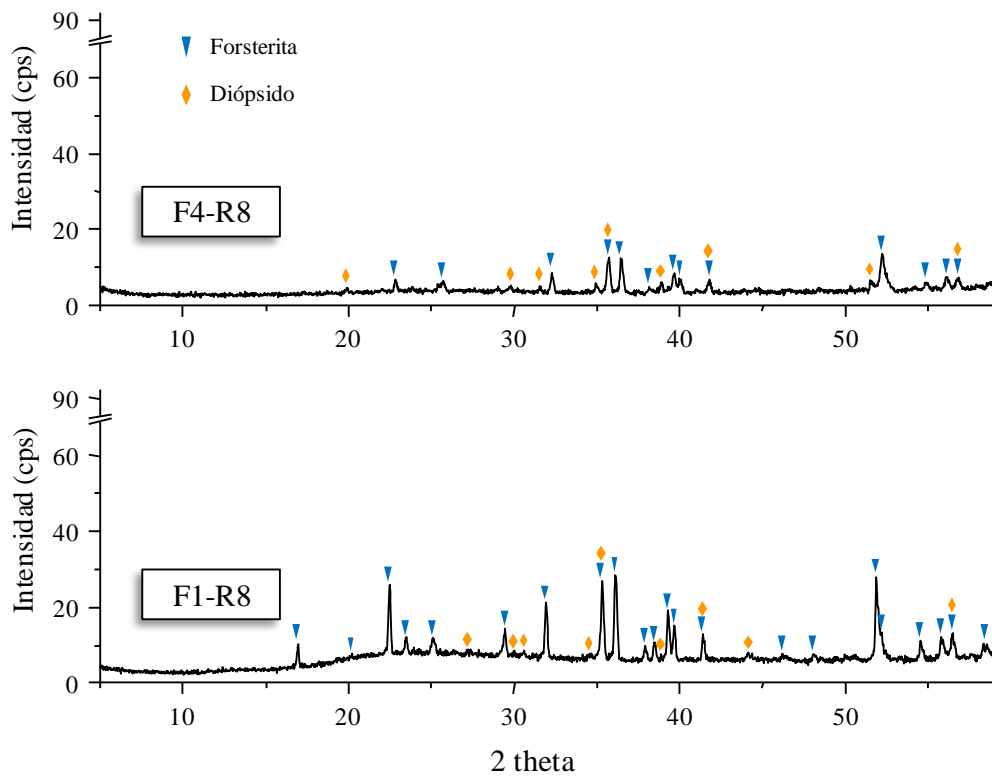


Figura 7.23. Difractogramas superficiales de los vidriados F1-R8 y F4-R8.

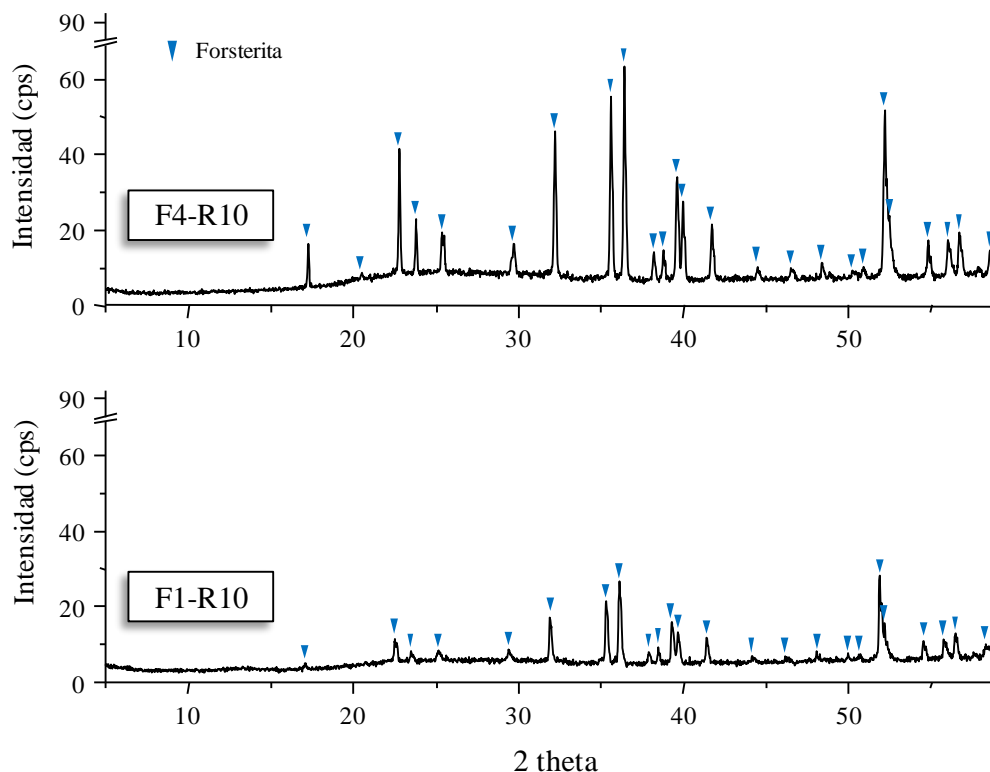


Figura 7.24. Difractogramas superficiales de los vidriados F1-R10 y F4-R10.

7.3.3. Estudio microestructural de los vidriados vitrocerámicos

Las Figuras 7.25 y 7.26 muestran micrografías de bajos aumentos de la sección transversal de los vidriados obtenidos a partir de fritas de la serie flogopita y richterita, respectivamente. Se observa que el acoplamiento vidriado-soporte es muy satisfactorio, sin que en ningún caso se detecten defectos en la interfase que pudieran indicar una incompatibilidad entre el coeficiente de dilatación del soporte de gres porcelánico y del vidriado. Los vidriados obtenidos a partir de la frita FE son muy uniformes, con poca porosidad interna y en el caso del vidriado F4-FE la única porosidad evidente es debida a la existencia de pequeñas burbujas densas en su superficie, que es sabido que se forman debido a una sobrecocción del vidriado [27]. En los vidriados obtenidos a partir de las fritas F10 y F12 y de todas las fritas de la serie richterita, la porosidad es mayor y está formada por poros esféricos que sólo se encuentran en el espesor del esmalte, sin que se encuentren burbujas en vías de formación en contacto con el soporte. En este caso se trata de un defecto de preparación del vidriado, debido habitualmente a una mala aplicación que genera burbujas de aire ocluido [27]. En cuanto al grado de porosidad, en ambas series el aumento de flúor en la composición de las fritas da lugar a vidriados con mayor número de poros de menor tamaño. La Tabla 7.3 recoge los análisis EDS de los diferentes vidriados, así como del soporte de gres porcelánico. Para cada vidriado, el análisis

corresponde al promedio de cinco análisis realizados a diferente profundidad, mientras que la composición del soporte corresponde al análisis promedio de los catorce soportes examinados.

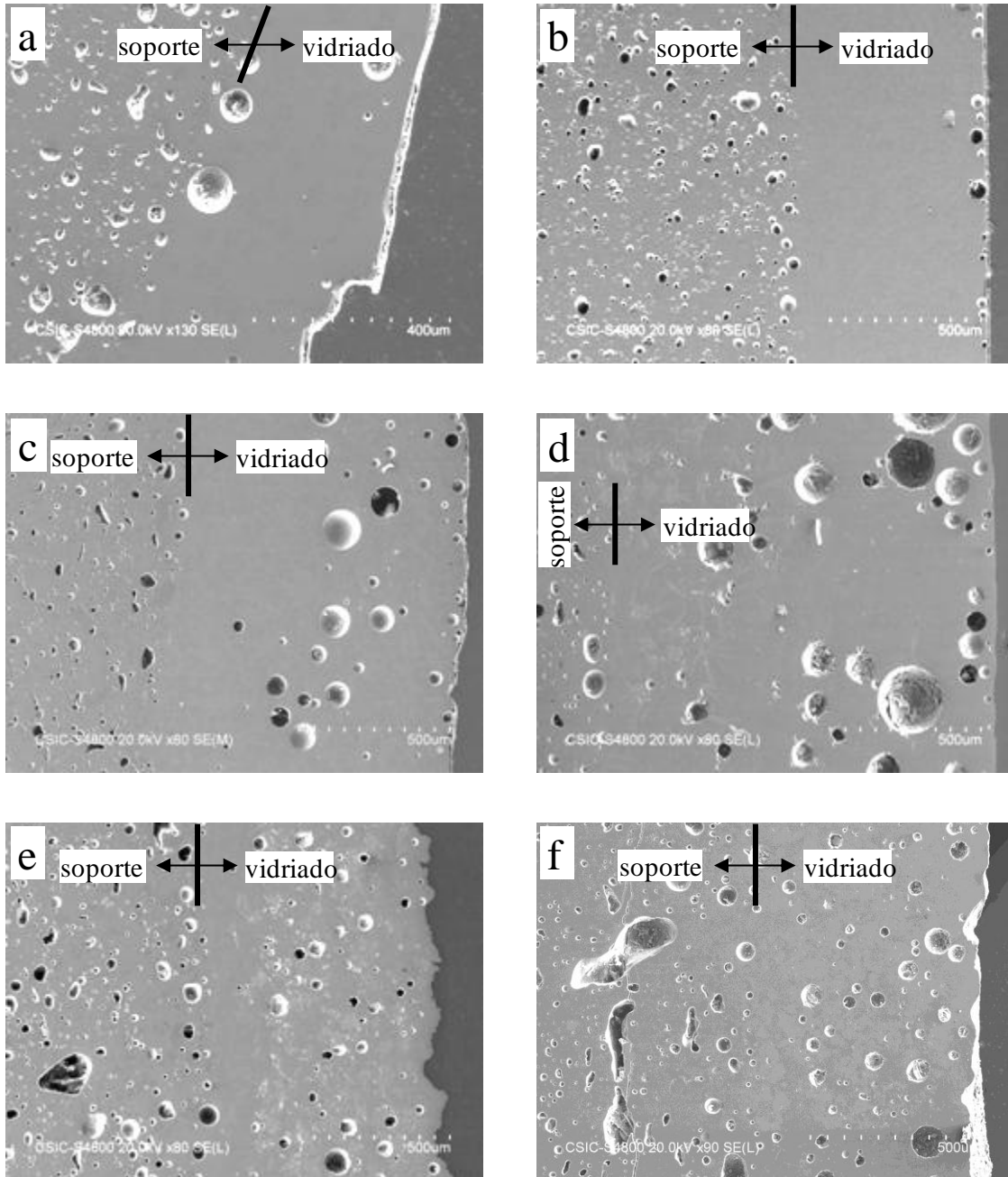


Figura 7.25. Micrografías de bajos aumentos de la sección transversal de los vidriados sobre de gres porcelánico obtenidos a partir de fritas de la serie flogopita: a) F1-FE; b) F4-FE; c) F1-F10; d) F4-F10; e) F1-F12 y f) F4-F12.

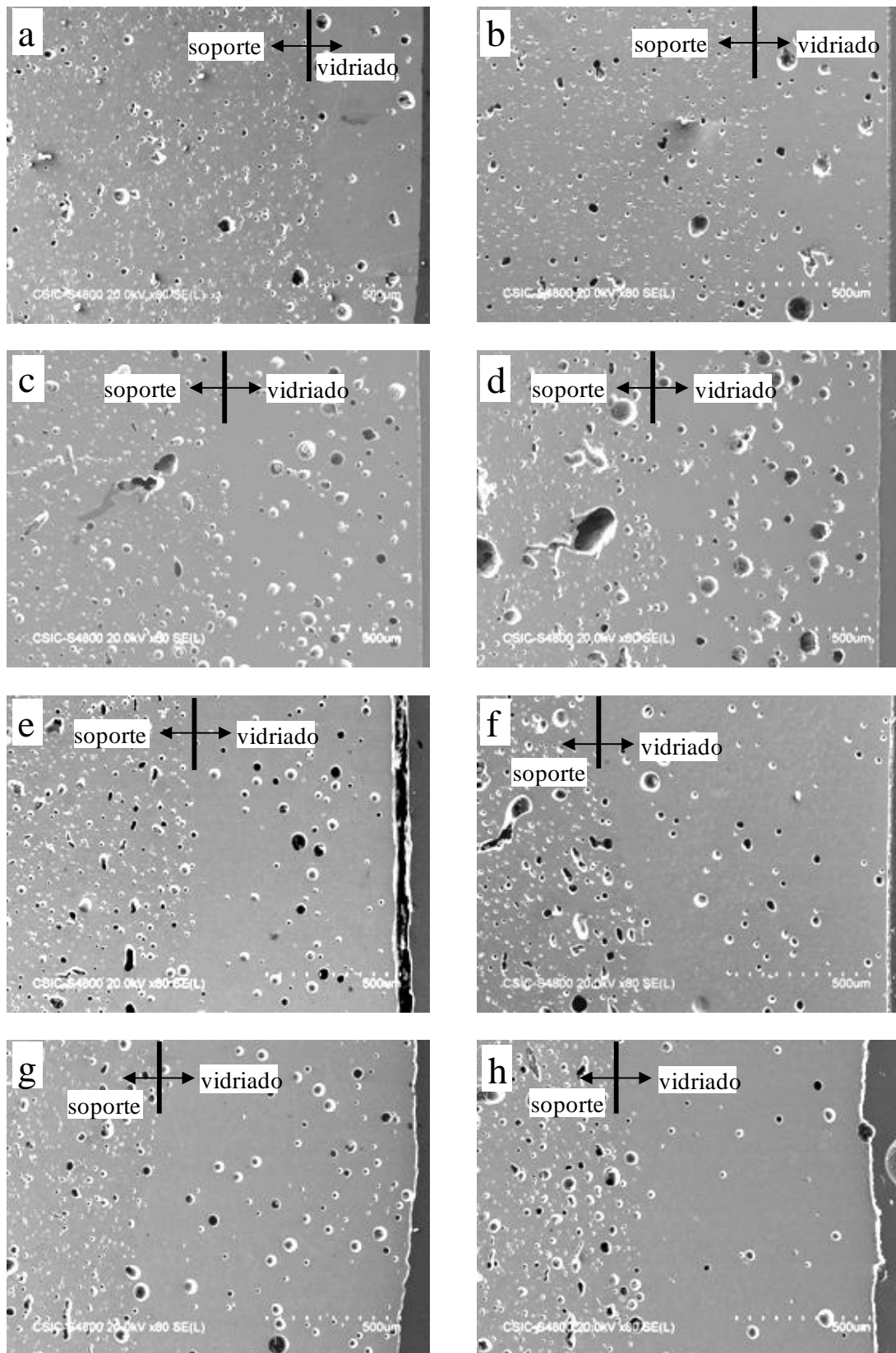


Figura 7.26. Micrografías de bajos aumentos de la sección transversal de los vidriados sobre de gres porcelánico obtenidos a partir de fritas de la serie richterita: a) F1-RE; b) F4-RE; c) F1-R6; d) F4-R6; e) F1-R8; f) F4-R8; g) F1-R10 y h) F4-R10.

Tabla 7.3. Análisis semicuantitativo realizado por EDS del soporte de gres porcelánico tras la cocción y de los vidriados obtenidos a partir de las fritas de la serie flogopita y richterita.

Composición	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	PbO	F ₂
F1-FE	57,75	18,36	13,07	1,53	-	3,04	3,81	-	1,68	0,75
F4-FE	51,83	18,55	15,61	1,24	2,59	3,89	3,38	2,21	-	0,70
F1-F10	54,43	17,63	15,00	1,24	-	2,81	6,16	-	1,56	1,01
F4-F10	49,19	16,94	16,66	1,16	2,39	3,80	6,54	2,14	-	1,18
F1-F12	51,87	18,61	17,06	1,01	-	2,31	6,97	-	0,99	0,42
F4-F12	46,73	18,02	19,93	1,05	1,61	2,79	7,17	1,25	-	1,44
F1-RE	61,49	8,98	16,35	7,29	-	3,84	1,24	-	0,51	0,30
F4-RE	57,08	8,10	19,38	7,05	0,75	5,56	0,74	0,96	-	0,39
F1-R6	61,26	8,51	16,22	7,24	-	4,86	0,83	-	0,46	0,63
F4-R6	59,47	7,86	17,66	6,79	0,47	5,62	0,61	0,81	-	0,70
F1-R8	59,17	12,52	14,89	6,57	-	4,60	1,09	-	0,48	0,58
F4-R8	57,21	11,57	16,77	6,50	0,74	4,98	0,63	0,96	-	0,63
F1-R10	58,10	12,33	15,98	5,90	-	5,27	0,92	-	0,65	0,86
F4-R10	55,87	11,35	17,34	6,26	0,71	5,58	0,74	0,90	-	1,25
Soporte	72,37	19,55	0,58	0,79	-	3,45	3,18	-	-	0,08

En la Figura 7.27 se observa la microestructura del vidriado F1-FE, que es el único de la serie flogopita en el que se ha detectado la cristalización exclusiva de forsterita, tanto en el estudio mineralógico realizado en el material vitrocerámico resultante de someter a la mezcla F1-FE a un ciclo de cocción rápida (Fig. 6.22), como el llevado a cabo en la superficie del vidriado (Fig. 7.23). La Tabla 7.4 recoge los análisis EDS realizados en las diferentes fases identificadas. El estudio microestructural confirma que el proceso de fast-firing sólo da lugar a la cristalización de forsterita, que se distribuye de manera uniforme por todo el volumen del vidriado desde la interfase con el soporte de gres porcelánico hasta su superficie, aunque cómo se percibe en la Fig. 7.27 (a), no hay crecimiento cristalino en la interfase vidriado-aire y los cristales se localizan a partir de una profundidad de ~ 200 nm desde la superficie. La forsterita se desarrolla en forma de cristales poliédricos que se observan con diferentes formas y tamaños (Fig. 7.27 (b, c)) que corresponden a cortes de los diferentes planos cristalinos, ya que la observación se realiza sobre una sección transversal del vidriado. Esta distribución cristalina indica que los cristales de forsterita se distribuyen

al azar, sin que exista orientación preferente. El análisis por mapping (Fig. 7.27 (d)) permite apreciar claramente una distribución desigual de cationes entre la fase cristalina (Tabla 7.4 (1)), enriquecida en magnesio, y la fase vítrea residual con mayor contenido en aluminio (Tabla 7.4 (2)). La composición F1-FE ($\text{Si/Mg} = 4,41$) es deficitaria en MgO con respecto a la composición estequiométrica de la forsterita ($\text{Si/Mg} = 1,34$) y por tanto, su desvitrificación implica la incorporación de aluminio a la estructura cristalina mediante sustitución isomórfica del par ($\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+}$) por ($\text{Al}^{3+} + \text{Al}^{3+}$).

