UNIVERSIDAD DE GRANADA
Departamento de Escultura

TESIS DOCTORAL

NUEVOS MATERIALES CERÁMICOS A PARTIR DE REUTILIZACIÓN DE RESIDUOS PÉTREOS DE MINERÍA. DISEÑO, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES TÉCNICO-ARTÍSTICAS

JESÚS MONTOYA HERRERA

2014

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Jesús Montoya Herrera
ISBN: 978-84-9125-019-7
URI: http://hdl.handle.net/10481/39534

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Departamento de Escultura

NUEVOS MATERIALES CERÁMICOS A PARTIR DE REUTILIZACIÓN DE RESIDUOS PÉTREOS DE MINERÍA. DISEÑO, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES TÉCNICO-ARTÍSTICAS

Memoria que presenta JESÚS MONTOYA HERRERA para optar al grado de Doctor con Mención Internacional por la Universidad de Granada

Los Directores:

Prof. Dr. Jorge Alberto Durán Suárez Prof. Dr Rafael Peralbo Cano

El Doctorando:

Jesús Montoya Herrera

Granada, 14 de octubre de 2014

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Departamento de Escultura

Jorge Alberto Durán Suárez, Profesor Titular de Universidad del Dpto. de Escultura de la Universidad de Granada y Rafael Peralbo Cano, Prof. Contratado Doctor del Dpto. de Escultura de la Universidad de Granada

HACEN CONSTAR:

Que la presente memoria titulada "Nuevos materiales cerámicos a partir de reutilización de residuos pétreos de minería. Diseño, caracterización y aplicaciones técnico-artísticas" ha sido realizada bajo nuestra dirección por D. Jesús Montoya Herrera y cumple las suficientes condiciones para que su autor pueda optar a la mención de Doctor Internacional por la Universidad de Granada.

Granada, 14 de octubre de 2014

Jorge Alberto Durán Suárez Rafael Peralbo Cano

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Departamento de Escultura

El doctorando **Jesús Montoya Herrera** y los directores de la tesis **Jorge Alberto Durán Suárez** y **Rafael Peralbo Cano** garantizamos, al firmar esta tesis doctoral, que el trabajo ha sido realizado por el doctorando bajo la dirección de los directores de la tesis y hasta donde nuestro conocimiento alcanza, en la realización del trabajo, se han respetado los derechos de otros autores a ser citados, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

Granada, 14 de octubre de 2014

Los Directores:

Prof. Dr. Jorge Alberto Durán Suárez Prof. Dr Rafael Peralbo Cano

El Doctorando:

Jesús Montoya Herrera

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradecer a la Universidad de Granada y al Departamento de Escultura por aceptar mi adscripción a él, permitiéndome una vinculación sin la cual esta investigación no habría podido llevarse a cabo.

De igual modo al Programa Oficial de Doctorado en Arte, marco en el que se desarrolla esta Tesis Doctoral.

Al Ministerio de Educación, Ciencia y Deporte, por concederme la Beca F.P.U, permitiendo mi adhesión al Departamento de Escultura, proporcionándome la financiación necesaria y posibilitando mi Beca de Estancia Breve en el Departamento de Engenharia Electromecânica da Universidade da Beira Interior (Portugal), donde se han realizado importantes ensayos experimentales.

El más profundo agradecimiento a los Directores de esta Tesis Doctoral, el Dr. D. Jorge Alberto Durán Suárez y el Dr. D. Rafael Peralbo Cano, por su confianza en mí, por proporcionarme la formación necesaria para llevar a cabo éste y tantos otros trabajos, por compartir la ilusión y el esfuerzo codo a codo y por brindarme su apoyo constante y amistad.

Al Dr. D. Antonio Sorroche Cruz, responsable del Grupo de Investigación HUM-629 de la Dirección General de Universidades e Investigación de la Junta de Andalucía, por acogerme en él y por su ayuda, colaboración y financiación en todas las labores investigadoras solicitadas.

Al Dr. D. Abílio Manuel Pereira da Silva, mi tutor durante mi Beca de Estancia Breve en 2013 en la Universidade da Beira Interior (Portugal), por su ayuda, asesoramiento científico y colaboración en gran parte de los ensayos experimentales de esta Tesis. A él y a su familia por su inmejorable acogida haciéndome sentir como un miembro más.

Al Catedrático de Universidad Dr. D. João Paulo de Castro Gomes y al personal técnico del Laboratório de Engenharia Civil e Arquitectura da Universidade da Beira Interior (Portugal) y C-MADE, por el entusiasmo y el apoyo proporcionándome los medios necesarios para llevar a cabo importantes ensayos de la campaña experimental.

Por su asesoramiento científico en diversos aspectos, al Catedrático de Universidad Dr. D. Antonio García Casco y al Profesor Titular Dr. D. Antonio Sánchez Navas, ambos del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada.

A los compañeros del Departamento de Escultura por acogerme como uno más y darme su confianza y ayuda en todo momento.

A mis padres y mi compañera por su apoyo incondicional siempre y en todo momento. Sin ellos todo esto no hubiera podido materializarse con éxito.

A todos los que creen que la apuesta por la Investigación, el Arte y la Cultura es el camino a seguir, incluso y especialmente, en tiempos difíciles.

ÍNDICE

SUMMARY OF DOCTORAL THESIS *17*

CAPÍTULO 1. Introducción y objetivos **67**

Introducción 69

Objetivos 72

CAPÍTULO 2. Estudios previos. **77**

CAPÍTULO 3. Materiales y métodos generales **83**

Introducción 85

Preparación de probetas 87

Horneado de las probetas 93

Clasificación de las nuevas pastas 101

CAPÍTULO 4. Difracción de rayos X **103**

Introducción 105

Materiales y métodos 107

Resultados - discusión 108

Conclusiones del ensayo 114

CAPÍTULO 5. Variaciones de masa, volumen y densidad frente a temperatura **117**

Introducción 119

Materiales y métodos 120

Resultados - discusión 122

Conclusiones del ensayo 129

CAPÍTULO 6. Velocidad de transmisión de pulsos ultrasónicos 133
Introducción 135
Materiales y métodos 137
Resultados - discusión 139
Conclusiones del ensayo 141

CAPÍTULO 7. Resistencia a flexión 145
Introducción 147
Materiales y métodos 149
Resultados - discusión 154
Conclusiones del ensayo 175

CAPÍTULO 8. Resistencia a compresión 179
Introducción 181
Materiales y métodos 182
Resultados - discusión 186
Conclusiones del ensayo 203

CAPÍTULO 9. Microscopía Electrónica de Barrido 209
Introducción 211
Materiales y métodos 213
Resultados - discusión 215
Conclusiones del ensayo 275

CAPÍTULO 10. Ensayo de pesada hidrostática 281
Introducción 283
Materiales y métodos 284
Resultados - discusión 287
Conclusiones del ensayo 301

CAPÍTULO 11. Porosimetría por inyección de mercurio 305
Introducción 307
Materiales y métodos 309
Resultados - discusión 310
Conclusiones del ensayo 324

CAPÍTULO 12. Estudio y valoración colorimétrica 329
Introducción 331
Materiales y métodos 333
Resultados - discusión 334
Conclusiones del ensayo 348

CAPÍTULO 13. Aplicaciones técnico-artísticas 351
Introducción 353
Aplicaiones industriales de la pasta PAN: ejemplo de ladrillo rústico 354
Aplicaiones artísticas de la pasta PAN: empleo en escultura cerámica 357
Las pastas PAN como engobes de textura volcánica-magmática 366
Aplicaciones artísticas del árido PAN: inclusiones 377
Conclusiones del capítulo 389

CAPÍTULO 14. Conclusiones generales 393

GENERAL CONCLUSIONS ***403***

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS ***413***

ANEXO 1: Antecedentes 441

ANEXO 2: Publicaciones 533

SUMMARY

OF DOCTORAL THESIS

SUMMARY OF DOCTORAL THESIS

INTRODUCTION AND OBJECTIVES

In the last 30 or 40 years, one of the fields in which research has most advanced is ceramic materials, incorporating new manufacturing processes, optimising the relationship between microstructure and properties and incorporating new tools and new concepts to control the processing of its products, improving their competitiveness. The advances have been made in different areas, from classical ceramics to construction, such as flooring, bathroom furnishings, bricks and tiles, to advanced high-tech ceramics for lighting, electrical conductivity, accumulation of energy, nanostructured ceramics, bioceramics, laminated structures, biomedical ceramics (Serafin, 2007), as well as the recycling of ceramics from waste materials.

The main objective of this thesis is the design and quantified evaluation of new ceramic materials of high quality from stony waste material from the tungsten mines of Panasqueira, located near Covilha (Portugal), in order to improve the characteristics of ceramic materials developed in previous studies, mixing in this case the aggregate, for the formation of the new pastes, with kaolin. The use of kaolin has several advantages. Firstly, it adds plasticity and the necessary cohesion to the aggregate, adding mainly clay, without also adding great quantities

of other non-plastic components as in the case of using refractory clay. Also, it allows a wide range of firing, improving the previous mixtures with ferruginous clay (low temperature). The study of this aggregate has been undertaken with the collaboration between the University of Granada trougth the HUM 629 Research Group and the Universidade da Beira Interior, through the Department of Electromechanical Engineering, the Centre for Aerospace Science and Technologies (C-CAST), the Department of Civil Engineering and Architecture and the Center for Constructive Materials and Technologies (C-MADE). The overall aim is to foster recycling and sustainability of the large amounts of waste from tungsten mining in this area (blocks of different dimensions, gravel and mud, which form enormous heaps). This entails serious environmental problems, despite the income that the mining generates for the regional and national economy. In addition to the negative impact on the landscape, there may be filtering of heavy metals through the soil and substrates, by the weathering and alteration of the mining waste. Therefore, the transformation of these stony wastes into a stable and valid ceramic product for various applications (industrial, restorative or technical-artistic) offers valuable solutions to the current problems, and can make a positive contribution in the development of this region.

This will require the characterization of the aggregate waste and new mixes by different tests, as well as an evaluation of their response in artistic applications. In this way, the present work is framed within the guidelines of reuse and recycling of waste for the production of ceramic material. Related to this line of action are the works of Hevia and Bustos (1998), Pérez et al. (1999), Caligaris et al. (2000), Hevia (2006 [1] and [2]), Menezes et al. (2002), Moreira et al. (2003), Santos et al. (2009), Andreola et al. (2010), García Ten et al. (2011), Mera et al. (2010), Mestre et al. (2010), Durán et al. (2011 [2]), Durán, Montoya and Peralbo (2011), Trilles-Lázaro and Allepuz (2011), Montoya et al. (2012), Arancibia et al. (2013) and Rozenstrauha et al. (2013).

MATERIALS AND METHODS

Firstly, raw materials were characterized (aggregates, wastes, and kaolin) using FRX, XRD, and granulometric analysis. Tables 1, 2, and 3 display the granulometric, mineralogical, and chemical analyses of kaolin and the aggregate used in the mix.

Table 1. Elemental chemical analysis of PAN aggregate (average data) and kaolin. Kaolin data provided by manufacturer: Vicar, S.A.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	Zr	LOI
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(%)
Kaolin	66,0-68,0	20,0-21,0	0,5-0,6		0,1	0,2	0,1	3,5-4	0,2-0,4			6,0-6,5
PAN	72,05	13,08	5,64	0,04	1,54	0,46	0,38	3,01	0,62	0,29	155,67	2,18

Table 2. Mineralogical analysis of PAN aggregate (average data) and kaolin. Kaolin data provided by manufacturer: Vicar, S.A.

	Kaolinite	Feldspar	Quartz	Muscovite	Clinochlore	Albite	Paragonite	Portlandite	Global amorphous
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Kaolin	50-55	20-25	20-25						
PAN			44	34,5	8,2	6,25	5,4	1,3	0,95

Table 3. Granulometric analysis of PAN aggregate and kaolin used in the preparation of pasta. Kaolin data provided by manufacturer: Vicar, S.A.

	GRANULOMETRIC ANALYSIS (%)									
	500 -600 µm	**425 -500 µm**	**300 -425 µm**	**200 -300 µm**	**100 -200 µm**	**<100 µm**	**<10 µm**	**<5 µm**	**<2 µm**	**<0,5 µm**
Kaolin						0,6	40,5	29,8	19,0	8,3
PAN	16,4	10,8	11,2	9,7	17,6	34,2				

For the preparation of the standard ceramic samples, two removable stainless-steel moulds with capacity for 6 samples each were used, these having standard measurements of 80 x 20 x 20 mm each (Figure 1). The number of accurate samples were determined for each percentage and firing range: 6 samples for each type of mixing (at 10%, 15%, 25%, and 50% kaolin) and each firing range of (at 800°C 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1250°C, and 1300°C). A total of 168 samples were tested. Thus also, 3 specimens of pure kaolin for each firing range were made—that is, a total of 21 samples of kaolin, which have been subjected to the same tests as new pastes, to serve as a point of reference for studying the behaviour of kaolin without mixing vs. temperature and, therefore, assessing the possible influence of kaolin on the new mixtures. Similarly, six samples of commercial red clay and another six of commercial refractory clay were produced and submitted to optimum firing temperatures, i.e. 1000°C and 1250°C, respectively. Samples agglomerated at the 10%, 15%, and 25% were mixed with 20% water volume. The samples agglomerated

at 50% were mixed to 17% water because they had less aggregate and more clay (which has a smaller particle size and greater ability to retain moisture).

The firing cycle sustained a temperature increase of 100°C/h up to the maximum temperature for the expected range, maintaining that temperature 2 min, with subsequent cooling in a free fall. A KITTEC Classic Line CL 100-5 oven, capable of reaching 1320°C as maximum temperature, was used.

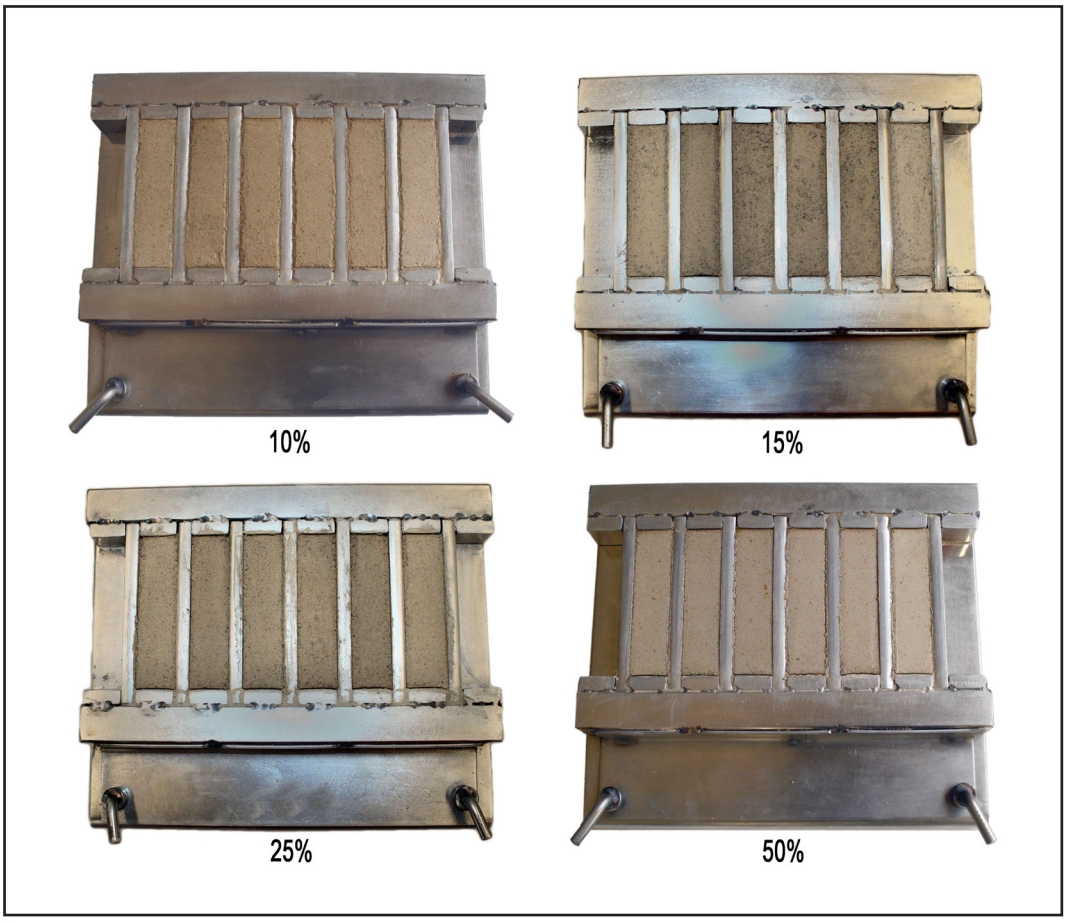


Figure 1. Mould with dry samples of different proportions moments before removal.

MINERALOGICAL ANALYSIS BY X-RAY DIFFRACTION (XRD)

The aggregate PAN was analysed by XRD (Table 4) and kaolin (Table 5), as were the PAN pastes at 25% (from 800ºC to 1250ºCC), the PAN paste at 50% at 1300ºC, and the two commercial clays (red clay at 1000ºC and refractory clay at 1250ºC) (Table 6). The paste at 25% was chosen for being the intermediate mixture (between pastes at 10% and 15% and paste at 50%), while pastes at 50% at 1300ºC were the only ones that tolerated this temperature without melting. All the analyses were performed using a Bruker D8 Advance diffractometer with 2-theta geometry, copper radiation and Lynxeye detector, belonging to the Center of Scientific Instrumentation of the University of Granada (Spain).

Table 4. Mineralogical analysis of aggregate PAN (average data from the first analysis) and second analysis.

	Quartz (%)	Muscovite (%)	Clinochlore (%)	Albite (%)	Paragonite (%)	Portlandite (%)	Schorl (%)	Global amorphous (%)
PAN 1st analysis	44,0	34,5	8,2	6,25	5,4	1,3		0,95
PAN 2nd analysis	16,6	65,2	3,9				5,8	8,4

Table 5. Mineralogical analysis of kaolin, manufacturer data and own analysis. Manufacturer information: Vicar, SA

	Kaolinite (%)	Feldspar (%)	Quartz (%)	Microcline (%)	Illite (%)	Global amorphous (%)
Kaolin. Own data	50-55	20-25	20-25			
Kaolin. Manufacturer data	30,7		41,2	13,4	6,8	7,9

Table 6. Mineralogical analysis of the PAN pastes at 25% (from 800°C to 1250°C), PAN paste at 50% at 1300ºC and commercial pastes (red clay at 1000ºC and refractory clay at 1250ºC).

	Quartz (%)	Muscovite (%)	Mullite (%)	Orthoclase (%)	Microcline (%)	Illite (%)	Hematite (%)	Schorl (%)	Cristobalite (%)	Global amorphous (%)
PAN 25% 800ºC	51,3	14,9		16,3				10,0		7,6
PAN 25% 900ºC	52,5	14,2		16,6				9,0		7,6
PAN 25% 1000ºC	38,5	18,4	16,0		17,9					9,1
PAN 25% 1100ºC	47,9		31,3				7,6			13,1
PAN 25% 1200ºC	40,3		35,3				9,0			15,4
PAN 25% 1250ºC	32,9		38,6				8,5			20
PAN 50% 1300ºC	32,9		47,0							20,1
Red clay 1000ºC	49,9					38,6				11,5
Refractory clay 1250ºC	13,4		45,4				5,6		10,0	25,7

From these analyses, it could be inferred that temperature determines the mineralogical composition of the mixture because, based on the same chemical elements (consistently taking into account the possible heterogeneity of the sample), the mineralogical association differs depending on the temperature that the paste is subjected to. Overall, the trend towards a compositional simplification is relevant as the firing temperature rises (from 1150°C to 1300°C), with a increased presence of the glassy phase. It is also notable how mullite, appearing from 1000°C, increases as the temperature rises (up to 1300°C). At the same time, the muscovite present in the aggregate remains only from 800°C to 1000°C, and the schorl and the orthoclase appear only at 800°C and 900°C.

Either way, the mineralogical-compositional results validate the ceramic quality of these new pastes, with minerals associated with the high quality in ceramic, such as mullite, appearing at some temperatures.

LOSS OF MASS, LINEAR AND VOLUMETRIC VARIATION AND CHANGE OF DENSITY AS A FUNCTION OF TEMPERATURE

All samples were properly weighed and measured before and after firing to determine loss of mass (Table 7), the linear variation (Figure 2) and volume variation (Figure 3), and the change of density as a function of temperature (Figure 4).

Table 7. Mass loss (%) after firing of mixtures PAN, kaolin, and most widespread commercial clays (average data). Data on commercial pastes provided by manufacturer: Sio2, ceramics Collet, S.A.

LOSS OF MASS AS A FUNCTION OF TEMPERATURE (%)

SAMPLE	800ºC	900ºC	1000ºC	1100ºC	1200ºC	1250ºC	1300ºC
PAN 10%	-1,49	-1,97	-2,60	-2,81	-2,72	-2,99	
PAN 15%	-1,71	-2,33	-2,72	-2,79	-2,85	-2,72	
PAN 25%	-2,00	-2,37	-2,86	-2,93	-3,06	-3,07	
PAN 50%	-2,59	-3,11	-3,31	-3,45	-3,58	-3,72	-3,86
Kaolin	-6,38	-6,66	-6,49	-6,53	-6,64	-6,71	-6,78
Red clay		-8,80	-8,90	-8,90			
Red clay with chamotte		-6,80	-6,90	-6,90			
Terracotte clay		-14,50	-14,60	-14,70			
White refractory clay with chamotte				-4,6	-4,80	-5,00	
Brown refractory clay with chamotte				-6,6	-6,60	-6,70	

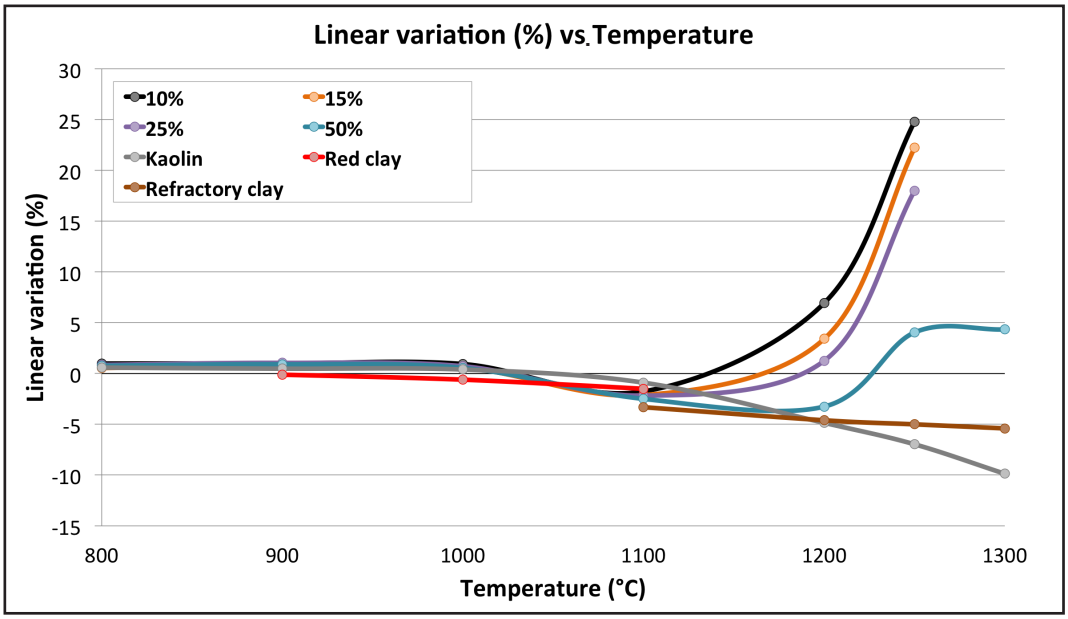


Figure 2. . Linear-variation graph (%, average data) according to the temperature of the newceramic pastes, kaolin, and commercial pastes. Note the similarity of the values of the PAN pastes up to 1100°C, and how the differences begin from 1200°C.

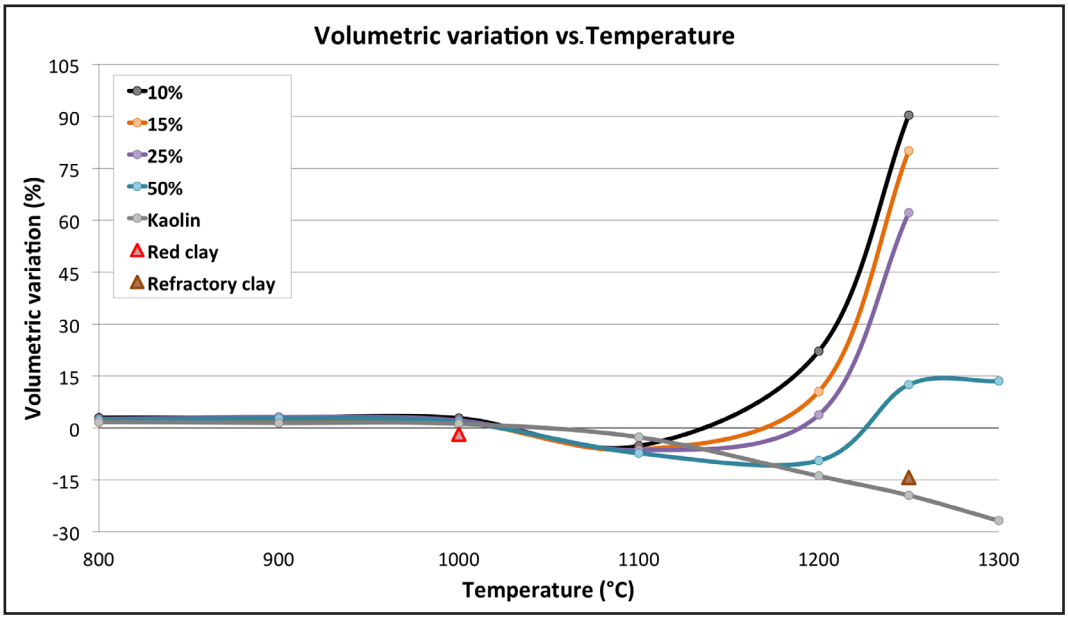


Figure 3. . Volumetric-variation graph (%, average data) according to the temperature of the new ceramic pastes, kaolin, and commercial pastes. Note the similarity of the values of the PAN pastes up to 1100°C, and how differences begin from 1200°C.

On the one hand, the loss of mass of PAN pastes was notable, in comparison with commercial pastes, which was substantially lower, because the former contain only stone material and kaolin, while commercial pastes have higher percentages of elements that are lost through calcination.

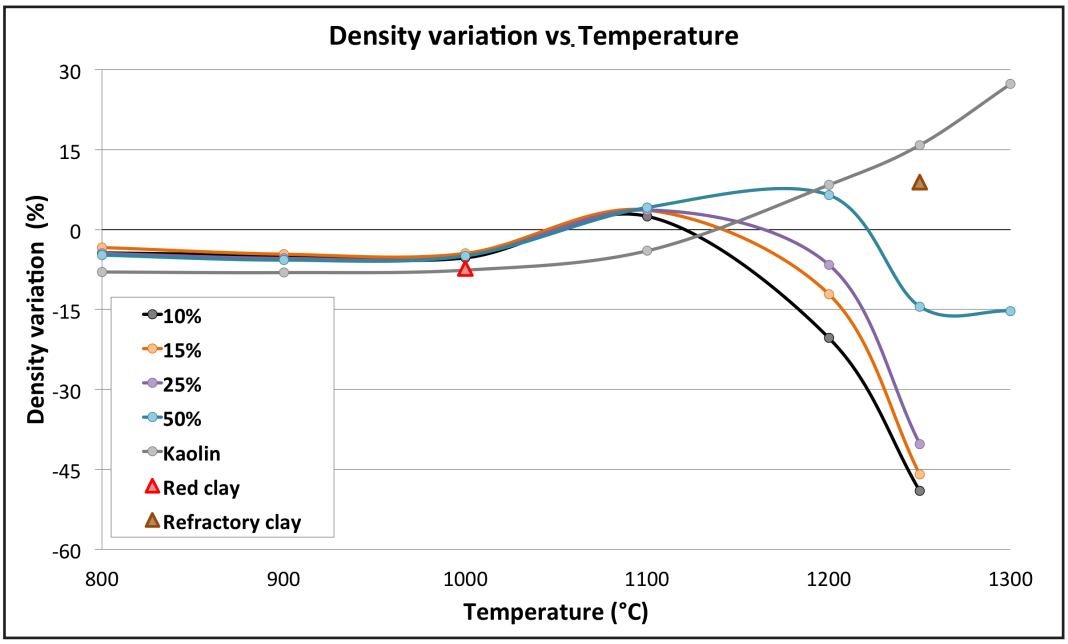


Figure 4. Density- variation graph (%, average data) according to the temperature of the differents samples (PAN pastes, kaolin, and commercial pastes).

On the other hand, with regard to their volume and density changes, the influence of the behaviour of kaolin vs. temperature in the mixtures can be considered determinant. Kaolin began to increase its density significantly from the 1200°C. Until then it had a very regular behaviour, with one density less than the new pastes. Up to 1100°C the behaviour of PAN pastes was veryhomogeneous, similar to that of commercial red clay, and was from 1200°C when more heterogeneous values appeared according to their greater or lesser percentage of aggregate and kaolin in the different mixtures.

It was also observed that, while the kaolin increased its density at high temperatures, the PAN aggregates substantially decreased theirs, due to their progressive increase in volume. Perhaps for this reason more moderate values at high temperatures (1200°C, 1250°C and 1300°C) were found in 50% mixtures, which maintained a greater balance in the ratio of PAN aggregate to kaolin. Therefore, the thermal range between 1100°C and 1200°C was a decisive factor in the performance of the new pastes, which followed a uniform trend up to 1100°C, while from 1200°C heterogeneities appeared, the pastes acting differently according to the proportion of kaolin contained.

ULTRASONIC PULSE VELOCITY

For this test, a Proceq Tico Ultrasonic apparatus was used, following the recommendations of the International Standards ASTM E494-10: Standard Practice for Measuring Ultrasonic Velocity in Materials, and ASTM C1175-99a(2010): Standard Guide to Test Methods and Standards for Nondestructive Testing of Advanced Ceramics, and adapted the recommendations of the Standard BS 1881-203:1986: Recommendations for measurement of velocity of ultrasonic pulses in concrete, and the Spanish Standard UNE 83-308-86: Ensayos de hormigón: determinación de la velocidad de propagación de los impulsos ultrasónicos.

The frequency used was 50 Khz. Measurements were made of samples of 80 x 20 x 20 mm for each type (10%, 15%, 25% and 50% of kaolin) and for each temperature range (800°C, 900°, 1000°C, 1100°C, 1200°C, and 1250°C for all types; also 1300°C for the specimens to 50% of kaolin); 2 samples of kaolin for all temperature ranges, as well as 10 commercial specimens (5 specimens of red clay of low-temperature firing to 1000°C, and 5 samples of high-temperature refractory-paste firing at 1250°C). For each sample, between 3 and 5 measurments were made until the measurement values coincided and were constant.

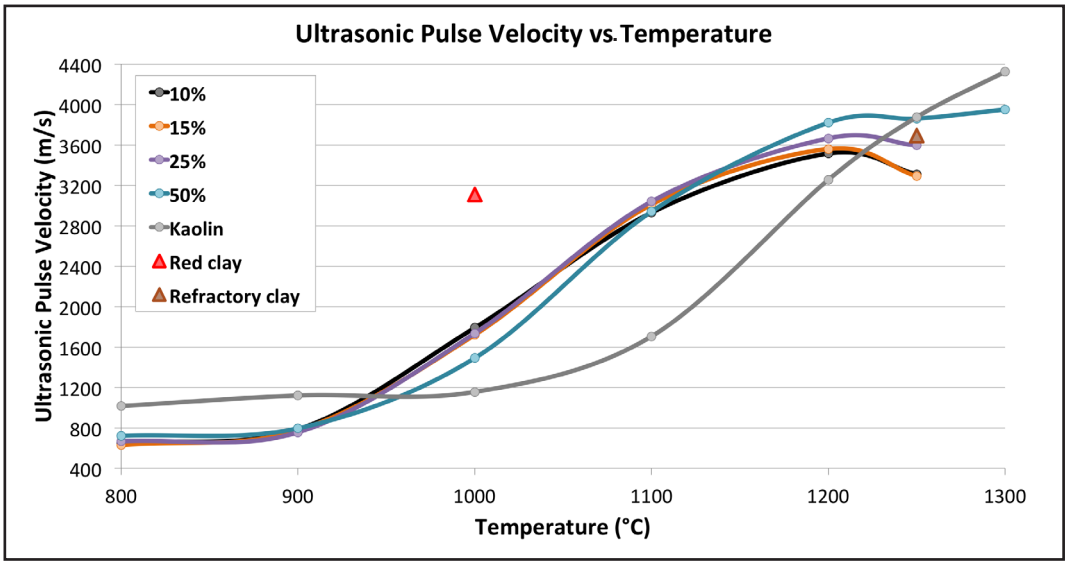


Figure 5. Speed of ultrasonic pulses (m/s) against temperature (average data) from the new ceramic pastes, kaolin and commercial pastes

The results found (Figure 5) raise several significant issues. First, the low values between 800°C and 1000°C suggest that these new mixtures were competitive, in terms of ceramic characteristics, from 1100°C, where they began to register values similar to those of commercial pastes, although 100°C more were needed to reach values similar to those of low-temperature commercial red clay, with the associated energy cost involved. On the other hand, at 1200°C, PAN pastes reached even higher values (much higher than the red clay, coinciding with the temperature at which kaolin undergoes greater vitrification and compactness (thus reaching higher speeds of ultrasonic pulses), needing 50°C less than did the refractory paste to reach comparable values. Therefore, in this sense, from 1100°C onwards, PAN pastes reach the level of commercial pastes analysed, implying the viability of this material as a quality ceramic material.

FLEXURAL STRENGTH

The flexural-strength test that the new ceramic samples were subjected to was 3 points (Figure 6). Five samples of 80 x 20 x 20 mm were used for each type established (10%, 15%, 25% and 50% of kaolin) and for each temperature range (800ºC, 900ºC, 1000ºC, 1100ºC, 1200ºC, and 1250ºC for all types, and also 1300ºC for the sample at 50% kaolin, which endured this temperature without melting). Tests were also made with kaolin samples without mixing (3 samples per thermal range), and with commercial pastes (5 specimens of red clay of low temperature firing to 1000°C, and 5 samples of high-temperature refractory clay fired at 1250°C). A total of 156 samples were used in this test (Figure 7). The test was performed following the International Standard ASTM C 1161 – 02c: Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. A Zwick 1435 universal mechanical testing machine was used with a limit of force of 5 kN, belonging to the laboratories of the Electromechanical Engineering Department of the University of Beira Interior (Covilha, Portugal). The loading speed was 2 mm/min.

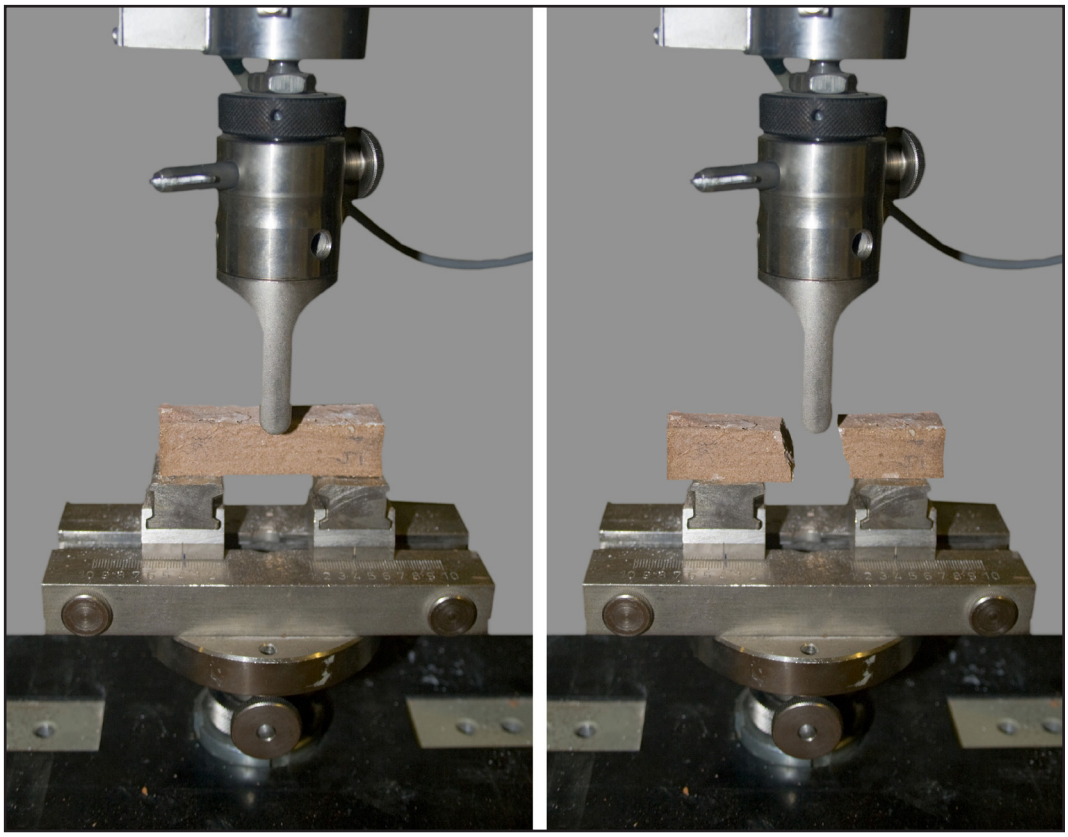


Figure 6. Photographs showing of the process of rupture of a sample in the 3-point flexural-strength test, carried out with a Universal Mechanical Testing Machine Zwick 1435, with maximum load of 5 kN.

Figure 7. Panoramic view of the test samples subjected to 3-point flexural-strength test.

Table 8 and Figure 8 show the average values of the modulus of rupture (the maximum load supported) of the different samples.

Table 8. Average values, standard deviation, superior deviation, and inferior deviation of modulus of rupture of the 3-point flexural-strength test of all samples.

MODULUS OF RUPTURE (FLEXURAL STREGTH TEST)					
SAMPLE	**Temp. (ºC)**	**Modulus of Rupture (MPa)**	**Std. Dev.**	**Sup. Dev.**	**Inf. Dev.**
10%	**800ºC**	0,21	0,03	0,02	0,04
	900ºC	0,44	0,06	0,10	0,08
	1000ºC	2,72	0,21	0,12	0,19
	1100ºC	10,98	1,03	1,58	1,16
	1200ºC	9,54	0,77	0,72	1,31
	1250ºC	3,58	0,19	0,24	0,28
15%	**800ºC**	0,20	0,01	0,01	0,01
	900ºC	0,39	0,08	0,06	0,12
	1000ºC	2,22	0,42	0,55	0,46
	1100ºC	10,23	0,61	0,84	0,58
	1200ºC	11,29	0,92	1,20	0,97
	1250ºC	4,97	0,83	1,13	0,82
25%	**800ºC**	0,21	0,02	0,03	0,02
	900ºC	0,37	0,03	0,03	0,02
	1000ºC	2,27	0,26	0,36	0,35
	1100ºC	9,59	1,88	2,55	0,53
	1200ºC	12,93	1,02	1,80	0,72
	1250ºC	6,82	1,26	1,65	1,71
50%	**800ºC**	0,20	0,04	0,06	0,06
	900ºC	0,37	0,12	0,19	0,14
	1000ºC	2,20	0,16	0,18	0,18
	1100ºC	9,62	1,43	1,96	1,34
	1200ºC	16,03	2,08	2,08	3,27
	1250ºC	10,43	1,47	2,28	1,11
	1300ºC	11,64	1,21	1,37	1,13
KAOLIN	**800ºC**	1,01	0,32	0,28	0,34
	900ºC	0,98	0,14	0,08	0,16
	1000ºC	0,82	0,35	0,28	0,40
	1100ºC	2,88	0,70	0,81	0,42
	1200ºC	13,07	1,22	1,41	0,75
	1250ºC	17,10	5,49	6,01	4,75
	1300ºC	28,25	3,32	3,11	3,49
RED CLAY	**1000ºC**	16,49	3,10	3,79	2,76
REFRACTORY CLAY	**1250ºC**	19,40	2,04	2,44	2,85

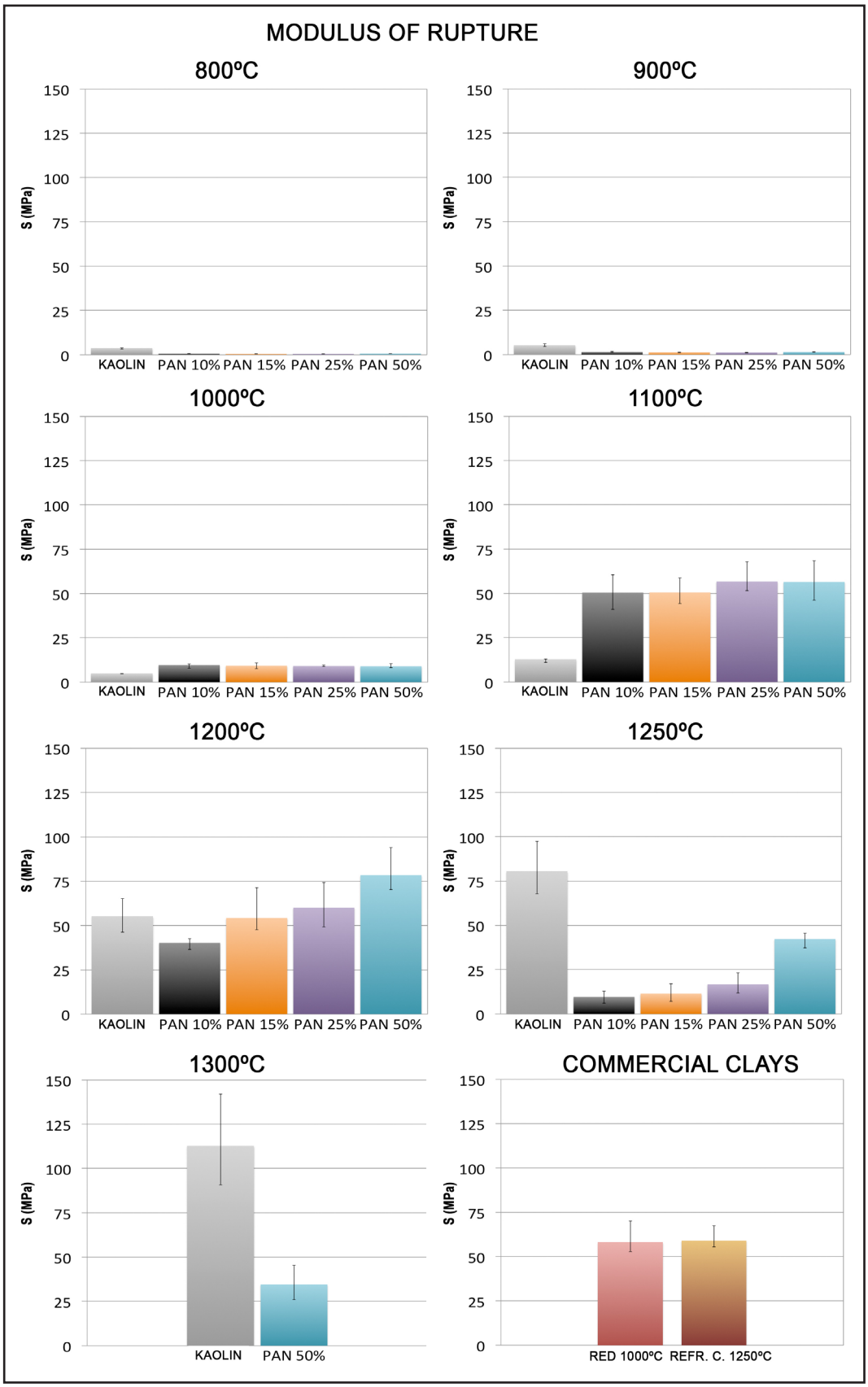


Figure 8. Graph corresponding to the average value of the modulus of rupture of samples subjected to 3-point flexural-strength test, organized by temperatures, with upper and lower offset bar.

From 800°C to 1000°C, the flexural strength of PAN mixtures was quite low (lower than 2.72 MPa), better results being given by those with a lower percentage of kaolin. Maintaining this trend (reaching the best value at a lower percentage of kaolin in the mixture), resistance increased considerably at 1100ºC (especially at the 10%, which reached its best value, close to 11 MPa).

On the other hand, this tendency was reversed from 1200°C, the temperature at which kaolin began to develop higher strength. From this temperature, PAN mixtures increased their resistance to greater proportions of kaolin. The pastes at 15%, 25% and 50% reached the best values at this temperature: 11.29 Mpa, 12.93 Mpa, and 16.03 MPa, respectively.

From 1250ºC, the volumetric expansion of the PAN pastes, triggered by the increase of vacuoles and thus high porosity, caused their resistance to flexure to start to decrease, despite their greater degree of vitrification.

With regard to the comparison with commercial pastes, 10% paste to 1100ºC and 15% and 25% pastes to 1200°C, reached values (although somewhat lower), which could compete with commercial values, taking into consideration the differences in temperature to which they were submitted. Some 50% paste at 1200°C in this test reached a value that was fully competitive with those of commercial pastes.

COMPRESSIVE STRENGTH

For this test, the same number of samples were used for the 3-point flexural-strength test, using one of the two halves resulting from the rupture of the samples submitted to the flexural test: 5 samples for each of the established typologies (10%, 15%, 25% and 50% of kaolin) and each temperature range (800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, and 1250°C for all types; and also 1300°C for 50% of the samples), plus 3 samples of kaolin without mixing for each thermal range (21 samples) and 10 specimens of commercial paste (5 samples of low-temperature red clay fired at 1000°C, and 5 samples of high-temperature refractory clay fired at 1250°C). A total of 156 samples were carefully cut to eliminate the irregular part produced by

the fracture in the flexural strength test, using a Struers Accutom-2 Cutting Machine with a diamond disc Struers M4D18 176 x 0.8 x 12.7 mm, belonging to the Department of Electromechanical Engineering of the University of Beira Interior (Covilha, Portugal). Each sample was carefully measured after the cut before performing the test.

The compressive strength of these ceramic samples has been determined using a Zwick 1435 Universal Mechanical Testing Machine (Figure 9), applying a constant load to the break, with a speed load of 2 mm/min, following the recommendations of the Standard International ASTM C773 - 88(2011): Standard Test Method for Compressive (Crushing) Strength of Fired Whiteware Materials.

Figure 9. Detail of the dishes for the compression testing of the Zwick 1435 Universal Mechanical Testing Machine, with maximum load of 5 kN, which performed the flexural and compressive strength tests.

Table 9 and Figure 10 give the average values of the modulus of rupture of the different samples.

Table 9. Average values, standard deviation, superior deviation and inferior deviation of modulus of rupture of compressive strength test of all samples.

MODULUS OF RUPTURE (COMPRESSIVE STREGTH TEST)					
SAMPLE	**Temp. (°C)**	**Modulus of Rupture (MPa)**	**Std. Dev.**	**Sup. Dev.**	**Inf. Dev.**
10%	**800°C**	0,66	0,08	0,09	0,11
	900°C	1,50	0,20	0,30	0,23
	1000°C	9,65	0,98	0,59	1,75
	1100°C	50,51	7,86	10,04	9,51
	1200°C	40,25	2,47	2,33	3,77
	1250°C	9,65	3,20	3,15	3,58
15%	**800°C**	0,55	0,06	0,08	0,09
	900°C	1,34	0,13	0,11	0,19
	1000°C	9,23	1,31	1,71	1,60
	1100°C	50,61	5,35	8,13	6,31
	1200°C	54,23	9,73	17,11	6,55
	1250°C	11,50	3,56	5,53	4,36
25%	**800°C**	0,53	0,06	0,05	0,11
	900°C	1,19	0,13	0,13	0,14
	1000°C	9,11	0,34	0,56	0,29
	1100°C	56,74	6,87	11,17	5,17
	1200°C	60,03	9,73	14,22	10,89
	1250°C	16,80	5,00	6,45	4,97
50%	**800°C**	0,69	0,03	0,02	0,05
	900°C	1,50	0,16	0,17	0,19
	1000°C	9,01	0,89	1,35	0,80
	1100°C	56,55	9,32	11,84	10,47
	1200°C	78,37	10,53	15,55	8,14
	1250°C	42,28	3,54	3,31	4,93
	1300°C	34,53	7,60	10,85	8,56
KAOLIN	**800°C**	3,61	0,41	0,28	0,47
	900°C	5,25	0,79	0,89	0,63
	1000°C	4,82	0,12	0,09	0,13
	1100°C	12,66	1,03	0,32	1,59
	1200°C	55,03	9,54	10,17	8,75
	1250°C	80,44	15,30	17,03	12,58
	1300°C	112,69	26,43	29,34	21,96
RED CLAY	**1000°C**	58,00	7,14	12,09	5,23
REFRACTORY CLAY	**1250°C**	59,02	4,79	8,36	3,50

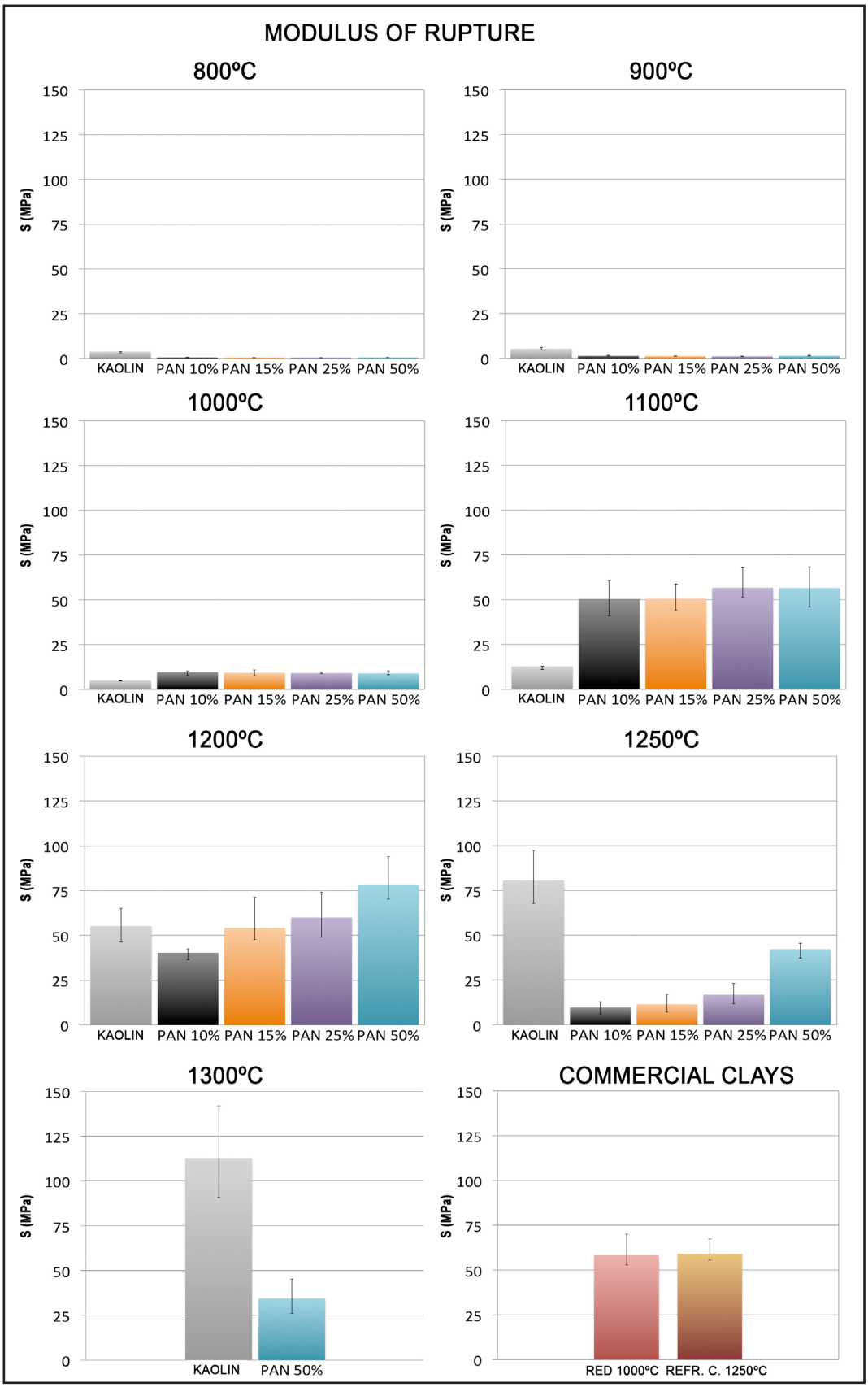


Figure 10. Graph showing the average value of the modulus of rupture of samples subjected to the compressive-strength test, organized by temperatures, with the upper and lower offset bar.

On the contrary, at 1100°C, the temperature at which high resistance began to develop, this trend was reversed. At 1100°C, pastes that reached higher values were those having more kaolin, although it should be noted that the values were very approximate (ranging from 50.51 MPa for 10% samples and 56.74 MPa for 25% samples). At this temperature, 10% paste reached its highest values.

The heterogeneity of the values became acute at 1200°C (between 40.25 MPa for 10% paste and 78.37 MPa for 50% paste). At this temperature, 15%, 25%, and 50% pastes reached their best values, as there was a good balance between partial vitrification of PAN aggregates and kaolin, which began to develop high resistance (reaching a maximum at 1300°C).

From 1250°C (and also 50% PAN paste at 1300°C), the volumetric expansion of these pastes and the increase of high porosity, lowered their resistance, despite the greater degree of glassy phase. However, values remained above the resistance reached between 800°C and 1000°C, these being very significant values, given the high porosity.

With regard to comparisons with commercial pastes, the high competitiveness of PAN pastes in this test should be emphasized because all the mixtures, at 1100°C, reached values similar to those of commercial pastes at their optimum temperature and, at 1200ºC (the temperature at which the pastes at 15%, 25%, and 50% attained their strongest resistance), the 15% samples gained resistance similar to that of commercial pastes, while 25% and 50% samples became even more resistant. In fact, 50% of the samples had a very large margin (about 20 MPa), being surpassed only by the kaolin at 1250°C and 1300°C, and requiring more power for the oven (50ºC and 100°C more, respectively) and had a much more pronounced volumetric contraction that did 50% PAN paste.

Thus, the values registered at certain temperatures make PAN pastes well suited for applications that have to withstand compression (e.g. columns or bases), being at the level or exceeding commercial pastes for similar uses.

Finally, Figure 11 allows a quick comparison of the modulus of rupture of pastes in the flexural and compressive strength tests, in which practically the same performance can be observed in both tests,

with very similar curves, with the exception that in compression, the values registered were somewhat higher, this being usual in ceramic materials.

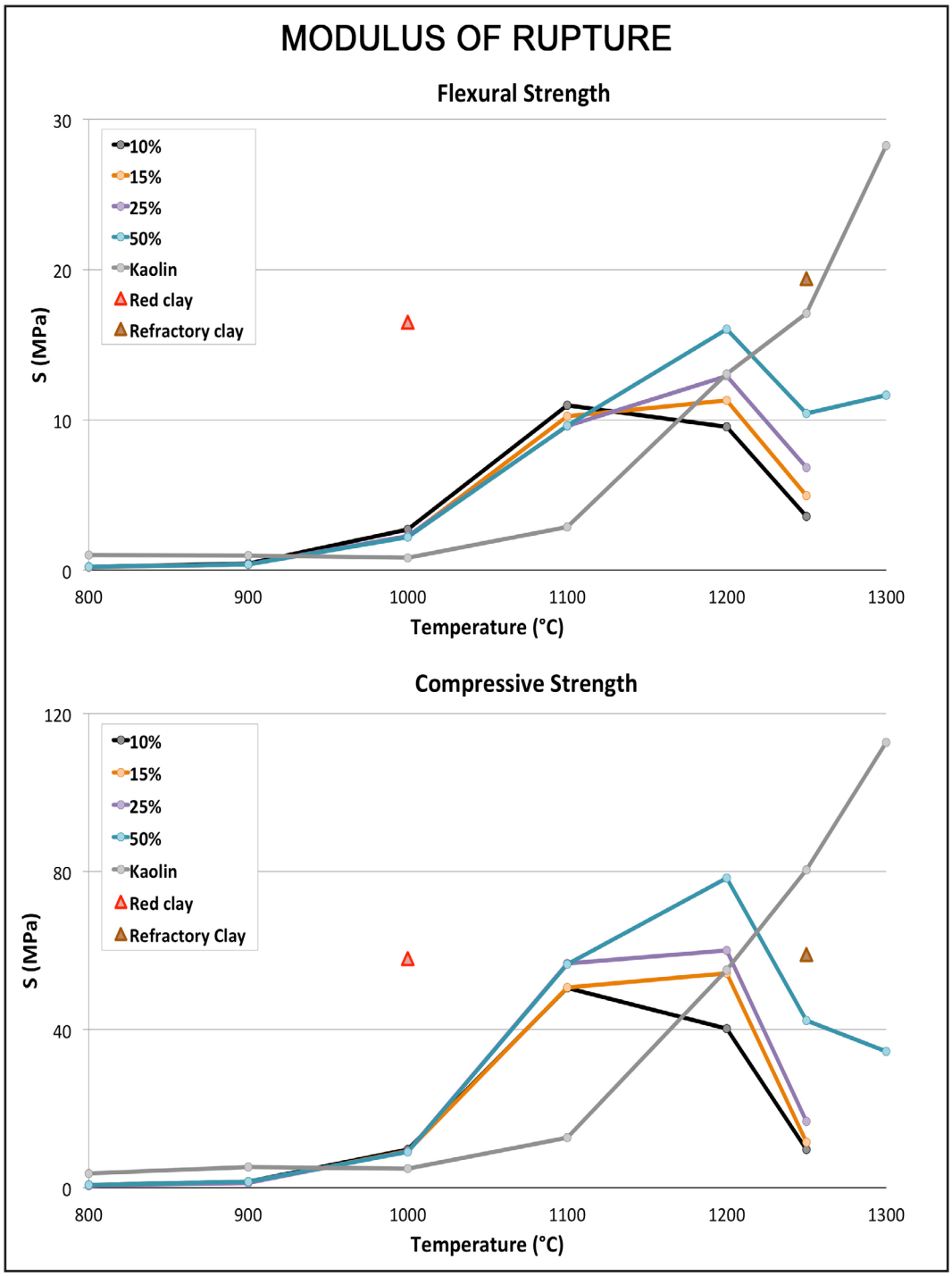


Figure 11. Comparison graph of the modulus of rupture of new pastes in flexural and compressive-strength tests. Note the similarity in the behaviour of the pastes, except that compressive strengths are quite high.

SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

In this test, a sample of 25% PAN paste was analysed for each of the different temperatures used (800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, and 1250°C). This paste was analysed for being the one with the intermediate blend (from 10% or 15% paste to 50% paste) between kaolin and PAN aggregate, of the one designed in this work. Also a sample of the 50% paste was analysed at 1300°C, as the only one that underwent this temperature without melting. At the same time, in order to study the morphology to the components of raw materials without heat treatment, a sample of PAN aggregates agglomerated with polyester resin, and a mix to 50% of Pan aggregate and kaolin, also agglomerated with polyester resin, were analysed. Furthermore, a sample of each of the 2 commercial pastes (red clay at 1000ºC and refractory clay at 1250ºC) were analysed, as a reference in order to make comparisons.

For the analysis, a scanning electron microscope was used belonging to the CIC (Scientific Instrumentation Centre) of the University of Granada, model Hitachi S - 510, with a voltage of acceleration of 25 kv, ranges increases from 20x to 150,000x at 5 mm distance from work, EDX Rontec M Series detector, and Edwin Röntec microanalysis system. The analysis by scanning electron microscopy (SEM-EDX) enabled deductions concerning certain key issues. First, almost all the minerals that compose these samples were illustrated by the analysis of X-ray diffraction (XRD), confirming and reinforcing the validity of the test. However, in a few cases, elements were found that the XRD analysis did not detect, these perhaps being a simple traces or contamination: some formations rich in calcium at 800°C, the presence of hematite at 1000°C when the XRD analysis revealed them only from 1100°C, remains of copper ore at this same temperature, or the presence of muscovite (but thermally altered) at 1100°C when the XRD analysis reflected it only from 800°C to 1000°C and in the unfired aggregate. However, this may also be due to the heterogeneity of the PAN aggregate itself, hampering the exact match not only between different samples but also between different parts of the same sample. Thus, although the main elements invariably coincide, depending on the fragment ofthe sample, traces may appear in some places and not in others.

On the other hand, it has been possible to confirm and illustrate some hypotheses concerning the behaviour of the paste. Figures

12 and 13, SEM images taken at 40x and 1500x, respectively, allow comparisons of the evolution of the 25% PAN pastes from 800°C up to 1250°C, resulting in conspicuous changes in the surface morphology analysed, depending on the temperature.

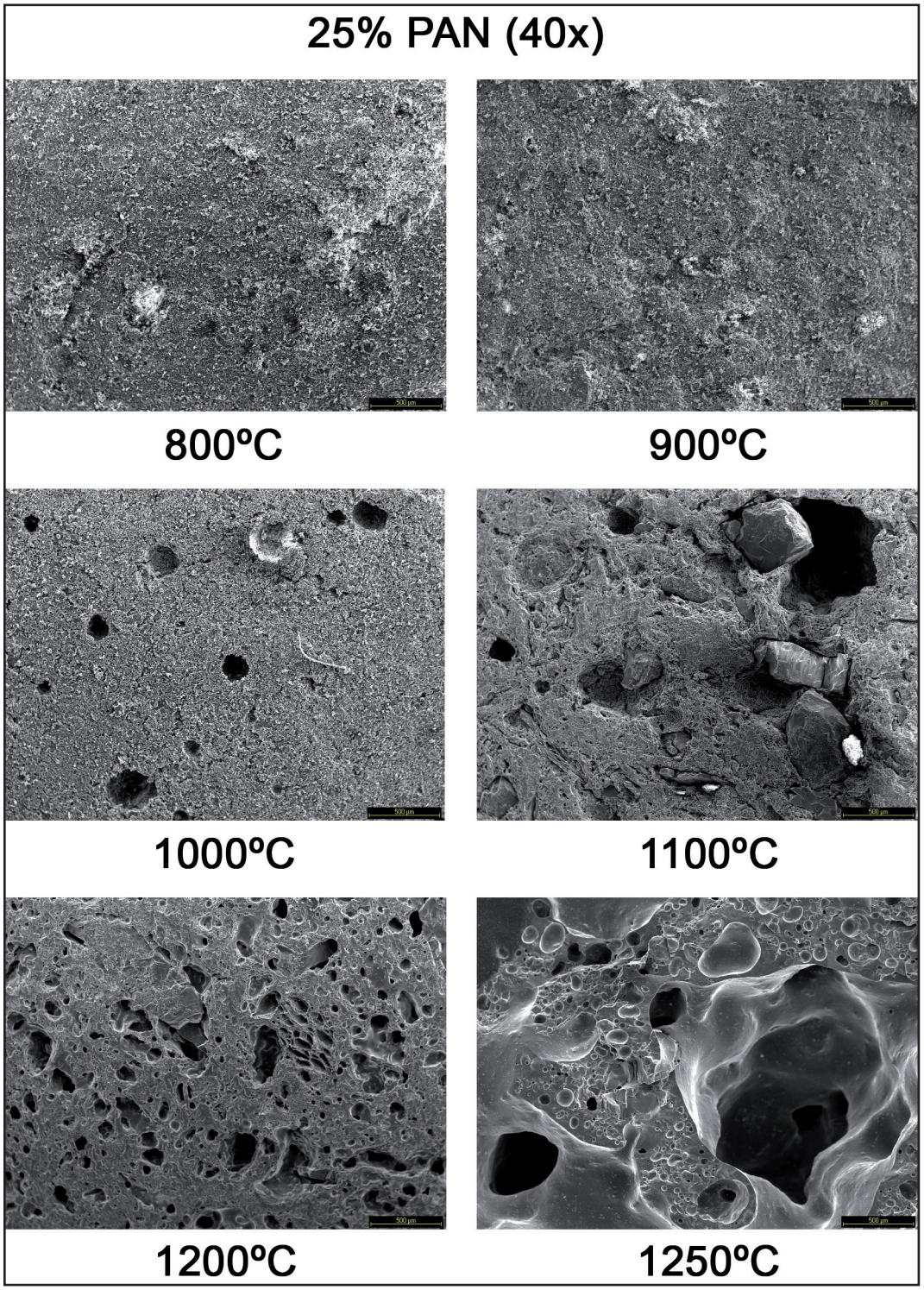


Figure 12. SEM image to 40x to 25% PAN paste from 800°C to 1250°C. Note the transformation in the morphology as a function of temperature, with the progressive vitrification of the clay matrix and the appearance of vacuoles-bubbles caused by the gases generated during firing from 1200°C on.

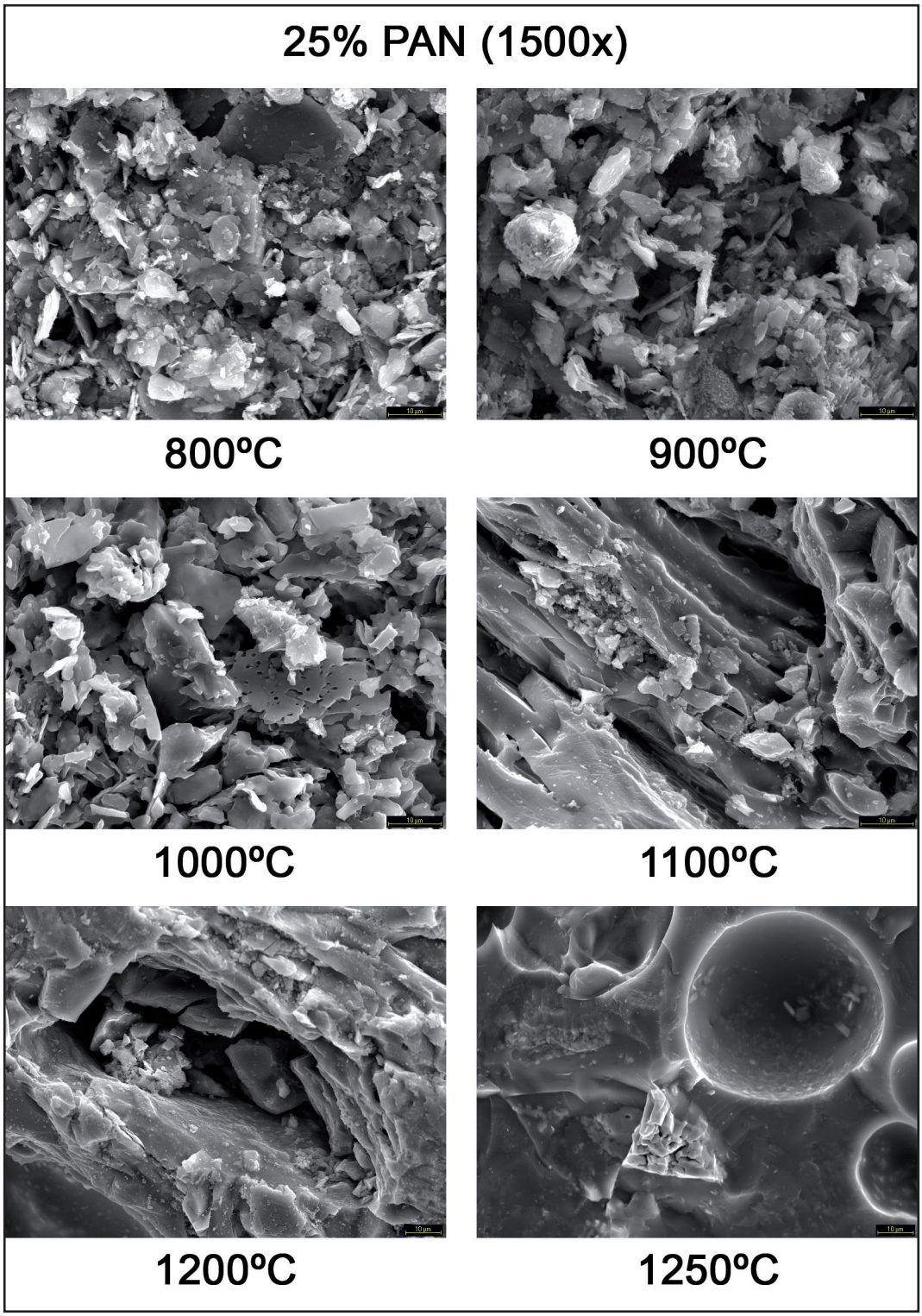


Figure 13. . SEM image to 1500x to 25% PAN paste from 800°C to 1250°C. Note the transformation in the morphology as a function of temperature, with the progressive vitrification of the clay matrix (mergers of clays), and the appearance of vacuoles-bubbles caused by the gases generated during firing from 1200°C on.

At 800°C and 900°C, 25% PAN paste presented a more or less homogeneous compaction, with regular porosity and pore sizes

ranging from approximately 1 μm to 10 μm. There were no signs of vacuoles or bubbles and the grains were well defined, without traces of thermal alterations. Clay packs appeared caked without many symptoms of partial mergers.

At 1000°C, porosity was more or less similar (with pore sizes between 1 and 10 μm), with the appearance of some shrinkage cracks, but from the beginning, some partial melting was observed in the clays, although other minerals such as quartz grains continued to be quite sharp without evidence of thermal alterations. At this temperature, some newly formed, small recrystallization of hematites and mullites appeared. Meanwhile, at 1100°C, no major differences were found with respect to 1000°C, except for an increase in the partial merging of clays and the presence of slightly larger pores (between approximately 1 and 25 μm).

However, at 1200°C, there was a substantial jump, characterized mainly by a greater glassy phase of the clay matrix and the appearance of bubbles and vacuoles of large sizes (up to 4000 μm), caused by the formation of gases inside of the sample during firing, as opposed to small pores (sometimes connected to each other and creating the "bottleneck" type pores). The porosity, therefore, becomes visibly more heterogeneous. Also some evidence of thermal alteration appears, although slight in quartz (explained by a certain rounding of their facets and more contact with the vitreous mass), and proliferation of the recrystallization of neoformed hematite (with many of them on the insides of the vacuoles-bubbles) and mullites.

At the same time, 25% PAN paste at 1250°C presented an appearance and behaviour very similar to the 50% PAN paste at 1300°C because both were fired at their limit temperature without reaching the melting point. There was a vitreous mass with a very melted aspect, and the size of the vacuoles-bubbles increased considerably (reaching some of 1.7 mm in diameter). There were some pores even on the walls of quartz grains, which had greater rounding, signs of more accentuated thermal alteration, while at 1200°C numerous new recrystallization of hematites and mullites appeared on a more fused clay matrix.

It should be noted that the presence of neoformed of mullite in these new ceramic pastes, as revealed by XRD analysis scanning electron microscopy, is a clear indication of the ceramic quality of

these ceramic materials.

With regard to comparison with commercial pastes, commercial red clay at 1000°C proved closest in terms of morphology and porosity to 25% PAN paste at 1000°C and 1100°C. Only The plot of commercial paste was slightly more homogeneous with somewhat smaller pore size. Moreover, the refractory paste at 1250°C looks more uniform and regular, both in morphology and in pore size, than PAN pastes subjected to similar temperatures (between 1200°C and 1300°C), and do not present bubbles or vacuoles or as high a level of the glassy phase.

Therefore, based on these analyses, the quality of PAN pastes can be deemed good in terms of their mineralogy. Also it can be concluded that temperature plays a vital role, in particular from 1200°C, and that the generation of gases producing these singular bubbles or vacuoles contributes to the development of the volumetric expansion of these pastes at this temperature.

HYDROSTATIC WEIGHING TEST

This test provides a number of key data for characterizing ceramic pastes, such as apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density.

For this test, 5 samples were used for each type of PAN paste (10%, 15%, 25%, and 50% kaolin) and each temperature range (800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, and 1250°C for all types; and also 1300ºC for 50% PAN samples). In addition, 3 kaolin samples without mixing were weighed for each temperature range, as well as 5 samples of red clay of low-temperature firing at 1000°C, and 5 samples of high-temperature refractory PAN paste at 1250°C.

Weighing was performed using a Oertling VA204 balance with capacity up to 200 grams and resolution of 0.0001 grams (Figure 14), following the recommendations of the International Standard ASTM C-20: Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water.

Figure 14. Oertling VA204 balance with a capacity of up to 200g and resolution of 0.0001g, with which the samples were weighed dry (left), immersed, and saturated (centre and right, respectively).

For the determination of water-absorption capacity, apparent specific gravity, bulk density, and apparent porosity, it is necessary to weigh the mass of each sample dry (W1), immersed (W2), and saturated (W3). For the dry weight, the samples were previously dried in a stove for 24 h, at approximately 100°C, as recommended in the standard UNE 67-027-84. The value of the saturated mass was taken at 3 h, 6 h, 12 h, 24 h, 48 h, 72 h, and 96 h.

Figures 15 and 16, show, respectively, the capacity of water absorption (WA) of the samples as a function of time, and a comparison between the values of WA of PAN pastes and kaolin, with a series of commercial ceramic pastes that are common in technical and artistic applications.

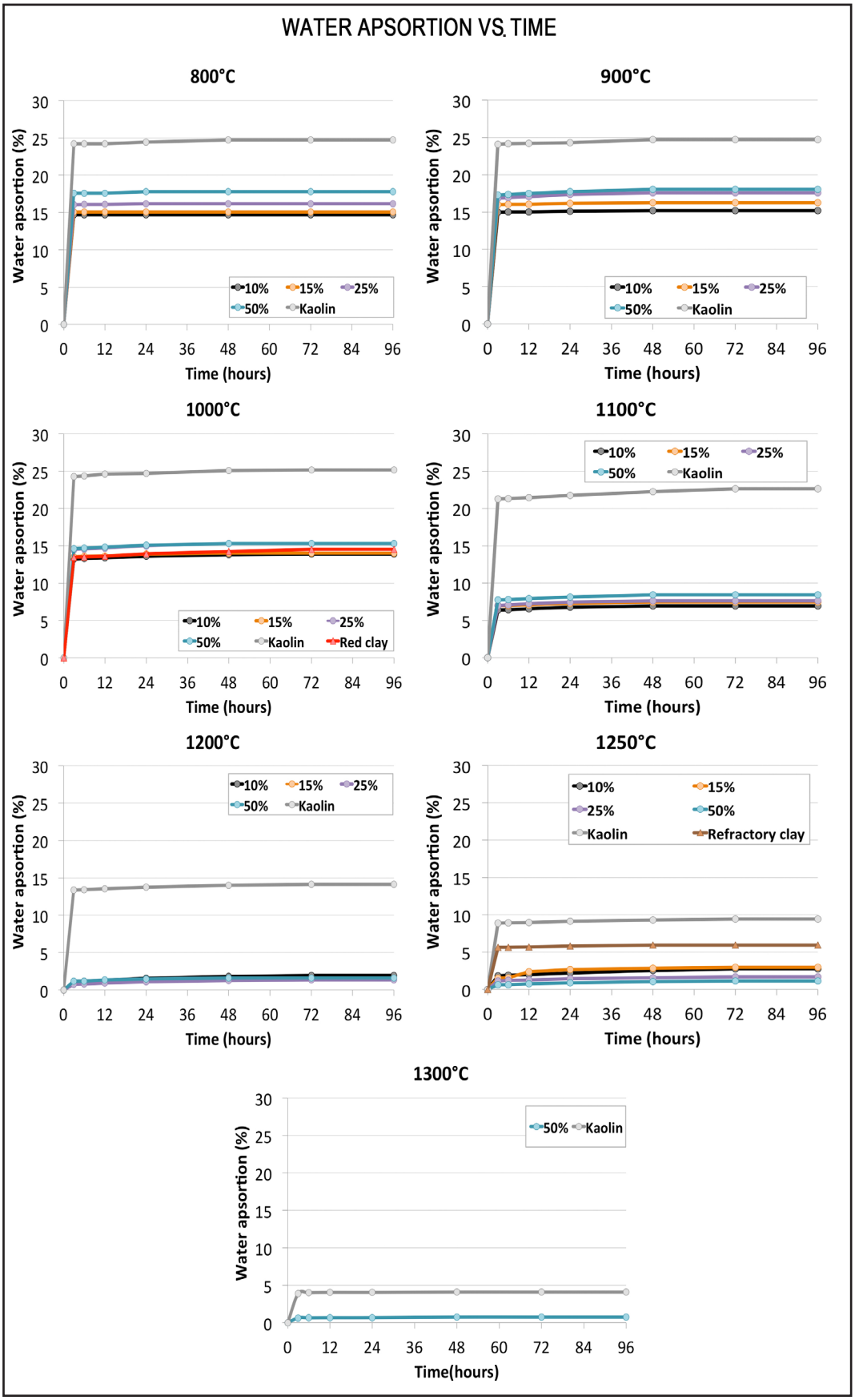


Figure 15. Water-absorption capacity vs. time; graph organized by firing temperatures.

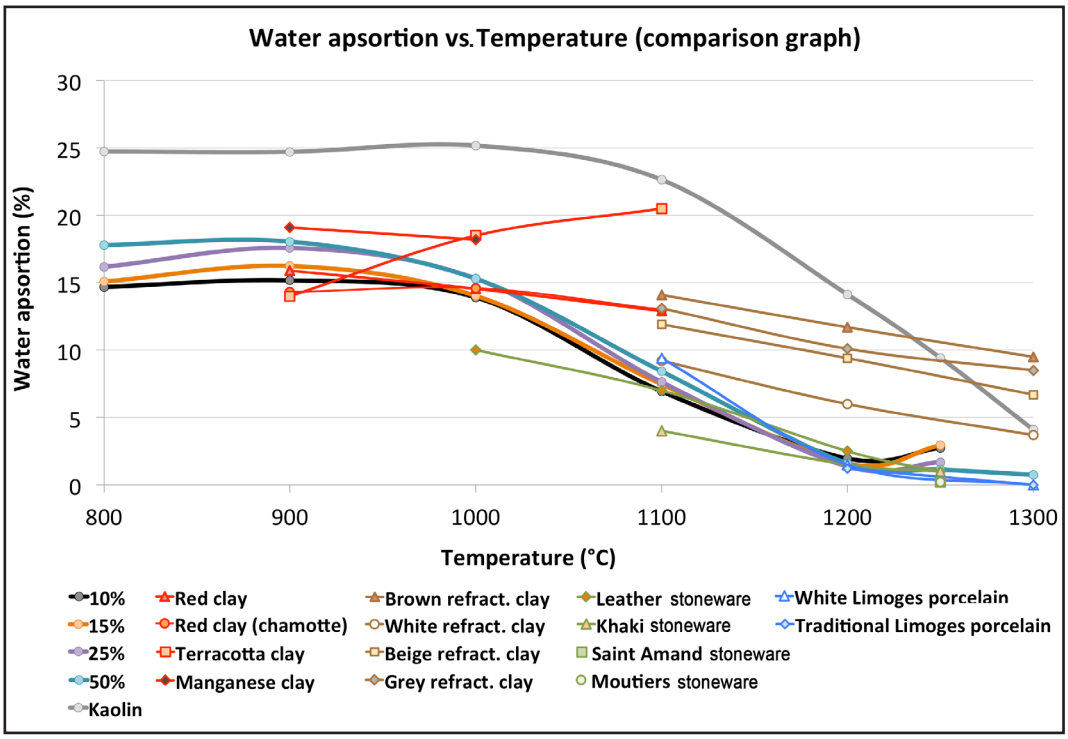


Figure 16. Comparison chart of maximum water-absorption capacity vs. temperature. Commercial pastes are grouped in the following way: with red lines, pastes of low temperature (900°C - 1100°C); with brown lines, refractory pastes; with green lines, stoneware pastes; and with blue lines, porcelain pastes.

Figures 17, 18, and 19 show, respectively, the averagevalues of apparent specific gravity (ASG), bulk density (BD), and apparent porosity (AP).

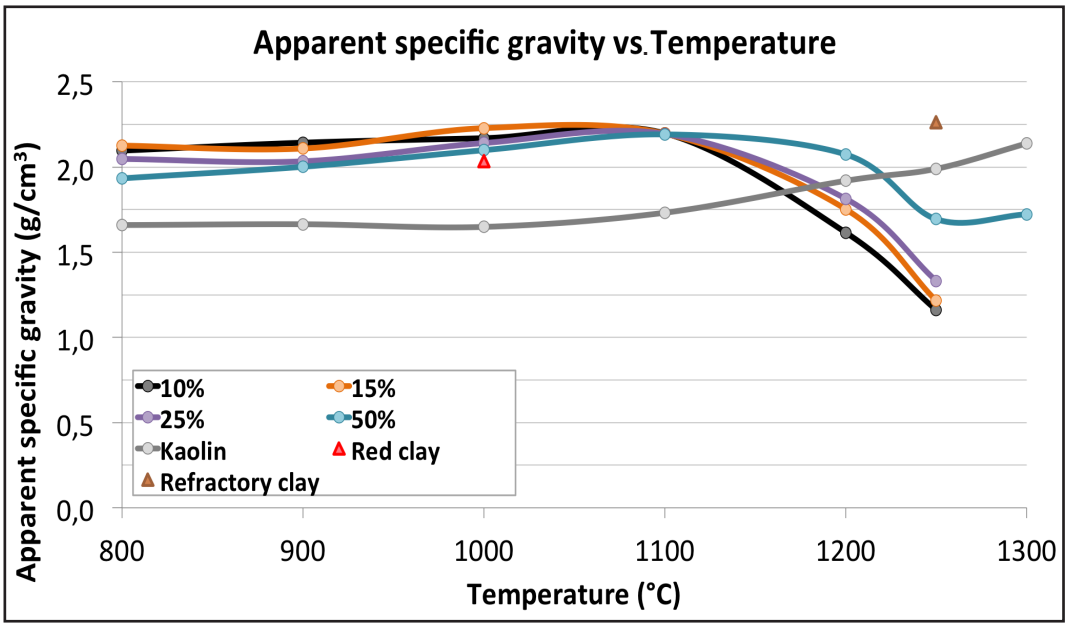


Figure 17. Apparent specific gravity (ASG, average values) vs. temperature.

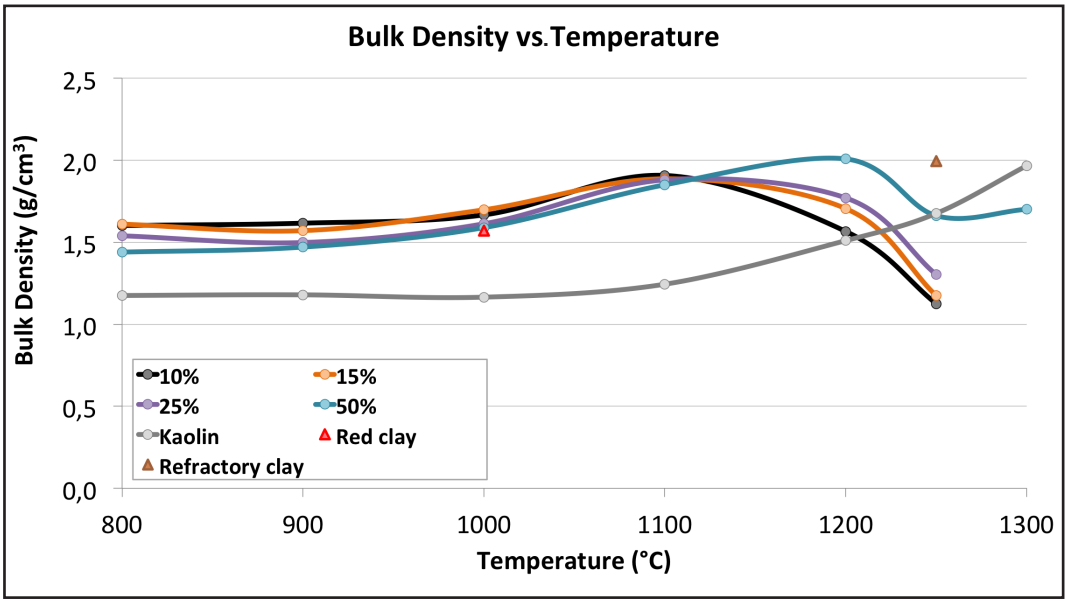


Figure 18. Average values of bulk density (BD) vs. temperature. BD considers both open and closed porosity.

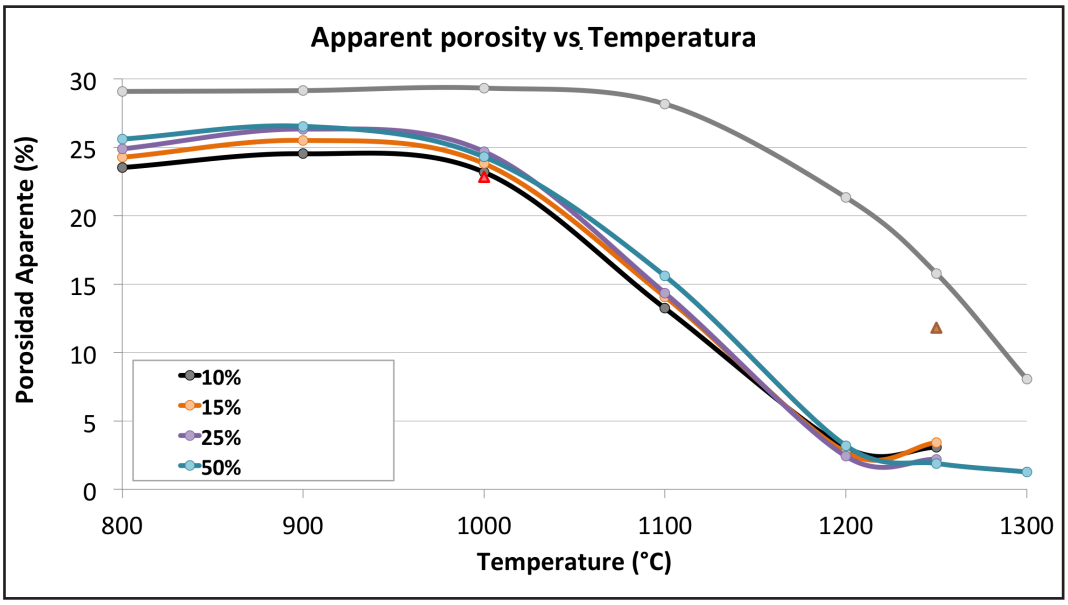


Figure 19. Average values of apparent porosity (AP) vs. temperature. AP considersthe open porosity.

The different results in this hydrostatic weighing test raise some important issues. The first notable aspect is the homogeneity in the performance of the pastes, without significant differentiation attributable to the different percentages of kaolin, in some cases, at all temperatures (water absorption and apparent porosity). Regarding the other parameters assessed (apparent specific gravity and bulk density), this homogeneity persists up to 1100°C, reaching more heterogeneous values from 1200°C on. The fact that the resulting curves of water absorption (WA) and apparent porosity (AP) are similar, on the one hand, and the curves of bulk density (BD) and apparent specific gravity (ASG)

are similar on the other hand, was due to the type of porosity evaluated in each case. WA and AP parameters take into account only the open porosity to water, being therefore closely related. On the other hand, the ASG takes into account only the closed porosity, while BD takes into account both the closed and the open porosity. Because BD takes into account also the closed porosity, its curve approximates that of ASG.

On the other hand, based on comparisons, it can be concluded that PAN pastes at low temperatures (800°C - 1000°C) perform in ways similar to those of commercial pastes at these temperatures (porous ferruginous pastes, terracotta or pastes for tiles, etc. However, starting from 1100°C to the end of firing, behaviour becomes more similar to that of stoneware pastes and some porcelain of medium and low temperature (1100°C - 1300°C), with low water absorption than to that of refractory pastes, in which the absorption capacity is greater at these same temperatures.

This decline in water-absorption capacity as pastes gain higher levels of vitrification is of interest because the lowest values (at 1200°C and 1250°C) coincide with temperatures at which pastes reach their greatest volumetric expansion (especially the pastes at 10%, 15%, and 25%) with the consequent increase in porosity and vacuoles. This fact of having lower water absorption when the body volume is greater may be because the size of pores, bubbles and voids in these cases is so large that they do not retain water, in addition to the high level of the glassy phase.

The production of a material with a high level of vitrification and with large pore sizes suggests the possibility of other types of applications such as abrasives of various grit sizes, filtering, or material for gardening, as well as applications in restoration, sculpture or ceramics.

Therefore, it should be highlighted that the PAN pastes are a versatile ceramic products with a wide range of firing and different performance depending on temperature. These qualities, in relation to the parameters evaluated in this test, lead to one behaviour or other, expanding the range of possible applications.

MERCURY POROSIMETRY

Due to the high cost of the test, a samples were measured for each type of PAN paste and temperature, plus 2 samples of kaolin (at 1200°C and 1300°C) and a sample of each commercial paste (red clay of low temperature at 1000°C and refractory clay at 1250°C. A total of 29 samples. Therefore, it was assumed that the resulting data were based on a low number of samples. However, the reliability of the technique provided, if not definitive data (which would require more samples of each type), a valid approach. An AutoPore IV 9500 Micromeritics machine was employed, belonging to the C-MADE (Centre of Materials and Building Technologies) of the University of Beira Interior (Covilhã, Portugal), using a maximum of 60,000 psia pressure. This machine was associated with a software application that provided all the necessary data.

Figures 20 and 21 show, respectively, the data of total porosity and the percentage distribution of pore sizes.

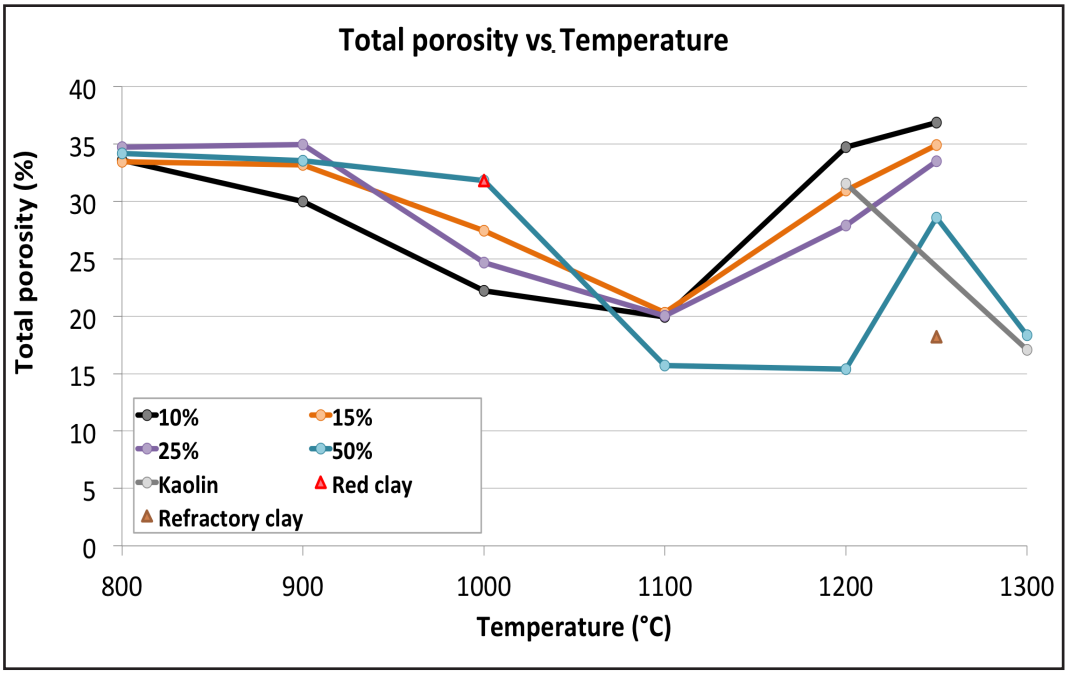


Figure 20. Data of total porosity vs. temperature.

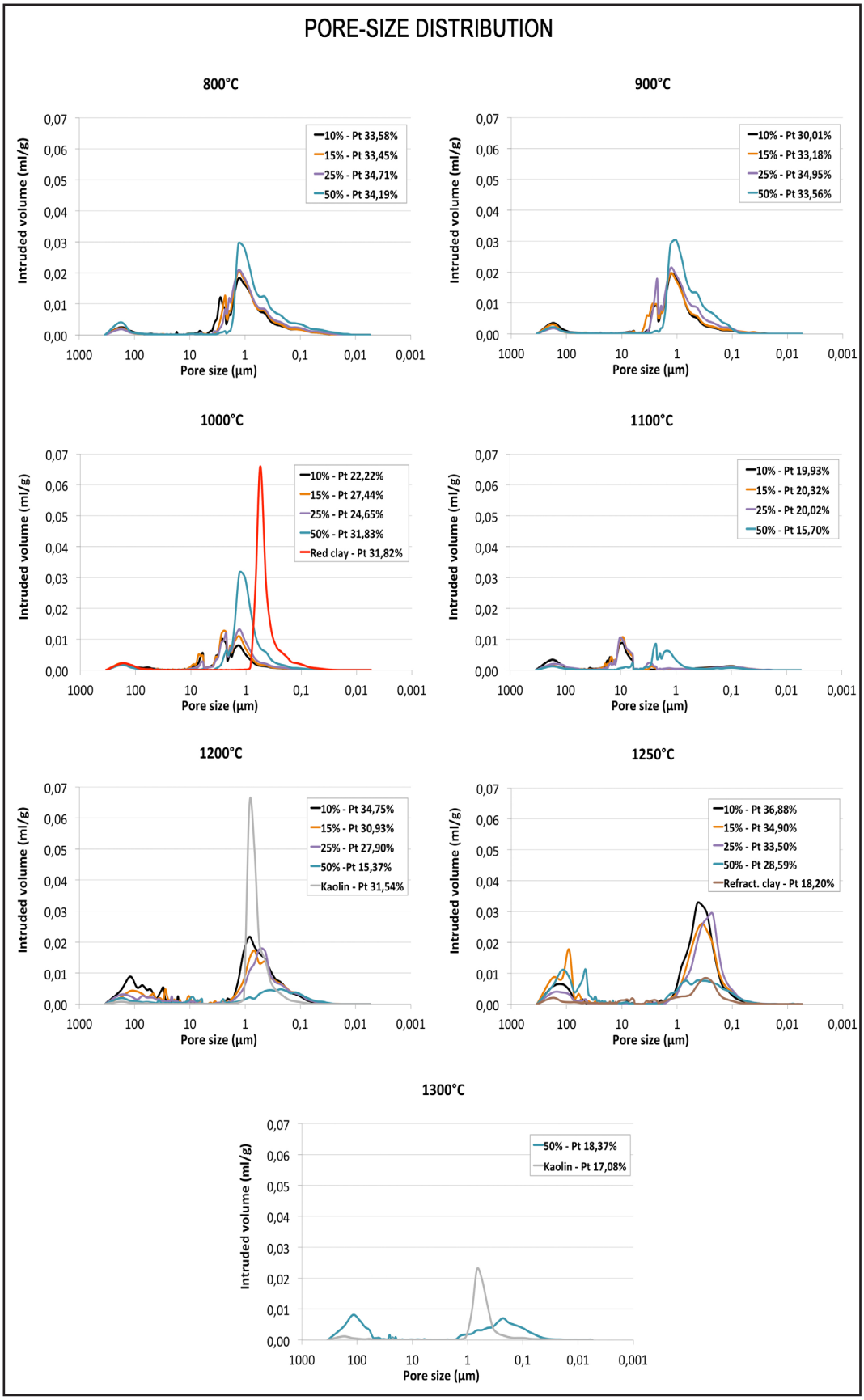


Figure 21. Graph with data of percentage distribution of pore sizes organized by temperatures, including data of total porosity.

Firstly, it should be noted that the porosity of these pastes at low temperatures (800°C to 1100°C) was similar to that of commercial porous ceramic pastes of low temperatures, with high porosity (around 30%), which decreased at 1100°C (between 15% and 20%). The only difference with respect to the commercial red paste analysed (apart from the fact that it had a more unimodal character in terms of porosity) is that it had its highest percentage of pores with smaller size (including in the range between 1 and 0.1 μm), while most of the pore sizes of the PAN pastes ranged between 10 and 1μm.

This trend was reversed from 1200°C, becoming pronounced at 1250°C, in PAN pastes at 10%, 15%, and 25%. This caused a new increase in total porosity, coinciding with the fact that these PAN pastes, at this temperature, undergo a characteristic volumetric expansion. However, according to the tests, this total porosity increase was due to the proliferation of smaller-diameter pores (between 1-0, 1 μm), while the percentage of larger-sized pores decreased (intervals of 10 to 1μm and 100 to 10μm). This, combined with a higher level of vitrification could justify that PAN pastes at 15% and 25% at 1200°C attained their best mechanical-strength values (flexure and compression), despite possessing greater total porosity than at 1100°C. However, the fact that at a higher temperature (1250°C) the percentage of smaller-sized pores increased contrasts with the finding that at high temperatures the PAN pastes underwent further expansion volume. Large-sized pores (especially at 1250°C and 1300°C) could be appreciated from photographs of sections and scanning electron microscopy. This can be explained by the fact that these megapores and vacuoles were so large that the mercury did not react to them as pores. Thus, also, when there were large pores connected to the outside by small pores (of the “bottleneck ” type), these were counted as small pores and not as large ones (Cultrone, 2004).

For its part, PAN paste at 50% registered its lowest value of total porosity (15.4%) at 1200°C, almost similar to that found at 1100ºC (15.7%). The difference was that at 1200°C pores with smaller size (1-0,1μm, 51.8%) were predominant, while at 1100ºC larger pores predominated (10-1μm: 40.5% and 100-10μm: 45.4%). This indicates the influence not only of total porosity but also the type and size of the pores in the mechanical strength of the materials, reflected in the fact that 50% PAN pastes reached their best values of mechanical strength at 1200°C to 1100°C (despite having virtually the same total porosity), although greater maturation and vitrification occurred at 1200°C. At this

temperature, 50% PAN paste give more similar results to those of the refractory pastes at 1250°C, in terms of total porosity (producing even less porosity than that of commercial pastes) and in terms of pore-size distribution.

It is important to note, from the standpoint of porosity parameters, the great validity of these pastes as ceramic products, with a large number of samples at different temperatures located at the level of commercial red pastes (all PAN pastes between 800°C and 900°C and 50% PAN paste to 1000°C) or even lower porosity (all PAN pastes between 1000°C and 1100°C, except 50% PAN paste to 1000°C, which had a similar porosity). These values are typical of low-temperature pastes similar to those employed in the industry of bricks and tiles, mouldings, and various types of pottery, both industrial and artisanal (dishes of medium-low quality, pots, and other decorative objects).

In addition, special consideration should be given to PAN pastes that reached values similar to those of the refractory pastes (PAN pastes at 10%, 15%, and 25% at 1100°C, and 50% PAN paste at 1300°C), and those that exceed it, registering lower values of total porosity (50% PAN paste at 1100°C and 1200°C). It bears noting that in all these cases (except the 50% PAN paste at 1300°C) temperatures of 100°C or 200°C less were needed to produce items with similar or less porosity than commercial refractory paste, with energy savings that this implies.

COLORIMETRIC STUDY AND EVALUATION

The representation system used in this test is the CIEL*a*b* 1976 system, where the parameters-coordinates are luminosity (L*), component a* (green-red) and component b* (blue-yellow). For this test, a Konica Minolta CM-2500 c spectrophotometer was used with a wavelength of 360 nm to 740 nm, and observer of 2/10 degrees (CIE 1931/2°, CIE 1964/10°). A total of 6 measurements were made for each type of sample (10%, 15%, 25%, and 50% of kaolin) and thermal range (unfired, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, and 1250°C for all types; and also 1300°C for samples at 50%). The measurement was made by taking data every 10 nm, in the visible range mentioned, over a sample area of approximately 1 cm in diameter and maintaining an illumination/observation geometry of diffuse type at 8º. The specular-reflection component was excluded in all measurements, as recommended in these cases by the CIE (Judd and Wyszecki, 1975). From these reflectance values, the software Spectra Magic gave the CIE 1931 chromaticity coordinates (XYZ tristimulus values) and CIELab 1976 (L*a*b* values) under illuminant D65, as well as the values of huge (h, in sexagesimal degrees), chroma or saturation based on module of the vector a* b* (C*) and colour difference between 2 samples, CMC (i:c), according to the model L* C* h* (AATCC, 2002). Also the dominant wavelength (λ) was considered for this study.

Figures 22 and 23 list the average values of the results of the colorimetric measurements. In summary, several aspects can be highlighted. All mixtures were positioned in the yellow-red quadrant, with a tendency towards subsaturation, and a medium-low to medium-high luminosity (with medium luminosity predominating).

From the unfired state, mixtures showed very similar colours, consisting of pale yellow-grey tones with good brightness, greater than 50. As the pastes were subjected to temperature increases (from 800°C), a tonal shift occurred with a clear increase in the red component, reaching a maximum of saturation in the tonal yellow-red couple (coinciding with the temperature of 900°C to 1100°C).

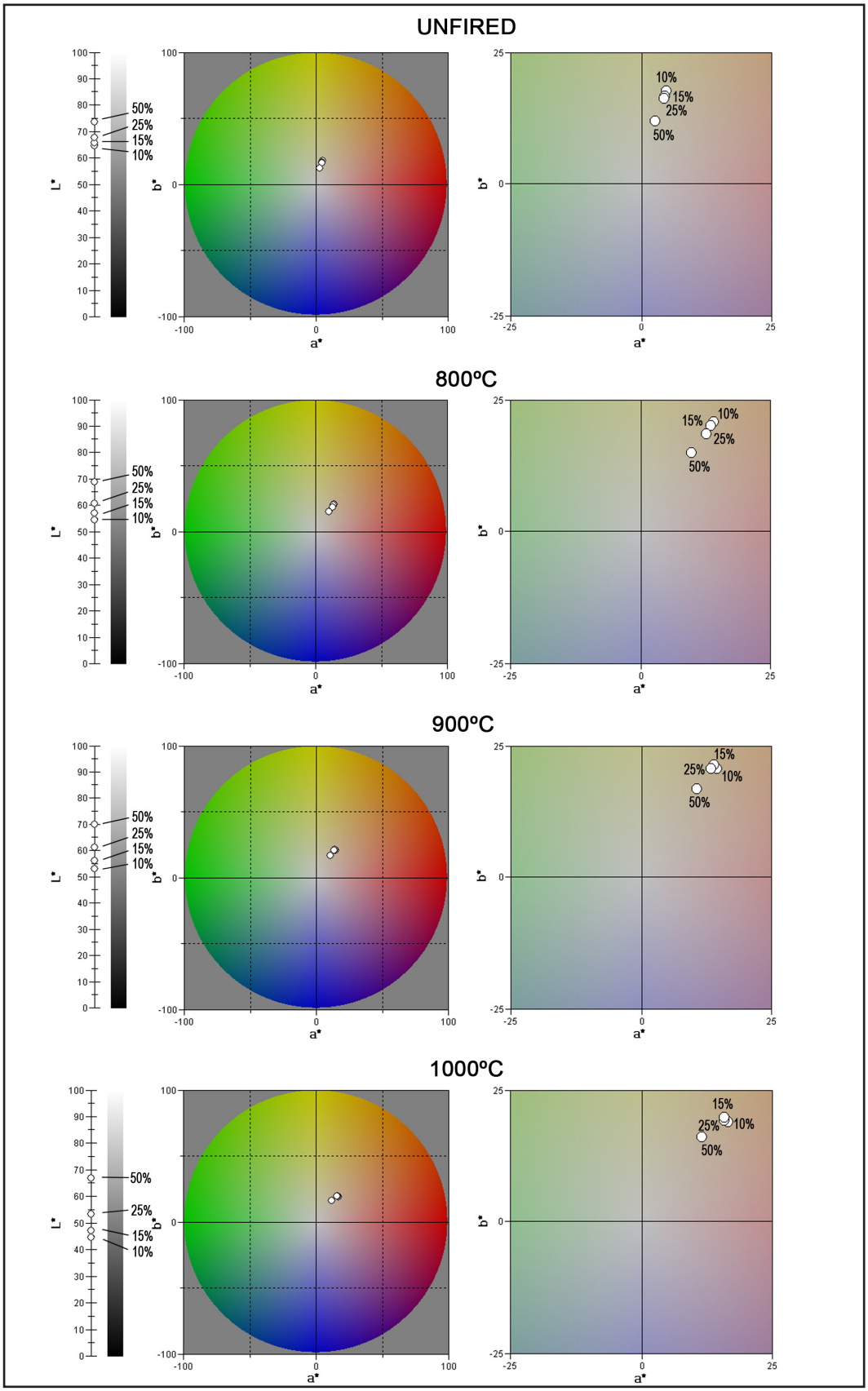


Figure 22. Average values of PAN pastes (10%, 15%, 25%, and 50%) unfired, at 800°C, 900°C, and 1000°C. L* indicates the percentage of illumination of different samples. The coloured graph (and its inset, right) refers to chroma and hue.

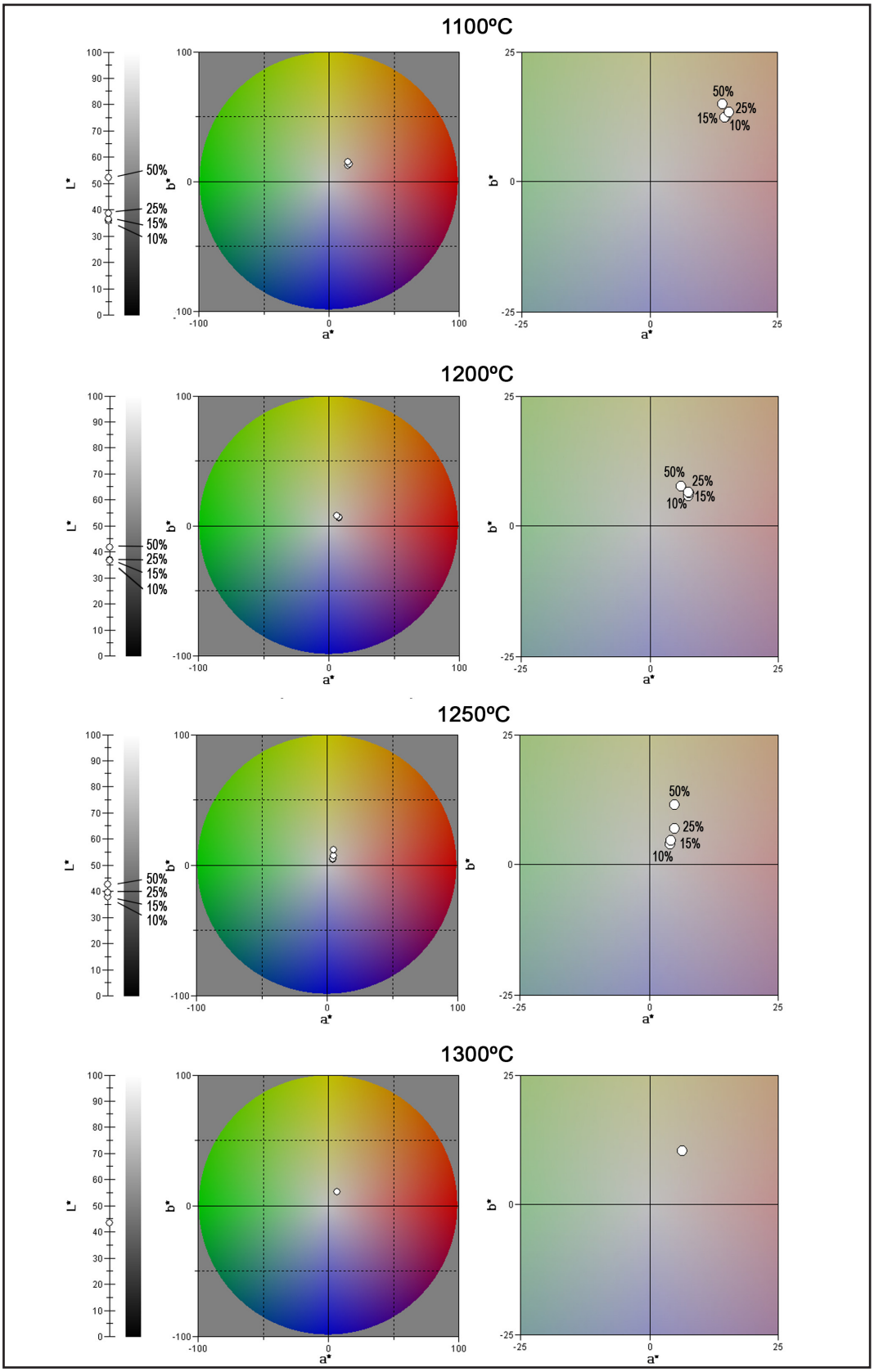


Figure 23. Average values of PAN pastes (10%, 15%, 25% and 50%) unfired, at 1100ºC,1200ºC, 1250ºC (and 50% PAN paste at 1300ºC). L* indicates the percentage of illumination of different samples. The coloured graphic (and its inset, right) is the relative to chroma and hue.

From 1100ºC, there was some subsaturacion, in such a way that all samples evolve towards more neutral areas (close to the intersection with the axes a-b), as the temperature increased. This occurred in similar terms in the case of the luminosity. In all cases of unfired samples, there was greater luminosity, which decreased as the temperature increased (transformation in ceramic material) up to 1100°C (10% and 15% samples) and 1200°C (25% and 50% samples), temperaures from which the luminosity was maintained (with a slight increase). This general decline in saturation and luminosity at high temperatures, caused the change of pastes to darker colours, tending more to different shades of dark browns and blacks.

Finally, the collection of colours and textures with real images (Figure 24) was included to facilitate the visualization of the colour ranges of the new ceramic pastes. The resulting chromatic variety should be highlighted for its potential applications in the restoration of historic buildings in relation to bricks, industrial design, furniture, architecture, cladding, and flooring, or for purely artistic applications such as ceramics or sculpture.

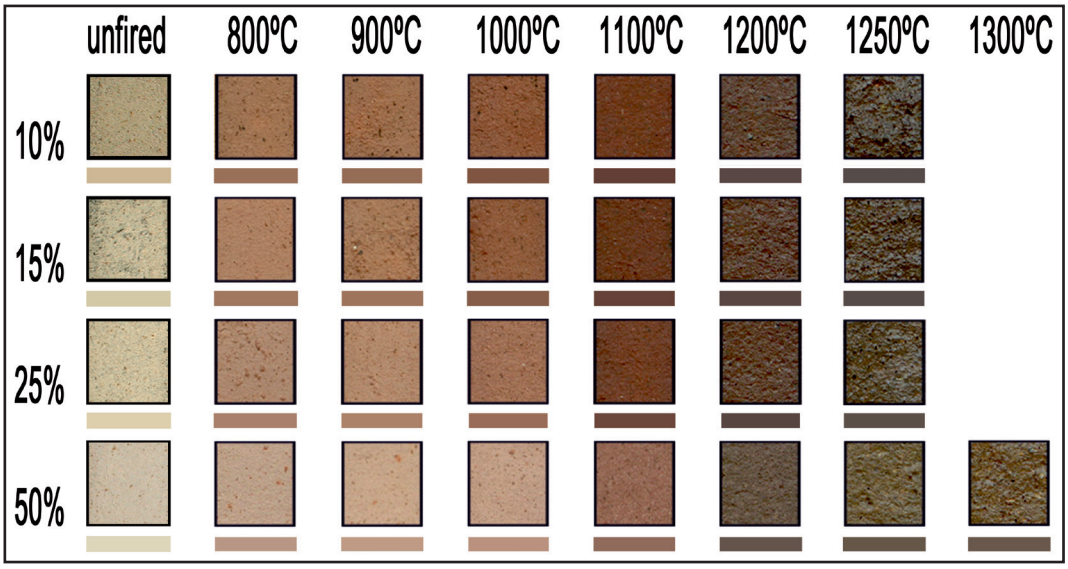


Figure 24. Sampler of texture and colour (real and simulated) of all PAN pastes. Note shifts towards reddish and orange tones up to 1000°C and 1100°C and how the loss of saturation and luminosity from 1200°C turns the coloration to darker colours, with the consequent loss of red and yellow tones.

TECHNICAL AND ARTISTIC APPLICATIONS

The technical and artistic applications options with the PAN aggregate have been explored on different fronts, due to the enormous possibilities offered by this material. On the one hand, replicas of refractory firebricks have been made from moulds (figure 25), to evaluate the behaviour of PAN pastes in moulding and emptying processes.

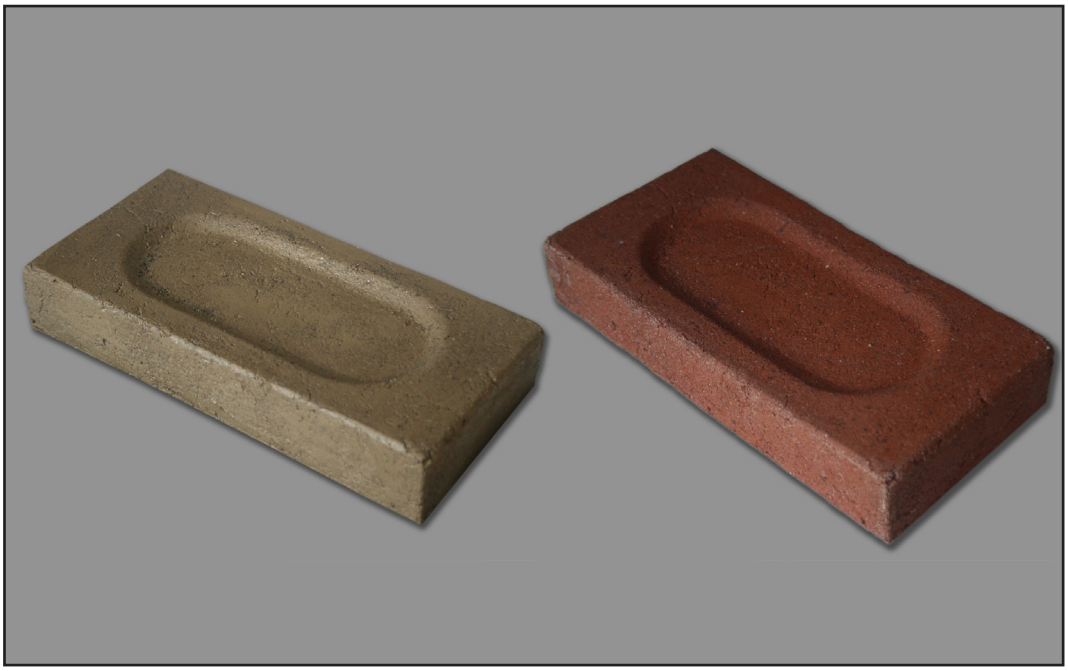


Figure 25. Unfired brick (left) and after firing at 1100°C (right).

Because of the physical behaviour of these ceramic products (Montoya et al., 2013 [1]), a series of sculptures were made using the new pastas, specifically the mixture at 50% of kaolin, the most plastic of all, which allows better modelling. Examples of these sculptures are shown in Figures 26 and 27.

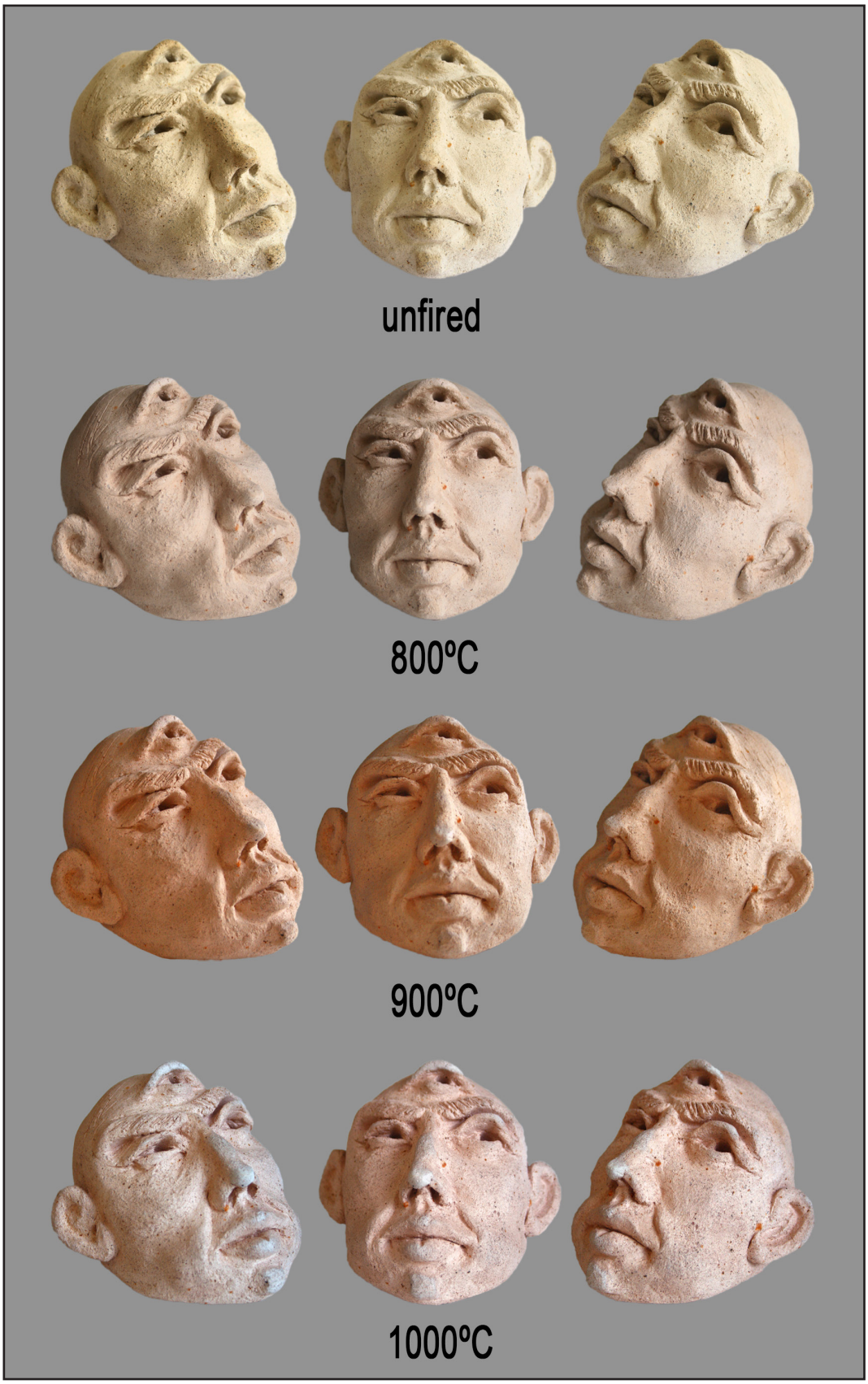


Figure 26. This first sculpture, made from 50% PAN paste, from the unfired state up to 1000°C. Performed by Montoya Herrera. Matte reddish-orange colours (800°C - 1000°C), next to classic shades of terracotta pastes.

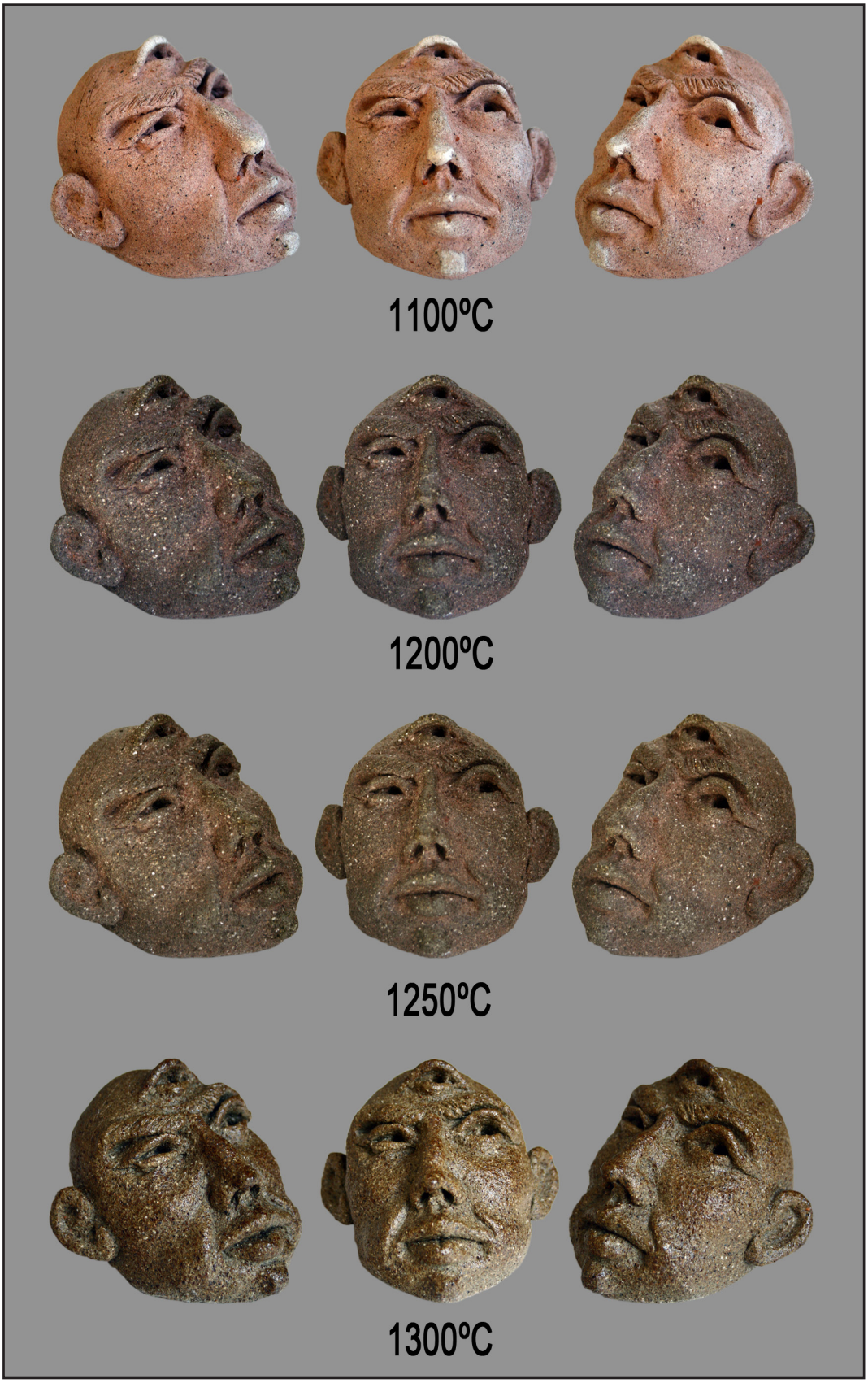


Figure 27. The first sculpture, made in 50% PAN paste, from 1100°C up to 1300°C. Sculpture by Herrera Montoya. Note the increase of vitrification on the surface from 1200°C, as well as the progressive tonal shift to greenish-brown.

With a second piece of sculpture, 25% PAN paste was used as an engobe, generating various plastic and textural effects (Figs. 28 and 29 display details of artistic effects generated at different temperatures).

Figure 28. Detail of sculpture made in commercial refractory paste with an engobe of 25% PAN paste. Note the colour and textural transformation: vitrifiable zones increase and at 1300°C, in the areas where the coating is thinner, the colour of the ceramic body shows through.

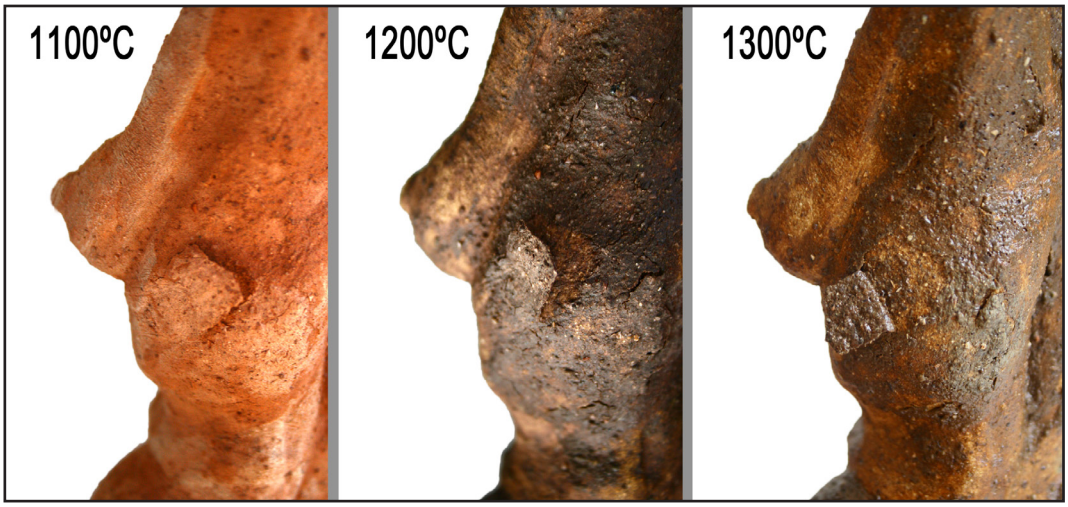


Figure 29. Detail of sculpture made in commercial refractory paste with engobe of 25% PAN paste. Note the change in the detachment effects ("peeling") at different temperatures.

Finally, taking advantage of the expansive capacity of this aggregate (Durán et al., 2013 [1]) a series of ceramic sculptures were made by including pieces of unground rock, such as those from quarries, in sculptures made with different refractory pastes (Figs. 30, 31, and 32 show some examples of sculpture using this technique).

Figure 30. Front and side view of three pieces 19.5 cm tall, fired at 1260°C; from left to right: mixed refractory pastes without PAN aggregate, same mix of pasta with the aggregate used in surface encrustations, and same mixture of pastes with the aggregate used in the composition in mass, as a degreaser. Note the volumetric and textural variation according to the use of the aggregate. Pieces by Duran Suárez and Montoya Herrera.

Figure 31. "Oldman from rock", 2011. 18 cm height on table of 30 x 20 cm. Final aspect of the piece after firing at 1260°C. Piece by Montoya Herrera. Note the volumetric, colorimetric and textural transformation of aggregate, giving the piece its character.

Figure 32. "The Cry of the Elephant Man", 2012. 90 cm height, on metal base. Fired at 1260°C. By Montoya Herrera in beige refractory paste. The aggregate gives a rough character in some areas, providing focal points and enriching the textural variety.

The various applications using the Pan aggregate demonstrated, on the one hand, the total viability of PAN pastes in technical processes from moulds and emptying, in which the technical and artistic applications in this sense can be innumerable: the production of different types of bricks or other architectural pieces such as mouldings, tiles, exterior decorative elements such as coats-of-arms, signs, mosaics, etc., for use in structural or decorative architecture, or in restoration of the brickwork of monumental and historical heritage.

Also, the PAN pastes (especially 50% paste), can be used in ceramic sculpture in modelling, since its behaviour proved very positive: good compaction, allowing appropriate forming of general volumes and the optimal response to the treatment of the details, whether

fresh, at “leather” hardness, or dry. Working with this paste was similar to the commercial refractory pastes with fine chamotte.

On the other hand, its use as a engobe was also fully satisfactory, compatible with other pastes, offering characteristic vitrified finishes of volcanic appearance. The interrelationship between ceramic body and engobe was ideal, providing a variety of very broad textural and chromatic resources, i.e. the engobe as a velatura (allowing colorimetric merging with the ceramic body) or as an opaque layer (generating effects and imperfections such as bubbles, “peelings”, cracks or partial uplifting).

Finally, the use of PAN aggregate without grinding as plastic resource in ceramic sculpture, either as surface encrustation or in mass, provides unique textures, especially at high temperature, unrepeatable given its randomness in terms of how and where it will expand and partially melt.

All these uses open a path of highly useful technical and artistic experimentation, with countless possibilities of development that should be continued and many possibilities in terms of practical applications, either in the industrial field, in conservation, and restoration of the heritage or purely artistic ceramic applications.

1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

INTRODUCCIÓN

La preocupación por la búsqueda de nuevos materiales es un hecho continuo en el desarrollo de la Historia del Hombre, es algo consustancial a él. La evolución del ser humano ha estado claramente determinada por sus avances tecnológicos y materiales, desde el dominio del fuego o la invención de la rueda hasta las últimas investigaciones en nanotecnología o modificaciones de ADN para obtener determinados beneficios o eliminar ciertas enfermedades.

En los últimos 30 0 40 años, uno de los campos en los que más se ha investigado obteniéndose grandes avances es en el de los materiales cerámicos, incorporando nuevos procesos de fabricación, optimizando la relación microestructura/propiedades e incorporando nuevas herramientas y nuevos conceptos al proceso de control de sus productos, mejorando su competitividad. Algunos de estos avances fundamentales han sido el desarrollo de la ciencia del procesamiento cerámico, con el estudio centrado fundamentalmente en la estructura y microestructura del material cerámico, profundizando en el estudio de los diagramas de equilibrio de fases para comprender las reacciones que pueden tener sistemas multicomponentes a alta temperatura; el descubrimiento en 1975 por Garvie et al. de mecanismos de reforzamiento de matrices cerámicas mediante la incorporación de

elementos microestructurales no lineales, abriendo una importante vía de investigación que ha dado importantes frutos en la mejora la fragilidad de los materiales cerámicos; estudio de la microestructura del material cerámico íntimamente ligada a sus propiedades mecánicas tales como resistencia a la fatiga o deformación, dureza, tenacidad, etc., destacando los materiales basados en circonia parcialmente estabilizada y los basados en nitruro de silicio (Serafín, 2007).

Todos estos avances han repercutido en numerosas áreas de aplicación, desde la industria cerámica tradicional (tejas, ladrillos, sanitarios, solería, etc.) y avanzada (nanotecnología, tecnología informática y eléctrica, aeroespacial, etc.), la biotecnología y medicina protésica y odontológica, y en aplicaciones técnico-artísticas como la restauración de Patrimonio Histórico Monumental, la recreación escultórica y arquitectónica de parques temáticos, reproducción arqueológica y artesanía y escultura cerámica. De igual manera señalar los avances en el campo de los carburos de wolframio y los borazones para cortar los materiales pétreos más duros, la innovación en revestimientos de gran resistencia a altas temperaturas y a la abrasión, e incluso la utilización de material cerámico con alta conductividad térmica (con su aplicación en calefacciones y acumuladores de calor), así como materiales con coeficientes de dilatación apenas inapreciables o la obtención de materiales de alta temperatura con porcentajes de alcalinidad muy bajos, de manera que resultan bastante resistentes, incluso estando a la intemperie, al paso del tiempo, comportándose mejor que las rocas graníticas.

Las estrategias a la hora de abordar estas investigaciones conducentes a grandes avances en los materiales cerámicos son diversas: materiales bioispirados, basados en el estudio y adaptación de complejas estructuras naturales (estructuras cerámicas laminadas, materiales cerámicos con gradiente de composición, etc.), materiales cerámicos nanoestructurados (el estudio de la nanoestructura para optimizar las propiedades de los materiales cerámicos), o la obtención de materiales cerámicos a partir del reciclaje y la reutilización de materiales de desecho. Es precisamente en esta línea de investigación en la que se desarrolla esta Tesis Doctoral.

Se hace patente la necesidad, según se destila de las últimas Normativas Europeas, la puesta en valor de los conceptos de reciclabilidad y sostenibilidad en el estudio y desarrollo de nuevas investigaciones en el ámbito de los materiales, permitiendo una mejora en los costes de producción, la valorización de los residuos y una reducción del impacto medioambiental. En el caso concreto de los materiales cerámicos, son numerosos

las investigaciones que se centran en la obtención de nuevos productos cerámicos a partir de la reutilización o el reciclaje de otros materiales de desecho, como puede comprobarse en los trabajos de Hevia y Bustos (1998), Pérez et al. (1999), Caligaris et al. (2000), Hevia (2006 [1] y [2]), Menezes et al. (2002), Moreira et al. (2003), Santos et al. (2009), Andreola et al. (2010), García Ten et al. (2011), Mera et al. (2010), Mestre et al. (2010), Durán et al. (2011 [2]), Durán, Montoya y Peralbo (2011), Trilles-Lázaro y Allepuz (2011), Montoya et al. (2012), Arancibia et al. (2013) y Rozenstrauha et al. (2013).

Por otro lado, muchos de estos avances, descubrimientos y desarrollos científicos, técnicos y tecnológicos acaban influyendo en el ámbito de las Bellas Artes y sus diferentes ramificaciones (restauración-conservación de Patrimonio, diseño industrial, escultura, cerámica, etc.), donde la búsqueda de soluciones a problemas técnicos o la experimentación con materiales que abran nuevas vías de expresión plástica es una constante. Se debe pensar en las ventajas que puede proporcionar el diseño y normalización de materiales cerámicos de alta tecnología a partir de material de desecho en el ámbito de las Bellas Artes, con las enormes posibilidades que pueden ofrecernos, por ejemplo, en una nueva interdisciplinaridad con el campo de la arquitectura (proporcionando nuevas fórmulas de diálogo o integración), o la posible creación de una nueva estatuaria monumental realizada en materiales cerámicos o pseudocerámicos, así como la garantía en el campo de la restauración de emplear un material estable y normalizado, del que se conocen, gracias a la investigación y la cuantificación, todas sus propiedades, tanto físicas como químicas, colorimétricas, etc.

Desde el punto de vista artístico, lejos ha quedado ya esa concepción de la escultura cerámica como un “arte menor”, más propio del artesano que del artista. El material cerámico, al igual que otros muchos materiales, también ha sufrido su renovación a medida que han ido surgiendo nuevas tendencias artísticas: arte procesal (Haníbal Salvaro, Giuseppe Lucietti, Imre Schrammel, Carlo Zauli), instalaciones (Nani Valentini, Viola Frey), arte efímero (las instalaciones de piezas sin cocer que se disuelven con la lluvia y el viento de Setsuko Nagasawa o Charles Simonds), el arte del cuerpo (Graciela Lombardo, Rosmarie Schultz), arte conceptual (Jaime Juliá, Keiji Ito), minimalismo (Nedda Guidi, Geoffrey Pagen, Jun Kaneko), hiperrealismo (Karen Koblitz, Gail Caulfield, Marie-José Seckinger, Susana Sabaté), arte povera (Setsuko Nagasawa, Gillian Lowndes), arte interdisciplinario con otros materiales (Frank Stahler, Enric Mestre), escultura monumental (Miquel Barceló, Arcadi Blasco, Enric Mestre, Javier Marín, etc.) o escultura contemporánea (Kukuli Velarde, James Coquia, Claire Curneen,

Alessandro Gallo, Gert Germeraad, Beth Cavener Stitcher, Kathy Venter, etc.). En palabras de Díaz Pardo (1986), “toda esta evolución ha abierto una puerta para las artes plásticas en los materiales cerámicos que supera ya no sólo en posibilidades a cualesquiera otros materiales nobles, sino que tiene más tradición y futuro que ninguno de ellos”. Esto es corroborado por el auge de exposiciones de escultura cerámica en los últimos años, tanto a nivel nacional como internacional, y la adquisición de piezas cerámicas por museos de arte contemporáneo, así como la publicación de libros, catálogos y revistas específicas de este material.

OBJETIVOS

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es el diseño, la obtención y la evaluación cuantificada de nuevos materiales cerámicos de alta calidad a partir de material pétreo de desecho de las minas de wolframio de Panasqueira, situadas próximas a Covilhâ (Portugal), que mejoren las características de los materiales cerámicos obtenidos en las investigaciones previas que sientan las bases de esta Tesis Doctoral (ver Anexo 1), mezclando en este caso el árido con caolín para la formación de las nuevas pastas. El estudio en torno a este árido ha sido propiciado gracias al convenio de colaboración entre la Universidad de Granada a través del Grupo de Investigación HUM 629 y la Universidade da Beira Interior, a través del Departamento de Engenharia Electromecânica, el Centre for Aerospace Science and Technologies (C-CAST), el Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura y el Centro de Materiais e Tecnologias Constructivas (C-MADE). La intención fundamental es la de dar una respuesta basada en los conceptos de reciclaje y sostenibilidad a la ingente cantidad de residuos procedentes de la actividad extractiva de wolframio en este área (bloques de diversas dimensiones, gravas y lodos, llegando a formar verdaderas montañas), lo que conlleva graves problemas de índole medioambiental, a

pesar de la riqueza que aporta la actividad minera a la economía regional y nacional. Además del impacto negativo en el paisaje, es destacable el posible filtrado de restos de metales pesados al suelo y sustratos, debido a procesos de meteorización y alteración de los residuos mineros. Por ello, la transformación de estos residuos pétreos en un producto cerámico estable y válido para diversas aplicaciones (industriales, restauradoras o técnico-artísticas) puede aportar importantes soluciones a esta problemática actual, pudiendo contribuir de forma positiva en el desarrollo de esta región.

Para llevar a cabo esta empresa, estos objetivos generales pueden desglosarse en objetivos más concretos:

- Búsqueda y estudio bibliográfico en relación con el diseño de materiales cerámicos a partir de materiales de desecho en general y el aprovechamiento cerámico de residuos de material pétreo en particular.

- Caracterización de las materias primas a utilizar: el árido de desecho de las minas de Panasqueira y el caolín comercial. Para ello se hace necesario el análisis químico elemental mediante fluorescencia de rayos X (FRX) y el análisis mineralógico mediante difracción de rayos X (DRX). El conocimiento de los componentes de las diferentes materias primas resulta fundamental a la hora de abordar el diseño de nuevos materiales mediante la mezcla de ellos, y en función de sus componentes se puede establecer una primera idea sobre la temperatura que puede llegar a soportar la nueva mezcla.

- Realización de pruebas iniciales y determinación de las diferentes mezclas que constituyan las nuevas pastas cerámicas. Tras ello se hace necesario la preparación de probetas normalizadas con las diferentes mezclas que puedan posteriormente ser evaluadas mediante diferentes ensayos.

- Evaluación térmica de las primeras probetas. Determinación de las diferentes temperaturas de cocción a las que van a ser sometidas las nuevas pastas. Una vez establecidos los rangos térmicos y las curvas de horneado, se debe proceder a la transformación térmica de las probetas, convirtiéndolas en cerámicas propiamente dichas.

- Caracterización mineralógica de las diferentes pastas. Estu-

dio mediante DRX de las nuevas pastas, con especial atención a las posibles transformaciones mineralógicas de una misma pasta según a la temperatura a la que pueda ser sometida.

- Caracterización física y mecánica de las nuevas pastas mediante ensayos normalizados. Como todos los materiales cerámicos, inicialmente se hace necesario el estudio de las diferentes transformaciones tras el horneado tales como pérdida de masa, contracción o expansión lineal y volumétrica y cambio de densidad. Tras ello se hace necesaria la evaluación de las nuevas pastas mediante diferentes ensayos de evaluación física tales como la determinación de propiedades mecánicas mediante análisis de pulsos ultrasónicos, ensayos de resistencia mecánica a esfuerzos de flexión y compresión, estudio de la morfología interna de las diferentes pastas mediante análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-MEB), ensayo de pesada hidrostática para la determinación de diferentes parámetros importantes (capacidad de absorción de agua, densidad aparente, bulk density y porosidad aparente), estudio de la porosidad mediante análisis por inyección de mercurio y, finalmente, valoración y catalogación colorimétrica mediante espectrofotometría (algo fundamental en el ámbito de las Bellas Artes).

- Establecer comparaciones, dentro de cada ensayo concreto, entre los resultados obtenidos por las nuevas pastas y los obtenidos por otras pastas comerciales analizadas que suelen emplearse en aplicaciones técnico-artística similares a las que se pretenden destinar, en un principio, estos nuevos productos cerámicos.

- Una vez caracterizadas las nuevas pastas, dentro del ámbito en el que se realiza la Tesis Doctoral (Departamento de Escultura, Facultad de Bellas Artes), se hace necesario la puesta en valor de las mismas evaluando su comportamiento en diversas aplicaciones de índole técnico-artístico.

A través de la consecución de estos objetivos concretos puede alcanzarse la pretensión general de demostrar la validez de este árido como elemento formador de pastas cerámicas y la ratificación de que estos nuevos materiales cerámicos pueden competir de manera eficiente con otros productos comerciales análogos.

2

ESTUDIOS PREVIOS

2 ESTUDIOS PREVIOS

Las investigaciones previas a esta Tesis Doctoral propiciaron la presentación y defensa, en la Universidad de Granada en septiembre de 2011, del Trabajo de Investigación Tutelado, denominado “Diseño de nuevas pastas cerámicas y empleo en aplicaciones técnico-artísticas”, suponeniendo el punto de partida a partir del cual se ha desarrollado el trabajo de investigación posterior que forma el grueso de esta Tesis Doctoral. Bien es cierto que anteriormente se habían desarrollado algunas investigaciones en torno a este árido formando diversos compuestos y morteros de diversos tipos (continuando en la actualidad), llevados a cabo por investigadores del Centro de Materiais e Tecnologias Constructivas (C-MADE) de la Universidade da Beira Intrerior (Covilhà, Portugal). Sin embargo, son los estudios previos desarrollados en el Trabajo de Investigación Tutelado los que han propiciado los primeros trabajos aprovechamiento de este árido en el diseño de nuevos materiales cerámicos.

Inicialmente, en estos trabajos previos a la Tesis Doctoral, se acometieron 2 líneas de trabajo, ambas dentro del concepto global de diseño de nuevas pastas cerámicas. Por un lado, se desarrollaron investigaciones teóricas y prácticas en torno al mortero pseudocerámico o pastas fraguantes, pastas que son en resumen mezcla de arcilla, cemento portland y diferentes áridos, y que no precisan de horneado para desarrollar dureza y resistencias mecánicas. Se diseñaron 6 tipos de mezclas y se evaluaron diferentes aspectos de las mismas, analizando su contracción porcentual tras fraguado, su respuesta al ensayo de velocidad de pulsos ultrasónicos

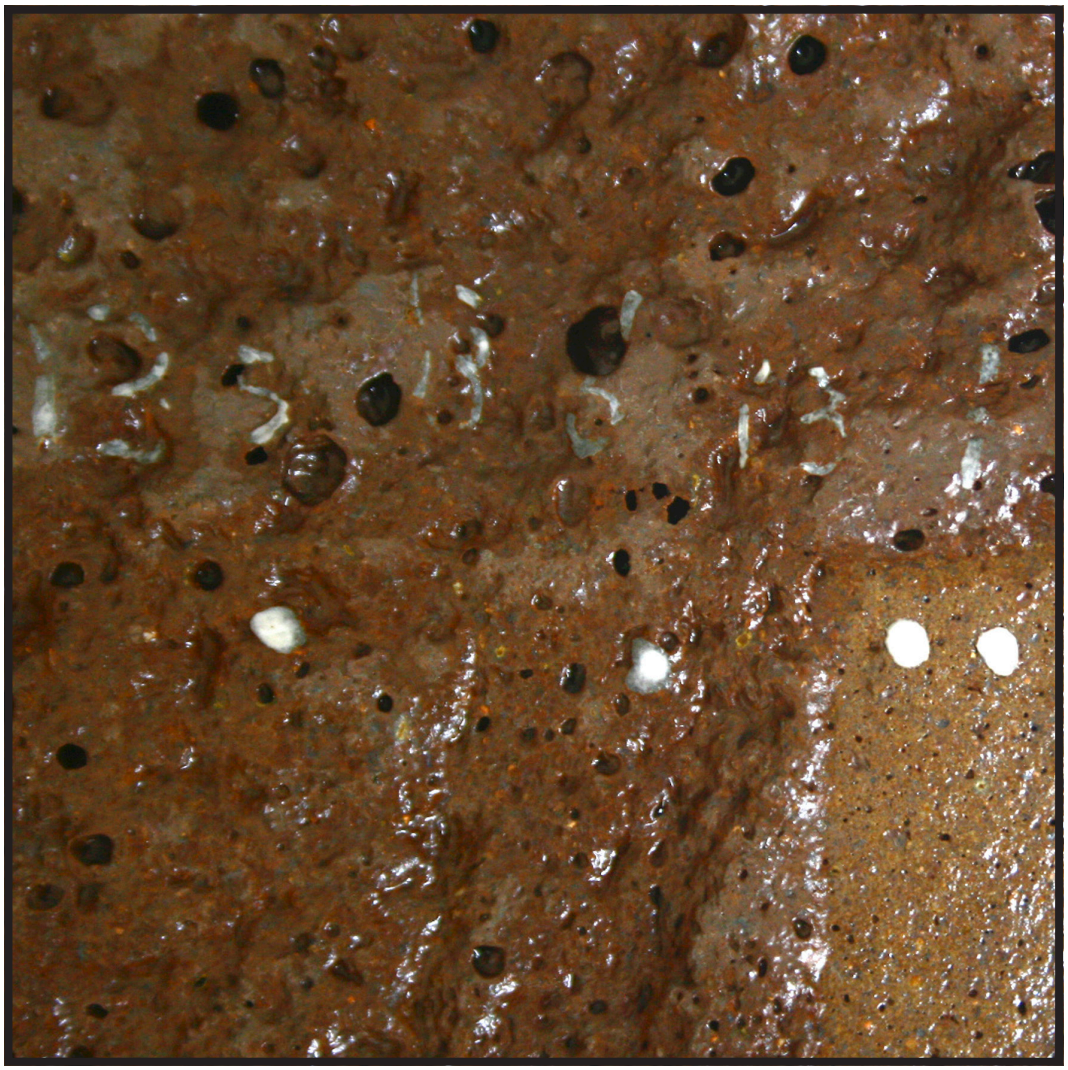
(antes y tras un año a la intemperie), su catalogación colorimétrica mediante espectrofotometría y su respuesta en diversas aplicaciones artísticas (para mayor profundización ver Anexo 1).

En la otra línea se acometió, gracias al convenio de colaboración entre la Universidad de Granada mediante el Grupo de Investigación HUM 629 y la Universidade da Beira Interior, a través del Departamento de Engenharia Electromecânica y el Centro de Materiais e Tecnologias Construtivas (C-MADE), una investigación con el objetivo de diseñar y evaluar un empleo técnico-artístico del árido de desecho de las minas de Wolframio de Panasqueira (Covilhâ, Portugal), el árido denominado PAN en este trabajo. En este sentido se desarrollaron a su vez dos vías de investigación a partir de este árido: la evaluación del árido en procesos de fundición (fundamentalmente la técnica de moldeo en verde) y el diseño de nuevas pastas cerámicas a partir del mismo.

Con referencia a al empleo del árido PAN en procesos de fundición, se realizaron 2 pruebas de fundición mezclando el árido con un 15% y 25% respectivamente de pasta cerámica comercial refractaria. Las dos pruebas de fundición se desarrollaron con éxito y se estudió mediante microscopía electrónica de barrido la compactación de la mezcla y la zona de contacto árido-bronce (ver Anexo 1 y Durán et al., 2011 [1]).

Sin embargo, la vía que más se desarrolló debido a sus grandes posibilidades y que sienta realmente las bases de esta Tesis Doctoral es el diseño de nuevas pastas cerámicas a partir de este árido de desecho. Para ello, se procedió inicialmente a la caracterización elemental del árido mediante fluorescencia de rayos X (FRX) y mineralógica mediante difracción de rayos X (DRX), obteniendo buenos resultados en cuanto al índice de refractariedad según sus componentes. A continuación se conformaron las probetas de ensayo, aglomerando el árido PAN con pasta ferruginosa comercial de baja temperatura al 15% y al 25%, con pasta refractaria comercial al 15% y al 25%, con cemento portland blanco al 15% y 25% y con resina fenólica. Todas ellas, salvo las aglomeradas con resina fenólica, fueron horneadas a 1000ºC. Descartadas las aglomeradas con cemento por su poca compacidad tras horneado, el resto fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido para estudiar su compacidad y composición. Los resultados fueron satisfactorios (para mayor profundización ver Anexo 1 y Durán et al., 2011 [2]), pero se llegó a la conclusión de la necesidad de aportar mayor plasticidad a estas pastas y ampliar los rangos de horneado.

De esta manera se decidió continuar la investigación en torno a las propiedades y aplicaciones cerámicas de este árido, por ser quizá la vía con mejores resultados obtenidos y mayores posibilidades de desarrollo, sumado al verdadero interés y entusiasmo de todo el Grupo de Investigación por la materia cerámica. De hecho, tanto los Directores de la Tesis como el Doctorando han tenido y tienen docencia adscrita a la asignatura Escultura y Tecnología Cerámica, dentro del marco de Grado en Bellas Artes de la Universidad de Granada. Así pues, la investigación desarrollada en esta Tesis Doctoral continúa esta línea de trabajo en torno al aprovechamiento cerámico de este árido de desecho, aglomerándolo en este caso con caolín, arcilla básica que aporta plasticidad y que permite un mayor rango de horneado (entre 800ºC y 1300ºC).



3

MATERIALES Y MÉTODOS GENERALES

3 MATERIALES Y MÉTODOS GENERALES

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, una de las áreas de materiales en que más y mejor se está investigando es en torno a los materiales cerámicos, desde cerámicas más o menos clásicas para construcción, pavimentos, sanitarios, ladrillos y tejas, hasta cerámicas avanzadas de alta tecnología para iluminación, conductividad eléctrica, acumulación de energía, cerámicos nanoestructurados, cerámica bioispirada, estructuras laminadas, cerámica biomédica, etc. (Serafín, 2007), así como obtención de materiales cerámicos a partir de reutilización de materiales de desecho.

Como consecuencia de los resultados obtenidos en la investigación previa recogida en el capítulo de Estudios Previos y en los Anexos, se decidió focalizar la investigación en el diseño y obtención de nuevas cerámicas a partir del material pétreo de desecho proveniente de las minas de Panasqueira (Covilhâ, Portugal), que mejoraran las características físicas, mecánicas y plásticas con respecto a las obtenidas en las investigaciones previas, continuando con las directrices de reutilización y reciclaje de material de desecho para la obtención de cerámicas. En esta línea de actuación podemos situar los trabajos de Hevia y Bustos (1998), Pérez et al. (1999), Caligaris et al. (2000), Hevia (2006 [1] y [2]), Menezes et al. (2002), Moreira et al. (2003), Santos et al. (2009), Andreola et al. (2010), García Ten et al.

(2011), Mera et al. (2010), Mestre et al. (2010), Durán et al. (2011 [2]), Durán, Montoya y Peralbo (2011), Trilles-Lázaro y Allepuz (2011), Montoya et al. (2012), Arancibia et al. (2013) y Rozenstrauha et al. (2013).

La evaluación de los resultados de los primeros diseños de pastas cerámicas, en los que se aglomeró el árido PAN con pasta ferruginosa de baja temperatura y con pasta blanca refractaria, llevó a la conclusión de que, pese a sus adecuadas características colorimétricas y sus compacidades óptimas para trabajos de apretón, tenían la plasticidad como factor común a mejorar. Esto, sumado a los datos referentes a la composición química elemental y mineralógica del árido, proporcionados por los análisis de difracción y fluorescencia de rayos X, de los que se concluía la casi nula presencia de arcillas en el árido, hizo plantearse el hecho de aglomerar el árido con una arcilla base que aportase plasticidad a la pasta: caolín.

La utilización caolín presenta varias ventajas. En primer lugar aporta la plasticidad y cohesión necesaria al árido adicionando fundamentalmente arcillas, sin añadir además gran cantidad de otros componentes no plásticos como ocurre con la utilización de la pasta refractaria chamotada. Además, permite un amplio rango de horneado, mejorando por tanto las mezclas con pasta ferruginosa de baja temperatura realizadas anteriormente. En las tablas 3.1, 3.2 y 3.3 pueden observarse los análisis químico, mineralógico y granulométrico del caolín empleado en la mezcla, así como también se incluyen los datos promedio de los primeros análisis realizados al árido PAN, para su mejor comparación.

Tabla 3.1. Análisis químico elemental del árido PAN (datos promedio) y del caolín. Datos del caolín proporcionados por fabricante: Vicar, S.A.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	Zr	LOI
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(%)
Caolín	66,0-68,0	20,0-21,0	0,5-0,6		0,1	0,2	0,1	3,5-4	0,2-0,4			6,0-6,5
Árido PAN	72,05	13,08	5,64	0,04	1,54	0,46	0,38	3,01	0,62	0,29	155,67	2,18

Tabla 3.2. Análisis mineralógico del árido PAN (datos promedio) y del caolín. Datos del caolín proporcionados por fabricante: Vicar, S.A.

	Caolinita	Feldespato	Cuarzo	Moscovita	Clinocloro	Albita	Paragonita	Portlandita	Global amorfos
			(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Caolín	50-55	20-25	20-25						
Árido PAN			44	34,5	8,2	6,25	5,4	1,3	0,95

Tabla 3.2. Análisis granulométrico del árido PAN y del caolín empleado en la realización de las pastas. Datos del caolín proporcionados por fabricante: Vicar, S.A.

	500 -600 µm	425 -500 µm	300 -425 µm	200 - 300 µm	100 -200 µm	<100 µm	<10 µm	<5 µm	<2 µm	<0,5 µm
Caolín						0,6	40,5	29,8	19,0	8,3
Árido PAN	16,4	10,8	11,2	9,7	17,6	34,2				

Por otro lado, otro factor influyente en la elección de caolín como elemento en la mezcla es su amplia disponibilidad y su bajo coste, lo que contribuye a la idea general de obtener pastas cerámicas a partir de material de desecho, favoreciendo la reutilización del mismo con un coste relativamente bajo para acentuar su rentabilidad.

PREPARACIÓN DE PROBETAS

En la fase inicial de la campaña experimental se han realizado dos pruebas iniciales, añadiendo al árido PAN como aglomerante un 15% y un 25% de caolín, respectivamente (figura 3.1). Han sido realizadas de forma manual, añadiendo el agua poco a poco hasta alcanzar un estado plástico de la mezcla, y conformando, con la ayuda de un listón de madera, dos probetas de dimensiones aproximadas a 4 x 1 x 1 cm. Al ser dos pruebas iniciales para comprobar si esta mezcla era mejor aparentemente que los compuestos anteriores, la proporción de agua se ha cuantificado de manera aproximada.

Figura 3.1. Probetas iniciales aglomerando el árido PAN con un 15% y un 25% de caolín respectivamente, horneadas a 1250ºC.

A modo de primeras impresiones, en relación con la mayor o menor facilidad para trabajar la pasta, estas nuevas mezclas ganan en plasticidad de forma considerable con respecto a las mezclas con pasta ferruginosa y pasta refractaria, en especial la aglomerada al 25% de caolín. Así también, su compactación, al poseer un mayor grado de humedad, resulta mayor.

Estas probetas iniciales han sido sometidas a cocción a 1250ºC, obteniendo unos resultados muy favorables en cuanto a compactación y acabado superficial, cuantificados no obstante únicamente de modo visual y táctil. Éste hecho ha supuesto el punto de partida para el desarrollo de ensayos normalizados con estas nuevas mezclas, dando lugar al grueso de esta Tesis Doctoral.

Para la confección de las probetas cerámicas normalizadas se han utilizado dos moldes desmontables de acero inoxidable con capacidad, cada uno, para seis probetas, con medidas normalizadas de 80 x 20 x 20 mm cada una (figura 3.2).

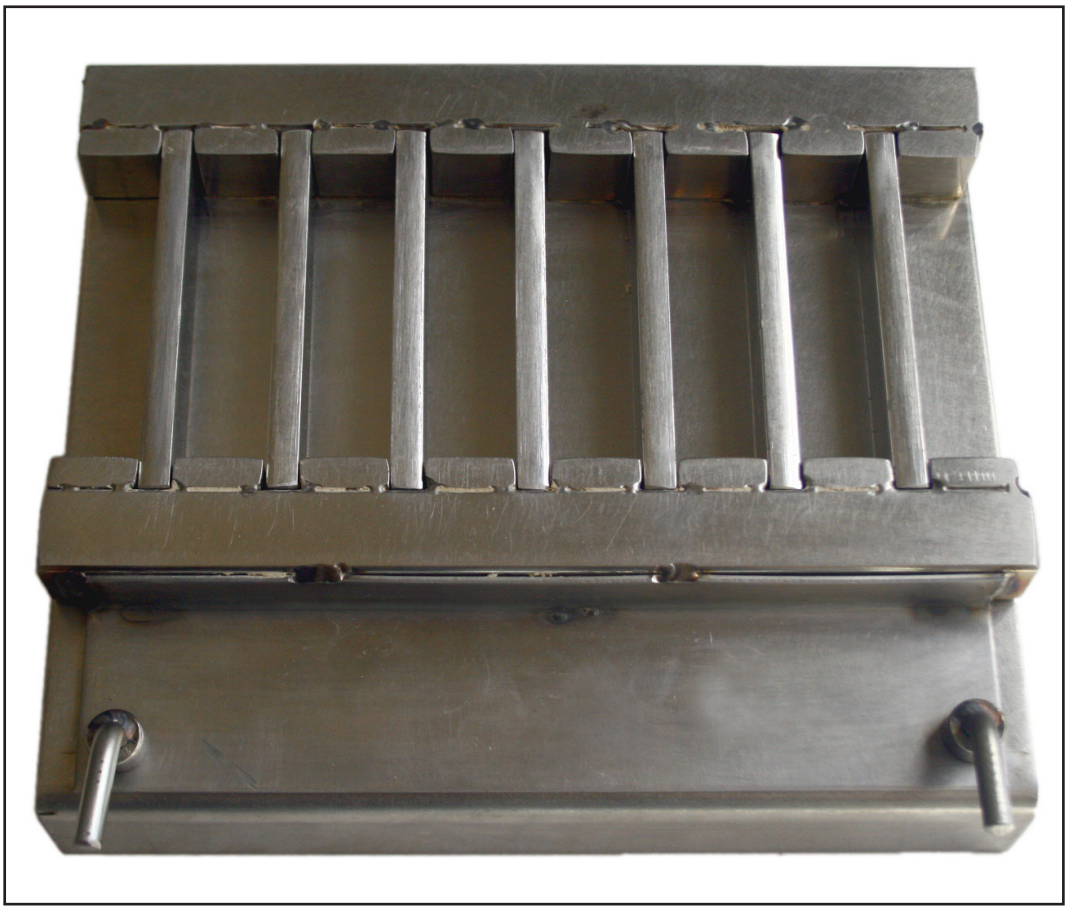


Figura 3.2. Molde desmontable de acero inoxidable con capacidad para 6 probetas de 80 x 20 x 20 mm cada una.

Para determinar el porcentaje de agua con la que deben mezclarse las nuevas pastas para obtener una compactación adecuada, se ha realizado una primera probeta, aglomerada al 15% de caolín, mezclada con un 10% de agua. Se constata que este porcentaje de agua resulta insuficiente, puesto que al extraer la probeta del molde, esta presenta un aspecto poco cohesionado. Descartado este porcentaje de agua, éste se incrementa al 15% en una nueva probeta. Ésta mejora en parte la anterior, pero aún presenta un aspecto poco cohesionado, de fácil erosión al roce con el dedo u otro objeto. Finalmente se han mezclado 2 probetas (al 15% y al 25% de caolín) con un 20% de agua (figura 3.3). Éstas probetas muestran una cohesión mayor, si bien presentan un inconveniente: no pueden extraerse del molde al poco tiempo de confeccionarlas debido a que se deforman en el proceso de extracción a causa de su plasticidad. Por ello se ha decidido dejarlas 24 horas en el molde para que puedan perder toda o casi toda la humedad. Transcurrido este tiempo, las probetas están casi secas y pueden extraerse con facilidad del molde, presentando una buena compactación y acabado superficial, pudiendo manipularse fácilmente con las manos sin desprendimiento alguno de material, facilitando así los procesos de siglado, medición y pesado previos a su cocción.

De todo ello se deduce que el agua de amasado o mezclado de las probetas es determinante para la mayor o menor cohesión de la mezcla, encontrando, para las probetas aglomeradas al 15% y al 25%, el equilibrio adecuado en el 20% de agua en volumen, precisando, no obstante, 24 horas de secado en el molde tras su confección antes de efectuar su extracción.

Figura 3.3. Probetas iniciales confeccionadas para determinar el porcentaje de agua a emplear en las sucesivas mezclas. Horneadas a 800ºC.

A su vez, con el fin de determinar el porcentaje mínimo de caolín necesario para obtener un producto cerámico óptimo, se ha decidido realizar dos probetas aglomeradas al 5% y al 10%, para observar su compactación. Han sido mezcladas con un 20% de agua, permaneciendo en el molde durante 24 horas tras las cuales han sido retiradas. Si bien la probeta aglomerada al 10% de caolín presenta un aspecto y una compactación próxima a las aglomeradas al 15%, pudiendo manipularse sin desprendimientos, la aglomerada al 5% ha sufrido algunas erosiones en el proceso de extracción del molde, presentando un aspecto más quebradizo y frágil. Estas impresiones iniciales han sido confirmadas tras el bizcochado de ambas probetas a 800ºC. Se ha establecido por tanto el 10% de caolín como el mínimo porcentaje a partir del cual comenzar a realizar las series definitivas de probetas de ensayo.

Analizados el número aproximado de ensayos científicos necesarios para caracterizar este nuevo material tras estas pruebas iniciales y previendo la cantidad de muestras necesaria para cada ensayo, se ha determinado el número de probetas precisas para cada porcentaje y rango de cocción: 6 probetas de 80 x 20 x 20 mm por cada tipo de mezcla (al 10%, 15%, 25% y 50% de caolín) y por cada rango de cocción (a 800ºC, 900ºC, 1000ºC, 1100ºC, 1200ºC, 1250ºC y 1300ºC). Un total de 168 probetas de ensayo. El hecho de establecer un rango intermedio entre 1200ºC y 1300ºC, se debe al intento de establecer con más aproximación el tope de horneado de algunas de las mezclas. Así también, se han realizado 3 probetas de caolín puro por cada rango de cocción, es decir, un total de 21 probetas de caolín, las cuales han sido sometidas a los mismos ensayos que las nuevas pastas para servir como punto de referencia y estudiar el comportamiento del caolín sin mezclar ante la temperatura y, por tanto, la posible influencia del mismo en las nuevas mezclas. Del mismo modo, se realizaron 6 probetas de pasta roja comercial y otras 6 de pasta refractaria comercial sometidas a su temperatura óptima de cocción, esto es, 1000ºC y 1250ºC, respectivamente.

El árido PAN y el caolín de todos los tipos de mezclas (con sus diferentes proporciones) han sido mezclados inicialmente en seco de manera uniforme y homogénea, agitando enérgicamente la mezcla en un bote herméticamente cerrado. Tras ello se añadió el agua y se amasó la mezcla de forma manual hasta obtener una pasta de color y textura uniforme, con un reparto homogéneo de la humedad.

Las probetas aglomeradas al 10%, 15% y al 25% fueron mezcladas con un 20% de agua en volumen. Para las probetas con estos porcentajes

se han necesitado 330 cm^3 de mezcla para rellenar un molde completo, teniendo siempre en cuenta un margen sobrante de material para asegurar el relleno completo del molde y no quedar escaso. Sin embargo, para rellenar un molde completo de mezcla al 50% de caolín se han precisado 425 cm^3 de mezcla, con su determinado margen de material sobrante. Así también, al realizar la primera mezcla de material al 20% de agua, ha presentado un exceso de humedad, resultando la mezcla algo pegajosa o fangosa. Esto se debe a que en esta mezcla se reduce considerablemente la cantidad de árido y aumenta la cantidad de arcilla, que posee un tamaño de partícula más pequeño y mayor capacidad para retener la humedad. Estas seis primeras probetas al 50% han necesitado más de 24 horas de secado y se ha incrementado su contracción de secado tras la pérdida de humedad, provocando algunos desperfectos en los extremos de algunas probetas que han quedado adheridos a las paredes del molde desprendiéndose del cuerpo central de la probeta durante el proceso de secado. Estas probetas han sido desechadas, realizándose algunas probetas de prueba para determinar el porcentaje de agua óptimo para ésta mezcla, estableciéndose el 17% como el mejor porcentaje para esta mezcla. Con este el agua al 17% las probetas se han separado del molde de manera adecuada, sin desprendimiento ni desperfecto alguno. Al reducir un 3% el porcentaje de agua en la mezcla al 50% de caolín con respecto al resto de tipos de mezcla se obtiene una pasta de buena plasticidad, si bien para trabajos en los que se precise conformar volúmenes sin necesidad de molde, como en modelado, es más recomendable un 18% o 18,5% de agua, ya que al 17% puede quedar algo dura para su trabajo manual, no así para trabajos a partir de moldes mediante técnica de apretón.

En las figuras 3.4 y 3.5 pueden observarse seis probetas de ensayo por cada porcentaje (10%,15%, 25% y 50%) en el molde de acero tanto en húmedo recién confeccionadas como transcurridas 24 horas, momentos previos a su extracción. Hay que señalar la óptima respuesta del molde desmontable de acero inoxidable para la confección de probetas de ensayo, permitiendo una extracción de las probetas sin ruptura ni pérdidas por adhesión a las paredes.

Para el siglado de las probetas se ha utilizado una sencilla barbotina de caolín, aplicada con un pincel fino, de forma que no influye en modo alguno en las propiedades de las probetas.

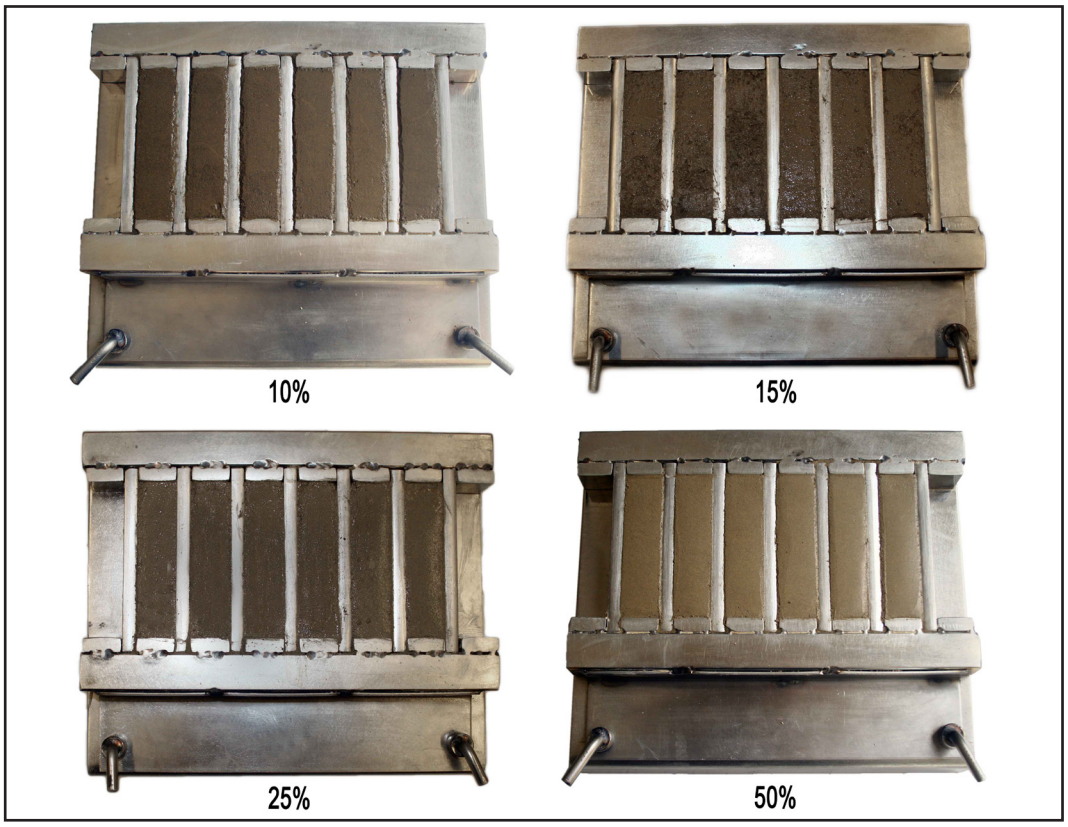


Figura 3.4. Molde con probetas húmedas de diferentes proporciones recién confeccionadas.

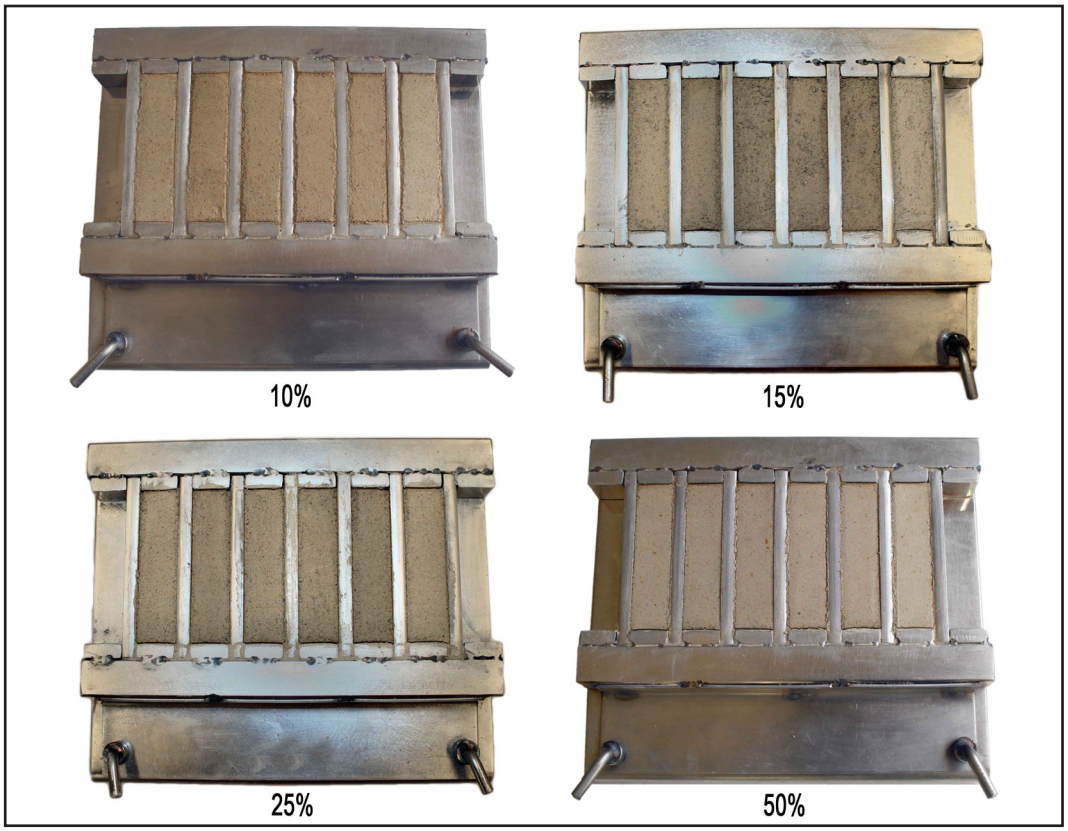


Figura 3.5. Molde con probetas secas de diferentes proporciones momentos previos a su extracción.

HORNEADO DE LAS PROBETAS

Una vez confeccionadas todas las probetas crudas, y realizadas las medidas de longitud y peso pertinentes en estado crudo, se han bizcochado todas las probetas a 800ºC, para facilitar su futura manipulación, como medida de seguridad. Tras ello, las probetas han sido horneadas según su rango de temperatura. Las 24 probetas de 800ºC no se han vuelto a hornear a 800ºC, bastando con el bizcochado previo. El ciclo de horneado (figura 3.6) ha sostenido un incremento de temperatura de 100ºC/h hasta alcanzar la temperatura tope según el rango previsto, manteniéndose dos minutos en esa temperatura tope, con posterior enfriamiento en caída libre. Esta curva de horneado favorece una cocción uniforme, lenta y segura, que permite en sus primeras horas la correcta pérdida de agua de amasado y agua estructural sin provocar daños en las probetas. Hay que señalar que, por precaución, en las hornadas a partir de 1200ºC, las probetas han sido colocadas en una bandeja refractaria sobre la que se ha espolvoreado previamente alúmina, para, en caso de fusión parcial o total de las probetas, poder ser extraídas sin el menor daño para el horno. Para las hornadas se ha empleado un horno Kittec Classic Line CL 100-5, capaz de alcanzar 1320ºC como temperatura máxima.

Todas las hornadas a las diferentes temperaturas han sido llevadas a cabo con éxito, a excepción de las probetas al 10%, 15% y 25% sometidas a 1300ºC, las cuales han fundido y expandido fusionándose unas con otras conformando una especie de conglomerado vitrificado bastante poroso, de aspecto similar al magma (figuras 3.7 y 3.8). Las seis probetas al 50% de caolín sí han resistido la temperatura, pero al quedar englobadas por la matriz fundida, han quedado inutilizadas para realizar las mediciones y pruebas pertinentes, por lo que se ha repetido su realización, horneándose de nuevo ellas solas a 1300ºC.

Esta hornada ha determinado que el tope de temperatura para las muestras al 10%, 15% y 25% sea de 1250ºC. Así también se ha confirmado 1300ºC como tope para las probetas al 50%.

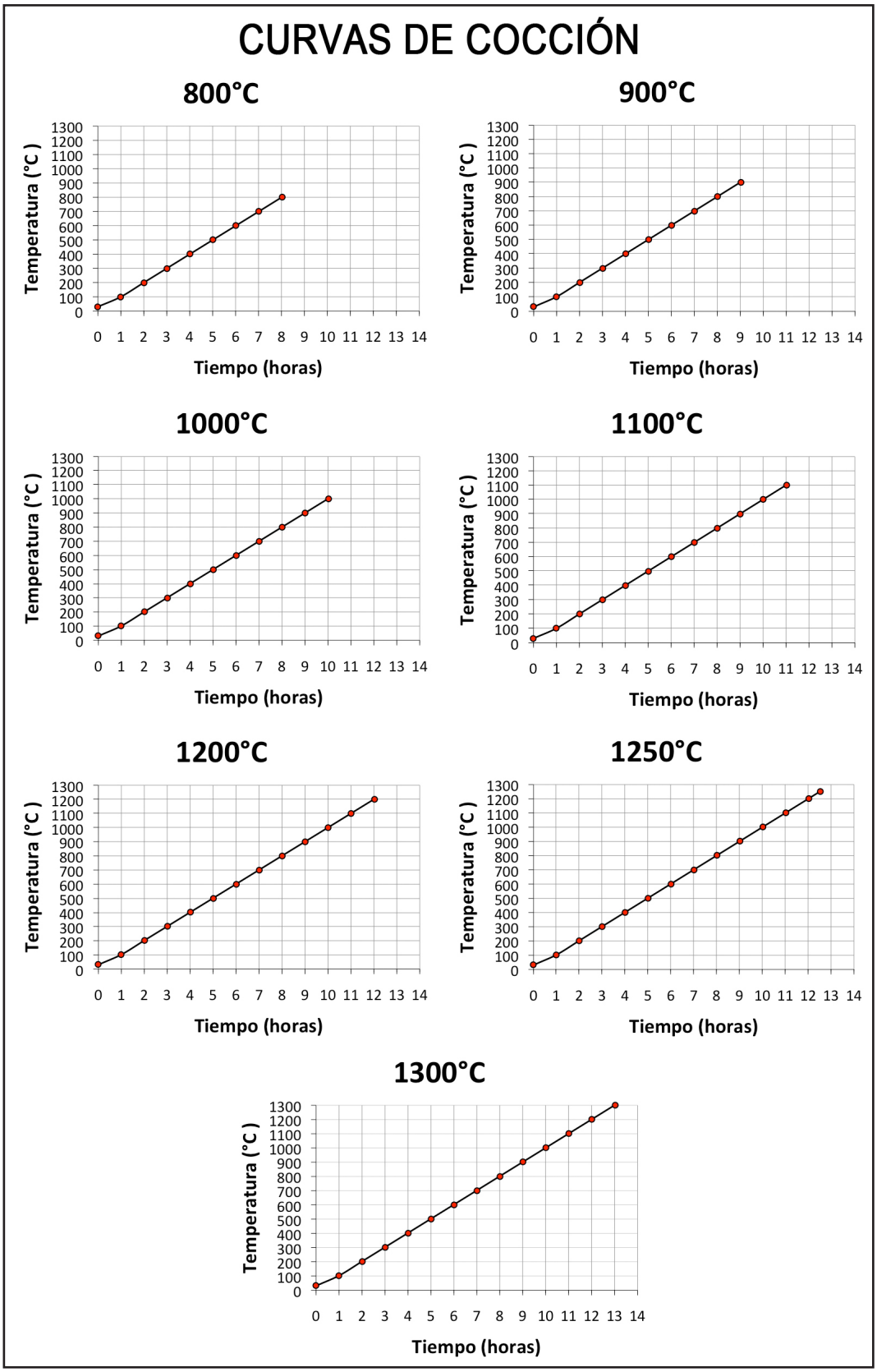


Figura 3.6. Diferentes curvas de horneado a las que han sido sometidas las probetas de ensayo según temperatura tope alcanzada: 800ºC, 900ºC, 1000ºC, 1100ºC, 1200ºC, 1250ºC y 1300ºC. Tras alcanzar la temperatura máxima y mantenerla durante dos minutos, el enfriamiento se produjo en caída libre.

Figura 3.7. Vista frontal y trasera de probetas horneadas a 1300ºC. Obsérvese la fusión progresiva de las probetas al 10%, 15% y 25%, y cómo engloban a las probetas al 50% de caolín. Así mismo, la fusión queda matizada en la zona de contacto con la bandeja refractaria (vista inferior), que provoca que el efecto del calor irradiado por las resistencias del horno sea menos directo, recibiendo un tope de temperatura algo menor y durante menos tiempo. El polvo blanquecino es resto de alúmina en polvo espolvoreada entre la base de la bandeja refractaria y las probetas, y lo que ha permitido su separación evitando la fusión de las probetas sobre la propia bandeja.

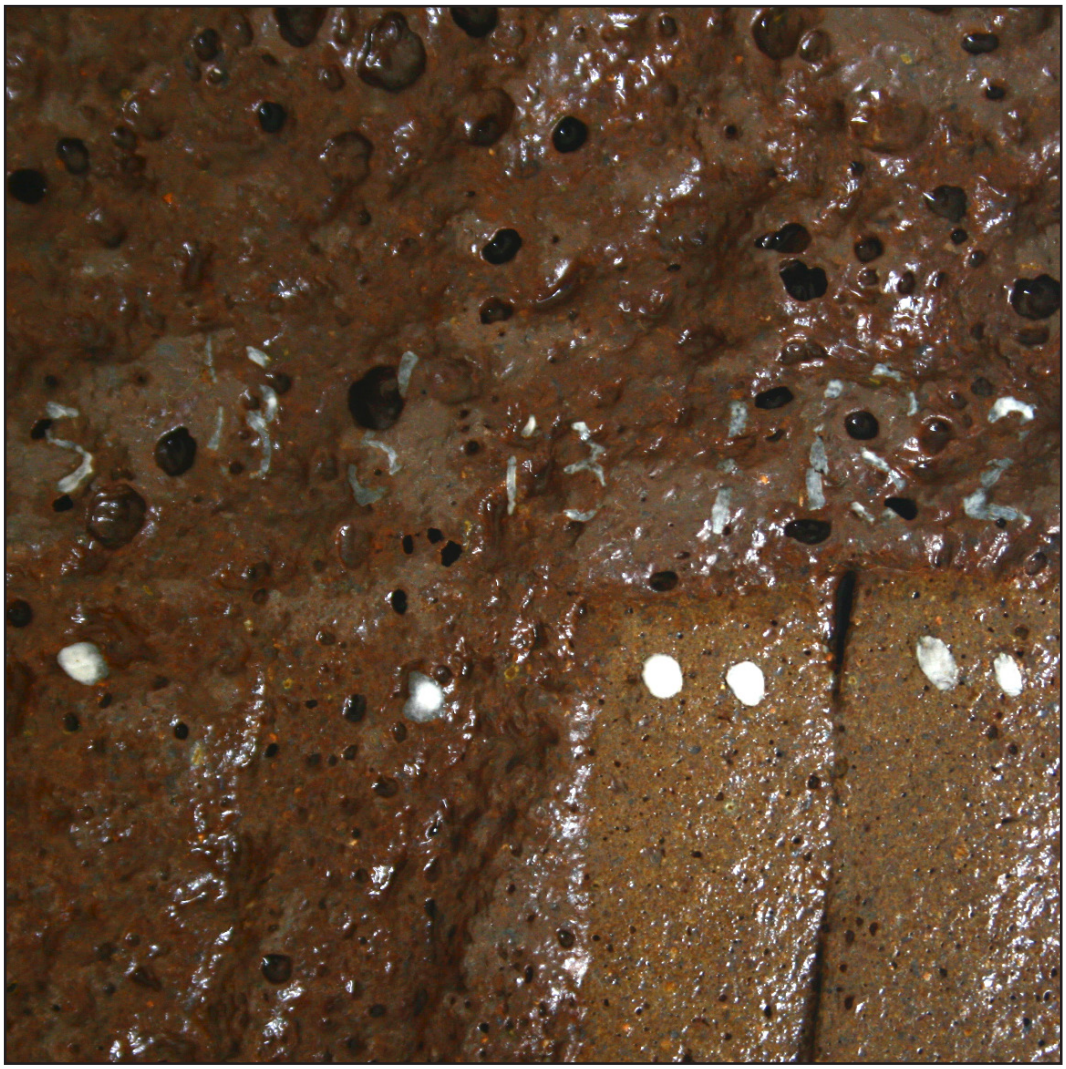


Figura 3.8. Detalle de la fusión de las probetas al 10%, 15% y 25%, y cómo engloban a las probetas al 50% de caolín. Nótese la gran porosidad y el aspecto magmático.

Tras el horneado de las probetas, éstas se escanearon para obtener una panorámica visual fiel de su superficie, para mostrar proporcionalmente las diferencias de tamaño de las diferentes probetas tras el horneado en función de la temperatura a la que han sido sometidas. En las figuras 3.9, 3.10, 3.11 y 3.12, correspondientes a las hornadas al 10%, 15%, 25% y 50% respectivamente, pueden observarse el aspecto visual de cada una de las probetas según temperatura de cocción, sus variaciones cromáticas y cómo va aumentando el aspecto vítreo según va aumentando la temperatura (a partir de 1200ºC). Estas imágenes han sido realizadas a partir de escaneados reales de las probetas tras el horneado y muestra fotográfica de color de las probetas en crudo.

Figura 3.9. Imagen realizada a partir de escaneado directo de las probetas al 10% de caolín tras sus respectivas hornadas y muestra fotográfica del color de las probetas crudas. Los tamaños de unas probetas con respecto a otras se corresponden totalmente con la relación real de las mismas.

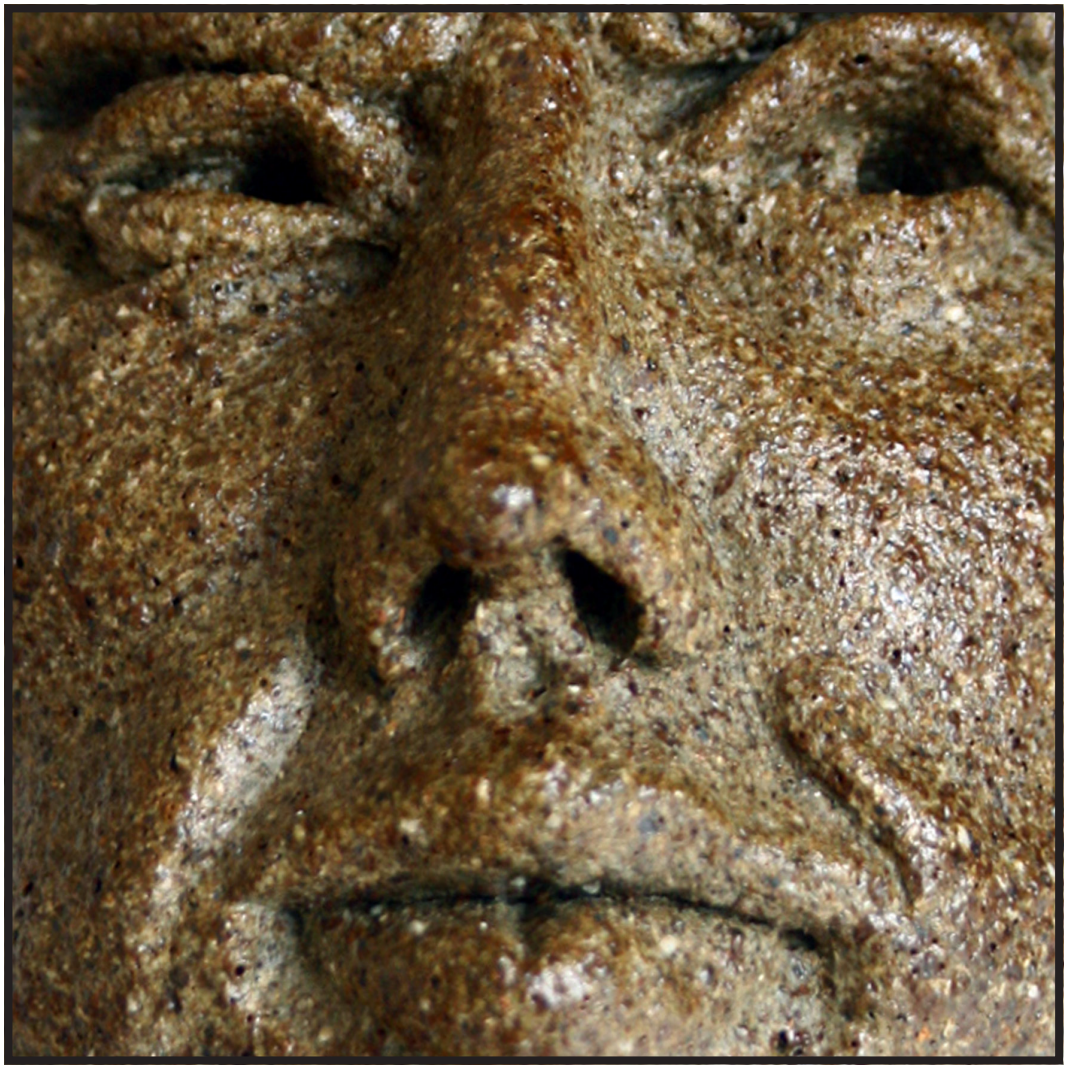
Figura 3.10. Imagen realizada a partir de escaneado directo de las probetas al 15% de caolín tras sus respectivas hornadas y muestra fotográfica del color de las probetas crudas. Los tamaños de unas probetas con respecto a otras se corresponden totalmente con la relación real de las mismas.

Figura 3.11. Imagen realizada a partir de escaneado directo de las probetas al 25% de caolín tras sus respectivas hornadas y muestra fotográfica del color de las probetas crudas. Los tamaños de unas probetas con respecto a otras se corresponden totalmente con la relación real de las mismas.

Figura 3.11. Imagen realizada a partir de escaneado directo de las probetas al 50% de caolín tras sus respectivas hornadas y muestra fotográfica del color de las probetas crudas. Los tamaños de unas probetas con respecto a otras se corresponden totalmente con la relación real de las mismas.

CLASIFICACIÓN DE LAS NUEVAS PASTAS

Atendiendo a la clasificación Norma Española UNE 61-001-75, gracias a los análisis químicos elementales tanto del árido PAN como del caolín empleado (tabla 3.1), podemos englobar estas nuevas pastas dentro de la clasificación de productos sílicoaluminosos, es decir, aquellos que contienen del 10% al 30% de Al_2O_3, siendo el resto fundamentalmente SiO_2. En las cuatro tipologías de muestras (al 10%, 15%, 25% y 50%), el porcentaje de Al_2O_3 se encuentra englobado dentro de estos parámetros, si bien hay que señalar que su punto de fusión está por debajo de los 1500ºC, temperatura que utiliza dicha norma para la clasificación de materiales cerámicos como productos refractarios.



4

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

INTRODUCCIÓN

Una de las técnicas fundamentales para analizar la composición mineralógica de los materiales es la difracción de rayos X. El conocimiento de la composición mineralógica de un material permite inferir numerosas cuestiones. En el caso de los materiales cerámicos posibilita deducir, por ejemplo, comportamientos frente a la temperatura, en función de si los componentes del material poseen mayor o menor punto de fusión. Permite también el estudio de posibles eutécticos, es decir, la asociación de dos o más sustancias cuyo punto de fusión, en algunas proporciones de mezcla, es inferior al de cualquiera de los ingredientes por separado, y no la media aritmética de los distintos puntos de fusión según los porcentajes, como cabría esperar (Morales, 2005).

Los rayos X tienen longitudes de onda análogas a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, lo que permite el uso de la difracción de rayos X como método para explorar la naturaleza de la estructura molecular. La difracción de rayos X, al igual que otros métodos difractométricos, se basa en la en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia cristalina (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. Todos los cristales, al ser

alcanzados por un haz de rayos X, difunden éstos simultáneamente. Generalmente, las ondas disipadas interfieren unas con otras anulándose, pero en ciertas direcciones se refuerzan para formar un nuevo frente de ondas. Este fenómeno de interferencia constructiva se conoce como difracción, y se produce siempre que se satisfaga la ley de Bragg ($\lambda=2d\ \text{sen}\theta$). A través del estudio del diagrama que resulta del fenómeno de interferencia entre los rayos X y la materia cristalina, se deducen las características estructurales y los datos geométricos de la estructura, permitiendo identificar de este modo la fase mineral así como, en su caso, su cuantificación (Sebastián, 1996).

La máquina de análisis de rayos X consta básicamente de un portamuestras plano en el que se deposita la muestra molida. El haz de rayos X difractado se dirige a una rendija de recepción e incide en la ventana de un contador de radiaciones. El sistema de registro permite obtener lo que se conoce como diagramas de difracción o diagramas de polvo de los sólidos cristalinos (una serie de líneas o “picos” de reflexión característicos de cada tipo de sustancia sólida), facilitando su identificación de forma rápida y fiable (Sebastián, 1996).

Desde hace ya bastantes años el análisis por DRX supone una herramienta fundamental e ineludible en la caracterización y análisis de materiales cerámicos, ya sean diseños de nuevos productos o modificaciones de productos industriales (Ortega et al., 1995; Acosta et al., 2002; Menezes et al., 2002; Moreira et al., 2003; Borlini et al., 2005; Castoldi et al., 2006; Wagner et al., 2006; Saleiro et al., 2010; Ferrer et al., 2013), análisis y control de calidad de productos cerámicos industriales (Romero et al., 2002; Souza et al., 2002; Hevia et al., 2003; Zannini, 2003; Bastida et al., 2004; Rueda et al., 2007), estudios de materias primas para aprovechamiento cerámico (Domínguez et al., 2001; Capdepont et al., 2013) o en el análisis y catalogación de cerámicas arqueológicas o de Bienes de Interés Cultural (Gallart y Mata, 1995; Tsansini et al., 2004; García, 2005; García et al., 2006; Capdepont y Piñeiro, 2010; Peña, 2011).

MATERIALES Y MÉTODOS

Al comienzo de la investigación en el diseño de nuevas pastas cerámicas a partir del árido PAN se analizaron 2 muestras del árido con el objetivo de caracterizar el material. Para ello se preparó un agregado en polvo de la muestra mediante molienda. Dichas muestras fueron introducidas en el aparato de difracción de rayos X (tras una pastilla de cuarzo que permite su calibrado) y se les sometió a un barrido de 2º/minuto, a una longitud de onda de 1.5405 entre un ángulo 2Ø de 2 a 60º.

Posteriormente se ha procedido de nuevo al análisis mediante DRX del árido PAN, así como del caolín (pese a tener datos del fabricante), de las pastas PAN al 25% (desde 800ºC hasta 1250ºC), la pasta PAN al 50% a 1300ºC y las 2 pastas comerciales (pasta roja a 1000ºC y pasta refractaria a 1250ºC). Se ha elegido la pasta al 25% por ser la que posee la mezcla intermedia (entre las pastas al 10% y 15% y la pasta al 50%); y la pasta al 50% a 1300ºC por ser la única que soporta esta temperatura sin fundir. Se ha analizado una muestra de cada tipo. Para el análisis, las diferentes muestras han sido previamente molidas en un mortero de piedra de ágata a tamaño adecuado.

Todos los análisis se han realizado con un difractómetro Bruker D8 Advance (figura 4.1) con geometría 2-theta, radiación de cobre y detector Lynxeye, perteneciente al Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la Universidad de Granada. El método de difracción de rayos X tiene carácter semicuantitativo aunque la cuantificación se ha realizado con el programa XPowder (Martín, 2004), que tiene en consideración múltiples iteraciones de modelos de mezcla para ajustar estas mezclas con el difractograma real. El error de esta cuantificación es el mínimo que se puede producir en la actualidad para la interpretación mediante DRX. Los minerales que pueden ser detectados en el difractograma deben tener una proporción relativa en la muestra superior al 2%, tal como indican las especificaciones técnicas del uso del instrumento.

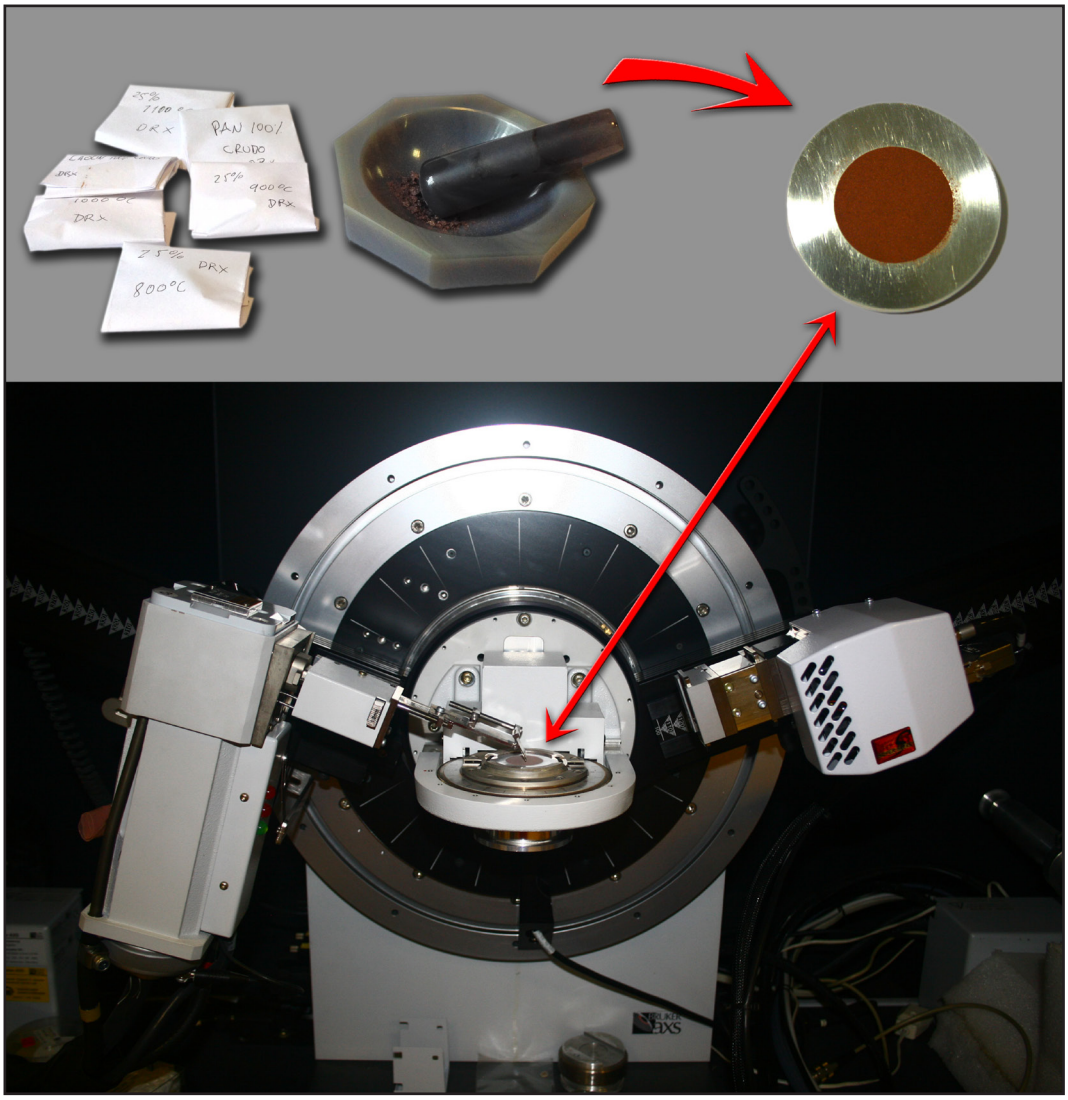


Figura 4.1. Proceso de preparación de muestras para su análisis mediante DRX. Las muestras son molidas en un mortero de piedra de ágata; el material pulverulento resultante se coloca en el portamuestras y éste en el difractómetro Bruker D8 Advance, perteneciente al CIC de la Universidad de Granada.

RESULTADOS – DISCUSIÓN

Los primeros análisis del árido PAN (tabla 4.1, ver también anexos para mayor desglose) revelan la elevada presencia de cuarzo (SiO_2, 44% aprox.) y de moscovita (34,5% aprox.), de fórmula $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$, favoreciendo la capacidad refractaria del árido, si bien muestran además, aunque en menor medida, minerales como el clinocloro, $(Mg,Fe^{2+})_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$, la albita, $NaAlSi_3O_8$, la paragonita, $NaAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$, y la port-

landita, $Ca(OH)_2$, los cuales contienen elementos fundentes como el hierro, el sodio, o el manganeso entre otros. No obstante, en el 2º análisis (figura 4.2) hay un mayor porcentaje de moscovita (65,2%) y menor de cuarzo (16,6%), apareciendo también otros minerales que contienen elementos fundentes como un 3,9% de clinocloro, $(Mg,Fe^{2+})_5Al((OH)_8/AlSi_3O_{10})$, y un 5,8% de chorlo, $NaFe^{2+}{}_3Al_6(BO_3)_3(Si_6O_{18})(OH)_4$. Esta diferencia en los resultados de ambos análisis se debe a la propia heterogeneidad del árido y, pese a la homogenización de la molienda, pueden darse pequeñas diferencias. Lo que sí se mantiene en ambos casos es un alto porcentaje de material con características refractarias (en torno al 80%, entre cuarzo y moscovita) y minerales ricos en fundentes (en torno al 20% aprox.).

Tabla 4.1. Análisis mineralógico del árido PAN (datos promedio del primer análisis) y 2º análisis.

	Cuarzo (%)	Moscovita (%)	Clinocloro (%)	Albita (%)	Paragonita (%)	Portlandita (%)	Chorlo (%)	Global amorfos (%)
Árido PAN 1º análisis	44,0	34,5	8,2	6,25	5,4	1,3		0,95
Árido PAN 2º análisis	16,6	65,2	3,9				5,8	8,4

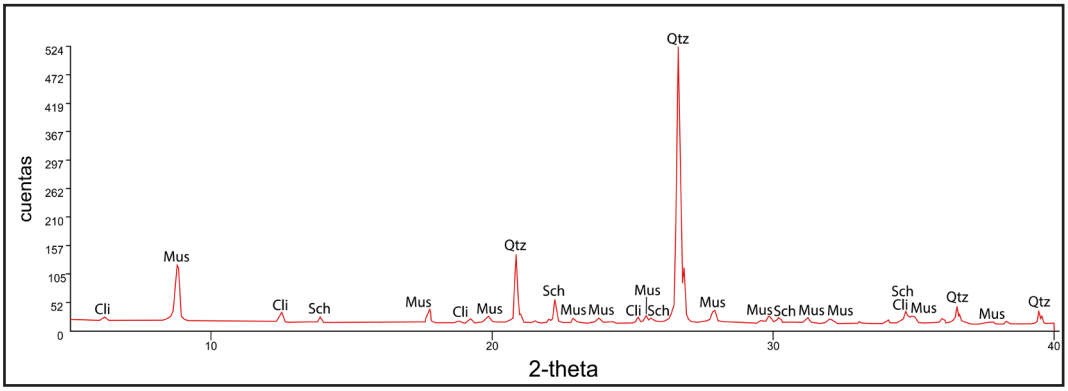


Figura 4.2. Gráfico del 2º análisis por DRX del árido PAN crudo, sin ser sometido a cocción, donde encontramos fundamentalmente cuarzo (Qtz) y moscovita (Mus), y en menor medida clinocloro (Cli) y Chorlo (Sch).

Con respecto al caolín encontramos algunas diferencias entre la composición mineralógica que aporta el fabricante, más genérica, y la realizada por nosotros (tabla 4.2). La principal diferencia es que en nuestro análisis hay menor porcentaje de caolinita, $Al_2Si_2O_5(0H)_4$, (un 30,7% frente a un 50-55% del fabricante) y mayor porcentaje de cuarzo (41,2% frente a 20-25% aportado por fabricante). La microclina (13,4%, $KAlSi_3O_8$), pertenece al grupo de los feldespatos y la illita, (6,8%), $(K,H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$, a las micas. En la figura 4.3 puede observarse el gráfico del análisis por DRX del caolín realizado por nosotros.

Tabla 4.2. Análisis mineralógico del caolín, datos del fabricante y análisis propio. Datos del fabricante: Vícar, S.A.

	Caolinita (%)	Feldespato (%)	Cuarzo (%)	Microclina (%)	Illita (%)	Global amorfos (%)
Caolín. Datos fabricante	50-55	20-25	20-25			
Caolín. Análisis propio	30,7		41,2	13,4	6,8	7,9

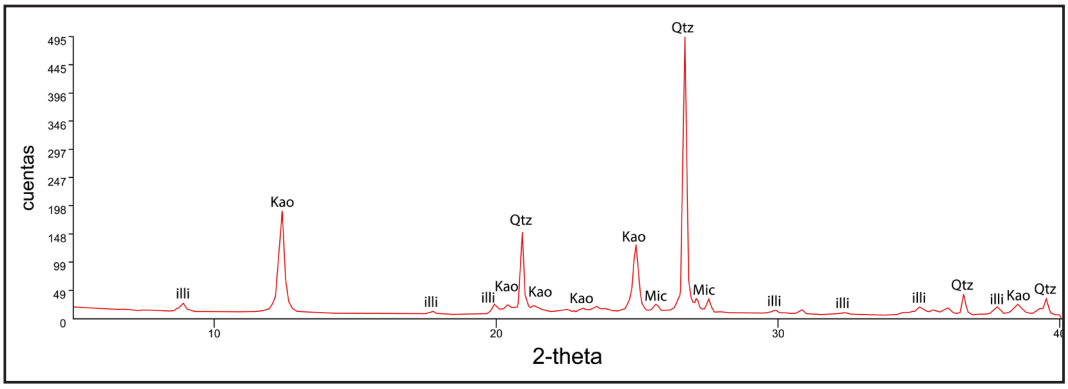


Figura 4.3. Gráfico del análisis por DRX del caolín sin ser sometido a cocción, donde encontramos fundamentalmente cuarzo (Qtz) y caolinita (Kao), y en menor medida microclina (Mic) e Illita (illi).

En la tabla 4.3 y en las figuras 4.4 a 4.12 pueden observarse los resultados del análisis de DRX de las pastas PAN al 25% (de 800ºC a 1250ºC), la pasta PAN al 50% a 1300ºC y las 2 pastas comerciales.

Tabla 4.3. Análisis mineralógico de las pastas PAN al 25% (de 800ºC a 1250ºC), pasta PAN al 50% a 1300ºC y pastas comerciales (pasta roja a 1000ºC y pasta refractaria a 1250ºC).

	Cuarzo (%)	Moscovita (%)	Mullita (%)	Ortoclasa (%)	Microclina (%)	Illita (%)	Hematite (%)	Chorlo (%)	Cristobalita (%)	Global amorfos (%)
PAN 25% 800ºC	51,3	14,9		16,3				10,0		7,6
PAN 25% 900ºC	52,5	14,2		16,6				9,0		7,6
PAN 25% 1000ºC	38,5	18,4	16,0		17,9					9,1
PAN 25% 1100ºC	47,9		31,3				7,6			13,1
PAN 25% 1200ºC	40,3		35,3				9,0			15,4
PAN 25% 1250ºC	32,9		38,6				8,5			20
PAN 50% 1300ºC	32,9		47,0							20,1
P. roja 1000ºC	49,9					38,6				11,5
P. refractaria 1250ºC	13,4		45,4				5,6		10,0	25,7

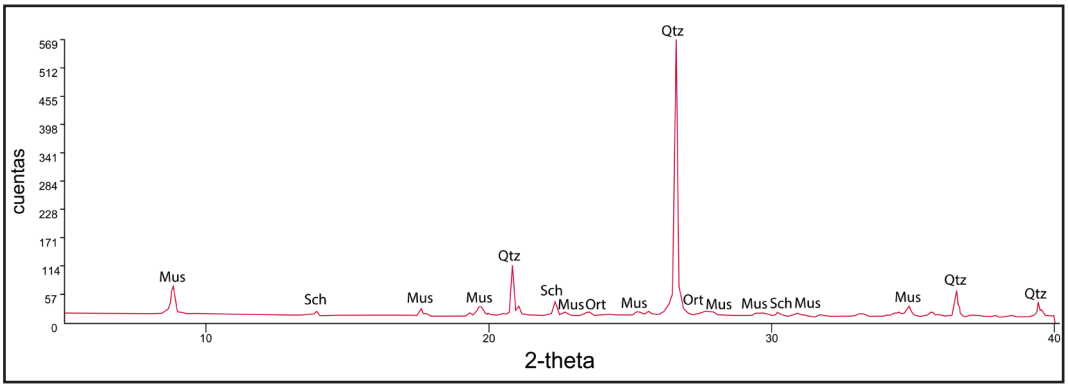


Figura 4.4. Gráfico del análisis por DRX de la pasta PAN al 25% a 800ºC, donde encontramos cuarzo (Qtz), moscovita (Mus), chorlo (Sch) y ortoclasa (Ort).

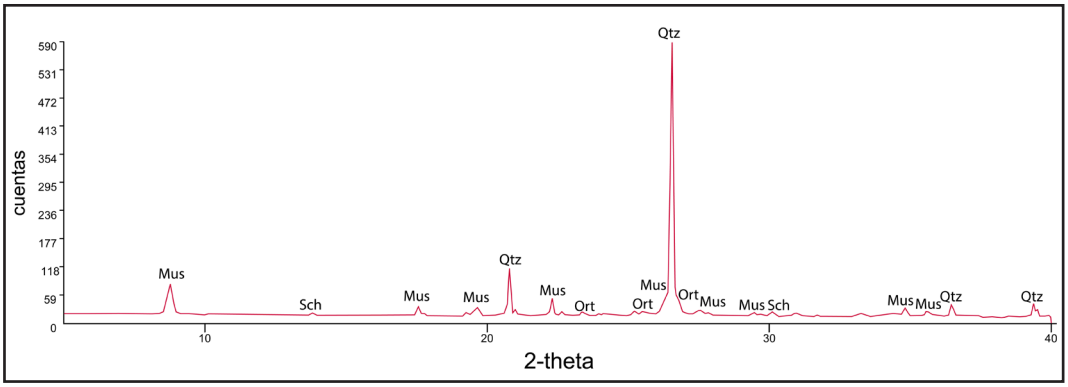


Figura 4.5. Gráfico del análisis por DRX de la pasta PAN al 25% a 900ºC, donde encontramos cuarzo (Qtz), moscovita (Mus), chorlo (Sch) y ortoclasa (Ort).

La pasta PAN al 25% tanto a 800ºC (figura 4.4) como a 900ºC (figura 4.5) presenta una composición mineralógica prácticamente análoga, con gran presencia de cuarzo (51,3% a 800ºC y 52,5% a 900ºC) y en menores porcentajes ortoclasa, $KAlSi_3O_8$, (16,3% a 800ºC y 16,6% a 900ºC), moscovita (14,9% a 800ºC y 14,2% a 900ºC) y chorlo (10% a 800ºC y 9% a 900ºC).

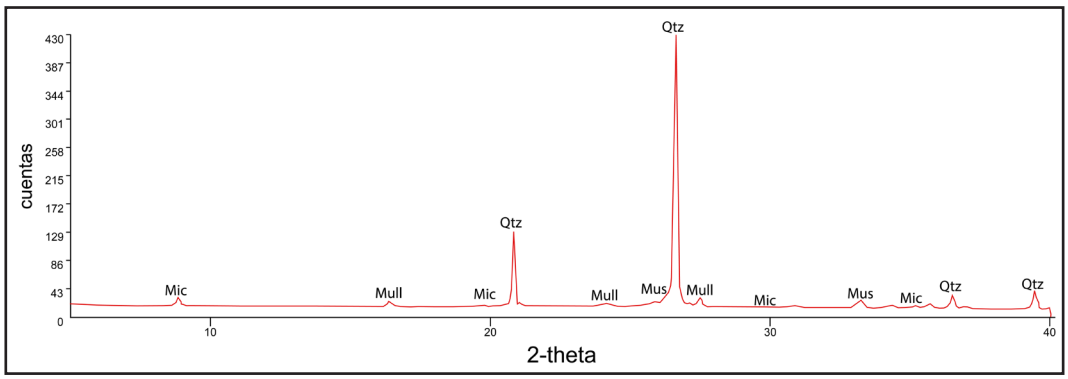


Figura 4.6. Gráfico del análisis por DRX de la pasta PAN al 25% a 1000ºC, donde encontramos cuarzo (Qtz), moscovita (Mus), microclina (Mic) y mullita (Mull).

A 1000ºC (figura 4.6) encontramos en la pasta PAN al 25% menor porcentaje de cuarzo (38,5%) y mayor porcentaje de moscovita (18,4%) que a 800ºC y 900ºC. Así también, el análisis revela la presencia de un 16% de mullita, $Al4_{+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$(x~0.4) y un 17,9% de microclina.

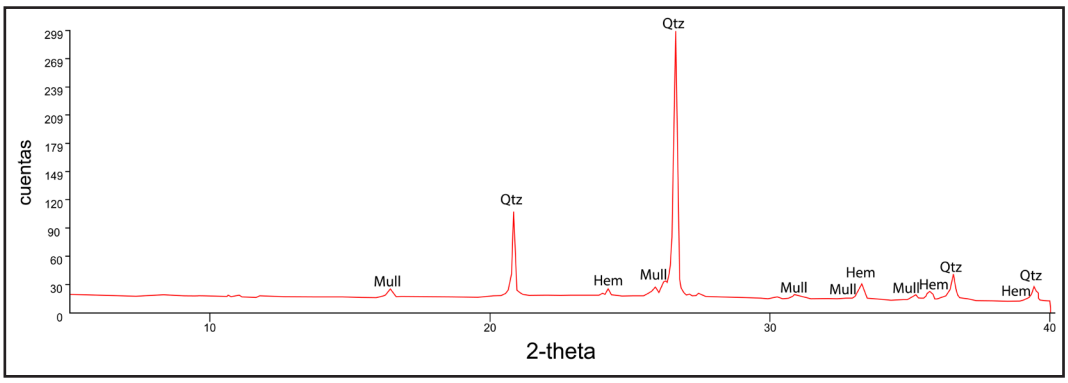


Figura 4.7. Gráfico del análisis por DRX de la pasta PAN al 25% a 1100ºC, donde encontramos cuarzo (Qtz), mullita (Mull) y hematite (Hem).

En la pasta PAN al 25% a 1100ºC (figura 4.7), lo más relevante es el aumento del porcentaje de mullita (31,3%) y la presencia de hematite (Fe_2O_3, 7,6%). Destaca también el alto porcentaje de cuarzo (47,9%).

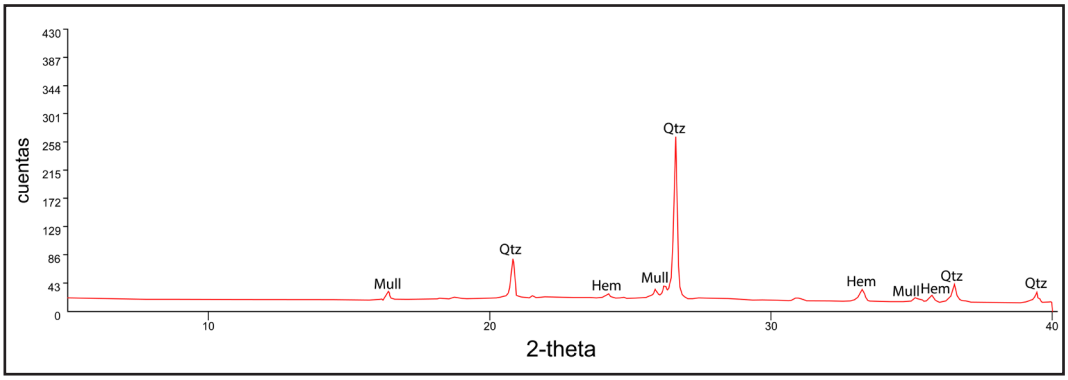


Figura 4.8. Gráfico del análisis por DRX de la pasta PAN al 25% a 1200ºC, donde encontramos cuarzo (Qtz), mullita (Mull) y hematite (Hem).

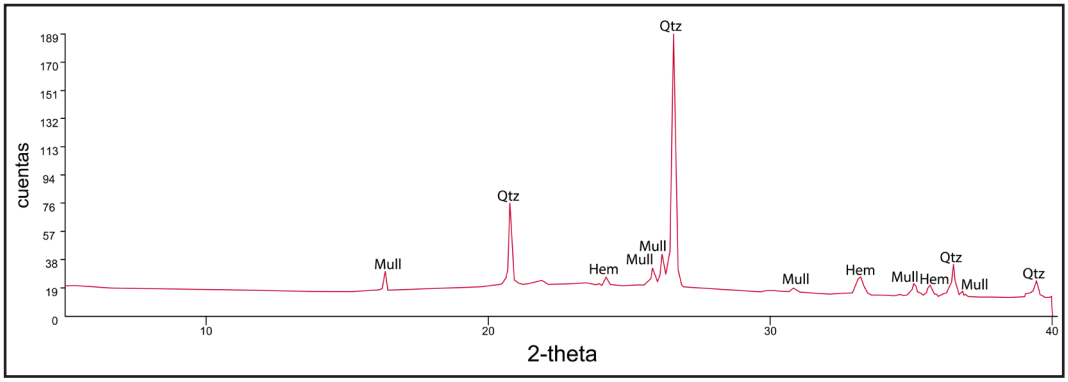


Figura 4.9. Gráfico del análisis por DRX de la pasta PAN al 25% a 1250ºC, donde encontramos mullita (Mull), cuarzo (Qtz) y hematite (Hem).

En la pasta PAN al 25% a 1200ºC (figura 4.8) y 1300ºC (figura 4.9) el análisis de DRX revela un mayor porcentaje de mullita (35,3% a 1200ºC y 38,6% a 1250ºC), y de hematite (9% a 1200ºC y 8,5% a 1250ºC), y cierto descenso en el porcentaje de cuarzo (40,3% a 1200ºC y 32,9% a 1250ºC).

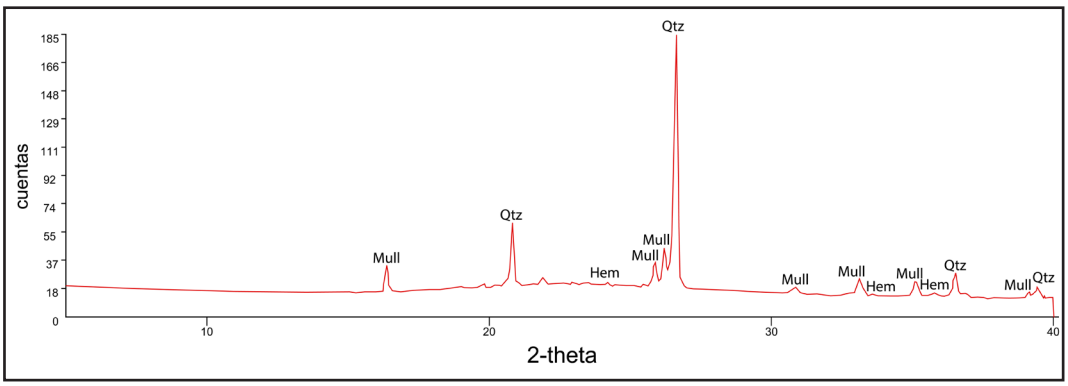


Figura 4.10. Gráfico del análisis por DRX de la pasta PAN al 50% a 1300ºC, donde encontramos mullita (Mull) y cuarzo (Qtz).

En la pasta PAN al 50% a 1300ºC (figura 4.10), única pasta capaz de hornearse a esta temperatura sin fundir, el análisis de DRX revela la exclusiva presencia de cuarzo (32,9%) y mullita (47%).

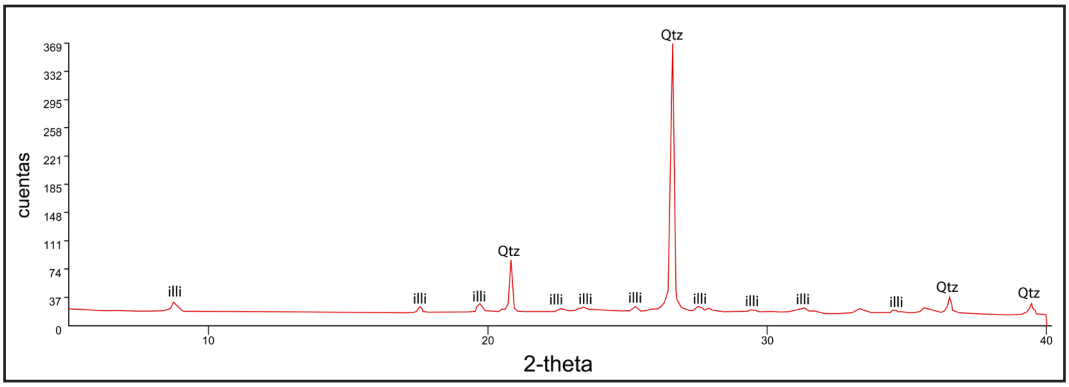


Figura 4.11. Gráfico del análisis por DRX de la pasta roja comercial a 1000ºC, donde encontramos cuarzo (Qtz) e illita (illi).

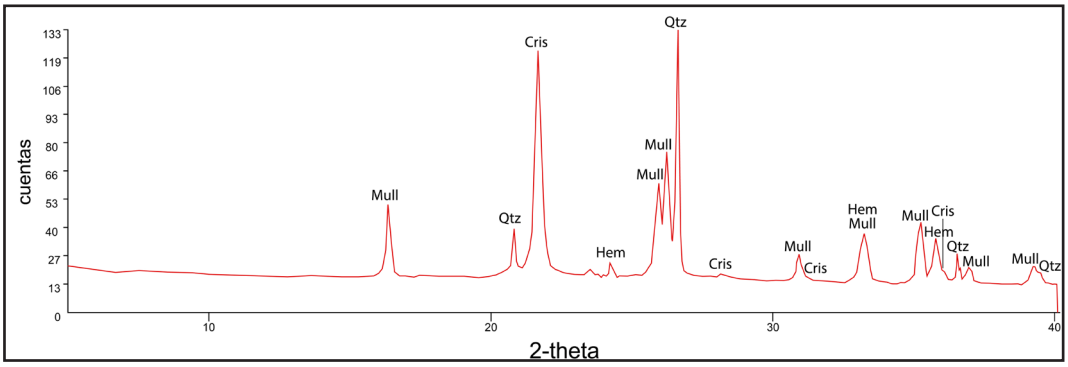


Figura 4.12. Gráfico del análisis por DRX de la pasta refractaria comercial a 1250ºC, donde encontramos mullita (Mull), cuarzo (Qtz), cristobalita (Cris) y hematite (Hem).

Por su parte, en las pastas comerciales (figuras 4.11 y 4.12) encontramos algunos minerales que localizamos también en las pastas PAN, como el cuarzo (49,9% en la pasta roja a 1000ºC y 13,4% en la pasta refractaria a 1250ºC), mullita (45,4% en la pasta refractaria a 1250ºC), o hematite (5,6% en la pasta refractaria a 1250ºC). Sin embargo, también se revela la presencia de minerales diferentes a los encontrados en las pastas PAN, como la illita en la pasta roja a 1000ºC (38,6%) o la cristobalita, SiO_2, (10% en la pasta refractaria a 1250ºC). Por tanto, mineralógicamente hablando, las pastas PAN, pese a poseer algunos minerales comunes a las pastas comerciales, poseen una composición general diferente, que queda definida por la temperatura a la que es sometida, ya que en función de la misma se producen diferentes asociaciones minerales.

CONCLUSIONES DEL ENSAYO

Gracias a este ensayo se puede comprobar cómo la temperatura determina la composición mineralógica de la pasta pues, partiendo de los mismos elementos químicos (siempre teniendo en cuenta la posible heterogeneidad de la muestra), la asociación mineralógica es diferente en función de la temperatura a la que sea sometida la pasta. A nivel general, es relevante la tendencia hacia una simplificación composicional a medida que se incrementa la temperatura de horneado (1150ºC a 1300ºC), con mayor presencia de fase vítrea (figura 4.13). Es reseñable también cómo la mullita, que aparece a partir de 1000ºC, va aumentando conforme aumenta la temperatura (hasta los 1300ºC). A su vez, la moscovita presente en el árido, sólo se mantiene desde los 800ºC hasta los 1000ºC, y el chorlo y la ortoclasa sólo aparecen a 800ºC y 900ºC.

De cualquier forma, los resultados mineralógicos-composicionales validan la calidad cerámica de estas nuevas pastas, encontrándose en algunas temperaturas minerales asociados a la alta calidad cerámica como la mullita.

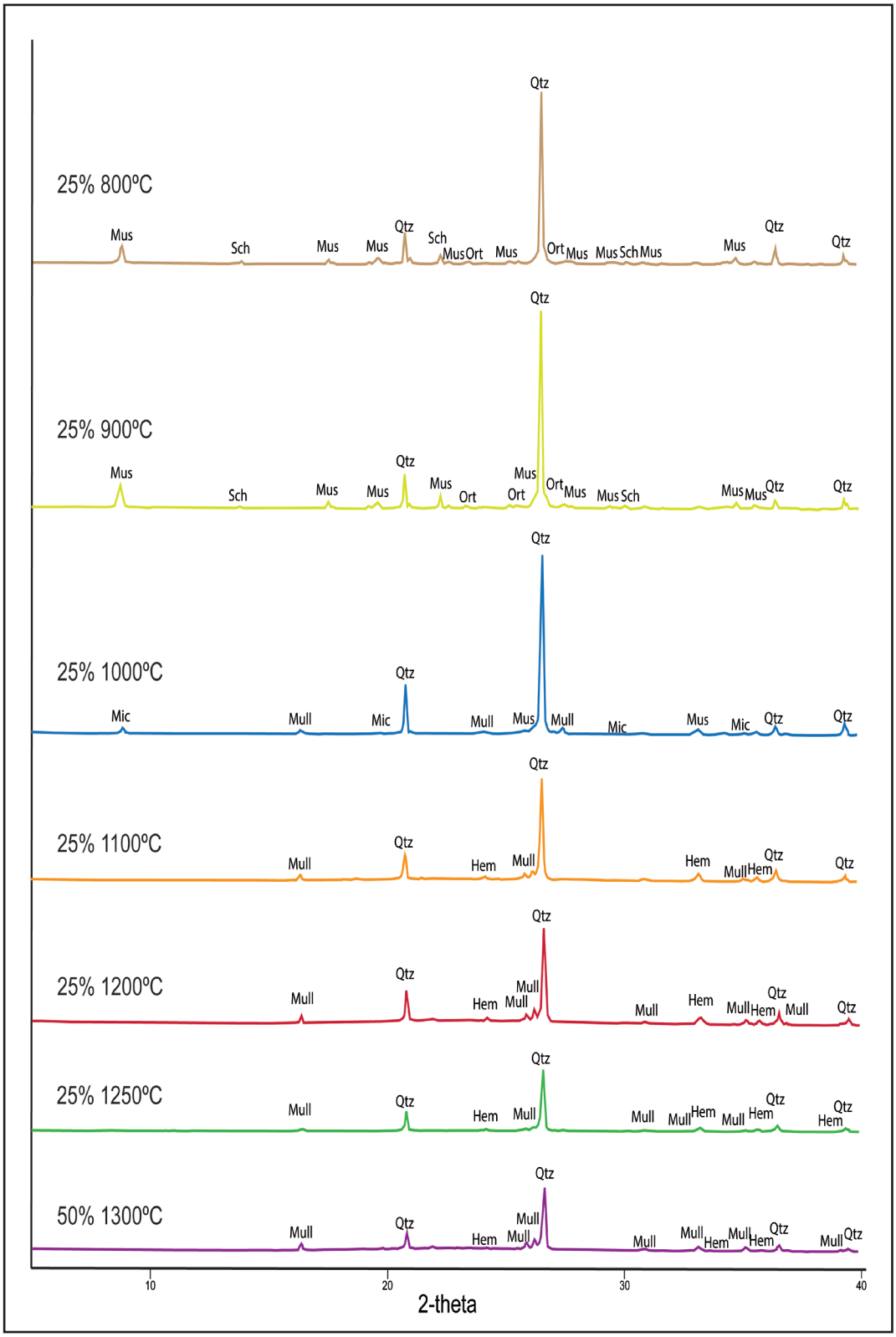


Figura 4.13. Diagramas de difracción de rayos X, de las pastas PAN en función de su temperatura de horneado (pasta PAN al 25% de caolín en temperaturas de 800ºC, 900ºC, 1000ºC, 1100ºC, 1200ºC y 1250ºC, y pasta PAN al 50% en temperatura de 1300ºC). Es destacable la minoración de compuestos desde bajas temperaturas hasta 1300ºC, así como la menor presencia de cuarzo en beneficio de mullita (Qtz = cuarzo; Mull = Mullita; Hem = Hematite; Mus = Moscovita; Mic = Microclina; Sch = Chorlo; Ort = Ortoclasa.

5

VARIACIONES DE MASA, VOLUMEN Y DENSIDAD FRENTE A TEMPERATURA

5 VARIACIONES DE MASA, VOLUMEN Y DENSIDAD FRENTE A TEMPERATURA

INTRODUCCIÓN

Para determinar las propiedades cerámicas de una nueva pasta, resulta fundamental estudiar y determinar parámetros básicos como son la pérdida de masa, la contracción o expansión lineal y volumétrica tras la cocción o el cambio de densidad frente a la temperatura (Hald, 1986; Vittel, 1986; Norton, 1988; Rado, 1990; Mattison, 2004; Morales, 2005), y determina en gran medida las vías de posibles aplicaciones, tanto industriales como de restauración o artísticas. Este control sobre los cambios de masa, volumen y densidad son indispensables para la caracterización de los materiales cerámicos, siendo habitualmente los primeros ensayos a realizar (tras haber estudiado sus componentes mediante análisis químico, mineralógico y granulométrico) en el trabajo de diseño, obtención y evaluación de pastas cerámicas, como puede comprobarse en los trabajos de De Andrés et al. (1990) y Sánchez Soto et al. (1994). Esto se debe a que para la realización de estos ensayos se precisa la toma de datos antes y tras el horneado de las probetas, mediante mediciones no invasivas ni destructivas, que no modifican en ningún sentido las propiedades de las probetas y que aportan unos datos iniciales necesarios.

MATERIALES Y MÉTODOS

Todas las probetas han sido pesadas previamente a su cocción, una vez secas a temperatura ambiente, con el fin de comparar los datos con los obtenidos tras su horneado y determinar la pérdida de masa, causada posiblemente por la pérdida de agua estructural y la posible pérdida de material por volatilización y calcinación. Para su pesada se ha empleado una balanza digital con capacidad hasta 500 gr y precisión de 0,1 gr. Para determinar la pérdida de masa (ΔM) se aplica la siguiente fórmula (ecuación 5.1) en cada caso:

$$\Delta M = \frac{M_t - M_0}{M_0} 100 \qquad [5.1]$$

donde M_t es la masa tras el horneado y M_0 la masa previa a la cocción. Posteriormente se han obtenido los datos promedio de las pérdidas de masa porcentual de cada tipología de muestra en función de las diferentes temperaturas a las que han sido sometidas.

Por otra parte todas las probetas han sido medidas con un calibre electrónico digital Amig, previamente a su horneado, una vez secas, y tras el mismo. De cada probeta se han realizado un total de 8 mediciones: 2 en el largo, 3 en el ancho y 3 en el alto, con el fin de determinar su contracción o expansión lineal porcentual (C/EL_t) tras la cocción según el rango de temperatura a la que hayan sido sometidas. Para ello se aplica la siguiente fórmula para cada una de las mediciones (ecuación 5.2):

$$C/EL_t = \frac{L_t - L_0}{L_0} 100 \qquad [5.2]$$

donde L_t es la longitud de la probeta en función de la temperatura (tras el horneado) y L_0 es la longitud inicial de la probeta previamente a su cocción. Tras ello se han calculado los datos promedio de los resultados obtenidos de cada tipología de mezcla y rango de cocción.

Del mismo modo, con estas 8 mediciones por cada probeta (previas y tras horneado) se ha calculado su contracción/expansión volumétrica (C/EV_t). Para ello se ha obtenido previamente el volumen de cada probeta multiplicando el largo por el alto y por ancho. Posteriormente se ha aplicado

la siguiente fórmula (ecuación 5.3):

$$C/EV_t = \frac{V_t - V_0}{V_0} 100 \qquad [5.3]$$

donde V_t es el volumen de la probeta en función de la temperatura (tras el horneado) y V_0 es el volumen inicial de la probeta previamente a su cocción. Posteriormente se han obtenido los datos promedio de pérdida/aumento de volumen de cada tipología de muestra en función de las diferentes temperaturas a las que han sido sometidas. El volumen se ha obtenido a partir de mediciones longitudinales y transversales de las probetas; esto provoca que, debido a la expansión en cierta manera irregular de algunas probetas en altas temperaturas, estos datos de longitud resulten los picos máximos, por lo que los datos obtenidos de volumen a partir de estas mediciones pueden resultar algo exagerados en los casos en los que la temperatura está próxima al límite soportable donde ya son evidentes algunas deformaciones.

Así mismo, al conocer los datos relativos a la masa y el volumen de las diferentes mezclas en función de la temperatura, se pueden establecer los datos de densidad (D) del material, es decir, la razón entre la masa de un cuerpo y el volumen que ocupa, aplicando la siguiente fórmula (ecuación 5.4):

$$D = \frac{m}{v} \qquad [5.4]$$

Tras calcular la densidad de cada una de las probetas tanto en estado crudo como tras su horneado, se puede determinar la pérdida o el aumento de densidad porcentual (ΔD) de cada probeta aplicando la siguiente fórmula (ecuación 5.5):

$$\Delta D = \frac{D_t - D_0}{D_0} 100 \qquad [5.5]$$

donde D_t es la densidad tras el horneado y D_0 la densidad inicial previa a la cocción. Tras ello se han calculado los valores promedio de cada tipo de mezcla y según a la temperatura a la que se han horneado.

RESULTADOS – DISCUSIÓN

En cuanto a la pérdida de masa tras cocción (tabla 5.1), señalar que, en general, a mayor porcentaje de caolín y cuanto mayor sea la temperatura de cocción alcanzada, mayor es la pérdida de masa. Los resultados obtenidos en cuanto a pérdida de masa de la pastas PAN señalan una pérdida de masa de las mismas bastante menor que la del caolín solo y que la de pastas comerciales de usos análogos (tanto de baja como de alta temperatura), con porcentajes de pérdida comprendidos entre el 1,49% en las muestras al 10% a 800ºC y el 3,86% en muestras al 50% de caolín horneadas a 1300ºC. La pérdida de masa porcentual de estas pastas comerciales oscilan entre el 4,6% de la pasta refractaria blanca chamotada a 1100ºC y el 14,7% en pastas de terracota a 1100ºC (tabla 5.1). Quizá esto se deba a que en estas pastas comerciales hay mayor pérdida de agua estructural y otros elementos que se volatilizan según la temperatura como CaO o CO_2. En cualquier caso, el hecho de que la diferencia de masa entre la pasta cruda y la pasta tras horneado en las mezclas PAN sea considerablemente menor que la de pastas comerciales empleadas en usos análogos técnico-artísticos supone una ventaja en ciertas aplicaciones en las que resulta útil que no haya gran diferencia de masa entre la pasta cruda y la pasta cocida.

Tabla 5.1. Datos promedio de pérdida de masa porcentual tras horneado de las pastas PAN, el caolín y pastas comerciales más extendidas. Datos de pastas comerciales proporcionados por fabricante: Pastas Sio2, Cerámicas Collet, S.A.

PÉRDIDA DE MASA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA (%)

MUESTRA	800ºC	900ºC	1000ºC	1100ºC	1200ºC	1250ºC	1300ºC
PAN 10%	-1,49	-1,97	-2,60	-2,81	-2,72	-2,99	
PAN 15%	-1,71	-2,33	-2,72	-2,79	-2,85	-2,72	
PAN 25%	-2,00	-2,37	-2,86	-2,93	-3,06	-3,07	
PAN 50%	-2,59	-3,11	-3,31	-3,45	-3,58	-3,72	-3,86
Caolín	-6,38	-6,66	-6,49	-6,53	-6,64	-6,71	-6,78
Pasta roja		-8,80	-8,90	-8,90			
Pasta roja chamotada		-6,80	-6,90	-6,90			
Pasta de terracota		-14,50	-14,60	-14,70			
Pasta refractaria blanca chamotada				-4,6	-4,80	-5,00	
Pasta refractaria marrón chamotada				-6,6	-6,60	-6,70	

Con referencia a la contracción lineal porcentual, hay que resaltar varios aspectos. En primer lugar que, contrariamente a lo habitual en las

pastas cerámicas comerciales comunes, estas nuevas pastas expanden tras su horneado (tabla 5.2 y figura 5.1), con la excepción de las sometidas a 1100ºC (y las de 50% de caolín también a 1200ºC), las cuales contraen mínimamente. Esta particular expansión resulta muy significativa, y en altas temperaturas puede deberse a la elevada presencia de fundentes y a la expansión de cuarzos y feldespatos, lo que genera una textura porosa con proliferación de vacuolas y burbujas en el interior (esto puede comprobarse mediante los resultados de SEM, capítulo 9).

Tabla 5.2. Datos promedio de expansión (datos positivos) y contracción (datos negativos) lineal porcentual en función de la temperatura de las nuevas pastas cerámicas y el caolín. Datos de pasta roja y pasta refractaria tomados de fabricante: Pastas Sio2, Cerámicas Collet, S.A.

EXPANSIÓN/CONTRACCIÓN LINEAL EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA (%)

Tª (°C)	Muestras 10%	Muestras 15%	Muestras 25%	Muestras 50%	Caolín	Pasta roja	Pasta refractaria
800	0,98	0,56	0,86	0,77	0,57		
900	0,99	0,79	1,05	0,91	0,48	-0,10	
1000	0,94	0,60	0,72	0,56	0,40	-0,60	
1100	-1,76	-2,12	-2,17	-2,49	-0,89	-1,50	-3,30
1200	6,94	3,42	1,26	-3,25	-4,85		-4,60
1250	24,81	22,23	18,01	4,05	-6,96		-5,00
1300				4,35	-9,87		-5,40

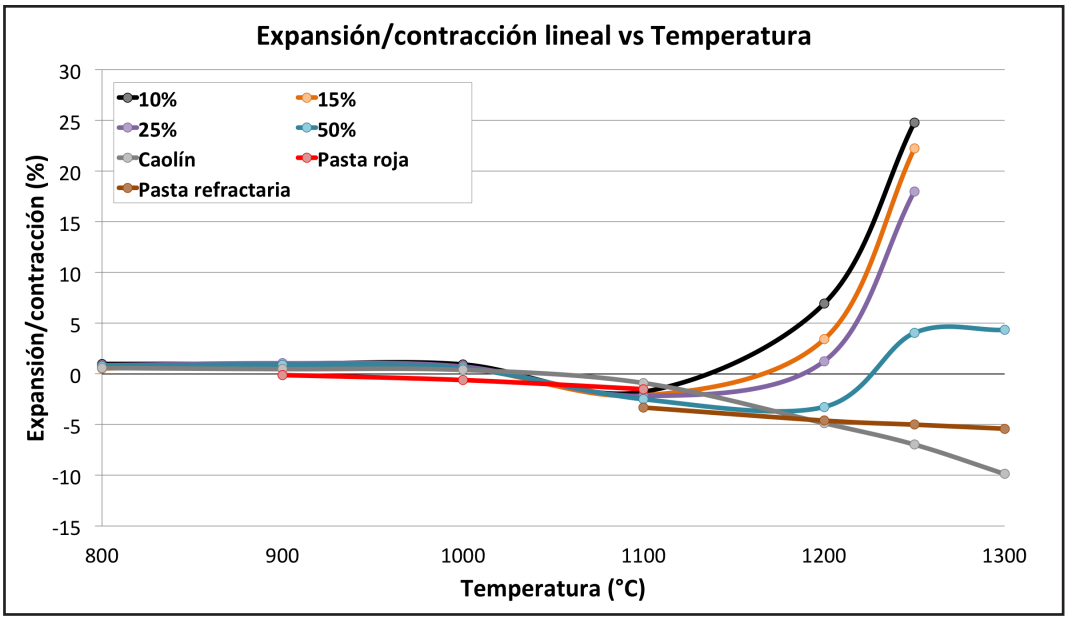


Figura 5.1. Gráfico promedio de expansión y contracción lineal porcentual en función de la temperatura de las nuevas pastas cerámicas, el caolín y las pastas comerciales. Nótese la similitud de los valores de las pastas PAN hasta 1100ºC, y cómo comienzan las diferencias a partir de 1200ºC.

Por otra parte cabe destacar la homogeneidad de los valores entre los diferentes tipos de muestras hasta 1100ºC (incluida su comparación con la pasta roja comercial, obteniéndose unos valores muy cercanos) y cómo a partir de 1200ºC comienza la heterogeneidad de los resultados en función del tipo de muestra y de la temperatura a la que han sido sometidas, produciéndose variaciones considerables (figura 5.1). En este sentido, en cada tipo de muestras, las diferencias con respecto a la contracción o expansión lineal porcentual frente a temperatura son más exageradas cuanto menor es el porcentaje de caolín que posee la misma, si bien los datos más exagerados de expansión porcentual se dan en las más altas temperaturas (a partir de 1200ºC y en especial a 1250ºC).

Así pues, las muestras al 10% de caolín, revelan una ligerísima expansión porcentual hasta los 1000ºC (valores próximos al 0,9%) contrayendo por su parte, también muy moderadamente, a 1100ºC (un -1,76%). A 1200ºC retoman su expansión (un 7,6%), y es a 1250ºC, temperatura tope a la que ha sido sometida sin fusión parcial, cuando expande un 24,8%.

Las muestras al 15% de caolín, describen una curva de expansión y contracción muy similar a la de las muestras al 10%, si bien algo más moderada en altas temperaturas (3,4% frente a 7,6% a 1200ºC y 22,2% frente 24,8% a 1250ºC). Por su parte a 1100ºC, como ocurre con el resto de las tipología de muestras, se produce contracción, en este caso escasamente mayor que las muestras al 10% (-2,1%).

Por su parte la curva de expansión y contracción lineal porcentual de las muestras al 25% es muy similar a las muestras al 10% y al 15%, si bien todavía más moderada en altas temperaturas (un 1,26% a 1200ºC y un 18% a 1250ºC).

Sin embargo, las muestras que poseen un comportamiento más moderado especialmente en alta temperatura son las aglomeradas al 50% de caolín. Al contrario que el resto de tipologías de muestras, éstas contraen a 1200ºC (-3,25%) y no es hasta 1250ºC cuando vuelven a expandir, en este caso de forma bastante moderada (un 4% aprox.). Además, este grupo de probetas son las únicas que soportan los 1300ºC sin fundir ni deformar, y sólo expanden en esta temperatura un 4,3%. Su comportamiento a 1100ºC y a 1200ºC está muy próximo al de la pasta refractaria comercial, diferenciándose claramente a 1250ºC y 1300ºC

El caolín solo, por su parte, posee una contracción lineal progresiva que va aumentando a medida que la temperatura va elevándose.

En cuanto a la expansión/contracción volumétrica en función de la temperatura, señalar que los datos obtenidos son proporcionalmente análogos a los datos de expansión/contracción lineal, debido a que el volumen se ha determinado a partir de las mediciones lineales de alto, ancho y largo. Precisamente por esto, la curva de contracción es similar pero con unos porcentajes más elevados (tabla 5.3 y figura 5.2).

Tabla 5.3. Datos promedio de expansión (datos positivos) y contracción (datos negativos) volumétrica porcentual en función de la temperatura de las nuevas pastas cerámicas, el caolín y las pastas comerciales empleadas para este ensayo.

EXPANSIÓN/CONTRACCIÓN VOLUMÉTRICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA (%)

Tª (ºC)	Muestras 10%	Muestras 15%	Muestras 25%	Muestras 50%	Caolín	Pasta roja	Pasta refractaria
800	2,98	1,68	2,60	2,33	1,73		
900	3,01	2,40	3,19	2,77	1,45		
1000	2,84	1,81	2,19	1,69	1,20	-1,79	
1100	-5,18	-6,23	-6,38	-7,30	-2,66		
1200	22,22	10,56	3,79	-9,44	-13,87		
1250	90,41	80,14	62,20	12,52	-19,47		-14,26
1300				13,55	-26,79		

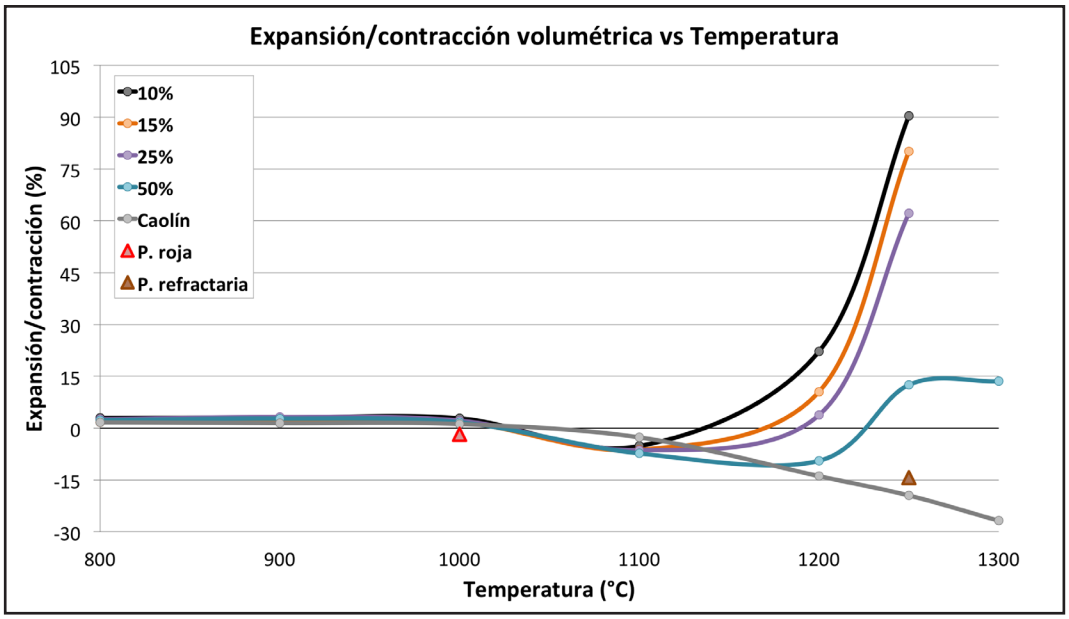


Figura 5.2. Gráfico promedio de expansión y contracción volumétrica porcentual en función de la temperatura de las nuevas pastas cerámicas, el caolín y las pastas comerciales. Nótese la similitud de los valores hasta 1100ºC, y cómo comienzan las diferencias a partir de 1200ºC.

De igual modo que con los resultados de contracción/expansión lineal, con respecto al volumen se produce una expansión muy pequeña hasta los 1000ºC, con valores muy homogéneos entre las diferentes pastas (todas las pastas PAN y el caolín expanden mínimamente, mientras que la pasta roja comercial contrae mínimamente), sin grandes diferencias entre los valores mínimo y máximo (1,68% en las muestras al 15% a 800ºC frente a un 3,19% en las muestras al 25% a 900ºC).

Así también a 1100ºC se produce una contracción generalizada de las muestras, también bastante homogénea, si bien a mayor porcentaje de caolín, mayor es la contracción (-5,18% en las muestras al 10% de caolín frente al -7,30% en las muestras al 50% de caolín).

A 1200ºC comienza una heterogeneidad manifiesta, que aumentará conforme al aumento de la temperatura. A mayor porcentaje de caolín, menor es la expansión de las muestras. Las muestras al 50% contraen un -9,44%, mientras que el resto de muestras expanden. Las muestras al 25% lo hacen de manera muy moderada (un 3,79%), mientras que la expansión aumenta considerablemente en las muestras al 15% de caolín (un 10,56%) y al 10% de caolín (un 22,22%).

A 1250ºC se produce un aumento considerable de volumen en las pastas PAN, con valores que oscilan entre el 12,52% de las muestras al 50% de caolín frente al elevado 90,41% de las muestras al 10%. Por el contrario, tanto el caolín como las pasta refractaria comercial contraen un -19,47% y un -14,26%, respectivamente.

A 1300ºC, las muestras al 50% de caolín, las únicas que soportan esta temperatura sin fundir, aumentan su volumen en un 13,55%, mientras que el caolín contrae un -26,79%.

Por otro lado, con referencia a la densidad, en la tabla 5.4 y en la figura 5.3 pueden observarse los datos promedio de la densidad de las diferentes muestras en función de la temperatura. Tanto por los resultados de porosimetría de mercurio (capítulo 11) como por los de SEM (capítulo 9), en aquellas muestras en las que se ha producido un aumento de volumen tras el horneado, aumenta su porosidad (consecuencia del burbujeo y fase líquida) y se produce una disminución de su densidad.

Tabla 5.4. Datos promedio de densidad de las diferentes muestras (nuevas pastas y caolín) en función de la temperatura.

DENSIDAD MEDIA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA (gr/cm^3)

Tª (ºC)	Muestras 10%	Muestras 15%	Muestras 25%	Muestras 50%	Caolín	Pasta roja	Pasta refractaria
cruda	1,83	1,79	1,80	1,79	1,51	0,96	0,93
800	1,75	1,74	1,70	1,67	1,37		
900	1,73	1,68	1,67	1,66	1,39		
1000	1,75	1,71	1,70	1,72	1,37	0,89	
1100	1,90	1,86	1,89	1,88	1,44		
1200	1,47	1,59	1,67	1,91	1,64		
1250	0,92	0,97	1,11	1,54	1,77		1,01
1300				1,53	1,96		

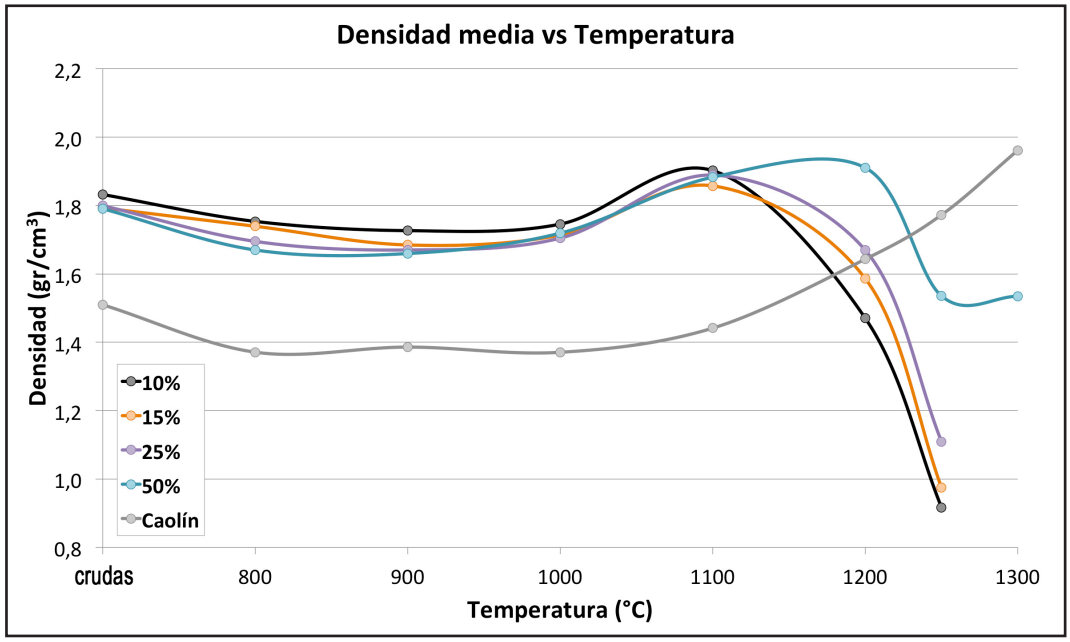


Figura 5.3. Gráfico promedio de densidad (en gr/cm^3) de las diferentes muestras (nuevas pastas y caolín) en función de la temperatura. No se incluyen los datos de las pastas comerciales ya que estas sólo han sido sometidas a su temperatura óptima.

El aumento o la pérdida porcentual de densidad puede observarse en la tabla 5.5 y en la figura 5.4.

Tabla 5.5. Datos promedio de variación porcentual de densidad de las diferentes muestras (nuevas pastas y caolín) en función de la temperatura con respecto a las muestras crudas. Los datos negativos representan pérdida de densidad y los positivos aumento de la misma.

VARIACIÓN DE DENSIDAD EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA (%)

Tª (ºC)	Muestras 10%	Muestras 15%	Muestras 25%	Muestras 50%	Caolín	Pasta roja	Pasta refractaria
800	-4,34	-3,32	-4,47	-4,80	-7,96		
900	-4,83	-4,61	-5,39	-5,72	-8,06		
1000	-5,29	-4,46	-4,93	-4,91	-7,60	-7,27	
1100	2,51	3,67	3,69	4,16	-3,97		
1200	-20,33	-12,12	-6,59	6,49	8,39		
1250	-49,03	-45,95	-40,21	-14,42	15,85		8,88
1300				-15,26	27,34		

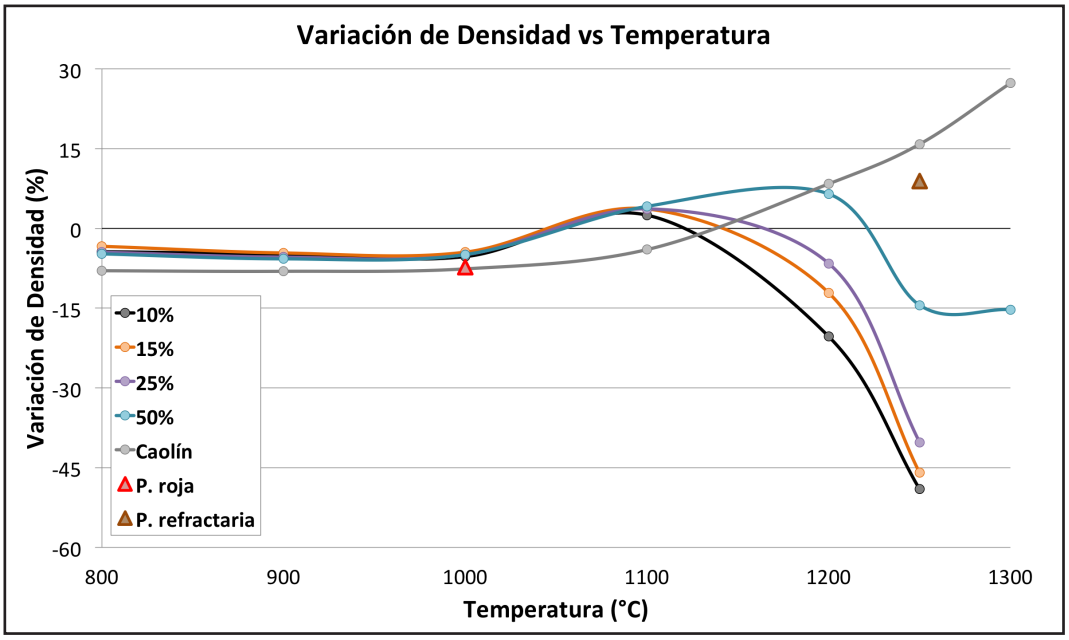


Figura 5.4. Gráfico promedio de variación (aumento/pérdida) porcentual de densidad de las diferentes muestras (nuevas pastas, caolín y comerciales) en función de la temperatura.

Así pues, se observa que a 800ºC, 900ºC y 1000ºC se produce en las nuevas pastas una disminución moderada de la densidad, menor que el caolín y la pasta roja comercial. A 1100ºC, por el contrario, aumenta la densidad de las nuevas pastas, también de forma moderada (entre el 2,51% en las muestras al 10% de caolín y el 4,16% de las pastas al 50% de caolín), coincidiendo con su contracción volumétrica. A 1200ºC este aumento de densidad se mantienen exclusivamente en las muestras al 50%, las que mayor porcentaje de caolín poseen, mientras que las demás, con mayor porcentaje de árido PAN, comienzan su pérdida de densidad, la cual es

mayor cuanto menor porcentaje de caolín poseen. A 1250ºC se incrementa esta tendencia, resultando el caolín y las pasta refractaria comercial las únicas que aumentan en densidad.

CONCLUSIONES DEL ENSAYO

Por un lado, señalar que la pérdida de masa de las pastas PAN es, en comparación con las pastas comerciales, bastante inferior, al constar de material pétreo y algo de caolín, mientras que las pastas comerciales poseen mayor pérdida de elementos por volatilización/sublimación y calcinación.

Por otro lado, respecto a sus cambios de volumen y densidad, podemos señalar como determinante la influencia del comportamiento del caolín frente a la temperatura en las mezclas. Las muestras de caolín puro comienzan a aumentar considerablemente su densidad a partir de los 1200ºC. Hasta entonces posee un comportamiento bastante regular, con una densidad menor a la de las nuevas pastas. Hasta los 1100ºC el comportamiento de las pastas PAN es muy homogéneo, similar al de la pasta roja comercial, y es a partir de 1200ºC cuando se producen los valores más heterogéneos en función de su mayor o menor porcentaje de árido y caolín en las diferentes mezclas.

Se ha observado asimismo que, mientras que el caolín aumenta su densidad a elevadas temperaturas, el árido PAN disminuye bastante la suya, debido a su aumento progresivo de volumen (debido al aumento de porosidad por la presencia de fase líquida con vacuolas y burbujas). Es quizá por ello que los datos más moderados en altas temperaturas (1200ºC, 1250ºC y 1300ºC) se hayan obtenido en las mezclas al 50%, las que guardan mayor equilibrio en la proporción entre árido PAN y caolín. Es por tanto el rango térmico comprendido entre los 1100ºC y los 1200ºC un factor decisivo en el comportamiento de las nuevas pastas, las cuales mantienen una tendencia homogénea entre sí hasta los 1100ºC y es a partir de los 1200ºC cuando comienzan las heterogeneidades, actuando de forma diferente según la proporción de caolín que contengan.

Finalmente, y a modo de resumen visual de los resultados del ensayo, se incluye un gráfico (figura 5.5) que muestra, de forma totalmente ordenada, un ranking con los rendimientos de las diferentes pastas sometidas a este ensayo. En este caso, se ha tomado como base para su elaboración los cambios de densidad (aumento/disminución) experimentados por las pastas tras el horneado, situándose en cabeza aquellas pastas cuya variación ha sido menor (contracciones/aumentos por debajo del 4%), en mitad las pastas con una contracción moderada (contracciones/aumentos entre el 4% y el 10%), y finalmente las pastas con mayores variaciones de densidad en función de la temperatura (contracciones/aumentos por encima del 10%).

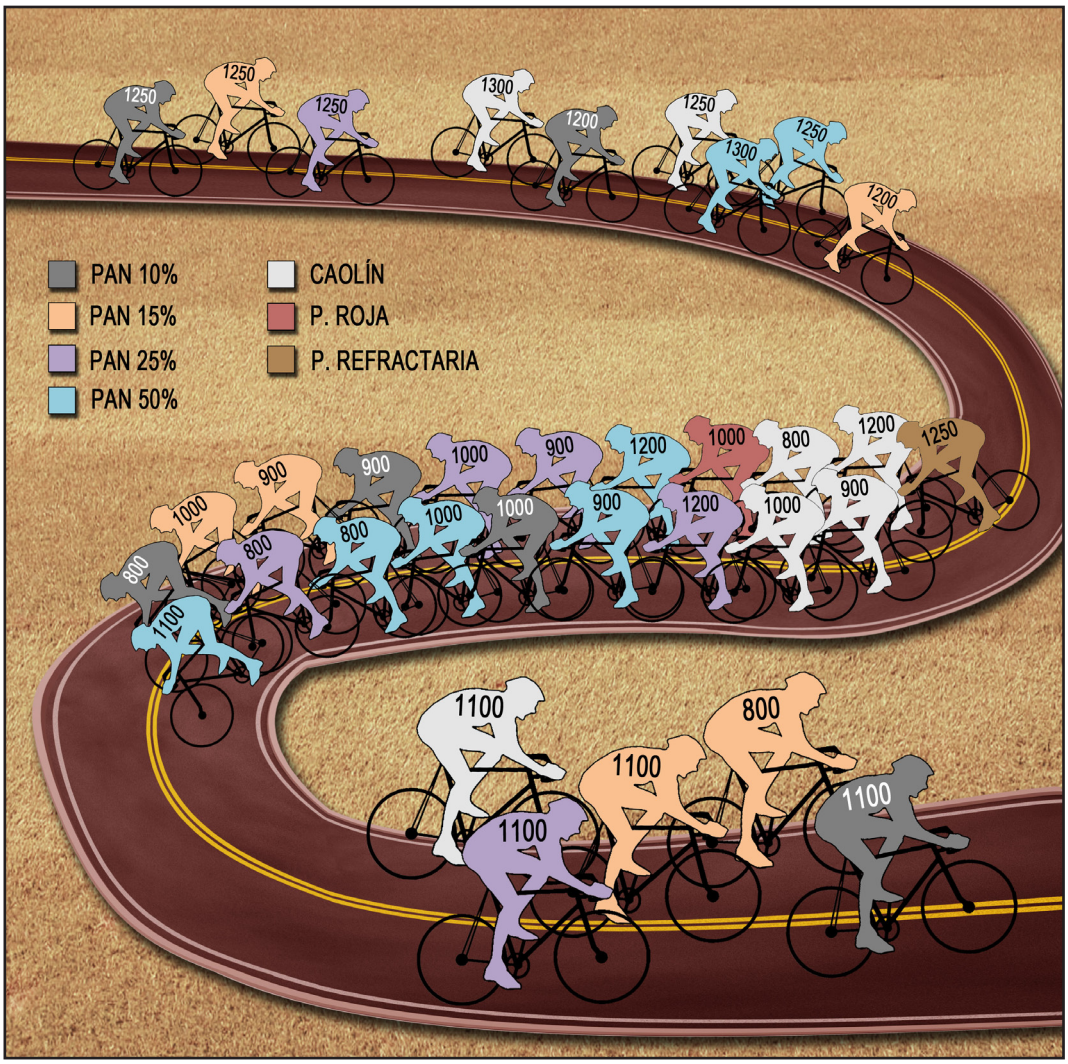


Figura 5.5. Ranking con los rendimientos de las diferentes pastas con respecto a su variación de densidad en función de la temperatura, situándose en cabeza las pastas que han sufrido menor variación (contracciones/aumentos por debajo del 4%), en mitad las pastas con una contracción moderada (contracciones/aumentos entre el 4% y el 10%), y en la cola las pastas con mayores variaciones de densidad en función de la temperatura (contracciones/aumentos por encima del 10%).

6

VELOCIDAD DE TRANSMISIÓN DE PULSOS ULTRASÓNICOS

6 VELOCIDAD DE TRANSMISIÓN DE PULSOS ULTRASÓNICOS

INTRODUCCIÓN

Una de las técnicas de evaluación no destructiva (END) de materiales más utilizada en la actualidad es el ensayo mediante ultrasonidos o propagación de ondas elásticas. Su aplicación es especialmente adecuada para análisis de materiales cerámicos, morteros, hormigones o metales, es decir, en materiales cuya conductividad acústica es en general buena y las distancias que deben recorrer las ondas sean relativamente cortas. Los ultrasonidos son ondas elásticas sonoras, con frecuencia que se escapan al espectro de percepción del oído humano, mayores a 20 Khz. Este tipo de energía acústica es capaz de atravesar el interior de numerosos materiales sin una atenuación excesiva e interactuar con la microestructura del material para caracterizarlo o detectar posibles defectos. Estos ensayos son variados (denominados en general procedimientos ultrasónicos) pero tienen el denominador común de que la interpretación se realiza a partir del análisis de las variaciones que dichos ultrasonidos experimentan en su recorrido por el seno del material investigado (Montoto, 1996, Krautkrämer y Krautkrämer, 1990 y Cheeke, 2002).

Los fundamentos teóricos del ensayo están sustentados en la movilidad de las ondas sonoras a través de diferentes medios. Estas ondas se transmiten a partir de la excitación de las moléculas de los materiales por

los que viajan, con lo que la disposición molecular, en términos de proximidad o alejamiento de dichos materiales, es condición para que la excitación se produzca a mayor o menor velocidad. De esta forma, las ondas sonoras viajan más rápidamente en los sólidos que en los líquidos, dada la mayor proximidad molecular que presentan los primeros; como consecuencia de este principio, en el medio gaseoso la velocidad de propagación de ondas sonoras es aún peor que en el caso de los líquidos.

Por tanto la densidad y las características elásticas de un material son los factores de los que va a depender fundamentalmente la velocidad de los pulsos ultrasónicos que lo atraviesan. En algunos materiales sólidos como los cerámicos, el análisis de velocidad de pulsos ultrasónicos puede reflejar la calidad de los mismos (integrando en el término calidad cerámica factores como compactación, nivel de vitrificación, resistencias mecánicas o ausencia de porosidad, etc.) porque dicha calidad está relacionada en numerosos casos con su tiesura elástica (rigidez vs elasticidad), permitiendo la determinación de sus características elásticas. También pueden servir para detectar defectos internos en algunos materiales como los metales. Resulta por consiguiente, como se muestra en los trabajos de Cantavella et al. (2006), Pietroni y Revel (2008), Moreno Gobbi et al. (2001), un método de ensayo importante para el control de calidad de ciertos materiales como los cerámicos. Además, también se emplean procedimientos ultrasónicos para la clasificación, análisis y limpieza de ciertos materiales (cerámicos, metales, hormigones y cementos, material pétreo, etc.) en procesos de Conservación y Restauración del Patrimono Artístico, como se puede comprobar en las investigaciones de Carrascosa et al. (2005), Salazar et al. (2006), Parra et al (2007), Salazar y Vergara (2010), Díaz Martínez (2011), Lafuente y Cano (2011), Zornoza et al. (2011) y Durán et al. (2011 [3]). Así también, se viene investigando desde hace algunos años en la aplicación de procedimientos ultrasónicos en el proceso de mecanizado y optimización en la producción industrial de productos cerámicos (Jiménez et al., 1996, y Arriola et al., 2010).

El experimento consiste fundamentalmente en introducir ondas elásticas en un determinado material, mediante un sistema provisto de dos transductores (un emisor y un receptor de ondas ultrasónicas, separados entre sí por una distancia conocida), y un registro capaz de la medida numérica del tiempo que tardan en recorrer dichas ondas elásticas el material objeto de estudio. El procedimiento de medida puede ser por transmisión directa, semidirecta o diagonal, e indirecta o de superficie, según sea la posición de los transductores (figura 6.1).

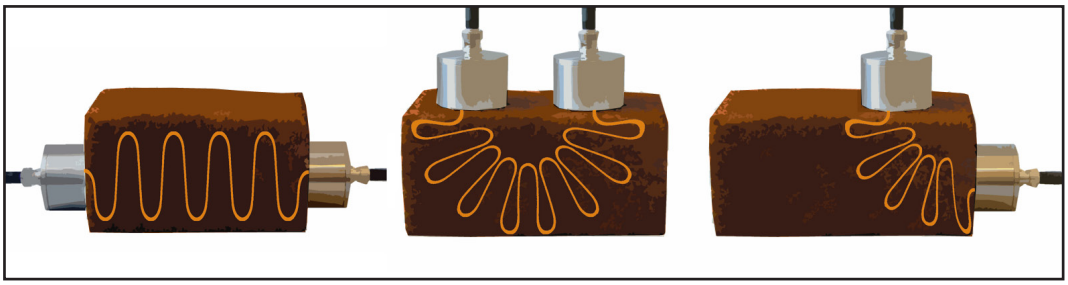


Figura 6.1. Procedimientos de medida para el ensayo de velocidad de transmisión de ondas elásticas. En la imagen, de izquierda a derecha, procedimiento de medida por transmisión directa, transmisión indirecta y transmisión semidirecta.

A su vez, se pueden distinguir dos tipos principales de onda según la forma y dirección del movimiento de las partículas afectadas: ondas longitudinales o primarias (la vibración de las partículas se realiza en la dirección paralela al avance de la onda y pueden propagarse en sólidos y fluidos) y ondas transversales o secundarias (la vibración de las partículas se produce en la dirección perpendicular a la de propagación de la onda, son recibidas siempre después de las longitudinales y sólo se propagan en sólidos) (Montoto, 1996).

Habitualmente, entre los transductores y la muestra a analizar suelen utilizarse diversos tipos de vaselinas, geles, grasas, glicerinas u otros tipos de interfases con el objetivo de mejorar el contacto entre la muestra y el transductor. El uso de un material líquido o semilíquido como interfase, que en muchos casos de abundancia de muestras o poco valor de las mismas no entraña ningún problema, sí supone un inconveniente cuando se trabaja con piezas únicas (arqueológicas) o piezas que van a ser utilizadas después para otros ensayos o procesos y no conviene contaminar con el gel o la vaselina interfase. Es por ello que actualmente se ha desarrollado un nuevo método, denominado “ultrasonido sin contacto” (Non-Contac Ultrasound, NCU), que permite eliminar la necesidad del contacto entre pieza y transductor (Cantavella et al, 2006 y Bhardwaj, 2008).

MATERIALES Y MÉTODOS

Para este ensayo se ha utilizado un aparato de Ultrasonidos marca Tico Proceq (figura 6.2) con un rango de medición de entre 15-6550 µs y resolución de 0,1 µs, y se han seguido las recomendaciones de las Normas Internacionales ASTM E494-10: Standard Practice for Measuring Ultraso-

nic Velocity in Materials, y ASTM C1175-99a(2010): Standard Guide to Test Methods and Standards for Nondestructive Testing of Advanced Ceramics, y adaptado las recomendaciones de la Norma BS 1881-203:1986: Recommendations for measurement of velocity of ultrasonic pulses in concrete, y la Norma Española UNE 83-308-86: Ensayos de hormigón: determinación de la velocidad de propagación de los impulsos ultrasónicos.

Figura 6.2. Aparato de Ultrasonidos Tico Proceq empleado para el ensayo mediante transmisión directa.

La frecuencia empleada ha sido de 50 Khz. El equipo siempre ha sido calibrado previamente a la medición de las diferentes probetas, utilizando una barra de calibrado específica de este aparato como elemento de tarado. Respecto a las condiciones termohigrométricas de trabajo, las medidas se han efectuado en un ambiente con valores de temperatura de aproximadamente 20ºC , y una humedad relativa de 40 ó 50.

Para este ensayo se han medido 2 probetas de 80 x 20 x 20 mm de cada una de las tipologías (10%, 15%, 25% y 50% de caolín) y por cada rango de temperatura (800ºC, 900ºC, 1000ºC, 1100ºC, 1200ºC y 1250ºC para todos los tipos; también 1300ºC para las probetas al 50% de caolín). Así también se han medido 2 probetas de caolín a todos los rangos de temperatura, más 10 probetas comerciales (5 probetas de pasta roja de baja temperatura horneadas a 1000ºC, y 5 probetas de pasta refractaria de alta temperatura horneadas a 1250ºC). Para descartar posibles variaciones debidas a la presión ejercida en los transductores, de cada probeta se han

efectuado entre tres y cinco mediciones, hasta que el valor de la medición era coincidente y constante.

El cálculo de la velocidad de transmisión de ondas elásticas a través de un medio determinado se realiza a partir de la ecuación 6.1:

$$V = \frac{L}{T} \qquad [6.1]$$

donde L es la distancia entre el emisor y el receptor, expresada en metros y T es el tiempo empleado por la onda en recorrer dicha distancia, expresado en segundos.

RESULTADOS – DISCUSIÓN

En la tabla 6.1 y en la figura 6.3 pueden observarse los datos promedio del ensayo de velocidad de pulsos ultrasónicos en función de la temperatura de todas las muestras analizadas y su representación gráfica, pudiéndose destacar algunos aspectos interesantes.

Tabla 6.1. Datos promedio del ensayo de velocidad de pulsos ultrasónicos

VELOCIDAD DE PULSOS ULTRASÓNICOS (m/s)

Tª (ºC)	Muestras 10%	Muestras 15%	Muestras 25%	Muestras 50%	Caolín	Pasta roja	Pasta refractaria
800	650	630	665	720	1015		
900	785	775	755	795	1120		
1000	1790	1720	1735	1490	1155	3110	
1100	2930	3010	3040	2940	1705		
1200	3515	3560	3665	3820	3255		
1250	3310	3290	3595	3860	3875		3693
1300				3950	4325		

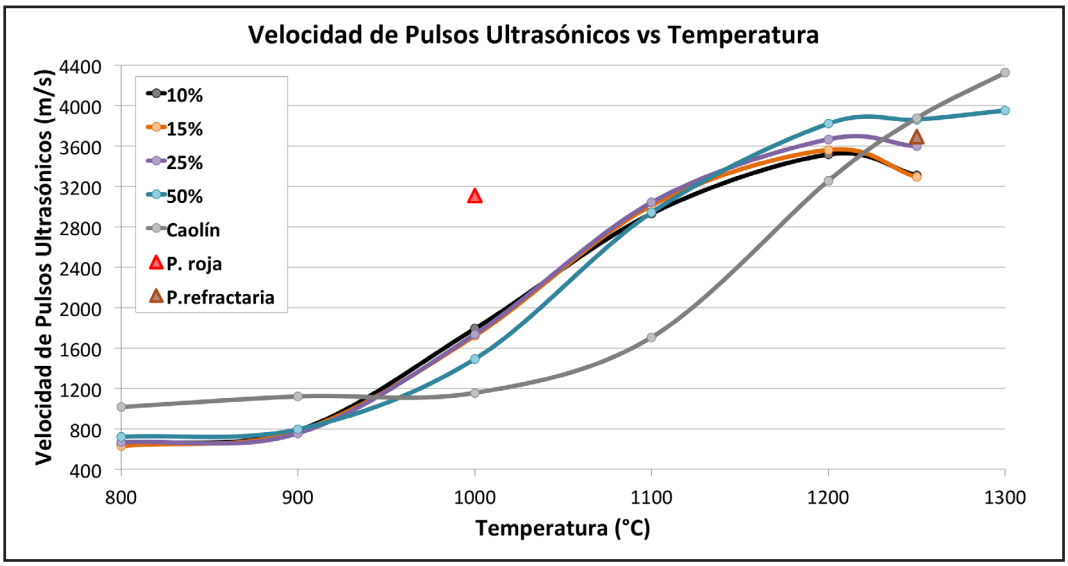


Figura 6.3. Gráfico promedio de velocidad de pulsos ultrasónicos (m/s) frente a temperatura de las nuevas pastas cerámicas, el caolín y las pastas comerciales.

En primer lugar señalar el comportamiento homogéneo que describen en la curva los 4 tipos de pastas PAN, obteniendo unos datos análogos hasta los 1200ºC, donde se alcanzan valores ligeramente diferentes, aumentando esta diferencia a 1250ºC.

Por otro lado, los valores comprendidos entre los 800ºC hasta los 1000ºC son bajos en las pastas PAN y el caolín (comprendidos entre 630 m/s de las pastas al 15% a 800ºC y 1790 m/s de las pastas al 10% a 1000ºC), propios de pastas porosas subcocidas, que no han alcanzado una temperatura óptima de madurez, especialmente si comparamos sus valores con los datos de la pasta roja comercial (3110 m/s) cuya temperatura óptima de cocción son precisamente 1000ºC. No obstante, las pastas PAN obtienen valores próximos a la pasta roja comercial cuando se someten a 1100ºC (entre 2930 m/s de las pastas al 10% y 3040 m/s de las pastas al 25%), temperatura a la que empiezan a desarrollar una mayor vitrificación. Estos valores aumentan considerablemente a 1200ºC (entre 3515 m/s de las pastas al 10% y 3820 m/s de las pastas al 50%), superando los valores de la pasta roja comercial y situándose en valores análogos (superiores en el caso de la pasta al 50%) a la pasta refractaria comercial (3693 m/s). En el caso del caolín, por su parte, no se desarrollan velocidades elevadas hasta los 1200ºC (3255 m/s), describiendo una curva progresiva ascendente hasta obtener su mejor valor a 1300ºC (4325 m/s), temperatura a la que obtiene su nivel máximo de vitrificación y compacidad. Esta curva del caolín es , en general, inversamente proporcional a la de su contracción lineal. Es quizá por ello que sea la pasta PAN al 50%, la que guarda mayor equilibrio entre árido y caolín, la que obtenga mejores valores en altas temperaturas

(en las cuales el caolín comienza sus mejores niveles de compactación y vitrificación).

Por otro lado, a 1250ºC, en las pastas PAN al 10%, 15% y 25%, se produce un ligero descenso en los valores, provocado seguramente por el aumento de porosidad de las pastas. Esto no ocurre en las pastas al 50% a esta temperatura (ni a 1300ºC), ya que aunque aumenta su porosidad, no lo hace de manera tan contundente como el resto de tipos, y además aumenta su nivel de vitrificación.

CONCLUSIONES DEL ENSAYO

De este ensayo se derivan varias cuestiones significativas. En primer lugar los bajos valores obtenidos entre 800ºC y 1000ºC nos hace pensar en que estas pastas son competitivas, en cuanto a características cerámicas generales se refiere, a partir de los 1100ºC, donde comienzan a obtener valores análogos a las pastas comerciales, si bien se requieren 100ºC más para obtener valores similares a la pasta roja de baja temperatura, con el consiguiente gasto de energía que conlleva. Por otro lado, a 1200ºC las pastas PAN desarrollan valores aún más elevados (bastante más que la pasta roja, coincidiendo con la temperatura en que el caolín va obteniendo una mayor vitrificación y compacidad (obteniendo por tanto velocidades de pulsos ultrasónicos más elevadas), necesitando 50ºC menos que la pasta refractaria para obtener valores análogos a la misma. Por consiguiente, se puede afirmar que, en este aspecto, a partir de los 1100ºC en adelante, las pastas PAN están equiparadas al nivel de las pastas comerciales analizadas, lo que hace pensar en la total viabilidad de este material como cerámica de calidad.

Por último se incluye un gráfico a modo resumen visual de los resultados del ensayo (figura 6.4) en el que se observa, de manera ordenada, un ranking con los rendimientos de las diferentes pastas sometidas a este ensayo de velocidad de pulsos ultrasónicos, situándose en cabeza aquellas pastas cuya velocidad de pulsos ha sido más elevada (superior a 3600 m/s), en mitad las pastas con una velocidad de pulsos media (entre 2500 y 3600 m/s), y finalmente las pastas con valores más bajos (inferiores a de 2500 m/s).

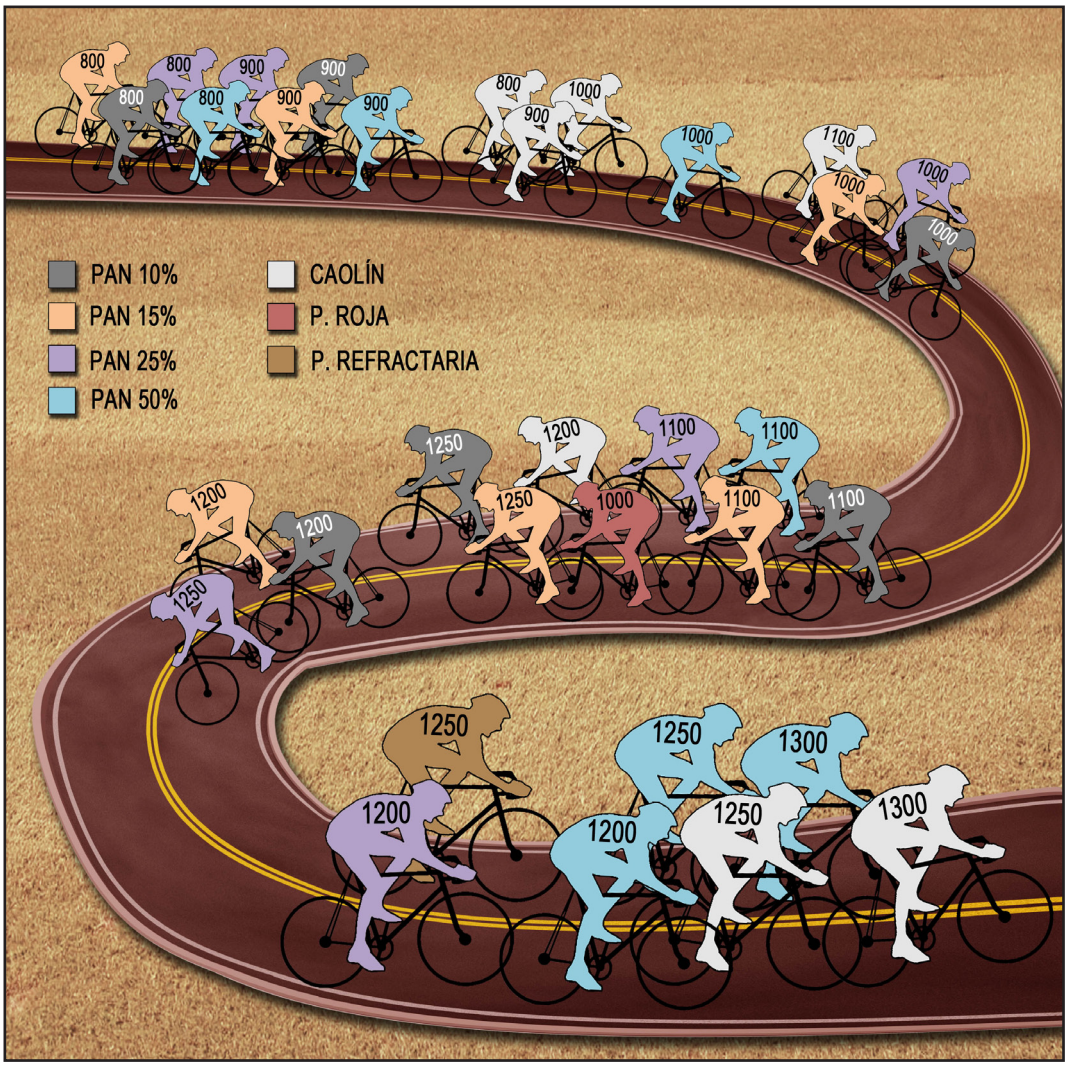


Figura 6.4. Ranking con los rendimientos de las diferentes pastas con respecto a su comportamiento en el ensayo de velocidad de pulsos ultrasónicos, situándose en cabeza aquellas pastas cuya velocidad de pulsos ha sido mayor (superior a 3600 m/s), en mitad las pastas con una velocidad de pulsos media (entre 2500 y 3600 m/s), y finalmente las pastas con valores más bajos (inferiores a de 2500 m/s).

7

RESISTENCIA A FLEXIÓN

7 RESISTENCIA A FLEXIÓN

INTRODUCCIÓN

Los materiales presentan comportamientos diversos cuando son sometidos a diferentes fuerzas. Conocer la respuesta de los mismos a estos esfuerzos se hace necesario no sólo dentro del campo de la ingeniería, sino también dentro del ámbito de los materiales para uso técnico-artístico o en el campo de la restauración y conservación, pues en buena medida van a determinar o condicionar sus posibles aplicaciones.

Las propiedades mecánicas determinan el comportamiento de un material cuando se somete a distintos tipos de esfuerzo. La deformación que se produce en un material es la respuesta mecánica a la aplicación de fuerzas mecánicas por unidad de área denominadas tensiones mecánicas. La tensión mecánica, también denominada solicitación mecánica, esfuerzo o, simplemente tensión (stress) es por tanto la fuerza aplicada por unidad de área en el entorno de un punto de un cuerpo material o medio continuo. La unidad de tensión en el Sistema Internacional (SI) es el Pascal (Pa) = N/m2. Es una unidad bastante pequeña, por lo que generalmente se suele trabajar con MPa (106Pa), o GPa (109Pa). Es importante señalar que un material puede estar sometido a diferentes estados básicos de carga: flexión, compresión, cizalladura, tracción, torsión, etc. En cada caso, para determinar la tensión, hay que considerar la superficie sobre la que está

actuando la fuerza (Güemes y Martín, 2012).

Así pues, un material elástico es aquél que vuelve a su estado original cuando deja de actuar el esfuerzo o tensión sobre él y que, fijada una deformación, el esfuerzo que se debe imponer no varía con el tiempo. Cuando hay ligeras desviaciones de este comportamiento, se dice que hay anelasticidad. Si estas variaciones son muy acusadas, se dice que el material es viscoelástico. Por otra parte, un material se denomina plástico si el esfuerzo aplicado no es proporcional a la deformación sufrida, y por tanto parte de esa deformación es permanente (González-Viñas y Mancini, 2003, y Ashby y Jones, 2002).

La tensión máxima o tensión a la fractura que puede resistir un sólido frente a una fuerza determinada, se denomina módulo de ruptura. La ruptura o fractura de un material puede ser frágil (sin haber antes una deformación plástica apreciable) o dúctil (rotura producida tras una deformación plástica apreciable).

Muchos materiales cerámicos son intrínsecamente duros, sus enlaces iónicos o covalentes, presentan gran resistencia de la red cristalina al movimiento de dislocación o deformación cuando se le aplica una fuerza. El precio que pagan este tipo de materiales con gran resistencia al movimiento o deformación de su red cristalina es la fragilidad: su resistencia a la fractura es baja (Ashby y Jones,1999). En los materiales frágiles, como los cerámicos o vidrios, la falla provocada por el esfuerzo-deformación se presenta en la carga máxima, cuando la resistencia a la tensión y la resistencia a la ruptura son iguales. En estos casos la resistencia de cadencia, la resistencia a la tensión y la resistencia a la ruptura son la misma. Según Güemes y Martín (2012), el fallo mecánico de los cerámicos se presenta principalmente por defectos estructurales, siendo las principales fuentes de fractura las grietas superficiales producidas durante el acabado superficial, los poros, las inclusiones y los granos grandes que se forman durante el procesado. Cuando la tensión que actúa sobre un poro alcanza un valor crítico, se forma una grieta y se propaga, mostrando en consecuencia una fractura frágil. El módulo de ruptura disminuye exponencialmente a mayor cantidad de poros en la muestra.

En los materiales frágiles como los cerámicos o los vidrios no suele emplearse el ensayo de tracción para definir el comportamiento tensión-deformación por la diferencia significativa entre los resultados obtenidos a partir de ensayos conducidos bajo cargas de tracción y de compresión, además de la dificultad de la preparación de las probetas con la geometría

requerida. Debido a esto se suele utilizar el ensayo de flexión, a través del cual una probeta de sección rectangular o circular es flexionada mediante la aplicación de una carga ya sea en 3 o 4 puntos de apoyo, como puede comprobarse en los trabajos de Fu Wang et al. (2010) y Lin Jia et al. (2011). En el punto de aplicación de la carga, la superficie superior de la probeta queda sometida a compresión, mientras la superficie inferior de la misma esta sometida a tracción.

Así mismo, este ensayo también es fundamental a nivel industrial en el control de calidad de materiales cerámicos, ya sea en crudo (De Pablos et al., 2000, y Diedel y Link, 2006) o tras el horneado (Ferrer et al., 2011).

MATERIALES Y MÉTODOS

El ensayo de flexión al que han sido sometidas las probetas de nuevas pastas cerámicas es el de tres puntos, por ser el más común y el que mejor se adapta a la tipología de las probetas. Para este ensayo se han utilizado 5 probetas de 80 x 20 x 20 mm por cada una de las tipologías establecidas (10%, 15%, 25% y 50% de caolín) y por cada rango de temperatura (800ºC, 900ºC, 1000ºC, 1100ºC, 1200ºC y 1250ºC para todas las tipologías; y también 1300ºC para las probetas al 50% de caolín que soportaron esta temperatura sin fundir). Además se realizaron ensayos con probetas de caolín sin mezclar (3 probetas por cada rango térmico) y con pastas comerciales (5 probetas de pasta roja de baja temperatura horneadas a 1000ºC, y 5 probetas de pasta refractaria de alta temperatura horneadas a 1250ºC). Un total de 156 probetas utilizadas en este ensayo (figura 7.1). El número de probetas empleadas por cada tipo de pasta así como el procedimiento y el método utilizado responde a los parámetros especificados en la Norma Internacional ASTM C 1161 – 02c: Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. Se utilizó una Máquina de Ensayos Mecánicos Universales Zwick 1435 (figura 7.2) con un límite de fuerza de 5 kN, perteneciente a los laboratorios del Departamento de Engenharia Eletromecânica de la Universidad de Beira Interior (Covilhâ, Portugal). A su vez, todas las probetas fueron colocadas en la máquina de flexión en la misma posición, para evitar diferencias de valores producidas por orientaciones diferentes. Todas fueron colocadas

entre los 3 puntos de apoyo girando 90º su posición con respecto a como fueron confeccionadas (es decir, de canto, apoyando los lados laterales), para minimizar el efecto de posibles diferencias en el proceso de realización de las mismas en los moldes metálicos.

Figura 7.1. Panorámica de las muestras de ensayo sometidas al ensayo de flexión en 3 puntos.

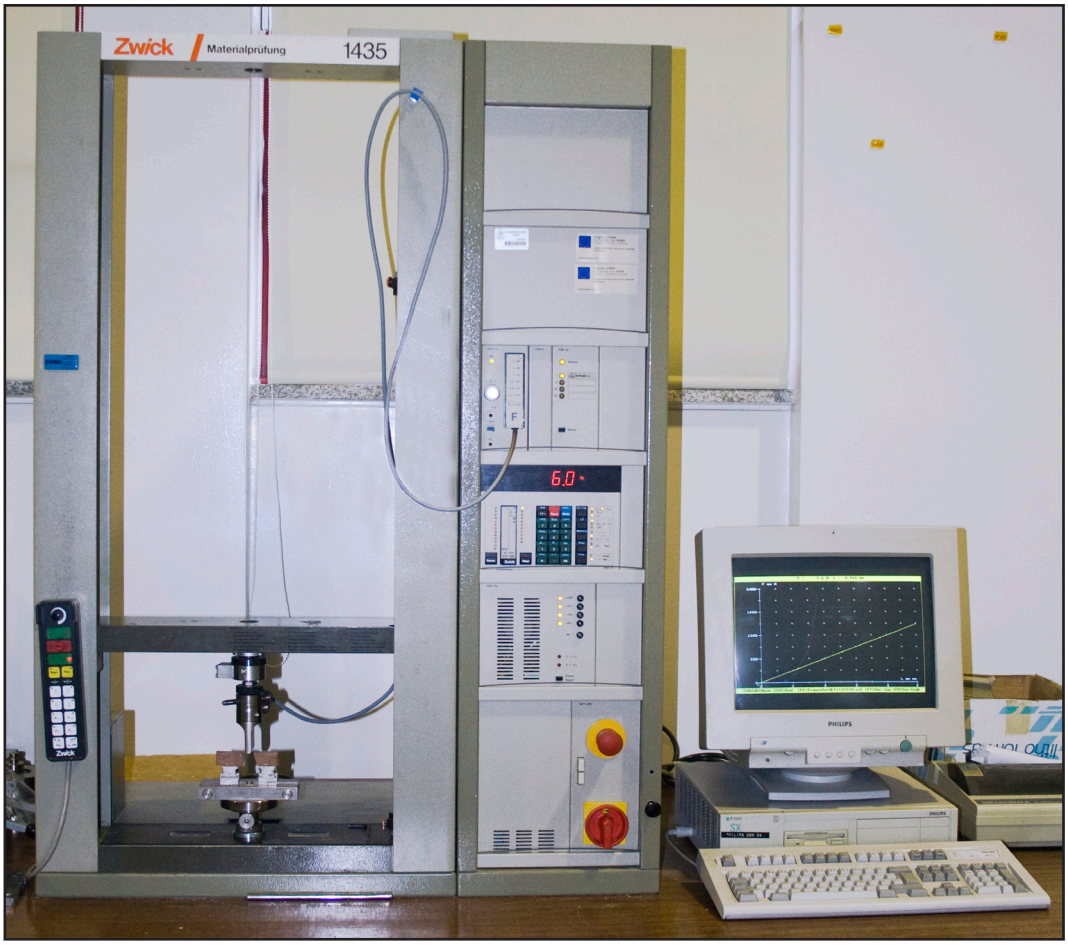


Figura 7.2. Máquina de Ensayos Mecánicos Universales Zwick 1435, con la que se han realizado los ensayos de flexión y compresión.

La resistencia a flexión de estas probetas cerámicas se ha determinado aplicando una carga en tres puntos hasta su rotura, con una velocidad de carga de 2 mm/min, según el esquema de la figura 7.3. Estos tres puntos vienen determinados por la propia máquina de ensayo mediante dos rodillos de apoyo de acero de 10 mm de diámetro, en la parte inferior, con una longitud entre ambos de 40 mm, y de un tercer rodillo de carga del mismo diámetro situado en el punto central entre los rodillos de apoyo inferiores. Los tres planos verticales que pasan por los ejes de los tres rodillos deben ser paralelos y permanecer paralelos durante el ensayo. Además, deben estar equidistantes y perpendiculares a la dirección de la probeta sometida a ensayo. Así también, uno de los rodillos de apoyo y el rodillo de carga deben poder oscilar ligeramente para permitir una distribución uniforme de la carga sobre el total del ancho del prisma sin someterlo a un esfuerzo de torsión (CEN, 2000).

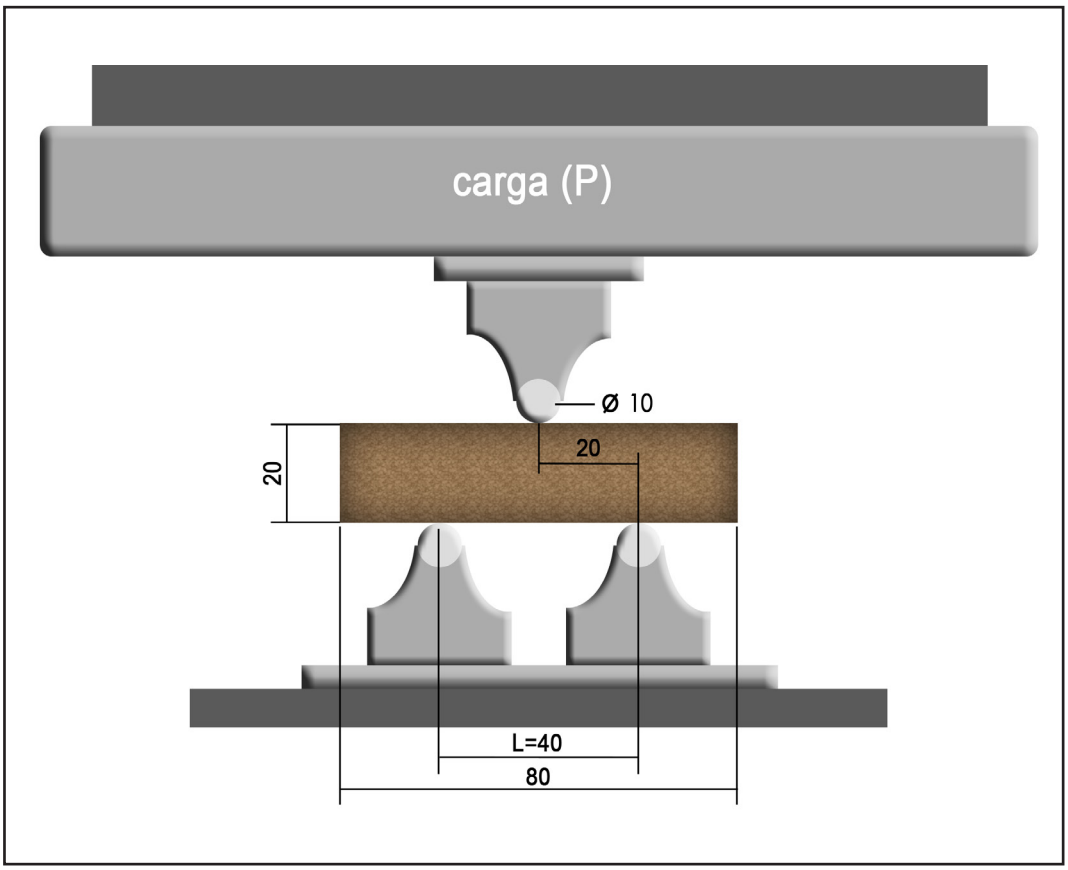


Figura 7.3. Esquema del ensayo de flexión. Las medidas especificadas vienen dadas en milímetros (mm.)

El procedimiento de este ensayo (figura 7.4) exige la ruptura de las probetas, dividiéndolas en dos mitades.

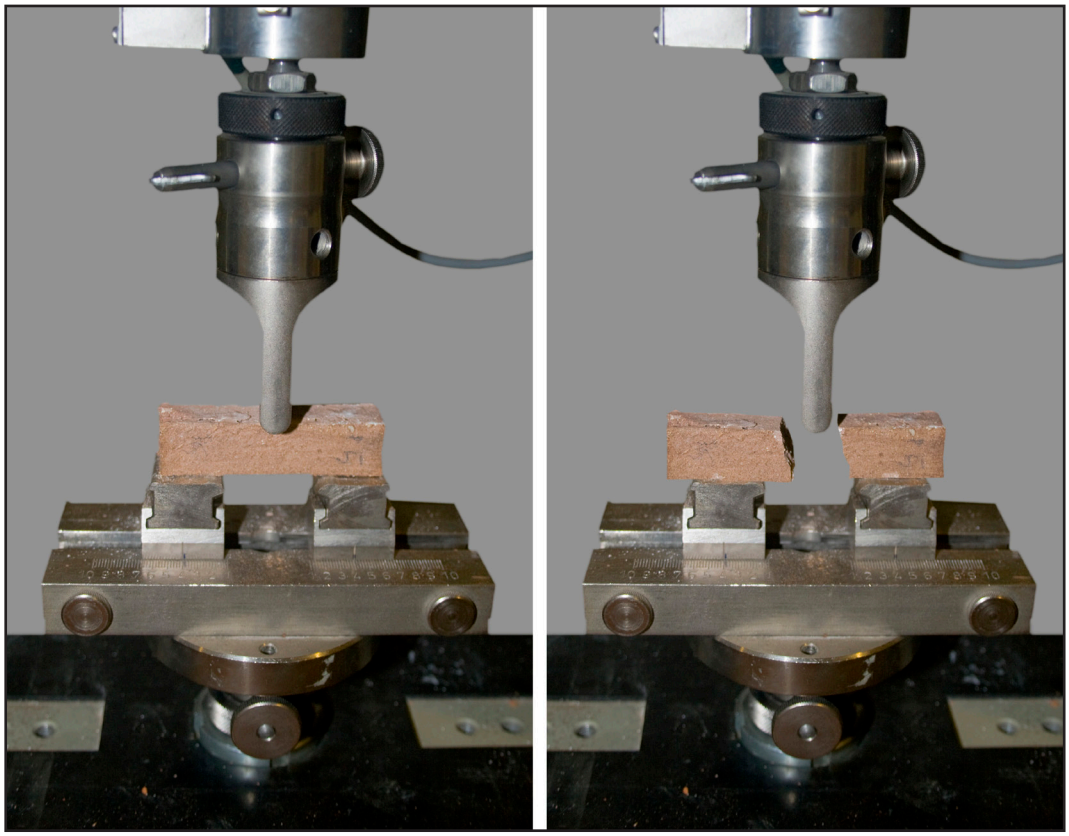


Figura 7.4. Esquema del proceso de ruptura de una probeta en el ensayo de flexión en 3 puntos, realizado con una Máquina de Ensayos Mecánicos Universales Zwick 1435, con carga máxima de 5 kN.

Para determinar la resistencia a flexión a partir de la carga máxima aplicada a la probeta cerámica, la Norma Internacional ASTM C 1161 – 02c: Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, propone utilizar la siguiente fórmula (ecuación 4.1):

$$S = \frac{3PL}{2bd^2} \qquad [7.1]$$

donde S es la resistencia máxima a flexión, P es la fuerza de carga (en N), L es la distancia entre los apoyos inferiores (en este caso 40 mm), b es el ancho de la probeta (en mm), y d es el alto de la probeta (en mm). El resultado obtenido de esta fórmula se expresa en megapascales (MPa). De cada una de las probetas se han registrado cuatro puntos de referencia intermedios previos al punto correspondiente a la fuerza máxima de ruptura, permitiendo mostrar gráficamente la tendencia de cada probeta desde el inicio de la carga hasta su módulo de ruptura.

Tras el test de flexión se han tomado imágenes de la zona de fractura de dos probetas por cada tipo y temperatura, con un Microscopio óptico USB PCE-MM200, a 10x (Figura 7.5). Este tipo de imágenes complementan los datos del ensayo y aportan un elemento visual que puede ayudar a la comprensión de los datos del ensayo, mostrando el comportamiento del material ante la fractura, como puede comprobarse en los trabajos de Salazar et al. (2005) y Pinto et al. (2005).

Se ha empleado una luz rasante para potenciar la orografía del área de fractura. En cada figura se han incluido, a modo de ejemplo del tipo de fractura, dos imágenes correspondientes a dos probetas diferentes de cada tipología de muestra. En los casos más relevantes, en los que comienzan las diferencias entre los distintos tipos de pasta, se ha rodeado con un rectángulo verde las muestras con resistencia total más elevada dentro de esa temperatura y, en el caso de no coincidencia, se ha rodeado con un recuadro naranja las pastas PAN con mayor resistencia. De igual modo, en los casos más llamativos de deformación (por contracción o expansión) de las probetas, se ha incluido un recuadro con línea discontinua roja que simularía área inicial en crudo más aproximada.

Figura 7.5. Microscopio óptico USB PCE-MM200 utilizado para la macrofotografía del área de fractura de las probetas tras el ensayo.

RESULTADOS – DISCUSIÓN

En la tabla 1 pueden observarse los valores medios del módulo de ruptura (la carga máxima soportada) de las diferentes probetas. Las figuras 7.6 y 7.7 muestran los mismos valores medios del módulo de ruptura del ensayo de flexión en 3 puntos pero organizados de manera diferente para permitir una comparación más completa. La figura 7.6 agrupa los valores organizados según la temperatura a la que han sido sometidos, y la figura 7.7 agrupa los valores según la tipología de la muestra.

Tabla 7.1. Valores medios, desvío estándar, desvío superior y desvío inferior del módulo de ruptura del ensayo de flexión en 3 puntos de todas las muestras.

MÓDULO DE RUPTURA ENSAYO FLEXIÓN					
MUESTRA	**Tª (ºC)**	**Módulo Ruptura (MPa)**	**Desv/std.**	**Desv/sup.**	**Desv/inf.**
10%	**800ºC**	0,21	0,03	0,02	0,04
	900ºC	0,44	0,06	0,10	0,08
	1000ºC	2,72	0,21	0,12	0,19
	1100ºC	10,98	1,03	1,58	1,16
	1200ºC	9,54	0,77	0,72	1,31
	1250ºC	3,58	0,19	0,24	0,28
15%	**800ºC**	0,20	0,01	0,01	0,01
	900ºC	0,39	0,08	0,06	0,12
	1000ºC	2,22	0,42	0,55	0,46
	1100ºC	10,23	0,61	0,84	0,58
	1200ºC	11,29	0,92	1,20	0,97
	1250ºC	4,97	0,83	1,13	0,82
25%	**800ºC**	0,21	0,02	0,03	0,02
	900ºC	0,37	0,03	0,03	0,02
	1000ºC	2,27	0,26	0,36	0,35
	1100ºC	9,59	1,88	2,55	0,53
	1200ºC	12,93	1,02	1,80	0,72
	1250ºC	6,82	1,26	1,65	1,71
50%	**800ºC**	0,20	0,04	0,06	0,06
	900ºC	0,37	0,12	0,19	0,14
	1000ºC	2,20	0,16	0,18	0,18
	1100ºC	9,62	1,43	1,96	1,34
	1200ºC	16,03	2,08	2,08	3,27
	1250ºC	10,43	1,47	2,28	1,11
	1300ºC	11,64	1,21	1,37	1,13
CAOLÍN	**800ºC**	1,01	0,32	0,28	0,34
	900ºC	0,98	0,14	0,08	0,16
	1000ºC	0,82	0,35	0,28	0,40
	1100ºC	2,88	0,70	0,81	0,42
	1200ºC	13,07	1,22	1,41	0,75
	1250ºC	17,10	5,49	6,01	4,75
	1300ºC	28,25	3,32	3,11	3,49
PASTA ROJA	**1000ºC**	16,49	3,10	3,79	2,76
PASTA REFRACTARIA	**1250ºC**	19,40	2,04	2,44	2,85

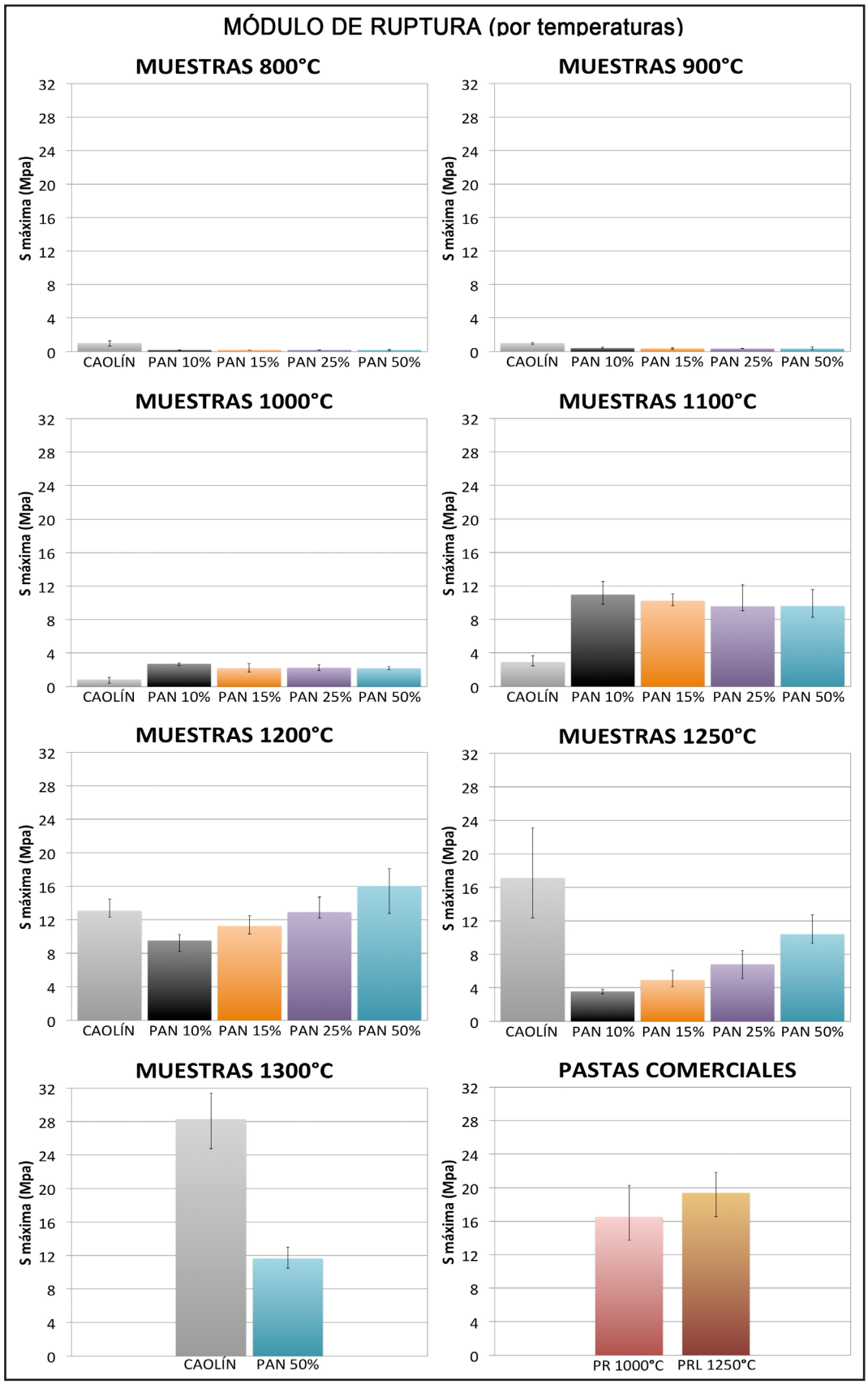


Figura 7.6. Gráfico correspondiente al valor promedio del módulo de ruptura de las muestras sometidas al ensayo de flexión en 3 puntos, organizado por temperaturas, con barra de desvío superior e inferior.

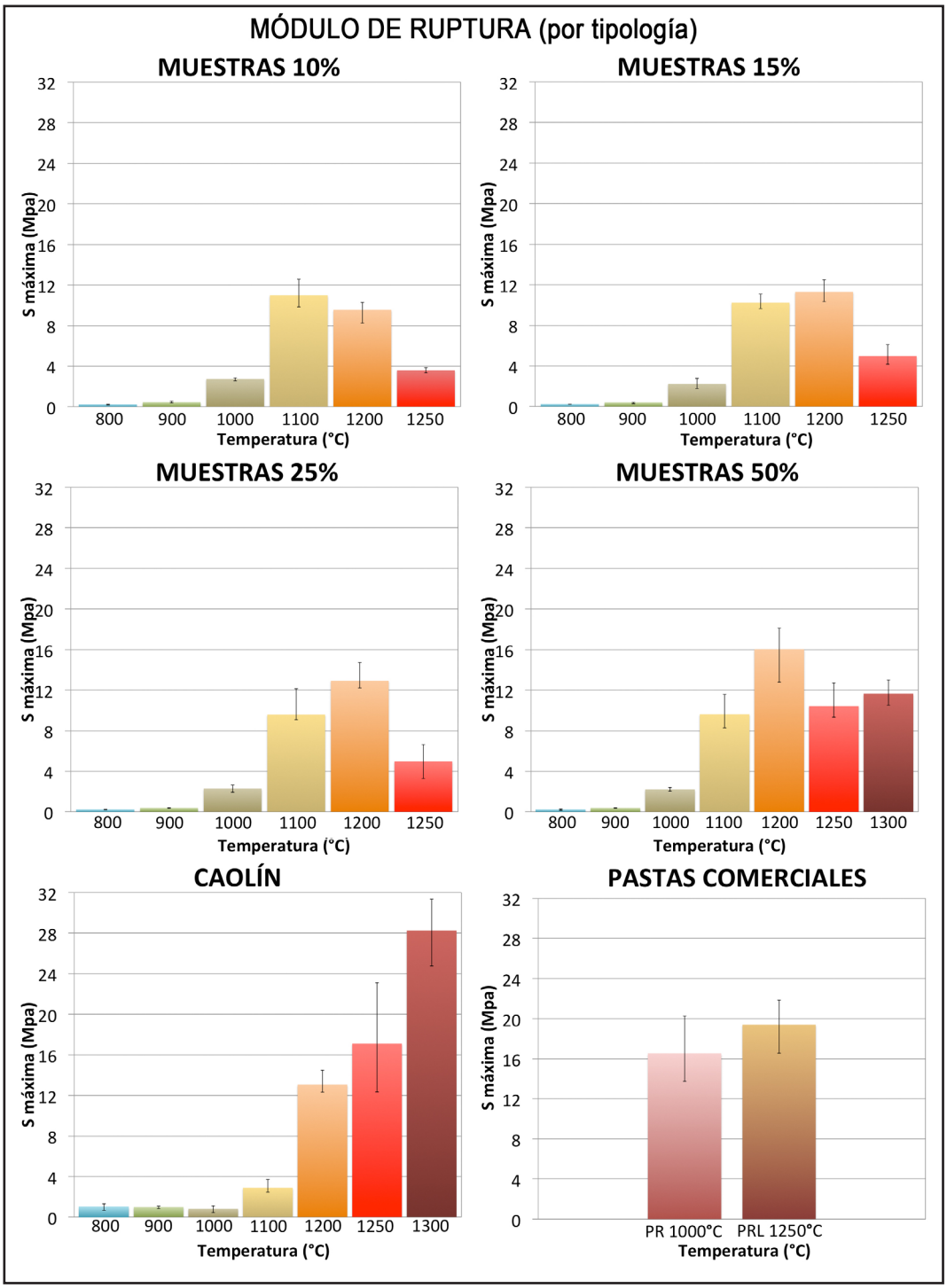


Figura 7.7. Gráfico correspondiente al valor promedio del módulo de ruptura de las muestras sometidas al ensayo de flexión en 3 puntos, organizado según tipología de la mezcla, con barra de desvío superior e inferior.

En líneas generales, a 800ºC, 900ºC y 1000ºC, estas nuevas pastas presentan unas resistencias muy bajas y bastante próximas entre sí, siendo a partir de 1100ºC cuando sus resistencias comienzan a aumentar y a diferenciarse según la composición de la muestra. Esto puede estar debido, por un lado, a que a baja temperatura, no se produce una correcta

maduración de la pasta, existiendo pocas o casi ninguna vitrificación parcial que permita cohesionar los diferentes componentes de la pasta. Además, si observamos los valores del caolín, podemos concluir que el aumento de su resistencia a flexión se incrementa cuanto mayor es la temperatura a la que ha sido sometido, alcanzando su mejor valor (28,25 MPa) a 1300ºC.

A 1000ºC, el valor más elevado, aún siendo bajo, lo obtiene la pasta al 10% de caolín (2,72 MPa), mientras que 15%, 25% y 50% obtienen unos valores algo inferiores y muy semejantes entre sí (2,22, 2,27, y 2,20 MPa respectivamente). Esta tendencia se hace más evidente a 1100ºC. A esta temperatura las resistencias de las nuevas pastas comienzan a aumentar, superando con creces los valores del caolín (2,88 MPa) a la misma temperatura. El mejor valor a 1100ºC lo obtiene la pasta al 10% de caolín (casi 11 MPa), siendo además esta temperatura el punto en el que se alcanza su resistencia tope, su valor más elevado, contrariamente a lo que ocurre con los demás tipos de muestras (15%, 25% y 50%), que obtienen su valor máximo a 1200ºC.

A 1200ºC la tendencia observada se invierte, y las pastas obtienen mejores valores cuanto mayor es su porcentaje de caolín. Los valores aumentan de forma bastante regular según se incrementa su porcentaje en caolín, desde las muestras al 10% (9,54 MPa), 15% (11,29 MPa), 25% (12,93 MPa hasta el mejor valor obtenido en las muestras al 50% (16,03 MPa). Como ya se ha comentado, salvo las muestras al 10%, que decrecen su valor a esta temperatura, todas las demás muestras aumentan el suyo, obteniendo las muestras al 15%, 25% y 50% su valor máximo de resistencia a flexión en todo el ensayo. Por su parte, a esta temperatura el caolín obtiene un valor de 13,07 MPa, prácticamente igual al de la pasta PAN al 25% y superado por la pasta PAN al 50%. El hecho de que la pasta al 50% obtenga su mejor valor a 1200ºC puede deberse a que posiblemente a esta temperatura la pasta PAN al 50% alcanza su temperatura óptima de cocción, donde la mezcla de caolín y árido encuentra un equilibrio ideal en cuanto a la adecuada vitrificación de sus componentes, sin llegar a fundir completamente ni a aumentar su porosidad desmesuradamente como ocurre a temperaturas superiores. La temperatura óptima de vitrificación del caolín es más elevada que la del árido PAN (el caolín obtiene su mejor valor a 1300ºC mientras que a esta temperatura el árido PAN funde). Por su parte, la pasta al 10% de caolín (que es un 90% árido PAN) obtiene su mejor valor a 1100ºC, lo que nos permite inferir que la mezcla compuesta por un 50% de caolín y árido PAN obtenga su mejor valor a la temperatura intermedia, esto es, 1200ºC.

A 1250ºC los valores de resistencia a flexión decrecen en todas las pastas PAN, si bien se mantiene la tendencia anterior, obteniendo valores más elevados cuanto mayor porcentaje de caolín poseen: 3,58 MPa (10%), 4,97 MPa (15%), 6,82 MPa (25%) y 10,43 MPa (50%). Además esta es la temperatura máxima soportada por las pastas al 10%, 15% y 25%, en las que, debido al efecto de la temperatura, aumenta su volumen, deformándose en cierta manera, aumentando de forma considerable tanto el número como el tamaño de poro, lo que produce la disminución de la resistencia mecánica a flexión, pese a la mayor vitrificación general de las muestras. La porosidad ejerce un efecto sustancial en la mayoría de las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos, y concretamente en la resistencia mecánica a la flexión, en el módulo de Young y en la energía de fractura, como se demuestra además en el trabajo de Sandoval e Ibáñez (2000), considerando los poros como puntos de concentración de tensiones que facilitan la fractura del material. Por su parte, a esta temperatura, el caolín sigue aumentando sus valores (17,10 MPa), superando a las pastas PAN.

A 1300ºC, la pasta PAN al 50%, la única que soporta esta temperatura sin fundir, aumenta ligeramente su resistencia con respecto a su valor a 1250ºC (11,64 MPa frente a 10,43 MPa), quizá por una mayor vitrificación en la pasta, aunque la diferencia es demasiado pequeña para ser relevante. Por su parte, el caolín alcanza su mejor valor (28,25 MPa), el valor más elevado de todas las probetas en todo el ensayo, debido a su óptima vitrificación. No obstante, se recuerda su gran contracción volumétrica conforme es sometido a altas temperaturas (cerca de un 27%).

Para establecer una rápida comparación visual de las pastas PAN frente a las pastas comerciales, en la figura 7.8 puede observarse un gráfico de mejores valores.

Con respecto a la pasta roja comercial, cocida a 1000ºC, señalar que ni las pastas PAN ni el caolín pueden competir, a esta temperatura, con las resistencias obtenidas por la misma, específicamente diseñada para obtener sus mejores valores (16,5 MPa) en este rango térmico. Sin embargo, la pasta PAN al 10% a 1100ºC ofrece un valor más o menos próximo (11 MPa), empleando no obstante 100ºC más en la maduración de la pasta. No obstante, los valores de las pastas PAN más próximos a la pasta roja comercial se han obtenido a 1200ºC, con las pastas al 15% (11,29 MPa), al 25% (12,93%) y en especial al 50%, obteniendo un valor prácticamente similar (16,03 MPa).

Con respecto a la pasta refractaria, cuya temperatura óptima de cocción son los 1250ºC, señalar que obtiene una resistencia bastante superior (19,4 MPa) a las pastas PAN sometidas a esta temperatura y ligeramente superior a la del caolín a esta temperatura (17,1 MPa). La pasta PAN con un valor más próximo es la muestra al 50% sometida a 1200ºC con un valor de 16,03 MPa. Sin embargo, se han empleado 50ºC menos para obtener este valor.

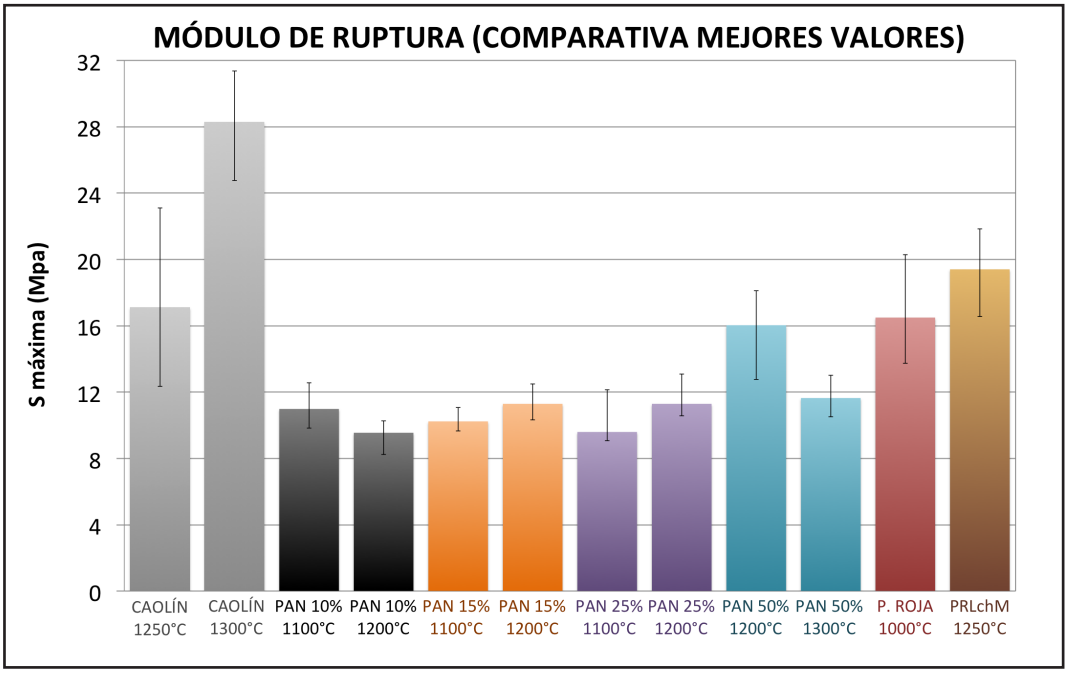


Figura 7.8. Gráfico de mejores valores promedio del módulo de ruptura de las muestras sometidas al ensayo de flexión en 3 puntos (con barra de desvío superior e inferior), incluyendo los 2 valores más altos obtenidos por las pastas PAN, el caolín y las pastas comerciales, y la temperatura a la que han obtenido dichos valores.

Las figuras 7.9 a 7.15 (gráficos de tensión de flexión frente a deformación) muestran el comportamiento de todas las probetas en el ensayo de flexión hasta su fractura. Para la elaboración de estos gráficos se tomaron durante el ensayo cuatro puntos de referencia intermedios, además del punto máximo correspondiente al del módulo de ruptura. La escala de los gráficos está determinada por los valores máximos obtenidos en cada uno de los ejes por las muestras. En el caso de las muestras con valores muy bajos, se incluye en cada gráfico un pequeño inset que permite clarificar algo más su comportamiento. La escala de los inset también es igual para todos los casos, con el fin de facilitar su comparación de forma visual.

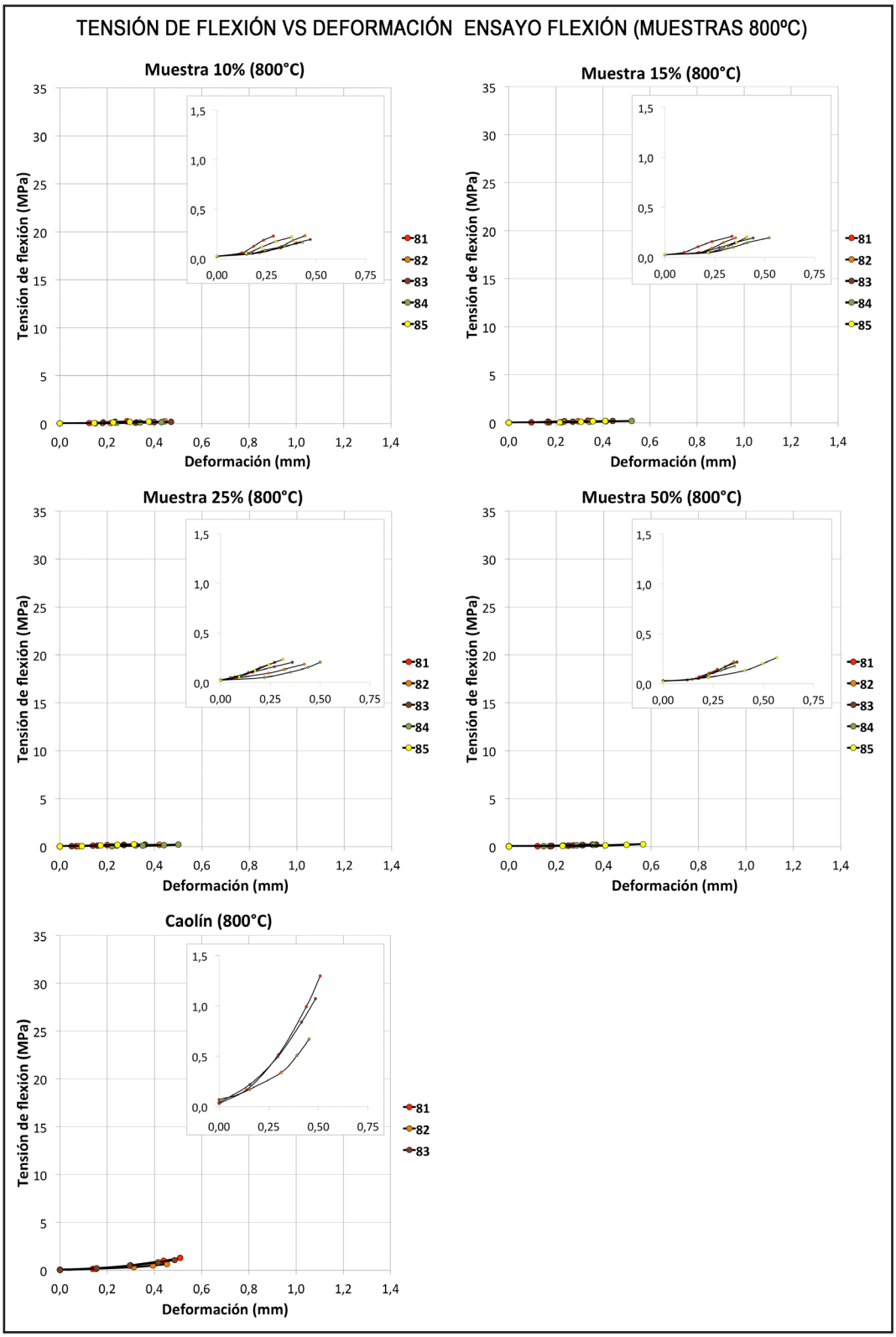


Figura 7.9. Curvas de tensión de flexión-deformación de las muestras sometidas a 800ºC (5 muestras de cada una de las pastas PAN y 3 muestras de caolín). En la leyenda de los gráficos, el primer dígito corresponde a la temperatura de horneado (8 de 800ºC) y el segundo dígito identifica el número de la muestra.

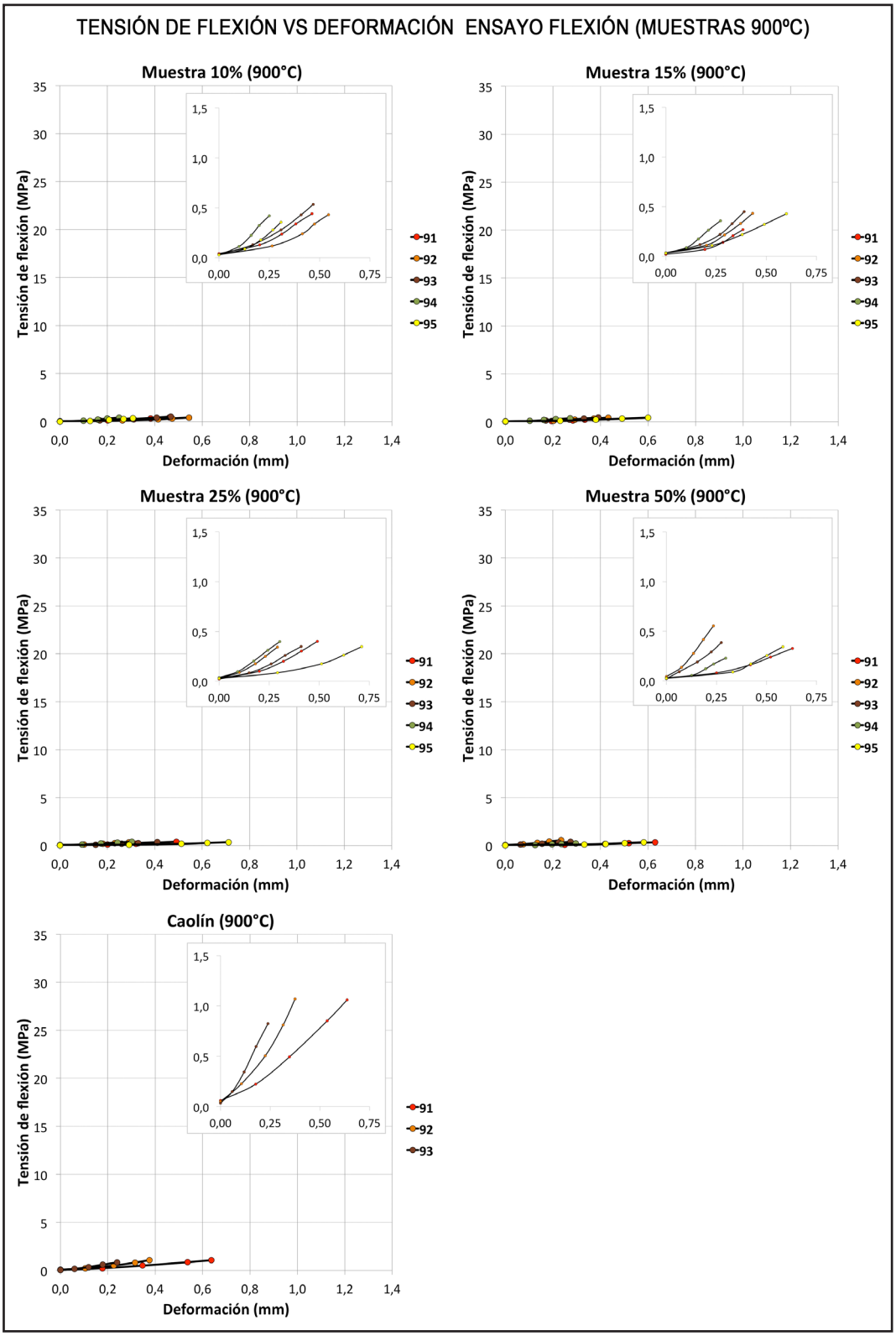


Figura 7.10. Curvas de tensión de flexión-deformación de las muestras sometidas a 900ºC (5 muestras de cada una de las pastas PAN y 3 muestras de caolín). En la leyenda de los gráficos, el primer dígito corresponde a la temperatura de horneado (9 de 900ºC) y el segundo dígito identifica el número de la muestra.

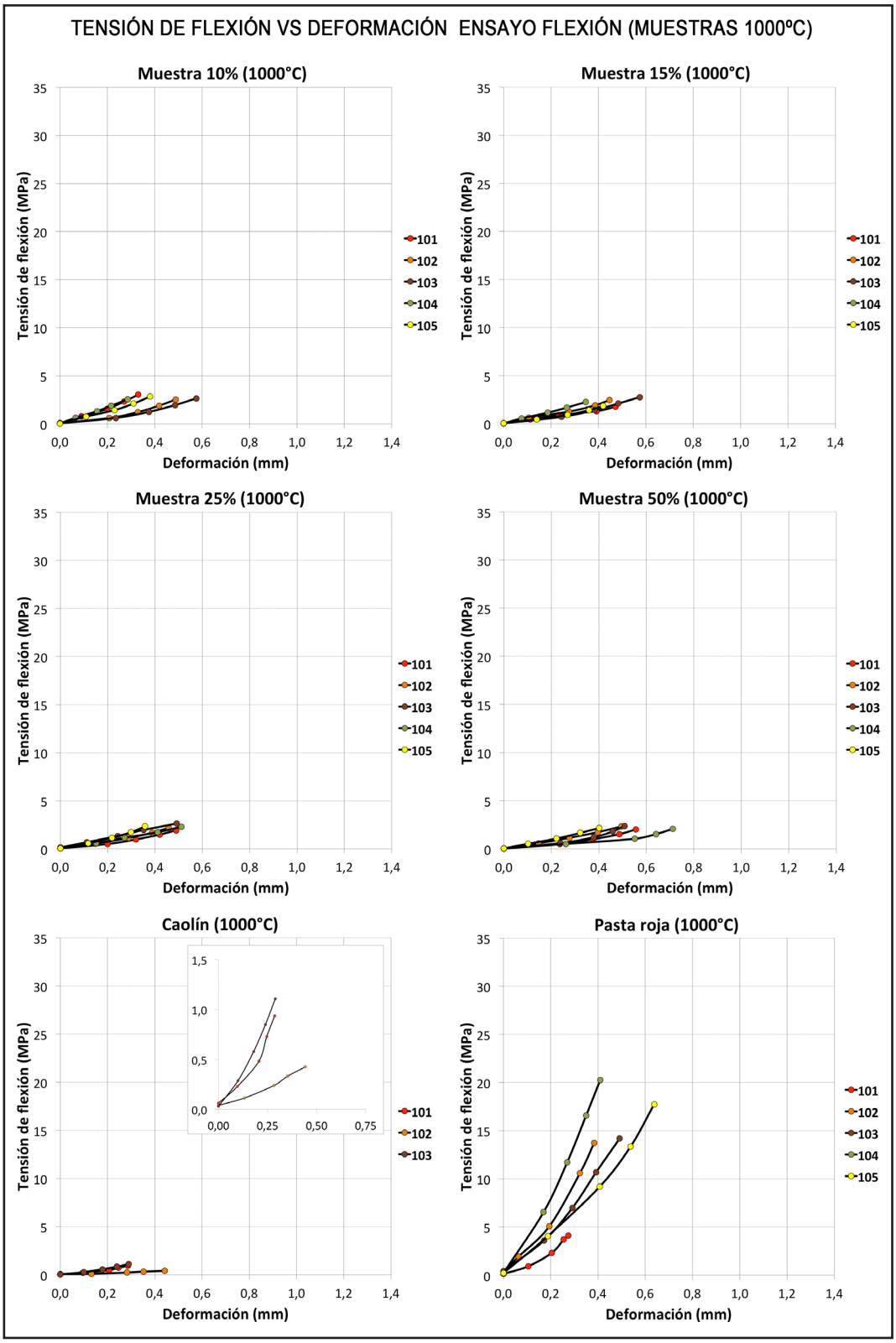


Figura 7.11. Curvas de tensión de flexión-deformación de las muestras sometidas a 1000ºC (5 muestras de cada una de las pastas PAN y la pasta roja comercial, y 3 muestras de caolín). En la leyenda de los gráficos, los 2 primeros dígitos corresponden a la temperatura de horneado (10 de 1000ºC) y el tercer dígito identifica el número de la muestra.

En la figura 7.9, gráfico correspondiente al comportamiento de las muestras horneadas a 800ºC, podemos observar que todas las pastas PAN (al 10%, 15%, 25% y 50%) presentan un comportamiento similar, con valores muy bajos, ya que se trata de pastas porosas que no han alcanzado su temperatura óptima de maduración. Además presentan ligera heterogeneidad entre las muestras de cada uno de los tipos. Si observamos los inset, muestran, en general, un comportamiento plastoelástico, admitiendo una ligera deformación en los momentos iniciales de la carga, posiblemente motivada por la compactación inicial de los poros. En términos de fragilidad/ductilidad, la ruptura de las muestras es de carácter frágil.

Los gráficos de las muestras horneadas a 900ºC (figura 7.10) son análogos al de las muestras sometidas a 800ºC, comportándose los diferentes tipos de pasta PAN de manera bastante similar entre ellos, destacando una mayor heterogeneidad general entre las muestras de una misma tipología.

En la figura 7.11, gráfico correspondiente a las muestras horneadas a 1000ºC sometidas al ensayo de flexión, observamos mayor homogeneidad general entre las pastas PAN, en especial las muestras al 15% y al 25%, con una tendencia plastoelástica. Mayor heterogeneidad se produce entre las muestras de caolín (con resistencia bastante baja) y las muestras de la pasta roja comercial, aunque estas últimas muestran un claro comportamiento elástico con fractura frágil. El hecho de que una pasta comercial presente ciertas heterogeneidades en cuanto al comportamiento de diferentes muestras puede estar marcado por la propia confección de las probetas y el mayor o menor número y tamaño de poros que contenga la muestra. Incluso el proceso de horneado puede influir en este aspecto, dependiendo si la probeta ha estado colocada en el horno más cerca de las resistencias, recibiendo calor de forma más directa, o si ha estado más “protegida” por otras piezas a su alrededor. Pequeñas variaciones en este sentido harán que tanto el módulo de ruptura como su tendencia puedan sufrir ligeras variaciones. Además cierta heterogeneidad en el comportamiento a fractura es algo intrínseco y propio de los materiales cerámicos, como se fundamenta en la literatura sobre material cerámico: “Al efectuar pruebas mecánicas idénticas en diversas muestras de determinado material cerámico se obtendrá una variación considerable en lo respecta a esfuerzos de fractura” (Anderson, 2002).

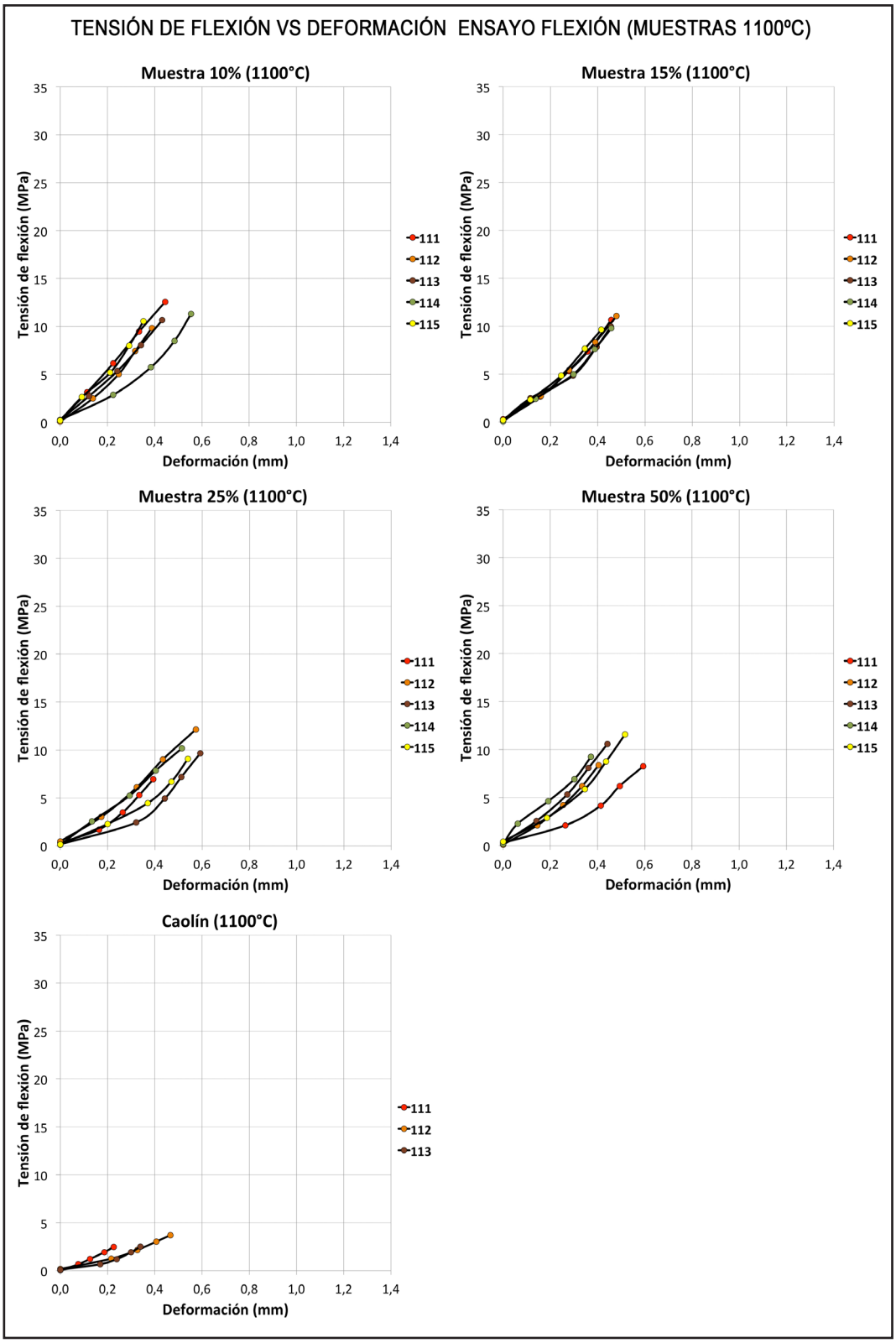


Figura 7.12. Curvas de tensión de flexión-deformación de las muestras sometidas a 1100ºC (5 muestras de cada una de las pastas PAN y 3 muestras de caolín). En la leyenda de los gráficos, los 2 primeros dígitos corresponden a la temperatura de horneado (11 de 1100ºC) y el tercer dígito identifica el número de la muestra.

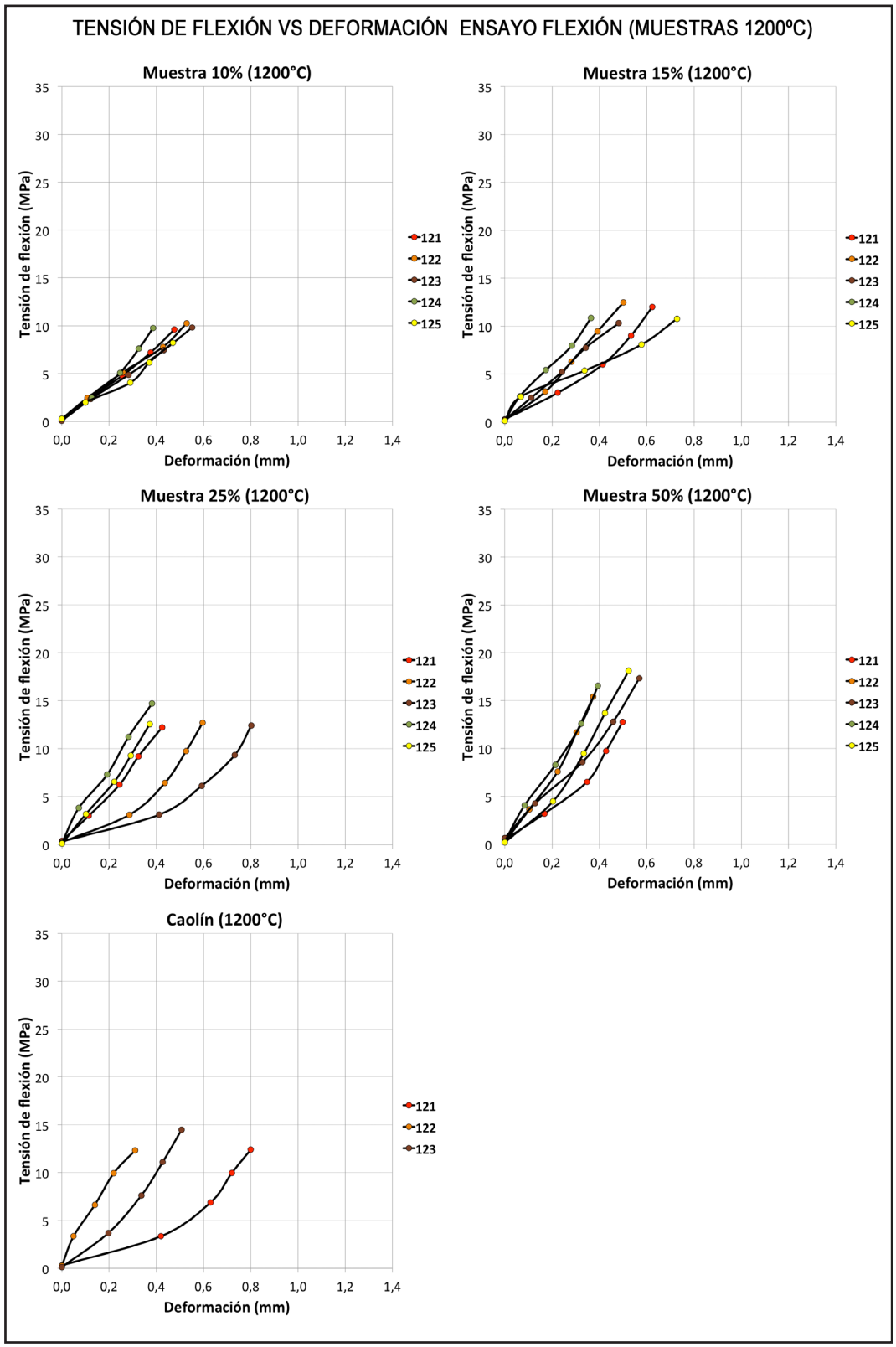


Figura 7.13. Curvas de tensión de flexión-deformación de las muestras sometidas a 1200ºC (5 muestras de cada una de las pastas PAN y 3 muestras de caolín). En la leyenda de los gráficos, los 2 primeros dígitos corresponden a la temperatura de horneado (12 de 1200ºC) y el tercer dígito identifica el número de la muestra.

Por su parte, las muestras PAN horneadas a 1100ºC (figura 7.12) obtienen valores de resistencia significativamente más altos, presentando, en general, un comportamiento elástico más o menos similar unas respecto a otras, resultando las muestras al 15% las que presentan una tendencia en las curvas más homogénea, dentro de un nivel general de homogeneidad bastante aceptable. En algunos casos, como en las muestras al 10% y al 50%, cuatro de cinco probetas poseen una curva bastante próxima. El hecho de que una sola probeta muestre un comportamiento ligeramente diferente puede estar debido a ligeras variaciones en su confección, pudiendo poseer un porcentaje de poros o desperfectos mayor o menor, o una distribución algo diferente de los mismos. El caolín mantiene un comportamiento más plastoelástico y con ligera heterogeneidad en sus curvas.

A 1200ºC (figura 7.13) comienzan a producirse diferencias más significativas entre las diferentes pastas PAN, mostrando una tendencia generalmente elástica, especialmente las muestras al 50%, que obtienen las mayores resistencias de todas las pastas PAN. Tanto las muestras al 50% como las muestras al 10%, aunque con pequeñas diferencias, guardan mayor homogeneidad en las curvas que las muestras al 15% y al 25%. En éstas últimas la heterogeneidad es mayor, y alguna de las probetas muestran curvas de tendencia más bien plastoelástica. Este comportamiento más heterogéneo se da de igual manera en las muestras de caolín, que se comportan de manera bastante dispar, describiendo curvas claramente elásticas y otras de carácter más plastoelástico.

Por otro lado, a 1250ºC (figura 7.14) aumenta la heterogeneidad en el comportamiento entre los diferentes tipos de pasta PAN. Esto se debe a que en las pastas al 10%, 15% y 25% a esta temperatura se alcanza el límite al que pueden ser horneadas sin fundir, aumentando su volumen y su porosidad, lo que provoca la disminución de su resistencia, volviendo a describir curvas más bien plastoelásticas, pese a su alto nivel de vitrificación. Este comportamiento ligeramente plastoelástico puede deberse a la porosidad, produciéndose un reacomodo de los poros al sufrir la carga de la máquina en los primeros compases de la prueba, alargando por tanto su deformación (son las muestras con mayor deformación general frente a la tensión de flexión) antes de alcanzar el módulo de ruptura. Sin embargo, si comparamos el comportamiento de las pastas PAN con el del caolín puro o con la pasta comercial refractaria, se puede observar que éstas muestran curvas con mayor heterogeneidad. En el caso de la pasta refractaria comercial puede deberse a que, al ser una pasta chamotada (es decir, posee pequeños granos de pasta ya cocida y triturada), las diferencias en la distribución de la chamota durante el proceso de fabricación de la pro-

beta, puede provocar diferentes comportamientos a la hora de soportar la tensión de flexión.

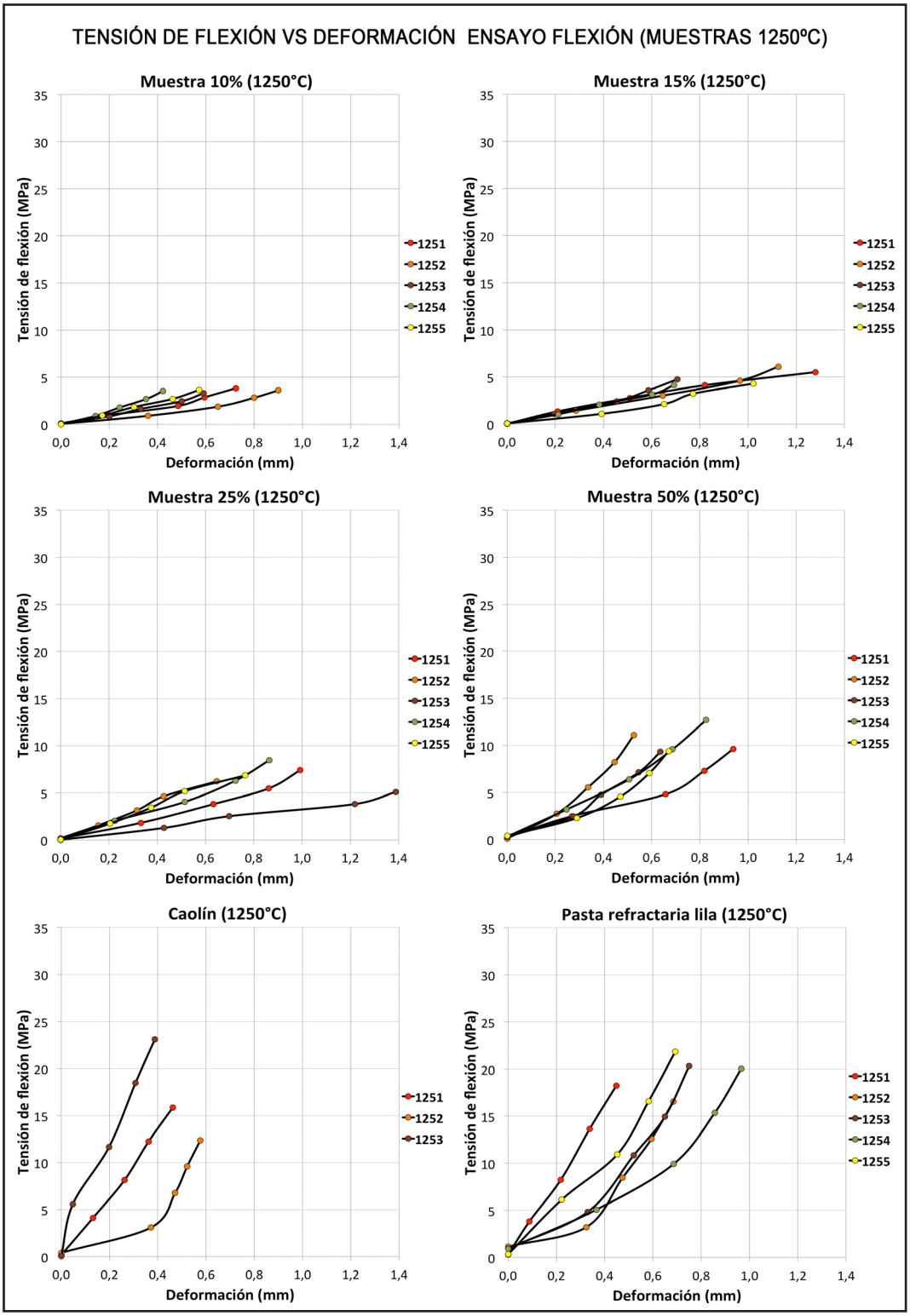


Figura 7.14. Curvas de tensión de flexión-deformación de las muestras sometidas a 1250ºC (5 muestras de cada una de las pastas PAN y la pasta refractaria comercial, y 3 muestras de caolín). En la leyenda de los gráficos, los 3 primeros dígitos corresponden a la temperatura de horneado (125 de 1250ºC) y el cuarto dígito identifica el número de la muestra.

A 1300ºC (figura 7.15), las muestras al 50% (única pasta PAN que soporta esta temperatura sin fundir, debido a su mayor porcentaje de caolín), curiosamente muestran un comportamiento elástico más homogéneo que las sometidas a 1250ºC, con menor deformación, posiblemente debido a una mayor vitrificación. Las muestras de caolín alcanzan su mayor resistencia, con un comportamiento claramente elástico, con poca deformación antes de su ruptura ya que obtienen a esta temperatura su nivel óptimo de vitrificación.

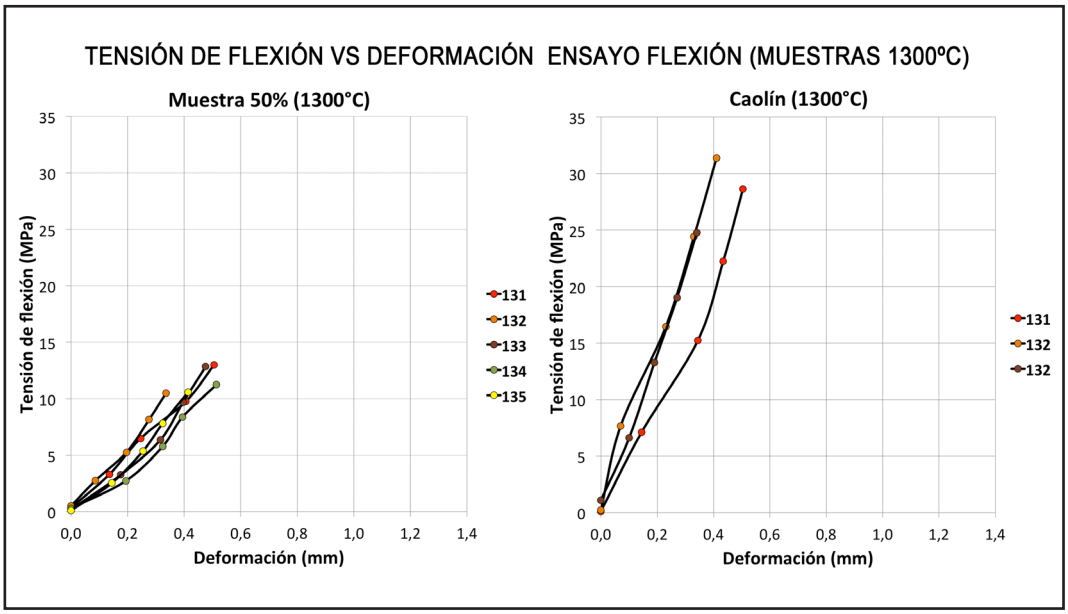


Figura 7.15. Curvas de tensión de flexión-deformación de las muestras sometidas a 1300ºC (5 muestras de cada una de las pastas PAN y 3 muestras de caolín). En la leyenda de los gráficos, los 2 primeros dígitos corresponden a la temperatura de horneado (13 de 1300ºC) y el tercer dígito identifica el número de la muestra.

Por otro lado, en las figuras 7.16 a 7.22 se pueden observar las imágenes de la sección de la fractura de las probetas provocada por este ensayo.

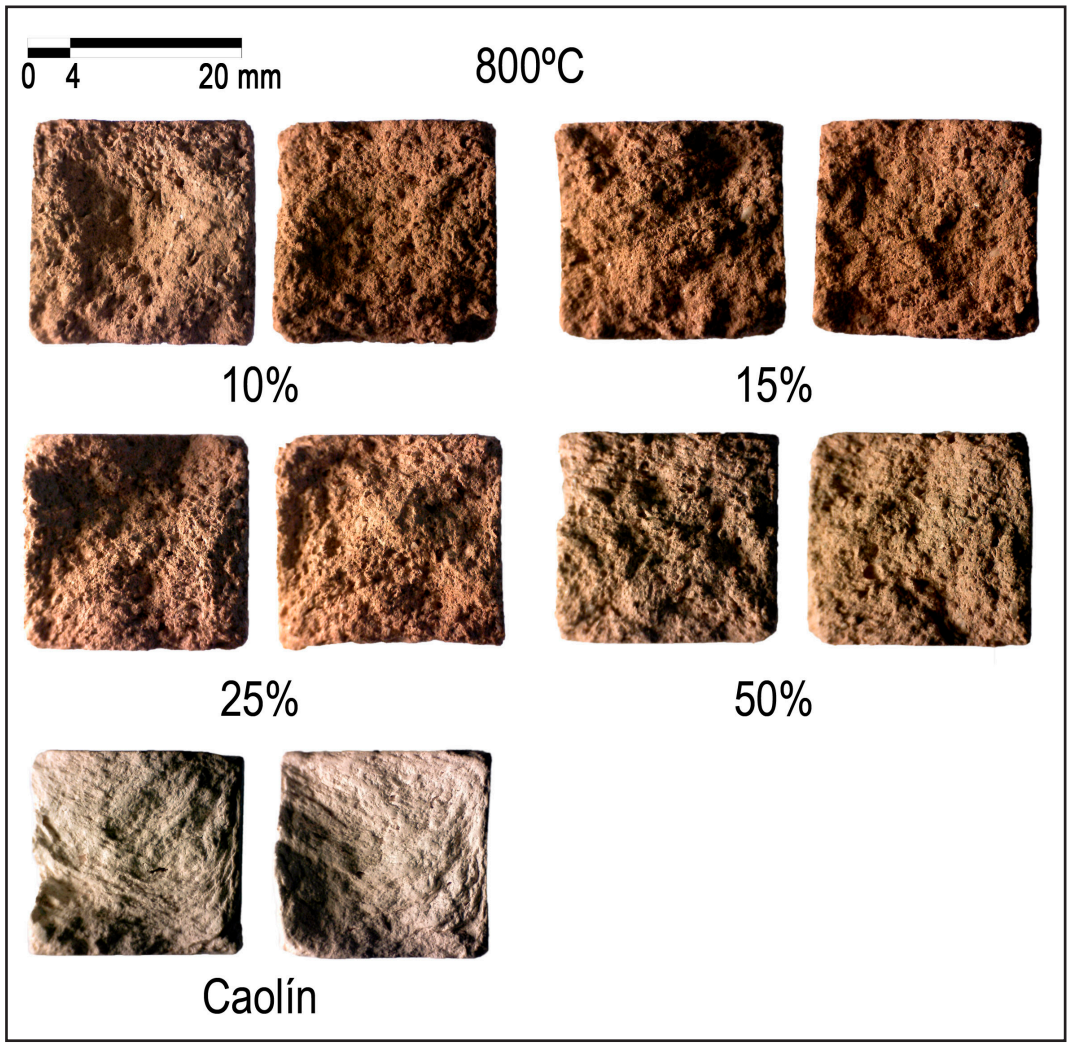


Figura 7.16. Imagen de microscopio óptico de la sección frontal de fractura de las muestras sometidas a 800ºC durante el ensayo de flexión. Se muestra la fractura de 2 probetas diferentes por cada tipo pasta.

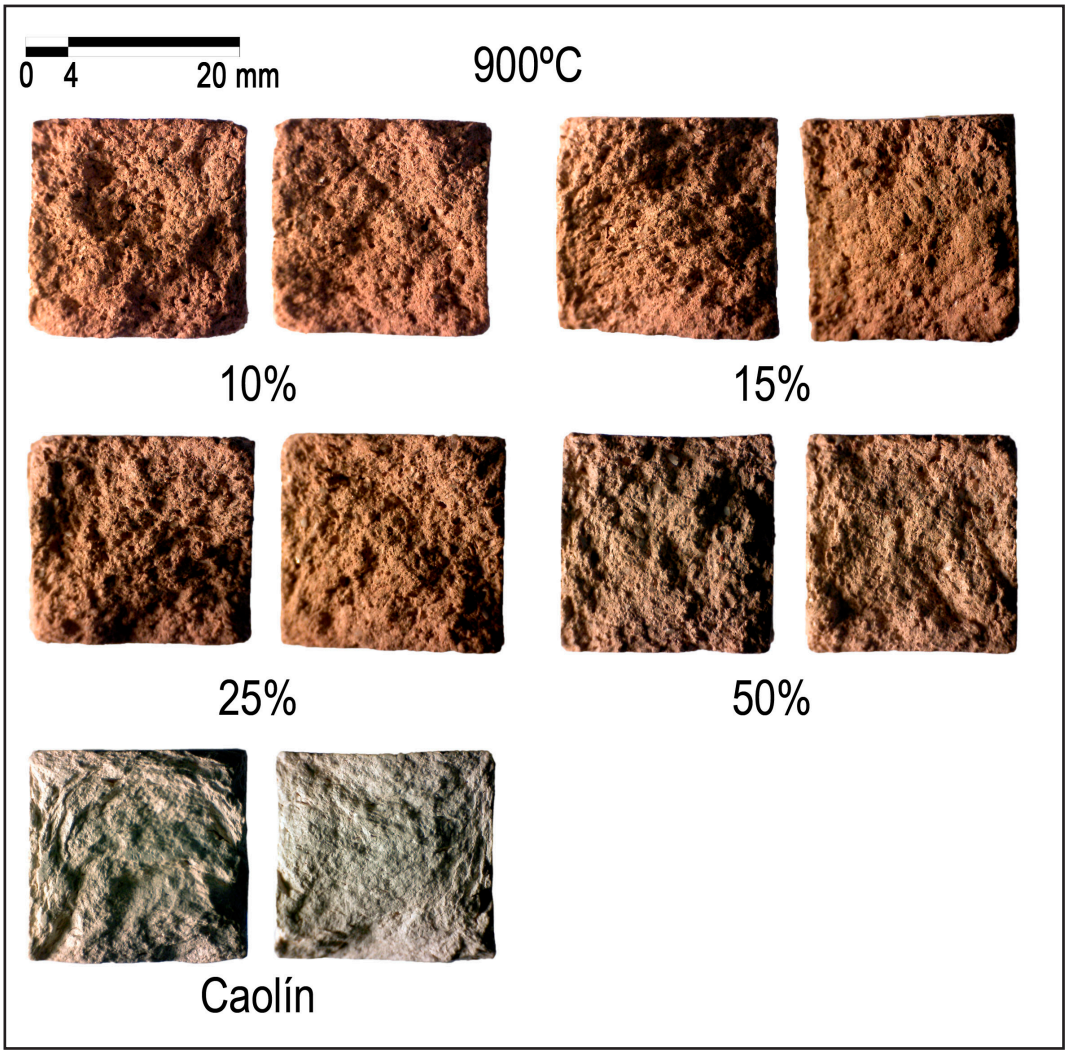


Figura 7.17. Imagen de microscopio óptico d de la sección frontal de fractura de las muestras sometidas a 900ºC durante el ensayo de flexión. Se muestra la fractura de 2 probetas diferentes por cada tipo pasta.

En las figuras 7.16 y 7.17 pueden observarse las secciones de fractura de las muestras sometidas a 800ºC y 900ºC, respectivamente, de morfología muy similar entre los diferentes tipos de muestras, con fracturas irregulares y heterogéneas de poca angulosidad, con predominio de una superficie grumosa de cantos y picos redondeados, propias de pastas cerámicas porosas subcocidas, que no han alcanzado su temperatura óptima de vitrificación. Se muestran ligeramente más compactadas las muestras de caolín, debido a su granulometría más fina.

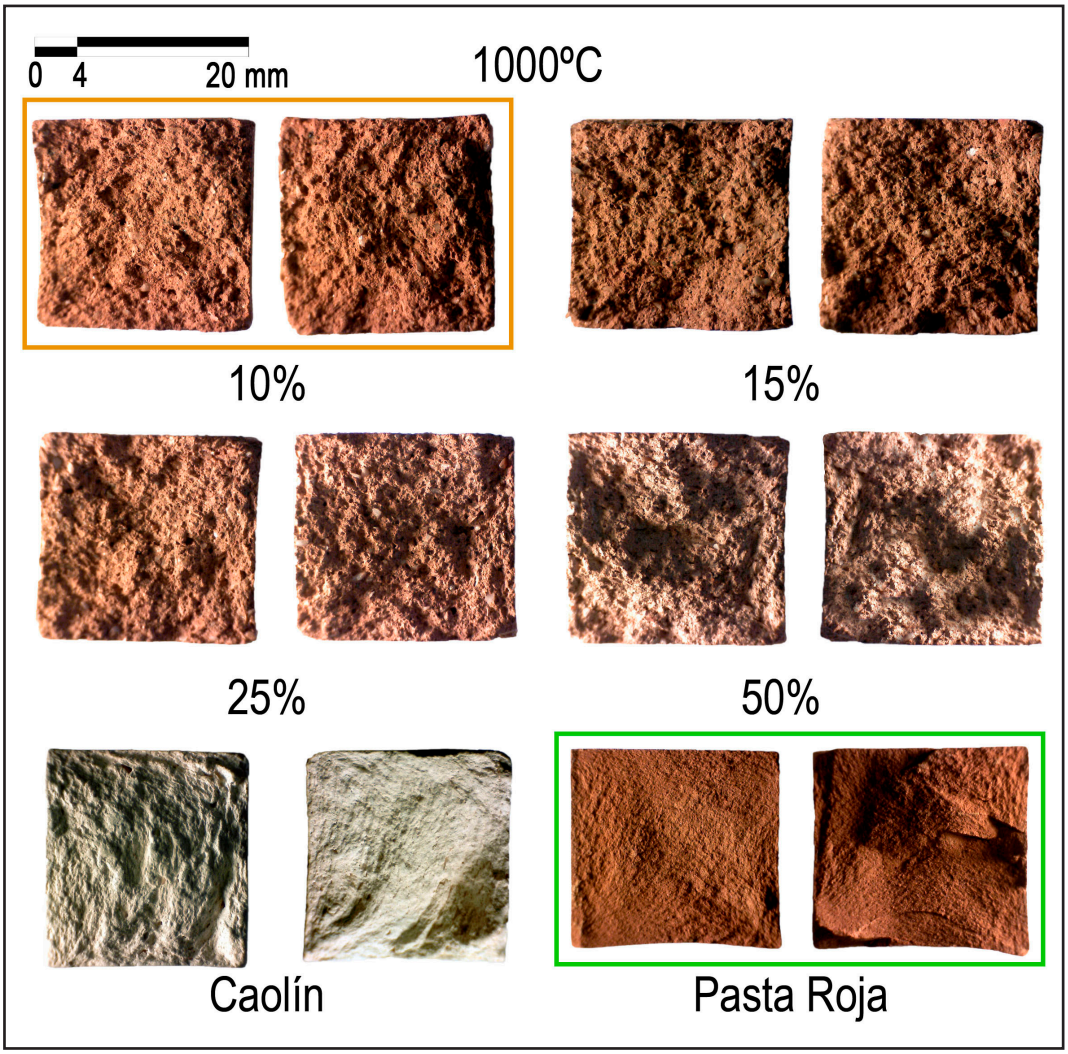


Figura 7.18. Imagen de microscopio óptico de la sección frontal de fractura de las muestras sometidas a 1000ºC durante el ensayo de flexión. Se muestra la fractura de 2 probetas diferentes por cada tipo pasta. El recuadro verde muestra la pasta con resistencia más elevada de todas y el recuadro naranja la pasta PAN con resistencia más elevada.

Por su parte, las muestras sometidas a 1000ºC (figura 7.18) comienzan a mostrar, en general, una fractura algo más angulosa, aunque con predominio aún de superficie más o menos redondeada, con excepción de la pasta roja comercial, que muestra una fractura con ángulos más marcados, propia de una pasta de baja temperatura que ha alcanzado su punto óptimo de madurez en el horno, su temperatura adecuada de cocción. Además se observa un mayor grado de compactación en esta muestra, con una fractura de carácter más regular y uniforme.

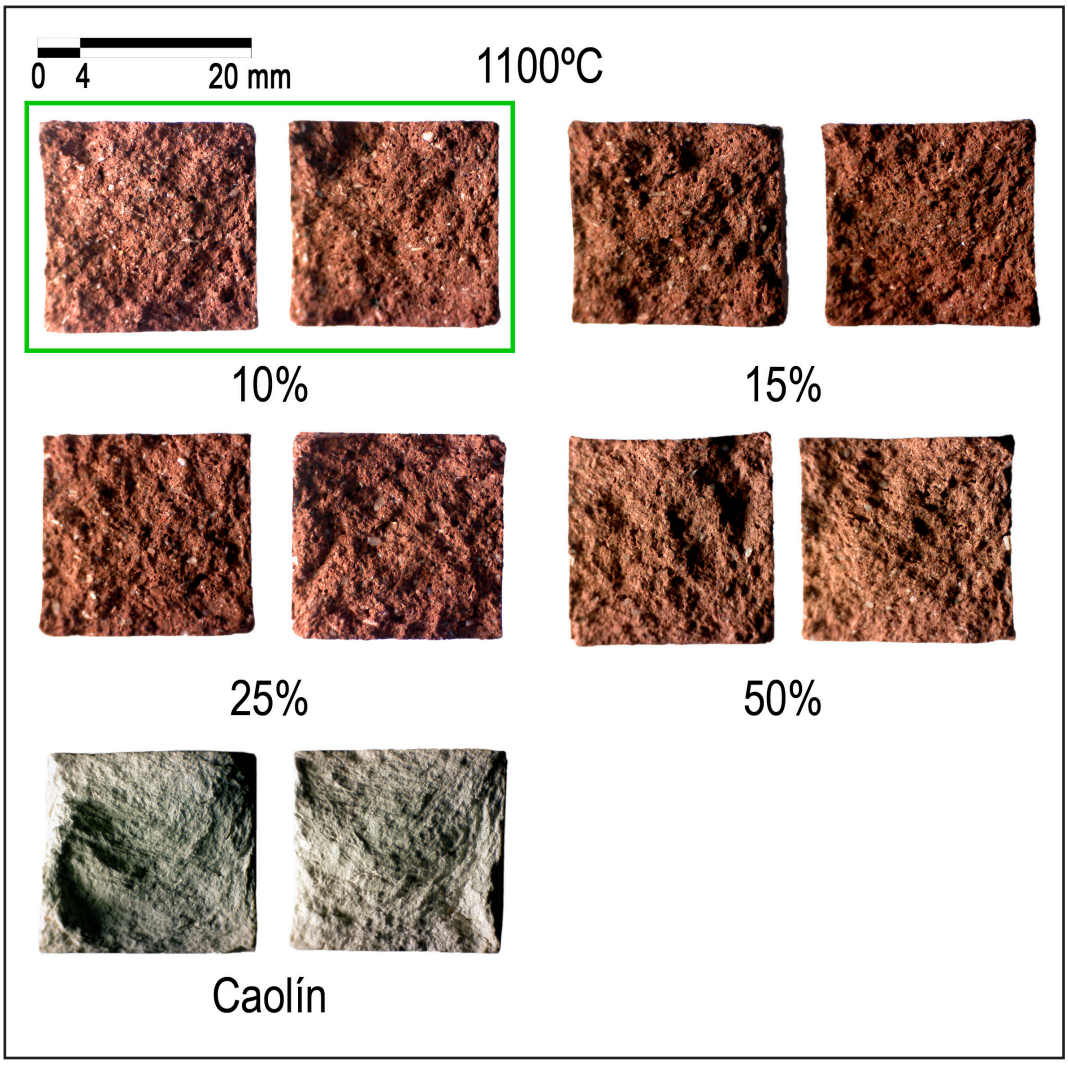


Figura 7.19. Imagen de microscopio óptico de la sección frontal de fractura de las muestras sometidas a 1100ºC durante el ensayo de flexión. Se muestra la fractura de 2 probetas diferentes por cada tipo pasta. El recuadro verde muestra la pasta con resistencia más elevada de todas.

A 1100ºC (figura 7.19), se observan, en general, superficies de fracturas algo más regulares, con una angulosidad mayor, especialmente en las muestras con poco porcentaje de caolín, como la muestra PAN al 10%, que alcanza a esta temperatura sus valores más elevados. El caolín, que hasta 1200ºC no empieza a mostrar resistencias mayores, presenta una superfice bastante similar a las muestras anteriores sometidas a menor temperatura.

Como puede observarse en la figura 7.20, las diferencias se acrecientan a 1200ºC, aunque todas muestran una ruptura mucho más regular y angulosa, propia de pastas con un nivel más alto de vitrificación. Las pastas al 10%, 15%, y 25%, comienzan su expansión volumétrica, lo que se traduce en un incremento de poros y vacuolas, produciéndose a su vez

un redondeamiento de sus cantos y esquinas, mientras que la pasta PAN al 50% y el caolín contraen con respecto a su área inicial en crudo, obteniendo un área de fractura bastante uniforme que muestra su compacidad (el caolín muestra una fractura concoidea). La pasta al 50% obtiene aquí su valor más elevado en todo el ensayo, ya que alcanza su equilibrio entre composición y temperatura. Estas imágenes corroboran los datos obtenidos durante el ensayo, tanto a nivel de resistencia máxima a flexión (módulo de ruptura) como a nivel de comportamiento de las probetas durante el ensayo (curvas de tensión de flexión frente a la deformación).

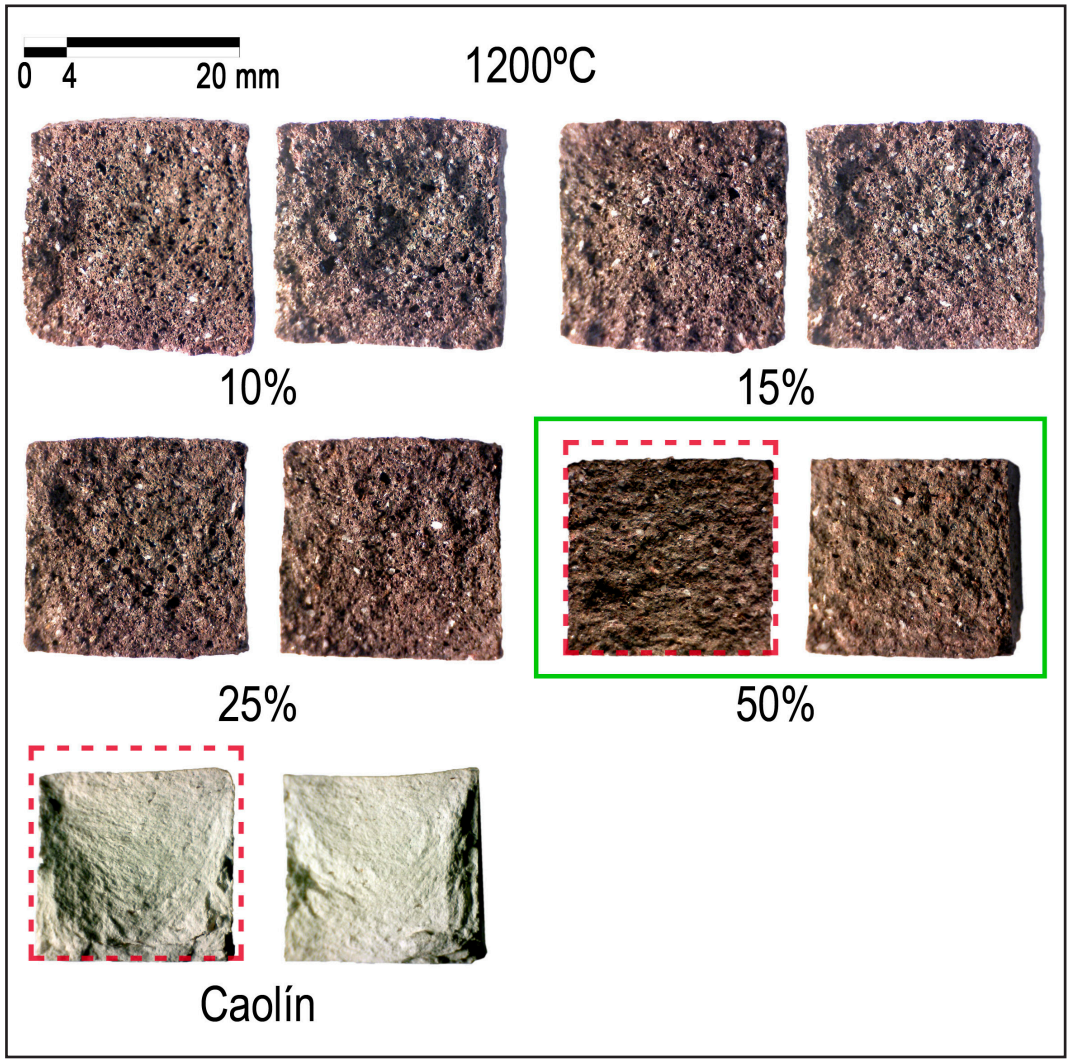


Figura 7.20. Imagen de microscopio óptico de la sección frontal de fractura de las muestras sometidas a 1200ºC durante el ensayo de flexión. Se muestra la fractura de 2 probetas diferentes por cada tipo pasta. El recuadro verde muestra la pasta con resistencia más elevada de todas. El recuadro rojo discontinuo señala el área en crudo de las probetas, evidenciando su contracción tras la cocción.

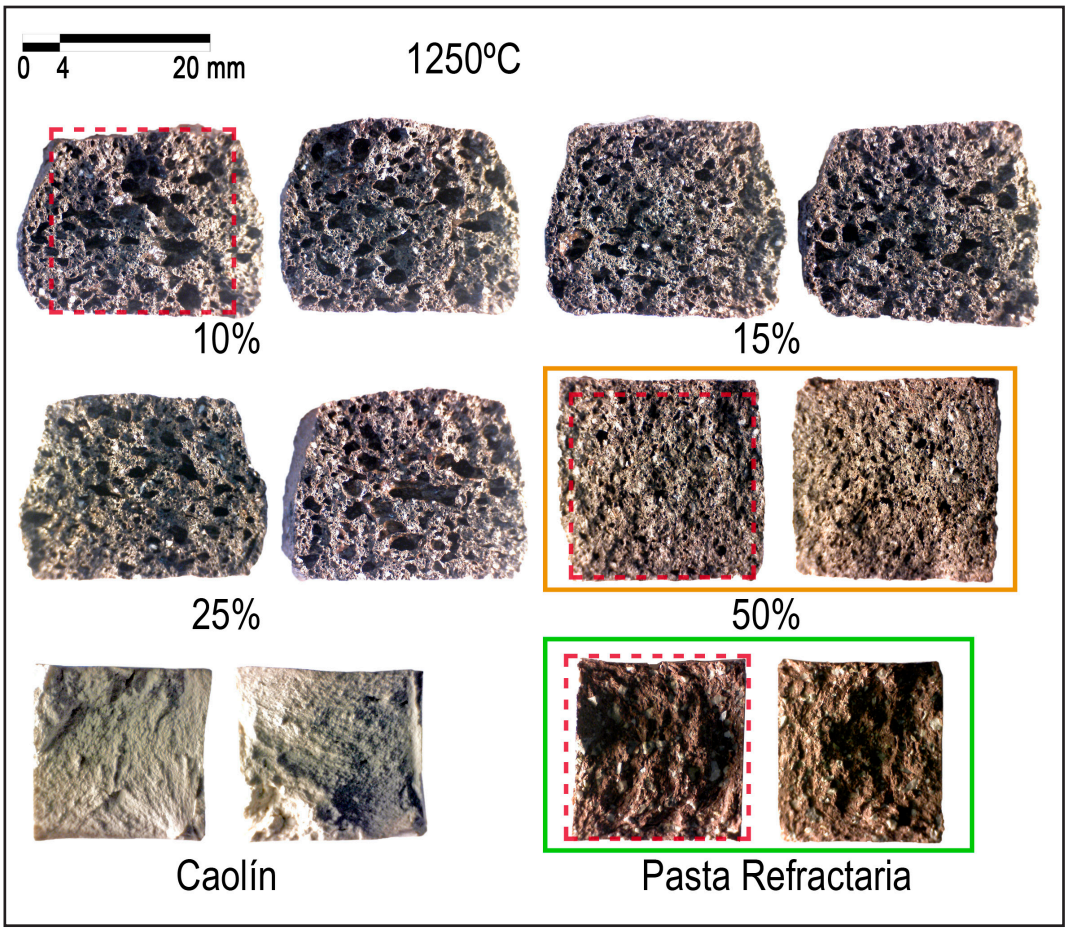


Figura 7.21. Imagen de microscopio óptico de la sección frontal de fractura de las muestras sometidas a 1250ºC durante el ensayo de flexión. Se muestra la fractura de 2 probetas diferentes por cada tipo pasta. El recuadro verde muestra la pasta con resistencia más elevada de todas y el recuadro naranja la pasta PAN con resistencia más elevada. El recuadro rojo discontinuo señala el área en crudo de las probetas, evidenciando su contracción o expansión tras la cocción.

Por su parte, esta tendencia expansiva se acrecienta a 1250ºC (figura 7.21). Se observa una deformación evidente de la sección de fractura (en especial en las muestras al 10%, 15% y 25%, temperatura máxima que soportan sin fundir), con cierto achatamiento y abombado lateral. El tamaño de poros aumenta de modo bastante considerable. La pasta PAN al 50% comienza su ligera expansión, aumentando su porosidad y vacuolas. Por otra parte, el caolín y la pasta refractaria comercial muestran una compacidad bastante evidente, con una fractura concoidea, angulosa y vítrea.

Finalmente, a 1300ºC (figura 7.22), la pasta PAN al 50% aumenta su deformación en los bordes exteriores y su número y tamaño de poros y vacuolas, sin llegar a los extremos de las muestras al 10%, 15% y 25% a 1250ºC. Por su parte el caolín contrae de forma considerable, alcanzando su grado máximo de vitrificación como muestra su fractura concoidea, regular y vítrea.

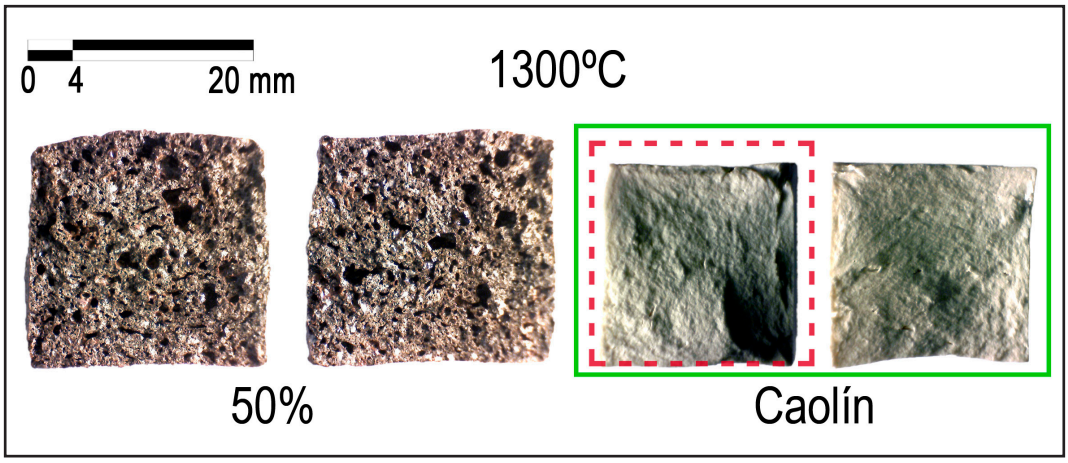


Figura 7.22. Imagen de microscopio óptico de la sección frontal de fractura de las muestras sometidas a 1300ºC durante el ensayo de flexión. Se muestra la fractura de 2 probetas diferentes por cada tipo pasta. El recuadro verde muestra la pasta con resistencia más elevada de todas. El recuadro rojo discontinuo señala el área en crudo de las probetas, evidenciando su contracción tras la cocción.

CONCLUSIONES DEL ENSAYO

En primer lugar, desde los 800ºC a los 1000ºC, la resistencia a flexión de las pastas PAN es bastante baja, obteniendo mejores resultados las que menos porcentaje de caolín poseen. Manteniendo esta tendencia de mejor valor cuanto menos caolín posee la mezcla, la resistencia aumenta considerablemente a 1100ºC (especialmente al 10%, que obtiene su mejor valor).

Por el contrario, esta tendencia se invierte a partir de 1200ºC, temperatura a la que el caolín comienza a desarrollar unas resistencias más elevadas. A partir de esta temperatura las pastas PAN aumentan su resistencia cuanto mayor es su proporción de caolín. Las pastas al 15%, 25% y al 50% obtienen sus mejores valores a esta temperatura.

A partir de 1250ºC, la expansión volumétrica de las pastas PAN provocada por el aumento de vacuolas que generan una gran porosidad (como puede comprobarse en las imágenes de fractura), hace que sus resistencias a flexión comiencen a disminuir, pese a su mayor grado de vitrificación.

Con respecto a su comparación con las pastas comerciales, tanto la pasta al 10% a 1100ºC como las pastas al 15% y 25% a 1200ºC, obtienen valores, si bien algo inferiores, que pueden entrar en competencia con los valores de las comerciales, teniendo siempre en consideración las diferencias de temperatura a las que deben ser sometidas. Por su parte, la pasta PAN al 50% a 1200ºC sí que obtiene un valor en este ensayo plenamente competitivo con las pastas comerciales.

Con respecto a su deformación frente a la tensión de flexión, señalar una diferencia: en las pastas PAN al 10% y al 50%, los comportamientos más homogéneos en cuanto a recorrido de la curva en el gráfico, corresponden en general a los valores de resistencia más altos; esto es, en el caso de las muestras al 10%, a 1100ºC y, en las muestras al 50%, a 1200ºC. Sin embargo, en las muestras al 15% y al 25%, los comportamientos más homogéneos se producen a 1100ºC, mientras que los valores máximos de resistencia se alcanzan a 1200ºC, si bien la diferencia entre la resistencia máxima que obtienen estas muestras a 1100ºC y a 1200ºC no es muy significativa.

Finalmente, a modo de resumen visual de los resultados del ensayo, se incluye un gráfico (figura 7.23) en el que se puede observar de forma ordenada, un ranking con los rendimientos de las diferentes pastas sometidas a este ensayo, situándose en cabeza aquellas pastas cuya resistencia a flexión ha sido mayor (superior a 15 MPa), en mitad las pastas con una resistencia media (entre 5 y 15 MPa), y finalmente las pastas con resistencias menores (por debajo de 5 MPa).

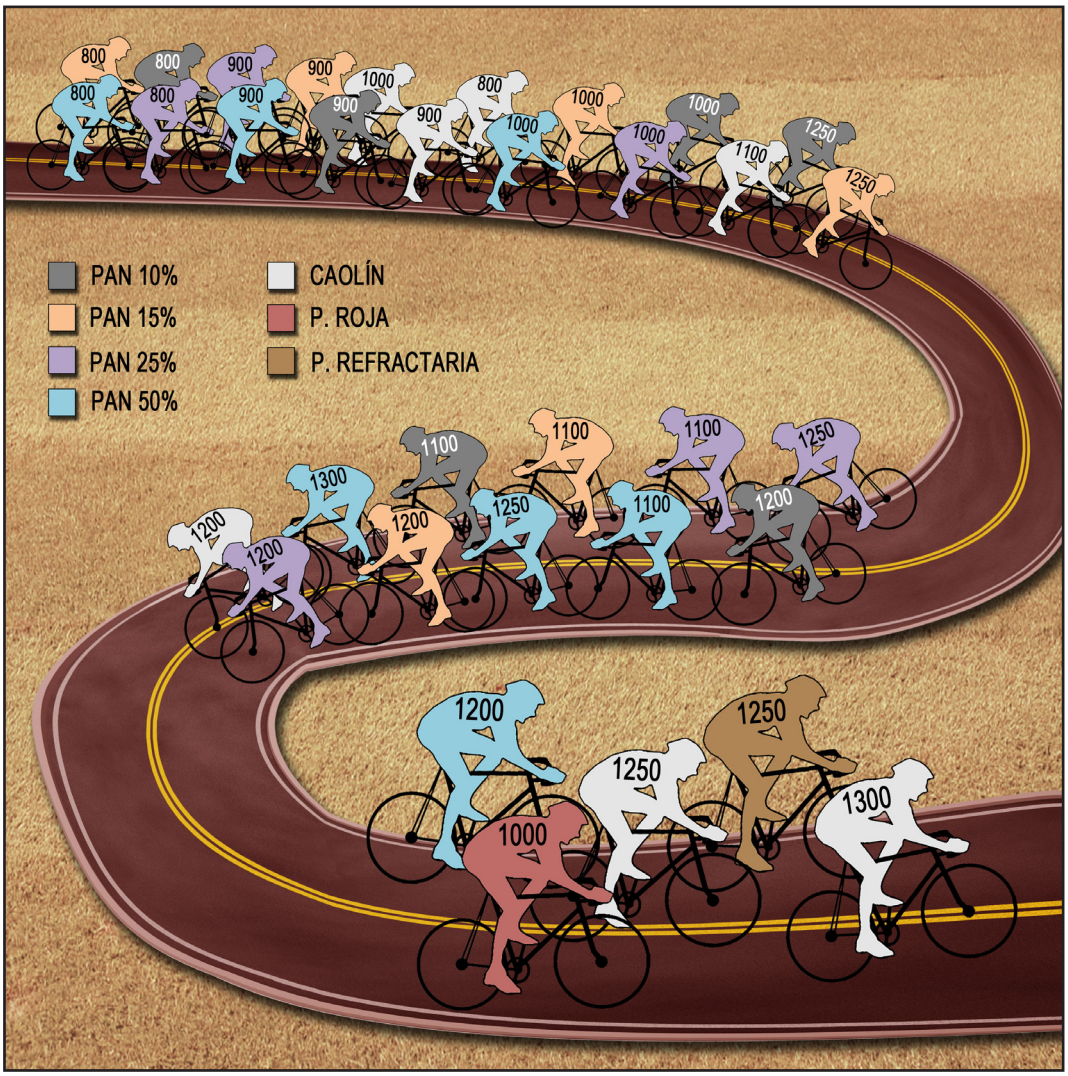


Figura 7.23. Ranking con los rendimientos de las diferentes pastas con respecto a su comportamiento en el ensayo de flexión en 3 puntos, situándose en cabeza aquellas pastas cuya resistencia a flexión ha sido mayor (superior a 15 MPa), en mitad las pastas con una resistencia media (entre 5 y 15 MPa), y finalmente las pastas con resistencias menores (por debajo de 5 MPa).

8

RESISTENCIA A COMPRESIÓN

8 RESISTENCIA A COMPRESIÓN

INTRODUCCIÓN

El ensayo de compresión se emplea para conocer el comportamiento de un material bajo cargas aplastantes.

Suele utilizarse en los materiales que presentan comportamientos frágiles a tracción, como los cerámicos y los vidrios, comprimiendo probetas normalizadas (bien cilíndricas o prismáticas) entre dos platos de una prensa. Estas prensas deben poseer unas bases paralelas entre sí y perpendiculares al eje de la probeta. Uno de los platos entre los que se introduce la probeta (generalmente el superior) está montado sobre una rótula que le permite cierto movimiento para adaptarse a un posible no paralelismo de las bases y repartir la carga de forma uniforme.

En los materiales rígidos como los cerámicos, la resistencia a compresión es mucho mayor que la resistencia a tracción debido a que, bajo cargas de compresión las grietas incipientes tienden a cerrarse, mientras que bajo cargas de tracción las grietas tienden a abrirse dando lugar a la fractura frágil (Güemes y Martín, 2012).

Es uno de los ensayos más importantes para la caracterización de materiales como el hormigón, ladrillos y otros elementos de construcción

cerámicos y refractarios, materiales pétreos, etc., ya que este esfuerzo es el que suelen soportar más habitualmente en sus funciones. Por ello resulta la existencia de numerosos estudios que se centran en este ensayo y en las características propias de las muestras (composición, granulometría, etc.), o en elementos externos que pueden influir en ellas (humedad ambiente, temperatura, etc.) afectando o modificando los resultados de este ensayo. En este sentido destacan los trabajos de Hernández et al. (2001), Gómez y Tomba (2003), Acosta et al. (2005) y Afanador et al. (2012).

En los materiales cerámicos existen numerosos factores intrínsecos que pueden afectar a diferentes muestras de un mismo material, tales como la granulometría de la mezcla, es decir, si el molido es más o menos fino (Díaz et al., 2011), el método utilizado en la realización de las probetas, la mayor o menor cantidad de agua utilizada en su mezcla o la temperatura a la que están sometidas, entre otras. Mediante este ensayo, a partir de la relación tensión-deformación, pueden determinarse parámetros mecánicos como el módulo de Young aparente, la resistencia mecánica y el límite elástico (Sandoval et al., 2012). Además confirma y/o completa los datos obtenidos por el ensayo de flexión.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para este ensayo se han utilizado el mismo número de muestras que para el ensayo de flexión en tres puntos, aprovechando una de las dos mitades resultantes de la ruptura de las probetas sometidas a dicho ensayo de flexión. Es decir, 5 probetas por cada una de las tipologías establecidas (10%, 15%, 25% y 50% de caolín) y por cada rango de temperatura (800ºC, 900ºC, 1000ºC, 1100ºC, 1200ºC y 1250ºC para todas las tipologías; y también 1300ºC para las probetas al 50%), más 3 probetas de caolín sin mezclar por cada rango térmico (21 muestras) y 10 probetas de pastas comerciales (5 probetas de pasta roja de baja temperatura horneadas a 1000ºC, y 5 probetas de pasta refractaria de alta temperatura cocidas a 1250ºC). Un total de 156 probetas, las cuales han sido minuciosamente cortadas eliminando la parte irregular producida por la fractura en el ensayo de flexión, utilizando una Maquina de Corte Struers Accutom-2 con un disco de corte de diamante Struers M4D18 176 x 0,8 x 12,7 mm (figura 8.1), perteneciente al Departamento de Engenharia Eletromecânica de la Universidad de Beira Interior (Covilhâ, Portugal).

Figura 8.1. Maquina de Corte Struers Accutom-2 con un disco de corte de diamante Struers M4D18 176 x 0,8 x 12,7 mm.

Debido a que la máquina utilizada para el ensayo de compresión (Máquina de Ensayos Mecánicos Universales Zwick 1435, perteneciente a los laboratorios del mencionado Departamento), posee un límite de fuerza de 5 kN, que puede ser superado por la mayor resistencia mecánica de algunas muestras, se han realizado tanteos previos para determinar el tamaño del área al que deben ser cortadas las mismas. Reduciendo el área, se precisa menor fuerza de compresión de la máquina para realizar el ensayo. A causa de que algunas muestras, con su área de 20 x 20 mm inicial, superaban sin fracturarse el tope de la máquina, éstas fueron cortadas reduciendo su área, según los modelos de la figura 8.2. Señalar que estas medidas son aproximadas y que cada probeta fue minuciosamente medida tras el corte antes de efectuar el ensayo.

Las probetas se distribuyen según las medidas aproximadas a los modelos de la figura 8.2:

- Modelo A (20 x 20 mm): 10% (800ºC, 900ºC, 1000ºC, 1250ºC), 15% (800ºC, 900ºC, 1000ºC), 25% (800ºC, 900ºC, 1000ºC), 50% (800ºC, 900ºC, 1000ºC).

- Modelo B (20 x 10 mm): 10% (1250ºC), 15% (1250ºC) y 25% (1250ºC).

- Modelo C (10 x 5 mm): 10% (1100ºC, 1200ºC), 15% (1100ºC, 1200ºC), 25% (1100ºC, 1200ºC), 50% (1100ºC, 1250ºC, 1300ºC), Caolín (1200ºC), Pasta roja comercial (1000ºC).

- Modelo D (5 x 5 mm): 50% (1200ºC), Caolín (1250ºC, 1300ºC), Pasta refractaria comercial (1250ºC).

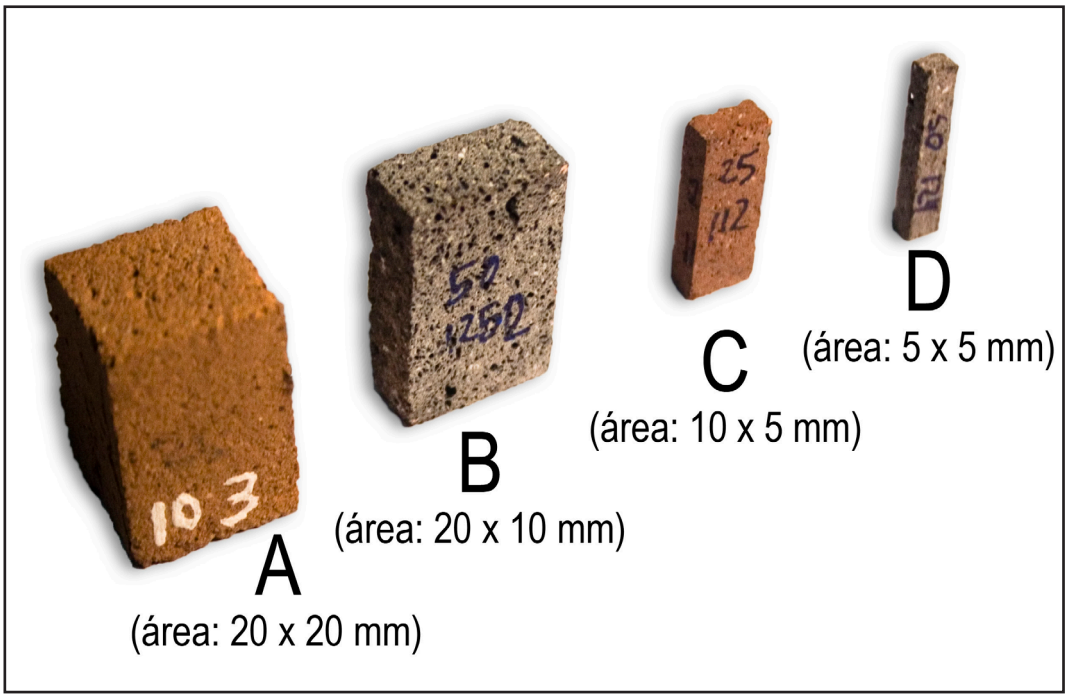


Figura 8.2. Modelos de corte a los que se han adaptado las diferentes probetas según su mayor o menor resistencia a compresión, para no alcanzar el tope de fuerza máxima de la máquina de ensayo.

Todas las probetas fueron colocadas en el centro entre los dos platos de acero inoxidable de la máquina de ensayos mecánicos (figura 8.3). La resistencia a compresión de estas probetas cerámicas se ha determinado aplicando una carga constante hasta su rotura, con una velocidad de carga de 2 mm/min.

Figura 8.3. Detalle de los platos para el ensayo de compresión de la Máquina de Ensayos Mecánicos Universales Zwick 1435 con carga máxima de 5 kN, con la que se han realizado los ensayos de flexión y compresión.

El ensayo se realizó adaptando la Norma Internacional ASTM C773 - 88(2011): Standard Test Method for Compressive (Crushing) Strength of Fired Whiteware Materials, utilizando la siguiente fórmula (ecuación 8.1):

$$C = \frac{F}{A} \qquad [8.1]$$

donde C es la resistencia máxima a compresión, F es la fuerza de carga (en N) y A es el área de la sección de la probeta (en mm^2). El resultado obtenido de esta fórmula se expresa en megapascales (MPa). De cada una de las probetas se registraron 5 puntos de referencia intermedios previos al punto de ruptura para ilustrar gráficamente la tendencia en el comportamiento de cada probeta desde el inicio de la carga hasta su módulo de ruptura.