En el estudio mineralógico realizado en la superficie del resto de vidriados obtenidos a partir de las fritas de la serie F-flogopita, (Figs. 7.18-7.20) se detecta únicamente la formación de forsterita. Sin embargo, los análisis de difracción llevados a cabo en los materiales vitrocerámicos resultantes de someter las diferentes mezclas a un ciclo de cocción rápida (Fig. 6.22-6.24) ponen de manifiesto la cristalización simultánea de F-flogopita que, en general, se desarrolla en mayor grado al aumentar el contenido en flúor de la frita experimental y en los vidriados formulados con la frita fundente F4. La Figura 7.28 muestra la microestructura observada en la sección transversal del vidriado F4-FE, que es en el que presenta el difractograma con menor intensidad de difracción de la fase flogopita. En el análisis por mapping (Fig. 7.28 (a)) se puede apreciar que en este caso, los cristales de forsterita sí se desarrollan en la interfase vidriado-aire, creando una corteza de cristalización que en algunos casos llega a alcanzar una profundidad de $\sim 5 \mu\text{m}$. El análisis semi-cuantitativo (Tabla 7.4 (3)), morfología y distribución de los cristales de forsterita en el volumen interno del vidriado (Fig. 7.28 (b)) es similar a la observada en el vidriado F1-FE, al igual que la composición de fase vítrea residual es comparable, con ligeras variaciones debidas a la diferente composición química de las fritas fundentes F1 y F4. En la Fig. 7.28 (c) se observa la interfase soporte-vidriado, en la que se detecta la presencia de cristales de forma diferente a los cristales de forsterita y que deben corresponder a la fase flogopita detectada por DRX. Un detalle de estos cristales se puede ver en la Fig. 7.28 (d, e), donde se perciben dos morfologías distintas. Por una parte, se observan pequeños cristales que se distribuyen perpendicularmente a un eje central dando lugar a la formación de dendritas (Fig. 7.28 (d), Tabla 7.4 (5)). Aunque esta morfología no es usual en la cristalización de flogopita en materiales vitrocerámicos, ha sido referenciada recientemente en el sistema flogopita-magnesita [68]. Por otra parte, la flogopita también cristaliza en forma de cristales laminares de espesor muy fino (200-600 nm) y que alcanzan una longitud de hasta $35 \mu\text{m}$ (Fig. 7.28 (e), Tabla 7.4 (6)). En el análisis mapping (Fig. 7.28 (f)) se aprecia claramente una diferencia en la distribución de elementos entre los cristales de forsterita, enriquecidos en magnesio, y estos nuevos cristales con mayor contenido en aluminio.

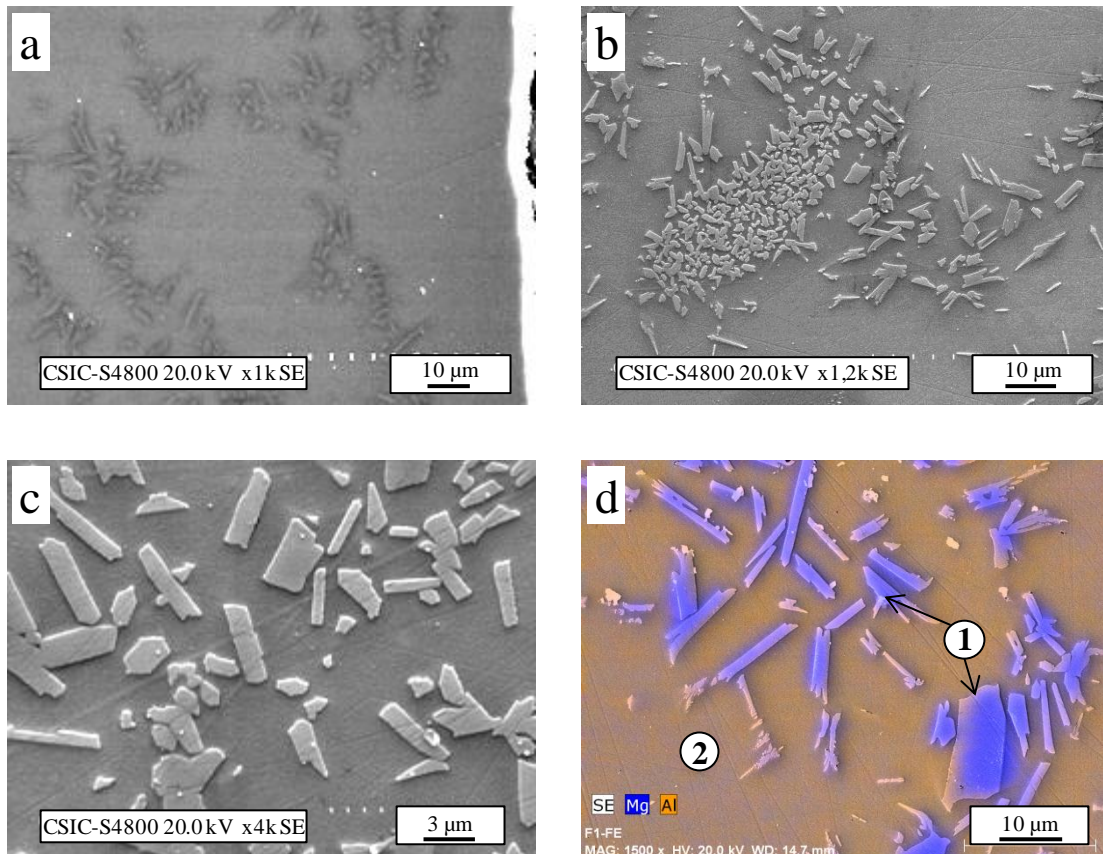


Figura 7.27. Microestructura observada en la sección transversal del vidriado F1-FE.

Tabla 7.4. Análisis semicuantitativo realizado por EDS en las diferentes fases cristalinas y fase vítrea residual de los vidriados sobre soporte de gres porcelánico obtenidos a partir de las fritas de la serie flogopita.

Vidriado	Zona	Fase cristalina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	PbO	F ₂
F1-FE	1	Forsterita	47,02	8,65	39,52	0,59	--	1,45	1,95	--	0,41	0,40
	2	Fase vítrea residual	57,73	21,20	10,35	1,59	--	3,03	3,68	--	1,57	0,84
F4-FE	3	Forsterita	44,89	8,97	37,10	0,55	1,73	1,75	1,90	2,49	--	0,62
	4	Fase vítrea residual	55,80	20,98	6,31	1,78	3,73	3,78	3,67	3,29	--	0,67
	5	Flogopita	50,10	16,23	18,97	0,94	2,29	3,37	3,46	1,39	--	3,25
	6	Flogopita	47,85	17,62	18,53	0,27	3,16	2,78	5,28	1,13	--	3,37

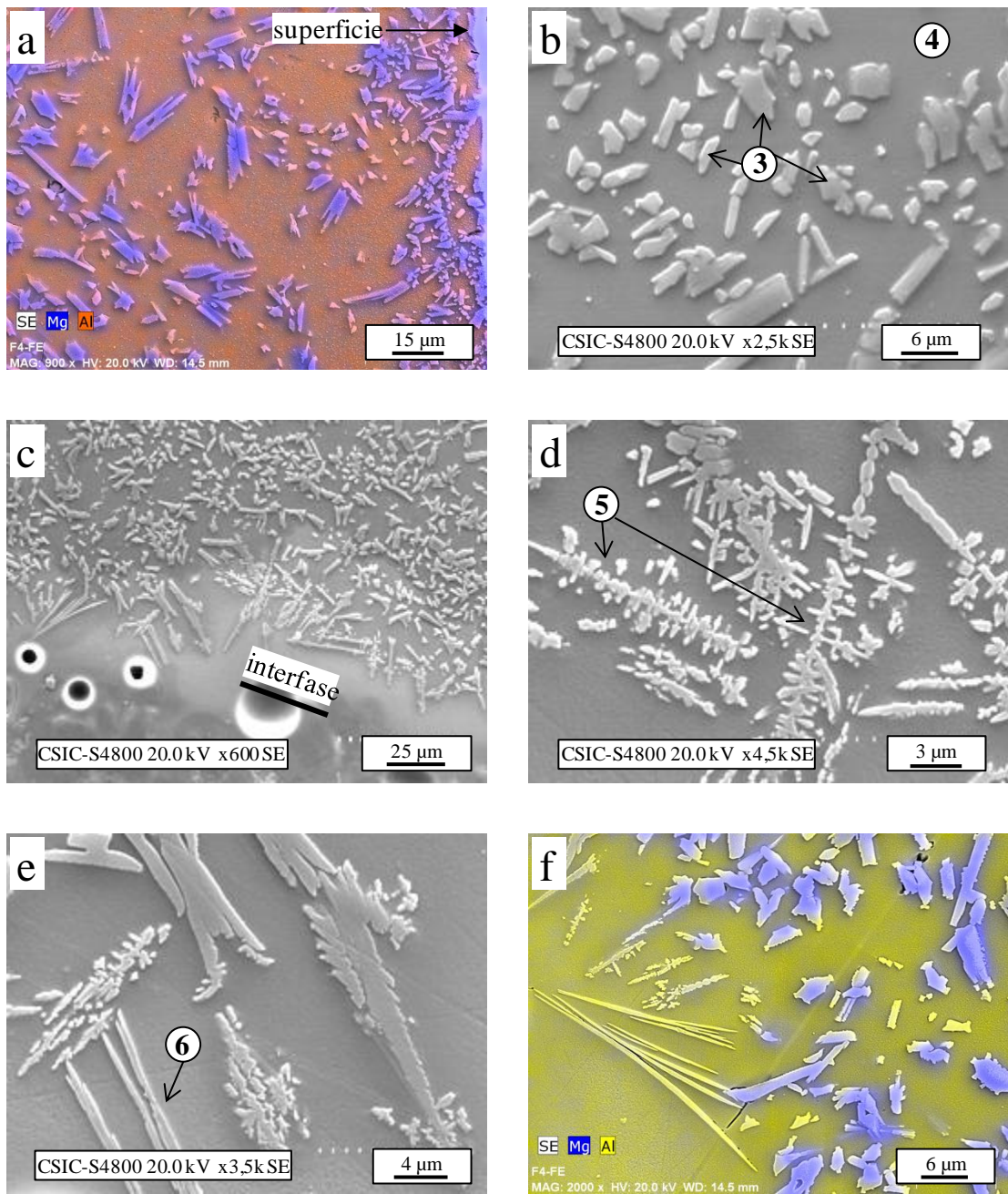


Figura 7.28. Microestructura observada en la sección transversal del vidriado F4-FE.

La Figura 7.29 muestra la microestructura observada en la sección transversal del vidriado F1-F10. A diferencia del vidriado F1-FE, en éste ya se observa el desarrollo de cristales de forsterita en la superficie del vidriado, formando una corteza de cristalización superficial con una profundidad media de $\sim 1,5 \mu\text{m}$ (Fig. 7.29 (a)). De manera análoga al vidriado F4-FE, en la región próxima a la interfase soporte-vidriado se detecta la cristalización de flogopita con dos morfologías diferentes (dendrita y lámina) (Fig. 7.29 (b-d)). En la parte inferior de la Fig. 7.29 (c) se ha marcado un cristal en el que se percibe el hábito usual de la flogopita en forma de cristales laminares prismático-hexagonales.

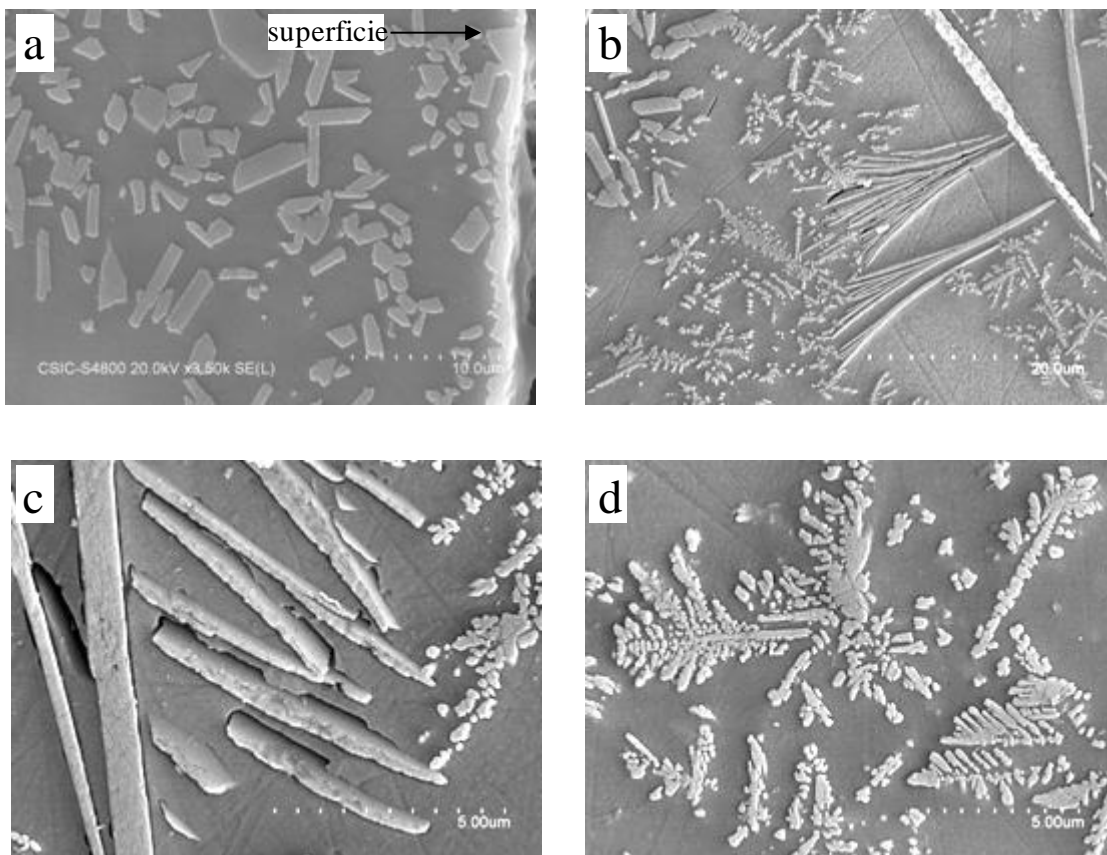


Figura 7.29. Microestructura observada en la sección transversal del vidriado F1-F10.

La Figura 7.30 muestra la microestructura observada en la sección transversal del vidriado F4-F10. Las dimensiones de la corteza de cristalización no experimenta cambios importantes con respecto al vidriado F1-F10 y la mayor diferencia se aprecia en la formación de flogopita, que en este caso no se limita a la interfase soporte-vidriado, si no que los cristales se distribuyen por la mayor parte del volumen del vidriado, observándose cristales a partir de una profundidad de $\sim 70 \mu\text{m}$ desde

la superficie. En este vidriado no se detectan cristales de flogopita con hábito dendrítico, y los cristales laminares se ordenan arbitrariamente dando lugar a una red interconectada en la que se incluyen los cristales de forsterita (Fig. 7.30 (b, c)). El análisis mapping (Fig. 7.30 (d)) permite diferenciar de nuevo los cristales de forsterita, enriquecidos en magnesio, de los de flogopita, con mayor contenido en flúor, potasio y aluminio.

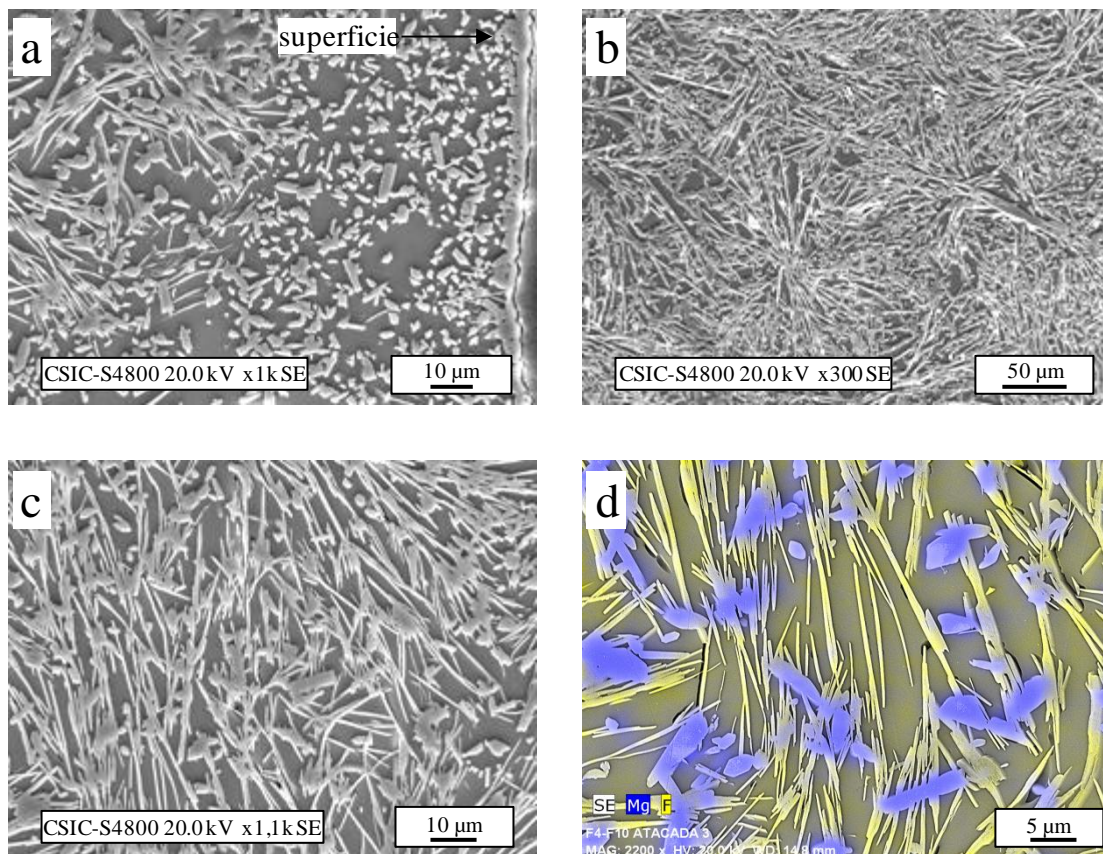


Figura 7.30. Microestructura observada en la sección transversal del vidriado F4-F10.

La Figura 7.31 muestra la microestructura observada en la sección transversal del vidriado F1-F12 en la que se observa la distribución superficial de cristales de forsterita originando una corteza de cristalización (Fig. 7.31 (a)) con profundidad análoga a la formada en el vidriado F1-F10 ($\sim 1,5 \mu\text{m}$). Al igual que en el vidriado F1-F10, los cristales de flogopita aparecen con morfología dendrítica y laminar (Fig. 7.31 (b)), detectándose cristales a partir de una profundidad de $\sim 40 \mu\text{m}$ desde la superficie.

La Figura 7.32 muestra la microestructura observada en la sección transversal del vidriado F4-F12, que es muy similar a la observada en el vidriado F1-F10, con la excepción de que en este caso la

flogopita únicamente cristaliza con hábito laminar, como se pone de manifiesto en la Fig. 7.32 (b) en la que se observan cristales prismático-hexagonales de flogopita formados en la superficie de un poro. Las dimensiones de estos cristales permiten recoger con mayor exactitud los análisis EDS (Tabla 7.5), que presentan una composición cercana a la flogopita estequiométrica.

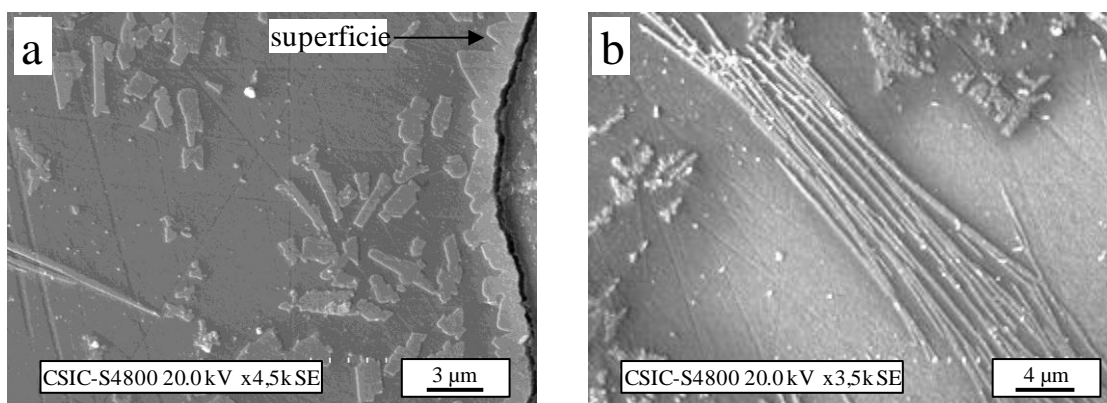


Figura 7.31. Microestructura observada en la sección transversal del vidriado F1-F12.

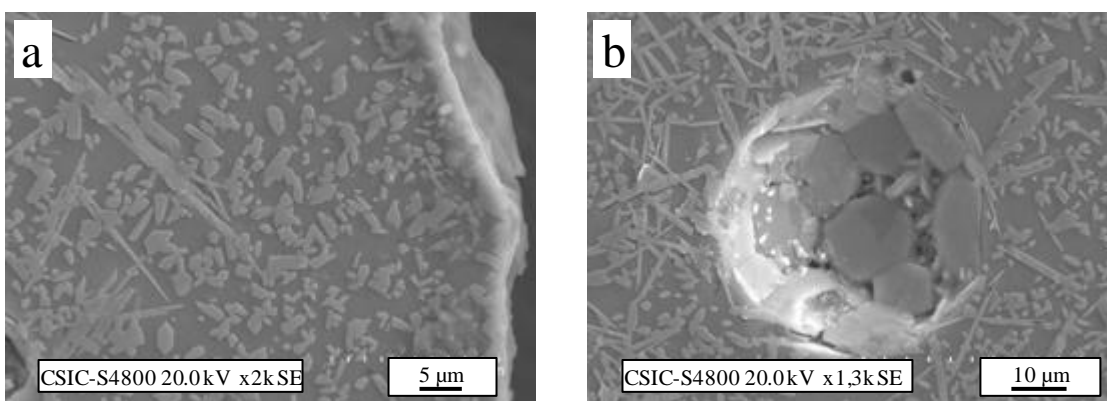


Figura 7.32. Microestructura observada en la sección transversal del vidriado F1-F12.

Tabla 7.5. Análisis semicuantitativo realizado por EDS en los cristales de flogopita desarrollados en el vidriado F4-F12.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	F ₂
42,62	15,99	22,02	0,51	3,60	1,21	9,33	1,94	2,78

El análisis mineralógico realizado tras el proceso de fast-firing de las mezclas F1-RE y F4-RE ha mostrado que ambas desarrollan las mismas fases cristalinas y en la misma extensión, tanto en el análisis realizado en los materiales vitrocerámicos obtenidos por tratamiento de las mezclas de fritas (Fig. 6.25), donde se han identificado las fases F-richterita, forsterita y dióxido, como el llevado a cabo en la superficie de los vidriado, donde cristalizan forsterita y dióxido (Fig. 7.21). El estudio por FESEM ha puesto de manifiesto que la microestructura de ambos vidriados es también muy similar. La Figura 7.33 muestra varias micrográficas en las que se observa la microestructura de los vidriados F1-RE y F4-RE y la Tabla 7.6 recoge los análisis EDS realizados en las diferentes fases identificadas. En la Fig. 7.33 (a, b) se aprecia que el desarrollo cristalino se produce de forma homogénea en la totalidad del volumen del vidriado, desde la interfase con el soporte de gres porcelánico hasta su superficie, aunque como se percibe en la Fig. 7.33 (a), en la superficie del vidriado se produce una acumulación de cristales con elevado contenido en magnesio, que corresponden a la fase forsterita (Tabla 7.6 (1)). El análisis mineralógico de la superficie del vidriado también indica la cristalización de dióxido (Fig. 7.21), que precipita en forma de pequeños cristales de tamaño < 500 nm que se orientan entre sí dando lugar a estructuras dendríticas (Fig. 7.33 (c, d)). En el análisis por mapping se evidencia cómo en los cristales de dióxido (Fig. 7.33 (d), Tabla 7.6 (2)) se produce un enriquecimiento en calcio con respecto a los cristales de forsterita (Fig. 7.33 (c), Tabla 7.6 (3)) y a la fase vítrea (Fig. 7.33 (c), Tabla 7.6 (4)). En las micrográficas de la Fig. 7.33 (e, f) se muestra en detalle la microestructura dendrítica de la fase dióxido en el vidriado F1-RE. Finalmente, el análisis mineralógico de los materiales vitrocerámicos obtenidos por tratamiento fast-firing de las mezclas de fritas (Fig. 6.25) indicó que el proceso de desvitrificación de las composiciones F1-RE y F4-RE daba lugar también a la formación de richterita. En efecto, esta fase se ha detectado en el estudio microestructural de los vidriados, observándose su desarrollo a una cierta distancia de la superficie del vidriado. Los cristales de richterita muestran un hábito tabular (Fig. 7.33 (e, f)) y una composición cercana a la richterita estequiométrica (Tabla 7.6 (5)).

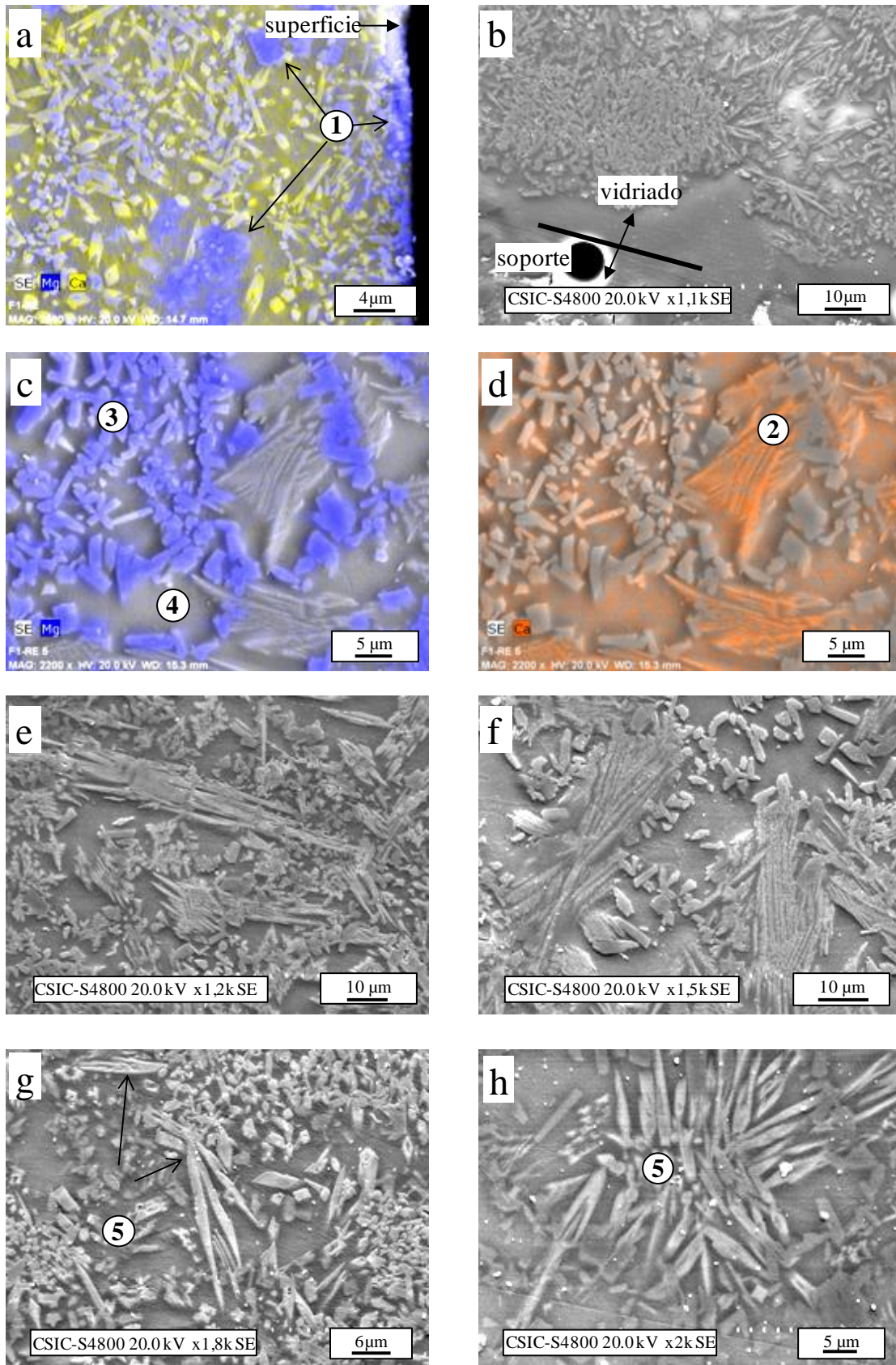


Figura 7.33. Microestructura observada en la sección transversal de los vidriados F1-RE (a-f) y F4-RE (g, h).

Tabla 7.6. Análisis semicuantitativo realizado por EDS en las diferentes fases cristalinas y fase vítrea residual de los vidriados sobre soporte de gres porcelánico obtenidos a partir de la frita RE.

Vidriado	Zona	Fase cristalina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	PbO	F ₂
F1-RE	1	Forsterita	53,83	5,99	31,57	4,22	--	3,43	0,38	--	0,19	0,40
	2	Diópsido	58,19	3,32	15,06	19,24	--	2,97	0,63	--	0,17	0,41
	3	Forsterita	49,20	4,65	41,75	1,24	--	2,06	0,57	--	0,28	0,26
	4	Fase vítrea residual	68,40	13,68	4,29	3,78	--	6,33	1,36	--	1,83	0,34
F4-RE	5	Richterita	58,89	3,35	24,61	7,97	0,14	1,91	0,68	0,10	--	2,34

El análisis mineralógico realizado en los materiales vitrocerámicos obtenidos tras el proceso de fast-firing de las mezclas F1-R6 y F4-R6 (Fig. 6.26) ha mostrado que ambos desarrollan las mismas fases cristalinas y en la misma extensión. Sin embargo, el estudio llevado a cabo en la superficie de estos vidriados (Fig. 7.22) indica un mayor grado de desvitrificación en el vidriado F1-R6, lo que podría indicar que este vidriado presenta una mayor concentración superficial de cristales. Este resultado no ha podido ser confirmado en el estudio microestructural, ya que como se observa en la Figura 7.34 (a, b), no se detectan diferencias importantes en el grado de cristalización superficial en ambos vidriados. Por tanto, las diferencias en la intensidad de difracción observadas en la Fig. 7.22 debe estar asociada al propio método de medida que, al ser por reflexión sobre la superficie, está más influenciado por parámetros extrínsecos como planitud o rugosidad superficial del vidriado. En la Fig. 7.34 (c, d) se muestra un detalle de la microestructura de estos vidriados, en la que se observa una acumulación de pequeños cristales cúbicos (300-400 nm) en la región superficial del vidriado F4-R6, aunque en el estudio mineralógico (Fig. 6.26, Fig. 7.22) no se detecta la formación nuevas fases con respecto a los vidriados obtenidos a partir de la frita RE.

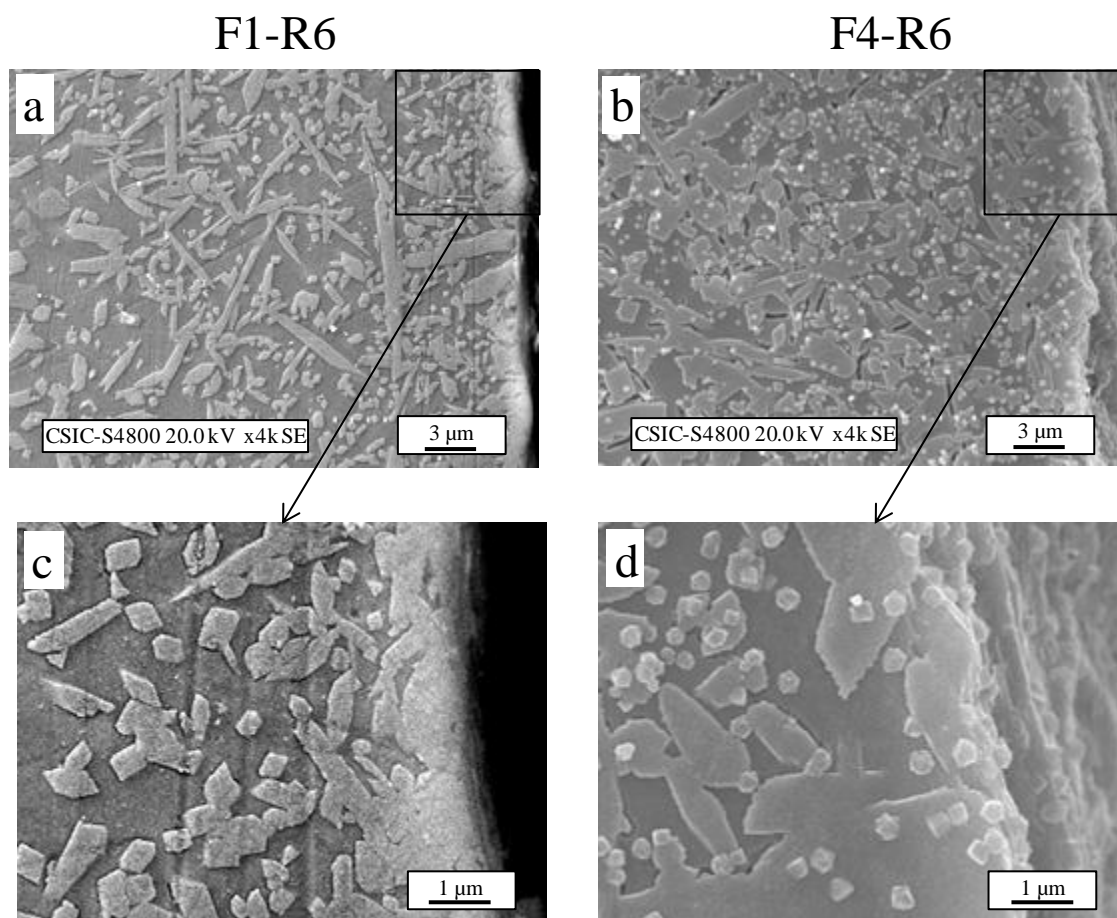


Figura 7.34. Microestructura observada en la sección transversal de los vidriados F1-R6 (a, c) y F4-R6 (b, d).

La Figura 7.35 muestra varias micrografías en las que se observa la microestructura de los vidriados F1-R6 y F4-R6 y la Tabla 7.7 recoge los análisis EDS realizados en las diferentes fases identificadas. Las diferentes fases mantienen la morfología y el hábito cristalino observado en los vidriados obtenidos a partir de la frita RE que, en general, se repite en todos los vidriados de esta serie. La forsterita (Fig. 7.35 (a, b), Tabla 7.7 (1)) cristaliza en forma de cristales poliédricos aislados que en su crecimiento, en ocasiones se combinan con otros dando lugar a asociaciones de mayor tamaño. La richterita se desarrolla como cristales prismáticos de mayor tamaño (Fig. 7.35 (a, b), Tabla 7.7 (2)), que se distribuyen aleatoriamente por el volumen del vidriado, dando lugar a una red de cristales interconectados, como se aprecian claramente en la Fig. 7.35 (c) donde se distinguen los cristales de richterita en el interior de un poro. En cuanto al diópsido (Fig. 7.35 (d-h), Tabla 7.7 (4)) cristaliza en forma de pequeños cristales que se orientan lo largo de direcciones cristalográficas energéticamente favorables, dando lugar a la formación de dendritas.