Posteriormente se realizaron macrofotografías de la fractura de 2 probetas por cada tipología y temperatura. Las imágenes han sido tomadas con una cámara fotográfica Canon Eos 500D con un objetivo para macrofotografías, y luz rasante que potencia la línea de fractura. En cada figura se han incluido dos imágenes correspondientes a dos probetas diferentes que muestran la fractura característica de cada tipo de muestra. En los casos más significativos se ha rodeado con un rectángulo verde las muestras con resistencia total más elevada dentro de esa temperatura y, en el caso de no coincidencia, se ha rodeado con un recuadro naranja las pastas PAN con mayor resistencia. La observación del tipo de fractura es muy útil en ensayos de compresión, como se muestra en los trabajos de Varela et al. (2003), Anglada et al. (2003) y Pastor (1993), completando los datos obtenidos en el ensayo y, en muchos casos, justificando los mismos. Las fracturas pueden ser fundamentalmente de dos tipos: dúctiles (producida bajo una intensa deformación plástica, propia de ciertos metales) o frágiles (que tiene lugar sin aparente deformación plástica debida a la rápida propagación de una grieta, propia de los materiales cerámicos y vidrios).

RESULTADOS – DISCUSIÓN

En la tabla 8.1 se observan los valores medios del módulo de ruptura de las diferentes probetas. En las figuras 8.4 y 8.5 se muestran los gráficos con los valores medios del módulo de ruptura del ensayo de compresión, agrupados según criterios distintos; la figura 8.4 muestra los valores

organizados según la temperatura a la que han sido sometidos, y la figura 8.5 agrupa los valores según la tipología de la muestra.

Tabla 8.1. Valores medios, desvío estándar, desvío superior y desvío inferior del módulo de ruptura del ensayo compresión de todas las muestras.

MÓDULO DE RUPTURA ENSAYO COMPRESIÓN					
MUESTRA	**Tª (ºC)**	**Módulo Ruptura (MPa)**	**Desv/std.**	**Desv/sup.**	**Desv/inf.**
10%	**800ºC**	0,66	0,08	0,09	0,11
	900ºC	1,50	0,20	0,30	0,23
	1000ºC	9,65	0,98	0,59	1,75
	1100ºC	50,51	7,86	10,04	9,51
	1200ºC	40,25	2,47	2,33	3,77
	1250ºC	9,65	3,20	3,15	3,58
15%	**800ºC**	0,55	0,06	0,08	0,09
	900ºC	1,34	0,13	0,11	0,19
	1000ºC	9,23	1,31	1,71	1,60
	1100ºC	50,61	5,35	8,13	6,31
	1200ºC	54,23	9,73	17,11	6,55
	1250ºC	11,50	3,56	5,53	4,36
25%	**800ºC**	0,53	0,06	0,05	0,11
	900ºC	1,19	0,13	0,13	0,14
	1000ºC	9,11	0,34	0,56	0,29
	1100ºC	56,74	6,87	11,17	5,17
	1200ºC	60,03	9,73	14,22	10,89
	1250ºC	16,80	5,00	6,45	4,97
50%	**800ºC**	0,69	0,03	0,02	0,05
	900ºC	1,50	0,16	0,17	0,19
	1000ºC	9,01	0,89	1,35	0,80
	1100ºC	56,55	9,32	11,84	10,47
	1200ºC	78,37	10,53	15,55	8,14
	1250ºC	42,28	3,54	3,31	4,93
	1300ºC	34,53	7,60	10,85	8,56
CAOLÍN	**800ºC**	3,61	0,41	0,28	0,47
	900ºC	5,25	0,79	0,89	0,63
	1000ºC	4,82	0,12	0,09	0,13
	1100ºC	12,66	1,03	0,32	1,59
	1200ºC	55,03	9,54	10,17	8,75
	1250ºC	80,44	15,30	17,03	12,58
	1300ºC	112,69	26,43	29,34	21,96
PASTA ROJA	**1000ºC**	58,00	7,14	12,09	5,23
PASTA REFRACTARIA	**1250ºC**	59,02	4,79	8,36	3,50

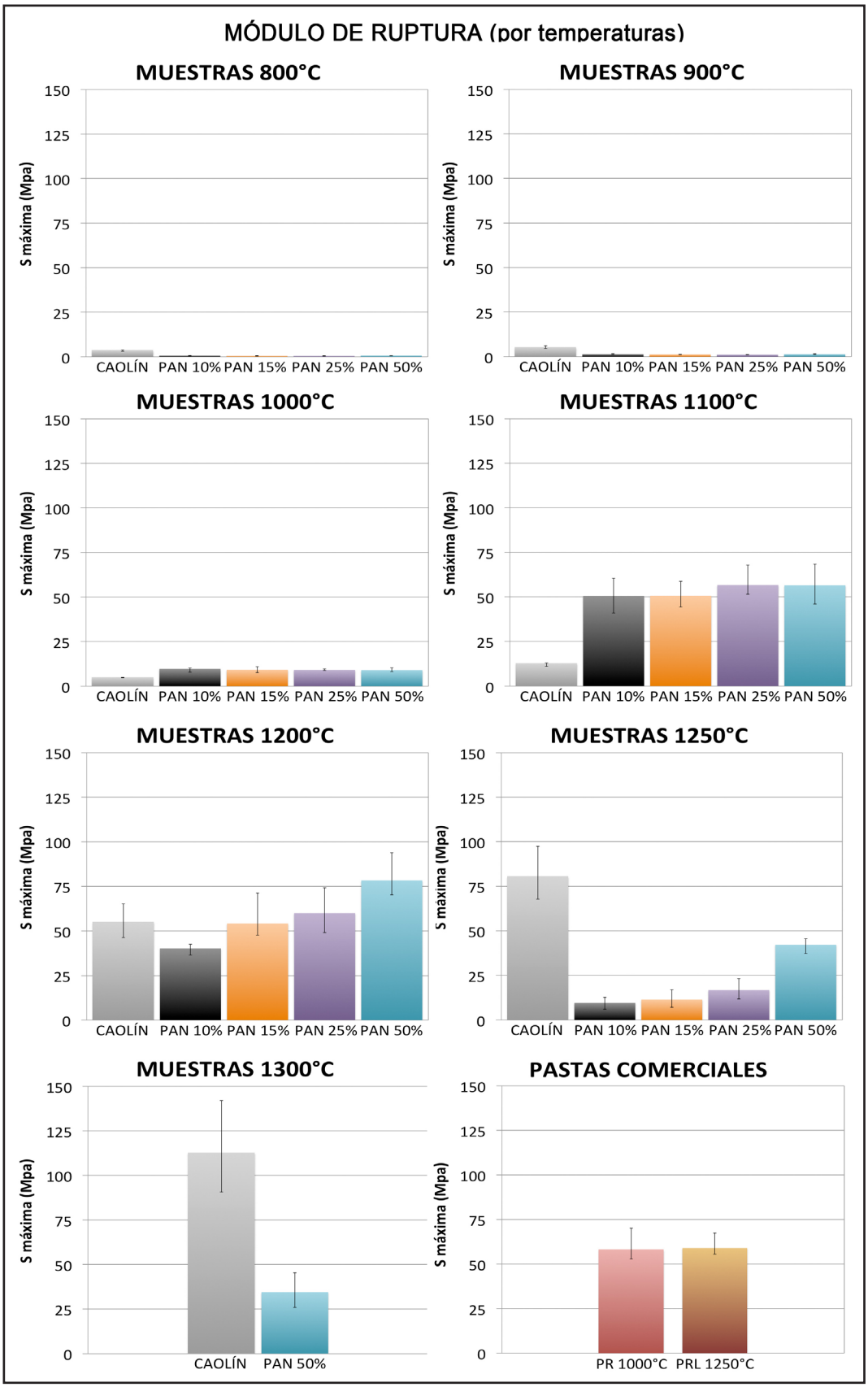


Figura 8.4. Gráfico correspondiente al valor promedio del módulo de ruptura de las muestras sometidas al ensayo de compresión, organizado por temperaturas, con barra de desvío superior e inferior.

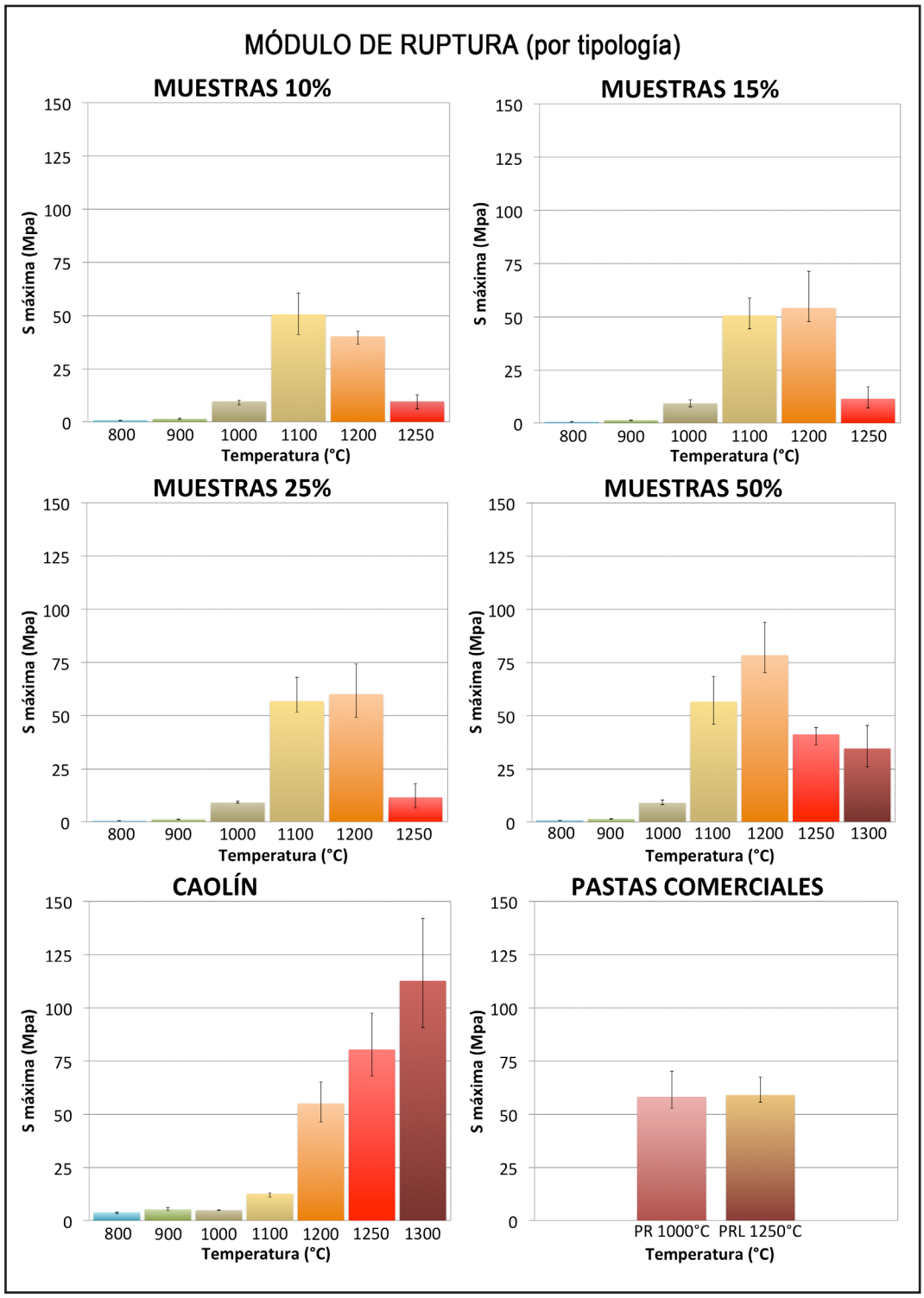


Figura 8.5. Gráfico correspondiente al valor promedio del módulo de ruptura de las muestras sometidas al ensayo de compresión, organizado según tipología de la mezcla, con barra de desvío superior e inferior.

En general, los resultados obtenidos forman gráficos muy similares a los obtenidos en el ensayo de flexión en tres puntos, en cuanto a la relación de fuerzas máximas entre las diferentes probetas, sólo que en este ensayo alcanzan valores notablemente más elevados. Las resisten-

cias obtenidas de las probetas sometidas a 800ºC y 900ºC son muy bajas y similares entre sí en todos los tipos de muestras. A 1000ºC obtienen unas resistencias ligeramente más elevadas, igualmente análogas entre los diferentes tipos, pero aún bastante bajas (entre 9,65 MPa de la muestra al 10% y 9,01 MPa de la muestra al 50%), propias de cerámicas subcocidas que no poseen una buena maduración y vitrificación. De igual manera, al igual que pudo comprobarse en el ensayo de flexión, el caolín no comienza a desarrollar resistencias altas hasta los 1200ºC.

Es a partir de los 1100ºC cuando comienzan a desarrollar resistencias más altas, bastante más elevadas que el caolín a esta temperatura. Además se produce una diferencia con la tendencia observada en el ensayo de flexión. En éste, a 1100ºC, mostraban mayor resistencia las muestras con menor caolín (10% y 15%), mientras que en el ensayo de compresión obtienen mejor resistencia las pastas con mayor porcentaje caolín (25% y 50%), aunque hay que señalar que los valores son muy próximos entre las diferentes pastas PAN, comprendidos entre los 50,51 MPa de las muestras al 10% y los 56,74 MPa de las muestras al 25%. Las muestras al 10% obtienen en esta temperatura su máxima resistencia. A 1200ºC las pastas al 15%, 25% y 50% alcanzan sus mejores valores, con 54,23; 60,03 y 78,37 MPa respectivamente. Estos datos son fundamentales al establecer una comparación con las pastas comerciales, ya que todos los tipos de mezcla, a 1100ºC, obtienen valores próximos a las pastas comerciales en su temperatura óptima (58 MPa de la pasta roja a 1000ºC y 59,02 MPa de la pasta refractaria a 1250ºC). Pero, a 1200ºC, tanto las muestras al 25% como, sobretodo, las muestras al 50%, superan dichas máximas. El valor medio de 78,37 MPa de la pasta al 50% es el resultado más elevado de todas las nuevas cerámicas PAN, superando ampliamente los valores de las pastas comerciales y sólo superado por los valores del caolín sometido a 1250ºC (80,44 MPa) y a 1300ºC (112,69 MPa), los cuales necesitan 50 y 100ºC más, respectivamente, para alcanzar estas resistencias. Por su parte, las muestras al 15% a 1200ºC también obtienen un valor muy cercano a los valores de las pastas comerciales en su temperatura óptima de horneado.

Por otro lado, a 1250ºC, al igual que en el ensayo de flexión, las resistencias máximas de las nuevas cerámicas decrecen, debido al aumento considerable tanto del número de poros como el de su tamaño, lo que produce la disminución de la resistencia mecánica. En esta temperatura, límite para las muestras al 10%, 15% y 25%, se produce mayor heterogeneidad de los valores, obteniendo mejores resultados cuanto mayor es el porcentaje de caolín: 9,65 MPa (10%), 11, 50 MPa (15%), 16,80 MPa (25%) y 42,28 MPa (50%). Las muestras al 50% a 1300ºC también decrecen su

valor (34,53 MPa), no obstante, tanto a 1300ºC como a 1250ºC los valores obtenidos por las pastas PAN al 50% son bastante considerables teniendo en cuenta la gran porosidad de las mismas. El caolín por su parte alcanza a esta temperatura su mejor valor, debido a su mayor vitrificación, pero debe tenerse en cuenta su gran contracción volumétrica a esta temperatura.

En la figura 8.6 pueden observarse un gráfico comparativo entre los mejores valores de las pastas PAN frente al los del caolín y las pastas comerciales. A diferencia del ensayo de flexión, donde las pastas comerciales obtenían valores ligeramente superiores a los mejores valores de las pastas PAN, en el ensayo de compresión puede observarse cómo casi todas las pastas PAN en sus mejores valores están al nivel de resistencia de las comerciales y, en algunos casos, superan sus valores (en especial la pasta al 50% a 1200ºC).

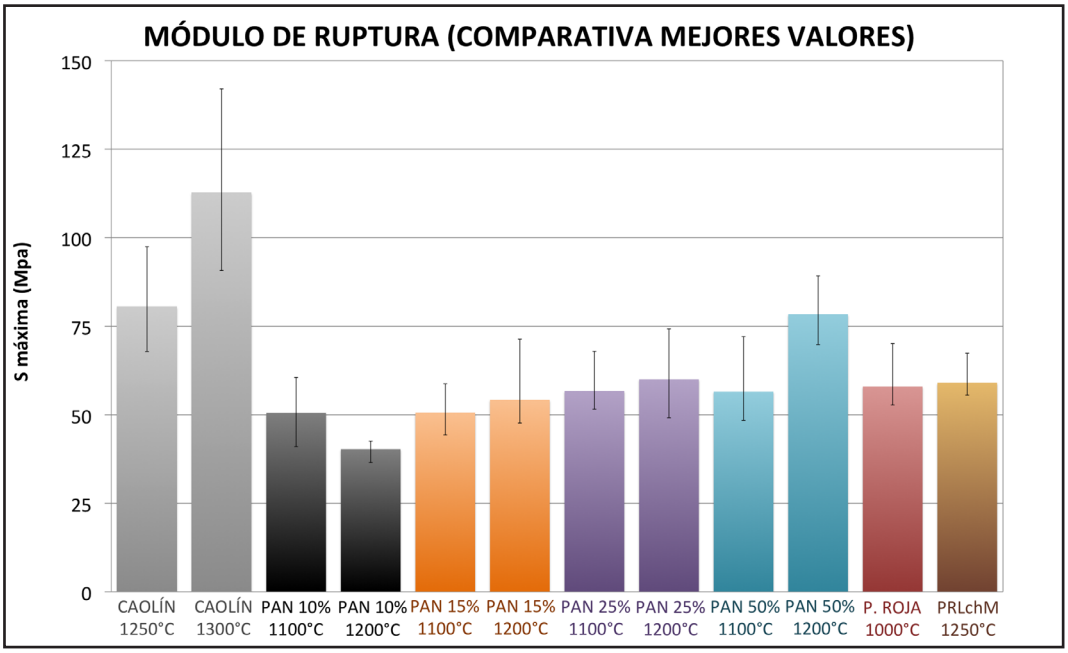


Figura 8.6. Gráfico de mejores valores promedio del módulo de ruptura de las muestras sometidas al ensayo de compresión, incluyendo los 2 valores más altos obtenidos por las pastas PAN, el caolín y las pastas comerciales, y la temperatura a la que han obtenido dichos valores.

Por otra parte, las figuras 8.7 a 8.13 (gráficos de tensión de compresión frente a deformación) muestran el comportamiento de todas las probetas en el ensayo hasta su fractura. Para la elaboración de estos gráficos se tomaron durante el ensayo cinco puntos de referencia intermedios además del punto máximo correspondiente al del módulo de ruptura, para mostrar gráficamente la tendencia de cada probeta desde el inicio de la carga hasta su fractura. La escala de los gráficos está determinada por los valores máximos obtenidos en cada uno de los ejes por las probetas. En el caso de las muestras con valores muy bajos, se incluye en cada gráfico

un pequeño inset que permite visualizar de forma aumentada su comportamiento. La escala de los inset también es igual para todos los casos para facilitar su comparación visual.

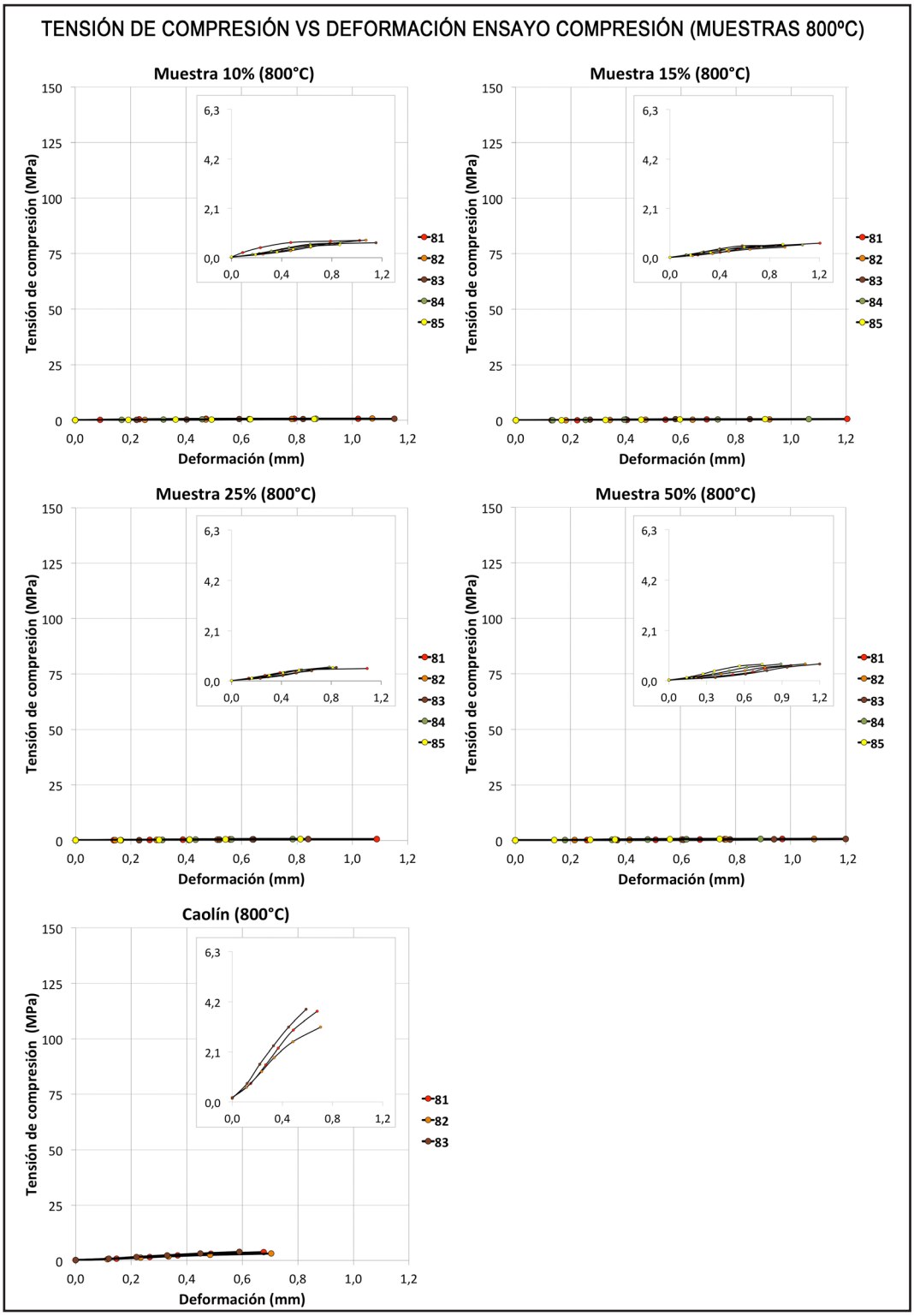


Figura 8.7. Curvas de tensión de compresión-deformación de las muestras sometidas a 800ºC (5 muestras de cada una de las pastas PAN y 3 muestras de caolín). En la leyenda de los gráficos, el primer dígito corresponde a la temperatura de horneado (8 de 800ºC) y el segundo dígito identifica el número de la muestra.

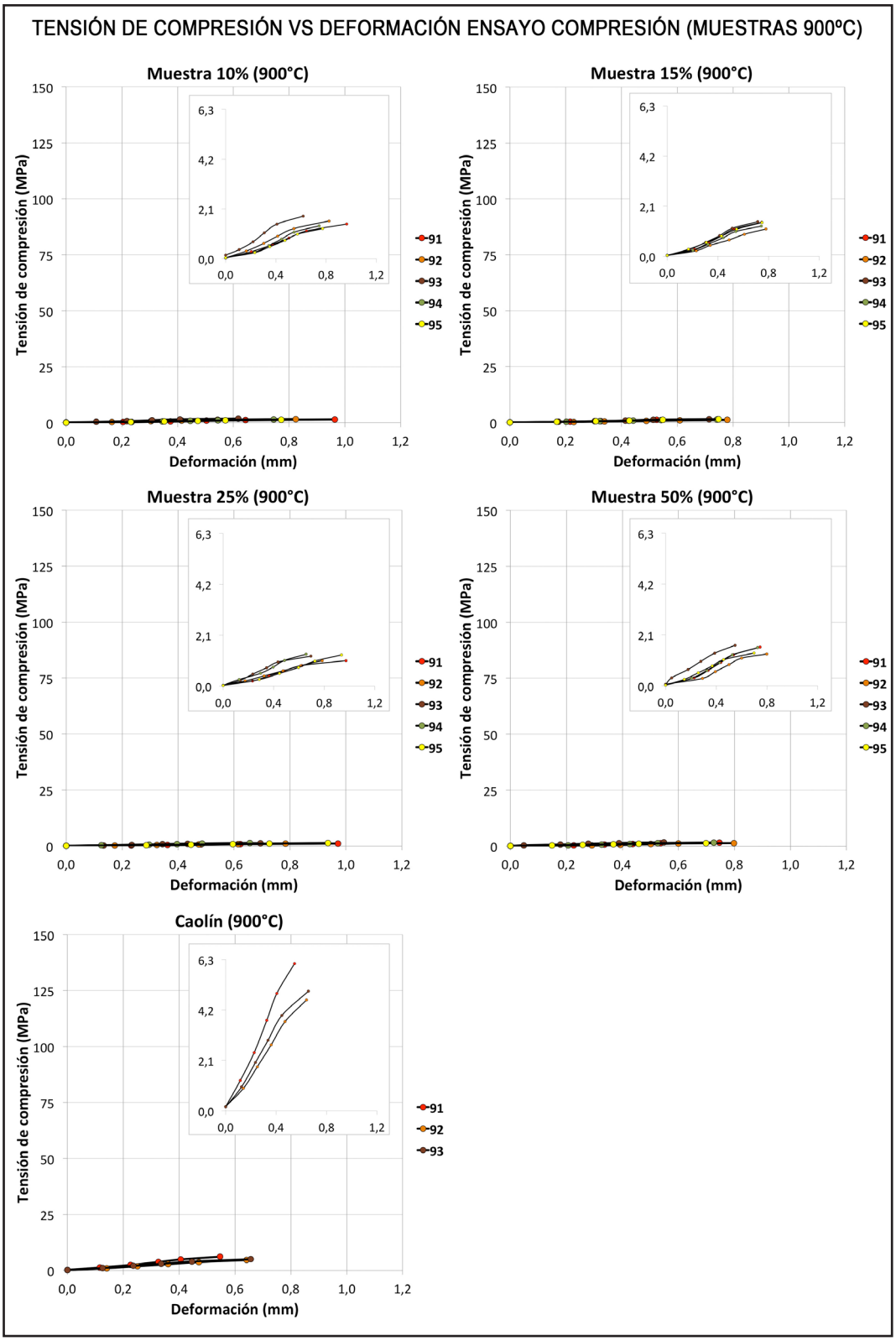


Figura 8.8. Curvas de tensión de compresión-deformación de las muestras sometidas a 900ºC (5 muestras de cada una de las pastas PAN y 3 muestras de caolín). En la leyenda de los gráficos, el primer dígito corresponde a la temperatura de horneado (9 de 900ºC) y el segundo dígito identifica el número de la muestra.

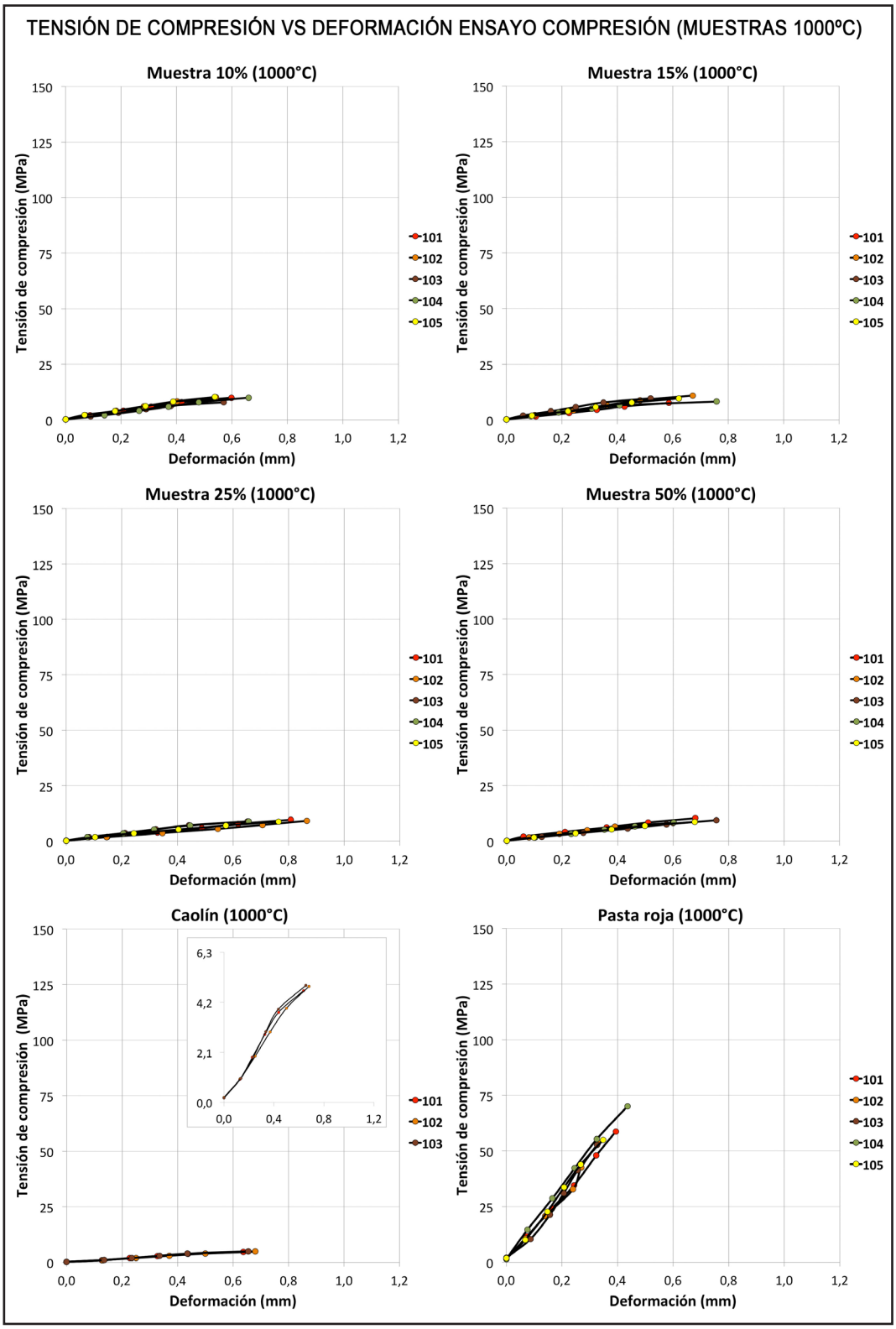


Figura 8.9. Curvas de tensión de compresión-deformación de las muestras sometidas a 1000ºC (5 muestras de cada una de las pastas PAN y la pasta roja comercial, y 3 muestras de caolín). En la leyenda de los gráficos, los 2 primeros dígitos corresponden a la temperatura de horneado (10 de 1000ºC) y el tercer dígito identifica el número de la muestra.

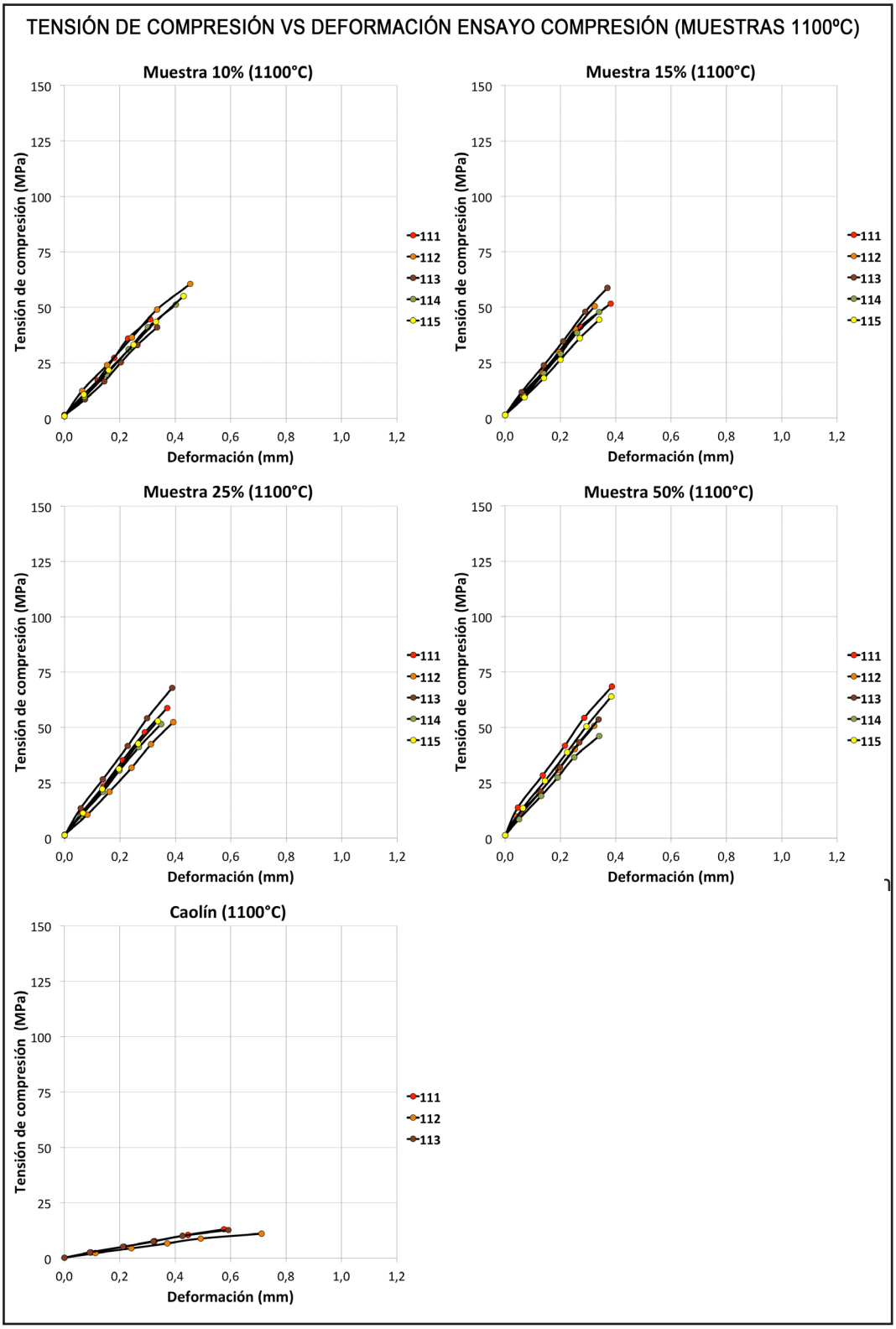


Figura 8.10. Curvas de tensión de compresión-deformación de las muestras sometidas a 1100ºC (5 muestras de cada una de las pastas PAN y 3 muestras de caolín). En la leyenda de los gráficos, los 2 primeros dígitos corresponden a la temperatura de horneado (11 de 1100ºC) y el tercer dígito identifica el número de la muestra.

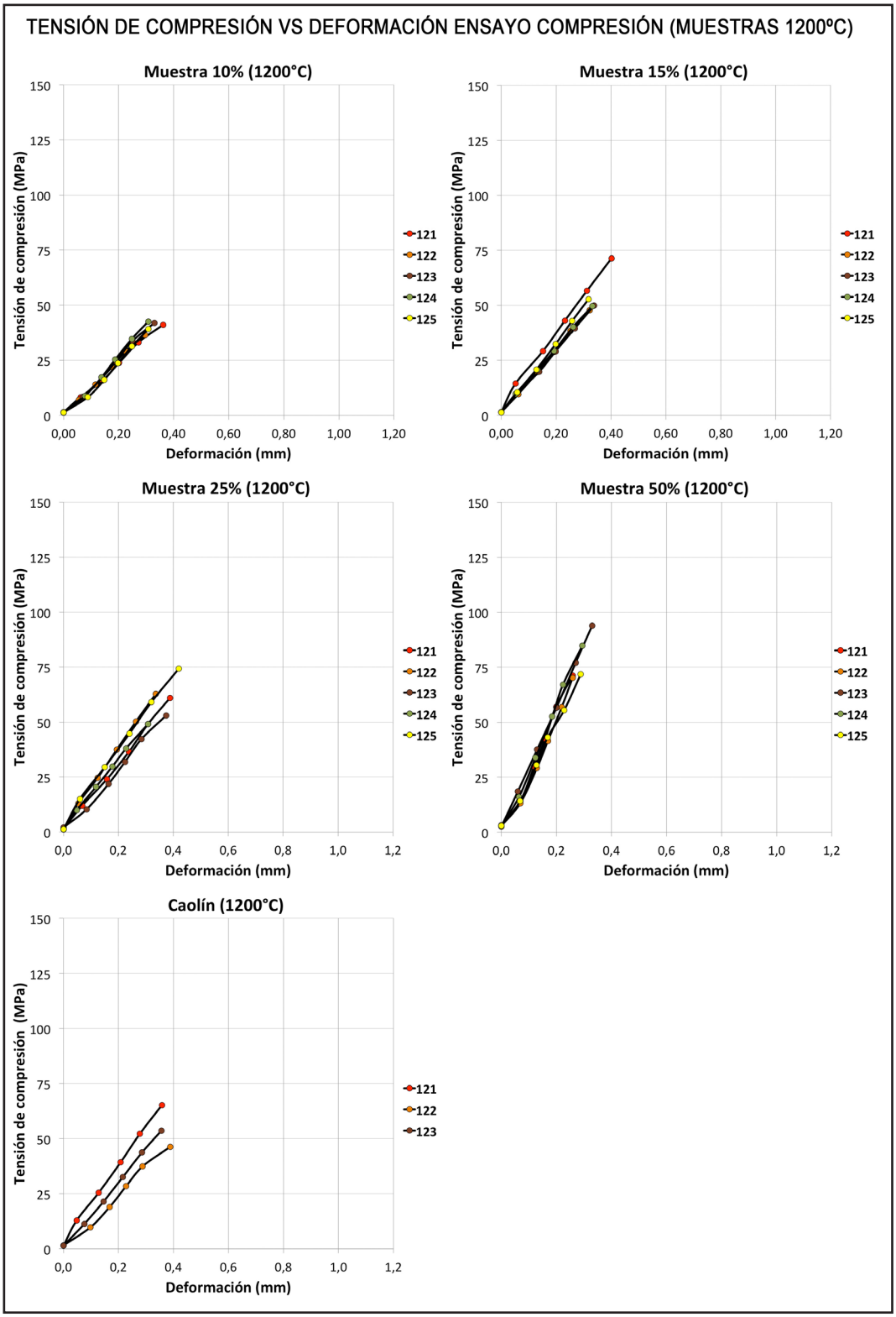


Figura 8.11. Curvas de tensión de compresión-deformación de las muestras sometidas a 1200ºC (5 muestras de cada una de las pastas PAN y 3 muestras de caolín). En la leyenda de los gráficos, los 2 primeros dígitos corresponden a la temperatura de horneado (12 de 1200ºC) y el tercer dígito identifica el número de la muestra.

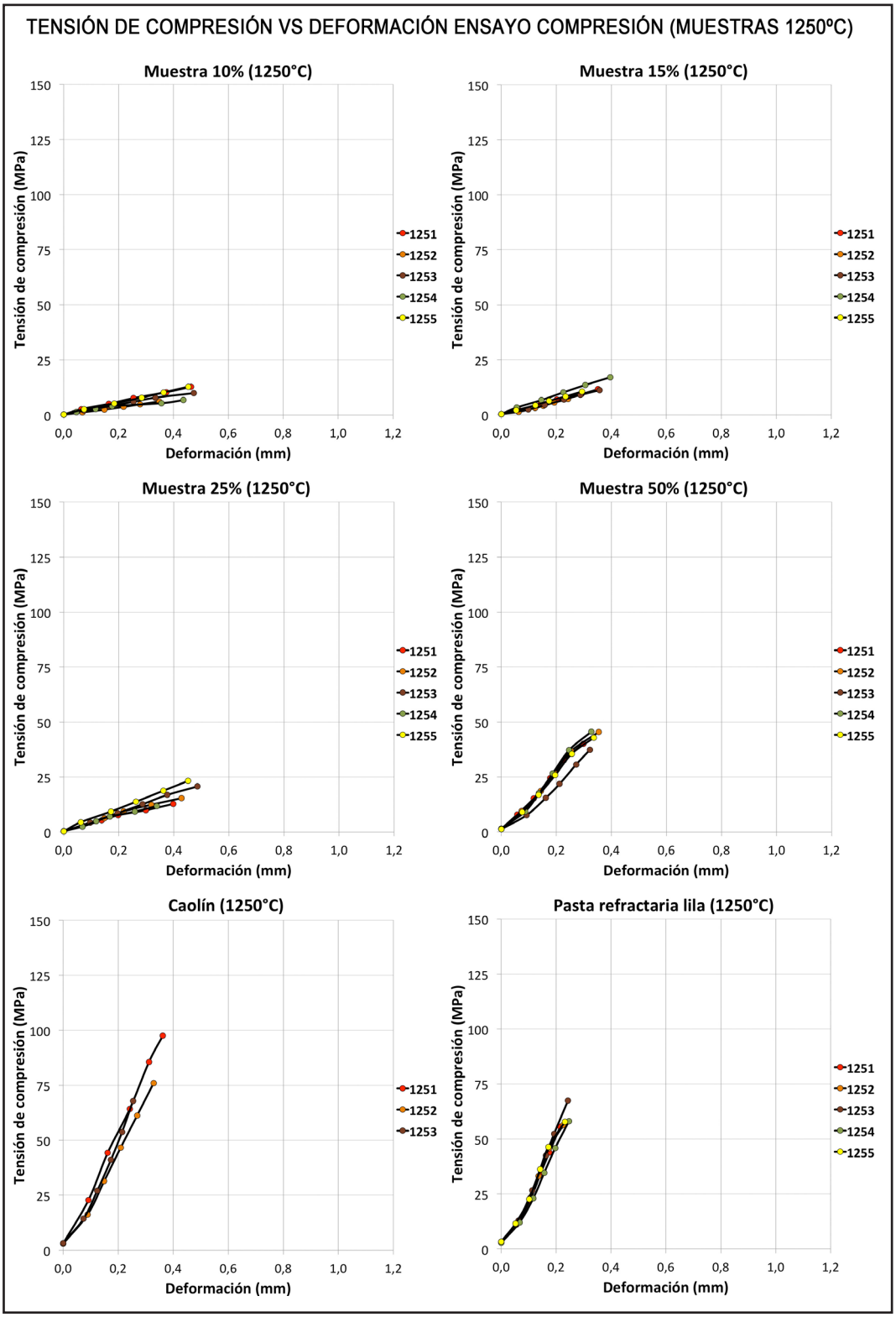


Figura 8.12. Curvas de tensión de compresión-deformación de las muestras sometidas a 1250ºC (5 muestras de cada una de las pastas PAN y la pasta refractaria comercial, y 3 muestras de caolín). En la leyenda de los gráficos, los 3 primeros dígitos corresponden a la temperatura de horneado (125 de 1250ºC) y el cuarto dígito identifica el número de la muestra.

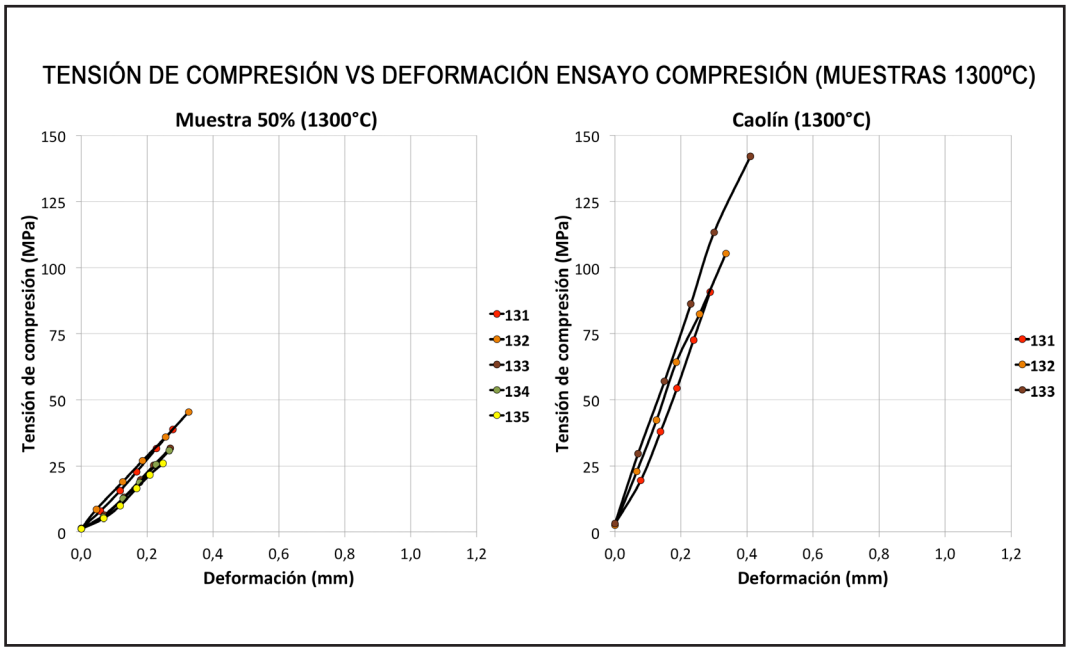


Figura 8.13. Curvas de tensión de compresión-deformación de las muestras sometidas a 1300ºC (5 muestras de cada una de las pastas PAN y 3 muestras de caolín). En la leyenda de los gráficos, los 2 primeros dígitos corresponden a la temperatura de horneado (13 de 1300ºC) y el tercer dígito identifica el número de la muestra. muestra.

En la figura 8.7, gráfico correspondiente al comportamiento de las muestras horneadas a 800ºC, se observa que todas las pastas PAN (al 10%, 15%, 25% y 50%) presentan un comportamiento similar y homogéneo, con valores muy bajos, ya que se trata de pastas porosas que no han alcanzado su temperatura óptima de vitrificación. Muestran en general un comportamiento plastoelástico, admitiendo una ligera deformación en los momentos iniciales de la carga, posiblemente motivada por la compactación inicial de los poros. En términos de fragilidad/ductilidad, la ruptura de las muestras es de carácter frágil. Por su parte las pastas PAN horneadas a 900ºC (figura 8.8) muestran un comportamiento análogo al de las muestras sometidas a 800ºC, si bien hay una ligera mayor heterogeneidad entre las muestras de una misma tipología.

Las muestras PAN sometidas a 1000ºC (figura 8.9) se comportan a su vez con gran homogeneidad en las curvas tanto dentro de un mismo tipo como comparando las diferentes pastas entre, si bien las resistencias alcanzadas son algo mayores. Su comportamiento plástoelástico difiere en gran medida del comportamiento claramente elástico de la pasta comercial roja sometida a esta temperatura, propia de una pasta que ha alcanzado su punto óptimo de maduración térmica.

Las curvas que describen las muestras a 1100ºC (figura 8.10) y 1200ºC (figura 8.11) son muy similares y homogéneas entre sí, y mucho más elevadas que las sometidas a temperaturas inferiores. Todas las pastas PAN sometidas a estas temperaturas muestran un comportamiento claramente elástico con ruptura frágil, especialmente acentuado en las muestras al 50% a 1200ºC. La única diferencia ligeramente significativa reside en que a 1200ºC las muestras al 15%, 25% y 50% obtienen resistencias algo más elevadas con respecto a las muestras a 1100ºC, mientras que las muestras al 10% obtienen resistencias algo más bajas. Las muestras de caolín a 1200ºC sí muestran un comportamiento ligeramente más heterogéneo.

Por su parte, a 1250ºC (figura 8.12), se produce una mayor heterogeneidad entre los diferentes tipos de muestras, si bien la homogeneidad se mantiene dentro de las diferentes probetas de una misma tipología. Las resistencias máximas decrecen cuanto menor es el porcentaje de caolín, manteniendo un comportamiento elástico sólo las muestras al 50% y, de manera más acentuada, la pasta comercial refractaria y el caolín. El resto mantiene un comportamiento plastoelástico, quizá debido a la paulatina compresión del elevado número de poros de las muestras antes de la fractura final.

A 1300ºC, la pasta PAN al 50% (única que soporta esta temperatura), muestra un comportamiento similar a las muestras PAN al 50% sometidas a 1250ºC, con homogeneidad aunque con curva ligeramente más plastoelástica, y con una resistencia máxima levemente menor. El caolín por su parte se comporta de manera homogénea en cuanto a su elasticidad, pero sí existen mayores diferencias en cuanto a la resistencia máxima soportada o módulo de ruptura.

Por otra parte, en las figuras 8.14 a 8.20 se proporciona un panorama visual de la fractura de las probetas provocada por este ensayo.

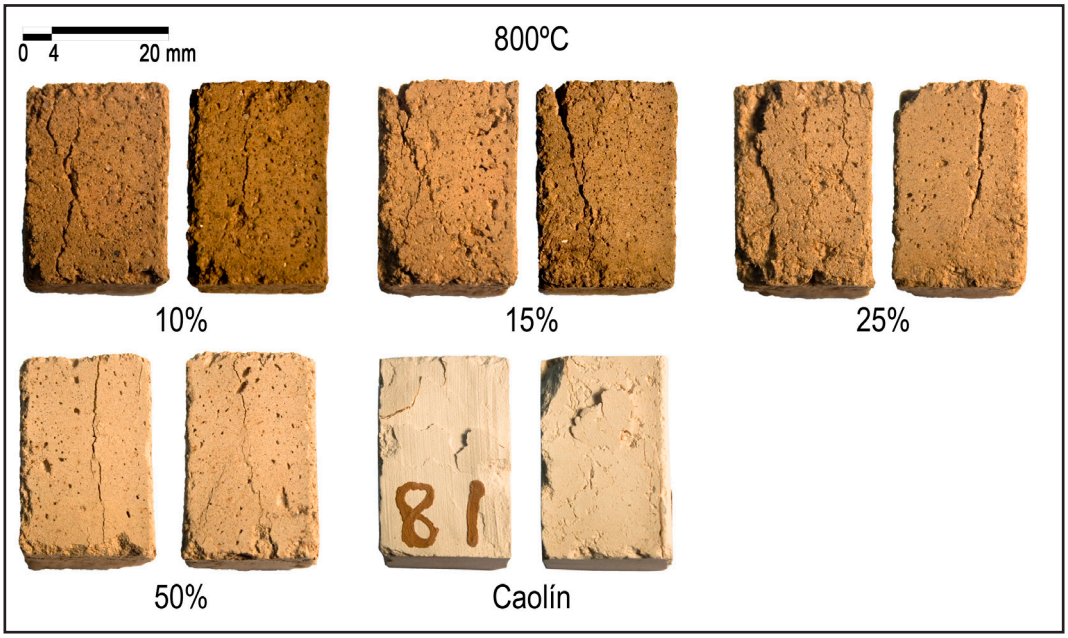


Figura 8.14. Imagen fotográfica de la fractura de las muestras sometidas a 800ºC durante el ensayo de compresión. Se muestra, a modo de ejemplo, la fractura de 2 probetas diferentes por cada tipo pasta.

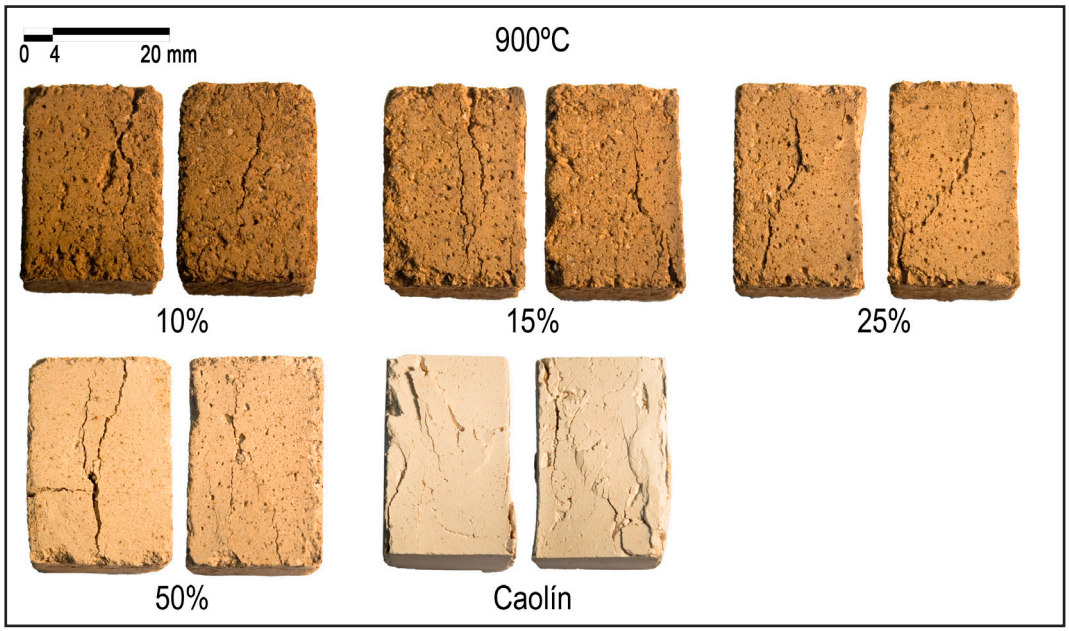


Figura 8.15. Imagen fotográfica de la fractura de las muestras sometidas a 900ºC durante el ensayo de compresión. Se muestra, a modo de ejemplo, la fractura de 2 probetas diferentes por cada tipo pasta.

En las figuras 8.14, 8.15 y 8.16 pueden observarse las fracturas de las muestras horneadas a 800ºC, 900ºC y 1000ºC, respectivamente. Se recuerda que son muestras con una resistencia baja a compresión y poseen fracturas frágiles generalmente longitudinales, con una tipología de fractura muy similar entre sí. En todas las muestras PAN se observa una línea de

fractura principal, con más o menos ramificaciones, mientras que en las muestras de caolín esta fractura principal es menos identificable, pareciendo poseer diferentes líneas de fractura de igual importancia. Durante el ensayo, ninguna de estas muestras sufrió una separación total provocada por la fractura. Por el contrario, la pasta roja comercial, con una resistencia mucho más elevada, sí sufrió disgregaciones provocadas por la fractura, más limpia y contundente.

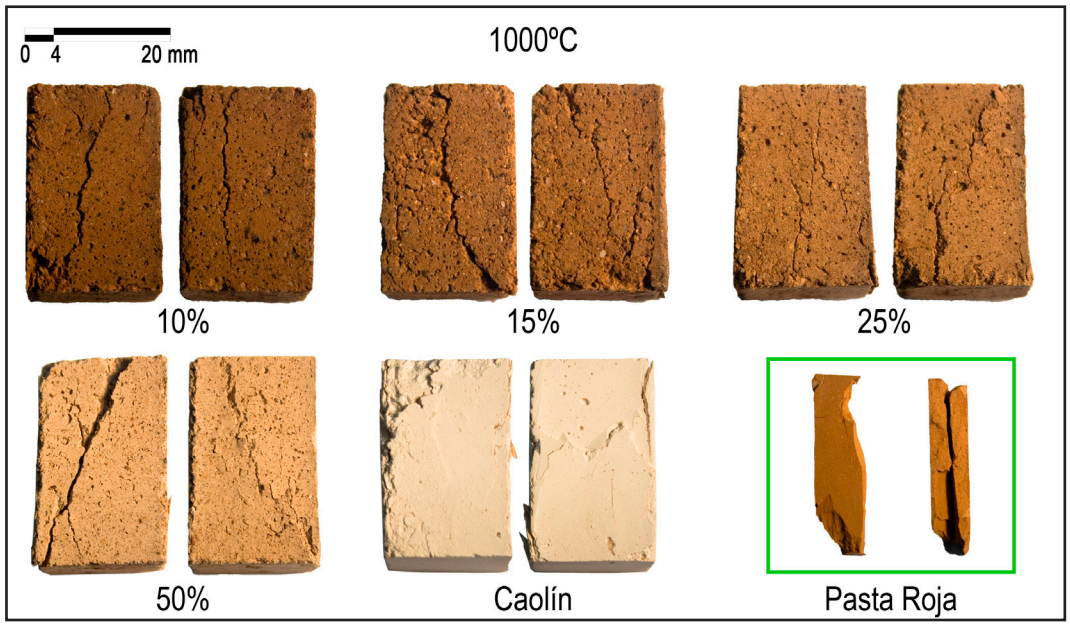


Figura 8.16. Imagen fotográfica de la fractura de las muestras sometidas a 1000ºC durante el ensayo de compresión. Se muestra, a modo de ejemplo, la fractura de 2 probetas diferentes por cada tipo pasta. El recuadro verde muestra la pasta con resistencia más elevada, en este caso, la pasta comercial.

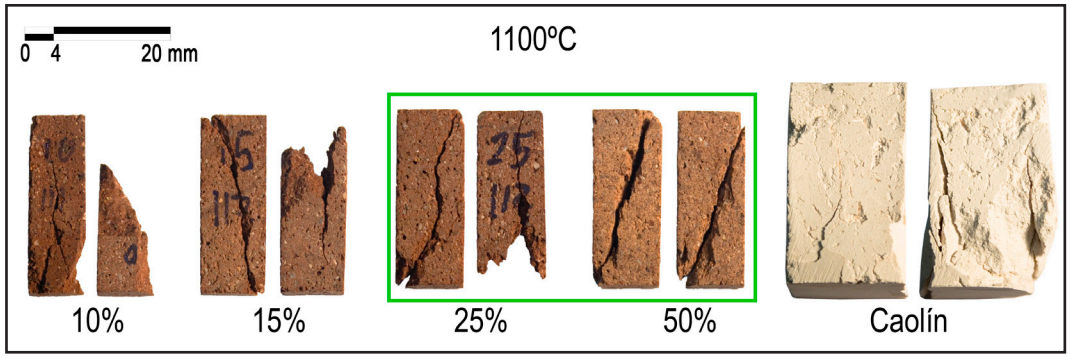


Figura 8.17. Imagen fotográfica de la fractura de las muestras sometidas a 1100ºC durante el ensayo de compresión. Se muestra, a modo de ejemplo, la fractura de 2 probetas diferentes por cada tipo pasta. El recuadro verde muestra las pastas con resistencia más elevada.

Las pastas PAN sometidas a 1100ºC y 1200ºC (figuras 8.17 y 8.18, respectivamente), con resistencias máximas más elevadas, muestran fracturas frágiles, generalmente longitudinales, muy similares entre sí, más an-

gulosas (propias de una mejor vitrificación de la pasta) con predominio de más o menos disgregación de material, producto de una rajadura o grieta de rápida propagación. En algunos casos se observa una rajadura casi única, muy bien dibujada (15%, 25% y 50 % a 1100ºC), mientras que en otros casos esta rajadura principal posee más ramificaciones y disgregaciones. Estas pequeñas diferencias (incluso entre muestras de un mismo tipo y temperatura) pueden estar provocadas no sólo por la resistencia propia de la pasta, sino también puede tener cierta influencia alguna posible mínima diferencia a la hora de colocar las muestras en la máquina de ensayo ya que, aunque el rigor a la hora de su colocación ha sido máximo, diferencias de décimas de milímetro en muestras de áreas tan pequeñas puede afectar a la forma de la grieta. Además, resulta habitual, en los materiales cerámicos, cuyas fracturas suelen ser generalmente quebradizas, cierta heterogeneidad en las líneas de fractura, debido a la naturaleza intrínseca del material.

Por su parte, el caolín sí muestra diferencias más claras entre la muestra a 1100ºC (cuya resistencia máxima es baja y su comportamiento es más próximo al de las pastas sometidas a temperaturas más bajas) y la muestra a 1200ºC, cuando comienza a desarrollar resistencias importantes y su fractura es similar al resto de las pastas sometidas a 1200ºC.

Por otro lado, a 1250ºC y a 1300ºC (figuras 8.19 y 8.20) las pastas PAN aumentan de forma considerable su porosidad, lo que eleva la heterogeneidad de sus fracturas (siempre frágiles y quebradizas), dependiendo en gran parte del número, el tamaño y la distribución de los poros. Así la fractura es menos limpia y más ramificada. No ocurre lo mismo con la pasta refractaria comercial y con el caolín que, al carecer de tanta porosidad, muestran una fractura más clara y angulosa, propia de pastas cerámicas con un elevado grado de vitrificación.

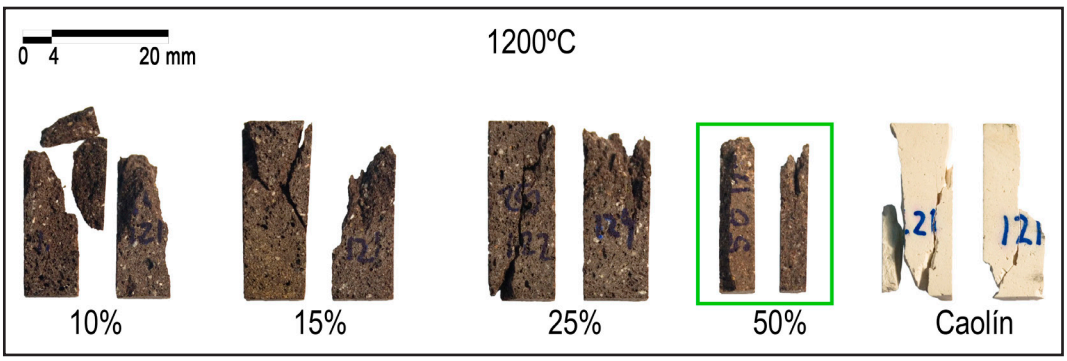


Figura 8.18. Imagen fotográfica de la fractura de las muestras sometidas a 1200ºC durante el ensayo de compresión. Se muestra, a modo de ejemplo, la fractura de 2 probetas diferentes por cada tipo pasta. El recuadro verde muestra la pasta con resistencia más elevada.

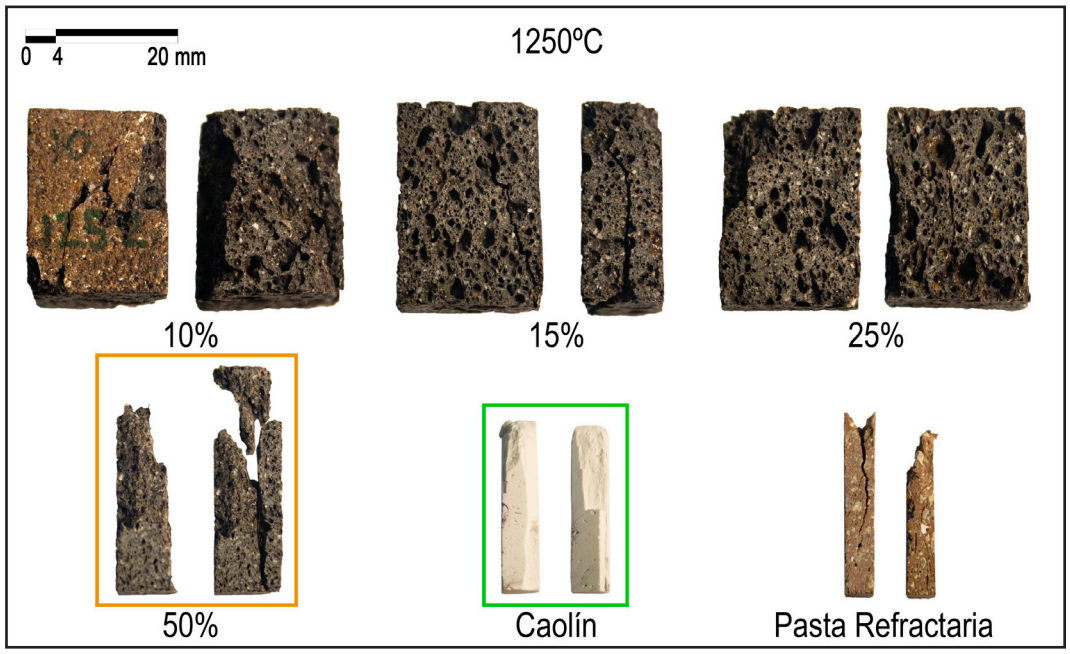


Figura 8.19. Imagen fotográfica de la fractura de las muestras sometidas a 1250ºC durante el ensayo de compresión. Se muestra, a modo de ejemplo, la fractura de 2 probetas diferentes por cada tipo pasta. El recuadro verde muestra la pasta con resistencia más elevada de todas y el recuadro naranja la pasta PAN con resistencia más elevada.

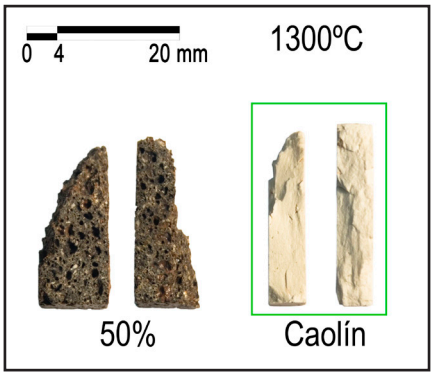


Figura 8.20. Imagen fotográfica de la fractura de las muestras sometidas a 1300ºC durante el ensayo de compresión. Se muestra, a modo de ejemplo, la fractura de 2 probetas diferentes por cada tipo pasta. El recuadro verde muestra la pasta con resistencia más elevada.

CONCLUSIONES DEL ENSAYO

A modo de conclusión parcial, se pueden señalar algunas cuestiones importantes. Primeramente, la resistencia a compresión de las pastas PAN horneadas entre 800ºC y 1000ºC, al igual que ocurre en el ensayo de flexión en 3 puntos, es bastante baja, obteniendo valores ligeramente más altos las pastas con menos porcentaje de caolín.

Por el contrario, a 1100ºC, temperatura a la que comienzan a desarrollar resistencias elevadas, esta tendencia se invierte (contrariamente a lo que ocurre con el ensayo de flexión, que no cambia de tendencia hasta los 1200ºC). A 1100ºC las pastas que obtienen valores más elevados son las que más caolín poseen, aunque hay que señalar que se trata de valores muy aproximados (comprendidos entre 50,51 MPa de las muestras al 10% y los 56,74 MPa de las muestras al 25%). La pasta al 10% obtiene a esta temperatura sus valores más elevados.

Es a 1200ºC cuando se agudiza la heterogeneidad de los valores (situados entre 40,25 MPa de las pastas al 10% y los 78,37 MPa de las pasta al 50%). A esta temperatura las pastas al 15%, 25% y al 50% obtienen sus mejores valores, ya que se produce un buen equilibrio entre la vitrificación parcial del árido PAN y la del caolín, que comienza a desarrollar resistencias elevadas (las máximas las obtiene a 1300ºC).

A partir de 1250ºC (y también la pasta PAN al 50% a 1300ºC), la expansión volumétrica de las pastas y el aumento de una gran porosidad (puede observarse en las imágenes de fractura), provoca la disminución de sus resistencias, pese a su mayor grado de fase vítrea, estando no obstante por encima de las resistencias obtenidas entre 800ºC y 1000ºC, y siendo valores muy considerables teniendo en cuenta la elevada porosidad.

Con respecto a su comparación con las pastas comerciales, se debe resaltar la alta competitividad de las pastas PAN en este ensayo, ya que todos los tipos de mezcla, a 1100ºC, obtienen valores análogos a las pastas comerciales en su temperatura óptima y, a 1200ºC (temperatura en las que las pastas al 15%, 25% y 50 % obtienen sus resistencias más altas), las muestras al 15% alcanzan unas resistencias análogas a las comerciales, y las muestras al 25% y al 50% las superan. De hecho, las muestras al 50% de caolín lo hacen con un amplísimo margen (de unos 20 MPa), siendo sólo superadas por el caolín a 1250ºC y a 1300ºC, que precisan para ello más energía del horno (50 y 100ºC más respectivamente) y poseen una contracción volumétrica mucho más acentuada que la pasta PAN al 50%.Así pues, los valores obtenidos a ciertas temperaturas hace a las pastas PAN muy adecuadas para aplicaciones en las que tengan que soportar esfuerzos de compresión (tipo columnas o basamentos), estando al nivel o superando a pastas comerciales para usos análogos.

Por otra parte, hay que destacar la gran similitud en el comportamiento de las muestras en el ensayo, como puede comprobarse en las curvas descritas durante el mismo (figuras 8.7 a 8.13). Esto confirma que

se trata de un material estable y homogéneo en cualquiera de sus temperaturas, dada la repetición continua en el comportamiento de las probetas según su porcentaje de caolín y temperatura de cocción.

A modo de resumen visual de los resultados del ensayo, se incluye un gráfico (figura 8.21) en el que se observa, de manera ordenada, un ranking con los rendimientos de las diferentes pastas sometidas a este ensayo, situándose en cabeza aquellas pastas cuya resistencia a compresión ha sido mayor (superior a 55 MPa), en mitad las pastas con una resistencia media (entre 25 y 55 MPa), y finalmente las pastas con resistencias menores (por debajo de 25 MPa).

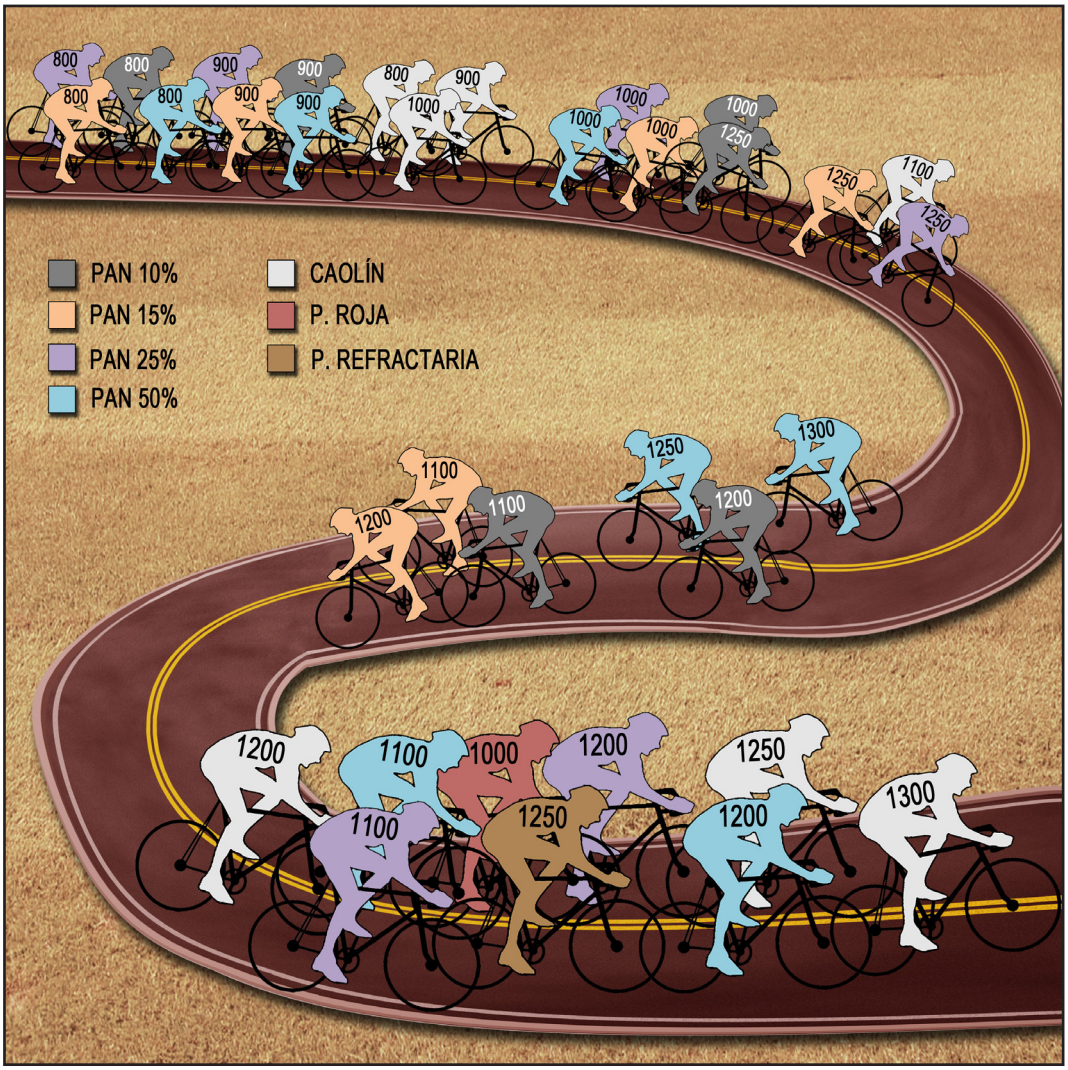


Figura 8.21. Ranking con los rendimientos de las diferentes pastas con respecto a su comportamiento en el ensayo de compresión, situándose en cabeza aquellas pastas cuya resistencia a flexión ha sido mayor (superior a 55 MPa), en mitad las pastas con una resistencia media (entre 25 y 55 MPa), y finalmente las pastas con resistencias menores (por debajo de 25 MPa).

Finalmente, la figura 8.22 permite establecer una rápida comparativa del módulo de ruptura de las pastas en los ensayos de flexión y compresión, donde puede observarse un comportamiento prácticamente análogo en uno y otro ensayo, con curvas muy similares, con la salvedad de que en compresión los valores obtenidos son bastante más elevados, algo habitual en los materiales cerámicos.

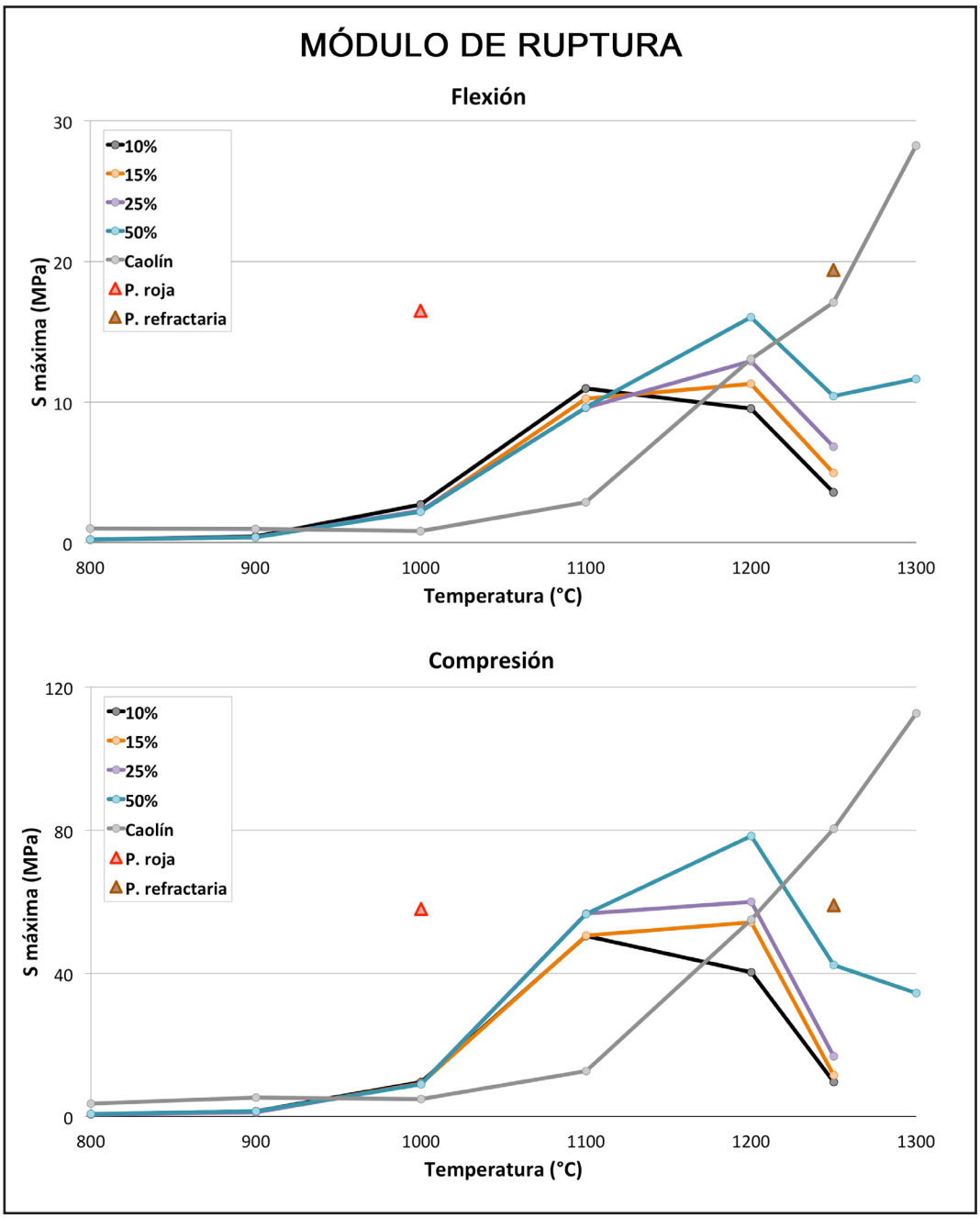
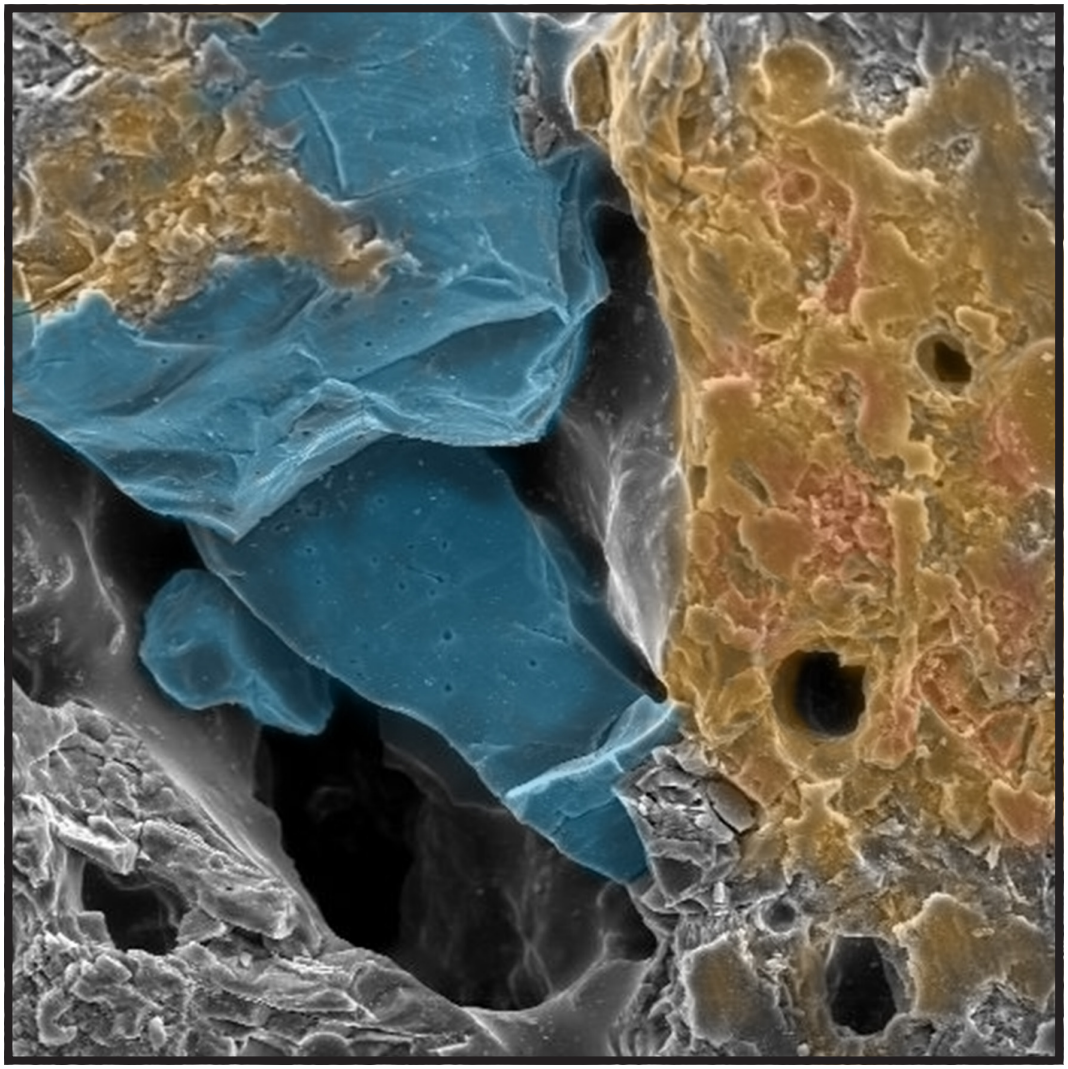


Figura 8.22. Gráfico comparativo del módulo de ruptura de las nuevas pastas en los ensayos de flexión y compresión. Nótese la similitud del comportamiento de las pastas, con la salvedad que las resistencias a compresión son bastante más elevadas.



9

MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

9 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

INTRODUCCIÓN

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más empleadas en el estudio de los materiales, en campos tan diversos como la evaluación y análisis de materiales de construcción tales como morteros, hormigones y materiales pétreos (estudio de fases cristalinas, impurezas, microestructura, presencia de sales, etc.), materiales metálicos (fases cristalinas, tamaño de grano, deterioros y patologías como corrosión etc.), el análisis de fracturas de diversos materiales; en Geología (cristalografía, composición mineralógica, estudio de arcillas, petrología); en campos como la Conservación y Restauración del Patrimonio, con el análisis de materiales pétreos, morteros o pinturas murales, estudiando sus alteraciones o deterioros o ayudando a la caracterización y datación de los mismos, así como también en análisis de cerámicas arqueológicas (López et al., 2005; De la Fuente et al., 2005; Martínez, 2006; Arribas et al., 2009) o caracterización de material cerámico patrimonial (Leguey et al., 2001). Y por supuesto en el campo de los materiales cerámicos actuales en numerosas aplicaciones: observación e identificación de posibles cambios minerales o posibles recristalizaciones producidas por el calor y la asociación de elementos, estudio y diseño de nuevos materiales y novedosos procesos de obtención de productos cerámicos (Mahesh Kumar et al., 2000; Varela et al., 2002; Ribero et al., 2007), análisis y evaluación de productos cerámicos

y procesos de producción industriales (Vila et al., 1998; Vila et al., 1999; Orts et al., 2001; López et al., 2004; Ararat et al., 2005; Rubio et al., 2007; Benito et al., 2009), estudio de materias primas (Bustillo y García, 2003, García et al., 2004), así como el análisis de la interfase entre cuerpo cerámico y vidriado exterior (Pérez et al., 1999).

A todo ello hay que sumar el hecho de que la muestra que se precisa para el análisis es muy pequeña, lo que convierte esta técnica de análisis prácticamente en un ensayo no destructivo.

Respecto al fundamento teórico del ensayo, en un microscopio electrónico de barrido un haz de electrones (con una energía entre 1 y 50 keV y en un vacío de entre 10-7 bars) incide sobre una muestra, la cual ha sido previamente metalizada. Los electrones que inciden con la muestra interaccionan provocando una serie de fenómenos: un haz transmitido (si la muestra es lo suficientemente delgada, sin apenas cambios en su trayectoria y energía), provoca electrones dispersados hacia delante o hacia atrás originando, respectivamente, el haz dispersado y el haz retrodispersado. El impacto de los electrones incidentes o del haz retrodispersado provoca que algunos electrones de la muestra puedan escapar produciéndose un haz de electrones secundario con energías de unos poco eV. Así también, por interacción de un electrón incidente con uno de las capas internas de átomo, se producen los electrones Auger, de muy baja energía. El haz incidente da lugar también a rayos X, con energías características de los elementos que forman la muestra, y en muchos materiales a la emisión de luz: catodoluminescencia. De hecho, la corriente absorbida por la muestra posibilita el estudio de la estructura interna de los semiconductores. De estos fenómenos cabe destacar la emisión de electrones secundarios con energías de unas pocas decenas de eV, cuya señal es empleada para el estudio morfológico de las muestras. Así mismo es fundamental la emisión de electrones retrodispersados de alta energía (backscattered electrons – BSEs) que, tras penetrar en la muestra y realizar un recorrido siguiendo una trayectoria aleatoria durante la que pierden parte de su energía por difusión inelástica (es decir, por transmisión de ésta a los electrones o átomos de la muestra), pueden dirigirse otra vez hacia la superficie de la muestra. Debido a que la probabilidad de que un electrón particular sea difundido de un cierto modo está relacionado con el número atómico de la materia que lo difunde, los electrones retrodispersados informarán sobre el número atómico medio de la muestra analizada, sobre su composición (Ortega y de la Torre, 1996).

Pese a que esta técnica tiene mayor aplicación para la complementación del estudio mineralógico, también permite efectuar el análisis de

componentes químicos cuando incorpora el programa EDAX, y una microsonda para la captación de la energía dispersa en forma de rayos X que se genera al bombardear la muestra con electrones (Alejandre 2002).

MATERIALES Y MÉTODOS

En este ensayo se ha analizado una muestra de la pasta PAN al 25% por cada una de las diferentes temperaturas a las que ha sido sometida (800ºC, 900ºC, 1000ºC, 1100ºC, 1200ºC y 1250ºC). Se ha decidido analizar esta pasta por ser la que posee la mezcla intermedia (entre las pastas al 10% y 15% y la pasta al 50%) entre caolín y árido de las diseñadas en este trabajo. También se ha analizado una muestra de la pasta al 50% a 1300ºC por ser la única que soporta esta temperatura sin fundir. A su vez, con el fin de estudiar morfológicamente los componentes de las materias primas sin tratamiento térmico, se ha analizado una muestra de árido PAN aglomerado con resina poliestérica, y una mezcla al 50% de árido PAN y de caolín, también aglomerado con resina poliestérica. Además se ha procedido al análisis de una muestra de cada una de las 2 pastas comerciales (pasta roja a 1000ºC y pasta refractaria a 1250ºC) a modo de referencia y para establecer posibles comparaciones.

Para el análisis se ha usado un microscopio de barrido del CIC (Centro de Instrumentación Científica) de la Universidad de Granada modelo Hitachi S-510 (figura 9.1), con una tensión de aceleración de 25 kv, rangos de aumentos de 20x a 150.000x a 5 mm de distancia de trabajo, detector de EDX Röntec M Series, Edwin, Si (Li), y Sistema de microanálisis Edwin de Röntec.

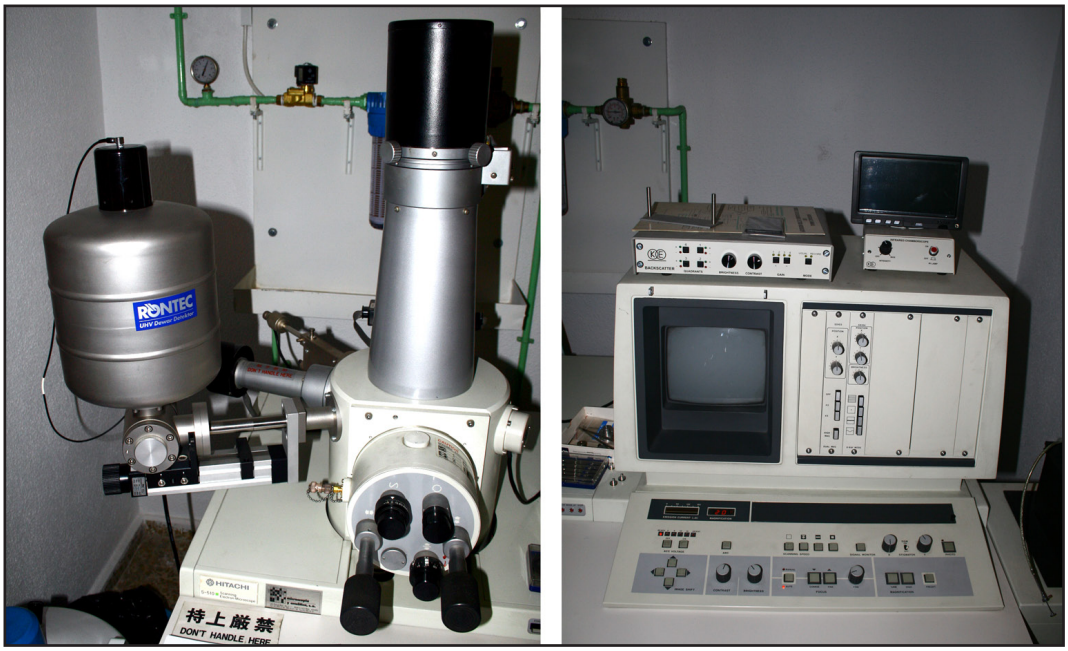


Figura 9.1. Equipo de microscopía electrónica de barrido del CIC de la UGR, compuesto por el sistema de iluminación formado por el cañón de electrones, un conjunto de lentes condensadoras y el sistema de deflexión responsable del barrido del haz de electrones, el portamuestras, los sistemas de detección de las diferentes emisiones y el sistema de visualización de la imagen.

Previamente al análisis con SEM, las muestras (figura 9.2) fueron pegadas al soporte circular con una pasta especial de carbono (también se puede utilizar un pegamento de plata coloidal) asegurando la conductividad y manteniendo el potencial eléctrico de la muestra a 0 durante la observación. Posteriormente fueron recubiertas por evaporación con una película conductora de oro/paladio.

Figura 9.2. Algunas de las muestras ya metalizadas colocadas en el portamuestras del microscopio.

Esta película facilita la descarga de las muestras a través del soporte metálico, evacúa calorías producidas por el bombardeo electrónico y mejora la emisión electrónica secundaria.

RESULTADOS – DISCUSIÓN

Muestra PAN 25% 800ºC

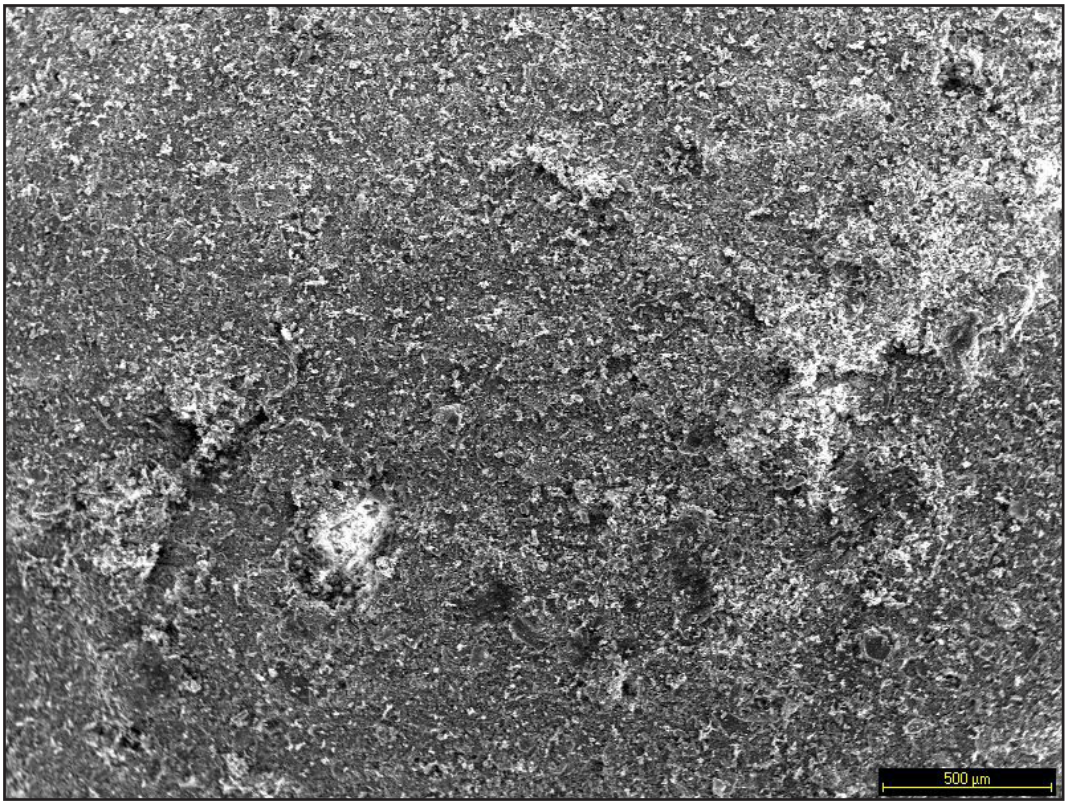


Figura 9.3. Imagen de SEM a 40x de la muestra PAN 25% a 800ºC. Plano general de la muestra donde puede apreciarse un tapizado general con buena compactación.

En la figura 9.3 se observa un plano general de la muestra, a 40x, donde se aprecia un tapizado más o menos homogéneo con buena compactación. No se aprecian grandes vacuolas o burbujas producto de la temperatura. A mayor nivel de aumento, en las figuras 9.4 (a 500x) y 9.5 (a 1500x) se puede apreciar con más detalle la compactación de la matriz, con granos bien definidos y placas de material arcilloso sin apenas fusión.

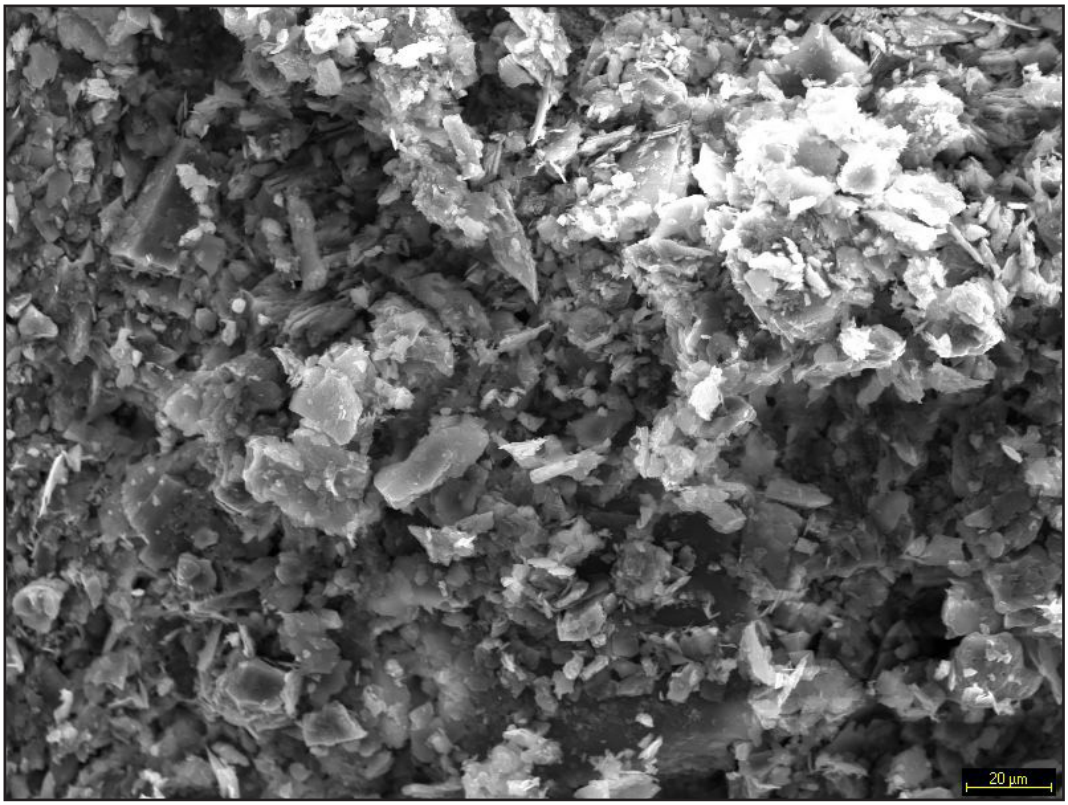


Figura 9.4. Imagen de SEM a 500x de la muestra PAN 25% a 800ºC. Detalle de la matriz donde se observan granos bien definidos, placas de arcilla sin mucha fusión y algún feldespato.

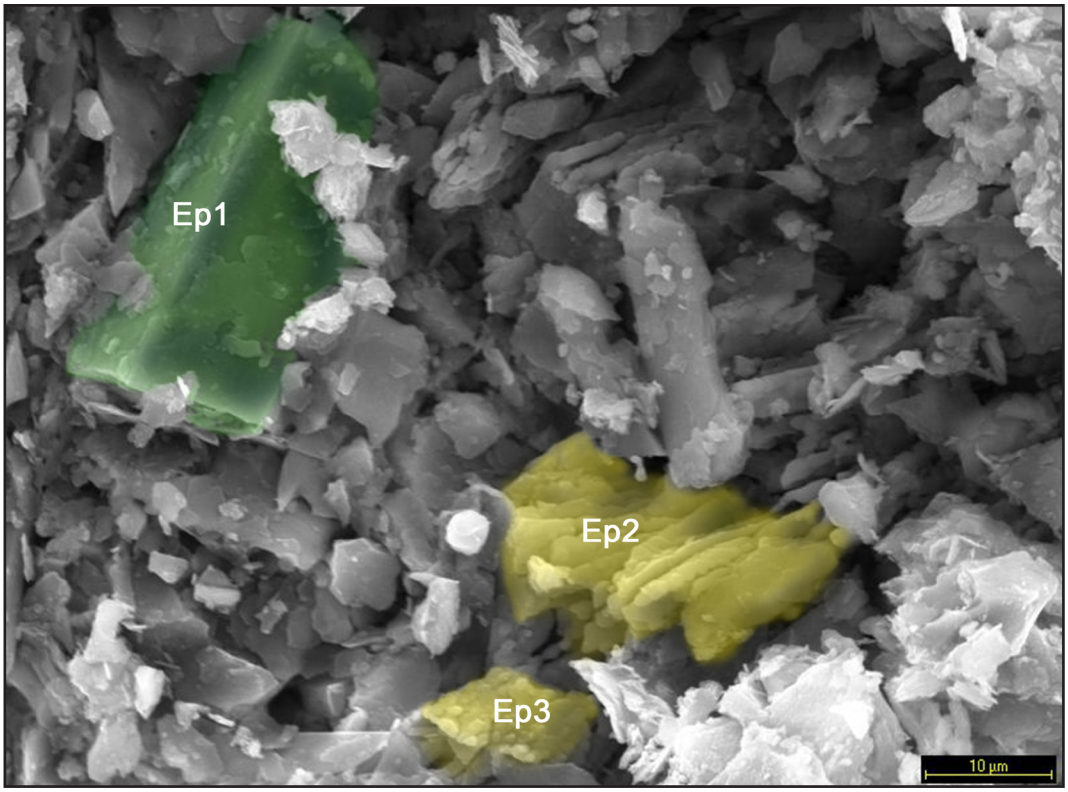


Figura 9.5. Imagen de SEM a 1500x de la muestra PAN 25% a 800ºC. Detalle de la matriz donde puede apreciarse un grano de chorlo (coloreado en verde) y formaciones ricas en sulfato de calcio (coloreadas en amarillo). Los tamaños de poro oscilan entra 1 y 7 µm.

El espectro 1 (gráfico de la figura 9.6) de la figura 9.5 confirma la presencia de chorlo (un grano bastante bien definido), mineral que según el análisis por DRX ocupa un 10% de la composición mineralógica total de la muestra. Por su parte, los espectros 2 y 3 (figuras 9.7 y 9.8 respectivamente) revelan la presencia de formaciones ricas en sulfato de calcio, feldespatos cálcicos, posiblemente mezclas de albitas y piritas. Aunque estos minerales ricos en calcio no los detecta el análisis por DRX, pueden ser contaminaciones o restos de mena.

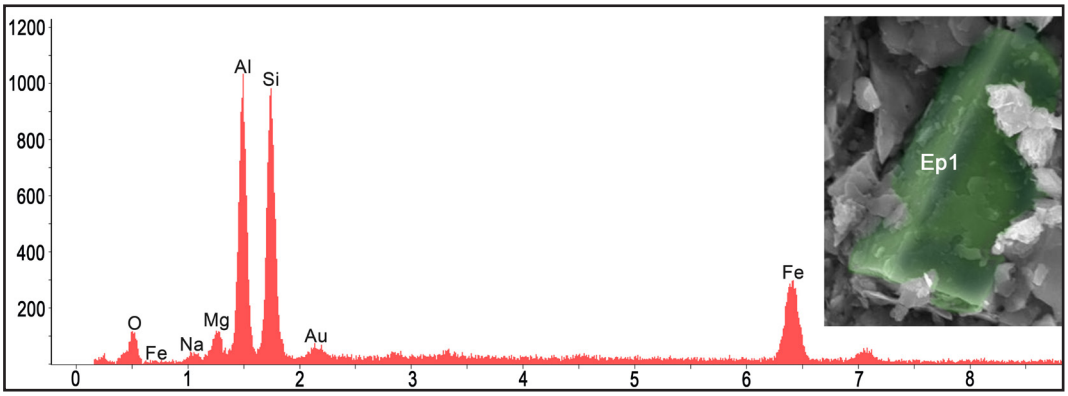


Figura 9.6. Espectro 1 de la figura 9.5 correspondiente a un grano de chorlo.

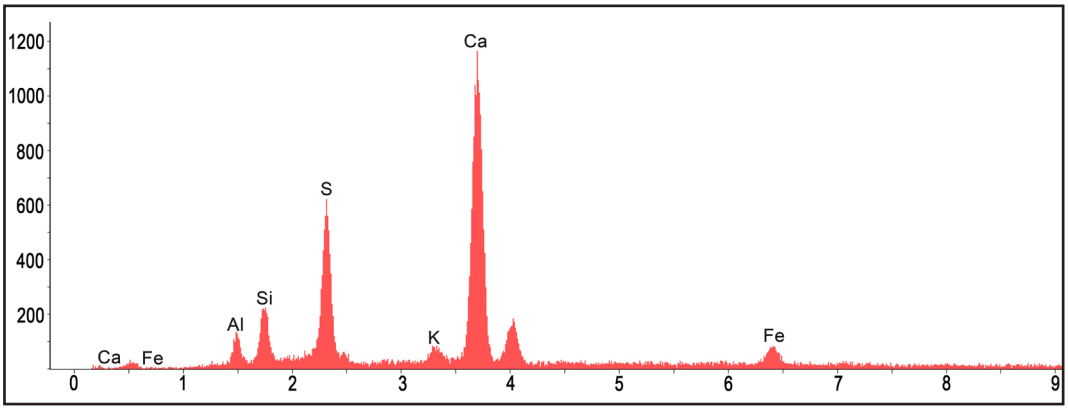


Figura 9.7. Espectro 2 de la figura 9.5 correspondiente a formaciones ricas en sulfato de calcio.

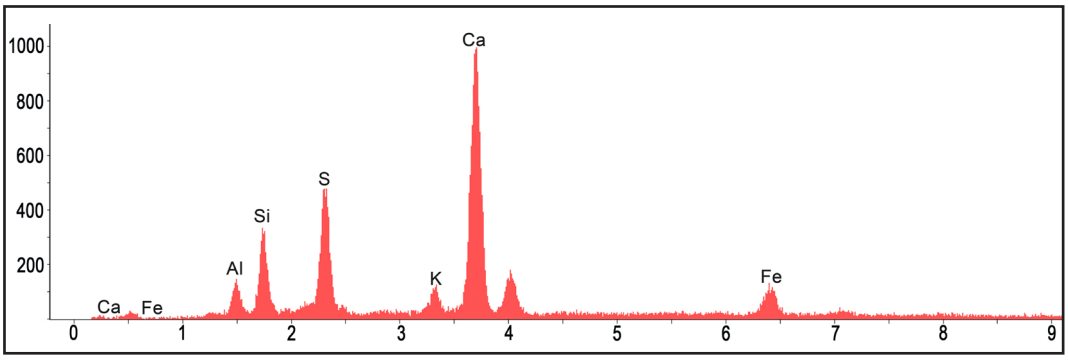


Figura 9.8. Espectro 3 de la figura 9.5 correspondiente a formaciones ricas en sulfato de calcio.

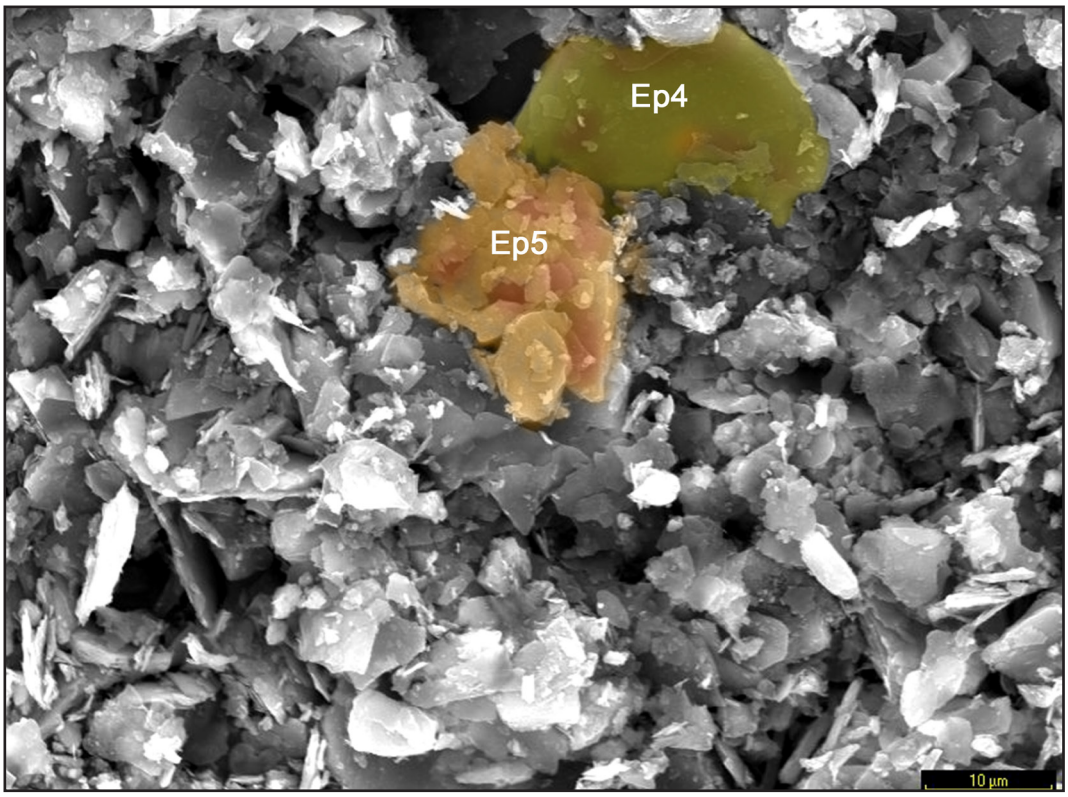


Figura 9.9. Imagen de SEM a 1500x de la muestra PAN 25% a 800ºC. Detalle del tapizado donde puede observarse placas de material arcilloso (coloreado en naranja) y granos de un posible feldespato (coloreado en amarillo). Los tamaños de poro oscilan entra 1 y 10 µm.

En la figura 9.9, tomada a 1500x, se observa otro detalle de la matriz, que muestra el empaquetamiento de placas de arcilla (espectro 5, figura 9.10) y posibles granos de feldespato.

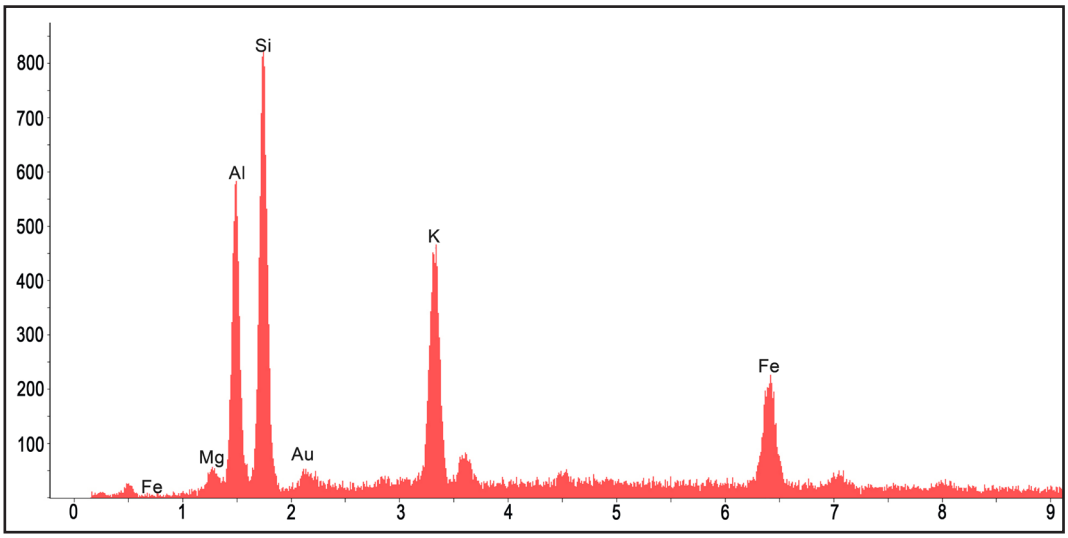


Figura 9.10. Espectro 5 de la figura 9.9 correspondiente a formaciones típicamente arcillosas.

Muestra PAN 25% 900ºC

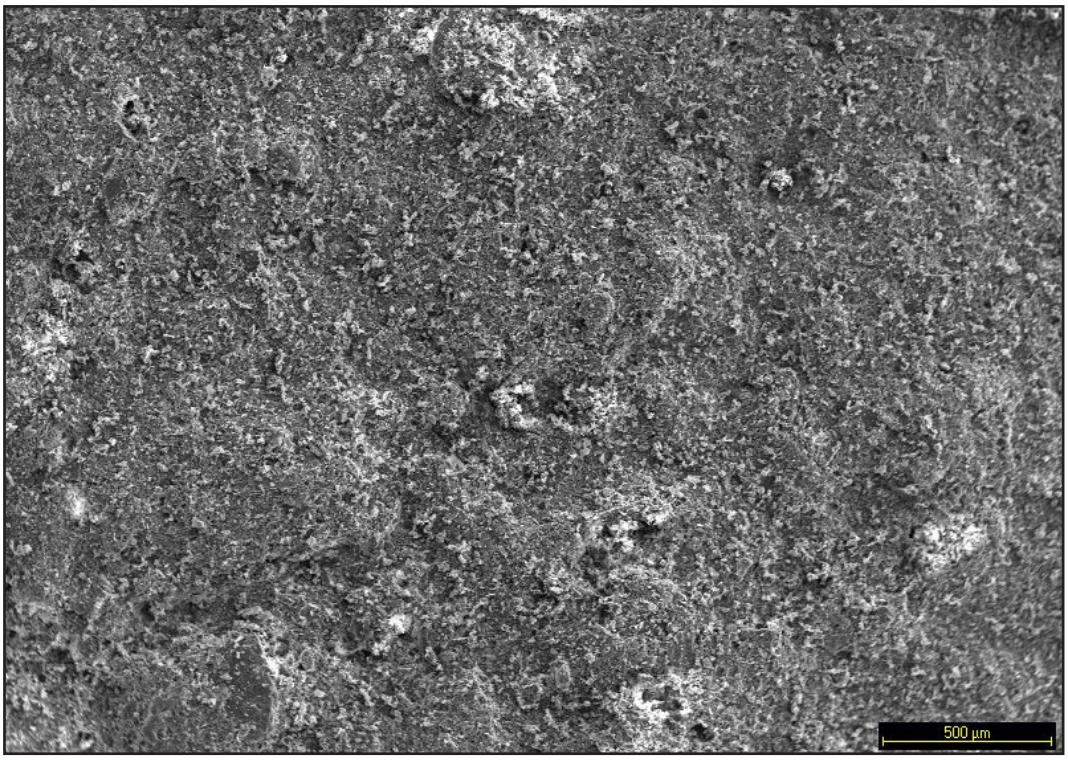


Figura 9.11. Imagen de SEM a 40x de la muestra PAN 25% a 900ºC. Plano general de la muestra donde puede apreciarse un tapizado general con buena compactación, sin grandes poros ni vacuolas, muy similar al de la muestra a 800ºC.

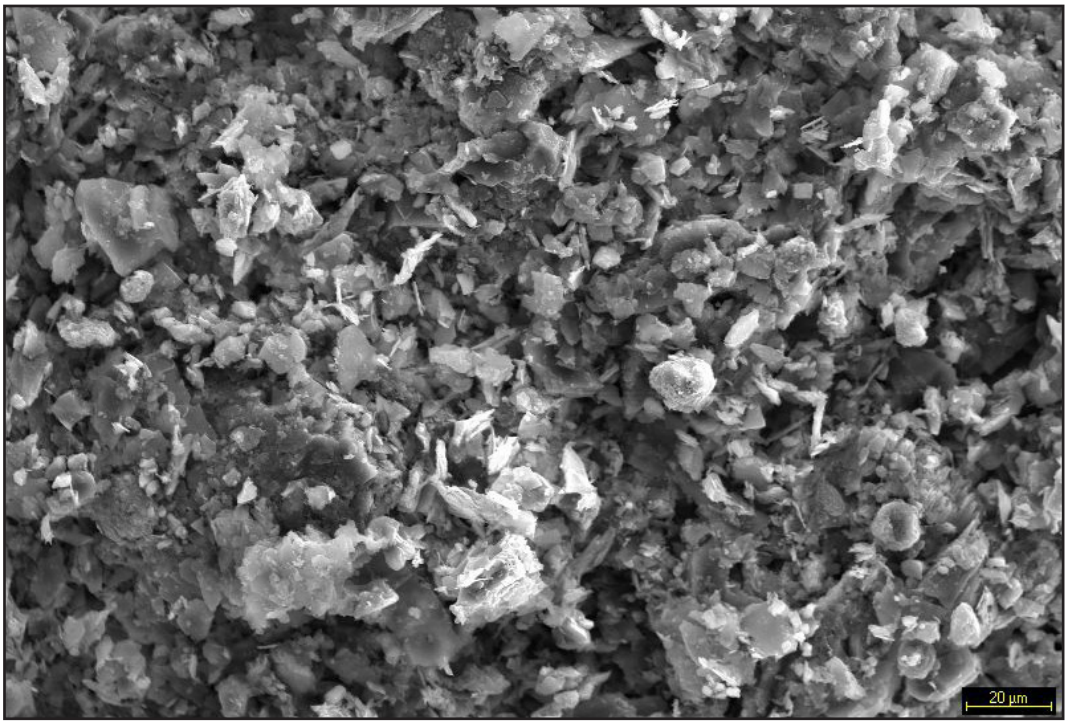


Figura 9.12. Imagen de SEM a 500x de la muestra PAN 25% a 900ºC. Detalle de la matriz donde pueden apreciarse la buena compactación entre placas de arcilla y granos minerales bien definidos. Los tamaños de poro oscilan entra 1 y 10 µm.

En la figura 9.11, imagen tomada a 40x, plano general de la muestra, se aprecia un tapizado bastante homogéneo, con buena compactación y sin presencia de muchos fundidos. A mayor nivel de aumentos (figura 9.12 a 500x y figura 9.13 a 1500x), se puede observar con mayor precisión el apelmazamiento de los componentes en la matriz, con placas de arcilla y minerales en forma de grano bien definidos, sin evidencias de deformación por efecto térmico, destacando la presencia de minerales con forma acicular.

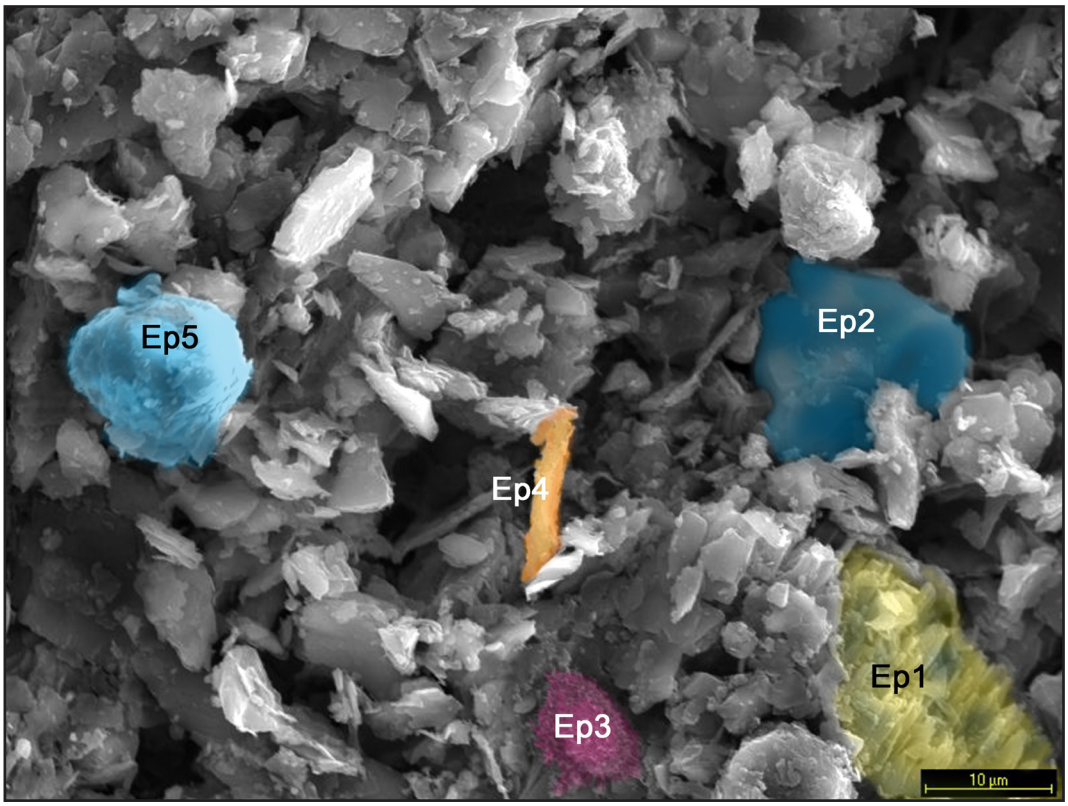


Figura 9.13. Imagen de SEM a 1500x de la muestra PAN 25% a 900ºC. Detalle de la matriz donde pueden apreciarse feldespatos (ortoclasa, zona coloreada en amarillo), granos de cuarzo sin alteración térmica (en azul), elemento orgánico depositado tras la cocción (en púrpura) y placas de arcilla (en naranja).

En la figura 9.13, tomada a 1500x, pueden observarse diferentes elementos típicos de esta pasta a esta temperatura: feldespatos (posiblemente ortoclasa, espectro 1, figura 9.14, que alcanza un 16,6% del análisis mineralógico por DRX de la muestra), granos de cuarzo sin evidencias de deformación térmica (espectros 2 y 5, gráficos de las figuras 9.15 y 9.18 respectivamente), y paquetes de arcillas sin mucha fusión, con las aristas bien definidas (espectro 4, figura 9.17). Así también, a modo de curiosidad, encontramos un elemento foráneo, algo orgánico que ha proliferado tras el horneado (espectro 3, figura 9.16). Éste elemento puede verse ampliado en la figura 9.19, a 6000x.

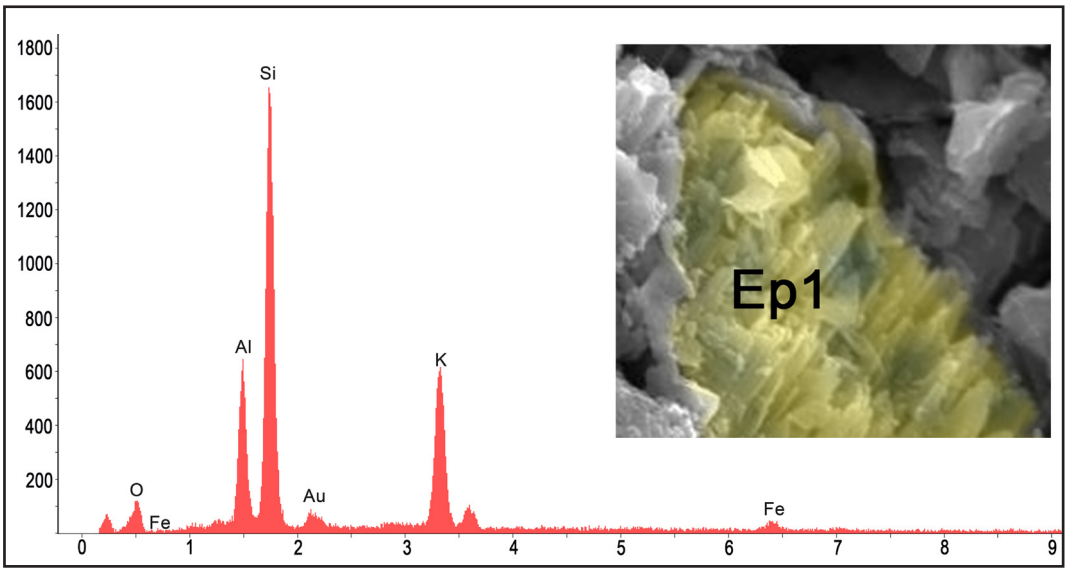


Figura 9.14. Espectro 1 de la figura 9.13 correspondiente a un feldespato, posiblemente ortoclasa.

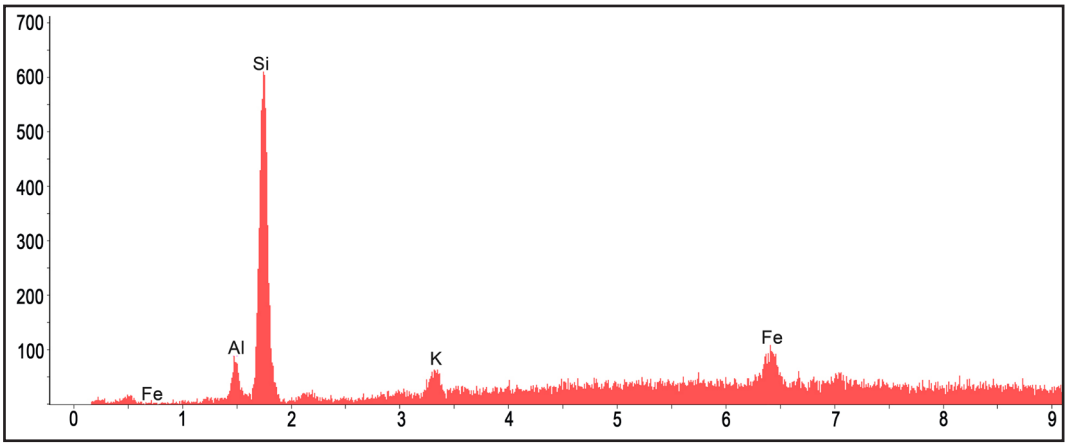


Figura 9.15. Espectro 2 de la figura 9.13 correspondiente a un grano de cuarzo, aunque con bastante "ruido" electrónico.

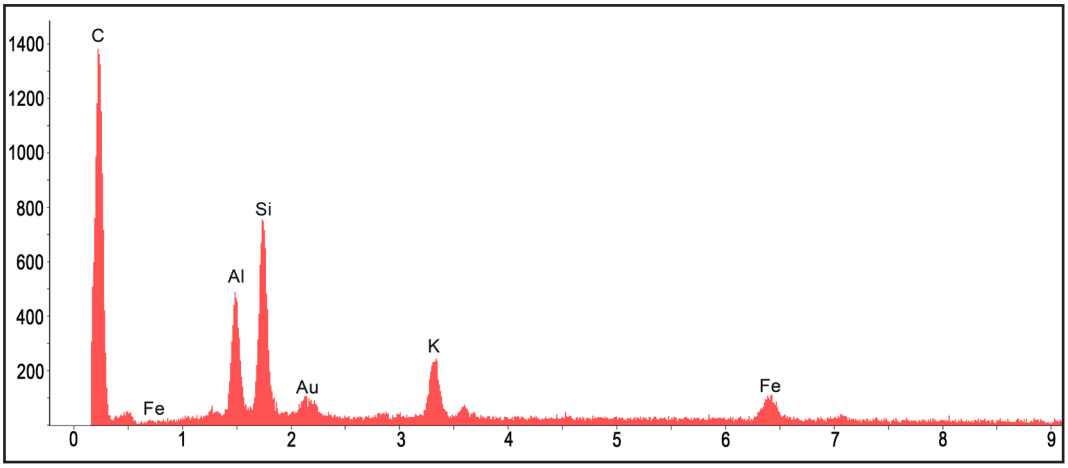


Figura 9.16. Espectro 3 de la figura 9.13 correspondiente a un elemento orgánico, que ha proliferado o se ha depositado tras la cocción.

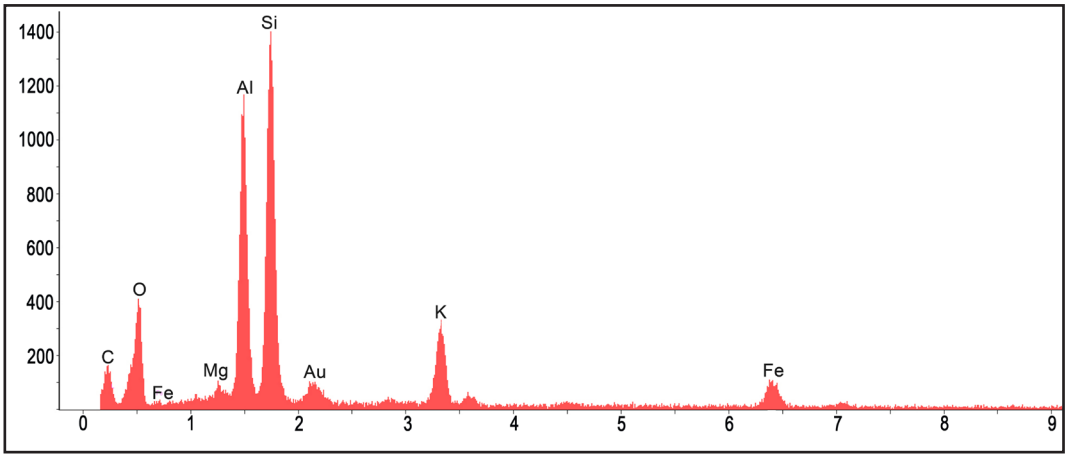


Figura 9.17. Espectro 4 de la figura 9.13 correspondiente a formaciones típicamente arcillosas.

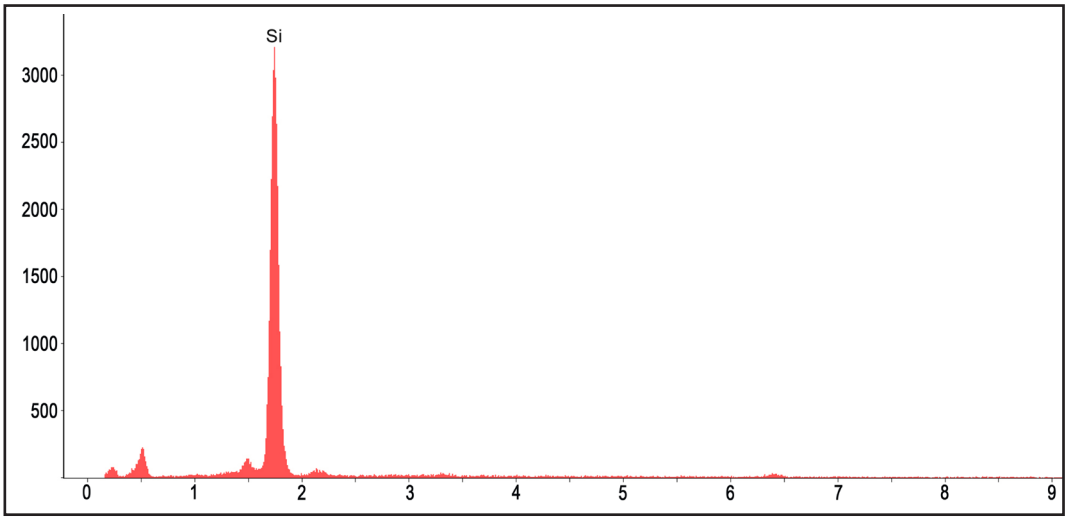


Figura 9.18. Espectro 5 de la figura 9.13 correspondiente a un grano de cuarzo.

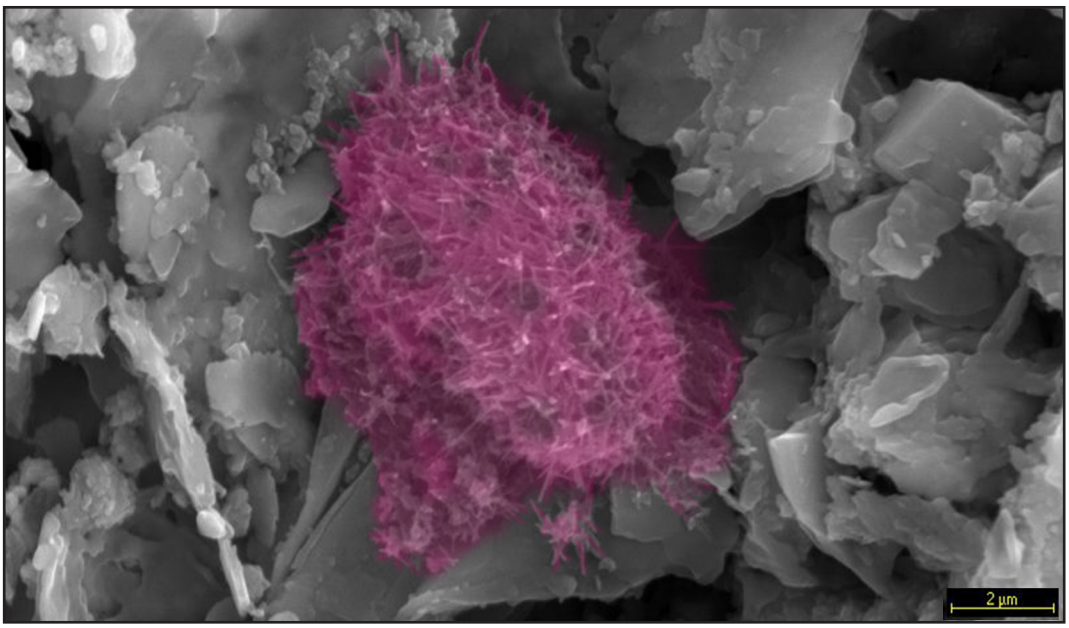


Figura 9.19. Imagen de SEM a 6000x de la muestra PAN 25% a 900ºC. Detalle de elemento orgánico que ha proliferado o se ha depositado tras el horneado de la muestra.

Muestra PAN 25% 1000ºC

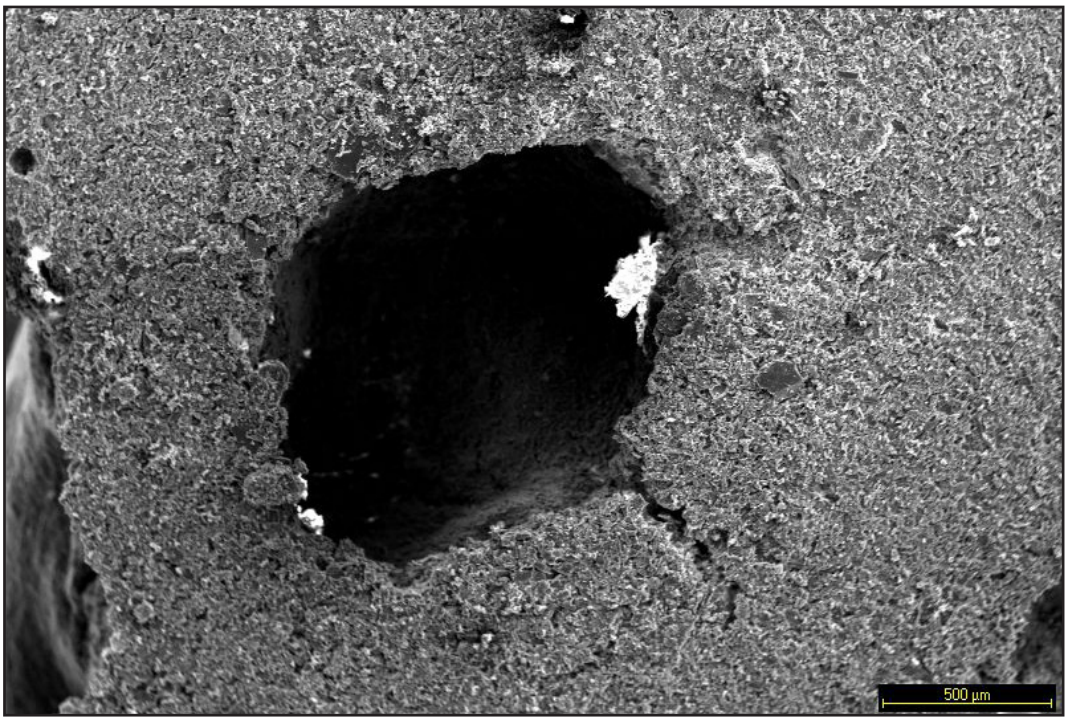


Figura 9.20. Imagen de SEM a 40x de la muestra PAN 25% a 1000ºC. Plano general de la muestra donde se aprecia la impronta de un desengrasante y la grieta de retracción provocada por el mismo.

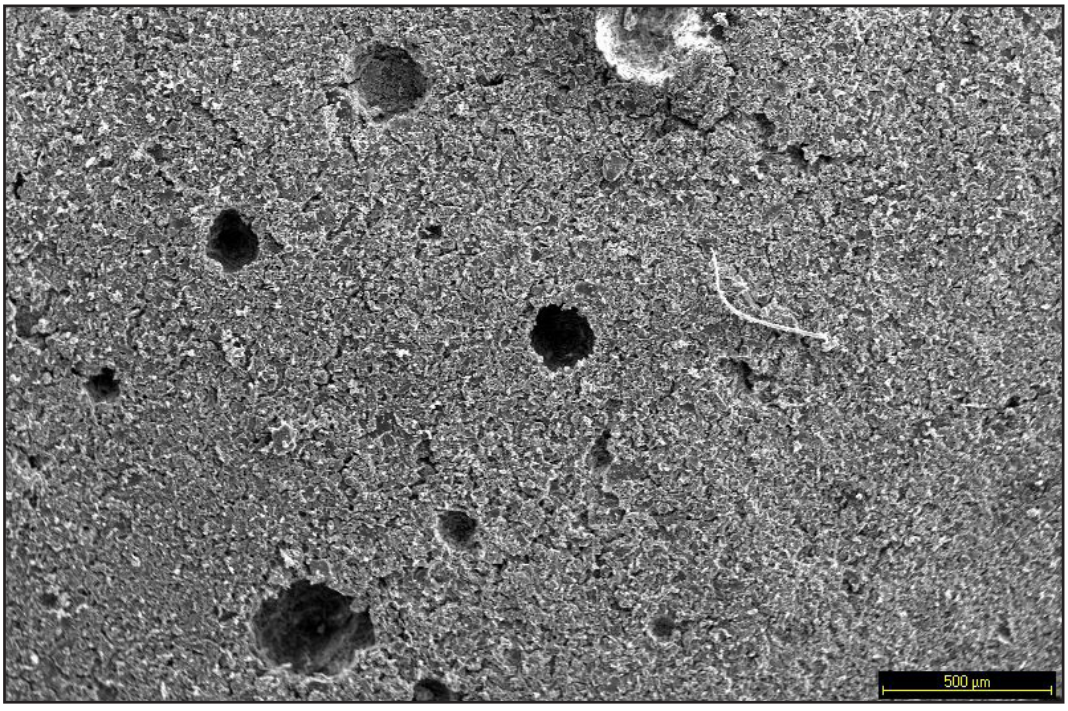


Figura 9.21. Imagen de SEM a 40x de la muestra PAN 25% a 1000ºC. Plano general de la muestra donde se aprecia una matriz compacta con buen apelmazamiento. Los huecos que se aprecian no son poros ni vacuolas provocadas por la temperatura, sino que son improntas de granos que han sido extraídos por el corte durante la preparación de la muestra.

En las figuras 9.20 y 9.21, tomadas a 40x, se aprecian 2 planos generales de la muestra en los que pueden observarse la buena compactación de la matriz, sin gran nivel de fase vítrea, y huecos que son resultado no del efecto de la temperatura (no son vacuolas ni burbujas) sino de la impronta de desgrasantes que han sido eliminados por el corte durante la preparación de las muestras. En todo caso la matriz muestra elevada porosidad con tamaños de poro de entre 1 y 10 µm.

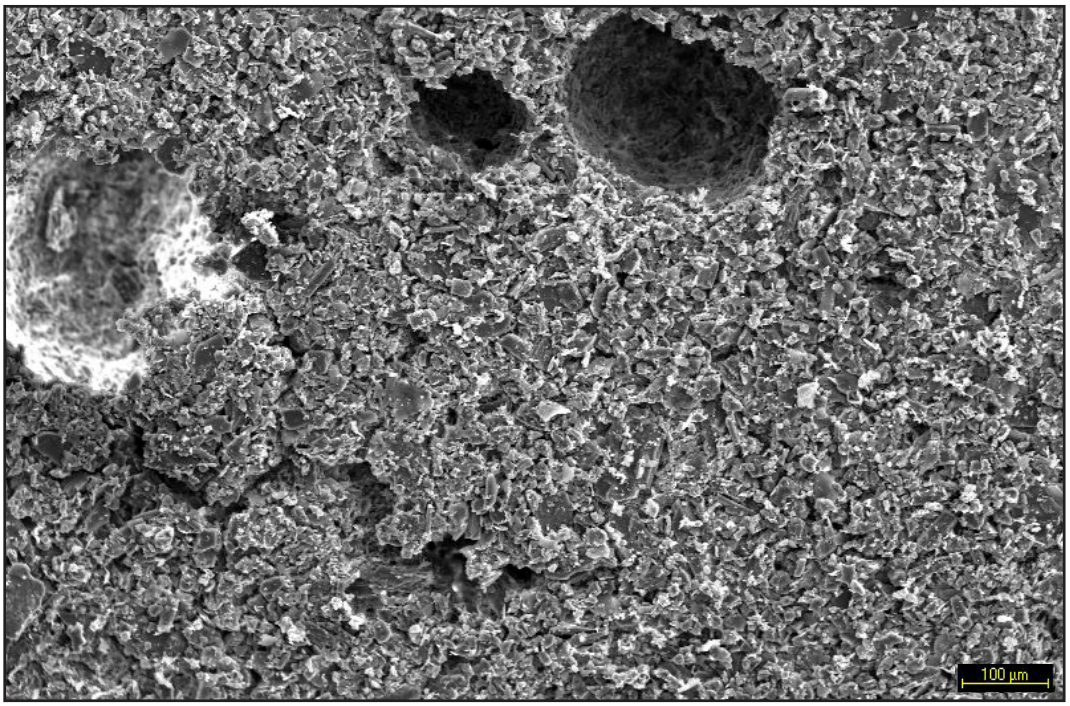


Figura 9.22. Imagen de SEM a 100x de la muestra PAN 25% a 1000ºC. Aumento de la zona de la matriz formada por un tapizado grumoso más o menos homogéneo (a excepción de los huecos). Se observan algunas grietas de retracción. La matriz muestra elevada porosidad con tamaños de poro de entre 1 y 10 µm.

A mayor número de aumentos (100x en la figura 9.22 y 500x en la figura 9.23) se observan los paquetes de arcillas con inicio de fusiones parciales y grietas de retracción en la matriz provocadas por los granos de desgrasante (cuarzo u otros minerales).

En la figura 9.24, imagen de SEM tomada a 1500x podemos observar algunas fusiones parciales de las arcillas, ricas en hierro (espectros 1 y 2, figuras 9.25 y 9.26 respectivamente), así como posibles cristales de hematites (espectro 3, figura 9.27) y cristales de mullita (espectro 4, figura 9.28). Los hematites a esta temperatura no han sido cuantificados por el análisis de DRX, pero la elevada presencia de hierro y la morfología revelan la presencia de los mismos, aunque pueden ser trazas. Sí encontramos mullita, que en estas muestras alcanza un 16% de la composición mineralógica de la muestra. La porosidad queda definida por los huecos entre los diferentes granos y paquetes de arcillas.

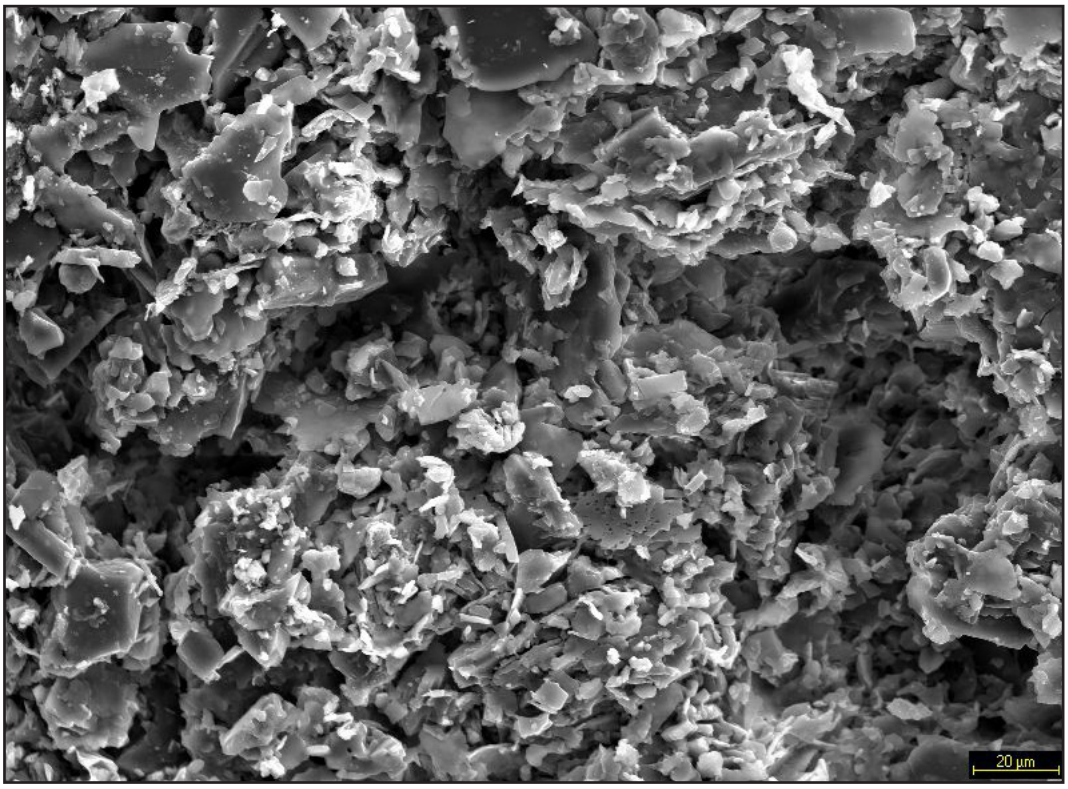


Figura 9.23. Imagen de SEM a 500x de la muestra PAN 25% a 1000ºC. Aumento de zona de la matriz arcillosa. Nótese las grietas de retracción.

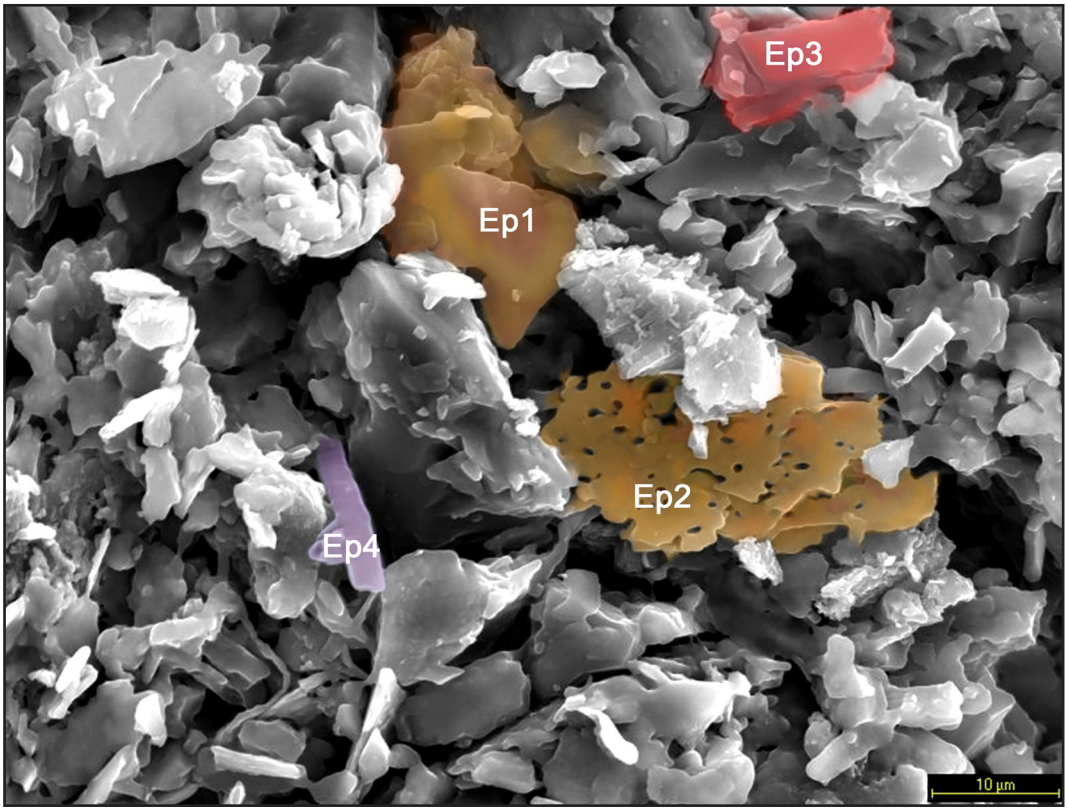


Figura 9.24. Imagen de SEM a 1500x de la muestra PAN 25% a 1000ºC. Detalle de la matriz donde pueden observarse placas de arcilla con un inicio de fusión parcial (zonas coloreadas en naranja) y granos bien definidos de mullita (zona violeta) y hematites (zona coloreada en rojo).

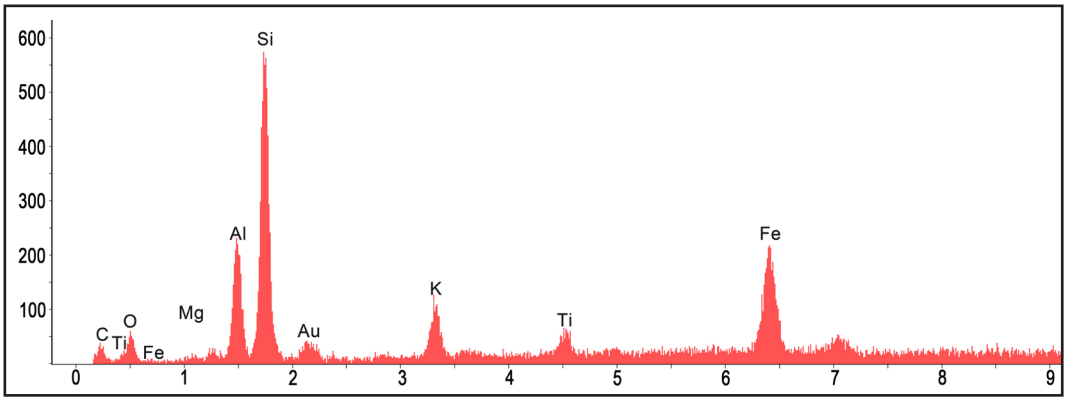


Figura 9.25. Espectro 1 de la figura 9.24 correspondiente a una composición arcillosa pero con gran contenido en hierro. La elevada temperatura puede provocar cierta migración de hierro y su acumulación en otras áreas.

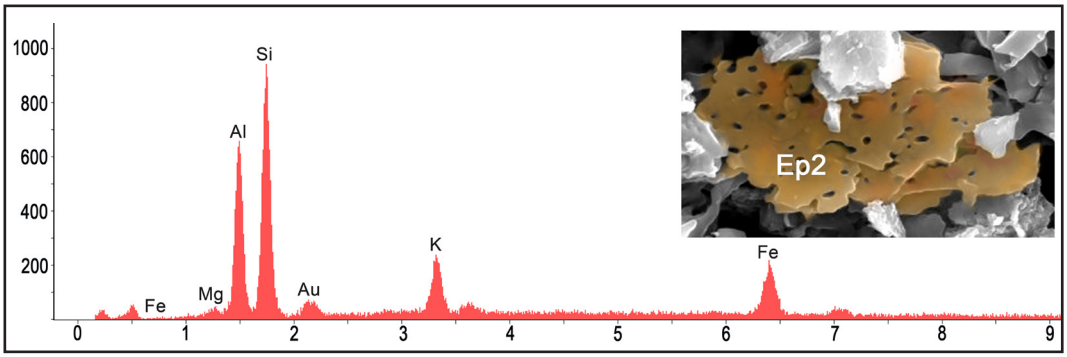


Figura 9.26. Espectro 2 de la figura 9.24 correspondiente a placas de arcilla parcialmente fundidas, con buen contenido en hierro.

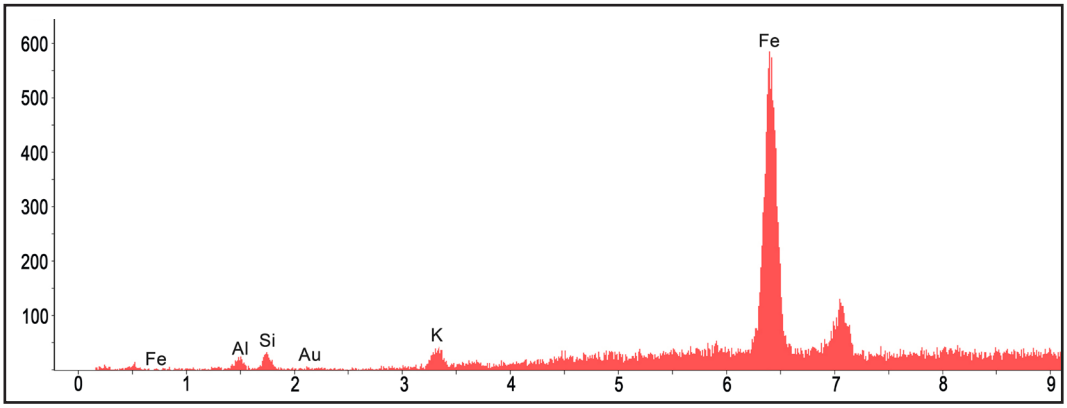


Figura 9.27. Espectro 3 de la figura 9.24 correspondiente a un posible cristal de hematite.

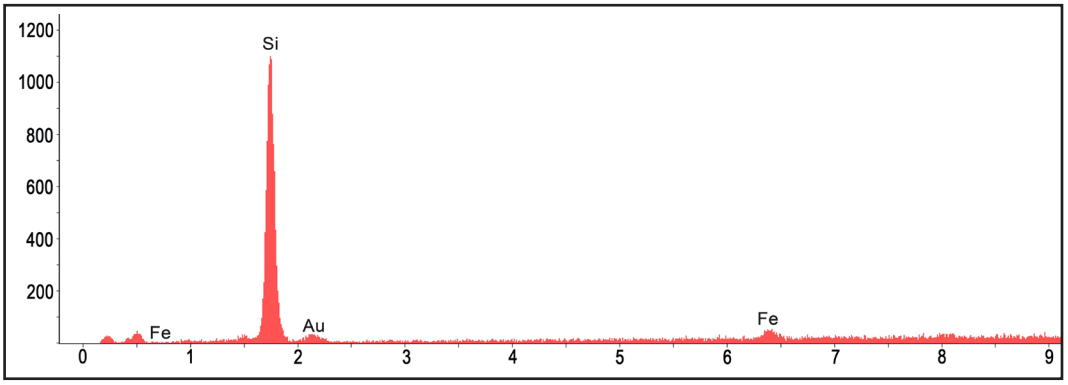


Figura 9.28. Espectro 4 de la figura 9.24 correspondiente a mullita.

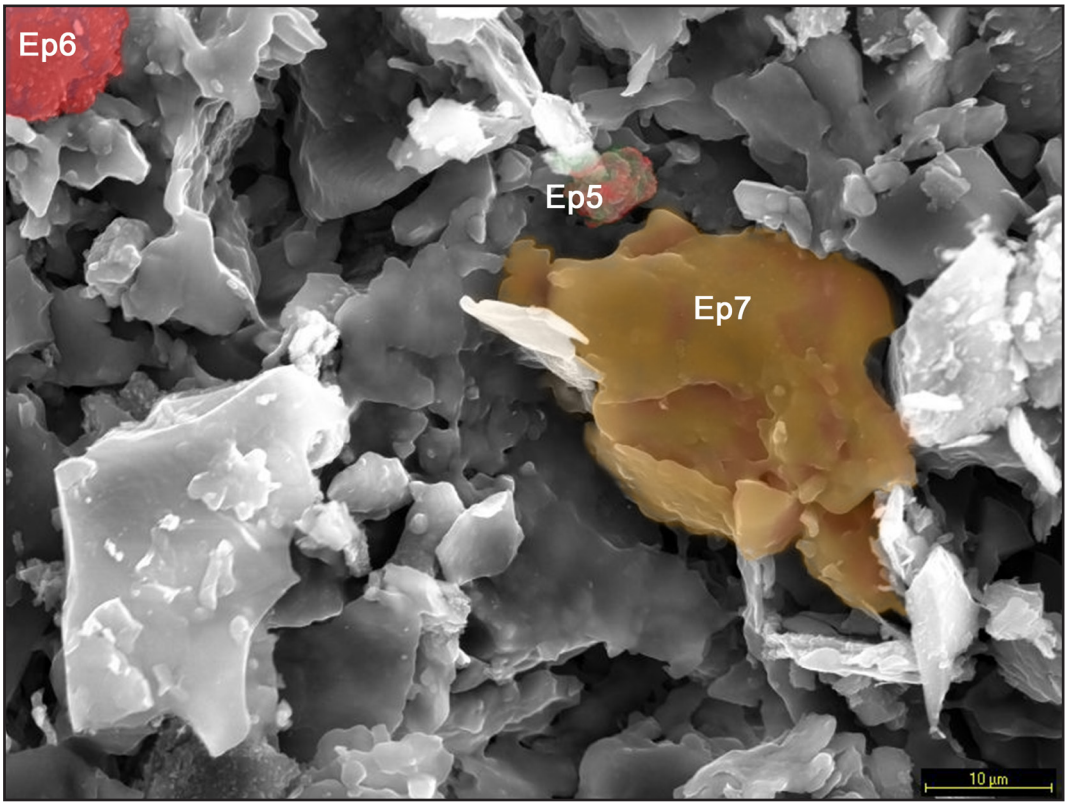


Figura 9.29. Imagen de SEM a 1500x de la muestra PAN 25% a 1000ºC. Detalle de la matriz donde pueden observarse paquetes de arcillas con un inicio de fusión parcial (zona coloreada en naranja), hematites (zona coloreada en rojo), una zona grumosa muy rica en Cu (posiblemente proveniente de restos de mena del árido) granos bien definidos y algunos grumos.

En la figura 9.29, tomada a 1500x, pueden observarse paquetes de arcillas parcialmente fundidas, como confirma el espectro 7 (figura 9.32). Así también encontramos una formación grumosa rica en cobre posiblemente restos de mena provenientes del árido (espectro 5, figura 9.30), acumulaciones en forma de grano de posibles hematites (espectro 6, figura 9.31), debido a su alto contenido en hierro.

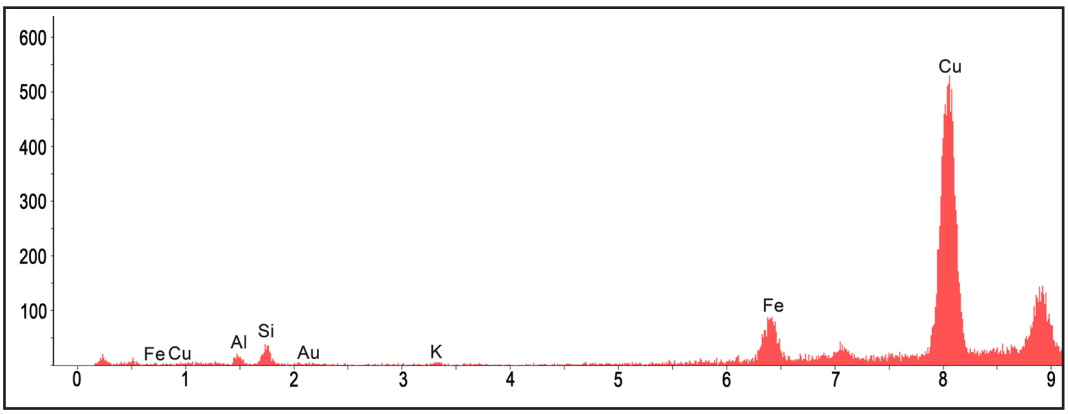


Figura 9.30. Espectro 5 de la figura 9.29 correspondiente a una formación grumosa rica en Cu, posiblemente restos de mena provenientes del árido.

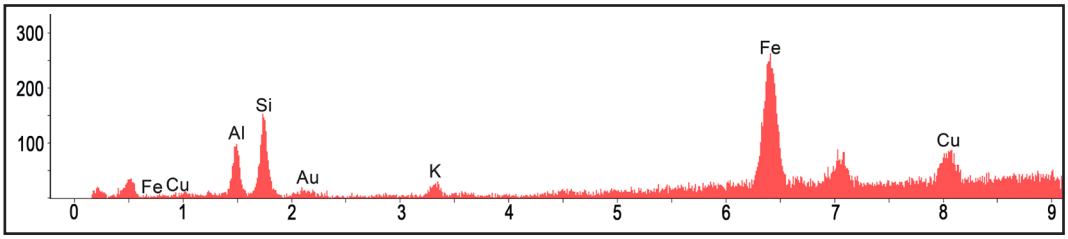


Figura 9.31. Espectro 6 de la figura 9.29 correspondiente a grumos de hematites, contaminados por la matriz.

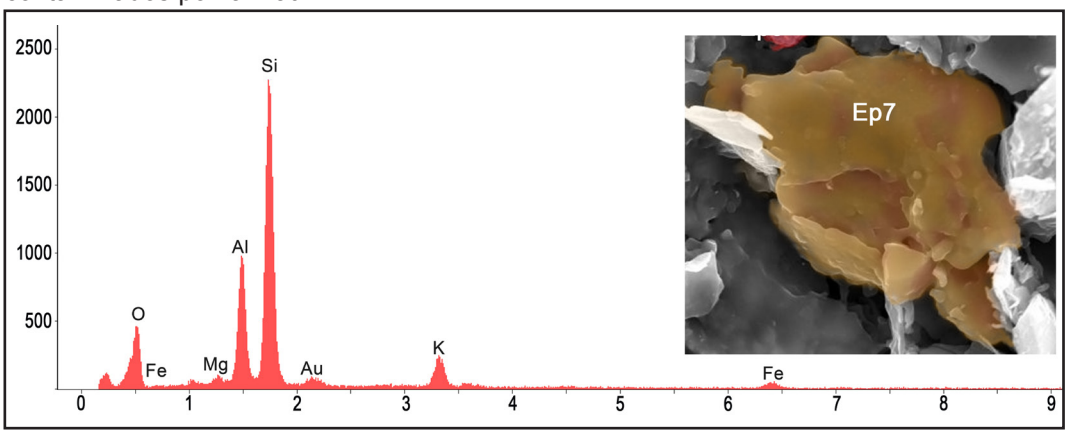


Figura 9.32. Espectro 7 de la figura 9.29 correspondiente a un fundido de arcillas.

Muestra PAN 25% 1100ºC

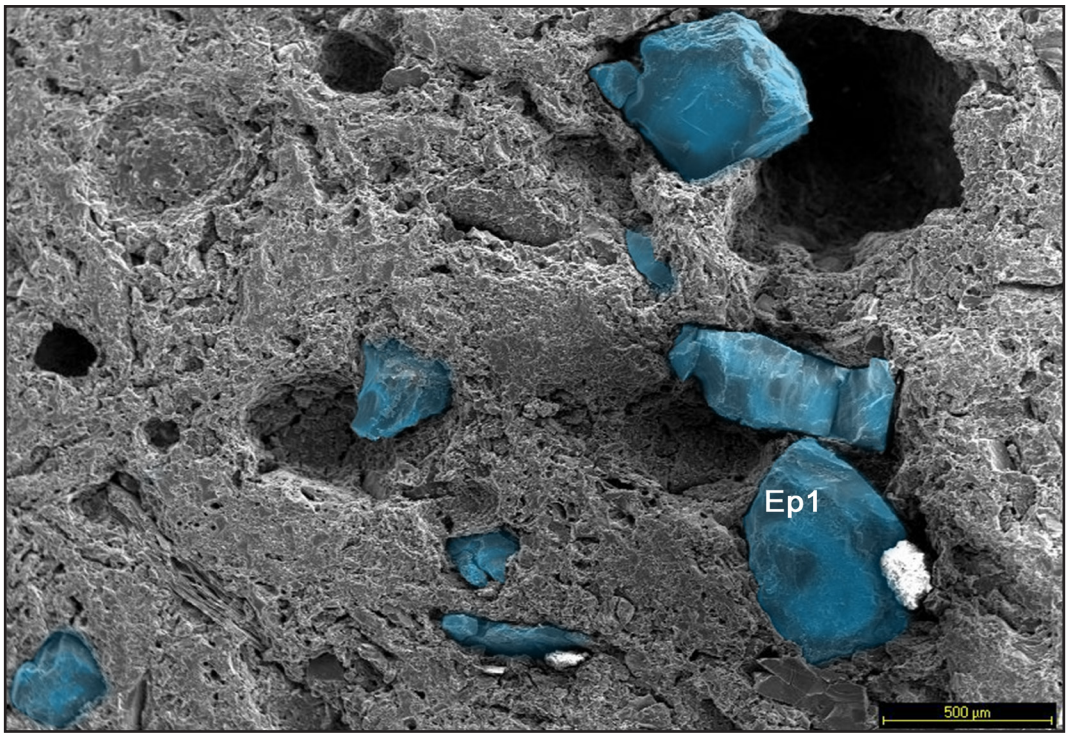


Figura 9.33. Imagen de SEM a 40x de la muestra PAN 25% a 1100ºC. Plano general de la muestra donde se observa una matriz que engloba algunos granos de cuarzo (coloreado en azul). Se aprecia la existencia de poros de tamaño considerable, aunque el poro mayor puede ser la impronta de un desgrasante.

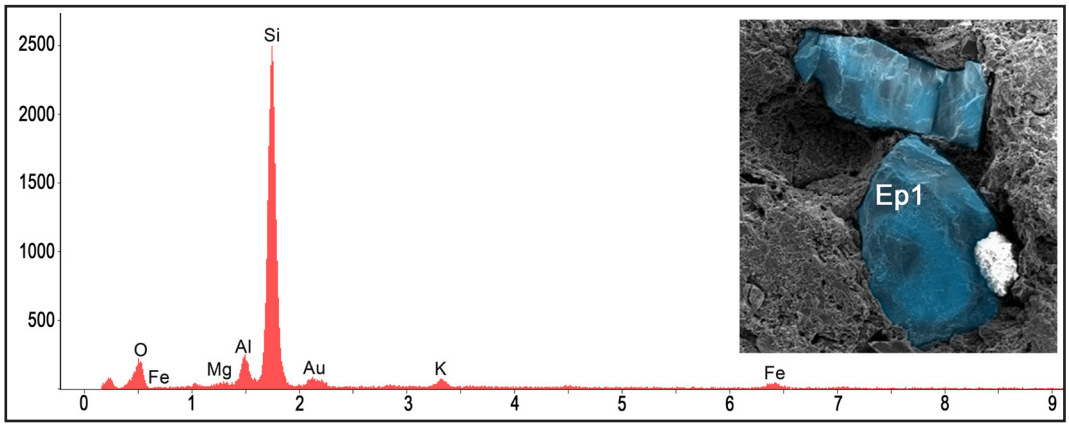


Figura 9.34. Espectro 1 de la figura 9.33 correspondiente a un grano de cuarzo.

En la figura 9.33, tomada a 40x, encontramos un plano general de la muestra, apreciándose una buena compactación entre la matriz arcillosa y los granos (fundamentalmente de cuarzo, ver espectro 1, figura 9.34) de diferente granulometría. No se perciben rastros de burbujeo o vacuolas, y la porosidad es pequeña si la comparamos con muestras a mayores temperaturas. No se perciben aspectos vítreos-viscosos en los poros y los granos son bastante nítidos.

A mayor nivel de aumentos (figura 9.35,100x) puede apreciarse cierta cantidad de poros con diámetro de comprendido entre 1 y 25 µm, distribuidos por la matriz arcillosa (espectro 2, figura 9.36), así como una zona central de aspecto fusiforme y alargado (probablemente una moscovita alterada térmicamente).

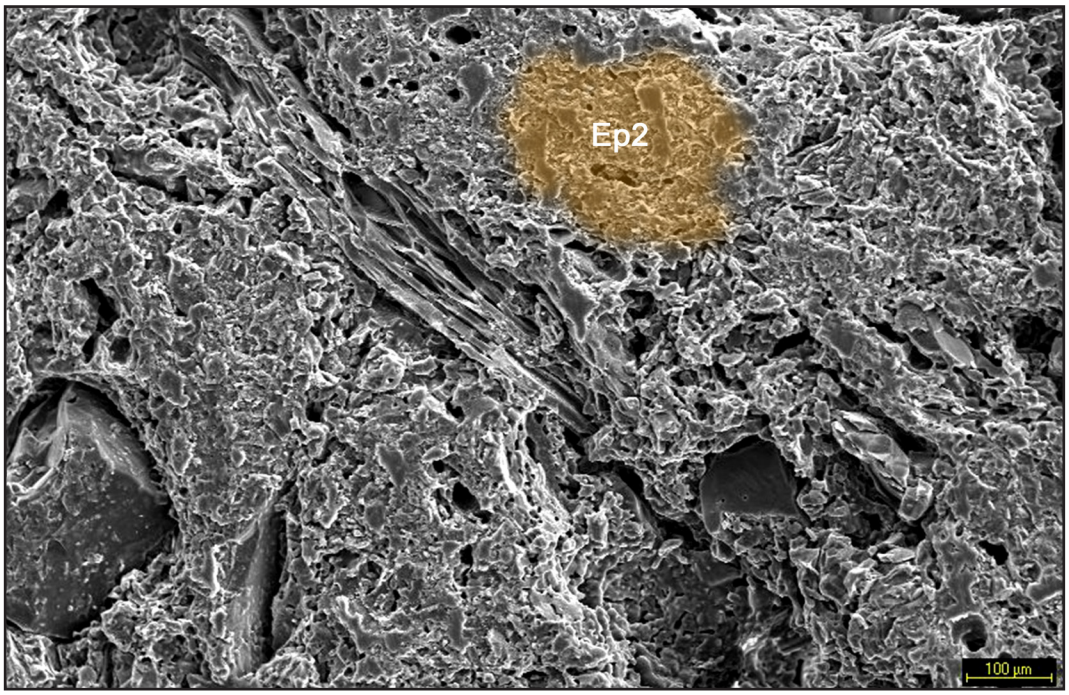


Figura 9.35. Imagen de SEM a 100x de la muestra PAN 25% a 1100ºC. Detalle de la matriz arcillosa, donde se aprecia gran cantidad de poros de entre 1 y 25 µm de diámetro.

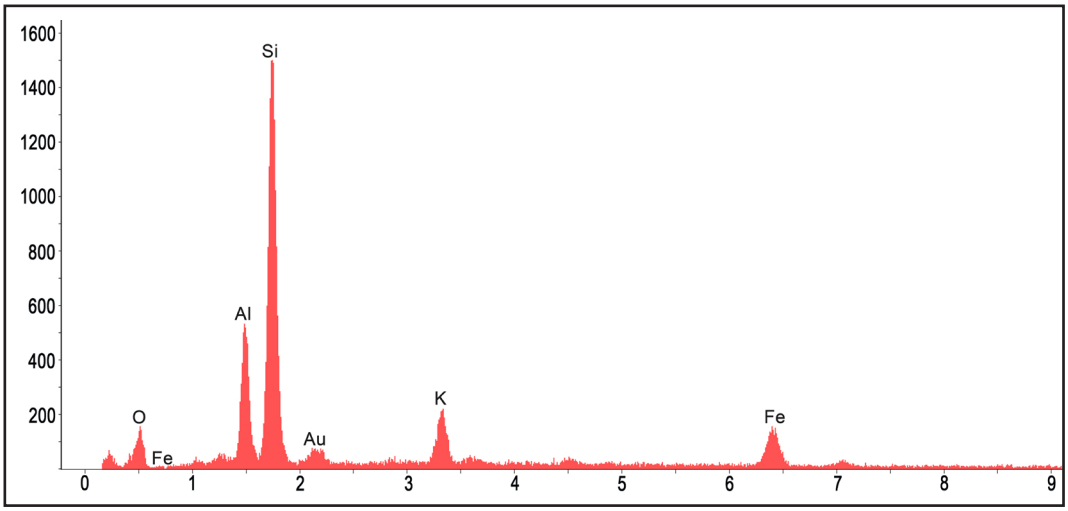


Figura 9.36. Espectro 2 de la figura 9.35 correspondiente a la matriz arcillosa.

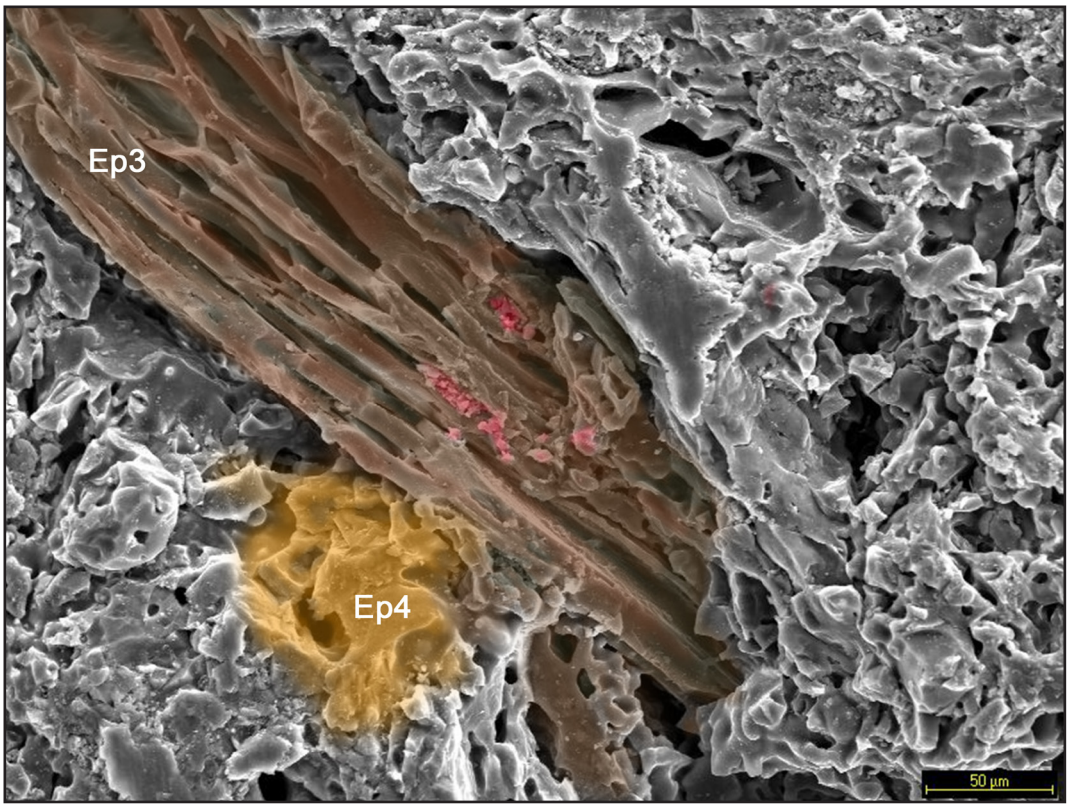


Figura 9.37. Imagen de SEM a 300x de la muestra PAN 25% a 1100ºC. Moscovita térmicamente alterada en grandes pliegues con aspecto fusiforme y alargado (zona coloreada en marrón), con recristalizaciones de hematite (en rojo). La matriz arcillosa (zona en naranja) engloba a la moscovita.

El análisis del espectro 4 (figura 9.38) de la zona aumentada con aspecto esquistoso (figura 9.37, 300x) nos revela que se trata de una moscovita alterada térmicamente con grandes pliegues, pese a que en el análisis por DRX aparece moscovita sólo hasta los 1000ºC. Así también, se aprecian ya fusiones parciales de las arcillas (en el espectro 4, figura 9.39, encontramos una formación arcillosa con alguna contaminación de otros elementos).

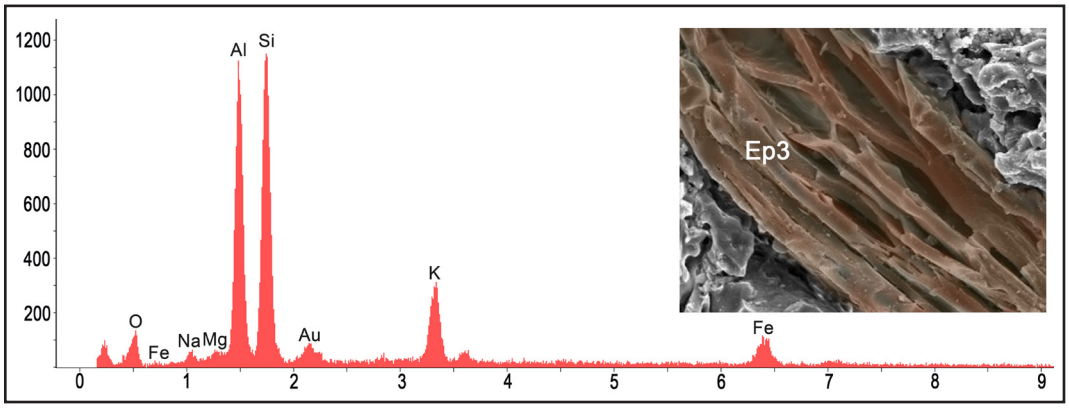


Figura 9.38. Espectro 3 de la figura 9.37 correspondiente a una posible moscovita.

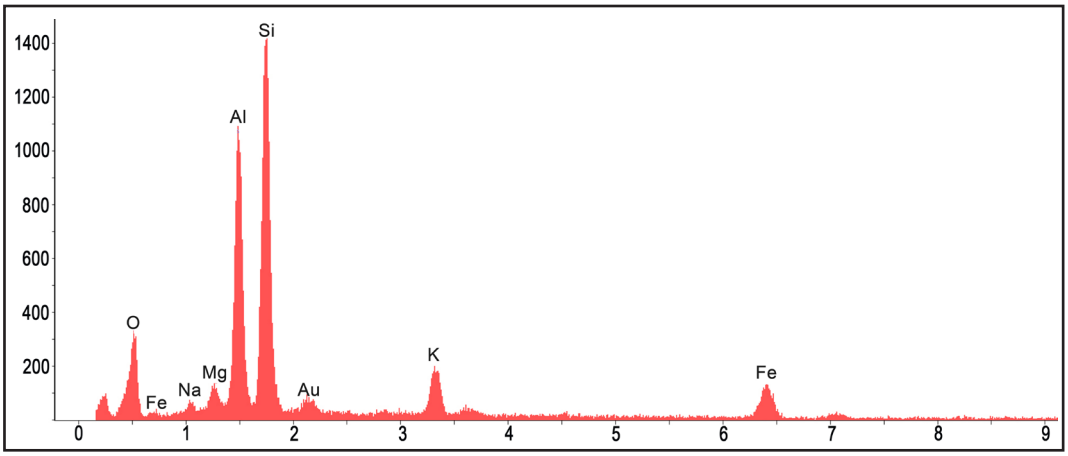


Figura 9.39. Espectro 4 de la figura 9.37 correspondiente a la matriz arcillosa.

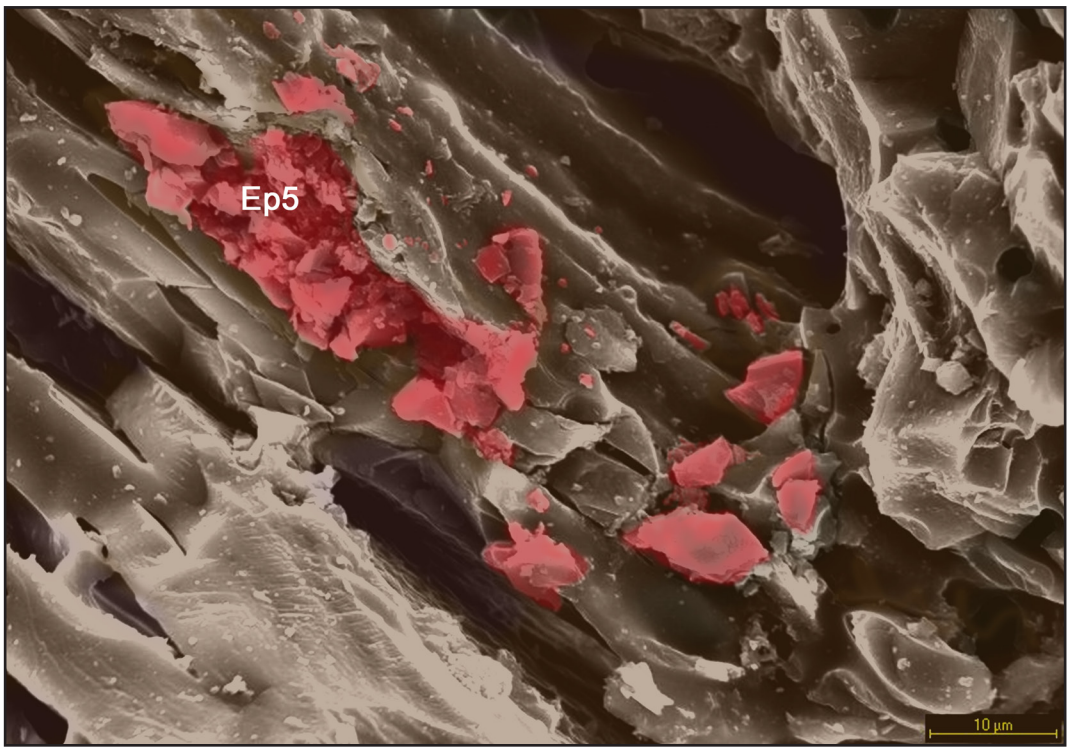


Figura 9.40. Imagen de SEM a 1500x de la muestra PAN 25% a 1100ºC. Aumento de la zona de la moscovita (zona marrón) donde pueden apreciarse algunas recristalizaciones, posibles hematites (zona coloreada en rojo).

A 1500x (figura 9.40) observamos algunas recristalizaciones sobre la base de la moscovita. Según el espectro 5 (figura 9.41), podrían ser, por el elevado porcentaje de hierro, cristales de hematite, que según el análisis por DRX constituyen el 7,6% de esta muestra. El mineral presenta cierto aspecto viscoso sin llegar a ser una masa fundida.

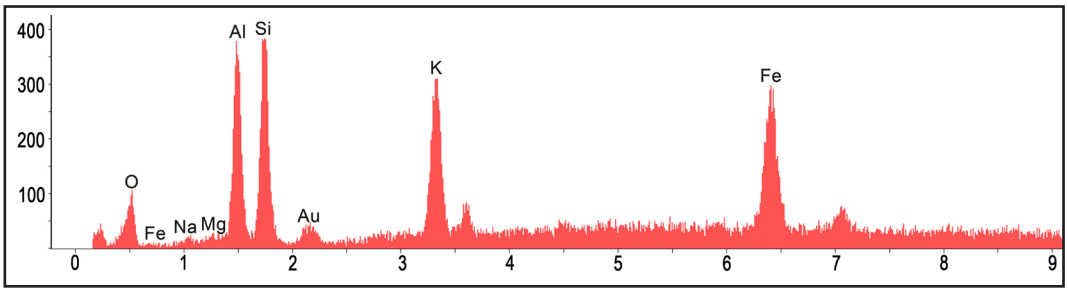


Figura 9.41. Espectro 5 de la figura 9.40 correspondiente a recristalizaciones posiblemente de hematite sobre una base de moscovita.

Muestra PAN 25% 1200ºC

En la figura 9.42, tomada a 40x, observamos un plano general de la muestra, donde se aprecia una matriz con cierto nivel de vitrificación y una porosidad heterogénea donde la aparición de vacuolas y burbujas de tamaño considerable (de hasta 400 µm) se contraponen a poros de menor tamaño. De cualquier forma son de menor tamaño que a temperaturas superiores, lo que permite inferir que existe un buen equilibrio entre composición de la pasta y temperatura.

En la imagen 9.43, tomada a 150x, se observan fusiones parciales de las arcillas de la matriz, con alto contenido en hierro (espectro 1, figura 9.44) y cómo engloban los granos de cuarzo (espectro 2, figura 9.45), también con inicio leve de alteración térmica reconocido en cierto redondeamiento de sus caras. En todo caso, los minerales o desgrasantes presentan caras menos redondeadas que a temperaturas superiores, aunque sí hay contacto con la masa vítrea.

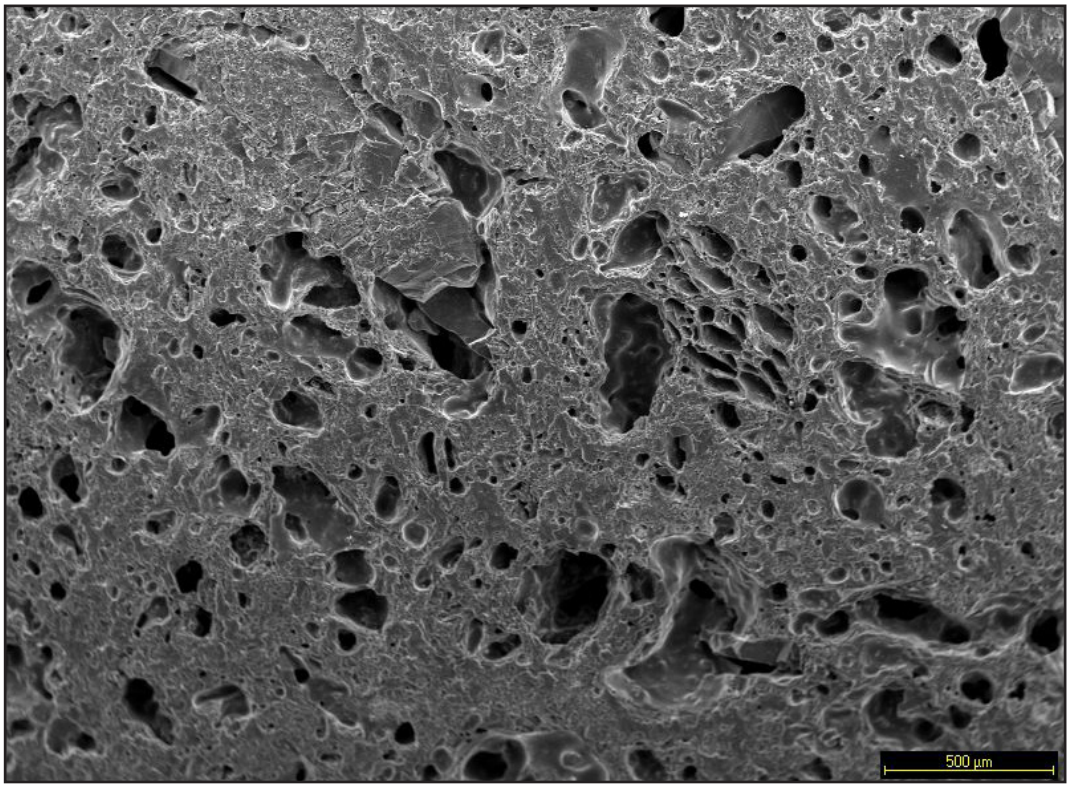


Figura 9.42. Imagen de SEM a 40x de la muestra PAN 25% a 1200ºC. Plano general de la muestra donde se aprecian ya vacuolas de considerable (de hasta 400 µm) tamaño distribuidas en torno a la matriz con cierto nivel de vitrificación.

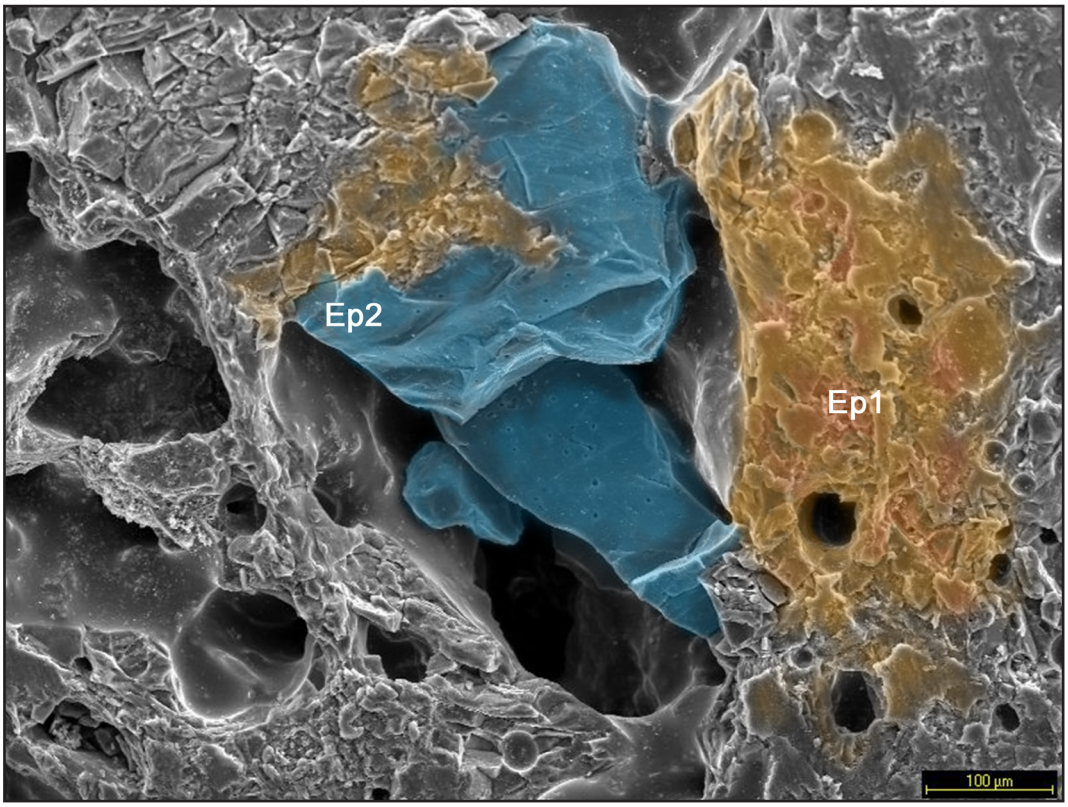


Figura 9.43. Imagen de SEM a 150x de la muestra PAN 25% a 1200ºC. Aumento de la zona de la matriz con fusiones parciales de arcillas (zona coloreada en naranja) que engloban un grano de cuarzo (coloreado en azul).

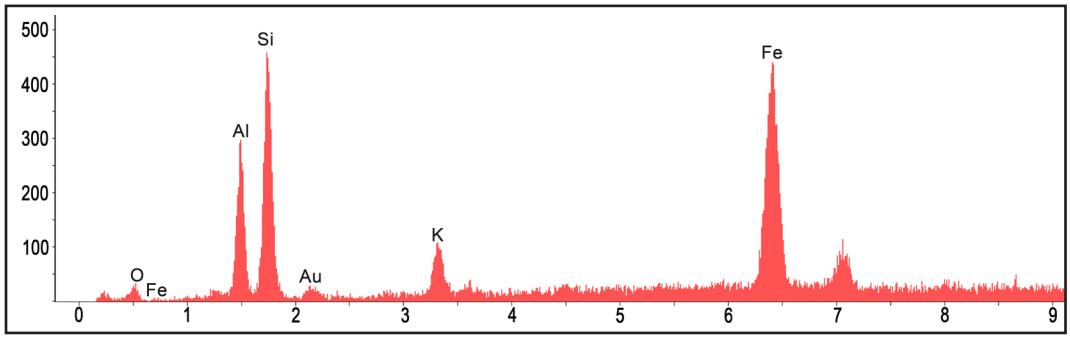


Figura 9.44. Espectro 1 de la figura 9.43 correspondiente a la matriz arcillosa con asociación de hierro.

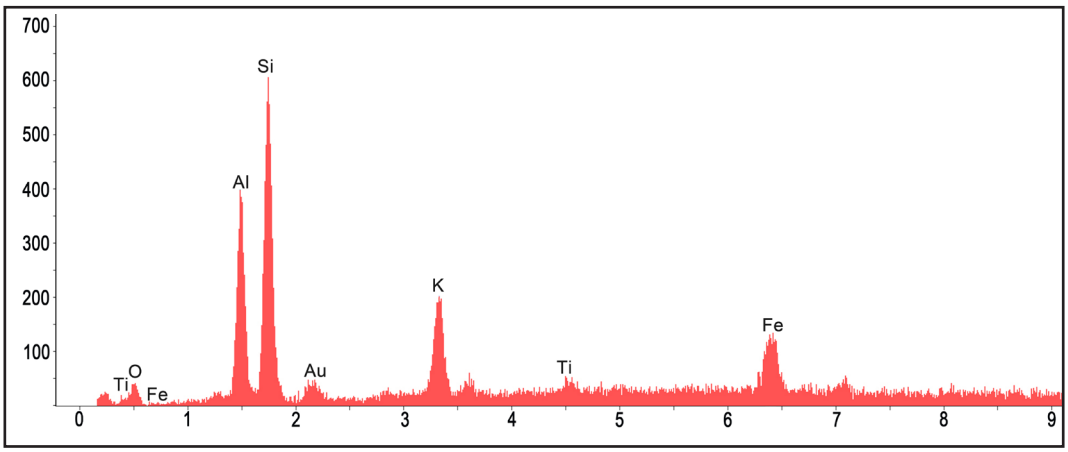


Figura 9.45. Espectro 2 de la figura 9.43 correspondiente a un grano de cuarzo.

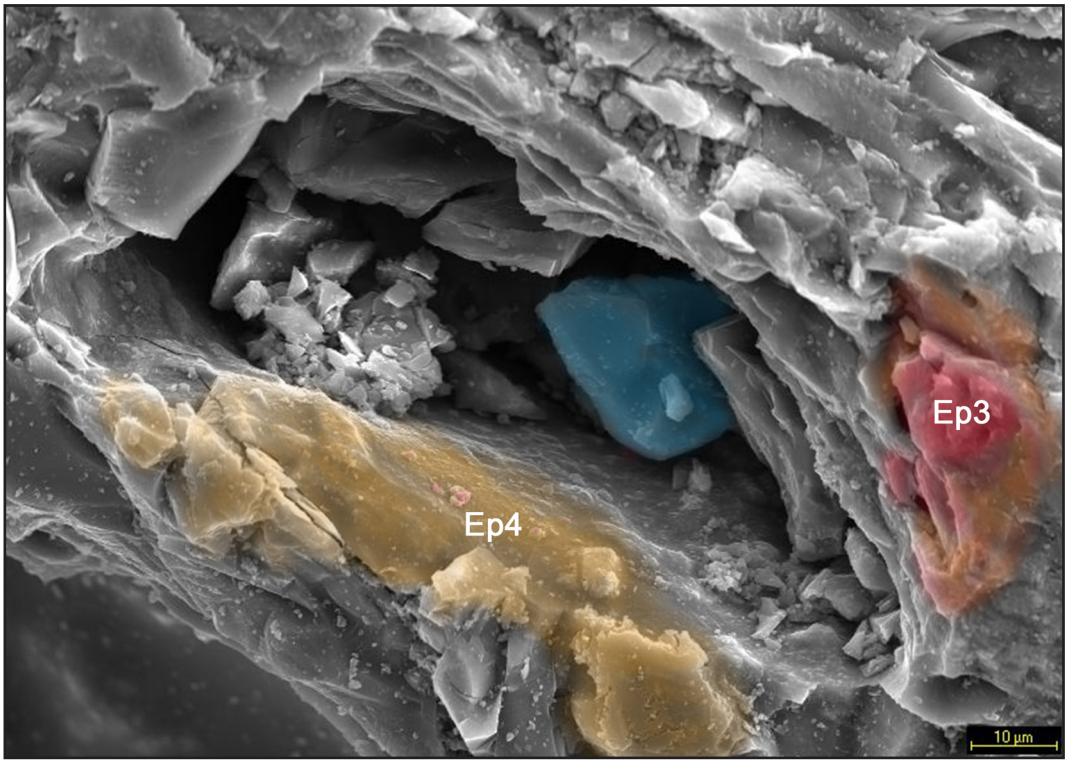


Figura 9.46. Imagen de SEM a 1000x de la muestra PAN 25% a 1200ºC. Aumento de la zona de la matriz con fusiones parciales de arcillas (zona coloreada en naranja) que engloban un grano de cuarzo (en azul) y algunas recristalizaciones ricas en hierro (posibles hematites).

A 1000x (figura 9.46), se observa la ampliación de un poro en el tapizado en el que se observan fusiones parciales de placas de arcilla. El espectro 3 (figura 9.47) revela, por su elevado contenido en hierro, la presencia de un tapizado de neoformados de hematite (según el análisis de DRX, en esta pasta hay una presencia de hematites del 9%) y el espectro 4 (figura 9.48) se corresponde con el material arcilloso, caolín.

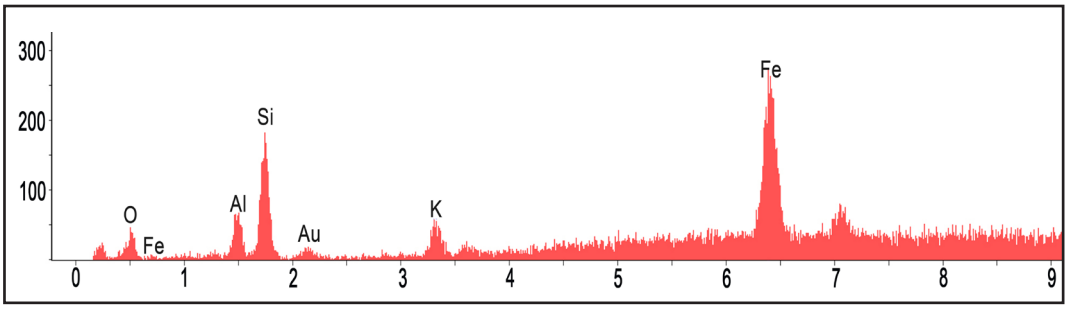


Figura 9.47. Espectro 3 de la figura 9.46 correspondiente a una formación de hematite, con cierta contaminación alrededor de matriz arcillosa.

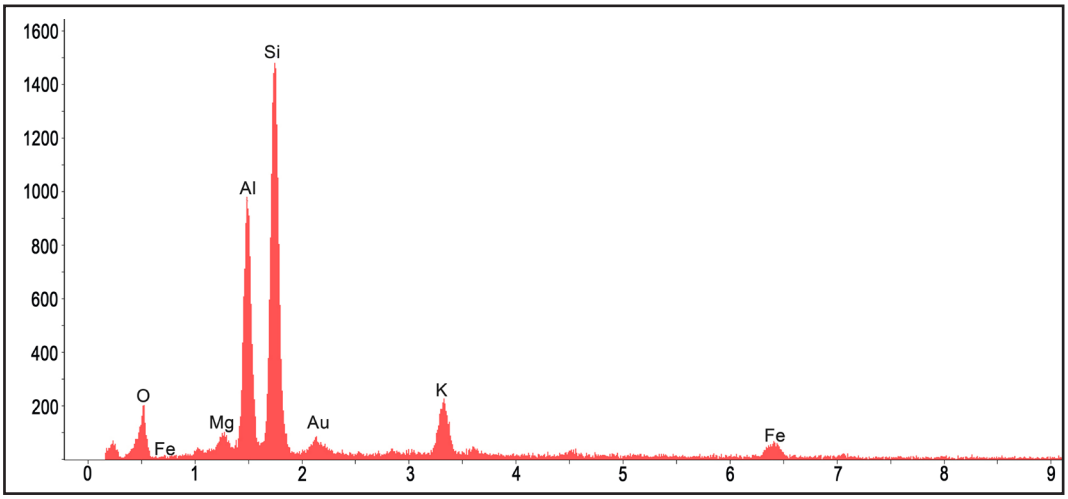


Figura 9.48. Espectro 4 de la figura 9.46 correspondiente a la matriz arcillosa.

En la figura figura 9.49, a 300x, se puede observar con detalle las vacuolas o burbujas esferoidales que aparecen en la matriz (cuyo tamaño oscila entre los 13 y los 95 µm), provocadas por la generación de gases durante el proceso de cocción. el espectro 5 (figura 9.50) revela la presencia de hierro, pudiendo ser neoformados de hematite sobre la matriz arcillosa.