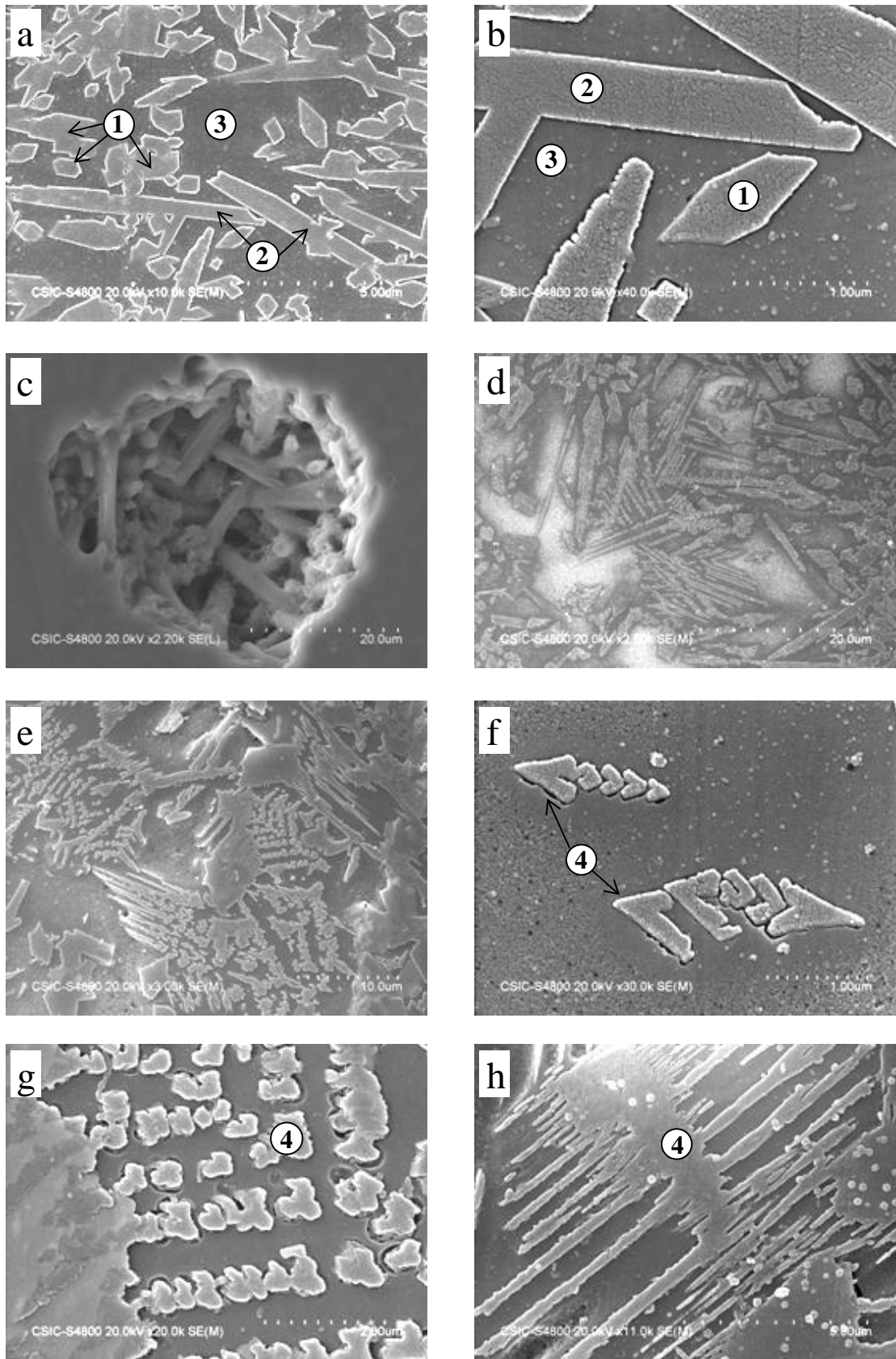


Figura 7.35. Microestructura observada en la sección transversal de los vidriados F1-R6 (a-c) y F4-R6 (d-h).

Tabla 7.7. Análisis semicuantitativo realizado por EDS en las diferentes fases cristalinas y fase vítrea residual de los vidriados sobre soporte de gres porcelánico obtenidos a partir de la frita R6.

Vidriado	Zona	Fase cristalina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	PbO	F ₂
F1-R6	1	Forsterita	46,60	2,99	46,69	1,39	--	1,47	0,24	--	0,30	0,31
	2	Richterita	60,81	5,86	21,51	7,44	--	1,29	0,43	--	0,33	2,33
	3	Fase vítrea residual	69,29	13,23	8,54	4,89	--	2,03	0,93	--	0,79	0,31
F4-R6	4	Dióxido	57,81	5,69	15,45	17,00	0,15	2,96	0,11	0,20	--	0,64

La Figura 7.36 muestra la microestructura de los vidriados F1-R8 y F4-R8 y la Tabla 7.8 recoge los análisis EDS realizados en las diferentes fases identificadas. Los vidriados continúan desarrollando la corteza de cristalización constituida por cristales de forsterita (Fig. 7.36 (a)) y la microestructura interna del vidriado está compuesta básicamente por cristales de forsterita (Fig. 7.36 (a), Tabla 7.8 (1)) y richterita (Fig. 7.36 (a), Tabla 7.8 (2)) dispuestos al azar en la matriz vítrea residual (Fig. 7.36 (a), Tabla 7.8 (3)). En estos vidriados se observa que la formación de dióxido (Fig. 7.36 (b)) tiene lugar en menor medida que en los vidriados obtenidos a partir de las fritas RE y R6 y también se aprecia, en general, un menor grado de cristalización con respecto a los vidriados anteriores, especialmente en el vidriado F4-R8 (Fig. 7.36 (c)). Otro efecto que se observa en estos vidriados es un cambio en el aspecto de la fase vítrea en las regiones en las que se produce cristalización de dióxido. En la Fig. 7.36 (d) se aprecia como alrededor de los cristales de dióxido (Tabla 7.8 (4)) la fase vítrea residual (Fig. 7.36 (d), Tabla 7.8 (5)) muestra diferente contraste a la fase amorfa que se localiza entre los cristales de dióxido (Fig. 7.36 (d), Tabla 7.8 (6)). En la Fig. 7.36 (e, f) se muestra con más detalle la morfología de la fase vítrea alrededor de los cristales de dióxido, en la que es evidente la existencia de separación de fases, con tamaño de gota < 200 nm, que no es visible en la fase vítrea localizada entre los cristales (Fig. 7.36 (e, f)). Sin embargo, el análisis EDS no ha puesto de manifiesto diferencias significativas en la composición de ambas fases. Este efecto, aunque en menor extensión, también se había observado en los vidriados obtenidos a partir de la frita R6.

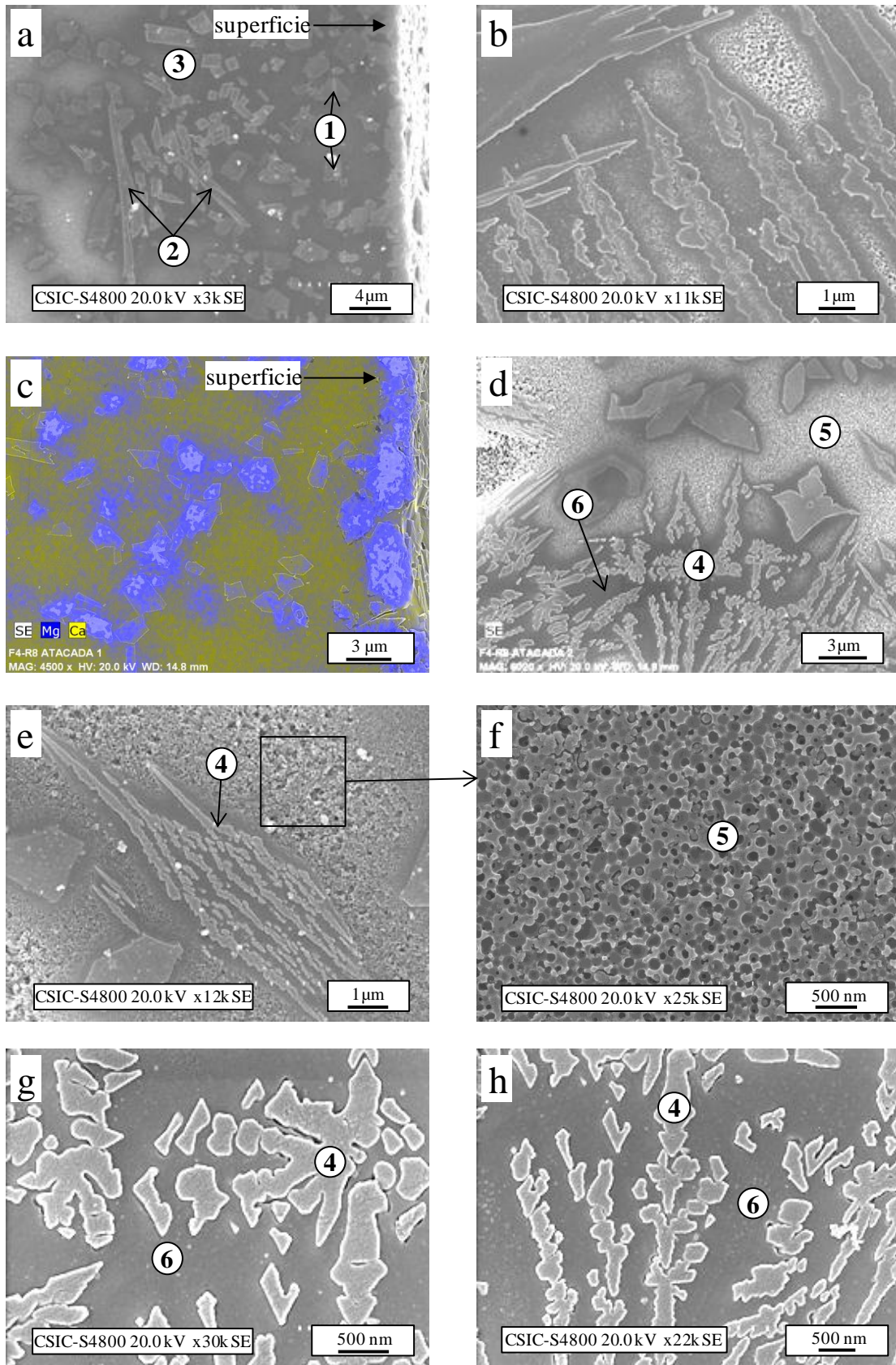


Figura 7.36. Microestructura observada en la sección transversal de los vidriados F1-R8 (a, b) y F4-R8 (c-h).

Tabla 7.8. Análisis semicuantitativo realizado por EDS en las diferentes fases cristalinas y fase vítrea residual de los vidriados sobre soporte de gres porcelánico obtenidos a partir de la frita R8.

Vidriado	Zona	Fase cristalina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	PbO	F ₂
F1-R8	1	Forsterita	46,86	4,86	43,07	2,83	--	1,67	0,35	--	0,07	0,29
	2	Richterita	57,43	8,43	20,72	7,73	--	2,71	0,43	--	0,14	2,41
	3	Fase vítrea residual	61,31	13,97	9,56	7,81	--	4,59	0,77	--	0,96	1,04
F4-R8	4	Diópsido	55,41	7,01	15,46	19,12	0,00	1,76	0,18	0,52	--	0,55
	5	Fase vítrea residual	62,62	15,76	5,19	9,16	0,00	3,92	1,66	0,58	--	1,10
	6	Fase vítrea residual	64,67	16,55	4,85	7,86	0,00	3,20	1,64	0,38	--	0,85

La cristalización de diópsido se reduce considerablemente en los vidriados obtenidos a partir de la frita R10, de manera que la microestructura del vidriado F1-R10 (Figura 7.37) está compuesta principalmente por cristales de forsterita y richterita (Fig. 7.37 (a, b)). De nuevo se aprecia la existencia de separación de fases muy fina (< 100 nm) en la fase vítrea residual que se localiza alrededor de los cristales, mientras que la fase amorfa adyacente a los cristales no muestra ninguna morfología (Fig. 7.37 (c, d)). El análisis por mapping (Fig. 7.37 (e)) no evidencia diferencias en las distribución de elementos entre ambas fases vítreas. Finalmente, la microestructura del vidriado F4-R10 (Figura 7.38) está formada mayoritariamente por cristales de forsterita inmersos en una matriz vítrea en la que la separación de fases mantiene un tamaño de gota < 200 nm, similar al observado en el vidriado F4-R8.

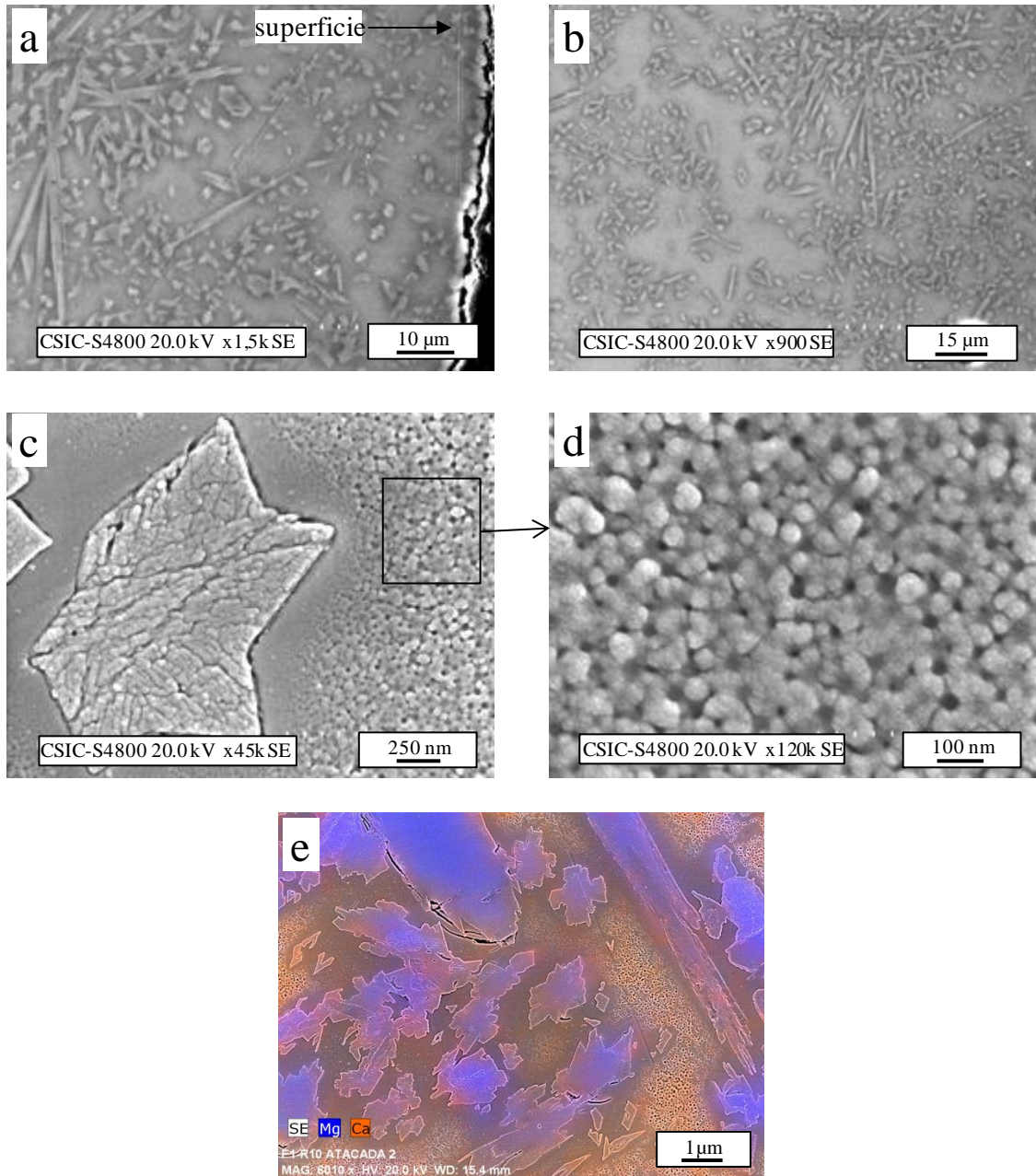


Figura 7.37. Microestructura observada en la sección transversal del vidriado F1-R10.

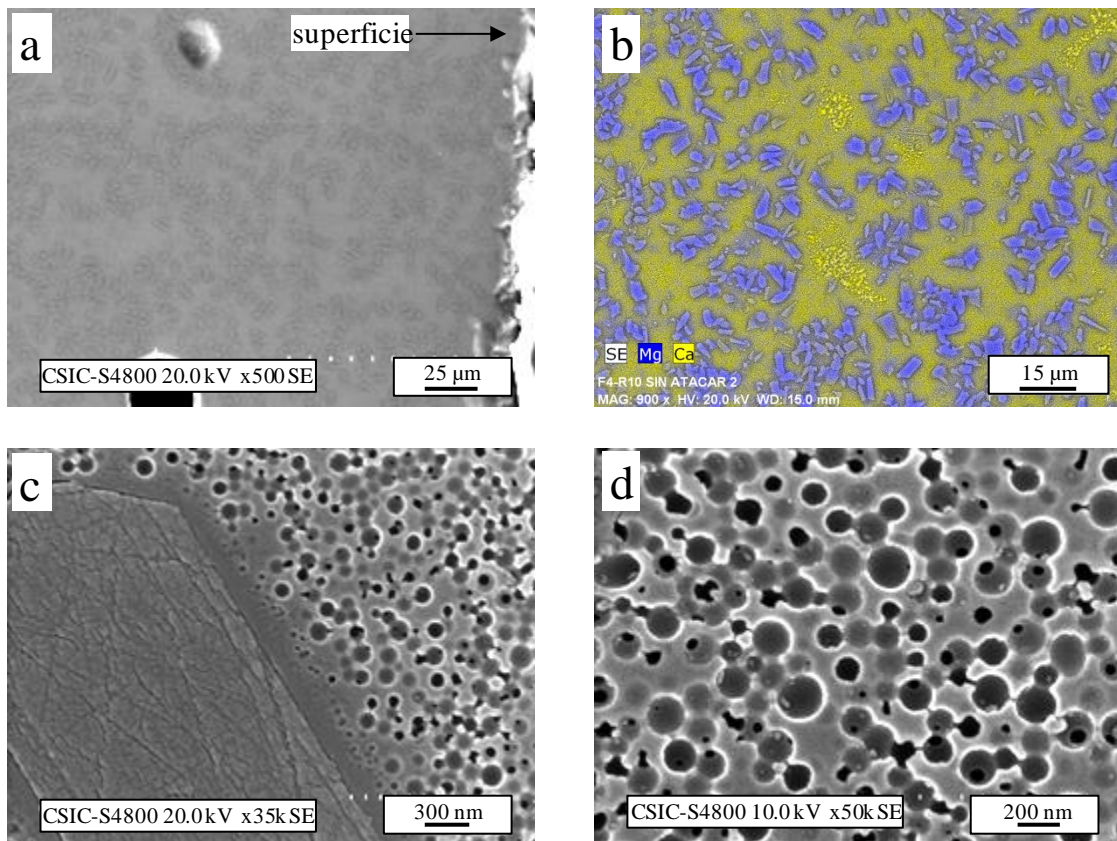


Figura 7.38. Microestructura observada en la sección transversal del vidriado F4-R10.

7.4. Estudio de propiedades tecnológicas de los vidriados vitrocerámicos

Para la determinación de las propiedades que se exponen a continuación se requiere que las superficies de los vidriados a ensayar sean suficientemente planas. De lo contrario, la realización de los ensayos no sería viable, y los posibles resultados no serían fiables. Aunque se han realizado los ensayos correspondientes en todos los vidriados desarrollados en este estudio, a continuación únicamente se exponen los resultados correspondientes a los vidriados obtenidos a partir de las fritas experimentales estequiométricas (FE y RE), ya que las características superficiales del resto de vidriados no han permitido la obtención de resultados fiables.

7.4.1. Microdureza de los vidriados vitrocerámicos

La determinación de la microdureza se realiza a partir de medidas de las diagonales resultantes de las indentaciones realizadas en el material con una punta piramidal de diamante. En este caso, puesto que la microdureza a determinar es la del vidriado, las muestras no se sometieron a un proceso de pulido, que hubiera alterado dicha superficie, sino que las indentaciones se realizaron directamente sobre la superficie. En la Tabla 7.9 se recogen los valores de microdureza Vickers (H_V) y Knoop (H_K) y en la Figura 7.39 se han representado gráficamente.

Tabla 7.9. Valores de microdureza superficial Vickers y Knoop (kg/mm^2) de los vidriados.

VIDRIADO	H_V	H_K
F1	446 ± 21	364 ± 12
F1-FE	558 ± 27	540 ± 12
F1-RE	601 ± 27	618 ± 41

VIDRIADO	H_V	H_K
F4	554 ± 7	426 ± 6
F4-FE	657 ± 42	525 ± 54
F4-RE	667 ± 33	546 ± 27

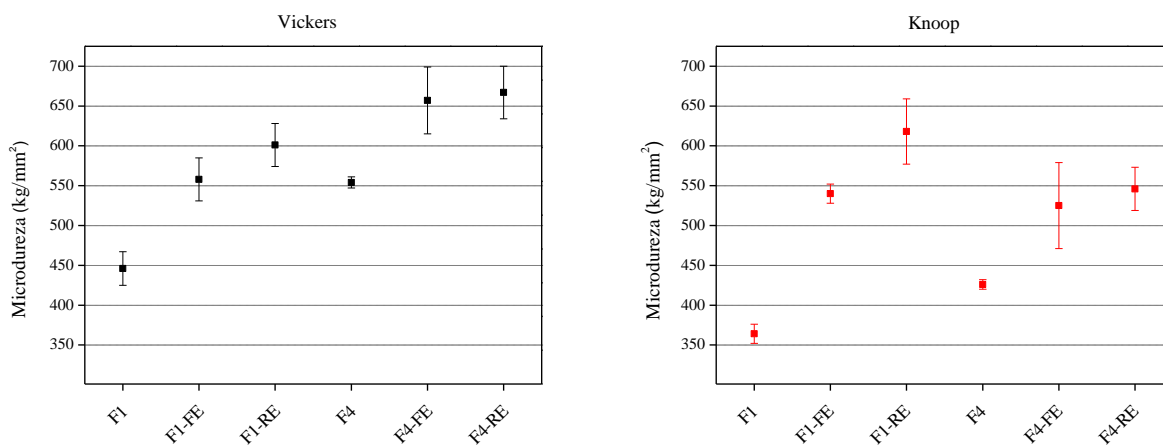


Figura 7.39. Representación gráfica de valores de microdureza Vickers y Knoop medida en los vidriados obtenidos a partir de las fritas fundentes y de sus mezclas con las fritas estequiométricas FE y RE.

Si se tienen en cuenta los valores de microdureza de los vidriados obtenidos a partir de las fritas fundentes por sí solas, se observa que la frita F4 da lugar a un vidriado de mayor dureza que la frita F1. Es necesario destacar que la incorporación de las fritas experimentales FE y RE, desarrolladas en esta investigación, da lugar a vidriados con mayor resistencia a la penetración del

indentador que los propios vidriados de referencia, F1 y F4, obtenidos a partir de fritas comerciales. Este resultado indica que la precipitación de una o varias fases cristalinas en la superficie de los vidriados estudiados aumenta su microdureza, alcanzándose valores superiores en los vidriados que contienen la frita RE, independientemente de la frita fundente empleada.

Otro aspecto relevante es que cuando las fritas experimentales FE y RE se incorporan a la frita fundente F1 dan lugar a un mayor aumento de la microdureza de los vidriados que el producido en los vidriados que contienen la frita fundente F4. El aumento del valor de este parámetro calculado por el método Vickers oscila entre ~ 25 % (F1-FE) y ~ 35 % (F1-RE), mientras que en las muestras análogas con F4 estos valores son de ~ 19 % y ~ 20 %, respectivamente. Por el método Knoop las diferencias son aún mayores: aumento del ~ 48 % (F1-FE) y ~ 70 % (F1-RE), y del ~ 23 % (F4-FE) y ~ 28 % (F4-RE).

7.4.2. Resistencia al ataque químico

El estudio de la resistencia al ataque químico de los vidriados estudiados se comenzó evaluando su comportamiento frente a un ataque suave (HCl 3%, KOH 30g/l). La observación, tanto visual como por microscopía óptica, puso de manifiesto que la superficie de los vidriados permanecían inalteradas tras el ensayo, quedando por tanto clasificados dentro del grupo de baldosas vidriadas más resistentes. Según la norma, este tipo de baldosas pertenece al grupo cuya denominación empieza por "GH". Para completar su clasificación, los vidriados deben exponerse a una disolución de concentración fuerte.

En las Figuras 7.40 a 7.42 se muestra el aspecto de la superficie de los vidriados obtenidos a partir de las fritas fundentes F1 y F4 y de sus mezclas con las fritas experimentales FE y RE, tras el estudio de resistencia al ataque químico realizado usando una solución HCl al 18% (v/v) durante 4 días, (Apdo. 3.3.2.a de la norma ISO/DIS 10545-13). El ensayo se realizó a temperatura ambiente, y el efecto del ataque se evaluó posteriormente mediante inspección visual de la superficie.

El vidriado F1 no resulta visiblemente atacado con la disolución de HCl al 18%. Al observarlo con un ángulo adecuado, se ve claramente que no se produce ninguna variación en la superficie (Figs. 7.40 (a) y (b)), y la marca de lápiz se elimina perfectamente con un paño húmedo, por lo que este vidriado quedaría clasificado con respecto a su resistencia al ataque químico dentro del grupo GHA. En el caso del vidriado F4, se percibe un círculo en el que el brillo ha cambiado levemente (Figs. 7.40 (c) y (d)), por lo que se considera no atacado químicamente. La prueba del lápiz concluye que es un vidriado del tipo GHA.

Los vidriados obtenidos a partir de la frita FE presentan un comportamiento diferente según se formule con la frita fundente F1 o F4. En el primer caso (F1-FE) tras el ensayo no se aprecia un cambio significativo en la superficie del vidriado cuando la plaqueta se observa de frente (Fig. 7.41 (a)). Sin embargo, cuando se observa con un cierto ángulo, se detecta un cerco más brillante (Fig. 7.41 (b)), debido al escape de una pequeña cantidad de la solución ácida durante el ensayo, pero que no se debe tener en cuenta para la clasificación, ya que la comparación ha de realizarse entre la superficie del vidriado que se ha mantenido continuamente expuesta a la disolución ácida (interior del cerco) y la superficie original. Tras el ensayo, la prueba del lápiz salió negativa, por lo que el vidriado F1-FE se ha catalogado dentro de la clase GHA. Por el contrario, el vidriado F4-FE sí que resulta visiblemente atacado por la disolución ácida (Figs. 7.41 (c) y (d)), presentando un cambio significativo de color. Se clasifica, por tanto, dentro de la clase GHC.

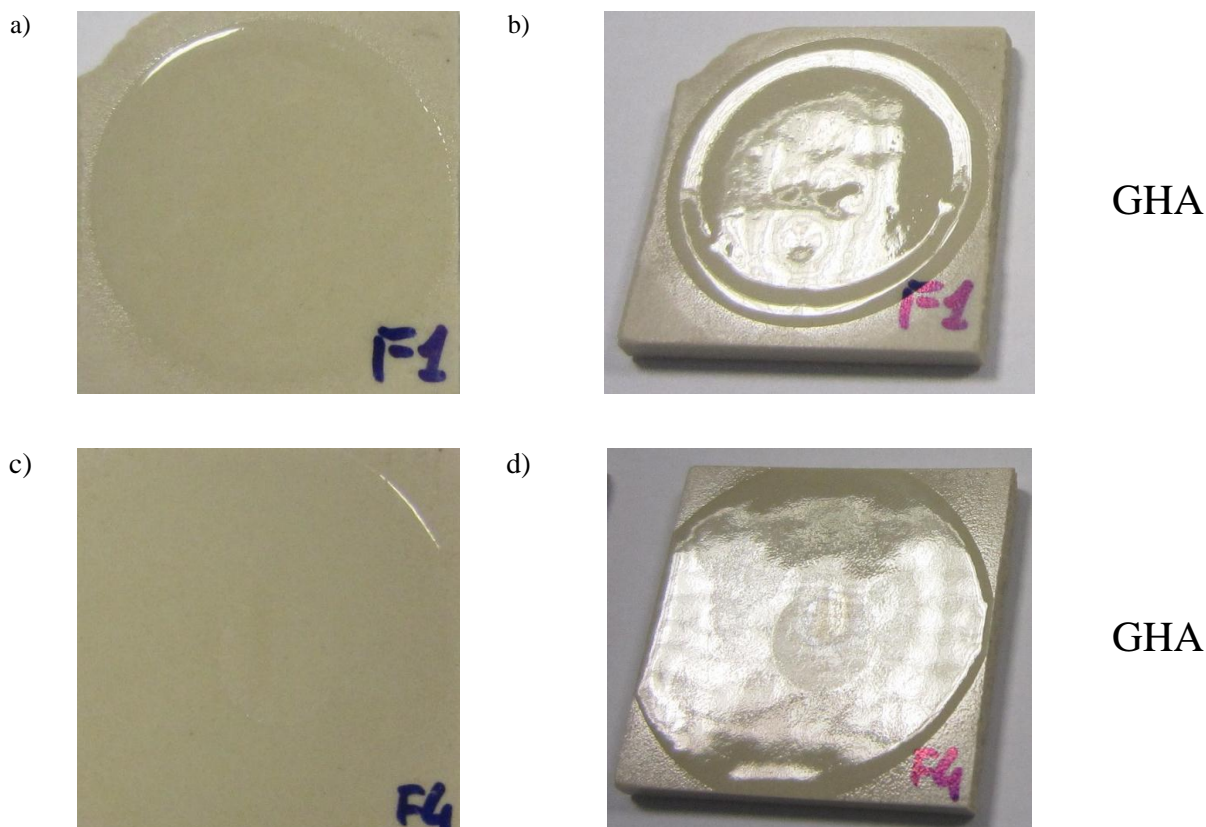


Figura 7.40. Fotografías de la superficie de los vidriados F1 y F4 tras el ataque químico con una solución de HCl 18% (v/v) durante 4 días.

En los vidriados realizados con la frita experimental RE (Fig. 7.42), el ataque ácido no produce cambios visibles en su superficie. Las zonas delimitadas con las circunferencias indican la posición donde se colocaron los tubos de ensayo invertidos con las disoluciones de HCl 18 %. A simple vista, no se observa ninguna diferencia respecto de las zonas colindantes. Ambos vidriados se clasifican según la norma ISO/DIS 10545-13 dentro de la clase GHA.

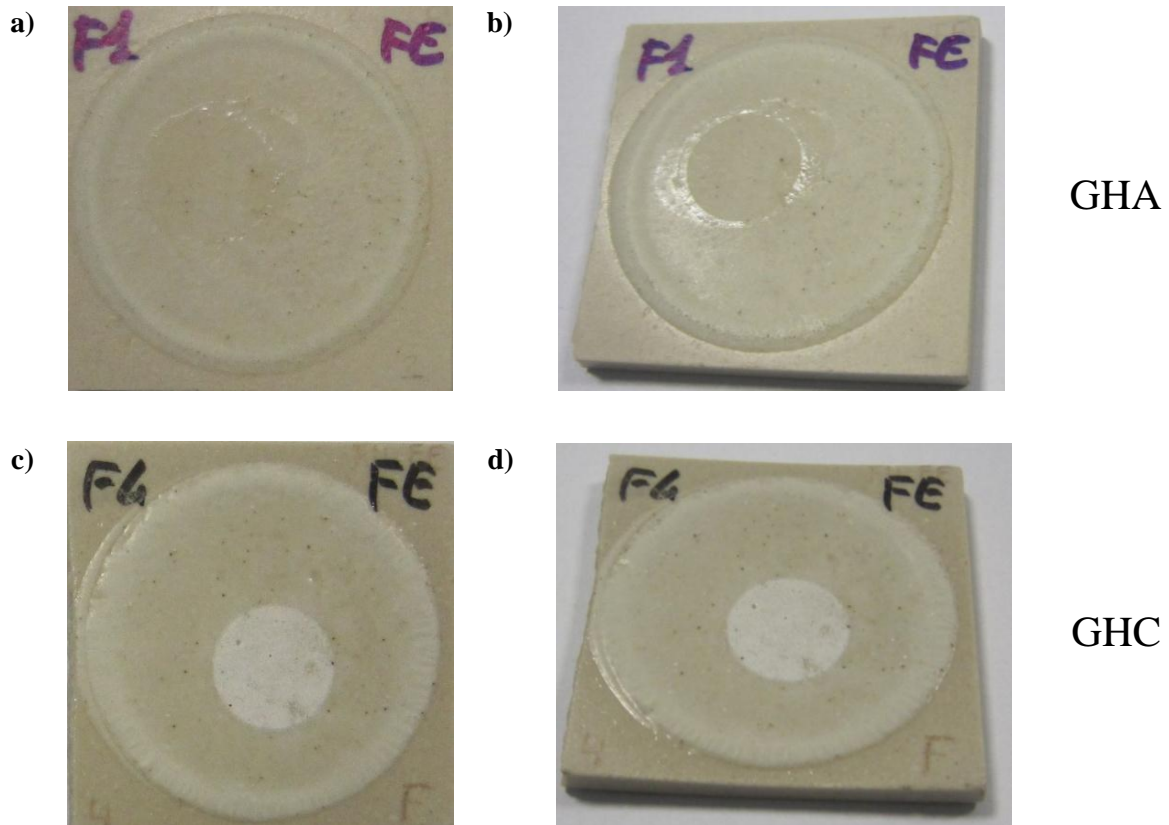


Figura 7.41. Fotografías de la superficie de los vidriados F1-FE y F4-FE tras el ataque químico con una solución de HCl 18% (v/v) durante 4 días.