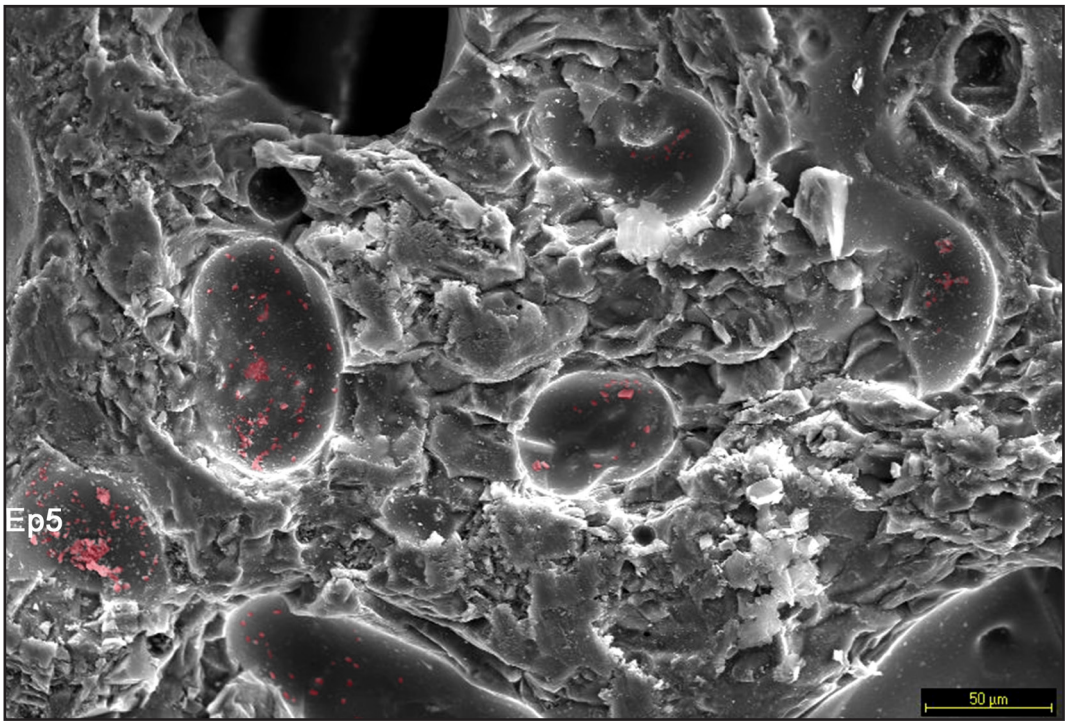


Figura 9.49. Imagen de SEM a 300x de la muestra PAN 25% a 1200ºC. Zona vacuolar de burbujas esféricas junto a un poro bien definido. El diámetro de las burbujas oscila entre los 13 y los 95 µm. Estas burbujas son el resultado de gases generados durante la cocción que quedan atrapados. En la cara interna de las burbujas se observan recristalizaciones de hematite (coloreados en rojo).

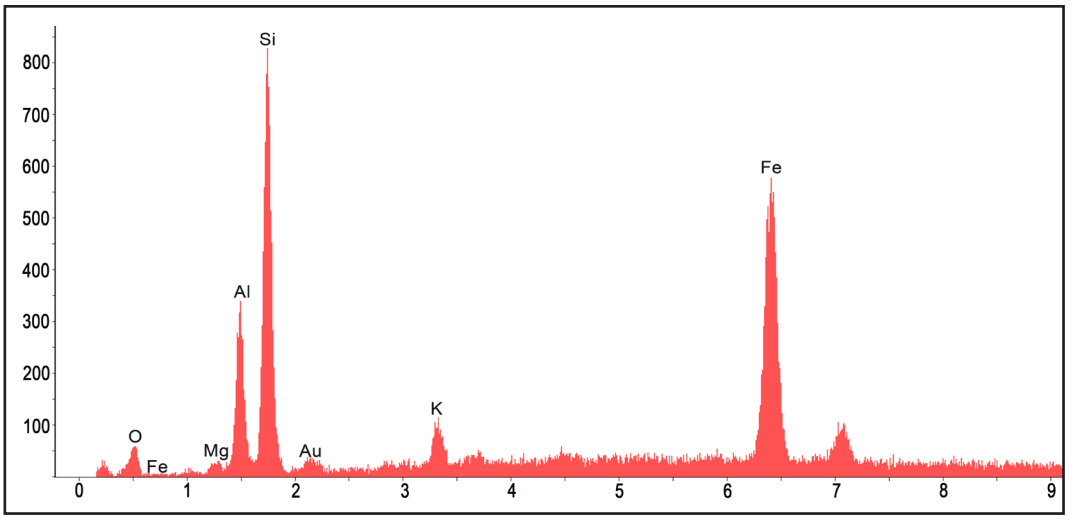


Figura 9.50. Espectro 5 de la figura 9.49 correspondiente a posibles neoformados de hierro sobre la matriz arcillosa.

La heterogeneidad de la porosidad se observa muy bien en la figura 9.51, tomada a 80x. En ella se observan tanto poros como vacuolas, así como poros conectados a vacuolas (poros de tipo “cuello de botella”). La pared interna de las vacuolas presenta un aspecto bastante fundido, casi viscoso. El diámetro de los poros oscila entre los 20 y los 430 µm, resaltando su heterogeneidad no sólo en el aspecto y distribución sino también en el tamaño de poro.

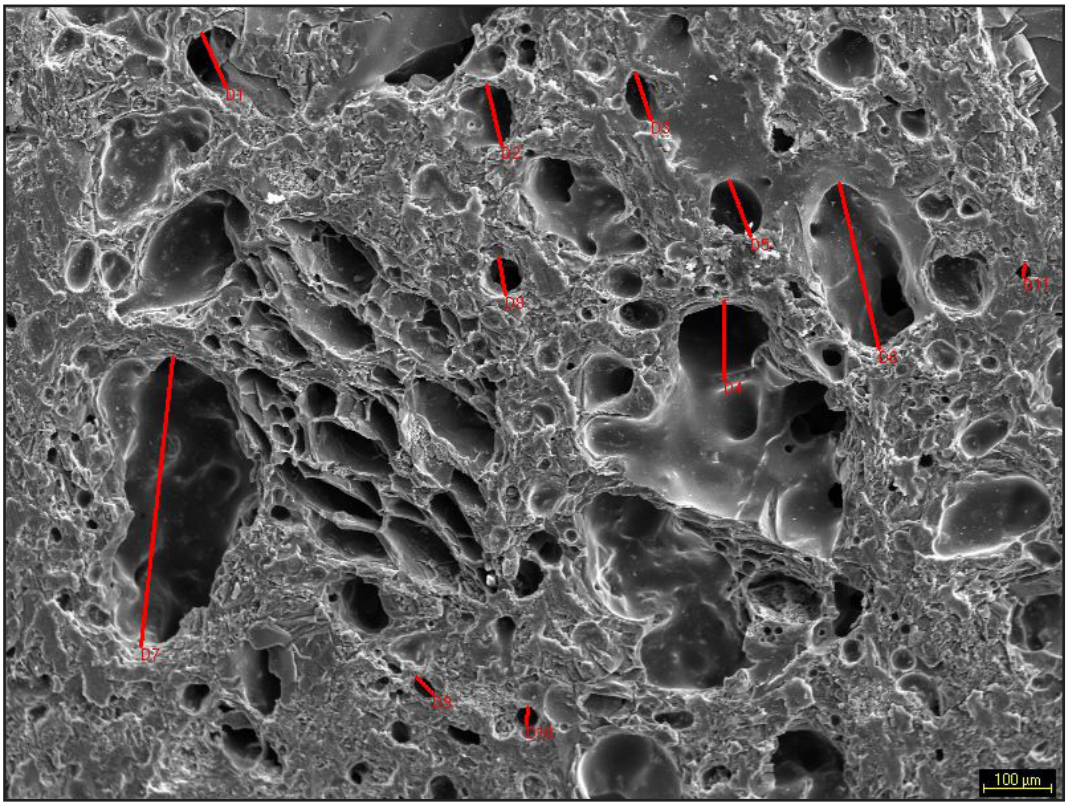


Figura 9.51. Imagen de SEM a 80x de la muestra PAN 25% a 1200ºC. Otra zona de burbujas y poros, así como poros conectados a burbujas. El diámetro de los poros oscila entre los 20 y los 430 µm, haciendo patente su heterogeneidad.

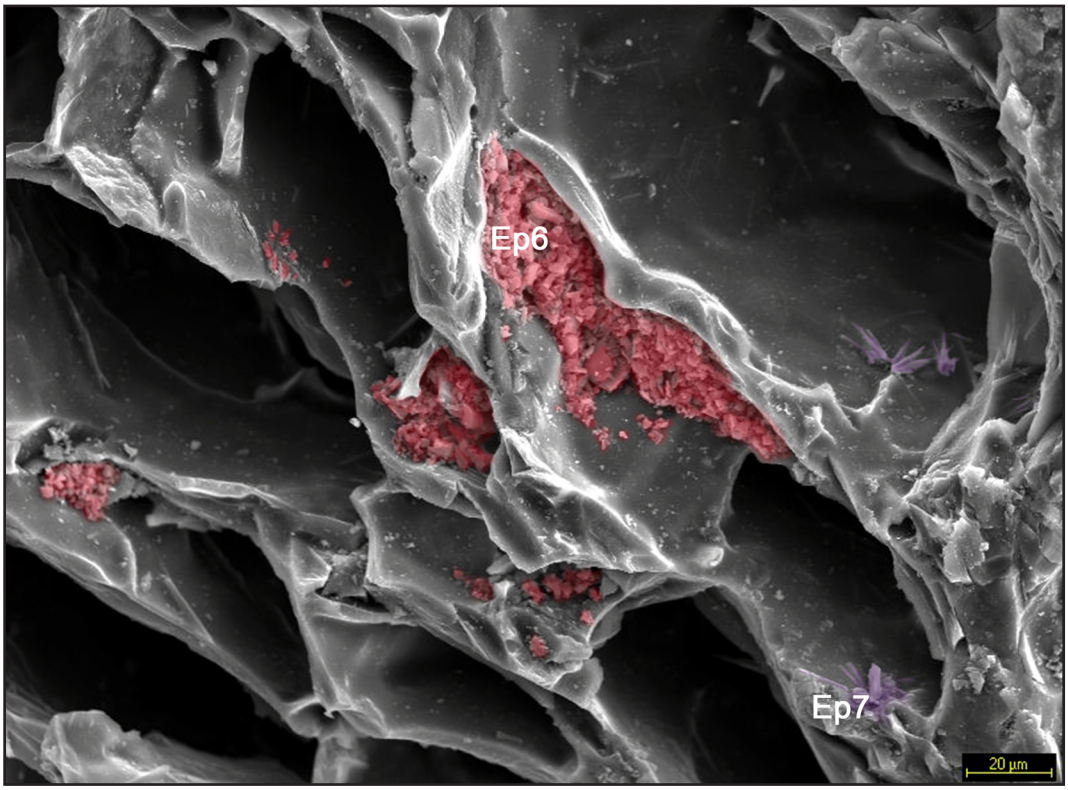


Figura 9.52. Imagen de SEM a 500x de la muestra PAN 25% a 1200ºC. Zona de poros con área de recristalización de neoformados de hematite y cristales aciculares, posiblemente mullitas.

A 500x (figura 9.52) observamos un área porosa con recristalizaciones de posibles hematites (alto contenido en hierro en el espectro 6, figura 9.53) y cristales de forma acicular, posiblemente mullitas (espectro 7, figura 9.54).

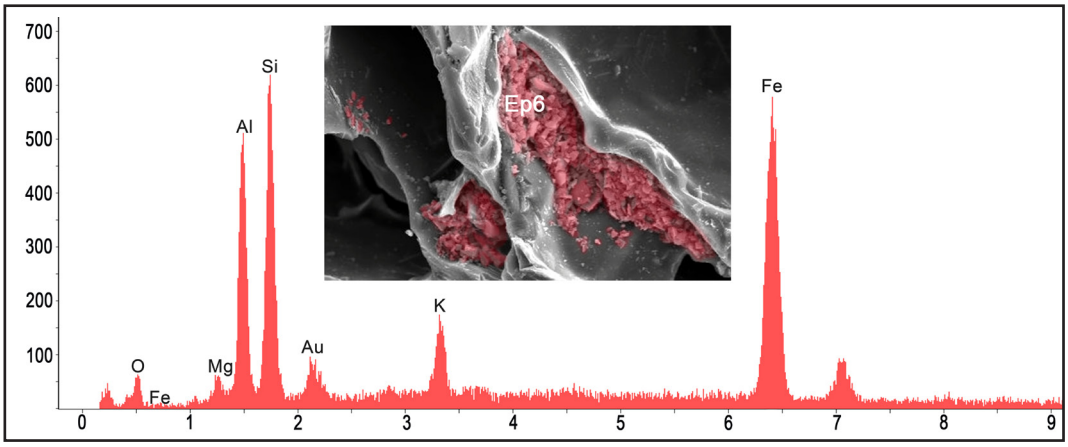


Figura 9.53. Espectro 6 de la figura 9.52 correspondiente a posibles neoformados de hierro (hematites) sobre la matriz arcillosa.

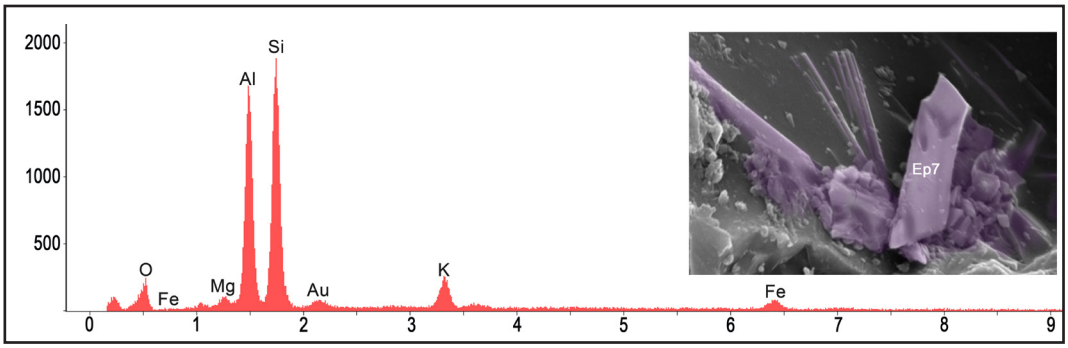


Figura 9.54. Espectro 7 de la figura 9.52 correspondiente a posibles neoformados de mullita.

La presencia de mullita queda confirmada a un mayor nivel de aumentos, como puede comprobarse en las figuras 9.55 y 9.56 (ver también espectro 7, figura 9.52), tomadas a 4000 y 5000x, respectivamente. Esto corrobora el análisis mineralógico por DRX, donde se revela que esta pasta posee un 35,3% de mullita.

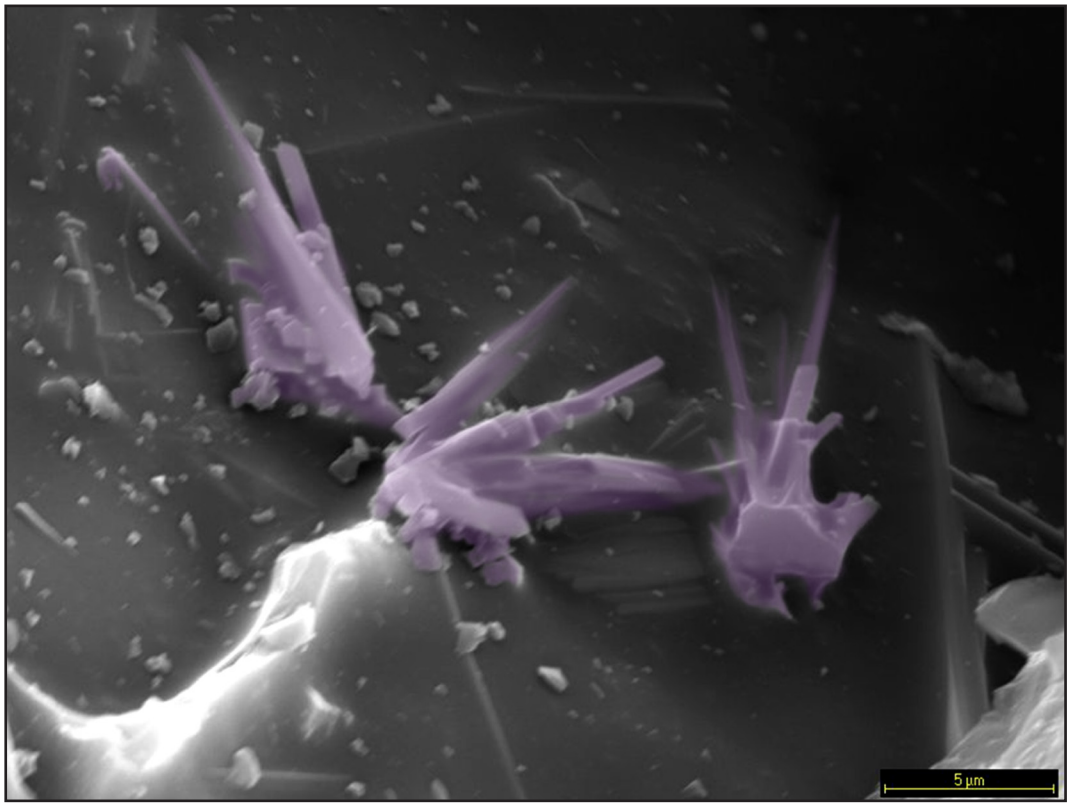


Figura 9.55. Imagen de SEM a 4000x de la muestra PAN 25% a 1200ºC. Recristalizaciones aciculares de mullita. Ampliación de zona de mullita de la figura 9.52.

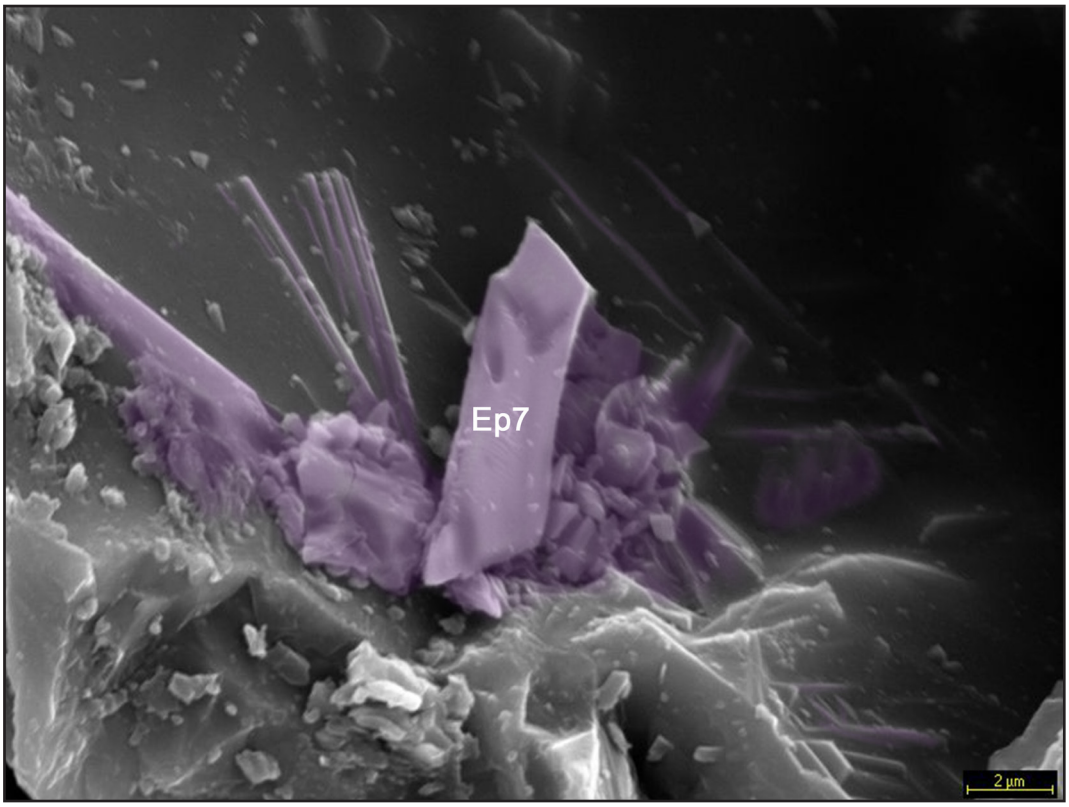


Figura 9.56. Imagen de SEM a 5000x de la muestra PAN 25% a 1200ºC. Recristalizaciones aciculares de mullita. Ampliación de zona de mullita de la figura 9.52.

Muestra PAN 25% 1250ºC

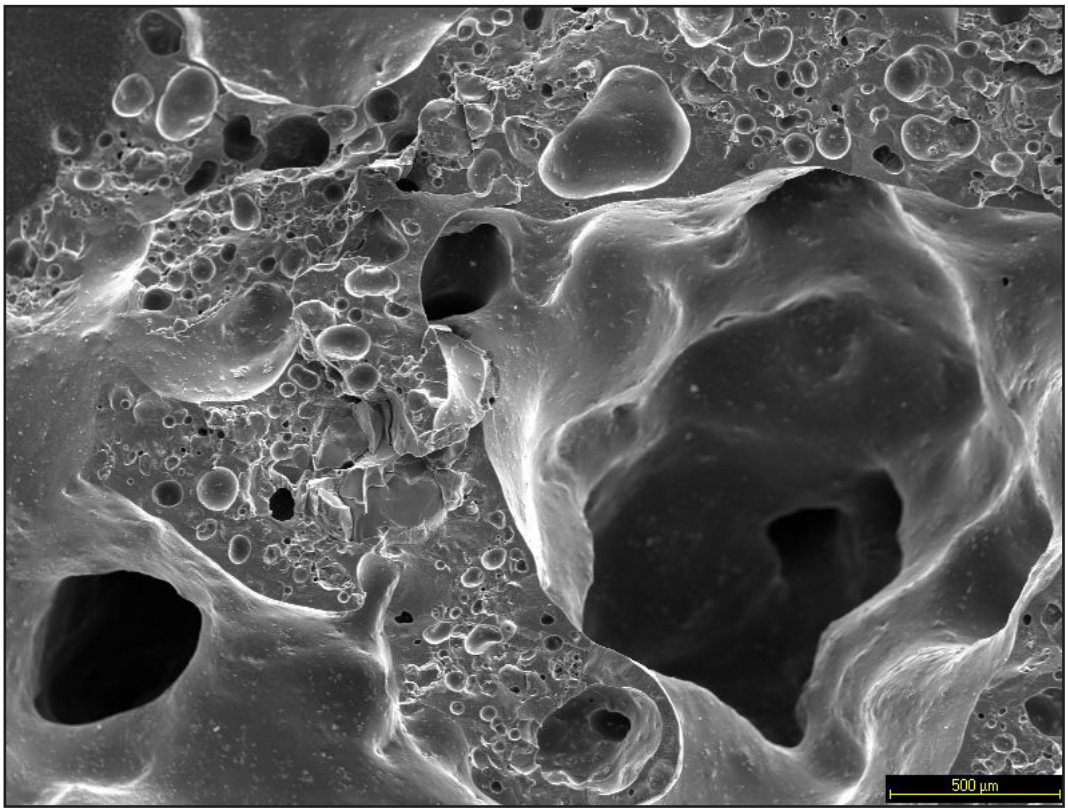


Figura 9.57. Imagen de SEM a 40x de la muestra PAN 25% a 1250ºC. Plano general de la muestra donde se aprecian vacuolas y burbujas de tamaños muy diversos (algunas de gran tamaño, de hasta 1,7 mm) sobre una matriz vítrea bastante fundida.

En la figura 9.57, tomada a 40x, se aprecia un plano general de la muestra donde destaca la presencia de numerosas vacuolas y burbujas esferoidales de diversos tamaños, algunas de ellas realmente grandes (de 1,7 mm de diámetro) distribuidas alrededor de una matriz vítrea de aspecto bastante fundido, más aún que la muestra a 1200ºC. Se aprecian también conexiones de poros con algunas de estas macroburbujas (porosidad de tipo “cuello de botella”). La proliferación tan extendida de estas vacuolas se debe a que 1250ºC es la temperatura máxima que soportan estas pastas sin fundir, pero sufren una expansión volumétrica bastante considerable, posiblemente por la generación de gases internos durante la cocción que quedan atrapados en el interior de la matriz fundida, produciendo una variación de la forma exterior.

A mayor nivel de aumentos (figura 9.58 a 100x y figura 9.59 a 500x) se pueden observar con detalle algunas fracturas de la matriz vítrea y cómo engloba a posibles minerales alterados térmicamente, así como algunos poros de tamaño inferior a las 4 µm.

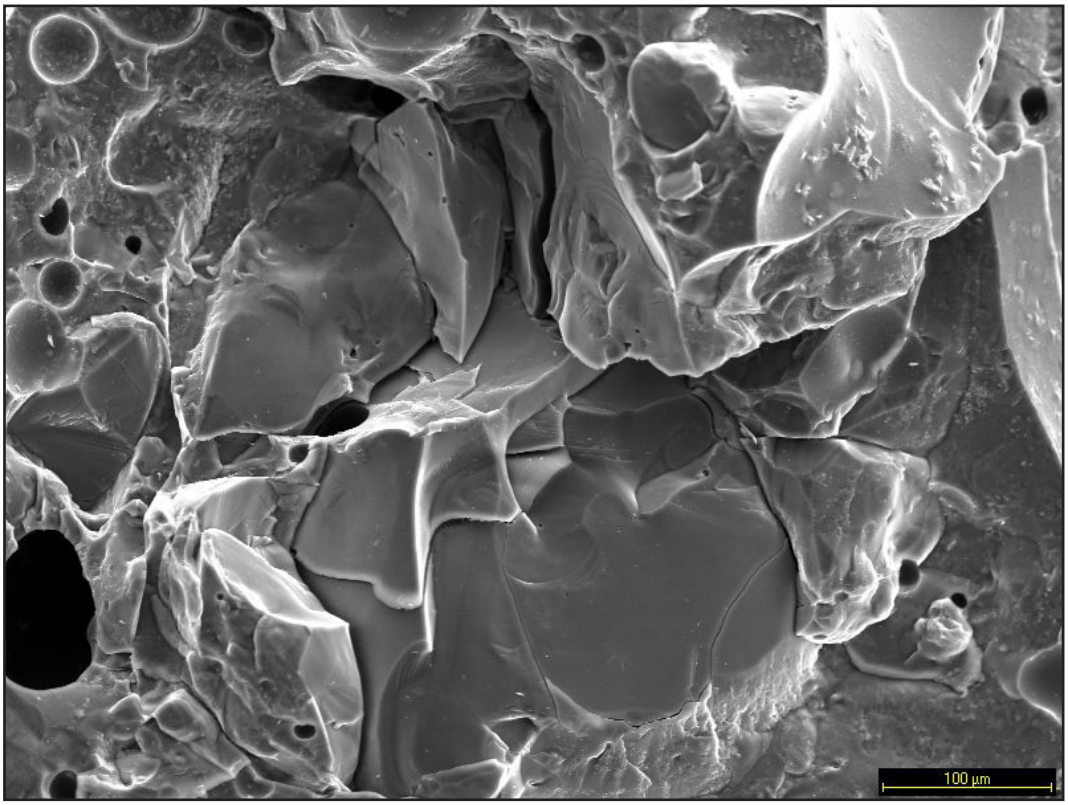


Figura 9.58. Imagen de SEM a 100x de la muestra PAN 25% a 1250ºC. Detalle de la matriz vítrea donde se pueden apreciar algunas fracturas concoideas de la masa vítrea y posibles minerales alterados térmicamente, así como poros bien definidos de diverso diámetro.

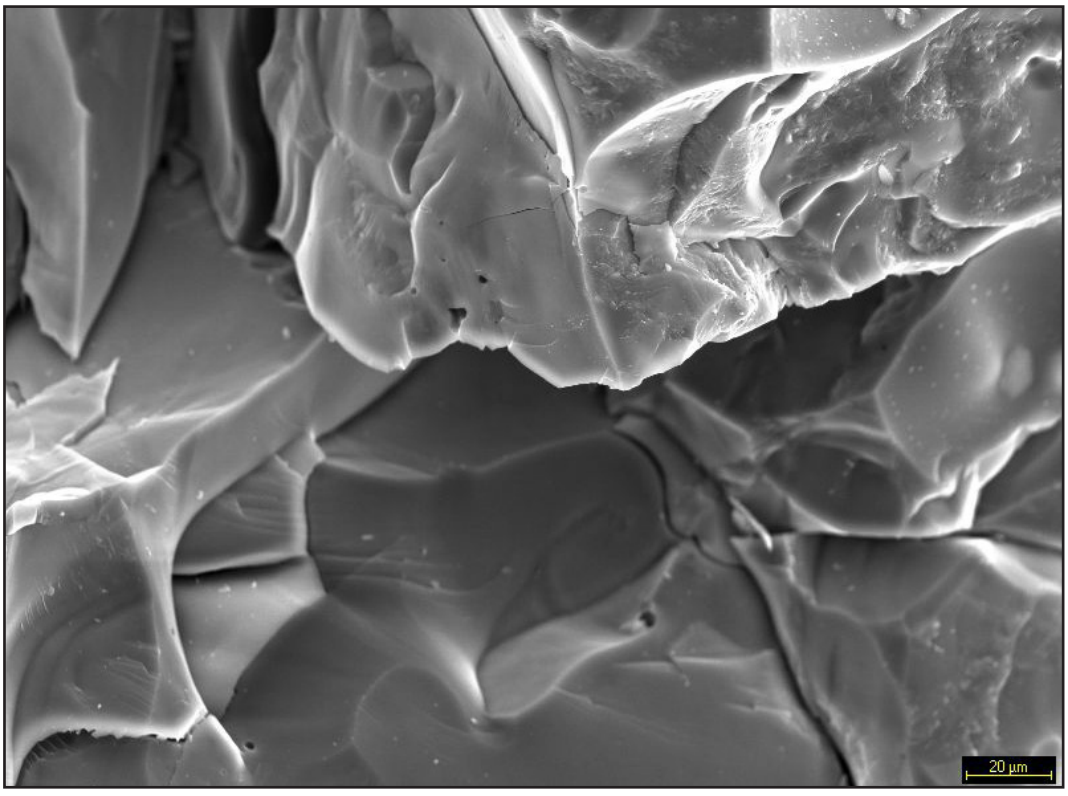


Figura 9.59. Imagen de SEM a 500x de la muestra PAN 25% a 1250ºC. Detalle de fracturas concoideas de la masa vítrea y posibles minerales alterados térmicamente.

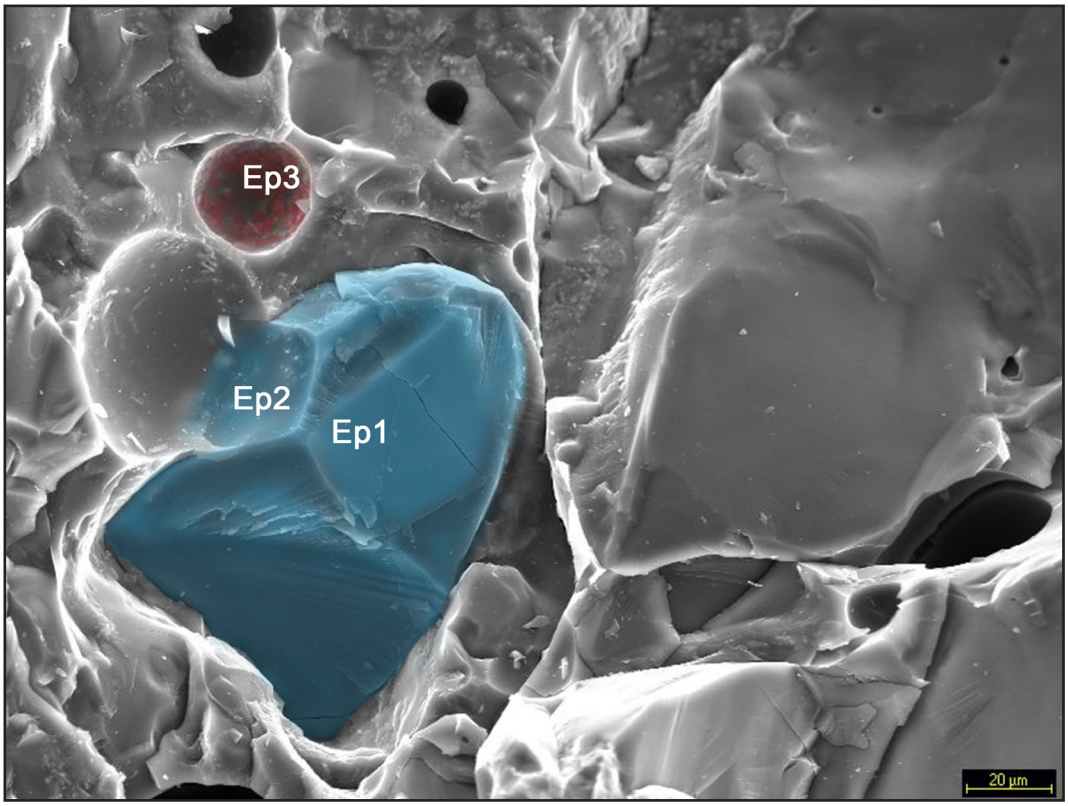


Figura 9.60. Imagen de SEM a 500x de la muestra PAN 25% a 1250ºC. Detalle de la matriz vítrea que engloba granos de cuarzo deformados térmicamente (coloreado en azul) y con algunas vacuolas con recristalizaciones en el interior (coloreado en rojo).

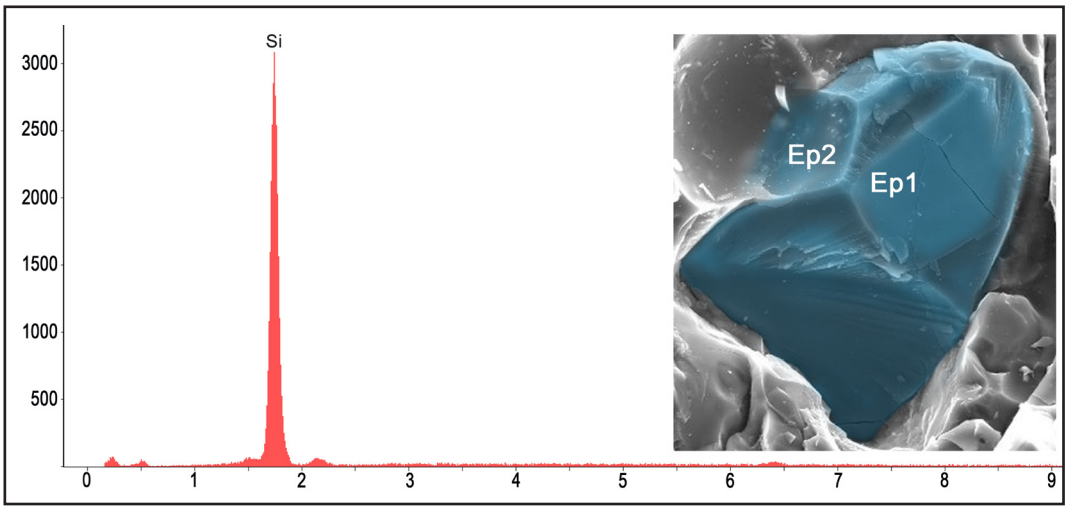


Figura 9.61. Espectro 1 de la figura 9.60 correspondiente a un grano de cuarzo alterado térmicamente.

En la figura 9.60, tomada a 500x, se observa cómo la matriz vítrea engloba a un grano de cuarzo alterado morfológicamente debido a la temperatura. Éste presenta un aspecto algo fundido y con redondeamiento de sus caras. Esto queda confirmado gracias a los espectros 1 (figura 9.61, grano de cuarzo) y 2 (figura 9.62, matriz de arcillas en fase vítrea englobando al grano de cuarzo). Así también, en la cara interna de una de las

vacuolas (espectro 3, figura 9.63) se han encontrado restos de hierro y cinc, con seguridad provenientes del árido PAN, que forman posibles recristalizaciones.

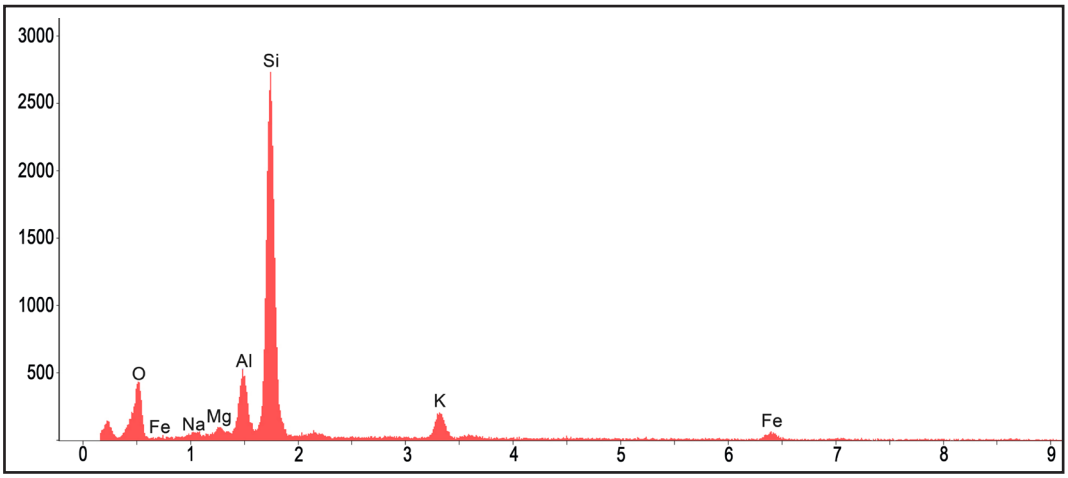


Figura 9.62. Espectro 2 de la figura 9.60 correspondiente al grano de cuarzo con restos de matriz arcillosa.

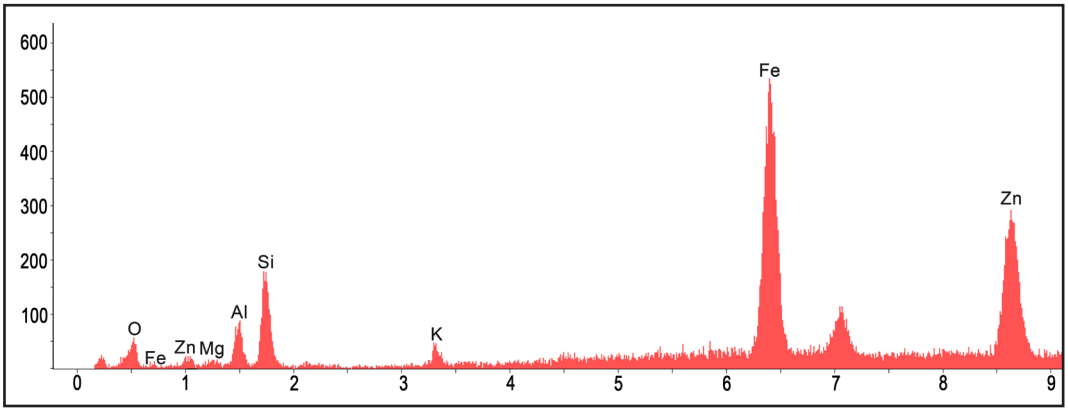


Figura 9.63. Espectro 3 de la figura 9.60 correspondiente a la cara interna de una burbuja, con restos de hierro y cinc, provenientes del árido.

La cara interna de las burbujas más o menos esferoidales puede observarse con detalle en las figuras 9.64 (a 500x) y 9.65 (a 1000x). En ellas se aprecian posibles recristalizaciones de neoformados fundamentalmente de hematite, como confirman los espectros 4, 5 y 6 (figuras 9.66, 9.67 y 9.68, respectivamente). El análisis de DRX revela que la presencia de hematite en esta pasta a esta temperatura es del 8,5%, quedando confirmada su presencia mediante SEM.

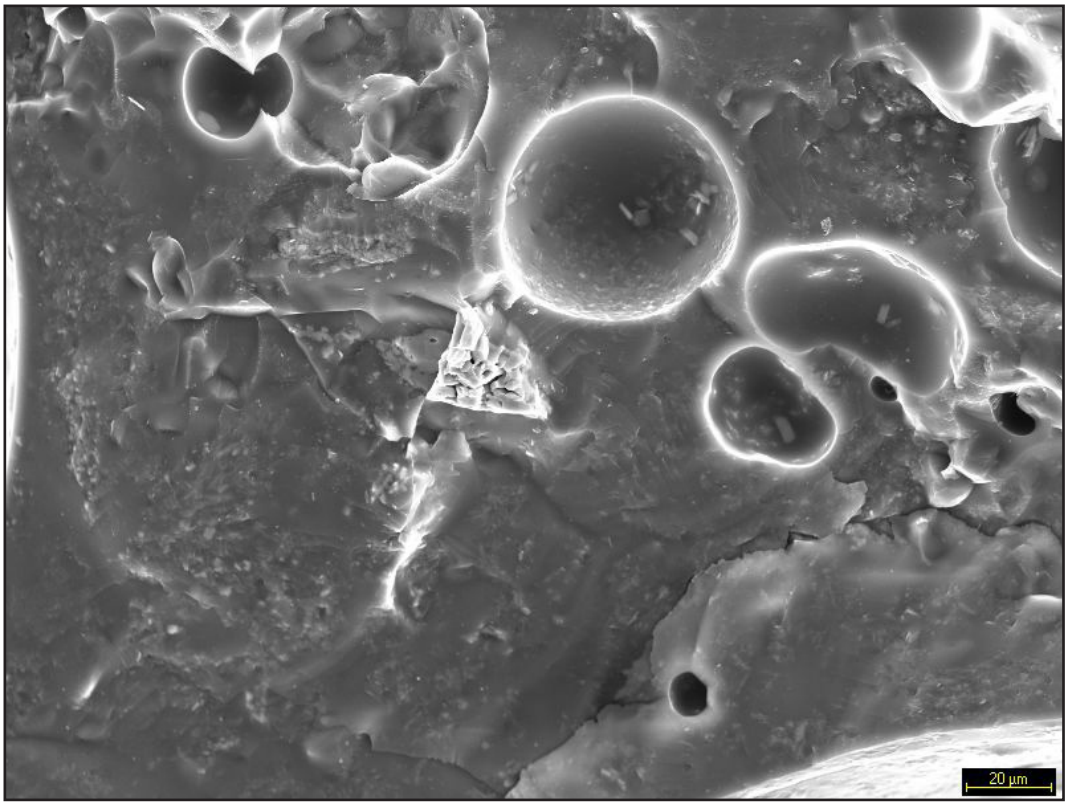


Figura 9.64. Imagen de SEM a 500x de la muestra PAN 25% a 1250ºC. Detalle de la matriz vítrea con algunas burbujas que albergan posibles recristalizaciones.

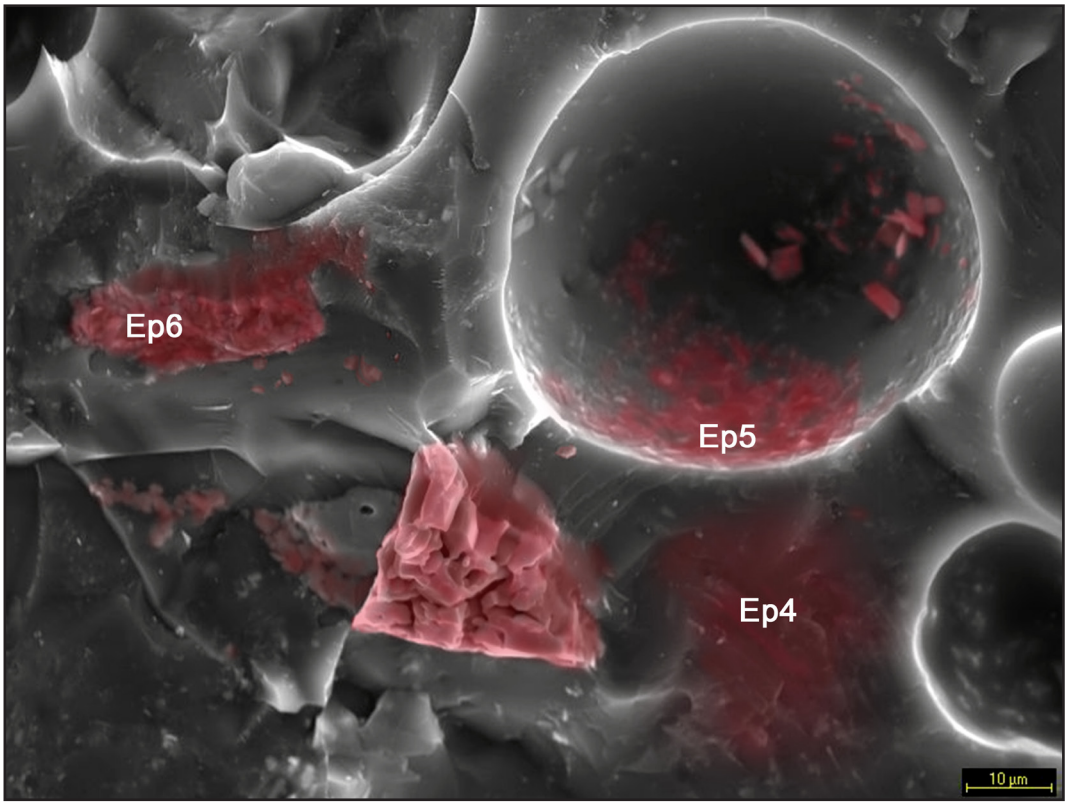


Figura 9.65. Imagen de SEM a 1000x de la muestra PAN 25% a 1250ºC. Detalle de la matriz vítrea con algunas burbujas que albergan recristalizaciones de hematite. Nótese también la formación de hematites fuera de la burbuja (coloreado en rojo).

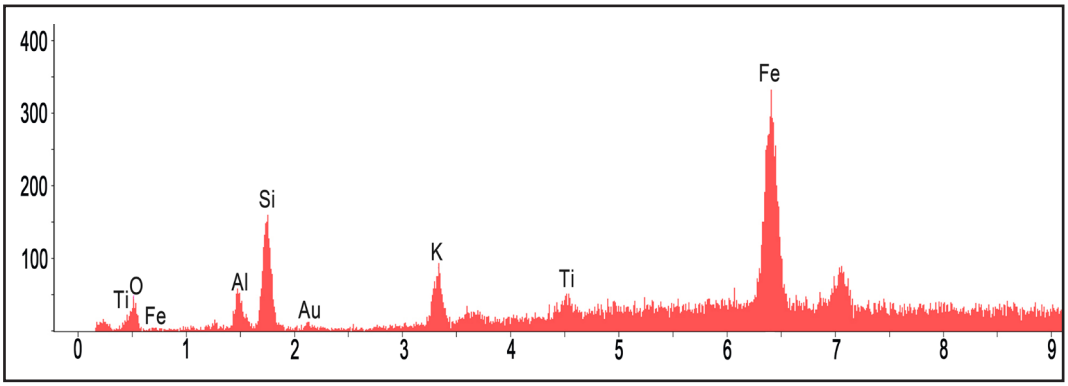


Figura 9.66. Espectro 4 de la figura 9.65 correspondiente a neoformados de hematite.

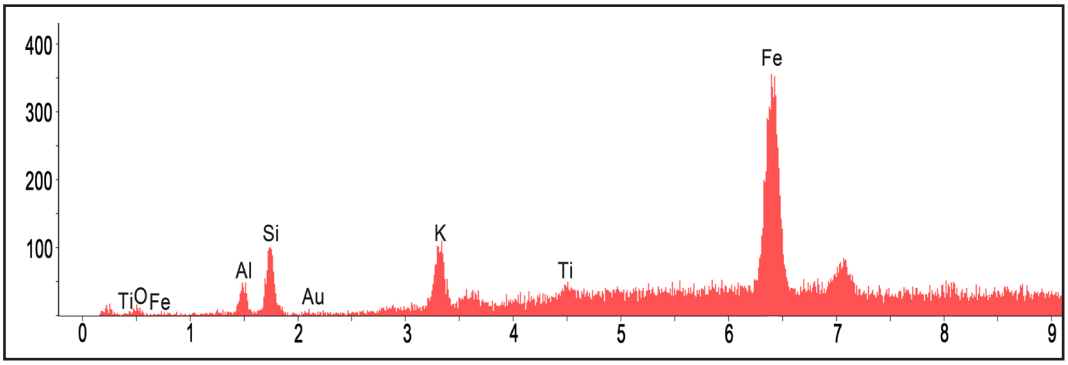


Figura 9.67. Espectro 6 de la figura 9.65 correspondiente a neoformados de hematite.

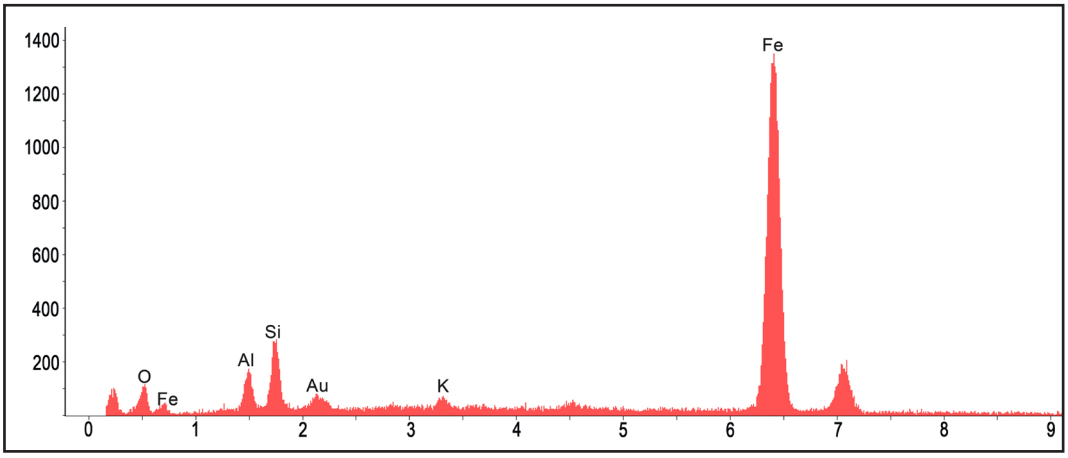


Figura 9.68. Espectro 6 de la figura 9.65 correspondiente a neoformados de hematite.

En la figura 9.69, ampliación a 3000x puede observarse un empaquetamiento de neoformados de hematite con algunas fusiones parciales entre sí, como confirman los espectros 7, 8 y 9 (figuras 9.70, 9.71 y 9.72, respectivamente).

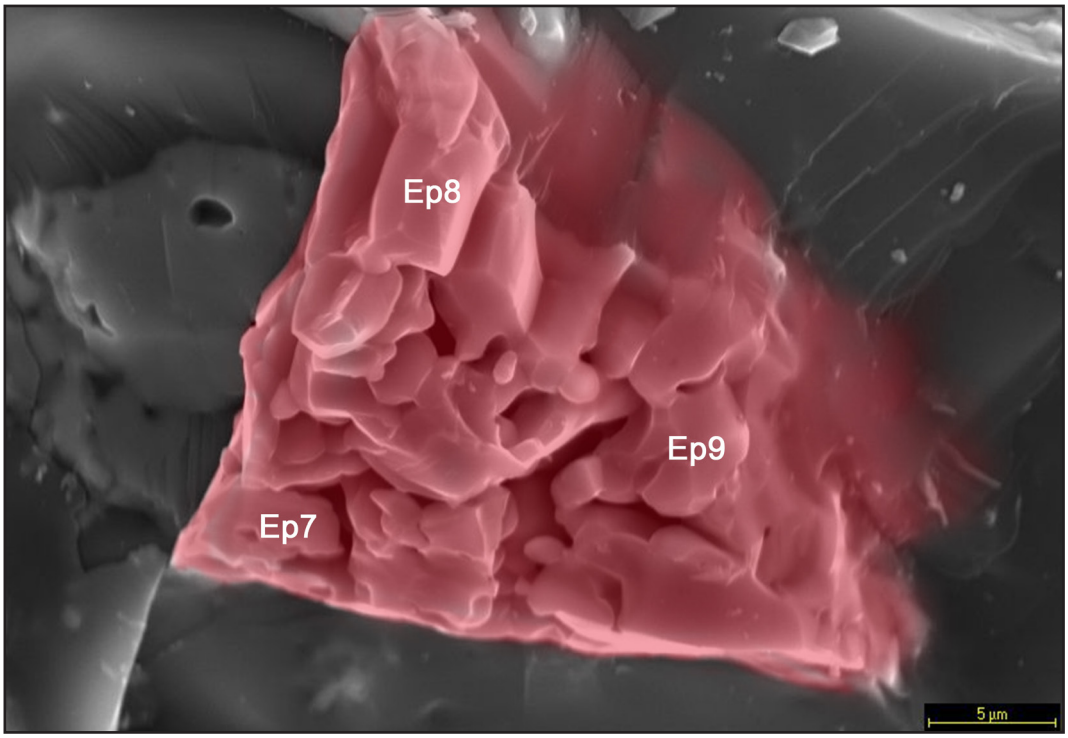


Figura 9.69. Imagen de SEM a 3000x de la muestra PAN 25% a 1250ºC. Detalle de empaquetamiento de neoformados de hematites.

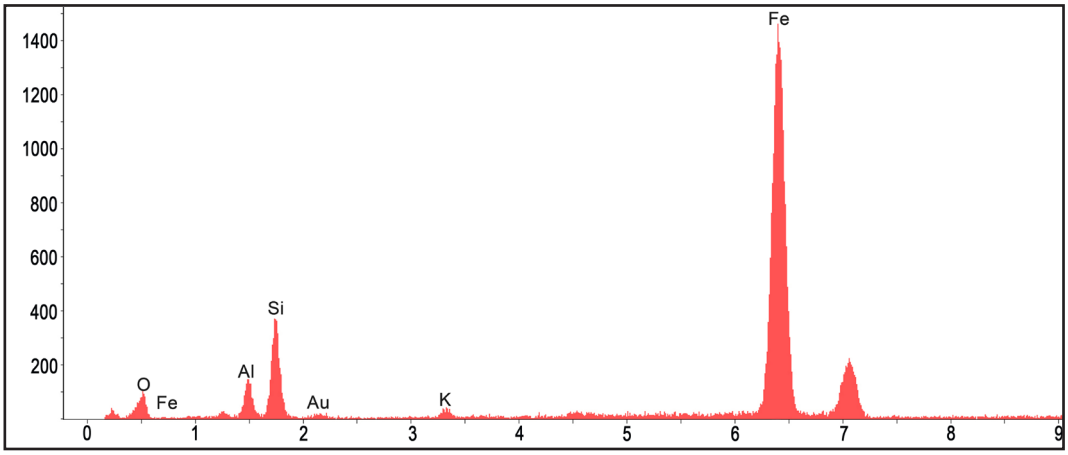


Figura 9.70. Espectro 7 de la figura 9.69 correspondiente a neoformados de hematite.

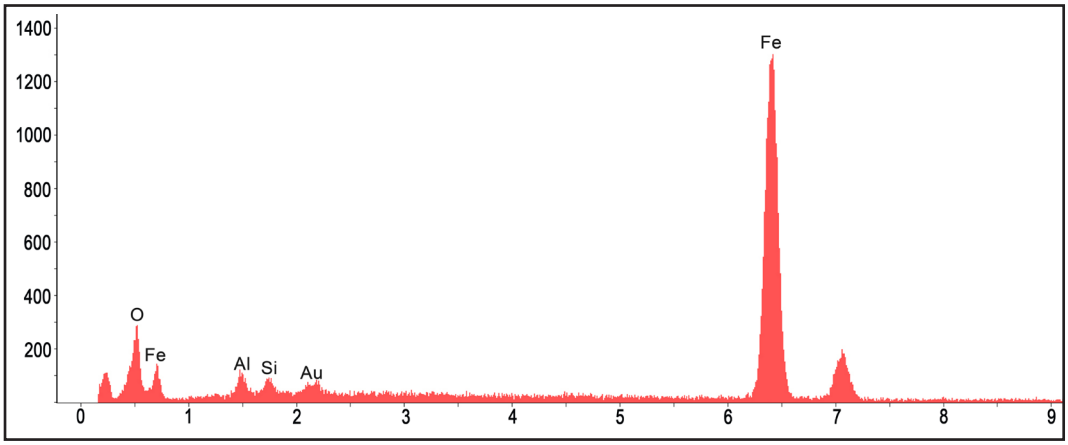


Figura 9.71. Espectro 8 de la figura 9.69 correspondiente a neoformados de hematite.

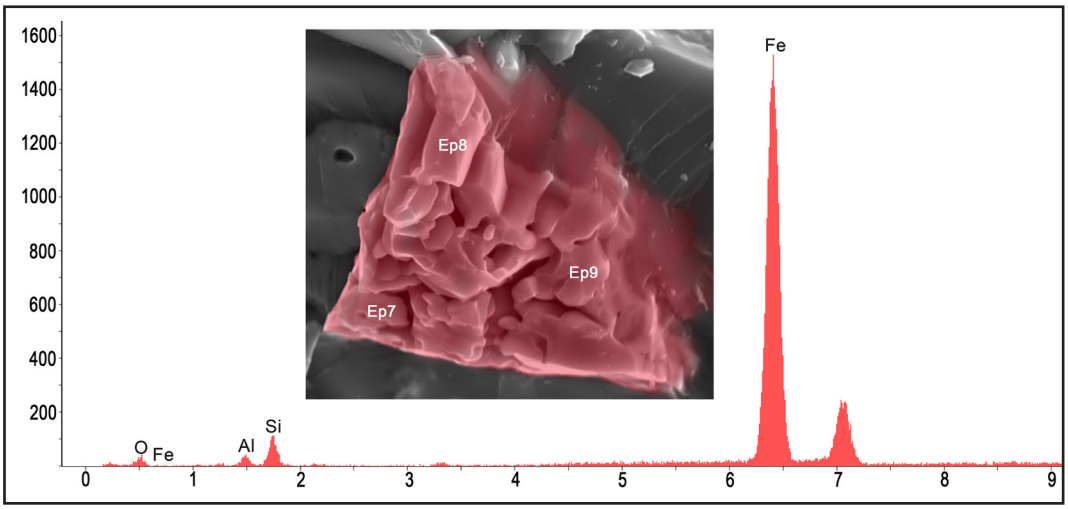


Figura 9.72. Espectro 9 de la figura 9.69 correspondiente a neoformados de hematite.

En la figura 9.73 se puede observar otra zona de la matriz vítrea con recristalizaciones de neoformados, posiblemente de hematite, aunque no se ha podido confirmar mediante el espectro al encontrarse en una zona de sombra.

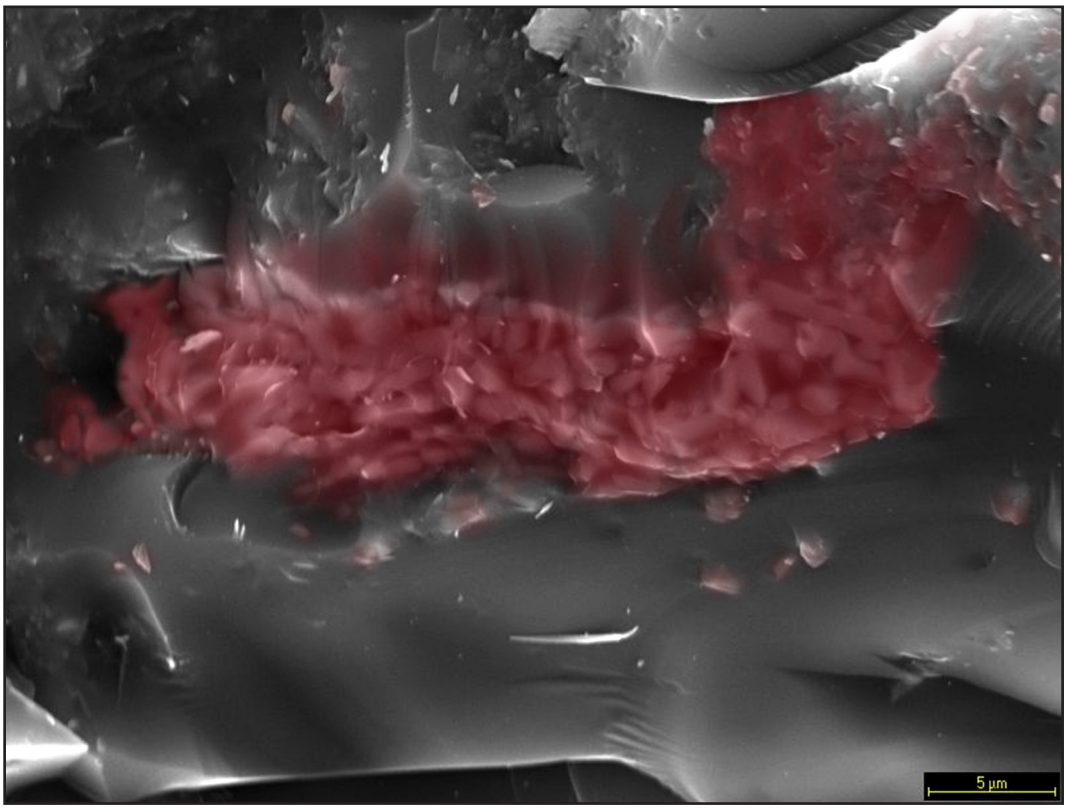


Figura 9.73. Imagen de SEM a 3000x de la muestra PAN 25% a 1250ºC. Detalle de masa fundida con neoformados, posiblemente de hematites.

Muestra PAN 25% 1300ºC

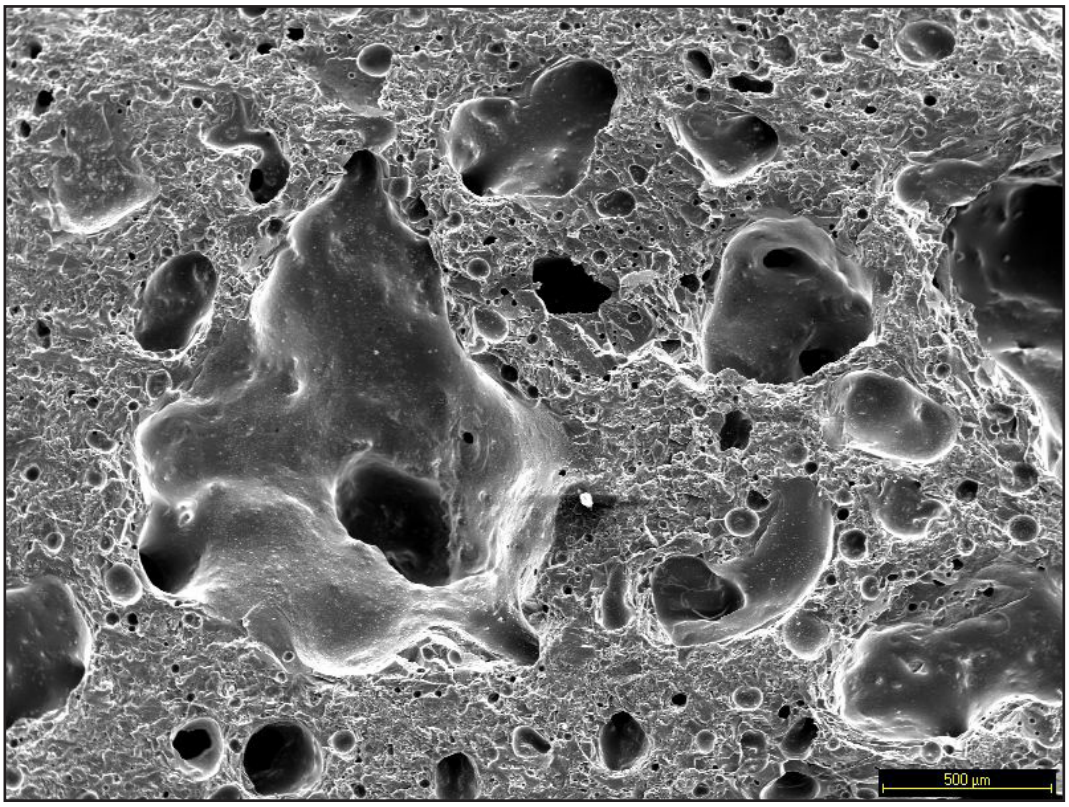


Figura 9.74. Imagen de SEM a 40x de la muestra PAN 50% a 1300ºC. Plano general de la muestra donde pueden apreciarse vacuolas de gran tamaño en una masa vítrea bastante fundida.

En la figura 9.74, tomada a 40x, se observa el plano general de la muestra, donde puede observarse la heterogeneidad de la porosidad, destacando vacuolas y burbujas de gran tamaño (hasta 1,5 mm) provocadas por la elevada temperatura y la formación y movimiento de gases, distribuidas a través de una matriz vítrea bastante fundida de aspecto viscoso. Esta temperatura es la máxima que soporta la pasta PAN al 50% y, al igual que la muestra anterior, sufre una expansión volumétrica considerable posiblemente debida, entre otros factores, a la generación de gases internos durante el horneado. Hay una relación directa en este sentido: las muestras con mayor expansión volumétrica son aquellas que poseen una mayor proliferación de burbujas y vacuolas, generando nuevos espacios, y éstos son más grandes cuanto más cerca se está de la temperatura máxima de horneado.

En la figura 9.75, tomada a 100x, se pueden apreciar con mayor detalle las concavidades de algunas vacuolas, y cómo éstas están conectadas a otros poros más pequeños (poros de tipo “cuello de botella”). El ta-

maño de las vacuolas es bastante heterogéneo, con diámetros que oscilan entre 10 µm y 540 µm. Así también se aprecian algunos granos (con cierto redondeamiento debido a la temperatura) englobados por la matriz vítrea.

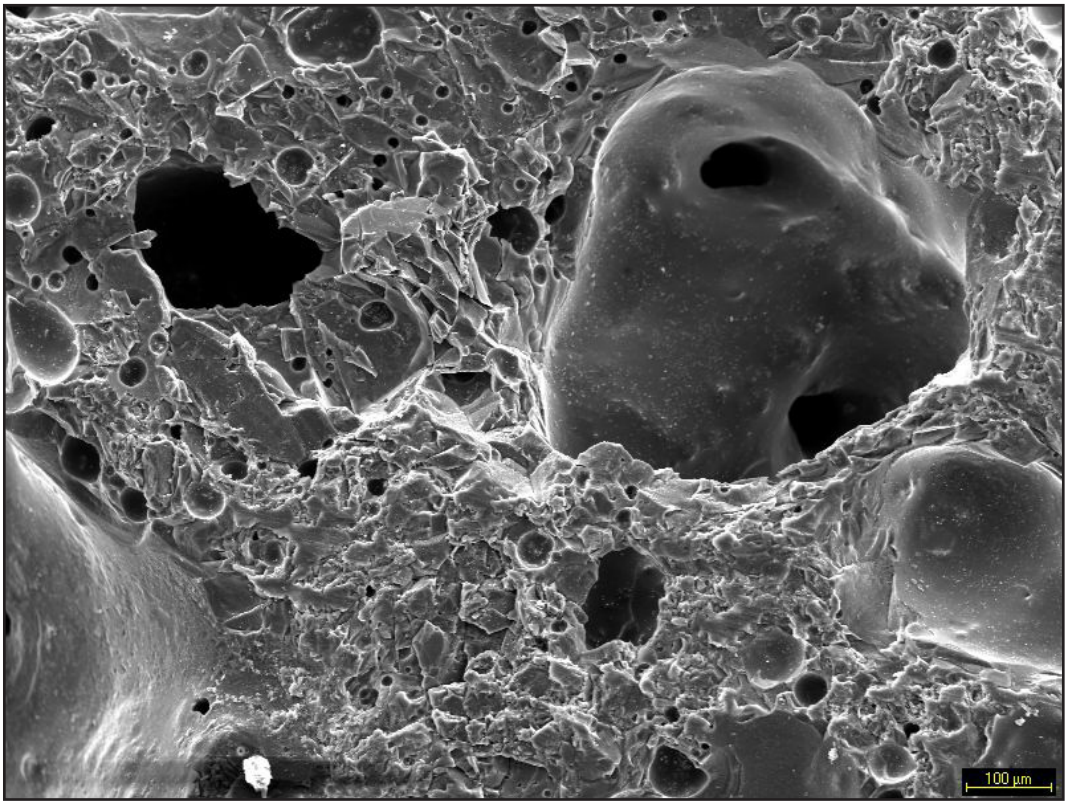


Figura 9.75. Imagen de SEM a 100x de la muestra PAN 50% a 1300ºC, donde se observan grandes vacuolas conectadas a poros más pequeños (poros tipo de “cuello de botella”).

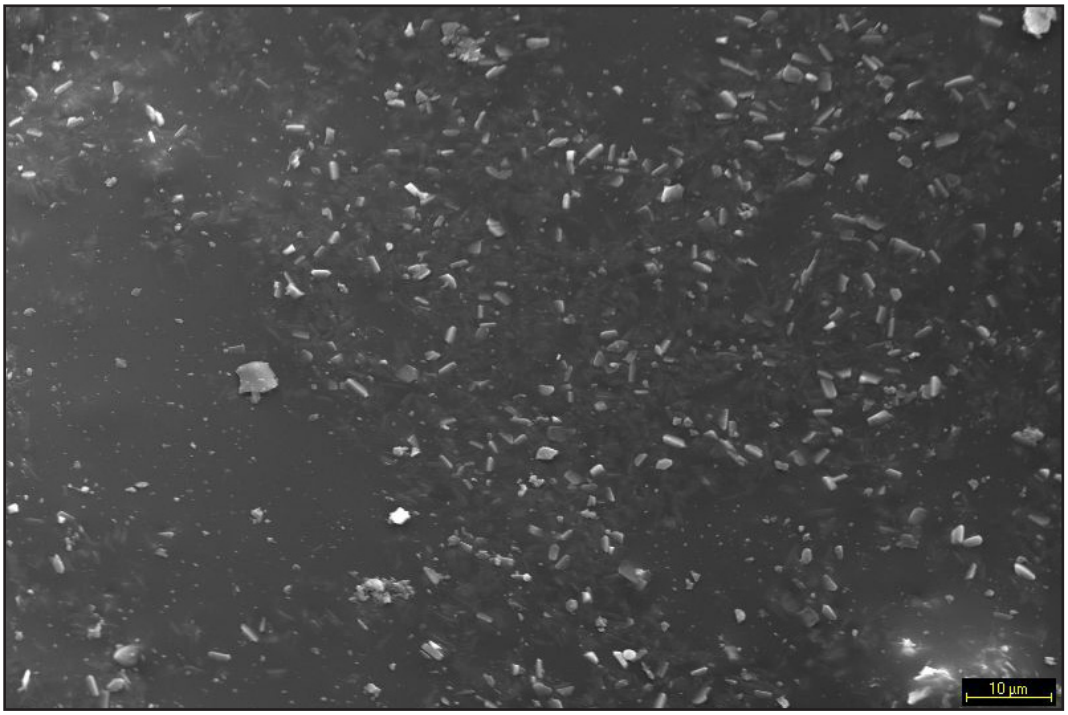


Figura 9.76. Imagen de SEM a 1000x de la muestra PAN 50% a 1300ºC, aumento de la cara interna de una vacuola o burbuja, matriz vítrea salpicada de cristales neoformados.

A mayor nivel de aumentos (1000x en la figura 9.76 y 5000x en la figura 9.77) podemos observar con detalle la cara interna de una vacuola-burbuja, constituida fundamentalmente por una masa vítrea uniforme salpicada de gran cantidad de cristales neoformados.

La composición fundamental de esta masa vítrea, como confirma el espectro 1 de la figura 9.77 (gráfico de la figura 9.78), se corresponde con una formación arcillosa, con menor proporción de aluminio y gran cantidad de hierro. El hierro proviene fundamentalmente del árido PAN, que posee en su composición una proporción considerable del mismo (cloritas-clinocloro).

El hecho de que los análisis de los 4 espectros sean similares pese a que morfológicamente no lo son puede deberse a que la proximidad de la matriz vítrea que engloba a los neoformados determine, condicionada por el "efecto pera", la composición de los pequeños cristales neoformados.

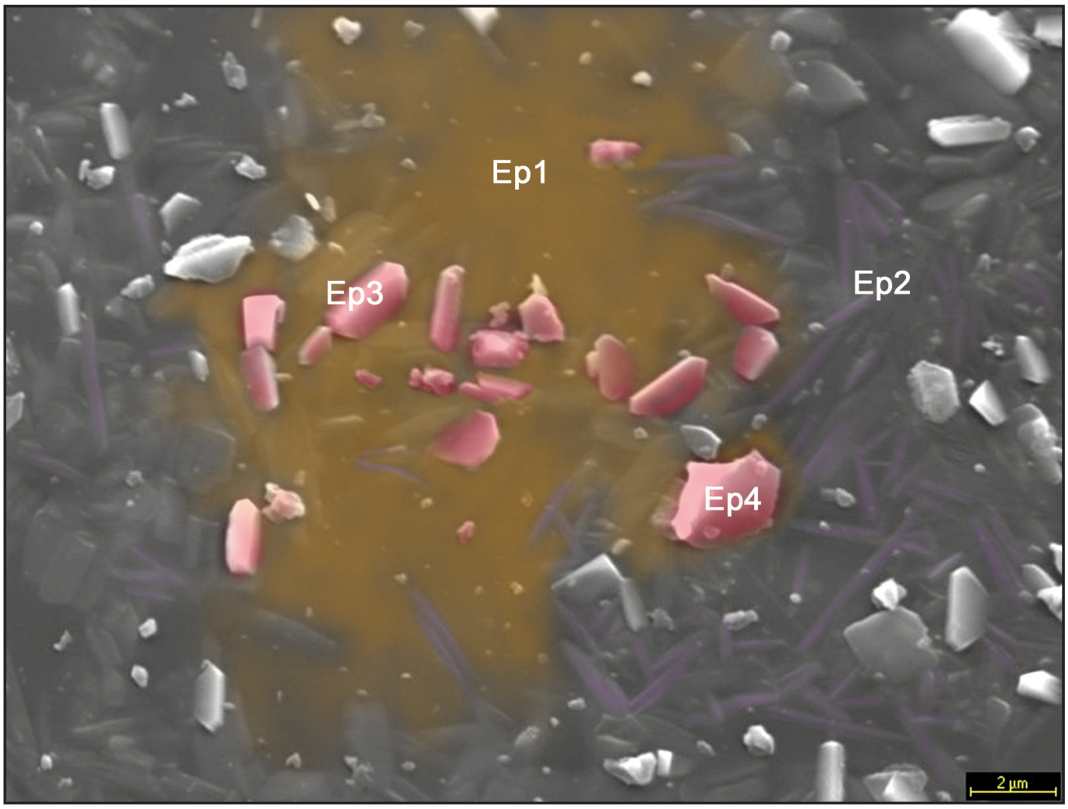


Figura 9.77. Imagen de SEM a 5000x de la muestra PAN 50% a 1300ºC, aumento de la cara interna de una vacuola o burbuja, matriz vítrea (en naranja) salpicada de neoformados con morfología predominantemente acicular (en morado) y otros neoformados (en rosa).

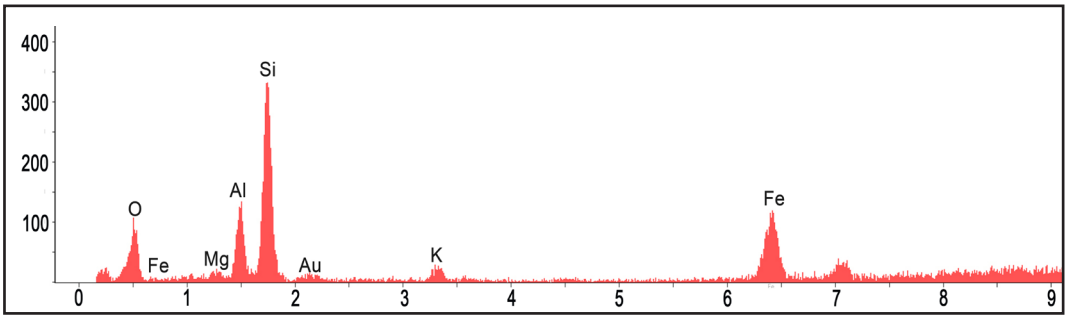


Figura 9.78. Espectro 1 de la figura 9.77 correspondiente a la masa fundida de arcillas.

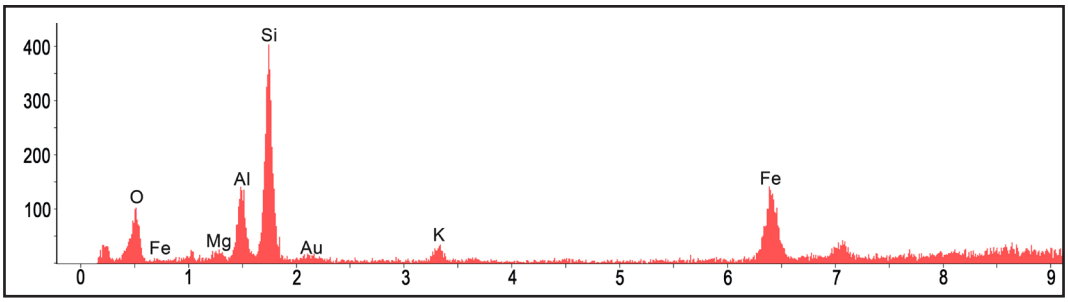


Figura 9.79. Espectro 2 de la figura 9.77 correspondiente a unos neoformados de forma acicular sobre la masa vítrea. El hecho de que el espectro sea similar al de la masa vítrea puede deberse a al "efecto pera", quedando reflejada la composición arcillosa que rodea a los neoformados.

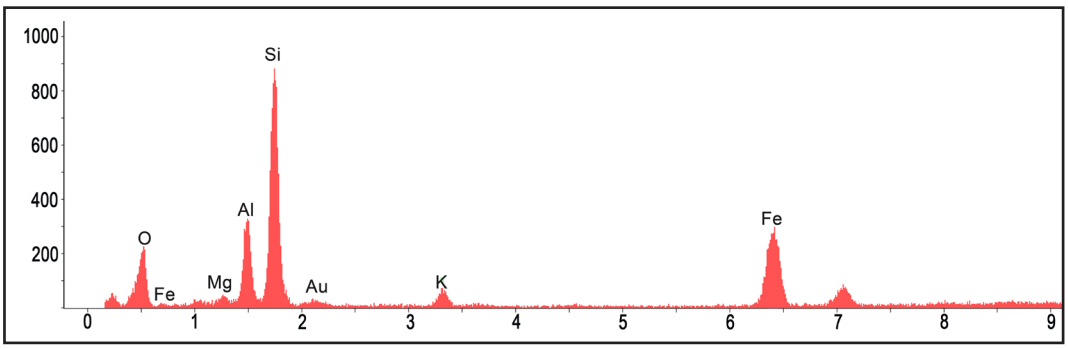


Figura 9.80. Espectro 3 de la figura 9.77 correspondiente a un cristal neoformado sobre a la masa vítrea. El hecho de que el espectro sea similar al de la masa vítrea puede deberse a al "efecto pera", quedando reflejada la composición arcillosa que rodea a los neoformados.

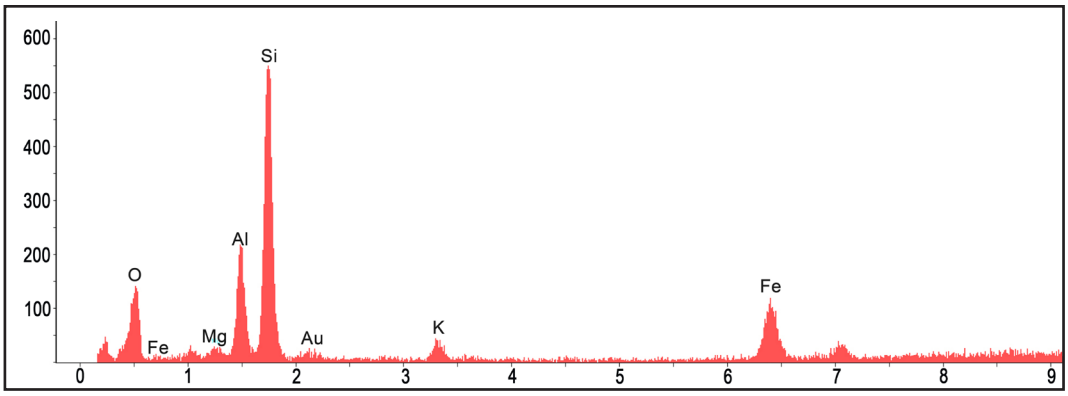


Figura 9.81. Espectro 4 de la figura 9.77 correspondiente a un cristal neoformado sobre a la masa vítrea. El hecho de que el espectro sea similar al de la masa vítrea puede deberse a al "efecto pera", quedando reflejada la composición arcillosa que rodea a los neoformados.

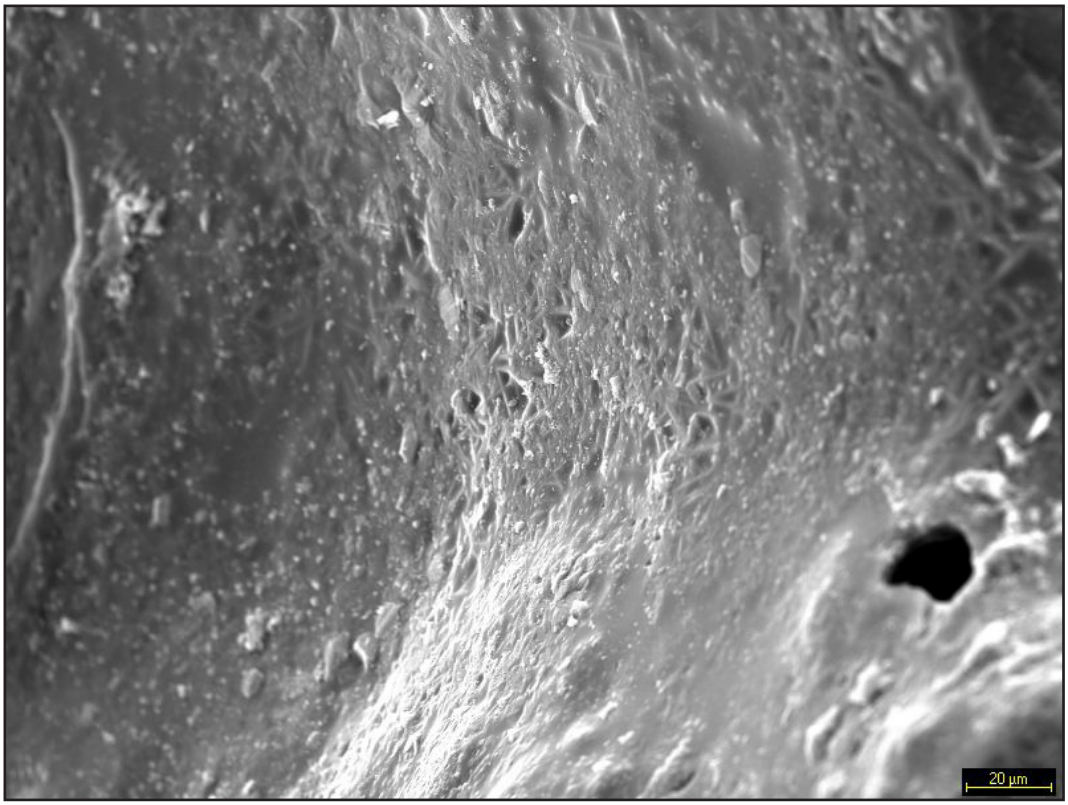


Figura 9.82. Imagen de SEM a 500x de la muestra PAN 50% a 1300ºC, aumento de la cara interna de una vacuola o burbuja.

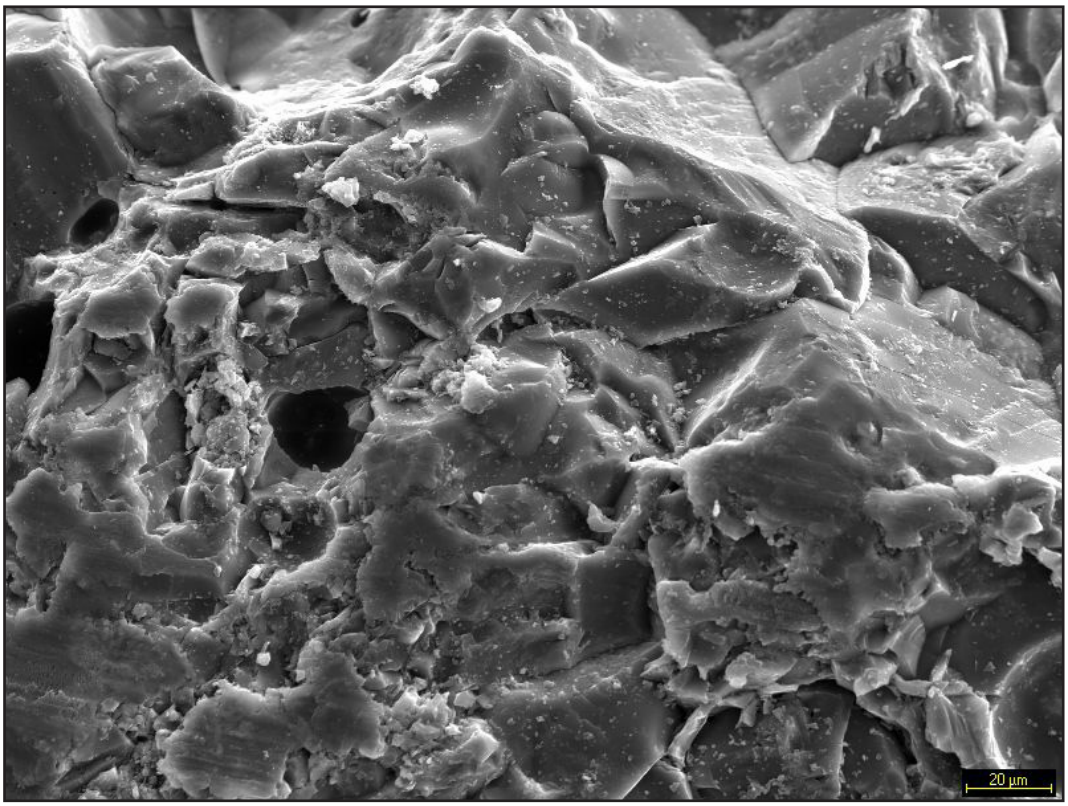


Figura 9.83. Imagen de SEM a 500x de la muestra PAN 50% a 1300ºC, matriz donde se aprecian algunas fracturas y algunas fusiones de arcillas.

En la figura 9.82, tomada a 500x, observamos otro detalle de una pared interna de una vacuola o burbuja. Puede apreciarse de nuevo la matriz vítrea salpicada de pequeños neoformados.

En otra zona de la muestra (figura 9.83), tomada a 500x, se aprecia cómo la matriz, con gran desarrollo de la fase vítrea, engloba algunos granos térmicamente alterados. A mayor nivel de aumentos (figura 9.84 a 1500x y figura 9.85 a 4000x) se observa el grano de cuarzo térmicamente alterado, con cierto redondeamiento de sus caras y aristas, así como alguna fractura, y algunos neoformados o restos de la matriz salpicados por su superficie. Las pequeñas fracturas, junto con la proliferación de vacuolas, contribuyen al aumento volumétrico que alcanzan estas muestras. Los espectros 5 y 6 (figuras 9.6 y 9.87) de la figura 9.85 confirman que se trata de un grano de cuarzo.

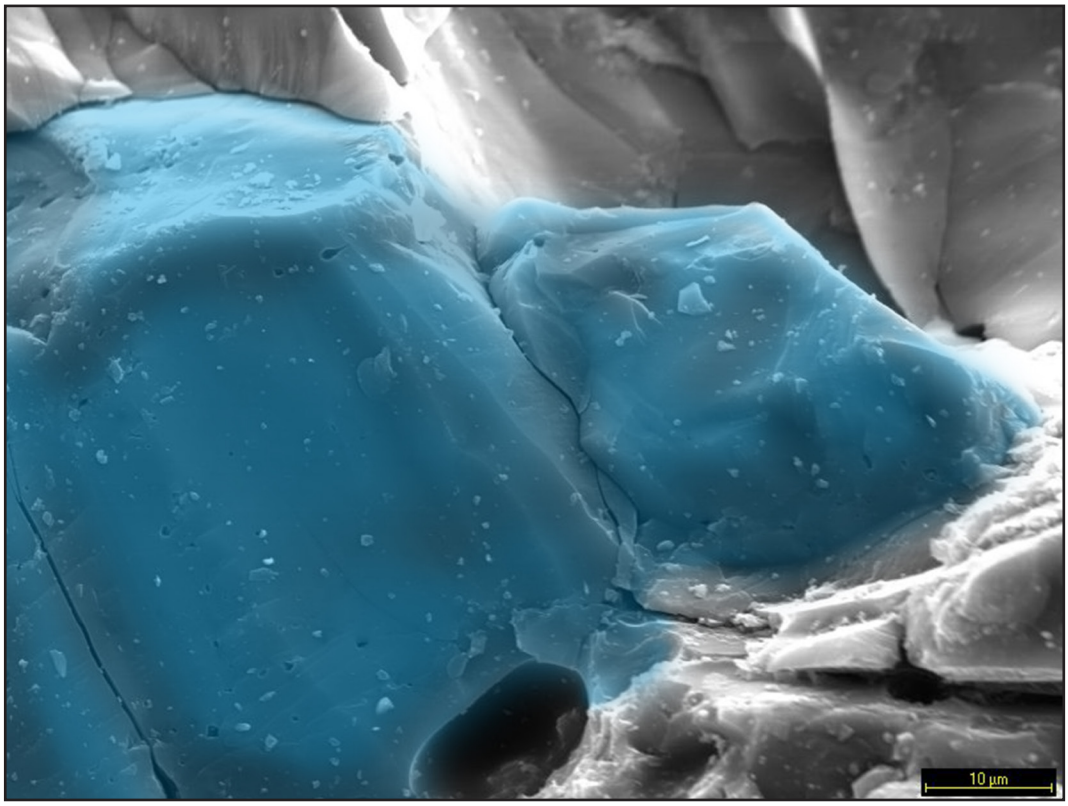


Figura 9.84. Imagen de SEM a 1500x de la muestra PAN 50% a 1300ºC, grano de cuarzo con cierta alteración debido a la temperatura (en azul). Se observan también algunas burbujas en la masa fundida.

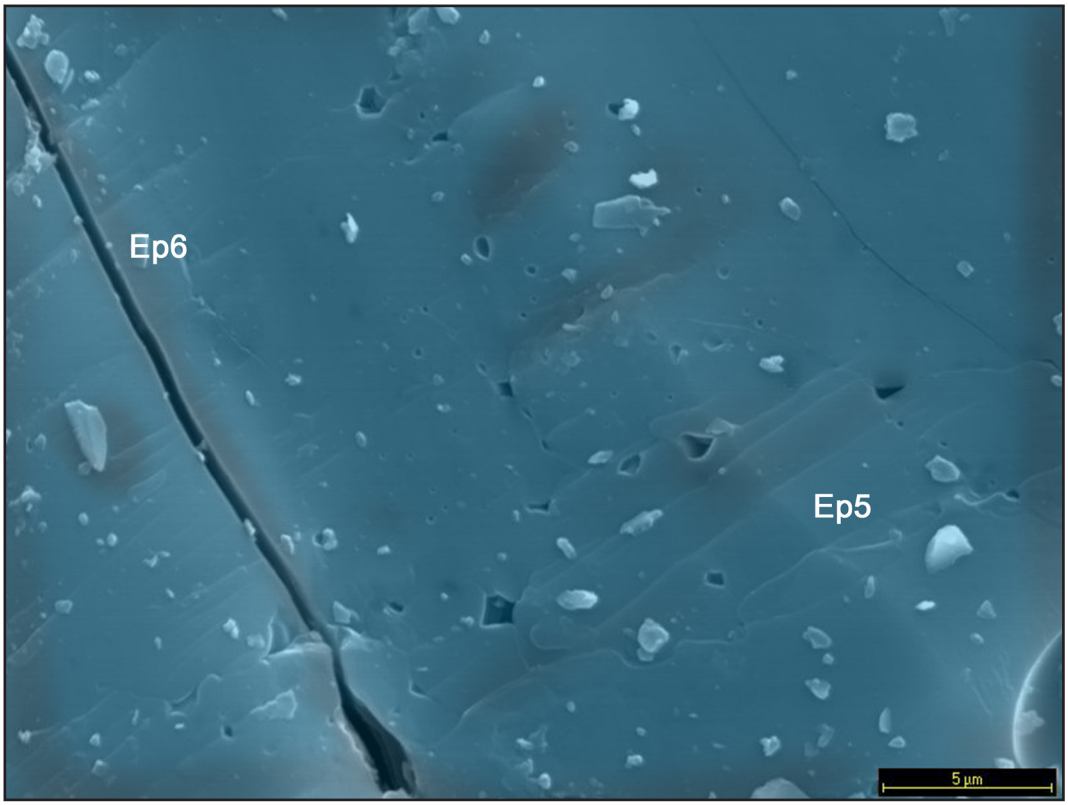


Figura 9.85. Imagen de SEM a 4000x de la muestra PAN 50% a 1300ºC, detalle de la fractura del grano de cuarzo con cierta alteración debido a la temperatura. También aparecen pequeñas burbujas.

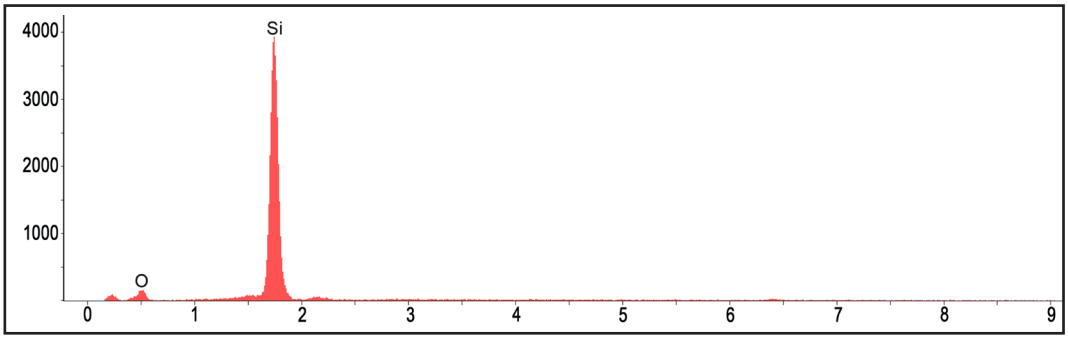


Figura 9.86. Espectro 5 de la figura 9.85, que responde a la composición típica de un grano de cuarzo.

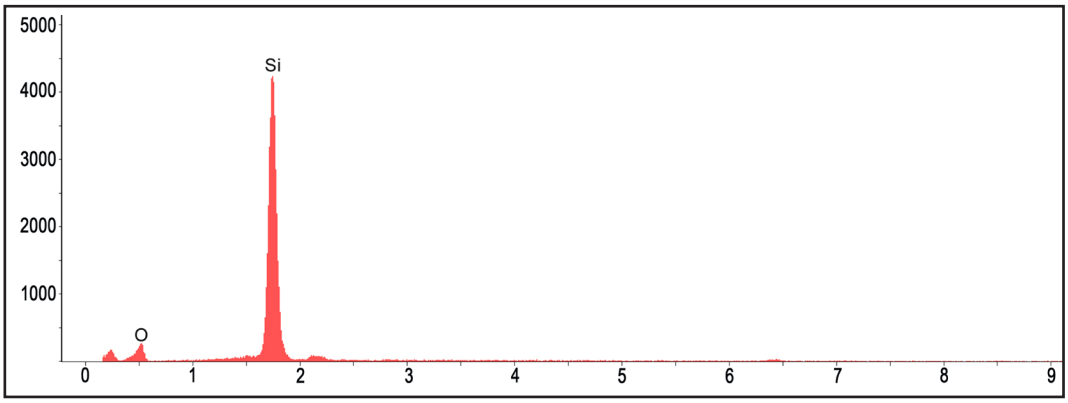


Figura 9.87. Espectro 6 de la figura 9.85 que responde a la composición típica de un grano de cuarzo.

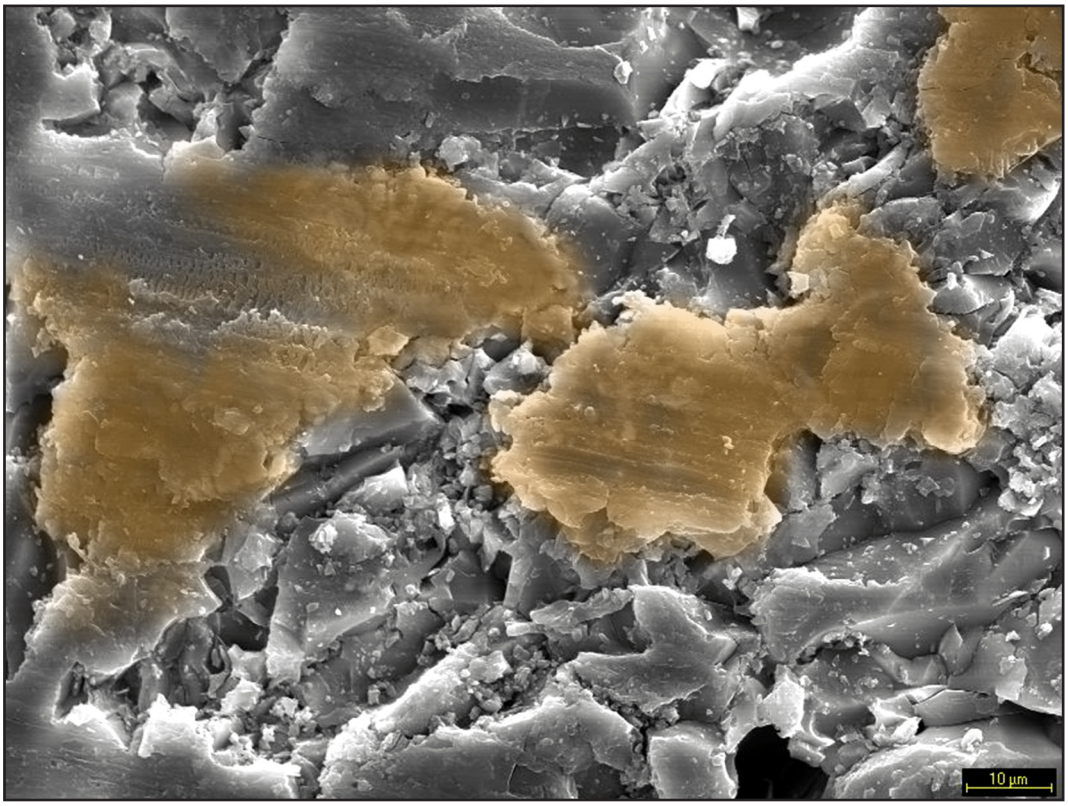


Figura 9.88. Imagen de SEM a 1000x de la muestra PAN 50% a 1300ºC, matriz grumosa con fusiones parciales bastante avanzadas de material arcilloso.

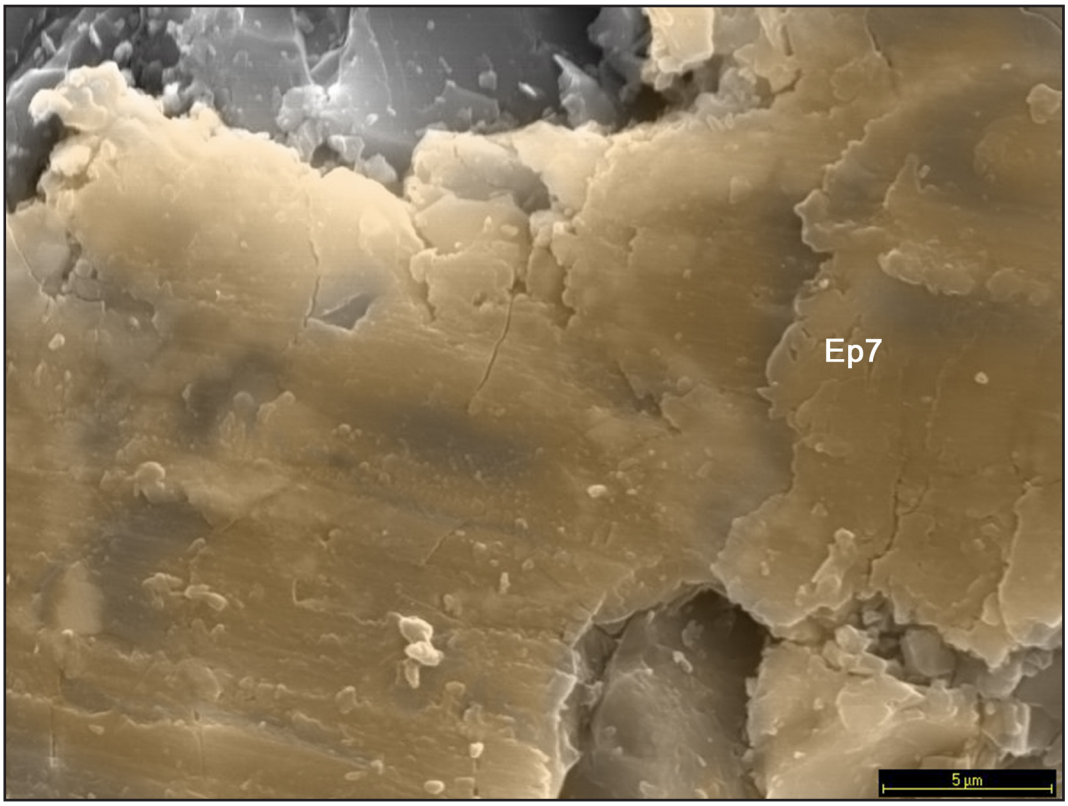


Figura 9.89. Imagen de SEM a 4000x de la muestra PAN 50% a 1300ºC, aumento de la matriz grumosa con fusiones parciales de material arcilloso. La dase vítrea está bastante avanzada.

En otro área de la muestra (figura 9.88, tomada a 1000x), se puede observar la matriz grumosa con fusiones parciales de material arcilloso. A mayor nivel de aumentos (figuras 9.89, a 4000x) observamos con más detalle las fusiones parciales de las arcillas, con el redondeamiento típico en los bordes debido al efecto térmico. El espectro 7 (figura 9.90) de la figura 9.89 confirma el empaquetado de arcillas, con elevada presencia de hierro.

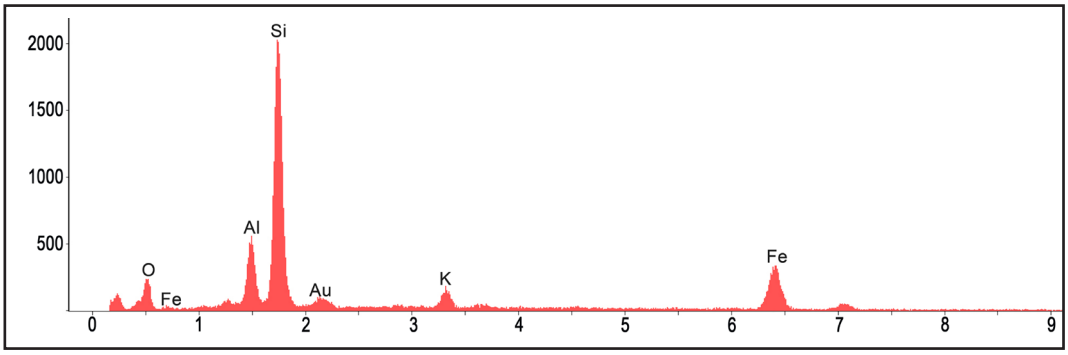


Figura 9.90. Espectro 7 de la figura 9.89 que responde a una composición arcillosa con gran presencia de hierro, debida a otros compuestos presentes en el árido.

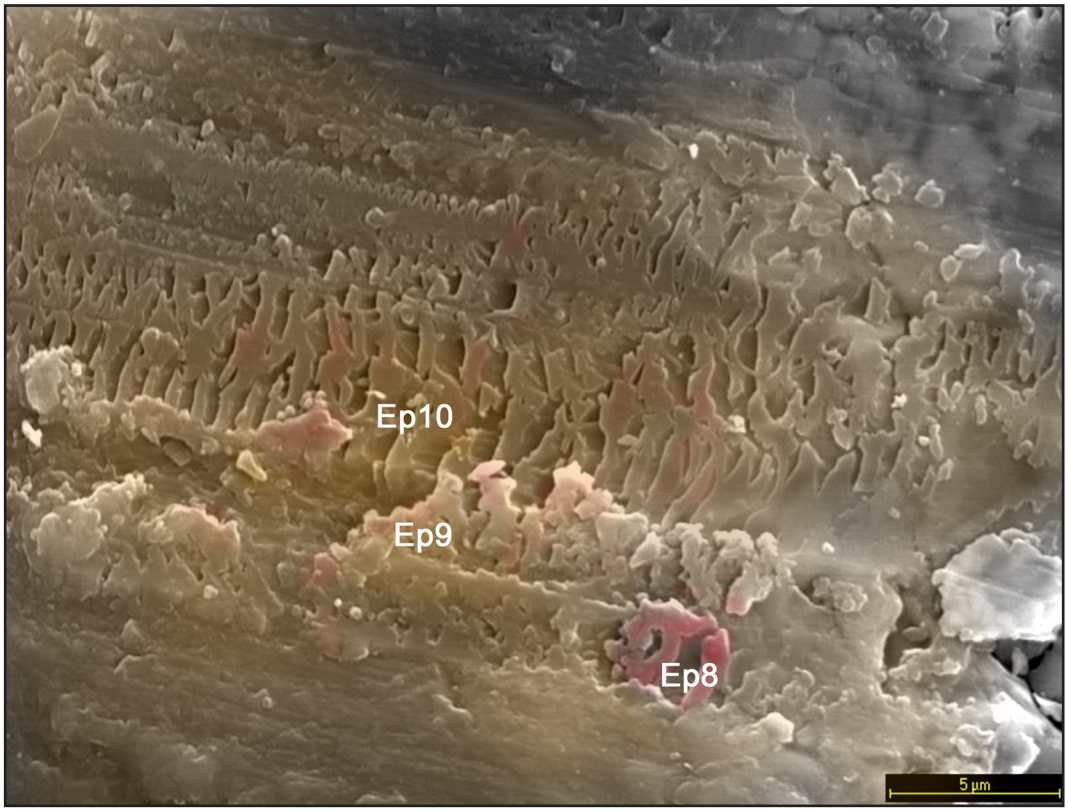


Figura 9.91. Imagen de SEM a 4000x de la muestra PAN 50% a 1300ºC, correspondiente a la matriz arcillosa (en naranja), aunque con presencia de otros minerales, fundamentalmente hierro en forma de posibles hematites (en rojo).

En la figura 9.91, tomada a 4000x, podemos observar una curiosa orientación de material arcilloso. En el espectro 8 (figura 9.92) destaca la elevada presencia de hierro, pudiendo corresponder a un hematite. Por su

parte los espectros 9 y 10 (figuras 9.93 y 9.94, respectivamente) corresponden a material típicamente arcilloso.

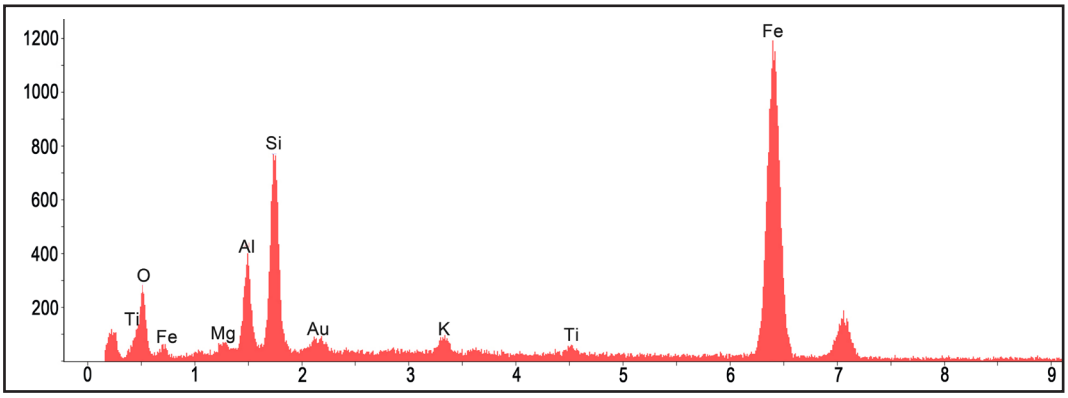


Figura 9.92. Espectro 8 de la figura 9.91 que responde posiblemente a un hematite, debido a la elevada presencia de hierro.

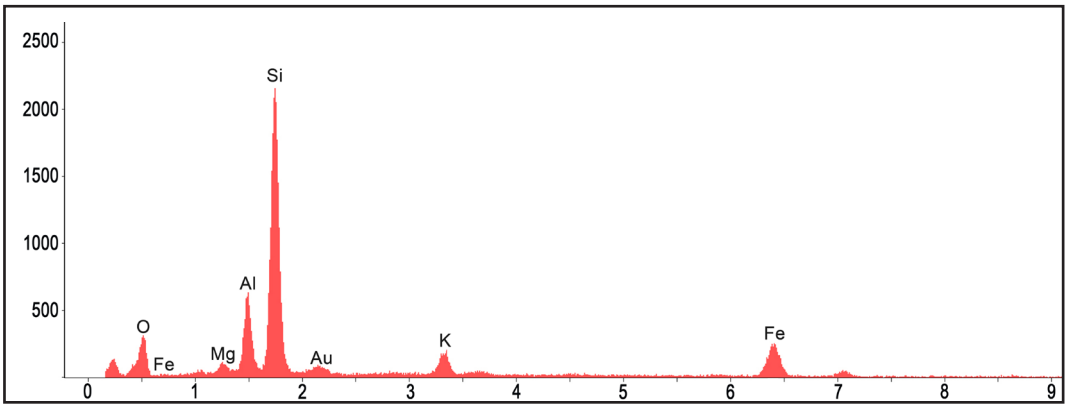


Figura 9.93. Espectro 9 de la figura 9.91 que responde a una composición arcillosa, con menor proporción de aluminio y gran presencia de hierro.

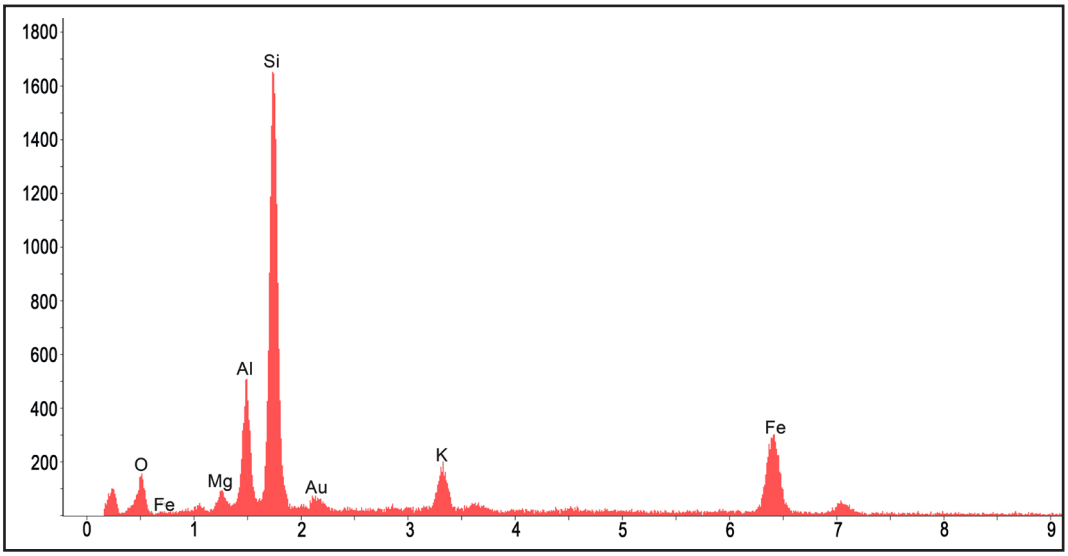


Figura 9.94. Espectro 10 de la figura 9.91 que responde a una composición típicamente arcillosa, con menor proporción de aluminio y gran presencia de hierro.

Muestra de árido PAN crudo (sin tratamiento térmico)

Muestra aglomerada con resina poliestérica.

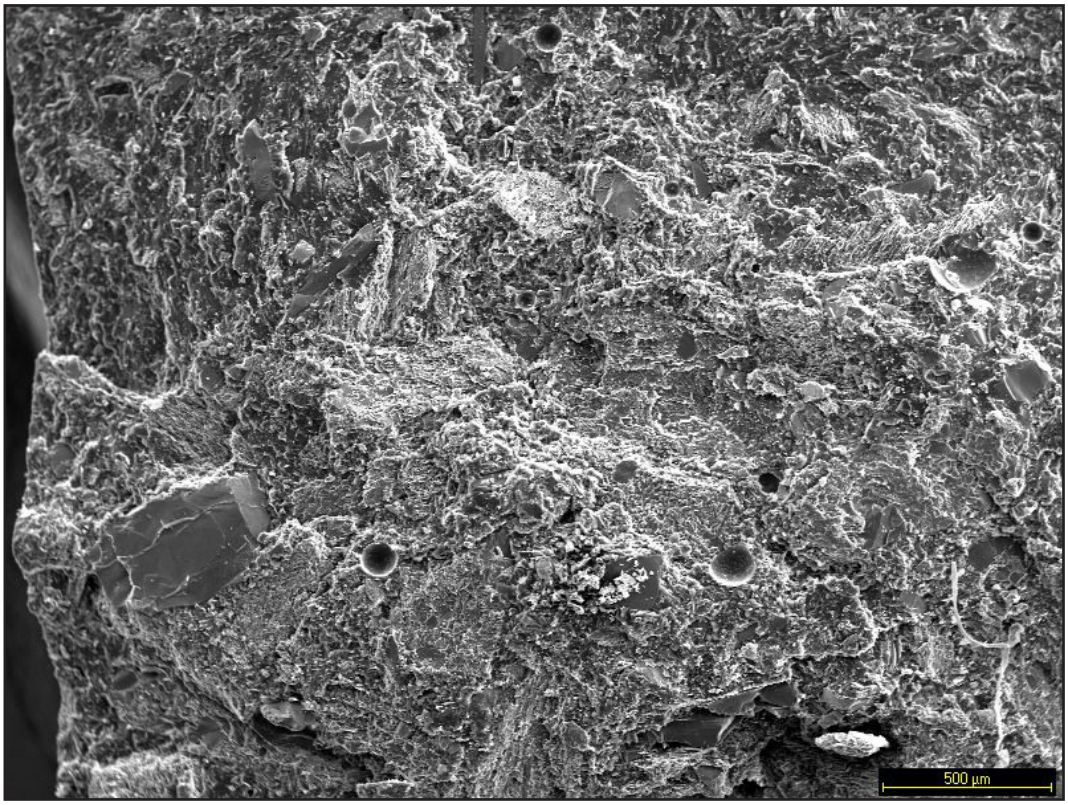


Figura 9.95. Imagen de SEM a 40x del árido PAN sin estar sometido a tratamiento térmico. Plano general donde se observa su cohesión por apelmazamiento y aglomerado de resina, con granos de tamaño heterogéneo.

En la figura 9.95, plano general de la muestra tomado a 40x, se puede observar que la cohesión de la muestra se debe fundamentalmente al apelmazamiento y a la aglomeración de la resina poliestérica. Las burbujas que se observan son de la resina. Entre el conglomerado destacan algunos granos de cuarzo bien definidos.

En la figura 9.96 (tomada a 150x) se observa con mayor detalle un grano de cuarzo (confirmado por el espectro 1, figura 9.97) destacando entre el resto de materiales molidos y conglomerados bien compactados. La burbuja, que puede recordar a las vacuolas de las muestras sometidas a alta temperatura, proviene de la resina, ya que esta muestra no se ha sometido a ningún tratamiento térmico.

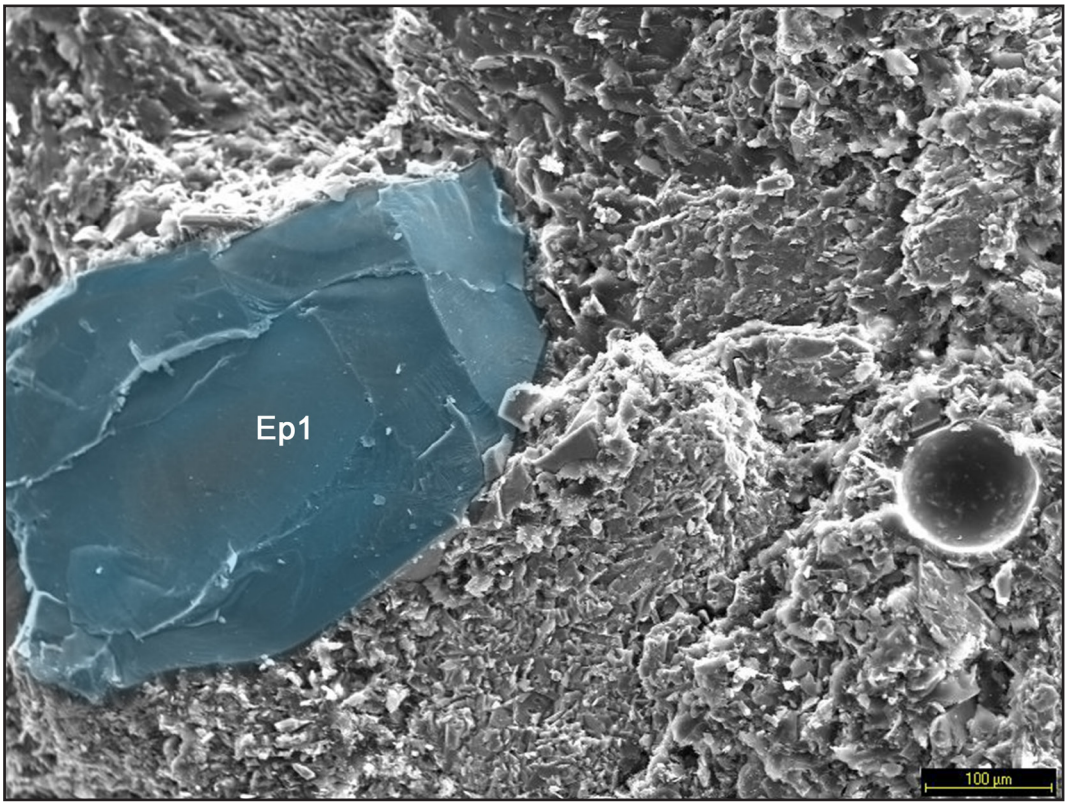


Figura 9.96. Imagen de SEM a 150x del árido PAN sin estar sometido a tratamiento térmico. Detalle de grano de cuarzo (coloreado en azul) junto a la matriz. La burbuja proviene de la resina poliestérica.

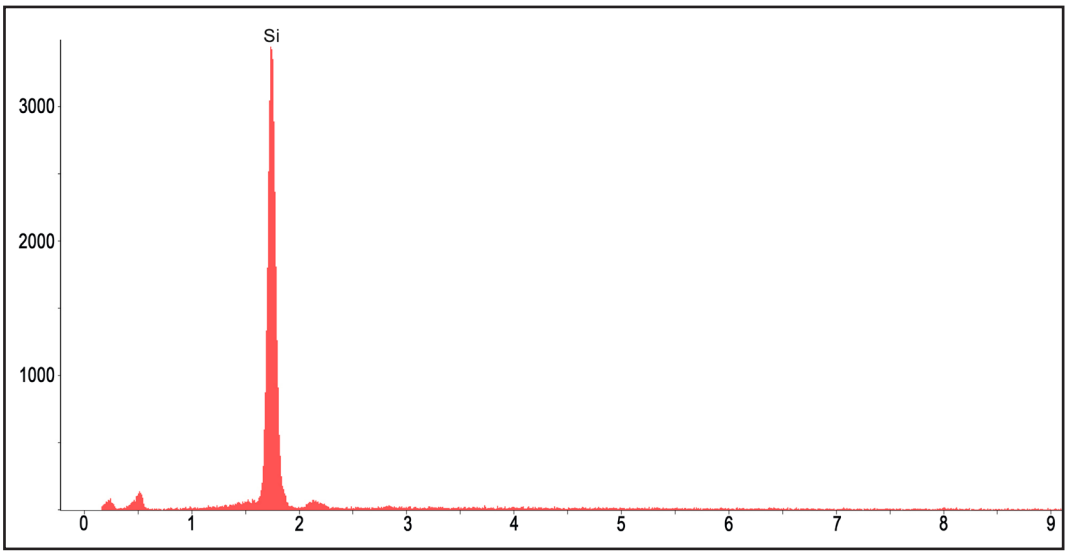


Figura 9.97. Espectro 1 de la figura 9.96 que responde a un grano de cuarzo.

En la figura 9.98, tomada a 300x, encontramos diversos minerales propios del árido englobados en el conglomerado: cuarzo (espectro 2, figura 9.99), moscovita (espectro 3, figura 9.100) y restos de minerales ricos en azufre, arsénico e hierro (espectro 4, figura 9.101), con toda probabilidad

restos de mena que no han sido eliminados durante el proceso extractivo del wolframio en la actividad de la mina. La asociación azufre-hierro puede corresponder con un mineral de pirita.

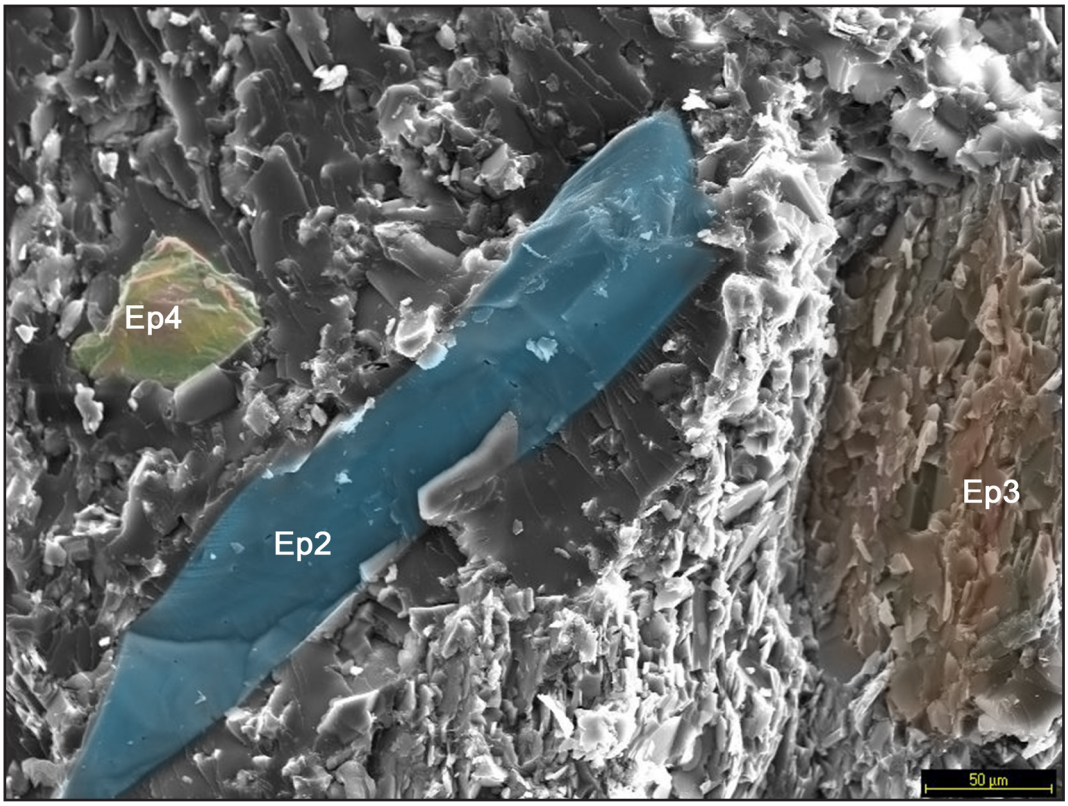


Figura 9.98. Imagen de SEM a 300x del árido PAN sin estar sometido a tratamiento térmico. Detalle diversos minerales englobados en la matriz: cuarzo, moscovita y formación con arsénico, azufre e hierro.

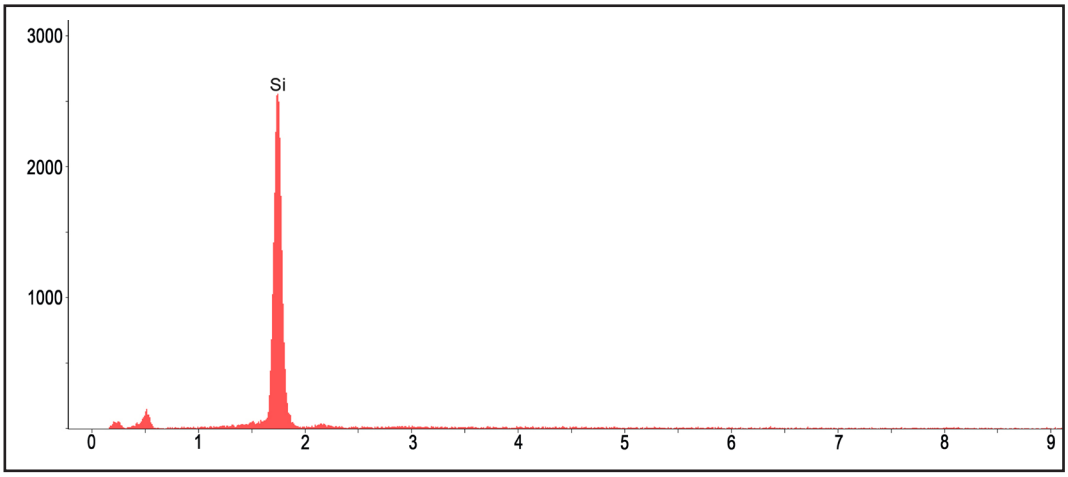


Figura 9.99. Espectro 2 de la figura 9.98 que responde a un grano de cuarzo.

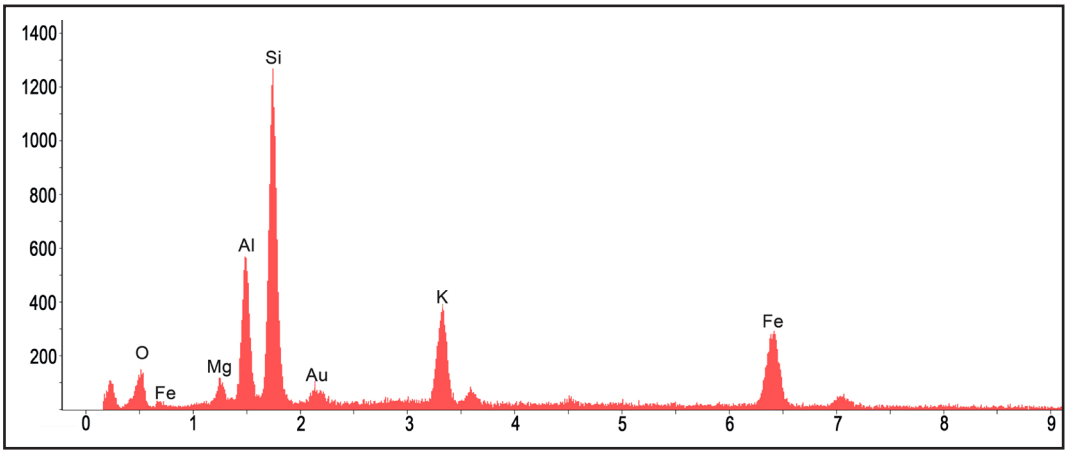


Figura 9.100. Espectro 3 de la figura 9.98 que responde a un grano de moscovita.

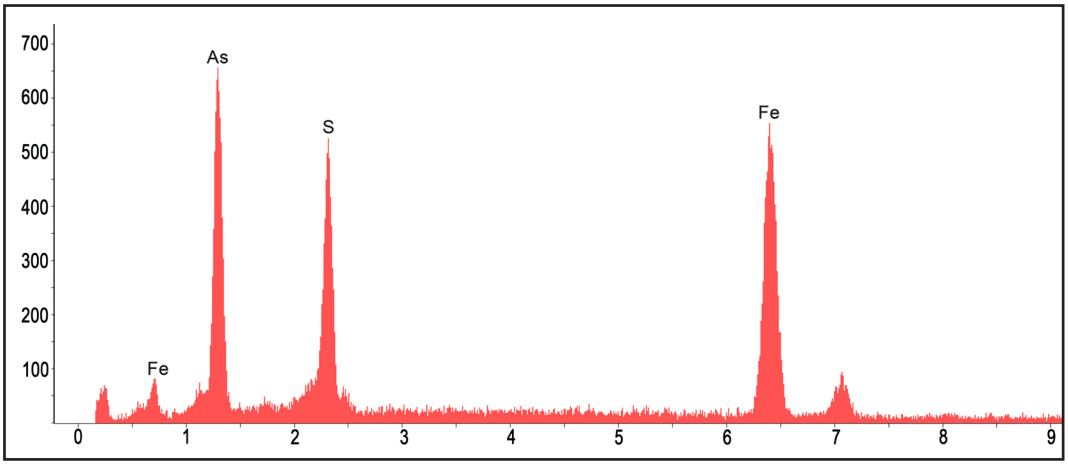


Figura 9.101. Espectro 4 de la figura 9.98 que responde a una formación rica en arsénico, azufre e hierro, pudiendo corresponder la asociación azufre-hierro a pirita.

Muestra de árido PAN crudo (sin tratamiento térmico)

Muestra aglomerada con resina poliestérica.

En la figura 9.102, tomada a 40x, se observa un plano general de la muestra donde se aprecia el conglomerado resinoso englobando algunos granos. Las burbujas son producto de la resina, ya que esta muestra no ha sido sometida a horneado.

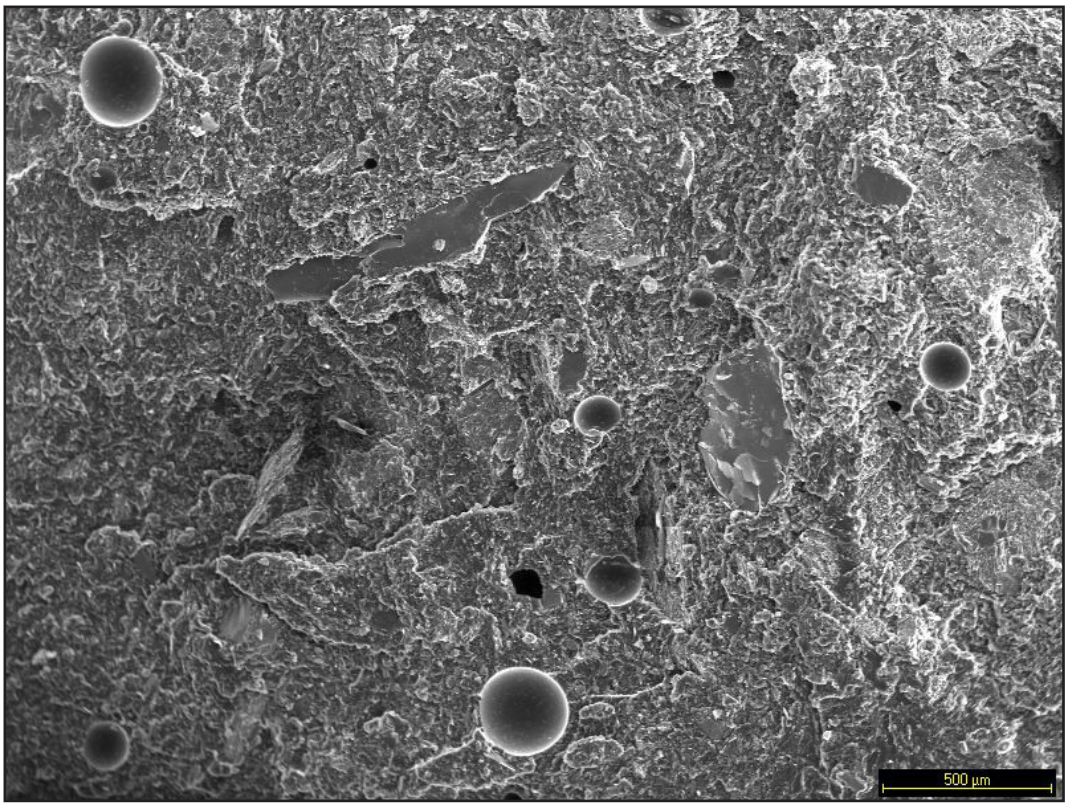


Figura 9.102. Imagen de SEM a 40x de conglomerado de 50% de árido PAN y 50% de caolín, sin estar sometido a tratamiento térmico. Plano general donde se observa la matriz resinosa, con granos de tamaño heterogéneo. Las burbujas provienen de la resina poliestérica.

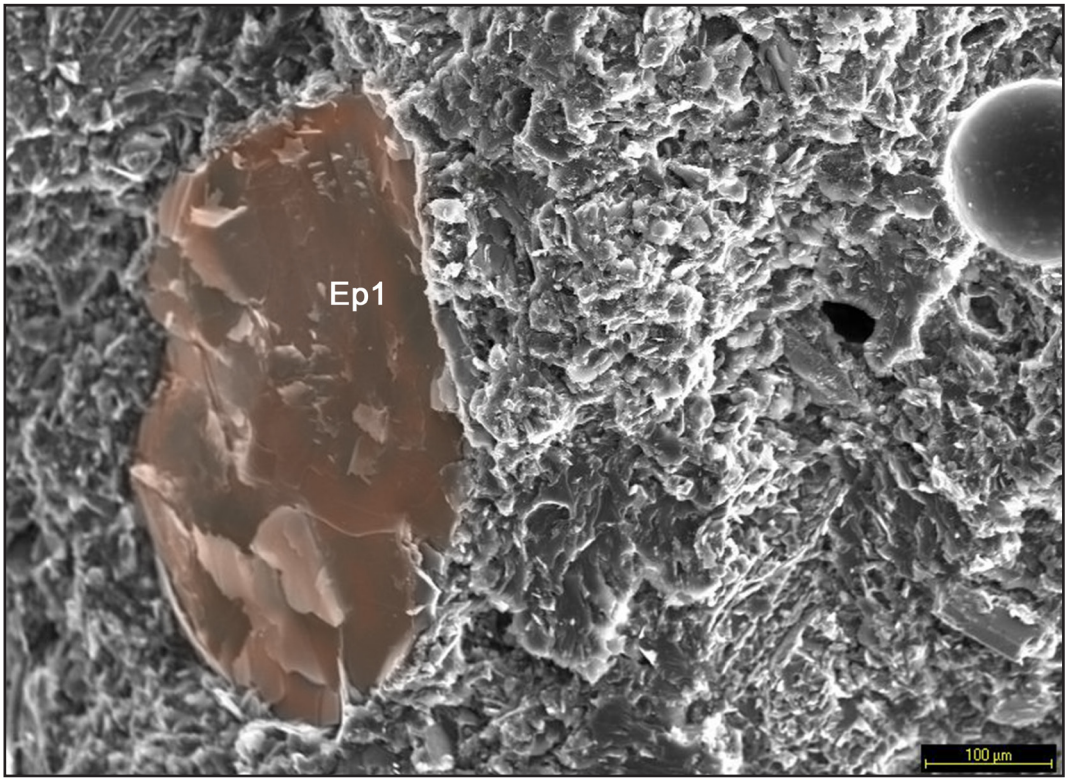


Figura 9.103. Imagen de SEM a 150x de conglomerado de 50% de árido PAN y 50% de caolín, sin estar sometido a tratamiento térmico.

En la figura 9.103, tomada a 150x, se observa con detalle un grano de mica, posiblemente moscovita (espectro 1, figura 9.104), englobado por el conglomerado resinoso.

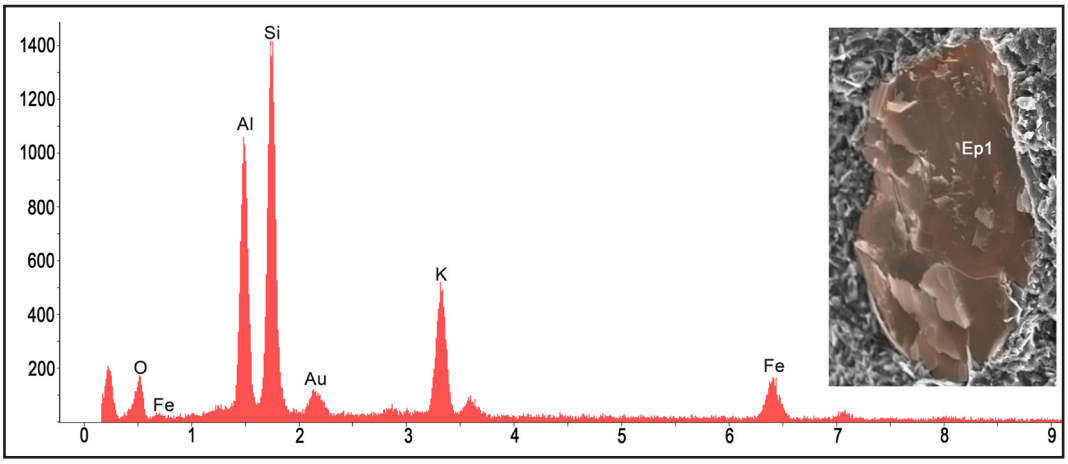


Figura 9.104. Espectro 1 de la figura 9.103 correspondiente a una mica, posiblemente moscovita.

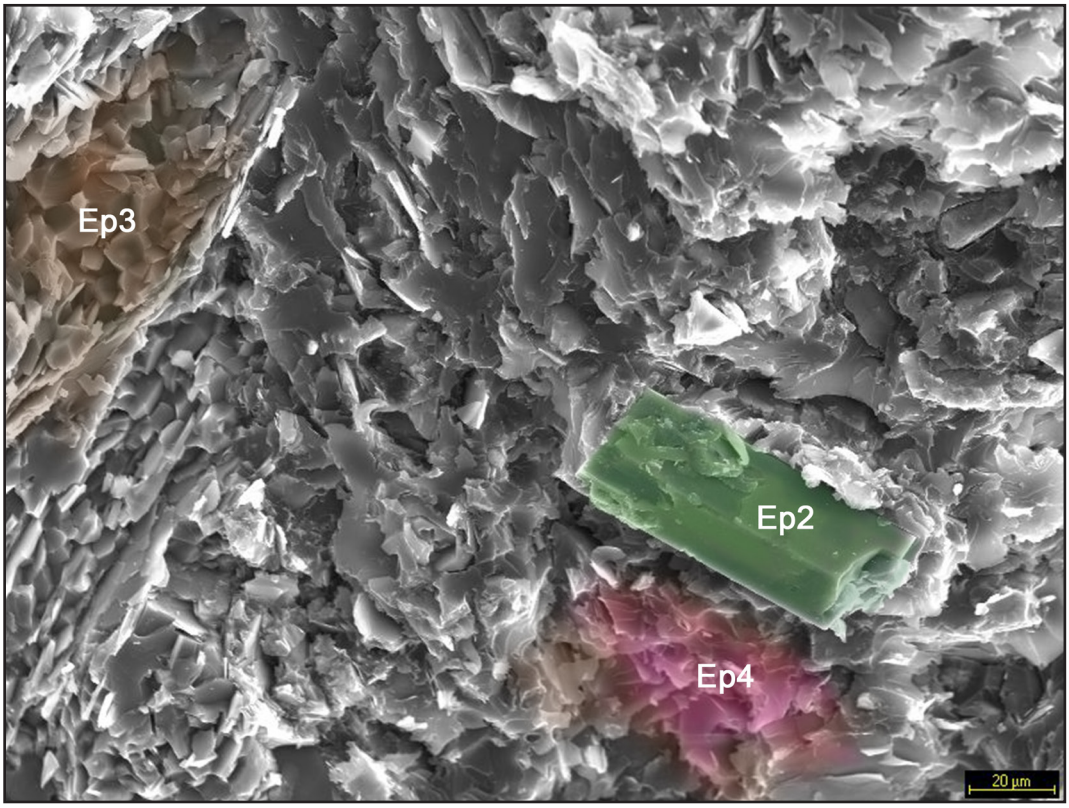


Figura 9.105. Imagen de SEM a 500x de conglomerado de 50% de árido PAN y 50% de caolín, sin estar sometido a tratamiento térmico. Detalle de granos de chorlo y cuarzo englobados por la matriz resinosa.

En la figura 9.105, tomada a 500x, se observan diversos elementos propios del árido tales como chorlo (espectro 2, figura 9.106) y cuarzo (espectro 3, figura 9.107) englobados en el conglomerado de resina que aglomera el árido y el caolín (espectro 4, figura 9.108).

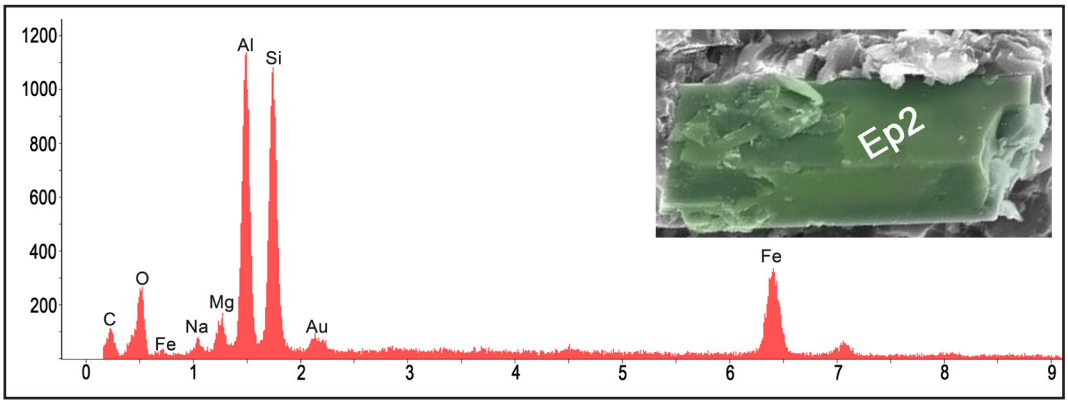


Figura 9.106. Gráfico del análisis del espectro 2 de la figura 9.105 correspondiente a un grano de chorlo.

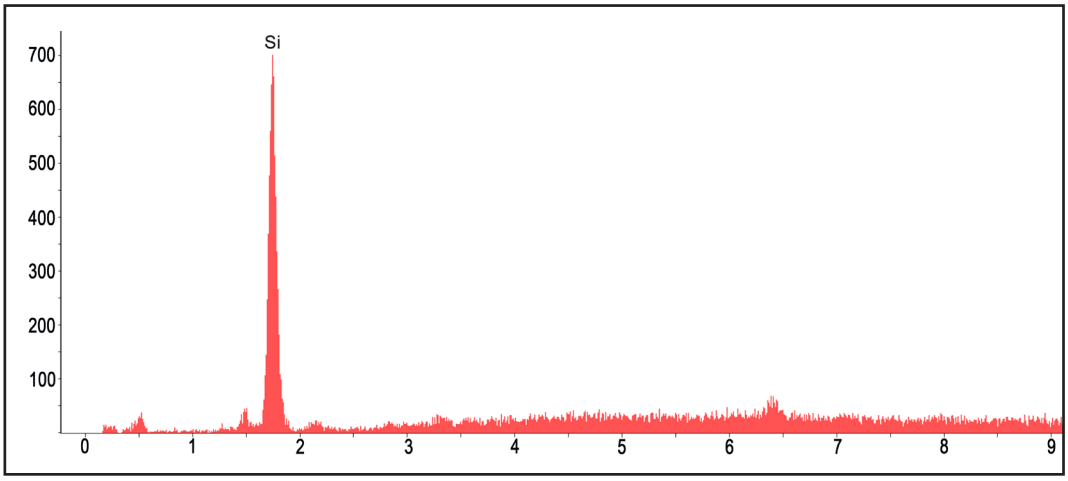


Figura 9.107. Gráfico del análisis del espectro 3 de la figura 9.105 correspondiente a una mica, posiblemente moscovita.

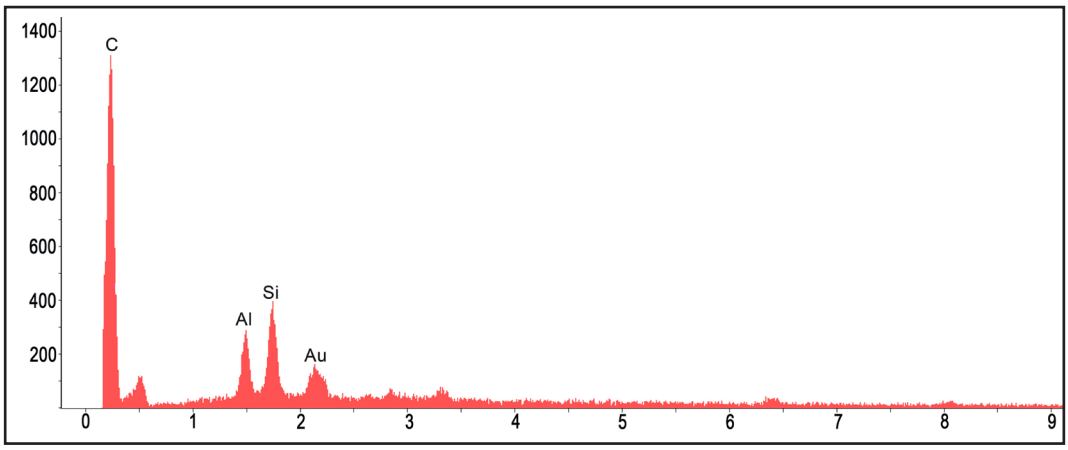


Figura 9.108. Gráfico del análisis del espectro 4 de la figura 9.105 correspondiente al conglomerado de resina.

En la figura 9.109, imagen tomada a 4000x, se observa el detalle de una formación de feldespato, probablemente microclinas (espectro 5, figura 9.110) aportadas por el caolín. Los análisis de DRX confirman la presencia de un 13,4% de microclina en el caolín.

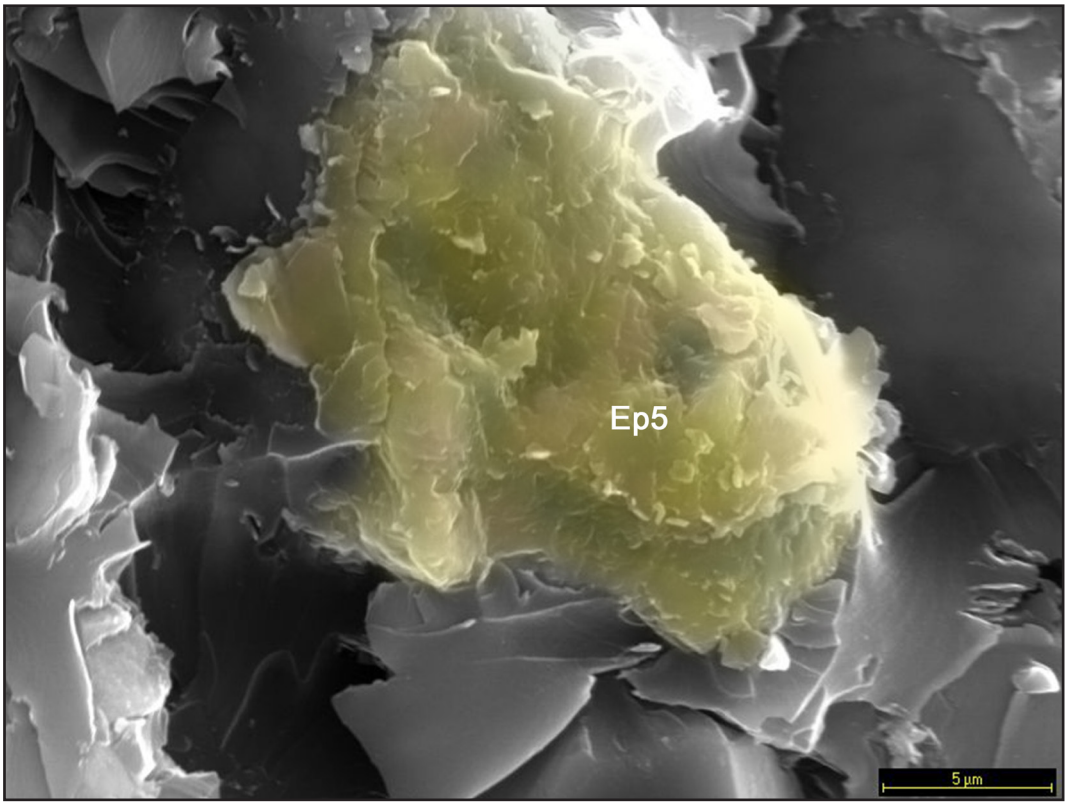


Figura 9.109. Imagen de SEM a 4000x de conglomerado de 50% de árido PAN y 50% de caolín, sin estar sometido a tratamiento térmico. Detalle de una formación de feldespatos, posibles microclinas aportadas por el caolín.

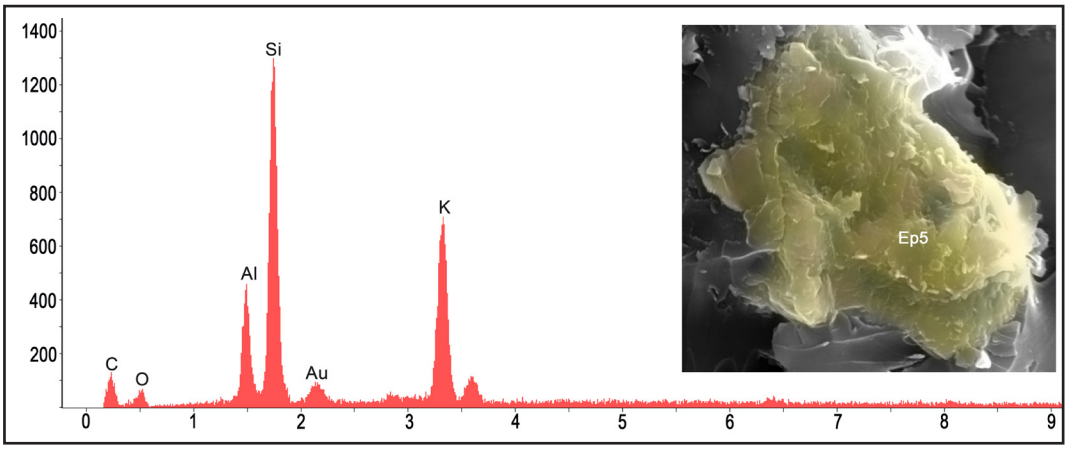


Figura 9.110. Gráfico del análisis del espectro 5 de la figura 9.109 correspondiente a una formación de feldespatos, posibles microclinas.

Muestra de pasta roja comercial (1000ºC)

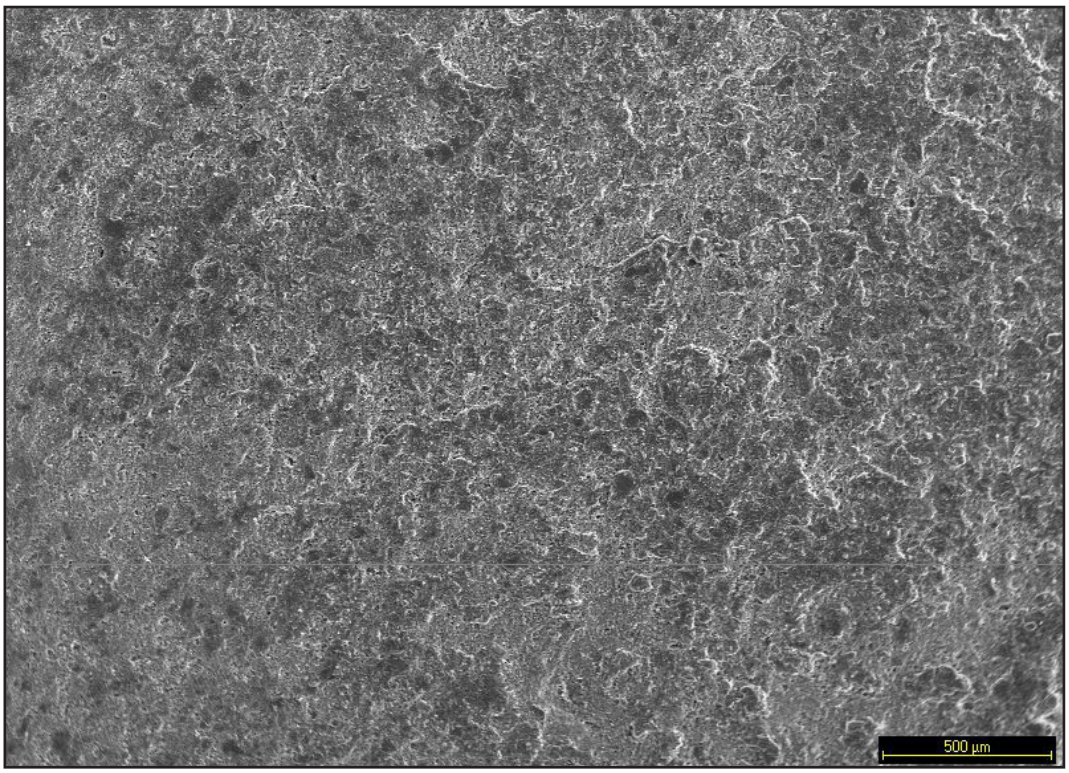


Figura 9.111. Imagen de SEM a 40x de pasta roja comercial cocida a 1000ºC. Plano general de la muestra donde se aprecia un tapizado bastante homogéneo.

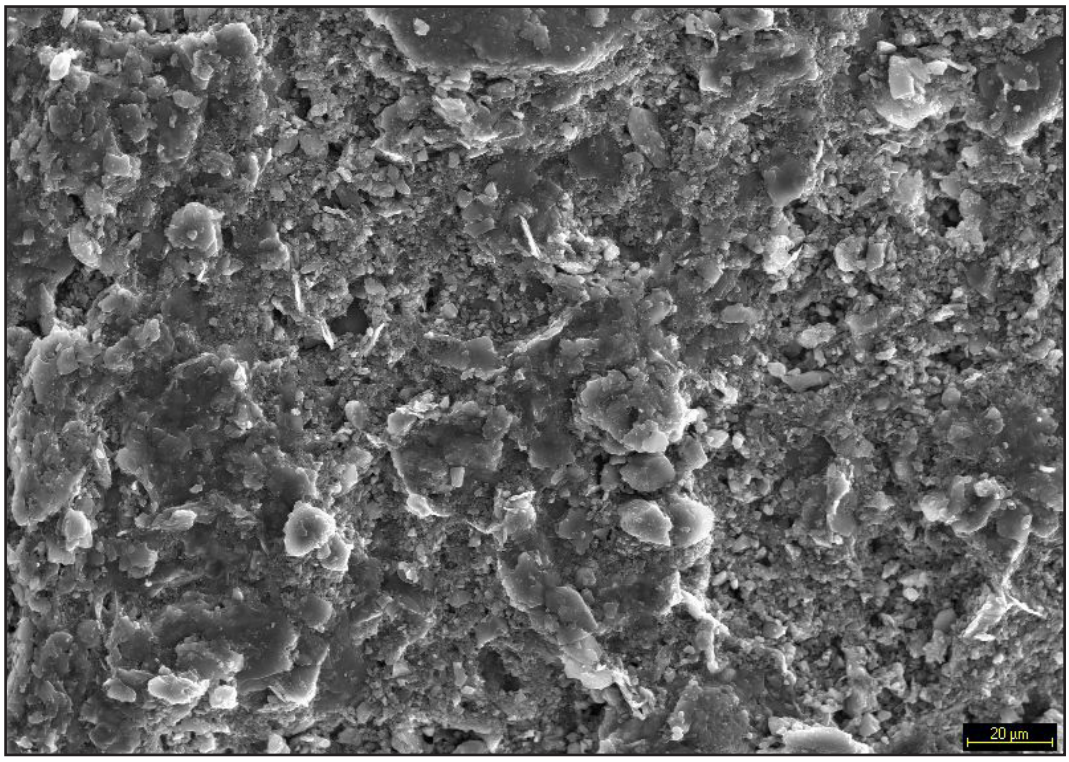


Figura 9.112. Imagen de SEM a 500x de pasta roja comercial cocida a 1000ºC. Detalle del tapizado compacto donde se aprecia algunos poros de pequeño tamaño.

En el plano general de la muestra, figura 9.111, tomada a 40x, se observa un tapizado bastante homogéneo, sin poros de gran tamaño. A mayor nivel de aumentos (figura 9.112, tomada a 500x) se observa con mayor detalle el tapizado, apreciándose cierta grumosidad muy compacta, provocada por los empaquetamientos de arcillas y otras formaciones minerales, y algunos poros de pequeño tamaño (entre 1 y 5 µm).

En la figura 9.113, tomada a 1000x, se aprecia cómo el tapizado de arcillas (espctro 1, figura 9.114) engloba algunas formaciones minerales como posibles illitas (espectro 2, figura 9.115) y granos de cuarzo (espectro 3, figura 9.116), y arcillas ilíticas (espectro 4, figura 9.117). Según el análisis químico proporcionado por fabricante (Sio2) esta pasta posee un 6,33% de Fe2O y un 5,41% de CaO.

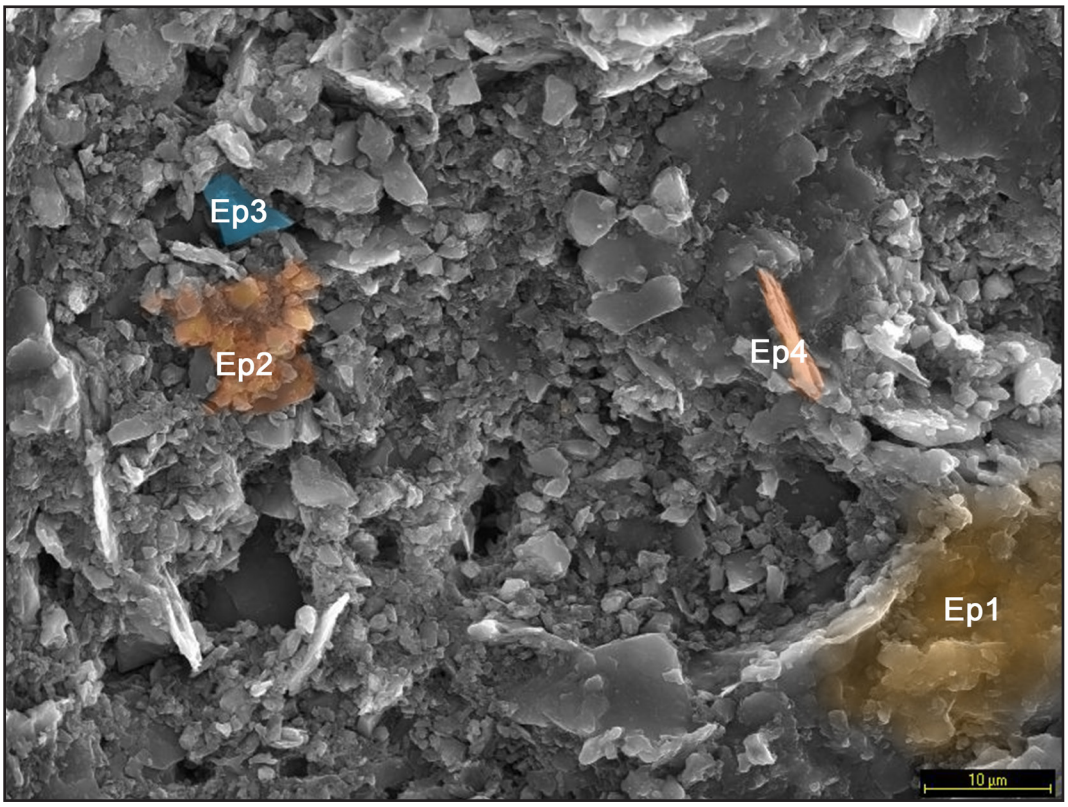


Figura 9.113. Imagen de SEM a 1000x de pasta roja comercial cocida a 1000ºC. Detalle del tapizado donde se aprecian algunos poros de pequeño tamaño, granos de cuarzo (en azul), arcillas (en naranja) e ilitas (zona naranja del Ep2).

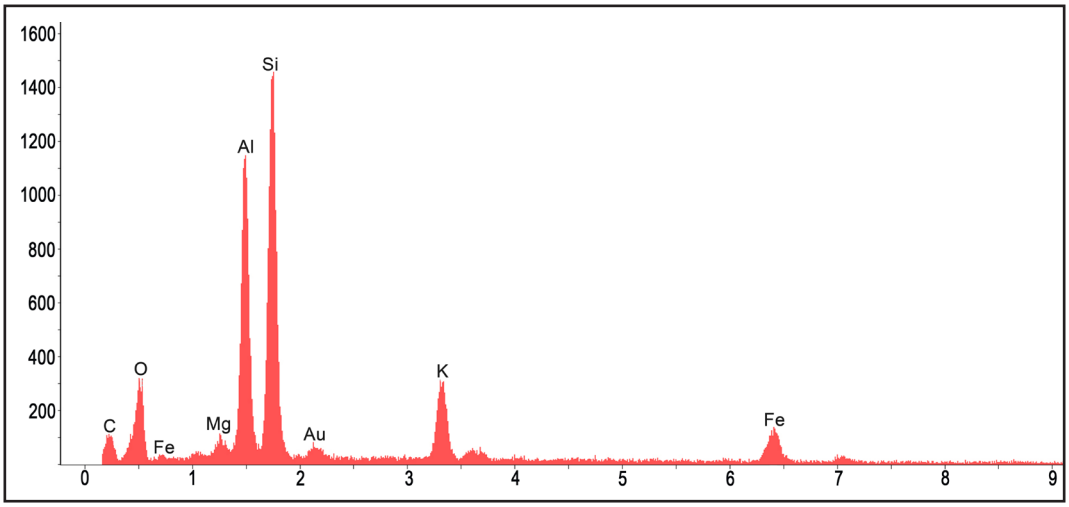


Figura 9.114. Espectro 1 de la figura 9.113 correspondientes a arcillas.

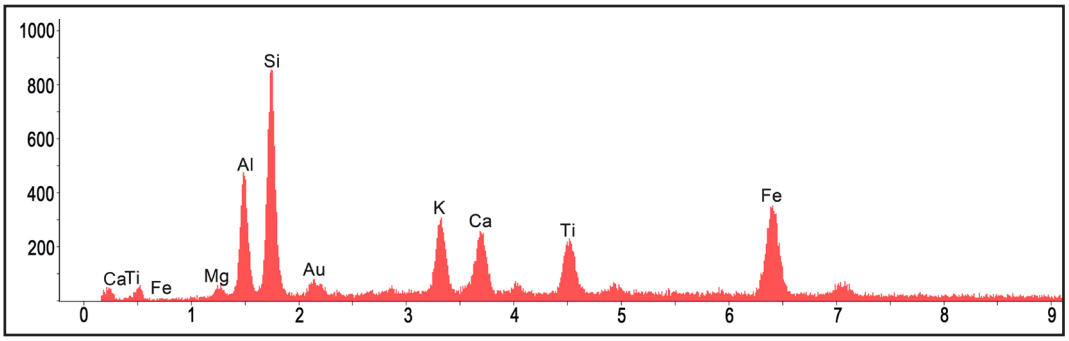


Figura 9.115. Espectro 2 de la figura 9.113 correspondiente a una posible illita.

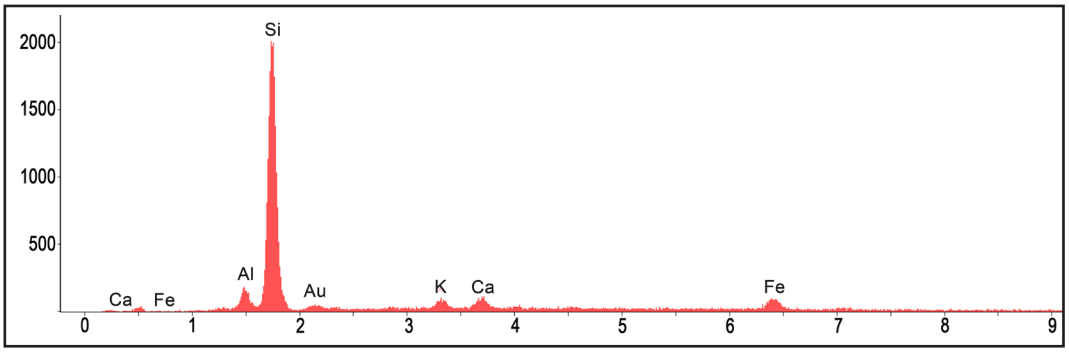


Figura 9.116. Espectro 3 de la figura 9.113 correspondiente a un grano de cuarzo.

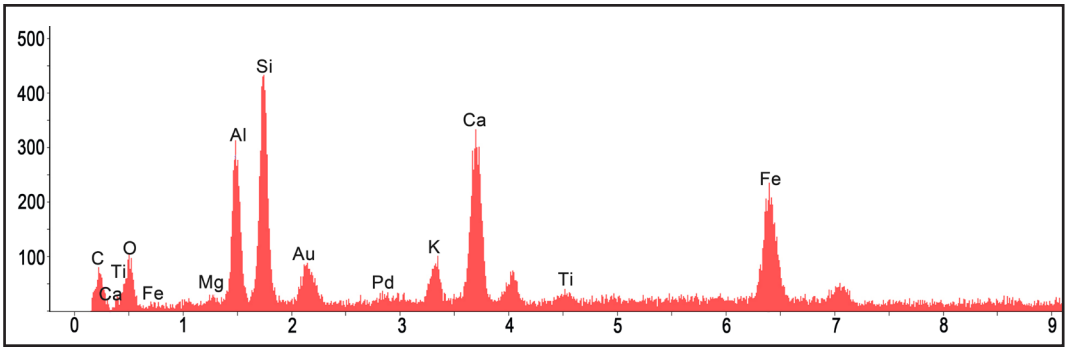


Figura 9.117. Espectro 4 de la figura 9.113 correspondiente a arcillas muy ricas en calcio y hierro (arcillas ilíticas).

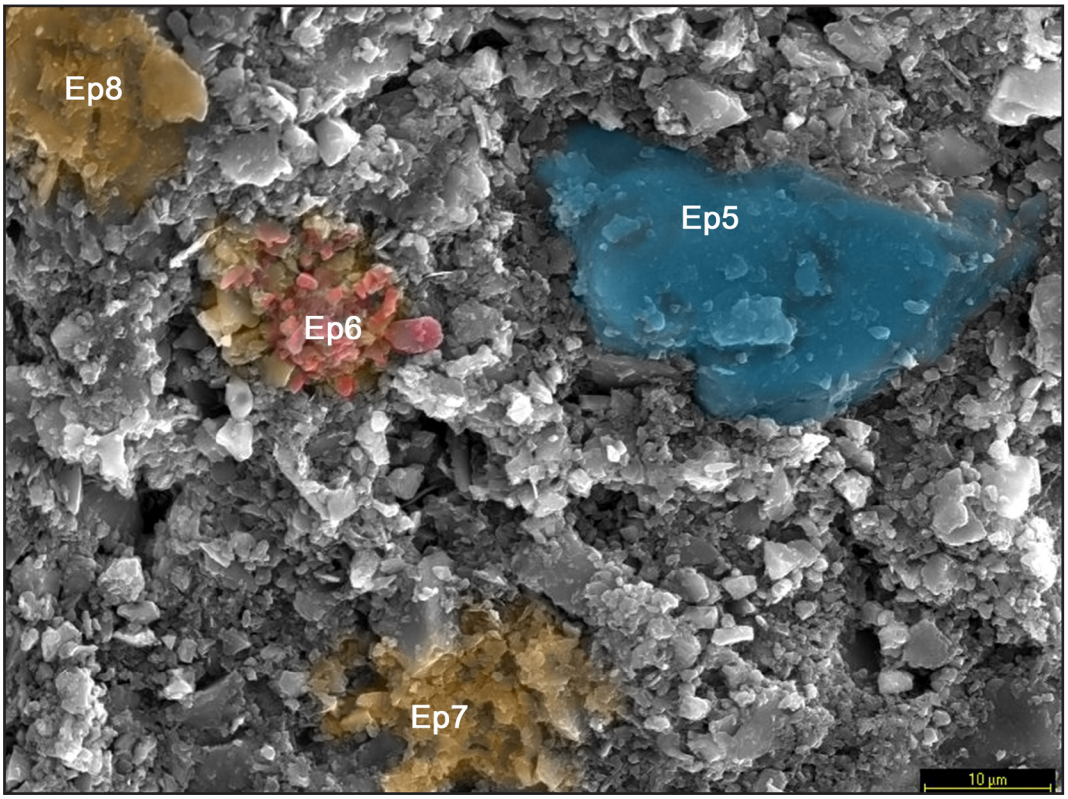


Figura 9.118. Imagen de SEM a 1000x de pasta roja comercial cocida a 1000ºC. Detalle del tapizado arcilloso (zona naranja) englobando un grano de cuarzo (en azul) y posibles hematites sobre el tapiz arcilloso (zona en rojo).

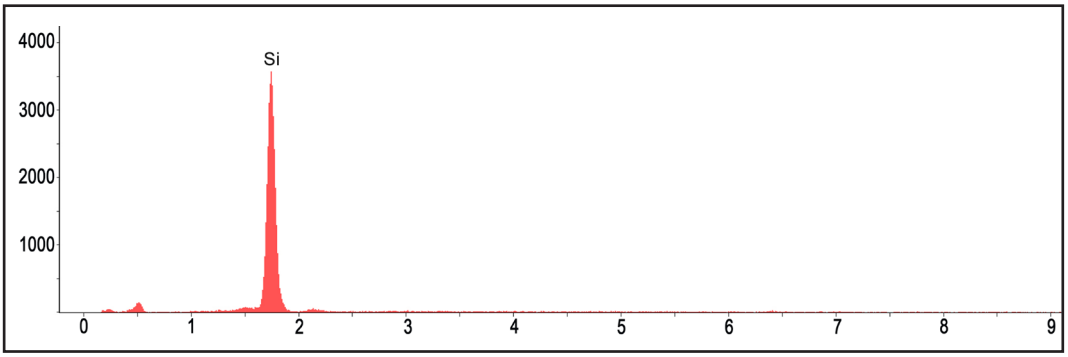


Figura 9.119. Espectro 5 de la figura 9.118 correspondiente un grano de cuarzo.

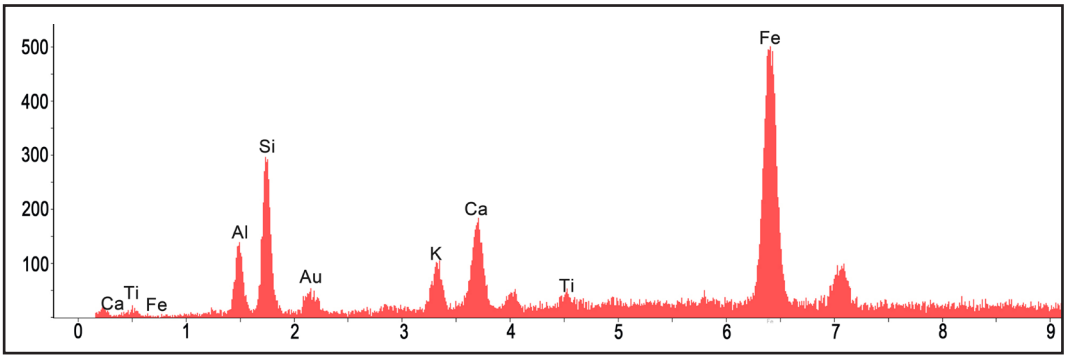


Figura 9.120. Espectro 6 de la figura 9.118 correspondiente una formación rica en hierro, posibles hematites sobre el tapiz arcilloso.

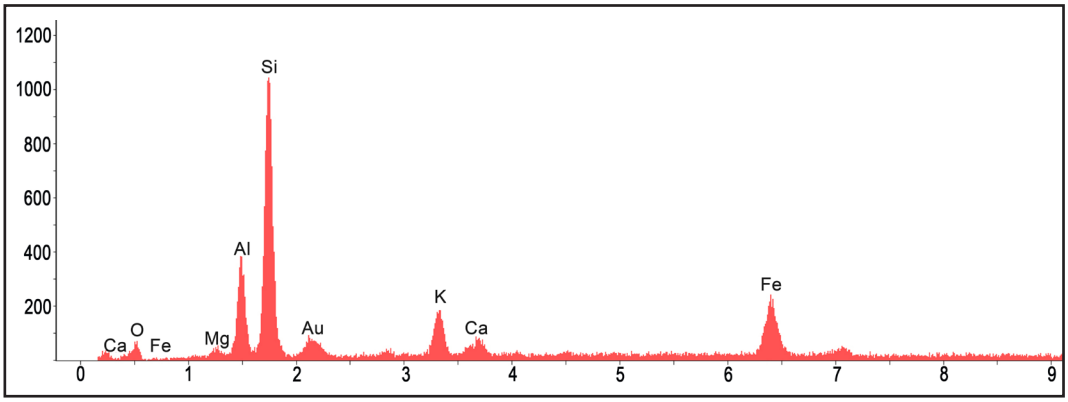


Figura 9.121. Espectro 7 de la figura 9.118 correspondiente a arcillas, aunque con un descenso del Al frente al Si.

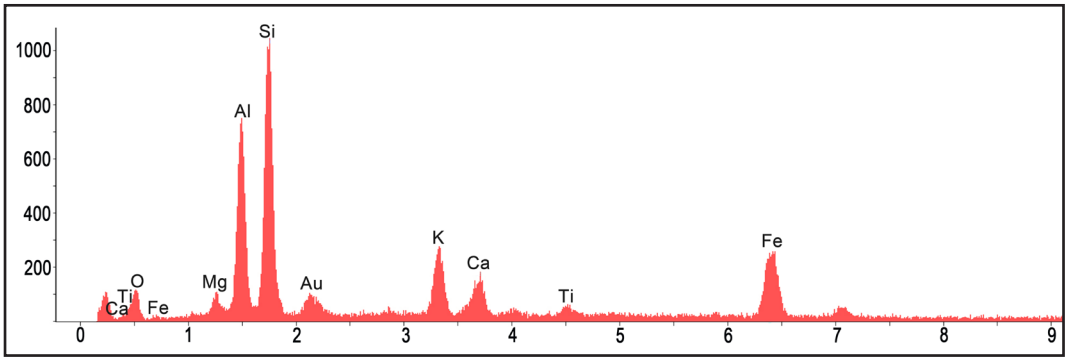


Figura 9.122. Espectro 8 de la figura 9.118 correspondiente probablemente a arcillas.

Muestra de pasta refractaria comercial (1250ºC)

En las figuras 9.123 y 9.124, tomadas ambas a 40x, se observan 2 planos generales de la muestra. En la figura 9.123 se aprecian las marcas provocadas por el corte durante la preparación de las muestras. Se aprecia una buena compactación de la matriz arcillosa, con algunos huecos provocados por la impronta de algunos granos de desgrasantes (esta pasta posee granos de chamota de tamaño medio, de hasta 1,5 mm).

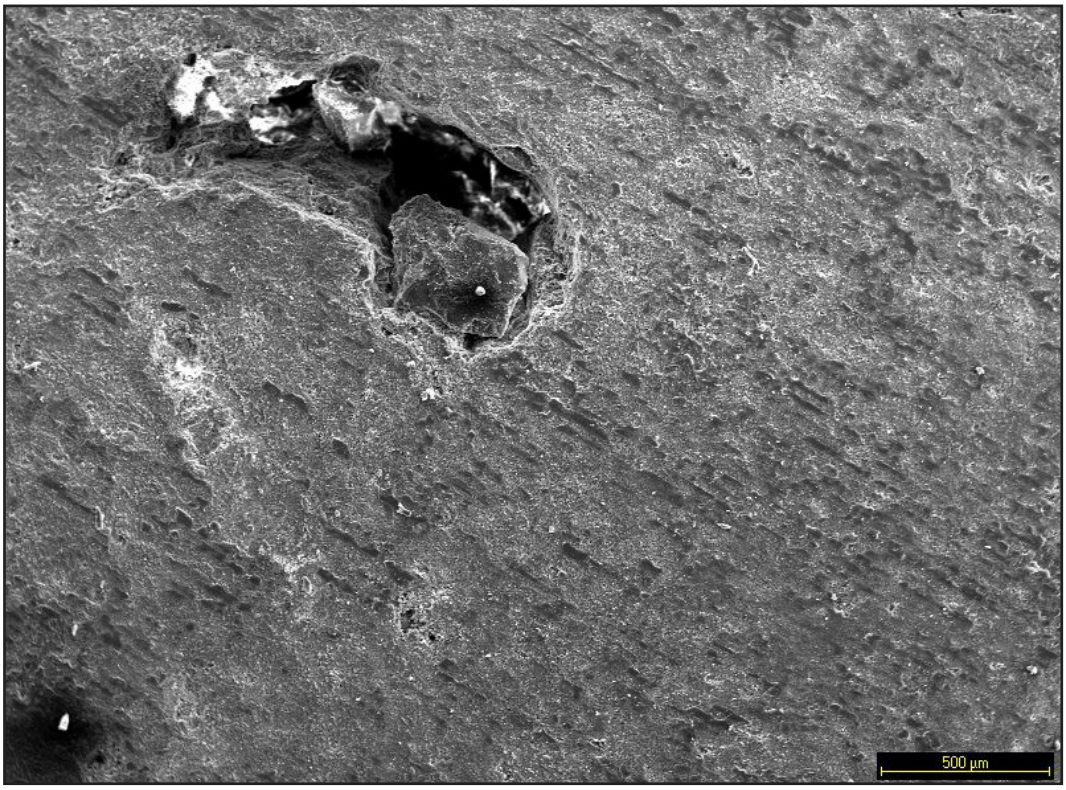


Figura 9.123. Imagen de SEM a 40x de pasta refractaria comercial cocida a 1250ºC. Plano general de la muestra donde se observa el tapizado homogéneo englobando un grano de desgrasante. Las marcas del tapizado están provocadas por el corte durante la preparación de las muestras.

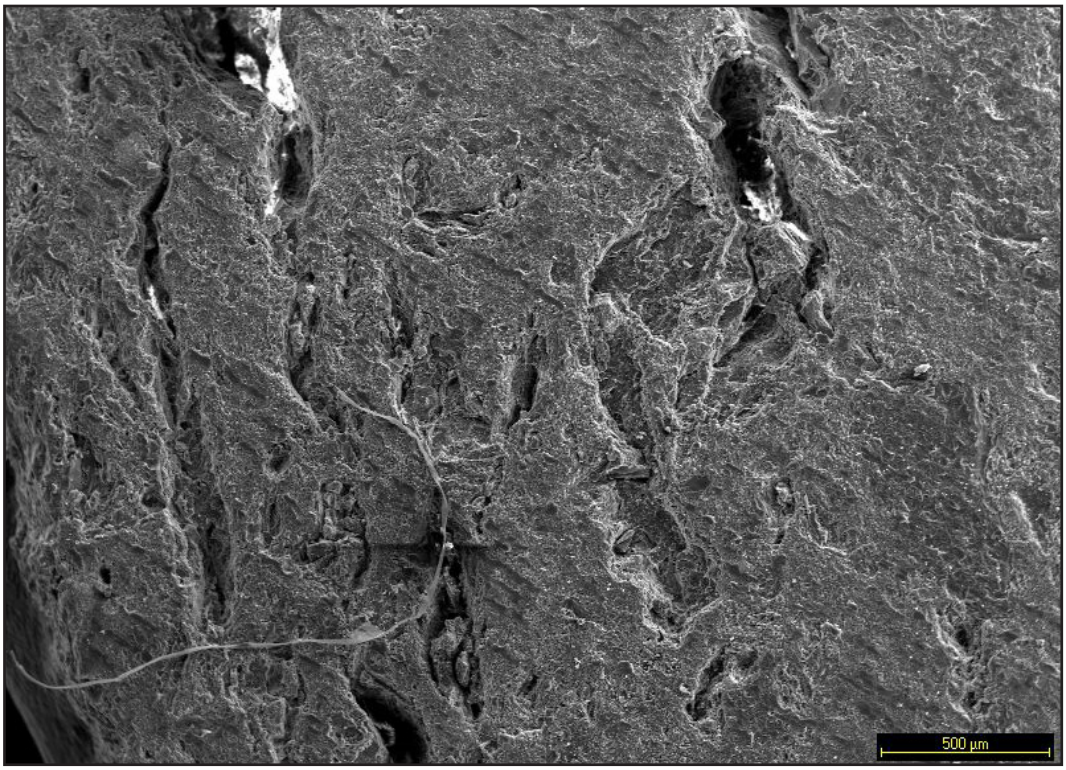


Figura 9.124. Imagen de SEM a 40x de pasta refractaria comercial cocida a 1250ºC. Plano general de otra zona de la muestra donde se observa una buena compactación y algunos huecos que son improntas de granos de desgrasantes.

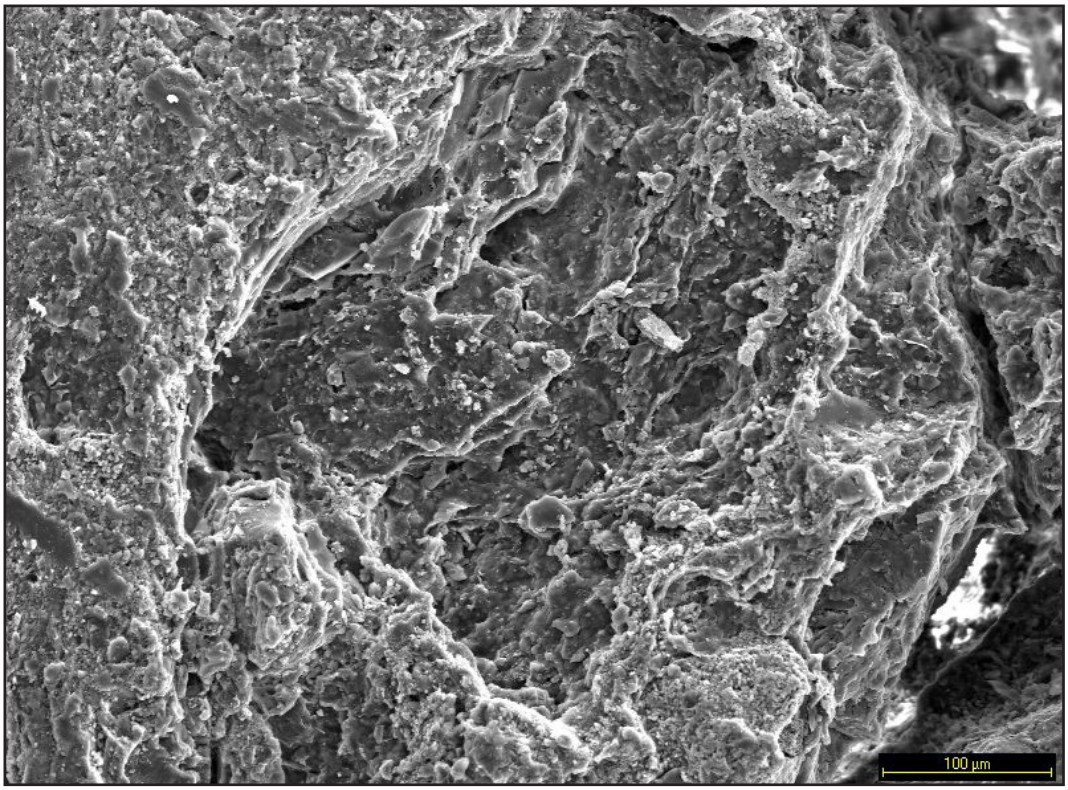


Figura 9.125. Imagen de SEM a 200x de pasta refractaria comercial cocida a 1250ºC. Detalle de la zona de la matriz donde se pueden observar algunas fusiones parciales de las arcillas.

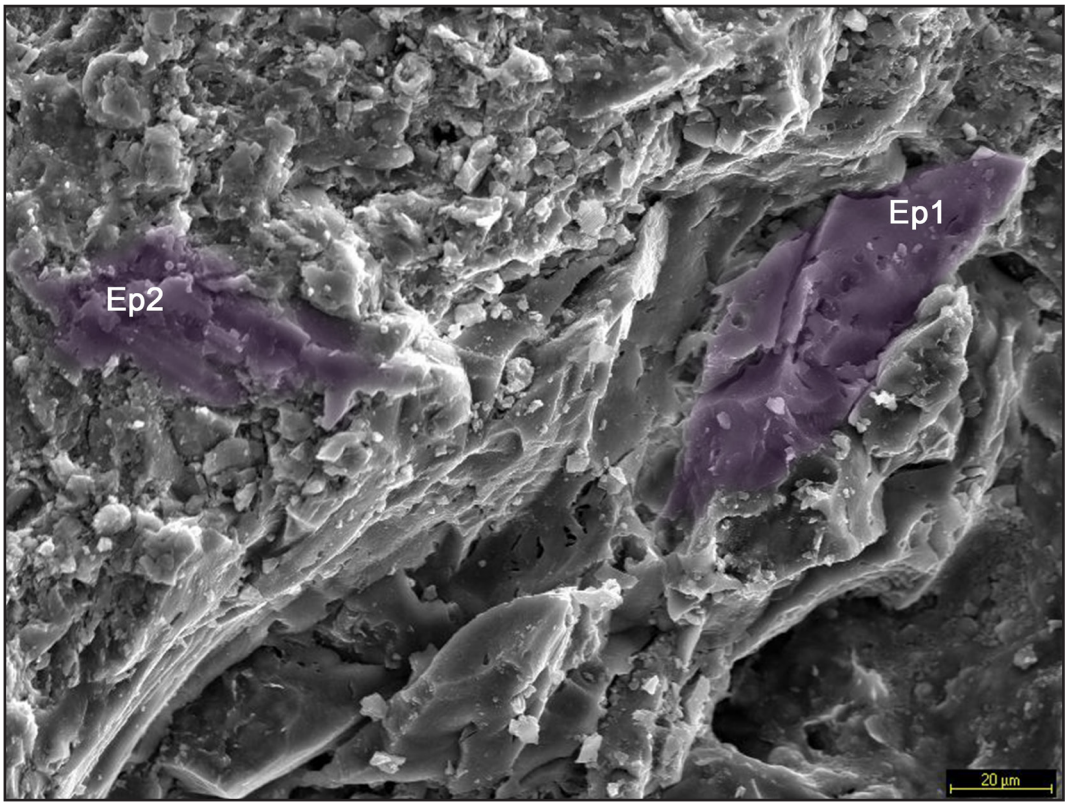


Figura 9.126. Imagen de SEM a 600x de pasta refractaria comercial cocida a 1250ºC. Detalle de la zona de la matriz donde se pueden observar algunas fusiones parciales de las arcillas y posibles mullitas (coloreado en morado).

A mayor nivel de aumentos (figura 9.125 a 200x y figura 9.126 a 600x) se puede observar con mayor detalle la matriz y cómo engloba algunas formaciones silicoaluminosas, posiblemente mullitas (espectros 1 y 2, figuras 9.127 y 9.128 respectivamente), con cierta alteración térmica provocada por la temperatura, que se evidencia en el redondeamiento de alguno de sus planos. Esto confirma los análisis de DRX, que revelan que esta pasta posee un 45,4% de mullita.

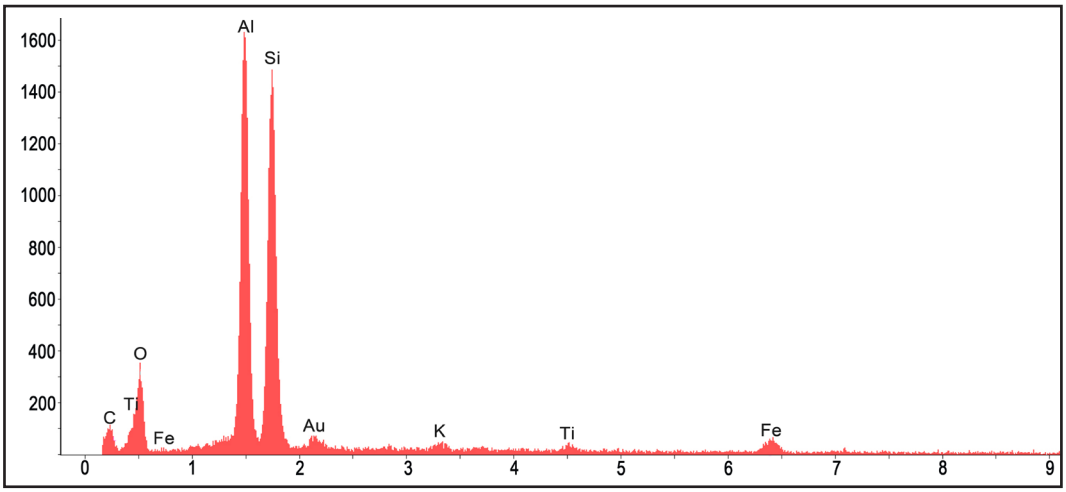


Figura 9.127. Espectro 1 de la figura 9.126 correspondiente una formación silicoaluminosa, posiblemente mullita.

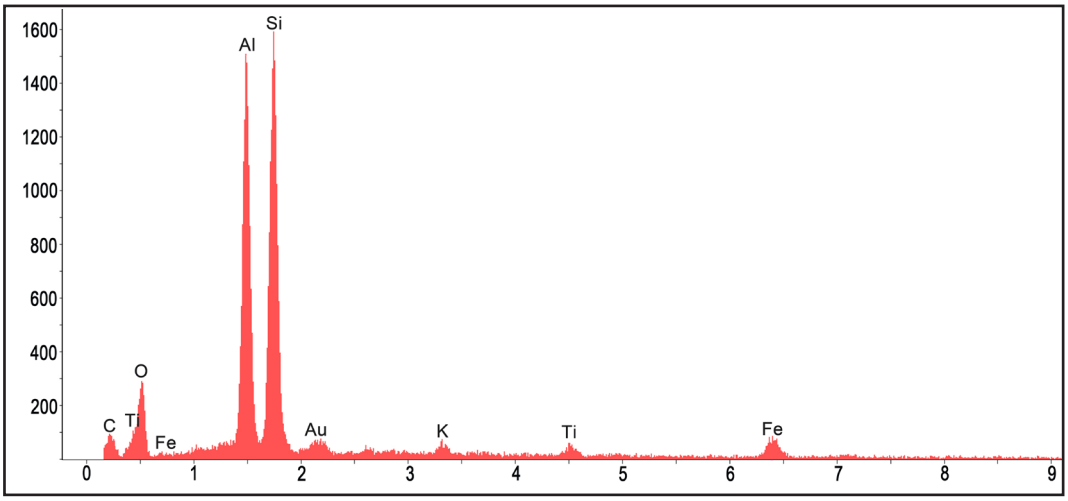


Figura 9.128. Espectro 2 de la figura 9.126 correspondiente una formación silicoaluminosa, posiblemente mullita.

En la figura 9.129, tomada a 600x, se observa una formación grumosa en la que encontramos diferentes minerales propios de esta pasta: hematite (espectro 3, figura 9.130), cristobalita (espectro 4, figura 9.131) y mullita (espectro 5, figura 9.132, si bien posee un pico elevado de hierro, posiblemente por la proximidad de la formación de hematite y al "efecto para" del análisis). Esto refuerza el análisis de DRX que revela la presencia de estos minerales en los siguientes porcentajes: hematite (5,6%), cristobalita (10%) y mullita (44,5%).

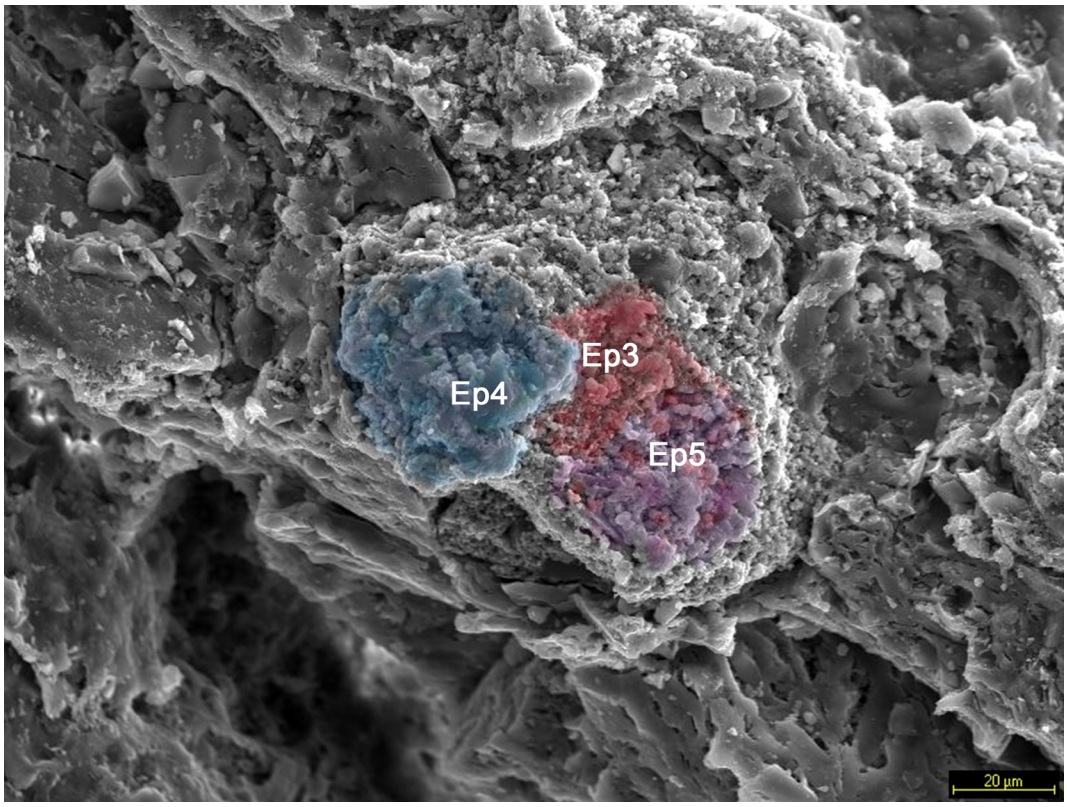


Figura 9.129. Imagen de SEM a 600x de pasta refractaria comercial cocida a 1250ºC. Detalle de la zona de la matriz donde se pueden observar algunas fusiones parciales de las arcillas así como diferentes minerales tales como hematites (en rojo), cristobalita (en azul) y mullita (en morado).

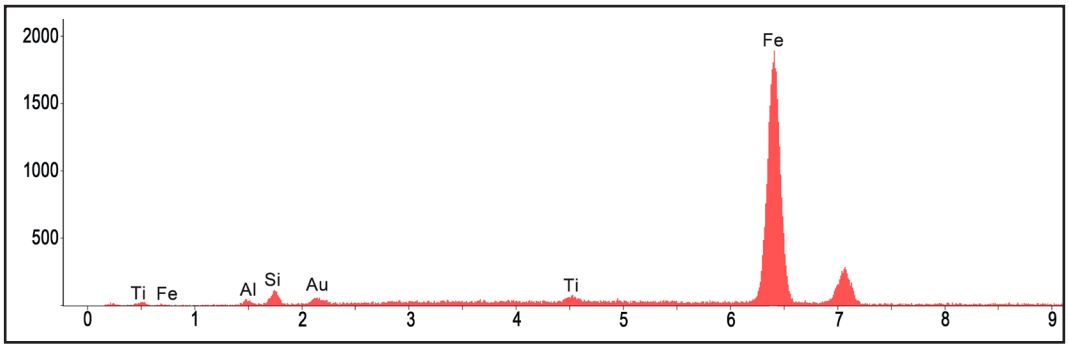


Figura 9.130. Espectro 3 de la figura 9.129 correspondiente una formación de hematite.

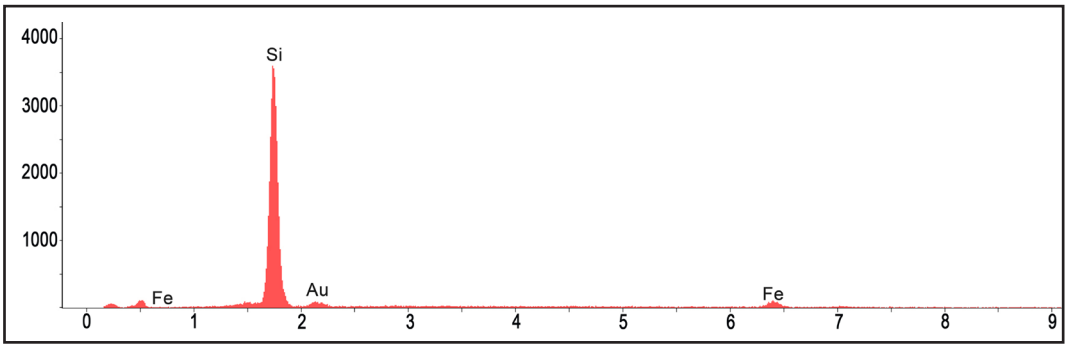


Figura 9.131. Espectro 4 de la figura 9.129 correspondiente una cristobalita.

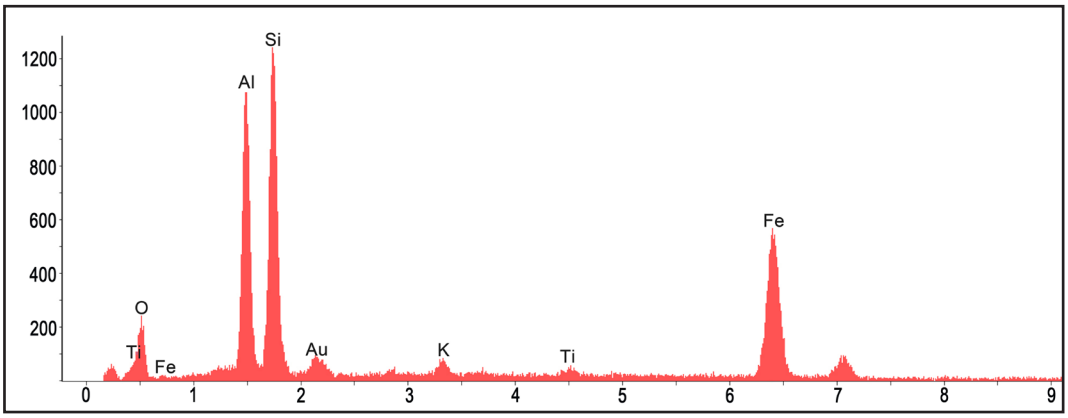


Figura 9.132. Espectro 5 de la figura 129 correspondiente una formación silicoaluminosa, posiblemente mullita, con elevada presencia de hierro debida posiblemete al "efecto pera" y la proximidad de hematites.

CONCLUSIONES DEL ENSAYO

Gracias al análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) se pueden inferir algunas cuestiones importantes. En primer lugar se han ilustrado casi todos los minerales que componen estas muestras según reflejan los análisis de difracción de rayos X (DRX), confirmando y reforzando la validez del ensayo, aunque en algunos casos (pocos) se han encontrado algunos elementos que el análisis de DRX no ha dado constancia, pudiendo ser simples trazas o contaminación: algunas formaciones ricas en calcio a 800ºC, la presencia de hematites a 1000ºC cuando el análisis de DRX sólo los revela a partir de 1100ºC, restos de mena ricos en cobre a esta misma temperatura, o la presencia de moscovita (si bien térmicamente alterada) a 1100ºC cuando el análisis de DRX sólo la refleja desde los 800ºC hasta los 1000ºC y en el árido crudo. No obstante, esto también puede deberse a la propia heterogeneidad del árido, lo que dificulta la exacta coincidencia no sólo entre diferentes muestras sino también entre diferentes partes de una misma muestra. Así pues, si bien los elementos principales son coincidentes siempre, en función del fragmento de la de muestra pueden aparecer pequeñas trazas en unas partes y en otras no.

Por otro lado, se han podido confirmar e ilustrar algunas hipótesis en cuanto al comportamiento de la pasta. Las figuras 9.133 y 9.134, imágenes de SEM tomadas a 40x y a 1500x respectivamente, permiten comparar

la evolución de la pasta PAN al 25% desde los 800ºC hasta los 1250ºC, resultando muy evidentes las transformaciones sufridas en la morfología de la superficie analizada en función de la temperatura.

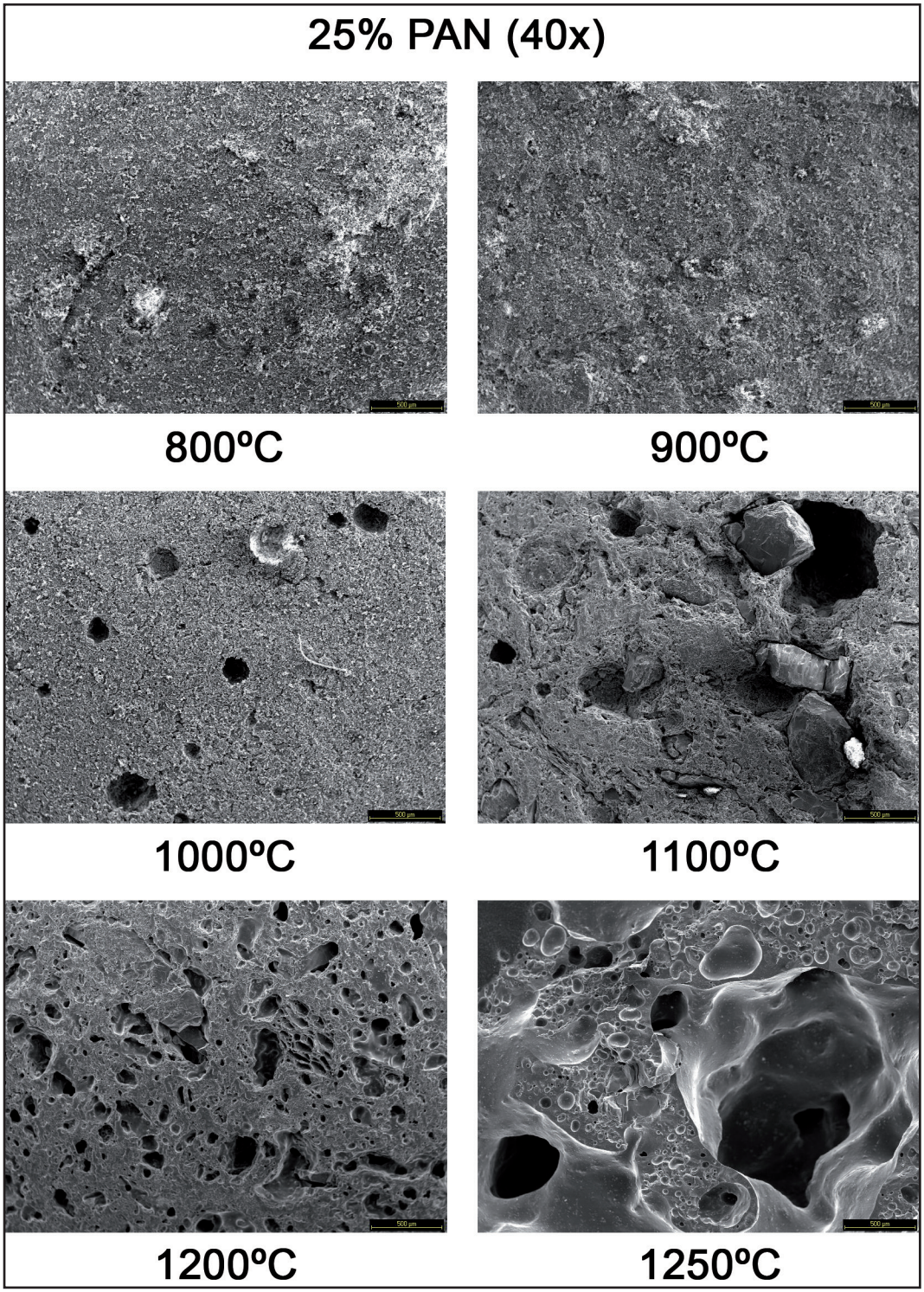


Figura 9.133. Imagen de SEM a 40x de la pasta PAN al 25% desde 800ºC hasta 1250ºC. Nótese la transformación en la morfología en función de la temperatura, con la progresiva vitrificación de la matriz arcillosa y la aparición de vacuolas-burbujas resultado de los gases generados durante la cocción a partir de 1200ºC.

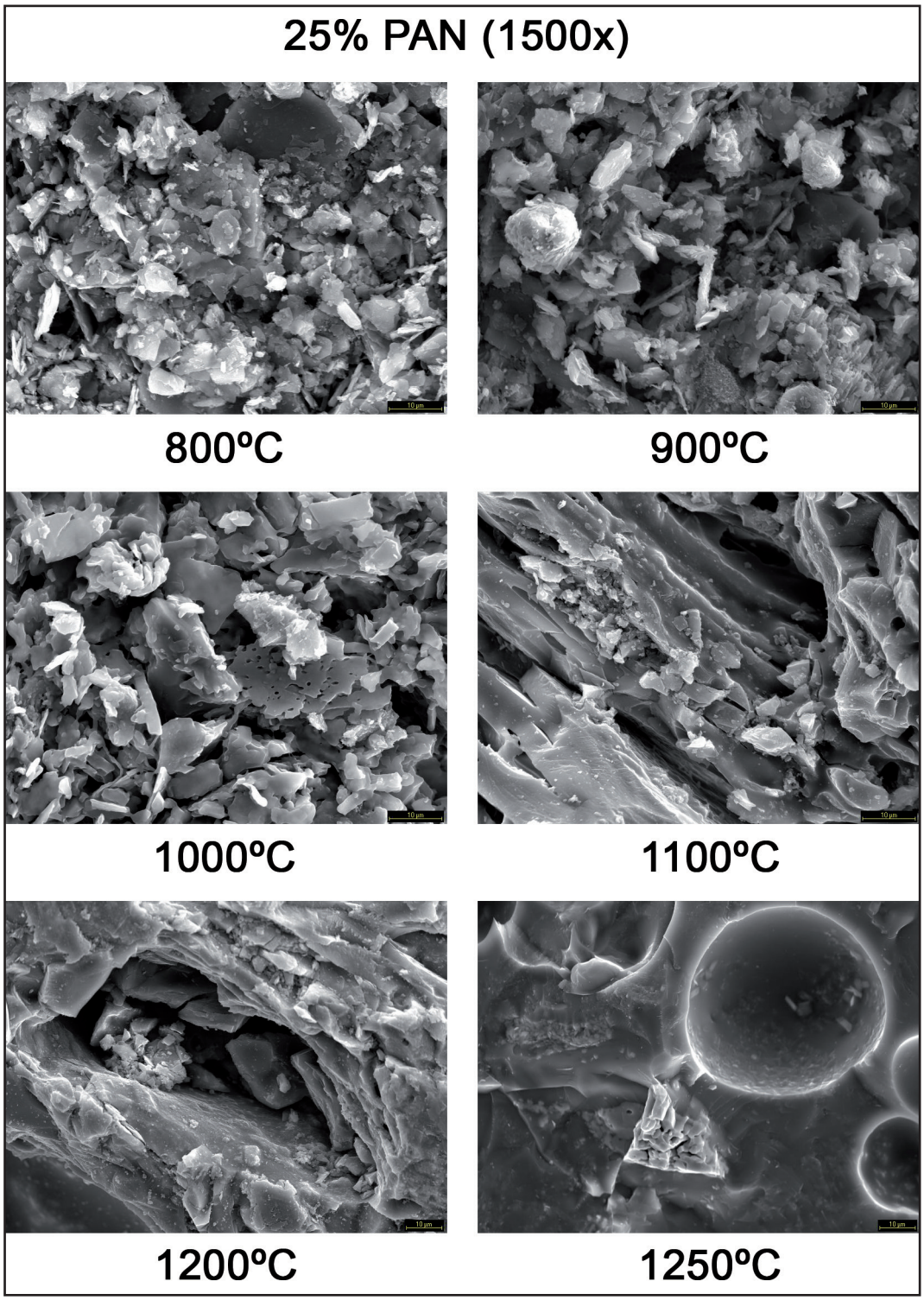


Figura 9.134. Imagen de SEM a 1500x de la pasta PAN al 25% desde 800ºC hasta 1250ºC. Nótese la transformación en la morfología en función de la temperatura, con la progresiva vitrificación de la matriz (fusiones de las arcillas) y la aparición de vacuolas-burbujas resultado de los gases generados durante la cocción a partir de 1200ºC.

A 800ºC y 900ºC la pasta PAN al 25% presenta una compactación más o menos homogénea, con una porosidad regular con tamaños de poro que oscilan aproximadamente entre 1 μm y 10 μm. No hay signos de va-

cuolas o burbujas y los granos están bien definidos, sin rastros de alteraciones térmicas. Los paquetes de arcillas aparecen apelmazados sin muchos síntomas de fusiones parciales.

A 1000ºC la porosidad es más o menos similar (con tamaños de poro entre 1 y 10 µm), con la aparición de algunas grietas de retracción, pero ya se observa el inicio de algunas fusiones parciales en las arcillas, aunque otros minerales como los granos de cuarzo continúan bien nítidos sin evidencias de alteraciones térmicas. A esta temperatura comienzan a encontrarse algunos neoformados, pequeñas recristalizaciones de hematites y mullitas. Por su parte, a 1100ºC no encontramos grandes diferencias con respecto a 1000ºC, salvo un aumento de las fusiones parciales de arcillas y la presencia de poros de un tamaño algo mayor (entre 1 y 25 µm aprox.).

Es sin embargo a 1200ºC cuando se produce un salto sustancial, caracterizado fundamentalmente por una mayor fase vítrea de la matriz arcillosa y la aparición de burbujas y vacuolas de tamaño considerable (hasta 4000 µm) ocasionadas por la formación de gases en el interior de la muestra durante el horneado, que se contraponen a poros de tamaño pequeño (en ocasiones se conectan generando poros del tipo “cuello de botella”.). La porosidad, por tanto, se torna visiblemente más heterogénea. Aparecen también algunas evidencias de alteración térmica, aunque ligera, en los cuarzos (justificada por cierto redondeamiento de sus caras y mayor contacto con la masa vítrea), y proliferan las recristalizaciones de neoformados de hematite (observándose muchos de ellos en las caras internas de las vacuolas-burbujas) y mullitas.

A su vez, la pasta PAN al 25% a 1250ºC presenta un aspecto y comportamiento muy similar al de la pasta PAN al 50% a 1300ºC ya que ambas están horneadas a su temperatura límite sin llegar a la fusión. Se observa una gran masa vítrea con aspecto muy fundido y el tamaño de las vacuolas-burbujas aumenta considerablemente (llegando algunas a alcanzar los 1,7 mm de diámetro). Se observan algunos pequeños poros incluso en las paredes de los granos de cuarzo, las cuales presentan mayores redondeamientos, señales de mayor alteración térmica y, al igual que a 1200ºC, se han encontrado numerosos neoformados, recristalizaciones de hematites y mullitas sobre la matriz arcillosa más fundida.

Hay que señalar que la presencia de neoformados de mullita en estas nuevas pastas cerámicas, como revelan los análisis de DRX y su identificación mediante microscopía electrónica de barrido, es un indicativo

claro de la calidad cerámica de estos materiales cerámicos.

Con respecto a su comparación con las pastas comerciales, se puede establecer que la pasta roja comercial a 1000ºC está más próxima en cuanto a morfología y porosidad a la pasta PAN al 25% a 1000ºC y a 1100ºC, sólo que el tapizado de la pasta comercial es ligeramente más homogéneo y el tamaño de los poros algo menor. Por su parte, la pasta refractaria a 1250ºC presenta un aspecto más homogéneo y regular, tanto en morfología como en tamaños de poro, que las pastas PAN sometidas a temperaturas próximas (entre 1200ºC y 1300º), y no presenta burbujas o vacuolas ni tanto nivel de fase vítrea.

Por tanto, se puede concluir, gracias a estos análisis, la buena calidad de las pastas PAN según su mineralogía, y cómo la temperatura juega un papel esencial en ellas, en especial a partir de 1200ºC, y cómo la generación de gases que producen estas singulares burbujas o vacuolas contribuye al desarrollo de la expansión volumétrica que sufren estas pastas a partir de esta temperatura.

10

ENSAYO DE PESADA HIDROSTÁTICA

10 ENSAYO DE PESADA HIDROSTÁTICA

INTRODUCCIÓN

Mediante el ensayo de pesada hidrostática se pueden obtener una serie de datos importantes para la caracterización de las pastas cerámicas, tales como la capacidad de absorción de agua del material, su densidad aparente, *bulk density* y porosidad aparente.

Señalar que en algunos casos el término inglés *bulk density* a veces se traduce al español como densidad aparente. En este caso identificaremos densidad aparente (DA) o relativa (en algunos casos también denominada como densidad nominal) con el término inglés *skeletal density*. El término inglés *bulk density* (BD), será utilizado tal cual debido a su confusa traducción, ya que en ocasiones se traduce por densidad en masa o a granel, pero habitualmente y de forma muy numerosa suele traducirse como densidad aparente. En el apartado de Materiales y métodos quedan adecuadamente especificadas las diferencias entre ambos términos.

Este ensayo de pesada hidrostática está basado en el Principio de Arquímedes (figura 10.1): si sumergimos un cuerpo en un líquido este experimentará un empuje vertical (E) hacia arriba igual al peso del fluido desalojado, o lo que es lo mismo, se producirá un descenso en el peso del cuerpo (P) igual al peso del líquido desalojado.

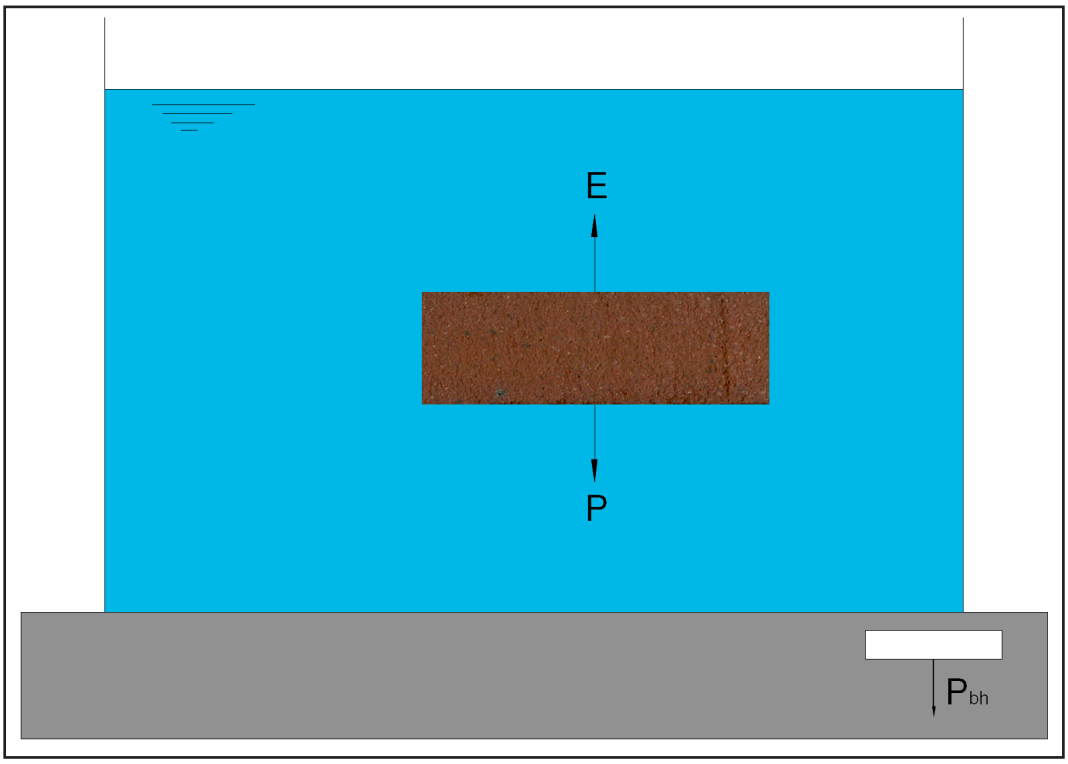


Figura 10.1. Esquema del Principio de Arquímedes, donde E es el empuje vertical y P es el peso del cuerpo.

Los ensayos que determinan los parámetros de absorción de agua, porosidad y densidad de los materiales cerámicos (tanto en crudo como tras la cocción) resultan fundamentales para su estudio y caracterización de cara a posibles aplicaciones concretas, como puede comprobarse en los trabajos de Moya et al. (1987), Sánchez Soto et al. (1994), Lo et al. (2003), Vázquez et al. (2003), Fort et al. (2004), Villora et al. (2004), Vieira et al. (2004), García Portillo et al. (2005), Meseguer et al. (2009), García Ten et al. (2005) y García Ten et al. (2011). Además estos ensayos resultan fundamentales para la evaluación de resultados que permitan mejorar parámetros o tratamientos para optimizar los procesos industriales de obtención o modificación de productos cerámicos (Amorós et al. 1988; Barbieri et al., 2000; Pardo et al., 2006; García Sainz, 2008; y Zanelli et al., 2010).

MATERIALES Y MÉTODOS

Para este ensayo se utilizaron las mitades resultantes del ensayo de flexión que no fueron usadas en el ensayo de compresión. Se han empleado 5 probetas por cada una de los tipos de pasta PAN (10%, 15%, 25%

y 50% de caolín) y por cada rango de temperatura (800ºC, 900ºC, 1000ºC, 1100ºC, 1200ºC y 1250ºC para todas las tipologías; y también 1300ºC para las probetas al 50%). Además se pesaron 3 probetas de caolín puro por cada rango térmico, así como 5 probetas de pasta roja de baja temperatura horneadas a 1000ºC, y 5 probetas de pasta refractaria de alta temperatura horneadas a 1250ºC, para poder establecer las comparaciones necesarias.

Para realizar las pesadas se ha utilizado una balanza Oertling VA204 con capacidad hasta 200 gramos y resolución de 0,0001 gramos (Figura 10.2), siguiendo las recomendaciones de la Norma Internacional ASTM C-20: Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water.

Figura 10.2. Balanza Oertling VA204 con capacidad hasta 200g y resolución de 0,0001g con la que se han realizado las pesadas tanto en seco (izquierda) como inmersa y saturada (centro y derecha).

Para determinar los parámetros de capacidad de absorción de agua, densidad aparente, *bulk density* y porosidad aparente, es preciso realizar la pesada de la masa de cada muestra en seco (W_1), inmersa (W_2) y saturada (W_3). Para su pesada en seco, las probetas fueron desecadas previamente en estufa durante 24 h, a unos 100ºC, según recomienda la Norma UNE 67-027-84. La pesada inmersa consiste en introducir la muestra en el agua, previo tarado del alambre donde se deposita la probeta y tomar su valor transcurridos cinco segundos. Con el fin de poder determinar una curva de absorción de agua, se ha tomado el valor de la masa saturada a las 3h, 6h, 12h, 24h, 48h, 72h y 96h, siendo éste último el valor definitivo. Para realizar esta pesada, la probeta es extraída del recipiente (figura 10.3) y se elimina mediante un paño absorbente el agua superficial previamente a colocarla en la balanza.

Figura 10.3. Probetas sumergidas en agua para la pesada saturada, la cual se ha realizado a las 3h, 6h, 12h, 24h, 48h, 72h y 96h, siendo éste último el valor definitivo.

Se denomina absorción de agua (AA) el tanto por ciento de agua absorbida por la muestra (por los poros abiertos y demás grietas e intersticios abiertos del material) expresada en relación a la masa de la muestra seca; es decir, expresa como porcentaje la razón entre la diferencia del peso saturado (W_3) y el peso seco (W_1), dividido por el peso seco (W_1), o lo que es lo mismo, el volumen de poros abiertos dividido entre el peso seco (ecuación 10.1).

$$AA = \frac{W_3 - W_1}{W_1} 100 \qquad [10.1]$$

La densidad aparente (DA) se determina por el cociente entre el peso de la muestra en seco (W_1) y la diferencia entre el peso seco (W_1) y el peso inmerso (W_2) (ecuación 10.2), es decir, se descuenta la porosidad abierta. Esta medida incluye el volumen del material cerámico y de todos los poros cerrados. Se expresa en g/cm^3.

$$DA = \frac{W_1}{W_1 - W_2} \qquad [10.2]$$

La densidad a granel o *bulk density* (BD) se calcula por el cociente entre el peso seco (W_1) dividido por la diferencia entre el peso saturado (W_3) y el peso inmerso (W_2), es decir, el cociente de su peso seco dividido por el volumen exterior, incluyendo los poros (ecuación 10.3). El volumen exterior (VE) queda definido como la diferencia entre peso saturado y peso inmerso. Esta medida considera el volumen total del material cerámico, incluyendo todos los poros cerrados y abiertos, diferenciándose de la DA en que en ésta sólo se tienen en cuenta los poros cerrados. Se expresa en g/cm^3.

$$BD = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \qquad [10.3]$$

La porosidad aparente (PA) expresa como porcentaje la relación del volumen de poros abiertos accesibles al agua del cuerpo con respecto al volumen total del mismo, y se calcula por el cociente entre la diferencia entre el peso saturado (W_3) y seco (W_1) y la diferencia entre el peso saturado (W_3) e inmerso (W_2) o, lo que es lo mismo, multiplicando la absorción de agua por bulk density (ecuación 10.4).

$$PA = AA \times BD = \frac{W_3 - W_1}{W_3 - W_2} 100 \qquad [10.4]$$

RESULTADOS – DISCUSIÓN

En la tabla 10.1 y la figura 10.4 puede observarse la evolución de la capacidad de absorción de agua de las muestras en función del tiempo. En el gráfico de la figura 10.5 se contraponen la capacidad de absorción de agua máxima (96h) frente a la temperatura de cocción de las pastas.

Tabla 10.1. Valores medios de la capacidad de absorción de agua de todas las muestras a las 3h, 6h, 12h, 24h, 48h, 72h y 96h. Aparece marcado en color naranja el punto a partir del cual alcanzan la saturación total.

CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE AGUA (AA) (%)

Muestras	media 3h	media 6h	media 12h	media 24h	media 48h	media 72h	media 96h
10% 800ºC	14,684	14,684	14,684	14,684	14,684	14,684	14,684
10% 900ºC	14,996	15,017	15,017	15,115	15,174	15,174	15,174
10% 1000ºC	13,212	13,306	13,373	13,601	13,809	13,910	13,910
10% 1100ºC	6,372	6,413	6,564	6,755	6,940	6,940	6,940
10% 1200ºC	1,161	1,200	1,321	1,553	1,813	1,960	1,960
10% 1250ºC	1,789	1,906	1,992	2,174	2,527	2,744	2,744
15% 800ºC	15,084	15,084	15,084	15,084	15,084	15,084	15,084
15% 900ºC	15,984	16,032	16,032	16,193	16,241	16,241	16,241
15% 1000ºC	13,491	13,618	13,646	13,893	14,027	14,027	14,027
15% 1100ºC	6,962	6,983	7,060	7,281	7,464	7,464	7,464
15% 1200ºC	0,932	1,020	1,100	1,296	1,504	1,591	1,591
15% 1250ºC	1,499	1,539	2,357	2,657	2,849	2,936	2,936
25% 800ºC	16,060	16,075	16,075	16,185	16,185	16,185	16,185
25% 900ºC	16,874	16,960	17,068	17,347	17,578	17,578	17,578
25% 1000ºC	14,432	14,527	14,650	14,973	15,314	15,314	15,314
25% 1100ºC	6,981	7,066	7,245	7,446	7,634	7,634	7,634
25% 1200ºC	0,773	0,808	0,927	1,095	1,291	1,367	1,367
25% 1250ºC	1,126	1,193	1,263	1,423	1,561	1,689	1,689
50% 800ºC	17,561	17,599	17,599	17,793	17,793	17,793	17,793
50% 900ºC	17,281	17,346	17,498	17,765	18,047	18,047	18,047
50% 1000ºC	14,605	14,722	14,841	15,096	15,295	15,295	15,295
50% 1100ºC	7,730	7,782	7,934	8,149	8,428	8,428	8,428
50% 1200ºC	1,181	1,203	1,339	1,469	1,592	1,592	1,592
50% 1250ºC	0,614	0,635	0,733	0,872	1,053	1,143	1,143
50% 1300ºC	0,647	0,653	0,667	0,673	0,748	0,748	0,748
CAO 800ºC	24,212	24,212	24,243	24,422	24,740	24,740	24,740
CAO 900ºC	24,095	24,158	24,235	24,298	24,715	24,715	24,715
CAO 1000ºC	24,282	24,343	24,619	24,685	25,075	25,176	25,176
CAO 1100ºC	21,267	21,332	21,447	21,774	22,250	22,643	22,643
CAO 1200ºC	13,369	13,415	13,557	13,749	14,021	14,131	14,131
CAO 1250ºC	8,882	8,896	8,954	9,115	9,280	9,426	9,426
CAO 1300ºC	3,881	4,002	4,048	4,048	4,093	4,093	4,093
P. Roja	13,484	13,500	13,613	13,925	14,253	14,550	14,550
P. Refractaria	5,635	5,652	5,693	5,807	5,944	5,944	5,944

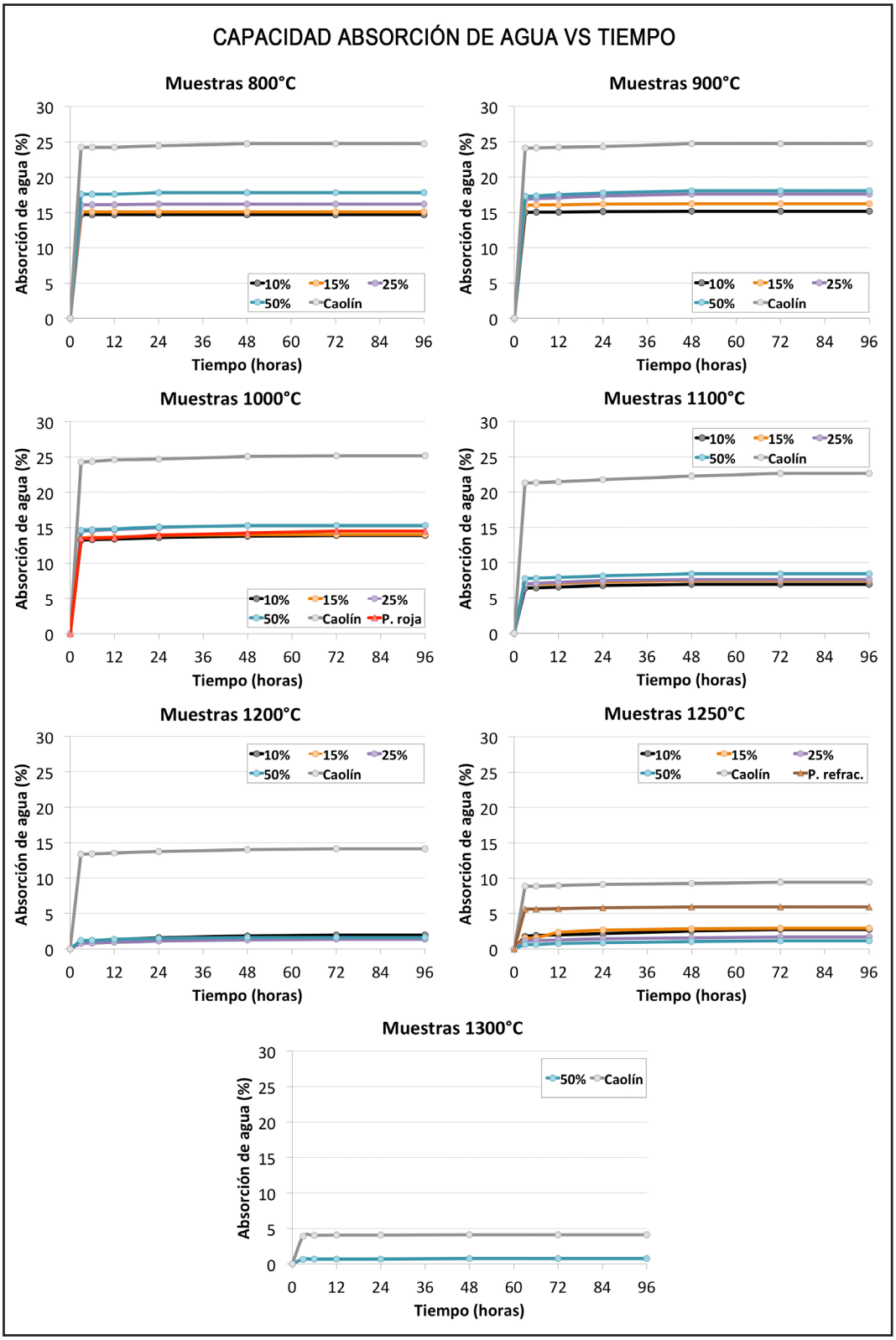


Figura 10.4. Capacidad de absorción de agua frente a tiempo, gráfico organizado por temperaturas de cocción.

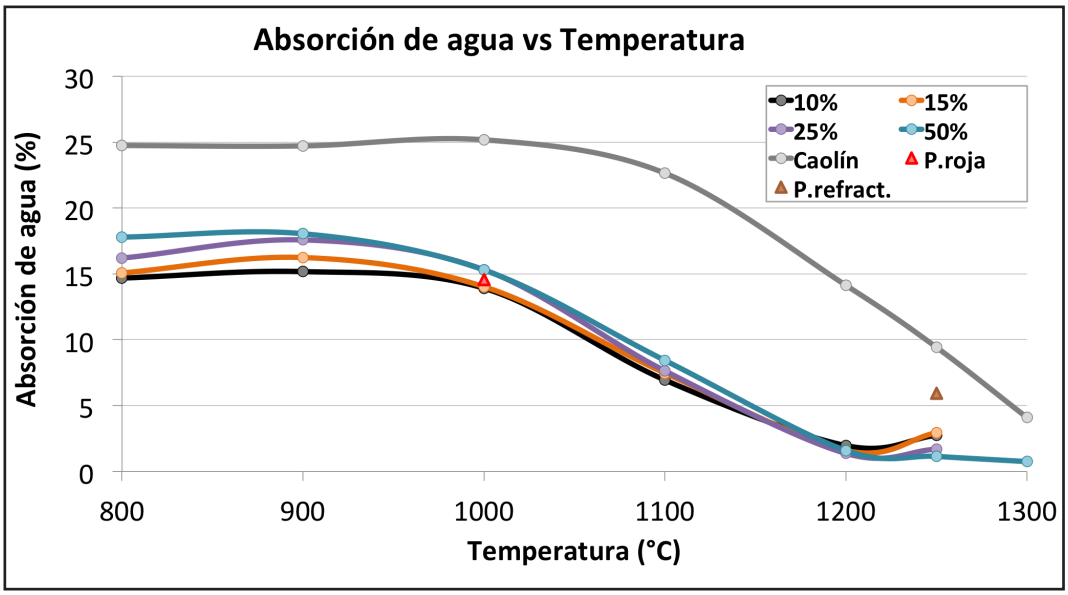


Figura 10.5. Capacidad de absorción de agua máxima (96 h) frente a temperatura. Evolución de la capacidad de absorción de agua de cada tipo de pasta en función de la temperatura a la que es sometida.

A nivel general, en el gráfico de la figura 10.4 se observa cómo la práctica totalidad de las pastas PAN, el caolín y las pastas comerciales, durante las 3 primeras horas de inmersión, absorben la mayor parte del agua total y, a partir de ese momento, algunas muestras van aumentando paulatinamente su AA, mientras que otras alcanzan directamente su tope. Otra constante en todos los casos es la mayor absorción de agua del caolín puro con respecto a las nuevas pastas para una misma temperatura. El hecho de que algunas muestras absorban más agua con el paso del tiempo y no saturen a las 3 horas se debe posiblemente a la existencia de microporos o poros de difícil acceso a los que el agua tarda más en acceder debido a la dificultad de abrirse camino hasta ellos.

A 800ºC, 900ºC y 1000ºC, las pastas PAN tienen un comportamiento típico de pastas porosas de baja temperatura, con una gran capacidad de AA (entre el 14% y el 18%). No obstante esta característica se produce aún con mayor contundencia en el caolín, con una capacidad de absorción de agua comprendida entre el 24,7% y el 25,2%. En los tres rangos térmicos se repite la tendencia de mayor capacidad de absorción de agua cuanto mayor es la proporción de caolín en la mezcla, si bien a 1000ºC se aproximan algo más los valores, describiendo curvas análogas, por un lado, las muestras al 10% y al 15%, y por otro, las muestras al 25% y al 50%. Con valores totales que se sitúan entre un grupo y otro, la capacidad de AA de la pasta roja comercial de baja temperatura describe una curva totalmente análoga al resto de pastas PAN. A 800ºC, las muestras al 10% y al 15% alcanzan su saturación total a las 3 horas, mientras que las pastas

al 25% y al 50% alcanzan su saturación a las 24h y el caolín a las 48h, no obstante el incremento en este espacio de tiempo es bastante pequeño. A 900ºC, todas las pastas PAN y el caolín saturan a las 48h, si bien el incremento desde las 3 hasta las 48 horas es reducido. A 1000ºC, las muestras al 10%, el caolín y la pasta roja comercial alcanzan su saturación total a las 72h, mientras que las muestras al 15%, 25% y 50% saturan a las 48h.

A 1100ºC se produce un descenso generalizado y notable de la absorción de agua de las pastas PAN, manteniendo la tendencia de mayor absorción de agua a mayor porcentaje de caolín de la mezcla, con valores que oscilan entre el 7% (pastas al 10%) y el 8,4% (pastas al 50%). Es destacable la homogeneidad general del comportamiento de las pastas, con curvas muy próximas entre sí. El descenso de la capacidad de absorción de agua del caolín a esta temperatura es muy leve (mantiene una AA por encima del 22,6%). Por otro lado, todas las pastas PAN saturan a las 48h, mientras que el caolín lo hace a las 72h.

A 1200ºC vuelve a producirse un descenso general de la capacidad de absorción de agua de las pastas PAN (valores comprendidos entre el 1,4% de las pastas al 25% y el 2% de las pastas al 10%). Sin embargo, los valores y el comportamiento de las mismas se aproxima tanto unas a otras (curvas prácticamente idénticas) que la mayor o menor proporción de caolín en las muestras ya no es determinante, obteniendo la mayor capacidad de AA las muestras al 10% (2%), la menor las muestras al 25% (1,4%), quedando entre ambas y con valores prácticamente idénticos las muestras al 15% y al 50% (1,591% y 1,592%, respectivamente). Todas las muestras (incluido caolín) saturan a las 72h, salvo las muestras al 50% que lo hacen a las 48h.

A 1250ºC, dentro de una homogeneidad general en los comportamientos, se producen algunas diferencias. Las muestras al 10%, 15% y 25% (que alcanzan su temperatura tope), aumentan su capacidad de AA, invirtiendo la tendencia anterior (si bien levemente, con valores comprendidos entre el 1,7% de las muestras al 25% y el 2,9% de las muestras al 15%). Este ligero aumento puede deberse a la expansión volumétrica de las muestras que trae consigo el aumento de vacuolas y porosidad, pese a la mayor vitrificación de las mismas. Por su parte, las muestras al 50% (1,1%) y el caolín (9,4%) reducen su capacidad de absorción de agua con respecto a 1200ºC, y continúan reduciendo su absorción de agua a 1300ºC (0,7% las muestras al 50% y 4,1% las muestras de caolín). La pasta refractaria comercial sitúa su capacidad de absorción de agua entre las pastas PAN y el caolín, con valores que se aproximan al 6%. Por otro lado, tanto

las pastas PAN como el caolín, a 1250ºC, saturan a las 72h, mientras que la pasta refractaria comercial satura a las 48. El caolín y la pasta PAN al 50%, a 1300ºC, saturan a las 48h.

En general el bajo índice de absorción de agua en altas temperaturas puede estar debido a la limitación propia del ensayo y las características de las pastas a estas temperaturas, donde el elevado aumento volumétrico de las pastas (posiblemente debido por la generación de gases en el interior) puede provocar que el tamaño de poros, vacuolas y burbujas sea tan grande que el agua no permanece alojada, sino que al ser extraída la probeta del tanque para su pesada, el agua sale de estas cavidades.

Tabla 10.2. Tabla comparativa de los valores de absorción de agua (AA) de las pastas PAN y diferentes pastas comerciales de uso habitual en aplicaciones técnico-artísticas. Datos de las pastas comerciales proporcionados por fabricante Sio-2. La leve diferencia de valores en el caso de la pasta roja (1000ºC) se debe a que el primero es el valor obtenido en nuestro ensayo y el 2º el proporcionado por fabricante. En la pasta refractaria lila/marrón, a 1250ºC hemos obtenido en nuestro ensayo un valor algo menor que los dados por el fabricante. En esto pueden influir diferentes factores como el proceso de confección de las probetas o su curva de horneado.

TABLA COMPARATIVA AA (%) CON PASTAS COMERCIALES

	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1250°C	1300°C
PAN 10%	14,68	15,17	13,91	6,94	1,96	2,74	
PAN 15%	15,08	16,24	14,03	7,46	1,59	2,94	
PAN 25%	16,18	17,58	15,31	7,63	1,37	1,69	
PAN 50%	17,79	18,05	15,30	8,43	1,59	1,14	0,75
Caolín	24,74	24,72	25,18	22,64	14,13	9,43	4,09
P. Roja		15,90	14,55 / 15,70	12,90			
P. Roja chamotada		14,30	14,60	13,00			
P. Terracota		14,00	18,50	20,50			
P. Negra manganeso		19,10	18,20				
P. Refractaria lila/marrón				14,10	11,70	5,94	9,50
P. Refractaria blanca				9,20	6,00		3,70
P. Refractaria beige				11,90	9,40		6,70
P. Refractaria gris				13,10	10,10		8,50
Gres Saint-Amand						0,20	
Gres Moutiers						0,20	
Gres Caqui WM 2502 B				4,00	1,50	1,00	
Gres Cuero SZL 2502			10,00	7,00	2,5	1,00	
Porcelana Blanca Limoges				9,40	1,50		0,00
Porcelana Tradicional Limoges					1,20		0,00

Por otro lado, en la tabla 10.2 y la figura 10.6 se establece una comparativa entre los valores de AA de las pastas PAN y el caolín con una serie de pastas cerámicas comerciales habituales en usos técnico-artísticos. Señalar que los datos ofrecidos por el fabricante son orientativos y generales, pudiendo variar levemente dependiendo del lote evaluado. Además, no se ha tenido control directo del ensayo sobre los mismos, dando por supuesto que la industria cerámica los han realizado bajo normativa adecuada y criterios de repetitibilidad. En cualquier caso resulta interesante la comparativa pues permite situar aproximadamente el comportamiento de las pastas PAN con respecto a otras pastas comerciales de usos análogos.

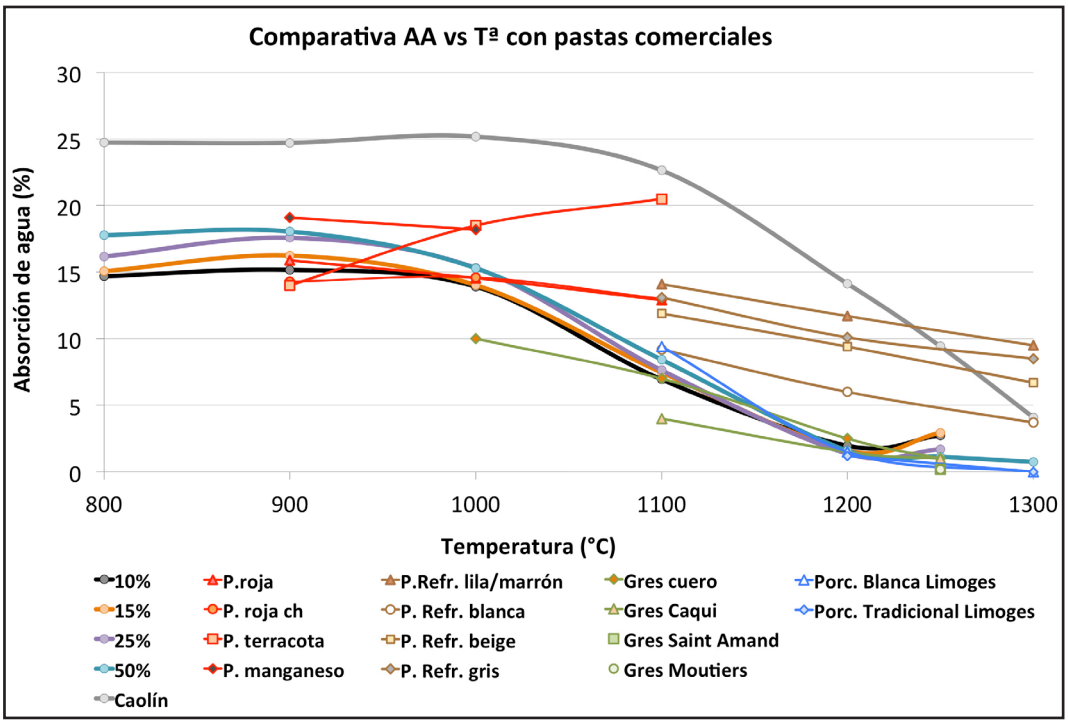


Figura 10.6. Gráfico comparativo de capacidad de absorción de agua máxima frente a temperatura. Las pastas comerciales quedan agrupadas del siguiente modo: con líneas rojas se engloban las pastas de baja temperatura (900ºC-1100ºC), con líneas marrones las pastas refractarias, con líneas verdes las pastas de gres y con líneas azules las porcelanas.

Como puede observarse tanto en la tabla 10.2 como en el gráfico análogo de la figura 10.6, las pastas PAN, en lo que a absorción de agua se refiere se comportan, en baja temperatura (800ºC - 1000ºC), de forma similar a pastas comerciales de baja temperatura, incluso con menor capacidad de AA que alguna de ellas como la pasta negra de manganeso y la pasta de terracota. Sin embargo, a partir de los 1100ºC hasta sus temperaturas tope (1250ºC – 1300ºC), su comportamiento se asemeja más a las pastas de gres y porcelanas de baja temperatura (con baja AA) que a las pastas refractarias, con mayor capacidad de absorción de agua para estas tem-

peraturas. Se trata por tanto de un producto cerámico versátil que, dependiendo de su amplio rango de horneado, tendrá un comportamiento u otro.

Por otro lado, en la tabla 10.3 y la figura 10.7 pueden observarse los valores medios de la densidad aparente (DA). La densidad aparente proporciona un valor en el que se descuenta la porosidad abierta, tiene en cuenta el volumen de los poros impermeables, es decir, sólo la porosidad cerrada.

Tabla 10.3. Valores medios, desvío estándar, desvío superior y desvío inferior de la densidad aparente (DA).

DENSIDAD APARENTE (DA) (g/cm^3)

Muestras	Media DA (g/cm^3)	Desv/std.	Desv/superior	Desv/inferior
10% 800ºC	2,096	0,085	0,062	0,143
10% 900ºC	2,143	0,129	0,209	0,146
10% 1000ºC	2,169	0,017	0,022	0,019
10% 1100ºC	2,198	0,009	0,012	0,010
10% 1200ºC	1,615	0,048	0,084	0,033
10% 1250ºC	1,161	0,014	0,015	0,020
15% 800ºC	2,124	0,016	0,021	0,020
15% 900ºC	2,108	0,071	0,059	0,118
15% 1000ºC	2,228	0,025	0,031	0,038
15% 1100ºC	2,196	0,020	0,010	0,035
15% 1200ºC	1,752	0,009	0,006	0,012
15% 1250ºC	1,215	0,010	0,011	0,012
25% 800ºC	2,047	0,016	0,018	0,024
25% 900ºC	2,033	0,026	0,033	0,021
25% 1000ºC	2,141	0,032	0,044	0,044
25% 1100ºC	2,195	0,017	0,026	0,012
25% 1200ºC	1,814	0,022	0,032	0,019
25% 1250ºC	1,332	0,025	0,033	0,028
50% 800ºC	1,934	0,099	0,057	0,176
50% 900ºC	2,001	0,024	0,020	0,041
50% 1000ºC	2,099	0,015	0,018	0,023
50% 1100ºC	2,191	0,020	0,027	0,023
50% 1200ºC	2,074	0,014	0,018	0,014
50% 1250ºC	1,694	0,003	0,004	0,003
50% 1300ºC	1,722	0,018	0,021	0,024
CAO 800ºC	1,658	0,016	0,018	0,008
CAO 900ºC	1,664	0,009	0,008	0,010
CAO 1000ºC	1,648	0,026	0,016	0,030
CAO 1100ºC	1,732	0,024	0,026	0,020
CAO 1200ºC	1,919	0,026	0,022	0,029
CAO 1250ºC	1,989	0,025	0,025	0,025
CAO 1300ºC	2,138	0,005	0,005	0,004
P. Roja	2,034	0,043	0,057	0,062
P. Refractaria	2,261	0,030	0,041	0,042

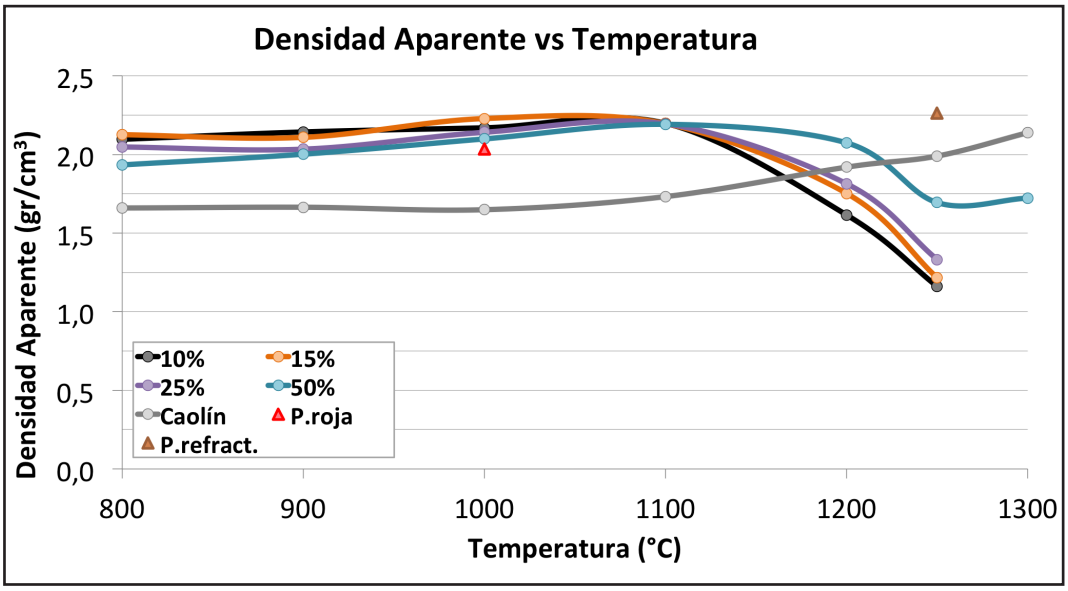


Figura 10.7. Densidad aparente (DA, valores medios) frente a temperatura.

Hay que señalar, a nivel general, el comportamiento homogéneo de las pastas PAN hasta los 1100ºC respecto a la densidad aparente (DA, tabla 10.3 y figura 10.7), manteniendo una curva más o menos constante (con mínimos aumentos y descensos de DA), con valores muy próximos entre sí (comprendidos entre el 1,9 g/cm^3 de las muestras al 50% a 800ºC y el 2,2 g/cm^3 de las muestras al 15% a 1000ºC). También señalar la mayor densidad aparente de las pastas PAN con respecto al caolín hasta los 1100ºC, lo que produce que las pastas con mayor porcentaje de caolín (25% y 50%) obtengan valores de DA algo más bajos. A 1100ºC se produce una convergencia de los valores, obteniendo todas las pastas PAN una densidad aparente prácticamente igual (2,2 g/cm^3). Por su parte, la DA de la pasta roja comercial de baja temperatura podemos situarla en el rango de nuestras pastas PAN a 1000ºC (con valor ligeramente menor).

A partir de los 1200ºC y hasta las temperaturas tope (1250ºC y 1300ºC) se produce un descenso general de densidad aparente en las pastas PAN, con mayor heterogeneidad de los valores. El caolín, por su parte, comienza un aumento progresivo de su densidad aparente hasta los 1300ºC. Esto hace que se invierta la tendencia en las pastas PAN, obteniendo a partir de 1200ºC valores de DA más elevados las pastas con mayor porcentaje de caolín. Por su parte la pasta refractaria comercial obtiene una densidad aparente ligeramente mayor que las pastas PAN a esa temperatura (1250ºC), si bien tiene una densidad aparente muy cercana a la de las pastas PAN a 1000ºC y 1100ºC.

Este descenso de densidad aparente en altas temperaturas puede estar relacionado con el hecho de que es a partir de 1200ºC cuando las

pastas PAN (1250ºC la pasta al 50%) comienzan su característica expansión volumétrica, con el consiguiente aumento de porosidad y vacuolas.

Por otra parte, en la tabla 10.4 y las figuras 10.8 y 10.9 se pueden observar los valores medios de *bulk density* (BD) obtenidos por las pastas PAN, el caolín y las dos pastas comerciales. Este valor considera tanto la porosidad abierta como cerrada, diferenciándose de la DA en que en ésta sólo se tienen en cuenta los poros cerrados.

Tabla 10.4. Valores medios, desvío estándar, desvío superior y desvío inferior de *bulk density* (BD).

BULK DENSITY (BD) (g/cm^3)

Muestras	Media BD (g/cm3)	Desv/std.	Desv/superior	Desv/inferior
10% 800ºC	1,602	0,051	0,032	0,087
10% 900ºC	1,616	0,069	0,110	0,080
10% 1000ºC	1,666	0,010	0,011	0,011
10% 1100ºC	1,907	0,012	0,021	0,007
10% 1200ºC	1,566	0,048	0,084	0,030
10% 1250ºC	1,125	0,019	0,024	0,027
15% 800ºC	1,609	0,007	0,008	0,009
15% 900ºC	1,570	0,041	0,030	0,067
15% 1000ºC	1,697	0,010	0,011	0,002
15% 1100ºC	1,886	0,013	0,010	0,022
15% 1200ºC	1,705	0,008	0,010	0,010
15% 1250ºC	1,174	0,026	0,021	0,042
25% 800ºC	1,538	0,011	0,013	0,018
25% 900ºC	1,498	0,017	0,021	0,021
25% 1000ºC	1,612	0,025	0,036	0,034
25% 1100ºC	1,880	0,018	0,024	0,019
25% 1200ºC	1,770	0,021	0,030	0,019
25% 1250ºC	1,302	0,022	0,024	0,028
50% 800ºC	1,438	0,053	0,033	0,094
50% 900ºC	1,470	0,010	0,009	0,017
50% 1000ºC	1,589	0,009	0,012	0,013
50% 1100ºC	1,850	0,012	0,016	0,016
50% 1200ºC	2,007	0,012	0,017	0,013
50% 1250ºC	1,662	0,004	0,004	0,005
50% 1300ºC	1,700	0,018	0,020	0,025
CAO 800ºC	1,176	0,022	0,015	0,025
CAO 900ºC	1,179	0,002	0,002	0,002
CAO 1000ºC	1,165	0,017	0,011	0,020
CAO 1100ºC	1,244	0,014	0,014	0,014
CAO 1200ºC	1,510	0,011	0,009	0,012
CAO 1250ºC	1,675	0,029	0,026	0,031
CAO 1300ºC	1,966	0,010	0,011	0,008
P. Roja	1,569	0,018	0,021	0,024
P. Refractaria	1,993	0,032	0,051	0,037

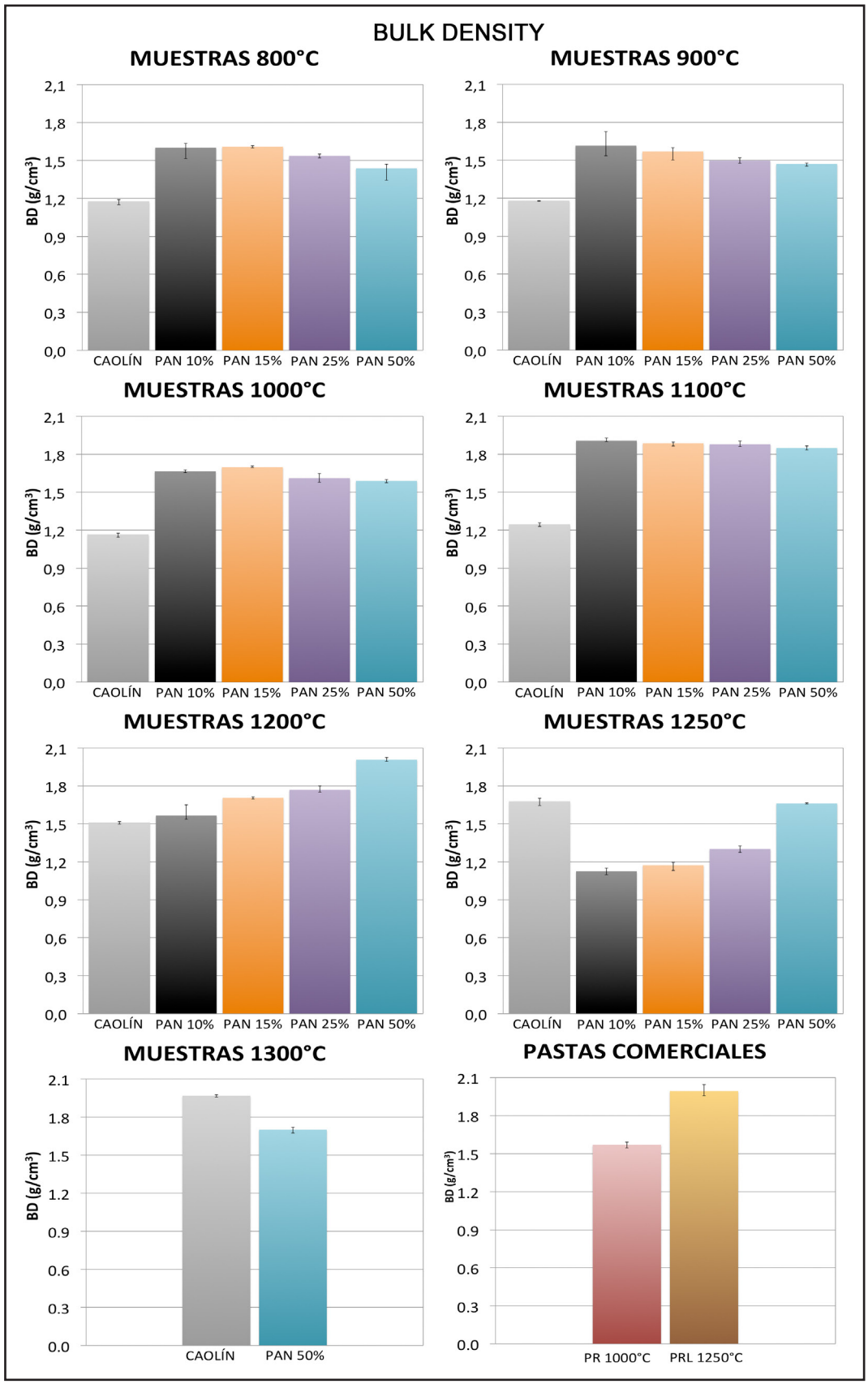


Figura 10.8. Gráfico de valores medios de *bulk density* (BD) con desvío superior e inferior. Organizado por temperaturas más valores de pastas comerciales. BD considera tanto la porosidad abierta como cerrada.

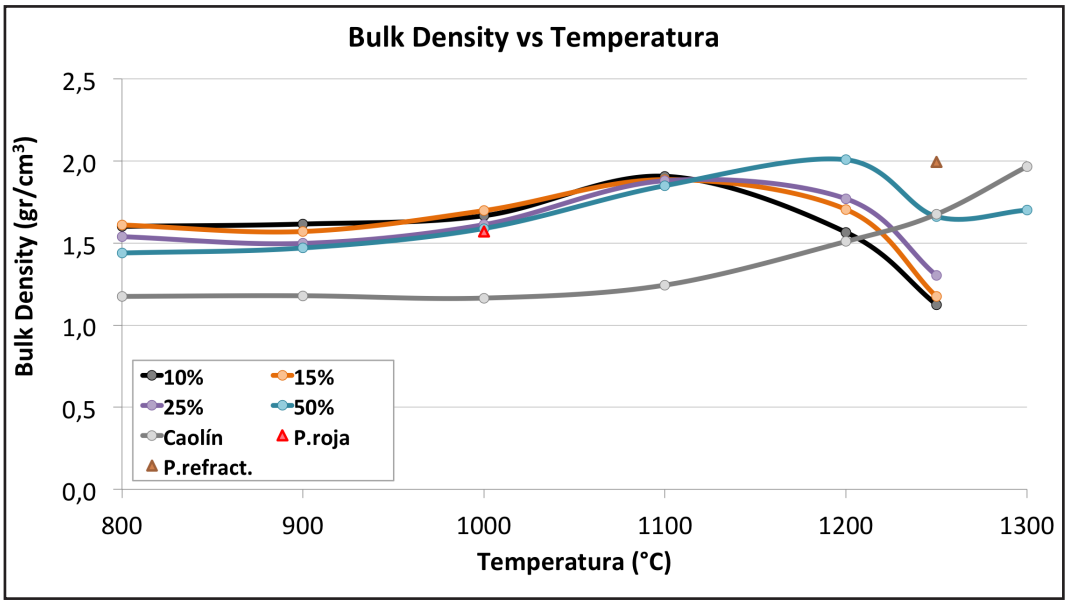


Figura 10.9. Valores medios de *bulk density* (BD) frente a temperatura. BD considera tanto la porosidad abierta como cerrada.

De los resultados de las pastas PAN referentes a *bulk density* (BD, tabla 10.4 figuras 10.8 y 10.9), destaca una cierta homogeneidad entre los 800ºC y los 1000ºC, con valores comprendidos entre los 1,4 g/cm^3 de las muestras al 50% a 800ºC y los 1,7 g/cm^3 de las muestras al 15% a 1000ºC. De los 900ºC a los 1000ºC se produce un ligero incremento de BD, que se acentúa a los 1100ºC, temperatura en la que las muestras al 10%, 15% y 25% alcanzan sus valores más elevados (aprox. 1,9 g/cm^3). Las muestras al 50% lo hacen a 1200ºC, obteniendo el valor más elevado de todo el ensayo (2 g/cm^3). Señalar que los valores más elevados de BD coinciden con las temperaturas en las que las muestras PAN sufren contracción volumétrica (en el resto de los casos sufren expansión). La pasta roja comercial, sometida a 1000ºC, obtiene unos valores análogos a los de las pastas PAN a esa misma temperatura.

Hasta 1100ºC se mantiene la proximidad de los valores de los diferentes tipos de muestras y la tendencia de mayor BD cuanta menor es la proporción de caolín (si bien apenas hay diferencias entre las muestras al 10% y al 15%) ya que, como se observa, el caolín posee una BD bastante inferior a las pastas PAN hasta los 1200ºC-1250ºC, temperaturas a partir de las cuales aumenta su BD coincidiendo con su mayor contracción volumétrica y nivel de vitrificación. A 1200ºC se produce mayor heterogeneidad de los valores y un ligero descenso de BD en las pastas al 10%, 15% y 25%, obteniendo resultados próximos a los de 1000ºC. Se invierte a su vez la tendencia anterior, obteniendo valores más elevados las pastas con mayor

porcentaje de caolín.

A 1250ºC, temperatura tope para estas muestras, continúa el descenso de BD, obteniendo los valores más bajos (entre 1,1 y 1,3 g/cm^3). Esto se explica debido a que a esta temperatura se produce la mayor expansión volumétrica de las muestras, generando gran cantidad de porosidad y vacuolas, pese a un mayor nivel de fase vítrea. Las muestras al 50% sufren un descenso de BD a 1250ºC y un ligero repunte a 1300ºC. Esto puede deberse a que, pese a que a partir de 1250ºC se produce cierta expansión volumétrica en las muestras, la diferencia de esta expansión a 1250ºC con respecto a 1300ºC es mínima, y a 1300ºC el nivel de fase vítrea es mayor, pudiendo provocar este repunte en los valores de BD y DA. También puede deberse a las limitaciones propias del ensayo.

La pasta refractaria comercial obtiene una bulk density ligeramente mayor que las pastas PAN a esa temperatura (1250ºC), si bien es análoga a la de la pasta PAN al 50% a 1200ºC.

Por otra parte, en la tabla 10.5 y figura 10.10 pueden observarse los resultados relativos a porosidad aparente (PA). Este dato tienen en cuenta exclusivamente el porcentaje de porosidad abierta accesible al agua.

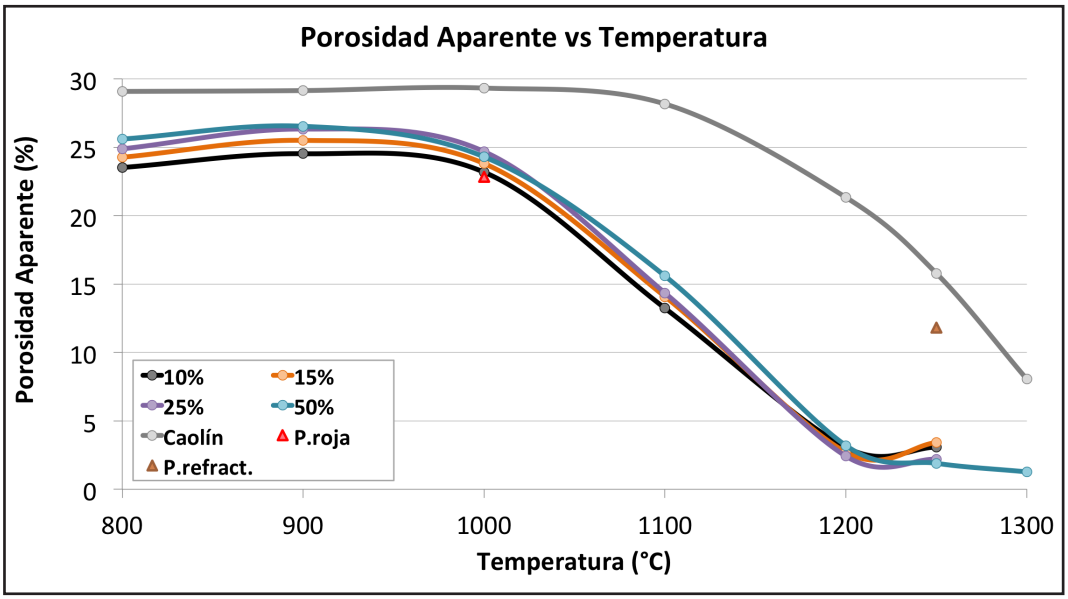


Figura 10.10. Valores medios de porosidad aparente (PA) frente a temperatura. PA tiene en cuenta la porosidad abierta.

Tabla 10.5. Valores medios, desvío estándar, desvío superior y desvío inferior de porosidad aparente (PA).

POROSIDAD APARENTE (PA) (%)

Muestras	Media PA (%)	Desv/std.	Desv/superior	Desv/inferior
10% 800ºC	23,523	0,711	0,715	1,089
10% 900ºC	24,527	1,274	2,069	1,429
10% 1000ºC	23,178	0,213	0,294	0,238
10% 1100ºC	13,231	0,342	0,436	0,484
10% 1200ºC	3,065	0,144	0,190	0,148
10% 1250ºC	3,077	0,925	1,306	0,822
15% 800ºC	24,267	0,277	0,368	0,301
15% 900ºC	25,502	0,618	0,660	1,020
15% 1000ºC	23,811	0,547	0,866	0,621
15% 1100ºC	14,082	0,375	0,461	0,368
15% 1200ºC	2,713	0,141	0,246	0,108
15% 1250ºC	3,416	1,567	2,703	1,223
25% 800ºC	24,887	0,224	0,223	0,367
25% 900ºC	26,330	0,237	0,150	0,419
25% 1000ºC	24,684	0,162	0,238	0,166
25% 1100ºC	14,346	0,642	0,517	0,080
25% 1200ºC	2,420	0,077	0,087	0,103
25% 1250ºC	2,201	0,442	0,701	0,455
50% 800ºC	25,595	1,215	1,037	2,066
50% 900ºC	26,534	0,384	0,321	0,659
50% 1000ºC	24,299	0,180	0,256	0,214
50% 1100ºC	15,590	0,345	0,347	0,484
50% 1200ºC	3,195	0,103	0,159	0,083
50% 1250ºC	1,900	0,068	0,086	0,100
50% 1300ºC	1,272	0,138	0,119	0,205
CAO 800ºC	29,077	1,032	1,084	0,971
CAO 900ºC	29,142	0,455	0,475	0,432
CAO 1000ºC	29,326	0,115	0,131	0,083
CAO 1100ºC	28,164	0,292	0,298	0,286
CAO 1200ºC	21,333	0,506	0,432	0,557
CAO 1250ºC	15,785	0,424	0,488	0,276
CAO 1300ºC	8,046	0,243	0,228	0,255
P. Roja	22,832	1,424	1,139	2,318
P. Refractaria	11,814	2,560	0,553	3,928

La curva resultante de los valores de porosidad aparente (PA, tabla 10.5 y figura 10.10) es bastante similar a la de absorción de agua, aunque con valores más elevados hasta los 1200ºC. Destacar la homogeneidad del comportamiento de las curvas de PA en función de la temperatura de

las diferentes pastas PAN, con unos valores muy próximos entre sí en cada rango de temperatura. El caolín mantiene siempre unos valores de PA superiores al de las pastas PAN encada rango de temperatura.

Entre 800ºC y 1000ºC destaca la proximidad general de valores de las pastas PAN (entre el 23,2% de las muestras al 10% a 1000ºC y el 26,5% de las muestras al 50% a 900ºC), con un ligero descenso colectivo a los 1000ºC. Son valores propios de pastas porosas de baja temperatura. La pasta roja comercial a 1000ºC, al igual que en el resto de parámetros, obtiene unos valores similares a las pastas PAN. Este leve descenso a 1000ºC se agudiza a 1100ºC (valores cercanos al 15%) y continúa bruscamente a 1200ºC (entre 2,4% y 3%, valores propios de pastas de gres). Hasta esta temperatura, en la que los valores se aproximan bastante entre sí, se mantiene la tendencia de mayor porosidad aparente a mayor porcentaje de caolín, dentro de la homogeneidad general imperante.

A 1250ºC se invierte esta tendencia y, mientras las pastas con mayor porcentaje de caolín (25% y 50%) continúan con un ligero descenso, las pastas al 10% y al 15% aumentan levemente su PA. La pasta refractaria comercial a 1250ºC tiene una porosidad aparente bastante superior (11,8%) a las pastas PAN que, a esta temperatura, se comportan de forma más similar a las pastas de gres, con mayor nivel de vitrificación y menor capacidad de absorción de agua. A 1300ºC continúa el descenso de PA en las muestras al 50%. El hecho del descenso general de la PA en altas temperaturas (1200ºC-1300ºC) puede estar debida, pese a la expansión volumétrica típica de estas pastas con el consiguiente aumento de poros y vacuolas, por un lado, a que el tamaño de poros y burbujas es tan grande en algunos casos que el agua que accede al mismo no permanece en él al ser extraída la probeta del tanque y, por otro lado, al mayor nivel de vitrificación. También puede deberse a que lo que prolifera en mayor medida con el incremento de temperatura es la porosidad cerrada.

CONCLUSIONES DEL ENSAYO

De los diferentes resultados obtenidos en este ensayo de pesada hidrostática se pueden señalar algunas cuestiones importantes. En primer lugar resaltar la homogeneidad en el comportamiento de las pastas, sin apenas diferenciación significativa atribuible a la diferencia de porcentaje

de caolín, en algunos casos, en todas las temperaturas (absorción de agua y porosidad aparente). En el resto de parámetros evaluados (*bulk density* y densidad aparente), esta homogeneidad se mantiene hasta los 1100ºC, obteniendo valores algo más heterogéneos a partir de los 1200ºC. El hecho de que las curvas resultantes del comportamiento de absorción de agua (AA) y porosidad aparente (PA) sean análogas, por un lado y, las curvas de *bulk density* (BD) y densidad aparente (DA) lo sean por otro, se debe al tipo de porosidad evaluada en cada caso. Los parámetros de AA y de PA sólo tiene en cuenta la porosidad abierta accesible al agua, estando por tanto en estrecha relación. Por otro lado, la DA sólo tiene en cuenta la porosidad cerrada, mientras que BD tiene en cuenta ambas, la porosidad cerrada y la abierta. El hecho de que BD tenga en cuenta también la porosidad cerrada, hace que su curva se aproxime a la de DA.

Por otro lado, y comparando los resultados con los de pastas comerciales, se puede señalar que las pastas PAN se comportan, en baja temperatura (800ºC-1000ºC), de forma similar a otras pastas comerciales propias de estas temperaturas (pastas porosas de tipo ferruginosas, de terracota o pastas para mayólicas, etc.). Sin embargo, a partir de 1100ºC hasta el tope de horneado, se comportan de forma más próxima a las pastas de gres y algunas porcelanas de media y baja temperatura (1100ºC-1300ºC), con bajos índices de absorción de agua, que a las pastas refractarias, cuya capacidad de absorción es mayor en estas mismas temperaturas. Este descenso de la capacidad de absorción de agua a medida que las pastas se van gresificando resulta bastante interesante ya que los valores más bajos (a 1200ºC y 1250ºC) coinciden con las temperaturas en las que las pastas desarrollan mayor expansión volumétrica (en especial las pastas al 10%, 15% y 25%) con el consiguiente aumento de porosidad y vacuolas que esto conlleva. Este hecho de obtener menor capacidad de absorción de agua cuando el volumen del cuerpo es mayor puede deberse a que el tamaño de poros, burbujas y vacuolas en estos casos es tan grande que no retienen el agua, sumado esto al alto nivel de fase vítrea.

El hecho de obtener un material gresificado con gran tamaño de poro invita a pensar en otro tipo de aplicaciones como abrasivos de diversos niveles, elementos de filtrado o material para jardinería, además de las propias aplicaciones en restauración, escultura o cerámica.

Insistir por tanto en que las pastas PAN son un producto cerámico versátil que, gracias a su amplio rango de horneado y sus diversos comportamientos en función de la temperatura, tendrá, en lo referente a los parámetros evaluados en este ensayo, un comportamiento u otro, lo que

amplía su rango de posibles aplicaciones.

Por último, en la figura 10.11 se puede observar un gráfico de los resultados del ensayo (en este caso se han utilizado los parámetros de absorción de agua por ser, quizá, el dato más relevante de los obtenidos en este ensayo). En el gráfico puede observarse, de manera ordenada, un ranking con los rendimientos de las diferentes pastas relativos a AA. Señalar la subjetividad del mismo, pues la mayor o menor capacidad de absorción de agua no influye en la calidad de una pasta sino que depende de la aplicación para la que se tenga pensado su uso. En cualquier caso, se han situado en cabeza las pastas con menor absorción de agua (inferior al 5%), en mitad las pastas con una AA media (entre el 5% y el 15%) y finalmente las pastas con mayor AA (superior al 15%).

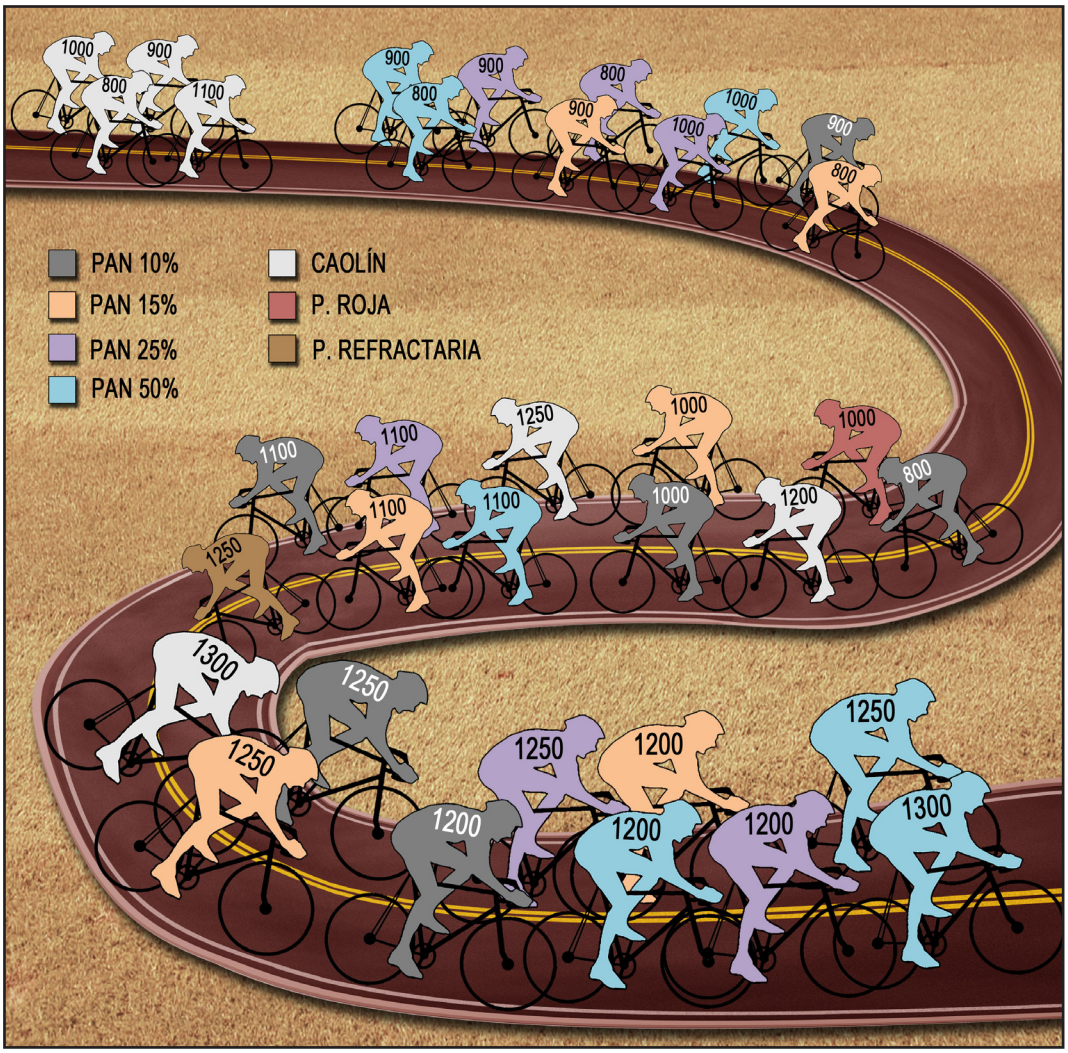


Figura 10.11. Ranking (subjetivo) con los rendimientos de las diferentes pastas con respecto a su comportamiento relativo a capacidad de absorción de agua (AA), situándose en cabeza aquellas con menor absorción de agua (inferior al 5%), en mitad las pastas con una AA media (entre el 5% y el 15%) y finalmente las pastas con mayor AA (superior al 15%).

11

POROSIMETRÍA POR INYECCIÓN DE MERCURIO

11 POROSIMETRÍA POR INYECCIÓN DE MERCURIO

INTRODUCCIÓN

En los materiales cerámicos, el estudio de la porosidad (tamaño de poro, cantidad y distribución) es importantísimo para determinar posibles usos y su caracterización como material aprovechable. El tipo y grado de porosidad influye, además de en la mayor o menor capacidad de absorción de líquido, en factores como la resistencia mecánica o la transmisión de pulsos ultrasónicos, entre otros. Uno de los métodos más completos y usuales para determinar la porosidad de un sólido se basa en la intrusión de mercurio. Los fundamentos de este ensayo se basan en el hecho de que el mercurio es un líquido que no moja la gran mayoría de las sustancias naturales debido a su elevada tensión superficial. Por tanto, para que penetre en los poros de un sólido es necesario ejercer una determinada presión, y a medida que esta aumenta, el mercurio se introducirá sucesivamente por poros de menor diámetro. En este proceso juegan un papel importante las fuerzas de tensión superficial existentes entre el mercurio y el sólido poroso. Este método permite obtener un amplio rango de información, parámetros tales como la distribución del tamaño de poro (el tamaño de poro que puede registrar oscila entre los 500 μm y los 3,5 nm), el volumen total de poros o porosidad, la densidad aparente (DA), bulk density (BD) y el área de superficie específica de una muestra. Ninguna otra técnica para la caracterización de la porosidad puede determinar tantos parámetros. Sin

embargo, esta técnica tiene algunas limitaciones. Una de las más importantes es el hecho de que mide la entrada más grande hacia un poro, pero no el tamaño interior real del mismo. Por razones obvias, tampoco puede ser usada para analizar poros cerrados, ya que el mercurio no tiene forma de penetrar en ellos. A través de diversas técnicas de tratamiento numérico (fundamentalmente software específico) se puede lograr cierta interpretación de la red de poros. Sin embargo, este proceso se basa en numerosas suposiciones y los resultados finales son algo arbitrarios (Durán, 1995; Del Rey, 1996; Rodríguez, 1996; Giesche, 2006). Otro inconveniente es su elevado coste actualmente, debido a los altos impuestos que gravan el mercurio por a su alta toxicidad.

Atendiendo a su tamaño, la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) establece 3 tipos de poro:

- Microporos: diámetro menor a 2.0 nm.
- Mesoporos: diámetro entre 2.0 nm y 50 nm.
- Macroporos: diámetro superior a 50 nm.

Según su tipología, se pueden clasificar de forma simplificada en poros cerrados o abiertos, que a su vez pueden ser impermeables, permeables o reticulados (figura 11.1).

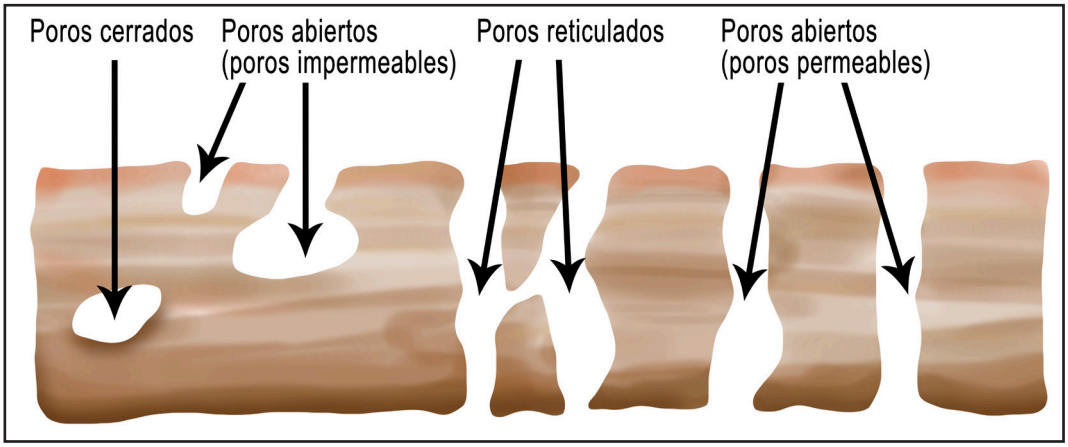


Figura 11.1. Esquema simplificado de clasificación de poros según su tipología.

Independientemente de una mayor profundización en el fundamento teórico de este ensayo (Del Rey, 1996; Giesche, 2006; De Souza y Webb, 2010), lo que sí resulta evidente es la utilización de esta técnica en investigaciones de los últimos años tanto en el diseño y caracterización de

nuevos materiales cerámicos (Celi et al, 1999; Hernández, 1999; Palacio et al., 1999 y 2000; Marchese et al., 2000; Clar et al., 2003; Cultrone et al., 2004; Betancourt, 2007; Aguilar et al., 2008; Delgado et al., 2013) como en el estudio y catalogación de cerámicas arqueológicas o de Bienes de Interés Cultural (López et al., 2003; Fort et al., 2007).

MATERIALES Y MÉTODOS

Debido al elevado coste del ensayo, se ha medido una muestra por cada tipo de pasta PAN y temperatura, más 2 muestras de caolín (a 1200ºC y 1300ºC) y una muestra de cada pasta comercial (roja de baja temperatura a 1000ºC y refractaria a 1250ºC). Un total de 29 muestras. Se asume por tanto que los datos obtenidos parten de una base de muestras escasa. No obstante, la fiabilidad de la técnica nos permite obtener, si no unos datos definitivos (para lo cual se precisaría el análisis de más muestras de cada tipo), sí una importante aproximación. Se ha utilizado una máquina Micromeritics AutoPore IV 9500, perteneciente al C-MADE (Centre of Materials and Building Technologies) de la Universidade da Beira Interior (Covilha, Portugal), utilizando un máximo de presión de 60.000 psia. Esta máquina está asociada a un software que proporciona todos los datos necesarios.

La muestra sólida, previamente pesada, se introduce el penetrómetro (figura 11.2), formado por un depósito donde se coloca la muestra y un tubo calibrado a través del cual se introducirá el mercurio. Tras ello el penetrómetro se coloca en el módulo de la máquina específica para baja presión y, antes de proceder a la intrusión de mercurio, este método experimental necesita la evacuación de gases de la muestra sólida y la posterior presurización de la misma para permitir introducir el mercurio en el interior de los poros. Cuando finaliza este análisis a baja presión, se cambia al módulo de alta presión. Tras ello finaliza el ciclo de intrusión-extrusión, concluyendo el análisis de la muestra.

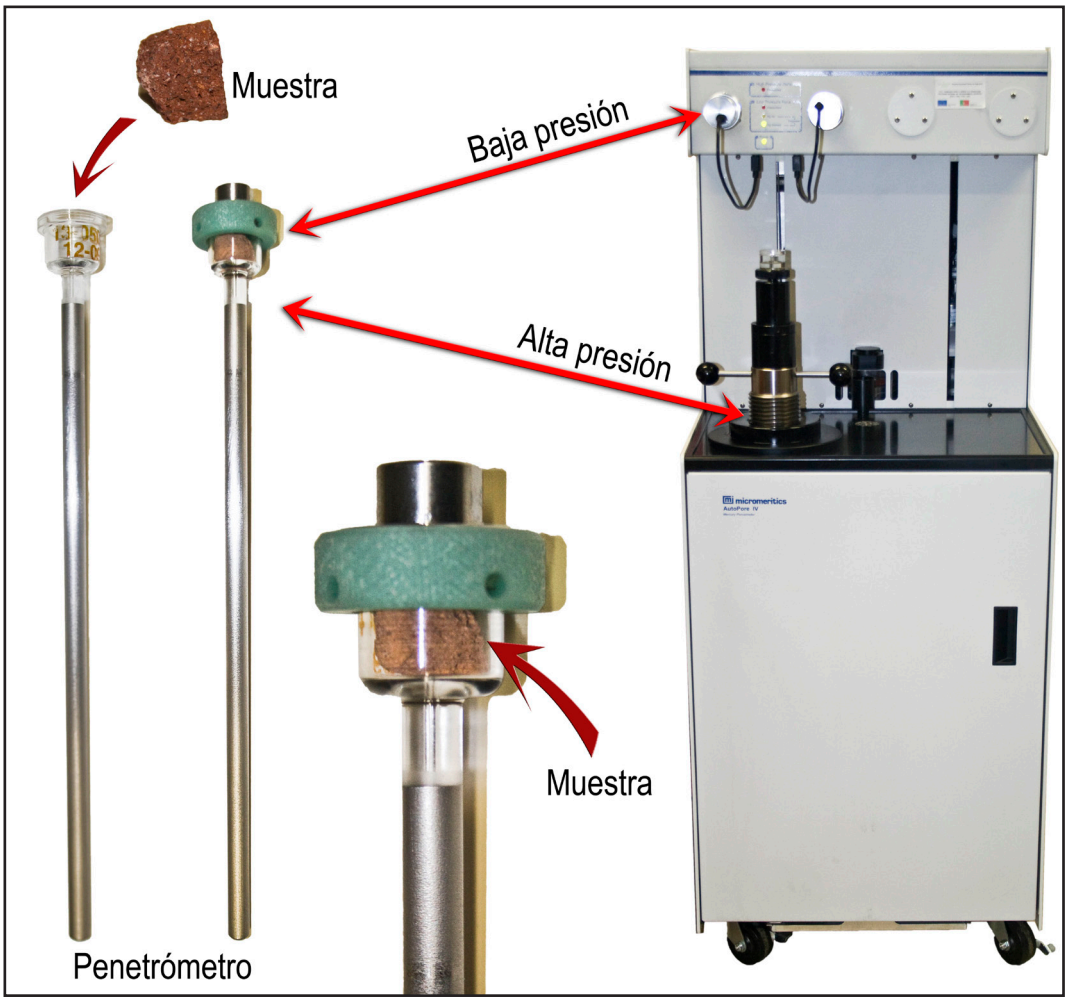


Figura 11.2. Esquema de los diferentes elementos de la máquina de análisis de porosidad por inyección de mercurio Micromeritics AutoPore IV 9500, con la que se ha realizado el análisis de las muestras.

RESULTADOS – DISCUSIÓN

En la tabla 11.1 y en la figuras 11.3 y 11.4 pueden observarse los datos de porosidad total. Las figuras 11.3 y 11.4 muestran los mismos datos pero representados con gráficos diferentes. La figura 11.3 es un gráfico categórico que nos permite comparar las analogías y diferencias de las diferentes pastas sometidas a una misma temperatura y el gráfico de la figura 11.4 nos permite visualizar de forma más clara la evolución de cada tipo de pasta en función de la temperatura.

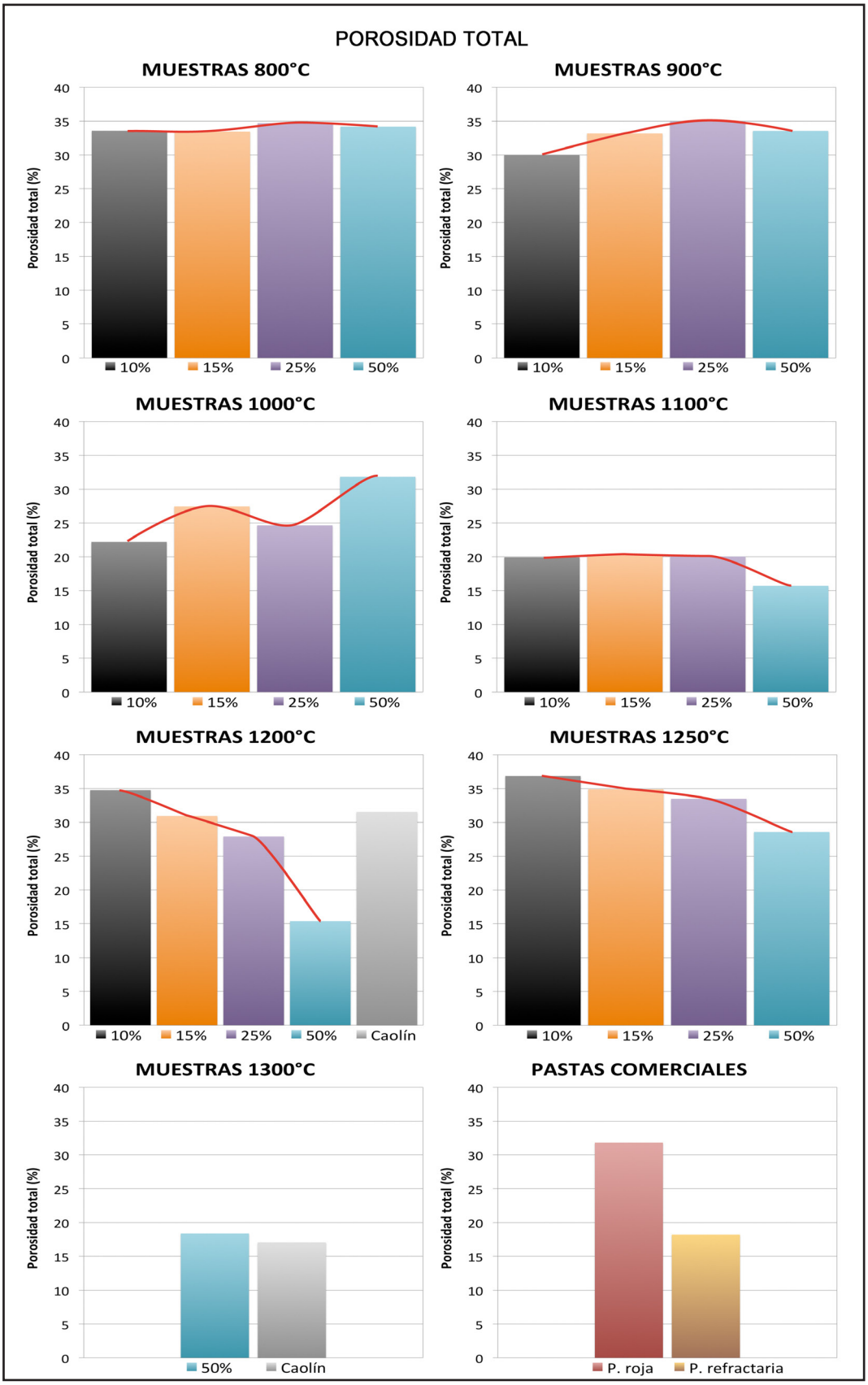


Figura 11.3. Datos de porosidad total de las pastas PAN (organizados por temperaturas) más las pastas comerciales. En las pastas PAN se incluye línea de tendencia para una mejor comparación entre las mismas.

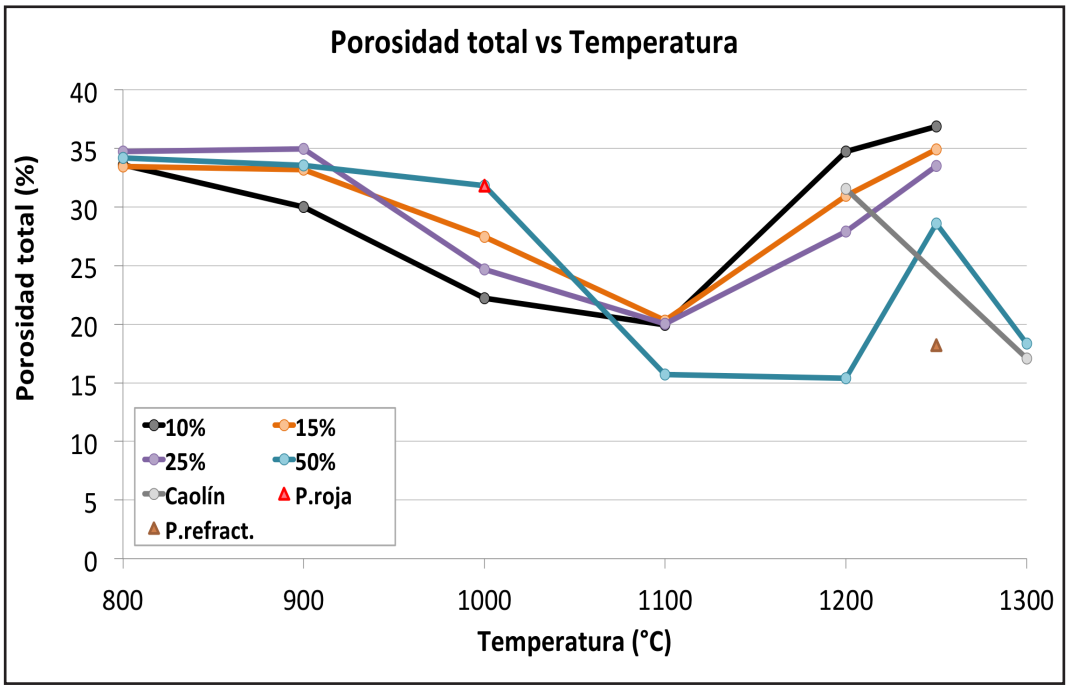


Figura 11.4. Datos de porosidad total frente a temperatura.

En general, las muestras sometidas a 800ºC poseen una porosidad total análoga, con valores muy próximos entre sí, situados entre el 33,45% de la pasta PAN al 15% y el 34,71% de la pasta PAN al 25%. La pasta al 50% obtiene aquí su mayor porosidad total.

A 900ºC, la porosidad total de las pastas se mantiene en valores similares pero aumenta ligeramente la heterogeneidad de los mismos, situándose entre el 30,01% de la pasta al 10% y el 34,95% de la pasta al 25%. La única pasta que muestra un descenso algo mayor (un 3,6% aprox.) con respecto a 800ºC es la pasta PAN al 10%, la que menos caolín posee. El resto permanece con variaciones de porosidad poco significativas, por debajo del 1%. La pasta al 25% obtiene aquí su valor más elevado de porosidad total.

La heterogenidad de los valores aumenta a 1000ºC, continuando el descenso generalizado de la porosidad, con valores que oscilan entre el 22,22% de la pasta al 10% y el 31,83% de la pasta al 50%. Mientras que

la pasta al 50% sólo experimenta un descenso de la porosidad de un 1,7% con respecto a 900ºC, el resto de pastas PAN experimenta un descenso mayor: un 7,8% la pasta al 10%, un 5,8% la pasta al 15% y un 10,3% la pasta al 25%, la que mayor descenso experimenta. Si comparamos estas pastas con la pasta roja comercial sometida a esta misma temperatura podemos señalar que, mientras que la pasta al 50% obtiene un valor igual (31,83% de la pasta al 50% frente a 31,82% de la pasta roja comercial), el resto de pastas PAN presentan porosidad total más baja, en especial la pasta al 10%.

Los valores de porosidad total obtenidos desde los 800ºC hasta los 1000ºC (entre el 22% y el 35% aprox.) se corresponden con valores de pastas cerámicas porosas de baja temperatura (pastas fusibles y de tejar, mayólicas, pastas de manganeso, etc.) empleadas en diversas aplicaciones como ladrillería y tejas, cacharrería cerámica, etc.

A 1100ºC continúa el descenso de la porosidad en todas las pastas. Las pastas al 10%, 15% y 25% obtienen valores muy próximos entre sí: 19,93%, 20,32% y 20,02%, respectivamente. Es a esta temperatura a la que estas pastas (10%, 15% y 25%) logran su menor valor de porosidad total, coincidiendo con el hecho de que justamente a esta temperatura obtienen su mayor contracción lineal y volumétrica (de hecho es a la única temperatura a la que contraen, al resto sufren expansión). Con respecto a 1000ºC, estas pastas experimentan un descenso moderado (2,3% la pasta al 10%, 7,1% la pasta al 15% y 4,6 la pasta al 25%), no obstante la pasta al 50% experimenta un descenso bastante notable (un 16,1%), obteniendo una porosidad total de 15,70%.

En las pastas PAN al 10%, 15% y 25% a 1200ºC la tendencia se invierte, produciéndose un notable aumento de la porosidad y una mayor heterogeneidad entre ellas: la pasta al 10% aumenta su porosidad un 14,8% obteniendo una porosidad total de 34,75%; la pasta al 15% aumenta un 10,6% alcanzando una porosidad total de 30,93%; y la pasta al 25% aumenta su porosidad un 7,9%, alcanzando una porosidad total de 27,9%. Este aumento de la porosidad coincide con el hecho de que a esta temperatura estas 3 pastas PAN comienzan su característica expansión lineal y volumétrica, con el consiguiente aumento de porosidad que conlleva. La pasta PAN al 50% a 1200ºC, por su parte, coincidiendo asimismo con que a esta temperatura alcanza su mayor contracción volumétrica, obtiene una porosidad muy próxima a la adquirida a 1100ºC, con un ligerísimo descenso de sólo el 0,33%, obteniendo una porosidad del 15,37%, la más baja de todas las pastas PAN y de todo el ensayo. El caolín, por su parte, obtiene

una porosidad total del 31,54%, situándose en el rango de las pastas PAN al 10%, 15% y 25%.

A 1250ºC se produce un aumento generalizado de la porosidad en todas las pastas PAN, moderado en las pastas al 10%, 15% y 25% (aumento de 2,1%, 4% y 5,6% respectivamente), pues ya experimentaron gran subida de 1100ºC a 1200ºC. Las pastas al 10% y al 15% alcanzan a esta temperatura su valor de porosidad total más alto (la pasta al 10% obtiene la mayor porosidad de todo el ensayo, 36,88%), aunque próximos a los valores obtenidos a 800ºC. El aumento de porosidad es más abrupto en la pasta al 50% (un aumento del 13,2%, hasta alcanzar el 28,59% de porosidad total), coincidiendo con el aumento volumétrico que experimenta esta pasta a esta temperatura. La pasta refractaria comercial, sometida a esta temperatura, posee un porosidad más baja, del 18, 20%, próxima a la que obtienen a 1300ºC la pasta al 50% (18,37%) y el caolín (17,08%). El hecho de que la porosidad de la pasta al 50% vuelva a sufrir un descenso considerable (10,2%) a 1300ºC, sin que se produzca contracción volumétrica, puede deberse al hecho de que, al estar próxima a la temperatura de fusión, la fase vítrea aumenta provocando un mayor número de poros cerrados (burbujas constatadas mediante SEM, capítulo 9) a los que el mercurio, por limitación de la propia técnica, no puede acceder y contabilizar, así como a la proliferación de megaporos de tamaño tan grande que el mercurio no llega a contabilizarlos como poros.

En la tabla 11.1 y la figura 11.5 pueden observarse los datos de la distribución porcentual de tamaños de poro de las diferentes muestras analizadas. En la figura 5 las muestras están organizadas por temperatura.

Tabla 11.1. Datos de distribución porcentual de tamaños de poro de las muestras analizadas, incluyendo datos de porosidad total.

		DISTRIBUCIÓN PORCENTUAL DE TAMAÑO DE PORO (%)					
MUESTRAS	**Porosidad total (%)**	**1000-100 µm**	**100-10 µm**	**10-1 µm**	**1-0,1 µm**	**0,1-0,01 µm**	**0,01-0,001 µm**
10% 800ºC	33,58	2,0	3,0	63,8	29,2	2,0	0,0
10% 900ºC	30,01	3,2	2,8	67,0	25,8	1,2	0,0
10% 1000ºC	22,22	3,0	6,0	81,0	9,0	1,0	0,0
10% 1100ºC	19,93	6,0	55,4	26,6	9,0	3,0	0,0
s10% 1200ºC	34,75	8,0	22,0	19,6	48,8	1,6	0,0
10% 1250ºC	36,88	6,7	4,3	7,0	80,2	1,8	0,0
15% 800ºC	33,45	2,0	2,0	67,0	26,4	2,6	0,0
15% 900ºC	33,18	2,2	2,0	69,0	25,0	1,8	0,0
15% 1000ºC	27,44	2,1	4,4	83,7	8,7	1,1	0,0
15% 1100ºC	20,32	2,5	51,7	35,9	6,9	3,0	0,0
15% 1200ºC	30,93	5,0	23,0	15,6	53,4	3,0	0,0
15% 1250ºC	34,90	13,9	7,5	4,7	71,7	2,2	0,0
25% 800ºC	34,71	1,6	3,0	58,6	33,4	3,4	0,0
25% 900ºC	34,95	1,8	1,7	64,4	31,2	0,9	0,0
25% 1000ºC	24,65	2,5	2,7	90,8	3,2	0,8	0,0
25% 1100ºC	20,02	4,5	40,5	45,4	6,6	3,0	0,0
25% 1200ºC	27,90	4,2	19,3	11,5	62,1	2,9	0,0
25% 1250ºC	33,50	5,0	4,4	4,4	83,2	3,0	0,0
50% 800ºC	34,19	3,0	2,0	40,8	48,2	6,0	0,0
50% 900ºC	33,56	2,0	1,6	43,5	52,4	0,5	0,0
50% 1000ºC	31,83	1,8	1,4	88,4	7,9	0,5	0,0
50% 1100ºC	15,70	3,0	5,0	79,7	10,0	2,3	0,0
50% 1200ºC	15,37	4,8	16,2	19,2	51,8	8,0	0,0
50% 1250ºC	28,59	14,2	31,7	8,3	42,1	3,7	0,0
50% 1300ºC	18,37	18,0	18,0	5,4	50,2	8,4	0,0
CAO 1200ºC	31,54	1,0	1,0	9,5	88,3	0,2	0,0
CAO 1300ºC	17,08	2,5	2,8	3,5	89,3	1,9	0,0
P. Roja	31,82	2,8	1,2	0,9	93,1	2,0	0,0
P. Refractaria	18,20	4,0	14,0	25,0	55,0	2,0	0,0

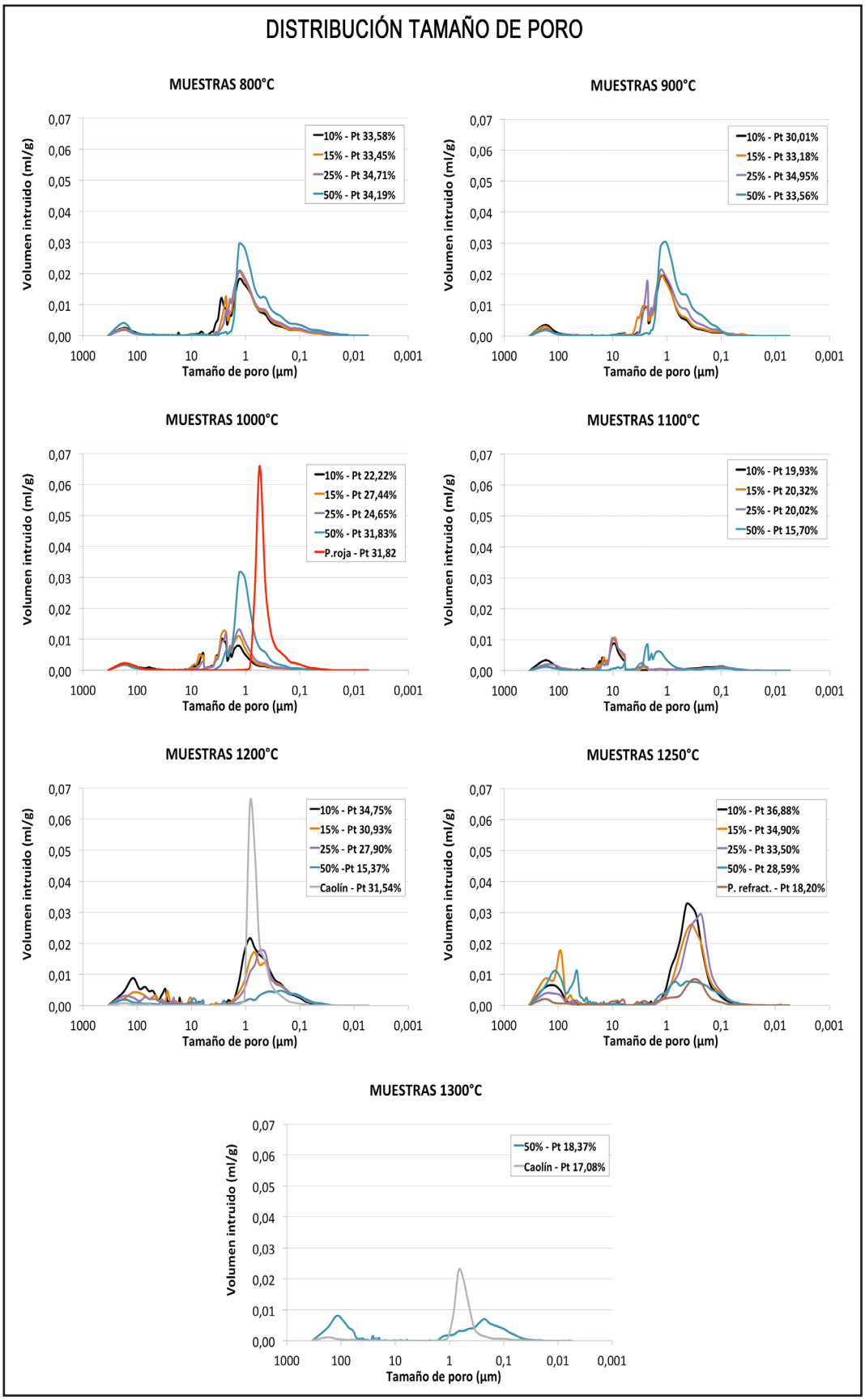


Figura 11.5. Gráfico con datos de distribución porcentual de tamaños de poro organizado por temperaturas, incluyendo datos de porosidad total.

En primer lugar señalar, a nivel general, que según la clasificación que establece la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), ninguna de las muestras (incluidas las comerciales y el caolín) posee microporos (menor a 2 nm) y tienen un porcentaje muy pequeño de mesoporos (entre 2 y 50 nm), que puede oscilar entre el 0,5% el 3% entre las pastas al 10%, 15% y 25% y entre el 0,5% y el 8% entre las pastas al 50%. Estos porcentajes son aproximados pues corresponden al rango comprendido entre 0,1 y 0,01 μm (100 – 10 nm), pudiendo comprender parte de mesoporos y parte de macroporos. Sí poseen un alto porcentaje de macroporos, superior al 92% en todos los casos.

Con respecto a la distribución de tamaños de poro en las pastas PAN, a nivel general podemos señalar algunas cuestiones iniciales. A baja temperatura, entre 800ºC y 1000ºC (hasta 1100ºC en caso de la pasta al 50%), existe una clara preponderancia de poros con tamaños comprendidos entre los rangos 10-1 μm y 1-0,1 μm (entre un 89% y un 96%); el resto de porosidad se distribuye en pequeños porcentajes entre los restantes rangos de tamaño de poro. A partir de 1100ºC (1200ºC en caso de la pasta al 50%) y conforme va subiendo la temperatura, la distribución de tamaño de poro se hace más heterogénea en función de la composición de la pasta y la temperatura alcanzada, manteniendo mayor proximidad en los valores las pastas al 10%, 15% y 25% con respecto a la pasta al 50%.

En un análisis más detallado, a 800ºC, las pastas al 10%, 15% y 25% poseen una distribución de tamaño de poro más o menos similar entre sí: poco porcentaje de poros en los rangos 1000-100 μm (entre 1,6% y 2%), 100 y 10 μm (entre 2% y 3%), y 0,1-0,01 μm (entre el 2% y el 3,4%), habiendo preponderancia de poros con tamaño comprendido entre 10-1 μm (entre 58,6% y 67%), seguido a su vez de un alto porcentaje de poros con tamaño comprendido entre 1-0,1 μm (entre el 26,4% y el 33,4%). La pasta al 50%, por su parte, posee menor porcentaje de poros con respecto a las demás en el rango 10-1 μm (40,8%), pero mayor porcentaje en el rango comprendido entre 1-0,1 μm (48,2%).

La distribución de tamaños de poro a 900ºC es bastante similar a la de 800ºC en las pastas al 10%, 15% y 25%: escaso porcentaje de poros con tamaño comprendido entre los rangos 1000-100 μm (entre 1,8% y 3,2%), 100 y 10 μm (entre 1,7% y 2,8%), y 0,1-0,01 μm (entre el 0,9 y 1,8%), aumentando ligeramente con respecto a 800ºC el porcentaje de poros con tamaño comprendido entre 10-1 μm (entre 64,4% y 69%) a la vez que disminuye el porcentaje de poros con diámetro comprendido en el rango 1-0,1 μm (situado entre el 25% y el 31,2%). Sin embargo esta tenden-

cia es contraria en la pasta al 50%, aumentando su porcentaje en ambos rangos: 10-1 µm (43,5%) y 1-0,1 µm (52,4%); sí hay menor acumulación de poros en los rangos restantes, en especial el comprendido entre 0,1-0,01 µm (pasando de 6% a 800ºC al 0,5% a 900ºC). No obstante, la distribución de tamaño de poro de las diferentes pastas a 900ºC frente a 800ºC no experimenta grandes cambios significativos, además de poseer en ambas temperaturas una porosidad total próxima.

A 1000ºC, se produce cierto descenso de la porosidad total en las pastas al 10%, 15% y 25%. En la distribución del tamaño de poros, al igual que a 800ºC y 900ºC, en las 4 pastas PAN se observa un bajo porcentaje de poros con tamaños comprendidos entre 1000-100 µm (entre 1,8 y 3%) y entre 100-10 µm (donde se produce un ligero aumento en las pastas al 10%, 15% y 25%, con unos datos de 6%, 4,4% y 2,7% respectivamente, siendo mayor la acumulación de poros cuanto menor es el porcentaje de caolín de la pasta; la pasta al 50% mantiene un 1,4%). Sin embargo, la mayor parte de los poros poseen un diámetro comprendido entre 10-1 µm (81% en la pasta al 10%, 83,7% en la pasta al 15%, 90,8% en la pasta al 35% y 88,4% en la pasta al 50%). Por el contrario, se produce un descenso significativo en la distribución porcentual de los poros con tamaño comprendido entre 1-0,1 µm (con unos datos que oscilan entre el 3,2% y el 9%). Es decir, el descenso de porosidad total que se produce a esta temperatura en las pastas al 10%, 15% y 25%, afecta fundamentalmente a los poros comprendidos en este rango (1-0,1 µm). Este descenso del porcentaje de poros con tamaños situados en este mismo rango (1-0,1 µm) también lo sufre la pasta al 50%, pero aumenta el porcentaje de poros con tamaño entre 10-1 µm, manteniendo una porosidad total muy similar a la obtenida a 800ºC y 900ºC. Por su parte, la pasta comercial roja horneada a 1000ºC posee una distribución unimodal, acumulando el mayor porcentaje poros (93,1%) en el rango comprendido entre 1-0,1 µm, distribuyendo de manera más o menos homogénea el resto de los poros con diferente tamaño entre el resto de rangos.

Por su parte, a 1100ºC se produce un descenso ligero de la porosidad total en las pastas al 10%, 15% y 25%, y más acuciado en la pasta al 50%. Con respecto a la distribución de tamaños de poro, mientras que en los rangos de tamaño de poro comprendidos entre 1000-100 µm (entre 2,5% y 6%), 1-0,1 µm (entre 6,6% y 10%) y 0,1-0,01 µm (entre 2,3% y 3%) hay unos porcentajes pequeños de poros y más o menos cercanos a los existentes a 1000ºC, en el rango comprendido entre 100-10 µm se produce un significativo aumento del porcentaje en la distribución de rangos de poro en las pastas al 10%, 15% y 25%, con valores del 55,4%, 51,7% y

40,5% respectivamente, mientras que la pasta al 50% presenta un aumento mucho más moderado pasando del 1,4% a 1000ºC al 5% a 1100ºC. Por el contrario, en las pastas al 10%, 15% y 25% se produce un descenso significativo del porcentaje de poros con tamaños comprendidos entre 10-1 µm (26,6%, 35,9% y 45,4% respectivamente). Por su parte, la pasta al 50% experimenta un acuciado descenso de la porosidad total porque descienden fundamentalmente el porcentaje de poros con tamaño comprendido en este preciso rango (10-1 µm). Parece clara la influencia del porcentaje de caolín en estos descensos y aumentos, pues en el rango 100-10 µm hay menor porcentaje de poros cuanto mayor es el porcentaje de caolín, justo al contrario que en el rango contiguo (10-1 µm), donde hay mayor acumulación de poros cuanto mayor es el porcentaje de caolín.

A 1200ºC, donde las pastas al 10%, 15% y 25% experimentan un aumento de la porosidad total (mayor cuanto menor porcentaje de caolín posee la pasta) y la pasta al 50% un leve descenso con respecto a 1100ºC, la distribución del tamaño de poros sufre algunas variaciones, destacando una concentración mucho mayor con respecto a 1100ºC en el rango 1-0,1 (48,8% de la pasta al 10%, 53,4% de la pasta al 15%, 62,1% de la pasta al 25% y 51,1% de la pasta al 50%), y reduciéndose significativamente los porcentajes en los rangos de tamaño encuadrado entre 10-1 µm (valores comprendidos entre 11,5% de la pasta al 25% y 19,6% de la pasta al 10%) y entre 100-10 µm (valores que oscilan entre el 16,2% de la pasta al 50% y el 23% de la pasta al 15%). De esto se deduce que a esta temperatura, en las pastas al 10%, 15% y 25%, el aumento de porosidad total se produce por la proliferación de poros con tamaño comprendido entre 1-0,1 µm. Es a 1200ºC la temperatura en la que las pastas al 15% y al 25% obtienen mejores valores de resistencia mecánica en flexión y compresión. Si bien estos valores no son mucho mayores que los obtenidos a 1100ºC, el hecho de que a 1200ºC se obtengan mejores valores de resistencia mecánica pese al aumento de la porosidad, puede estar provocado por el mayor desarrollo de la fase vítrea.

En la pasta al 50%, que apenas experimenta variación de la porosidad total, lo que se produce fundamentalmente es un reajuste en la distribución de los tamaños de poro, con mayores porcentajes en los rangos 1000-100 µm (4,8% a 1200ºC frente a 3% a 1100ºC), 100-10 µm (16,2% a 1200ºC frente a 5% a 1100ºC), 1-0,1 µm (51,8% a 1200ºC frente a 10% a 1100ºC), 0,1-0,01 (8% a 1200ºC frente a 2,3% a 1100ºC) y produciéndose una menor acumulación en el intervalo de 10-1 µm (pasando de 79,7% a 1100ºC a un 19,2% a 1200ºC). Es decir, pese a haber una porosidad total similar, a 1200ºC el tamaño de los poros predominantes (1-0,1 µm) de la

pasta al 50% es menor que a 1100ºC. Esto coincide con el hecho de que a esta temperatura esta pasta al 50% obtiene sus mejores valores de resistencia mecánica (flexión y compresión). Por su parte, el caolín analizado a esta temperatura presenta una distribución de poro con carácter más unimodal, más concentrada en un solo rango, entre 1-0,1 µm (88,3%), con cierta presencia de poros con tamaño entre 10-1 µm (9,5%) y escaso porcentaje en los demás rangos (en torno al 1% o por debajo del mismo).

Esta tendencia en la distribución de tamaños de poro se acentúa a 1250ºC, temperatura a la que se experimenta un aumento moderado de la porosidad total en las pastas al 10%, 15% y 25% y un gran aumento en la pasta al 50%. Lo más significativo en las pastas al 10%, 15% y 25% es el aumento de forma considerable del porcentaje de poros de tamaño comprendido entre 1-0,1 µm (80,2% de la pasta al 10%, 71,7% de la pasta al 15% y 83,2% de la pasta al 25%), produciéndose cierto descenso del porcentaje de poros con diámetros situados entre 10-1 µm (7% de la pasta al 10%, 4,7% de la pasta al 15% y 4,4% de la pasta al 25%) y de los comprendidos entre 100-10 µm (4,3% de la pasta al 10%, 7,5% de la pasta al 15% y 4,4% de la pasta al 25%). A su vez, en las pastas al 15% y al 25%, se produce un pequeño aumento del porcentaje de poros con tamaño mayor, 1000-100 µm, (valores del 13,9% y 5% respectivamente). Por su parte, la pasta al 50% aumenta su porosidad total debido a la mayor proliferación del porcentaje de poros de mayor tamaño comprendidos entre 1000-10 µm (14,2%) y entre 100-10 µm (31,7%). En el resto de rangos se produce un descenso ligero de los porcentajes. Por otro lado, la pasta refractaria, con una porosidad total menor que las pastas PAN a esta temperatura, posee una distribución de los poros más o menos repartida entre los diferentes rangos de tamaño, con preponderancia en el rango 1-0,1 µm (55%). La distribución de tamaño de poro más parecida entre las pastas PAN a esta pasta refractaria es la aglomerada al 50% de caolín a 1200ºC.

A 1300ºC, la pasta al 50% (única en aguantar esta temperatura sin fundir) vuelve a sufrir un descenso de la porosidad total, pero manteniendo una distribución de los tamaños de poro más o menos cercana a la obtenida a 1250ºC, produciéndose como cambio más significativo un descenso de los poros con tamaño comprendido entre 100-10 µm (pasando de un 31,7% a 1250ºC a un 18% a 1300ºC). El caolín, a esta temperatura, posee una distribución de tamaño de poro prácticamente unimodal, comprendidos fundamentalmente en el rango 1-0,1 µm (89,3%).

Por otra parte, en la tabla 11.2 pueden confrontarse los valores de porosidad total obtenidos mediante intrusión de mercurio con los valores de capacidad de absorción de agua obtenidos mediante pesada hidrostática.

Tabla 11.2. Tabla comparativa de datos de porosidad total, obtenidos mediante técnica de pesada hidrostática (capacidad de absorción de agua) y mediante MIP.

COMPARATIVA POROSIDAD TOTAL

MUESTRAS	Porosidad accesible al agua (%)	Porosidad MIP (%)
10% 800ºC	14,68	33,58
10% 900ºC	15,17	30,01
10% 1000ºC	13,91	22,22
10% 1100ºC	6,94	19,93
10% 1200ºC	1,96	34,75
10% 1250ºC	2,74	36,88
15% 800ºC	15,08	33,45
15% 900ºC	16,24	33,18
15% 1000ºC	14,03	27,44
15% 1100ºC	7,46	20,32
15% 1200ºC	1,59	30,93
15% 1250ºC	2,94	34,90
25% 800ºC	16,18	34,71
25% 900ºC	17,58	34,95
25% 1000ºC	15,31	24,65
25% 1100ºC	7,63	20,02
25% 1200ºC	1,37	27,90
25% 1250ºC	1,69	33,50
50% 800ºC	17,79	34,19
50% 900ºC	18,05	33,56
50% 1000ºC	15,30	31,83
50% 1100ºC	8,43	15,70
50% 1200ºC	1,59	15,37
50% 1250ºC	1,14	28,59
50% 1300ºC	0,75	18,37
CAO 1200ºC	14,13	31,54
CAO 1300ºC	4,09	17,08
P. Roja	14,55	31,82

En primer lugar, se observa una diferencia notable en los resultados, acentuada en altas temperaturas. El hecho de que los valores de MIP sean bastante superiores a los obtenidos mediante pesada hidrostática puede deberse a los condicionantes de ambas técnicas. Por un lado, en la técnica de intrusión de mercurio se ejerce una presión para que éste rellene los huecos o poros, mientras que en la determinación de la capacidad de absorción de agua o porosidad accesible al agua, no se ejerce ninguna presión, pudiendo haber poros de difícil acceso a los que el agua no penetra si no es mediante el ejercicio de cierta presión. Por otro lado, estas diferencias se acrecientan en altas temperaturas (a partir de 1200ºC). Esto puede deberse a que el tamaño de poro (con las consiguientes vacuolas y burbujas generadas) de las pastas PAN es tan grande debido a su característica expansión volumétrica que el agua que contienen no es retenida por la muestra al ser extraída del tanque para su pesada (no pudiendo ser por tanto cuantificadas). Todo ello sumado al hecho de que a estas temperaturas las probetas de pastas PAN (que se usaron enteras, sin cortar) poseen en su exterior cierto recubrimiento más vitrificado (por efecto de la temperatura) que puede limitar el acceso del agua a su interior, mientras que en para el ensayo de intrusión de mercurio se utilizaron secciones cortadas carentes de esta parte exterior más vitrificada.

Por otra parte, en la tabla 11.3 pueden compararse los valores de bulk density (BD) y densidad aparente (DA) obtenidos mediante intrusión de mercurio con los valores de capacidad de absorción de agua obtenidos mediante pesada hidróstática. Los valores de BD y DA obtenidos mediante MIP son proporcionados por el software de la máquina de inyección de mercurio.

En general son valores bastante cercanos, si bien las diferencias más notables se dan en altas temperaturas debido fundamentalmente a las limitaciones y diferencias en las técnicas expuestas anteriormente en referencia a la comparativa de porosidad total mediante ambas técnicas. Los datos de BD y de DA (también los de absorción de agua) obtenidos en la técnica de pesada hidrostática se calculan mediante fórmulas a partir de los valores resultantes de las diferentes pesadas; si en altas temperaturas, ya sea debido a que el agua no consigue penetrar o a que el tamaño de poro es tan grande que una vez que entra el agua, al ser extraída la probeta del tanque, ésta se sale sin quedar retenida, este incremento en la cantidad de agua no se cuantifica, dando lugar a estas diferencias con respecto a la técnica de intrusión de mercurio.

Tabla 11.3. Tabla comparativa de datos de bulk density (BD) y densidad aparente (DA), obtenidos mediante técnica de pesada hidrostática y mediante MIP.

COMPARATIVA DE DATOS DE BD Y DA

	Bulk Density		Densidad Aparente	
MUESTRAS	P. Hidrostática	MIP a 14.50 psia	P. Hidrostática	MIP
10% 800ºC	1,60	1,83	2,10	2,71
10% 900ºC	1,62	1,86	2,14	2,62
10% 1000ºC	1,67	1,87	2,17	2,36
10% 1100ºC	1,91	2,25	2,20	2,55
10% 1200ºC	1,57	1,79	1,62	2,47
10% 1250ºC	1,13	1,68	1,16	2,55
15% 800ºC	1,61	1,87	2,12	2,77
15% 900ºC	1,57	1,83	2,11	2,70
15% 1000ºC	1,70	1,90	2,23	2,57
15% 1100ºC	1,89	2,15	2,20	2,49
15% 1200ºC	1,70	1,92	1,75	2,55
15% 1250ºC	1,17	1,73	1,22	2,46
25% 800ºC	1,54	1,83	2,05	2,78
25% 900ºC	1,50	1,75	2,03	2,66
25% 1000ºC	1,61	1,85	2,14	2,42
25% 1100ºC	1,88	2,11	2,19	2,49
25% 1200ºC	1,77	1,96	1,81	2,55
25% 1250ºC	1,30	1,71	1,33	2,50
50% 800ºC	1,44	1,78	1,93	2,66
50% 900ºC	1,47	1,78	2,00	2,65
50% 1000ºC	1,59	1,82	2,10	2,64
50% 1100ºC	1,85	2,07	2,19	2,43
50% 1200ºC	2,01	2,12	2,07	2,44
50% 1250ºC	1,66	2,04	1,69	2,48
50% 1300ºC	1,70	2,10	1,72	2,41
CAO 1200ºC	1,51	1,80	1,92	2,62
CAO 1300ºC	1,97	2,12	2,14	2,53
P. Roja	1,57	1,90	2,03	2,75
P. Refractaria	1,99	2,24	2,26	2,66

CONCLUSIONES DEL ENSAYO

En primer lugar, señalar un comportamiento más parecido entre sí en las pastas al 10%, 15% y 25% con respecto a la pasta al 50% (con mayor porcentaje de caolín), tanto respecto a los datos de porosidad total como a la distribución de tamaño, aunque en altas temperaturas próximas al límite de horneado, 1200ºC y sobretodo 1250ºC, se acentúan algunas heterogeneidades también entre las pastas al 10%, 15% y 25%.

Así también, señalar que los tamaños de poro más pequeños (0,1-0,01 µm) no experimentan grandes cambios en función de la temperatura, permaneciendo en porcentajes bajos (entre 0,%5 y 8%), y los más grandes (1000-100 µm) sólo experimentan una ligera subida en altas temperaturas (a partir de 1200ºC). Es por tanto en los rangos de tamaño de poro intermedios (entre 100 y 0,1 µm) donde se producen las variaciones de porosidad más significativas en función de la temperatura.

Entre 800ºC y 900ºC no se producen variaciones importantes ni en cuanto a la porosidad total ni a la distribución porcentual de los tamaños de poro.

De 900ºC a 1100ºC (1200ºC en caso de la pasta al 50%) se produce un descenso más o menos progresivo de la porosidad total, que afecta fundamentalmente a los poros con tamaños comprendidos entre 1-0,1 µm (salvo la pasta al 50% a 1000ºC que aumenta el porcentaje de poros de este rango, sí descendiendo a 1100ºC) y entre 10-1 µm. Esto coincide con el hecho de que a estas temperaturas (1100ºC para las pastas al 10%, 15% y 25%, y también 1200ºC para la pasta al 50%) las pastas PAN sufren su mayor contracción volumétrica. Y es precisamente a 1100ºC la temperatura a la que la pasta con menos caolín (10%) obtiene sus mejores valores en los ensayos de resistencia mecánica tanto en flexión como compresión.

Sin embargo, a 1100ºC, pese a producirse un descenso de la porosidad total (las pastas PAN al 10%, 15% y 25% obtienen sus valores más bajos), en estas 3 pastas PAN aumenta el tamaño de diámetro los poros existentes, ya que se reduce el porcentaje de poros con tamaño comprendido entre 10-1 µm pero aumenta el de los comprendidos entre 100-10 µm. Es decir, hay menos número de poros, pero éstos poseen un tamaño algo mayor. En esta temperatura se produce el inicio de fusiones parciales.

La porosidad de estas pastas en baja temperatura (800ºC a 1100ºC) es similar a las pastas cerámicas porosas comerciales de baja temperatura, con una porosidad alta (rondando el 30%) que se reduce hacia los 1100ºC (entre el 15% y el 20%). La única diferencia con respecto a la pasta roja comercial analizada (además de que esta posee un carácter más unimodal) es que ésta posee su mayor porcentaje de poros con un tamaño menor (comprendido en el rango entre 1-0,1 μm), mientras que la mayoría de los tamaños de poro de las pastas PAN están comprendidos entre 10-1μm.

Esta tendencia se invierte a partir de 1200ºC, acentuándose a 1250ºC, en las pastas PAN al 10%, 15% y 25% produciéndose un nuevo aumento de la porosidad total, coincidiendo con el hecho de que a esta temperatura estas pastas PAN experimentan su característica expansión volumétrica. Sin embargo, según los ensayos, este aumento de la porosidad total se debe a la proliferación de poros de menor tamaño de diámetro (rango entre 1-0,1 μm), mientras que desciende el porcentaje de poros de mayor tamaño (intervalos de 10-1 μm y 100-10μm). Esto, sumado a un mayor nivel de vitrificación podría justificar que las pastas al 15% y al 25% obtengan a 1200ºC sus mejores valores de resistencia mecánica (flexión y compresión) pese a poseer mayor porosidad total que a 1100ºC. No obstante, el hecho de que a mayor temperatura (1250ºC) aumente el porcentaje de poros con tamaño menor contrasta con el hecho de que a altas temperaturas las pastas experimentan una mayor expansión volumétrica, pudiendo apreciarse por las fotografías de las secciones y por el ensayo de microscopía electrónica de barrido la existencia de poros de gran tamaño (en especial a 1250ºC y 1300ºC). Esto puede explicarse por el hecho de que estos megaporos y vacuolas son tan grandes que el mercurio no los contabiliza como poros. Así también, si hay grandes poros conectados al exterior por poros pequeños (del tipo “cuello de botella”), se contabilizan como poros pequeños y no como grandes poros (Cultrone, 2004). Así también se produce un aumento de pequeñas burbujas y poros cerrados que el mercurio no contabiliza.

Por su parte, la pasta PAN al 50% a 1200ºC obtiene su menor valor de porosidad total (15,4%), prácticamente análogo al obtenido a 1100ºC (15,7%). La diferencia es que a 1200ºC hay una preponderancia de poros con tamaño menor (1-0,1 μm, 51,8%) mientras que a 1100ºC predominan poros con tamaño mayor (10-1 μm: 40,5% y 100-10μm: 45,4%). Esto permite señalar la influencia no sólo de la porosidad total sino del tipo y tamaño de los poros en las resistencias mecánicas de los materiales, reflejado en el hecho de que la pasta al 50% obtiene mejores valores de resistencia

mecánica a 1200ºC que a 1100ºC (pese a tener prácticamente la misma porosidad total), sin obviar no obstante el hecho de que a 1200ºC existe una mayor maduración y vitrificación de la pasta. La pasta PAN al 50% a 1200ºC es la que obtiene unos resultados más próximos a la pasta refractaria sometida a 1250ºC, tanto a nivel de porosidad total (obteniendo incluso menos porosidad que la comercial) como a nivel de distribución de tamaños de poro. Por su parte, a 1250ºC la pasta PAN al 50% aumenta de nuevo su porosidad total (28,6%), viéndose incrementado fundamentalmente el porcentaje de poros de mayor tamaño (entre 1000-100 µm y 100-10 µm). Sin embargo, a 1300ºC vuelve a descender la porosidad total un 10% (porosidad total de 18,4%), pese a su mayor expansión volumétrica. Esto puede deberse a que aumente el número de burbujas y poros cerrados debido al mayor nivel de vitrificación, no pudiendo el mercurio acceder a ellos y cuantificarlos. Así también, la posible existencia de megaporos de gran tamaño (cavernas que el mercurio no puede cuantificar) o de poros de tipo “cuello de botella” podría justificar el aumento del porcentaje de poros más pequeños (1-0,1µm y 0,1-0,01 µm) frente a 1250ºC.

El caolín, por su parte, experimenta un descenso notable de la porosidad a 1300ºC, con respecto a 1200ºC, si bien posee una distribución de tamaños de poro más o menos parecida.

Es importante señalar, desde el punto de vista de los parámetros de porosidad, la gran validez de estas pastas como producto cerámico, con una gran cantidad de muestras a diferentes temperaturas situadas al nivel de la pasta roja comercial (todas las pastas PAN entre 800ºC y 900ºC y la pasta PAN al 50% a 1000ºC) o con menor porosidad incluso (todas las pastas PAN entre 1000ºC y 1100ºC, excepto la pasta PAN al 50% a 1000ºC que posee una porosidad análoga). Son valores propios de pastas de baja temperatura análogas a las empleadas en la industria del ladrillo y tejas, molduras y diversas alfarerías tanto industriales como artesanales (vajillas de media-baja calidad, cacharrería y otros objetos decorativos).

Además, especial consideración merecen las pastas PAN que obtienen valores análogos a la pasta refractaria (pastas al 10%, 15% y 25% a 1100ºC y pasta al 50% a 1300ºC) y aquellas que la superan, obteniendo valores de porosidad total más bajos (pasta PAN al 50% a 1100ºC y 1200ºC). Resulta fundamental poner sobre la mesa el hecho de que en todos estos últimos casos (salvo la pasta al 50% a 1300ºC) se ha precisado de 100ºC o 200ºC menos para obtener productos con porosidad similar o menor que la pasta refractaria comercial, con el ahorro energético que esto puede suponer. No obstante, se debe destacar que el hecho de poseer mayor o menor

porosidad porcentual no equivale necesariamente a menor calidad de material, sino que influye más bien en sus posibles aplicaciones.

Por último, en la figura 6 se puede observar un ranking con los resultados del ensayo (utilizando los datos de porosidad total por ser, quizá, los más importantes a nivel general). Señalar la subjetividad del gráfico, pues se insiste en el hecho de que una pasta sea mejor o peor por poseer mayor o menor porosidad va a depender de la aplicación en la que se emplee esa pasta. De cualquier manera, se han situado, de manera ordenada, en cabeza las pastas con menor porosidad total (inferior al 20%), en mitad las pastas con una porosidad total media (entre el 20% y el 30%) y finalmente las pastas con mayor porosidad total (superior al 30%).

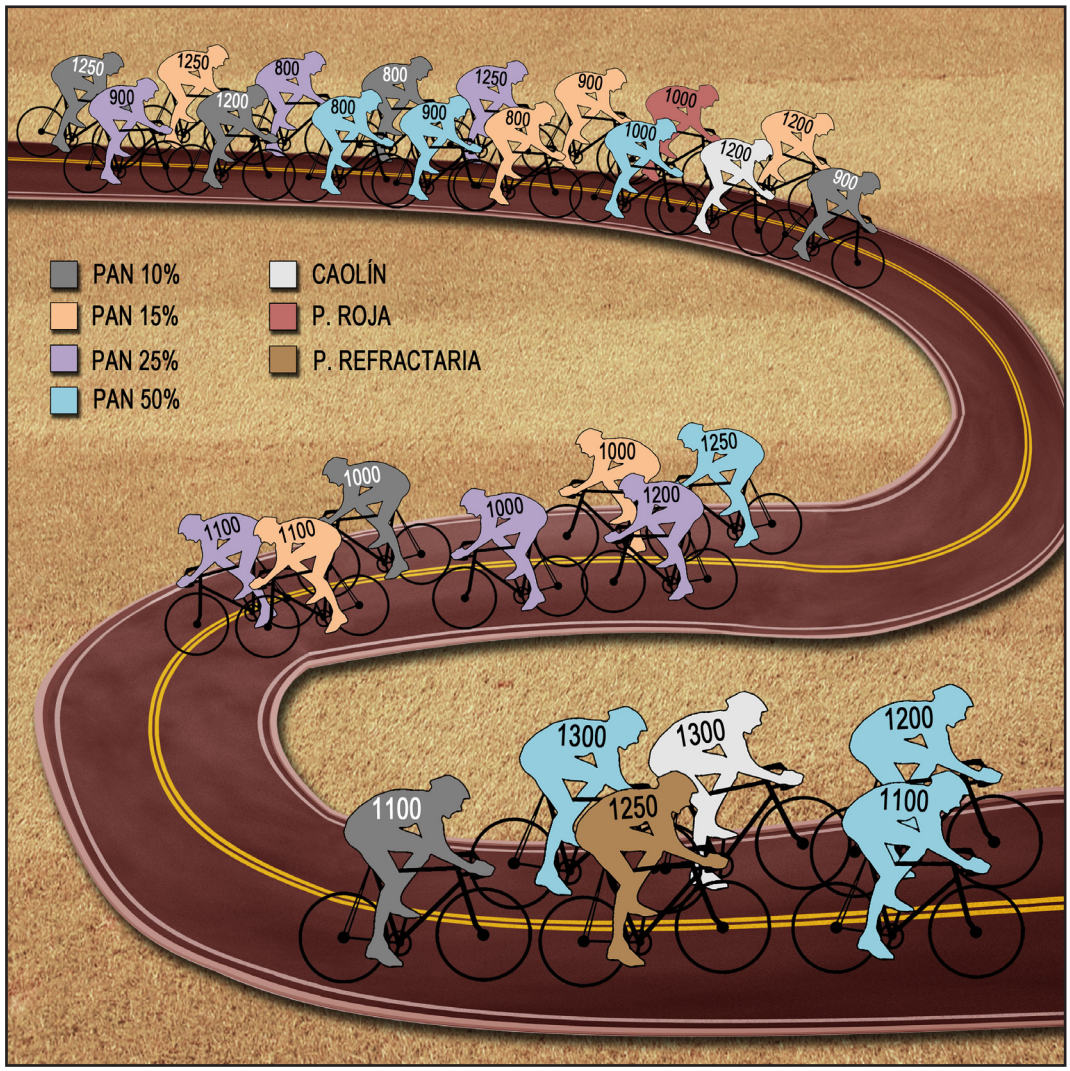


Figura 11.6. Ranking de los valores de porosidad total de las diferentes, situándose en cabeza aquellas con menor porosidad total (inferior al 20%), en mitad las pastas con una porosidad total media (entre el 20% y el 30%) y finalmente las pastas con mayor porosidad total (superior al 30%).

12

ESTUDIO Y VALORACIÓN COLORIMÉTRICA

12 ESTUDIO Y VALORACIÓN COLORIMÉTRICA

INTRODUCCIÓN

Tanto en el ámbito de las Bellas Artes como en el del diseño aplicado o en el puramente industrial, el color de los materiales constituye un aspecto imprescindible a tener en cuenta ya que es un factor determinante (junto con la forma y la textura) en la primera relación que se establece entre el objeto material y el observador: la relación visual. Centrándonos más puramente en los materiales cerámicos, el color ha sido uno de los aspectos más y mejor valorados a lo largo de la Historia de la Humanidad, desde los rojos y negros del paleolítico basados en sistemas de óxido de hierro y manganeso, hasta las últimas técnicas de reproducción seriada de objetos cerámicos coloreados a base de sistemas inkjet (Monrós et al., 2003), pasando por toda la decoración histórica de azulejos y solería (Lang, 2004) que continúa hoy en día con nuevos materiales y decoraciones de alta calidad tecnológica (Bondioli et al., 2009; Durán et al., 2013; Martín et al., 2013). De hecho, los avances tecnológicos de los últimos cincuenta o sesenta años en el campo de la colorimetría han favorecido su uso como método de control de calidad y clasificación de cerámicas, en especial en los últimos años (Tortajada et al., 2006; Tortajada et al., 2008), destacando también las últimas investigaciones basadas en estudios y obtención de nuevos pigmentos cerámicos fundamentadas en las más modernas técnicas de sinterización y tratamientos especiales de diferentes óxidos (Dimi-

trov et al., 2003; Camacho et al., 2005; Cabrelón et al., 2006; Hernández y Restrepo, 2007; Melo et al., 2007; Hernández y Restrepo, 2008; De Souza et al., 2009), e incluso el desarrollo de cerámicas fotocromáticas capaces de cambiar de color de forma reversible (Atay et al., 2011). De igual manera, son numerosas las investigaciones colorimétricas relacionadas con la cerámica odontológica (Burak Ozcelik et al., 2008; Ishikawa-Nagai et al., 2009). Y no debemos olvidar la importancia de los análisis colorimétricos en el campo de los cerámicos aplicados a la Conservación y Restauración del Patrimonio (Cultrone et al., 2005; Lastras, 2007; Martínez, 2011).

El motor que mueve todas estas investigaciones se fundamenta en la intensidad de la relación objeto-observador a través del color, trascendiendo parámetros puramente objetivos y afectando a aspectos más personales y subjetivos, entroncando directamente con el ámbito de las sensaciones y emociones. De este modo, según Küppers (1985), el color no es una cualidad del material como puede ser la forma y el tamaño, sino que se trata de una ilusión y el color sólo parece ser una cualidad del material, pero de hecho sólo existe como impresión sensorial del contemplador. Así, en el mundo de la física sólo existe materia y energía, y ambas son incoloras, de forma que cuando el material está iluminado posee, dependiendo de su estructura molecular, una capacidad variable de absorción de una parte determinada del espectro. El resto del espectro que no es absorbido por la estructura molecular de la materia se convierte en “estímulo de color” (Moreno, 1996).

De esta manera, al hablar de color en los materiales no sólo es importante las especificaciones científicas y cuantificables en cuanto a catalogación o análisis de un color (cromaticidad, intensidad, claridad), sino que también juega un papel esencial el terreno de las experiencias cromáticas emocionales (Pawlik, 1996). Ambrose y Harris (2006) afirman que “el color es la forma más inmediata de comunicación no verbal”, y que “hemos desarrollado una cierta comprensión del color que nos lleva a reaccionar ante él de forma instintiva, en parte porque de ello dependía la supervivencia de nuestros antepasados, que a partir del color sabían qué comer o evitar”.

A esto debemos sumarle que las capacidades del sistema visual como discriminador son extraordinarias, pudiendo discernir entre dos estímulos blancos que difieren en luminaria apenas el 1% con iluminaciones fotópicas e incluso menos con luminarias más bajas, o discriminar entre dos estímulos monocromáticos de la misma luminaria que difieren en longitud de onda sólo dos o tres nanómetros. A esta mínima diferencia que el sistema visual es capaz de distinguir se denomina umbral diferencial o

umbral incremental según que los dos estímulos que se desea discriminar se coloquen uno al lado del otro o uno sobre el otro (Capilla et al., 2002).

MATERIALES Y MÉTODOS

El sistema de representación utilizado en este ensayo es el sistema CIEL*a*b* 1976, donde los parámetros-coordenadas son luminosidad (L*), componente a* (verde-rojo) y componente b* (azul-amarillo). Para este ensayo se ha utilizado un espectrofotómetro Konica Minolta CM-2500c, que posee longitud de onda de 360 nm a 740 nm y observador 2/10 grados (CIE 1931/2º, CIE 1964/10º). Se han efectuado un total de 6 mediciones por cada tipo de probeta (10%, 15%, 25% y 50% de caolín) y rango térmico (crudas en seco, 800ºC, 900ºC, 1000ºC, 1100ºC, 1200ºC y 1250ºC para todas las tipologías; y también 1300ºC para las probetas al 50%).

La medición se llevó a cabo tomando datos cada 10 nm, dentro del intervalo visible mencionado, sobre un área de la muestra de aproximadamente un cm de diámetro y manteniendo una geometría de iluminación/observación tipo difusa a 8º. Se excluyeron en todas las mediciones la componente especular de la reflexión, según recomienda en estos casos la CIE (Judd y Wyszecki, 1975). A partir de dichos valores de reflectancia, se obtuvieron, mediante el software Spectra Magic las coordenadas de cromaticidad CIE-1931 (valores triestímulo XYZ) y CIELab 1976 (valores L*a*b*) bajo iluminante D65, así como los valores de tono (h, tono en grados sexagesimales), croma o saturación según módulo del vector a* b* (C*) y diferencia de color entre dos muestras, CMC (I:c), según el modelo L* C* h (AATCC, 2002). Se ha considerado también para este estudio la longitud de onda dominante (λ).

Las representaciones gráficas de los valores colorimétricos se han agrupado por temperaturas, para permitir una mejor comparativa entre las diferentes pastas sometidas a una misma temperatura y comprobar en qué medida afecta al color la diferencia composicional.

Debido a que para la caracterización colorimétrica de las pastas PAN no resulta necesario, y no pudiéndose establecer comparaciones de mejor o peor valor, se ha prescindido de medir colorimétricamente las pastas comerciales y el caolín (que se mueve no obstante dentro de una escala de blancos).

RESULTADOS – DISCUSIÓN

Las diferencias o variedades de color de las pastas PAN va a estar determinado por el color que aportan sus componentes (en sus diversos porcentajes) junto con las ulteriores transformaciones inducidas por el proceso de horneado, desde el estado seco-crudo hasta que técnicamente son materiales cerámicos. Obviamente el agua de amasado de las mezclas es incolora. El caolín, rico en caolinita y arcillas, cuarzo y feldespato aporta un elemento fundamental a la mezcla, su luminosidad, dado que su apariencia es blanca o blanquecina. Por otra parte, el árido PAN, residuo de minería de tungsteno, aporta los elementos cromóforos visibles. En la tabla 12.1 y en las figuras 12.1 a 12.8, se desglosan los resultados del análisis.

Tabla 12.1. Valores colorimétricos medios de las pastas PAN (CIE 1931 y CIELab 1976) con iluminante D65); λ (longitud de onda dominante en nm.); L* (luminosidad de 0 a 100); a* (componente tonal desde rojo +, hasta verde -); b* (componente tonal desde amarillo +, hasta azul -); XYZ (valores triestímulo CIE 1931); h (tono en grados sexagesimales); C* (croma o saturación según módulo del vector a* b*); CMC (l:c) (diferencia de color entre 2 muestras, según el modelo L* C* h).

ANÁLISIS COLORIMÉTRICO PASTAS PAN

Tª	% caolín	λ (nm)	L*	a*	b*	X	Y	Z	h	C*	CMC (l:c)
Cruda	10%	576,11	64,45	4,73	17,58	32,93	33,35	23,83	74,95	18,21	3,23
	15%	576,06	65,68	4,46	16,62	34,37	34,91	25,70	74,96	17,21	2,06
	25%	575,98	67,65	4,31	16,17	36,85	37,50	28,17	75,09	16,74	0,70
	50%	574,96	73,52	2,60	11,91	44,46	45,95	38,75	77,69	12,19	5,07
800ºC	10%	583,88	54,32	14,01	20,70	24,18	22,27	13,63	55,91	24,99	5,52
	15%	583,64	56,98	13,47	20,01	26,77	24,90	15,89	56,06	24,12	3,28
	25%	583,53	60,60	12,61	18,45	30,55	28,79	19,67	55,64	22,35	0,42
	50%	582,49	68,65	9,69	14,83	39,86	38,86	30,24	56,83	17,72	7,18
900ºC	10%	584,41	53,00	14,49	20,52	23,02	21,05	12,80	54,77	25,12	6,49
	15%	583,48	56,04	13,95	21,36	25,91	23,95	14,59	56,85	25,51	4,01
	25%	583,15	61,07	13,35	20,57	31,30	29,33	19,00	57,03	24,52	0,95
	50%	582,29	69,95	10,62	16,80	41,98	40,68	30,42	57,71	19,88	8,07
1000ºC	10%	587,76	44,42	16,48	18,85	16,11	14,13	8,33	48,83	25,04	8,70
	15%	586,71	47,11	15,80	19,18	18,09	16,11	9,66	50,52	24,85	6,23
	25%	585,96	53,32	15,71	19,72	23,59	21,34	13,33	51,46	25,21	1,56
	50%	583,72	66,81	11,51	16,00	37,93	36,38	27,32	54,27	19,71	11,53
1100ºC	10%	592,67	35,78	14,89	12,43	10,23	8,89	6,09	39,86	19,39	5,95
	15%	592,34	36,34	14,60	12,33	10,51	9,19	6,34	40,18	19,11	5,36
	25%	591,93	38,61	15,40	13,36	11,96	10,43	7,07	40,93	20,39	3,06
	50%	587,87	51,99	14,13	14,95	21,99	20,14	14,35	46,61	20,57	10,91
1200ºC	10%	591,87	36,92	7,42	5,76	9,91	9,50	8,38	37,80	9,40	1,95
	15%	590,57	36,89	7,56	6,30	9,91	9,48	8,21	39,78	9,84	1,60
	25%	589,63	36,55	7,44	6,54	9,71	9,30	7,97	41,34	9,91	1,73
	50%	584,37	41,67	6,08	7,65	12,53	12,29	10,37	51,49	9,77	4,55
1250ºC	10%	587,30	37,82	4,08	3,99	9,98	9,99	9,39	44,35	5,70	4,04
	15%	585,38	37,89	4,18	4,69	10,03	10,02	9,21	48,24	6,28	3,19
	25%	582,90	39,54	4,85	6,89	11,05	10,98	9,42	54,83	8,43	0,53
	50%	578,81	42,65	4,93	11,49	12,99	12,93	9,66	66,78	12,51	6,09
1300ºC	50%	581,78	43,40	6,32	10,33	13,68	13,41	10,46	58,53	12,11	

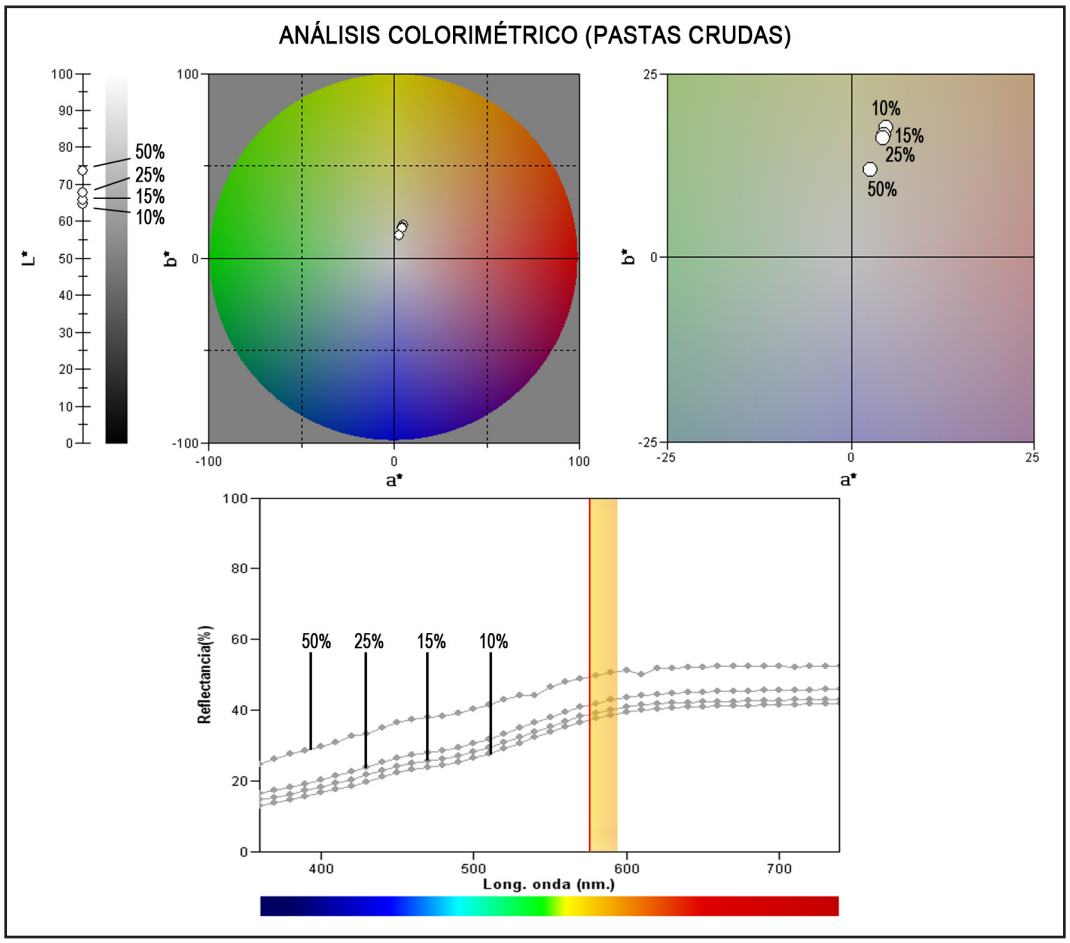


Figura 12.1. Representación colorimétrica de los valores medios de las pastas PAN (10%, 15%, 25% y 50%) crudas. La barra escalada de 0 a 100 situada arriba a la izquierda (L*) indica el porcentaje de iluminación de las diferentes muestras. El gráfico superior coloreado (y su inset, a la derecha) es el concerniente a croma y tono. El gráfico inferior muestra la reflectancia (%) frente a la longitud de onda dominante, donde la barra anaranjada se corresponde con el espectro de longitud de onda dominante que poseen todas pastas PAN a todas las temperaturas, y la línea roja señala la longitud de onda dominante de las pastas crudas.

Todas las muestras crudas (figura 12.1) presentan, a nivel general, bastante homogeneidad en el color, en especial las muestras al 10%, 15% y 25%. Todas se posicionan dentro del cuadrante rojo amarillo, es decir, son anaranjadas, con una longitud de onda dominante (color espectralmente puro que domina) prácticamente similar entre las diferentes muestras, abarcando entre 575 nm (muestras al 50%) y 576,1 nm (muestras al 10%). No obstante, por su tono, todas son más tendentes al amarillo (se posicionan más próximos a este eje). Todas las muestras tienen aproximadamente el mismo tono, con pequeñas variaciones de saturación. Hay una tendencia general a la subsaturación, que se relaciona directamente con el porcentaje de caolín de las muestras, resultando las más saturadas las muestras al 10% (poseen menos material blanquecino) y las menos saturadas las muestras al 50% (la mitad de su composición aporta blancura).

Todas las muestras tienen una buena luminosidad (se sitúan por encima de 64, y hasta 73,5), resultando lógicamente las más luminosas las que más porcentaje de caolín poseen. Se recuerda que 0 es el negro puro, 100 el blanco puro y 50 sería un perfecto gris medio. Los valores de reflectancia son progresivamente más elevados cuanto mayor es la proporción de caolín de la muestra.

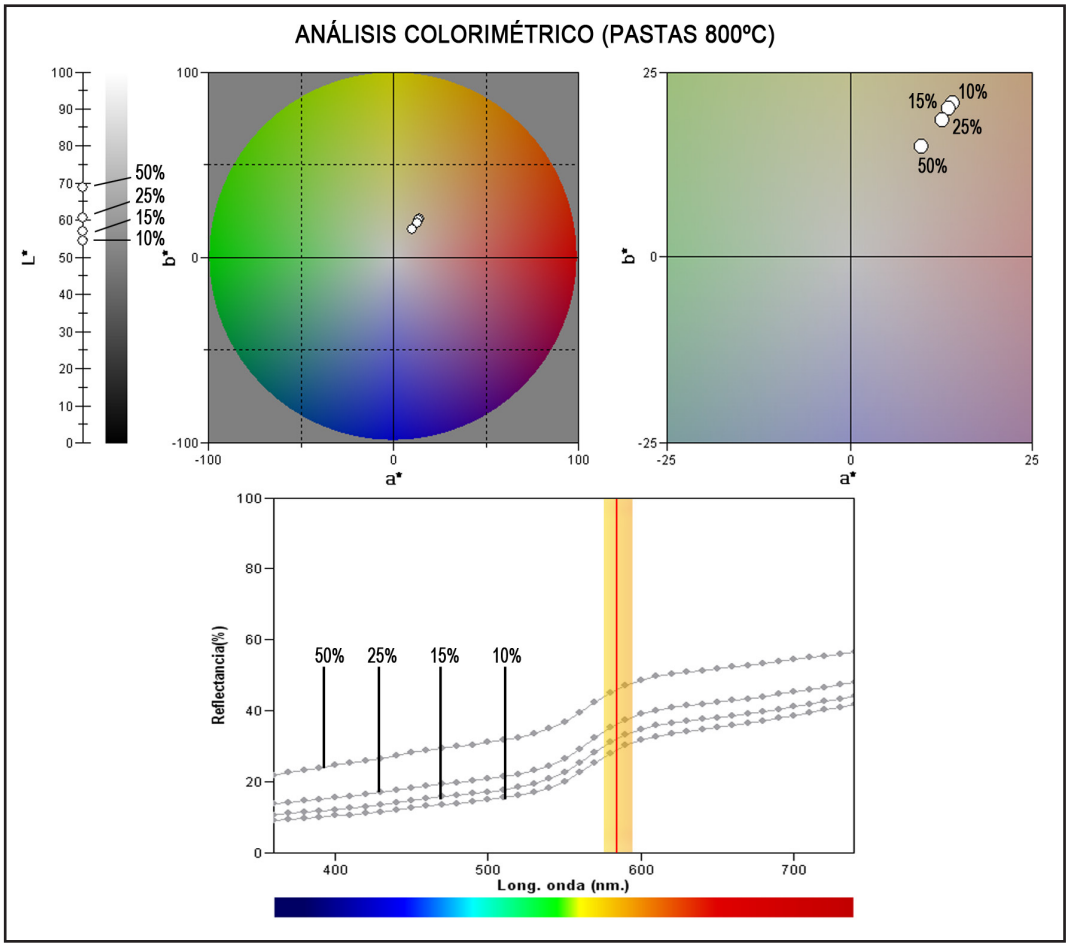


Figura 12.2. Representación colorimétrica de los valores medios de las pastas PAN (10%, 15%, 25% y 50%) a 800ºC. La barra escalada de 0 a 100 situada arriba a la izquierda (L*) indica el porcentaje de iluminación de las diferentes muestras. El gráfico superior coloreado (y su inset, a la derecha) es el concerniente a croma y tono. El gráfico inferior muestra la reflectancia (%) frente a la longitud de onda dominante, donde la barra anaranjada se corresponde con el espectro de longitud de onda dominante que poseen todas pastas PAN a todas las temperaturas, y la línea roja señala la longitud de onda dominante de las pastas a 800ºC.

Las muestras sometidas a 800ºC (figura 12.2) presentan también, a nivel general de color, cierta homogeneidad entre sí, con valores bastante próximos, en especial, las muestras al 10%, 15% y 25%. Todas las muestras se sitúan dentro del cuadrante rojo amarillo, pudiendo hablarse de tonos anaranjados, más próximos al eje amarillo que al rojo, pero menos que las muestras crudas, con valores de longitud de onda muy próximos entre sí (entre 582,5 nm de las muestras al 50% y 583,9 nm de las mues-

tras al 10%). Al igual que en estado crudo, a 800ºC las diferentes muestras poseen un tono similar, pero con diferencias de saturación dentro de una inclinación general a la subsaturación (algo menos que las muestras crudas), manteniendo la tendencia de que a mayor porcentaje de caolín en la muestra se da menor saturación. Todas las muestras poseen buena luminosidad (por encima de 54 y hasta 68,7), pero menor que las muestras crudas, conservando la tendencia de mayor luminosidad a mayor porcentaje de caolín. Los valores de reflectancia, próximos a los de las pastas crudas, son progresivamente más elevados cuanto mayor es la proporción de caolín de la muestra.

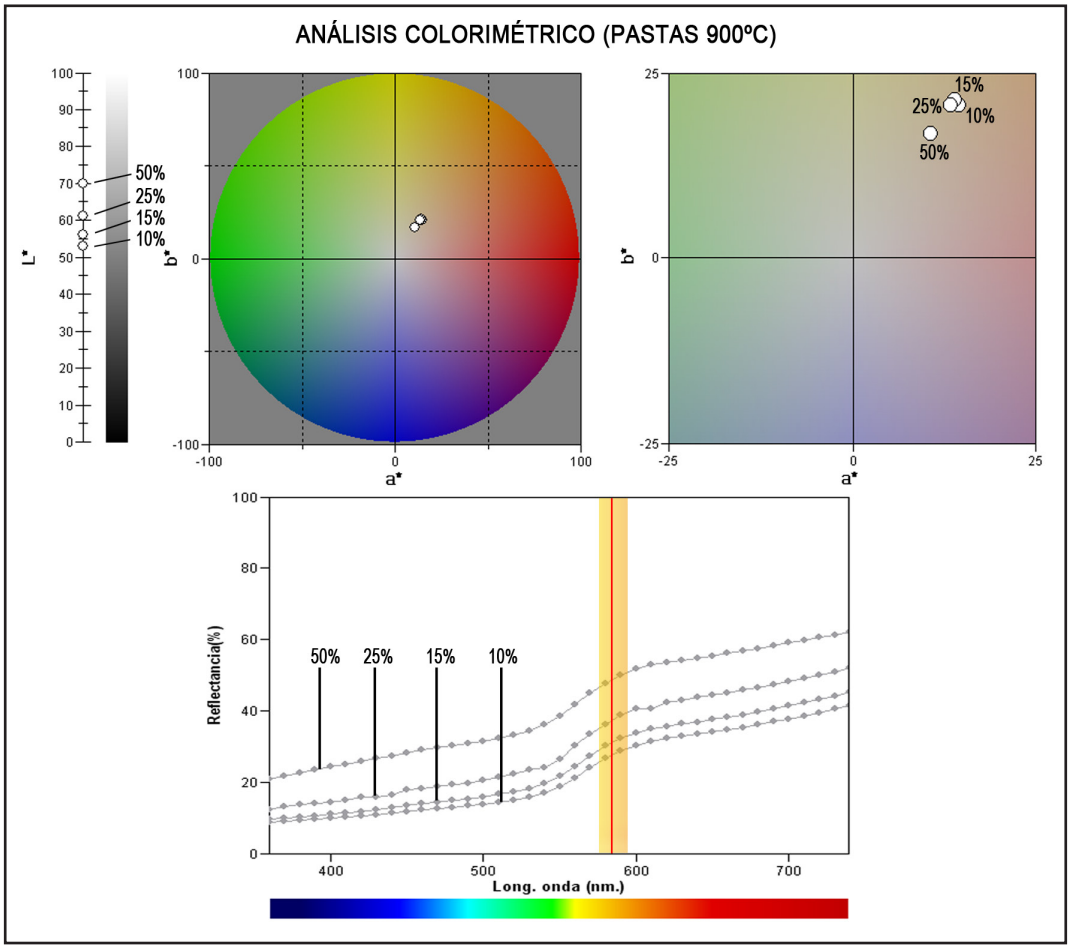


Figura 12.3. Representación colorimétrica de los valores medios de las pastas PAN (10%, 15%, 25% y 50%) a 900ºC. La barra escalada de 0 a 100 situada arriba a la izquierda (L*) indica el porcentaje de iluminación de las diferentes muestras. El gráfico superior coloreado (y su inset, a la derecha) es el concerniente a croma y tono. El gráfico inferior muestra la reflectancia (%) frente a la longitud de onda dominante, donde la barra anaranjada se corresponde con el espectro de longitud de onda dominante que poseen todas pastas PAN a todas las temperaturas, y la línea roja señala la longitud de onda dominante de las pastas a 900ºC.

Las muestras al 10%, 15% y 25% horneadas a 900ºC (figura 12.3) muestran gran homogeneidad general de color, mientras que las muestras al 50% sostienen unos parámetros ligeramente diferentes. Todas las mues-

tras se sitúan dentro del cuadrante rojo amarillo (en posiciones cercanas a las pastas cocidas a 800ºC), más próximas al eje amarillo aunque cercanas a la división por la mitad exacta de ambos ejes (un hipotético naranja puro), con valores de longitud de onda muy próximos entre sí (entre 582,3 nm de las muestras al 50% y 584,4 nm de las muestras al 10%). Todas presentan un tono similar (quizá las muestras al 10% tiendan mínimamente más hacia el rojizo), muy cercano al de las pastas sometidas a 800ºC. Los valores de saturación también son muy próximos a los obtenidos por las pastas a 800ºC (cierta tendencia a la subsaturación), aunque aquí las muestras ligeramente más saturadas son las de 15% (con valores muy próximos a las de 10%) y las menos saturadas son las muestras al 50%. De igual manera, los valores de luminosidad (entre 53 y 70) y de reflectancia son análogos a los de las muestras a 800ºC, persistiendo la tendencia de mayor luminosidad y reflectancia cuanto mayor es la proporción de caolín de la muestra.

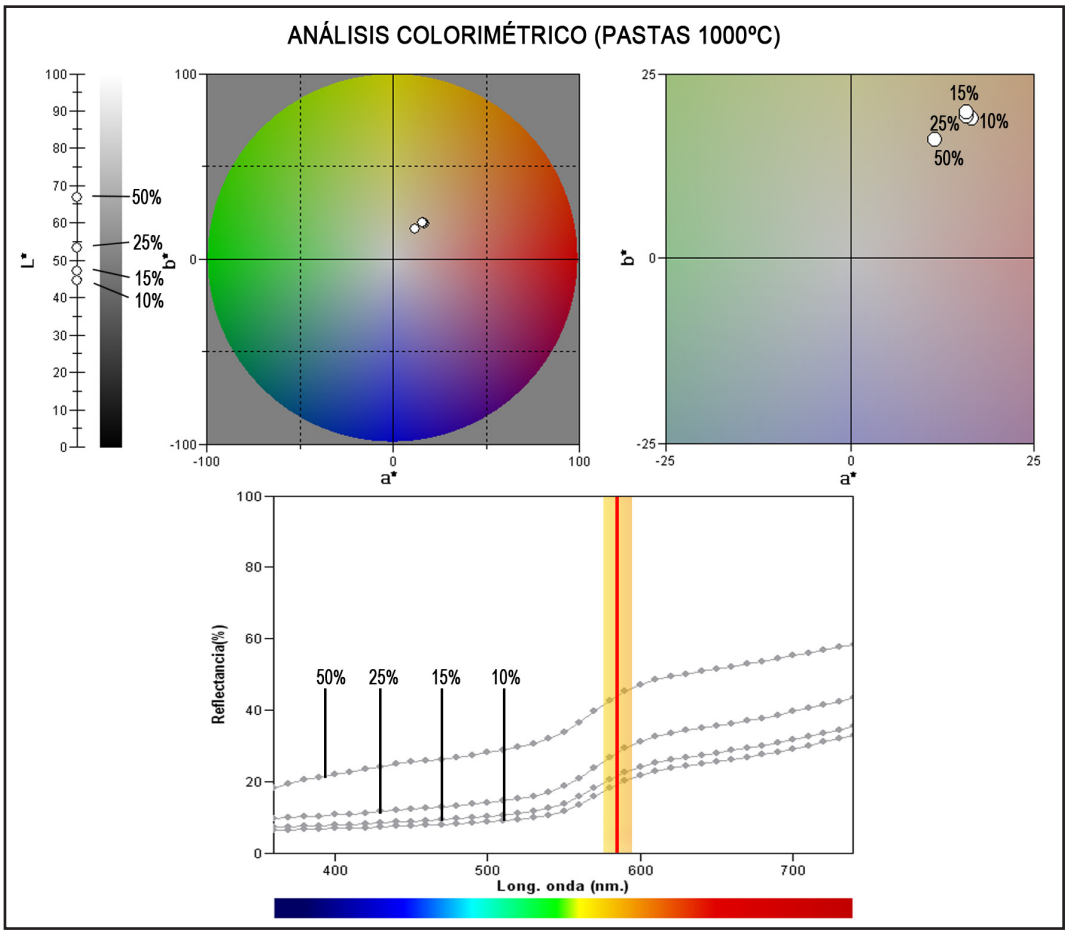


Figura 12.4. Representación colorimétrica de los valores medios de las pastas PAN (10%, 15%, 25% y 50%) a 1000ºC. La barra escalada de 0 a 100 situada arriba a la izquierda (L*) indica el porcentaje de iluminación de las diferentes muestras. El gráfico superior coloreado (y su inset, a la derecha) es el concerniente a croma y tono. El gráfico inferior muestra la reflectancia (%) frente a la longitud de onda dominante, donde la barra anaranjada se corresponde con el espectro de longitud de onda dominante que poseen todas pastas PAN a todas las temperaturas, y la línea roja señala la longitud de onda dominante de las pastas a 1000ºC.

A 1000ºC, las muestras (figura 12.4) presentan unos valores generales homogéneos, en especial las muestras al 10%, 15% y 25%, manteniendo la tendencia de las muestras anteriores, pudiendo situarse todas dentro del cuadrante rojo amarillo, más cercanas al eje amarillo que al rojo, pero aún más próximas hacia un naranja puro que las anteriores, situándose cerca de la división exacta de ambos ejes. En este caso se puede hablar propiamente de tonos anaranjados. Los valores de longitud de onda también son muy cercanos (entre 583,7 nm de las muestras al 50% y 587,8 nm de las muestras al 10%), aunque se amplía el rango algo más que las muestras anteriores. En este caso, dentro de la homogeneidad general, hay una ligera mayor diferencia tonal, aproximándose hacia tonos más rojizos las muestras al 10% y hacia los amarillentos las muestras al 50%, quedando entre ambas las muestras al 15% y al 25%. Los valores de saturación son prácticamente análogos a las de las muestras a 800ºC y 900ºC (mayor saturación en las muestras al 15%, 10% y 25% con respecto a las de 50%), si bien se produce un ligero descenso general en cuanto a luminosidad. Las muestras al 10% y al 15%, con menos porcentaje de caolín, obtienen valores por debajo de 50 (44,4 y 47,1 respectivamente), mientras que las muestras al 25% y al 50% lo superan (53,3 y 66,8 respectivamente). Los valores de reflectancia mantienen la tendencia de mayor reflectancia cuanto mayor es la proporción de caolín de la muestra, pero son ligeramente más bajos.

Las muestras horneadas a 1100ºC (figura 12.5) presentan unos valores generales bastante homogéneos (las muestras al 10% y al 15% obtienen unos valores prácticamente análogos en los diferentes aspectos colorimétricos, lo cual es lógico debido a que la diferencia de caolín entre una y otra es de sólo un 5%), aunque se producen algunas diferencias con las muestras anteriores. Todas las muestras son anaranjadas, situándose dentro del cuadrante rojo amarillo, muy próximas a la división exacta del eje (naranja puro), aunque en este caso las muestras al 10%, 15% y 25% se sitúan ligeramente más próximas al eje rojo y las muestras al 50% más próximas al eje amarillo. Se deduce que en este aspecto influye de nuevo el mayor o menor porcentaje de caolín de las muestras. En todo caso todas las muestras sufren un ligero viraje hacia tonos más rojizos que las muestras sometidas a 1000ºC. Los valores de longitud de onda también son cercanos (entre 587,7 nm de las muestras al 50% y 592,7 nm de las muestras al 10%), y el intervalo de longitud de onda comienza prácticamente donde termina el de las muestras a 1000ºC. Con respecto a las muestras anteriores, se produce un ligero descenso general de la saturación, y se invierte aquí la tendencia, resultando las muestras al 50% las más saturadas y las muestras al 10% y al 15% las menos saturadas, dentro de la homogeneidad imperante. También se produce un descenso general de la

luminosidad, manteniéndose por encima de 50 únicamente las muestras al 50% (52). El resto se sitúa por debajo de 40 con valores muy similares (35,8 las muestras al 10%, 36,3 las muestras al 15% y 38,6 las muestras al 25%). Se puede hablar por tanto de luminosidad media-baja. Los valores de reflectancia también sufren un descenso generalizado, manteniendo la tendencia de mayor reflectancia cuanto mayor es la proporción de caolín, pero aproximándose bastante entre sí los valores de las muestras al 10%, 15% y 25%.

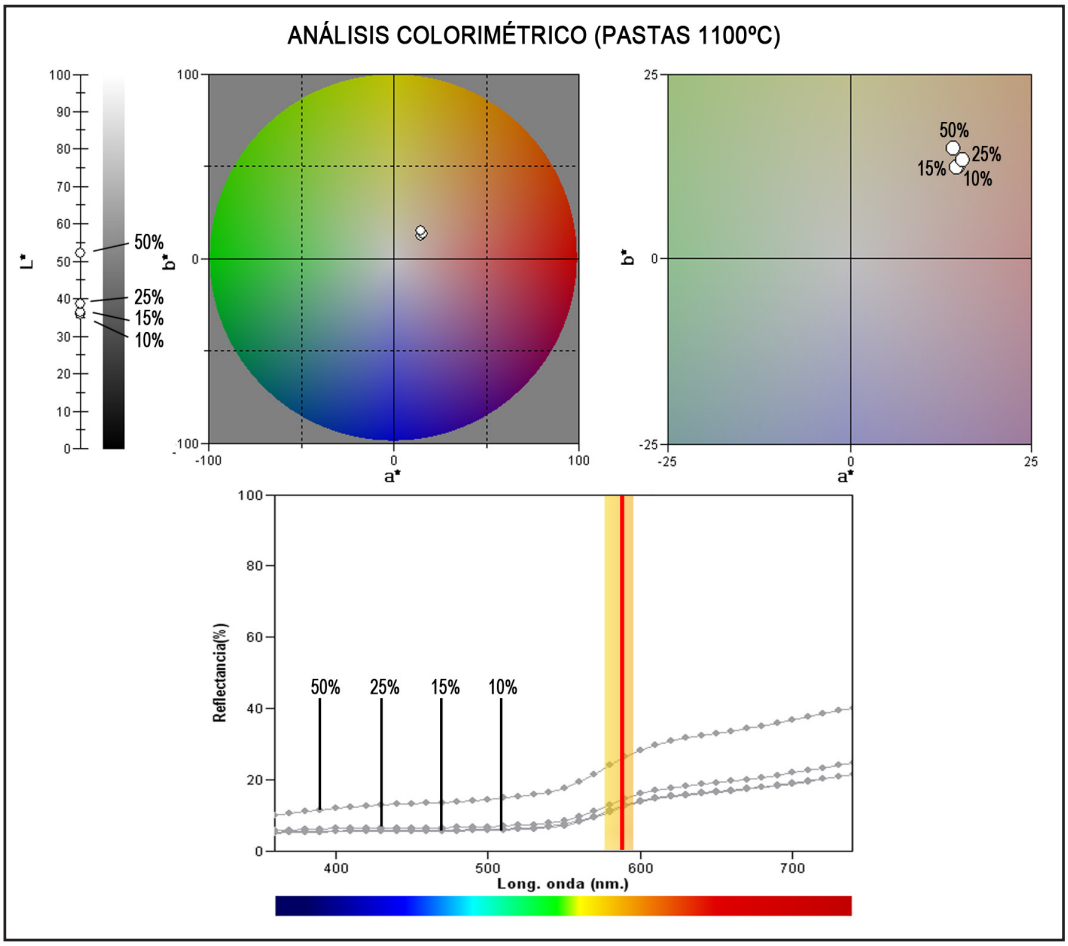


Figura 12.5. Representación colorimétrica de los valores medios de las pastas PAN (10%, 15%, 25% y 50%) a 1100ºC. La barra escalada de 0 a 100 situada arriba a la izquierda (L*) indica el porcentaje de iluminación de las diferentes muestras. El gráfico superior coloreado (y su inset, a la derecha) es el concerniente a croma y tono. El gráfico inferior muestra la reflectancia (%) frente a la longitud de onda dominante, donde la barra anaranjada se corresponde con el espectro de longitud de onda dominante que poseen todas pastas PAN a todas las temperaturas, y la línea roja señala la longitud de onda dominante de las pastas a 1100ºC.

Las muestras sometidas a 1200ºC (figura 12.6), mantienen la tónica anterior de homogeneidad colorimétrica general, coincidiendo con las muestras sometidas a 1100ºC en el hecho de que las muestras al 10% y al 15% obtienen valores muy cercanos en casi todos los parámetros. Todas las muestras se sitúan dentro del cuadrante rojo-amarillo, muy próximas

a la división exacta del eje (naranja puro), repitiendo la situación de las probetas a 1100ºC, es decir, las muestras al 10%, 15% y 25% se sitúan ligeramente más próximas al eje rojo y las muestras al 50% más tendentes al eje amarillo. Los valores de longitud de onda siguen siendo próximos entre sí, pero abarcan un intervalo, aunque en gran parte coincidente con las muestras sometidas a 1100ºC, ligeramente mayor (entre 584,4 nm de las muestras al 50% y 591,9 nm de las muestras al 10%).

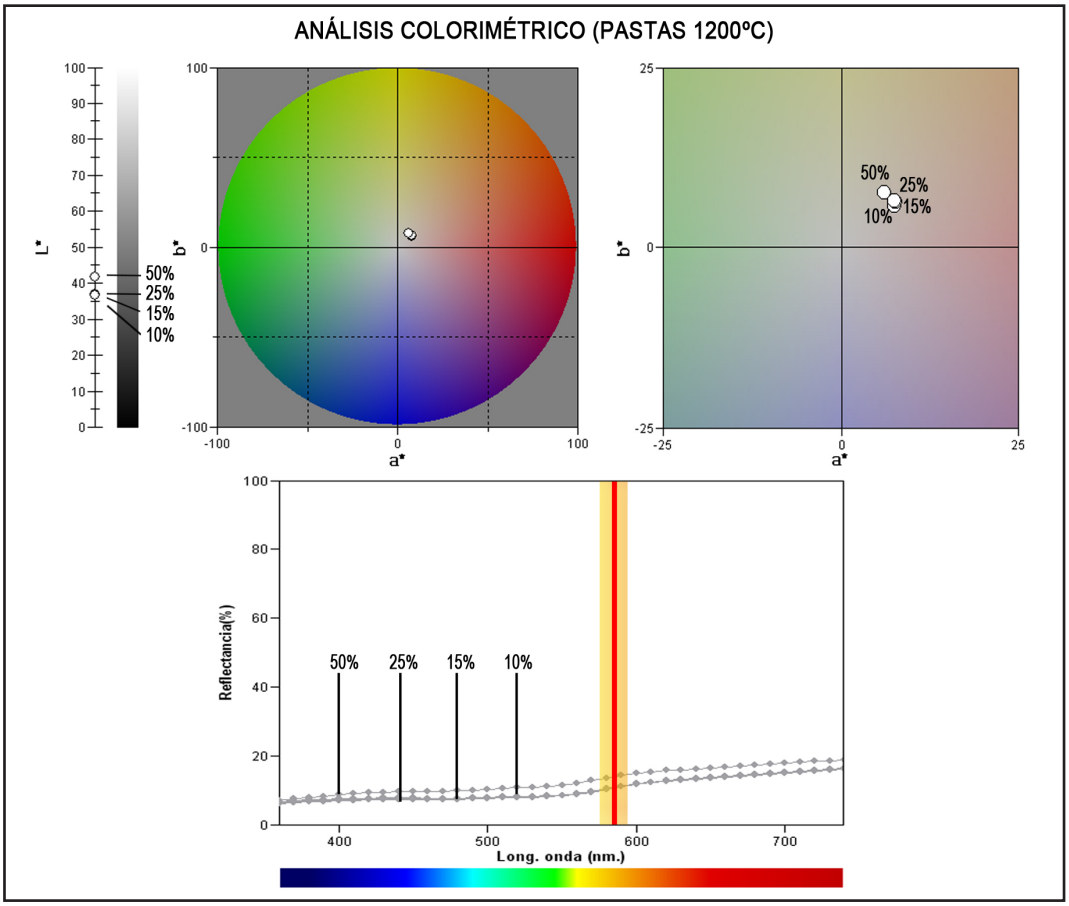


Figura 12.6. Representación colorimétrica de los valores medios de las pastas PAN (10%, 15%, 25% y 50%) a 1200ºC. La barra escalada de 0 a 100 situada arriba a la izquierda (L*) indica el porcentaje de iluminación de las diferentes muestras. El gráfico superior coloreado (y su inset, a la derecha) es el concerniente a croma y tono. El gráfico inferior muestra la reflectancia (%) frente a la longitud de onda dominante, donde la barra anaranjada se corresponde con el espectro de longitud de onda dominante que poseen todas pastas PAN a todas las temperaturas, y la línea roja señala la longitud de onda dominante de las pastas a 1200ºC.

Las diferencias más notables se establecen en cuanto a saturación y luminosidad. Respecto a la saturación, se produce un descenso generalizado de las muestras. Junto con las muestras a 1250ºC, son las más subsaturadas, sin apenas diferencias significativas entre ellas. En cuanto a la luminosidad, se producen diferencias con respecto a las muestras horneadas a 1100ºC: las muestras al 10% y al 15% aumentan mínimamente su luminosidad (son valores muy próximos: 36,9 de 10% y 15% a 1200ºC frente

a 35,8 de 10% y 36,3 de 15% a 1100ºC), mientras que las muestras al 25% y 50% descienden su luminosidad, en especial esta última (41,7 a 1200ºC frente a 52 a 1100ºC). Se trata por tanto de muestras con una luminosidad media-baja. Con referencia a la reflectancia, las pastas al 10%, 15%, y 25% mantienen una curva cercana a las pastas sometidas a 1100ºC, con valores análogos entre sí, produciéndose un descenso importante de las muestras al 50%, aproximándose bastante al resto de pastas.

A 1250ºC (figura 12.7), se produce un moderado incremento de la heterogeneidad tonal. Encontrándose todas las muestras dentro del cuadrante rojo-amarillo (tonos anaranjados), se produce un ligero viraje hacia el amarillo con respecto a las muestras a 1200ºC, en especial las muestras al 25% y 50%. Las muestras al 10% y al 15% mantienen valores tonales análogos entre sí, situándose en la intersección exacta de los ejes rojo y amarillo (cercana al naranja).

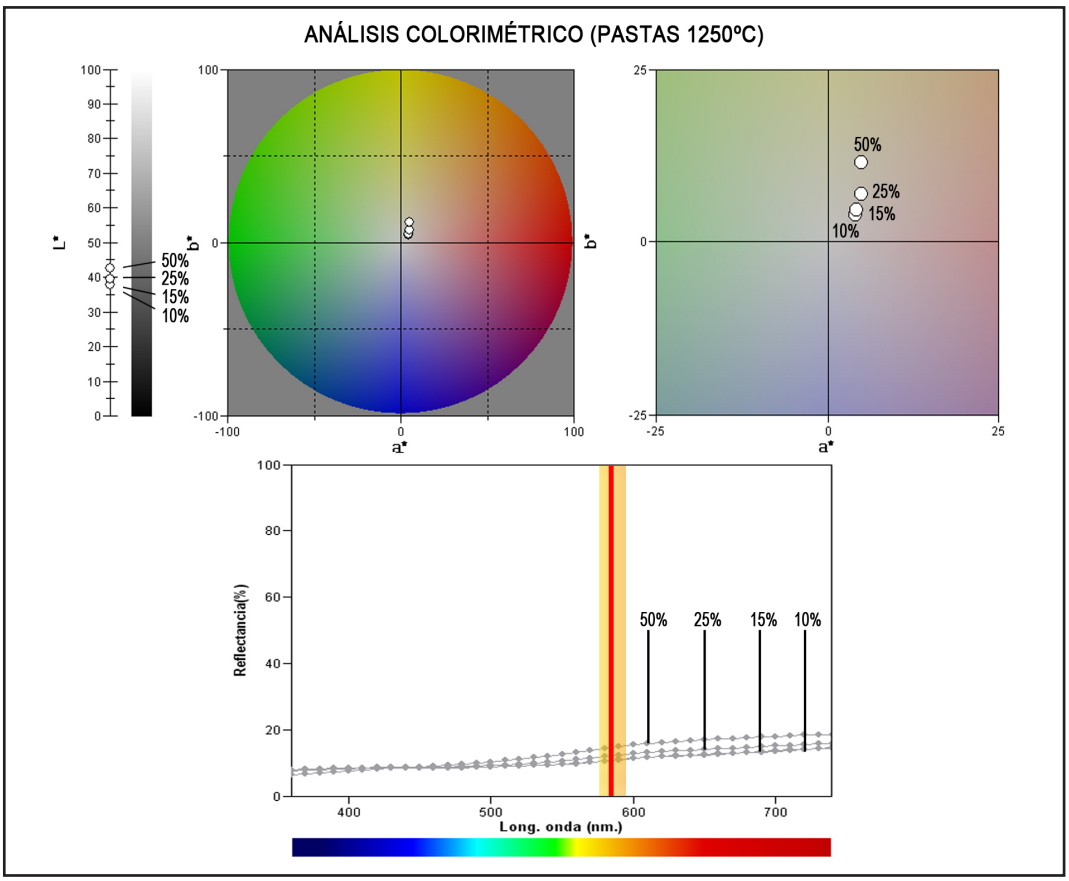


Figura 12.7. Representación colorimétrica de los valores medios de las pastas PAN (10%, 15%, 25% y 50%) a 1250ºC. La barra escalada de 0 a 100 situada arriba a la izquierda (L*) indica el porcentaje de iluminación de las diferentes muestras. El gráfico superior coloreado (y su inset, a la derecha) es el concerniente a croma y tono. El gráfico inferior muestra la reflectancia (%) frente a la longitud de onda dominante, donde la barra anaranjada se corresponde con el espectro de longitud de onda dominante que poseen todas pastas PAN a todas las temperaturas, y la línea roja señala la longitud de onda dominante de las pastas a 1250ºC.

Descienden también los valores de longitud de onda dominante, situándose entre 578,8 nm de las muestras al 50% y 587,3 nm de las muestras al 10%. Respecto a la saturación, en las muestras al 10%, 15% y 25% se produce un descenso de la misma (obteniendo los valores más bajos de todo el ensayo), pero en las muestras al 50% se produce un ligero repunte, siempre dentro de una tendencia a la subsaturación. A su vez se produce un ligerísimo aumento de la luminosidad en todas las muestras, permaneciendo no obstante por debajo de 43 (luminosidad media-baja), obteniendo valores más elevados las muestras con más porcentaje de caolín (entre 37,8 de las muestras al 10% y 15% y 42,7 de las muestras al 50%), dentro de cierta homogeneidad y proximidad de los valores. La curva de reflectancia de estas muestras se comporta de manera muy similar a las muestras a 1200ºC.

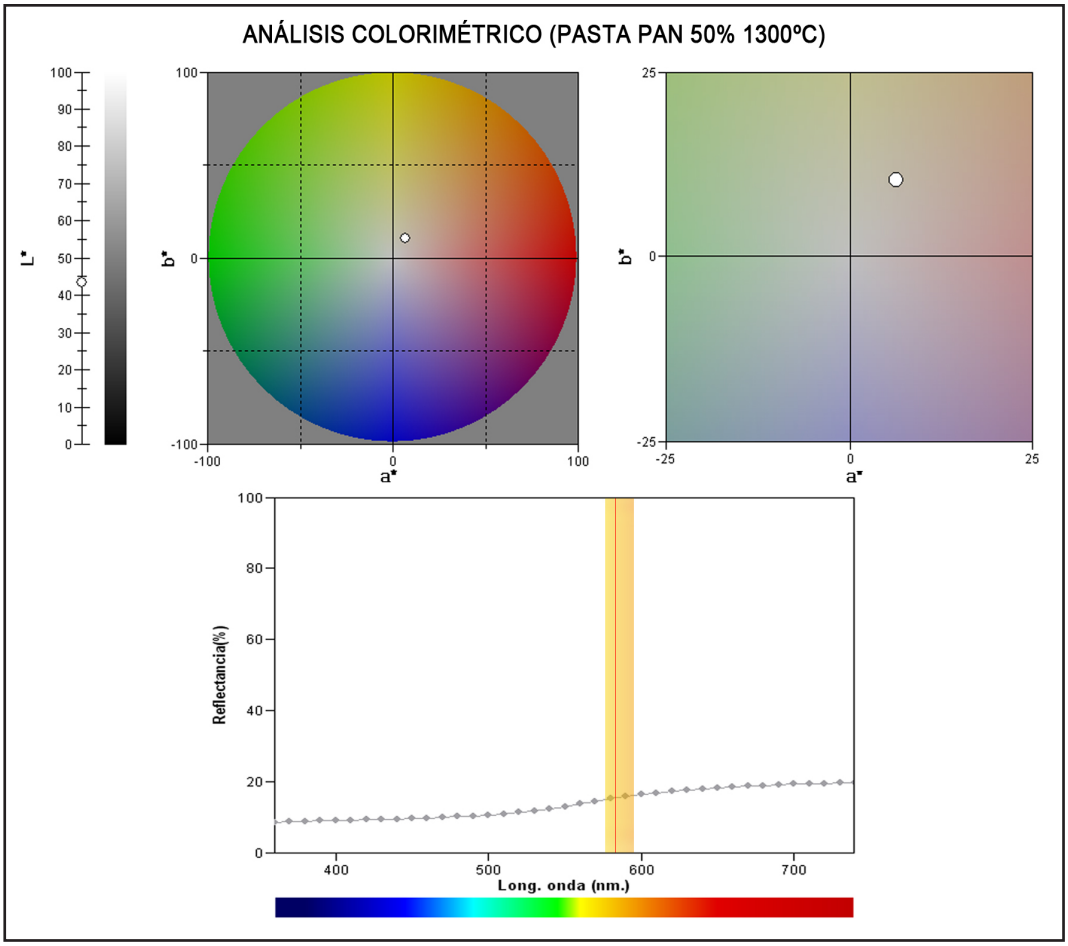


Figura 12.8. Representación colorimétrica de los valores medios de las pastas PAN (10%, 15%, 25% y 50%) a 1300ºC. La barra escalada de 0 a 100 situada arriba a la izquierda (L*) indica el porcentaje de iluminación de las diferentes muestras. El gráfico superior coloreado (y su inset, a la derecha) es el concerniente a croma y tono. El gráfico inferior muestra la reflectancia (%) frente a la longitud de onda dominante, donde la barra anaranjada se corresponde con el espectro de longitud de onda dominante que poseen todas pastas PAN a todas las temperaturas, y la línea roja señala la longitud de onda dominante de las pastas a 1300ºC.

Las muestras al 50% sometidas a 1300ºC (únicas que aguantaron esta temperatura sin fundir, figura 12.8), mantienen unos valores colorimétricos generales muy próximos a las muestras al 50% sometidas a 1250ºC. Se sitúan dentro del cuadrante rojo amatillo, más proximas al eje amarillo que al rojo, pero sí sufren un ligero viraje tonal hacia tonos más rojo anaranjados que las muestras al 50% a 1250ºC, con unos valores de longitud de onda dominante que aumentan ligeramente (581,8 nm a 1300ºC frente a 578,8 nm a 1250ºC). La saturación se mantiene prácticamente igual y la luminosidad sufre un mínimo aumento (43,4 a 1300ºC frente a 42,7 a 1250ºC), manteniendo una luminosidad media-baja. La curva de reflectancia igualmente es prácticamente análoga a las muestras horneadas a 1250ºC.

Para contribuir a la visualización de la evolución del color en las pastas PAN con respecto a la temperatura a la que son sometidas, se incluyen a continuación gráficos de tendencia referentes a longitud de onda dominante (figura 12.9), saturación (figura 12.10) y luminosidad (figura 12.11).

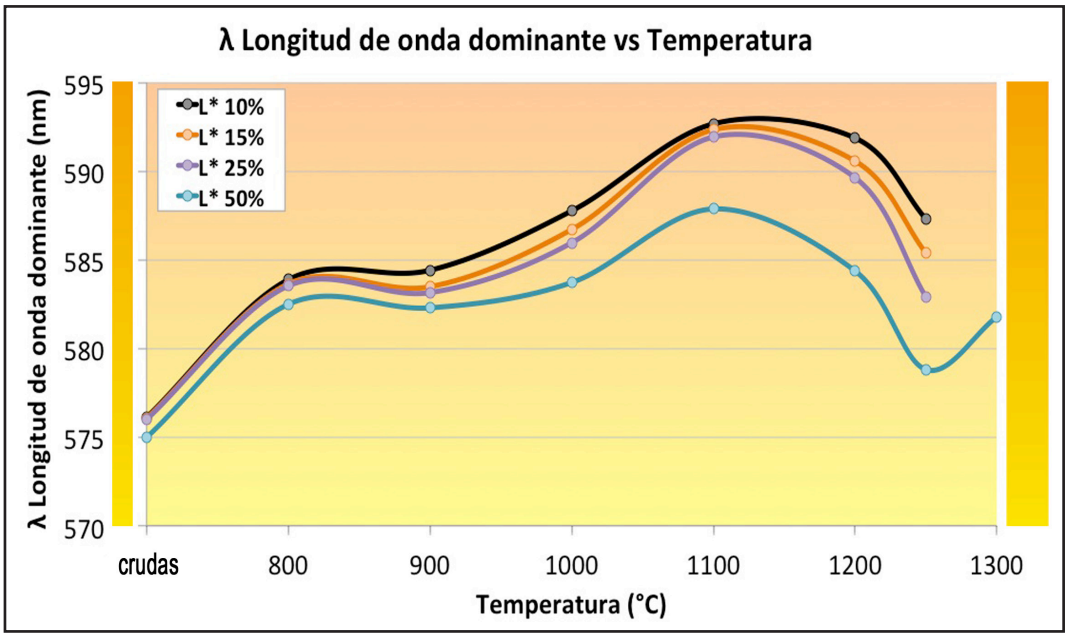


Figura 12.9. Relación entre temperatura de cocción de las pastas y longitud de onda dominante (λ). Existe una ganancia en nm. a medida que se incrementa la temperatura, hasta 1100º C, descenso en 1200 y 1250º C y nuevo incremento en 1300º C (en el caso de la mezcla al 50% de caolín). Las barras de color en los extremos del gráfico son una aproximación al color equivalente a la longitud de onda dominante correspondiente.

En la figura 12.9 se observa que la totalidad de las muestras crudas se ubican prácticamente en los 575 nm. Este valor está relacionado con tonos amarillentos y, a medida que se incrementa la temperatura (desde los 800ºC) todos los valores evolucionan hacia tonos más anaranjados-rojizos (mayor incremento de nm.), con un máximo en los 1100ºC. A partir

de aquí (1200ºC y 1250ºC) todas las mezclas se retraen nuevamente a tonos amarillentos (descenso de nm). Excepcionalmente en la mezcla al 50% a 1300ºC, se produce un nuevo incremento hacia tonos algo más rojizos. Esta evaluación tiene en cuenta exclusivamente el color espectralmente puro que domina, no considerando en absoluto otros parámetros indispensables en la cuantificación del color real tales como croma o saturación y luminosidad. Sólo valorando todos los parámetros puede cuantificarse de forma adecuada el color.

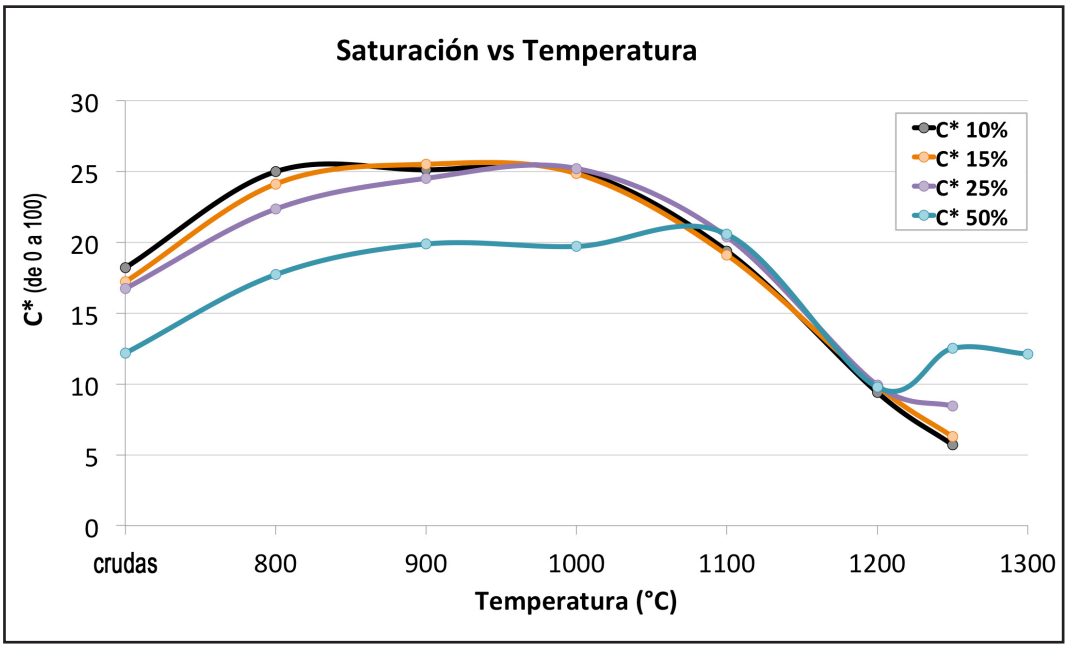


Figura 12.10. Relación entre temperatura de cocción de las pastas PAN y saturación (según módulo del vector a* b*).

Con referencia a la saturación (figura 12.10), dentro de la subsaturación general (los máximos valores rondan los 25 en una escala de 0 a 100), se observa una diferencia notable entre las pastas al 10% 15% y 25% con respecto a la pasta al 50%, con menos saturación, hasta los 1100ºC, temperatura a la que se aproximan los valores. El menor porcentaje de árido PAN en las muestras al 50% reduce los elementos cromóforos del mismo, aumentando por el contrario los elementos blanquecinos que aporta el caolín. A nivel general se produce un incremento importante en su primer horneado a 800ºC con respecto a las muestras crudas, manteniendo unos valores similares hasta los 1000ºC. A partir de 1100ºC se produce un descenso de saturación (salvo las muestras al 50% que aumentan la misma, igualándose a los valores del resto de pastas). Este descenso se ve aumentado en gran medida a los 1200ºC. La saturación a 1250ºC continúa en ligero descenso en las muestras al 10%, 15% y 25%. Sin embargo, en las muestras al 50% se produce cierto repunte, manteniendo unos valores parecidos a 1300ºC.

Respecto a la luminosidad (figura 12.11), el porcentaje de caolín de las mezclas resulta un dato fundamental, obteniendo valores de luminosidad practicamente directamente proporcionales a la mayor o menor proporción de caolín en la pasta. El caolín, de color blanco, aporta luminosidad a la mezcla. A nivel general se produce en todas las pastas un ligero descenso desde su estado crudo a su estado cocido a 800ºC, manteniendo una luminosidad análoga a 900ºC. A 1000ºC comienza un ligero descenso de la luminosidad. En este intervalo desde el estado crudo hasta los 1000ºC, se puede hablar de luminosidad media o media-alta (en algunos casos). El descenso de luminosidad se acentúa a partir de 1100ºC, temperatura en la que las muestras al 10%, 15% y 25%, con proporciones más cercanas de caolín, se aproximan hasta casi igualar sus valores. A 1200ºC, las muestras al 50% pierden en luminosidad mientras que las muestras al 10%, 15% y 25% mantienen unos valores muy parecidos a los anteriores (10% y 15% inician un mínimo ascenso y 25% un mínimo descenso). A 1250ºC, todas las pastas continúan con un ligero repunte que, en el caso de las muestras al 50%, mantienen a 1300ºC.