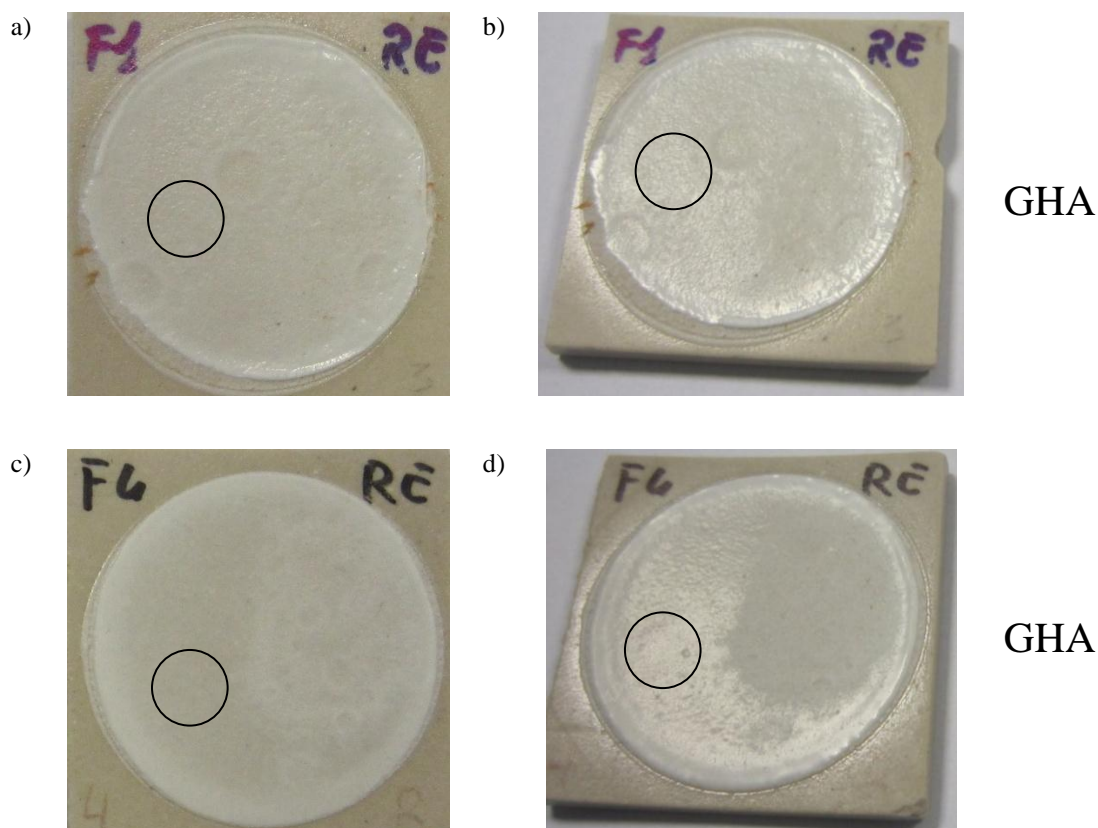


Figura 7.42. Fotografías de la superficie de los vidriados F1-RE y F4-RE tras el ataque químico con una solución de HCl 18% (v/v) durante 4 días.

Por otra parte, se observa también cierta influencia según la frita experimental que se mezcle con una misma frita fundente. Aunque los vidriados obtenidos a partir de las fritas F1 y F4 han sido clasificados dentro de la clase GHA, correspondientes a los vidriados más resistentes, se observa un ligero efecto del ataque ácido sobre la superficie del vidriado F4. Las mezclas que contienen la frita F1 dan lugar a vidriados que mantienen la clasificación GHA. Sin embargo, el comportamiento de los vidriados que contienen la frita fundente F4 depende de la frita experimental con la que se mezcla. Así, en el vidriado F4-FE se potencia el ligero efecto del ataque ácido observado en la superficie del vidriado F4. Este efecto no se observa en el caso del vidriado F4-RE. De este resultado se deduce que la frita RE por sí sola daría lugar a un vidriado más resistente al ataque ácido que la frita FE.

7.4.3. Resistencia a la abrasión superficial

La resistencia a la abrasión de los vidriados estudiados se determinó mediante un ensayo basado en la norma ISO/DIS 10545-7. Este ensayo, más conocido como PEI (Porcelain & Enamel Institute, U.S.A.), se aplica para la determinación de la resistencia a la abrasión en la industria.

En la Figura 7.43 se muestra el aspecto del vidriado obtenido a partir de la frita fundente F1 por sí sola, antes y después del ensayo de abrasión superficial llevado a cabo. Tras el ensayo, en el vidriado se distingue claramente la zona erosionada, donde se produce una ligera disminución del brillo como consecuencia de la rotación de la carga abrasiva. El vidriado obtenido a partir de la frita F4 también se sometió al ensayo PEI, pero durante el mismo, la baldosa se fracturó en múltiples fragmentos. Aun así, su superficie también resultó deteriorada tras el ensayo.

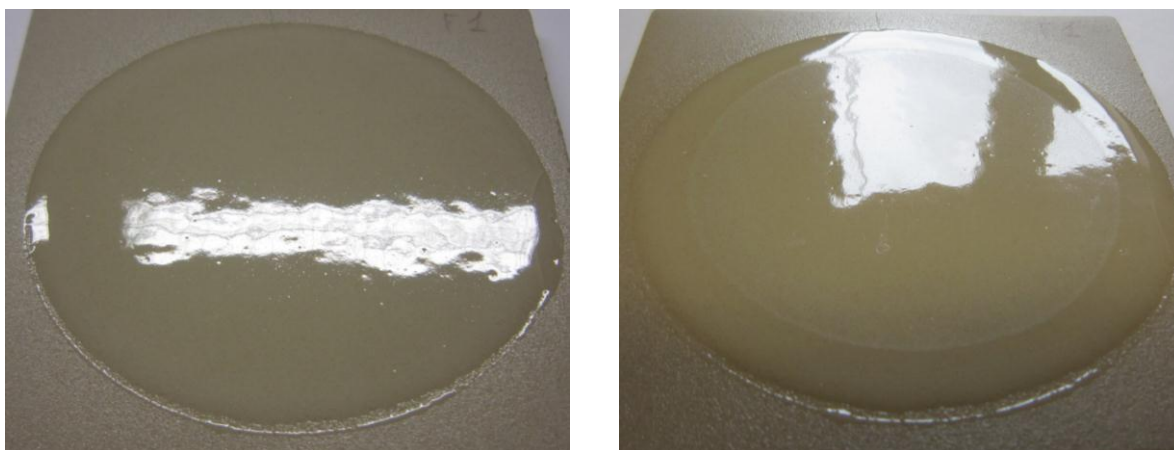


Figura 7.43. Aspecto del vidriado obtenido a partir de la frita fundente F1 por sí sola. a) antes del ensayo de abrasión y b) después del ensayo de abrasión

En la Figura 7.44 se muestra el aspecto de los vidriados obtenidos a partir de la frita experimental FE, antes y después del ensayo de abrasión superficial llevado a cabo. Tras la cocción, el aspecto de los vidriados que contienen la frita FE es homogéneo y satinado, siendo la muestra F4-FE (Fig. 7.44 (a)) más opaca que la F1-FE (Figura 7.44 (c)). Tras el proceso de abrasión, el aspecto general de ambos vidriados apenas ha variado. El ligero cambio de color de la superficie es debido a un pequeño desgaste producido por la carga abrasiva. Cuando se observan las superficies de los vidriados en el microscopio óptico, se observa que sólo algunos de los poros más superficiales se han abierto, pero que queda una elevada proporción de ellos, más internos, que permanecen cerrados tras el ensayo de abrasión.

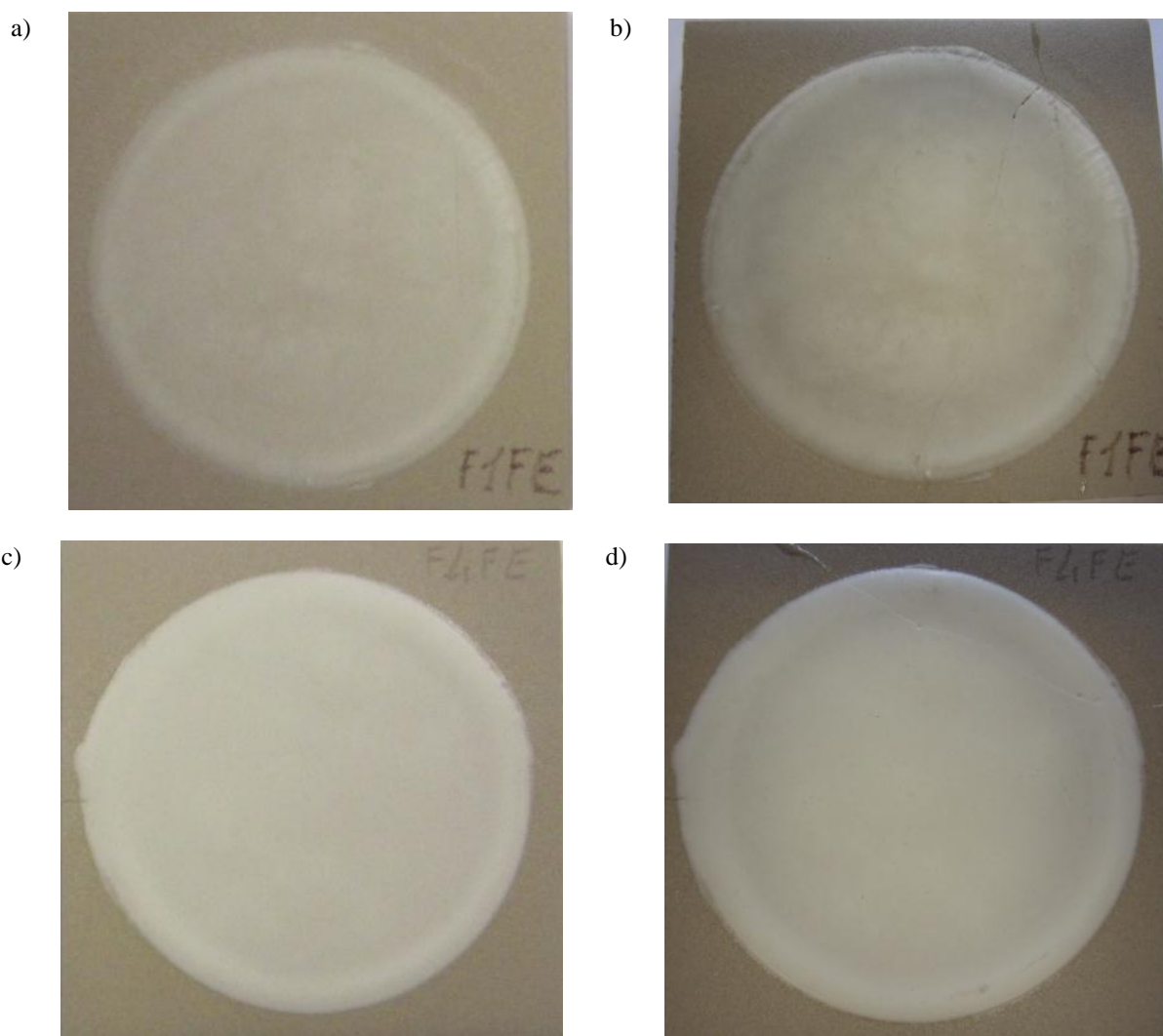


Figura 7.44. Aspecto de los vidriados obtenidos a partir de la frita experimental FE. a) F1-FE antes del ensayo de abrasión, b) F1-FE después del ensayo de abrasión, c) F4-FE antes del ensayo de abrasión y d) F4-FE después del ensayo de abrasión.

En la Figura 7.45 se muestra el aspecto de los vidriados obtenidos a partir de la frita experimental RE, antes y después del ensayo de abrasión superficial llevado a cabo. Los vidriados que contienen esta frita son más compactos, de superficie más homogénea y brillante que los que contienen la frita FE. Ambos vidriados son muy parecidos entre sí con la única diferencia de que el vidriado F1-RE (Figura 7.45 (a)) es ligeramente más brillante que en el F4-RE, de aspecto más satinado (Figura 7.45 (c)). Tras el proceso de abrasión (150 revoluciones), el aspecto general de la superficie de los vidriados apenas ha variado. Se observa un cerco coloreado debido al roce de las esferas metálicas al desplazarse sobre el vidriado (Figs. 7.45 (b) y (d)), que queda perfectamente eliminado tras limpiar la superficie. La Figura 7.46 muestra las baldosas vidriadas observadas con cierto ángulo. A simple vista, no se detecta ningún cambio en el brillo superficial. Cuando estos

vidriados son observados en el microscopio óptico, sólo se detecta la apertura de unos pocos poros como resultado del proceso de abrasión.

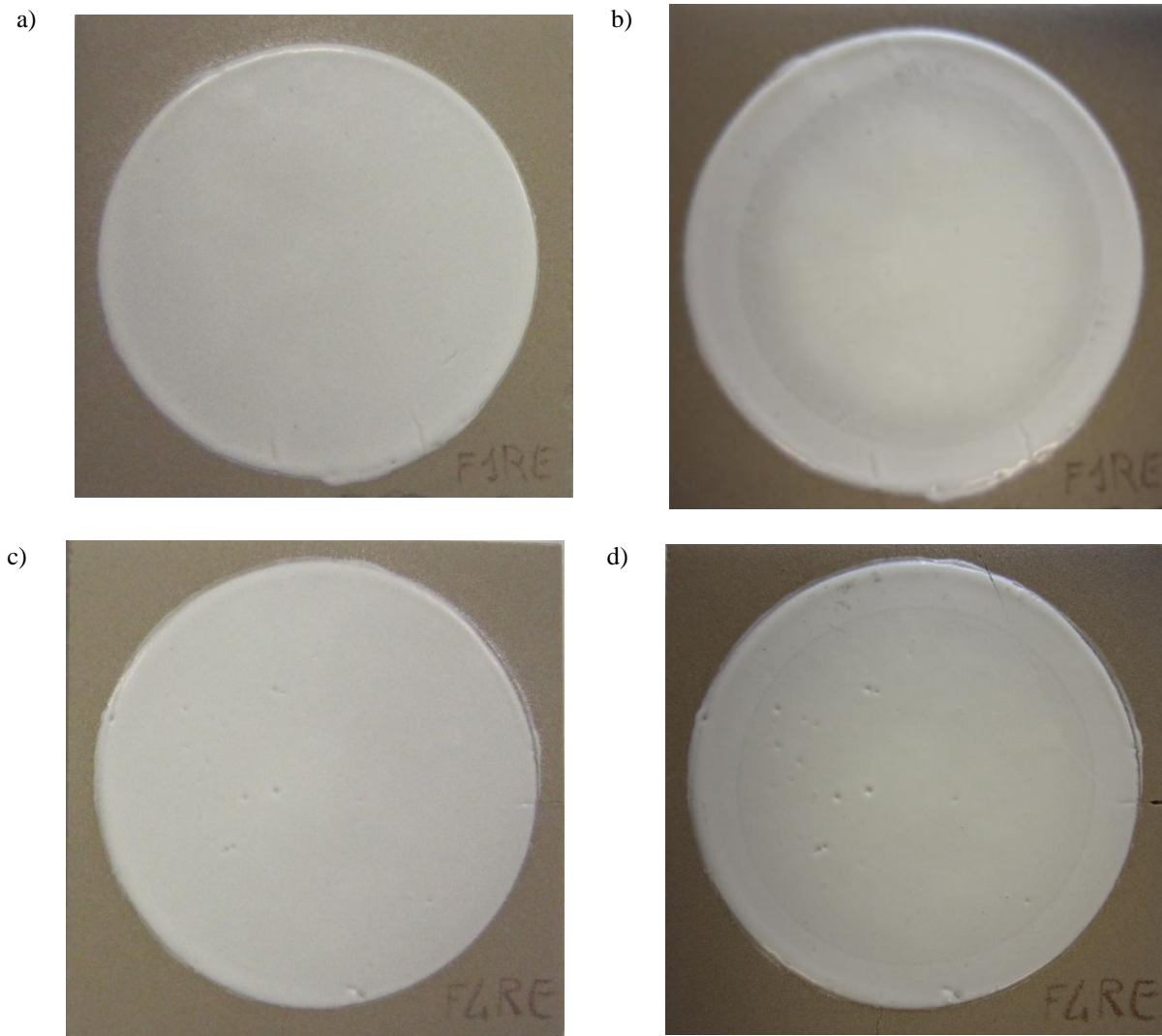


Figura 7.45. Fotografías del vidriados F1-RE, a) antes de la abrasión, b) después de la abrasión; y del vidriado F4-RE, c) antes de la abrasión, d) después de la abrasión.



Figura 7.46. Fotografías de los vidriados F1-RE y F4-RE después de la abrasión, observadas con cierto ángulo.

8. Conclusiones

Vidrios de la serie F-flogopita

- Los vidrios de esta serie sólo se pudieron obtener en forma de frita mediante enfriamiento rápido por colado en agua.
- Los vidrios presentan inmiscibilidad líquido-líquido que da lugar a un fenómeno de separación de fases. En los vidrios FE (4,49 % flúor) y F12 (5,69 % flúor) la separación transcurre mediante un mecanismo de nucleación y crecimiento, dando lugar a una microestructura en forma de gotas aisladas. En el vidrio F10 (4,91 % flúor), la separación tiene lugar mediante un mecanismo de descomposición espinodal, que da lugar a la formación de dos fases líquidas interconectadas.
- En el proceso de desvitrificación de los vidrios de la serie F-flogopita concurren los mecanismos de cristalización superficial y en volumen.
- La temperatura de transición vítrea reducida (T_{gr}) indica que los vidrios de esta serie desvitrifican preferentemente mediante un mecanismo de cristalización en volumen ($T_{gr} < 0,58$), aunque el aumento del contenido en flúor en su composición favorece el progreso del mecanismo de cristalización superficial, pero en ningún caso alcanza la importancia de la cristalización en volumen.
- El margen de estabilidad térmica (ΔT_{TS}) de estos vidrios se ve afectado por el tamaño de partícula, de manera que una muestra de vidrio en polvo ($< 63 \mu\text{m}$) presenta mayor facilidad para cristalizar que un fragmento de vidrio.
- La velocidad crítica de enfriamiento de los fundidos, determinada mediante los parámetros de Weinberg, Hruby y Lu-Liu (K_H , K_W y K_{LL}), es siempre superior a $120 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, lo que explica la dificultad experimental para la obtención de estos vidrios en forma masiva.
- La energía de activación de la cristalización (E_a), determinada por la ecuación de Kissinger, aumenta con el contenido en flúor en la composición de los vidrios de esta serie, indicando una mayor estabilidad térmica.
- Todos los vidrios de la serie presentan una elevada tendencia a desvitrificar, siendo posible su cristalización a tiempo cortos (5 min) en un amplio rango de temperaturas.

- A partir de los vidrios de esta serie es posible obtener materiales vitrocerámicos en los que cristalizan las fases: F-flogopita ($\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$), forsterita (Mg_2SiO_4), enstatita (MgSiO_3) y espinela (MgAl_2O_4). Además de estas fases, en el vidrio FE tiene lugar la desvitrificación de cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), y en los vidrios F10 y F12 la formación de leucita (KAlSi_2O_6).
- En general, el aumento del contenido en flúor en el vidrio de partida da lugar a una mayor intensidad de cristalización de F-flogopita, cuyos cristales se desarrollan en forma de escamas de pequeño tamaño (espesor entre 250-450 nm).