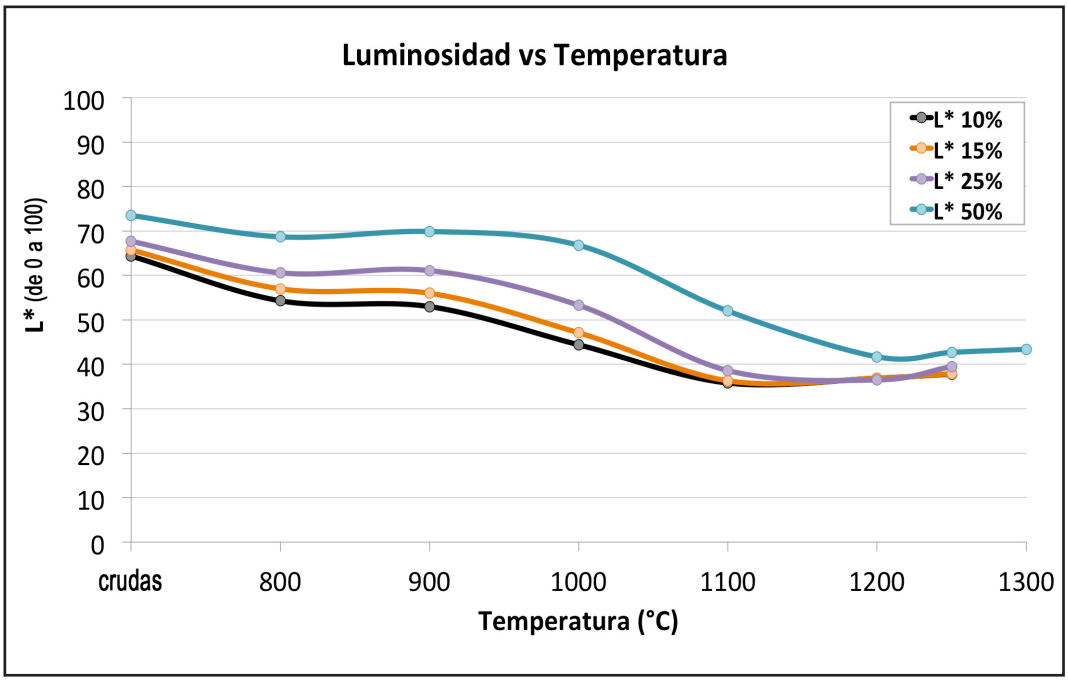


Figura 12.11. Relación entre temperatura de cocción de las pastas PAN y luminosidad (0 = negro; 100 = blanco).

Todas estas variaciones colorimétricas se deben a la interacción de los diferentes componentes de las pastas y sus diferentes respuestas ante la temperatura. Un primer análisis de los elementos y sus asociaciones pone de manifiesto que la coloración de estas mezclas cerámicas procede de los óxidos cromóforos presentes en el árido PAN en un elevado porcentaje, y

en pequeña cantidad en el material aglutinante (caolín). Es en concreto el óxido férrico o trióxido de dihierro, hematita (hierro III), el causante de la pigmentación rojiza-anaranjada de las mezclas. Este óxido está localizado mineralógicamente en clinocloros, si bien, en esta asociación la valencia de oxidación es 2, por lo que su color es negro azulado, gris-pardo y verde negruzco pudiendo estar en forma de wustita. Los procesos de transformación térmica que experimentan las mezclas desde 800ºC, provocan una oxidación y un cambio hacia hierro III, con viraje tonal claramente hacia el rojo u otras mezclas con rojo. El hierro forma excelentes asociaciones con otros elementos presentes en la mezcla, tales como el Ca, Mg o Si, y dentro del rango proporcional (aproximadamente un 6%) se provocan colores rojos y marrones. En la coloración de la pastas cerámicas intervienen también otros factores, tales como la temperatura máxima de horneado que puede soportar el óxido férrico (térmicamente el óxido de hierro III aporta a las mezclas un tono rojo violáceo en 800ºC; rojo violáceo oscuro en 900ºC-1000ºC); de esta forma a partir de 1050-1100ºC, se forma silicato de hierro oscuro. Por otra parte está la composición de la pasta, pues si la alúmina presente en la mezcla supera el triple de la de hierro III, y el óxido de calcio y magnesio suponen más de un 1% de la misma el rojo resultante se torna hacia un color más grisáceo o beige (Norton, 1988; Morales, 2005).

Otro elemento fundamental es el manganeso de la mezcla en forma de pirolusita que actuará tintando la cerámica en función de la atmósfera (oxidante) y la temperatura. Por lo general aporta colores pardo oscuros, hacia negros, asociado al hierro, o púrpuras violáceos con otros compuestos. Es el caso de la asociación existente entre $MnO\text{-}Al_2O_3$, que genera tonos púrpuras-rojizos-violáceos y azulados cuando se presenta la combinación $MnO\text{-}P_2O_5$.

Aparte de lo expuesto hay que valorar la alcalinidad de la mezcla, cuya importancia es evidente con los elementos Ca, Na y K. Además de favorecer la vitrificación de las cerámicas en ciertos rangos térmicos se pueden favorecer virajes hacia verdes y verdes pardos. Por último otros elementos como el Ti, cuya coloración es definidamente blanquecina no hacen más que aclarar, en términos de luminosidad, la mezcla. Igualmente elementos como Si y Al generan blanqueamientos en la mezcla y aumento de luminosidad.

CONCLUSIONES DEL ENSAYO

A modo de resumen, se pueden afirmar varios aspectos. Todas las mezclas se posicionan en el cuadrante amarillo-rojo, con tendencia a la subsaturación y con una luminosidad entre media-baja y media alta, con predominio de luminosidad media. Desde el estado crudo, las mezclas muestran colores muy similares entre sí consistentes en tonos pálidos amarillo-grisáceos con buena luminosidad, superior al 50%. A medida que se someten a incrementos de temperatura (desde los 800º C) se produce un viraje tonal con claro aumento de la componente roja, llegando a un máximo de saturación en la pareja tonal amarilla-roja (coincidiendo con el rango térmico de 900ºC a 1100 ºC). A partir de esta temperatura existe cierta subsaturación, de forma que todas las muestras evolucionan en mayor o menor medida hacia áreas más “neutras” (más próximas a la intersección con los ejes a*-b*) a medida que aumenta la temperatura. Esta observación se produce en términos análogos en el caso de la luminosidad. En todos los casos de muestras crudas hay una mayor luminosidad, que va decreciendo conforme se produce el incremento térmico (transformación en material cerámico) hasta los 1100ºC (casos de 10% y 15%) y 1200ºC (casos de 25% y 50%), temperauras a partir de las cuales se mantiene la luminosidad (con un ligero incremento). Este descenso general en altas temperaturas de la saturación junto con la luminosidad, provoca el cambio de las pastas hacia colores más oscuros, más tendentes al pardo oscuro y al negro, con sus lógicos matices.

Por otra parte, es importante señalar que, pese a no reflejarse en los datos cuantificados colorimétricamente obtenidos en el ensayo, la sensación psicofísica en las muestras a altas temperaturas (1250ºC y 1300ºC) es que esos pardos oscuros viran ligeramente hacia tonos verdosos. Esto puede estar condicionado por las condiciones lumínicas bajo las que se observa, pero esa sensación se ha repetido en un grupo amplio de observadores.

Para finalizar se incluyen una carta de simulación de color con los parámetros L* a* b* (figura 12.12), y un muestrario de color y textura con imagen real (figura 12.13) que facilitan la visualización de la gama de colores de las nuevas pastas cerámicas. Resaltar la variedad cromática obtenida, lo que lo hace objeto interesante de posibles aplicaciones en Restauración de Edificios Históricos a base de ladrillería, diseño industrial de mobiliario urbano, arquitectura, revestimientos y solería o aplicaciones puramente artísticas como la cerámica o la escultura.

	10%	15%	25%	50%
cruda	L*= 64,4 a*= 4,73 b*= 17,58	L*= 65,7 a*= 4,46 b*= 16,62	L*= 67,7 a*= 4,31 b*= 16,17	L*= 73,5 a*= 2,6 b*= 11,91
800ºC	L*= 54,3 a*= 14,01 b*= 20,7	L*= 57 a*= 13,47 b*= 20,01	L*= 60,6 a*= 12,61 b*= 18,45	L*= 68,7 a*= 9,69 b*= 14,83
900ºC	L*= 53 a*= 14,49 b*= 20,52	L*= 56 a*= 13,95 b*= 21,36	L*= 61,1 a*= 13,35 b*= 20,57	L*= 69,9 a*= 10,62 b*= 16,8
1000ºC	L*= 44,4 a*= 16,48 b*= 18,85	L*= 47,1 a*= 15,8 b*= 19,18	L*= 53,3 a*= 15,71 b*= 19,72	L*= 66,8 a*= 11,51 b*= 16
1100ºC	L*= 35,8 a*= 14,89 b*= 12,43	L*= 36,3 a*= 14,6 b*= 12,33	L*= 38,6 a*= 15,4 b*= 13,36	L*= 52 a*= 14,13 b*= 14,95
1200ºC	L*= 36,9 a*= 7,42 b*= 5,76	L*= 36,9 a*= 7,56 b*= 6,3	L*= 36,5 a*= 7,44 b*= 6,54	L*= 41,7 a*= 6,08 b*= 7,65
1250ºC	L*= 37,8 a*= 4,08 b*= 3,99	L*= 37,9 a*= 4,18 b*= 4,69	L*= 39,5 a*= 4,85 b*= 6,89	L*= 42,7 a*= 4,93 b*= 11,49
1300ºC				L*= 43,4 a*= 6,32 b*= 10,33

Figura 12.12. Carta de color simulado a modo de muestrario con los parámetros L*a*b* característicos de cada muestra. Nótese la variedad de colores en función de la temperatura, ampliando las posibilidades cerámicas de este material.

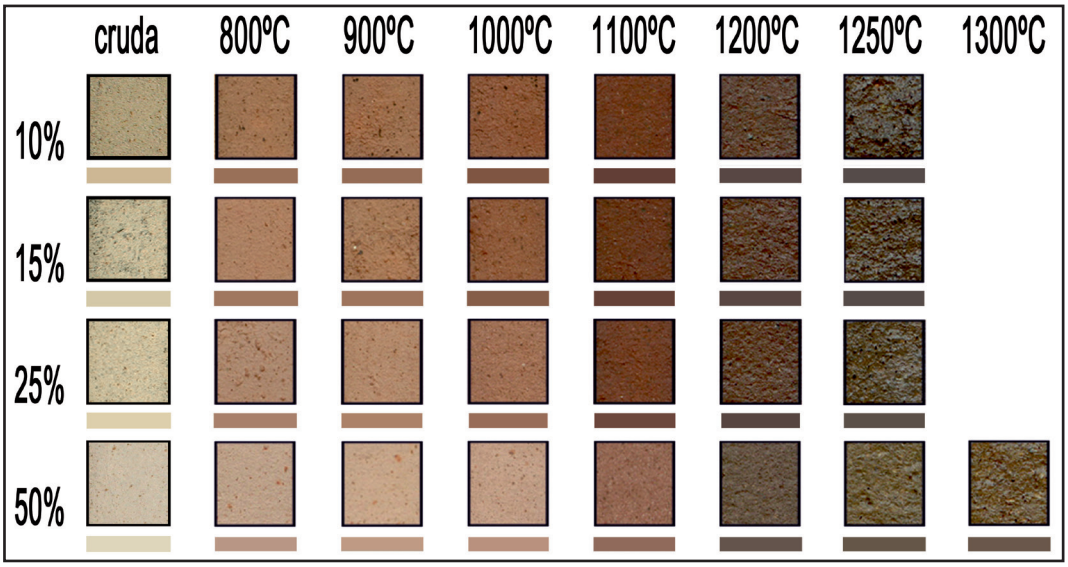


Figura 12.13. Muestrario de textura y color real y simulado de todas las pastas PAN. Nótense los virajes hacia tonos rojizo anaranjados hasta los 1000ºC y 1100ºC y cómo la pérdida de saturación y luminosidad a partir de 1200ºC provocan virajes en la coloración de las cerámicas hacia colores más oscuros, con la consiguiente pérdida de tonos rojo y amarillo.

13

APLICACIONES TÉCNICO-ARTÍSTICAS

13 APLICACIONES TÉCNICO-ARTÍSTICAS

INTRODUCCIÓN

Las aplicaciones técnico-artísticas llevadas a cabo a partir del árido PAN se han desarrollado en diversos frentes, debido a las enormes posibilidades que ofrece este material. Por un lado, se ha procedido a la obtención de réplicas de ladrillo refractario a partir de moldes, para evaluar el comportamiento de las pastas PAN en procesos de moldeo y vaciado. Así también, debido al comportamiento físico de estas productos cerámicos (Montoya et al., 2013 [1]) se han realizado una serie de esculturas utilizando las nuevas pastas, en concreto la mezcla al 50% de caolín, la más plástica de todas y la que permite un mejor modelado.

Por otro lado, se ha empleado la pasta PAN al 25% de caolín como engobe de cubierta de algunas esculturas, generando diversos efectos plásticos y texturales.

Finalmente, aprovechando la capacidad expansiva de este árido (Durán et al., 2013 [1]) se han llevado a cabo una serie de esculturas cerámicas mediante inclusión de trozos de roca sin moler, tal cual provienen de la cantera, en piezas realizadas con diferentes pastas refractarias.

APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA PASTA PAN: EJEMPLO DE LADRILLO TIPO RÚSTICO

Una de las aplicaciones principales que pueden tener estas pastas, además de las encuadradas en la cerámica artística, es la de ladrillo de restauración o ladrillo tipo rústico, tanto en empleo estructural en edificios como en decoración (chimeneas, molduras, ladrillo visto, etc.). Este tipo de ladrillos macizos suelen fabricarse actualmente mediante proceso de moldes o encofrados. Con el objetivo de evaluar el comportamiento de las pastas PAN en procesos de vaciado de este tipo se ha fabricado un ladrillo macizo de 22 x 11 x 4 cm (figura 13.1) a partir de un molde de escayola realizado a un ladrillo refractario industrial. Para ello se ha utilizado la pasta PAN al 25% (mezclada al 20% de agua) y la técnica empleada para el llenado del molde ha sido la clásica de “apretón”. Tras esperar unos 15-20 minutos, el ladrillo ha sido perfectamente extraído del molde, sin ningún tipo de deformación o rotura.

Tras ello el ladrillo ha sido cocido a 1100ºC (figura 13.2), temperatura a la que esta pasta empieza a desarrollar resistencias altas, habiendo medido sus lados antes y después de la cocción.

Figura 13.1. Proceso de realización de ladrillo macizo con pasta PAN al 25% a partir de molde de escayola mediante técnica de “apretón”.

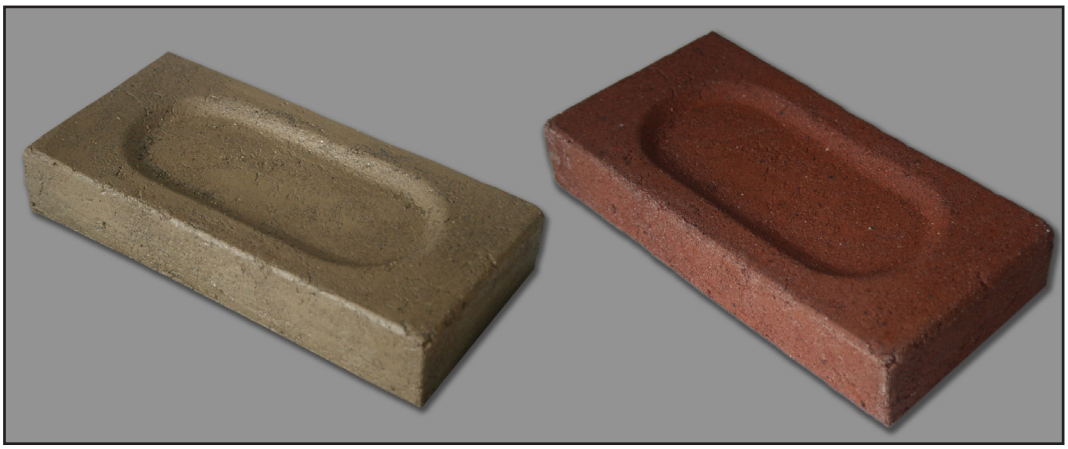


Figura 13.2. Ladrillo crudo (izda.) y tras su cocción a 1100ºC (dcha.)

Posteriormente el ladrillo ha sido cortado por la mitad con una máquina de corte de piedra con disco de diamante perteneciente al Departamento de Escultura de la Universidad de Granada, para evaluar la compacidad interna y someter una de las mitades a 1200ºC. El comportamiento del ladrillo frente al corte ha sido inmejorable, sin desprendimiento adicional de material ni resquebrajamiento alguno. Como se observa en la figura 13.3, la compactación del ladrillo en la sección del corte es muy buena, sin grandes poros ni irregularidades.

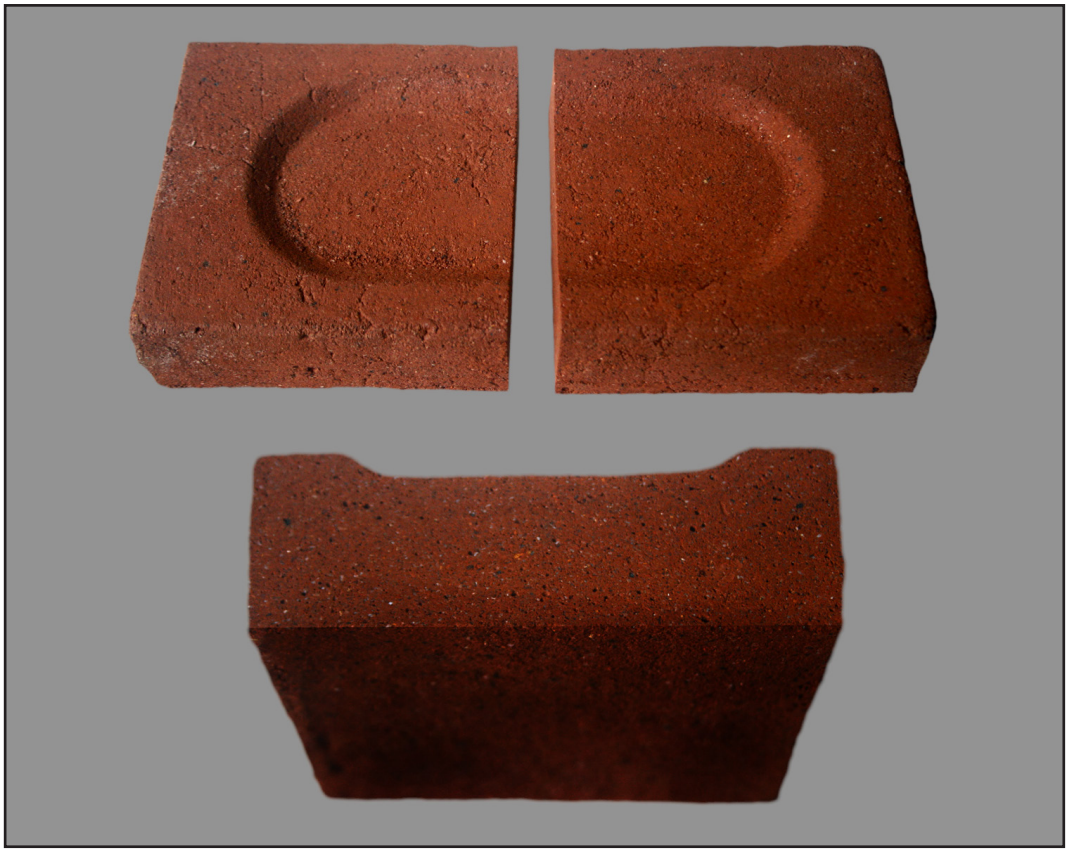


Figura 13.3. Corte del ladrillo en 2 mitades e imagen de la sección. Nótese la buena compactación sin grandes irregularidades ni bolsas de aire.

Tras ello una de las mitades se ha horneado a 1200ºC (figura 13.4), midiendo también sus lados para evaluar su contracción/expansión.

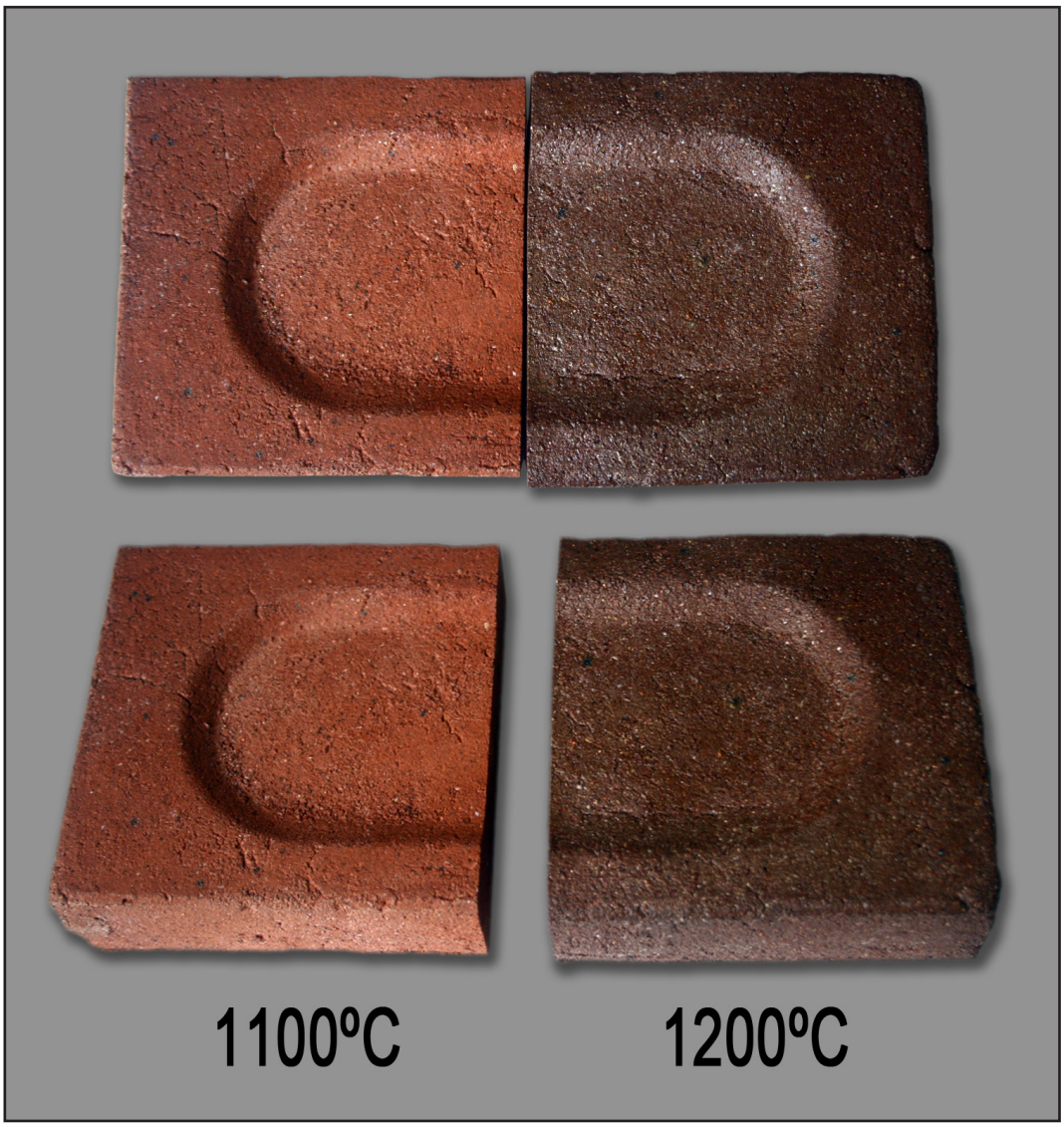


Figura 13.4. Ladrillo horneado a 1100ºC y a 1200ºC. Nótese la diferencia de tamaño entre las 2 mitades; mientras que a 1100ºC contrae linealmente un 2,2%, a 1200ºC expande un 1, 43%.

Con respecto a la contracción/expansión lineal del ladrillo, tanto a 1100ºC como a 1200ºC la respuesta ha sido la esperada, análoga a la obtenida en las probetas de ensayo. A 1100ºC el ladrillo presenta una contracción lineal de 2,2% frente al 2,17% del valor medio en las probetas. A 1200ºC, el ladrillo sufre una expansión lineal de 1,43% , muy cercana a la obtenida por las probetas (1,26%). Esto pone de manifiesto la gran estabilidad de las pastas en cuanto al factor de repetitibilidad.

Así también, ambas mitades han sido medidas mediante análisis de pulsos ultrasónicos en todos sus lados, obteniendo unos resultados que refuerzan la estabilidad de la pasta teniendo en cuenta su factor de repetiti-

bilidad: a 1100ºC el ladrillo obtiene un valor medio de 3178 m/s frente a los 3040 m/s del valor medio de las probetas de ensayo. A 1200ºC, el ladrillo obtiene un valor medio de 3657,5 m/s frente a los 3665 m/s del valor medio de las probetas. Ambos resultados se engloban por tanto dentro de lo esperado, con valores muy próximos a los obtenidos por las muestras de ensayo.

El óptimo comportamiento del ladrillo en este proceso de vaciado, así como los datos obtenidos que coinciden con los alcanzados por las probetas de ensayo en los análisis experimentales, sumado a la positiva valoración en lo que al color se refiere, permiten estimar, a modo de conclusión parcial, el amplio recorrido que pueden tener estas pastas en esta aplicación concreta. La fabricación de ladrillos tipo rústico (u otros que deben experimentarse) a partir de estas pastas abren una importante vía de investigación aunando el carácter artístico o decorativo de estas pastas con los procesos puramente industriales, sin olvidar la característica fundamental de estas pastas, es decir, su altísimo contenido en material reciclado, con los beneficios medioambientales que esto genera.

APLICACIONES ARTÍSTICAS DE LA PASTA PAN: EMPLEO EN ESCULTURA CERÁMICA

Para evaluar el comportamiento de las pastas PAN en procesos escultóricos de modelado, se han realizado una serie de esculturas de pequeño formato. Se ha decidido utilizar la pasta PAN al 50%, la más plástica de todas, tras una pruebas iniciales donde las pastas al 10%, 15% y 25% resultaron poco aptas para modelado por su escasa plasticidad, en especial las pastas al 10% y 15%. Si bien la pasta al 25% ha funcionado muy bien en procesos de vaciado mediante técnica de apretón, y puede ser modelada, éste proceso se realiza con cierta dificultad, resultando más complicado construir volúmenes mediante adición de material y produciéndose algunas resquebrajaduras típicas de la escasa plasticidad.

Se han realizado un total de 5 esculturas con esta pasta. Se ha optado por la temática de la cabeza por ser una forma sencilla pero que a la vez admite trabajar bastantes detalles mediante las diversas expresiones, algo fundamental a evaluar en una pasta para escultura cerámica.

Inicialmente se modelaron 2 esculturas de entre 10 y 15 cm (figuras 13.5 a 13.8). La primera de estas piezas ha sido horneada a todos los rangos desde los 800ºC hasta los 1300ºC, fotografiada en cada intervalo entre cocción y cocción. Con la segunda escultura se ha procedido de igual manera con la salvedad de que, con el objetivo de establecer una comparación visual entre las 2 piezas finalizado el proceso de horneado, la temperatura máxima a la que se ha sometido ha sido 1200ºC.

Para la realización de estas piezas se ha empleado la técnica de construcción en hueco. Sobre una bola de papel no muy apretada, se ha abrazado alrededor una plancha de pasta y se ha conformado el volumen general. A continuación se han ido añadiendo y modelando los detalles.

El comportamiento de estas pastas durante el proceso de modelado ha sido bastante bueno, con una plasticidad aceptable, trabajándose de manera similar a algunas pastas refractarias de chamota fina. Si bien se debe tener la precaución de no adicionar mediante pulverizado demasiada agua sobre la pieza durante el proceso de modelado, pues estas pastas absorben el agua con bastante rapidez y un exceso de la misma puede provocar cierta tendencia al descuelgue y al achatamiento debido a su propio peso. Controlando la cantidad de agua se minimiza en gran parte esta tendencia. Además, la cohesión de la pasta es bastante buena y permite ejecutar pequeños detalles como ojos, nariz y boca con bastante facilidad y precisión. Así también, una vez que la pasta está en estado de “cuero” (lo suficientemente seca como para no deformarse, pero con cierto grado de humedad) permite, como sucede con otras pastas comerciales, un trabajo más minucioso de ciertos detalles tales como líneas, esgrafiados, texturas e incisiones, posibilitando a su vez sin problema alguno, en caso necesario, cierto tallado sustractivo mediante un ahuecador, cuchillo, gubia u otro utensilio adecuado. En un nivel más personal, las sensaciones durante el proceso del modelado han sido muy positivas, debido a que el comportamiento de la pasta PAN ha sido muy adecuado en todos los estados del proceso, desde la conformación del volumen al tratamiento de los detalles.

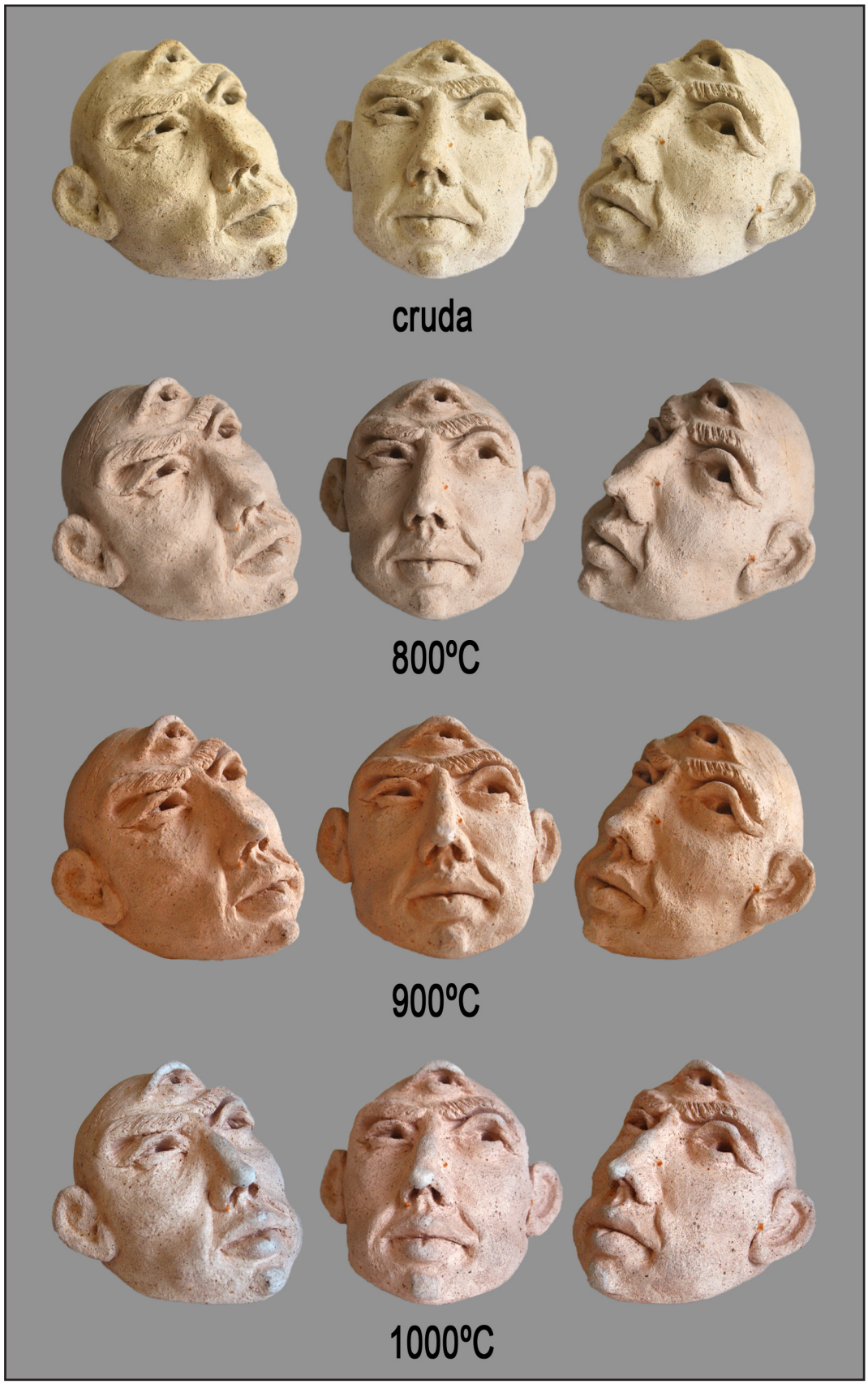


Figura 13.5. Primera escultura realizada en pasta PAN al 50%, desde su estado crudo hasta los 1000ºC. Realizada por Montoya Herrera. Colores rojizo-anaranjados mate (800ºC-1000ºC), próximos a tonos clásicos de pastas de terracota.

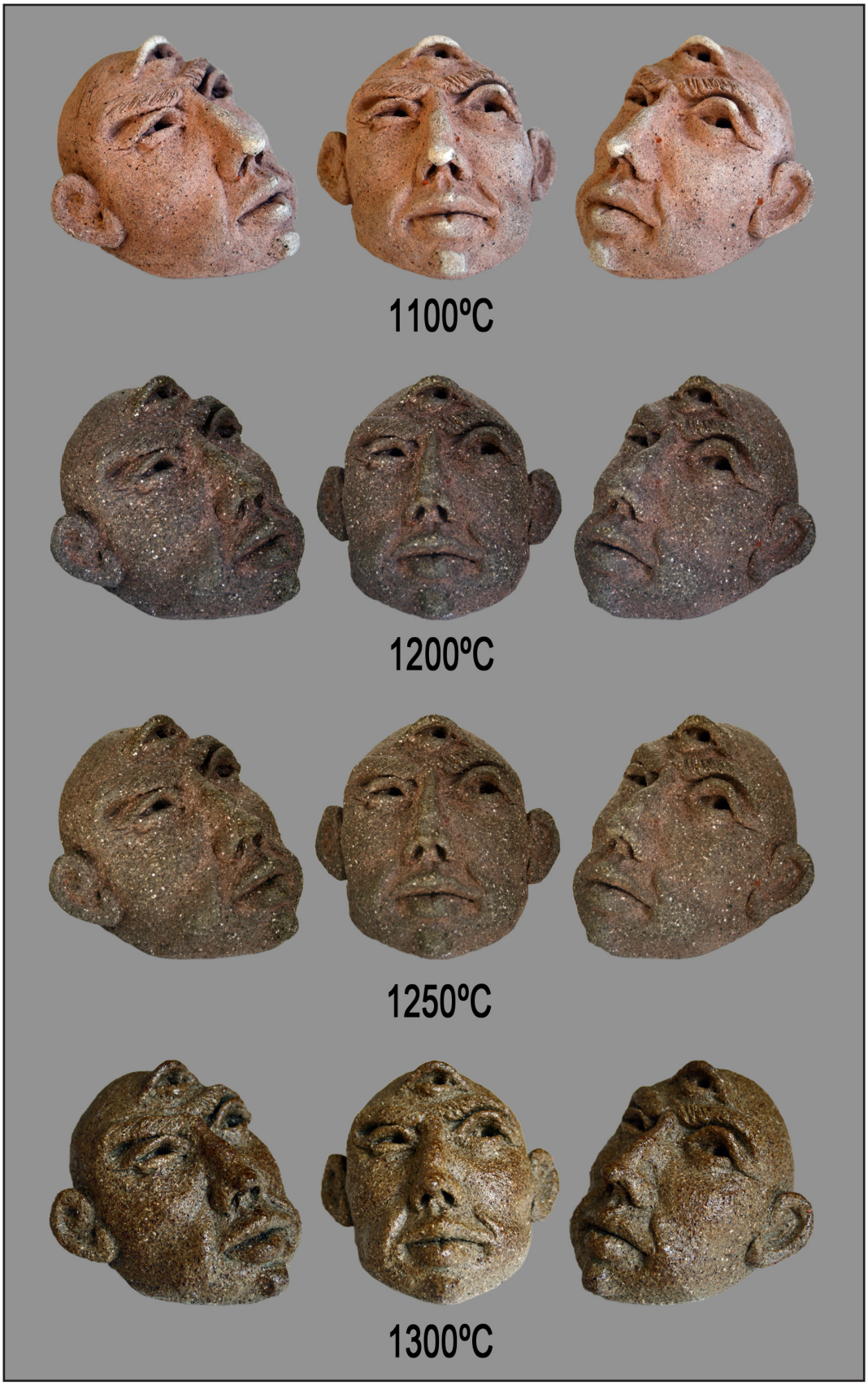


Figura 13.6. Primera escultura realizada en pasta PAN al 50%, desde los 1100ºC hasta los 1300ºC. Realizada por Montoya Herrera. Nótese el aumento de vitrificación en la superficie a partir de 1200ºC, así como su progresivo viraje tonal hacia pardos-verdosos.

Figura 13.7. Segunda escultura realizada en pasta PAN al 50%, desde su estado crudo hasta los 900ºC. Realizada por Montoya Herrera. Colores rojizo-anaranjados mate, próximos a tonos clásicos de pastas de terracota.

Figura 13.8. Segunda escultura realizada en pasta PAN al 50%, desde los 1000ºC hasta los 1200ºC. Realizada por Montoya Herrera. Nótese el aumento de vitrificación en la superficie a 1200ºC, así como su progresivo viraje tonal hacia pardos oscuros.

Por otro lado, se realizó una tercera escultura (figura 13.9) con el objetivo de hornearla a 1250ºC, temperatura intermedia entre las dos anteriores, y tener una pieza definitiva en cada uno de los rangos de alta temperatura.

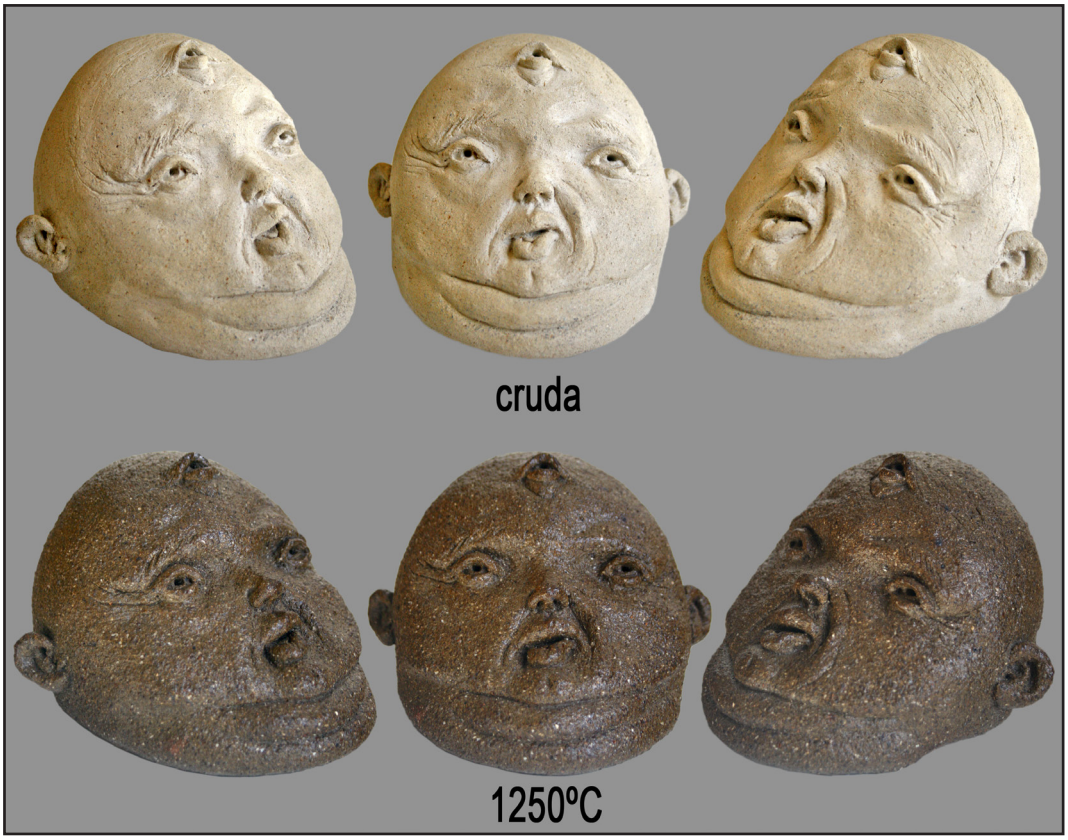


Figura 13.9. Tercera escultura realizada en pasta PAN al 50%, en estado crudo y a 1250ºC. Realizada por Montoya Herrera. Nótese el aspecto vitrificado de la pieza horneada a 1250ºC, con un brillo superficial natural parecido al de algunas pastas de gres o ferrogres.

En cuanto al color superficial de las esculturas, se deben señalar los cambios producidos en función de la temperatura, tanto a nivel de tono como de brillo/mate. De tono beige verdoso en estado crudo, alcanza entre los 800ºC-1100ºC tonos más o menos rojizos (más claros cuanto menor es la temperatura), mates, próximos a pastas porosas clásicas de terracota, debido al contenido de óxido de hierro del árido (en torno al 5,6%). No obstante se obtiene un color más homogéneo a 1000ºC que a 1100ºC, donde se evidencian mayores diferencias de tono en las zonas en las que se ha aposentado mayor cantidad de caolín debido al tratamiento textural del proceso de modelado, favoreciendo ciertas partes más blanquecinas.

A partir de 1200ºC se produce un oscurecimiento general de la pasta, comenzando levemente cierto proceso de vitrificación. A partir de 1250ºC y sobre todo a 1300ºC aumenta el nivel de vitrificación de la pasta, provocando un aumento de la superficie en cierto modo brillante, y el color,

pese a mantenerse dentro de los marrones o pardos, se aclara levemente con respecto al obtenido a 1200ºC, virando levemente hacia tonos algo más pardo-verdosos, de aspecto próximo al de algunas pastas de gres o ferrogres o a pastas a base de residuos cerámicos y basalto (Hevia, 2006 [1]).

En un nivel más subjetivo, es resaltable cómo el aspecto vitrificado de estas pastas a partir de 1200ºC (y en especial a 1250ºC y 1300ºC), que se acentúa en las partes más salientes de las piezas, aquellas más expuestas al calor directo del horno, les aporta una textura superficial que las asemeja a rocas ígneas, acentuando la sensación de ser esculturas extraídas directamente del magma, de las entrañas de la tierra.

Una vez horneadas estas 3 piezas, para evaluar su comportamiento frente a cierta policromía, se procedió a aplicar en algunas zonas pequeñas aguadas de acrílico, utilizado éste de forma más densa en ciertas zonas como ojos y labios. Su comportamiento fue bueno, similar al de pastas de gres, absorbiendo más rápido las aguadas conforme menor es la temperatura de horneado. Finalmente las piezas fueron montadas sobre una peana de madera (figura 13.10) y fueron mostradas, entre otras esculturas, en la exposición individual “La transformación constante”, del 14 de mayo al 8 de junio de 2013, en la Sala de Exposiciones de Servicios Centrales de Caja Rural (Granada).

Figura 13.10. “Los vigilantes”, 2013. 10-15 cm de altura, sobre peana de madera. Composición de esculturas realizadas en pasta PAN al 50% horneadas a 1300ºC (cabeza izda.), 1250ºC (cabeza central) y 1200ºC (cabeza dcha.), con leve policromía de pintura acrílica. Realizada por Montoya Herrera.

A su vez, en esta misma línea se realizaron dos esculturas más (figuras 13.11 a 13.13), horneadas a 1300ºC. A modo de curiosidad, señalar que la escultura de las figuras 13.11 y 13.12 sufrió una rotura accidental estando en estado crudo. Los diferentes pedazos no desintegrados fueron horneados y reconstruidos posteriormente utilizando como adhesivo resina epoxídica. Señalar el buen comportamiento de la pasta al ser pegada, respondiendo de manera óptima tanto entre los diferentes trozos de pasta como con el objeto de madera incorporado.

Figura 13.11. Escultura realizada en pasta PAN al 50%, en estado crudo, previa a su rotura accidental. Realizada por Montoya Herrera.

Figura 13.12. "El árbol blanco", 2013. 30 cm de altura, sobre peana de barro cocido (ladrillo erosionado). Realizada en pasta PAN al 50% horneada a 1300ºC, con leve policromía de pintura acrílica y madera, por Montoya Herrera. Reconstrucción realizada mediante adhesivo epoxídico.

Figura 13.13. "El vigilante", 2013. 9 cm de altura, (24 cm altura total sobre peana de mortero). Realizada en pasta PAN al 50% horneada a 1300ºC, por Montoya Herrera. Nótese el aspecto vitrificado superficial que lo asemeja a algunas formaciones magmáticas.

LAS PASTAS PAN COMO ENGOBES DE TEXTURA VOLCÁNICA-MAGMÁTICA

El término engobe se emplea generalmente para definir una capa de fondo formada por una pasta cerámica más o menos licuada, utilizada para cubrir u ocultar el color de ciertas alfarerías, previamente a su esmaltado final. Constituye el método de cubierta para colorear pastas más antiguo, utilizado miles de años antes del descubrimiento y la posterior perfección de los acabados vitrificables. A partir fundamentalmente del siglo XX y hasta la actualidad, numerosos ceramistas y artistas (Picasso, Tapies, Barceló, etc.) han revitalizado y reivindicado el uso del engobe como acabado externo final, por sí mismo, renunciando a la cubierta vítrea posterior. Estos y otros artistas equiparan el engobe a la propia pintura, utilizando

ambas técnicas, la cerámica y la pictórica, de semejante modo: como un elemento fundamental mediante el cual definir superficies a través del color y la textura, utilizando estos recursos estético-plásticos como elemento fundamental de transmisión de su poética artística personal.

Para usos comerciales propios de la industria, es necesario que el engobe posea un acabado totalmente cubriente, continuo y homogéneo, con una contracción tras secado y cocción lo más próxima posible a la pasta base con el fin de evitar fisuras, grietas, burbujas, escamados e incluso pequeños desconchones o desprendimientos. Sin embargo, la cerámica artística no sólo se aprovecha de usos y acabados que para la cerámica industrial serían catalogados de desperfectos, sino que busca conscientemente éstos y los potencia a conciencia. Es esta línea (Montoya et al., 2013 [2]) la que se ha querido perseguir al utilizar las pastas PAN como engobe, buscando la obtención de acabados superficiales de acentuada e irregular textura, provocando de manera controlada efectos como grietas, levantamientos, pequeñas burbujas o vitrificaciones parciales y/o efecto “peeling” (efecto de levantamiento de la capa superficial del engobe similar al escamado de la piel humana).

Para generar el engobe utilizado se ha escogido la pasta PAN al 25% por su alto contenido en árido pero con la cantidad de arcilla (caolín) necesaria para una correcta adherencia a las piezas. El engobe se ha preparado sencillamente añadiendo mayor cantidad de agua a la pasta, hasta obtener una barbotina más o menos espesa, de consistencia similar al yogurt líquido.

Las esculturas han sido previamente modeladas en pasta refractaria comercial, que permite un amplio rango de temperaturas, con una contracción tras cocción situada entre un 3,3% a 1100ºC y un 5,4% a 1300ºC. Se recuerda que la pasta PAN al 25% en baja temperatura (800-1000ºC) posee una expansión volumétrica pequeña (entre el 2,2% y el 3,2% aproximadamente). A 1100ºC, por el contrario, reduce su volumen, alcanzando una contracción moderada (merma aproximada de 6,3%, de forma similar a algunas pastas comerciales). Sometida a 1200ºC vuelve a expandir de forma muy moderada (aprox. 3,8%). Sin embargo, es en alta temperatura donde se obtienen los resultados más interesantes y llamativos, alcanzando a partir de 1250ºC una expansión volumétrica del 60% aproximadamente.

Esto supone que, excepto a 1100ºC, temperatura en que tanto la pasta base refractaria comercial como el engobe de pasta PAN al 25% contraen, en las diferentes temperaturas de horneado, tanto el engobe como

la pasta base tienen comportamientos diferentes, provocando importantes alteraciones en la superficie, generando interesantes texturas. Es por ello que estas esculturas han sido sometidas a 7 rangos de cocción (800ºC, 900ºC, 1000ºC, 1100ºC, 1200ºC, 1250ºC y 1300ºC), para valorar los diferentes recursos texturales y colorimétricos obtenidos según la temperatura (figuras 13.14 a 13.19).

Figura 13.14. Escultura realizada en pasta refractaria comercial con engobe de pasta PAN al 25% de caolín, en estado crudo y tras su cocción a 800ºC.

Una vez modeladas las esculturas, y en estado de dureza de “cuero” (con humedad suficiente para que el engobe sea acogido adecuadamente, pero lo suficientemente dura para que no se deforme al aportar

el extra de humedad que éste lleva consigo), el engobe ha sido aplicado a pincel, insistiendo más en unas zonas que en otras para evaluar las diferentes posibilidades plásticas y estéticas del mismo según su espesor. Su aplicación ha sido muy bien recibida por la pasta, comportándose de manera similar a engobes comerciales, si bien hay que señalar una particularidad: el engobe no ha sido tamizado antes de su aplicación en aras de una búsqueda de una textura más abrupta, por lo que contiene la misma granulometría de árido que la pasta.

Figura 13.15. Escultura realizada en pasta refractaria comercial con engobe de pasta PAN al 25% de caolín, tras su cocción a 900ºC y 1000ºC.

Figura 13.16. Escultura realizada en pasta refractaria comercial con engobe de pasta PAN al 25% de caolín, tras su cocción a 1100ºC y 1200ºC.

Como puede comprobarse en las figuras 13.14 a 13.19, tanto la textura superficial como el aspecto colorimétrico quedan afectados también por la diferente absorción del engobe por parte de la pasta base, en especial en las más altas temperaturas de horneado, dejando vislumbrar en la superficie matices de color de la pasta base en aquellas zonas en las que la capa de engobe era menos espesa.

Figura 13.17. Escultura realizada en pasta refractaria comercial con engobe de pasta PAN al 25% de caolín, tras su cocción a 1250ºC y 1300ºC.

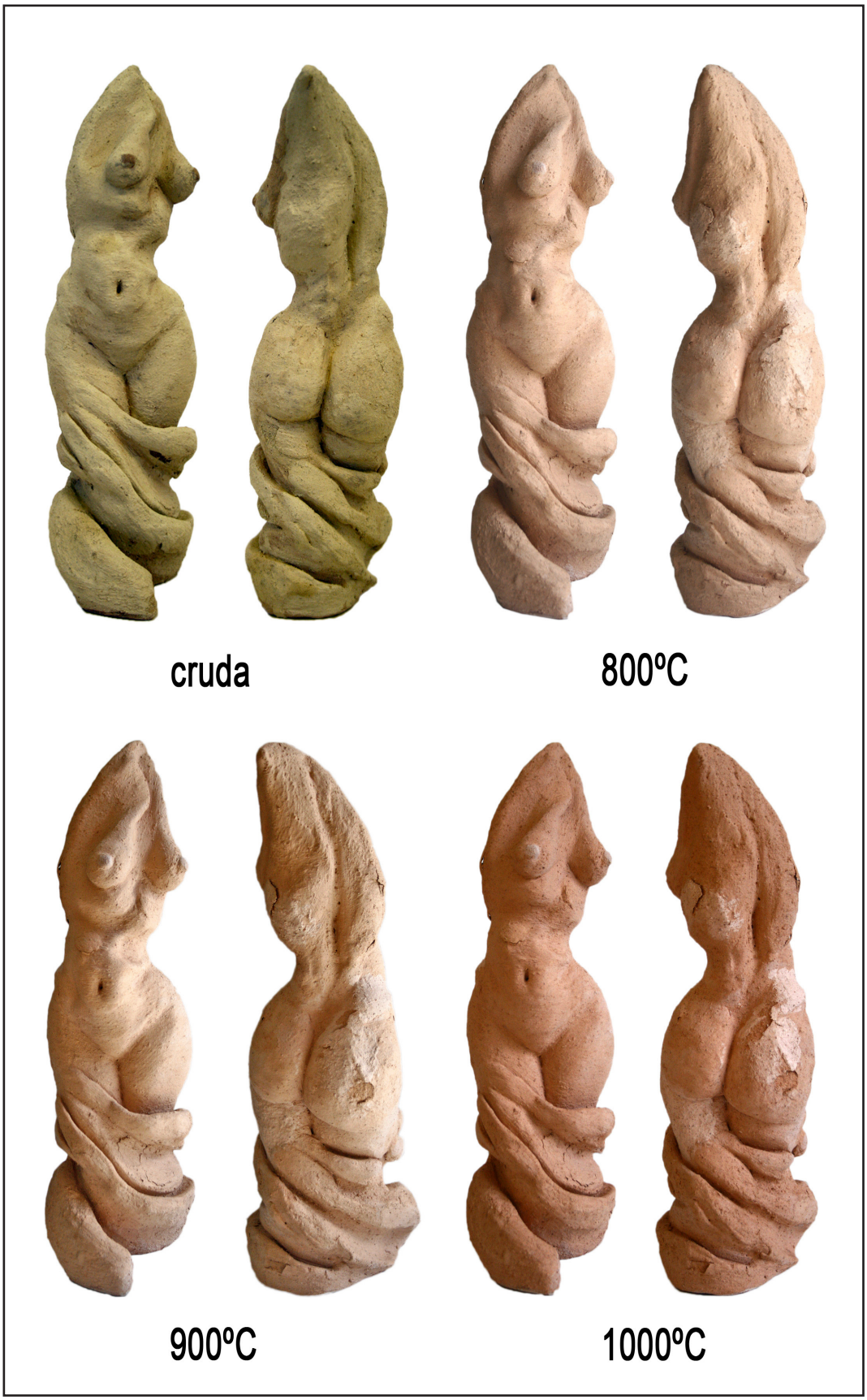


Figura 13.18. Escultura realizada en pasta refractaria comercial con engobe de pasta PAN al 25% de caolín, en estado crudo y tras sus cocciones a 800ºC, 900ºC y 1000ºC.

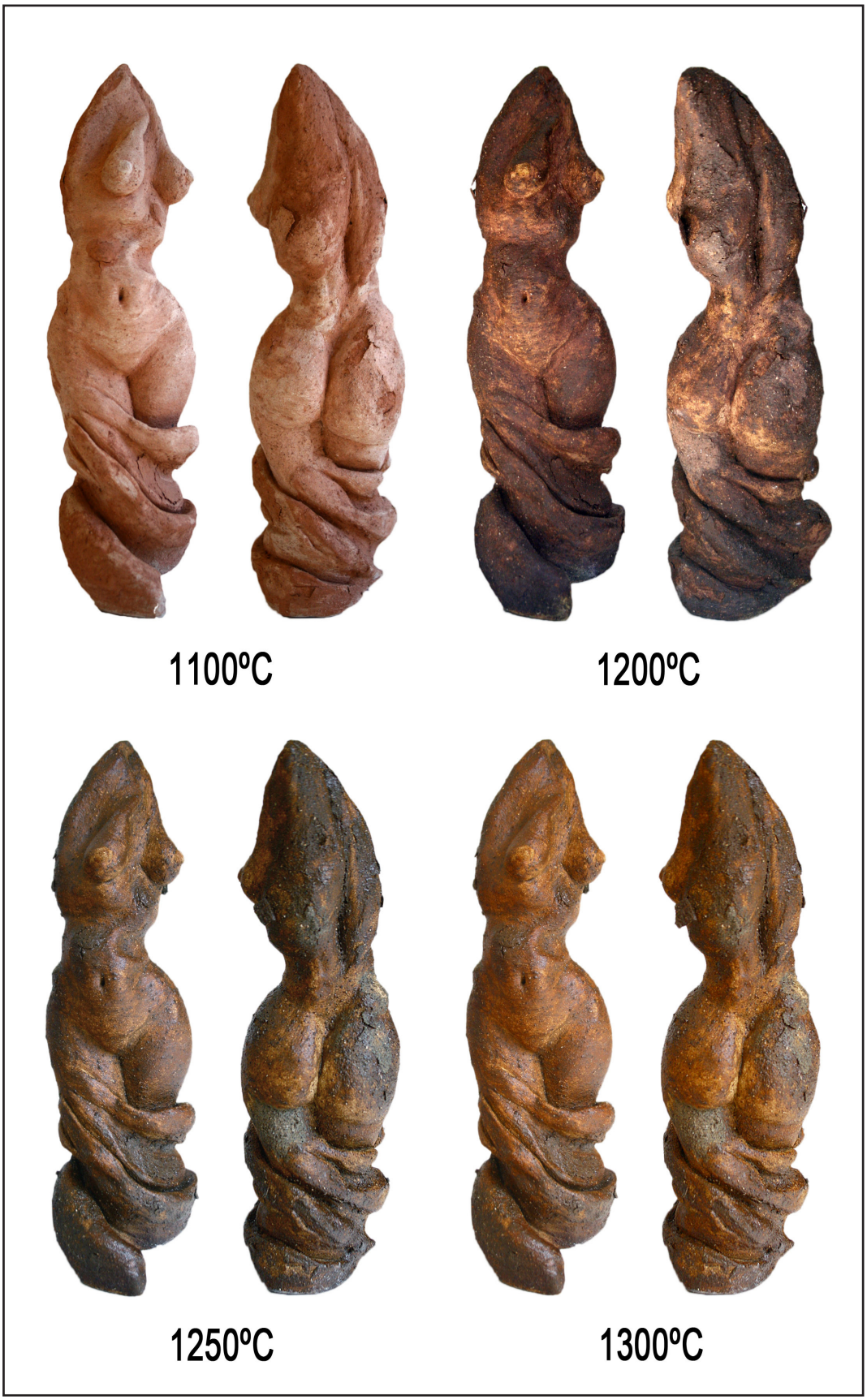


Figura 13.19. Escultura realizada en pasta refractaria comercial con engobe de pasta PAN al 25% de caolín, tras sus cocciones a 1100ºC, 1200ºC, 1250ºC y 1300ºC.

Con respecto al color, hay que señalar que estos engobes se comportan de forma análoga a las pastas, manteniendo entre los 800ºC y los 1100ºC tonos más o menos rojizos, sin brillo y oscureciendo a partir de 1200ºC hacia tonos pardo-oscuros y pardo-verdosos. No obstante, a partir de 1200ºC se produce también un aumento de la heterogeneidad del color producida por la diferente absorción del engobe por parte de la pasta base, dejando vislumbrar en algunas zonas el color de base. A partir de 1250ºC y sobre todo a 1300ºC aumenta el nivel de vitrificación del engobe, provocando un aumento de la superficie en cierto modo brillante, lo que, sumado a su mayor y más irregular expansión, con el aumento de imperfecciones y alteraciones buscadas propias del árido, produce el aspecto magmático o volcánico tan característico de este engobe (ver detalles en figuras 13.20 y 13.21).

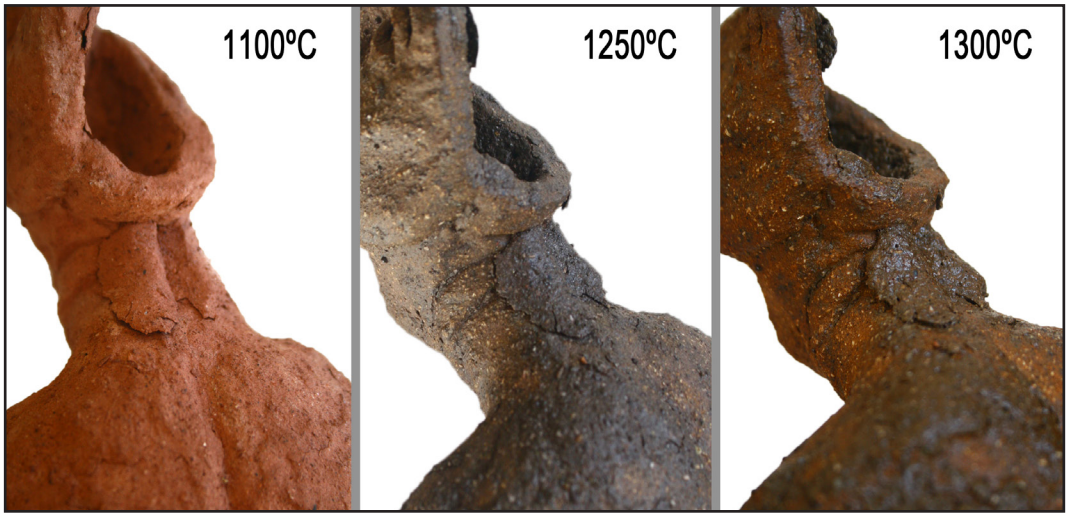


Figura 13.20. Detalle de escultura realizada en pasta refractaria comercial con engobe de pasta PAN al 25% de caolín. Nótese la transformación colorimétrica y textural, así como el aumento de zonas vitrificables.

Además, conforme va aumentando la temperatura aumentan las fusiones parciales, las irregularidades, los abultamientos, pequeños desprendimientos y grietas superficiales causadas no sólo por los diferentes coeficientes de contracción/expansión volumétrica de la pasta base y de la capa de engobe, sino también por las particularidades intrínsecas de la respuesta del árido a las temperaturas más elevadas (figura 13.21 y 13.22).

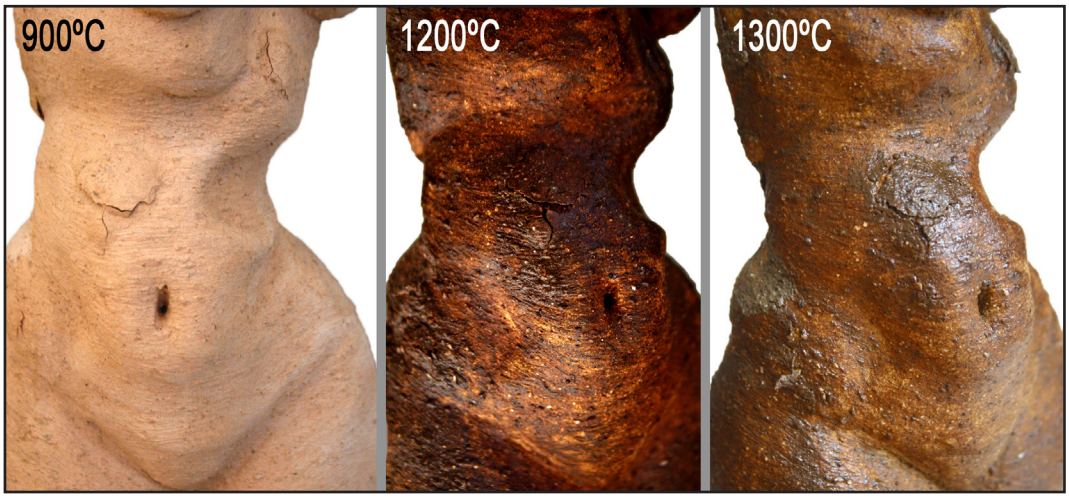


Figura 13.21. Detalle de escultura realizada en pasta refractaria comercial con engobe de pasta PAN al 25% de caolín. Nótese la transformación colorimétrica y textural, el aumento de zonas vitrificables y cómo a 1300ºC en las zonas en las que la capa de engobe ha sido más fina, deja traslucir el color de la pasta base.

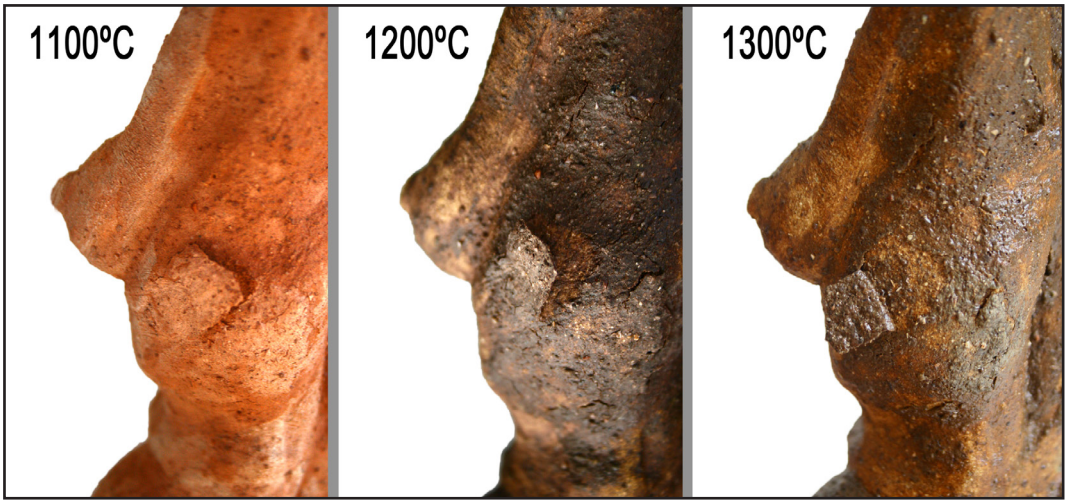


Figura 13.22. Detalle de escultura realizada en pasta refractaria comercial con engobe de pasta PAN al 25% de caolín. Nótese la evolución de los efectos de desprendimiento (efecto “peeling”) generados a diferentes temperaturas

En las figuras 13.23 y 13.24 pueden observarse las esculturas ya terminadas (a 1300ºC) sobre sus peanas. La escultura de la figura 13.23 ha sido ligeramente policromada en los labios y el ojo, mediante pintura acrílica, la cual fue aplicada sin problemas, bien recibida por el engobe pese a su alto nivel de vitrificación. Esto pone además en evidencia las enormes posibilidades de este material también en lo que se refiere a acabados en frío, pátinas y pinturas sin necesidad de horneado.

Figura 13.23. "El resto del naufragio II", 2012. 21 cm de altura, sobre peana de barro cocido (ladrillo) patinada de blanco. Escultura realizada en pasta refractaria comercial con engobe de pasta PAN al 25% de caolín, por Montoya Herrera.

Figura 13.24. "Torso femenino", 2012. 30 cm de altura, sobre peana de madera. Escultura realizada en pasta refractaria comercial con engobe de pasta PAN al 25% de caolín, por Montoya Herrera.

Por otro lado, este engobe aporta gran cantidad de riqueza textural a las piezas. En un nivel más conceptual, su aspecto magmático o volcánico hace pensar en el fuego, en el calor, el mismo que ha sido necesario para provocarlo, aportando gran riqueza textural superficial: en unas zonas más mate, en otras mas vítrea, en unas zonas más oscura y en otras más clara, con áreas con levantamientos, con aglomeraciones y pequeños burbujeos, etc., aportando a la pieza un aspecto o carácter antiguo, como de resto arqueológico sacado de nuevo a la luz tras largo tiempo oculto.

A modo de conclusión parcial este engobe aporta soluciones innovadoras para el ceramista o escultor amante de las texturas, proporcionando una amplia gama de tonalidades y de soluciones texturales en función de la temperatura a la que sea sometida la pieza.

APLICACIONES ARTÍSTICAS DEL ÁRIDO PAN: INCLUSIONES

El material pétreo que conforma el árido PAN ya modifica sus características en cocciones a baja temperatura (980-1000ºC), cambiando su aspecto tanto en lo referente a color, que pasa de tonos grisáceos y marrones más o menos oscuros a rojizos intensos, como en volumen, el cual aumenta (como puede observar se en la figura 13.25). Su sonido, así mismo, se torna metálico, similar al de una cerámica. Sin embargo, cuando se somete esta roca a alta temperatura, además de expandir produce fusiones parciales de sus elementos, modificando nuevamente su color hacia tonalidades más oscuras y de aspecto magmático. Las esculturas de este epígrafe se realizaron utilizando diversas granulometrías de árido sin molienda previa, tal como se encuentran en los desechos de cantera (figura 13.26), tanto mezclando el árido en masa como utilizándolo sólo a modo de incrustación superficial, generando diferentes recursos estéticos (Durán et al., 2011 [2] y Durán, Montoya y Peralbo, 2011).

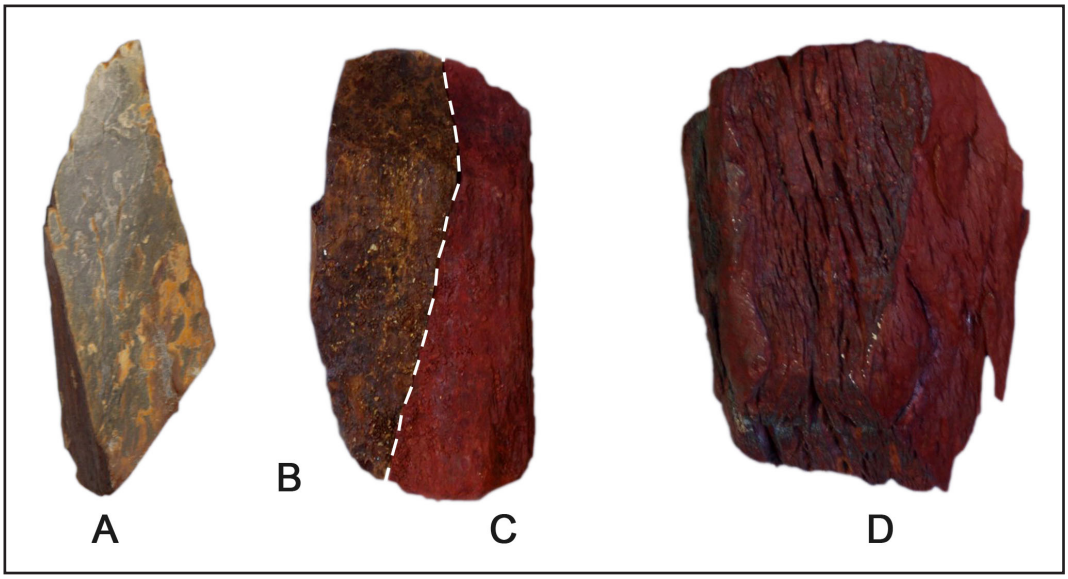


Figura 13.25. Roca esquistosa de residuos de las minas de Panasqueira en estado natural (A), en estado envejecido de forma natural (B), tras cocción a 800ºC (C) y a 1000ºC (D). Nótese su transformación colorimétrica y volumétrica.

Figura 13.26. Trozos de roca de diversa granulometría tal como se encuentran en las canteras de las minas de Panasqueira.

Inicialmente se ha realizado una escultura incluyendo árido PAN de diversa granulometría mezclándolo en masa con una composición de pastas refractarias comerciales de alta temperatura (figura 13.27), aplicándole en su parte frontal una serie de óxidos colorantes. Comparando las imágenes superiores e inferiores de la figura 13.27, la pieza antes y tras su

horneado a 1000ºC, respectivamente, se observa cómo la capacidad expansiva de este árido modifica la forma original de la pieza, abriendo surcos y aflorando a la superficie, aportando unas soluciones plásticas, texturales y colorimétricas muy interesantes.

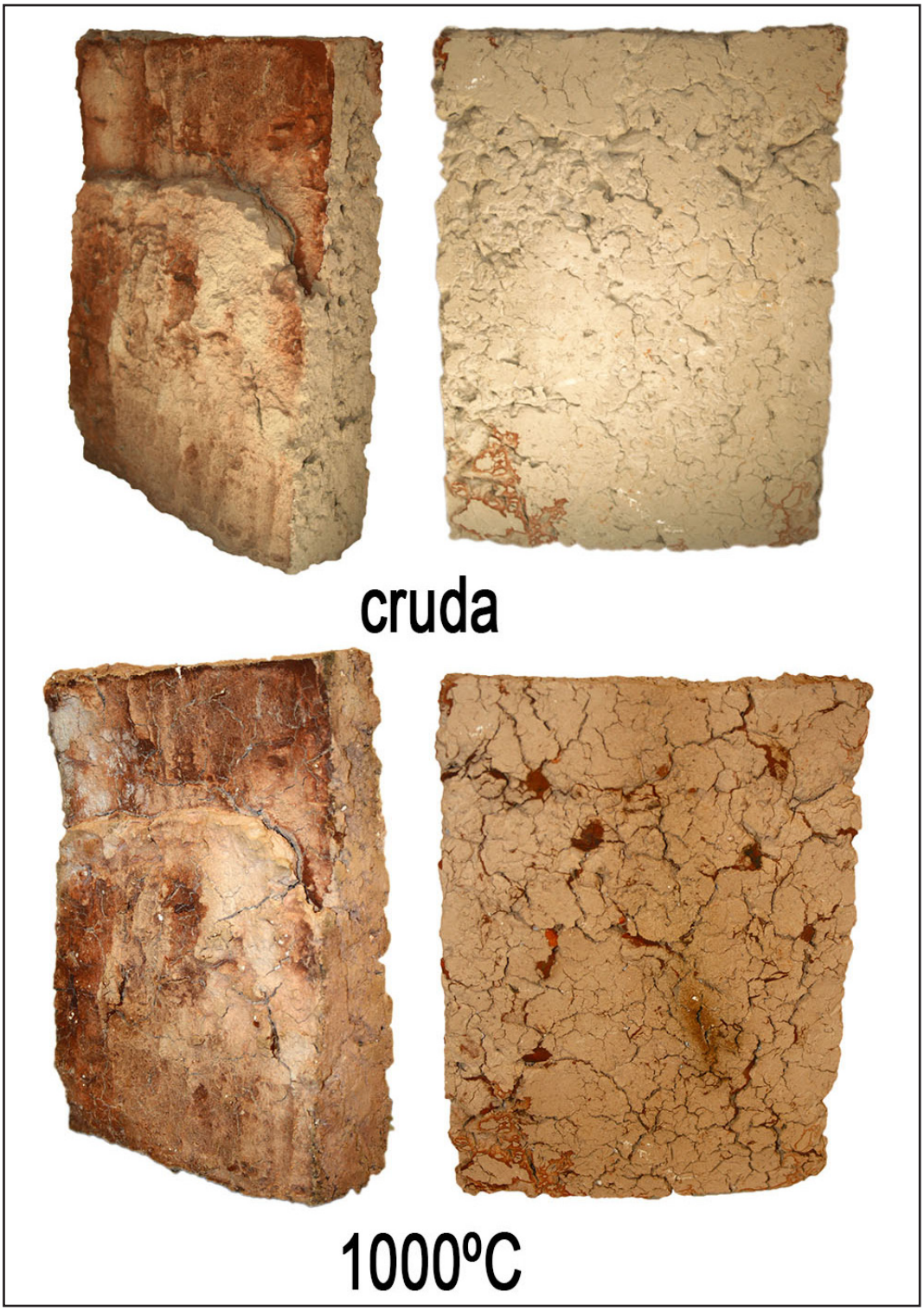


Figura 13.27. "Lusitania B", 2011. 28,5 cm de altura. Vista frontal y trasera de la escultura ejecutada con árido PAN en su composición en masa, antes de cocción (parte superior) y tras su cocción a 1000ºC (vistas inferiores). Realizada por Durán Suárez.

En la figura 13.28 se puede contemplar el detalle de la expansión de las rocas en baja temperatura en esta escultura, las cuales toman una coloración intensamente rojiza. No obstante, no se observan las fusiones del árido que sí se producen en alta temperatura. Hay que señalar la buena compactación de la pieza pues, pese a que se producen algunas fisuras estructurales así como un aspecto cuarteado por la expansión de las rocas, la pasta cerámica actúa como aglomerante de las mismas, que permanecen fuertemente abrazadas a la matriz cerámica impidiendo su desgajamiento o ruptura. Esto, que en aplicaciones cerámicas industriales no dejaría de ser un defecto, se traduce en la cerámica artística en un recurso plástico estético que puede emplearse con seguridad, aportando estas peculiaridades en beneficio del ceramista o escultor.

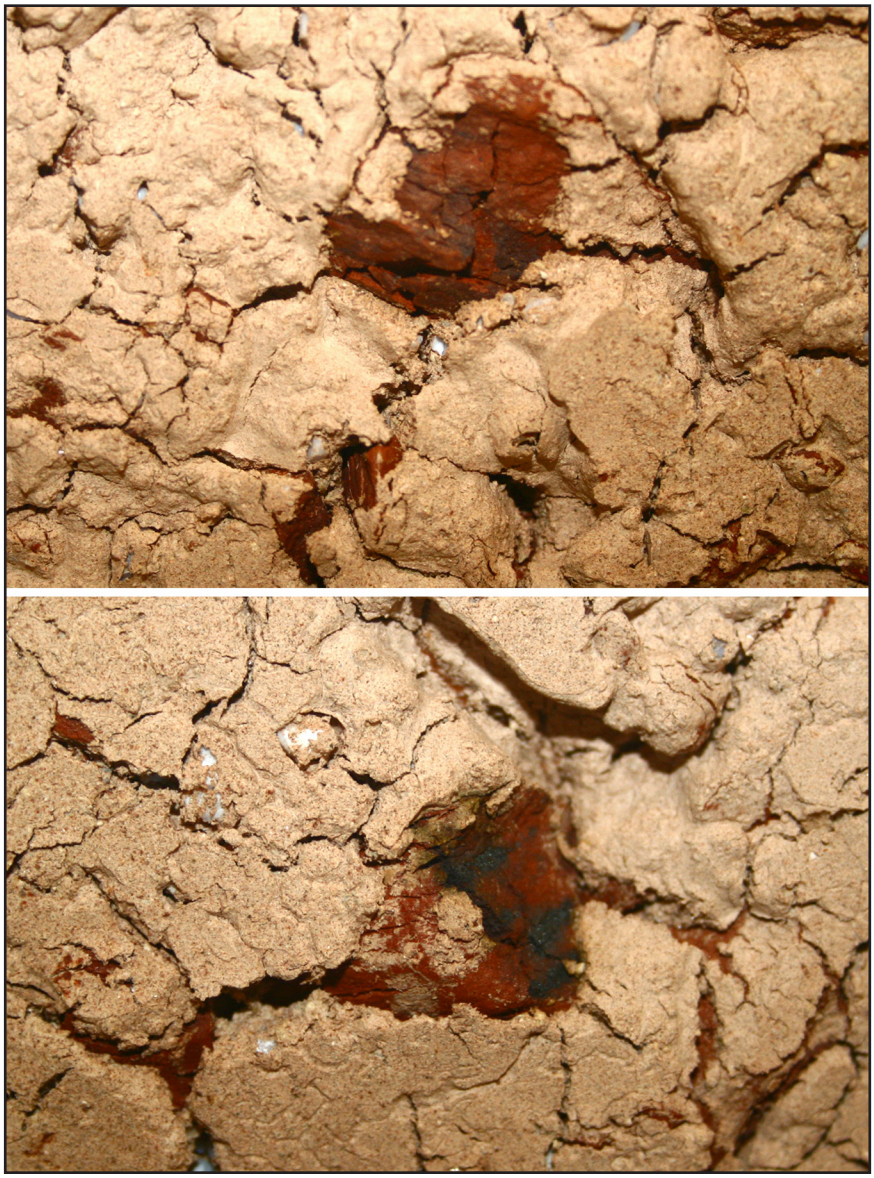


Figura 13.28. Detalle de afloración de trozos de roca en la escultura, tras cocción 1000ºC.

Con el fin de experimentar con este árido como recurso plástico en esculturas de alta temperatura, se han realizado una serie de piezas para ver el comportamiento del mismo a 1260ºC, experimentando hasta qué punto el árido puede modificar la forma inicial de la pieza según se utilice como incrustación superficial sobre un cuerpo cerámico o bien se incluya en la composición en masa de la pasta.

En la figura 13.29 observamos tres piezas cerámicas realizadas mediante técnica de apretón en un sencillo molde, las tres sometidas a cocción a 1260ºC. La primera está constituida por una mezcla de pastas refractarias a la que se le ha aplicado óxidos colorantes y un engobe de pasta blanca calcárea (que al cocerse en alta temperatura funde, transformándose en un esmalte). La segunda está formada por la misma mezcla de pastas pero se ha utilizado el árido PAN en incrustaciones más o menos superficiales, utilizando tamaños de grano que oscilan entre 0,2 cm y 1 cm aprox. Posee a su vez un engobe-esmalte de pasta blanca calcárea con óxido de cobalto. Puede observarse cómo se modifica el aspecto superficial, aportando una textura granular importante, pero continúa manteniendo el aspecto estructural básico de la pieza anterior.

La tercera está formada por la misma mezcla de pastas de alta temperatura pero incluyendo en la mezcla, como un componente más, a modo de desgrasante, gran cantidad del árido PAN con diversas granulometrías (entre 0,2 y 3 cm aprox.). También se ha empleado, aunque en menor medida, el engobe-esmalte a base de pasta blanca calcárea. Como se puede visualizar, la utilización en masa de este árido deforma totalmente el volumen inicial de la pieza, generando unos efectos realmente curiosos difícilmente repetibles. Esto puede suponer una ventaja desde el punto de vista artístico pues, aunque se trabaje a partir moldes, las piezas siempre serán únicas debido a la aleatoriedad de la expansión el árido. Tanto en la segunda como en la tercera pieza, las fusiones parciales de las arcillas y el árido provocan que la compactación sea bastante buena, pese a su aspecto cuarteado.

Esto evidencia las enormes posibilidades en el mundo de la cerámica artística que puede aportar este material, ya que en función del modo de empleo del mismo ofrece diferentes recursos plásticos. Como se observa en los detalles de las figuras 13.30 y 13.31, el árido, sometido a alta temperatura (en este caso 1260ºC) se funde parcialmente y aumenta su volumen, modificando la forma inicial del grano hacia un aspecto más magmático al tiempo que varía su color rojizo intenso (que obtiene en cocciones a 1000ºC) hacia tonos más oscuros.

Figura 13.29. Vista frontal y lateral de tres piezas de 19,5 cm de altura, realizadas mediante apretón y cocidas a 1260ºC, de izquierda a derecha: mezcla de pastas refractarias sin árido PAN, misma mezcla de pastas con el árido utilizado en incrustaciones superficiales, y misma mezcla de pastas con el árido utilizado en la composición en masa de la pasta, a modo de desgrasante. Nótese la variación volumétrica y textural según el uso del árido. Realizadas por Durán Suárez y Montoya Herrera.

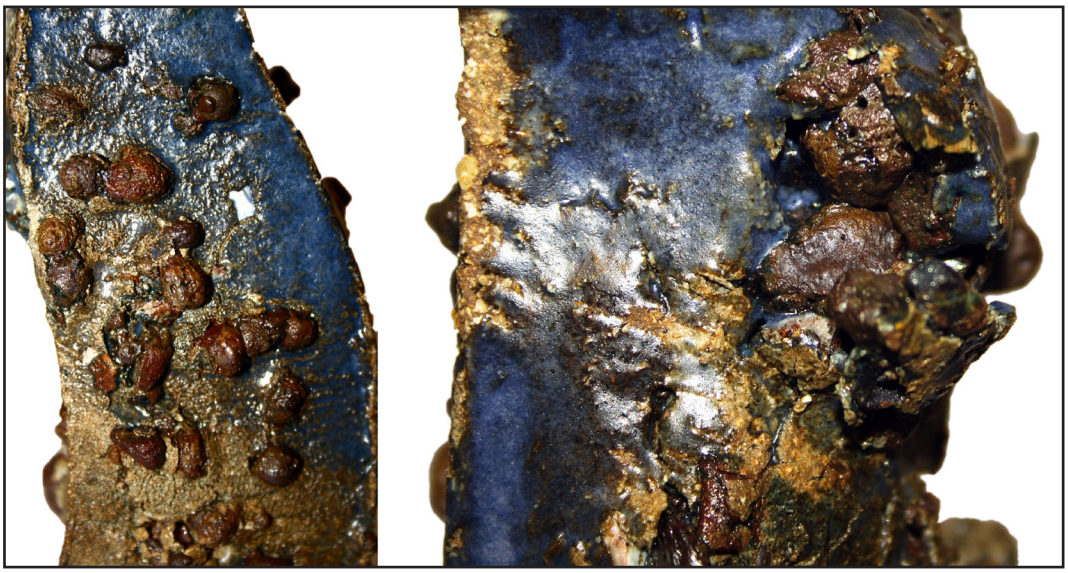


Figura 13.30. Detalle de fusión parcial del árido usado en incrustaciones superficiales en un cuerpo cerámico.

Figura 13.31. Detalle de fusión parcial del árido usado en la composición en masa en un cuerpo cerámico, modificando y deformando el aspecto inicial de la pieza.

En la figura 13.32 se observa otra escultura que incluye estas rocas mezclándolas en superficie con una composición de pastas de alta temperatura. Se le han aplicado una serie de óxidos colorantes y un esmalte de base calcárea. Comparando las imágenes de la figura 13.32 (la pieza tras cocción a 1000ºC y tras su cocción a 1260ºC respectivamente), observamos cómo la capacidad expansiva y la característica transformación colorimétrica y textural de este árido modifica la forma original de la pieza, proyectándose al exterior, confiriendo unas soluciones estéticas específicas muy características. Así mismo, el árido también realiza una función de desgrasante en algunos de los casos.

Figura 13.32. "Lusa woman", 2011. Vista frontal y trasera de escultura realizada con mezcla de pastas refractarias, con engobe-esmalte a base de mayólica, diferentes óxidos colorantes e incrustaciones del árido PAN, parte izquierda tras cocción a 1000ºC y parte derecha tras horneado a 1260ºC. Realizada por Durán Suárez.

En la figura 13.33 observamos el detalle de la expansión y fusión de las rocas en alta temperatura, las cuales toman una coloración entre marrón y rojo oscuro. Hay que insistir en la buena compactación de la pieza pues las fusiones parciales del árido actúan a modo de "pegamento" permaneciendo unidas a la pasta base.

Figura 13.33. Detalle de fusión parcial y expansión del árido en la escultura. La riqueza textural que aporta, su aspecto similar al de una roca volcánica, lo convierten en un recurso con numerosas posibilidades.

Por otro lado, con el fin de ahondar en las posibilidades estéticas y plásticas que ofrece este árido aplicado a la escultura de carácter más figurativo, se han realizado una serie de piezas utilizando el árido PAN en mayor o menor medida.

Figura 13.34. Diferentes etapas del proceso de realización de escultura con empleo de trozos de roca de diversos tamaños (entre 0,2 y 2 cm aprox.) a modo de incrustaciones en pasta lila de alta temperatura y chamota media. De izquierda a derecha: finalizado el modelado, tras aplicación de óxidos colorantes a modo de ligeros engobes y esmalte mate de alta temperatura, y tras cocción a 1000ºC.

En la figura 13.34 puede observarse el proceso de trabajo de una de ellas, desde la finalización del modelado hasta su horneado a 1000ºC. En este caso se ha empleado una pasta refractaria comercial lila/marrón, con incrustación en superficie de bastante cantidad de árido PAN con granulometría comprendida entre 0,2 y 2 cm aprox. A 1000ºC el árido aún mantiene su volumen inicial, y su forma no difiere de la del modelado inicial. Sin embargo, es a 1260ºC (figura 13.35) cuando el árido, con su característica transformación volumétrica, textural y colorimétrica, modifica realmente la escultura, aportando soluciones plásticas en cierta manera aleatorias e irrepetibles.

Figura 13.35. "Viejo de roca", 2011. 18 cm de altura sobre tabla de 30 x 20 cm. Aspecto final de la pieza tras su cocción a 1260ºC. Realizada por Montoya Herrera. Nótese la transformación colorimétrica, volumétrica y textural del árido, confiriendo a la pieza todo su carácter.

Finalmente, en las figuras 13.36, 13.37 y 13.38 pueden observarse otras tres esculturas realizadas en pastas refractarias comerciales con incrustaciones superficiales de árido, en este caso empleado en zonas localizadas con la intención de aportar puntos de interés y ampliar la riqueza textural de las mismas. Por otro lado, hay que señalar que en ningún caso la fusión parcial del árido llega a provocar su descuelgue, no siendo necesaria ninguna precaución extra a la hora de la cocción, aunque ésta sí sería recomendable si la pieza se llevara a 1300ºC, donde aumentarían las posibilidades de que algunos trozos de árido, dependiendo de si en su composición concreta hay mayor o menor cantidad de fundentes, pudieran fundir

y provocar algún descuelgue. Estas esculturas también han sido exhibidas en la exposición individual “La transformación constante”, del 14 de mayo al 8 de junio de 2013, en la Sala de Exposiciones de Servicios Centrales de Caja Rural (Granada).

Figura 13.36. “Hombre Elefante”, 2011. 38 cm de altura, sobre peana metálica. Horneada a 1260ºC. Realizada en pasta refractaria beige, por Montoya Herrera. El árido aporta ese carácter rugoso en algunas zonas, aportando puntos de atención y enriqueciendo la riqueza textural.

Figura 13.37. “Cabeza de hombre pez”, 2013. 16 cm de altura, sobre peana de piedra. Horneada a 1260ºC. Realizada en pasta refractaria beige, policromada con pintura acrílica, por Montoya Herrera. En este caso el árido se ha empleado de manera más sutil en algunas zonas de la cara.

Figura 13.38. "El grito del Hombre Elefante", 2012. 90 cm de altura, sobre peana metálica. Horneada a 1260ºC. Realizada en pasta refractaria beige, por Montoya Herrera. El árido aporta ese carácter rugoso en algunas zonas, aportando puntos de atención y enriqueciendo la variedad textural.

CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

A través de las diversas aplicaciones en las que se ha utilizado el árido PAN en este capítulo, se puede concluir que el campo de experimentación desarrollado en lo concerniente al área técnico-artística y puramente artística, es sólo la punta del iceberg de las posibilidades que puede ofrecer este material en el campo de la cerámica.

Por un lado, se ha demostrado la total viabilidad de las pastas PAN en procesos técnicos a partir de moldes y vaciados, con lo que las aplicaciones técnico-artísticas en este sentido pueden ser innumerables: obtención de diferentes clases de ladrillos u otras piezas arquitectónicas como molduras, tejas, elementos decorativos de exterior como escudos, letreros, mosaicos, etc, para uso en arquitectura extructural o decorativa o en restauración de la ladrillería del Patrimonio Histórico Monumental.

Así también, las pastas PAN (en especial la aglomerada al 50% de caolín), pueden emplearse en escultura cerámica en procesos de modelado, ya que su comportamiento ha sido muy positivo: buena compactación, sin apenas descuelgue significativo, permitiendo el adecuado conformado de los volúmenes generales y óptima respuesta al tratamiento de los detalles, tanto fresca como una vez en estado de dureza de “cuero” o ya seca. El trabajo con esta pasta ha sido similar al de pastas refractarias comerciales de chamota fina.

Por otro lado, su empleo como engobe ha sido también totalmente satisfactorio, permitiendo aportar a piezas realizadas en otras pastas su acabado vitrificado de aspecto volcánico tan característico. La interrelación entre pasta base y engobe ha sido inmejorable, aportando una variedad de recursos texturales y cromáticos amplísimos, según se emplee el engobe a modo de veladura (permitiendo interesantes fusiones colorimétricas con la pasta base) o como capa muy cubriente (generando efectos e imperfecciones como burbujas, “peelings”, grietas o levantamientos parciales).

Finalmente, la utilización de árido PAN sin moler como recurso plástico en escultura cerámica, ya sea como incrustación superficial o usado en masa aporta soluciones texturales muy originales, en especial en alta temperatura, de cierta manera irrepetibles dada su aleatoriedad referente a cómo y hacia dónde va a expandir y cómo va a ser su fusión parcial.

Todos estos usos abren una vía de experimentación técnico-artística muy interesante, con innumerables posibilidades de desarrollo que deben continuarse y con gran cantidad posibilidades en cuanto a aplicaciones prácticas, ya sea en el campo industrial, en Conservación y Restauración del Patrimonio o en aplicaciones cerámicas puramente artísticas.

14

CONCLUSIONES GENERALES

14 CONCLUSIONES GENERALES

A través de la presente investigación se pone de manifiesto la óptima viabilidad del árido de desecho de las minas de wolframio de Panasqueira (Covilhã, Portugal), como elemento constituyente de pastas cerámicas, dando respuesta así al objetivo principal planteado al inicio de la investigación. Las pastas aquí presentadas tienen un altísimo porcentaje de árido (90%, 85%, 75% y 50%), manteniendo todas, incluso las constituidas por 90% y 85% de árido, propiedades, cualidades, características y calidades propiamente cerámicas.

Los manufacturados cerámicos obtenidos en esta investigación podrían clasificarse, según la Norma Española UNE 61-001-75, dentro de la clasificación de productos sílicoaluminosos, es decir, aquellos que contienen del 10% al 30% de Al2O3, siendo el resto fundamentalmente SiO2, como se puede deducir de los análisis químicos realizados. En las cuatro tipologías de muestras (al 10%, 15%, 25% y 50%), el porcentaje de Al2O3 se encuentra dentro de estos parámetros, si bien hay que señalar que su punto de fusión está por debajo de los 1500ºC, temperatura que utiliza dicha norma para la clasificación de materiales cerámicos como productos refractarios.

Técnicamente estos nuevos materiales cerámicos pueden competir sin complejos con otros disponibles en el mercado, pues parten de materias primas ricas en componentes silicatados de óptima refractariedad. Todo ello queda patentemente demostrado con los análisis de DRX y SEM,

que revelan la existencia de formaciones minerales y estructuras propias de los materiales cerámicos. De esta forma, la asociación entre restos de minería y aglutinante a base de caolín, en diferentes proporciones y a partir de determinadas temperaturas, produce mullita, elemento de calidad en los materiales cerámicos. De igual forma, el comportamiento físico de estas nuevas pastas cerámicas valida totalmente el empleo de este árido en la formación de las mismas, ya que algunas de las nuevas pastas están, como se deriva de los ensayos realizados, al nivel de pastas cerámicas industriales en aspectos como la velocidad de pulsos ultrasónicos, las resistencias mecánicas a flexión y compresión o las características porosimétricas.

Las pastas obtenidas poseen excelentes propiedades técnicas, en general, desde temperaturas de cocción de 1100ºC hasta 1250ºC, e incluso 1300ºC. Es a partir de 1100ºC donde comienzan a obtenerse valores análogos de resistencia mecánica a las pastas comerciales (en algunos casos superiores). A nivel mecánico este tipo de manufacturados son más resistentes a esfuerzos de compresión que a flexión, en perfecta concordancia con la bibliografía general, ya que en los materiales rígidos como los cerámicos, sometidos a cargas de compresión, las grietas incipientes tienden a cerrarse, mientras que ante cargas de tracción las grietas tienden a abrirse dando lugar a la fisuras y fracturas frágiles (Güemes y Martín., 2012).

Todo ello hace pensar, sumado a la buena respuesta de estas pastas en trabajos técnico-artísticos (trabajo a partir de moldes, modelado, empleo como engobes, etc.) y a su gran oferta colorimétrica (muy estable y homogénea dentro de cada rango de temperatura) en las numerosas aplicaciones de estos materiales cerámicos sometidos a temperaturas situadas entre 1100ºC y 1200ºC (en caso de la pasta al 50% hasta 1250ºC), similares a las de las pastas comerciales evaluadas: ingeniería civil, arquitectura, rehabilitación patrimonial, usos artísticos, ladrillería rústica y tradicional, molduras, objetos decorativos, etc.

En temperaturas a partir de 1250ºC, debido al aumento de porosidad, se produce un descenso de las resistencias mecánicas, aunque aumenta la vitrificación de las pastas, obteniéndose materiales cerámicos muy interesantes con posibles aplicaciones en procesos de filtrado de fluidos, productos para abrasión y pulido, etc.

Por otro lado, los materiales cerámicos obtenidos entre 800ºC y 1000ºC a partir del árido de desecho poseen propiedades mecánicas propias de cerámicas porosas subcocidas, que no han alcanzado una adecuada reagregación e inicio de vitrificación, por lo que sus posibles campos de

aplicación pueden resultar menos tradicionales (material aislante, filtrado de residuos, etc.)

Es destacable también, por ser contrario a lo habitual en pastas cerámicas comerciales, el comportamiento expansivo de estas pastas a partir de 1200ºC (1250ºC en el caso de las pastas al 50%), pudiendo resultar de utilidad, en futuras investigaciones, el ajuste de la temperatura de horneado, según cada mezcla, para evitar o minimizar los cambios volumétricos en los productos manufacturados, según se estima en la figura 14.1: 1120ºC en mezclas al 10%; 1130ºC con mezclas al 15%; 1165ºC con mezclas al 25% y 1220ºC con mezclas al 50%, todo ello sin disminuciones sustanciales de resistencia mecánica de los productos cerámicos obtenidos.

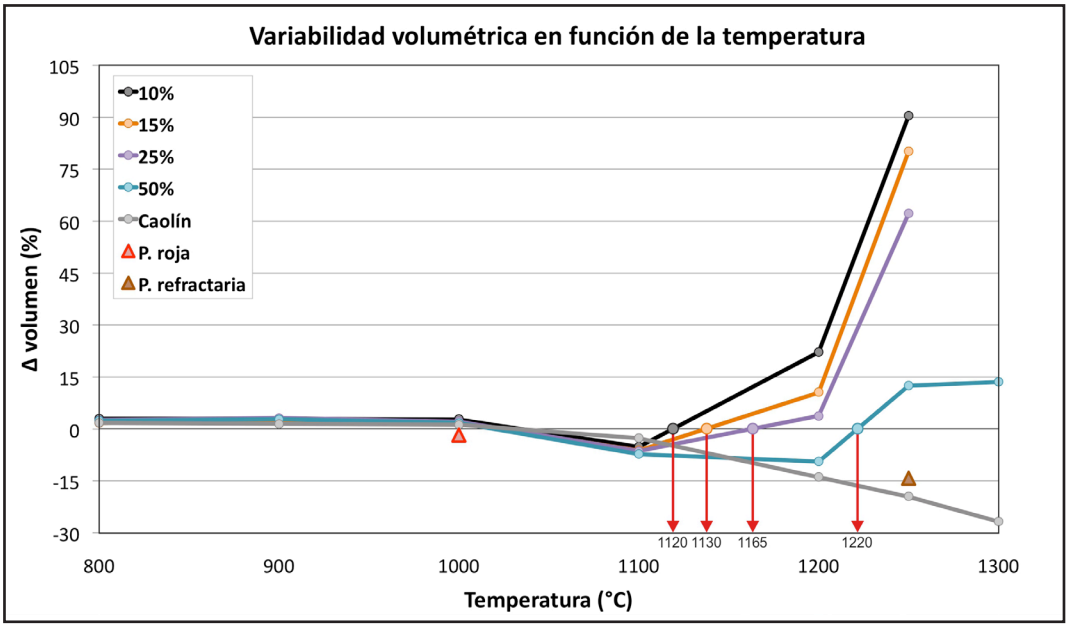


Figura 14.1. Representación gráfica de la variación volumétrica porcentual en función de la temperatura de las nuevas pastas cerámicas a partir de residuos de minería de tungsteno, del caolín industrial y de pastas comerciales (valores medios). Las flechas rojas indican la temperatura donde cada mezcla cerámica experimentaría, en teoría, variabilidad nula en su volumen, según estimaciones.

En la tabla 14.1 se puede observar un índice de calidad a modo de evaluación cualitativa (en términos de “alto”, “medio” y “bajo”) de las diferentes pastas analizadas. Para elaborar esta tabla se han tenido en cuenta ensayos en los que se pueden establecer comparativas de valores entre las diferentes pastas analizadas, excluyéndose aquéllos en los que no, tales como los análisis de DRX, SEM o colorimetría. Los valores de A, B y C de la tabla 14.1, dependiendo del ensayo, se muestran en la tabla 14.2.

Tabla 14.1. Tabla comparativa según índice de calidad: A = Alto; B = Medio; C = Bajo. Las casillas con fondo verde mantienen un índice global de calidad alto; las casillas con fondo azul mantienen un índice global de calidad medio; las casillas con fondo naranja mantienen un índice global de calidad bajo. La pasta marcada con recuadro rojo marca la mejor pasta en general teniendo en cuenta los resultados de estos ensayos. Valores de A, B y C, según ensayo, en tabla 14.2.

Muestras	Variación Densidad en función temperatura	Velocidad Pulsos Ultrasónicos	Resistencia Flexión	Resistencia Compresión	Capacidad Absorción de Agua	Porosidad (MIP)
10% 800ºC	B	C	C	C	B	C
10% 900ºC	B	C	C	C	C	C
10% 1000ºC	B	C	C	C	B	B
10% 1100ºC	A	B	B	B	B	A
10% 1200ºC	C	B	B	B	A	C
10% 1250ºC	C	B	C	C	A	C
15% 800ºC	A	C	C	C	C	C
15% 900ºC	B	C	C	C	C	C
15% 1000ºC	B	C	C	C	B	B
15% 1100ºC	A	B	B	B	B	B
15% 1200ºC	C	B	B	B	A	C
15% 1250ºC	C	B	C	C	A	C
25% 800ºC	B	C	C	C	C	C
25% 900ºC	B	C	C	C	C	C
25% 1000ºC	B	C	C	C	C	B
25% 1100ºC	A	B	B	A	B	B
25% 1200ºC	B	A	B	A	A	B
25% 1250ºC	C	B	B	C	A	C
50% 800ºC	B	C	C	C	C	C
50% 900ºC	B	C	C	C	C	C
50% 1000ºC	B	C	C	C	C	C
50% 1100ºC	B	B	B	A	B	A
50% 1200ºC	B	A	A	A	A	A
50% 1250ºC	C	A	B	B	A	B
50% 1300ºC	C	A	B	B	A	A
CAO 800ºC	B	C	C	C	C	C
CAO 900ºC	B	C	C	C	C	C
CAO 1000ºC	B	C	C	C	C	C
CAO 1100ºC	A	C	C	C	C	C
CAO 1200ºC	B	B	B	A	B	C
CAO 1250ºC	C	A	A	A	B	C
CAO 1300ºC	C	A	A	A	A	A
P. Roja	B	B	A	A	B	C
P. Refract.	B	A	A	A	B	A

Tabla 14.2.Valores de los diferentes ensayos para el índice de calidad A, B y C de la Tabla 14.1.

	A	B	C
Variación Densidad en función temperatura	contracciones/aumentos < del 4%	contracciones/aumentos entre 4% - 10%	contracciones/ > del 1
Velocidad Pulsos Ultrasónicos	> 3600 m/s	entre 2500 - 3600 m/s	< 2500
Resistencia Flexión	> 15 MPa	entre 5 - 15 MPa	< 5 MI
Resistencia Compresión	> 55 MPa	entre 25 - 55 MPa	< 25 M
Capacidad Absorción de Agua	< 5%	entre 5% - 15%	> 15%
Porosidad (MIP)	< 20%	entre 20% - 30%	> 30%

De igual manera, y en aras de una mejor visualización, este índice de calidad se ha representado también en el gráfico de la figura 14.2. Para ello, a cada pasta se le han otorgado los siguientes valores dependiendo de su rendimiento en cada ensayo recogido en la tabla 1: A = 100; B = 50 y C = 25. De esta forma observamos una cuantificación aproximada del comportamiento de todas las pastas evaluadas, haciendo patente cómo algunas de las pastas PAN se sitúan, en términos globales, al nivel de las pastas comerciales evaluadas y, en algunos casos, por encima de ellas. De hecho, la pasta PAN al 50% a 1200ºC es la pasta cerámica evaluada con mejores resultados a nivel general, sirviendo como ejemplo de la potencialidad que posee este árido como elemento formador de pastas cerámicas.

De todo ello se puede concluir que es totalmente viable la obtención de pastas cerámicas diseñadas a partir de estos residuos pétreos de minería que se sitúen al nivel de pastas cerámicas comerciales de usos análogos, lo que hace pensar en el posible desarrollo de nuevas cerámicas industriales para usos técnicos, arquitectónicos, de restauración-conservación y artísticos a partir de roca de desecho (de ésta concretamente o de otros materiales pétreos de desecho con características similares de otras zonas de Europa), basando este desarrollo en conceptos fundamentales hoy día como son la innovación y el reciclaje, pudiendo conllevar un alto grado de aprovechamiento en diferentes sectores de la economía, a la par que forman parte de la actividad de reutilización y sostenibilidad medioambiental.

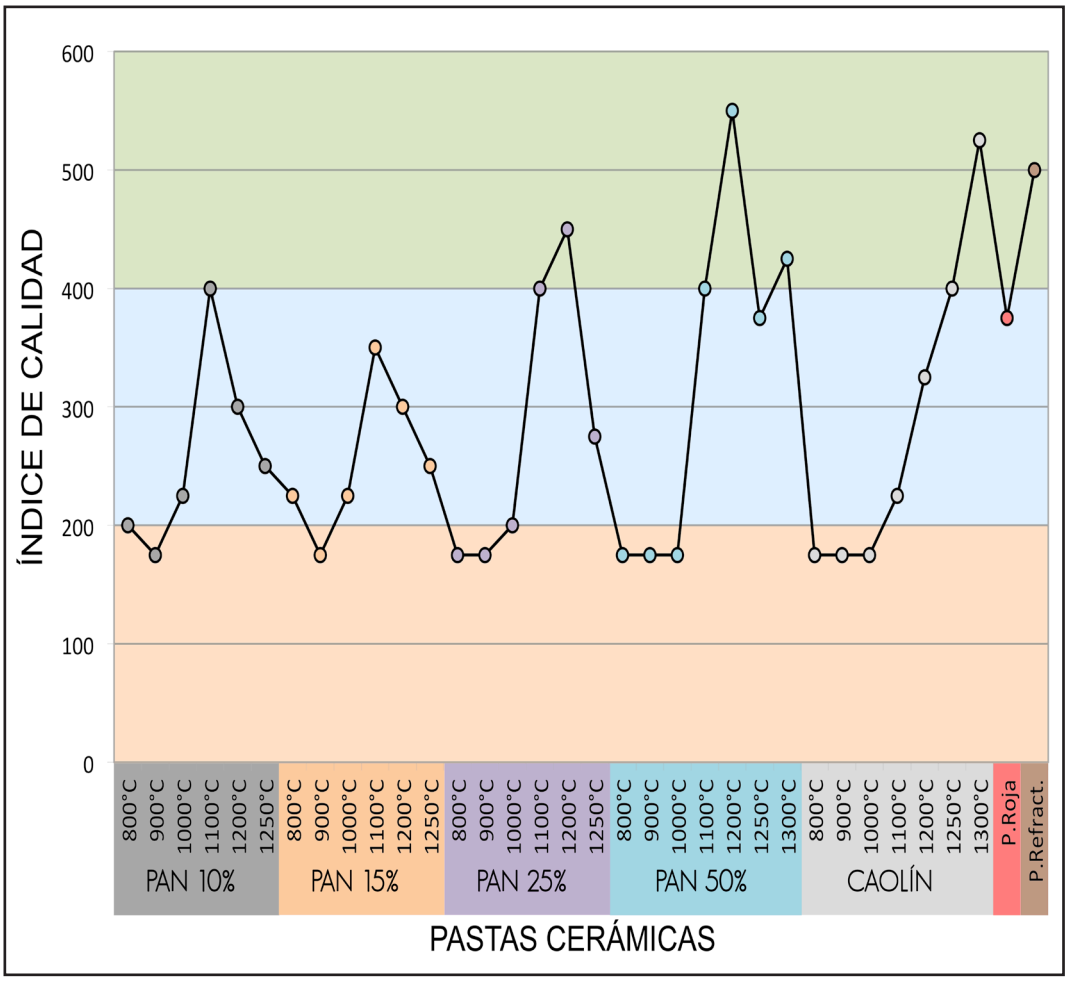


Figura 14.2. Gráfico comparativo en el que se muestra una evaluación general aproximada de todas las pastas analizadas. A cada pasta se le han otorgado los siguientes valores dependiendo de su rendimiento en cada ensayo recogido en la tabla 14.1: A = 100; B = 50 y C = 25. Se han sumado los valores y distribuido sobre 3 franjas de color que responden al siguiente índice de calidad: verde = alto; azul = medio; naranja = bajo. Nótese cómo algunas de las pastas PAN (en especial a partir de 1100ºC) se sitúan, en términos globales, al nivel de las pastas comerciales evaluadas y, en algunos casos, por encima de ellas.

Finalmente se debe señalar que esta Tesis Doctoral sólo es la punta del iceberg en la investigación y desarrollo de nuevas cerámicas a partir de este árido de desecho, debiendo continuar con diferentes ensayos y planteamientos para mejorar algunas características u obtener productos cerámicos de alta calidad todavía más mejorados. Alguna de estas posibles líneas de investigación abiertas que se contemplan en un futuro próximo es la de mezclar este árido con arcillas que obtengan mejores resistencias a temperaturas más bajas, para optimizar los recursos energéticos. De igual forma, podemos aventurar, no obstante, que es posible obtener materiales cerámicos con la única presencia de residuos de minería de wolframio, sin aportación de minerales de la arcilla, pues la composición química de estos residuos incluye óxidos de tipo ácido, óxidos neutros y óxidos básicos.

Así pues, con mejoras técnicas, es factible la obtención de neoformados de mullita en este tipo de materiales cerámicos sin incorporación de minerales de la arcilla. Otros ajustes en la reología de las mezclas, en la granulometría, incorporación de agua de amasado, ajuste del procedimiento de homogeneización y fijación de curvas térmicas, producirán materiales cerámicos muy útiles desde el punto de vista comercial.

GENERAL CONCLUSIONS

GENERAL CONCLUSIONS

This research highlights the optimal viability of waste aggregate of the Panasqueira tungsten mines (Covilhã, Portugal) as a constituent element of ceramic pastes. The pastes studied had a very high percentage of aggregate (90%, 85%, 75%, and 50%), and all of them, even those with 90% and 85% of aggregate, showed properties, qualities, and characteristics of ceramic materials.

The ceramic items manufactured in this study could be classified, according to the Standard Spanish UNE 61-001-75, as aluminosilicate products, as they contained 10% to 30% of Al_2O_3, the rest being mostly SiO_2, as could be inferred from chemical analyses. In the four types of samples (at 10%, 15%, 25%, and 50%), the percentage of Al_2O_3 was within these parameters, although it should be noted that its melting point was below 1500°C, a temperature that this standard uses to classify ceramic materials as refractory products.

Technically, these new ceramic materials could compete without complexes with others available on the market, because they were based on raw materials rich in silicate components of optimal refractoriness. All of this was demonstrated with the analysis of XRD and SEM, revealing the existence of mineral formations and structures of ceramic materials. Thus, the association between mining remains and kaolin, in different proportions and at certain temperatures, produced mullite, an element of quality in ceramic materials. Similarly, the physical performance of these new ceramic pastes validated the use of this aggregate in their formation, since some new pastes were, as reflected by the tests, at the level of industrial ceramic pastes in terms of speed of ultrasonic pulses, flexural as well as compressive mechanical strength, and porosimetry characteristics.

The pastes produced had excellent technical properties, in general, from 1100°C up to 1250°C, and even 1300°C. From 1100°C they began to register values of mechanical resistance comparable to those of commercial pastes (in some cases higher). At the mechanical level, these types of manufactured items were more resistant to compressive than flexural strength, in agreement with the literature, since in rigid materials such as ceramics subjected to compression loads, the incipient cracks tend to close, while under traction loads the cracks tend to open, resulting in fatal cracks and failure (Güemes and Martín, 2012).

These findings suggest that, together with the good response of these pastes in technical and artistic works (work from moulds, modelling, use as engobes, etc.) and the broad colorimetric array (very stable and homogeneous in each temperature range) many applications of these ceramic materials are possible at temperatures between 1100°C and 1200°C (in the case of the 50% PAN paste up to 1250°C). These qualities were similar to those of the commercial pastes evaluated: civil engineering, architecture, heritage rehabilitation, artistic applications, rustic and traditional brickmaking, mouldings, decorative objects, etc..

At temperatures from 1250°C, due to the greater porosity, the mechanical strength decreased, but vitrification of the pastes increased, providing useful ceramic materials with potential applications in the filtration of fluids, abrasion, and polishing, etc..

On the other hand, the ceramic materials produced between 800°C and 1000°C from the aggregate waste had mechanical properties of porous ceramics fired below optimum temperatures, which did not reach a proper reaggregation and beginning of vitrification, so that the possible areas of

application might be less traditional (insulation, filtering of waste material, etc.).

Also notable, for being contrary to the usual performance of commercial ceramic pastes, was the expansive behaviour of these pastes from 1200°C (1250°C in the case of 50% PAN paste). In future research, the temperature setting of firing, according to each mixture, may be useful to prevent or minimize the volumetric changes in the manufactured products, estimated in Figure 1: 1120°C in mixtures at 10%; 1130°C with mixtures to 15%; 1165°C with mixtures at 25% and 1220°C with mixtures at 50% (all without substantial decreases of mechanical resistance of the resulting ceramic products).

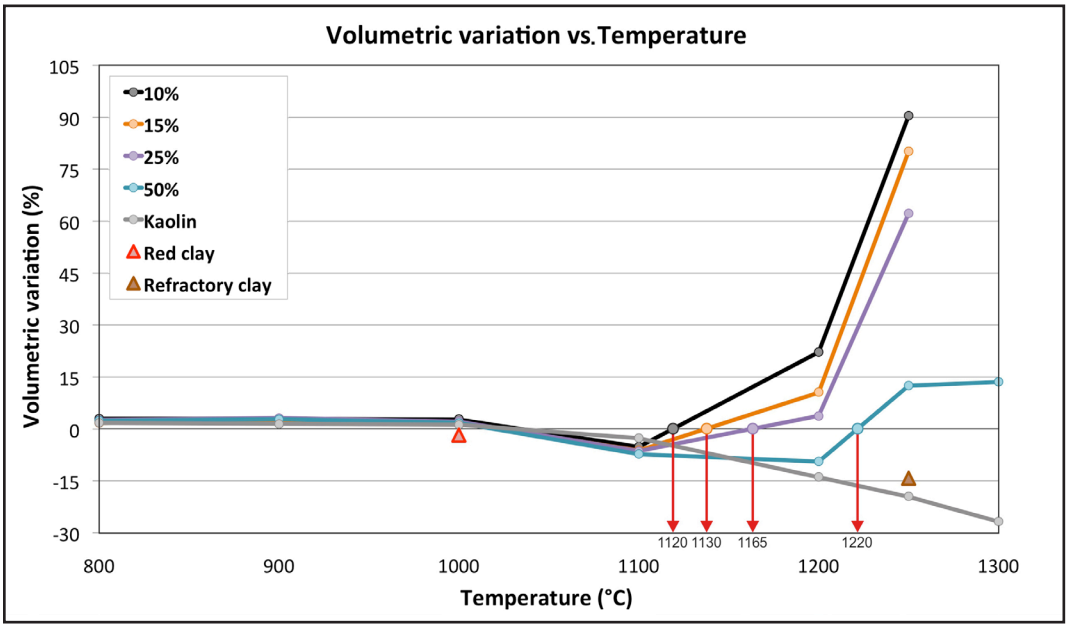


Figure 1. Graph of the volumetric variation according to the temperature of the new ceramic pastes from tungsten mine wastes, commercial kaolin, and commercial pastes (average values). The red arrows indicate the temperature that each ceramic mixture would undergo, for zero variability in its volume, according to estimates.

Table 1 shows a quality index to evaluate (in terms of “high”, “medium”, and “low”) the different pastes analysed. To create this table, tests were taken into account that could establish comparative values between the different pastes analysed, excluding those that did not, such as analysis of XRD, SEM or colorimetry. The values of A, B, and C of the Table 1, depending on the test, are shown in Table 2.

Table 1. Comparative table according to quality index: A = high; B = Middle; C = Low. The boxes with a green background maintained a high overall quality index; the boxes with a blue background had a global index of medium quality; the boxes with orange background registered a global index of low quality. Paste with red frame were the best ones in general, taking into account the results of these tests. Values of A, B, and C, according to the test, in Table 2.

Samples	Density variation vs. temperature	Ultrasonic pulse velocity	Flexural strength	Compressive strength	Water absorption capacity	Porosity (MIP)
10% 800ºC	B	C	C	C	B	C
10% 900ºC	B	C	C	C	C	C
10% 1000ºC	B	C	C	C	B	B
10% 1100ºC	A	B	B	B	B	A
10% 1200ºC	C	B	B	B	A	C
10% 1250ºC	C	B	C	C	A	C
15% 800ºC	A	C	C	C	C	C
15% 900ºC	B	C	C	C	C	C
15% 1000ºC	B	C	C	C	B	B
15% 1100ºC	A	B	B	B	B	B
15% 1200ºC	C	B	B	B	A	C
15% 1250ºC	C	B	C	C	A	C
25% 800ºC	B	C	C	C	C	C
25% 900ºC	B	C	C	C	C	C
25% 1000ºC	B	C	C	C	C	B
25% 1100ºC	A	B	B	A	B	B
25% 1200ºC	B	A	B	A	A	B
25% 1250ºC	C	B	B	C	A	C
50% 800ºC	B	C	C	C	C	C
50% 900ºC	B	C	C	C	C	C
50% 1000ºC	B	C	C	C	C	C
50% 1100ºC	B	B	B	A	B	A
50% 1200ºC	B	A	A	A	A	A
50% 1250ºC	C	A	B	B	A	B
50% 1300ºC	C	A	B	B	A	A
CAO 800ºC	B	C	C	C	C	C
CAO 900ºC	B	C	C	C	C	C
CAO 1000ºC	B	C	C	C	C	C
CAO 1100ºC	A	C	C	C	C	C
CAO 1200ºC	B	B	B	A	B	C
CAO 1250ºC	C	A	A	A	B	C
CAO 1300ºC	C	A	A	A	A	A
Red clay	B	B	A	A	B	C
Refract. clay	B	A	A	A	B	A

Table 2. Values of the different tests for the index of quality A, B, and C of Table 1.

	A	B	C
Density variation vs. temperature	contractions / increases < of 4%	contractions / increases between 4% - 10%	contractions / increases > of 10%
Ultrasonic pulse velocity	> 3600 m/s	between 2500 - 3600 m/s	< 2500 m/s
Flexural strength	> 15 MPa	between 5 - 15 MPa	< 5 MPa
Compressive strength	> 55 MPa	between 25 - 55 MPa	< 25 MPa
Water absorption capacity	< 5%	between 5% - 15%	> 15%
Porosity (MIP)	< 20%	between 20% - 30%	> 30%

Similarly, for the sake of better visualization, this quality index is also represented in the graph in Figure 2. For this, each paste was assigned the following values depending on their performance in each assay shown in Table 1: A = 100; B = 50, and C = 25. Thus, the approximate quantification of the performance of all pastes evaluated demonstrates that some of the PAN pastes are, in overall terms, at the level of commercial pastes tested and, in some cases, superior. In fact, 50% PAN paste at 1200°C gave the best general results, exemplifying the potential of this aggregate as a component of ceramic paste.

From all this it can be concluded that it is completely viable to formulate ceramic pastes from these stony mining wastes at the level of commercial ceramic pastes, suggesting the possible development of new industrial ceramics for technical, architectural, restoration-conservation and artistic applications from waste rock (in this case or in the case of other stone waste materials with similar characteristics from other parts of Europe). This proposal is based on fundamental concepts such as innovation and recycling, and may involve a high level of utilization in different sectors of the economy, while forming part of the activity of reuse and environmental sustainability.

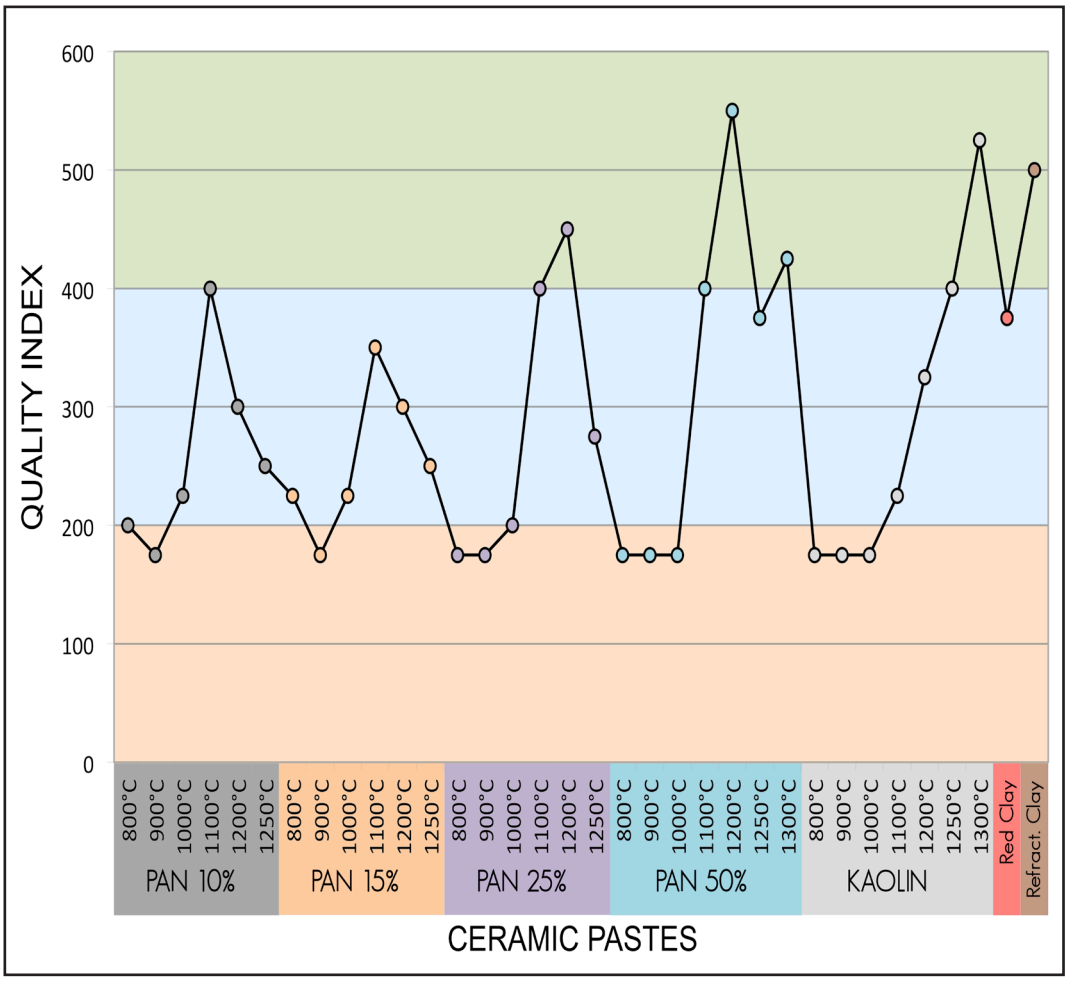


Figure 2. Comparison chart showing an approximate overall evaluation of all the pastes analysed. Each paste was assigned the following values depending on their performance in each test contained in Table 1: A = 100; B = 50, and 25 = C. Values were added and distributed over three colour stripes that matched the following quality index: Green = high; blue = medium; orange = low. Note that some of the PAN pastes (especially from 1100°C) were, in overall terms, at the level of commercial pastes evaluated and, in some cases, superior.

Finally, it should be noted that this Doctoral Thesis is only the tip of the iceberg in the research and development of new ceramics from this aggregate waste, and should continue with different tests and approaches to improve some features or to ensure high quality ceramic products. Any of these possible lines of research in the near future could mix this aggregate with clays to provide better resistance to lower temperatures, to optimise energy. Similarly, it may be possible to produce ceramic materials only with the presence of rock wastes from tungsten mining, without input from clay minerals, because the chemical composition of these residues includes acidic, neutral, and basic oxides. Thus, with technical improvements, it may be feasible to produce newly formed mullite in this type of ceramic material without incorporating clay minerals. Other adjustments in the rheology of

the mixtures, particle-size distribution, incorporation of mixing water, fine-tuning of the homogenization process, and the setting of thermal curves will produce highly useful ceramics and commercially viable materials.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AATCC (American Association of Textile Chemist and Colorist) (2009): "Test Method 173-2009 CMC. Calculation of small color differences for acceptability", en *AATCC: Technical manual of the American Association of Textile Chemist and Colorist*, Vol. 85 Research Triangle Park, NC, USA.

ACOSTA, A.; IGLESIAS, I.; AINETO, M.; ROMERO, M. y RICÓN, J.M. (2002): "Utilisation of IGCC slag and clay steriles in soft mud bricks (by pressing) for use in building bricks manufacturing", en *Waste Management*, Vol. 22. ISSN: 0956-053X.

ACOSTA, B.; IGLESIAS, I.; YU, R.; RUIZ, G. y ACOSTA, A. (2005): "El ensayo de compresión diametral como alternativa a la caracterización mecánica de la cerámica de construcción", en *Anales de Mecánica de la Fractura*, Vol. 22. ISSN: 0213-3725.

AFANADOR GARCÍA, N.; GUERRERO GÓMEZ, G. y MONROY SEPÚLVEDA, R. (2012): "Propiedades físicas y mecánicas de ladrillos macizos cerámicos para mampostería", en *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, Vol. 22, núm. 1, Bogotá, Colombia. ISSN: 0124-8170.

AGUILAR GONZÁLEZ, M.A.; GOROVHOVSKY, A.; AGUILAR ELGUEZABAL, A. y ESCALANTE GARCÍA, J. I. (2008): "Síntesis y

caracterización de adsorbentes cerámicos basados en polititanatos de potasio y vidrio SiO2-B2O3-R2O-Al2O3o", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 47 (1). ISSN 0366-3175.

ALEJANDRE SÁNCHEZ, F.J. (2002): *Historia, caracterización y restauración de morteros*, Universidad de Sevilla Secretariado de Publicaciones, Sevilla. ISBN: 84-472-0773-0.

AMBROSE, G. y HARRIS, P. (2006): *Color*, Parramón Ediciones, S.A. Barcelona. ISBN: 84-342-2855-6.

AMORÓS, J.L.; BAGAN, V.; ORTS, M.J. y ESCARDINO, A. (1988): "La operación de prensado en la fabricación de pavimentos por monococción. I. Influencia de la naturaleza del polvo de prensas sobre las propiedades de las prensas en crudo", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 27 (5). ISSN 0366-3175.

ANDREOLA, F.; BARBIERI, L.; BONDIOLI, F.; LANCELLOTTI, I. y MISELLI, P. (2010): "Recycling of screen glass into new traditional ceramic materials", en *International Journal of Applied Ceramic Technology,* Vol. 7, Núm. 6. ISSN: 1744-7402.

ANDERSON, J. C. (2002): *Ciencia de los materiales*. Editorial Limusa S.A. (Segunda edición), México. ISBN 968-18-4717-2.

ANGLADA GOMILA, M. J.; ALCALÁ CABRELLES, J.; LLANES PITARCH, L. M.; MATEO GARCÍA, A. y SALAN BALLESTEROS, M. N. (2002): *Fractura de Materiales*, Editorial Universitat Politecnica de Catalunya, España. ISBN: 978-84-8301-592-6.

ARANCIBIA, J. R. H.; ALFONSO, P.; GARCÍA-VALLES, M.; MARTÍNEZ, S.; PARCERISA, D.; CANET, C. y ROMERO, F. M. (2013): "Obtención de vidrio a partir de residuos de la minería del estaño en Bolivia", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 52 (3). ISSN 0366-3175.

ARARAT, C.; VARELA, J.A. y RODRÍGUEZ PÁEZ, J. E. (2005): "Uso de métodos químicos para obtener polvos cerámicos del sistema (Sn, Ti)O2", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 44 (4). ISSN: 0366-3175.

ARRIBAS, J.G.; MILLÁN, A.; BENÉITEZ, P. y CALDERÓN, T. (2009): "Datación absoluta por termoluminescencia y análisis mineralógico de materiales arqueológicos procedentes del yacimiento Cueva de la Vaquera (Segovia)", en *Repositorio Documental Gredos, Ediciones Universidad de Salamanca* (1ª publicación Revista Zephyrus nº 41-42, 1988-1989). ISSN: 0514-7336.

ARRIOLA, I.; GONZALO, O. y BENGOETXEA, I. (2012): "Posibilidades del mecanizado por ultrasonidos rotatorio para fomentar el uso de las cerámicas técnicas en el mercado Español actual", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 51 (4). ISSN 0366-3175.

ASHBY, M.F. y JONES, D.R.H. (2002): *Engineering Materials 1, An Introduction to their Properties and Applications*, Editorial Butterworth Heinemann, Gran Bretaña. ISBN: 0 7506 3081 7.

ASHBY, M.F. y JONES, D.R.H. (1999): *Engineering Materials 2, An Introduction to Microstructures, Processing and Design*, Editorial Butterworth Heinemann, Gran Bretaña. ISBN: 0 7506 4019 7.

ATAY, B.; GOKTAS, A. y DOGAN, A. (2011): "Preparation and characterization of photochromic effect for ceramic tiles" en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 50 (4). ISSN: 0366-3175.

BARBIERI, L.; CORRADI, A. y LANCELLOTTI, I. (2000): "Bulk and sintered glass-ceramics by recycling municipal incinerator bottom ash", en *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.20, Issue 10. ISSN: 0955-2219.

BASTIDA, J.; BOLÓS, C.; PARDO, P. Y SERRANO, F.J. (2004): "Análisis microestructural por DRX de CaO obtenido a partir de carbonato cálcico molido (CCM)", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 43 (1). ISSN 0366-3175.

BENITO, J. M.,; CONESA, A. y RODRÍGUEZ, M. A. (2009): "Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 43 (5). ISSN: 0366-3175.

BETANCOURT, D.; MARTIRENA, F.; DAY, R. y DIAZ, Y. (2007): "Influencia de la adición de carbonato de calcio en la eficiencia energética de

la producción de ladrillos de cerámica roja", en *Revista Ingeniería de Construcción*, Vol. 22, nº3. ISSN 0718-5073.

BHARDWAJ, M. C. (2008): "Noncontact Ultrasonic Testing and Analysis of Materials," en *Smart Materials*, Edited by Mel Schwartz, CRC Press, Taylor and Francis Group, USA. ISBN: 978-1-4200-4372-3

BONDIOLI, F.; TAURINO, R. y FERRARI, A.M. (2009): "Functionalization of ceramic tile surface by sol–gel technique", en *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 334. ISSN: 0021-9797.

BORLINI M.C.; SALES, H.F.; VIEIRA, C. M. F.; CONTE, R. A., PINATTI, D.G. y MONTEIRO, S.N. (2005): "Cinza da lenha para aplicação em cerâmica vermelha Parte I: características da cinza", en *Cerâmica*, Vol. 51. ISSN 0366-6913.

BURAK OZCELIK, T.; BURAK YILMAZ, ISIL OZCAN y CEM KIRCELLI (2008): "Colorimetric analysis of opaque porcelain fired to different base metal alloys used in metal ceramic restorations", en *The Journal of Prosthetic Dentistry*, Volume 99, Issue 3. ISSN: 0022-3913.

BUSTILLO, M. A. y GARCÍA ROMERO, E. (2003): "Arcillas fibrosas anómalas en encostramientos y sedimentos superficiales: características y génesis (Esquivias, Cuenca de Madrid)", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 42 (5). ISSN: 0366-3175.

CABRELÓN, M. D.; ZUBERAS, R.T.; MELCHIADES, F.G. y BOSCHI, A.O. (2006): "Diseño de experimentos con las variables de las mezclas aplicadas en la formulación del pigmento cerámico azul (V-ZrSio4)", en *Actas del IX Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y Pavimento Cerámico QUALICER 2006*, España. ISBN: 84– 95931–21-4.

CALIGARIS,R.; QUARANTA, N.; CALIGARIS, M. y BENAVIDEZ, E. (2000): "Materias primas no tradicionales en la industria cerámica", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 39 (5). ISSN 0366-3175.

CAMACHO, H.; GARCÍA, A. y FUENTES, L. (2005): "Estudio de los factores que gobiernan la coloración de los esmaltes cerámicos" en Boletín de la *Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 44 (1). ISSN:

0366-3175.

CANTAVELLA, V.; LLORENS, D.; MEZQUITA, A.; MOLTÓ, C.; BHARDWAJ, M. C.; VILANOVA, P.; FERRANDO, J. y MALDONADO ZAGAL, S. (2006): "Uso de la técnica de ultrasonidos para medir la densidad aparente de las baldosas en crudo y optimizar el proceso de prensado", en *Actas del IX Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y Pavimento Cerámico QUALICER 2006*, España. ISBN: 84– 95931–21-4.

CAPDEPONT, I.; DEL PUERTO, L. y RAMÍREZ, A. (2013): "Potenciales fuentes de aprovisionamiento para la manufactura cerámica: sitio Guayacas, Paysandú, Uruguay", en *Revista Museo La Plata, Sección Antropología* 13 (87). ISSN: 0376-2149.

CAPDEPONT, I. y PIÑEIRO, G. (2010): "Vertisoles y cerámica indígena: un estudio de procedencia basado en DRX, sitio Guayacas (Paysandú, Uruguay)", en *Revista del Museo de Antropología (RMA),* nº 3. Universidad Nacional de Córdoba (Argentina). ISSN: 1852-060X.

CAPILLA, P.; ARTIGAS, J. M. y PUJOL, J. (coords.) (2002): *Fundamentos de colorimetría,* Editorial Universidad de Valencia. ISBN: 84-370-5420.

CARRASCOSA MOLINER, B.; MIRALLES RICÓS, R.; SALAZAR AFANADOR, A.; LASTRAS PÉREZ, M. y PARRA CREGO, A. (2005): "Aplicación de los Ensayos No Destructivos por Ultrasonidos en Cerámicas Arqueológicas", en *Actas del II Congreso del Grupo Español del IIC: Investigación en Conservación y Restauración*, Barcelona. ISBN 84-8043-154-7.

CASTOLDI BORLINI, M.; CORTAT DA COSTA MENDOÇA, J.L.; FONTES VIEIRA, C. M. y NEVES MONTEIRO, S. (2006): "Influência da temperatura de sinterização nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais de cerâmica vermelha incorporada com cinza de bagaço de cana de açúcar", en *Revista Materia*, Vol. 11, nº4. ISSN 1517-7076.

CASTRO GOMES, J.; S. R. ANTUNES, C.; P. SILVA, A.; PERALBO CANO, R. y DURÁN SUÁREZ, J.A. (2009): "Valorizaçao de residuos de minas em aplicaçoes técnico-artísticas", en *Valorizaçao de residuos*, núm. 14, pp. 23-28. ISSN: 1647-2780

CELI, L. A.; CABALLERO, A. C.; VILLEGAS, M.; DURÁN, P., MOURE, J. y FERNÁNDEZ, F. (1999): "Efecto de las características de los polvos cerámicos sobre la densificación de materiales cerámicos PZT", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 38 (5). ISSN 0366-3175.

CEN, COMITÉ EUROPEO DE NORMALIZACIÓN (2000): *Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 11: Determinación de la resistencia a flexión y a compresión del mortero endurecido UNE-EN 1015-11*. 1º Ed. Madrid: Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Dep. Legal: M-12967-2000.

CHEEKE, J. D. N. (2002): *Fundamentals and Applications of Ultrasonic Waves,* CRC Press LLC, USA. ISBN: 0-8493-0130-0.

CLAR, C.; SCIAN, A. N. y AGLIETTI, E. F. (2003): "Influencia del soporte en las propiedades de membranas cerámicas de alúmina", en *Actas de las Jornadas SAM / Congreso CONAMET / Simposio Materia 2003*, Chile. ISBN 987-20975-0-X.

CONCRETE TECHNOLOGY TODAY (1999): "What is White Cements?", en *Concrete Technology Today*, vol. 20, Núm. 1, April, Portland Cement Association, U.S.A.

CORRADO, M. (1985): *Las técnicas artísticas*, Cátedra, Madrid, ISBN: 9788437602288.

COSTA PEREIRA, O. y BERNARDIN, A.M. (2012): "Pigmento cerámico obtenido a partir de un residuo de un mineral de hierro", en *Actas del XII Foro Global de Recubrimiento Cerámico QUALICER 2012*, España. ISBN: 978-84-95931-38-2.

CULTRONE, G.; CAZALLA, O.; RODRÍGUEZ, C.; DE LA TORRE, M.J. y SEBASTIÁN, E. (2005): "Técnicas no destructivas aplicadas a la conservación del patrimonio arquitectónico. Colorimetría", en *PH Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*, Núm. 53. ISSN: 1136-1867.

CULTRONE, G.; SEBASTIÁN, E.; ELERT, K.; DE LA TORRE, M.J.; CAZALLA, O.; RODRÍGUEZ NAVARRO, C.; y. (2004): "Influence of mineralogy and firing temperatura on the porosity bricks", en *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, Issue 3. ISSN:

0955-2219.

DE ANDRÉS GÓMEZ DE BARREDA, A.; GARCÍA RAMOS, G.; RAIGÓN PICHARDO, M. y SÁNCHEZ SOTO, P. (1990): Propiedades cerámicas de arcillas procedentes de Guadix (Granada), en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 29 (1). ISSN: 0366-3175.

DE LA FUENTE, G. A.; KRISTCAUTZKY, N.; TOSELLI, G. y RIVEROS, A. (2005): "Petrología cerámica comparativa y análisis composicional de las pinturas por MEB-EDS de estilo Aguada Portezuelo (ca. 600-900 DC) en el valle de Catamarca (Noroeste Argentino)", en *Estudios Atacameños*, nº 30. ISSN: 0716-0925.

DE PABLOS, A.; MIRANZO, P.; OSENDI, M. I.; ROMERO, J. C.; CRESPO, P.; GARGALLO, M. A. y BENGOECHEA, M.A. (2000): "Estudio de las propiedades mecánicas de pavimentos cerámicos en crudo", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 39 (5). ISSN: 0366-3175.

DE SOUZA, L.K.C.; ZAMIAN, J.R.; DA ROCHA FILHO, G.N.; SOLEDADE, L. E. B.; DOS SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; SCHELLER, T.; ANGÉLICA, R. S. y DA COSTA, C.E.F. (2009): "Blue pigments based on CoxZn1_xAl2O4 spinels synthesized by the polymeric precursor method", en *Dyes and Pigments*, Vol. 81. ISSN: 0143-7208.

DE SOUZA, T. y WEBB, P. A. (2010): "Special section/instrumentation: Mercury Intrusion Porosimetry", en *Ceramic Industry*, Edición digital (consultado 14/11/2013): [http://www.ceramicindustry.com/articles/print/special-section-instrumentation-mercury-intrusion-porosimetry]

DEL REY BUENO, F. (1996): "Porosimetría de mercurio", en *Técnicas de diagnóstico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción en los edificios históricos*, Cuadernos técnicos, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, Sevilla. ISBN: 84-86944-12-0.

DELGADO DÍEZ, B.A.; MARCHESE, J.; FERNÁNDEZ RODRÍGUEZ, A.; LUBIÁN MARTÍNEZ, T. y SALGADO MACHÍN, I. (2013): "Desarrollo de membranas cerámicas a partir del empleo de minerales porosos

naturales", en *INFOMIN Artículos Científicos*, Vol. 5, nº 1. ISSN: 1992-4194.

DÍAZ PARDO, I. (1986): "Tradición y futuro de la cerámica", en *Panorama de la cerámica española contemporánea*, Ed. Museo Español de Arte Contemporáneo, Madrid, 1986. ISBN: 84-505-4173-5.

DÍAZ, Y.; BETANCOURT, D. y MARTIRENA, F (2011): "Influencia de la finura de molido del carbonato de calcio en las propiedades físico mecánicas y de durabilidad de los ladrillos de cerámica roja", en *Revista Ingeniería de Construcción*, Vol. 26 (3). ISSN: 0718-5073

DÍAZ MARTÍNEZ, S. (2011): "Elementos de orfebrería islámica, evaluación de los métodos de limpieza y estabilización de sus productos de corrosión", en *Actas del XVIII Congreso Internacional de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, Editorial Universidad de Granada, Granada. ISBN: 978-84-338-5339-4.

DIEDEL, R. y LINK, S. (2006): "Módulo de ruptura de las arcillas y pastas crudas. Preparación de las muestras y método de ensayo. Resultados prácticos de un ensayo interlaboratorio", en *Actas del IX Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y Pavimento Cerámico QUALICER 2006*, España. ISBN: 84– 95931–21-4.

DIMITROV, T.; GEORGIEVA, L. y VASSILEV, S. (2003): "Study of ceramic pigments from the ZrO2 – SiO2- Fe2O3 system" en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 42 (4). ISSN: 0366-3175.

DOMÍNGUEZ CARRASCO, M. R.; ESPINOSA PESQUEIRA, M. E.; RODRÍGUEZ LUGO, V. y FOLAN, W. J. (2001): "Aplicación de petrografía, MEB-BV y DRX a estudios de producción cerámica en el estado regional de Calakmul, Campeche", en *Estudios Mesoamericanos*, nº 3-4.

DURÁN SUÁREZ, J. A. (1995): *Estudio de Consolidantes y Protectivos para Restauración de Material Pétreo*, Tesis Doctoral dirigida por Rodríguez Gordillo, J. y García Casco, A., Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada.

DURÁN SUÁREZ, J. A.; FERNÁNDEZ MARTÍNEZ, V.; PERALBO CANO, R.; MONTOYA HERRERA, J. y WÜLFF BARREIRO, F. (2011

[3]): “Estudio de morteros arquitectónicos de tradición romana, empleados por las misiones jesuitas del siglo XVII en la región de Gondar (Etiopía). Valoración para su restauración y conservación.”, en *Actas del XVIII Congreso Internacional de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, Editorial Universidad de Granada, Granada. ISBN: 978-84-338-5339-4.

DURÁN SUÁREZ, J.A.; GARCÍA-BELTRÁN, A.; SÁEZ-PÉREZ, M.P. y RODRÍGUEZ-GORDILLO, J. (2000): “Evaluation of the chromatic effectiveness of color pigments in restoration materials (Lime and Portland cement)”, en *Color Research and Application*, 25 (4). Online ISSN: 1520-6378.

DURÁN SUÁREZ, J. A.; MONTOYA HERRERA, J. y PERALBO CANO, R. (2011): “Diseño de nuevas pastas cerámicas a base de esquistos-grauvacas”, en *Revista Internacional Cerámica*, nº123. ISSN: 0210-010-X

DURÁN SUÁREZ, J. A.; PERALBO CANO, R.; SORROCHE CRUZ, A.; MONTOYA HERRERA, J.; CASTRO GOMES, J.; PEREIRA DA SILVA, A.; BELLIDO MÁRQUEZ, C.; DUMONT BOTELLA, A. (2011 [1]): “Reutilización de esquistos-grauvacas procedentes de las minas de Panasqueira (Portugal) como arena de fundición, mediante moldeo en verde y otros usos refractarios”, en *Fundipress*, Vol. 28. ISSN: 1888-444X.

DURÁN SUÁREZ, J. A.; MONTOYA HERRERA, J.; PERALBO CANO, R.; SORROCHE CRUZ, CASTRO GOMES, J. y A.;PEREIRA DA SILVA, A. (2011 [2]): “Utilización de residuos esquistosos-grauváquicos de las minas de Panasqueira (Portugal) en la formación de pastas cerámicas”, en *Actas de International Conference on Engineering ICEUBI 11*, Covilhâ (Portugal). ISBN: 978-989-654-079-1.

DURÁN SUÁREZ, J. A.; MONTOYA HERRERA, J.; PERALBO CANO, R.; CASTRO GOMES, J.; PEREIRA DA SILVA, A. y SORROCHE CRUZ, A.; (2013): “Catalogación colorimétrica de nuevos materiales cerámicos a partir de residuos de minería. Aplicación en obras de restauración y rehabilitación monumental.”, en *Actas de International Conference on Engineering ICEUBI 13*, Covilhâ (Portugal). ISBN: 978-989-654-20-0.

DURÁN SUÁREZ, J. A.; MONTOYA HERRERA, J.; PERALBO CANO,

R.; PEREIRA DA SILVA, A. y CASTRO GOMES, J.; (2013): "Comportamiento físico de nuevas pastas cerámicas con base de árido de las minas de Panasqueira (Portugal).", en *Actas de International Conference on Engineering ICEUBI 13*, Covilhâ (Portugal). ISBN: 978-989-654-20-0.

DURÁN SUÁREZ, J.; SORROCHE CRUZ, A. y RODRÍGUEZ GORDILLO, J. (1998): "Comportamiento térmico de calcarenitas (areniscas calcáreas bioclásticas) en fundición con modelo gasificable (poliestireno expandido)", en *Fundidores*, Vol. 63, Madrid, pp. 31-38. ISSN: 1132-0362.

FERNÁNDEZ CÁNOVAS, M. (2007): *Hormigón* (8ª edición), Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Servicio de Publicaciones. ISBN: 978-380-0364-0.

FERNÁNDEZ CHITI , J. (1989): *Curso de escultura cerámica y mural en la realidad artística de hoy*, Ediciones Condorhuasi, Argentina.

FERRER, M.; PEÑA RODRÍGUEZ, G. y DULCE, H. J. (2011): "Construcción y caracterización de cerámicas porosas a partir de espumas de poliuretano y barbotinas de arcillas rojas", en *Revista Colombiana de Física*, Vol. 43, núm. 2. ISSN: 0120-2650.

FERRER, M.; PEÑA, G. y VERA, E. (2013): "Estructura, porosidad y resistencia mecánica a la flexión de cerámicas porosas elaboradas con barbotinas rojas y espumas de poliuretano", en *Revista Colombiana de Física*, Vol. 45, nº 3. ISSN: 0120-2650.

FORT, R.; ÁLVAREZ DE BUERGO, M.; LÓPEZ DE AZCONA, M.C.; MINGARRO, F.; VARAS, M.J. y SORIANO, J. (2004): "Caracterización de la Fábrica de Ladrillo del Palacio del Infante Don Luis, Boadilla del Monte, Madrid", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 43 (2). ISSN 0366-3175.

FU WANG, JING GAO, HUI WANG y JI-HUA CHEN (2010): "Flexural strength and translucent characteristics of lithium disilicate glass–ceramics with different P2O5 content", en *Materials and Design*, Vol. 31. ISSN: 0261-3069.

GALLART MARTÍ, M.D. y MATA CAMPO, M. P. (1995): "Análisis mineralógivo de cerámicas", en *Boskan*, nº 12. ISSN: 0214-4999.

GARCÍA HERAS, M. (2005): “Análisis arqueométrico de muestras cerámicas de Cerdeña”, en *Anejos de Complutum*, Vol. 10. ISBN: 84-95215-56-X.

GARCÍA HERAS, M.; REYES TRUJEQUE, J.; RUIZ GUZMÁN, R.; AVILÉS ESCAÑO, M. A; RUIZ CONDE A. y SÁNCHEZ SOTO, P. J. (2006): “Estudio arqueométrico de figurillas cerámicas mayas de Calakmul (Campeche, México)”, en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 45 (4). ISSN 0366-3175.

GARCÍA GUINEA, J.; PITALUA, F.; CORRECHER, V. y LÓPEZ ARCE, P. (2004): “Observacion de deshidrataciones y contraccionesde una arcilla por difracción de rayos x y microscopia electrónica a temperatura y humedad controladas”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 43 (1). ISSN: 0366-3175.

GARCÍA PORTILLO, C.; BASTIDA, J.; PARDO, P.; RODRÍGUEZ LÓPEZ, G.; LACRUZ, M.J.; VILAR, M.L. y LÁZARO, A. (2005): “Influencia de características microestructurales de caolinita en las propiedades de sus pastas de colaje”, en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 44 (4). ISSN 0366-3175.

GARCÍA SAINZ, J.; GALLART, J.C.; MANRIQUE, J.; RAGNETTI, M.; GARCÍA TEN, J.; MORENO, A.; QUEREDA, M.F. y SABURIT, A. (2008): “El proceso de coloreado en seco del gres porcelánico. Variables implicadas e influencia sobre las propiedades de las piezas”, en *Actas del X Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y Pavimento Cerámico QUALICER 2008*, España. ISBN: 978 84 95931 32 0.

GARCÍA TEN, F.J.; QUEREDA, M.F.; MALLOL,M.; SORIANO, M. y VICENT, M. (2011): “Desarrollo de baldosas cerámicas para pavimentación urbana basadas en residuos industriales”, en *Técnica Cerámica*, Núm. 389, España. ISSN: 0211-7290.

GARCÍA TEN, F.J.; SILVA, G,; CANTAVELLA, V. y LORENTE, M. (2005): “Utilización de materiales aligerantes en la fabricación de bloques de Termoarcilla®. Influencia sobre la conductividad térmica y el comportamiento en el proceso”, en *Conarquitectura*, Vol. 16, CA 16. ISSN: 1578-0201.

GARVIE, R. C.; HANNINK, R. H. y PASCOE, R. T. (1975): “Ceramic Steel?”,

en *Nature*, nº 258. ISSN: 0028-0836

GIESCHE, H. (2006): "Mercury Porosimetry: a General (Practical) Overview", en *Particle & Particle Systems Characterization*, Vol. 23, Issue 1. ISSN: 1521-4117.

GÓMEZ SÁNCHEZ, A. y TOMBA MARTÍNEZ, A.G. (2003): "Resistencia a la rotura en compresión (CCS) de materiales refractarios monolíticos", en *Actas de las Jornadas SAM / Congreso CONAMET / Simposio Materia 2003*. ISBN 987-20975-0-X.

GONZALEZ-VIÑAS, W. y MANCINI, H.L. (2003): *Ciencia de los materiales*, Editorial Ariel, S.A., España. ISBN: 84-334-8059-X.

GÜEMES GORDO, A. y MARTÍN PIRIS, N. (2012): *Ciencia de materiales para ingenieros*, Editorial Pearson Educación, S.A., Madrid. ISBN: 978-84-1555-225-3.

HERNÁNDEZ, A.; PRÁDANOS, P.; CALVO, J.I. y PALACIO, L. (1999): "Membranas cerámicas y su utilidad en procesos de separación", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 38 (3). ISSN 0366-3175.

HERNÁNDEZ RUIZ, J.E.; VALENCIA-MORALES, E. y VILLAR COCIÑA, E. (2001): "Influencia de la humedad en el comportamiento de la resistencia a compresión en mezclas de moldeo" en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 40 (2). ISSN: 0366-3175.

HERNÁNDEZ RUIZ, J.E.; VALENCIA-MORALES, E.; VILLAR COCIÑA, E. y VEGA LEIVA, J. (2002): "Difusión de humedad en mezclas de moldeo para machos de fundición" en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 41 (2). ISSN: 0366-3175.

HERNÁNDEZ SÁNCHEZ, M.Y. y RESTREPO BAENA, O.J. (2007): "Estudio del efecto de la temperatura en el tono de esmaltes pigmentados sobre gres", en *Scientia Et Technica*, Vol. 13, núm. 36. ISSN: 0122-1701.

HERNÁNDEZ SÁNCHEZ, M.Y. y RESTREPO BAENA, O.J. (2008): "Síntesis y caracterización colorimétrica de un pigmento negro tipo espinela", en *Actas del 8º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales*

CONAMET/SAM, Santiago de Chile.

HEVIA, R.P. (2006 [1]): "Materias primas no convencionales en cerámica" en *Cerámica y Cristal*, Vol. 138, Buenos Aires (Argentina). ISSN: 0325 0229.

HEVIA, R.P. (2006 [2]): *Materias primas no convencionales en cerámica*, Fundación EMPREMIN. ISBN: 9872293716 / 9789872293710.

HEVIA, R. y BUSTOS, M. (1998): "Utilización de rocas volcánicas en productos cerámicos", en *Actas del VIII Congreso Argentino de Cerámica y II Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios*, Buenos Aires.

HEVIA, R. P.; GIL, C. y CARDA, J. B. (2006): "Tratamiento mineral de espomudeno en la industria cerámica. Caracterización y aprovechamiento tecnológico", en *Actas del IX Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y Pavimento Cerámico QUALICER 2006,* España. ISBN: 84– 95931–21-4.

ISHIKAWA-NAGAI, S.; YOSHIDA, A.; SAKAI, M.; KRISTIANSEN, J. y DA SILVA, J. D. (2009): "Clinical evaluation of perceptibility of color differences between natural teeth and all-ceramic crowns", en *Journal of Dentistry*, Volume 37, Supplement 1. ISSN: 0300-5712.

JIMÉNEZ SOLÍS, C.; BARRERA SOLANO, C.; PIÑERO, M. y ESQUIVIAS, L. (1996): "Uso de ultrasonidos para la optimizacíón del procesado de polvos cerámicos de YSZ", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 35 (3). ISSN 0366-3175.

JUDD, D. B y WYSZECKI, G. (1975): *Color in business, science and industry*. John Wiley & Sons. New York, USA. ISBN: 0471452122.

KRAUTKRÄMER, J. y KRAUTKRÄMER, H. (1990): *Ultrasonic Testing of Materials*, 4th edn, Springer-Verlag, Berlin. ISBN: 3540512314.

KÜPPERS, H. (1985): *Fundamentos de la teoría de los colores*, Editorial Gustavo Gili, S.A., Barcelona. ISBN: 84-252-0978-1.

LAFUENTE, D. y CANO, E. (2011): "El uso de probetas metálicas para la evaluación de la corrosividad en museos españoles", en *Actas del XVIII Congreso Internacional de Conservación y Restauración*

de Bienes Culturales, Editorial Universidad de Granada, Granada. ISBN: 978-84-338-5339-4.

LANG, G. (2004): *1000 azulejos: 2000 años de cerámica decorativa*, Lisma Ediciones, Madrid. ISBN: 8495677482.

LASTRAS PÉREZ, M. (2007): *Investigación y análisis de las masillas de relleno para la reintegración de lagunas cerámicas arqueológicas.* Tesis doctoral dirigida por Carrascosa Moliner, M.B. y Parra Crego, E., Universidad Politécnica de Valencia.

LEGUEY, S.; CARRETERO, M.I.; FABBRI, B. y GALÁN, E. (2001): "Caracterización mineralógica y química de los ladrillos de la Torre del Oro de Sevilla: una aproximación a la temperatura de cocción y origen de las materias primas", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 40 (6). ISSN: 0366-3175.

LIN JIA, ZHANG XINGHONG, WANG ZHI, HAN WENBO Y JIN HUA (2011): "Microstructure and mechanical properties of hot-pressed ZrB2–SiC–ZrO2f ceramics with different sintering temperatures", en *Materials and Design*, Vol. 34. ISSN: 0261-3069.

LO, C.L.; DUH, J.G.; CHIOU, B.S. y LEE, W.H. (2002): "Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of Anorthite-Based Glass-Ceramics", en *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85. ISSN: 1551-2916.

LÓPEZ, A. J.; NICOLÁS, G.; MATEO, M.P.; PIÑÓN, V.; RAMIL, A. y YÁÑEZ, A. (2005): "Análisis de cerámicas romanas Terra Sigillata mediante espectroscopía de plasmas inducidos por láser (LIPS)", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 44 (6). ISSN: 0366-3175.

LÓPEZ ARCE, P.; GARCÍA GUINEA, J.; GRACIA, M. y OBIS, J. (2003): "Bricks in historical buildings of Toledo City: Characterization and restoration", en *Materials Characterization*, Vol. 50, Issue 1. ISSN: 1044-5803.

LÓPEZ ROBLEDO, M. J.; PINTO GÓMEZ, A. R.; MARTÍNEZ FERNÁNDEZ, J.; DE ARELLANO LÓPEZ, A. R. y SAYIR, A. (2004): "Microestructura y propiedades mecánicas de conductores protónicos de alta temperatura crecidos por fusión de zona flotante", en *Boletín de la*

Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 43 (4). ISSN: 0366-3175.

MAHESH KUMAR, M.; PALKAR, V. R.; SRINIVAS, K. y SURYANARAYANA, S. V. (2000): "Ferroelectricity in a pure BiFeO3 ceramic", en *Applied Physics Letters*, Volume 76, Nº19, American Institute of Physics. ISSN: 0003-6951.

MARCHESE, J.; ALMANDOZ, C.; AMARAL, M.; PALACIO, L., CALVO, J.I., PRÁDANOS, P. y HERNÁNDEZ, A. (2000): "Fabricación y caracterización de membranas cerámicas tubulares para microfiltración", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 39 (2). ISSN 0366-3175.

MARTÍN, A.; LUQUE, J.; PLA, O. y SELVI, S. (2013): "KROME Ceramics Sistemas de gestión del color para la industria cerámica" en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 52 (2). ISSN: 0366-3175.

MARTIN RAMOS, J.D. (2004): *Using XPowder: A software package for Powder X-Ray diffraction analysis*, España. ISBN 84-609-1497-6.

MARTÍNEZ CABEZUELO, E. (2011): *Estudio de los reintegrantes pictóricos aplicados en la restauración de la azulejería en el exterior.* Tesis Doctoral dirigida por Lastras Pérez, M. ; Martínez Bazán, M. L. y Simón Cortés, J.M., Universidad Politécnica de Valencia.

MARTÍNEZ MIRA, I. (2006): "Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) de la base de cerámica vidriada de un molde para soplar vidrio procedente de "Augustobriga" (Talavera la Vieja, Cáceres)", en *Lucentum,* XXV. ISSN 0213-2338.

MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; MARTINELLI, A.E.; SILVA, Z.R.; CUNHA, J. D. y LIMA, A. C. (2007): "Synthesis and characterization of lanthanum and yttrium-doped Fe2O3 pigments", en *Cerâmica* [online], Vol.53, núm. 325. ISSN 0366-6913.

MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A. y FERREIRA, H. C. (2002): "Uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerámicas", en *Cerâmica*, Vol. 48, nº 306. ISSN 0366-6913.

MERA, L.; VÁSQUEZ, P.; BOLAÑOS, S. Y OSCULLO, L. (2010):

"Reutilización del vidrio de desecho para preparar esmaltes porcelánicos de primera capa", en *Revista Politécnica*, Vol. 29 (1), Quito (Ecuador). ISSN: 1390-0129.

MESEGUER, S.; SANFELIU, T.; PARDO, F.; GONZÁLEZ, I.; JORDÁN, M.M. y DE LA FUENTE, C. (2009): "Prospección geológica, mineralogía y ceramicidad de arcillas blancas de Litueche, VI Región de Chile" en *Macla*, Revista de la Sociedad Española de Mineralogía, Núm. 11. ISSN: 1885-7264.

MESTRE, S.; PALACIOS, M.D.; SORIANO, M.; SÁNCHEZ, E.; RODRÍGUEZ, L.; NÚÑEZ, J.F. y RIVERA, P. (2010): "Utilización de residuos industriales como opacificantes en pastas de gres porcelánico", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol 38 (3). ISSN: 0366-3175.

MONRÓS, G.; BADENES, J.A.; GARCÍA, A.; TENA, M.A. (2003): *El color de la cerámica: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica*, Publicacions de la Universitat Jaume I, Castelló de la Plana, 2003. ISBN: 84-8021-449-X. Depósito Legal: CS-420-2003.

MONTOTO SAN MIGUEL, M . (1996): "Técnicas no destructivas aplicadas a la conservación del Patrimonio Histórico", en *Cuadernos técnicos: Técnicas de diagnóstico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción en los edificios históricos*, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico. Junta de Andalucía, Conserjería de Cultura, Granada. ISBN: 84-86944-12-0.

MONTOYA HERRERA, J.; DURÁN SUÁREZ, J. A. y PERALBO CANO, R. (2012): *Diseño de nuevas pastas cerámicas y empleo en aplicaciones técnico-artísticas*, Ed. Universidad de Granada, Granada. ISBN: 978-84-338-5462-9.

MONTOYA HERRERA, J.; DURÁN SUÁREZ, J. A. y PERALBO CANO, R. (2013 [2]): "Engobes de textura volcánica-magmática", en *Revista Internacional Cerámica,* nº 128, Madrid. ISSN: 0210-010-X.

MONTOYA HERRERA, J.; DURÁN SUÁREZ, J. A.; PERALBO CANO, R.; PEREIRA DA SILVA, A. y CASTRO GOMES, J.; (2013 [1]): "Comportamiento físico de nuevas pastas cerámicas con base de árido de las minas de Panasqueira (Portugal).", en *Actas de*

International Conference on Engineering ICEUBI 13, Covilhâ (Portugal). ISBN: 978-989-654-20-0

MOREIRA, J. M. S.; FREIRE, M. N. y HOLANDA, J. N. F. (2003): "Utilização de resíduo de serragem de granito proveniente do estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha", en *Cerâmica*, Vol. 49, nº 312. ISSN 0366-6913.

MOYA, J.S.,; MORALES, F. y GARCÍA VERDUCH, A. (1987): "Utilización cerámica de los barros rojos de las plantas de alúmina", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 26 (1). ISSN 0366-3175.

MOORE, F. (1965): *Rheology of Ceramic Systems*. Institute of Cerámic Textbook Series 2. McLaren & Sons, London.

MORALES GÜETO, J.; (2005): *Tecnología de los materiales cerámicos*, Ediciones Díaz de Santos, España. ISBN: 84-7978-722-8.

NORMA BS 1881-203:1986: *Recommendations for measurement of velocity of ultrasonic pulses in concrete.*

NORMA ESPAÑOLA UNE 61-001:75. *Materiales refractarios. Definición y clasificación por su composición química*.

NORMA ESPAÑOLA UNE 67-027-84: *Ladrillos de arcilla cocida: Determinación de la absorción de agua*.

NORMA ESPAÑOLA UNE 7236: 1971: *Toma de muestras para el análisis químico de las aguas destinadas al amasado de morteros y hormigones.*

NORMA ESPAÑOLA UNE 80 117: 2001. *Métodos de ensayo de cementos. Determinación del color en los cementos blancos.*

NORMA ESPAÑOLA UNE 80 305: 2001. *Cementos blancos.*

NORMA ESPAÑOLA UNE 83-308-86: *Ensayos de hormigón: determinación de la velocidad de propagación de los impulsos ultrasónicos.*

NORMA ESPAÑOLA UNE-EN 12620: 2003. *Áridos para hormigón.*

NORMA ESPAÑOLA UNE-EN 196-3: 2005. *Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad del volumen.*

NORMA ESPAÑOLA UNE-EN 197-1: 2000. *Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad. Parte 4: Componentes. Clínker de cemento portland.*

NORMA ESPAÑOLA UNE-EN 933-2: 1996. *Ensayo para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 3: Determinación de la forma de las partículas. Índice de lajas.*

NORMA ESPAÑOLA UNE-EN 934-2: 2002. *Aditivos para hormigones, morteros y pastas. Parte 2: Aditivos para hormigones. Definiciones, requisitos, conformidad, marcado y etiquetado.*

NORMA INTERNACIONAL ASTM C-1161 – 02c: *Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature.*

NORMA INTERNACIONAL ASTM C-20: *Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water.*

NORMA INTERNACIONAL ASTM C-773 - 88(2011): *Standard Test Method for Compressive (Crushing) Strength of Fired Whiteware Materials.*

NORMA INTERNACIONAL ASTM C-1175-99ª (2010): *Standard Guide to Test Methods and Standards for Nondestructive Testing of Advanced Ceramics.*

NORMA INTERNACIONAL ASTM E-494-10: *Standard Practice for Measuring Ultrasonic Velocity in Materials.*

ORTEGA HUERTAS, M. y DE LA TORRE LÓPEZ, M. J. (1996): “La microscopía electrónica de barrido. Aplicaciones en el estudio y conservación del Patrimonio Histórico”, en *Técnicas de diagnóstico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción en los edificios históricos, Cuadernos técnicos*, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, Sevilla. ISBN: 84-86944-12-0.

ORTEGA, P.; DEL BARRIO, S. y VALLE, F.J.. (1995): “Caracterización

mineralógica y química de un material pirolusítico para su utilización en cerámica", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 34 (2). ISSN 0366-3175.

ORTS, M. J.; SÁNCHEZ, E.; GARCÍA TEN, J.; IBÁÑEZ, M. J.; SÁNCHEZ, J.; SOLER, C. y PORTOLES, J. (2001): "Comportamiento del gres porcelánico durante la operación de pulido", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 40 (6). ISSN: 0366-3175.

PALACIO, L.; PRÁDANOS, P.; CALVO, J.I. y HERNÁNDEZ, A. (1999): "Caracterización de una nueva membrana cerámica de microfiltración con soporte de tejido en acero inoxidable flexible", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 38 (2). ISSN 0366-3175.

PALACIO, L.; PRÁDANOS, P.; CALVO, J.I.; HERNÁNDEZ, A.; ALMANDOZ, C.; AMARAL, M. y MARCHESE, J. (2000): "Estudio de la distribución de poros activos y totales en membranas cerámicas planas de microfiltración", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 39 (3). ISSN 0366-3175.

PARDO, P.; PUCHE, A.; IBÁÑEZ, R.; BASTIDA, J. y PRIMO, V. (2006): "Modificación superficial de materiales cerámicos por láser", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 45 (6). ISSN 0366-3175.

PARRA CREGO, A.; SALAZAR AFANADOR, A.; DOMÉNECH CARBÓ, T. y VERGARA DOMÍNGUEZ, L. (2007): "Clasificación cronológica de cerámicas arqueológicas aplicando análisis ultrasónico", en *ARCHÉ, Publicación del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la UPV*, Nº 2., Valencia. ISBN: 1887-3960.

PASTOR CAÑO, J.Y. (1993): *Fractura de Materiales Cerámicos Estructurales Avanzados*, Tesis Doctoral dirigida por Planas Roselló, J. y Elices Calafat, M., Departamento de Ciencia de Materiales ETSI de Caminos, Universidad Politécnica de Madrid.

PAWLIK, J. (1996): *Teoría del color*, Editorial Paidós, Barcelona. ISBN: 978-84-493-0215-2.

PEÑA POZA, J. (2011): "Estudio arqueométrico de cerámicas procedentes

del yacimiento de Starosiedle (Gubin, Polonia)", en *Estrat Crític* 5.Vol.3. ISSN: 1887-8687.

PERALBO CANO, R. y DURÁN SUÁREZ, J.A. (2005): *La escultura y la dimensión del hormigón: morteros y hormigones con aplicaciones técnico-escultóricas*, Universidad de Granada, Departamento de Escultura, Granada. ISBN: 8460984850

PERALBO CANO, R. y DURÁN SUÁREZ, J.A. (2007): Reciclado de residuos procedentes de la elaboración de rocas ornamentales. [en línea]. [Consulta: 13 de febrero de 2011]. *Rocmáquina Storeroc. com.* Reed Business Information S.A. Unipersonal. Disponible en Internet: http://www.rocmaquina.es/

PERALBO CANO, R.; DURÁN SUÁREZ, J.A.; SORROCHE CRUZ, A.; CASTRO GOMES, J.P.; BELLIDO MÁRQUEZ, C. y PEREIRA DA SILVA, A. (2010): *Mortero y hormigón. Tecnología y aplicaciones artísticas*, Editorial Universidad de Granada, Granada. ISBN: 978-84-338-5152-9.

PÉREZ ARANTEGUI, J.; SOTO, M. y CASTILLO, J. R. (1999): "La aplicación de la microscopía electrónica de barrido y el microanálisis por Rayos X al estudio de la cerámica vidriada", en *Arqueometría y arqueología*, (coord. PÉREZ ARANTEGUI, J), Editorial Universidad de Granada, Granada. ISBN 84-338-2586-0.

PÉREZ RODRÍGUEZ, G.A.; GUITIÁN RIERA, F. y DE AZA PENDÁS, S. (1999): "Obtención industrial de materiales cerámicos a partir de lodos rojos del proceso Bayer", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio,* Vol 38 (3). ISSN: 0366-3175.

PIETRONI, P. y REVEL, G. M. (2008): "Ultrasonidos por láser para el control de calidad en la industria cerámica", en *Actas del X Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y Pavimento Cerámico QUALICER 2008*, España. ISBN: 978 84 95931 32 0.

PINTO GÓMEZ, A.R.; LÓPEZ ROBLEDO, M.J.; MARTÍNEZ, J.; DE ARELLANO LÓPEZ, A.R.; OLIVETE, P.B.; DE FRANCISCO, I. y PEÑA, J.I. (2005): "Influencia de la Microestructura en las Propiedades Mecánicas de Alta Temperatura de los Eutécticos $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$ Crecidos por Solidificación Direccional", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol 44 (5). ISSN:

0366-3175.

RIBERO, D.; RESTREPO, R.; PAUCAR, C. y GARCÍA, C. (2007): "Disminución de la temperatura en la síntesis de un material cerámico altamente refractario (mullita) a partir de hidroxihidrogeles", en *Dyna*, nº 153. ISSN: 0012-7353.

RODRIGUES ANTUNES, C.S.; (2009): *Desenvolvimiento de Unidades de Revestimiento de Base Polimérica com Resíduos das Minas da Panasqueira.* Dissertação para o grau de Mestre. Orientação de Prof. João Paulo de Castro Gomes. Universidade da Beira Interior.

RODRÍGUEZ NAVARRO, C. (1996): "Técnicas de análisis del sistema poroso de un material pétreo ornamental", en *Técnicas de diagnóstico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción en los edificios históricos, Cuadernos técnicos*, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, Sevilla. ISBN: 84-86944-12-0.

ROMERO, M.; RICÓN, J.M. y ACOSTA, A. (2002): "Effect of iron oxide content on the crystallisation of a diopside glass–ceramic glaze", en *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 22, Issue 6. ISSN: 0955-2219.

ROZENSTRAUHA, I.; SOSINS, G.; KRAGE, L.; SEDMALE G. y VAICIUKYNIENE, D. (2013): "Elaboration of new ceramic composites containing glass fibre production wastes", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol 52 (2). ISSN: 0366-3175.

RUBIO MARCOS, F.; OCHOA, P. y FERNÁNDEZ, J. F. (2007): "Sintering and properties of lead-free (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O3 ceramics", en *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.27, Issue 13, 4125-4129. ISSN: 0955-2219.

RUEDA ARANGO, A.; GÓMEZ BOTERO, M.; YUSTI QUINTERO, O. y ARROYAVEP, C. (2007): "Evaluación del efecto de sulfatos y cloruros sobre estructuras de mampostería en cerámica roja", en *Scientia et Technica Año XIII*, nº 36. ISSN 0122-1701.

SALAZAR, A.; PASTOR, J.Y.; LLORCA, J.; PEÑA, J.I.; DE FRANCISCO, I. y OLIETE, P.B. (2005): "Propiedades mecánicas de cerámicos eutécticos Al2O3-ZrO2 (Y2O3) y Al2O3-YAG procesados por

solidificación direccional", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio,* Vol 44 (4). ISSN: 0366-3175.

SALAZAR AFANADOR, A. y VERGARA DOMÍNGUEZ, L. (2010): "ICA Mixtures Applied to Ultrasonic Nondestructive Classification of Archaeological Ceramics", en *EURASIP Journal on Advances in Signal Processing*, Volume 2010. ISSN: 1687-6180.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R. y HOLANDA, J. N. F. (2010): "Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha", en *Cerâmica*, Vol. 56. ISSN 0366-6913.

SÁNCHEZ SOTO. P.J.; JUSTO ERBEZ, A.; JIMÉNEZ DE HARO, M.C y PÉREZ RODRÍGUEZ, J.L. (1994): "Caracterización y propiedades cerámicas de una pizarra alumínica que contiene pirofilita", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol 33 (4). ISSN: 0366-3175.

SANDOVAL, F. e IBÁÑEZ, A. (2000): "Discusión sobre la influencia de la porosidad en la resistencia mecánica de las baldosas cerámicas", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 39. (2). ISSN: 0366-3175.

SANDOVAL, M. L.; TOMBA MARTÍNEZ, A.G. y CAMERUCCI, M. A. (2012): "Simulación numérica de ensayos de compresión diametral para la evaluación de discos cerámicos porosos" en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 51 (3). ISSN: 0366-3175.

SANTOS AMADO, J. D.; MALAGÓN VILLAFRADES, P. Y. y CÓRDOBA TUTA, E. M. (2009): "Caracterización de arcillas y preparación de pastas cerámicas para la fabricación de tejas y ladrillos en la región de Barichara, Santander", en *Dyna*, nº 167. ISSN: 0012-7353.

SEBASTIÁN PARDO, E. M. (1996): "Interés de la difracción de rayos X (DRX) en la conservación del Patrimonio Cultural", en *Técnicas de diagnóstico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción en los edificios históricos, Cuadernos técnicos,* Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, Sevilla. ISBN: 84-86944-12-0.

SERAFÍN MOYA, J. (2007): "Materiales cerámicos avanzados", en *Nuevos materiales en la sociedad del siglo XXI* (coord. Serafín Moya, J.

y Mijangos, C.), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid. ISBN: 978-84-00-08453-0.

SILVA, R. P.A. Y CALVO REBOLLAR, M. (1997): "Mineralogía de Panasqueira", en *Bocamina*, núm. especial.

SORROCHE CRUZ, A. (1998): *Nuevas técnicas y nuevos materiales en la fundición escultórica actual: el uso del poliestireno expandido*, Editorial Universidad de Granada, Granada. ISBN: 846058187X.

SOUZA, G. P.; SANCHEZ, R. y DE HOLANDA, J. N. F. (2002): "Characteristics and physical-mechanical properties of fired kaolinitic materials", en *Cerâmica*, Vol. 48 (306). ISSN 0366-6913.

TORTAJADA, I.; PERIS-FAJARNÉS, G.; AGUILAR, M. y LATORRE, P. (2006): "Análisis del proceso de clasificación cerámico" en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 45 (1). ISSN: 0366-3175.

TORTAJADA, I.; DEFEZ, B.; PERIS-FAJARNÉS, G.; BRUSOLA, F. y MAGAL, T. (2008): "Capacidad de discriminación cromática en los procesos de clasificación cerámicos" en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 47 (5). ISSN: 0366-3175.

TRILLES-LÁZARO, V. R. Y ALLEPUZ, S. (2011): "Reutilización de vidrio reciclado y residuos cerámicos en la obtención de gres porcelánico. Eco-logik", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol 50 (2). ISSN: 0366-3175.

TSANSINI, E.; BUXEDA I GARRIGÓS, J.; CAU ONTIVEROS, M. A. y ORFILA PONS, M. (2004): "Caracterización arqueométrica de la cerámica común producida en la villa romana de Sa Mesquida (Mallorca)", en *Pyrenae*, nº 35, Vol.1. ISSN: 0079-8215.

VARELA FERIA, F. M., DE ARELLANO LÓPEZ, A. R. y MARTÍNEZ FERNÁNDEZ, J. (2002): "Fabricación y propiedades del carburo de silicio biomórfico: maderas cerámicas", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 41 (4). ISSN: 0366-3175.

VARELA, P.G.; COTELLA, N.G.; OVIEDO, O.E.; RADEVICH, O.A. y KOHL, R.G. (2003): "Utilización del ensayo de compresión para la caracterización del barro utilizado en fundición de precisión", en

Actas de las Jornadas SAM / Congreso CONAMET / Simposio Materia 2003, Chile. ISBN 987-20975-0-X.

VÁZQUEZ, M.; JIMÉNEZ MILLÁN, J.; SÁNCHEZ JIMÉNEZ, C. y PARRAS, J (2003): "Composición y propiedades cerámicas de las pizarras de la Zona Centro Ibérica del Macizo Ibérico Meridional (Norte de Jaén, España)", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 42 (4). ISSN 0366-3175.

VIEIRA, C.M.F.; SOARES, T.M.; SÁNCHEZ, R. y MONTEIRO, S.N. (2004): "Incorporation of granite waste in red ceramics", en *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 373, Issues 1-2. ISSN: 0921-5093.

VILA, J.; MUÑOZ, M. C.; VALENTÍN, C.; SALES, M. y ALARCÓN, J. (1999): "Cristalización de cordierita a partir de geles y vidrios estequiométricos. Estudio comparativo", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 38 (1). ISSN: 0366-3175.

VILA, J.; VALENTÍN, C.; MUÑOZ, M. C.; SALES, M. y ALARCÓN, J. (1998): "Cristalización de Cordierita en vidrios derivados del sistema cuaternario CaO-MgO-Al2O3-SiO2. Influencia de la composición del vidrio", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 38 (5). ISSN: 0366-3175.

VILLORA, J.M.; CALLEJAS, P. y FABRA, M.F (2004): "Influencia del procesamiento de materiales cerámicos en su comportamiento como adsorbente de iones en aguas industriales", en *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 43 (1). ISSN 0366-3175.

WAGNER, C.C.; TASCA, J. E. y LAVAT, A.E. (2006): "Estudio cristaloquímico de la interacción de pigmentos de Co-ZnO con fritas cerámicas", en *Actas de las Jornadas SAM / Congreso CONAMET 2006*, Chile.

ZANELLI, C.; RAIMONDO, M.; GUARINI, G.; MARANI, F.; FOSSA, L. y DONDI, M. (2010): "Láminas grandes de gres porcelánico: propiedades tecnológicas y de proceso", en *Actas del XI Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico QUALICER 2010*. ISBN: 978-84-95933-37-5.

ZANNINI, P. (2006): "Investigación analítica del ataque ácido y alcalino en las superficies cerámicas vidriadas", en *Actas del IX Congreso Mundial*

de la Calidad del Azulejo y Pavimento Cerámico QUALICER 2006, España. ISBN: 84– 95931–21-4.

ZORNOZA INDART, A.; LÓPEZ ARCE, P.; ÁLVAREZ DE BUERGO, M.; GÓMEZ VILLALBA, L.; VARAS, M. J.; FORT, R. y FERNÁNDEZ VALLE, M. E. (2011): "Consolidación mediante diferentes métodos de aplicación de nanopartículas de Ca(OH)2 en rocas carbonáticas deterioradas", en *Actas del XVIII Congreso Internacional de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, Editorial Universidad de Granada, Granada. ISBN: 978-84-338-5339-4.

Anexo 1

ANTECEDENTES

Anexo 1
ANTECEDENTES

A1.1. INTRODUCCIÓN

Este anexo comprende el desarrollo de las investigaciones previas que han contribuido a determinar el tema definitivo de esta Tesis Doctoral; se aporta la documentación teórica y los ensayos iniciales relacionados con el diseño de nuevas pastas cerámicas que han supuesto el precedente del grueso de la investigación desarrollada en este trabajo.

Este anexo recoge, por un lado, una investigación teórica relacionada con el material arcilloso y cerámico (definición y propiedades del material arcilloso, tipologías de pastas, etc.) y con los componentes no arcillosos del mortero pseudocerámico, un mortero hidráulico que contiene arcilla con un aspecto muy similar a una cerámica porosa de baja temperatura, y que no precisa de horneado para adquirir dureza y resistencia mecánica. Por otro lado, incluye el desarrollo experimental que supuso el inicio de la investigación en torno al diseño de nuevas pastas cerámicas, y que se divide, a su vez, en dos líneas de investigación: los ensayos relacionados con el mortero pseudocerámico y los ensayos iniciales llevados a cabo en el ámbito del diseño de nuevas pastas cerámicas a partir de rocas procedentes de material de desecho de cantera. Es esta segunda vía de investigación, relacionada con el árido de desecho de minería la que, debido a las enormes posibilidades derivadas de estos ensayos iniciales, se ha desarrollado más profundamente constituyendo el núcleo fundamental de esta Tesis Doctoral.

A1. 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A1.2.1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo experimental que se ha llevado a cabo en dos frentes fundamentales, ambos dentro del diseño de nuevas pastas cerámicas. Por un lado se ha profundizado en el diseño y confección de diferentes variedades de mortero pseudocerámico o pastas fraguantes, pastas cuya principal característica es que no precisan de horneado para obtener dureza y resistencia mecánica. El otro campo fundamental de esta investigación abarca la reutilización de material de desecho de cantera, en este caso rocas fundamentalmente esquistos y grauvacas procedentes de las minas de wolframio de Panasqueira, en la región de Beira Interior (Portugal), utilizadas y evaluadas como materia prima en la composición de nuevas pastas y como árido de moldeo en procesos de fundición (moldeo en verde).

Los materiales resultantes de ambos campos de investigación han sido sometidos a una serie de ensayos científicos para determinar y cuantificar sus propiedades, así como se han utilizado en aplicaciones técnico-artísticas abriendo nuevas líneas de investigación técnica y experimentación plástica.

A1.2.2. MORTERO PSEUDOCERÁMICO

Materiales y métodos

Se han preparado diversas probetas de ensayo de 6 tipos de pastas fraguantes, modificando uno o varios de sus componentes y proporciones, para analizar su comportamiento y viabilidad como material de aplicación en escultura cerámica. Los materiales empleados son: pasta roja común en polvo, cemento portland gris y cemento portland blanco (ver componentes básicos en tabla A1.1), a las que se les ha aportado como carga arena silícea con una granulometría comprendida entre 0,1 y 0,6 mm, y chamota, comercial, con granulometría media (tamaños de grano de 0,1 a 1,5 mm.).

El cemento empleado presenta, según datos del fabricante, un 40-60% de silicato tricálcico, un 20-30% de silicato dicálcico, un 7-14% aluminato tricálcico y 5-12% de ferritoaluminato tetracálcico. También contienen trazas de cal, óxido de magnesio, sulfato de sodio, potasio y calcio. Según fabricante, la única diferencia entre el cemento gris y el blanco es que éste

no posee óxido férrico.

Tabla A1.1. Distribución porcentual (óxidos y pérdida por calcinación) de los componentes utilizados para la fabricación de pastas modelables pseudocerámicas, pasta roja tomada de fabricante SiO2, cementos valores estándar.

ANÁLISIS QUÍMICO PASTAS CERÁMICAS Y CEMENTOS (%)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	MnO	L.O.I:
Pasta Roja Común (SiO2)	53,9	17,6	6,33	0,86	5,41	2,67	0,3	3,63	0,11	8,9
Cemento portland gris (composición estándar)	20	6	3-4		63	1,5-5	1-1,5			2
Cemento portland blanco (composición estándar)	22,5	4,5	0,4	2,8	66	1	0,17			1,7

En todas las probetas se ha utilizado como material arcilloso pasta roja común en polvo SiO2, fácil de encontrar en el mercado cerámico. Así mismo, se ha empleado como aglomerante cemento portland gris en dos de ellas, cemento portland blanco en otras dos y la combinación de ambos al 50% en las dos restantes. Como desgrasante se ha empleado arena de cuarzo en 3 de ellas y la combinación de arena de cuarzo y chamota de tamaño medio en otras tres (tabla A1.2). El agua empleada ha sido enriquecida con CMC (carboxi metil celulosa) al 2-3%, para proporcionar mayor plasticidad y cohesión a la mezcla.

Tabla A1.2. Diversas mezclas de pasta fraguante o mortero pseudocerámico.

TIPOS Y COMPONENTES PASTAS FRAGUANTES

	Pasta roja común (%)	Cemento portland gris (%)	Cemento portland blanco (%)	Arena silícea (%)	Chamota media (%)
PF 1	40	25		35	
PF 2	40		25	35	
PF 3	40	12,5	12,5	35	
PF 4	40	25		20	15
PF 5	40		25	20	15
PF 6	40	12,5	12,5	20	15

El procedimiento para preparar estas pastas es el siguiente. En primer lugar se mezclan en seco los distintos materiales. Es conveniente la utilización de barro en polvo para obtener una mezcla más homogénea, aunque puede molerse barro seco y cribarse. Es importante mezclar los componentes en el momento en que se vaya a efectuar la pieza, pues si se mezclan con gran anterioridad la capacidad higroscópica de la arcilla puede hacer que la mezcla tome humedad del ambiente, lo que puede afectar negativamente a la capacidad de fraguado y endurecido del cemento. Una vez obtenida una mezcla homogénea en seco, procedemos a añadir un 25-30% de agua, mezclando y amasando nuevamente la pasta para un reparto equitativo del agua obteniendo una pasta con plasticidad uniforme. Si se desea, para aumentar la plasticidad de la mezcla, el agua a utilizar puede enriquecerse con CMC al 2%. Es conveniente para la manipulación de este tipo de pastas usar guantes de látex o análogos, pues el cemento es cáustico y puede dañar la piel.

Con las tipologías de cementos empleados en estos ensayos, se disponen aproximadamente cincuenta minutos o una hora para modelar, tiempo tras el cual la mezcla pierde plasticidad y adquiere cierta rigidez que imposibilita su manipulación. Es probable que con cementos retardados este tiempo de trabajo en estado plástico aumente. No obstante, durante al menos las tres o cuatro horas siguientes se pueden realizar sin problemas todo tipo de texturas, incisiones, cortes, etc. Transcurridas 24 h el proceso de fraguado del cemento ya ha concluido, aunque no está aún endurecido, lo que permite sin ninguna dificultad lijar, limar, taladrar e incluso tallar la pieza mediante herramientas adecuadas, ya que la pasta ha adquirido la suficiente resistencia mecánica para permitir estas intervenciones sin desmoronarse ni resquebrajarse, si bien no ha adquirido su resistencia mecánica final, que se alcanza durante el proceso de endurecido.

En este sentido resulta imprescindible diferenciar entre el fraguado y el endurecido de la pasta. El fraguado es el proceso en el que la pasta pierde plasticidad llegando a adquirir algo de resistencia, provocada por las precipitaciones de gel o cristal que se producen durante las reacciones de hidratación del cemento portland, y el endurecimiento se caracteriza por la ganancia progresiva de resistencias de una pasta fraguada y queda regulado por la naturaleza y estructura de las películas coloidales que recubren los granos y que avanzan hacia el núcleo en la hidratación (Fernández, 2007). Tras el endurecido de la pasta también es posible el taladrado y el lijado, pero las incisiones o la talla resultan más complejas. El proceso de endurecido de las piezas, al igual que otros morteros u hormigones, se consigue mediante la aportación de agua. En el caso de esculturas monu-

mentales o piezas de grandes dimensiones ésta puede aportarse mediante riego más o menos continuado durante las primeras horas. En el caso de nuestras probetas y esculturas, éstas han sido sumergidas en agua durante 24h. El proceso de endurecido es lento: aproximadamente a los 28 días la mezcla ya posee prácticamente sus resistencias mecánicas finales, si bien no será hasta casi un año cuando concluya todo el proceso de endurecido.

Todas las probetas han sido medidas longitudinal y transversalmente en fresco y tras su fraguado para determinar su contracción lineal porcentual.

A las diferentes probetas realizadas se les han realizado una serie de medidas colorimétricas mediante un espectrofotómetro Konica Minolta CM-2500c, para determinar con exactitud su color tras el fraguado y el endurecido. Un espectrofotómetro (figura A1.1) es un aparato que emite una luz estandarizada sobre los objetos, recogiendo la cantidad de luz absorbida y/o reflejada a lo largo de todo el espectro visible. Son adecuados para medir el color en muestras de naturaleza diversa: sólidas, líquidas o pulverulentas, muestras pétreas, metálicas, textiles, cerámicas, plásticas, alimentarias, etc. La geometría de medición 45º es muy cercana a la percepción visual de los objetos.

Figura A1.1. Espectrofotómetro CM-2500c Konica Minolta empleado en las mediciones

Se han efectuado un total de 16 mediciones por cada tipo de mezcla, 8 de las cuales han sido tomadas transcurridas 24 h desde la fabricación de la pasta, una vez fraguadas (pero aún no endurecidas). Las 8 mediciones restantes se han realizado tras el proceso de endurecido, es decir, tras haber sumergido las probetas en agua durante 24 h y haber dejado que sequen tras la inmersión. Estas mediciones se han realizado para comprobar si existen modificaciones tras estos procesos o bien si permanecen estables.

Respecto al color hay que tener en cuenta que se trata de una característica subjetiva, que no forma parte propiamente del objeto, sino que sólo existe en el ojo (que responde a la interacción de la luz en un objeto) y el cerebro humano (que interpreta esta información). Los fotorreceptores del ojo humano son los conos de la retina, de los que existen diferentes tipos, con sensibilidades diferentes a las distintas partes del espectro luminoso.

Para describir el color existen tres parámetros fundamentales: la fuente de luz, el objeto iluminado, y el observador. La luz visible, relacionada con el atributo del color, es sólo una pequeña porción del espectro electromagnético: la banda de longitudes de onda entre 400 y 700 nm. En lo referente al objeto iluminado hay que tener en cuenta que todos los objetos modifican y distribuyen las características espectrales de la luz que interaccionan con ellos. El estudio de los aspectos relacionados con esta interacción se conoce en la ciencia del aspecto como atributos cromáticos y geométricos. Los atributos geométricos se relacionan con el brillo y textura de un objeto, mientras que los cromáticos están relacionados con el color de un objeto. Según Monrós et al., (2003), en el mundo del color aplicado a la cerámica hay dos tipos de interacción de la luz: la reflexión especular y la reflexión difusa. La reflexión especular se produce en superficies brillantes, las cuales reflejan casi toda la luz difundiendo muy poca, y la reflexión difusa se da en superficies mates, que difunden casi perfectamente la radiación. Por su parte la absorción de luz puede ser completa o selectiva. La absorción selectiva hace que sólo se reflejen las longitudes de onda no absorbidas, haciendo que la combinación de las radiaciones reflejadas en el cerebro genere el color del objeto. En cuanto al observador, éste actúa como un intérprete, ya sea el ojo humano o el espectrofotómetro o colorímetro, resultando los avances técnicos en este tipo de máquinas fundamentales para la precisión en la determinación, cuantificación y normalización del color.

El sistema utilizado para la medición del color de las diferentes pro-

betas de ensayo es el modelo CIE L*a*b* 1976 (Figura A1.2). La Comisión International de l´Eclairaige (CIE) en 1976 define el modelo L*a*b para crear un sistema de codificación independiente del dispositivo que utiliza coordenadas rectangulares y cilíndricas (para hacer una representación en 3D) el cual queda definido por el espacio CIELab. En este modelo los parámetros-coordenadas son luminosidad (L), componente a (verde-rojo) y componente b (azul-amarillo). En CIE L*a*b la distancia entre colores corresponde a la percepción humana del color. Tres conceptos son fundamentales en este sistema: tono o valor angular (se define según su ángulo en grados sexagesimales respecto a un eje), cromaticidad o saturación y color total.

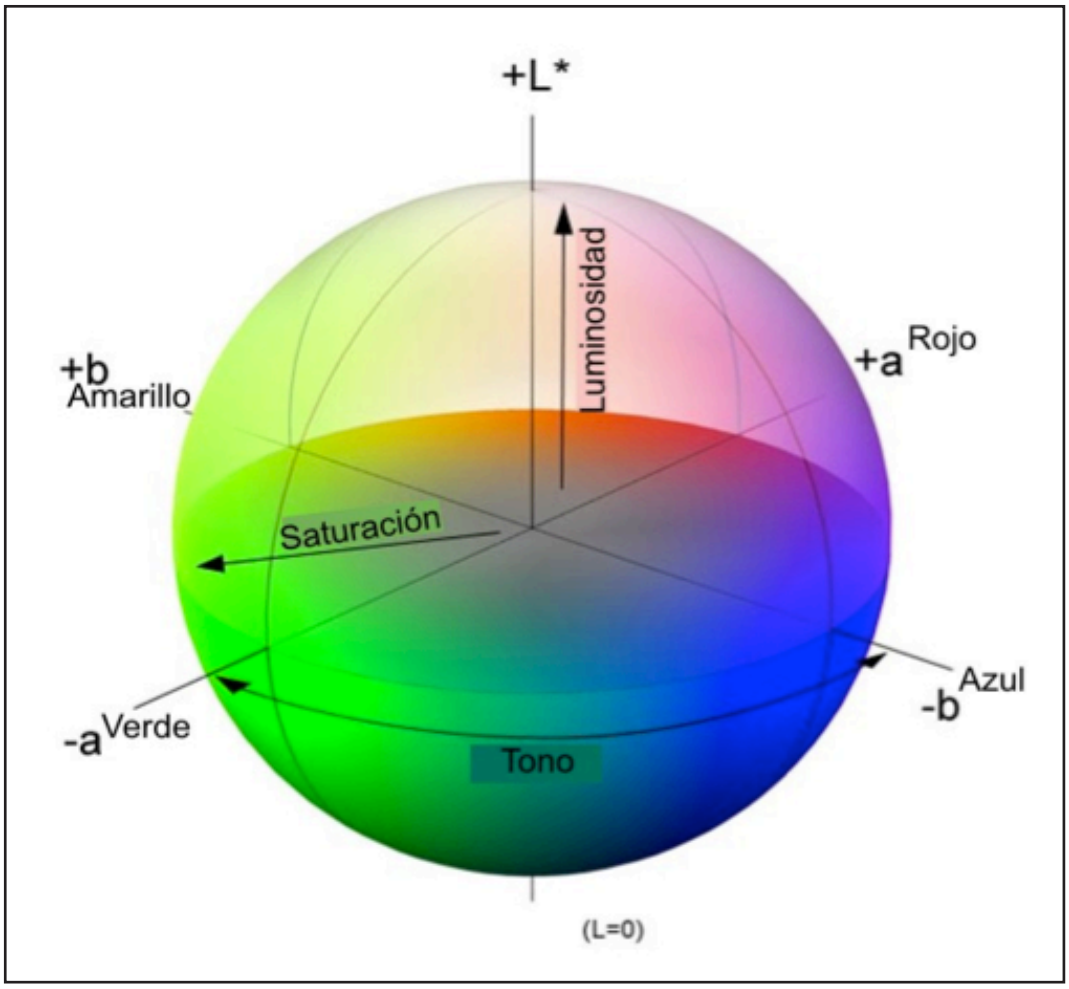


Figura A1.2. Representación gráfica del modelo CIE L*a*b* 1976.

Por otra parte, para determinar cómo afecta la exposición a la intemperie a las diferentes mezclas de mortero pseudocerámico, 2 probetas de cada tipología han sido medidas mediante evaluación de pulsos ultrasónicos, en un primer momento tras su fraguado y endurecido, aproximadamente un mes después de su realización y, posteriormente, tras permanecer un año a la intemperie. La medición por ultrasonidos es una técnica no

destructiva que aporta datos importantes sobre la mayor o menor compacidad y calidad de las muestras, permitiendo evaluar en una comparativa si se han producido cambios sustanciales en las probetas tras el año a la intemperie.

Las probetas han permanecido todo el año 2012 (desde el 1 de enero hasta el 31 de diciembre) en una azotea próxima a la estación meteorológica Granada Aeropuerto, con la finalidad de que los datos meteorológicos recogidos durante el año sean los más próximos posibles a los sufridos por las probetas. La exposición a la intemperie de las probetas ha sido total, recibiendo las inclemencias climáticas sin ningún tipo de protección. Las probetas se han colocado sobre una rejilla de plástico para evitar encharcamientos de agua (figura A1.3).

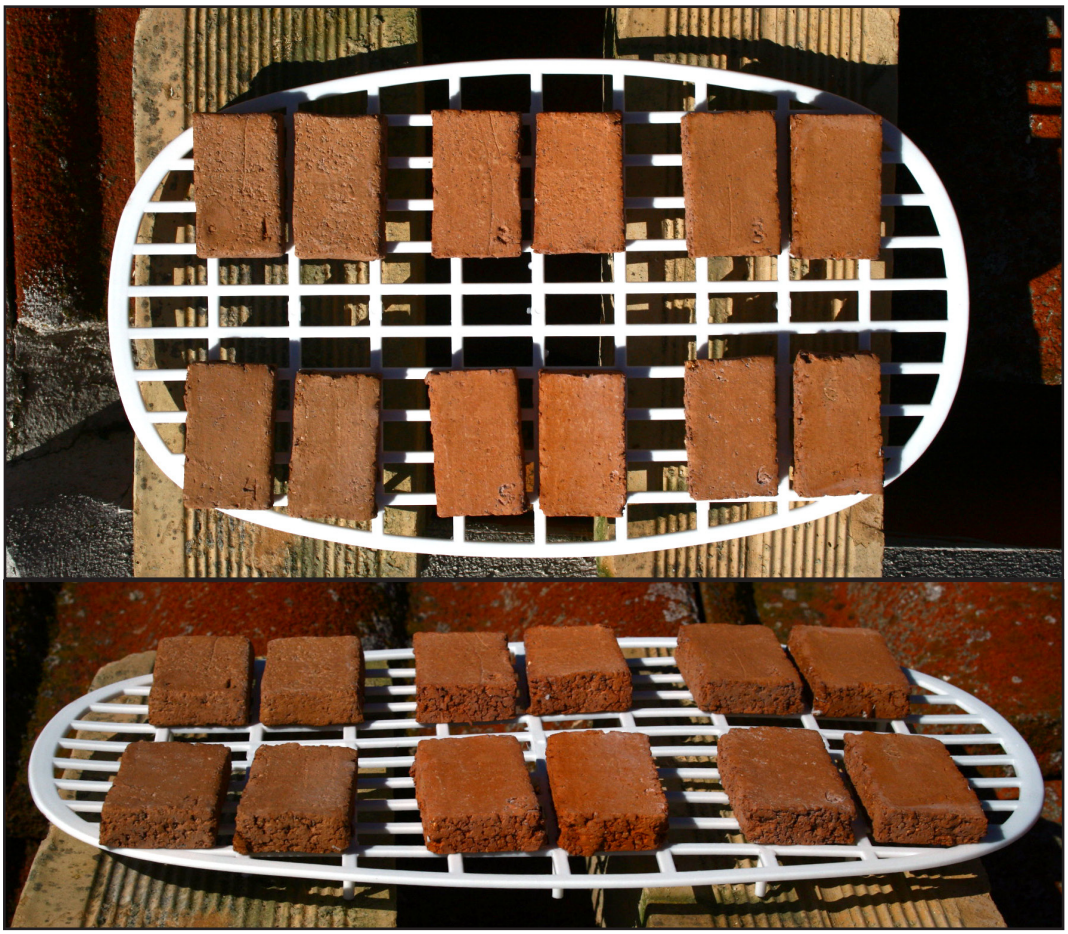


Figura A1.3. Dos probetas de cada tipología de mortero pseudocerámico situadas a la intemperie, sobre rejilla de plástico para evitar encharcamientos.

Para la medición se ha utilizado un aparato de Ultrasonidos Tico Proceq, siguiendo las recomendaciones de la Norma Española UNE 83-308-86: Ensayos de hormigón: determinación de la velocidad de propagación de los impulsos ultrasónicos. Se han efectuado un total de 5 mediciones de cada probeta, es decir, 10 mediciones por cada tipo de mezcla,

calculando después el valor promedio.

Así también, las probetas han sido escaneadas antes y después del año a la intemperie para evaluar, de forma visual, si ha habido pérdida de material y las posibles variaciones de color.

Resultados-discusión

En lo referente a la contracción porcentual de estas pastas tras fraguado (tabla A1.3), podemos concluir que es bastante baja (1,8-2%) si la comparamos con pastas cerámicas comunes, cuyas contracciones tras secado y horneado pueden oscilar entre 2,3% y 7,5% generalmente, encontrándose la mayoría de los casos entre el 4 y el 6%. Esto supone una ventaja a la hora de poder realizar inclusiones de materiales rígidos (metal, madera, plásticos, vidrio, etc.) en la pasta, ya que su escasa contracción hace que los orificios provocados por estos materiales apenas varíen su tamaño. Esto posibilita que los materiales que se deseen incrustar sean retirados sin problemas durante los procesos de fraguado y endurecido (en caso de que no interese que estos materiales entren en contacto con el agua), ya que tras estos procesos siguen encajando perfectamente en los orificios y permiten un pegado definitivo sin tener que rebajar la zona de contacto del material a incrustar o agrandar la de la pieza de mortero pseudocerámico.

El hecho de que las pastas PF4, PF5 y PF6 tengan una contracción porcentual algo menor se debe a que incluyen, además de arena silícea (con granulometría comprendida entre 0,1 y 0,6 mm), un 15% de chamota media, con tamaños de grano mayores (hasta 1,5 mm), lo que ayuda a minimizar la contracción aún más.