Vidrios de la serie F-richterita

- En esta serie, tras los procesos de fusión fue posible obtener vidrios tanto en forma de frita, mediante enfriamiento rápido por colado del fundido en agua, como vidrios masivos obtenidos mediante colado en molde y posterior recocido.
- Los vidrios presentan inmiscibilidad líquido-líquido que da lugar a un fenómeno de separación de fases, cuyo grado aumenta con el contenido en flúor en su composición.
- En los vidrios RE (2,12 % flúor), R6 (2,76 % flúor) y R8 (4,04 % flúor) la separación transcurre mediante un mecanismo de nucleación y crecimiento, dando lugar a una microestructura en forma de gotas aisladas. En el vidrio R10 (4,39 % flúor), la separación tiene lugar mediante un mecanismo de descomposición espinodal, que da lugar a la formación de dos fases líquidas interconectadas.
- En el proceso de desvitrificación de los vidrios de la serie F-richterita concurren los mecanismos de cristalización superficial y en volumen.
- En general, las temperaturas características (transición vítrea (T_g), inicio de cristalización (T_x) y máximo del pico de cristalización (T_p)) determinadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) disminuyen al aumentar el contenido en flúor, debido al efecto fluidificante de éste.
- La variación de la temperatura del máximo de cristalización (ΔT_p) con el tamaño de partícula aumenta con el contenido en flúor, pasando de $\Delta T_p \ll 0$ en el vidrio RE a $\Delta T_p \sim 0$ en el vidrio R10. Esta tendencia indica una variación en el mecanismo de cristalización, de forma que en vidrios con porcentajes bajos de flúor será preferentemente superficial, y conforme aumenta el contenido en flúor cobra mayor importancia la cristalización en volumen.

- La temperatura de transición vítrea reducida (T_{gr}) muestra un ligero predominio de un mecanismo de cristalización superficial en el comienzo del proceso de desvitrificación, ya que aunque todos los vidrios presentan un valor de $T_{gr} > 0,60$, sus valores están muy cercanos al intervalo $T_{gr} = 0,58-0,60$ que delimita el cambio en el mecanismo de cristalización de los vidrios.
- El margen de estabilidad térmica (ΔT_{TS}) de estos vidrios se ve afectado por el tamaño de partícula, de manera que una muestra de vidrio en polvo ($< 63 \mu\text{m}$) presenta mayor facilidad para cristalizar que un fragmento de vidrio. Sin embargo, en general la diferencia entre los valores de ΔT_{TS} para un mismo vidrio disminuye con el porcentaje de flúor en la composición.
- La velocidad crítica de enfriamiento de los fundidos, determinada mediante los parámetros de Weinberg, Hruby y Lu-Liu (K_H , K_W y K_{LL}), es siempre inferior a $35 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para los vidrios RE, R6 y R8, y superior a $65 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para el vidrio R10. Estos valores indican que las composiciones de esta serie dan lugar a fundidos con poca tendencia a cristalizar durante el enfriamiento, aunque esta tendencia aumenta con el contenido en flúor en la composición del fundido.
- La energía de activación de la cristalización (E_a), determinada por la ecuación de Kissinger, disminuye con el contenido en flúor en la composición de los vidrios de esta serie, indicando una menor estabilidad térmica.
- Todos los vidrios de la serie presentan una elevada tendencia a desvitrificar, siendo posible su cristalización a tiempo cortos (5 min) en un amplio rango de temperaturas.
- La cristalización de los vidrios de la serie F-richterita se ve fuertemente influenciada por el tamaño de partícula. El intervalo de cristalización (T , t) de las muestras en polvo es más amplio que el de la muestra en fragmento, aunque esta diferencia disminuye al aumentar el contenido en flúor en la composición del vidrio.
- A partir de los vidrios de esta serie es posible obtener materiales vitrocerámicos en los que cristalizan las fases: F-richterita ($\text{Na}_2\text{CaMg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})\text{F}_2$) y forsterita (Mg_2SiO_4). Además, dependiendo de la composición del vidrio y de su tamaño de partícula, cristalizan otras fases como: clinoenstatita (MgSiO_3), diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), mica ($\text{CaMg}_6\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}\text{F}_4$), enstatita, (MgSiO_3), preiswerkita ($\text{NaMg}_2\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}\text{F}_2$) y piroxeno ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$).
- En el proceso de desvitrificación de vidrios de esta serie, tanto en el caso de muestras en polvo ($< 63 \mu\text{m}$) como en fragmento, el aumento del contenido en flúor potencia la cristalización de F-richterita hasta el vidrio R8 (4,04 % flúor). Un mayor aumento de flúor

en la composición disminuye la formación de F-richterita en beneficio de otras fases cristalinas fluoradas.

- La cristalización de F-richterita en muestras en fragmento está favorecida a tiempos largos, mientras que cuando muestras con menor tamaño de partícula ($< 63 \mu\text{m}$) se tratan térmicamente, la tendencia se invierte, siendo mucho más fácil su obtención a tiempos cortos.
- Los vidrios de esta serie dan lugar a materiales vitrocerámicos con mayor microdureza cuanto mayor sea la proporción de fase F-richterita desarrollada.

Viabilidad de obtención de vidriados vitrocerámicos a partir de fritas de las series F-flogopita y F-richterita

- Mediante el estudio por microscopía óptica de calefacción (HSM) se ha puesto de manifiesto la elevada refractariedad de las fritas experimentales, con temperaturas de reblandecimiento superiores a 1350 y 1250 °C para las series F-flogopita y F-richterita, respectivamente.
- Debido a su elevada refractariedad, no sería factible la obtención de vidriados vitrocerámicos a partir de estas fritas por sí solas. Por tanto, para disminuir el punto de reblandecimiento y facilitar así la obtención de un vidriado homogéneo, ha sido necesario formular mezclas incorporando fritas fundentes.
- El ciclo de cocción más adecuado para la obtención de vidriado vitrocerámicos a partir de las fritas de las series estudiadas es el correspondiente a la fabricación de baldosas de gres porcelánico, en el que se alcanzan temperaturas superiores que en la obtención de gres convencional.
- Tras experimentar un proceso de cocción rápida, todas las fritas experimentales desarrollan las fases cristalinas objeto de estudio (F-flogopita y F-richterita).
- A pesar de que la adición de fritas fundentes disminuye la intensidad de los picos de cristalización (DSC) de las fritas experimentales, las mezclas binarias estudiadas continúan mostrando una tendencia a cristalizar considerable.
- Tras experimentar un proceso de cocción rápida, en todas las mezclas formuladas con las fritas de la serie F-flogopita cristalizan las fases F-flogopita y forsterita, excepto en la mezcla F1-FE, en la que únicamente se identifica forsterita.

- La intensidad de picos de cristalización de la fase F-flogopita aumenta con el contenido en flúor de la frita experimental, siendo las mezclas formuladas con la frita fundente F4 las que dan lugar a un mayor grado de cristalización de esta fase.
- Tras experimentar un proceso de cocción rápida, en todas las mezclas formuladas con las fritas de la serie F-richterita cristalizan las fases F-richterita y forsterita. Además, las mezclas binarias que contienen fritas experimentales con mayor porcentaje en flúor (R8 y R10), dan lugar a la cristalización de mica.
- La adición de las fritas fundentes F1 y F4 a las fritas experimentales de la serie F-richterita promueven la cristalización de nuevas fases (diópsido y enstatita), no desarrolladas al someter a las fritas experimentales por sí solas a este mismo ciclo de cocción.

Desarrollo y caracterización de vidriados vitrocerámicos

- Las mezclas de las fritas fundentes con las fritas experimentales de composición estequiométrica (FE y RE) dan lugar a vidriados más compactos, mejor sinterizados y con mejores características superficiales que los obtenidos a partir de las fritas experimentales FE y RE por sí solas.
- Al ser la frita experimental RE menos refractaria que la FE, se observan menores diferencias de aspecto entre los vidriados obtenidos a partir de la frita RE por sí sola y los desarrollados a partir de su mezcla con las fritas fundentes F1 y F4.
- Todas las mezclas de fritas experimentales de las series F-flogopita y F-richterita con las fritas fundentes F1 y F4 son capaces de desarrollar vidriados vitrocerámicos durante un ciclo de cocción rápida.
- Se observa un gradiente en la distribución de fases cristalinas a lo largo del espesor de los vidriados vitrocerámicos.
- El aumento de flúor en la composición de las fritas da lugar a vidriados con mayor número de poros de menor tamaño.
- En el vidriado F1-FE se desarrolla únicamente forsterita en forma de cristales poliédricos distribuidos al azar. En este vidriado no hay crecimiento cristalino en la interfase vidriado-aire y los cristales se localizan a partir de una profundidad de ~ 200 nm desde la superficie.

- En el resto de vidriados de la serie F-flogopita tiene lugar la cristalización simultánea de forsterita y F-flogopita que, en general, se desarrolla en mayor grado al aumentar el contenido en flúor de la frita experimental y en los vidriados formulados con la frita fundente F4.
- En estos vidriados se desarrollan cristales de forsterita en la interfase vidriado-aire, creando una corteza de cristalización que en algunos casos llega a alcanzar una profundidad de $\sim 5 \mu\text{m}$.
- Los cristales de F-flogopita en estos vidriados presentan dos morfologías diferenciadas. Por una parte, se desarrolla en forma de cristales laminares de espesor muy fino (200-600 nm) y que alcanzan una longitud de hasta $35 \mu\text{m}$. Por otra parte, se observan pequeños cristales que se distribuyen perpendicularmente a un eje central dando lugar a la formación de dendritas.
- La fase F-flogopita se desarrolla principalmente en la región próxima a la interfase soporte-vidriado. El aumento en la proporción de flúor presente en la composición de la frita experimental favorece la aparición de cristales de F-flogopita más cerca de la interfase vidriado-aire, aunque sin llegar nunca a hacerlo en la superficie.
- En los vidriados desarrollados con las fritas experimentales de la serie F-richterita la distribución de cristales es homogénea en la totalidad del volumen del vidriado, desde la interfase con el soporte de gres porcelánico hasta su superficie, aunque en la superficie del vidriado se produce una acumulación de cristales de forsterita.
- La forsterita se presenta como cristales poliédricos aislados que en su crecimiento, en ocasiones se combinan con otros dando lugar a asociaciones de mayor tamaño. La F-richterita se desarrolla como cristales prismáticos de mayor tamaño que se distribuyen aleatoriamente por el volumen del vidriado, dando lugar a una red de cristales interconectados. En cuanto al diópsido, se forma como pequeños cristales que se orientan lo largo de direcciones cristalográficas energéticamente favorables, dando lugar a la formación de dendritas.
- En general, la cristalización de diópsido en los vidriados de la serie F-richterita disminuye al aumentar el contenido en flúor en la composición de la frita experimental.
- La fase vítrea residual presente en los vidriados obtenidos a partir de las fritas de la serie F-richterita muestra separación de fases líquido-líquido, que aumenta con el contenido en flúor de la frita experimental.

- La precipitación de una o varias fases cristalinas en la superficie de los vidriados desarrollados a partir de mezclas de las fritas experimentales FE y RE con las fundentes F1 y F4 da lugar a un aumento de su microdureza respecto de los vidriados obtenidos con las fritas F1 y F4 por sí solas.
- La microdureza superficial de los vidriados realizados con mezclas de la frita experimental RE es mayor que la de los obtenidos a partir de mezclas de la frita FE, independientemente de la frita fundente (F1, F4) empleada.
- Las mezclas de fritas experimentales FE y RE con la frita fundente F1 dan lugar a un mayor aumento de la microdureza de los vidriados que el producido en los vidriados donde la frita fundente empleada ha sido F4.
- Los vidriados obtenidos a partir de mezclas de las fritas experimentales FE y RE con las fritas fundentes F1 y F4 son resistentes a un ataque químico suave (HCl 3% v/v, KOH 30g/l durante cuatro días). Al someter a estos mismos vidriados a un ataque químico fuerte (HCl 18% v/v durante cuatro días), sólo se ve alterada la superficie del vidriado F4-FE.
- Los vidriados obtenidos a partir de las fritas fundentes F1 y F4 por sí solas se clasifican según la norma ISO/DIS 10545-13 dentro de la clase GHA. Las mezclas que contienen la frita F1 dan lugar a vidriados que mantienen la clasificación GHA, mientras que en los vidriados que contienen la frita F4, la clasificación depende de la frita experimental con la que se mezcle.
- El vidriado F4-FE resulta deteriorado cuando se expone a una disolución ácida fuerte, mientras que el vidriado F4-RE no lo hace, por lo que la frita RE por sí sola daría lugar a un vidriado más resistente al ataque ácido que la frita FE.
- La superficie de los vidriados obtenidos a partir de las fritas fundentes F1 y F4 por sí solas se ve visiblemente atacada tras un ensayo de abrasión de 150 revoluciones basado en la norma ISO/DIS 10545-7. Por el contrario, los vidriados vitrocerámicos obtenidos a partir de sus mezclas con las fritas experimentales FE y RE no presentan abrasión superficial a simple vista.

8. Conclusions

Glasses of the F-flogopite series

- The glasses of this series could only be obtained in the form of frit by quenching in water.
- The glasses present liquid-liquid immiscibility which leads to a phase separation phenomenon. In the glasses FE (4.49 % w.t. fluorine) and F12 (5.69 % w.t. fluorine) phase separation occurs by a nucleation and growth mechanism, giving rise to a microstructure of isolated drops. In the F10 glass (4.91 % w.t. fluorine), phase separation takes place by a spinodal decomposition mechanism, which leads to the formation of two interconnected liquid phases.
- In the devitrification process of glasses of the F-phlogopite series two crystallization mechanisms coincide, surface and volume.
- The reduced glass transition temperature (T_{gr}) indicates that the glasses of this series preferentially devitrify by a volume crystallization mechanism ($T_{gr} < 0.58$). Although an increase of fluorine content favors the progress of a surface crystallization mechanism, it never reaches the importance of volume crystallization.
- The thermal glass stability (ΔT_{TS}) of these glasses is affected by particle size, so that a glass powder sample ($< 63 \mu\text{m}$) shows a greater ease to crystallize than a fragment of glass.
- The critical cooling rates of the melts, determined by Weinberg, Hrubý and Lu-Liu parameters (K_H , K_W y K_{LL}) are always above $120 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, which explains the experimental difficulty to obtain these glasses in bulk form.
- The crystallization activation energy (E_a), determined by the Kissinger equation, increases with the fluorine content in the glasses compositions of this series, which indicates a higher thermal stability.
- All the glasses of this series present a high tendency to devitrify, being possible their crystallization in short periods of time (5 min) in a wide temperature range.
- From the glasses of this series it is possible to obtain glass-ceramic materials in which the following crystalline phases devitrify: F-phlogopite ($\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$), forsterite (Mg_2SiO_4), enstatite (MgSiO_3) and spinel (MgAl_2O_4). As well as these phases, in the FE

glass takes place the devitrification of cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), and in the F10 and F12 glasses, leucite (KAlSi_2O_6) takes place.

- In general, the increase of fluorine content in the parent glass gives a high intensity of crystallization of F-phlogopite, whose crystals develop as of little flakes (250-450 nm thickness).

Glasses of the F-richterite series

- In this series, after the melting processes, it was possible to obtain all the glasses in the form of frit, by quenching the melted material in water, and in bulk form, by casting the melt in a mold and annealing.
- The glasses present liquid-liquid immiscibility which leads to a phase separation phenomenon. Its grade is increased with the fluorine content in their composition.
- In the glasses RE (2.12 % w.t. fluorine), R6 (2.76 % w.t. fluorine) and R8 (4.04 % w.t. fluorine) phase separation occurs by a nucleation and growth mechanism, giving rise to a microstructure of isolated drops. In the R10 glass (4.39 % w.t. fluorine), phase separation takes place by a spinodal decomposition mechanism, which leads to the formation of two interconnected liquid phases
- In the devitrification process of glasses of the F-richterite series two crystallization mechanisms coincide, surface and volume.
- In general, characteristic temperatures (glass transition (T_g), onset of crystallization (T_x) and crystallization temperature (T_p)) determined by differential scanning calorimetry (DSC), decrease with the increase of fluorine content, due to its fluidizing effect.
- The variation of the temperature of crystallization (ΔT_p) with the particle size increases with the fluorine content, going from $\Delta T_p \ll 0$ in RE glass to $\Delta T_p \sim 0$ in R10 glass. This tendency indicates a variation in the crystallization mechanism, so that in glasses with low fluorine percentages it would be preferably on the surface, and, with the increase of the fluorine content, the volume crystallization gains importance.
- The reduced glass transition temperature (T_{gr}) shows a slight predominance of surface crystallization mechanism at the beginning of devitrification process, since although all the glasses present a value of $T_{gr} > 0.60$, their values are very close to the interval $T_{gr} = 0.58-0.60$, which marks out the change on the crystallization mechanism of glasses.

- The thermal glass stability (ΔT_{TS}) of these glasses is affected by particle size, so that a glass powder sample ($< 63 \mu\text{m}$) presents a higher ease to crystallize than a fragment of glass. Nevertheless, in general, the difference between the ΔT_{TS} values for the same glass decreases with the fluorine percentage of its composition.
- The critical cooling rates of the melts, determined by Weinberg, Hrubý and Lu-Liu parameters (K_H , K_W y K_{LL}) are always below $35 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ for RE, R6 and R8 glasses, and above $65 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ for R10 glass. These values point out that the compositions of this series give rise to melts with a low tendency to devitrify during cooling, although this trend are increased with the fluorine content in the melt composition.
- The crystallization activation energy (E_a), determined by Kissinger equation, decreases with the fluorine content in the glasses compositions of this series, which indicates a lower thermal stability.
- All the glasses of this series present a high tendency to devitrify, being possible their crystallization in short periods of time (5 min) in a wide temperature range.
- The crystallization process of F-richterite glasses is strongly influenced by particle size. The crystallization interval (T, t) of powder samples is broader than the bulk samples, although this difference decreases with the increase of fluorine content in the glass composition.
- From the glasses of this series it is possible to obtain glass-ceramic materials in which the following crystalline phases devitrify: F-richterite ($\text{Na}_2\text{CaMg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})\text{F}_2$) and forsterite (Mg_2SiO_4). Moreover, depending on the glass composition and its particle size, other crystalline phases can devitrify: clinoenstatite (MgSiO_3), diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), mica ($\text{CaMg}_6\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}\text{F}_4$), enstatite (MgSiO_3), preiswerkite ($\text{NaMg}_2\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}\text{F}_2$) and pyroxene ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$).
- In the devitrification process of glasses of this series, both samples, powder ($< 63 \mu\text{m}$) and fragments of glass, the increase of fluorine content enhances crystallization of F-richterite until R8 glass (4,04 % fluorine). A higher increase of fluorine content in the glass composition decreases the crystallization of F-richterite in benefit of other fluorinated crystalline phases.
- Crystallization of F-richterite in fragment samples is favored at long periods of time, whereas when samples with lower particle size ($< 63 \mu\text{m}$) are thermally treated, the trend is reversed, being much easier to obtain F-richterite in short times.