Tabla A1.3. Contracción lineal porcentual de las diferentes pastas tras fraguado.

	CONTRACCIÓN LINEAL PORCENTUAL TRAS FRAGUADO **(%)**
PF 1	2
PF 2	2
PF 3	2
PF 4	1,8 – 2
PF 5	1,8 – 2
PF 6	1,8 – 2

También se deduce de estos resultados que el tipo de cemento (blanco o gris) no influye en principio en la contracción de la pasta, pues las mezclas en las que únicamente varía el tipo de cemento (PF1, PF2 y PF3 por un lado, y PF4, PF5 y PF6 por otro) poseen idénticas contracciones.

Por otra parte, en lo referente a los datos de color de las pastas, en las figuras A1.4 y A1.5 pueden observarse los diferentes colores de las pastas en fresco, tras fraguado y tras endurecido, si bien en la figura A1.6se pueden observar los gráficos de los resultados de las diferentes mediciones de color mediante espectrofotometría.

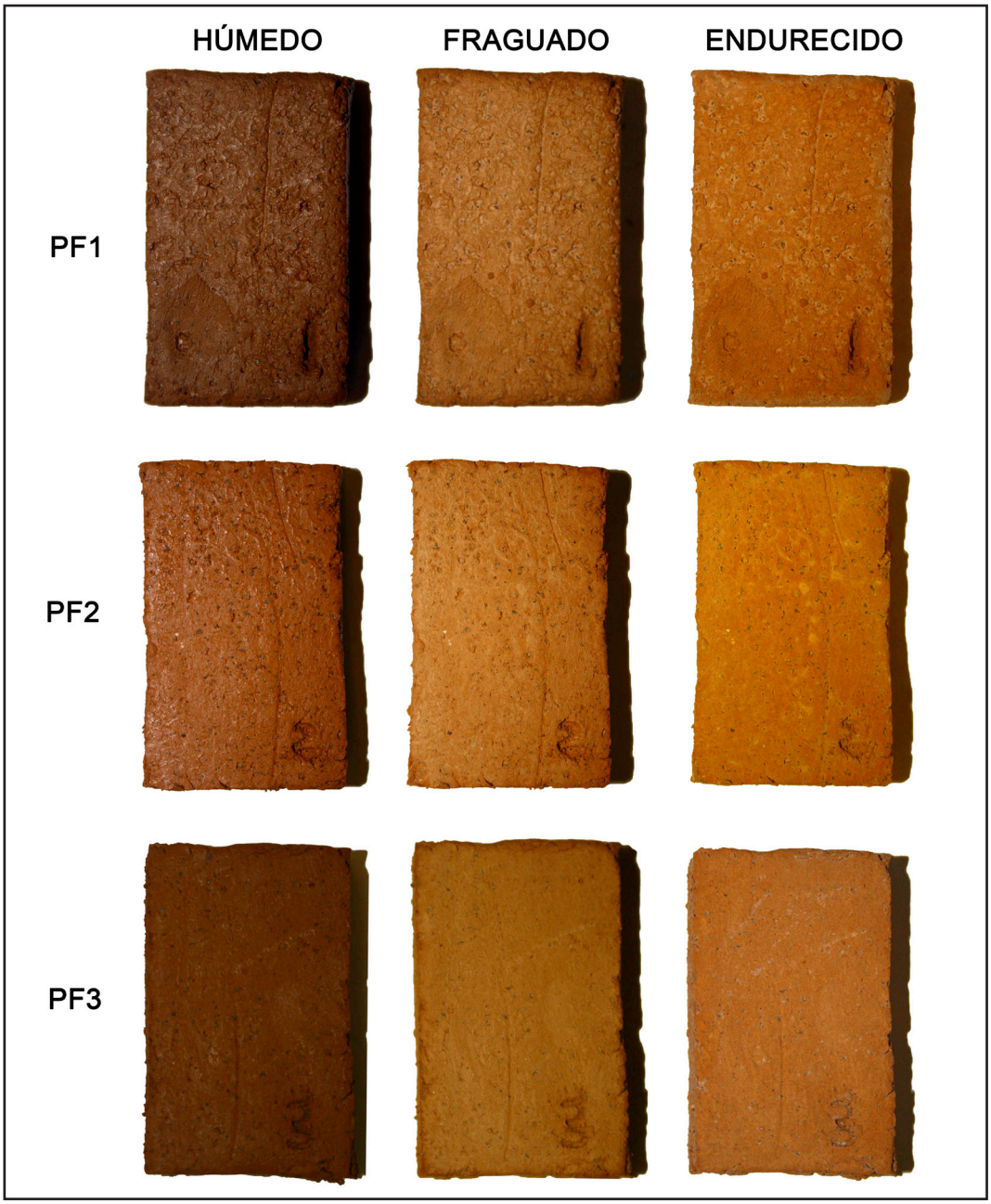


Figura A1.4. Fotografías de probetas de las pastas PF1, PF2 y PF3 en fresco, tras fraguado y tras endurecido.

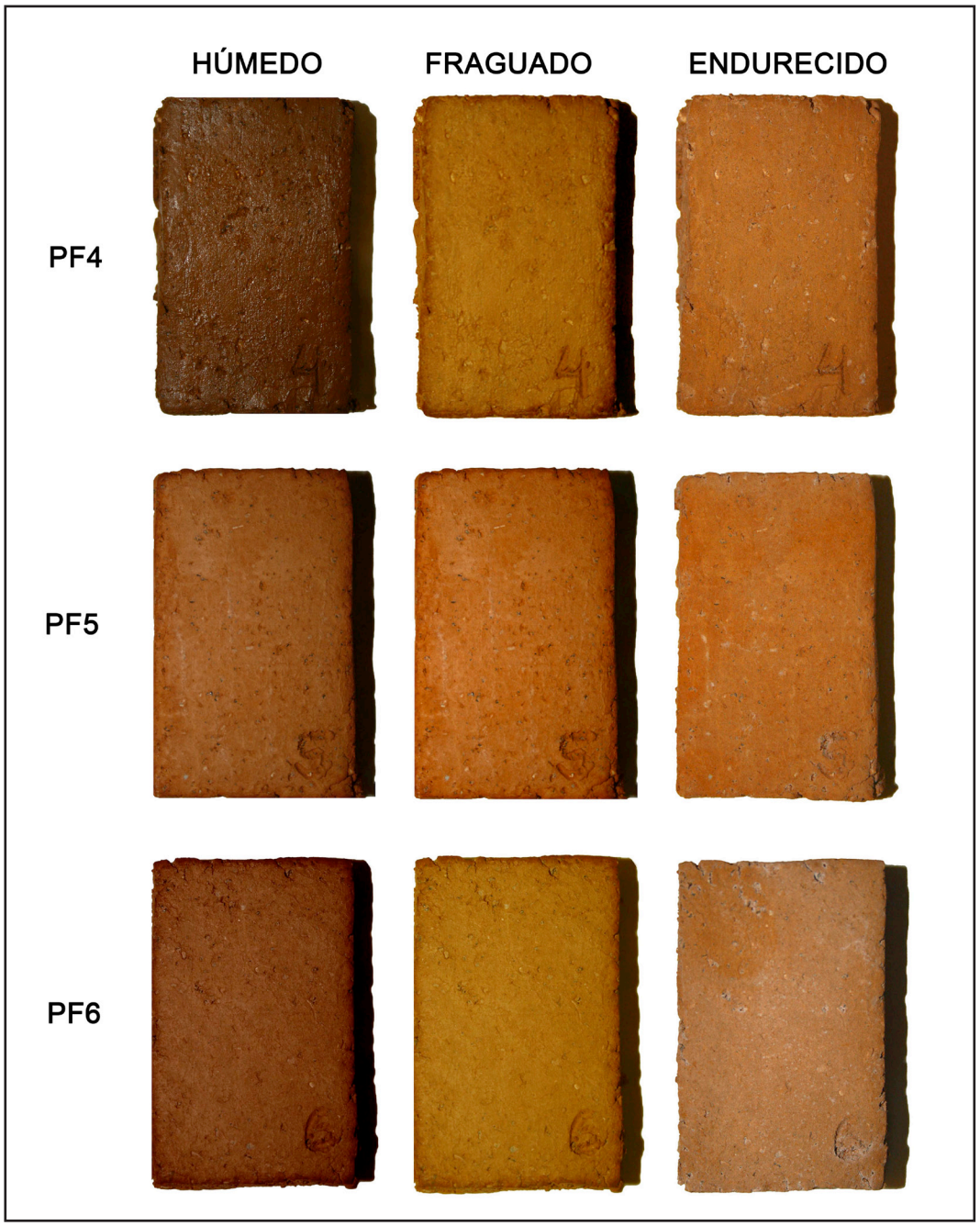


Figura A1.5. Fotografías de probetas de las pastas PF4, PF5 y PF6 en fresco, tras fraguado y tras endurecido.

Son evidentes las diferencias de color entre la pasta en fresco y el color de las pastas tras el fraguado y el endurecido (más próximos entre sí). No obstante, hay que señalar que durante el tiempo que la pasta está en fresco, y dependiendo del tipo de cemento en su composición, el color de la misma se oscurece ligeramente conforme avanza el tiempo, aproximándose al proceso de fraguado. Así pues, los colores de las pastas de las fotografías de las figuras A1.4 y A1.5 son orientativos y aproximados, pues sólo en la pasta fresca ya hay diferencias de color según tomemos como

referencia el color de la pasta a los 3 minutos de confeccionarla o a los 50 minutos, por ejemplo. Las diferencias que pueden observarse en dichas figuras pueden estar debidas también a las diferentes situaciones lumínicas en las que se efectuaron las fotografías, debiéndose evaluar el color según los datos recogidos tras las mediciones mediante espectrofotometría donde el color se mide con parámetros totalmente calibrados y en las mismas condiciones lumínicas (figura A1.6 y tabla A1.4).

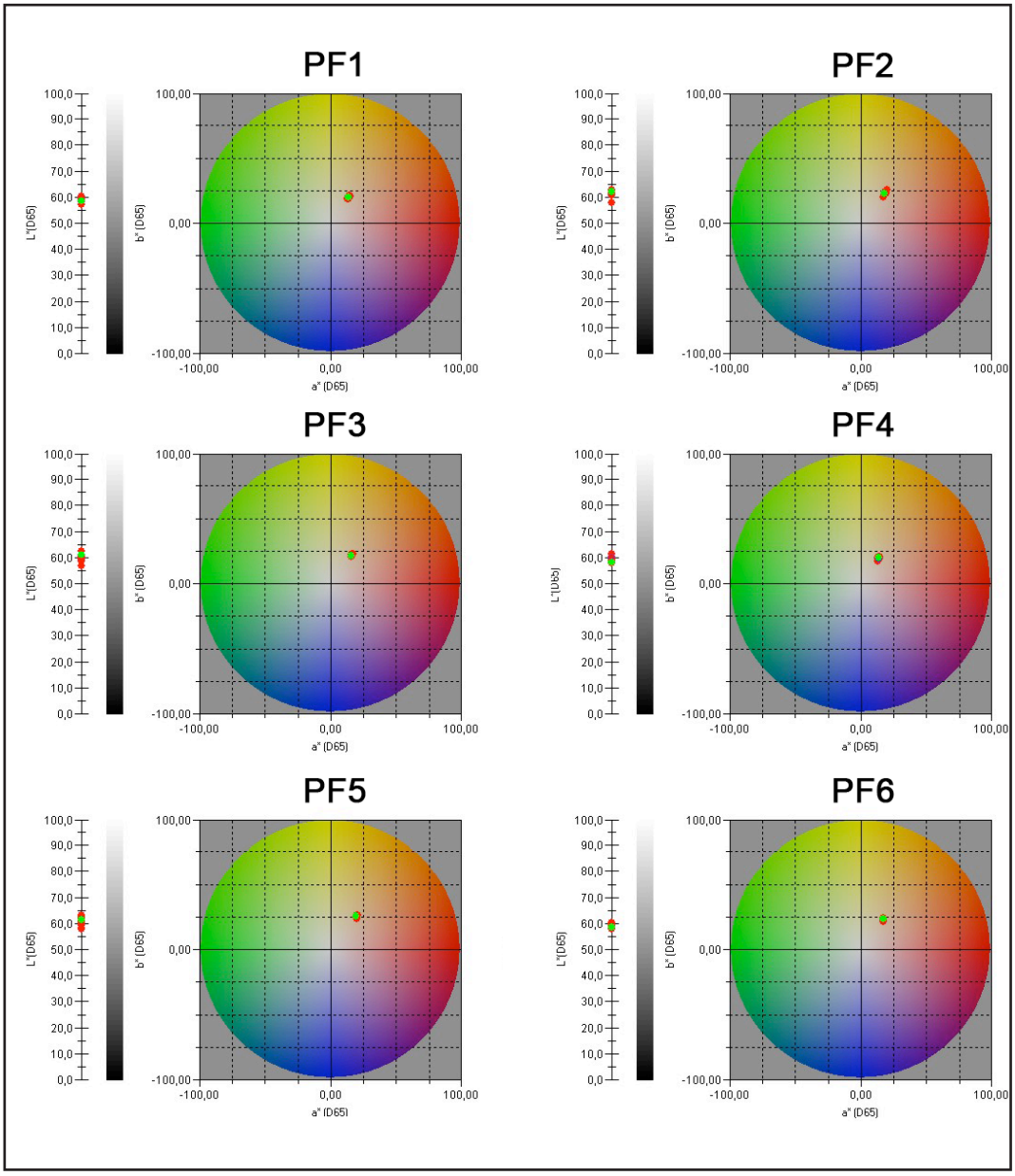


Figura A1.6. Gráficos resultantes de las mediciones colorimétricas de las diferentes mezclas de mortero pseudocerámico, donde los puntos verdes son el patrón y los puntos rojos las diferentes mediciones.

Tabla A1.4. Valores colorimétricos (CIELAB 1976, iluminante D65) de los 6 tipos de pastas fraguantes, tras su fraguado y tras su endurecido.; L* (Luminosidad %); a* (proporción de rojo, valores positivos, o verde, valores negativos); b* (proporción de amarillo, valores positivos, o azul, valores negativos); h (tono en grados sexagesimales); C* (croma); dL* (diferencias de luminosidad %); da* (diferencias de componente rojo-verde %); db* diferencia de componente amarillo-azul); dH* (diferencia de tono en grados sexagesimales); dC* (diferencia de croma); CMC(l:c) (diferencia de color entre dos muestras, según el modelo L* C* h); dE*ab; dE00.

DATOS MEDICIONES DE COLOR PASTAS FRAGUANTES MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA

		L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	h(D65)	C*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)	dH*(D65)	dC*(D65)	CMC(l:c)(D65)	dE*ab(D65)	dE00(D65)
PF1 F	Σ	58,86	13,56	19,79	55,59	23,99	0,24	0,01	0,19	0,10	0,16	0,73	0,98	0,71
	Desv/std.	0,82	0,49	0,71	0,21	0,86	0,82	0,49	0,71	0,09	0,86	0,46	0,64	0,47
PF1 E	Σ	59,39	13,84	19,56	54,72	23,97	0,77	0,30	-0,04	-0,27	0,14	1,11	1,41	1,05
	Desv/std.	0,77	0,55	0,79	0,33	0,95	0,77	0,55	0,79	0,14	0,95	0,18	0,15	0,24
PF2 F	Σ	61,77	18,44	23,45	51,81	29,84	-0,24	0,53	0,77	0,06	0,93	0,78	1,27	0,72
	Desv/std.	0,68	0,56	0,93	0,29	1,07	0,68	0,56	0,93	0,15	1,07	0,50	0,93	0,46
PF2 E	Σ	60,85	18,21	22,23	50,66	28,73	-1,16	0,29	-0,46	-0,52	-0,17	1,35	1,65	1,24
	Desv/std.	1,24	0,67	1,06	0,90	1,18	1,24	0,67	1,06	0,44	1,18	1,11	1,38	1,09
PF3 F	Σ	60,73	15,68	21,65	54,09	26,73	-0,11	0,12	0,26	0,05	0,28	0,90	1,11	0,87
	Desv/std.	1,20	0,30	0,41	0,51	0,46	1,20	0,30	0,41	0,24	0,45	0,53	0,62	0,57
PF3 E	Σ	59,08	16,39	22,16	53,52	27,56	-1,77	0,83	0,77	-0,21	1,11	1,77	2,29	1,78
	Desv/std.	1,36	0,32	0,43	0,55	0,47	1,36	0,32	0,43	0,26	0,47	0,94	1,10	1,05
PF4 F	Σ	58,79	13,13	19,50	56,06	23,51	0,80	-0,70	0,00	0,58	-0,40	1,21	1,17	0,99
	Desv/std.	0,63	0,21	0,28	0,43	0,30	0,64	0,21	0,28	0,18	0,30	0,42	0,49	0,45
PF4 E	Σ	59,20	13,48	19,21	54,91	23,47	1,20	-0,35	-0,30	0,11	-0,44	1,47	1,70	1,36
	Desv/std.	1,20	0,39	1,09	1,11	1,07	1,20	0,39	1,09	0,45	1,07	0,84	1,17	0,91
PF5 F	Σ	61,57	19,63	25,65	52,58	32,30	0,10	0,20	-0,04	-0,18	0,09	0,73	0,95	0,68
	Desv/std.	0,92	0,43	0,59	0,26	0,71	0,92	0,43	0,58	0,15	0,71	0,45	0,64	0,48
PF5 E	Σ	59,27	20,01	25,02	51,34	32,04	-2,20	0,58	-0,67	-0,87	-0,18	2,22	2,56	2,10
	Desv/std.	0,83	0,41	0,93	0,62	0,96	0,83	0,41	0,93	0,33	0,96	0,69	0,83	0,72
PF6 F	Σ	59,31	16,85	23,56	54,43	28,97	0,93	-0,06	-0,14	-0,03	-0,15	0,85	1,01	0,88
	Desv/std.	0,74	0,09	0,20	0,16	0,20	0,73	0,09	0,20	0,08	0,20	0,56	0,67	0,60
PF6 E	Σ	58,41	16,93	22,19	52,65	27,92	0,04	0,02	-1,51	-0,92	-1,20	1,53	1,68	1,08
	Desv/std.	0,75	0,19	0,59	0,46	0,58	0,75	0,20	0,59	0,22	0,58	0,40	0,59	0,38

Como se observa en la figura A1.6, todas las muestras se posicionan dentro del cuadrante relativo a los tonos espectralmente puros rojo-amarillo, situados en una zona intermedia entre ambos ejes, ligeramente más próximos al eje amarillo, pudiendo hablarse de tonos anaranjados. En general todas las muestras destacan por presentar gran homogeneidad tonal. En cuanto a la saturación, todas las muestras presentan valores análogos, excepto la pasta PF2, en la que podemos encontrar mínimas subsaturaciones y sobresaturaciones en algunas mediciones, si bien se trata de valores muy próximos al patrón.

Por lo que respecta a los valores de luminosidad, todas las muestras están situadas por encima del valor 50, lo que supone que la luminosidad es superior a un supuesto tono gris (valor 50). Los valores de luminosidad son los siguientes: PF1 (entre 56 y 62), PF2 (entre 57 y 64), PF3 (entre 56 y 64), PF4 (entre 57 y 62,5), PF5 (entre 57 y 65), PF6 (entre 57 y 62). Existen pequeñas diferencias en los valores de luminosidad (en especial en las pastas PF2, PF3 y PF5), si bien son valores cercanos y las variaciones no son especialmente significativas.

Como conclusión parcial de estos análisis colorimétricos llama la atención el hecho de que no existen diferencias entre las mediciones tomadas tras el fraguado y las efectuadas tras el endurecido, pudiendo concluir que se trata de pastas muy homogéneas y estables, de color anaranjado, en términos globales, no produciéndose en estos procesos oxidaciones u otro tipo de alteración o proceso químico que afecte al color de las mismas. Además presentan coloraciones muy próximas todas las pastas, y en especial aquellas que poseen en su composición el mismo tipo de cemento: PF1 y PF4 (cemento gris), PF2 y PF5 (cemento blanco) y PF3 y PF6 (mezcla de cemento gris y blanco).

Por otra parte, respecto a la al análisis de pulsos ultrasónicos antes y tras un año a la intemperie, hay que señalar varias cues tiones importantes. En primer lugar, señalar que el año 2012, durante el cual han estado espuestas las probetas, ha sido, según la AEMET (Agencia Estatal de Meteorología), tuvo carácter cálido en España, con una temperatura media estimada de 15,3º C, que superó en 0,7º C al valor medio normal (período de referencia 1971-2000). El invierno resultó más frío de lo normal, mientras que en el resto de las estaciones las temperaturas medias superaron los valores normales, con una anomalía cálida especialmente significativa en el verano, estación en la que las temperaturas superaron en cerca de 2º C los valores medios normales. Es decir, ha sido un año de extremos, lo que ha resultado especialmente interesante para evaluar la respuesta de las

probetas de mortero pseudocerámico. En la tabla A1.5 se pueden observar los datos climatológicos correspondientes a la Estación Meteorológica Granada Aeropuerto, muy próxima a la zona donde estuvieron expuestas las probetas. Las probetas han soportado 72 días de lluvia, 11 días de tormenta y 25 de niebla, y temperaturas ambientales que oscilan entre los -3,9ºC (la mínima registrada) y los 36,5ºC (la máxima registrada, aunque seguramente ésta ha sido mayor ya que las probetas estaban a pleno sol).

Tabla A1.5. Datos meteorológicos promedio del año 2012 de la Estación Meteorológica Granada Aeropuerto, durante el que las probetas estuvieron sometidas a la intemperie. Datos proporcionados por AEMET.

DATOS METEOROLÓGICOS AÑO 2012

	Tª media (°C)	Tª máxima (°C)	Tª mínima (°C)	Humedad relativa (%)	Precipitación total lluvia (mm)	Velocidad media del viento (Km/h)	Total días de lluvia	Total días de nieve	Total días de tormenta	Total días de niebla
ENERO	5.3	14.8	-1.8	73.8	17.02	2.8	3	0	0	3
FEBRERO	4.5	13.8	-3.9	48.9	2.79	5.9	4	0	0	0
MARZO	10.8	19.8	2.2	52.2	6.6	5.6	5	0	0	1
ABRIL	12	18.2	6.1	63	42.4	10.1	14	0	4	0
MAYO	19.5	27.9	10.2	46.5	25.15	6.6	6	0	1	2
JUNIO	24.8	33.4	15	34.8	0	7.9	1	0	0	0
JULIO	26	35.4	15.8	32.5	0	7.7	0	0	0	0
AGOSTO	26.6	36.5	16.1	31.8	0	6.6	2	0	0	0
SEPTIEMBRE	21.2	29.7	12.5	48.4	50.54	5.3	4	0	1	1
OCTUBRE	15.8	23.1	9.8	70.6	93.99	4.2	12	0	1	1
NOVIEMBRE	11.3	16.3	6.9	84.2	159.76	5.1	15	0	4	5
DICIEMBRE	7.3	14.6	2	83.6	8.89	2.2	6	1	0	12
AÑO COMPLETO	15.5	23.7	7.6	55.8	407.14	5.8	72	1	11	25

En la tabla A1.6 y en el gráfico de la figura A1.7 se observan los datos promedio del ensayo de ultrasonidos antes y tras la exposición a la intemperie.

Tabla A1.6. Valores promedio del ensayo de Velocidad de Pulsos Ultrasónicos (m/s) de las diferentes mezclas de mortero pseudocerámico.

VELOCIDAD DE PULSOS ULTRASÓNICOS (m/s)

MUESTRAS	PF 1	PF 2	PF 3	PF 4	PF 5	PF 6
Tras fraguado y endurecido	2863	3110	3037	2932	2982	2807
Después de 1 año intemperie	2993	3058	3140	3370	3033	2942

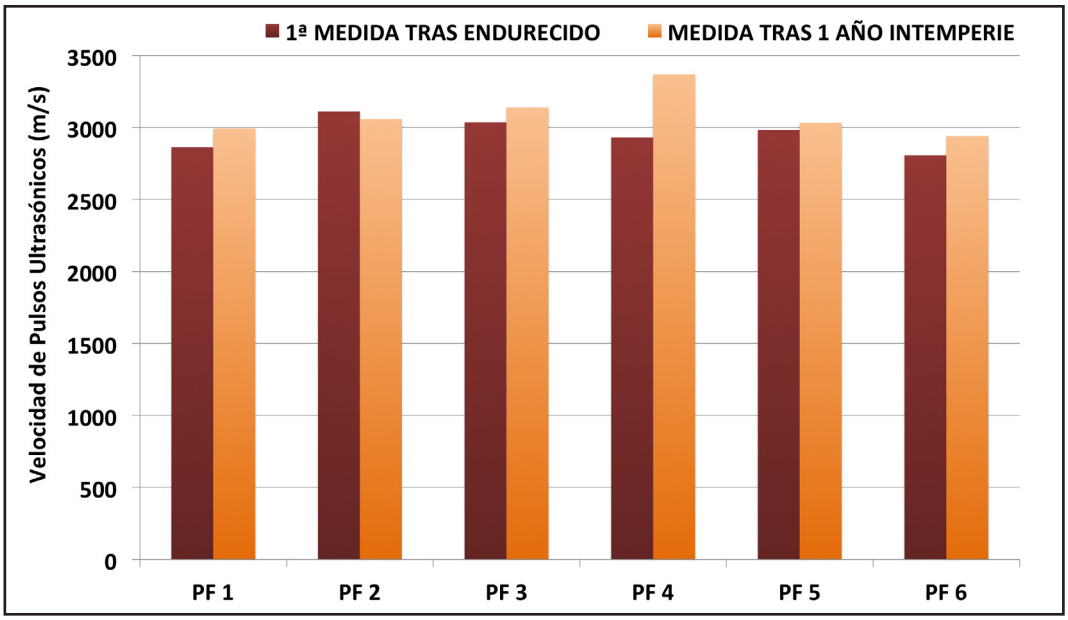


Figura A1.7. Gráfico comparativo de valores promedio de Velocidad de Pulsos Ultrasónicos (m/s), antes y tras un año a la intemperie.

Los valores obtenidos, tanto antes como después, son bastante aceptables, en la línea de los morteros y hormigones más comunes, con valores que oscilan entre los 2807 m/s de la mezcla PF6 antes de su estancia a la intemperie y los 3370 m/s de la mezcla PF4 tras un año a la intemperie. Además, salvo la mezcla PF2, que desciende mínimamente sus valores tras el año a la intemperie, el resto de mezclas aumentan sus valores, confirmando lo que se encuentra en bibliografía sobre morteros y hormigones que, si bien gran parte de la resistencia total de un mortero u hormigón se suele alcanzar tras 28 días de proceso de endurecido, no es hasta casi un año cuando se alcanza el tope.

En general son valores bastante próximos entre las diferentes pastas, por lo que se puede inferir que el tipo de cemento (gris, blanco o la mezcla de ambos) así como la presencia o no de chamota media (en PF4, PF5 y PF6) no supone una influencia clara en la obtención de una mayor o menor velocidad en el ensayo de ultrasonidos, aunque sí es destacable que las mezclas que han experimentado un menor cambio de velocidad tras el año a la intemperie han sido las aglomeradas con cemento blanco (PF2 y PF5), obteniendo valores muy próximos entre sí.

Como se observa en las figuras A1.8 y A1.9, las probetas no han sufrido durante el año a la intemperie ningún tipo de pérdida de material, no apreciándose tampoco ningún tipo de alteración reseñable tal como la aparición de eflorescencias o el ataque de sales. Sí se hace patente cierta desaturación en cuanto al tono, con virajes hacia tonalidades más grisáceas. Esto se debe fundamentalmente a la presencia de material de depósito en

superficie (polvo) y a la alcalinidad de la mezcla que tiende a reaccionar con los colorantes naturales (óxidos) blanqueándolos (Durán et al., 2000).

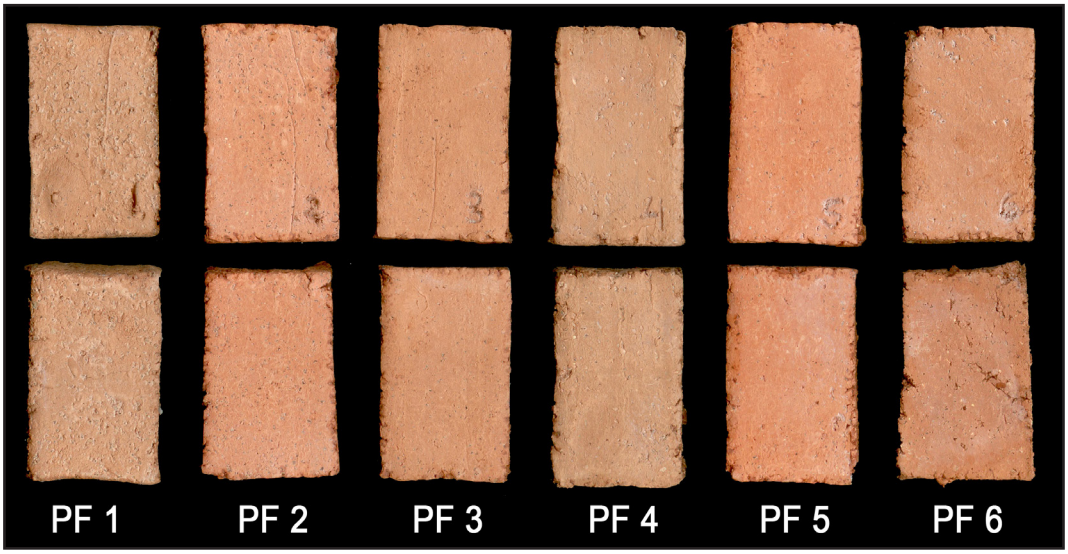


Figura A1.8. Imagen realizada a partir del escaneado de las probetas antes de ser expuestas a la intemperie

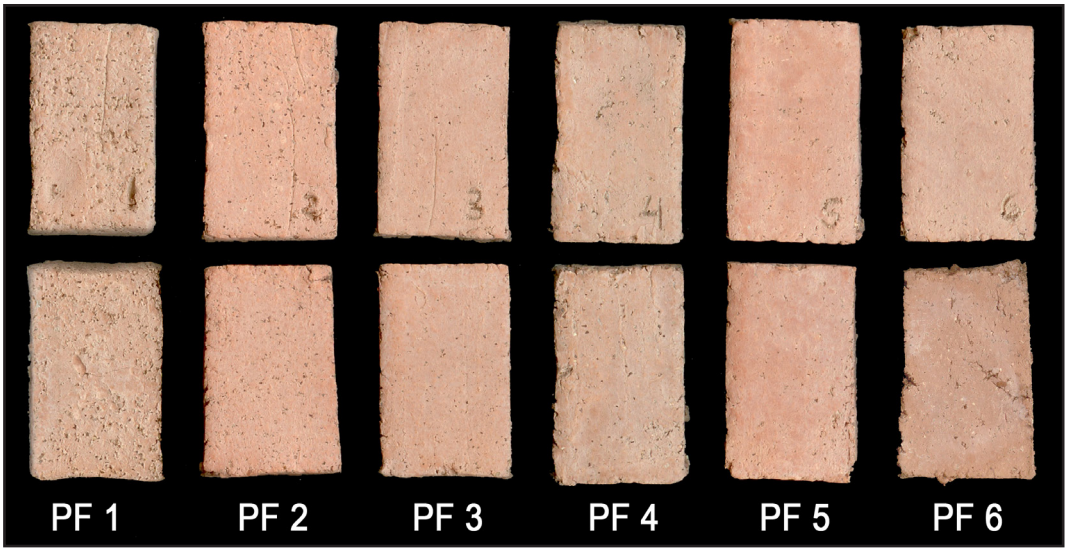


Figura A1.9. Imagen realizada a partir del escaneado de las de probetas antes tras 1 año de exposicióna la intemperie. Nótese cómo no se ha producido ningún tipo de pérdida de material ni se aprecia ningún tipo de alteración como sales o eflorescencias.

Aplicaciones artísticas

Como acercamiento plástico a las diferentes mezclas de mortero, en un primer momento se han realizado 6 pequeñas esculturas macizas de unos 12-14 cm, una por cada una de las diferentes mezclas, para evaluar su respuesta a la manipulación, al modelado y a la compactación (figura

A1.10). Estas primeras figuras se han realizado como estudio previo de las posibilidades técnico-artísticas de estas pastas, y pese a la rigurosidad en el trabajo, las conclusiones obtenidas en estos aspectos de trabajo artístico manual, al no poder ser ciertamente cuantificable con elementos de análisis científicos, no pueden desprenderse de cierta subjetividad.

Respecto al comportamiento de las pastas durante el proceso de modelado, no hay diferencias significativas entre las diferentes pastas, comportándose con características plásticas análogas (fácil manipulación, buena compactación y sin apenas descuelgue significativo), si bien las pastas que en su composición incluyeron chamota media y no sólo arena de cuarzo desarrollaron un aspecto más granulado y menos fino (por el tamaño mayor de los granos de chamota), permitiendo un modelado con ligeramente menor cantidad de detalles. Destacar su escasa contracción lineal porcentual tras el fraguado y el endurecido (1,8 a 2%), lo que permite la utilización de un alma interior de papel, poliestireno expandido o cualquier otro material que permita una ligera contracción.

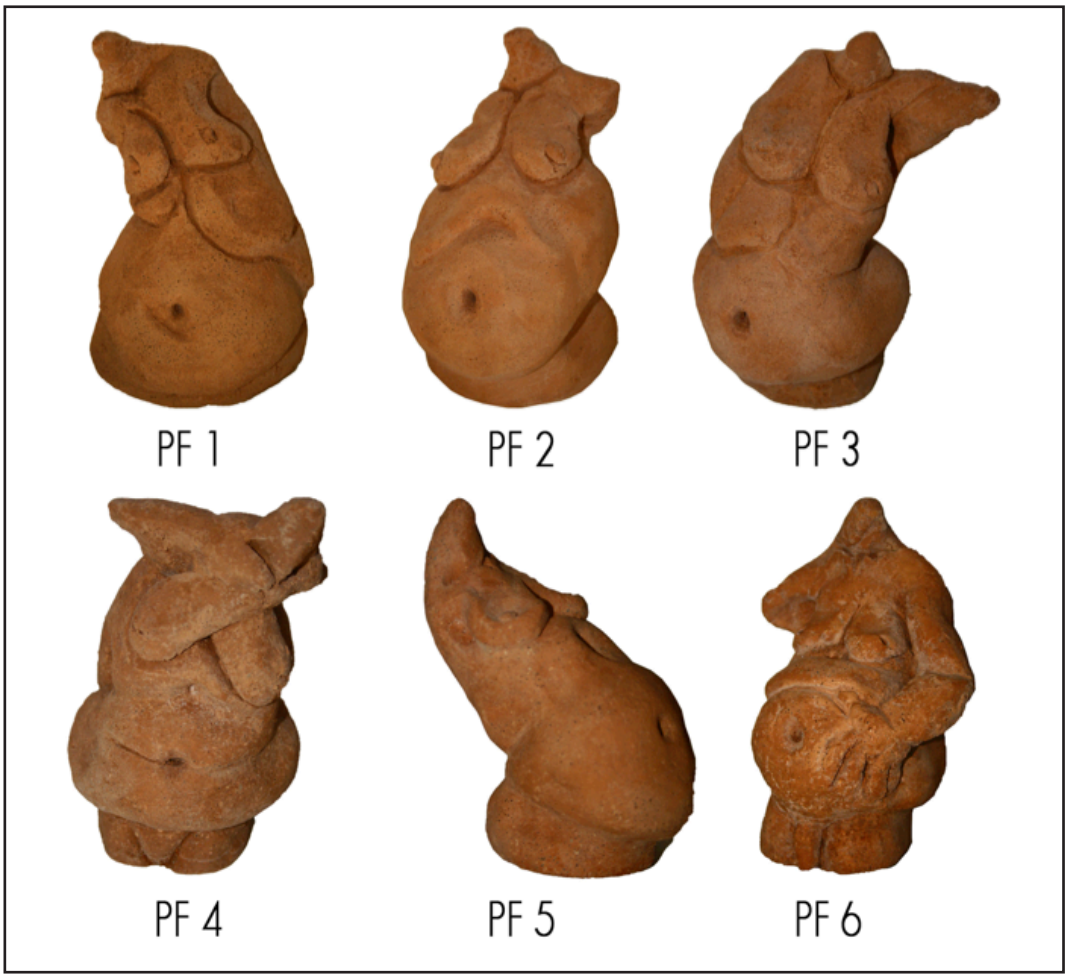


Figura A1.10 Pequeñas esculturas macizas realizadas con las diferentes mezclas de mortero pseudocerámico.

Tras estos primeros acercamientos plásticos se han realizado esculturas de dimensiones algo mayores (entre 30 y 45 cm), mediante construcción en hueco, con cada una de las muestras. Las ventajas de la construcción en hueco son significativas no sólo con este tipo de pastas, sino en general con cualquier pasta cerámica, al ahorrar el proceso de ahuecado, lo que en ciertos estilos de modelado resulta fundamental para mantener fresca la impronta expresiva del escultor o ceramista. No obstante, con este tipo de pastas resulta fundamental la construcción en hueco por dos motivos: aligerar el peso de la pieza y permitir (si se desea) una posible posterior cocción de la pieza que, en caso de ser de dimensiones considerables, si fuera maciza correría graves riesgos de ruptura.

Sirva como ejemplo de construcción en hueco el proceso llevado a cabo para efectuar la escultura realizada con la pasta PF1. Sobre una varilla metálica soldada a una placa metálica que actúa de elemento sustentante, se realizó un armazón de papel con los volúmenes lo más aproximados posibles a la forma final de la escultura (figura A1.11). Este armazón no debe ser muy compacto, sino con cierta capacidad de deformación para posibilitar mejor algún posible cambio de volumen durante la realización de la obra. Además es fácilmente extraíble una vez que se sumerge o se moja la pieza para el proceso de curado, ya que se reblandece y se deshace facilitando su extracción.

Figura A1.11. Pequeñas esculturas macizas realizadas con las diferentes mezclas de mortero pseudocerámico.

Acto seguido se procedió a aportar el material desde abajo hacia arriba mediante técnica de placas adosándolas al armazón de papel hasta cubrirlo por completo y se modelaron los detalles de la pieza. Una vez modelada, se realizaron inclusiones de pequeñas ramas de madera (figura A1.12), las cuales generan orificios que, aprovechando la escasa contracción porcentual de la pasta tras fraguado, apenas varían su tamaño, lo que permite retirarlas durante el proceso de fraguado y endurecido asegurando que van a encajar perfectamente una vez concluido este proceso. Tras el mismo, fueron pegadas definitivamente con resina epoxídica. En este caso han sido pequeñas ramitas de madera, pero puede incrustarse cualquier material sólido: metal, vidrio, cerámica ya cocida, plástico, etc.

En la figura A1.13 observamos el proceso de fraguado, a la izquierda, durante el cual la pieza adquiere diferentes tonalidades, las cuales se aclaran y unifican una vez seca la pieza tras el endurecido final.

En la figura A1.14 podemos observar otro ejemplo de las distintas fases del proceso completo de realización de una escultura (en este caso con la mezcla PF3) desde el armazón de papel hasta la pátina final de la escultura.

Figura A1.12. Escultura realizada con mezcla PF1 durante el proceso de modelado, aún fresca. Inclusión de ramas para generar orificios para su posterior pegado tras el curado y endurecido.

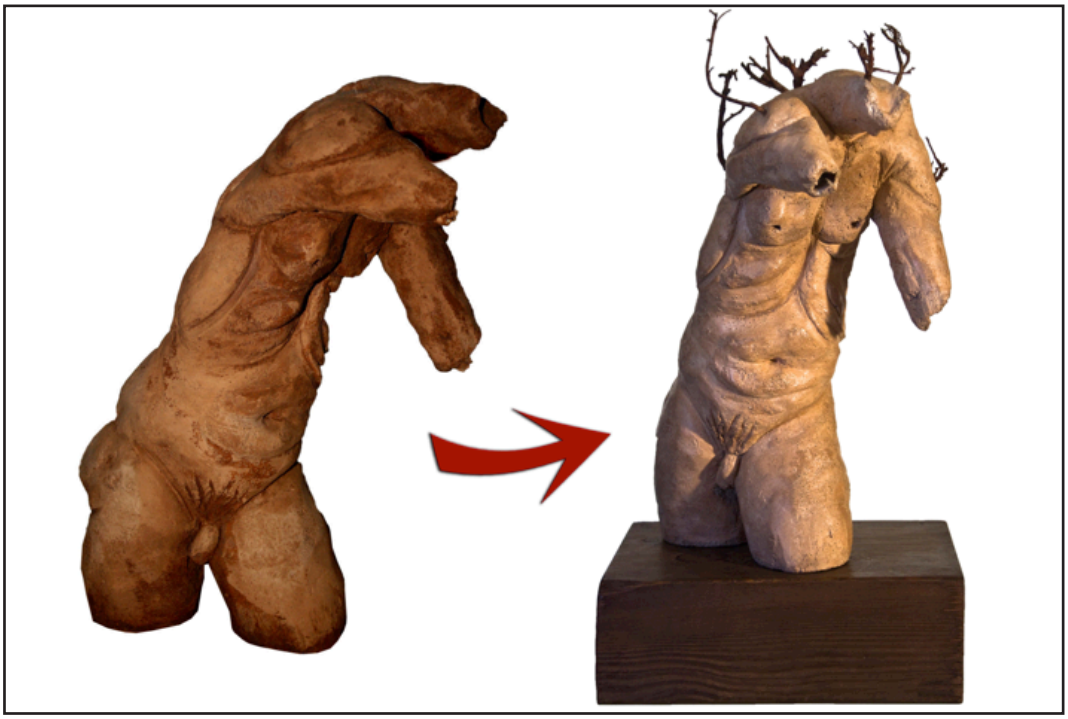


Figura A1.13. Proceso de fraguado de la escultura (izquierda) y escultura terminada (derecha). Escultura realizada por Montoya Herrera.

Figura A1.14. Proceso de realización de una escultura con mortero pseudocerámico, de izquierda a derecha, de arriba a abajo: armazón de papel, proceso de modelado con la pasta fresca, proceso de fraguado, escultura endurecida con color propio de la pasta y finalmente con leve policromía. Escultura realizada por Montoya Herrera.

Por lo que se refiere a posibles acabados, estas pastas permiten la utilización de esmaltes y engobes de baja temperatura que pueden ser calentados mediante soplete, o el uso de esmaltes y engobes comunes

si se tiene pensado someter la pieza a posterior cocción, si bien en estas esculturas se ha experimentado con la decoración en frío, es decir, recursos plásticos como pinturas y pátinas sin necesidad de recurrir a la acción del fuego. Algunas esculturas realizadas para esta investigación han sido levemente policromadas con pintura acrílica, tras el secado de la cual se ha aplicado cera para madera incolora en casi toda la superficie de la pieza excepto en las partes de sombras en las que se ha aplicado cera para madera oscura, potenciando las mismas. La cera, además de servir de protección superficial de la escultura, aporta un patinado y aspecto lustroso muy interesante.

Se puede, a modo de conclusión parcial, determinar el buen comportamiento que muestran este tipo de pastas en la creación artística y cerámica, con gran proyección de resultados de índole técnica. Por otro lado, tras la experiencia de su utilización artística como material para escultura, podemos destacar su gran versatilidad en cuanto a posibilidades de trabajo, permitiendo utilizar estas pastas de mortero pseudocerámico en esculturas macizas así como a través de la construcción en hueco mediante la utilización de un armazón transitorio y extraíble de papel. Paralelamente, los posibles acabados superficiales de las pastas son muy variados, permitiendo, una vez fraguado, o incluso tras el endurecido, el lijado, taladrado, incluso tallado, así como la admisión de policromía (en este caso se han utilizado pinturas acrílicas y ceras para madera con pigmento). En resumen, se pueden obtener obras definitivas en poco tiempo y con un coste mínimo (debido a la asequibilidad y bajo precio de los componentes) con un material que, no pretendiendo sustituir el material cerámico tradicional, abre nuevas vías de experimentación plástica.

La serie de esculturas realizadas para este trabajo de investigación, que sirve ejemplo de las posibilidades que este material aporta al mundo de la escultura, han sido exhibidas en la exposición individual “El amor y otras rarezas”, del 7 al 20 de abril de 2011 en la Sala de Exposiciones de CajaGranada, Jaén.

La escultura “Gorditos” (figura A1.15) ha sido realizada a partir de los pequeños modelados iniciales con las 6 variantes de mortero pseudocerámico, sin ningún tipo de pátina ni coloreado superficial, a excepción de una fina capa de cera incolora. Al ser pequeñas esculturas macizas, la propia naturaleza del material se ha impuesto en la creación artística; debido al poco tiempo de modelado (unos 50 minutos) y a las características plásticas de las pastas, la realización de estas pequeñas figuras comparte más con la labor de los “artistas” prehistóricos en sus concepciones de venus

esteatopigias, que con un modelado preciosista decimonónico. Las pequeñas diferencias cromáticas propias de las diferentes pastas fraguantes aportan a la escultura cierta variedad tonal dentro de una una homogeneidad general, resultando interesante a modo de catálogo de los diferentes morteros, pues las pastas se presentan tal cual, con tonalidades análogas a las de pastas porosas ricas en hierro de baja temperatura.

Figura A1.15. "Gorditos", 2011. Figuras de 12-14 cm de altura sobre peana de madera de 8 cm de altura. Composición escultórica materializada en todas las variedades de pastas fraguantes realizadas en este trabajo de investigación, de izquierda a derecha: PF1, PF2, PF3, PF4, PF5, PF6, realizada por Montoya Herrera.

Las esculturas "Ramificado" (figura A1.16), "Busto ramificado" (figura A1.17), "La raíz del pensamiento" (figura A1.18), "Venus montaña" (figura A1.19), "Rostro que mira I" (figura A1.20) y "Rostro que mira II" (figura A1.21), materializadas cada una con una variante diferente de mortero pseudocerámico, han sido realizadas con la pretensión de servir de evidencia de la posibilidad real de efectuar esculturas de dimensiones algo mayores con este material. Es importante resaltar cómo de nuevo las características plásticas que ofrecen estos materiales han influido en la parte conceptual o estética de las mismas. El propio hecho de disponer de sólo 50 minutos o 1 hora para modelar, obliga a tener muy claro el diseño de la escultura, el cual no puede ser muy complejo si se pretende acabar con cierto nivel de detalle.

Así también, en una línea más conceptual, la posibilidad de inclusión de materiales sin ningún peligro de ruptura o resquebrajamiento, han permitido la fusión de elementos corpóreos con otros elementos naturales vegetales como las ramas desnudas, en un intento de acercar al ser humano a la tierra, una búsqueda de las raíces. De esta forma, el aspecto en cierta manera tosco y granulado del material, debido a la presencia de arena de sílice (y chamota en las pastas PF4, 5 y 6), que por un lado dificulta en cierta medida la realización de detalles de reducido tamaño (si bien pueden retallarse a posteriori), por otro transporta el pensamiento hacia la

tierra, hacia los surcos, hacia las fisonomías de ancianos con la vida dibujada en el rostro.

Figura A1.16. "Ramificado", 2011. 40 cm de altura, sobre peana de madera de 9,5 cm de altura. Escultura realizada en pasta PF1 con incrustaciones de ramas de madera, por Montoya Herrera.

Figura A1.17. "Busto ramificado", 2011. 46 cm de altura (163 cm altura total con peana de madera y metal). Escultura realizada en pasta PF2 con incrustaciones de ramas de madera, por Montoya Herrera.

Figura A1.18. “La raíz del pensamiento”, 2011. 29 cm de altura (142 cm altura total con peana de madera y metal). Escultura realizada en pasta PF3 con incrustaciones de ramas de madera, por Montoya Herrera.

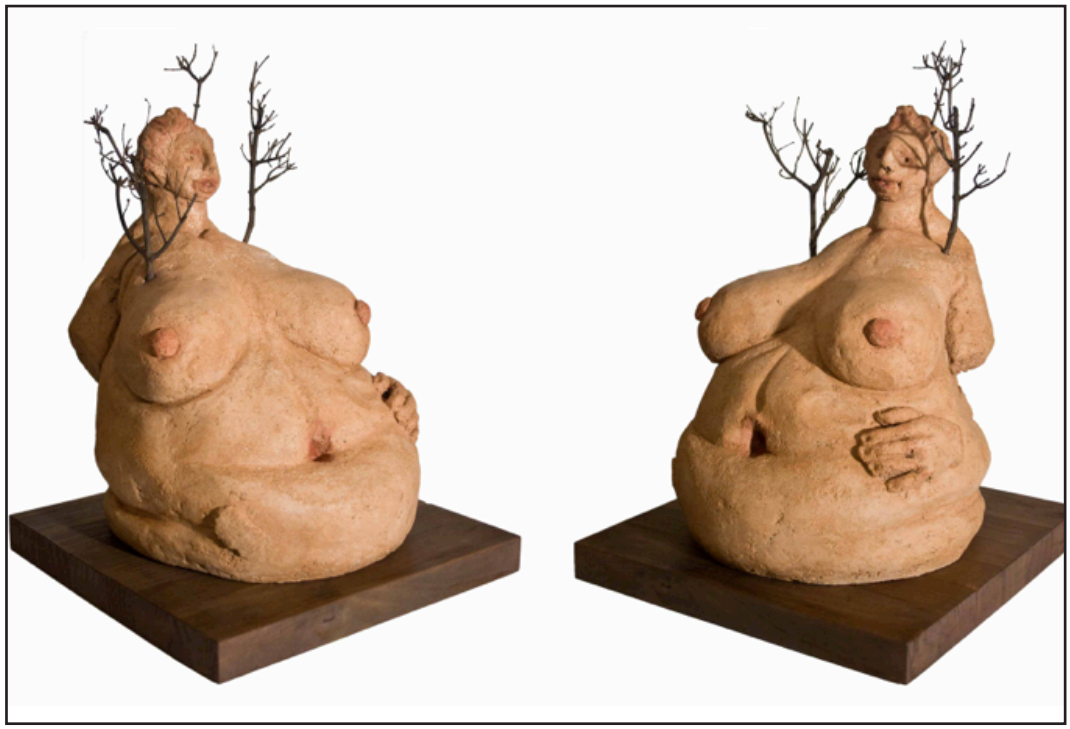


Figura A1.19. “Venus Montaña”, 2011. 38,5 cm de altura, sobre peana de madera de 3 cm de altura. Escultura realizada en pasta PF4 con incrustaciones de ramas de madera, por Montoya Herrera.

Figura A1.20. "Rostro que mira I", 2011. 40 cm de altura (montado en tabla de 90 x 30 cm, escultura de pared). Escultura realizada en pasta PF5 con incrustaciones de ramas de madera, por Montoya Herrera.

Figura A1.21. "Rostro que mira II", 2011. 35 cm de altura (montado en tabla de 90 x 30 cm, escultura de pared). Escultura realizada en pasta PF5 con incrustaciones de ramas de madera, por Montoya Herrera.

Conclusiones parciales

Podemos resaltar la excelente respuesta de estas pastas fraguantes como material para escultura, adquiriendo destacada dureza y resistencia mecánica tras su fraguado y endurecido, sin necesidad de ser sometido a horneado. Así mismo destacar su buena trabajabilidad durante los 45-50 minutos en los que se mantiene en estado plástico, permitiendo un mode-

lado cómodo, de fácil manipulación, aceptable compactación y sin apenas descuelgue significativo. Otro dato relevante es su escasa contracción porcentual (1,8-2%) comparado con las contracciones de las pastas más comunes (4 - 7,5% aprox.), lo que permite realizar incrustaciones de materiales sólidos en la pasta sin riesgo de fracturas, posibilitando que los mismos sean retirados durante los procesos de fraguado y endurecido, encajando perfectamente tras el secado de la pieza, para su adhesión definitiva.

Los análisis colorimétricos realizados a estas pastas nos permiten concluir que se tratan de pastas muy estables y homogéneas, al no existir apenas diferencias de color entre las mediciones efectuadas tras el fraguado y las efectuadas tras el endurecido. Todas las pastas presentan coloraciones muy próximas entre sí, en especial aquellas que poseen el mismo tipo de cemento en su composición. Además, debido al barro rojo empleado en su composición, el color natural final de estas pastas (sin aditivos pigmentantes) está muy próximo al de la terracota. Esta estabilidad queda confirmada mediante el ensayo de ultrasonidos, donde se han obtenido unos valores muy cercanos entre las diferentes mezclas. Además son pastas que soportan perfectamente las inclemencias del tiempo, obteniendo mejores valores (salvo una, que obtiene valores mínimamente más bajos) tras un año a la intemperie, sin ningún tipo de pérdida ni erosión del material y si ninguna alteración visible.

Todo ello, mínima contracción, color y estabilidad y resistencia a la intemnperie hace posible pensar en este material como un buen mortero para restauración de ladrillos del Patrimonio Histórico Monumental, así como un material de grandes posibilidades y otras aplicaciones tecnico-artísticas como la fabricación de decorados para parques temáticos y otras recreaciones. Y por supuesto, en escultura. Tras la experiencia de su utilización artística como material para escultura, podemos destacar su gran versatilidad en cuanto a posibilidades de trabajo, permitiendo utilizar estas pastas de mortero pseudocerámico en esculturas macizas así como a través de la construcción en hueco mediante la utilización de un armazón transitorio y extraíble de papel. Paralelamente, los posibles acabados superficiales de las pastas son muy variados, permitiendo, una vez fraguado, o incluso tras el endurecido, el lijado, taladrado, incluso tallado, así como la admisión de policromía (en este caso se han utilizado pinturas acrílicas y ceras para madera con pigmento). En resumen, se pueden obtener obras definitivas en poco tiempo y con un coste mínimo (debido a la asequibilidad y bajo precio de los componentes) con un material que, no pretendiendo sustituir el material cerámico tradicional, abre nuevas vías de experimentación plástica.

A1.2.3. NUEVAS PASTAS A BASE DE ESQUISTOS-GRAUVACAS

Introducción. La reutilización de material de desecho de minería en aplicaciones técnico-artísticas

Actualmente es necesario dar respuesta al problema de la gestión de material de desecho y residuos procedentes del sector extractivo de la minería, piedra natural y ornamental, en respuesta a los cambios legislativos en materias medioambientales acontecidas en España y Portugal, en especial desde su ingreso en la CEE. La ingente masa de material de desecho (bloques de dimensiones diversas, gravas y lodos) y su consiguiente daño e impacto paisajístico, pueden ser un recurso aprovechable desde el punto de vista económico y el medio ambiente (Peralbo y Durán, 2007). Además del empleo de estos materiales en acabados constructivos, y recubrimientos técnico-estéticos en ornamentación y otras aplicaciones, en esta investigación se aporta un uso alternativo de este material de desecho aprovechándolo en dos aplicaciones del ámbito artístico diferenciadas, pero que por las características del material se han considerado óptimas, como son su empleo como arena de fundición, así como el diseño de nuevas pastas cerámicas. El objetivo fundamental de estas aplicaciones pretende abrir brecha en torno al árido resultante de la molienda de rocas de desecho procedentes

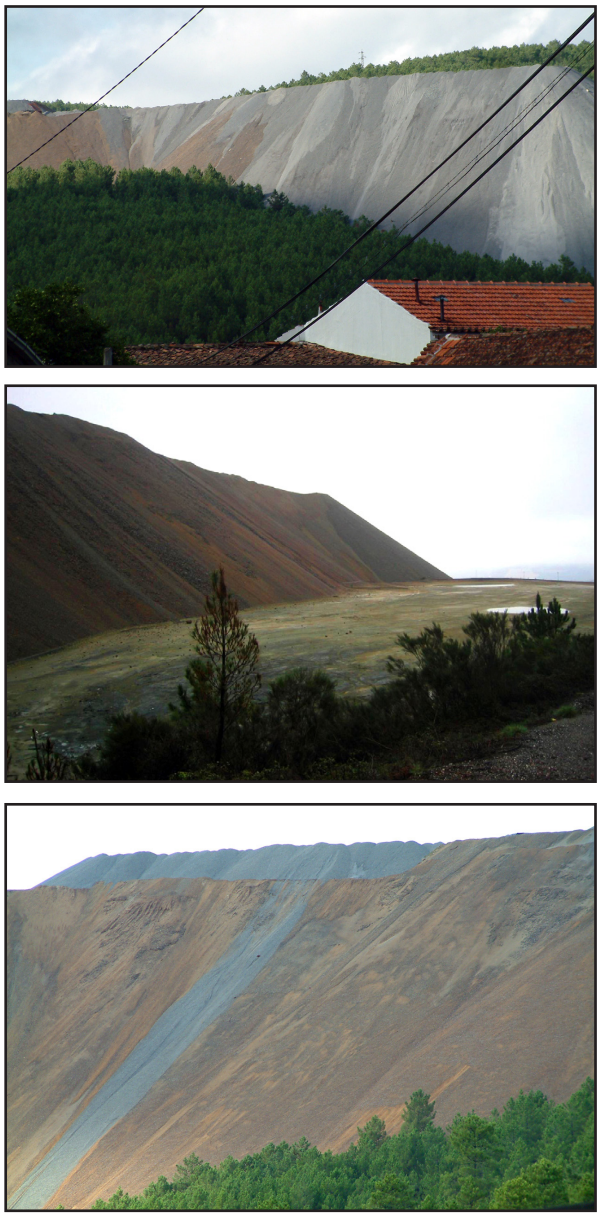


Figura A1.22. Distintas vistas de las montañas de material pétreo de desecho procedente de las minas de Panasqueira, cerca de Covilha (Portugal).

tes de las minas de wolframio, en la región de Beira Interior (Covilha-Portugal) y que actualmente se acumulan en ingentes cantidades de escombros (figuras A1.22 y A1.23) sin darle ningún uso determinado.

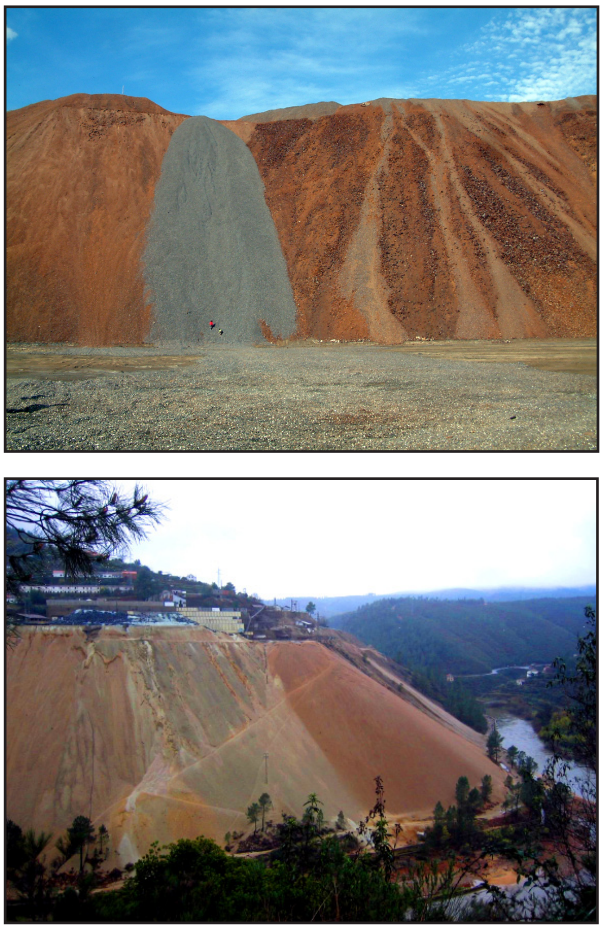


Figura A1.23 Distintas vistas de las montañas de material pétreo de desecho procedente de las minas de Panasqueira, cerca de Covilha (Portugal).

Así pues, las materias fundamentales empleadas en la fabricación de las nuevas pastas cerámicas y del recubrimiento refractario son los residuos formados por los restos de estas rocas desechadas en el proceso de extracción del mineral de wolframio, gracias al convenio de colaboración entre la Universidad de Granada, a través del Grupo de investigación HUM 629 y la Universidade da Beira Interior, mediante el Departamento de Engenharia Electromecânica y Centro de Materiais e Tecnologias Constructivas (C-MADE). De estas minas se extraen minerales de interés económico tales como la wolframita y subproductos como la casiterita y la calcopirita, y en menor medida arsenopirita, pirita, marcasita, esfalerita (marmitita), siderita, dolomita, calcita, apatito, moscovita, turmalina chorlo y clorita (Silva y Calvo, 1997).

En el proceso de extracción de estos minerales, pese al buen aprovechamiento y eficiencia de la mina, se desecha gran cantidad de roca esquistosa estéril, constituida fundamentalmente por cuarzo, pizarras y grauvacas del Precámbrico Terminal (en la figura A1.24 pueden observarse distintas granulometrías de la roca), conteniendo también restos de metales pesados (Cu, Zn, Mn, As y S) en los residuos finos presentados en forma de lamas (Rodrigues, 2009).

Consecuentemente una parte fundamental del trabajo se basa en la caracterización del agregado fino de reciclado, obtenido de la trituración de dichas rocas esquistosas-grauvacas y su evaluación, por un lado, como

material cerámico y, por otro, como recubrimiento refractario mediante el sistema de moldeo en verde.

En esta línea de actuación y sirviendo como antecedentes de esta investigación, se efectuaron anteriores estudios de mezcla y análisis de esta roca con resinas de poliéster para obtener morteros y hormigones de diversa aplicación en ámbitos técnico-artísticos (Castro et al., 2009). Estos ensayos suponen un primer paso en el análisis y el empleo de este árido en aplicaciones cerámicas y de fundición técnico-artística.

Figura A1.24. Distintas granulometrías del árido: mayor de 2 mm, entre 2 mm y 0,6 mm y menor de 0,6 mm, respectivamente.

Materiales y métodos

Análisis del árido PAN

En el estudio de los materiales, podemos diferenciar dos tipos de técnicas de análisis: las técnicas analíticas para el estudio de la composición química elemental y las técnicas para el estudio de la composición mineralógica. Entre las técnicas analíticas para el estudio de la composición química destacan las técnicas clásicas (gravimetrías y volumétricas), las espectroscopías de emisión (atómica y de rayos X), la espectroscopía de plasma (ICP), la espectroscopía de masas, las espectrofotometrías de absorción (atómica, ultravioleta, infrarroja), la fluorescencia de rayos X (FRX), microscopía electrónica de barrido (SEM, scanning electron microscopy) con EDAX y las técnicas cromatográficas, así como otras técnicas de gran especificidad y poder resolutivo. Entre las técnicas para el estudio de la composición mineralógica y textural destacan la difracción de rayos X (DRX), la microscopía petrográfica, la microscopía óptica, la microscopía

electrónica de transmisión o barrido, el análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG) y el test de la fenolftaleína.

Partiendo de estos residuos pétreos formados fundamentalmente por esquistos y grauvacas, ricos en cuarzo, al que de aquí en adelante denominaremos PAN (por su procedencia de las minas de wolframio de Panasqueira, Portugal), se realizaron diferentes pruebas, con carácter inicial, para determinar su viabilidad como posible material cerámico y refractario y, desde el punto de vista de su aplicación, comprobar su utilidad como componente de posibles pastas cerámicas y como arena para fundición técnico-escultórica. Inicialmente se procedió a la molienda del material mediante molino de discos vibratorio Herzog (figura A1.25), diseñado para la trituración ultrafina (sin pérdidas de material pétreo).

Figura A1.25. Molino de discos vibratorio Herzog, empleado en la molienda de material pétreo y discos de molienda utilizados.

Una vez pulverizado el árido se realizó un análisis químico elemental de tres muestras del árido en polvo, mediante fluorescencia de rayos X (FRX). La fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF) es una técnica no destructiva que permite el análisis de la composición química elemental (no así mismo compuestos químicos) de muestras sólidas o líquidas, orgánicas o inorgánicas, tales como minerales, arcillas, fragmentos de cerámica, huesos, sedimentos, textiles, líquidos, etc. El estudio de la composición química requiere el análisis de los denominados elementos

mayoritarios como son el silicio, aluminio, hierro, titanio, calcio, magnesio, sodio, potasio y azufre, que se representan asociados en tanto por ciento en peso y en forma de óxidos: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, CaO, MgO, Na_2O, K_2O y SO_3 respectivamente, y la determinación de pérdida de peso por calcinación a 1000ºC (P.P.C.). Estos parámetros se pueden completar con la determinación de fosfatos (P_2O_5), elementos minoritarios y elementos traza (Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Ba, Cd, Sr, Li, etc.). La técnica de fluorescencia de rayos X utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente emisora de rayos X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo, haciendo que los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes. El exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, conociéndose como radiación X fluorescente o secundaria, la cual es característica y concreta para cada elemento químico. Por tanto es posible identificar un elemento dentro del espectro de la muestra si se conoce la energía entre los orbitales atómicos implicados (longitud de onda). La concentración de cada elemento se detecta midiendo la intensidad de la energía asociada a cada transición de electrones. Es decir, la salida de un análisis de fluorescencia de rayos X es un espectro que muestra la intensidad de radiación en función de la energía. Esta técnica logra unos límites de detección de hasta 0.002% (20 ppm). La preparación de las muestras de este trabajo analizadas mediante FRX se realizaron fundiendo las mismas con tetraborato de litio para fabricar una perla sólida (figura A1.26), que es el objeto que se irradia con el haz de rayos X.

Figura A1.26. Perlas sólidas de árido PAN fundidas con tetraborato de litio preparadas para su análisis mediante FRX.

La técnica de fluorescencia de rayos X permite conocer la naturaleza elemental de las muestras, pero no su composición mineralógica. Para completar el análisis realizado por FRX se procedió a analizar dos muestras de árido PAN mediante difracción de rayos X (DRX). La difracción de rayos X, como otros métodos difractométricos, se basa en la difracción de radiaciones por la materia cristalina. Todos los cristales, al ser alcanzados por un haz de rayos X, los difunden simultáneamente. En general, las on-

das disipadas interfieren unas con otras anulándose, pero en ciertas direcciones se refuerzan para formar un nuevo frente de ondas. Este fenómeno de interferencia constructiva es el que se conoce como difracción, que se produce siempre que se satisfaga la ley de Bragg ($\lambda=2d\ sen\theta$). Mediante el estudio del diagrama o película que resulta del fenómeno de interferencia entre los rayos X y la materia cristalina, se deducen las características estructurales y los datos geométricos de la estructura, identificándose así la fase mineral y, en su caso, cuantificándola. El método de difracción de rayos X más empleado es el método del polvo cristalino. Básicamente consta de un portamuestras plano en el que se deposita la muestra molida. El haz de rayos X es el foco de un tubo colimado mediante una rendija. El haz de rayos X difractado va a parar a una rendija de recepción e incide en la ventana de un contador de radiaciones. Para que rendija y contador estén en condiciones de recoger los haces reflejados por la muestra problema, deberán desplazarse a una velocidad angular constante. El sistema de registro permite obtener lo que se conoce como diagramas de difracción o diagramas de polvo de los sólidos cristalinos, que consisten en una serie de líneas o “picos” de reflexión a unos ángulos discretos y que siendo, en definitiva, características de cada tipo de sustancia sólida, facilitan su identificación de forma rápida y fiable (Sebastián, 1996).

Para el análisis por difracción de rayos X del árido PAN se han preparado un agregado en polvo de la muestra mediante molienda, de la que se han obtenido dos muestras. Dichas muestras han sido introducidas en el aparato de difracción de rayos X (tras una pastilla de cuarzo que ha permitido calibrarlo) y se le ha sometido a un barrido de 2º/minuto, a una longitud de onda de 1.5405 entre un ángulo 2Ø de 2 a 60º.

El método de difracción de rayos X tiene carácter semicuantitativo aunque la cuantificación se ha realizado con el programa XPowder que tiene en consideración múltiples iteraciones de modelos de mezcla para ajustar estas mezclas con el difractograma real. El error de esta cuantificación es el mínimo que se puede producir en la actualidad para la interpretación mediante DRX. Los minerales que pueden ser detectados en el difractograma deben tener una proporción relativa en la muestra superior al 2%.

El material pulverulento empleado en el diseño de las probetas cerámicas y también en el ensayo como arena de fundición fue seleccionado mediante tamizado en malla de 0,6 mm con el objetivo de obtener una arena fina y eliminar aquellos restos de tamaño mayor, posibilitando un tamaño de árido óptimo para su mezcla con las diversas arcillas, así como una mejor copia en la prueba de fundición.

El material empleado ha sido calibrado granulométricamente con una tamizadora analítica Retsch AS 200 Digit utilizando una batería de 5 cedazos o tamices con la siguiente granulometría: 0,5 mm, 0,425 mm, 0,3 mm, 0,2 mm y 0,1 mm (figura A1.27).

Figura A1.27. Tamizadora analítica Retsch AS 200 Digit y batería de distintos cedazos o tamices empleados en la criba de material molido.

Preparación de probetas

Tras este estudio básico del material fueron compactadas diversas probetas de ensayo, aglomerando el árido refractario con agua, con dos tipos de arcilla (arcilla refractaria blanca y otra roja, de baja temperatura) y con cementante hidráulico (cemento portland blanco), cuya proporción de componentes es: 60% de silicato tricálcico (C3S), 19% de silicato bicálcico (C2S), 11% de aluminato tricálcico (C3A) y 1% de ferroaluminato tetracálcico (C4AF), (Concrete Tecnology Today, 1999), ver tabla A1.7. Dichas mezclas fueron aglomeradas en dos proporciones, al 15 % y al 25%. Las diferentes probetas de ensayo (figura A1.28) se sometieron a estrés térmico inducido. Un ciclo de horneado de 24 horas, con incremento de temperatura de 125ºC/h hasta alcanzar una máxima de 1000ºC, manteniendo esta máxima durante tres minutos y posterior enfriamiento en caída libre. De forma paralela y como base para posteriores resultados se conformó una probeta mezcla del árido y resina fenólica especial de fundición (no sometida a cocción), para comprobar su compacidad y su aglutinamiento.

Tabla A1.7. Análisis químico de las pastas cerámicas (ricas en arcillas) y el cemento blanco empleados como aglomerantes en diversas probetas de ensayo. Los datos de las pastas han sido tomados del propio fabricante (SiO2), mientras que los del Cemento Pórtland se han tomado de Concrete Tecnology Today, (1999).

ANÁLISIS QUÍMICO DE AGLOMERANTES (%)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	MnO	L.O.I:
Pasta Refractaria Blanca SiO2	63,92	26,48	1,06	1,52	0,14	0,18	0,24	1,6	<0,01	4,26
Pasta Roja Común SiO2	53,9	17,6	6,33	0,86	5,41	2,67	0,3	3,63	0,11	8,9
Cemento portland blanco	22,5	4,5	0,4	2,8	66	1	0,17			1,7

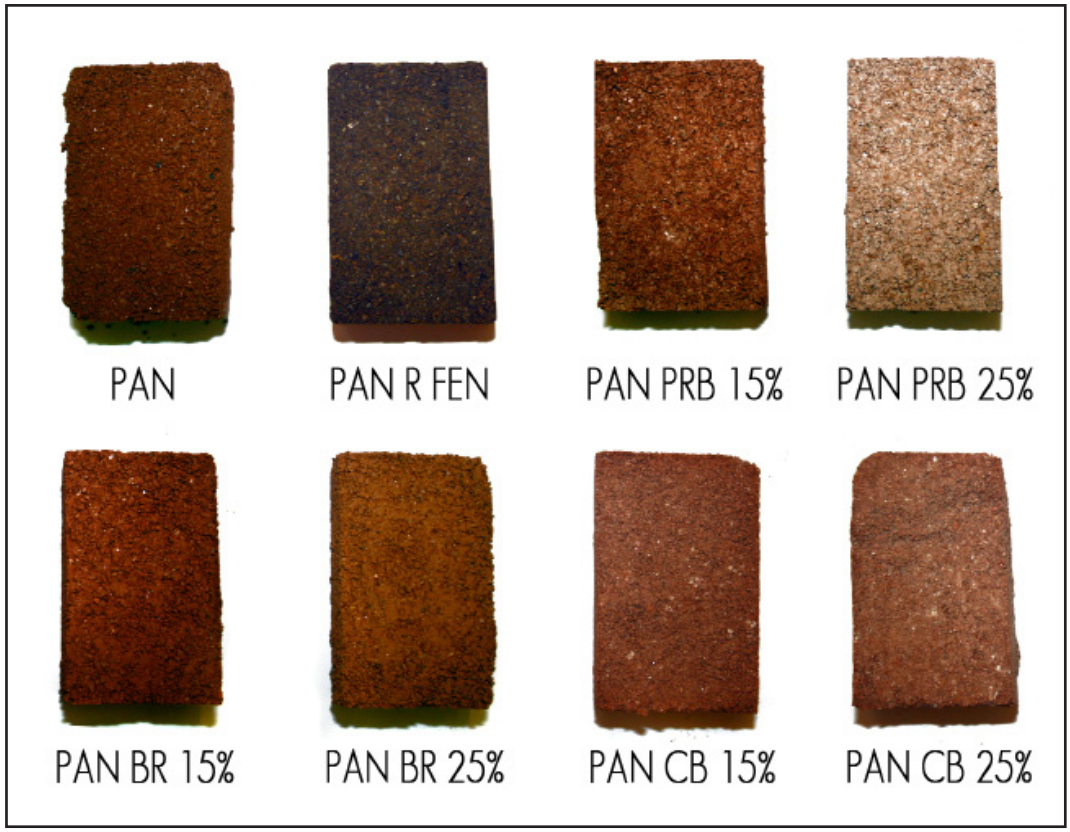


Figura A1.28. Distintas probetas de ensayo tras horneado 1000ºC (excepto PAN R FEN): PAN (100% árido), PAN R FEN (93,22% árido PAN y 6,78% resina fenólica). PAN PRB 15% (85% árido PAN y 15% pasta refractaria blanca), PAN PRB 25% (75% árido PAN y 25% pasta refractaria blanca), PAN BR 15% (85% árido PAN y 15% arcilla roja común), PAN BR 25% (75% árido PAN y 25% arcilla roja común), PAN CB 15% (85% árido PAN y 15% de cemento portland blanco) y PAN CB 25% (75% árido PAN y 25% de cemento portland blanco).

Paralelamente todas las probetas han sido medidas antes y después de la cocción, para determinar su contracción o expansión porcentual.

Por otra parte, se procedió al análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-MEB) de las probetas propiamente cerámicas cocidas a 1000ºC (PAN PRB 25%, PAN BR 25%, PAN PRB 15%, PAN BR 15%) y la de resina fenólica (PAN R FEN) sin cocer con el fin de determinar el comportamiento de las mezclas tras la prueba de estrés térmico en el caso de las sometidas a cocción y para comprobar y comparar el árido aglomerado con resina en lugar que con arcillas en el caso de la probeta PAN R FEN no sometida a cocción. Se ha usado un microscopio de barrido del CIC (Centro de Instrumentación Científica) de la Universidad de Granada modelo Hitachi S-510, con una tensión de aceleración de 25 kv, rangos de aumentos de 20x a 150.000x a 5 mm de distancia de trabajo, detector de EDX Röntec M Series, Edwin, Si (Li), y Sistema de microanálisis Edwin de Röntec (figura A1.29).

Figura A1.29. Equipo de microscopía electrónica de barrido del CIC de la UGR, compuesto por el sistema de iluminación formado por el cañón de electrones, un conjunto de lentes condensadoras y el sistema de deflexión responsable del barrido del haz de electrones, el portamuestras, los sistemas de detección de las diferentes emisiones, el sistema de visualización de la imagen, y el ordenador al que son transferidas.

En un microscopio de barrido, un haz de electrones con una energía entre 1 y 50 keV y en un vacío de 10-7 bars se hace incidir sobre una muestra, previamente preparada mediante metalización. Como resultado de la interacción de los electrones incidentes con la muestra, se producen

una serie de fenómenos (figura A1.30): un haz transmitido si la muestra es lo suficientemente delgada, sin apenas cambios en su trayectoria y energía, electrones dispersados hacia delante o hacia atrás originando, respectivamente, el haz dispersado y el haz retrodispersado. Como resultado del impacto de los electrones incidentes o del haz retrodispersado, algunos electrones de la muestra pueden escapar produciéndose un haz de electrones secundario con energías de unos poco eV. También se producen, por interacción de un electrón incidente con uno de las capas internas de átomo, los electrones Auger, de muy baja energía. El haz incidente da lugar también a rayos X, con energías características de los elementos que forman la muestra, y en muchos materiales a la emisión de luz: catodoluminescencia.

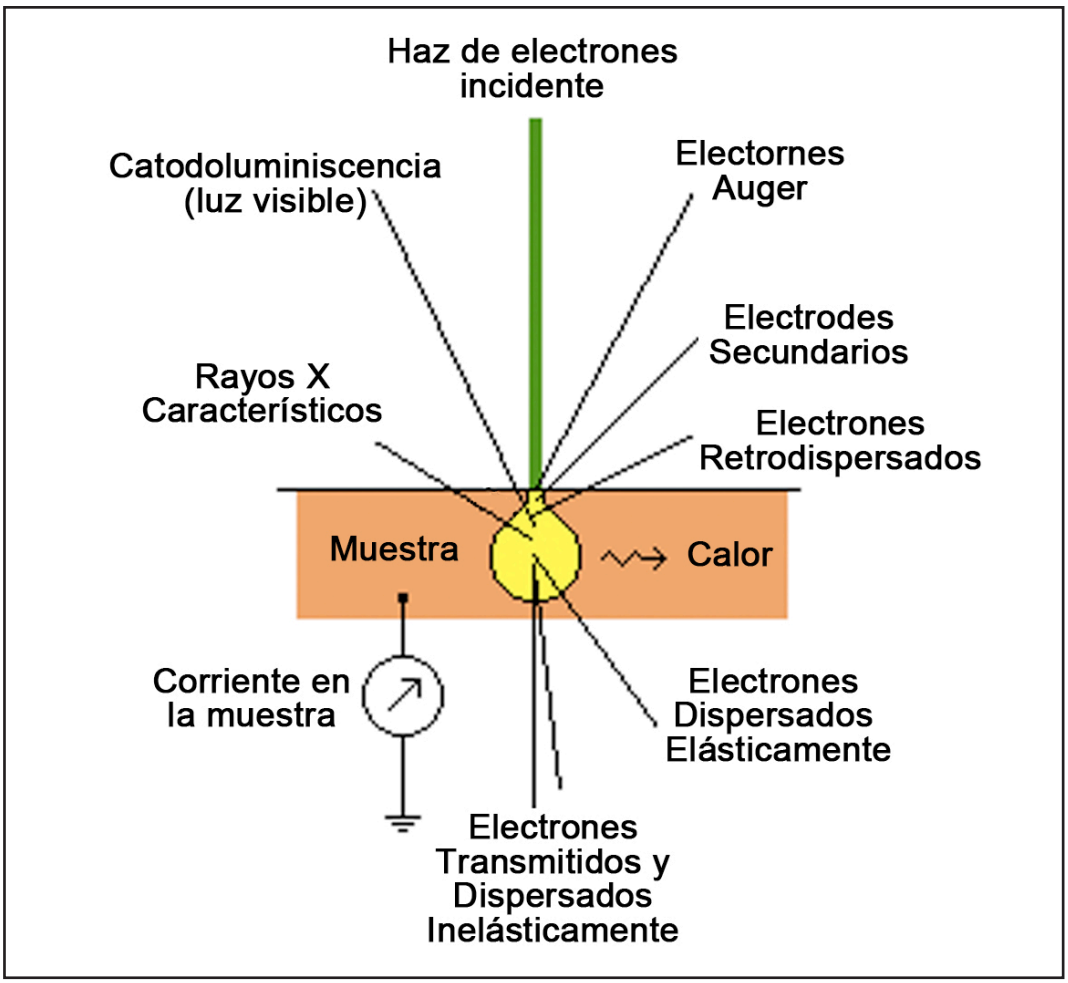


Figura A1.30. Esquema gráfico de fenómenos producidos en el microscopio electrónico de barrido.

Finalmente, la corriente absorbida por la muestra permite el estudio de la estructura interna de los semiconductores. De estos fenómenos cabe destacar la emisión de electrones secundarios con energías de unas pocas decenas de eV. Esta señal es empleada para el estudio morfológico

de las muestras. Así mismo es fundamental la emisión de electrones retrodispersados de alta energía (backscattered electrons – BSEs) que, tras penetrar en la muestra y realizar un recorrido siguiendo una trayectoria aleatoria durante la que pierden parte de su energía por difusión inelástica (es decir, por transmisión de ésta a los electrones o átomos de la muestra), pueden dirigirse otra vez hacia la superficie de la muestra. Debido a que la probabilidad de que un electrón particular sea difundido de un cierto modo está relacionado con el número atómico de la materia que lo difunde, los electrones retrodispersados informarán sobre el número atómico medio de la muestra analizada, sobre su composición (Ortega y de la Torre, 1996).

Además, aunque esta técnica tiene mayor aplicación para la complementación del estudio mineralógico, también permite efectuar el análisis de componentes químicos cuando incorpora el programa EDAX, y una microsonda para la captación de la energía dispersa en forma de rayos X que se genera al bombardear la muestra con electrones (Alejandre 2002).

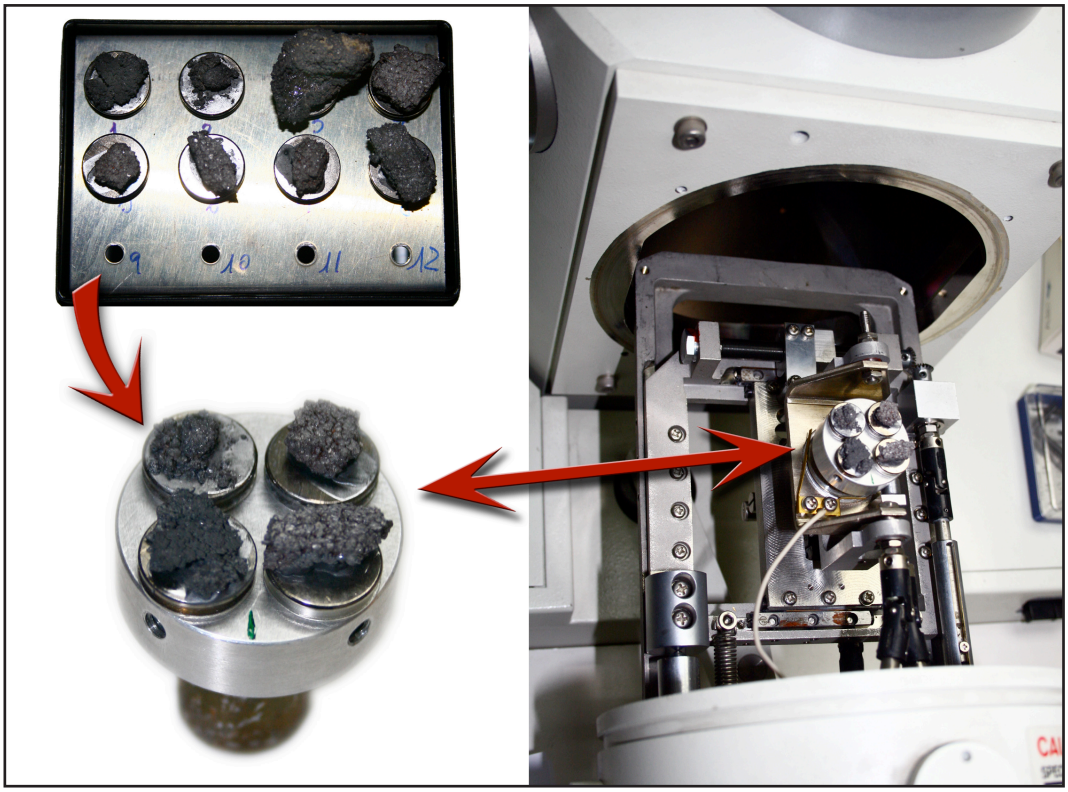


Figura A1.31. Diferentes muestras ya metalizadas en el portamuestras de traslado de muestras y en el portamuestras del microscopio, y montaje del portamuestras en el microscopio, cavidad que al cerrarse se producirá el vacío.

Las muestras, previamente al análisis con SEM, fueron debidamente preparadas (figura A1.31). Para ello se pegaron al soporte con una pasta especial de carbono (también se puede utilizar un pegamento de

plata coloidal) que asegura la conductividad y el potencial eléctrico de la muestra a 0 durante la observación. Posteriormente fueron recubiertas por evaporación con una película conductora de oro/paladio que permite los siguientes beneficios: facilita la descarga de las muestras a través del soporte metálico, evacua calorías producidas por el bombardeo electrónico y mejora la emisión electrónica secundaria.

Resultados-discusión

Resultados-discusión de los análisis del árido PAN

Los análisis de fluorescencia de rayos X (FRX), ver tabla A1.8 y figura A1.32, indican un óptimo comportamiento refractario del árido esquistoso molido debido a sus altos contenidos en óxido de silicio (SiO_2, 72% aproximadamente) y alúmina (Al_2O_3, 13% aproximadamente), presentando ambos materiales gran resistencia térmica a fusión (1700ºC y 2000ºC). También contiener cierta proporción de elementos fusibles como el óxido férrico (Fe2O3, 5,6%) y el óxido de magnesio (MgO, 1,5%) que pueden actuar como inductores de fusión en el resto de componentes. Son destacables pequeñas cantidades de fundentes tipo óxido de calcio, manganeso, potasio y sodio y determinadas partes por millón de circonio.

Tabla A1.8. Análisis químico de las muestras de árido PAN por fluorescencia de rayos X (FRX), con indicación de valores medios y desviación estándar.

	SiO2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	Zr	LOI	SUMA
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(%)	(%)
Muestra 1	72,23	13,08	5,64	0,04	1,53	0,37	0,40	3,00	0,62	0,30	155,40	2,25	99,46
Muestra 2	72,24	13,07	5,61	0,04	1,52	0,32	0,38	3,01	0,62	0,27	155,70	2,15	99,23
Muestra 3	71,68	13,08	5,67	0,04	1,56	0,83	0,37	3,02	0,62	0,30	155,90	2,15	99,32
Σ	72,05	13,08	5,64	0,04	1,54	0,46	0,38	3,01	0,62	0,29	155,67	2,18	99,34
Desv/std.	0,32	0,01	0,03	0,00	0,02	0,28	0,02	0,01	0,00	0,02	0,25	0,06	0,12

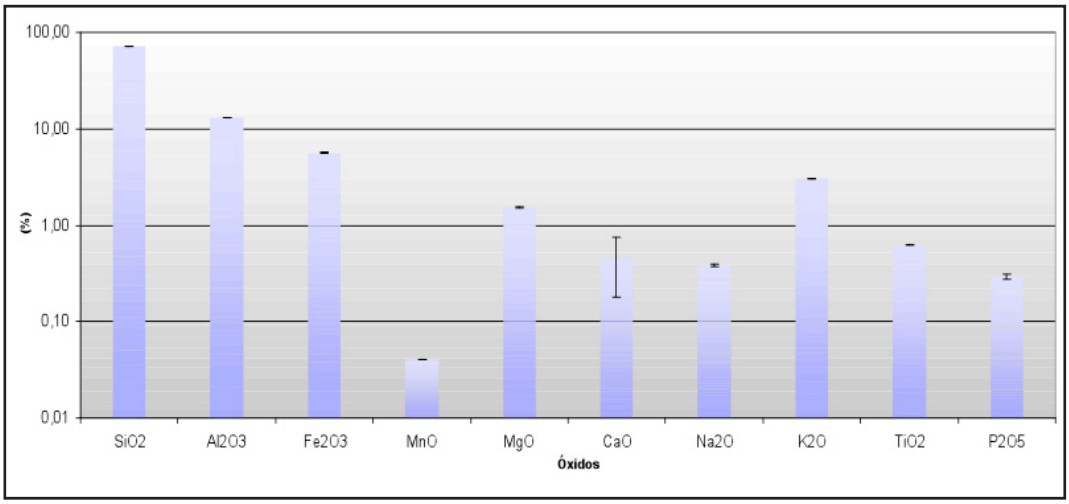


Figura A1.32. Distribución porcentual media de los principales óxidos presentes en el material refractario, con indicación de barras de error (escala logarítmica).

Por su parte, los análisis por difracción de rayos X (DRX), tabla A1.9 y figuras A1.33 y A1.34 revelan la elevada presencia de cuarzo (44% aprox.) y de moscovita (34,5% aprox.), potenciando la refractariedad del árido, si bien contiene, aunque en menor medida, minerales como el clinocloro, la albita, la paragonita y la portlandita, los cuales contienen elementos fundentes como el hierro, el sodio, o el manganeso entre otros. Estos resultados completan y refuerzan los datos obtenidos mediante fluorescencia de rayos X en cuanto a la determinación aproximada del índice de refractariedad según los componentes del árido.

Tabla A1.9. Análisis mineralógico de las muestras de árido por difracción de rayos X (DRX), con indicación de valores medios y desviación estándar.

	Cuarzo	Moscovita	Clinocloro	Albita	Paragonita	Portlandita	Global amorfos
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Muestra 1	43,0	33,9	8,6	6,2	6,0	1,3	1,0
Muestra 2	45,0	35,1	7,8	6,3	4,8		0,9
Σ	44,0	34,5	8,2	6,25	5,4		0,95
Desv/std.	1,41	0,85	0,57	0,07	0,85		0,07

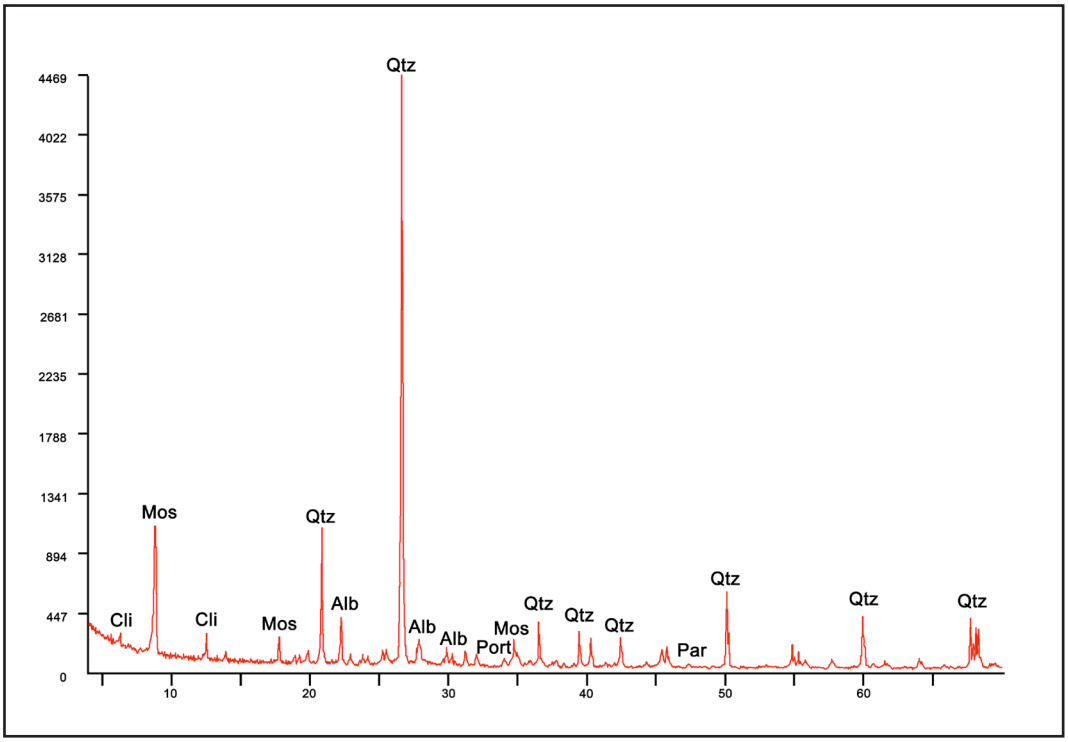


Figura A1.33. Gráfico análisis de los espectros mediante DRX de la muestra1 donde encontramos fundamentalmente cuarzo (Qtz) y moscovita (Mos), y otros minerales accesorios como clinocloro (Cli), albita (Alb), paragonita (Par) y portlandita (Port).

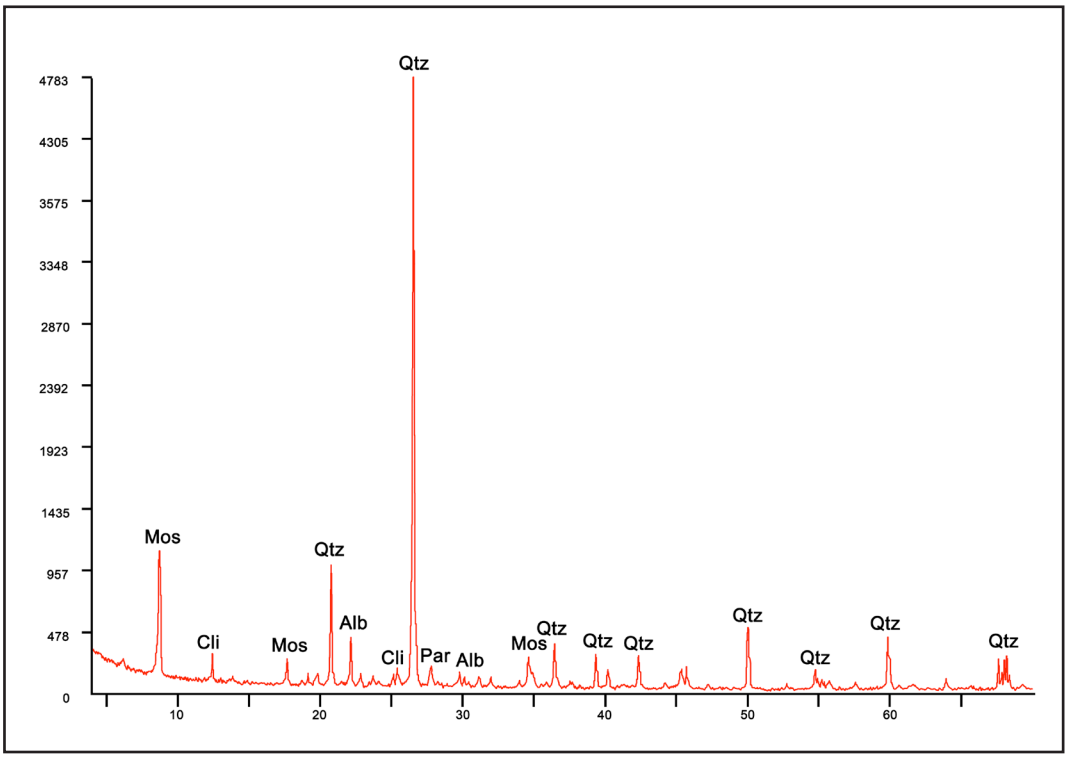


Figura A1.34. Gráfico análisis de los espectros mediante DRX de la muestra 2 donde encontramos fundamentalmente cuarzo (Qtz) y moscovita (Mos), y otros minerales accesorios como clinocloro (Cli), albita (Alb) y paragonita (Par).

Resultados-discusión del empleo cerámico del árido PAN

En la tabla A1.10 se observan la composición porcentual de las diferentes pastas o compuestos de las probetas compactadas, así como su expansión porcentual. Hay que destacar esta particularidad, ya que lo habitual en los cuerpos cerámicos es experimentar una contracción porcentual tras la cocción. Sin embargo, las pastas mezcladas con este árido no sólo no contraen sino que en bastantes casos (excepto en la pasta PAN PRB 25%, que permanece igual) mínimamente expanden (figura A1.35).

Las diferentes probetas presentan algunas diferencias en cuanto a su compactación final y su posible manipulación. La muestra aglomerada exclusivamente con agua, tras el horneado, se presenta relativamente frágil, permitiendo cierta manipulación, pero con muy baja resistencia. Las cohesionadas con cemento blanco son manipulables, aunque inferiores en relación a las compactadas con arcilla, las cuales presentan una notable compactación, resultando la más óptima la probeta mezclada con arcilla refractaria blanca al 25%, que presenta una buena compacidad y resistencia a la erosión. Este hecho es prácticamente obvio si consideramos que una mezcla de material refractario con un 25% de arcilla es a todos los efectos una pasta cerámica.

Tabla A1.10. Composición y expansión lineal porcentual (EL_t) de los diferentes compuestos tras cocción 1000ºC (excepto PAN R FEN, no sometida a cocción).

COMPOSICIÓN Y EXPANSIÓN PORCENTUAL DE LOS DIFERENTES COMPUESTOS (%)

		PAN	PAN PRB 25%	PAN BR 25%	PAN PRB 15%	PAN BR 15%	PAN CB 25%	PAN CB 15%	PAN R FEN
Composición (%)	Árido PAN	100	75	75	85	85	75	85	93,3
	Pasta refractaria blanca		25		15				
	Pasta roja común			25		15			
	Cemento portland blanco						25	15	
	Resina fenólica								6,7
EL_t (%)		2-3	0	1-1,6	1	1,6	2-4	2	-

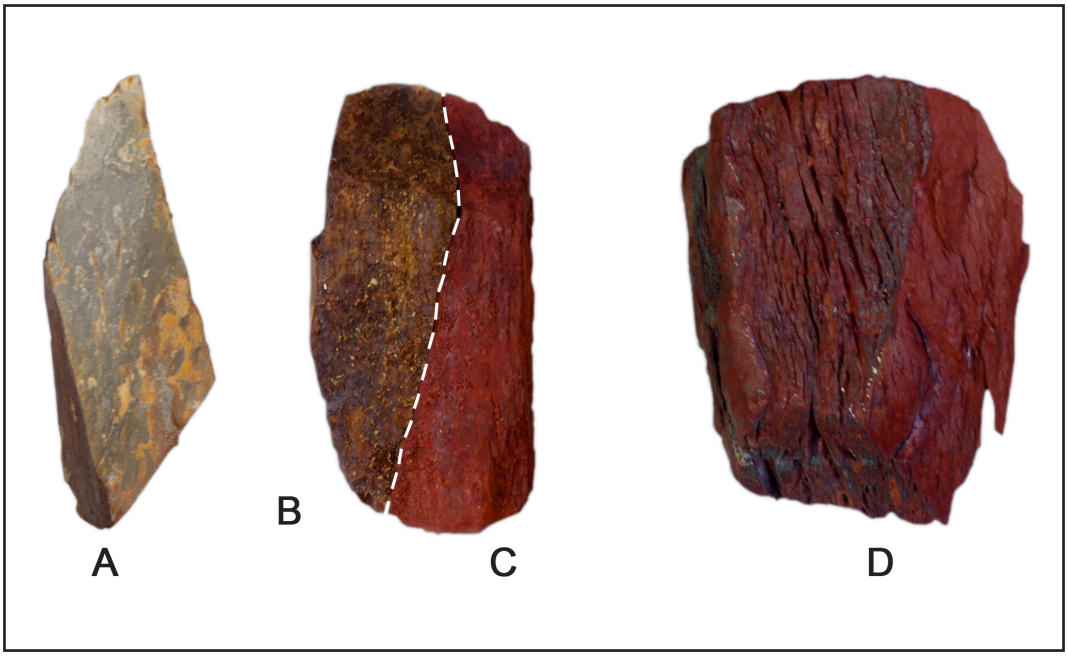


Figura A1.35. Roca esquistosa de residuos de las minas de Panasqueira en estado natural (A), en estado envejecido de forma natural (B), tras cocción a 800ºC (C) y a 1000ºC (D). Se observa su transformación colorimétrica y volumétrica.

Por otra parte, los análisis mediante microscopía electrónica de las distintas probetas cerámicas (PAN PRB 25%, PAN BR 25%, PAN PRB15%, PAN BR 15% cocidas a 1000ºC) proporcionan datos interesantes en cuanto a las transformaciones de los componentes y al modo de relacionarse entre ellos tras la prueba de estrés térmico. Así mismo también es interesante el análisis de la probeta PAN R FEN, no sometida a cocción, que sirve para comparar la morfología del árido PAN sometido a horneado (en las probetas propiamente cerámicas) con la de esta muestra compactada mediante presión y aglomerada con resina fenólica.

A algunas de las imágenes más significativas se les han aplicado falso color mediante programas de tratamiento de imágenes para una mejor visualización y comprensión de los elementos y morfologías encontrados. Este tratamiento de las imágenes ha sido realizado de forma que no oculta ni dificulta la comprensión de la morfología de la imagen microscópica, sino que favorece la diferenciación de los diversos elementos encontrados.

En los análisis mediante SEM-MEB de cada una de las diferentes mezclas se incluyen las imágenes de microscopía electrónica más significativas así como los gráficos de los análisis de los espectros más determinantes, no incluyendo aquellos que se repiten o son análogos.

- COMPUESTO PAN PRB 25%: Árido PAN 75%, PRB (pasta refractaria blanca) 25%; Cocción 1000ºC.

En la figura A1.36, imagen tomada a 30x, observamos un plano general donde se visualiza una diversa granulometría con tamaños de grano que oscilan aproximadamente entre 0,1 y 1,5 mm. Los granos están agrupados por compactación, bastante buena. Destacar su porosidad con tamaños de poro comprendidos entre 0,05 y 0,4 mm aprox.

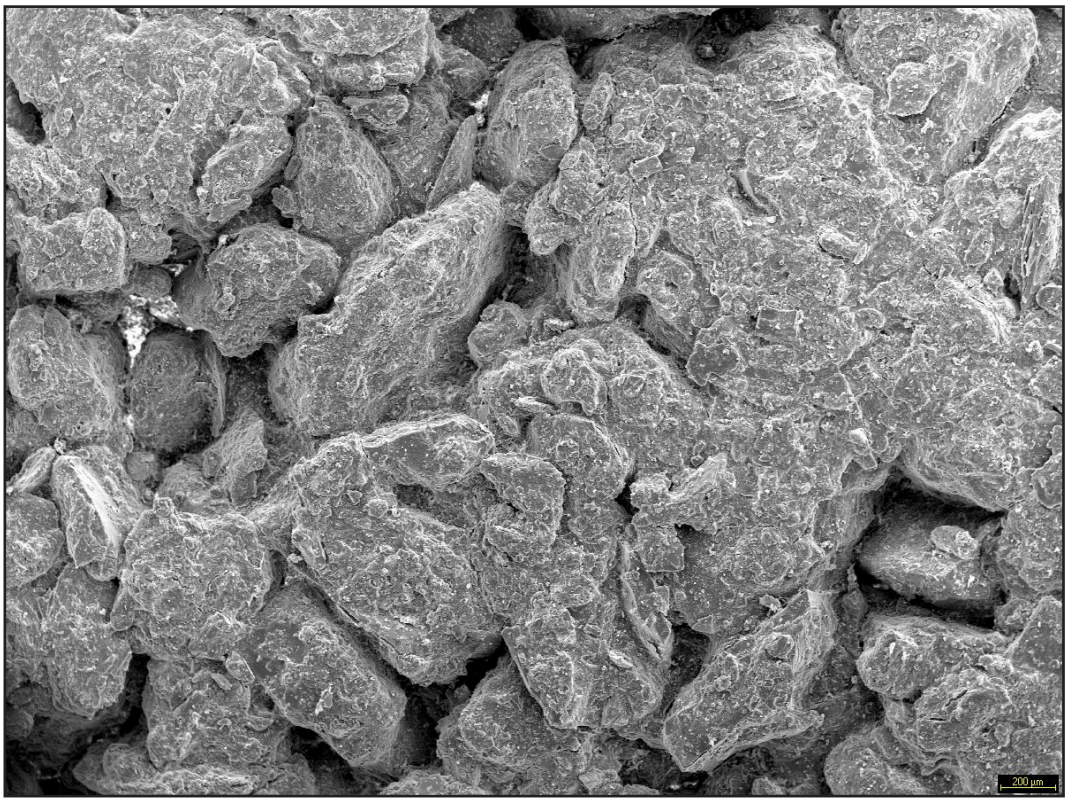


Figura A1.36. Imagen de SEM a 30x de la muestra PAN PRB 25%. Plano general de la muestra.

En la figura A1.37, tomada a 800x, encontramos diferentes componentes de la muestra que quedan englobados por una matriz a formada por partículas más pequeñas aparentemente parcialmente fundidas entre sí, lo que le confiere un aspecto como de piel de naranja.

El gráfico resultante del análisis SEM-EDX del espectro 1 (Ep1, figura A1.38, correspondiente a la zona con color naranja de la figura A1.37), confirma que esta matriz es una arcilla, si bien, por su contenido en titanio, podemos deducir que pertenece a la arcilla refractaria empleada como conglomerante.

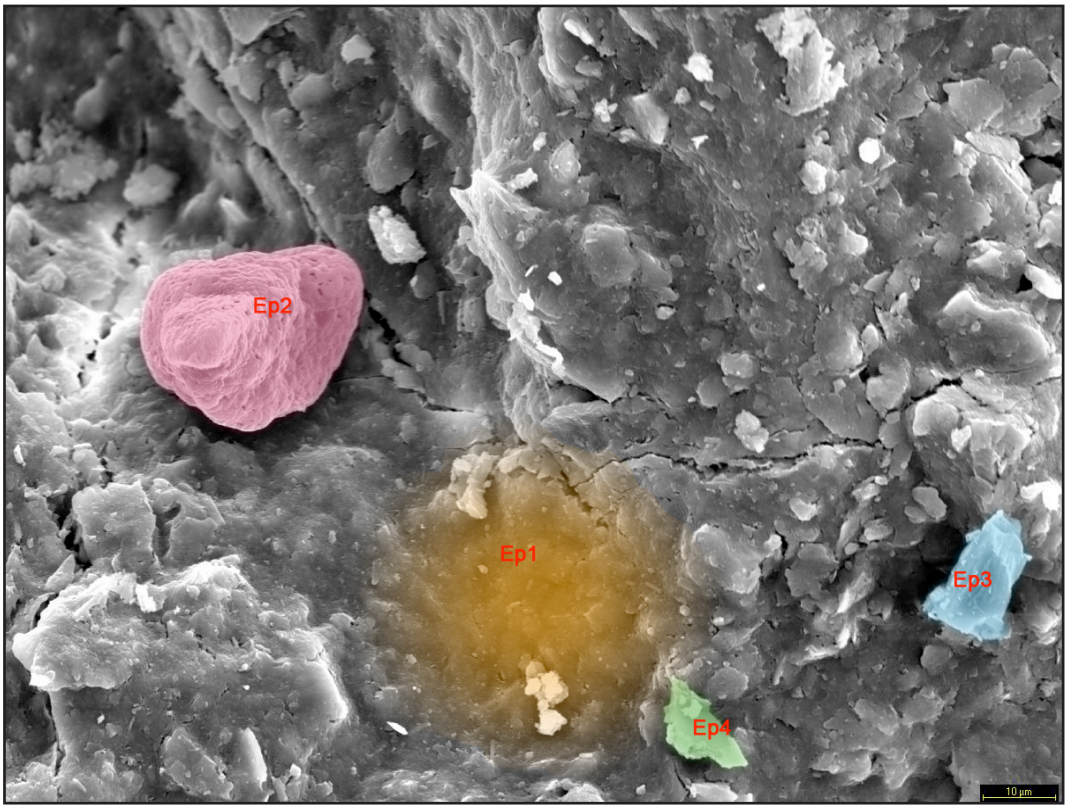


Figura A1.37. Imagen de SEM a 800x de la muestra PAN PRB 25%, con falso color que representan diferentes componentes encontrados, así como los espectros en los que se han realizado análisis EDX.

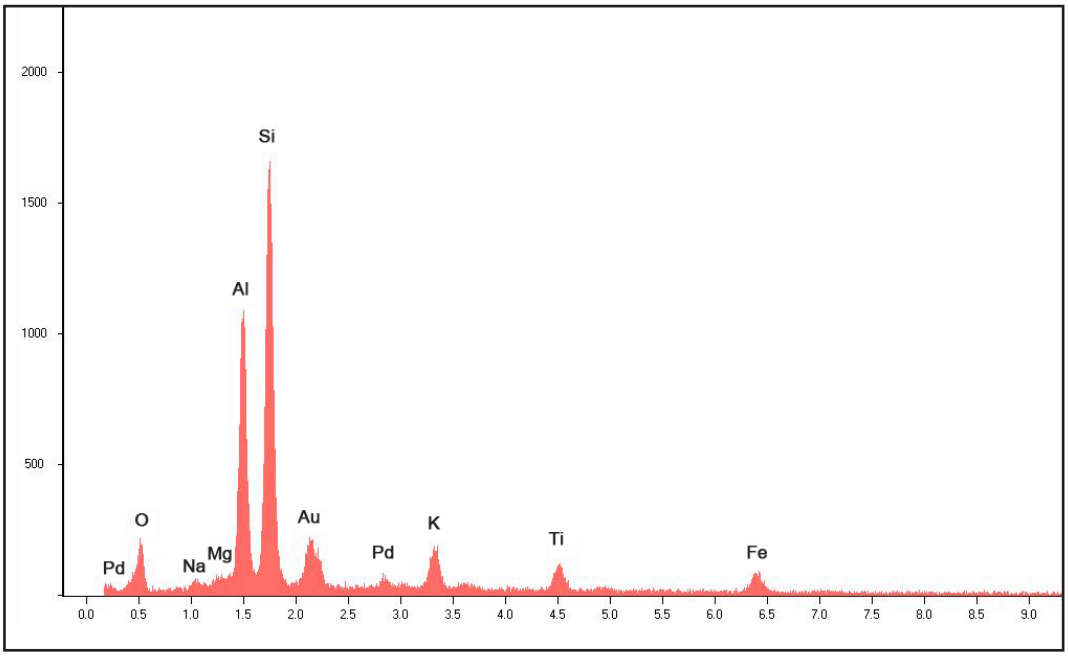


Figura A1.38. Gráfico del análisis del espectro 1 de la figura A1.37 correspondiente a una composición arcillosa.

En el espectro 2 encontramos un grano de unas 20 µm de calcio y magnesio (figura A1.39, composición propia de una dolomita, coloreada en rosa en la figura A1.37). Tiene aspecto de grano eólico, pudiendo ser algo foráneo, una mínima contaminación depositada en las arcillas o el árido.

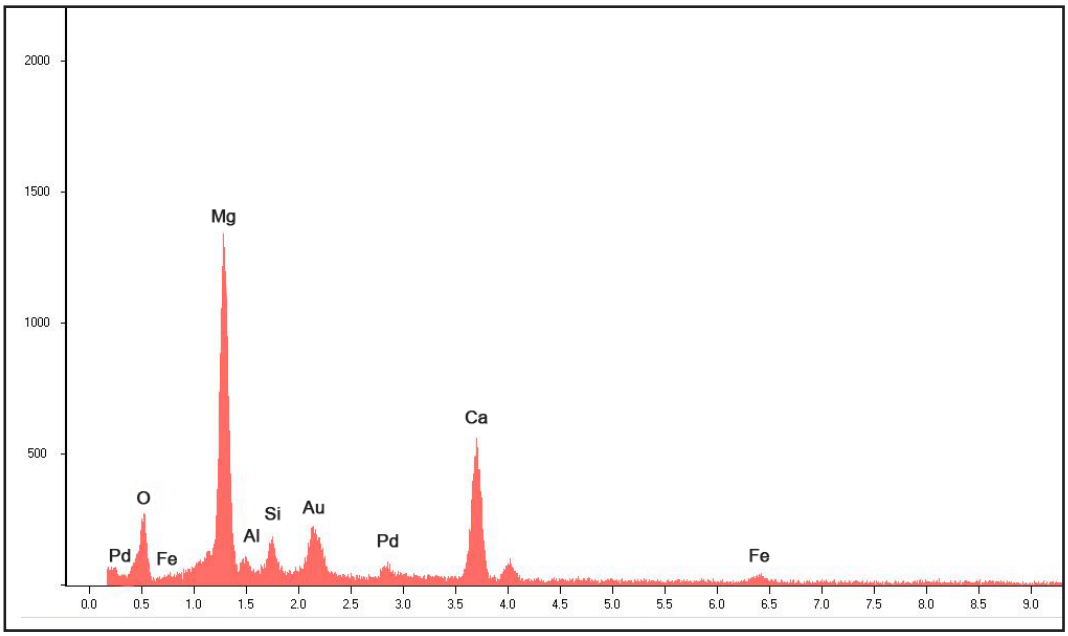


Figura A1.39. Gráfico del análisis del espectro 2 de la figura A1.37 correspondiente a una posible dolomita.

Encontramos también la presencia de cuarzo (gráfico de la figura A1.40, grano coloreado en azul de la figura A1.37) confirmada por la elevada presencia de silicio tras el análisis del espectro 3.

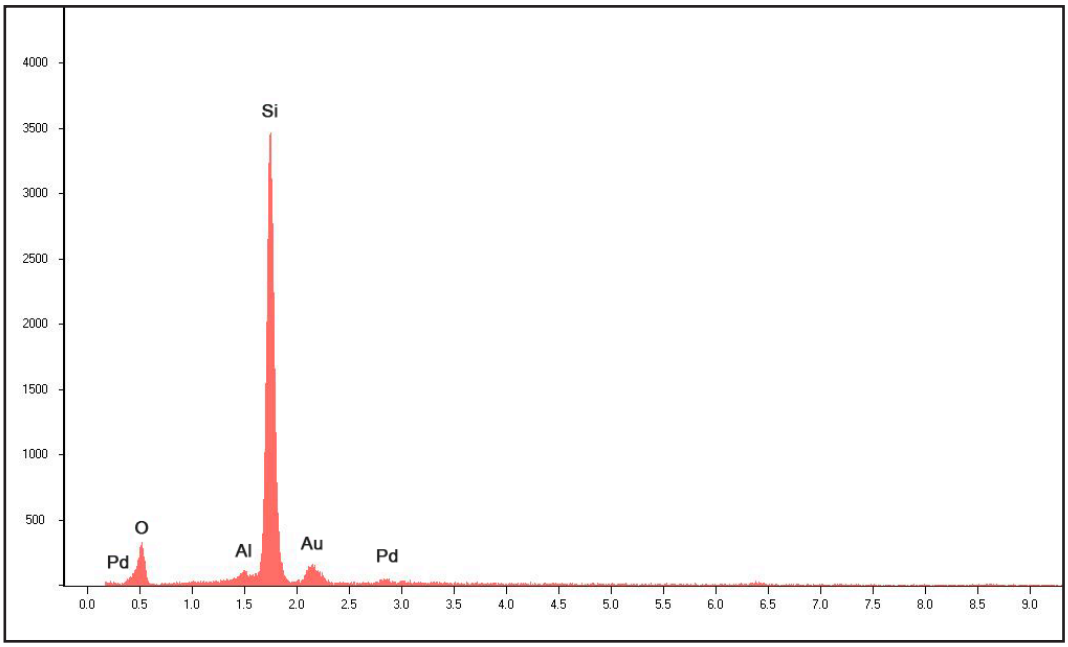


Figura A1.40. Gráfico del análisis del espectro 3 de la figura A1.37 propio de un grano de cuarzo.

El análisis del espectro 4 (figura A1.41 y grano coloreado en verde de la figura A1.37) revela un aluminosilicato con presencia de hierro, pudiendo, por composición y morfología, ser un clinocloro, lo que se correspondería con los análisis previos del árido PAN por difracción de rayos X, los cuales indicaban la presencia de este mineral en un 8,2% aproximadamente en el árido.

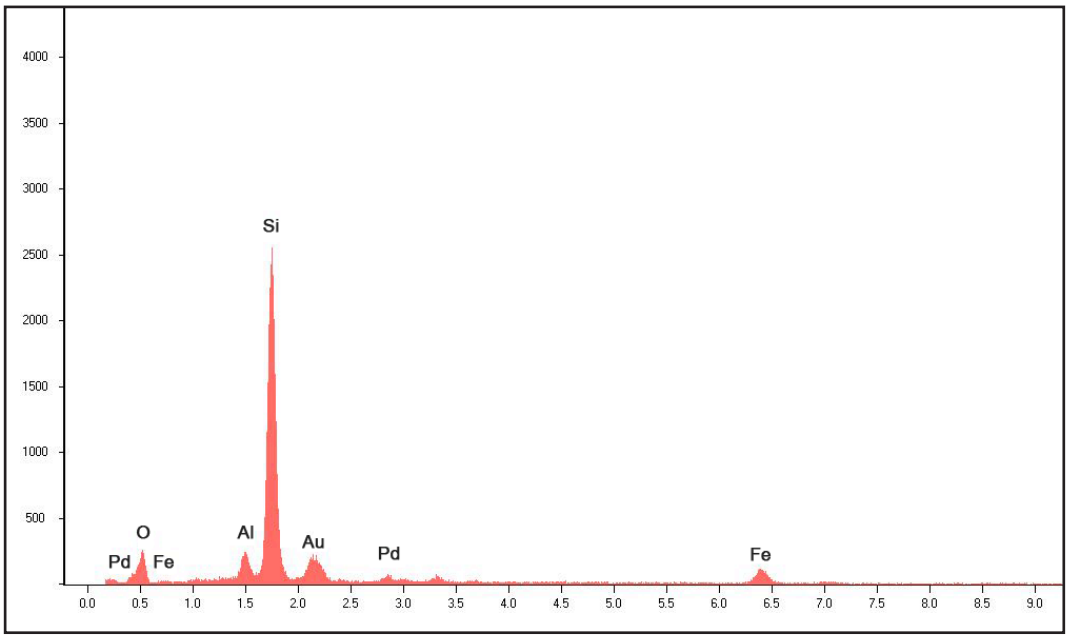


Figura A1.41. Gráfico del análisis del espectro 4 de la figura A1.37 correspondiente a un posible clinocloro.

En la figura A1.42, tomada a 4000x observamos cómo a este nivel de aumentos se observa la presencia de microporos de tamaño muy pequeño (inferiores a 1 µm), mostrando además claramente el tapiz formado por pequeñas placas de arcillas parcialmente fusionadas unas sobre otras con aspecto similar al de las cerámicas que están en fase de inicio de la sinterización, si bien la presencia de vidrio aún no es extensiva, debido al empleo como aglomerante de arcillas refractarias en cuya composición la proporción de fundentes que ayudan a la fusión de las arcillas es menor. Esto, sumado a que la temperatura de vitrificación de la arcilla refractaria blanca empleada es de 1260ºC y sólo se han sometido éstas exclusivamente a 1000ºC, hace que la presencia de las fusiones parciales de arcillas se den en menor medida que en las probetas en las cuales se ha utilizado barro rojo de baja temperatura.

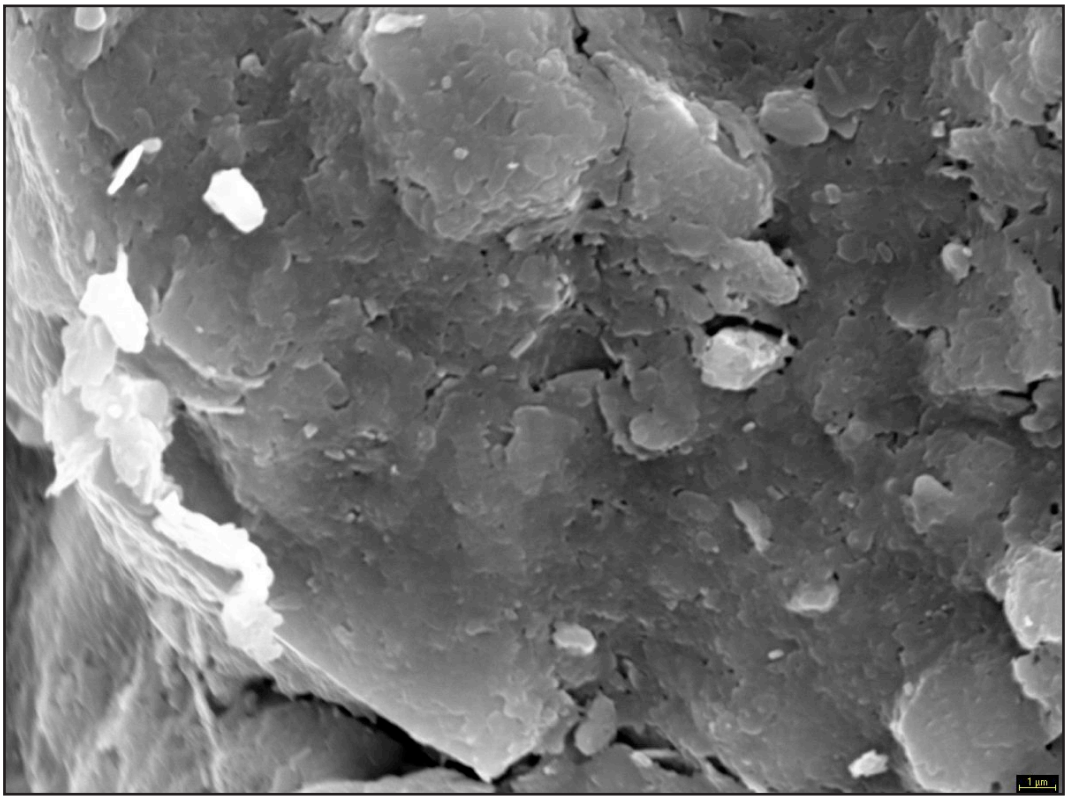


Figura A1.42. Imagen de SEM a 4000x de la muestra PAN PRB 25%, donde destaca la presencia de microporos.

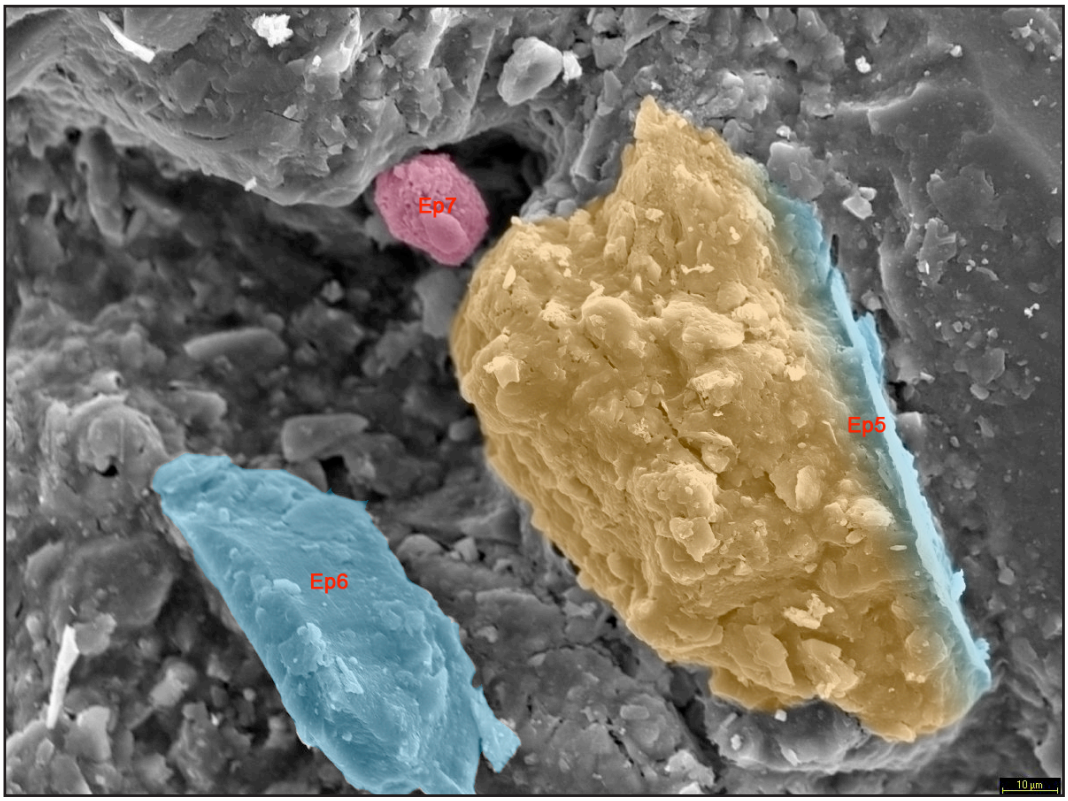


Figura A1.43. Imagen de SEM a 600x de la muestra PAN PRB 25%, donde se observa cómo la matriz arcillosa (en naranja) aglomera los granos que actúan como desgrasante (en este caso un grano de cuarzo).

En la figura A1.43, realizada a 600x se aprecia una parte de la muestra menos masiva, aparentemente menos compactada, con una granulometría bastante irregular. El análisis del espectro 5 (gráfico de la figura A1.44, zona naranja con transición a azul de la figura A1.43) muestra valores propios de la arcilla típica del tapiz, aunque el silicio está bastante elevado, pudiendo ser la suma del silicio de la matriz arcillosa (en naranja) sobre un grano de cuarzo (coloreado en azul). Esta imagen es muy significativa pues muestra cómo la matriz arcillosa, en su fusión inicial debida a la temperatura, actúa como aglomerante, englobando los distintos granos que ejercen como desengrasante (en este caso un grano de cuarzo), otorgando compacidad a la mezcla.

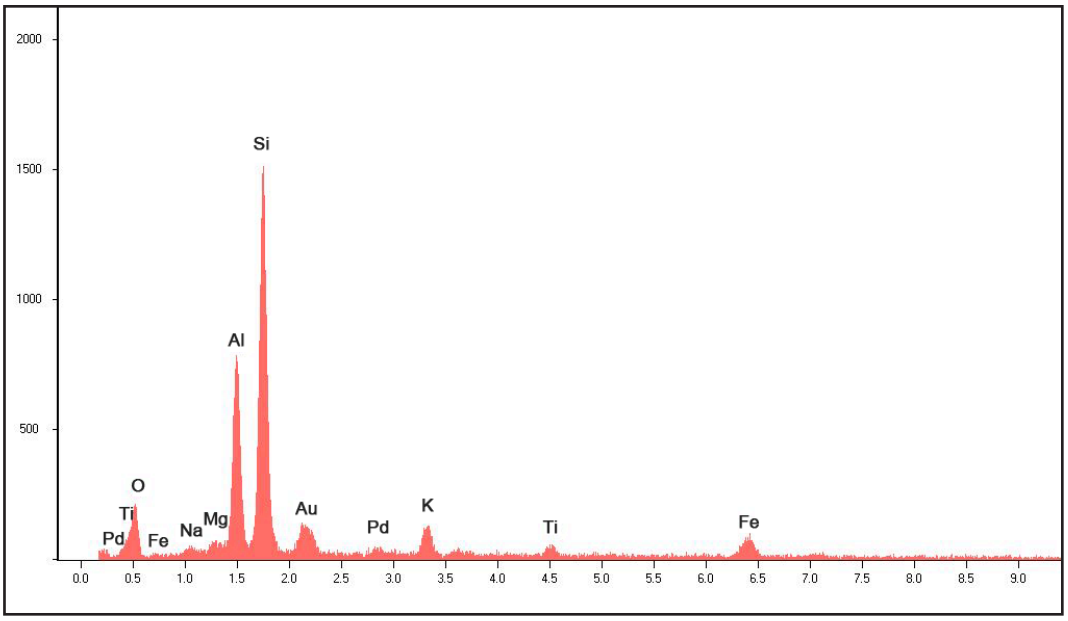


Figura A1.44. Gráfico del análisis del espectro 5 de la figura A1.43 que corresponde con los valores del tapiz arcilloso, si bien el pico elevado del silicio se deba al grano de cuarzo que subyace bajo el tapiz de arcilla.

El espectro 6 corresponde también a una composición clásica de un grano de cuarzo (también en azul en la figura A1.43), en la que a su vez observamos pequeños depósitos, probablemente plaquitas de arcilla. El análisis del grano de unas 10-12 µm del espectro 7 (figura A1.45, zona coloreada en rosa en la figura A1.43), muestra la presencia de calcio, hierro y wolframio, probablemente proveniente al árido PAN, que procede de los restos de las minas de wolframio. Aunque la mayoría de estas rocas pasan un proceso en el que el wolframio es extraído de la manera más eficiente, podemos encontrar pequeños restos del mismo.

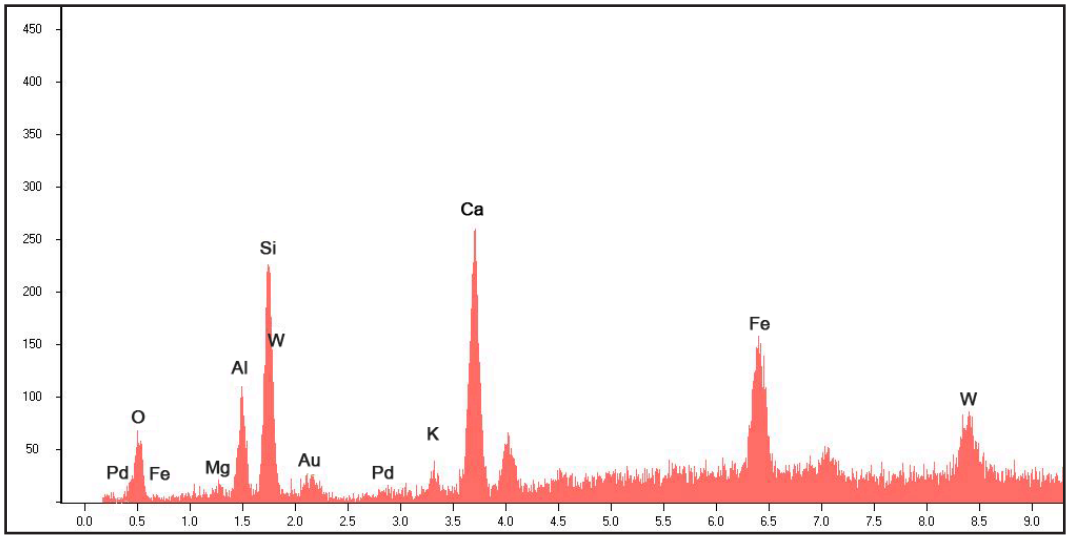


Figura A1.45 Gráfico del análisis del espectro 7 de la figura A1.43 correspondiente a un grano que evidencia la presencia de wolframio en estos áridos de desecho, pese al buen aprovechamiento de las minas de las que proceden.

Como conclusión parcial cabe destacar que este compuesto presenta una aceptable compactación donde las arcillas, tanto las propias del árido PAN como las de la pasta refractaria, quedan parcialmente fundidas por la acción de la temperatura, envolviendo los granos que actúan como desengrasantes, si bien el aspecto general se asemeja al de una cerámica en inicio de sinterización, donde la vitrificación aún no es extensiva. Señalar su elevada porosidad debida a la heterogeneidad de la granulometría, lo que provoca la presencia de poro de muy variado tamaño (desde microporos inferiores a 1 µm a poros de 0,4 mm).

- COMPUESTO PAN BR 25%: Árido Pan 75%, BR (barro rojo) 25%; Cocción 1000ºC.

En la figura A1.46, tomada a 30x, se visualiza un plano general de la muestra donde podemos constatar su diversa granulometría (con tamaños de grano aproximados entre los 0,1 y los 1,5 mm), así como una zona donde aparece una especie de textura grumosa a modo de matriz que envuelve a los granos más grandes. Presenta así mismo una buena porosidad (con tamaños de poro que oscilan entre los 0,05 y los 0,2 mm aprox.)

En la figura A1.47, tomada a 100x, destacan, junto a la matriz grumosa, formaciones cristalinas con aristas muy bien definidas que responden, como confirma el análisis del espectro 1, a formaciones típicamente cuarzosas (coloreadas en azul).

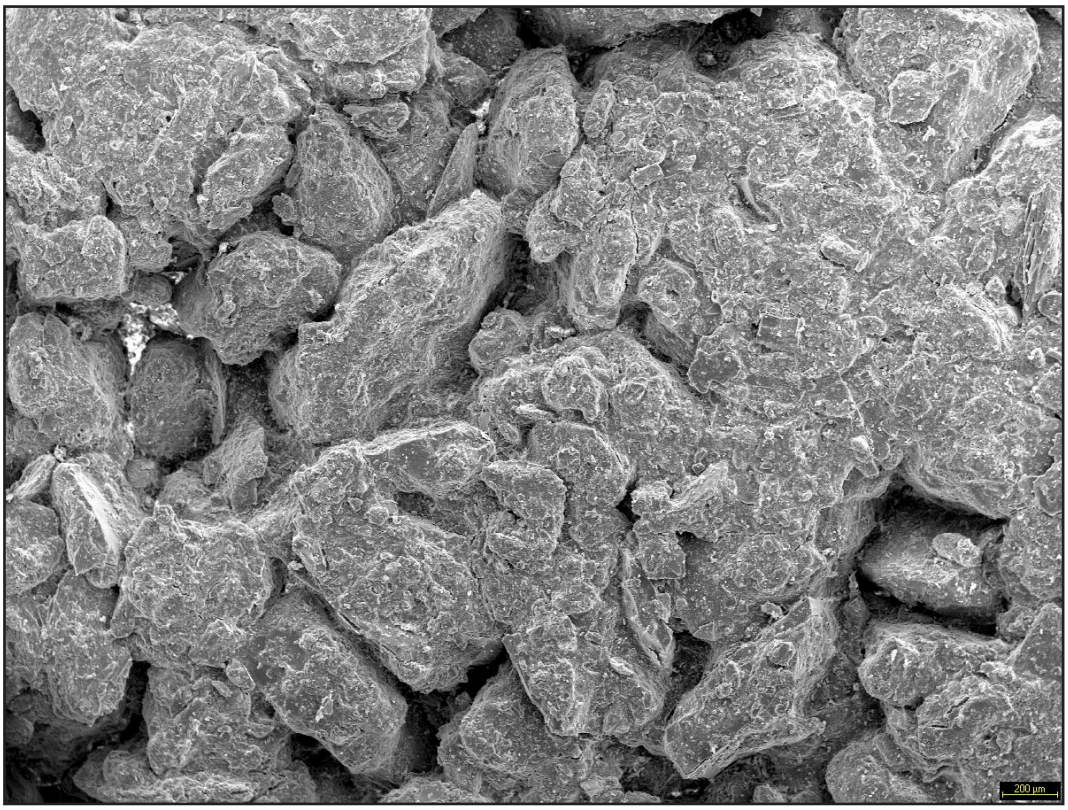


Figura A1.46. Figura 3.42. Imagen de SEM a 30x de la muestra PAN BR 25%. Plano general de la muestra donde se observa su diversa granulometría.

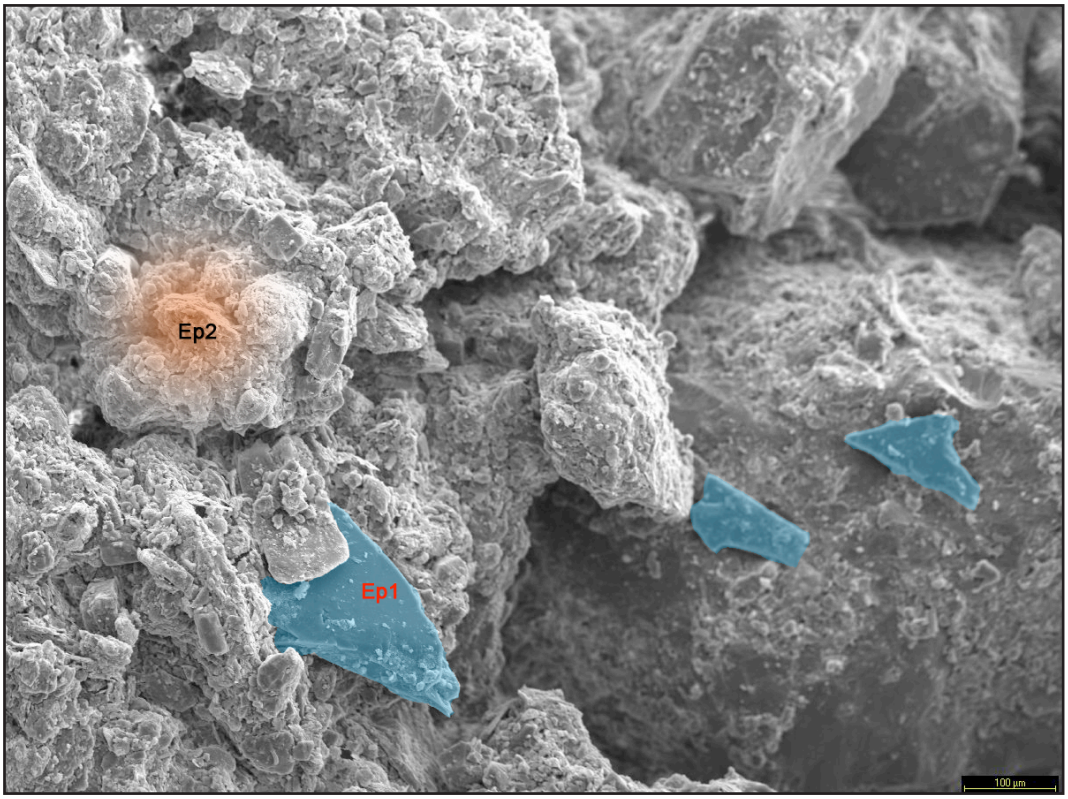


Figura A1.47. Figura 3.43. Imagen de SEM a 100x de la muestra PAN BR 25% donde se aprecian formaciones cuarzosas (en azul) y la matriz arcillosa (en naranja) con una relación de Si-Al diferente a la clásica, con disminución del Al.

El análisis del espectro 2 (figura A1.48 y zona anaranjada en figura A1.47) correspondiente a la matriz grumosa, revela una composición arcillosa, si bien la relación aluminio-silicio es diferente, con una disminución considerable del aluminio, correspondiendo con las proporciones de la composición del árido PAN, pues según los análisis previos de FRX, este árido posee una proporción bastante superior del silicio (72,05%) con respecto a la del aluminio (13,08%). También es posible que la presencia cercana de granos de cuarzo eleve la proporción de silicio. El calcio responde perfectamente al óxido de calcio presente en el aglomerante a base de pasta roja de baja temperatura.

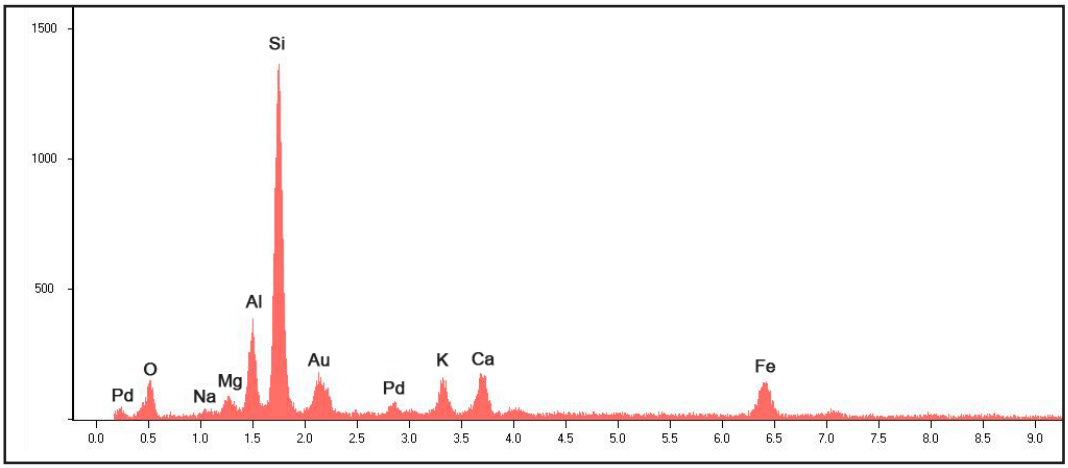


Figura A1.48. Gráfico del análisis del espectro 2 de la figura A1.47, correspondiente a parte de la matriz arcillosa de la muestra, si bien la relación de Si-Al resulta diferente a la clásica, con disminución del Al.

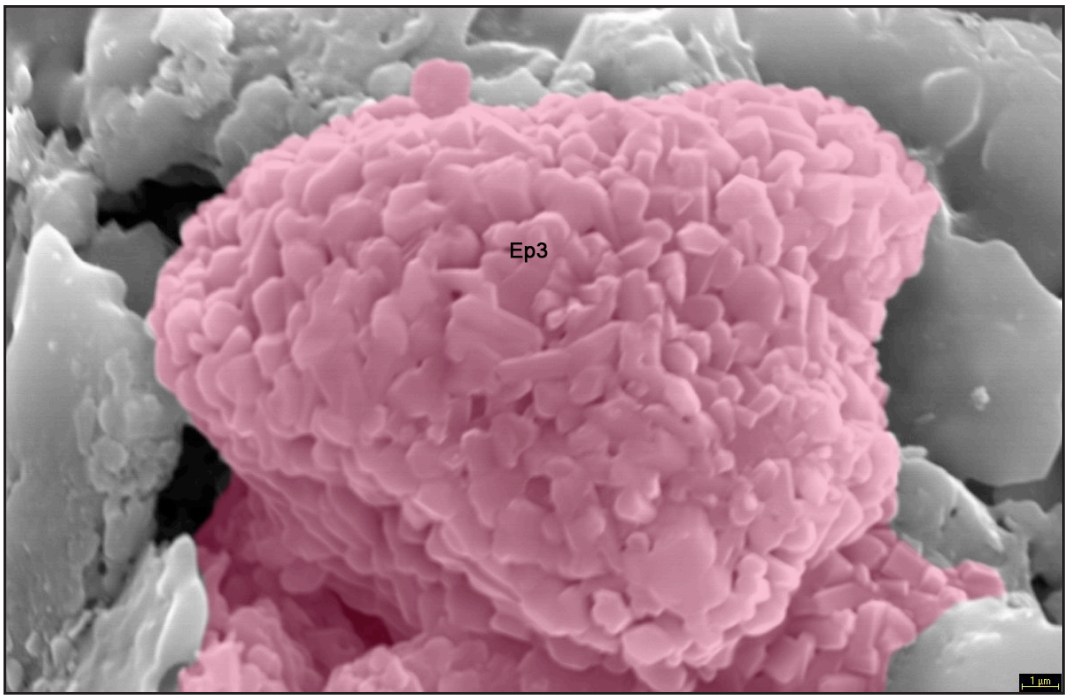


Figura A1.49. Imagen de SEM a 4000x de la muestra PAN BR 25% donde se observa una formación microgranular con elevada presencia de calcio, disprosio y wolframio entre el tapiz arcilloso.

En la figura A1.49, imagen tomada a 4000x, encontramos una formación microgranular (coloreada en rosa) entre el tapiz arcilloso en el que se aprecian fusiones parciales de las arcillas, con óptimo desarrollo de la fase fundida. El gráfico del análisis de esta formación microgranular (figura A1.50) revela la presencia destacada de calcio, disprosio y algo de wolframio.

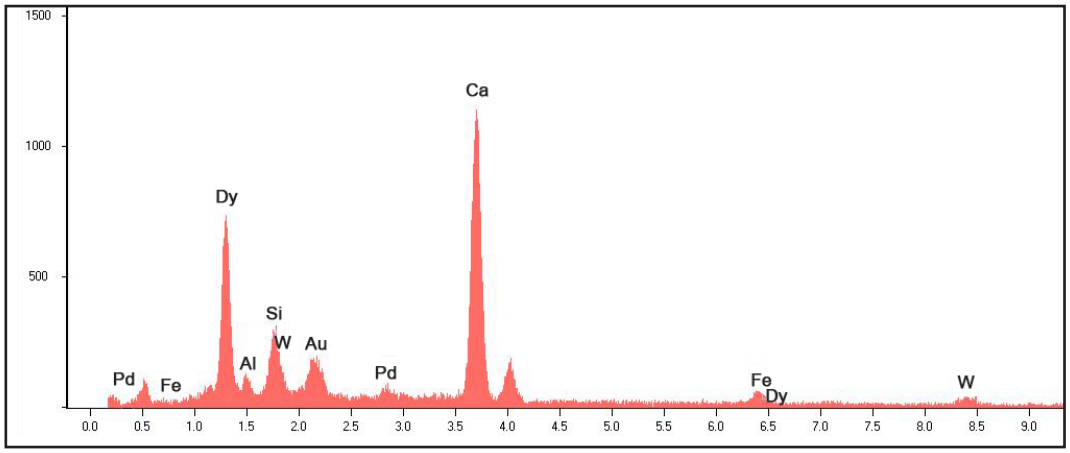


Figura A1.50. Gráfico del análisis del espectro 3 de la figura A1.49, correspondiente a una formación microgranular cálcica con presencia curiosa de disprosio y wolframio, confirmando la presencia de este elemento en estos áridos de desecho, pese al buen aprovechamiento de las minas de las que proceden.

La presencia de microporosidad (con tamaños comprendidos entre 1 y 3 µm) en esta muestra podemos apreciarla en la figura A1.51, tomada a 2000x, así como observar a mayor nivel de aumento la textura grumosa de la matriz y algunas fusiones de las arcillas en la fase de sinterización.

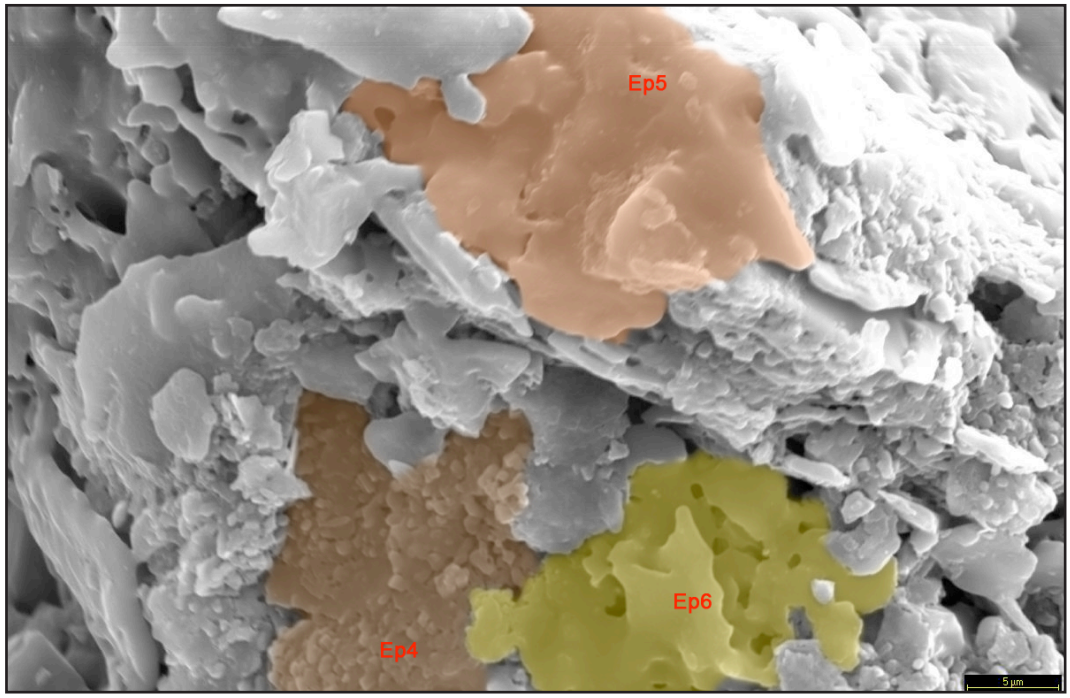


Figura A1.51. Imagen de SEM a 2000x de la muestra PAN BR 25%, donde se observa la textura grumosa de la muestra y la presencia de microporosidad.

El análisis del espectro 4 (figura A1.52 y zona marrón en figura A1.51) revela una composición de elementos posiblemente arcillosa, pero con disminución del aluminio y con presencia de calcio y arsénico, lo que induce a pensar en un posible feldespato. El análisis del espectro 5 (figura A1.53 y zona anaranjada figura A1.51) muestra una composición arcillosa pero con una disminución de los elementos que no son el silicio. Es posible que en la vitrificación de las arcillas los elementos excepto el silicio se exuden formando otros depósitos o puede responder a la composición del árido PAN, con el Al un poco alto. Paralelamente en el gráfico del análisis del espectro 6 (figura A1.54 y zona amarillenta de la figura A1.51) se aprecia una fusión parcial de elementos que contiene mucho hierro, silicio, algo de aluminio, potasio, calcio y presencia de arsénico, pudiendo ser un preneoformado compuesto por el árido y las arcillas empleadas como aglomerante por la acción del calor.

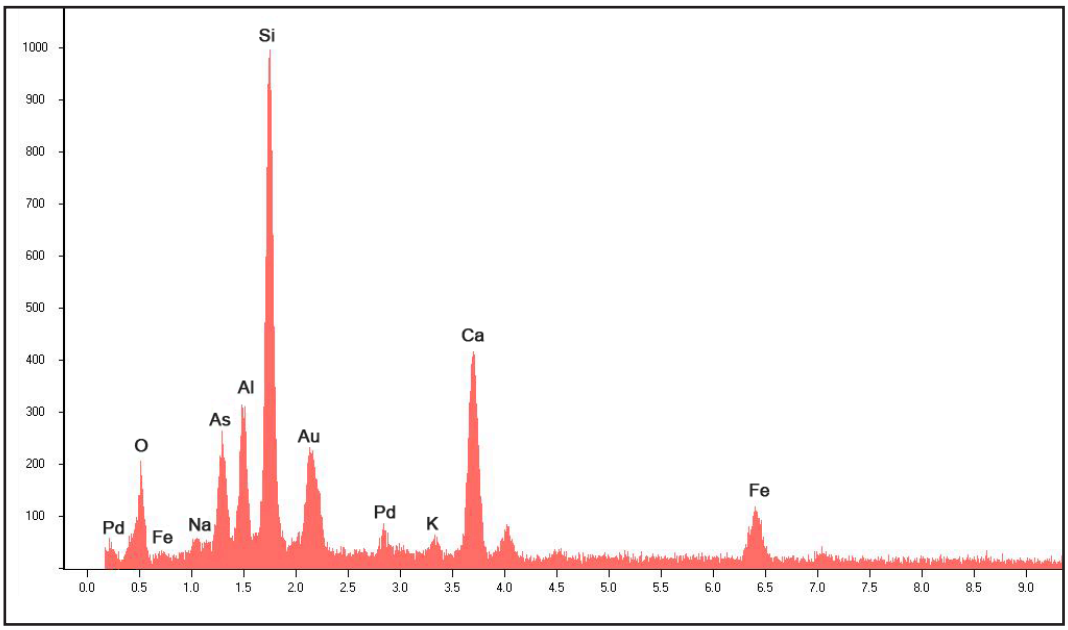


Figura A1.52. Gráfico del análisis del espectro 4 de la figura A1.51 que responde a un posible resto de feldespato.

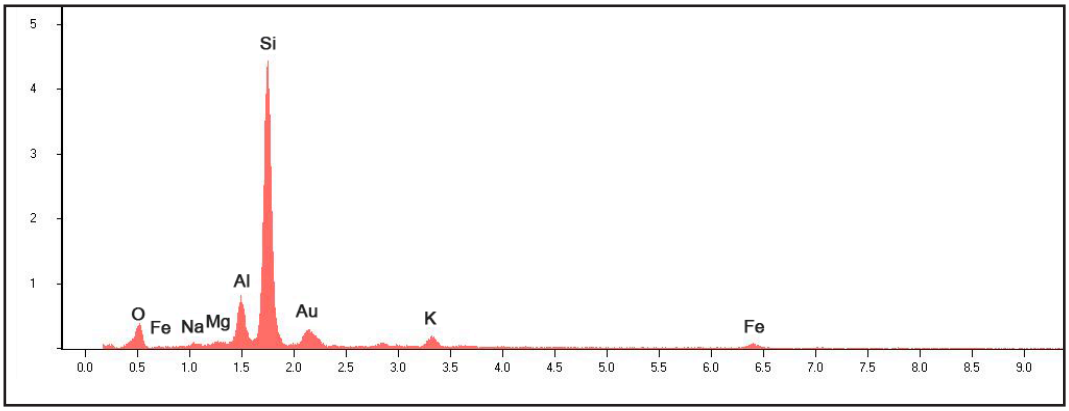


Figura A1.53. Gráfico del análisis del espectro 5 de la figura A1.51 donde aparecen los elementos propios del árido, con el silicio un poco alto.

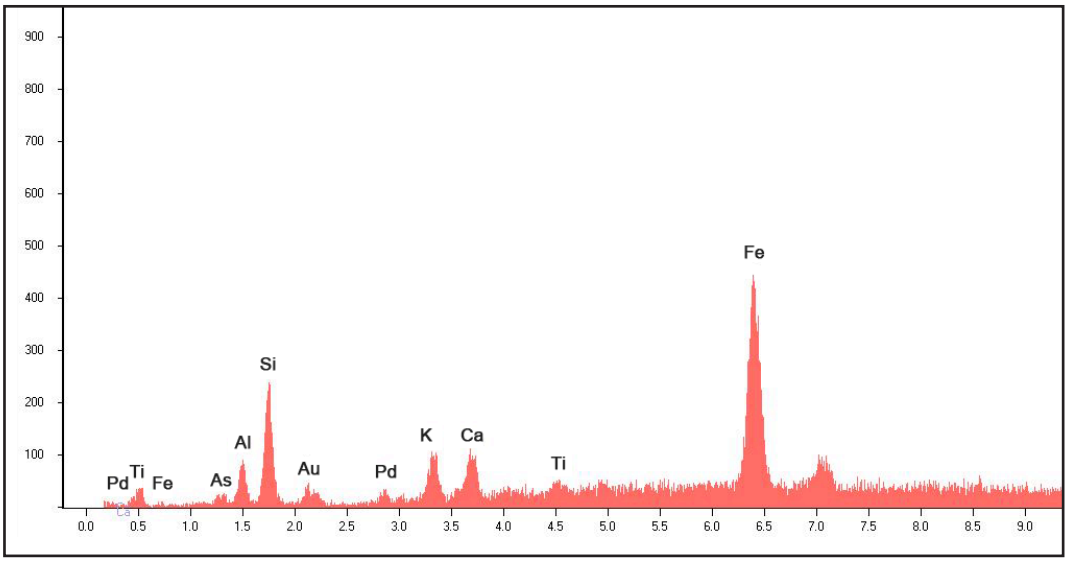


Figura A1.54. Gráfico del análisis del espectro 6 de la figura A1.51 correspondiente a un posible preneoformado a partir de las arcillas empleadas como aglomerante y del árido PAN.

La figura A1.55, imagen realizada a 60x, presenta un grano de cuarzo (coloreado en azul) englobado por la matriz. El poco hierro que aparece en el análisis del espectro (figura A1.56) pertenece a pequeños depósitos superficiales en el grano de cuarzo.

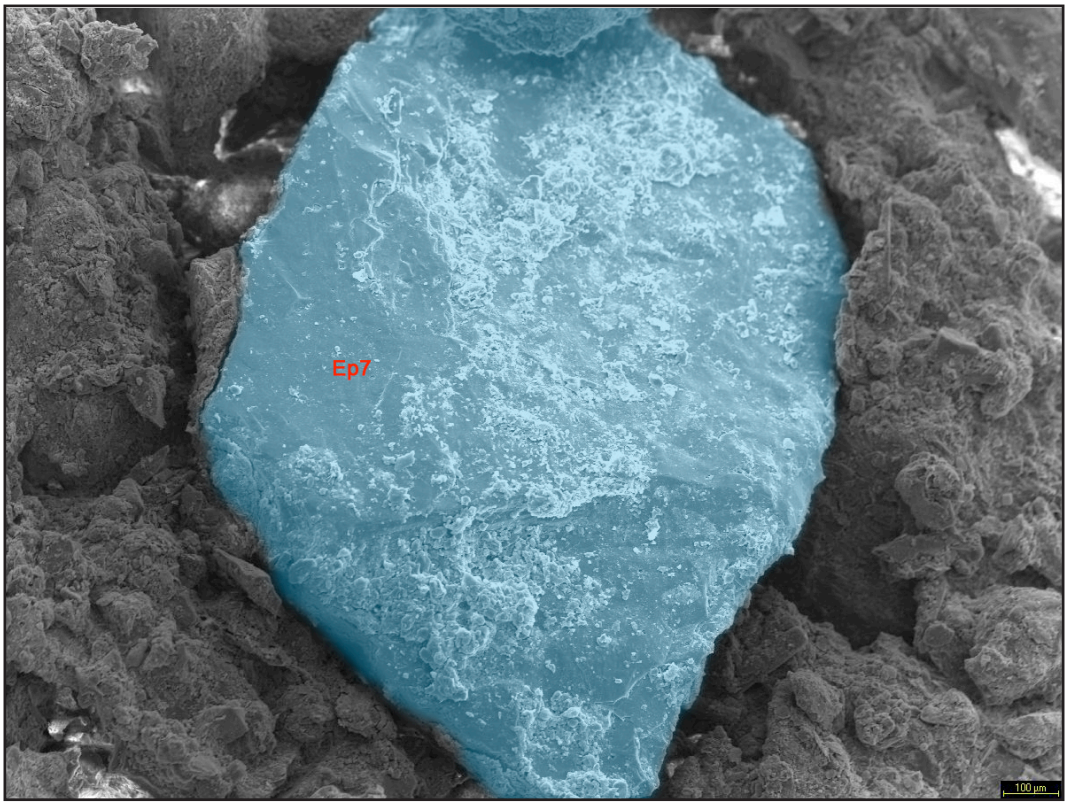


Figura A1.55. Imagen de SEM a 60x de la muestra PAN BR 25% donde se observa claramente un grano de cuarzo (en azul) que actúa como desengrasante del compuesto cerámico.

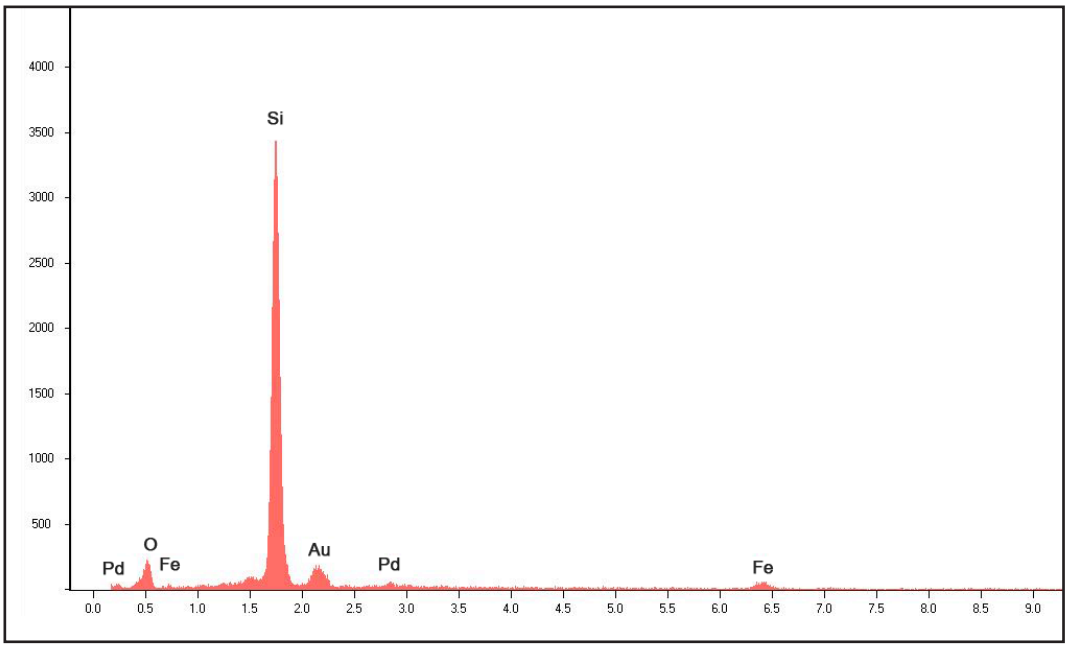


Figura A1.56. Gráfico del análisis del espectro 7 de la figura A1.55 correspondiente a un grano de cuarzo, con pequeños depósitos superficiales de hierro.

Como conclusiones parciales podemos decir que este compuesto presenta buena compactación con una granulometría heterogénea (con tamaños de grano aproximados entre los 0,1 y los 1,5 mm) que provoca a su vez una porosidad variada, con tamaños de poro que oscilan entre los 0,05 y los 0,2 mm aprox., así como la existencia de microporos inferiores a 1 µm. Las arcillas presentan fusiones parciales con óptimo inicio del desarrollo de la fase fundida, envolviendo el árido sirviendo de aglomerante, favoreciendo la cohesión de la pasta.

- COMPUESTO PAN PRB 15%: Árido PAN 85%, PRB (pasta refractaria blanca) 15%; Cocción 1000ºC.

En la figura A1.57, tomada a 20x, observamos un plano general de la muestra donde aparecen granos de muy diversa granulometría, con tamaños aproximados entre los 0,1 y los 1,5 mm, con una compactación aceptable y una destacada porosidad, con una distribución de poro más bien irregular, con tamaños de poro que alcanzan sus máximas dimensiones en 0,4 mm.

En las figuras A1.58 y A1.59, tomadas a 200x y 1000x respectivamente, se observa un tapizado más abrupto, con granos con aristas más marcadas, con aspecto de exfoliación, que suele ser propio de cerámicas cuya vitrificación, si bien ha comenzado, no ha alcanzado aún sus valores máximos. Destaca la presencia de microporos (tamaño de poro entre 1 y 10 µm aprox.) con distribución bastante homogénea .

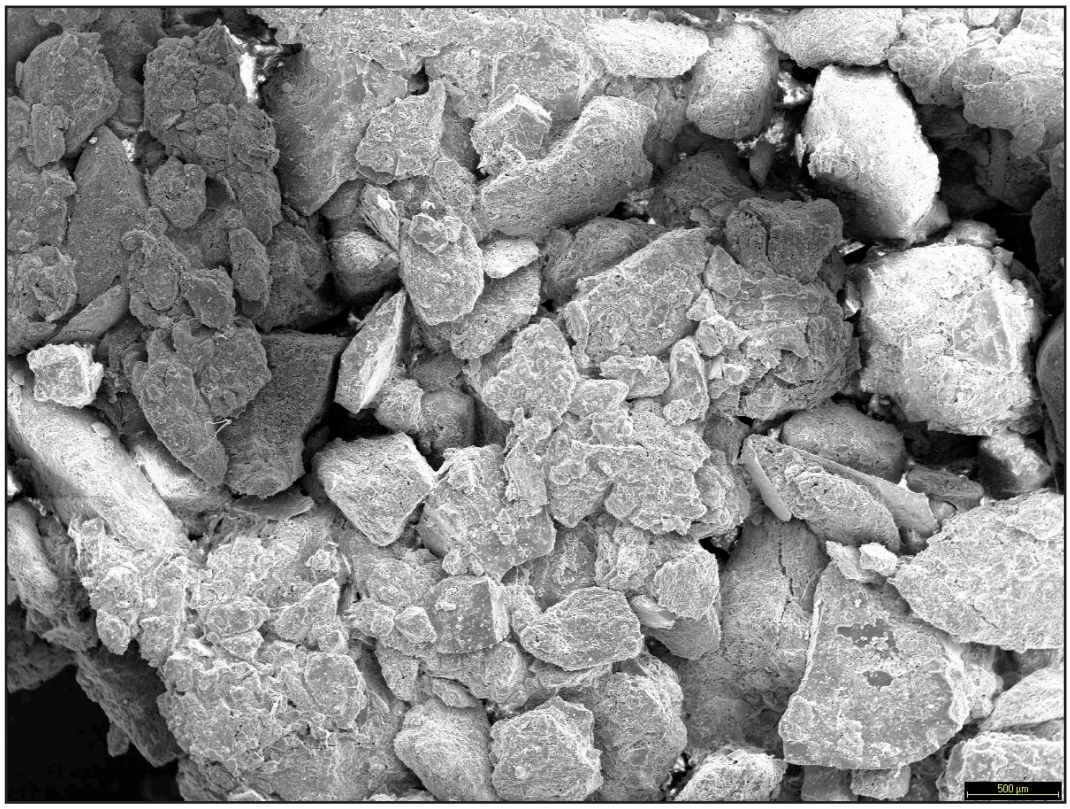


Figura A1.57. Imagen de SEM a 20x de la muestra PAN PRB 15%. Plano general de la muestra donde se observa su diversa granulometría y porosidad.

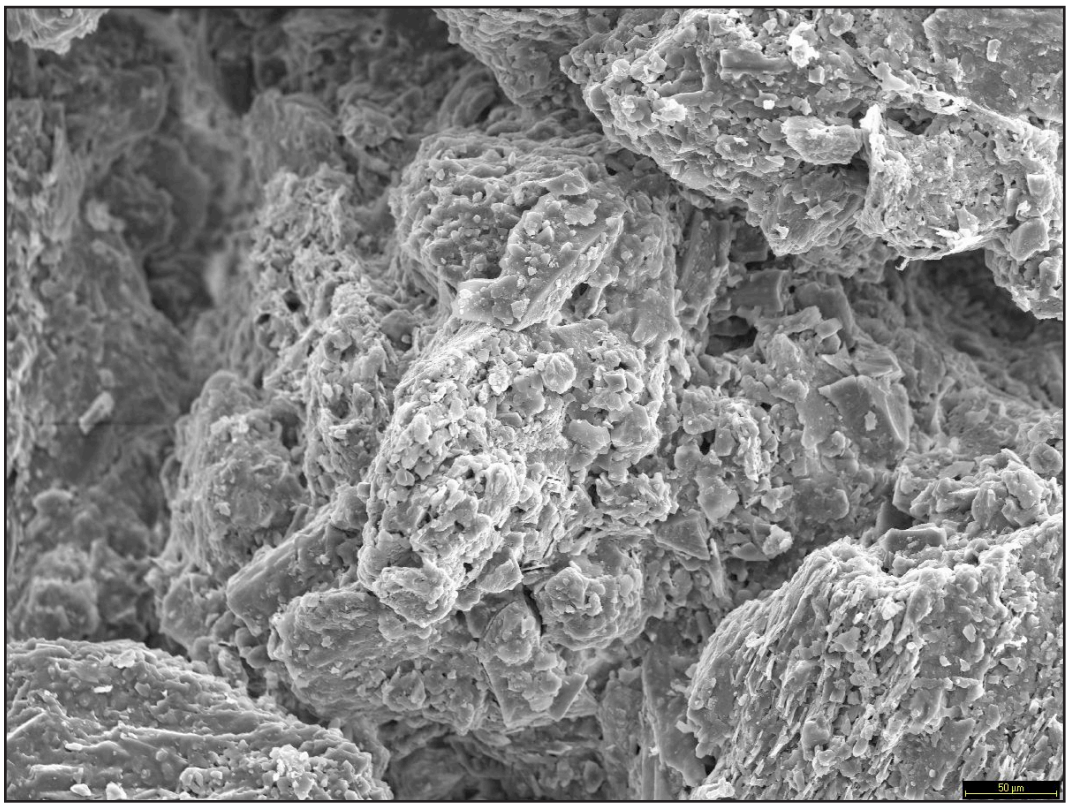


Figura A1.58. Imagen de SEM a 200x de la muestra PAN PRB 15%, donde se aprecia un aspecto de exfoliación y la presencia de microporos.

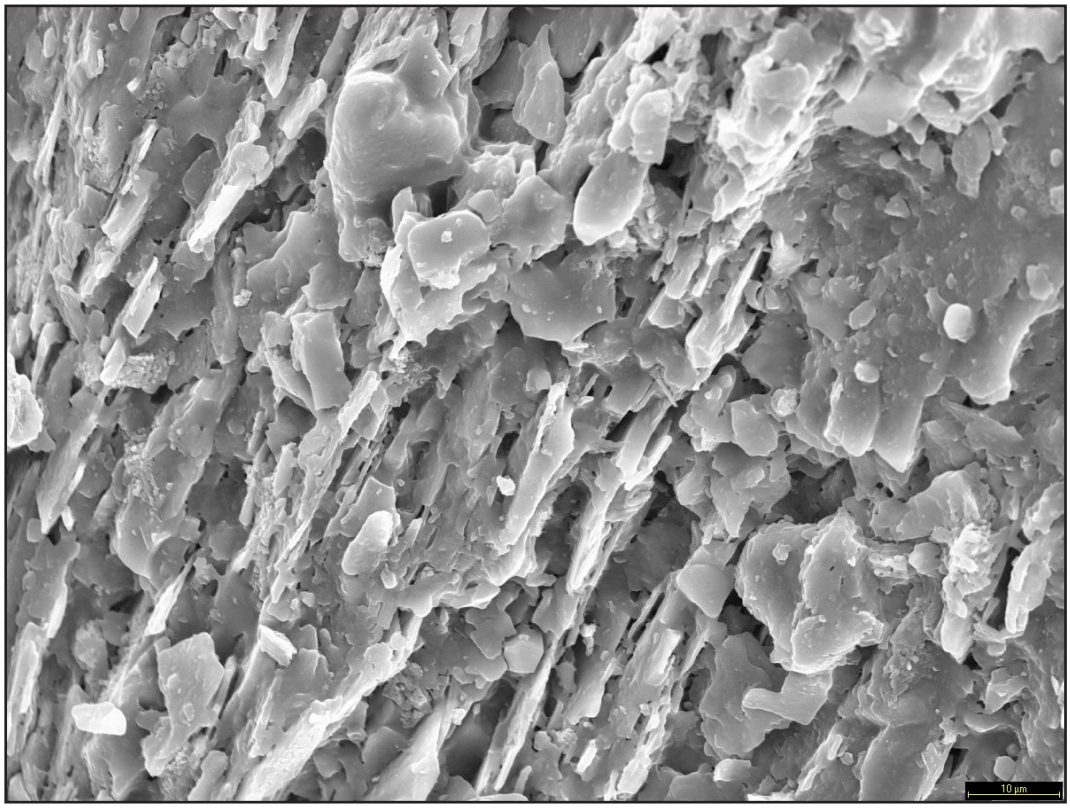


Figura A1.59. Imagen de SEM a 1000x de la muestra PAN PRB 15%, donde se aprecia a mayor nivel de aumento un aspecto de exfoliación y la presencia de microporos.

A un mayor nivel de aumentos (4000x), en la figura A1.60, se pueden apreciar pequeñas fusiones parciales de material arcilloso (pueden observarse claramente en la parte central), aunque en menor medida y tamaño que en las muestras aglomeradas con barro rojo, ya que la pasta cerámica refractaria empleada como aglomerante tiene en su composición menos proporción de fundentes que catalizan la fusión de las arcillas. Esto hace que estas arcillas no alcanzan el nivel adecuado de vitrificación de forma masiva, justificando que las fusiones parciales de las mismas, pese a que tienen presencia, sean más escasas que en las pastas aglomeradas con pasta roja de baja temperatura. Se aprecian de nuevo microporos de tamaño realmente pequeño, algunos de los cuales inferiores a 1 µm.

El análisis SEM-EDX del espectro 1 (gráfico de la figura A1.61 y zona marcada con rectángulo rojo de la figura A1.60) revela la presencia de gran cantidad de silicio y aluminio en la relación típica de las arcillas. La presencia de hierro puede estar aportada por la mezcla de la arcilla refractaria y el árido PAN, rico en este elemento.

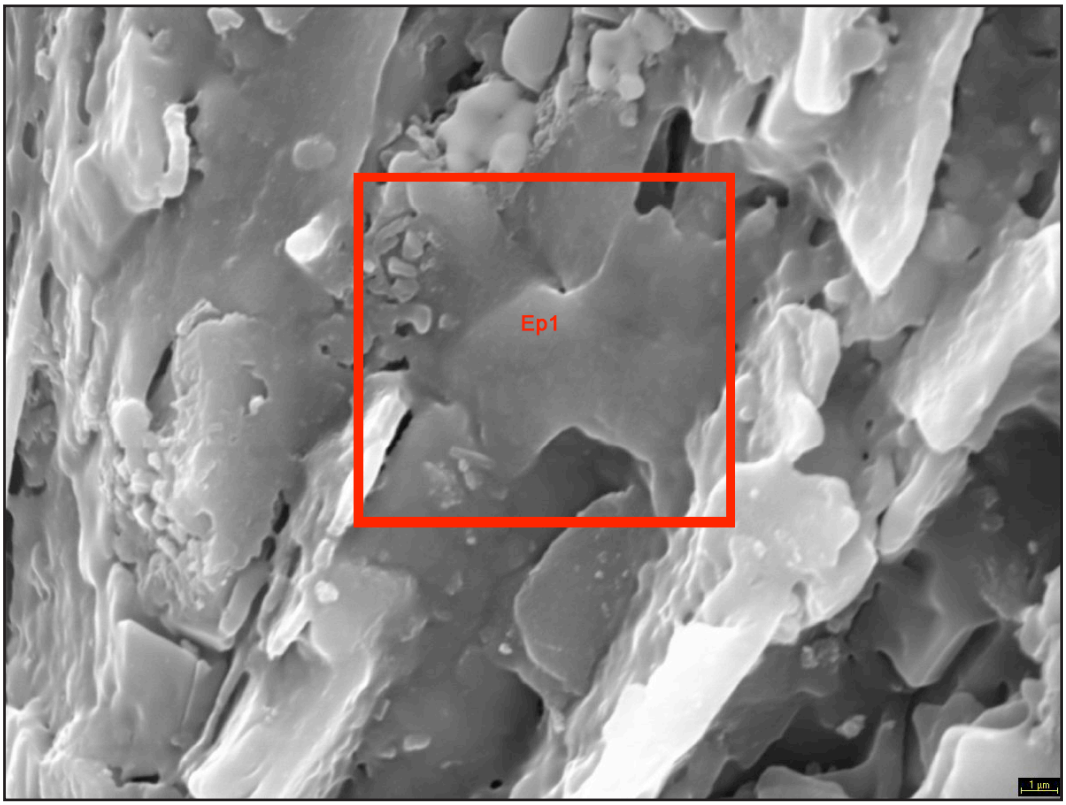


Figura A1.60. Imagen de SEM a 4000x de la muestra PAN PRB 15%, donde aparecen fusiones parciales de las arcillas, aunque en menor medida que las pastas aglomeradas con pasta roja de baja temperatura.

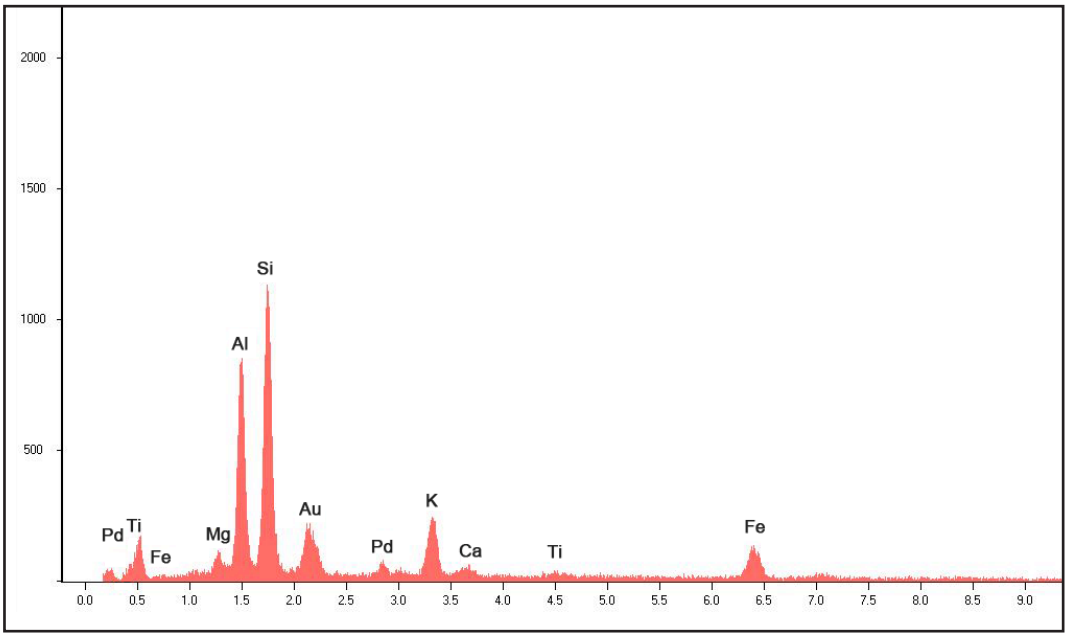


Figura A1.61. Gráfico del análisis del espectro 1 de la figura A1.60 correspondiente a una composición típicamente arcillosa.

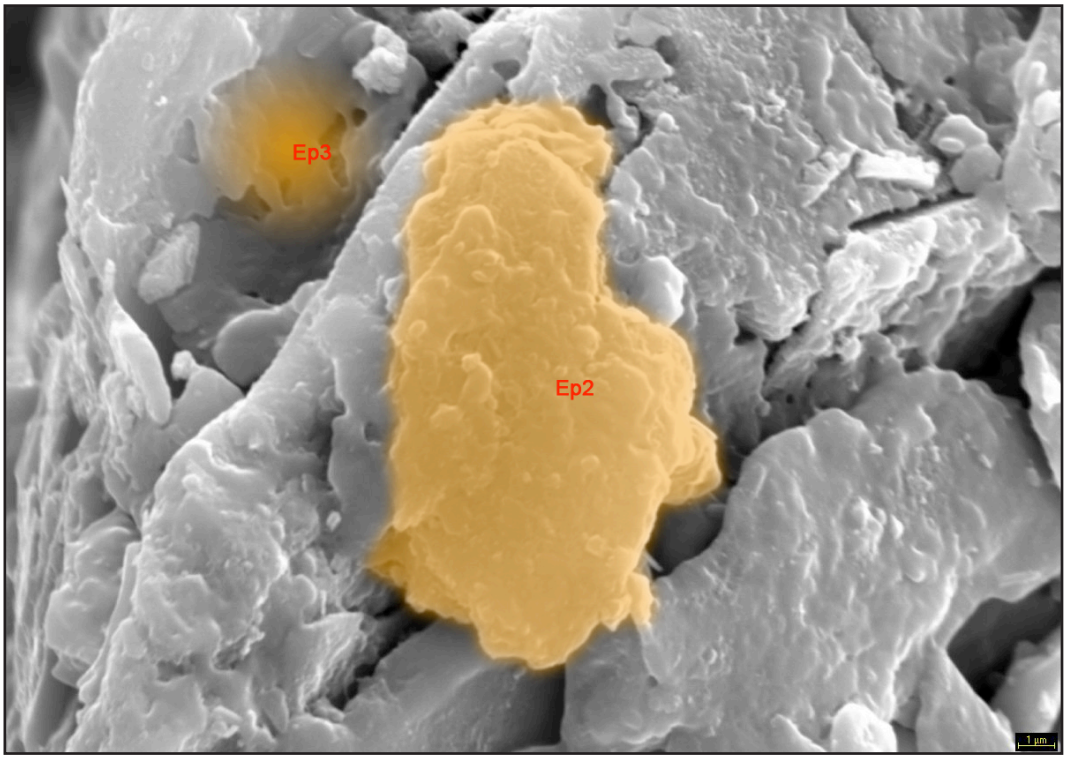


Figura A1.62. Imagen de SEM a 4000x de la muestra PAN PRB 15%, donde aparecen fusiones parciales de las arcillas, aunque en menor medida que las pastas aglomeradas con pasta roja de baja temperatura.

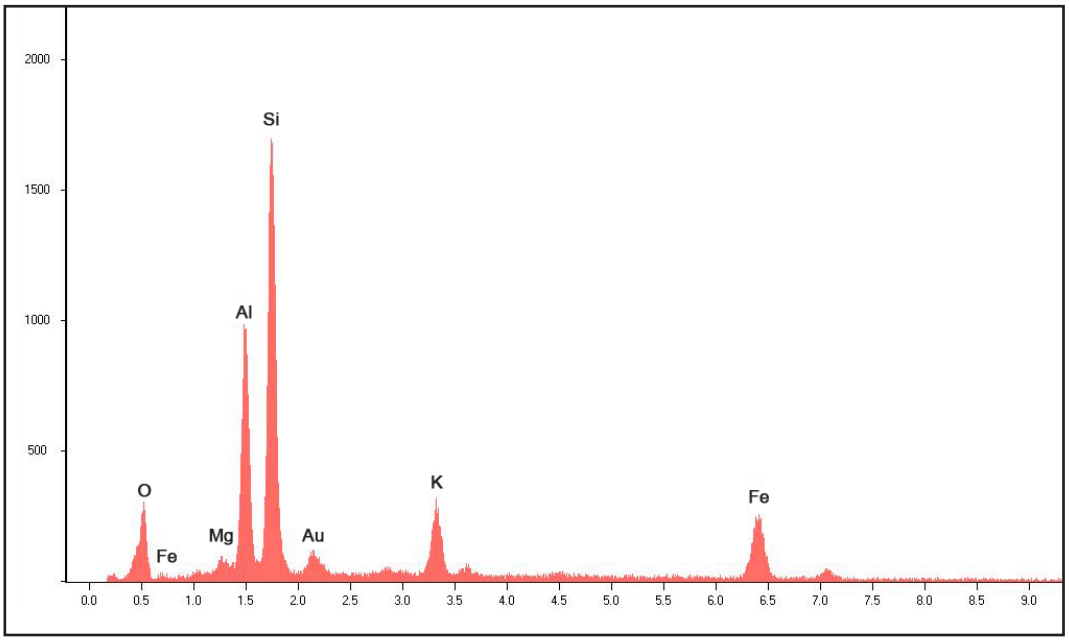


Figura A1.63. Gráfico del análisis del espectro 3 de la figura A1.62 correspondiente a una composición arcillosa con una relación diferente entre Si-Al, que puede estar causada por el efecto de la vitrificación.

El espectro 2 de la figura A1.62, cuyo gráfico es análogo al del espectro 1 (figura A1.61), corresponde a composiciones típicamente arcillosas, si bien el hierro se eleva mínimamente con respecto a los demás, pudiendo estar aportado por el árido PAN, pues la pasta refractaria empleada como aglomerante, a pesar de contener en proporción hierro, no llega a alcanzar este elevado porcentaje.

Por otra parte, el espectro 3 (figura A1.63 y zona en naranja a la izquierda en figura A1.62) muestra una composición arcillosa si bien la relación aluminio-silicio es distinta a la relación clásica, reduciéndose el aluminio.

Como conclusión parcial hay que señalar que esta pasta presenta buena compactación, si bien al contener menor porcentaje de arcilla que actúa como conglomerante, su compactación es algo menor que la probeta con mezcla al 25% de arcilla refractaria. Las arcillas quedan parcialmente fundidas pero en menor medida que las aglomeradas con pasta roja de baja temperatura, ya que la temperatura óptima de cocción de las arcillas refractarias empleadas es de 1260ºC, y éstas sólo se han sometido a 1000ºC. Paralelamente la composición de las arcillas de baja temperatura (como la pasta roja común) contienen mayor porcentaje de fundentes, frente a la baja presencia de los mismos en la pasta refractaria empleada en esta muestra, lo que sugiere que en las muestras en las que se ha empleado pasta roja común la morfología sea aparentemente muy fundida y no tanto en este caso. La porosidad de la pasta es importante, con tamaños de poro variados distribuidos los de tamaño mayor (entre 0,1 y 0,4 mm) de forma más irregular que los microporos (algunos inferiores a 1 µm), que se distribuyen de forma más o menos uniforme. Esta heterogeneidad en la porosidad se debe a la variedad de los tamaños de grano de la muestra, que oscilan entre los 0,1 y 1,5 mm aprox.

- COMPUESTO PAN BR 15%: Árido PAN 85%, BR (barro rojo) 15%; Cocción 1000ºC.

En la figura A1.64, imagen obtenida a 20x, observamos un plano general de la muestra donde se observan pequeños granos de roca englobados por una matriz. Presenta una granulometría heterogénea, con granos de diverso tamaño (entre 0,1 y 1,5 mm aprox.). Posee un grado de compactación aceptable, si bien presenta cierta porosidad (con tamaños de poro comprendidos aproximadamente entre 0,05 y 0,3 mm).

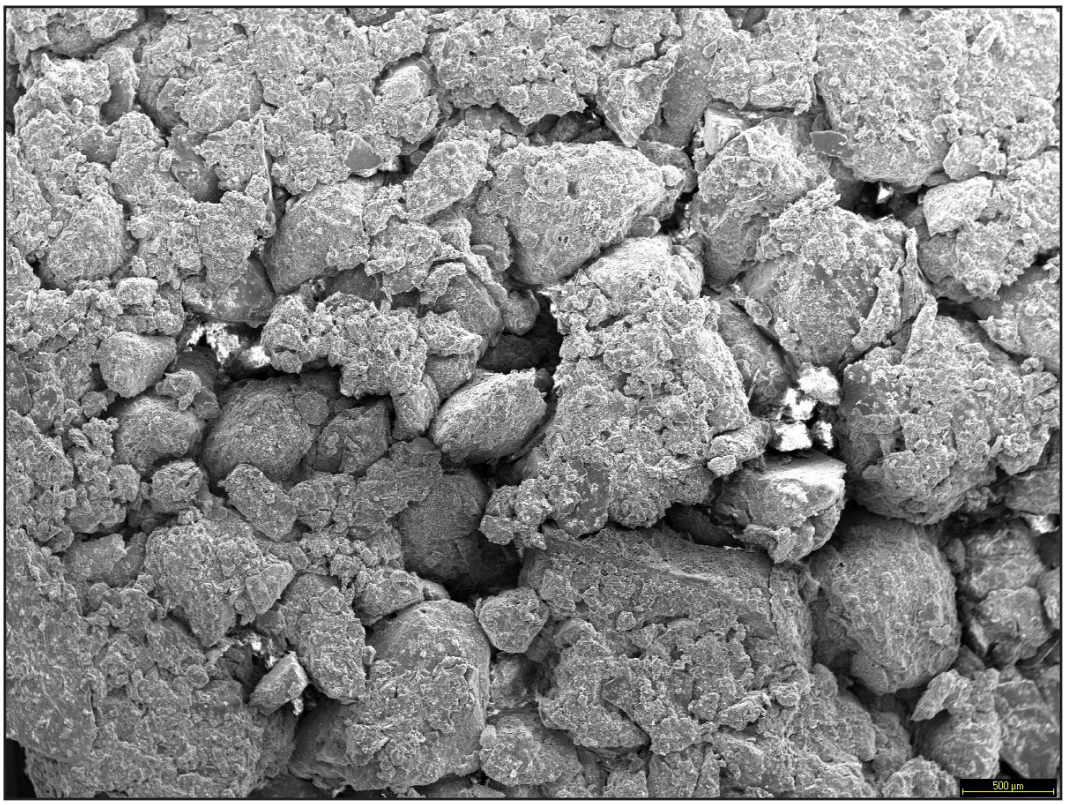


Figura A1.64. Imagen de SEM a 20x de la muestra PAN BR 15%. Plano general de la muestra donde se observa su diversa granulometría y porosidad.

En las figuras A1.65 y A1.66 tomadas respectivamente a 200x y 600x, se puede observar con más aproximación y detalle cómo la matriz arcillosa engloba los granos que actúan como desgrasantes, en este caso un grano de cuarzo (coloreado en azul), confirmado por la morfología y por el análisis EDX del espectro 1, cuyo gráfico no se incluye por ser análogo a anteriores análisis de cuarzos. Así mismo se confirma la porosidad y permeabilidad del material.

En el nivel de aumentos de la figura A1.66 (600x) ya se aprecian fusiones parciales del material arcilloso de la matriz debidas al sufrimiento térmico al que ha sido sometida la muestra durante la cocción, provocando una vitrificación bastante extensiva de la matriz, con buen desarrollo de la fase fundida, aunque la presencia de vidrio aún no abarca toda la matriz, lo que suele darse en cerámicas sometidas a cocciones con temperaturas superiores a los 1060ºC. También cabe destacar la presencia de poros de tamaño bastante pequeño, distribuidos entre los huecos de las placas de arcilla y otros granos que no han sido fundidos.

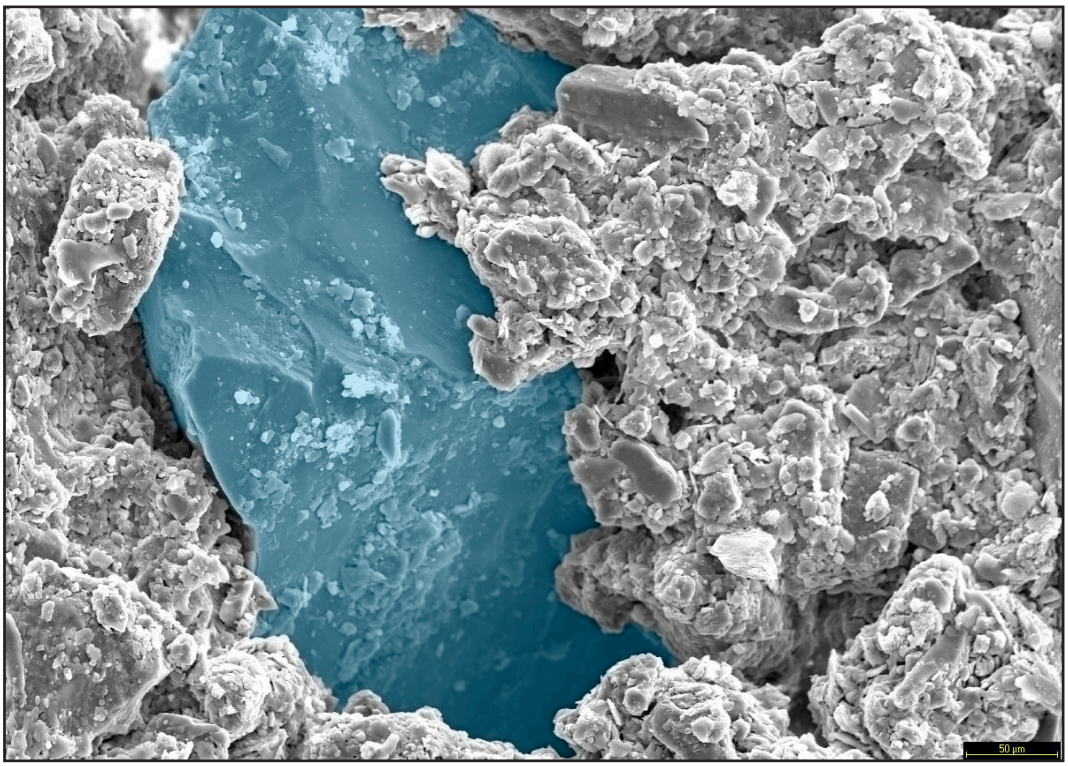


Figura A1.65. Imagen de SEM a 200x de la muestra PAN BR 15%. Se observa cómo la matriz arcillosa engloba los granos que actúan a modo de desengrasantes, en este caso un cuarzo.

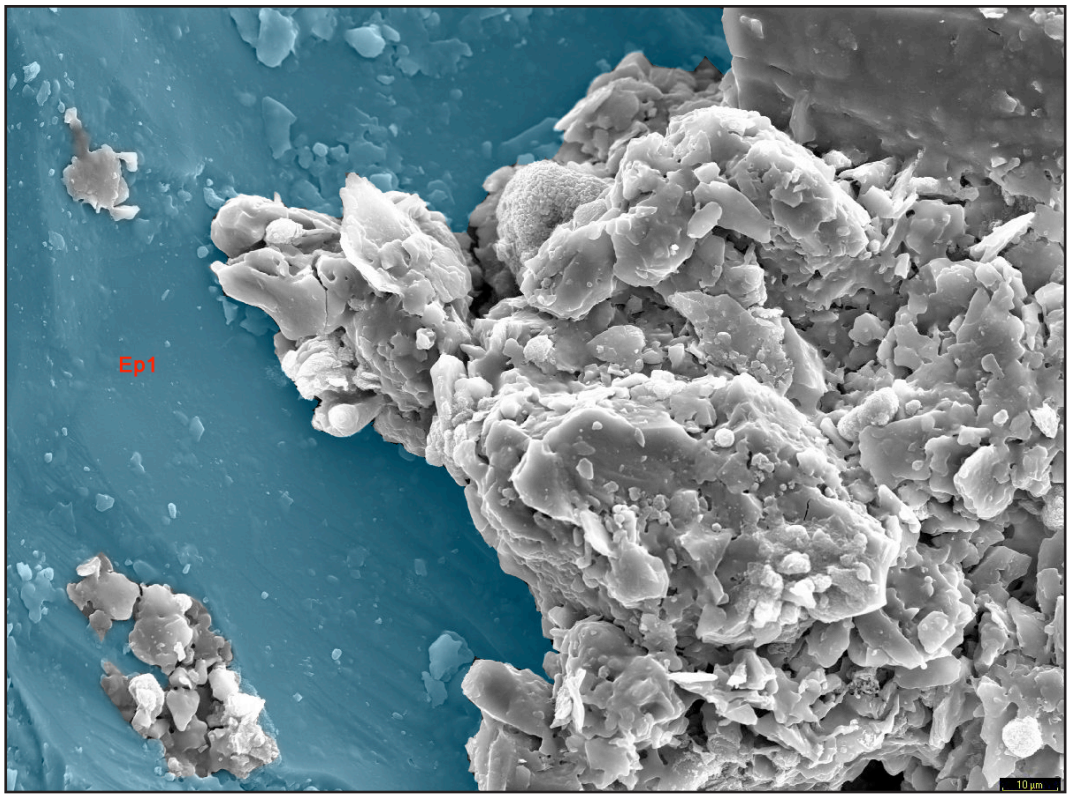


Figura A1.66. Imagen de SEM a 600x de la muestra PAN BR 15%. Se observa cómo la matriz arcillosa engloba los granos que actúan a modo de desengrasantes, en este caso un cuarzo, así como pequeñas fusiones parciales de la matriz arcillosa.

En la figura A1.67, imagen tomada a 6000x, se evidencian claros vitrificados y fusiones parciales de lascas de arcillas. También se puede apreciar la microporosidad (con tamaños de poro inferiores a 1 µm) existente en los intersticios entre las fusiones parciales.

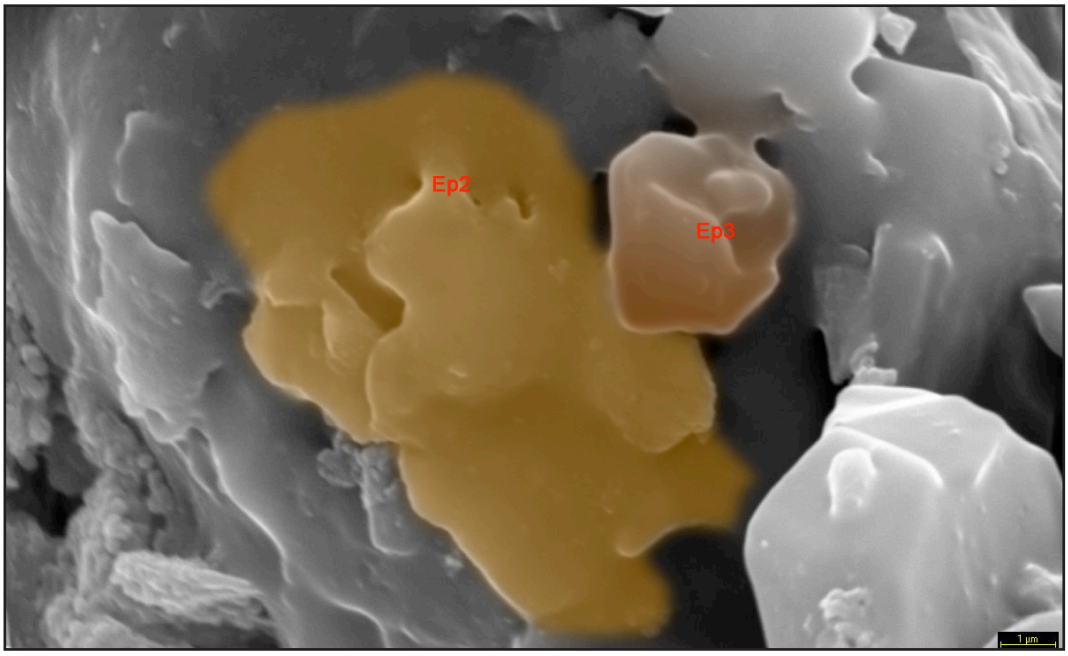


Figura A1.67. Imagen de SEM a 600x de la muestra PAN BR 15% donde se evidencian el comienzo de la vitrificación de placas de arcilla (zona en naranja) y un feldespato, posible resto de roca madre (en marrón).

El análisis del espectro 2 (figura A1.68 y zona anaranjada en figura A1.67) revela una composición arcillosa, mas la relación Al-Si no es la clásica, con una reducción del aluminio. El análisis del espectro 3 (figura A1.69 y zona marrón de la figura A1.67) muestra una relación entre elementos propia de un feldespato, siendo posiblemente un resto del árido PAN o del aglomerante.

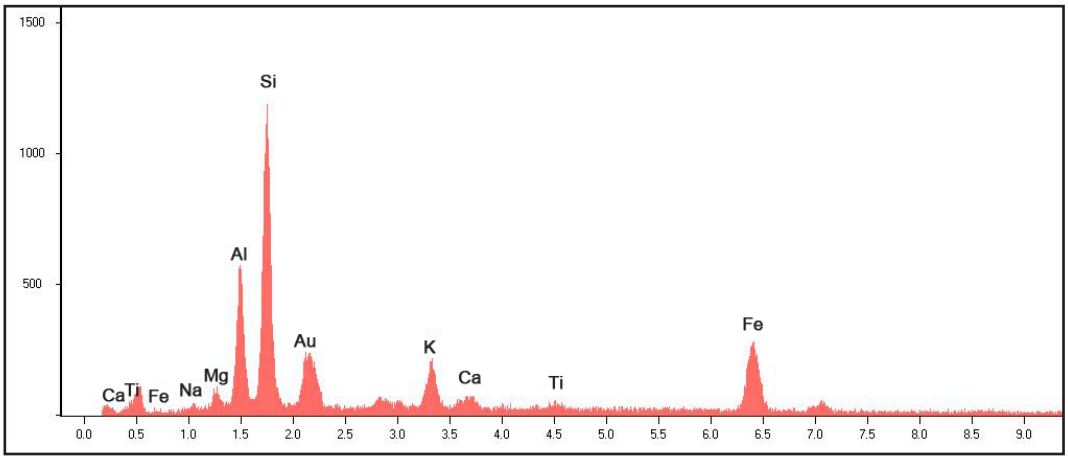


Figura A1.68. Gráfico del análisis del espectro 2 de la figura A1.67 correspondiente al material arcilloso con un descenso del Al con respecto al Si, pudiendo ser propia de la composición del árido PAN, en cuya composición elemental es bastante mas elevado el silicio con respecto al aluminio.