- The higher is the proportion of F-richterite developed; the higher is the micro hardness of glass-ceramic materials crystallized from glasses of this series.

Feasibility of obtaining glass-ceramic glazes from frits of the F-phlogopite series and F-richterite series

- By hot stage microscopy (HSM) study the high refractoriness of experimental frits has been revealed , with softening temperatures higher than 1350 y 1250 °C for F-phlogopite series and F-richterite series, respectively.
- Due to its high refractoriness, it would not be feasible to obtain glass-ceramic glazes from these frits on their own. Therefore, to decrease their softening temperature and facilitate obtaining homogeneous glazes, it has been necessary to formulate mixtures by adding fluxing frits.
- The most suitable firing cycle to obtain glass-ceramic glazes from frits of the two series studied is that corresponding with the manufacturing of porcelain stoneware, in which higher temperatures than in a conventional stoneware are reached.
- After testing in a fast-firing process, all the experimental frits develop the crystalline phases object of this study (F-phlogopite and F-richterite).
- Although the addition of fluxing frits decreases the intensity of crystallization peaks (DSC) of experimental frits, the binary mixtures studied continue showing a considerable tendency to crystallize.
- After the fast-firing process, in all the formulated mixtures with frits of the series F-phlogopite devitrify crystalline phases F-phlogopite and forsterite, except in F1-FE mixture, where only forsterite is identified.
- The intensity of the crystallization peaks of the F-phlogopite phase increases with the fluorine content in the experimental frit, being the mixtures with the fluxing frit F4 which give rise to a higher crystallization percentage of this phase.
- After a fast-firing process, in all the mixtures formulated with frits of the F-richterite series the phases F-richterite and forsterite crystallize. Moreover, the binary mixtures which contain experimental frits with a higher fluorine percentage (R8 and R10), gave rise to the crystallization of mica.

- The addition of the F1 and F4 fluxing frits to the experimental frits of F-richterite series promote the crystallization of new phases (diopside and enstatite), which were not develop when the experimental frits are submitted on their own to the same firing process.

Development and characterization of glass-ceramic glazes

- The mixtures of the fluxing frits with experimental frits with the stoichiometric composition (FE and RE) give rise to more compact glazes, better sintered and with better surface characteristics than the ones obtained from the experimental frits FE and RE on their own.
- As the experimental frit RE is less refractory than frit FE, fewer differences in appearance are observed between the glazes obtained from the frit RE on its own and the glazes developed from its mixture with the fluxing frits F1 and F4.
- All the mixtures of experimental frits of the series F-phlogopite and F-richterite with the F1 and F4 fluxing frits are able to develop glass-ceramic glazes during a fast-firing process.
- A gradient in the crystalline phases distribution along the thickness of glass-ceramic glazes is observed.
- The fluorine increase in the frits composition leads to glazes with a higher number of pores with lower size.
- In the F1-FE glaze only forsterite in the shape of randomly distributed polyhedral crystals is developed. In this glaze there is no crystalline growth in the air-glaze interphase, and the crystals are located at a depth of ~ 200 nm from the surface.
- In the rest of glazes of the F-phlogopite series simultaneous crystallization of forsterite and F-phlogopite takes place that, in general, it is developed in a higher grade with the increase of the fluorine content of the experimental frit and in glazes formulated with the experimental fluxing frit F4.
- In these glazes, forsterite crystals are developed in the air-glaze interphase, creating a crystallization shell that in some cases reaches a depth of ~ 5 μm .
- The F-phlogopite crystals in these glazes show two differential morphologies. In the one hand, very thick lamellar crystals (200-600 nm) that reach a length up 35 μm are

developed. On the other hand, there are observed little crystals perpendicularly distributed to a central axis, giving rise to the formation of dendrites.

- The F-phlogopite phase is mainly developed in a region close to the support-glaze interphase. The increase in the fluorine proportion in the experimental frit composition favors the occurrence of F-phlogopite crystals closer to the glaze-air interphase, although it never reaches the surface.
- In glazes developed with the experimental frits of the F-richterite series there is a homogeneous distribution of crystals in the whole volume of the glaze, from the interphase with the porcelain stoneware support to the surface, but in the glaze surface there is an accumulation of forsterite crystals.
- Forsterite is presented as isolated polyhedral crystals that in their growth, sometimes combine with others, giving rise to larger associations. F-richterite is developed as prismatic crystals in a greater size that are randomly distributed in the volume of the glaze giving rise to a network of interconnected crystals. Regarding diopside, it is formed as little crystals oriented along energetically favorable crystallographic directions, giving rise to the formation of dendrites.
- In general, diopside crystallization in glazes of the F-richterite series decreases with the increase in the fluorine content of the experimental frit.
- The residual glassy phase present in the glazes obtained from the frits of the F-richterite series shows liquid-liquid phase separation, which is increased with the fluorine content in the experimental frit.
- The precipitation of one or more crystalline phases in the glazes surfaces developed from mixtures of the experimental frits FE and RE with the fluxing frits F1 and F4 give rise to an increase of microhardness in respect of the obtained from the glazes obtained with the F1 and F4 frits on their own.
- Surface microhardness of glazes developed with mixtures of the experimental frit RE is higher than those obtained from mixtures of the frit FE, independently of the fluxing frit (F1, F4) employed.
- The mixtures of experimental frits FE and RE with fluxing frit F1 give rise to a higher increase of microhardness of glazes than the one produced on glazes where the fluxing frit employed was F4.
- Glazes obtained from mixtures of the experimental frits FE and RE with the fluxing frits F1 and F4 are resistant to a soft chemical attack (HCl 3% v/v, KOH 30g/l during four

days). By subjecting these same glazes to a strong chemical attack (HCl 18% v/v during four days), the F4-FE glaze surface is the only altered.

- Glazes obtained from the fluxing frits F1 and F4 on their own are classified according to standard ISO/DIS 10545-13 within the class GHA. The mixtures that contain the frit F1 give rise to glazes that maintain GHA classification, whereas in glazes that contain the frit F4, its classification depends on the experimental frit with it is mixed.
- The F4-FE glaze deteriorates when it is exposed to a strong acid dissolution, whereas F4-RE doesn't. So that, the RE frit on its own would give rise to a more resistant to acid attack glaze than FE frit.
- The surfaces of glazes obtained from F1 and F4 fluxing frits on their own are visibly attacked after an abrasion test of 150 revolutions based on the standard ISO/DIS 10545-7. On the contrary, glass-ceramic glazes obtained from their mixtures with experimental frits FE and RE do not present surface abrasion visible to the naked eye.

9. Bibliografía

1. J. M. Fernández Navarro. *El vidrio*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid, 2003.
2. T. Manfredini, G. C. Pellacani, J. Ma. Rincón. *Glass–Ceramic materials, fundamentals and applications*. Mucchi Editore, Modena, 1997.
3. J. Ma. Rincón. *Principles of Nucleation and Controlled Crystallization of Glasses*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 31 (1992) 309-357.
4. W. Höland, G. Beall. *Glass-ceramic technology*. The American Ceramic Society, Westerville, 2002.
5. C. L. Lo, J. G. Duh, B. S. Chiou. *Low temperature sintering and crystallization behavior of low loss anorthite-based glass-ceramics*. Journal of Materials Science, 38 (2003) 693-698.
6. G. H. Chen. *Effect of replacement of MgO by CaO on sintering, crystallization and properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂ system glass-ceramics*. Journal of Materials Science, 42 (2007) 7239-7244.
7. C. Klein, C. S. Hurlbut. *Manual de Mineralogía, 4ª ed, Volumen II*. Reverté, Barcelona, 2006.
8. <http://webmineral.com/data/Phlogopite.shtml>
9. <http://webmineral.com/data/Fluororichterite.shtml>
10. <http://webmineral.com/data/Richterite.shtml>
11. B. Aitken, G. H. Beall. *Materials Science and Technology, Vol. II. Glass-Ceramics*. Cahn, et al. (Eds.), lugar de publicación, 2006.
12. D.S. Baik, K.S. No, J.S. Chun. *A comparative evaluation method of machinability for mica based glass-ceramics*. Journal of Materials Science, 30, (1995) 1801-1806.
13. D.G. Grossman. *Machinable glass-ceramics based on tetrasilicic mica*. Journal of the American Ceramic Society, 55, (1972) 446-449.
14. D.S. Baik, K.S. No, J.S. Chun, H. Y. Cho. *Effect of the aspect ratio of mica crystals and crystallinity on the micro hardness and machinability of mica glass-ceramics*. Journal of Materials Processing Technology, 67 (1997) 50-54.
15. S. KhatibZadeha, M. Samedanib, B. EftekhariYektab, S. Hasheminiac. *Effect of sintering and melt casting methods on properties of a machinable fluor-phlogopite glass-ceramic*. Journal of Materials Processing Technology, 203 (2008) 113-116.

16. A. Faeghi-Nia, V. K. Marghussian, E. Taheri-Nassaj, M. J. Pascual, A. Durán. Pressureless Sintering of Apatite/Wollastonite-Phlogopite Glass-Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 92 (2009) 1514-1518.
17. P. Alizadeh, B. EftekhariYekta, T. Javadi. *Preparation of machinable bioactive mica diopside-fluorapatite glass-ceramics*. *Advances in Applied Ceramics*, 109 (2010) 56-61.
18. K. Chyung, S. B. Dawes. *Fluoromica coated Nicalon fiber reinforced glass-ceramic composites*. *Materials Science and Engineering A*, 162 (1993) 27-33.
19. M. Romero, J. Ma. Rincón, A. Acosta. *Development of Mica Glass-Ceramic Glazes*. *Journal of the American Ceramic Society*, 87 (2004) 819-823.
20. G.H. Beall. *Chain silicate glass-ceramics*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 129 (1991) 163-173.
21. I.L. Denry, J.A. Holloway. *Elastic constants, Vickers hardness, and fracture toughness of fluorrichterite-based glass-ceramics dental materials*. *Dental Materials* 20 (2004) 213-219.
22. W. Cao, L. L. Hench. *Bioactive Materials*. *Ceramics International*, 22 (1996) 493-507.
23. M. Mirsaneh, I. M. Reaney, P. V. Hatton, P. F. James. *Characterization of High-Fracture Toughness K-Fluorrichterite-Fluorapatite Glass Ceramics*. *Journal of the American Ceramic Society*, 87 (2004) 240-246.
24. V. M. da Rocha Barros, L. A. Salata, C. E. Sverzut, S. P. Xavier, R. van Noort, A. Johnson, P. V. Hatton. *In Vivo Bone Tissue Response to a Canasite Glass-Ceramic*. *Biomaterials*, 23 (2002) 2895-900.
25. D. W. Richerson. *The magic of ceramics*. The American Ceramic Society, Westerville, 2000.
26. Guía de la baldosa cerámica.
27. SACMI, Asociación Española de Técnicos Cerámicos. *Tecnología Cerámica Aplicada, Volumen II*. Faenza Editrice Ibérica, S.L., Castellón, 2004.
28. R. Casasola, J.Ma. Rincón, M. Romero. *Glass-ceramic glazes for ceramic tiles-A review*. *Journal of Materials Science*, 47 (2012) 553-582.
29. M. G. Rasteiro, T. Gassman, R. Santos, E. Antunes. *Crystalline phase characterization of glass-ceramic glazes*. *Ceramics International*, 33 (2007) 345-354.
30. E. Quinteiro, A. Ortega, C. Leonelli, T. Manfredini, C. Siligardi. *Sistemas vitrocerámicos compatibles con las condiciones de cocción utilizadas en la industria cerámica*. *Cerámica Información*, 302 (2003) 62-70.
31. C. Parmelee, C. Harman. *Ceramic glazes, 3rd edn*. CBLs, Marietta, 1973.
32. W. E. Matthes. *Vidriados cerámicos*. Omega, Barcelona, 1995.

33. I. W. Donald, B. L. Metcalfe, L. A. Gerrard, S. K. Fong. The influence of Ta₂O₅ additions on the thermal properties and crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 301-310.
34. D. Turnbull. *Under what conditions can a glass be formed?* *Contemporary Physics*, 10 (1969) 473-488.
35. R. L. Thakur, S. Thiagarajan. *Studies in catalyzed crystallization of glasses: A DTA method.* *Bulletin - Central Glass and Ceramic Research Institute*, 13 (1966) 33-45.
36. H. A. Davies. *Formation of metallic glasses.* *Physics and chemistry of glasses*, 17 (1976) 159-173.
37. P. F. James, M. H. Lewis. *Glasses and Glass-Ceramics.* Chapman and Hall, London, 1989.
38. E. D. Zanotto. *Isothermal and adiabatic nucleation in glass.* *Journal of Non-Crystalline Solids*, 89 (1987) 361-370.
39. E. D. Zanotto, M.C. Weinberg. *Trends in homogeneous crystal nucleation in oxide glasses.* *Physics and chemistry of glasses*, 30 (1989) 186-192.
40. M. C. Weinberg. *An assessment of glass stability criteria.* *Physics and Chemistry of Glasses*, 35 (1994) 119-123.
41. A. Hruby. *Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA.* *Czechoslovak Journal of Physics B*, 22 (1972) 1187-1193.
42. Z. P. Lu, C. T. Liu. *A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses.* *Acta Materialia*, 50 (2002) 3501-3512.
43. Z. P. Lu, C. T. Liu. *Glass Formation Criterion for Various Glass-Forming Systems.* *Physical Review Letters*, 91 (2003) 115505-115508.
44. M. L. F. Nascimento, L. A. Souza, E. B. Ferreira, E. Zanotto. *Can glass stability parameters infer glass forming ability?* *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351 (2005) 3296-3308.
45. M. L. F. Nascimento, N. O. Dantas. *Assessment of Glass-Forming Ability and the Effect of La₂O₃ on Crystallization Mechanism of Barium Lead Zinc Phosphate Glasses.* *Materials Letters*, 61 (2007) 912-916.
46. A. F. Kozmidis-Petrović. *Theoretical analysis of relative changes of the Hruby, Weinberg, and Lu-Liu glass stability parameters with application on some oxide and chalcogenide glasses.* *Thermochimica Acta*, 499 (2010) 54-60.
47. <http://www.icv.csic.es/en/node/36>
48. <http://www.imolaceramica.com/>
49. S. Likitvanichkul, W.C. Lacourse. *Effect of fluorine content on crystallization of canasite glass-ceramics.* *Journal of Materials Science*, 30 (1995) 6151-6155.

50. J. Ma. Rincón, A. Durán, *Separación de fases en vidrios. El sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$* . Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid, 1982.
51. W. Vogel. *Phase separation in glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 25 (1977) 170-214.
52. F. C. Kracek. *The cristobalite liquidus in the alkali oxide-silica systems and the heat of fusion of cristobalite*. Journal of the American Chemical Society, 52 (1930) 1436-42.
53. B. E. Warren, A. G. Pincus. *Atomic consideration of immiscibility in glass systems*. Journal of the American Ceramic Society, 23 (1940) 301-304.
54. P. Hudon, D. R. Baker. *The nature of phase separation in binary oxide melts and glasses. I. Silicate systems*. Journal of Non-Crystalline Solids, 303 (2002) 299-345.
55. B. R. Wheaton, A. G. Clare. *Evaluation of phase separation in glasses with the use of atomic force microscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 353 (2007) 4767-4778.
56. A. K. Varshneya. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Academic Press, Inc., San Diego, 1994.
57. O. V. Mazurin, E. A. Porai-Koshits. *Phase Separation in Glass*. North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1984.
58. Y. Shan, J. Li, Z. Deng, X. Zhou. *Effect of thermal history on the phase separation and crystallization of some $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 52 (1982) 275-282.
59. J. Li, C. Fang. *Prospects of the relationship between liquid-phase separation and crystallization in glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 87 (1986) 387-391.
60. J. Schmelzer, J. Möller, I. Gutzow, R. Pascova, R. Müller, W. Pannhorst. *Surface energy and structure effects on surface crystallization*. Journal of Non-Crystalline Solids, 183 (1995) 215-233.
61. R. Müller. *Surface nucleation in cordierite glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 219 (1997) 110-118.
62. E. Zanotto, V.M. Fokin. *Recent studies of internal and surface nucleation in silicate glasses*. Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 361 (2003) 591-613.
63. R. Casasola, J.M. Pérez, M. Romero. *Effect of fluorine content on glass stability and the crystallisation mechanism for glasses in the $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}-\text{F}$ system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 378 (2013) 25-33.
64. J. L. Amorós, A. Barba, V. Beltrán. *Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas*. AICE-ITC, Castellón, 1994.
65. Cita Höland 1981, pag. 208 libro VC

66. D. R. Veblen, P. R. Buseck, C. W. Burnham. *Asbestiform Chain Silicates: New Minerals and Structural Groups*. Science, 198 (1977) 359-365.
67. Asociación Técnicos Cerámicos. *Tecnología de la fabricación de azulejos*. IMPIVA, Castellón, 1990.
68. A. Enggist, L. Chu, R.W. Luth. *Phase relations of phlogopite with magnesite from 4 to 8 GPa*. Contributions to Mineralogy and Petrology, 163 (2012) 467-481.