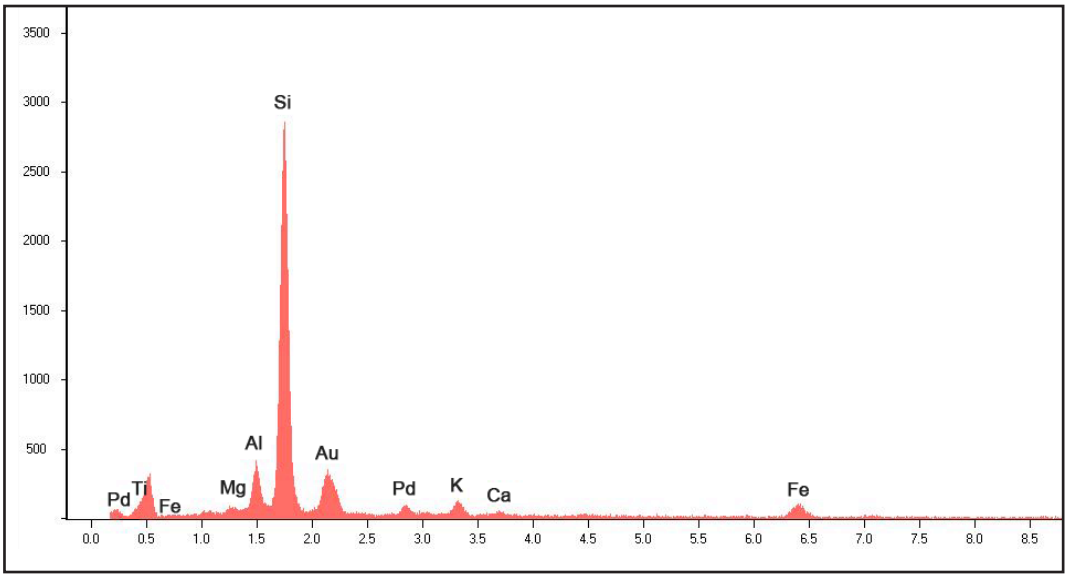


Figura A1.69. Gráfico del análisis del espectro 3 de la figura A1.67 correspondiente a un posible feldespato.

La matriz arcillosa engloba granos de minerales o rocas que actúan como desgrasantes, como cuarzos o feldespatos, si bien también encontramos, aunque en menor medida, algún elemento carbonatado, propio del árido PAN, como la formación grumosa (coloreado en rosa) de la figura A1.70, tomada a 4000x.

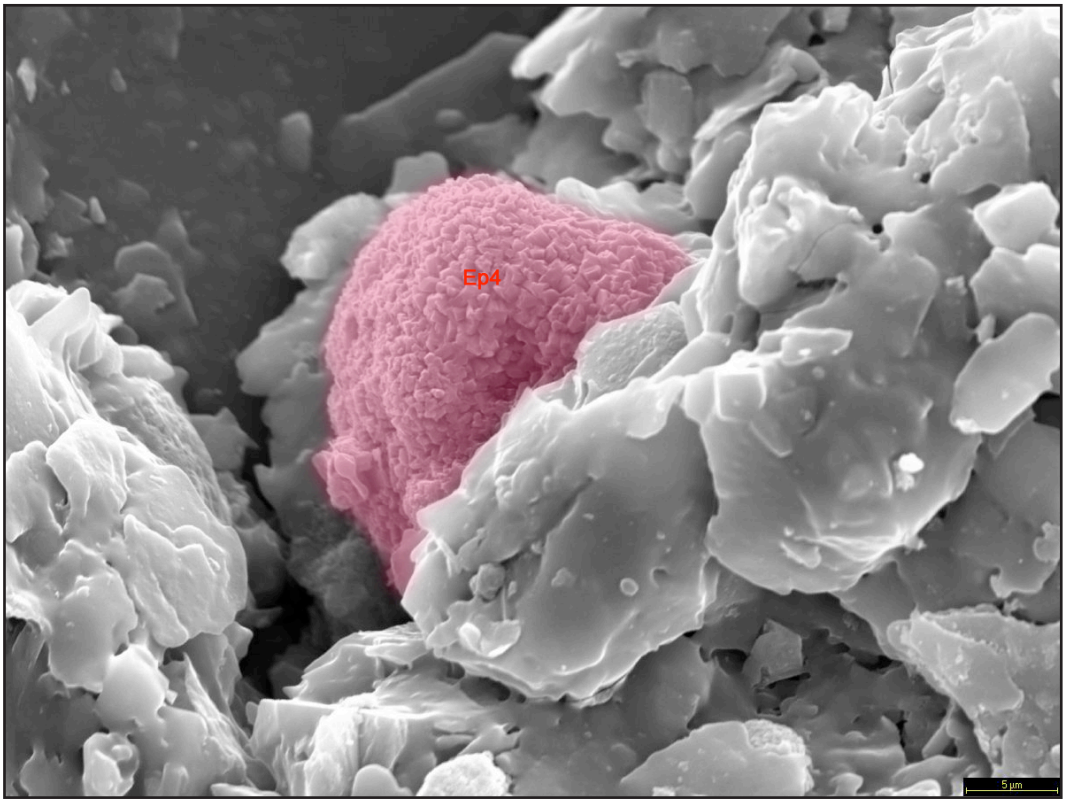


Figura A1.70. Imagen de SEM a 4000x de la muestra PAN BR 15% donde se evidencia una formación carbonatada de aspecto grumoso.

El análisis del espectro 4 correspondiente a dicha formación (figura A1.71) revela la presencia muy destacada de calcio y arsénico, así como algo de azufre.

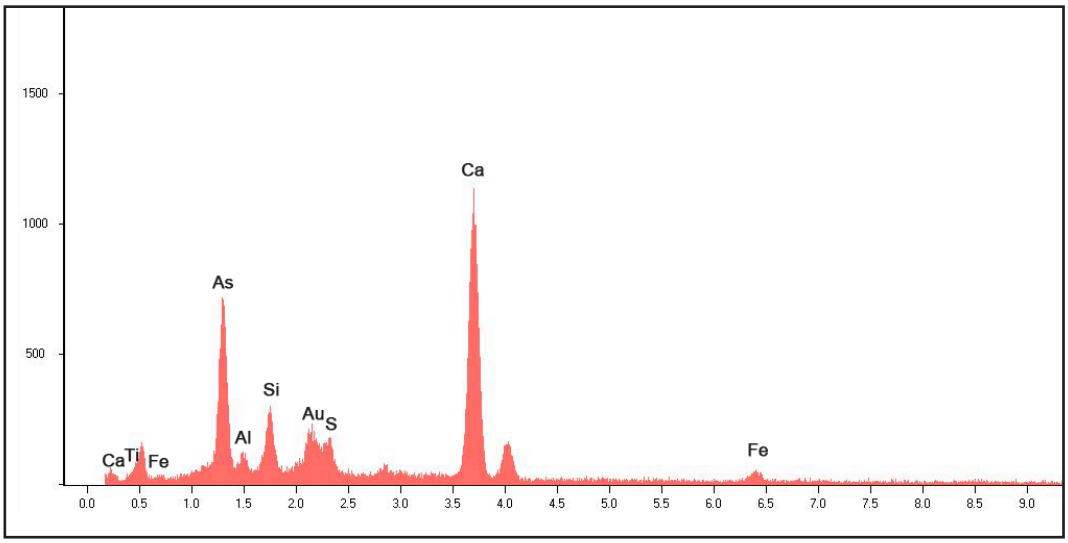


Figura A1.71. Gráfico del análisis del espectro 4 de la figura A1.70 correspondiente a alguna formación carbonatada, con destacada presencia de Ca, As y algo de S.

Como conclusión parcial hay que señalar que este compuesto presenta una aceptable compactación con una granulometría heterogénea con granos de diverso tamaño (entre 0,1 y 1,5 mm aprox.). No obstante, al contener menor porcentaje de arcilla que actúa como conglomerante, su compactación es algo menor que la probeta con mezcla al 25% de pasta roja de baja temperatura. Las arcillas quedan parcialmente fundidas con un desarrollo razonable de la fase vítrea, similar al de pastas porosas de baja temperatura. Presenta una porosidad heterogénea, con tamaños de poro de dimensión mayor (comprendidos entre 0,05 y 0,3 mm) así como también microporos de tamaño muy pequeño, algunos inferiores a 1 µm.

- COMPUESTO PAN R FEN: Árido Pan 100%, aglomerado con resina fenólica 6,78%. Esta muestra, no sometida a cocción, sirve para comparar la morfología microscópica del árido PAN sin ser sometido a ciclo de estrés térmico con las probetas anteriores sí horneadas.

En la figura A1.72, plano general de la muestra tomado a 30x, se observa una diversa granulometría, con tamaños de grano comprendidos entre 0,05 y los 1,2 mm. En este nivel de aumentos no se observan elementos resinosos. Presenta notable porosidad, con un tamaño máximo de poro de unas 80 µm y un aspecto algo menos compacto que las muestras sometidas a cocción.

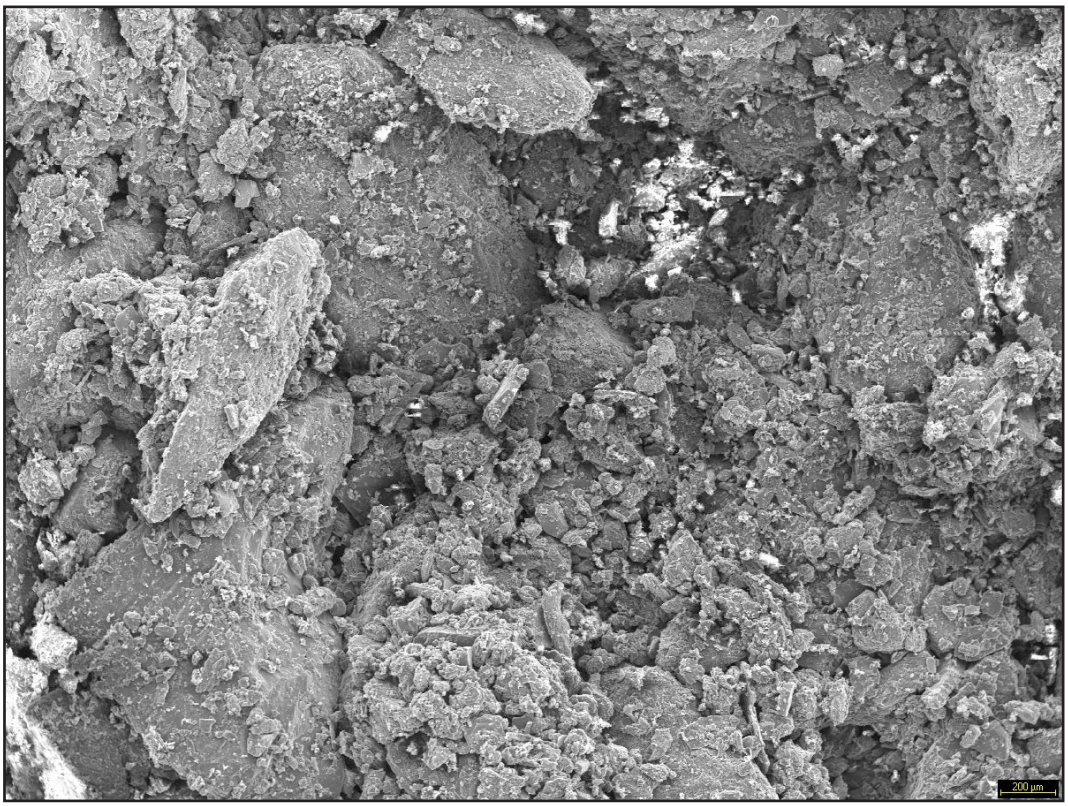


Figura A1.72. Imagen de SEM a 30x de la muestra PAN R FEN. Plano general donde se observa su granulometría heterogénea y su notable porosidad.

A 200x (figura A1.73) se observa claramente el aspecto grumoso, resultado de granos muy pequeños (1 a 10 µm) que rodean a otros más grandes. No aparecen elementos resinosos en masa (no obstante sólo se empleó un 6,7% de resina), dando la impresión de estar unidos entre sí por compactación más que por la resina. Se aprecia de forma más clara la heterogeneidad de la porosidad, con tamaños de poro comprendidos entre 1 y 50 µm aprox.

Encontramos así mismo diferentes componentes del árido, como el cuarzo (en azul) o la masa formada por compactación de pequeños granos, zona abundante en toda la muestra (en este caso zona coloreada en rojo), cuyo análisis de su espectro (Ep2, figura A1.74) muestra una posible composición silico-aluminosa con gran presencia de hierro y potasio, elementos que abundan en el árido PAN, como certifican los análisis por FRX y DRX del árido. El análisis del espectro 3 (figura A1.75, zona color crema en figura A1.73) muestra los elementos propios del árido empleado (por el efecto pera) pero se dispara el carbono, lo que induce a pensar en un resto de resina o una posible contaminación.

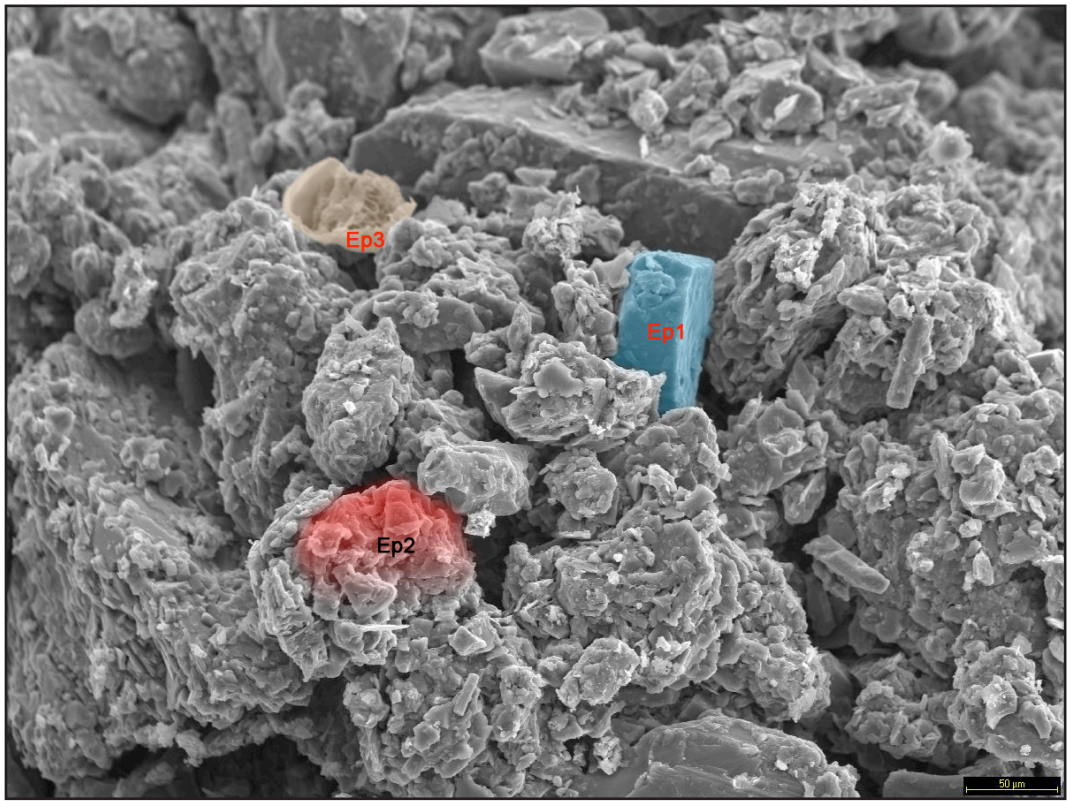


Figura A1.73. Imagen de SEM a 200x de la muestra PAN R FEN donde se observan distintos componentes del árido como el cuarzo (azul) y otras formaciones silico-aluminosas (en rojo), así como un posible elemento resinoso (en color crema).

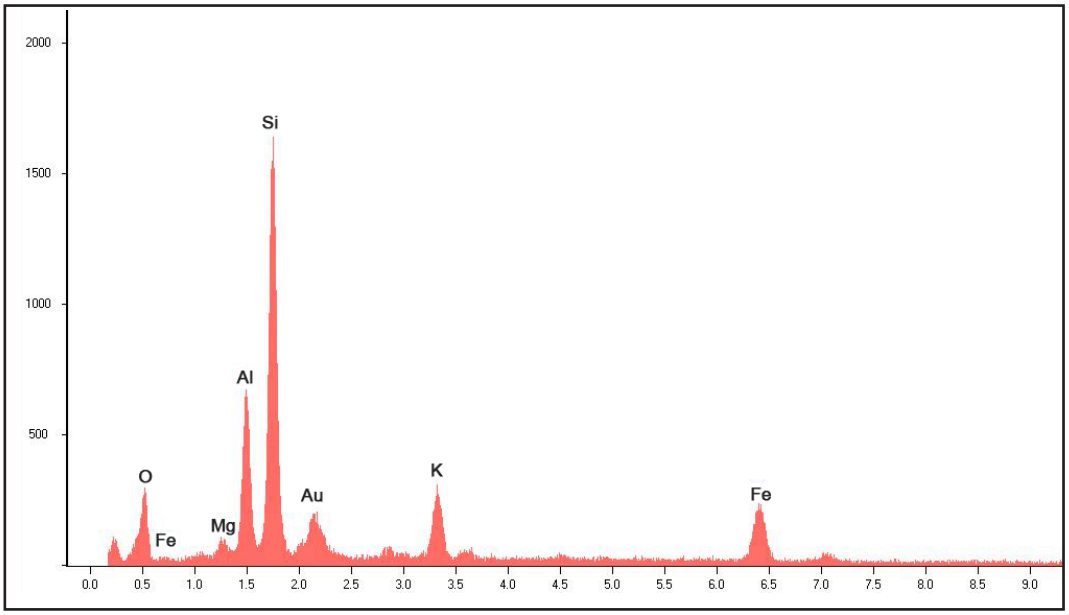


Figura A1.74. Gráfico del análisis del espectro 2 de la figura A1.73, correspondiente a una composición silico-aluminosa con gran presencia de hierro y potasio, elementos que abundan en el árido PAN.

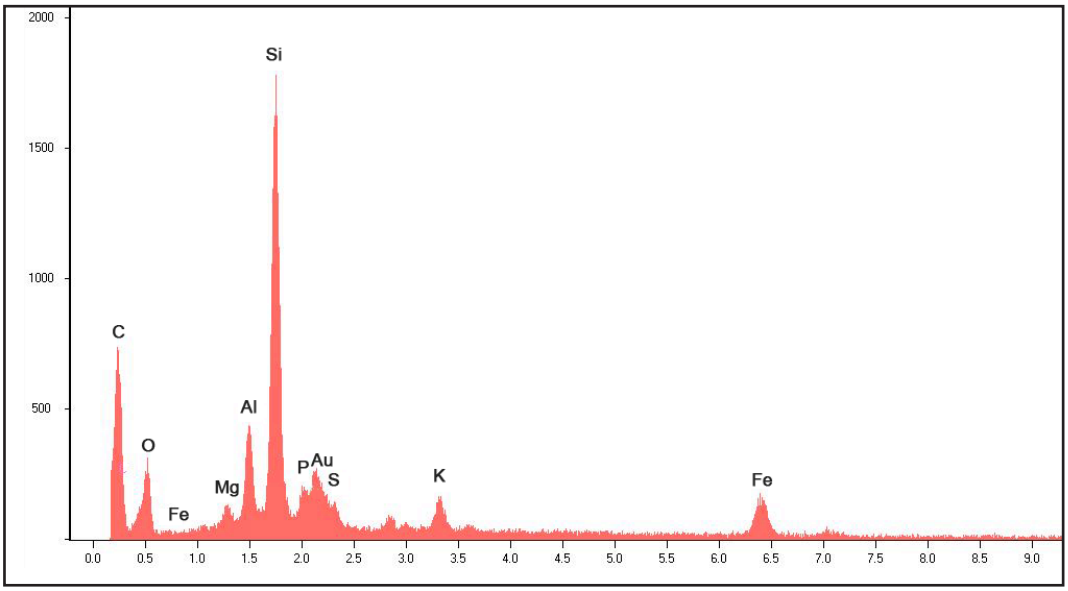


Figura A1.75. Gráfico del análisis del espectro 3 de la figura A1.73, donde se muestran los elementos propios del árido (por el efecto pera) pero se dispara el carbono, pudiendo ser un elemento resinoso.

Ampliada la zona de compactación de pequeños granos abundantes en toda la muestra (figura A1.76, tomada a 6000x) podemos observar una fina capa de resina que envuelve los granos del árido. El análisis mediante SEM-EDX del espectro 4 de la figura A1.76 revela los elementos característicos del árido, con mucho silicio, algo de aluminio y proporciones menores pero significativas de potasio y hierro, con un gráfico análogo a la figura A1.74. La capa de resina, que morfológicamente se identifica claramente, no aparece en el espectro debido a ser extremadamente fina.

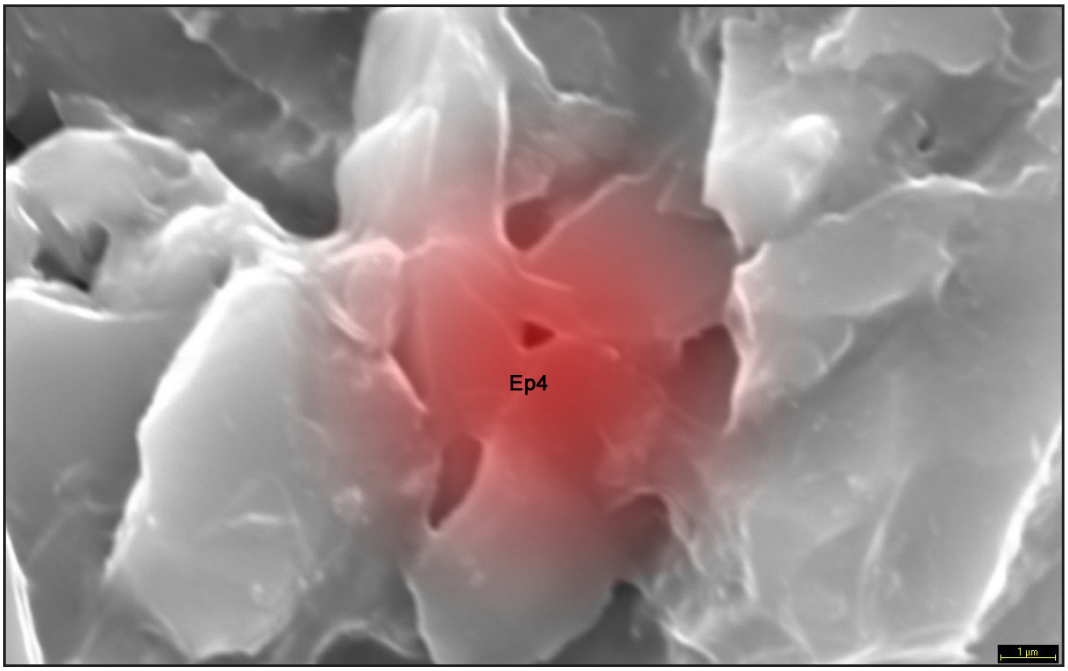


Figura A1.76. Imagen de SEM a 6000x de la muestra PAN R FEN donde se observa una fina capa de resina que envuelve los diferentes componentes del árido.

En la figura A1.77, imagen realizada a 100x, encontramos una formación con aspecto de lasca (coloreado en turquesa). El análisis del espectro 5 (figura A1.78) revela una composición con sílice, aluminio, bastante potasio, e hierro. Por morfología podría ser una mica moscovita, mineral abundante en este árido. Así mismo encontramos cierta presencia de microporos algunos de los cuales inferiores a 1 µm.

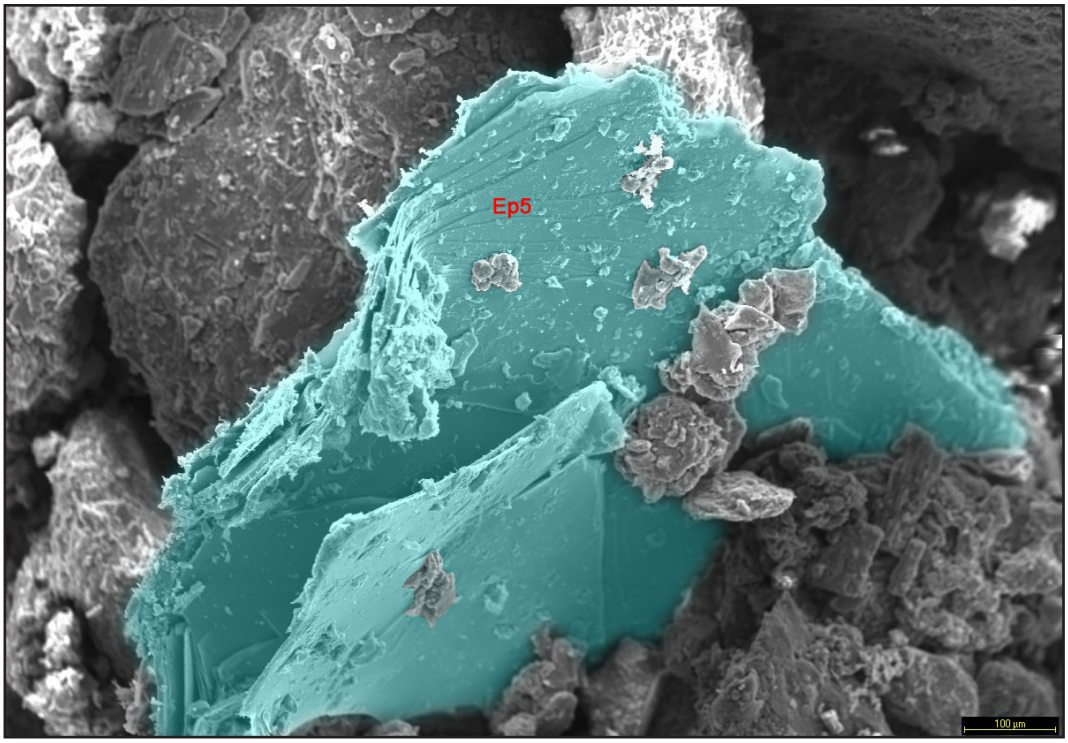


Figura A1.77. Imagen de SEM a 100x de la muestra PAN R FEN donde se observa una formación con aspecto de lasca (coloreado en turquesa), pudiendo se una mica moscovita, abundante en este árido.

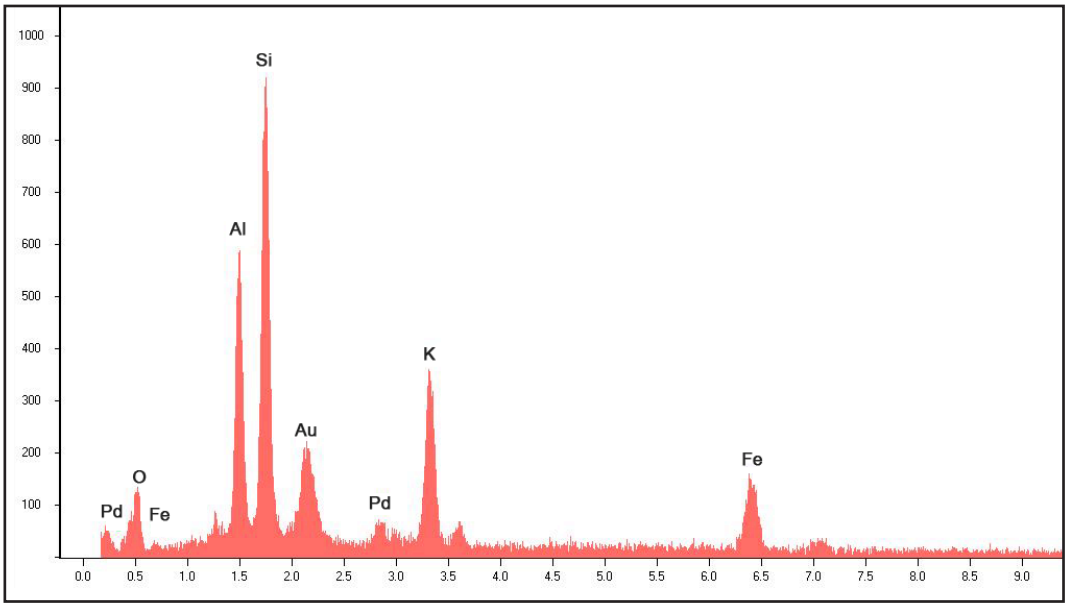


Figura A1.78. Gráfico del análisis del espectro 5 de la figura A1.77, donde se muestran elementos que pueden corresponder a una mica moscovita.

Como conclusión parcial de esta muestra podemos decir que su compactación es buena pese a la pequeña proporción de resina empleada como aglomerante. Como las demás muestras presenta una diversa granulometría, con tamaños de grano comprendidos entre 0,05 y los 1,2 mm aprox. Su porosidad es notable y heterogénea, con tamaños de poro que oscilan entre los inferiores a 1 µm hasta tamaños máximos de 80 µm aprox. Así mismo resulta interesante para su comparación con las muestras sometidas a estrés térmico inducido.

Conclusiones parciales

Los resultados obtenidos gracias a los análisis de fluorescencia y difracción de rayos X confirman la hipótesis del alto grado de refractariedad del árido, lo que lo hace ideal para su empleo en la confección de nuevas pastas cerámicas.

Las diferentes pastas obtenidas utilizando este tipo de árido en el mundo cerámico suponen un primer paso que abre una amplia vía de investigación. Las pastas diseñadas, en las que se ha empleado este árido en porcentaje muy elevado (75% y 85% en las propiamente cerámicas, y 93,3% en la aglomerada con resina fenólica) presentan resultados bastante adecuados. Un dato muy interesante que innova con referencia a pastas cerámicas más comunes es que tras el horneado, en lugar de contraer, como es habitual, estas pastas expanden mínimamente, lo cual amplía las posibilidades de aplicación de estos materiales. Paralelamente se puede concluir que las compacidades y porosidades de las mismas son aceptables, en especial las aglomeradas con las distintas arcillas, muy por encima de las cohesionadas con cemento o sólo con agua, como puede corroborarse con los análisis mediante microscopía electrónica de barrido. En cuanto a la compacidad y cohesión de las pastas, pese a ser buena para trabajos de vaciado a partir de moldes mediante la técnica de “apretón”, es necesario incrementar el porcentaje de arcilla frente al del árido, para ganar en plasticidad y poder ser utilizada mediante modelado u otras técnicas escultóricas.

A1.2.4. EMPLEO DEL ÁRIDO PAN EN PROCESOS DE FUNDICIÓN: MOLDEO EN VERDE

Materiales y métodos

El moldeo en verde es un proceso de fundición que se remonta a los albores de la metalurgia, empleándose durante muchos siglos las llamadas “arenas naturales”, provenientes de los yacimientos formados como consecuencia de cambios superficiales en la corteza terrestre por acción de la erosión causada por las fuerzas naturales (viento, lluvia, hielo, nieve, etc.). Las arcillas y las materias orgánicas que forman parte de estos depósitos confieren a las arenas naturales las propiedades plásticas necesarias para confeccionar los moldes. Sin embargo, según Corrado (1985), el moldeo en verde empleado en el ámbito escultórico-artesanal data de alrededor del siglo XVI y se debe a Biringuccio de Siena. La técnica de moldeo en verde se afirma a lo largo del s. XVIII, sin embargo la escasez de yacimientos naturales de calidad fueron obligando a lo largo del tiempo y de la evolución tecnológica e industrial a la sustitución de las arenas naturales por las llamadas arenas sintéticas, sobre todo cuando se extendió el desarrollo del moldeo mecanizado (Sorroche, 1998).

El proceso de moldeo en verde consiste en la colada directa del metal fundido sobre un molde elaborado utilizando la arena cohesionada entre sí únicamente por un poco de agua, de modo que la arena tenga cierto grado de humedad. Se puede utilizar con todo tipo de metales y existen dos variantes principales: el moldeo manual (utilizado en fundiciones artística principalmente) y el moldeo en máquina (máquinas multifunción, máquinas multipistones y máquinas automáticas).

Para la prueba de fundición con moldeo en verde, una vez molido y tamizado el material por un cedazo de 0,6 mm, tamaño adecuado para obtener una arena con óptimas cualidades de copia, se prepararon dos modelos de poliestireno expandido y dos cajas de aglomerado con un volumen interno de aproximadamente 1200 cm^3 (figura A1.79). El recubrimiento refractario para posterior colada de bronce se preparó mezclando el árido PAN pastas cerámicas refractarias blancas comerciales (marca SiO2), en dos proporciones, una al 15% y otra al 25%. El procedimiento técnico de preparación de moldes refractarios con modelo perdido gasificable, fue el clásico (Durán et al, 1998). Dado que el proceso de moldeo en verde uti-

liza determinada cantidad de agua mezclada con la arena refractaria, el volumen de agua empleada en este caso es aproximadamente del 13%, estando enriquecida con adhesivo celulósico (carboxi metil celulosa, CMC, al 7%), para mejorar la compactación del molde refractario.

Tras la prueba de fundición, se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) las zonas de contacto entre el árido y el bronce, con el fin de determinar el comportamiento del árido ante el choque térmico.

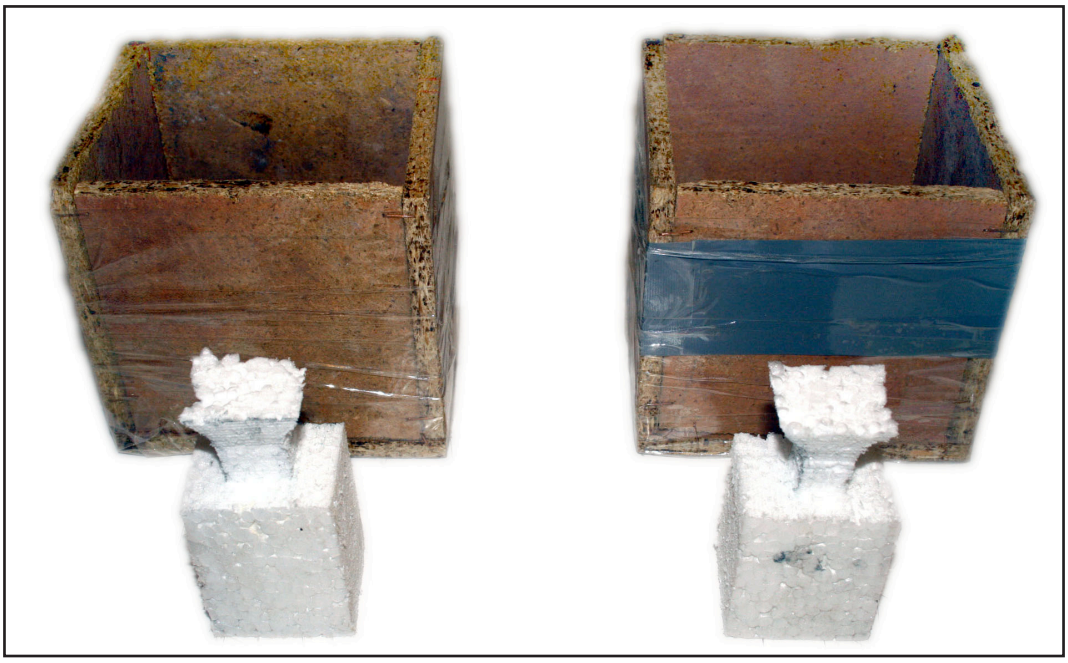


Figura A1.79. Modelos realizados en poliestireno expandido y cajas de conglomerado para la prueba de fundición.

Resultados-discusión

La curva granulométrica del árido PAN, importante para el proceso de moldeo en verde (obtenida mediante molienda, figura A1.80) indica la presencia de más de un tercio de fino-polvo, con diámetro inferior a 0,1 mm (34,2%). El resto, un 65% aproximadamente se distribuye de la siguiente manera: grano comprendido entre 0,1 y 0,2 mm (17,6%, aproximadamente); entre 0,2 y 0,3 mm (9,7%); entre 0,3 y 0,425 mm (11,2%); entre 0,425 y 0,5 m (10,8%) y entre 0,5 y 0,6 (16,4%). Estos datos permiten inferir que el material de moldeo puede generar negativos de gran calidad en relación al modelo (buena calidad en el proceso de copiado) y que debido al exceso de fino-polvo la cantidad de agua de compactación no se distribuya adecuadamente en la mezcla, por lo que se podrían presentar heterogeneidades en el molde refractario.

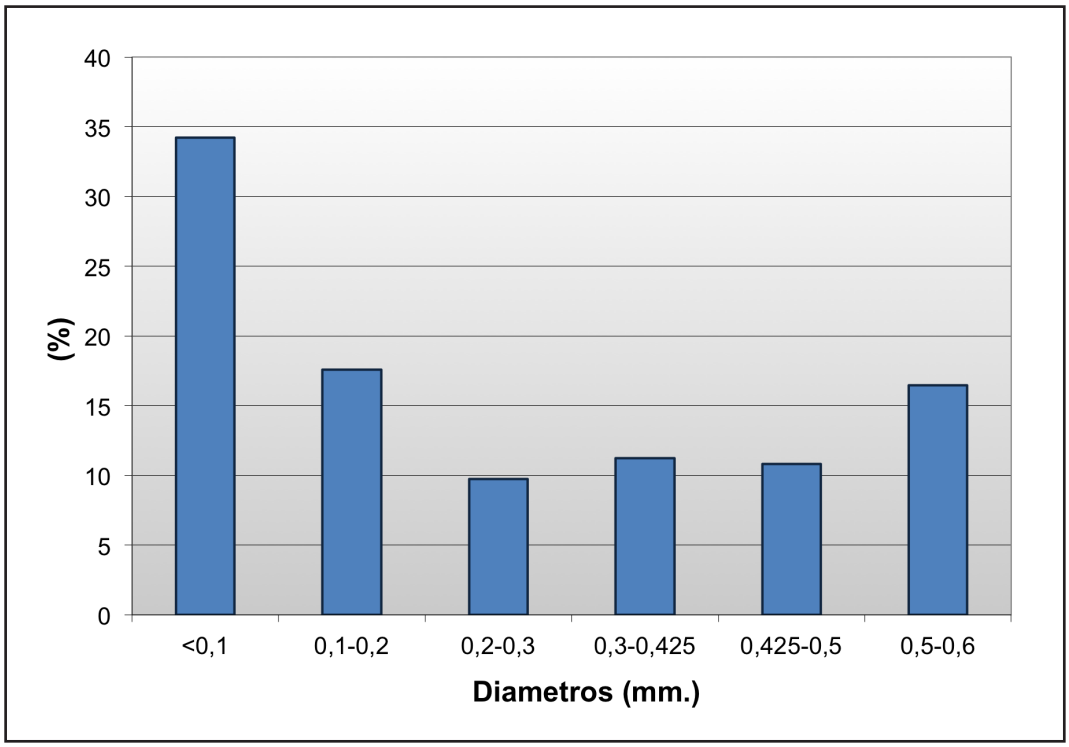


Figura A1.80. Curva granulométrica de la arena de moldeo empleada, obtenida por molienda de rocas esquistosas.

Figura A1.81. Cajas de contención para el árido, tras la colada del bronce.

Las pruebas de estrés térmico de las probetas cerámicas indican que todas las mezclas soportaron el proceso de horneado a 1000ºC sin fusión, lo que inducía a pensar en buen comportamiento refractario como arena de fundición en procesos de moldeo en verde.

Los ensayos de fundición con las dos mezclas de árido con arcilla refractaria blanca (al 25% y al 15%) indican una óptima resistencia mecánica inicial. No se produjeron resquebrajaduras, tras la colada del bronce, si bien conviene aclarar que se usaron sistemas físicos de contención para minimizar la presión del metal fundido (en definitiva cajas de aglomerado, figura A1.81).

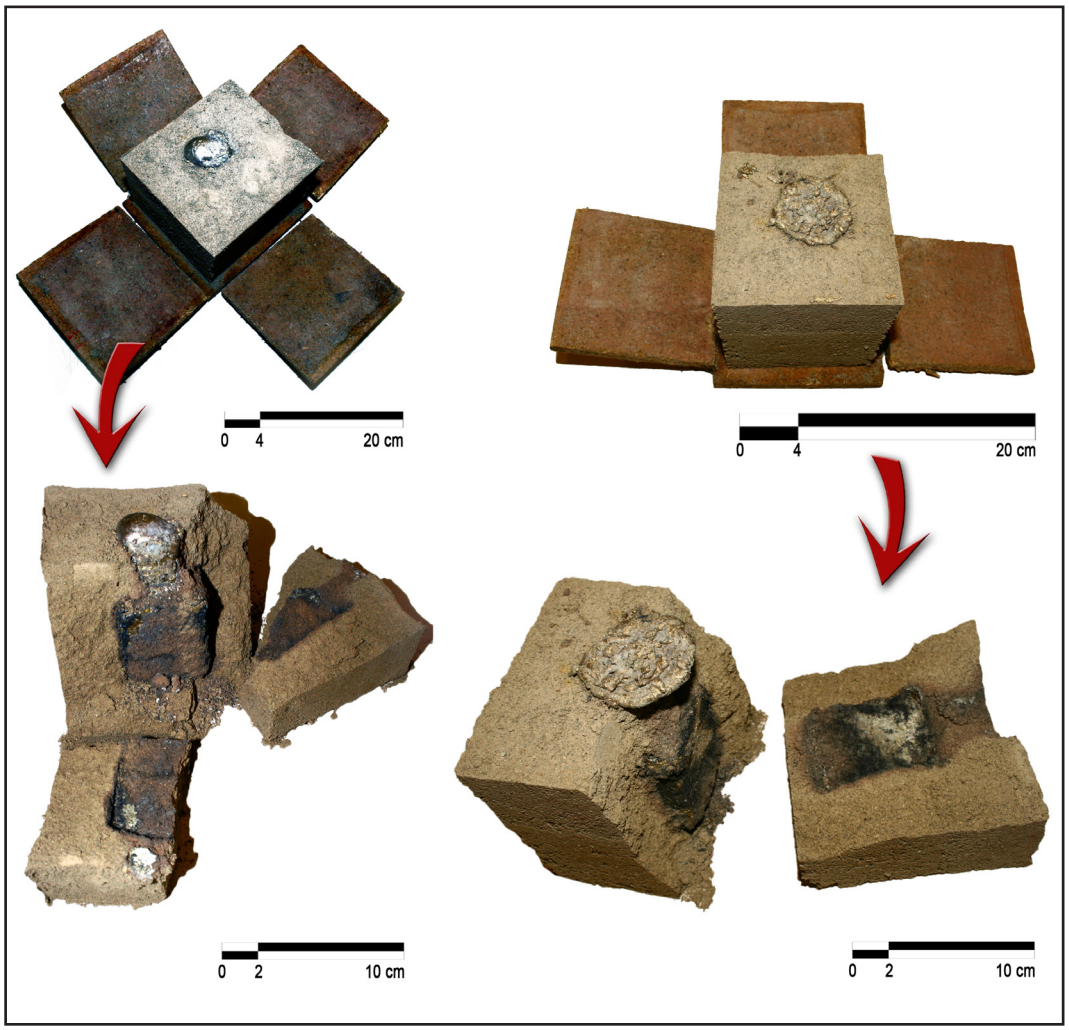


Figura A1.82. Proceso de apertura de los moldes tras el proceso de fundición (mezcla al 15% de arcilla refractaria a izquierda y mezcla al 25% a derecha).

Tras la retirada del molde refractario (figura A1.82) se aprecian varios efectos (figura A1.83): el vaciado obtenido es muy aceptable, mostrando una buena calidad de copia. Por el contrario existen ciertos defectos texturales tales como burbujas, ligeros abultamientos y aristas en zonas

críticas de confluencia de metal fundido. Todo ello puede estar motivado, seguramente por la excesiva humedad (12%) del recubrimiento refractario, potenciada por la presencia de adhesivo celulósico. Ello quedó constatado durante el proceso de colado del metal, observándose un mayor burbujeo en la muestra-mezcla con un 25% de arcilla refractaria, frente a la aglomerada al 15%. Se puede inferir que la mayor capacidad y necesidad de retener agua en una mezcla más rica en arcillas provoca un mayor efecto negativo cuando interacciona metal y agua (Hernández, 2002). Paralelamente la probable menor permeabilidad al vapor de agua de la mezcla con más arcilla ha impedido una peor disipación de la humedad a través de la estructura porosa de la misma.

Figura A1.83. Vaciados tras limpieza de restos de arena (mezcla al 15% de arcilla refractaria a izquierda y mezcla al 25% a derecha) donde se aprecia la calidad de la copia, cuyos pequeños defectos son debidos no a la calidad del árido sino al exceso de humedad empleado.

Los moldes confeccionados con esta arena recuperada son perfectamente válidos, aunque el proceso de aglutinado debe ser modificado en la proporción de agua. Destaca la aparición de restos de combustión con zonas excesivamente ennegrecidas en la interfase metal-recubrimiento (fi-

guras A1.84 y A1.85), motivadas por un exceso de adhesivo celulósico o por deficitaria combustión del modelo gasificable, así como una progresiva pigmentación rojizo-amarillenta desde el interior del molde hacia el exterior, efecto que se deriva de la composición química de la roca de partida (presencia de hierro).

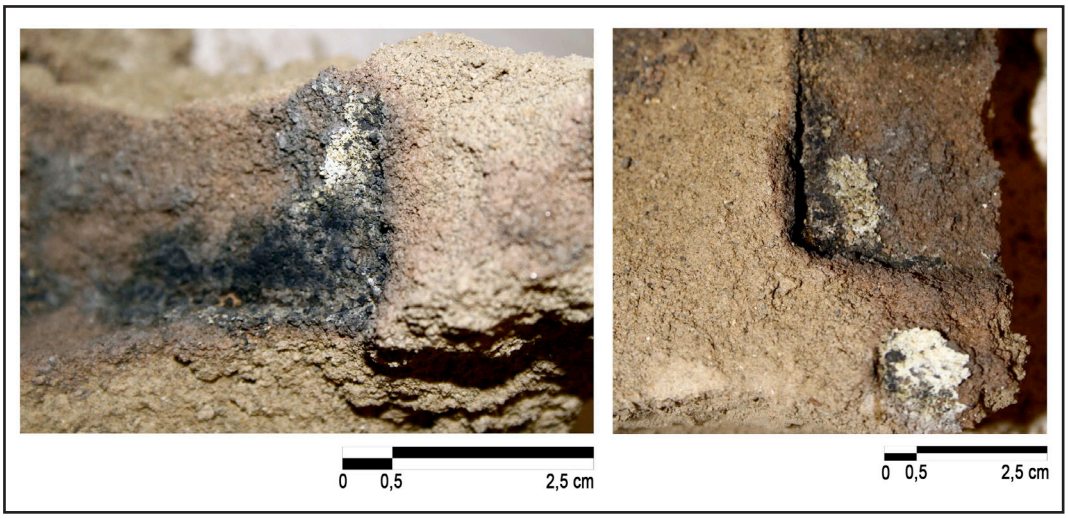


Figura A1.84. Detalle de la zona de contacto bronce-árido de la mezcla al 15%, donde pueden apreciarse las zonas ennegrecidas y la progresiva pigmentación rojizo-amarillenta.

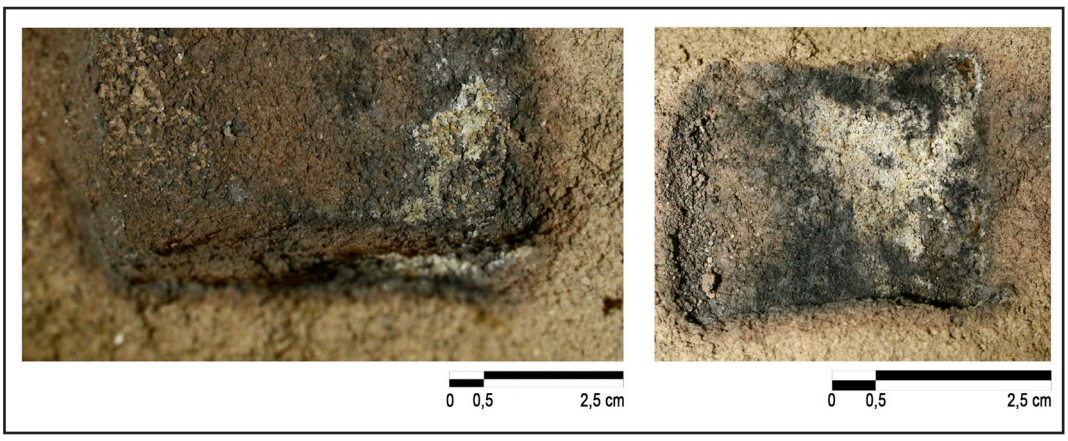


Figura A1.85. Detalle de la zona de contacto bronce-árido de la mezcla al 25%, donde pueden apreciarse las zonas ennegrecidas y la progresiva pigmentación rojizo-amarillenta.

Paralelamente los análisis mediante microscopía electrónica de barrido han sido fundamentales para confirmar algunas hipótesis que se habían planteado analizando los resultados tras el ensayo de fundición.

- COMPUESTO REFRACTARIO AL 15%: Árido Pan 85%, Pasta refractaria blanca 15%; + 12% aprox. H_2O (con 3% Carboxi Metil Celulosa).

En la figura A1.86, plano general de la muestra de la zona de contacto del árido con el bronce fundido, tomada a 20x, encontramos una masa vítrea o plástica continua que engloba algunos granos. En esta masa, adherida a algunos granos, no se observa ningún tipo de porosidad.

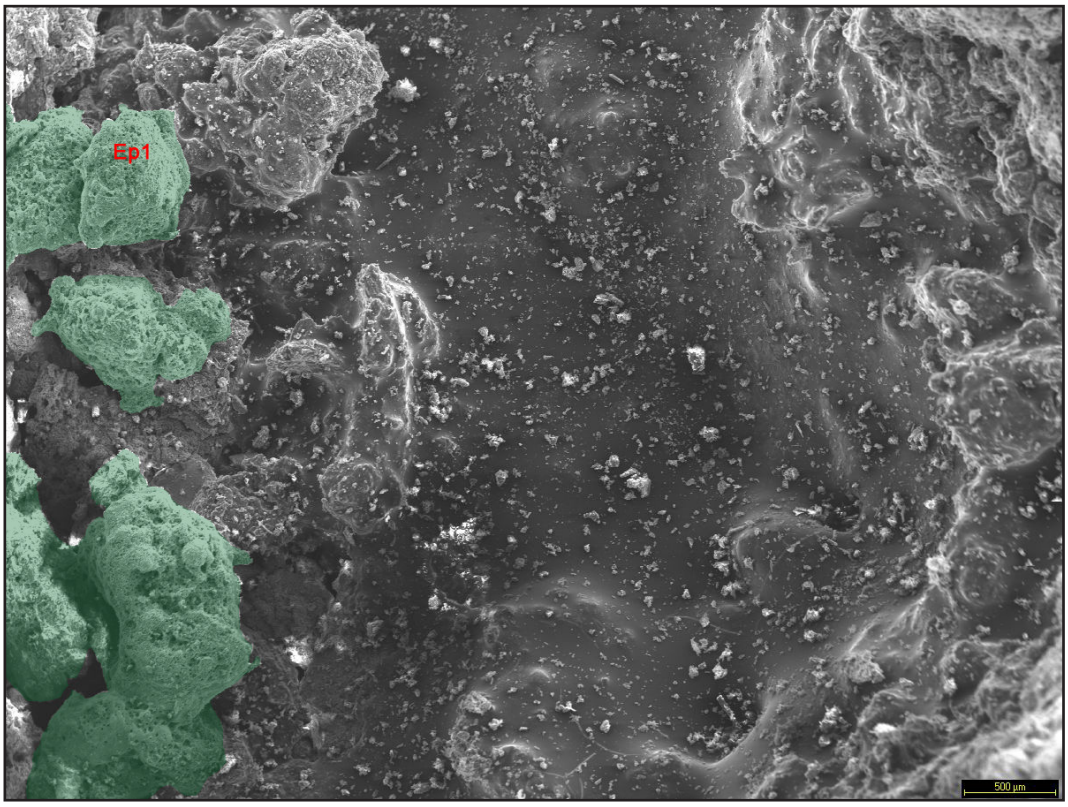


Figura A1.86. Imagen de SEM a 20x del compuesto refractario al 15%, donde se aprecia una matriz plástica con algunas posibles escorias restos de la fundición (coloreado en verde).

El análisis del espectro 1 de las figuras A1.86 y A1.87 (misma zona de muestra a diferentes aumentos), como puede comprobarse en el gráfico de la figura A1.88, revela una destacada presencia de cinc y cobre, pudiendo ser una escoria resto de la fundición (coloreado en verde). En la figura A1.87, a 800x, se puede apreciar con más detalle la morfología bastante porosa e irregular la probable escoria de la fundición, junto con otros granos, posiblemente pequeñas lascas de arcilla. El tamaño de poro (coloreado en azul oscuro) de esta escoria oscila entre 1 y 10 µm.

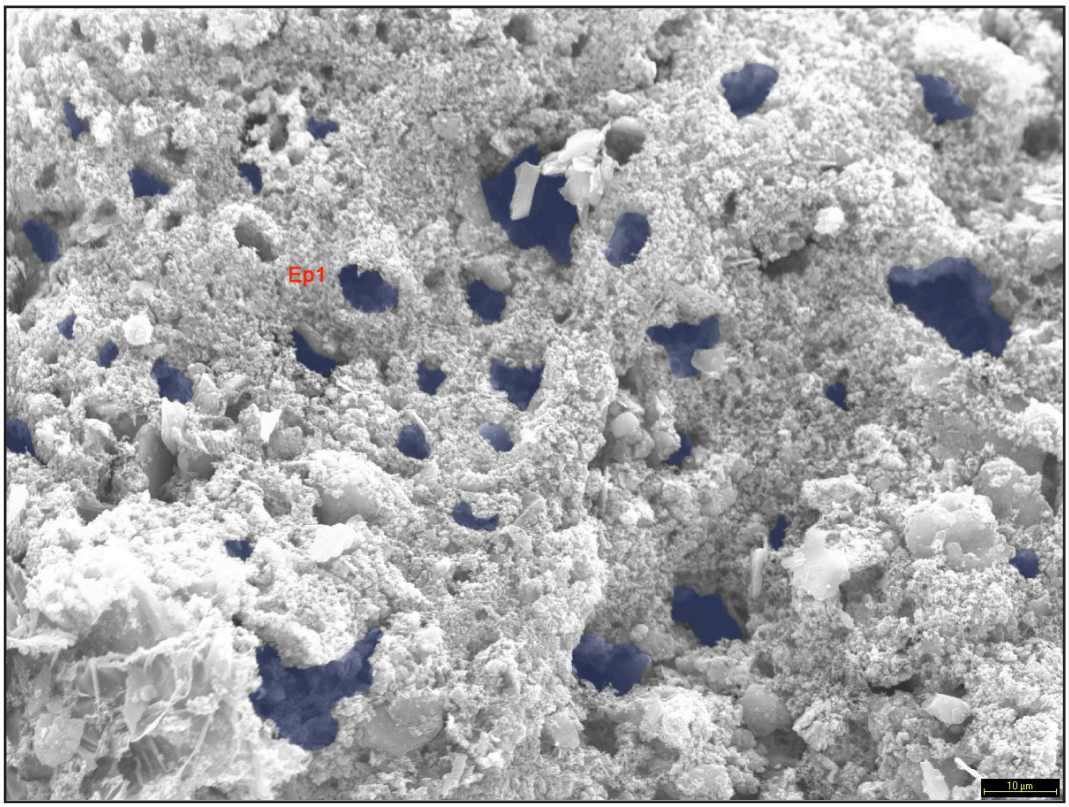


Figura A1.87. Imagen de SEM a 800x del compuesto refractario al 15%, donde se aprecia la abundante porosidad (coloreados en azul oscuro, tamaños de poro entre 1 y 10 µm).

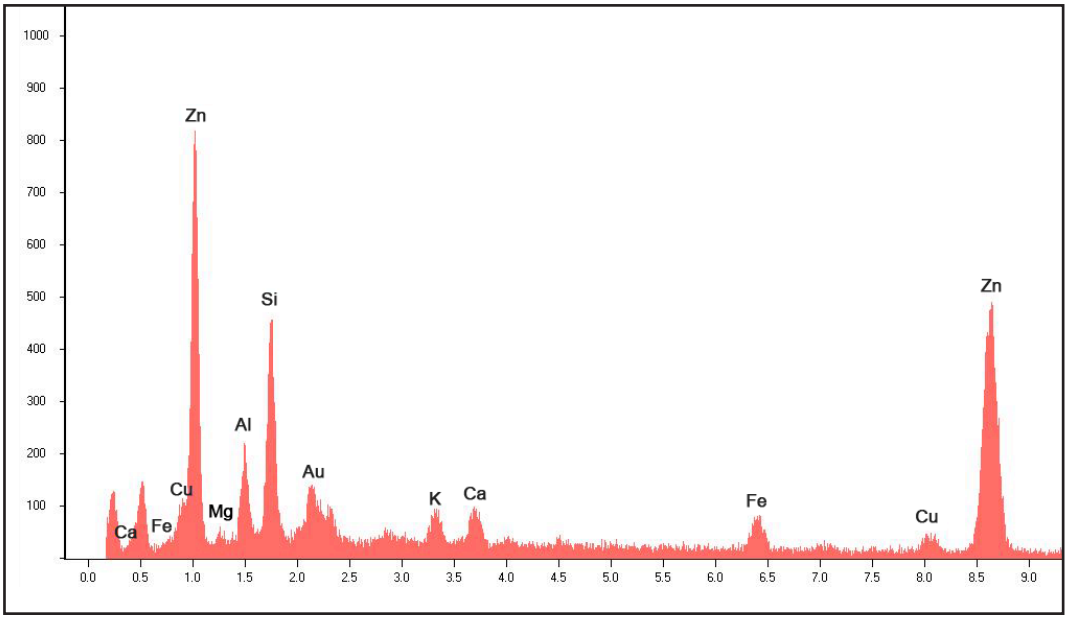


Figura A1.88. Gráfico del análisis del espectro 1 de las figuras A1.86 y A1.87, correspondiente a una posible escoria de fundición (por la elevada presencia de cinc y cobre), con la presencia así mismo de los elementos componentes del árido PAN.

El aspecto resinoso o plástico de la muestra se puede observar con más precisión en la figura A1.89, tomada a 600x, donde la masa uniforme engloba y recubre algunos granos. El análisis del espectro 2 (figura A1.90)

confirma, señalando la ingente presencia de carbono, que esta masa vítrea es probablemente material orgánico. Seguramente se trata del resto del poliestireno expandido del modelo utilizado en la fundición, verificando que, si bien la mayor parte del poliestireno se volatiliza al verter el bronce en el molde, queda un mínimo resto.

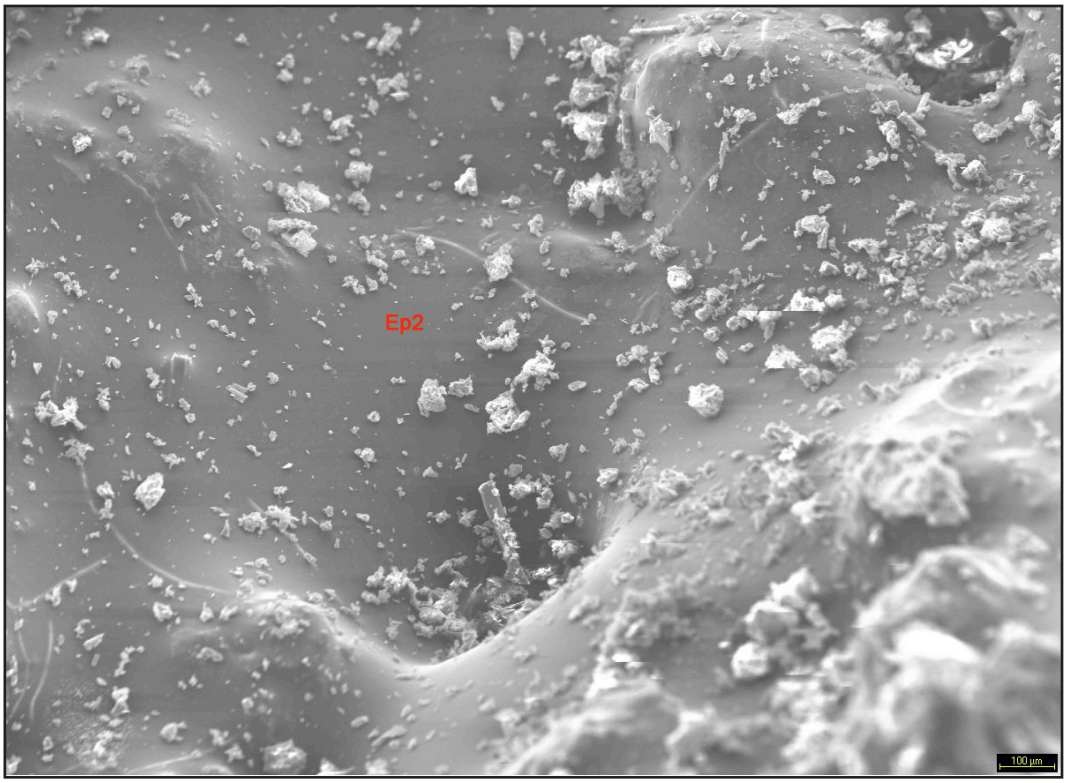


Figura A1.89. Imagen de SEM a 600x del compuesto refractario al 15%, donde se aprecia la matriz con aspecto plástico pudiendo ser el resto de poliestireno expandido del modelo empleado.

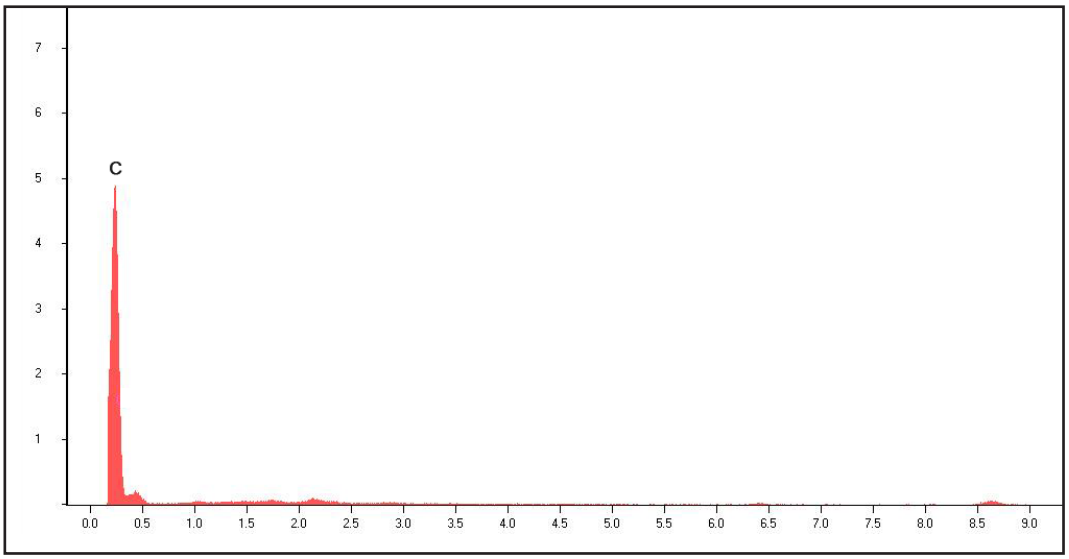


Figura A1.90. Gráfico del análisis del espectro 2 de la figura A1.89 con la casi exclusiva presencia de carbono, lo que induce a pensar que se trata de una película formada por el resto de poliestireno expandido utilizado como modelo.

En la figura A1.89, tomada a 80x, observamos cómo la masa plástica de poliestireno expandido engloba y recubre algunos granos. El grano recubierto por la matriz plástica (gráfico de la figura A1.92, zona en verde de la figura A1.91) posee algo de latón y cinc, lo que inclina a pensar en un posible resto de la fundición.

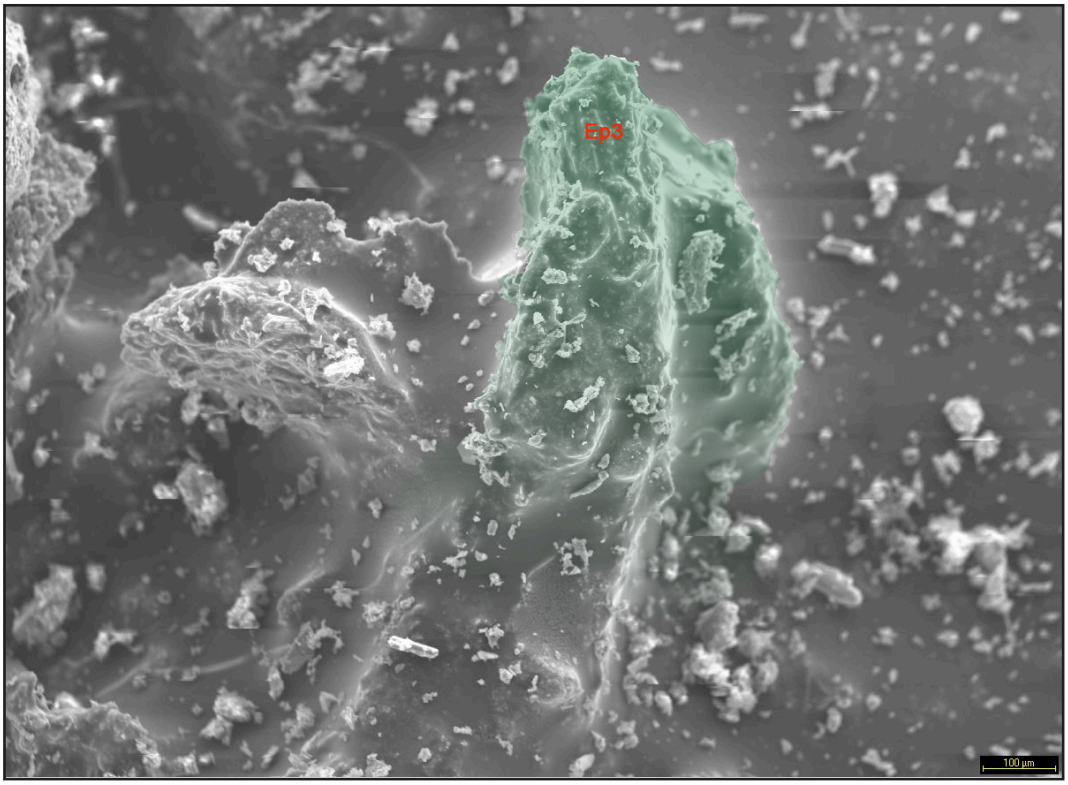


Figura A1.91. Imagen de SEM a 80x del compuesto refractario al 15%, donde se aprecia un grano de posible escoria de fundición englobado por la matriz plástica formada por los restos del poliestireno expandido.

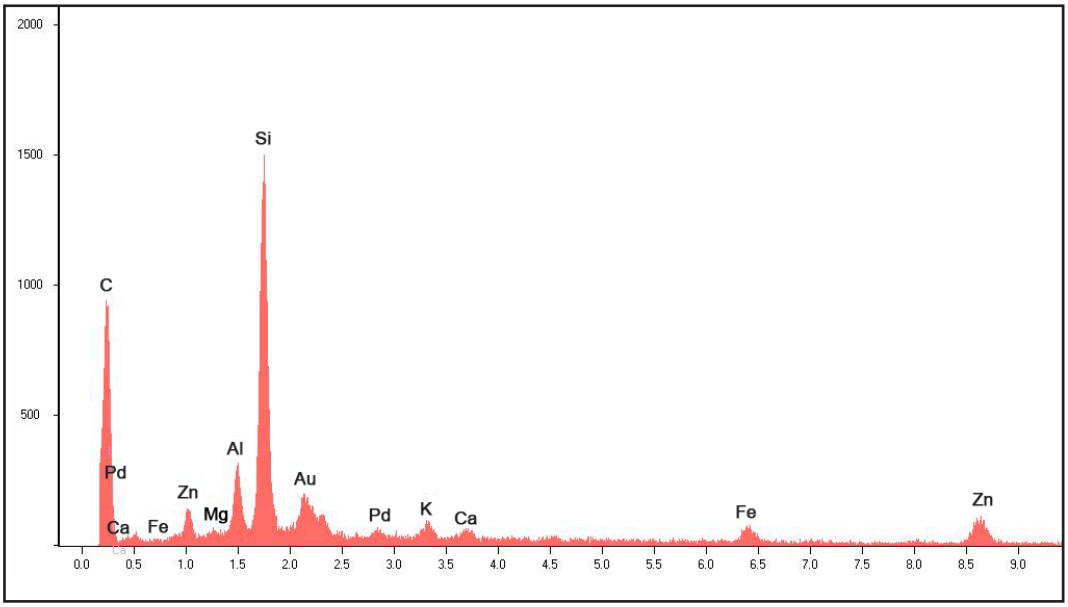


Figura A1.92. Gráfico del análisis del espectro 3 de la figura A1.91 que responde a un resto de posible escoria de fundición.

- COMPUESTO REFRACTARIO AL 25%: Árido Pan 75%, Pasta refractaria blanca 25%; + 12% aprox. H2O (con CMC).

En este compuesto hemos analizado tanto la zona de contacto del árido con el bronce fundido como la zona de difusión térmica próxima a la zona de contacto. En primer lugar analizaremos la zona de contacto.

En la figura A1.93, plano general de la muestra, realizada a 20x, se observa una compactación aceptable de granos de diversa granulometría con tamaños de poro comprendidos entre los 0,25 y 1 mm aprox. A pesar de la heterogeneidad del tamaño de grano, al estar hablando de tamaños muy pequeños, realmente no influye de manera negativa en la calidad de la copia. La compactación se produce por apelmazamiento entre granos, algunos de los cuales quedan englobados por una matriz. Destaca su buena porosidad con tamaños que oscilan aproximadamente entre las 10 y las 80 µm. Una porosidad adecuada es fundamental para permitir la adecuada salida de gases, pero sin provocar la pérdida de material fundido.

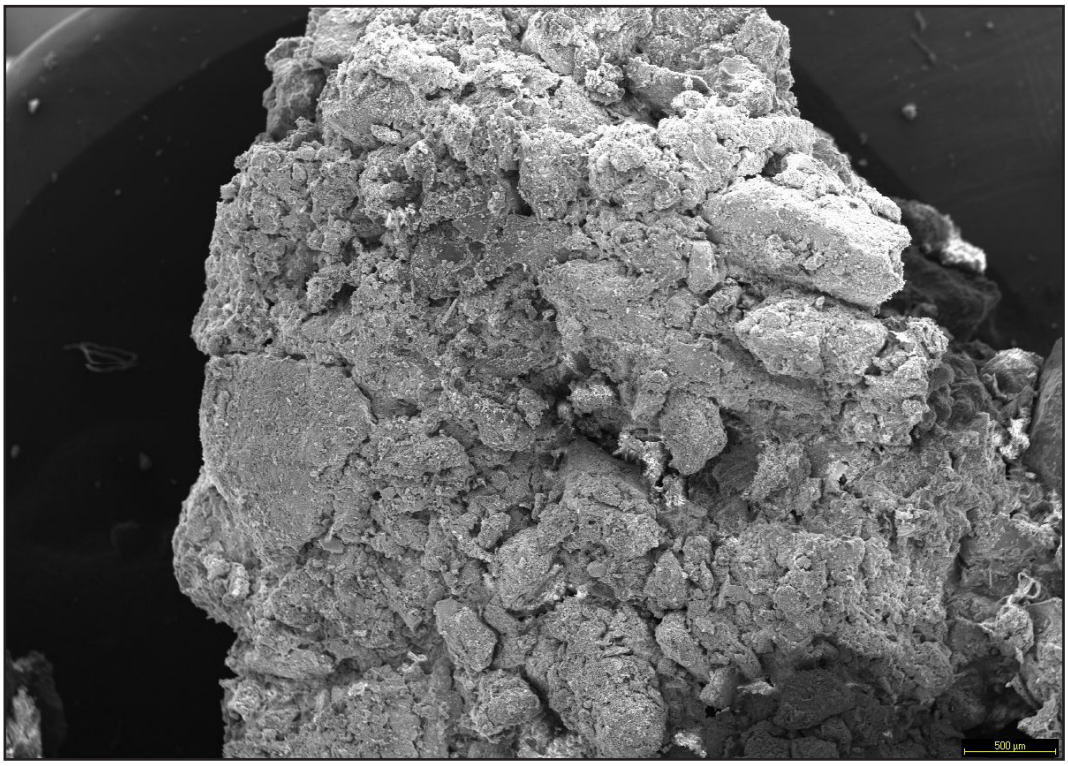


Figura A1.93. Imagen de SEM a 20x de la zona de contacto bronce-árido del compuesto refractario al 25%. Plano general de la muestra donde se aprecia su diversa granulometría y su buena porosidad.

En la figura A1.94, imagen tomada a 600x se puede observar un tapizado que engloba formaciones minerales y arcillosas. En el análisis del espectro 1 (figura A1.95, formación coloreada en verde en figura A1.94) destaca la elevada presencia de cinc y azufre, que puede ser debido al

posible contenido de metales pesados del árido, si bien lo más probable es que se deba al contacto directo del árido con el metal de fundición, lo que deja restos de escorias del latón/bronce de fundición. El análisis del espectro 3, correspondiente al tapizado granulado de la muestra, con un gráfico análogo al del espectro 1 (figura A1.95), revela la presencia destacada de cinc y azufre en casi todo el granulado del tapizado de la muestra. También, en menor porcentaje, aparecen los elementos típicos del árido PAN.

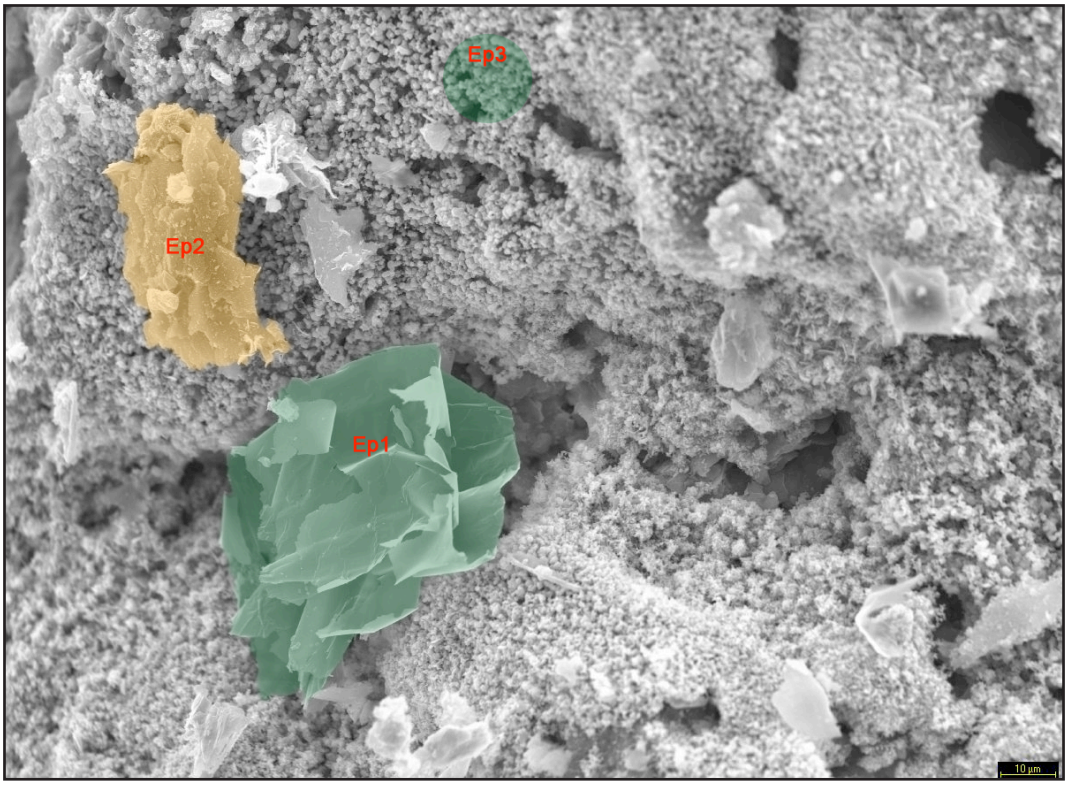


Figura A1.94. Imagen de SEM a 600x de la zona de contacto bronce-árido del compuesto refractario al 25%, zona con elevada presencia de cinc y azufre, tanto en el tapizado general y otras formaciones (en verde) como en composiciones arcillosas (en naranja), provocado por el contacto bronce-árido.

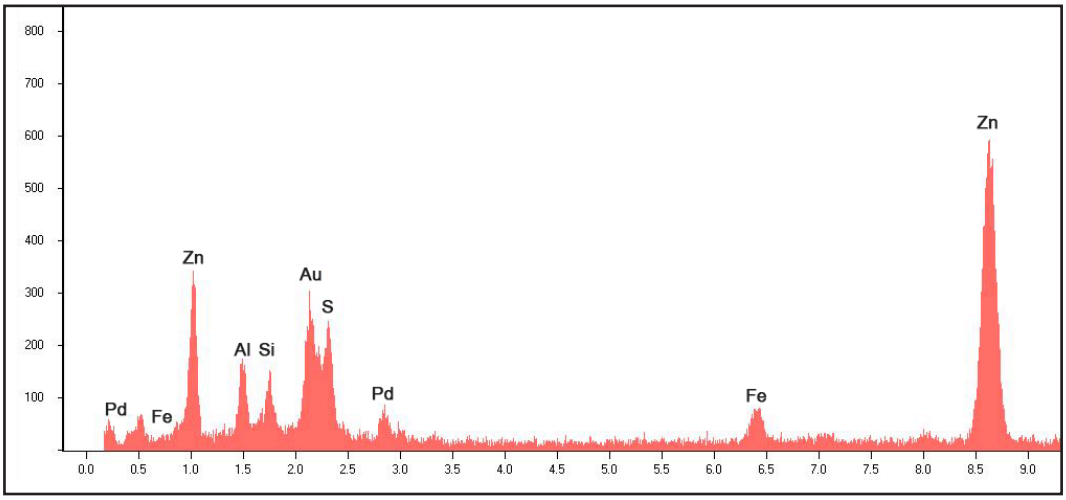


Figura A1.95. Gráfico del análisis del espectro 1 de la figura A1.94 que responde a un resto de posible escoria de fundición.

El análisis del espectro 2 (figura A1.96, zona coloreada en naranja en figura A1.94) revela una composición típicamente arcillosa aunque con presencia de cinc que evidencia lo anterior.

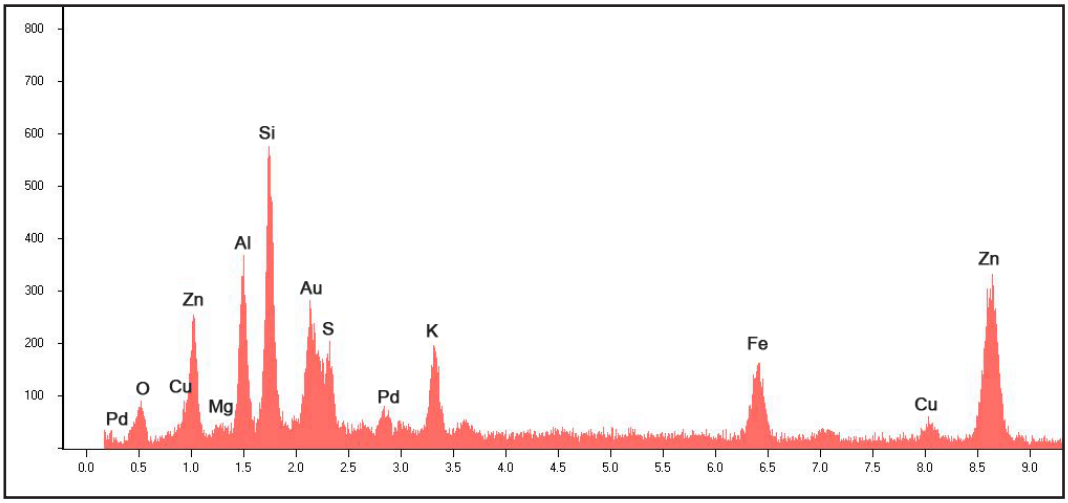


Figura A1.96. Gráfico del análisis del espectro 2 de la figura A1.94 que responde a una composición típicamente arcillosa pero con presencia de cinc y cobre por los restos de escorias del contacto bronce-árido.

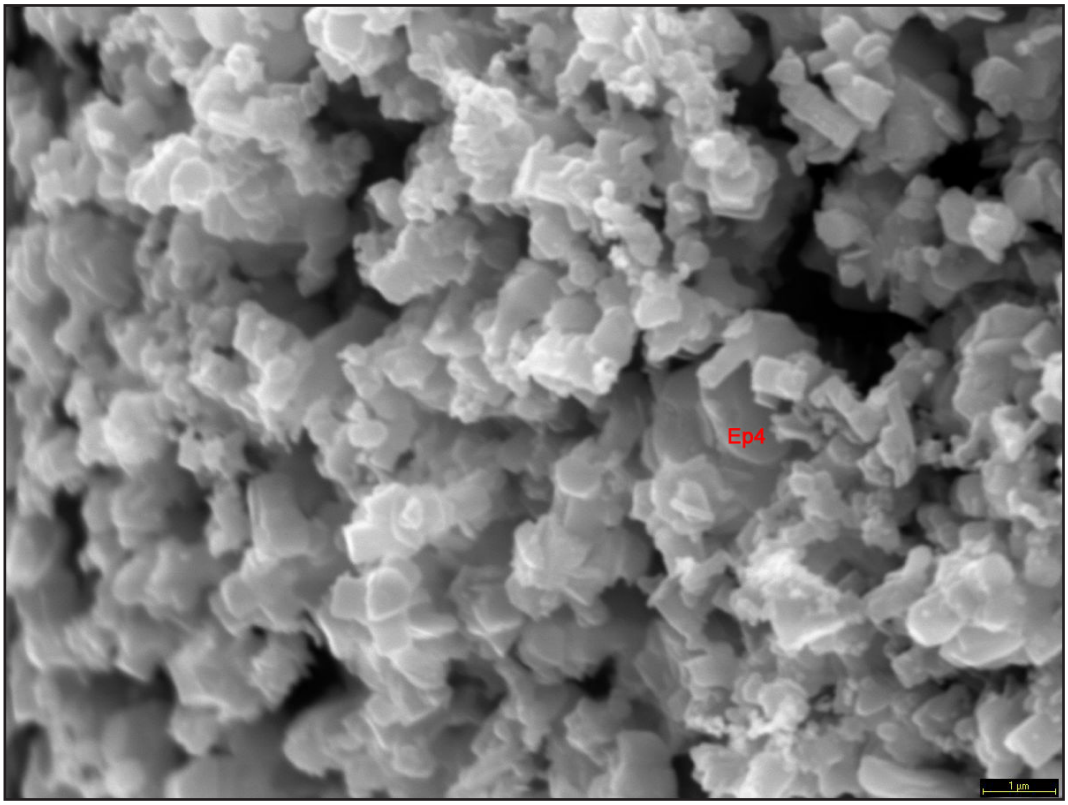


Figura A1.97. Imagen de SEM a 8000x de la zona de contacto bronce-árido del compuesto refractario al 25%, granulado con presencia de azufre, sodio y titanio donde se puede apreciar la microporosidad.

A mayor nivel de aumentos (8000x, figura A1.97) observamos la presencia de microporosidad en el tapiz granulado (con tamaños incluso inferiores a 1 µm).

El análisis del espectro 4 (figura A1.98) destaca la presencia de azufre, cinc, sodio y titanio. El sodio puede proceder de la paragonita o la albita, minerales que se encuentran en el árido molido, y el titanio puede proceder de la arcilla refractaria blanca empleada.

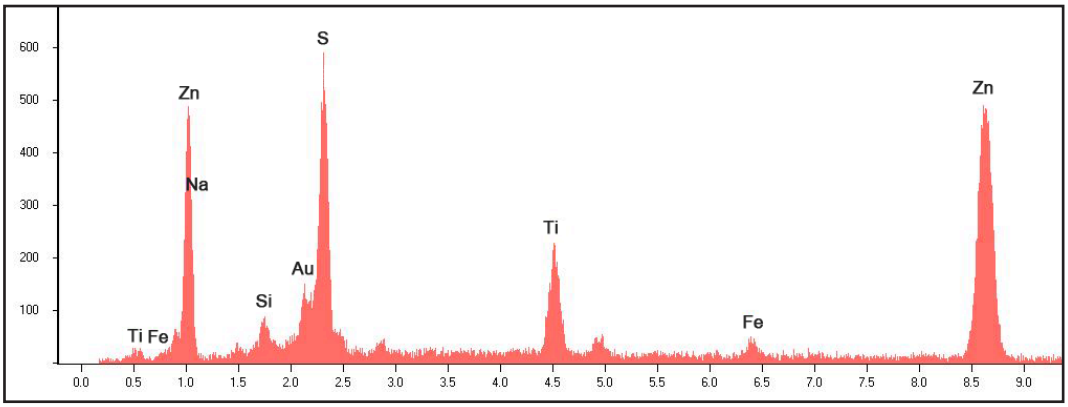


Figura A1.98. Gráfico del análisis del espectro 4 de la figura A1.97 con elevada presencia de azufre y cinc (de la zona de contacto bronce-árido), titanio (posiblemente de la arcilla refractaria empleada) y sodio (posiblemente provenientes de la paragonita o la albita, minerales que contiene el árido).

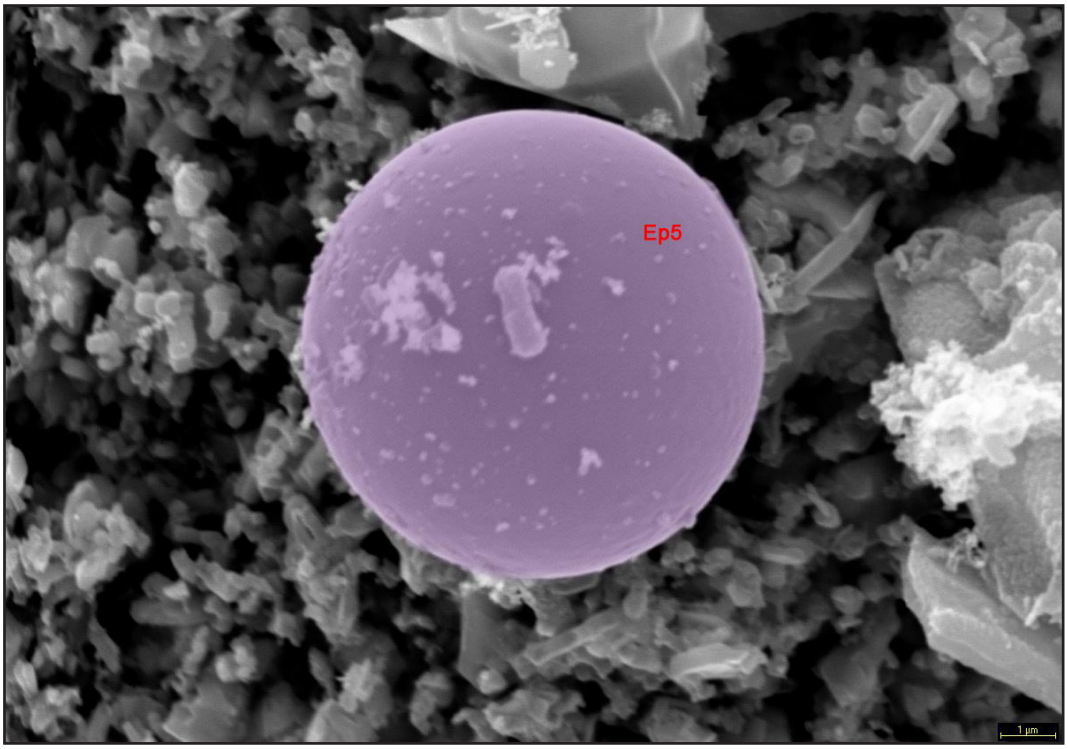


Figura A1.99. Imagen de SEM a 6000x de la zona de contacto bronce-árido del compuesto refractario al 25%, esfera posiblemente formada durante la combustión de material orgánico.

En la figura A1.99, tomada a 6000x, encontramos una esfera (coloreado en violeta) con pequeños agregados del compuesto. El análisis de la misma (espectro 5, figura A1.100) revela gran presencia de carbono, con algo de azufre y sodio. Es una esfera posiblemente formada en la combustión de material orgánico.

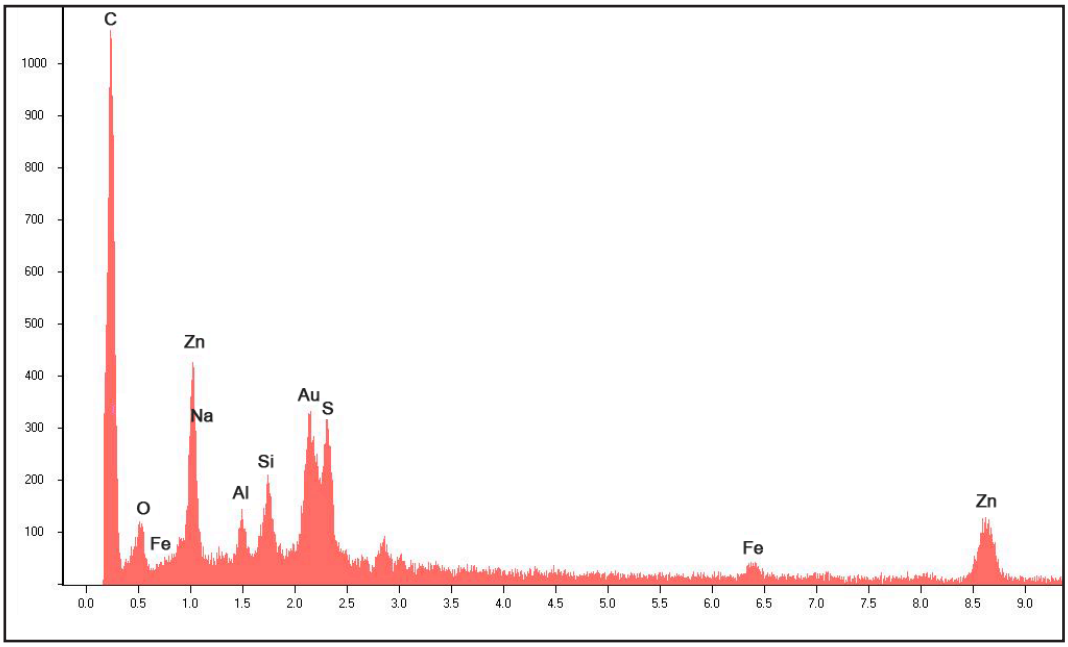


Figura A1.100. Gráfico del análisis del espectro 5 de la figura A1.99 correspondiente a una esfera formada posiblemente por la combustión de material orgánico.

En la figura A1.101, realizada a 6000x, podemos observar una placa de arcilla (coloreado en naranja) parcialmente cubierta por el tapizado general del compuesto propio de la zona de contacto con el metal fundido.

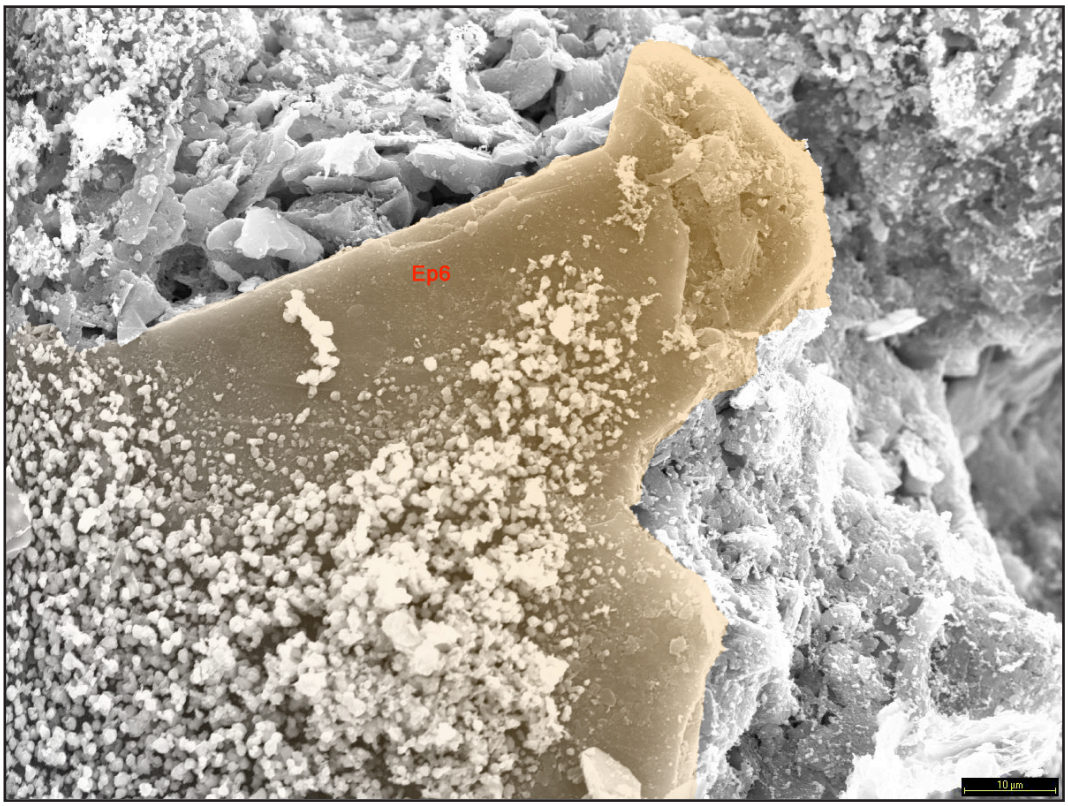


Figura A1.101. Imagen de SEM a 6000x de la zona de contacto bronce-árido del compuesto refractario al 25%, una placa de arcilla parcialmente cubierta por el tapizado propio de la zona de contacto bronce-árido.

A continuación analizamos la zona de difusión térmica próxima a la zona de contacto. El análisis de esta zona es fundamental para comprobar que no ha habido pérdidas de bronce y que la arena es óptima para este empleo en fundición mediante moldeo en verde.

En la figura A1.102, plano general de la muestra realizado a 20x, observamos una compactación de granos de diversa granulometría con tamaños medios entre 0,5 y 1,5 mm. La compactación es aceptable, de contacto discreto por apelmazamiento entre grano y grano, y la porosidad muy buena. Se distingue una matriz que engloba algunos granos.

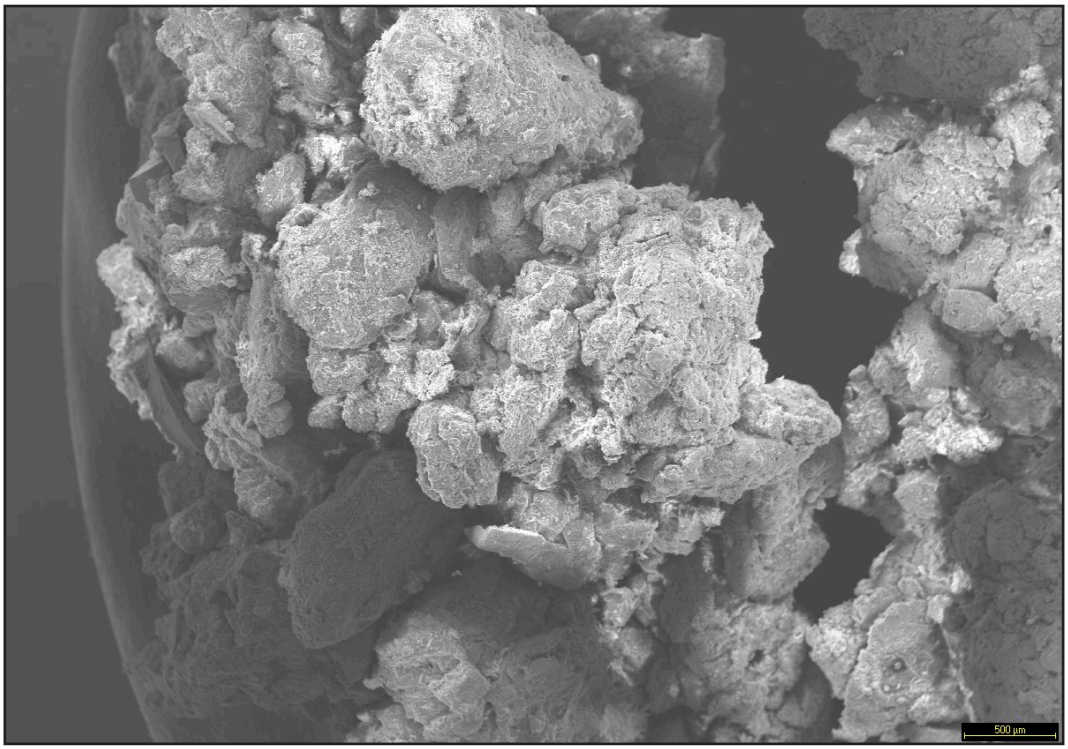


Figura A1.102. Imagen de SEM a 20x de la zona de difusión térmica del compuesto refractario al 25%, una placa de arcilla parcialmente cubierta por el tapizado propio de la zona próxima a la zona de contacto bronce-árido.

En la figura A1.103 imagen tomada a 200x, se observan cuarzos y láminas de arcillas correspondientes a la matriz. Se observa microporosidad con tamaños de poro que oscilan entre 10 µm, 5 µm, 2 µm, y 1 µm. Se aprecia grumosidad en la matriz.

En la figura A1.104, imagen tomada a 600x, se observa la presencia de cuarzo (espectro 1, coloreado en azul), placas de arcilla (espectros 2 y 3, en naranja) y restos de CMC (carboxi metil celulosa, en amarillo). Es una visión de conglomerado entre el material refractario (roca molida) y el aglomerante (arcilla). Destacar nuevamente la gran porosidad (poros menores de 10 µm). La morfología de las arcillas es muy neta. No se ha producido ninguna fusión total ni parcial por la acción del calor del bronce durante la colada.

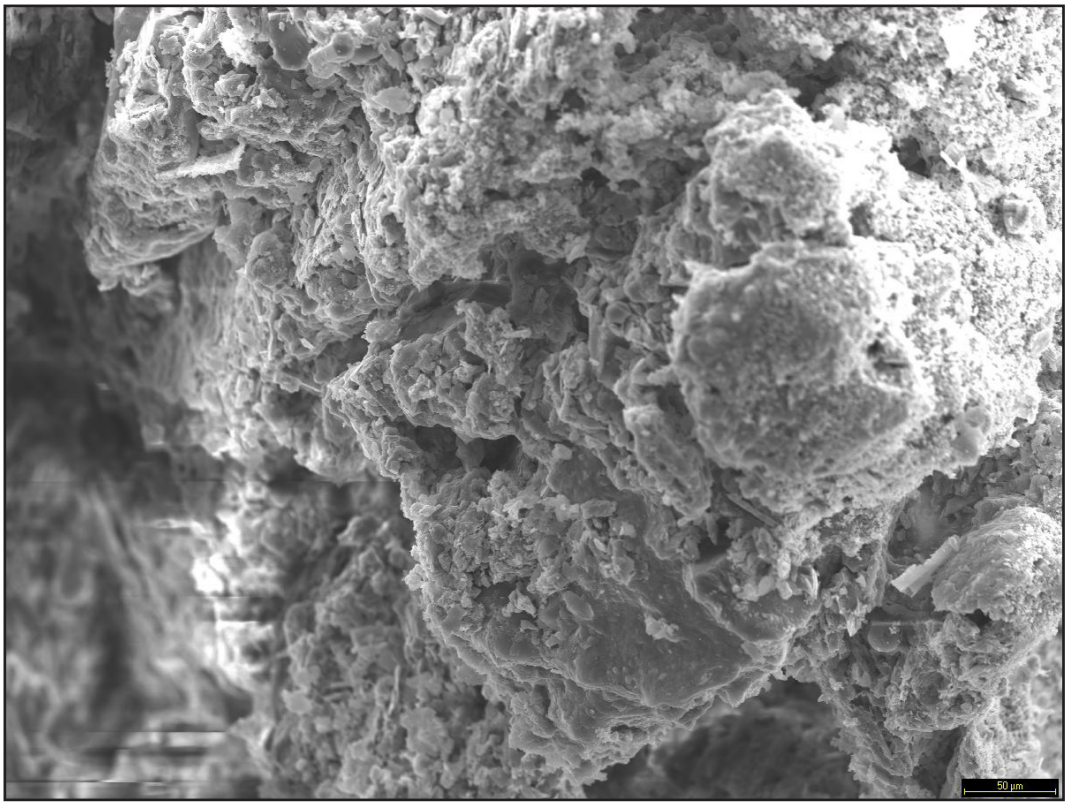


Figura A1.103. Imagen de SEM a 200x de la zona de difusión térmica del compuesto refractario al 25% donde se aprecia la microporosidad con tamaños de poro comprendidos entre 1 y 10 µm.

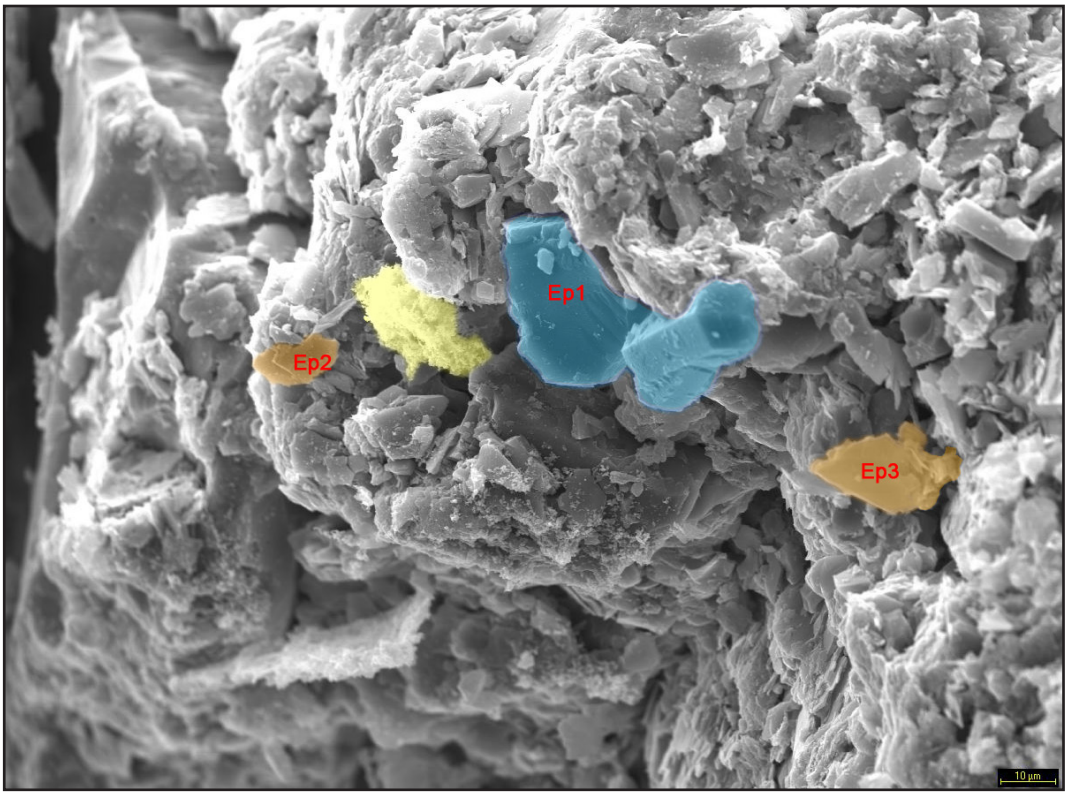


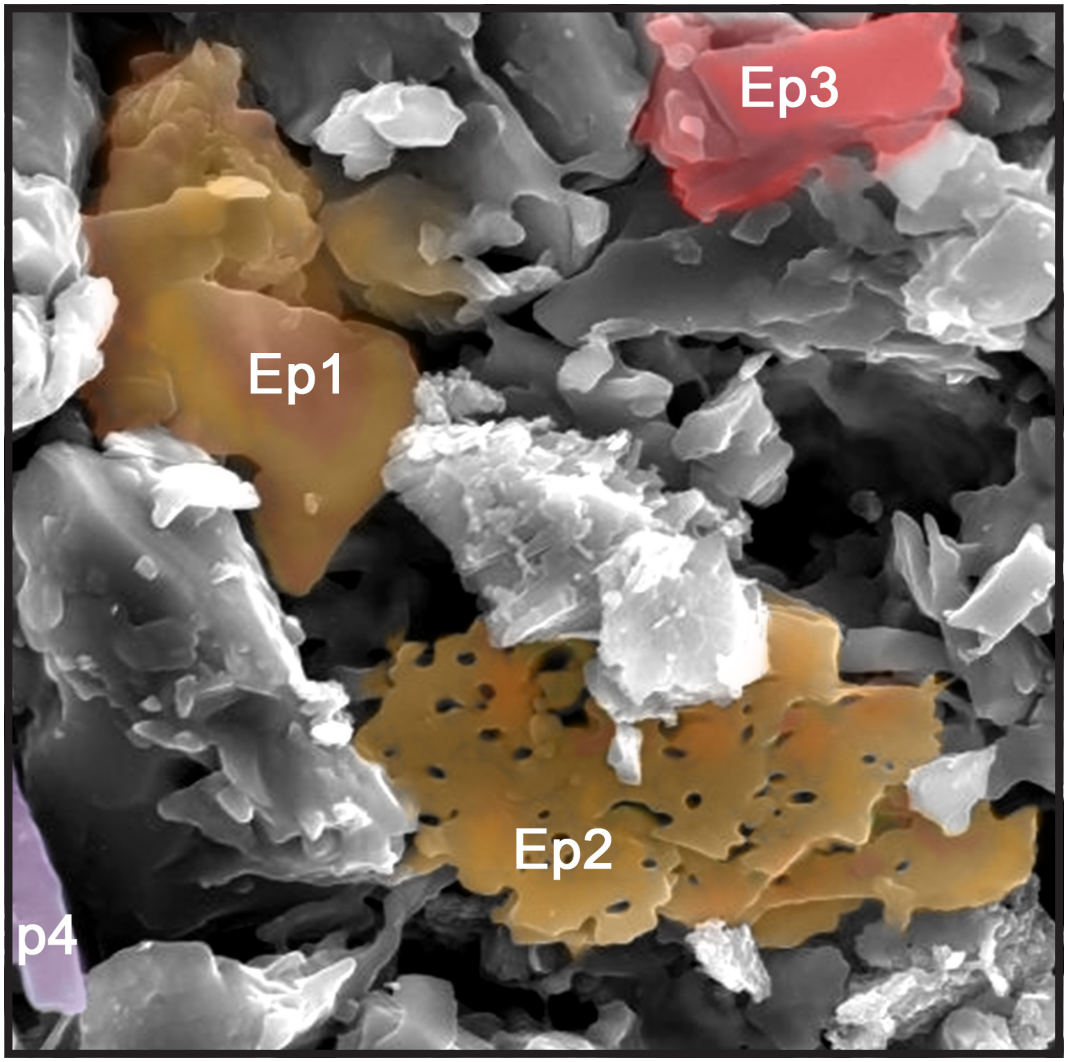
Figura A1.104. Imagen de SEM a 600x de la zona de difusión térmica del compuesto refractario al 25%, donde se observa la presencia de cuarzo (en azul), placas de arcilla (en naranja) y restos de CMC (en amarillo).

A modo de conclusión parcial podemos destacar el buen comportamiento de este árido en lo que se refiere a su función de contenedor del metal fundido, al no encontrar en esta zona de difusión térmica contigua a la zona de contacto restos de azufre, cinc y otros elementos propios de la interfase metal fundido-árido, y que sólo se han encontrado en los análisis de dicha zona de contacto. Esto confirma su buena porosidad, suficiente para la posible expulsión de gases residuales, pero con un tamaño de poro que no permite la pérdida de metal fundido.

Conclusiones parciales

La viabilidad del árido en procesos de fundición a la arena, en concreto mediante la técnica de moldeo en verde, es alta, permitiendo un reciclado de los residuos de roca y favoreciendo la industria de fundición existente en la región de Beira Interior. Se puede determinar, gracias a los análisis de microscopía, la óptima compacidad del material para este proceso, pues en ambas proporciones encontramos restos de cinc y azufre exclusivamente en la zona de contacto bronce-árido, sin haber presencia de restos de fundición en las zonas de difusión térmica inmediatamente contiguas a la zona de contacto. Esto supone que la calidad de la copia es óptima, ya que la porosidad del material es suficiente para la expulsión de gases residuales pero el bronce queda contenido perfectamente en el molde, el cual no ha sufrido ningún tipo de resquebrajaduras o pérdida. Se propone, no obstante, mejorar el proceso técnico, continuando con ensayos y estudios sobre este tipo de arena, utilizando una menor cantidad de agua para su moldeo, así como realizando pruebas de ensayo utilizando el árido con menores proporciones de arcilla o incluso solo.

Así mismo, gracias a los análisis de microscopía se ha podido probar que, en los procesos de fundición con modelos gasificables a base de poliestireno expandido, si bien la gran mayoría de este material se volatiliza con el calor que irradia la colada de metal fundido, queda una mínima porción residual en la cara de copia del molde de arena.



Anexo 2

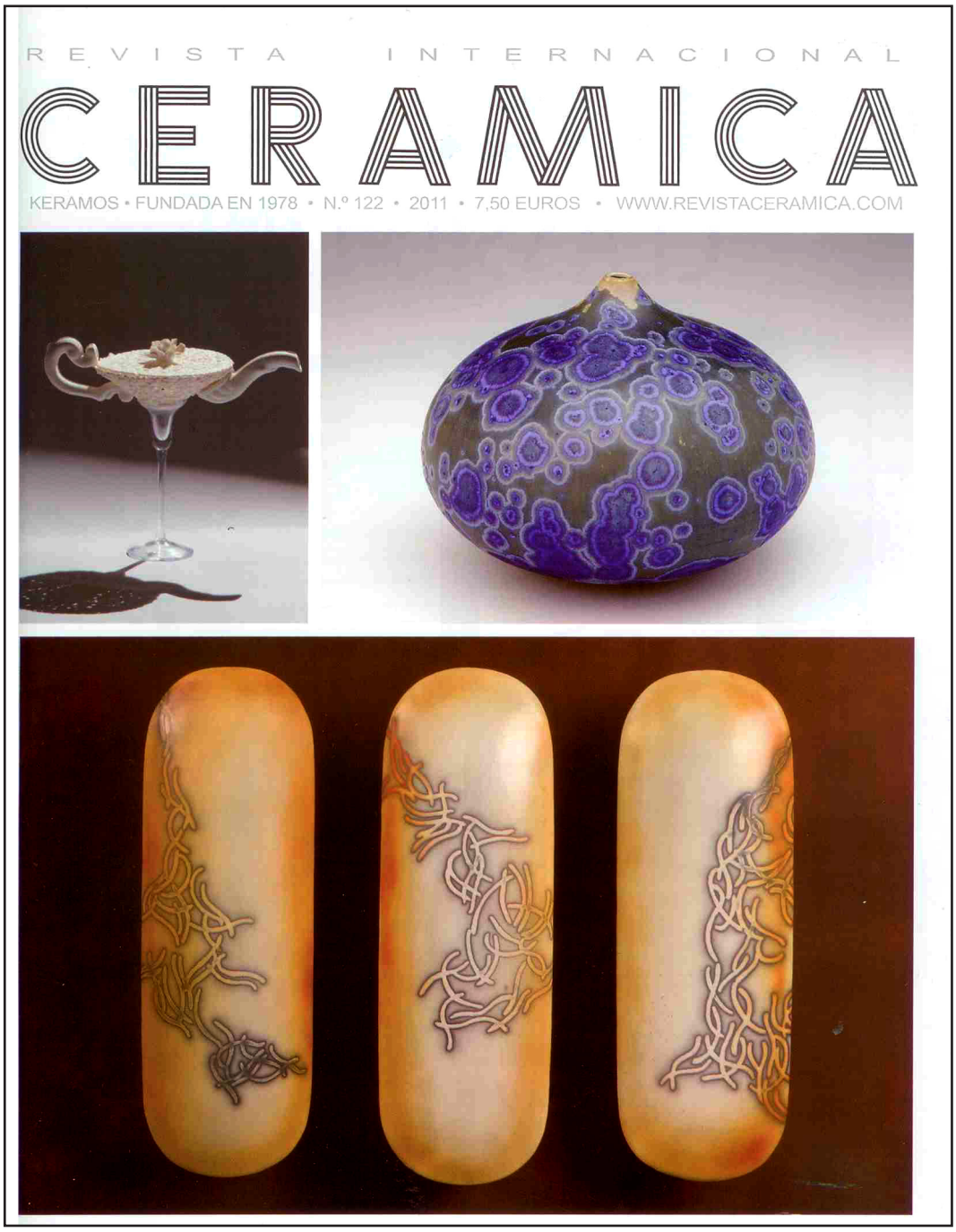
PUBLICACIONES

Anexo 2
PUBLICACIONES

Se incluyen a continuación cinco publicaciones relacionadas con el contenido de esta Tesis Doctoral, ordenadas cronológicamente.

PUBLICACIÓN 1

DURÁN SUÁREZ, J. A.; MONTOYA HERRERA, J. y PERALBO CANO, R. (2011): "El mortero pseudocerámico. Procesos de construcción en hueco", en *Revista Internacional Cerámica*, nº122. ISSN: 0210-010-X



REVISTA INTERNACIONAL
CERAMICA
FUNDADA EN 1978

EDITOR Y DIRECTOR:
Antonio Vivas Zamorano

SUBDIRECTORES:
Javier Ramos Arana
Wladimir Vivas Martínez

COORDINADORES:
Cataluña: Nuria Pie
América: Roberta Griffith

ADMINISTRACIÓN Y ALMACEN:
Calle Guadiana, 38
28864 Ajalvir (Madrid)
Tel. 91 884 30 73 - Fax 91 884 30 73
Móvil 650 47 20 07
E-mail: revistaceramica@terra.es
Internet: www.revistaceramica.com

ENVÍOS ESPECIALES:
Apartado de Correos 7008
28080 Madrid - España

Paseo Acacias, 9, 3.º L. - 28005 Madrid
Tel. 91 517 32 39

IMPRESIÓN:
Gráficas Lormo, S. A.
Isabel Méndez, 15, 28038 MADRID
Depósito Legal: M. 31176-1978
ISSN: 0210-010-X

SUSCRIPCIONES:
12 ejemplares, 90,00 euros
8 ejemplares, 60,00 euros
4 ejemplares, 30,00 euros
Suscripciones al extranjero por correo ordinario, 10,00 euros más por cada cuatro ejemplares.

EJEMPLARES ATRASADOS (por unidad):

1 al 19,	2,10 euros	60 al 69,	5,10 euros
20 al 29,	2,70 euros	70 al 99,	5,70 euros
30 al 39,	3,30 euros	100 al 109,	6,30 euros
40 al 49,	3,90 euros	110 al 119	6,90 euros
50 al 59,	4,50 euros	120 al -	7.50 euros

ÍNDICES:
1 al 12, núm. 12, pág. 7 (2ª edición). **1 al 24 en núm. 26, pág. 49.** 1 al 24 en núm. 24, pág. 89 (2ª edición). **25 al 28 en núm. 28, pág. 82.** 29 al 32 en núm. 32, pág. 81. **33 al 36 en núm. 36, pág. 15.** 37 al 40 en núm. 40, pág. 70. **1 al 44 en núm. 44, pág. 75.** 45 al 52 en núm. 52, pág. 72. **53 al 60 en núm. 60, pág. 38.** 61 al 68 en núm. 68, pág. 39. **69 al 76 en núm. 76, pág. 40.** 77 al 80 en núm. 81, pág. 68. **77 al 84 en núm. 84, pág. 40.** 85 al 88 en núm. 88, pág. 32. **85 al 92 en núm. 92, pág. 41.** 93 al 96 en núm. 96, pág. 54. **93 al 100 en núm. 100, pág. 85.** 101 al 104 en núm. 104, pág. 87. **101 al 108 en núm. 108, pág. 31.** 109 al 112, núm. 112, pág. 42. **113 al 116 en núm. 116, pág 21.** 113 al 120 en núm. 120, pág 81.

Revista CERÁMICA no se hace responsable de las opiniones expresadas en las colaboraciones firmadas, que no reflejan necesariamente la opinión de la dirección de la Revista, ni de posibles resultados, errores, omisiones o accidentes que puedan surgir de la lectura o desarrollo práctico de la información contenida en revistas o libros propios o ajenos, actuales o atrasados.

Todos los derechos reservados. Queda prohibida la reproducción o difusión, total o parcial, por cualquier medio ,ya sea electrónico, mecánico, fotocopias o grabación, sin la autorización escrita del editor.

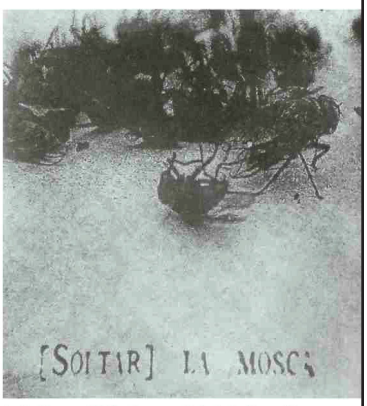
SUMARIO

N.° 122 - 2011

22 CRISTALIZACIONES
27 LITOGRAFÍA SOBRE ALUMINIO
37 ANTONELLA CIMATTI
43 FESTIVAL INTERNACIONAL DE CERÁMICA ABERYSTWYTH 2011
61 EDUARDO NERY
73 XELA AREA
75 DOMADORES DE FUEGO
78 MICICE
81 MIGUEL MOLET
85 EL MORTERO PSEUDOCERÁMICO

SECCIONES

4 GALERÍA
33 REVISTA DE LIBROS
40 BOLETÍN DE SUSCRIPCIÓN
52 NOTICIAS
57 VENTA DE LIBROS
66 PANORAMA DE ACTUALIDAD:
INTERNET, 66
CURSOS, 68
FERIAS Y CONGRESOS, 70
89 CONCURSOS
94 ÍNDICE DE ANUNCIANTES



Javier Ramos. "Soltar la mosca". Artículo Litografía sobre aluminio. Pág. 27

Colaboradores en este número:
Javier Ramos, Daniela Brugnoto, Xela Area, Jorge A. Durán, Jesús Montoya y Rafael Peralbo.

Portada. Arriba, a la izquierda, Antonella Cimatti, pág. 37. Arriba, a la derecha, Bill Campbell, artículo "Cristalizaciones", pág. 22. Abajo: Miguel Molet, pag. 81.

3

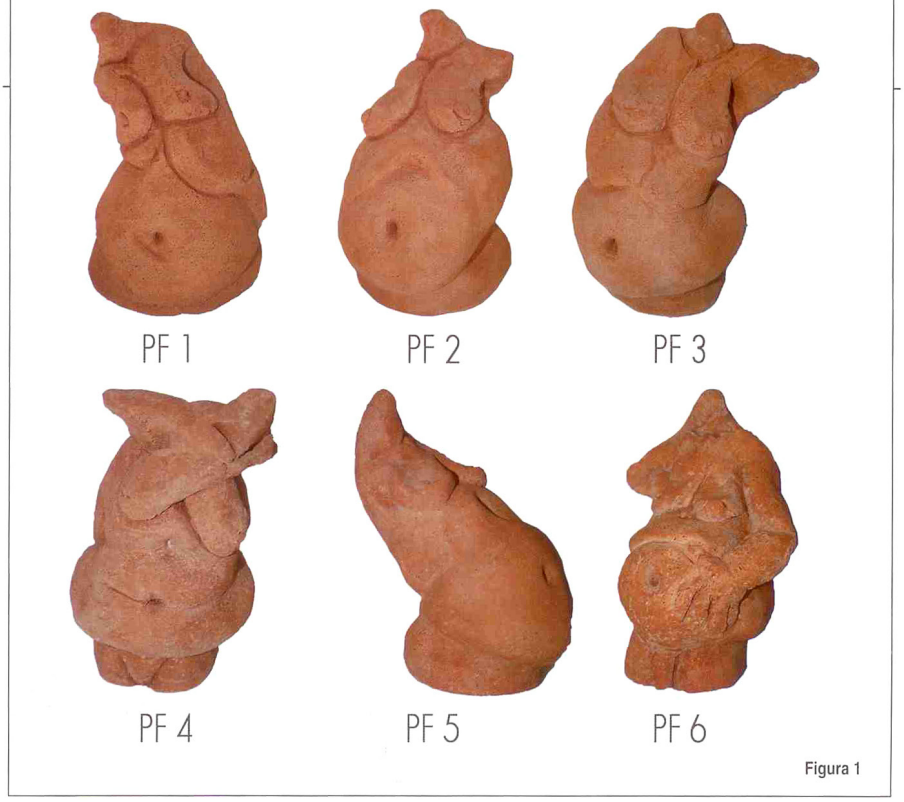


Figura 1

Figura 2

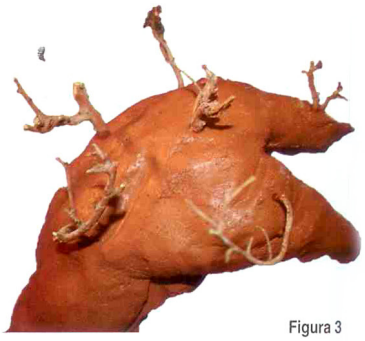


Figura 3

84

el mortero pseudocerámico

JORGE A. DURÁN SUÁREZ, JESÚS MONTOYA HERRERA Y RAFAEL PERALBO CANO

procesos de construcción en hueco

Introducción, definición y antecedentes.

La pasta fraguante o pseudocerámica con aplicaciones artísticas, en especial en la creación cerámica, es esencialmente un mortero, cuya denominación engloba cualquier material compuesto por un aglomerante y carga de tipo mineral con propiedades esenciales como plasticidad inicial, posterior endurecimiento y aumento de la resistencia mecánica sin necesidad de cocción u horneado.

Existe controversia en la definición y uso de estos materiales debido a la escasez de estudios y bibliografía que nos permitan establecer y comparar sus propiedades y parámetros técnicos. Así, autores como Fernández Chiti (1989) acuñan el término de "pastas autofraguantes" para este tipo de morteros. Sin embargo, otros estudiosos, como Gómez, J. (2009), inciden en el común mal uso del término "autofraguado", ya que el fraguado es un proceso físico-químico donde un compuesto líquido y/o pastoso se consolida pasando al estado sólido, siendo además, en todos los casos, este proceso activado por agentes externos (que pueden ser agregados reactivos y/o procesos térmicos) los que promueven las reacciones físico-químicas necesarias para completar esta transición. Consecuentemente, no hay procesos de fraguado sin estos agentes, por lo que no existe un fenómeno de autofraguado en sentido estricto. El mismo autor añade que las incorrectamente denominadas pastas autofraguantes, cuyo material básico es el cemento Portland (el cual necesita ser hidratado para su fraguado, clasificándose entre los cementos hidráulicos), emplea el agua como agente externo (reactivo) que promueve su hidrólisis y reagregación.

Atendiendo a su composición, cualquier mortero consta de un material inerte (árido) que por lo general es arena de distinta composición y granulometría; conglomerante o aglomerante (genera plasticidad a la mezcla durante su aplicación), permitiendo su moldeado y elasticidad durante el endurecimiento, confiriendo cohesión y resistencia mecánica al conjunto. Por último, un mortero puede incluir añadidos o aditivos, los cuales pretenden modificar en sentido positivo y con carácter permanente las propiedades del mortero, tanto en estado fresco como una vez fraguado y endurecido (Venuat, 1972; Rixom, 1984; Fernández, 2007).

El mortero pseudocerámico presenta la particularidad de incluir la arcilla y otros materiales asociados que otorgan plasticidad. Este hecho los diferencia de otros morteros más apropiados para construcción, conectándolo con el mundo cerámico, pues aunque la característica de esta pasta es que no necesita temperatura-horneado para adquirir rigidez y resistencia mecánica (el cemento Portland es el material que actúa como reagregante del material arcilloso, áridos y otros óxidos asociados), es posible someterla a cocciones a temperaturas bajas (750-1000 °C). Asímismo, la proporción y tipología de sus componentes determina las propiedades de este tipo de pasta-mortero. Por ejemplo, dado que el porcentaje de material arcilloso es más bajo que en otras pastas cerámicas comunes, cabe suponer una menor plasticidad, hecho que, no obstante, comporta otros valores plásticos al proceso creativo. Por ello, desde nuestra experiencia en el manejo de materiales cerámicos, hemos comprobado que para >

Figura 1. *Pequeñas esculturas macizas realizadas con diferentes mezclas de mortero pseudocerámico.*
Figura 2. *Varilla metálica de anclaje al tablero y armazón de papel construido sobre la misma.*
Figura 3. *Escultura realizada con mezcla PF1 (todavía fresca) durante el proceso de modelado.*
Figura 4. *Proceso de fraguado de la escultura (izquierda) y escultura terminada (derecha)*

Componentes para masa	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	MnO	L.O.I.
Pasta roja común en polvo	53,9	17,6	6,33	0,86	5,41	2,67	0,3	3,63	0,11	8,9
Cemento Portland gris-polvo	20	6	3 - 4		63	1,5 - 5	1 - 1,5			2
Cemento Portland blanco-polvo	22,5	4,5	0,4	2,8	66	1	0,17			1,7

Tabla 1. *Distribución porcentual (óxidos y pérdida por calcinación) de los componentes utilizados para la fabricación de pastas modelables pseudocerámicas, pasta roja tomada de fabricante SiO2, cementos valores estándar.*

otorgar una mayor trabajabilidad y plasticidad se puede añadir una solución de gomas o adhesivos naturales (tales como el carboximetil celulosa) al agua de amasado.

Materiales y métodos

Para nuestro estudio se han preparado diversas probetas de ensayo de seis tipos de pastas fraguantes, modificando uno o varios de sus componentes y proporciones, para analizar su comportamiento y viabilidad como material de aplicación en escultura cerámica. Los materiales empleados son: pasta roja común en polvo, cemento Portland gris y cemento Portland blanco (ver componentes básicos de estas pastas en tabla 1), a las que se les ha aportado como carga arena silícea con una granulometría comprendida entre 0,1 y 0,6 mm y chamota, comercial, con granulometría media (tamaños de grano de 0,1 a 1,5 mm).

En todas las probetas se ha utilizado como material arcilloso pasta roja común en polvo SiO2, fácil de encontrar en el mercado cerámico. Asímismo, se ha empleado como aglomerante cemento Portland gris en dos de ellas, cemento Portland blanco en otras dos y la combinación de ambos al 50 por 100 en las dos restantes. Como desgrasante se ha utilizado arena silícea en tres de ellas y la combinación de arena silícea y chamota de tamaño medio en otras tres (ver tabla 2). El agua empleada en ha sido enriquecida con CMC al 2 por 100.

El procedimiento para obtener estas pastas es el siguiente: En primer lugar se mezclan en seco los distintos materiales (recordamos la utilidad de usar barro en polvo para obtener una mezcla más homogénea). Es importante mezclar los componentes en el momento en que se vaya a efectuar la pieza, pues, si se mezclan con anterioridad, la capacidad higroscópica de la arcilla puede provocar que la mezcla absorba humedad ambiental, lo que puede afectar negativamente a la capacidad de fraguado y endurecido del cemento. Una vez obtenida una mezcla homogénea en seco, se añade un 25-30 por cien de agua, mezclando y amasando nuevamente la pasta para un reparto equitativo del agua obteniendo una pasta con plasticidad uniforme. Si se desea, para aumentar la plasticidad de la mezcla, el agua a utilizar puede enriquecerse con CMC al 2 por cien. Es conveniente, para la manipulación de este tipo de pastas, la utilización de guantes de látex o análogos, puesto que la basicidad del aglomerante puede dañar la piel.

Con las tipologías de cementos empleados en estos ensayos, se disponen aproximadamente cincuenta minutos o una hora para modelar, tiempo tras el cual la mezcla pierde plasticidad y adquiere cierta rigidez que imposibilita su manipulación. Es probable que con cementos retardados este tiempo de trabajabilidad aumente. No obstante, durante al menos las tres o cuatro horas siguientes se pueden realizar sin problemas todo tipo de texturas, incisiones, cortes, etc. Transcurridas 24 h el

	Pasta roja común (%)	Cemento Portland gris (%)	Cemento Portland blanco (%)	Arena de Cuarzo(%)	Chamota media (%)	Contracción lineal porcentual tras fraguado (%)
PF1	40	25		35		2
PF2	40		25	35		2
PF3	40	12,5	12,5	35		2
PF4	40	25		20	15	1,8 - 2
PF5	40		25	20	15	1,8 - 2
PF6	40	12,5	12,5	20	15	1,8 - 2

Tabla 2. *Diversas mezclas de pasta fraguante o mortero pseudocerámico y su contracción lineal porcentual tras fraguado.*

Figura 5. *Proceso de realización de una escultura con mortero pseudocerámico, de izquierda a derecha: armazón de papel, proceso de modelado con la pasta fresca, proceso de fraguado, escultura endurecida con color propio de la pasta y finalmente con leve policromía.*

proceso de fraguado del cemento ya ha concluido, aunque no está aún endurecido, lo que permite sin ninguna dificultad lijar, limar, taladrar e incluso tallar la pieza mediante herramientas adecuadas, ya que la pasta ha adquirido la suficiente resistencia mecánica para permitir estas intervenciones sin desmoronarse, si bien no ha adquirido su resistencia mecánica final, que se alcanza durante el proceso de endurecido.

En este sentido, resulta imprescindible diferenciar entre el fraguado y el endurecido de la pasta. El fraguado es el proceso en el que la pasta pierde plasticidad, llegando a adquirir algo de resistencia, provocado por las precipitaciones de gel o cristal que se producen durante las reacciones de hidratación del cemento Portland; el proceso de endurecimiento se caracteriza por la ganancia progresiva de resistencias de una pasta fraguada y queda regulado por la naturaleza y estructura de las películas coloidales que recubren los granos y que avanzan hacia el núcleo en la hidratación (Fernández, 2007).

Tras el endurecido de la pasta también es posible el taladrado y el lijado, pero las incisiones o la talla resultan más complejas. El proceso de endurecido de las piezas, al igual que otros morteros u hormigones, se consigue mediante la aportación de agua. En el caso de esculturas monumentales o piezas de grandes dimensiones ésta puede aportarse mediante riego más o menos continuado durante las primeras horas. En el caso de nuestras esculturas, éstas han sido sumergidas en agua durante 24 h. El proceso de endurecido es lento: aproximadamente a los 28 días la pieza ya posee prácticamente sus resistencias mecánicas finales, si bien no será hasta casi después de un año cuando concluya todo el proceso y adquiera su dureza y resistencia máxima.

Resultados y aplicaciones artísticas: la construcción en hueco

En un primer momento, como acercamiento plástico a las diferentes pastas, efectuamos una pequeña escultura maciza de unos 12-14 cm con cada una de las diferentes mezclas para ver cómo respondían al modelado y a la compactación (ver figura 1).

Debemos señalar que no hay diferencias significativas en lo referente a la trabajabilidad en el modelado de las diferentes pastas, comportándose con características plásticas análogas (fácil manipulación, buena compactación y sin apenas descuelgue significativo), si bien las pastas que en su composición incluyeron chamota media desarrollaron un aspecto más granulado y menos fino (por el tamaño mayor de los granos de chamota) que las pastas en las que únicamente se empleó arena silícea, lo que propicia un modelado superficial con menor cantidad de detalles. Destacar su escasa contracción lineal porcentual tras el fraguado y el endurecido (1,8 a 2 por cien).

En cuanto al color de las pastas señalar que, si bien las diferencias entre las mismas no son muy significativas, sí se aprecia que aquellas esculturas con cemento blanco son algo más claras, las que poseen mezcla de cementos tienen valores intermedios y las realizadas con cemento gris son algo más oscuras.

A continuación se procedió a realizar esculturas de dimensiones algo mayores (entre 30 y 45 cm) mediante construcción en hueco con cada una de las muestras. Las ventajas de la construcción en hueco son significativas no sólo con este tipo de pastas, sino en general con cualquier pasta cerámica, al ahorrar el proceso de ahuecado, lo que en ciertos estilos de modelado resulta fundamental para mantener fresca la impronta expresiva del escultor o ceramista. No obstante, con este tipo de pastas es importante la construcción en hueco por dos motivos: aligerar el peso de la pieza y permitir una posible posterior cocción de la pieza que, en caso de presentar dimensiones considerables y gran espesor, correría graves riesgos de ruptura.

Sirva como ejemplo de construcción en hueco de la escultura realizada con la pasta PF1. Sobre una varilla metálica, soldada a una placa metálica que actúa de elemento sustentante, se realiza un armazón de papel con los volúmenes lo más aproximados posibles a la forma final de la escultura (ver figura 2). Este armazón no debe estar muy compactado, puesto que es necesaria cierta capacidad de deformación para posibilitar posibles cambios de volumen durante la realización de la obra. Además es fácilmente extraíble una vez que se sumerge o se moja la pieza para el proceso de curado, ya que el papel se reblandece y se deshace, facilitando su extracción.

Seguidamente se procede a aportar el material desde abajo hacia arriba mediante técnica de placas, adosándolas al armazón de papel hasta cubrirlo por completo y modelando los detalles de la pieza. Una vez modelada, en el caso de esta pieza, como licencia artística, se realizaron inclusiones de pequeñas >

Figura 6. *Esculturas realizadas con las mezclas PF5 (izquierda) y PF6 (derecha) levemente policromadas mediante pinturas acrílicas y ceras para madera.*

> ramas de madera (ver figura 3). Debido a la escasa contracción porcentual de la pasta hay pocas variaciones de tamaño, lo que permite retirar estos añadidos y otros durante el proceso de fraguado y endurecido. El encaje posterior de estos elementos se aseguró con adhesivo epoxídico.

En la figura 4 observamos el proceso de fraguado, durante el cual la pieza adquiere diferentes tonalidades, las cuales se aclaran y unifican una vez seca la pieza tras el endurecido final.

En la figura 5 podemos observar otro ejemplo de las distintas fases del proceso completo de realización de una escultura (en este caso con la mezcla PF3) desde el armazón de papel hasta la pátina final de la escultura.

Por lo que se refiere a posibles acabados, estas pastas permiten la utilización de esmaltes y engobes de baja temperatura que pueden ser fundidos, sobre el soporte pseudocerámico mediante soplete, o el uso de esmaltes y engobes comunes si se tiene pensado someter la pieza a posterior cocción. En el caso de estas esculturas se ha experimentado con la decoración en frío, es decir, recursos plásticos como pinturas y pátinas sin necesidad de recurrir a la acción del fuego. Las esculturas de la figura 6, realizadas con las mezclas PF5 y PF6 respectivamente, han sido levemente policromadas con pintura acrílica tras el secado, y se ha patinado aplicando cera para madera incolora en casi toda la superficie de la pieza, excepto en las partes de sombras, en las que se ha aplicado cera para madera oscura, potenciando las mismas. La cera, además de servir de protección superficial de la escultura, aporta un patinado superficial y aspecto lustroso muy interesante.

Se puede concluir la buena trabajabilidad que muestran este tipo de pastas en la creación artística y cerámica, con gran proyección de resultados de índole técnica. Nuestras líneas de actuación preferentes avanzan en la consecución de mejores resistencias mecánicas y durabilidad en la intemperie, así como la optimización de procesos de endurecimiento con bajas temperaturas.

Referencias

FERNÁNDEZ CÁNOVAS, M. (2007): Hormigón (8ª edición), Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Servicio de Publicaciones. ISBN: 978-380-0364-0.

FERNÁNDEZ CHITI, J. (1989): Curso de escultura cerámica y mural en la realidad artística de hoy, Ediciones Condorhuasi, Argentina.

GÓMEZ, J. (2009): "Pastas autofraguantes?", en Cerámica, Periódico Artístico y Técnico de Argentina [en línea], abril 2009 [Consulta: 2 noviembre 2009]. Disponible en Internet: http://www.revistaceramica.com.ar/notas_opinion/abril2009/pastas_fraguantes.html.

RIXOM, M.R. (1984): Aditivos para los hormigones: composición, propiedades y empleo. Técnicos Asociados, Barcelona. ISBN: 8471462443

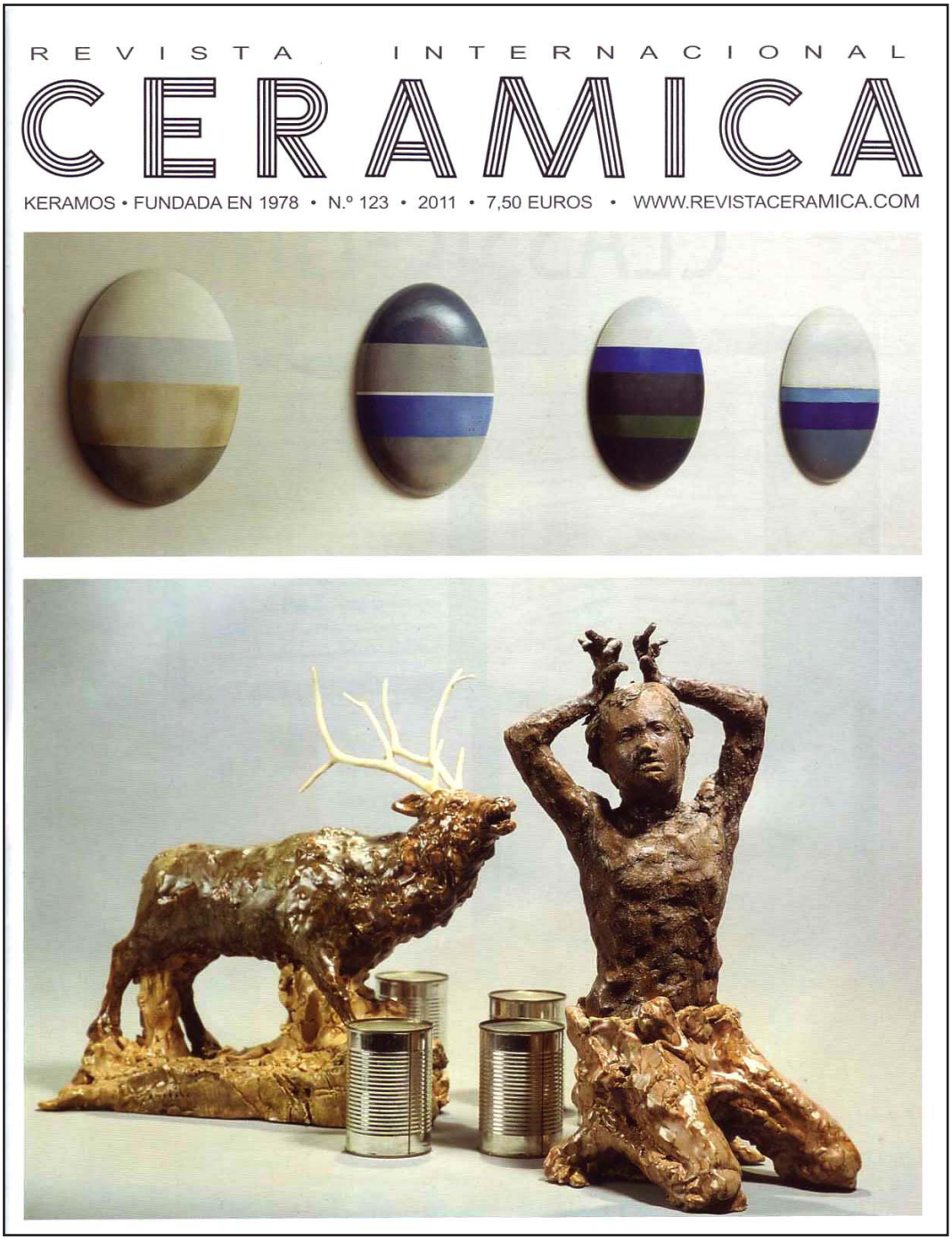
VÉNUAT, M. (1972): Aditivos y tratamientos de morteros y hormigones. Editores Técnicos Asociados. Barcelona. Dep. Legal: B. 9765-1972.

Agradecimientos:

Los resultados de investigación presentados forman parte del Proyecto de Investigación MAT 2006-00308 "Conservación del Patrimonio Nacional: Restauración, Técnica y Color. Diseño y Evaluación de Morteros de Restauración del Patrimonio Histórico Monumental y otros usos técnicos", siendo financiada por el Ministerio de Ciencia e Innovación. Además cuenta con financiación del Grupo de Investigación HUM 629, de la Junta de Andalucía y de la Acción Integrada "Desarrollo de Eco-materiales compuestos poliméricos con residuos minerales para aplicaciones técnico-artísticas" (HP2008-0037), Ministerio de Ciencia e Innovación.

PUBLICACIÓN 2

DURÁN SUÁREZ, J. A.; MONTOYA HERRERA, J. y PERALBO CANO, R. (2011): "Diseño de nuevas pastas cerámicas a base de esquistos-grauvacas", en *Revista Internacional Cerámica*, nº123. ISSN: 0210-010-X



REVISTA INTERNACIONAL
CERAMICA
RAMOS · FUNDADA EN 1978

EDITOR Y DIRECTOR:
Antonio Vivas Zamorano

SUBDIRECTORES:
Javier Ramos Arana
Wladimir Vivas Martínez

COORDINADORES:
Cataluña: Nuria Pie
América: Roberta Griffith

ADMINISTRACIÓN Y ALMACEN:
Calle Guadiana, 38
28864 Ajalvir (Madrid)
Tel. 91 884 30 73 - Fax 91 884 30 73
Móvil 650 47 20 07
E-mail: revistaceramica@terra.es
Internet: www.revistaceramica.com

ENVÍOS ESPECIALES:
Apartado de Correos 7008
28080 Madrid - España

Paseo Acacias, 9, 3.º L. - 28005 Madrid
Tel. 91 517 32 39

IMPRESIÓN:
Gráficas Lormo, S. A.
Isabel Méndez, 15, 28038 MADRID
Depósito Legal: M. 31176-1978
ISSN: 0210-010-X

SUSCRIPCIONES:
12 ejemplares, 90,00 euros
8 ejemplares, 60,00 euros
4 ejemplares, 30,00 euros
Suscripciones al extranjero por correo ordinario, 10,00 euros más por cada cuatro ejemplares.

EJEMPLARES ATRASADOS (por unidad):

1 al 19,	2,10 euros	60 al 69,	5,10 euros
20 al 29,	2,70 euros	70 al 99,	5,70 euros
30 al 39,	3,30 euros	100 al 109,	6,30 euros
40 al 49,	3,90 euros	110 al 119	6,90 euros
50 al 59,	4,50 euros	120 al -	7,50 euros

ÍNDICES:
1 al 12, núm. 12, pág. 7 (2ª edición). **1 al 24 en núm. 26, pág. 49.** 1 al 24 en núm. 24, pág. 89 (2ª edición). **25 al 28 en núm. 28, pág. 82.** 29 al 32 en núm. 32, pág. 81. **33 al 36 en núm. 36, pág. 15.** 37 al 40 en núm. 40, pág. 70. **1 al 44 en núm. 44, pág. 75.** 45 al 52 en núm. 52, pág. 72. **53 al 60 en núm. 60, pág. 38.** 61 al 68 en núm. 68, pág. 39. **69 al 76 en núm. 76, pág. 40.** 77 al 80 en núm. 81, pág. 68. **77 al 84 en núm. 84, pág. 40.** 85 al 88 en núm. 88, pág. 32. **85 al 92 en núm. 92, pág. 41.** 93 al 96 en núm. 96, pág. 54. **93 al 100 en núm. 100, pág. 85.** 101 al 104 en núm. 104, pág. 87. **101 al 108 en núm. 108, pág. 31.** 109 al 112, núm. 112, pág. 42. **113 al 116 en núm. 116, pág 21.** 113 al 120 en núm. 120, pág 81.

Revista CERÁMICA no se hace responsable de las opiniones expresadas en las colaboraciones firmadas, que no reflejan necesariamente la opinión de la dirección de la Revista, ni de posibles resultados, errores, omisiones o accidentes que puedan surgir de la lectura o desarrollo práctico de la información contenida en revistas o libros propios o ajenos, actuales o atrasados.

Todos los derechos reservados. Queda prohibida la reproducción o difusión, total o parcial, por cualquier medio ,ya sea electrónico, mecánico, fotocopias o grabación, sin la autorización escrita del editor.

SUMARIO

N.° 123 - 2011

22 PREMIOS NACIONALES AECC 2011
23 RAKÚ: PASTAS Y ESMALTES
26 ESPERANZA FONTECHA
36 AUDRIUS JANUŠONIS
42 LOS CAPRICHOS DEL DESTINO A LOS SETENTA
43 PASTAS CERÁMICAS
61 NERIAGE
72 SIMPOSIO DE ESKISEHIR
75 EMBARRARTE 2011
79 COCCIÓN "LES GAVARRES"
81 LOURDES RODRÍGUEZ
84 JIM ROBINSON
87 CURSO DE PONTEVEDRA

SECCIONES

4 GALERÍA
31 REVISTA DE LIBROS
40 BOLETÍN DE SUSCRIPCIÓN
52 NOTICIAS
57 VENTA DE LIBROS
66 PANORAMA DE ACTUALIDAD:
INTERNET, 66
CURSOS, 68
FERIAS Y CONGRESOS, 70
89 CONCURSOS
94 ÍNDICE DE ANUNCIANTES

Mike Dodd. Exposición en la Galería Goldmark (Reino Unido). Galería, pág. 4.

Colaboradores en este número:
Carmen González Borrás, M.ª Carmen Riu de Martín, Jorge A. Durán Suárez, Jesús Montoya Herrera, Rafael Peralbo Cano, Ban Kajitani, Daniela Brugnoto, Lourdes Rodríguez y Ángeles Área.

Portada. Arriba, Enric Mestre. "Sin título", 2010. 66 × 46 × 10 cm. (Foto, Andrés Ferrer). Abajo: Audrius Janušonis, pag. 36. "Temptation", 2004. arcilla, esmaltes, mádera y botes de hojalata. Alto, 44 cm.

pastas cerámicas

JORGE A. DURÁN SUÁREZ; JESÚS MONTOYA HERRERA; RAFAEL PERALBO CANO

Diseño de nuevas pastas cerámicas a base de esquistos-grauvacas

Introducción, materiales y objetivos

Con el objetivo de dar salida a enormes masas de material pétreo de desecho procedente de las minas de wolframio de Panasqueira (Covilha, Portugal), gracias al convenio de colaboración entre el Grupo de Investigación HUM 629 (Universidad de Granada) y la Universidade da Beira Interior, y que actualmente se acumulan en montañas de escombros sin darle ningún uso determinado, en este trabajo se aporta un uso alternativo de este material reutilizándolo en el ámbito cerámico, mediante el diseño de nuevas pastas y como recurso estético-plástico en escultura cerámica (Durán et al, 2011). En el proceso extractivo del wolframio se desecha gran cantidad de material rocoso, fundamentalmente cuarzo, pizarras y grauvacas del Precámbrico Terminal. Este trabajo se basa en el diseño de nuevas pastas, para las que se han empleado como aglomerantes dos pastas comerciales, y en la utilización de restos de roca sin triturar en cerámica artística.

Se compactaron probetas de ensayo, aglomerándolas con dos arcillas (refractaria blanca y roja común de baja temperatura), en proporciones al 15 por 100 y al 25 por 100. Una probeta fue compactada exclusivamente con este árido, sin ser mezclada con arcilla. Las probetas de ensayo (figura 1) se sometieron a estrés térmico inducido. Un ciclo de horneado de 24 horas, con incremento de temperatura de 125 °C/h hasta alcanzar una máxima de 1000 °C, manteniendo esta máxima durante tres minutos y posterior enfriamiento en caída libre.

Por otro lado, trozos de diverso tamaño (de 0,3 a 3 cm aprox.) de las rocas sin triturar, se han empleado en aplicaciones artísticas a modo de inclusión en esculturas cerámicas realizadas mezclas de pastas comerciales, con el fin de explorar nuevas posibilidades del material cerámico y su combinación con este material pétreo, poniendo de manifiesto cómo la interrelación entre los materiales y los lenguajes enriquecen la expresión plástica.

Resultados, discusión y aplicaciones artísticas

Hay que destacar una particularidad con referencia a la contracción porcentual de las diferentes mezclas, ya que debido a las arcillas expansivas contenidas en la composición del árido, las pastas no sólo no contraen sino que en todos los casos (excepto en la pasta PAN PRB 25%, que permanece igual) mínimamente expanden, con valores comprendidos entre un 1 y un 1,6% las probetas aglomeradas con pastas cerámicas y un 2-3% la probeta realizada exclusivamente con el árido. Esto abre un camino muy interesante desde el punto de vista cerámico, en la combinación o la inclusión superficial de elementos (metales, piezas de vidrio, etc.) sin correr el riesgo que la contracción durante la cocción afecte a la estructura de la pieza generando grietas.

Estas rocas ya modifican sus características en cocciones a baja temperatura (980 -1.000 °C), cambiando su aspecto tanto en lo referente a color, que pasa de colores grisáceos y marrones más o menos oscuros a rojizos intensos, como en volumen, el cual >

Figura 1

Jorge A. Durán Suárez, Jesús Montoya Herrera *y* ***Rafael Peralbo Cano*** *trabajan en el Departamento de Escultura de la Universidad de Granada (España). Para la realización de este estudio también contaron con la colaboración de* ***Abilio Pereira da Silva*** *y* ***João Castro Gomes****, del Departamento de Engenharia Electromecánica y Civil de Universidade da Beira Interior (Portugal).*

Figura 4b

> aumenta. Sin embargo, cuando se somete esta roca a alta temperatura, además de expandir produce fusiones parciales de sus elementos, modificando nuevamente su color hacia tonalidades más oscuras y aspecto magmático. En esta línea realizamos una serie de piezas a 1.260 °C, advirtiendo hasta qué punto el árido puede modificar la forma inicial de la pieza según se utilice como incrustación superficial sobre un cuerpo cerámico o bien se incluya en la composición en masa de la pasta. En la figura 2 observamos tres piezas cerámicas realizadas mediante técnica de apretón en un sencillo molde, las tres sometidas a 1.260 °C. La primera está constituida por una mezcla de pastas refractarias a la que se le ha aplicado óxidos colorantes y un engobe de pasta calcárea que al cocerse en alta temperatura actúa a modo de esmalte. La segunda está formada por la misma mezcla de pastas pero se ha utilizado el árido (granulometría comprendida entre 0,2 y 1 cm aprox.) en incrustaciones más o menos superficiales. Posee un engobe-esmalte de pasta calcárea con óxido de cobalto. Se observa cómo se modifica el aspecto superficial, aportando una textura granular importante, pero sigue manteniendo el aspecto estructural básico de la pieza anterior. La tercera está formada por la misma mezcla de pastas de alta temperatura pero incluyendo en la mezcla en masa, a modo de desgrasante, gran cantidad del árido esquistoso grauváquico con diversas granulometrías (entre 0,2 y 3 cm aproximadamente). También se ha empleado el engobe-esmalte a base de pasta blanca calcárea. Como puede observarse, la utilización en masa de este árido deforma totalmente el volumen inicial de la pieza. Tanto en la segunda como en la tercera pieza, las fusiones parciales de las arcillas y el árido provocan que la compactación sea bastante buena, pese a su aspecto cuarteado. Esto evidencia las enormes posibilidades en el mundo de la cerámica artística que puede aportar este material, ya que en función del modo de empleo del mismo ofrece diferentes recursos plásticos. Como se observa en los detalles de las figuras 3, 4a y 4b, el árido, sometido a alta temperatura se funde, modificando la forma inicial del grano hacia un aspecto magmático.

En la figura 5 se observa una escultura que incluye estas rocas mezclándolas en superficie con una composición de pastas de alta temperatura. Se le aplicaron una serie de óxidos colorantes y un esmalte de base calcárea. Comparando las imágenes superiores e inferiores de la figura 5, la pieza tras cocción a 1000ºC y tras su cocción a 1.260 °C respectivamente, observamos cómo la capacidad expansiva de este árido modifica la forma original de la pieza, abriendo surcos y aflorando a la superficie, aportando unas soluciones plásticas, texturales y colorimétricas muy interesantes. En la figura 6 observamos el detalle de la expansión y fusión de las rocas en alta temperatura, las cuales toman una coloración entre marrón y rojo oscuro. Hay que señalar la buena compactación de la pieza pues, pese a que se producen algunas fisuras superficiales, la pasta cerámica actúa como aglomerante de las mismas, que permanecen fuertemente abrazadas a la matriz cerámica impidiendo su desgajamiento o ruptura. Esto, que en aplicaciones cerámicas industriales no dejaría de ser un defecto, se traduce en la cerámica artística en un recurso plástico estético que puede emplearse con seguridad, aportando estas peculiaridades en beneficio del ceramista o escultor. □

Figura 1. (En pág. 43). *Distintas probetas de ensayo tras horneado 1000ºC: PAN (100% árido), PAN PRB 25% (75% árido PAN y 25% pasta refractaria blanca), PAN BR 25% (75% árido PAN y 25% arcilla roja común), PAN PRB 15% (85% árido PAN y 15% pasta refractaria blanca), PAN BR 15% (85% árido PAN y 15% arcilla roja común).*

Figura 2. (En pág. 45). *Vista frontal y lateral de tres piezas realizadas por apretón cocidas a 1260 °C, de izda. a dcha.: mezcla de pastas refractarias sin árido esquistoso grauváquico, misma mezcla de pastas con el árido utilizado en incrustaciones superficiales, y misma mezcla de pastas con el árido utilizado en la composición en masa de la pasta, a modo de desgrasante.*

Figura 3. (En pág. 45). *Detalle de fusión parcial del árido usado en incrustaciones superficiales en un cuerpo cerámico.*

Figura 4a (En pág. 45) y figura 4b (en pág. 44). *Detalle de fusión parcial del árido usado en la composición en masa en un cuerpo cerámico, modificando y deformando el aspecto inicial de la pieza.*

Figura 5. (En pág. 45). *Vista frontal y trasera de la escultura realizada con incrustaciones de rocas esquistosas grauvacas tras su cocción a 1000 °C (parte superior) y tras horneado a 1260 °C (parte inferior).*

Figura 6. (En pág. 45). *Detalle de afloración de las rocas esquistosas grauvacas en la escultura, tras cocción 1260 °C.*

Referencias bibliográficas

Castro Gomes, J.; S. R. Antunes, C.; P. Silva, A.; Peralbo Cano, R. y Durán Suárez, J.A. (2009): Valorizaçao de residuos de minas em aplicaçoes técnico-artísticas, Valorizaçao de residuos, núm. 14.

Durán Suárez, J.A.; Peralbo Cano, R.; Sorroche Cruz, A.; Montoya Herrera, J. et al. (2011): Reutilización de esquistos-grauvacas procedentes de las Minas de Panasqueira (Portugal) como arena de fundición mediante moldeo en verde y otros usos refractarios. Fundipress nº 28, febrero 2011.

Figura 3

Figura 6

Figura 2

Figura 5

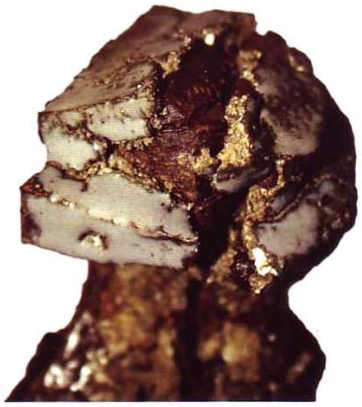
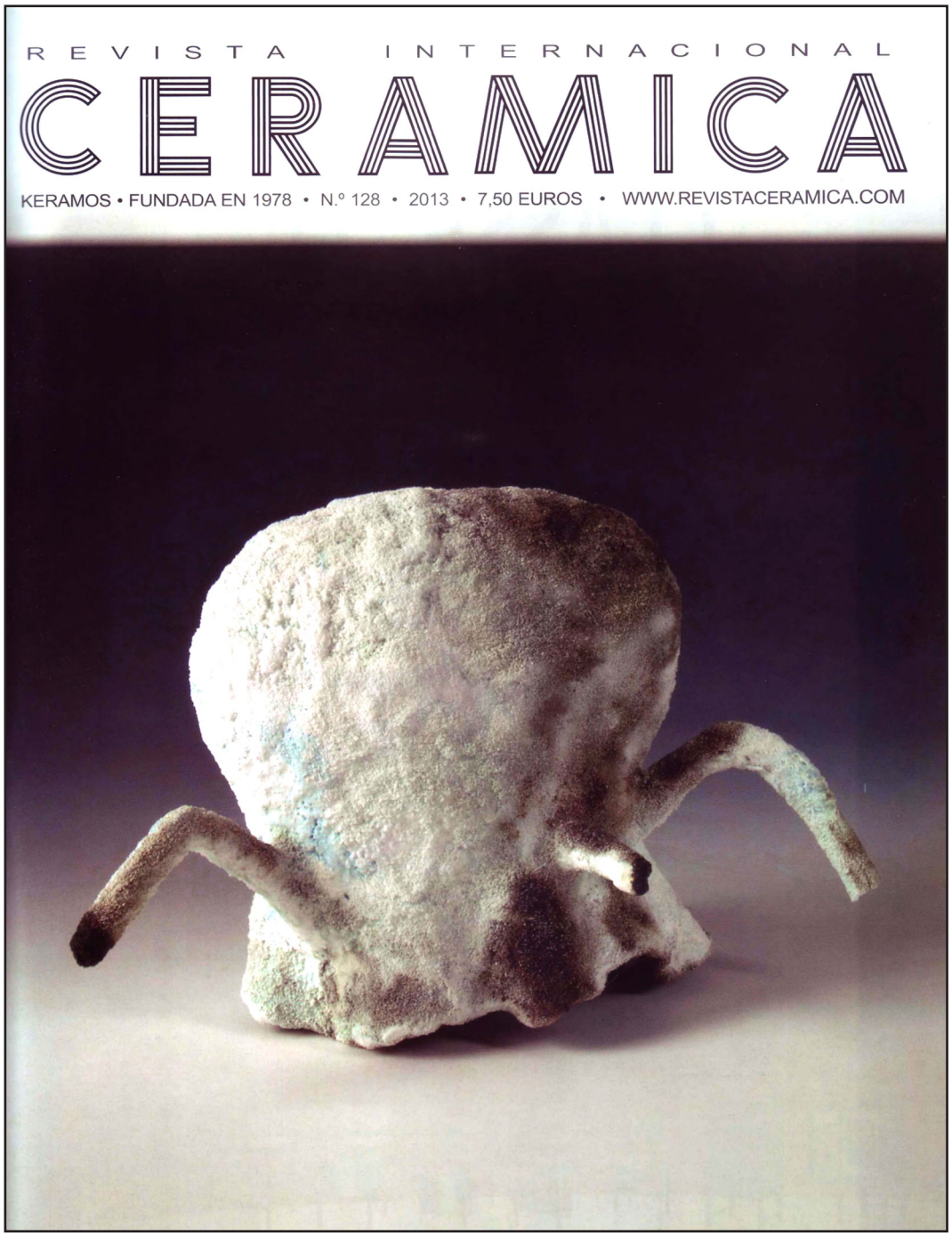


Figura 4a

PUBLICACIÓN 3

MONTOYA HERRERA, J.; DURÁN SUÁREZ, J. A. y PERALBO CANO, R. (2013): "Engobes de textura volcánica-magmática", en *Revista Internacional Cerámica,* nº 128, Madrid. ISSN: 0210-010-X.



REVISTA INTERNACIONAL
CERAMICA
CERAMOS • FUNDADA EN 1978

EDITOR Y DIRECTOR:
Antonio Vivas Zamorano

EDITOR Y DIRECTOR ADJUNTO:
Wladimir Vivas Martínez

SUBDIRECTOR:
Javier Ramos Arana

COORDINADORES:
Cataluña: Nuria Pie
América: Roberta Griffith

ADMINISTRACIÓN Y ALMACEN:
Calle Guadiana, 38
28864 Ajalvir (Madrid)
Tels. 91 884 30 73 - 91 517 32 39
Móvil 650 47 20 07 - Fax 91 884 30 73
E-mail: revistaceramica@revistaceramica.com
Internet: www.revistaceramica.com

ENVÍOS ESPECIALES:
Apartado de Correos 7008
28080 Madrid - España

IMPRESIÓN:
Gráficas Lormo, S. A.
Depósito Legal: M. 31176-1978
ISSN: 0210-010-X

SUSCRIPCIONES:
12 ejemplares, 90,00 euros
8 ejemplares, 60,00 euros
4 ejemplares, 30,00 euros
Suscripciones al extranjero por correo ordinario, 10,00 euros más por cada cuatro ejemplares.

EJEMPLARES ATRASADOS (por unidad):

1 al 19,	2,10 euros	60 al 69,	5,10 euros
20 al 29,	2,70 euros	70 al 99,	5,70 euros
30 al 39,	3,30 euros	100 al 109,	6,30 euros
40 al 49,	3,90 euros	110 al 119	6,90 euros
50 al 59,	4,50 euros	120 al -	7,50 euros

ÍNDICES:
1 al 12, núm. 12, pág. 7 (2ª edición). **1 al 24 en núm. 26, pág. 49.** 1 al 24 en núm. 24, pág. 89 (2ª edición). **25 al 28 en núm. 28, pág. 82.** 29 al 32 en núm. 32, pág. 81. **33 al 36 en núm. 36, pág. 15.** 37 al 40 en núm. 40, pág. 70. **1 al 44 en núm. 44, pág. 75.** 45 al 52 en núm. 52, pág. 72. **53 al 60 en núm. 60, pág. 38.** 61 al 68 en núm. 68, pág. 39. **69 al 76 en núm. 76, pág. 40.** 77 al 80 en núm. 81, pág. 68. **77 al 84 en núm. 84, pág. 40.** 85 al 88 en núm. 88, pág. 32. **85 al 92 en núm. 92, pág. 41.** 93 al 96 en núm. 96, pág. 54. **93 al 100 en núm. 100, pág. 85.** 101 al 104 en núm. 104, pág. 87. **101 al 108 en núm. 108, pág. 31.** 109 al 112, núm. 112, pág. 42. **113 al 116 en núm. 116, pág 21.** 113 al 120 en núm. 120, pág 81. **121 al 124 en núm. 125, pág 37.**

Revista CERÁMICA no se hace responsable de las opiniones expresadas en las colaboraciones firmadas, que no reflejan necesariamente la opinión de la dirección de la Revista, ni de posibles resultados, errores, omisiones o accidentes que puedan surgir de la lectura o desarrollo práctico de la información contenida en revistas o libros propios o ajenos, actuales o atrasados.

Todos los derechos reservados. Queda prohibida la reproducción o difusión, total o parcial, por cualquier medio ,ya sea electrónico, mecánico, fotocopias o grabación, sin la autorización escrita del editor.

SUMARIO

N.° 128 - 2013

21 NEUS SEGRIÀ
27 KATSU KIKUCHI
29 ILEGALIZACIÓN DE LA CERÁMICA
37 ENGOBES DE TEXTURA VOLCÁNICA-MAGMÁTICA
43 HISAE YANASE
63 LA CERÁMICA DE VIETNAM
73 LAS CERÁMICAS DE PICASSO QUE JACQUELINE REGALÓ A LA CIUDAD DE BARCELONA
75 LA CERÁMICA ARTÍSTICA CUBANA
79 FIGURAS DE CERÁMICA DE VELA SPILA DE 17.000 AÑOS
81 DICCIONARIO DE CERÁMICA
85 AUDE MARTIN
87 ENGOBES VITRIFICADOS DE AMPLIO ESPECTRO

SECCIONES

4 GALERÍA
30 REVISTA DE LIBROS
40 BOLETÍN DE SUSCRIPCIÓN
53 NOTICIAS
57 VENTA DE LIBROS
66 PANORAMA DE ACTUALIDAD:
INTERNET, 66
CURSOS, 68
FERIAS Y CONGRESOS, 70
91 CONCURSOS
94 ÍNDICE DE ANUNCIANTES

Plato. Porcelana azul y blanca con decoración de colores sobrecubierta. Siglo XVI. Museo de Cerámica Oriental de Osaka, Japón. Vietnam, pág. 62.

Colaboradores en este número: Carme Puyol Torres, Caterina Roma, Jesús Montoya, Jorge A. Durán, Rafael Peralbo, María Antonia Casanovas, Yanet Zulueta, Rebecca Farbstein y Susan Mussi.

Portada. Hisae Yanase. *Pieza de la serie "Flora" (2010). Alúmina tabular, sílice coloidal y óxidos metálicos, cera y parafina como soporte, 16 x 22 x 15 cm.*

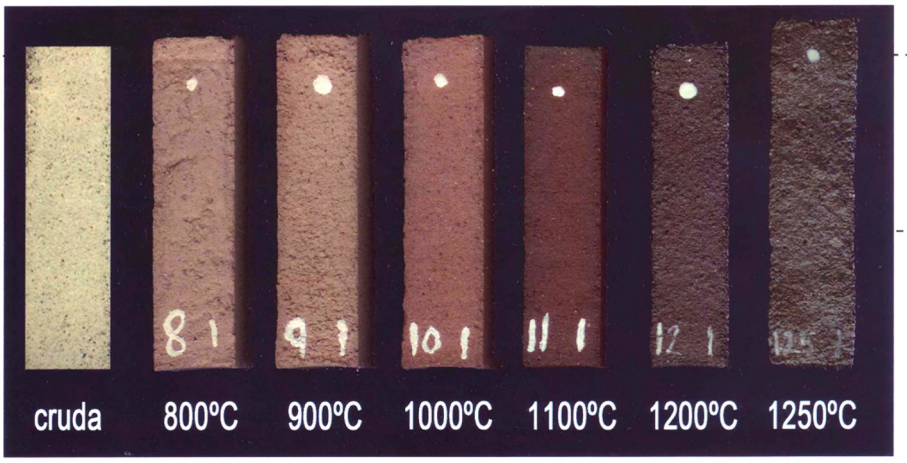


Figura 1

Figura 3

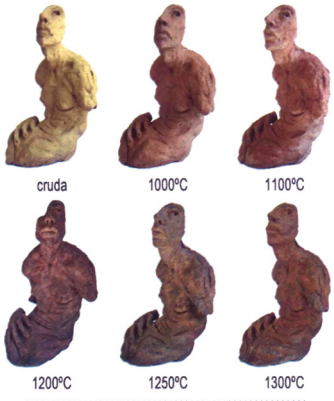


Figura 2

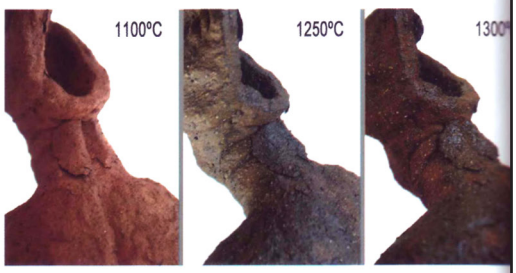


Figura 4

36

Engobes de textura volcánica-magmática

Jesús Montoya Herrera, Jorge A. Durán Suárez, Rafael Peralbo Cano. Departamento de Escultura de la Universidad de Granada

Introducción, materiales y métodos

Tradicionalmente se ha empleado el término engobe para definir una capa de fondo formada por pasta más o menos licuada, utilizada para cubrir u ocultar el color de ciertas alfarerías, previamente a su esmaltado final. Además es el método más antiguo para colorear pastas, utilizado miles de años antes del descubrimiento y la posterior perfección de los acabados vitrificables. A partir fundamentalmente del siglo XX, numerosos ceramistas y artistas (Picasso, Tapies, Barceló, etc.) revitalizaron y reivindicaron el uso del engobe como acabado externo final, por sí mismo, renunciando a la cubierta vítrea posterior. Estos y otros artistas equiparan el engobe a la propia pintura, utilizando ambas técnicas, la cerámica y la pictórica, de semejante modo: como un elemento fundamental mediante el cual definir superficies a través del color y la textura, utilizando estos recursos estético-plásticos como elemento fundamental de transmisión de su poética artística personal.

Normalmente, para uso industrial y comercial, se precisa que el engobe posea un acabado totalmente cubriente, continuo y homogéneo, con una contracción tras secado y horneado lo más próxima posible a la pasta base para evitar fisuras, grietas, burbujas, escamados e incluso pequeños desconchones o desprendimientos. Sin embargo, la cerámica artística no sólo se aprovecha de usos y acabados que para la cerámica industrial serían catalogados de desperfectos, sino que busca éstos y los potencia a conciencia. Es en esta línea en la que se encuadra nuestra investigación, en la obtención de acabados superficiales de acentuada e irregular textura a través del engobe, provocando de manera controlada efectos como grietas, levantamientos, pequeñas burbujas o vitrificaciones parciales y/o efecto "peeling" (efecto de levantamiento de la capa superficial del engobe similar al escamado de la piel humana). Dando continuidad a las investigaciones desarrolladas relacionadas con la búsqueda, experimentación y aplicación de nuevos materiales cerámicos a partir de rocas de desecho (Durán et al., 2011), se han realizado diversas pruebas utilizando como componente fundamental de engobes árido de desecho procedente de explotaciones mineras de wolframio.

Este árido, compuesto principalmente por esquistos y grau- >

En la otra página:

Figura 1. *Probetas de ensayo de pasta cerámica compuesta por 75% de árido de cuarzo-esquistoso-grauváquico más 25% de caolín, sometidas a diferentes temperaturas, con los cambios volumétricos, colorimétricos y texturales propios de cada rango.*

Figura 2. *Escultura realizada en pasta refractaria comercial con engobe de textura volcánica, sometida a diferentes temperaturas.*

Figura 3. *Escultura realizada en pasta refractaria comercial con engobe de textura volcánica, sometida a diferentes temperaturas.*

Figura 4. *Detalle de escultura realizada en pasta refractaria comercial con engobe de textura volcánica. Nótese la transformación colorimétrica y superficial, así como el aumento de zonas vitrificables.*

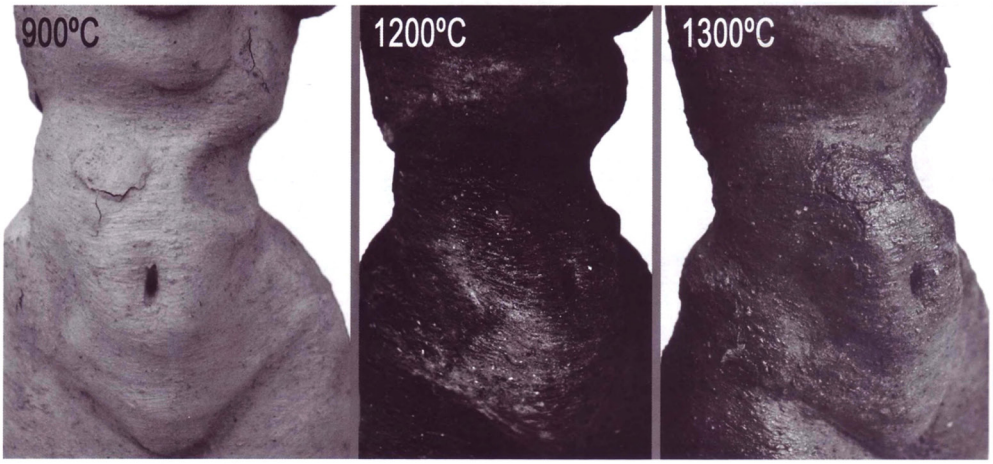


Figura 5. *Detalle de escultura realizada en pasta refractaria comercial con engobe de textura volcánica. Nótese la transformación colorimétrica y superficial, así como el aumento de zonas vitrificables.*

> vacas, con cierta presencia de cuarzo y pizarra, ha sido previamente molido y tamizado por malla de 0,5 mm. Se decidió utilizar el tamiz de 0,5 mm y no uno más pequeño en aras de lograr una textura más abrupta, si bien gran cantidad del árido molido lo constituye fino polvo y partículas menores a 0,1 mm. Se obtiene así un material similar a una chamota muy fina y en gran medida casi impalpable. En los ejemplos aquí presentados se ha aglomerado el árido con un 25% de caolín. El caolín, arcilla de bajo coste y gran disponibilidad, le aporta a la pasta y al engobe la plasticidad y adherencia necesaria, además de ofrecer un amplio rango de temperaturas a las que poder ser sometido. El árido y el caolín han sido mezclados primeramente en seco, de forma homogénea, tras lo cual se les ha aportado el agua necesaria hasta constituir en primer lugar una pasta cerámica y, aumentando la cantidad de la agua, un engobe espeso.

Con el objetivo de determinar las propiedades de esta pasta cerámica, se han confeccionado un total de 36 probetas de ensayo de 8 x 2 x 2 cm, las cuales han sido sometidas, en grupos de 6 probetas, a diferentes rangos de cocción (800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C y 1250 °C) para evaluar sus posibles comportamientos. Así también se han efectuado las mediciones calibradas precisas, antes y después de la cocción, para determinar su contracción o expansión volumétrica.

Resultados y aplicaciones artísticas

Las rocas de las que se ha obtenido este árido cambian tanto su aspecto como su color y su volumen en función de la temperatura a la que son sometidas. Esto sucede de igual manera con las pastas que hemos desarrollado a partir de estos áridos, aglomerándolos con diferentes materiales plásticos. En este caso, la pasta resultante de mezclar el 75% de árido con un 25% de caolín (figura 1), a partir de la cual se obtendrá este engobe, tiene la peculiaridad de que, dependiendo de la temperatura a la que sea sometida, contrae o dilata, permanece mate o alcanza cierta vitrificación. En baja temperatura (800-1000 °C), esta pasta posee una expansión volumétrica pequeña (entre el 2,2% y el 3,2% aproximadamente). A 1100 °C, por el contrario, reduce su volumen, alcanzando una contracción moderada (merma aprox. 6,3%, de forma similar a algunas pastas comerciales). Sometida a 1200 °C vuelve a expandir de forma muy moderada (aprox. 3,8%). Sin embargo, es en alta temperatura donde se obtienen los resultados más interesantes y llamativos, alcanzando a partir de 1250 °C una expansión volumétrica del aproximadamente 60%.

Teniendo en cuenta estos datos de expansión y contracción volumétrica tan característicos de nuestra pasta, se preparó un engobe añadiendo agua hasta obtener una barbotina más o menos espesa, de consistencia similar al yogurt líquido. Se aplicó el engobe resultante de la misma a pincel sobre dos esculturas realizadas en pasta refractaria comercial con una contracción tras cocción de entre un 3,3% a 1100 °C a un 5,4% a 1300 °C. Esto supone que, excepto a 1100 °C, que ambas pastas contraen, en las diferentes temperaturas de horneado, tanto el engobe como la pasta base tienen comportamientos diferentes, provocando importantes alteraciones en la superficie, generando interesantes texturas. Estas esculturas (figuras 2 y 3) fueron sometidas a 6 rangos de cocción (900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C, 1250 °C y 1300 °C).

Tanto la textura superficial como el aspecto colorimétrico

38

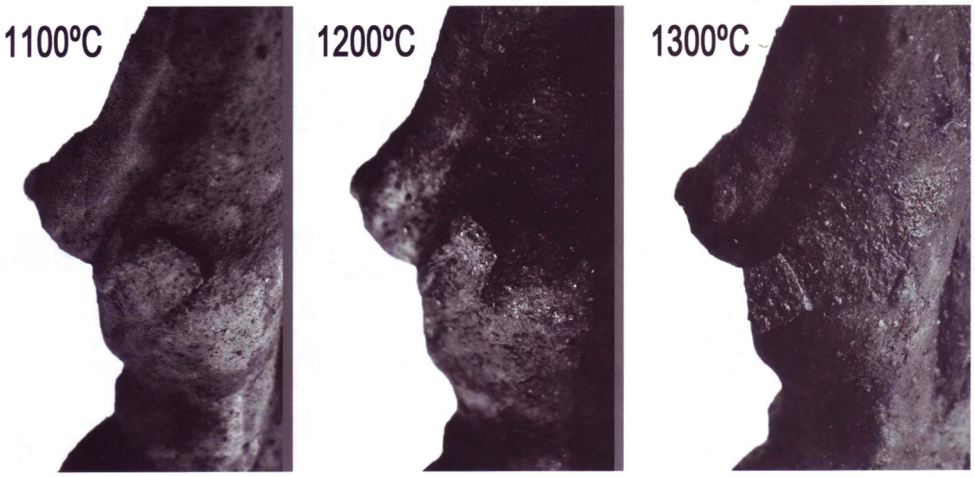


Figura 6. *Detalle de escultura realizada en pasta refractaria comercial con engobe de textura volcánica. Nótese la evolución de los efectos de desprendimiento (efecto "peeling") generados a diferentes temperaturas.*

quedan afectados también por la diferente absorción del engobe por parte de la pasta base, en especial en las más altas temperaturas de horneado, dejando vislumbrar en la superficie matices de color de la pasta base en aquellas zonas en las que la capa de engobe era menos espesa.

En cuanto al color superficial, debemos señalar los cambios producidos en función de la temperatura, tanto a nivel de tono como de brillo/mate. De tono beige verdoso en estado crudo, alcanza entre los 1000-1100 ºC tonos más o menos rojizos, mates, próximos a pastas porosas clásicas de terracota, debido al contenido de óxido de hierro del árido (en torno al 5,6%). No obstante se obtiene un color más homogéneo a 1000 ºC que a 1100 ºC, donde se evidencian mayores diferencias de tono en las zonas en las que se ha aposentado mayor cantidad de caolín, favoreciendo ciertas partes más blanquecinas. A partir de 1200 ºC se produce un oscurecimiento general del engobe, comenzando levemente cierto proceso de vitrificación, así como un aumento de la heterogeneidad del color producida por la diferente absorción del engobe por parte de la pasta base, dejando vislumbrar en algunas zonas el color de base. A partir de 1250 ºC y sobre todo a 1300 ºC aumenta el nivel de vitrificación del engobe, provocando un aumento de la superficie en cierto modo brillante,lo que, sumado a su mayor y más irregular expansión, con el aumento de imperfecciones y alteraciones buscadas propias del árido, produce el aspecto magmático o volcánico tan característico de este engobe. Así también, el color, pese a mantenerse dentro de los marrones o pardos, aclara un poco con respecto al obtenido a 1200 ºC, virando levemente hacia tonos verdosos (figuras 4 y 5).

Además, conforme va aumentando la temperatura aumentan las fusiones parciales, las irregularidades, los abultamientos, pequeños desprendimientos y grietas superficiales causadas no sólo por los diferentes coeficientes de contracción/expansión volumétrica de la pasta base y de la capa de engobe, sino también por las particularidades intrínsecas de la respuesta del árido a las temperaturas más elevadas (figura 6). En conclusión, se trata de un engobe que aporta soluciones innovadoras para el ceramista o escultor amante de las texturas, proporcionando una amplia gama de tonalidades y de soluciones texturales en función de la temperatura a la que sea sometida la pieza. □

Referencias bibliográficas:

Durán Suárez, Jorge A.; Montoya Herrera, Jesús y Peralbo Cano, Rafael (2011): Diseño de nuevas pastas cerámicas a base de esquistos-grauvacas, *Revista Internacional Cerámica*, vol. 123, Madrid, España.

PUBLICACIÓN 4

MONTOYA HERRERA, J.; DURÁN SUÁREZ, J. A.; PEREIRA DA SILVA, A.; PERALBO CANO, R. y CASTRO-GOMES, J. (2013): "Reciclagem de agregados das minas da Panaqueira como revestimiento refratário da fundiçao de metais", en *Ciéncia & Tecnilogia dos Materiais* 25 (Special Issue), Elsevier España. ISSN: 0870-8312.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Ciência & Tecnologia dos MATERIAIS

http://ees.elsevier.com/ctmat

ELSEVIER

Ciência & Tecnologia dos Materiais 25 (2013) 129–137

Special Issue on Raw Materials and Recycling

Reciclagem de agregados das minas da Panasqueira como revestimento refratário da fundição de metais

Recycling of aggregates of Panasqueira mines as refractory lining of metal casting

J. Montoya Herrera[a], J.A. Durán Suarez[a], Abílio P. Silva[b,*], R. Peralbo Cano[a], J.P. Castro-Gomes[c]

[a]*Departamento de Escultura, Faculdade de Belas Artes, Universidade de Granada, Edf. Aynadamar, Av. Andalucia s/n, 18071 Granada, Espanha*
[b]*CAST, Centre for Aerospace Science and Tecnologies, Universidade da Beira Interior, 6201-001 Covilhã, Portugal*
[c]*C-MADE, Centre of Materials and Building Technologies, Universidade da Beira Interior, 6201-001 Covilhã, Portugal*

Resumo

Nas minas da Panasqueira (Covilhã, Portugal) acumulam-se montes de resíduos (agregados) provenientes da extração de tungsténio sem qualquer aplicação. Este trabalho pretende contribuir para implementar um novo uso para estes resíduos integrando-os como revestimento refratário no processo de moldação a verde da fundição de metais não ferrosos. Os resultados mostram o potencial do uso destes resíduos da fundição de metais não ferrosos.
© 2013 Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). Publicado por Elsevier España, S.L. Todos os direitos reservados.

Palavras chave: reutilização; resíduos de agregados; fundição; moldação a verde.

Abstract

Over the years, in the Panasqueira mines (Covilhã, Portugal) were accumulated mountains of stones (wastes) has a result of the tungsten extraction without any application. This research aims to assist in the implementation of these wastes, using it as refractory lining in foundry (green moulding process), particular in foundry of non-ferrous metals. Experimental methodology consisted in mineralogical characterization (XRF and XRD), as well as the evaluation of the permeability to water vapour, fundamental aspect to be considered in the materials which constitute the moulds with refractory properties for metal casting. Two compositions have been considered and subsequently assessed by scanning electron microscopy (SEM), his behaviour as not-ferrous cast metal container, studying both the contact area and the contiguous zone of thermal diffusion. The results show that wastes can be used as a main component in the manufacture of refractory mould for casting non-ferrous metals moulded in green.
© 2013 Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). Published by Elsevier España, S.L. All rights reserved.

Keywords: reuse; stone waste material; cast iron; green moulding.

1. Introdução

A legislação ambiental dos países europeus obriga a uma resposta real ao problema da gestão de resíduos provenientes do sector extrativo, mineiro, pedra natural e ornamental. O enorme volume de material, caracterizado como resíduo estéril (cascalho de dimensões diversas, agregados e lamas) e o seu consequente prejuízo ambiental, impacto paisagístico e visual, podem ser um recurso aproveitável tanto do ponto de vista económico como tecnológico [1]. Nas minas de volfrâmio da Panasqueira (figura 1), na região da Beira Baixa (Covilhã, Portugal), atualmente acumulam-se gigantescas quantidades de escombros sem uso determinado (figura 2).

* Corresponding author.
E-mail address: abilio@ubi.pt (Abílio P. Silva)

© 2013 Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). Publicado por Elsevier España, S.L. Todos os direitos reservados
http://dx.doi.org/10.1016/j.ctmat.2014.03.007

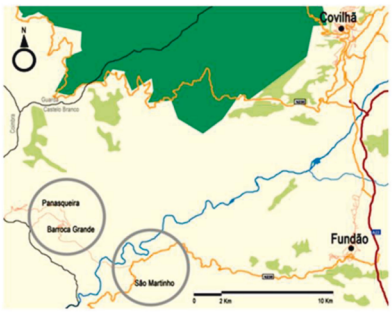


Fig. 1. Localização geográfica da mina da Panasqueira.

Fig. 2. Montanhas de resíduos pétreos a céu aberto.

Estes agregados resultam do processo de extração do minério de volfrâmio das minas da Panasqueira, de onde se extrai minerais como a volframite [$(Fe,Mn)WO_4$] e subprodutos como a cassiterite [SnO_2] e a calcopirite [$CuFeS_2$] e em menor quantidade arsenopirite, pirite, marcassite, esfalerite (marmotite), siderite, dolomite, calcite, apatite, moscovite, turmalina e clorite [2].
Através da moagem dos agregados grossos obtém-se um pó fino que pode ter uma utilidade alternativa como areia de fundição.

1.1. Estudos Prévios

A caracterização do reciclado de agregado fino, obtido da trituração das rochas metasedimentares (xistos e grauvaques) e sua avaliação como revestimento refratário num sistema de fundição de metais não ferrosos, teve como base a experiência de trabalhos anteriores. Nestes desenvolveram-se misturas de agregados das minas da Panasqueira com resinas de poliéster para obter argamassas e betões poliméricos para aplicações técnico-artísticas [3]. Esta etapa prévia permitiu otimizar diferentes distribuições granulométricas em função das propriedades viscoelásticas, textura e cor, observando-se o potencial para o desenvolvimento de novas misturas de partículas usando-se um agregado fino em fundição técnico-artística denominadas de moldagem a verde e moldagem química [4].

1.2. Moldação a Verde

O método de fundição usando um modelo gasificável tem o seu ponto de partida em 1958 com a patente US 2830343 de H. F. Shroyer que propõe o uso de poliestireno como modelo, o qual, mediante a adição e reação de um agente espumante é capaz de adquirir uma densidade quarenta vezes menor que o composto polimérico na sua forma compacta. Nesta técnica aplica-se o procedimento tradicional inserindo o modelo em areia, sem necessidade da sua eliminação prévia pois este desaparecerá em contacto com o metal fundido.
A metodologia consiste na obtenção de um molde refratário, rígido, capaz de suportar a temperatura e a pressão da adição do metal fundido. Este tipo de fundição combina a utilização do poliestireno expandido como modelo perdido e a moldação refratária a verde em que usualmente apenas se aplicam areias especiais provenientes da moagem de arenito calcário bioclástico ou similar.

2. Parte Experimental

2.1. Caixa de Moldação

A construção da caixa de moldação inicia-se com a colocação do modelo em poliestireno expandido numa superfície plana (metal ou madeira isenta de poros), delimitada por um bastidor, aberto dos dois lados, com a função de formar um corpo de uma das metades da caixa de moldação (figura 3A). A areia refratária húmida peneirada é vertida sobre o modelo de modo a que se ajuste e compacte posteriormente mediante pressão. A areia compactada na caixa de

moldação envolve perfeitamente todo o modelo de poliestireno e apresenta a resistência mecânica suficiente para ser voltado sem risco de desprendimento (figura 3B e 3C). Assim obtém-se metade da caixa de moldação (figura 3D).

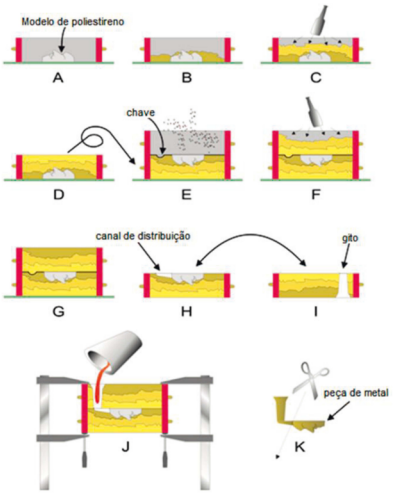


Fig. 3. Esquema dos processos de fundição a verde com modelo de poliestireno perdido.

Ao inserir uma segunda metade da caixa de moldação com face coincidente para a inicial deve aplicar-se uma fina pelicula de pó de grafite para evitar que não há aderência entre as duas superfícies em contacto facilitando a sua posterior separação. Executa-se uma depressão sobre a metade realizada, próxima do modelo de poliestireno (em jargão escultórico denomina-se de chave) que servirá para localizar o ponto onde se irá construir o gito de acesso do metal líquido (figura 3E). Se seguida enche-se o caixa com areia refratária, compacta-se e se obtém a segunda metade da caixa de moldação (figuras 3F e 3G). Constrói-se nas faces de trabalho o canal de entrada e de distribuição do metal fundido graças à escassa dureza do revestimento superficial (figuras 3H e 3I). Depois de limpos todos os canais unem-se as metades, fechando-se a caixa de moldação reforçando a estrutura, passando-se ao seu enchimento vertendo o metal líquido (figura 3J). Depois de arrefecido extrai-se do interior da caixa a peça original (figura 3K).

2.2. Materiais e Métodos Experimentais

Os materiais usados no fabrico do revestimento refratário (areia) da caixa de moldação foram resíduos de rochas (agregados), resultantes do processo de extração mineira disponíveis numa grande quantidade de agregados xistosos estéreis, figura 4, constituídos fundamentalmente por quartzo e grauvaques formados no período pré-câmbrico, contendo também vestígios de metais pesados (Cu, Zn, Mn, As e S) nos resíduos finos (lamas) [5], que não se usaram no revestimento refratário.

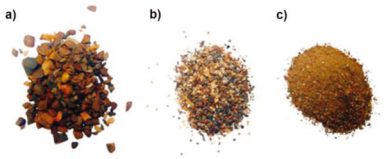


Fig. 4. Diferentes distribuições granulométricas de agregado: a) tamanho maior que 2 mm; b) tamanho entre 2 mm e 0,6 mm; c) tamanho menor que 0,6 mm.

Com estes agregados ricos em quartzo construíram-se corpos de prova, com caracter preliminar, para determinar a viabilidade como material refratário, do ponto de vista da sua aplicação, comprovando a sua utilidade como areia de fundição técnico- escultórica.
Depois de moagem em moinho de disco vibratório, Herzog, usado na trituração ultrafina, realizaram-se três análises do pó (areia fina) mediante fluorescência de raios-x (XRF) para obter a sua composição química elementar, utilizando um espectrómetro sequencial dispersivo de comprimentos de onda de 4 KW (gerador de raios-x), Philips Magix Pro (PW-2440).
A preparação das amostras para análise XRF realizaram-se fundindo-as com tetraborato de lítio para obter uma pérola sólida. A composição mineralógica, obteve-se mediante difração de raios-X (XRD) num difractómetro de pó Bruker D8 Advance (software XPowder, base de dados PDF2.DAT), pertencentes ao Centro de Instrumentação Científica da Universidade de Granada (CIC).
O tamanho do árido para a areia de conformação dos moldes refratários foi selecionado por uma malha de 0,6 mm de modo a obter uma areia fina e eliminar os agregados de maior tamanho possibilitando uma

melhor qualidade no acabamento dos modelos de fundição. O material utilizado foi calibrado granulometricamente num agitador de peneiros Retsch AS 200 Digit, utilizando uma bateria de 5 peneiros com as dimensões: 0,5 mm, 0,425 mm, 0,3 mm, 0,2 mm e 0,1 mm.

A utilização deste agregado fino como revestimento refratário parece adequada pois existem antecedentes experimentais na criação de pastas cerâmicas, submetidas a diferentes temperaturas até alcançar os 1250ºC [6], confirmando a refratividade do material e permitindo supor um bom comportamento ao choque térmico derivado do contacto com o metal fundido.

Para a fundição com moldação a verde prepararam-se dois modelos de poliestireno expandido e duas caixas de moldação em aglomerado de madeira com volume interno de aproximadamente 1200 cm^3. O revestimento refratário para posterior fundição de bronze preparou-se misturando o pó (agregado fino moído da Panasqueira, "PAN") com pasta cerâmica refratária branca comercial (SiO2), em duas proporções: 75% PAN e 25% SiO2; 85% PAN e 15% de SiO2. O teor de água misturada na areia (areia húmida) foi de aproximadamente 13%, estando enriquecida com 7% de adesivo celuloso (carboximetilcelulose) para melhorar a compactação do molde refratário.

É essencial controlar a porosidade nestes tipos de revestimento para fundição técnica pois o sucesso das peças metálicas pretendidas depende da capacidade de transferência dos gases do interior do molde até ao exterior, isto é dos canais de exaustão e da microporosidade do próprio refratário. Assim, pretende-se um revestimento permeável aos gases gerados no interior e impermeável ao metal líquido fundido.

O tipo de amostras do revestimento refratário não permite a avaliação da porosidade, através do método de Archimedes, imersão em água até à saturação [7] ou utilizando a porosimetria por intrusão de mercúrio para a determinação do volume e distribuição de vazios (poros). O caracter frágil (quebradiço) das amostras implica que em meio aquoso se desagregariam e não suportariam a pressão de intrusão do mercúrio. Assim sendo, usou-se o SEM para obter uma informação morfológica do tipo de poro e da sua distribuição.

Uma boa aproximação à capacidade de transferência de gases do revestimento refratário é através da análise à permeabilidade ao vapor de água. Seguindo a recomendação "Normal (21/85)" sobre o ensaio de permeabilidade [8], através de três amostras para as percentagens de 15% e 25% com dimensões 20 x 20 x 10 mm^3. As massas foram determinadas numa balança analítica com precisão de 0,1 mg e inseridas na célula porta amostras impermeável (PVC) onde é introduzido um volume aproximado de 20 ml de água desionizada. O vapor de água é forçado, pela diferença de pressões entre o interior e o exterior da célula, a atravessar a amostra de revestimento refratário. O sistema de medição controla as diferenças de massa em função do tempo (24, 48 e 72 horas), mantendo constante o valor da humidade relativa através da sua inserção numa câmara excicadora contendo uma solução de sílica-gel, mantido dentro de uma estufa garantindo a temperatura (20ºC) e a pressão (17,535 mmHg) exteriores constantes.

A permeabilidade ao vapor de água das amostras do revestimento refratário é determinada pela equação 1. Onde a permeabilidade (P) é determinada pela razão entre a diferença de massas (ΔM) durante um intervalo de tempo (24 horas) pela superfície da amostra (S).

$$P = \frac{\Delta M}{S} \quad (1)$$

Após os ensaios de fundição observaram-se através de SEM as regiões de interface entre o revestimento refratário e o metal fundido (bronze) a fim de analisar o comportamento do árido na área afetada termicamente.

3. Resultados e discussão

Da análise química por fluorescência de raios-x (tabela 1) verifica-se que o árido moído usado como revestimento refratário (PAN) na caixa de moldação reúne as condições para um ótimo desempenho refratário. Pois verifica-se a presença de um elevado teor de óxido de silício (SiO_2, 72%) e de óxido de alumínio (Al_2O_3, 13%). Os óxidos supra referidos apresentam elevada temperatura de fusão (ponto eutéctico comum a 1594ºC). No entanto, existem percentagens consideráveis de elementos fundíveis a temperaturas mais baixas como o óxido de ferro (Fe_2O_3, 5,6%) e o óxido de magnésio (MgO, 1,5%). Estes elementos conjuntamente com o óxido de silício podem formar combinações eutécticas próximo dos 1200ºC que podem atuar como indutores da fusão de todos os componentes.

Na análise encontram-se também pequenas quantidades de fundentes como o óxido de cálcio, manganés, potássio e sódio.

Tabela 1. Análise química do agregado fino da Panasqueira (PAN) e da pasta comercial refratária branca, SiO_2 (dados do fabricante) por fluorescência de raios-x.

	PAN	Pasta refratária branca
SiO_2 (%)	72,05	63,92
Al_2O_3 (%)	13,08	26,48
Fe_2O_3 (%)	5,64	1,06
MnO (%)	0,04	<0,01
MgO (%)	1,54	0,18
CaO (%)	0,46	0,14
Na_2O (%)	0,38	0,24
K_2O (%)	3,01	1,6
TiO_2 (%)	0,62	1,52
P_2O_5 (%)	0,29	-
Zr (ppm)	155,67	-
LOI (%)	2,18	4,26

Da análise mineralógica por difração de raios-x (tabela 2) observa-se a presença de quartzo (~44%), com a composição SiO_2, e de moscovite (~34,5%) com composição $[KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$. Estes minerais potenciam a refratariedade da areia (agregado fino PAN), embora a análise revele, se bem que em menor quantidade, minerais como o clinocloro, pertencente ao grupo das cloritas (filosilicatos de magnésio, alumínio e ferro) de composição $[(Mg, Fe_{2+})5Al((OH)_8/AlSi_3O_{10})]$, a albite, um aluminosilicato da família dos feldspatos plagioclásios $[NaAlSi_3O_8]$, a paragonite do grupo das micas - filosilicatos $[NaAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$ e a portlandite, um hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$.

Tabela 2. Análise mineralógica de duas amostras do agregado fino da Panasqueira (PAN 1 e PAN 2) por difração de raios-x.

	PAN 1	PAN 2	Média	DP
Quartzo (%)	43,0	45,0	44,0	1,41
Moscovite (%)	33,9	35,1	34,5	0,85
Clinocloro (%)	8,6	7,8	8,2	0,57
Albite (%)	6,2	6,3	6,25	0,07
Paragonite (%)	6,0	4,8	5,4	0,85
Portlandite (%)	1,3	-	-	-
Amorfos (%)	1,0	0,9	0,95	0,07

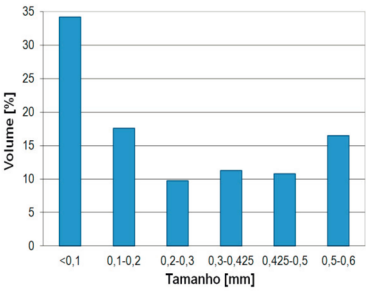


Fig. 5. Análise granulométrica do agregado fino da Panasqueira moído.

Estes resultados da composição química são completares e reforçam as propriedades de elevada refratariedade do agregado fino obtido por moagem dos agregados da mina da Panasqueira potenciando o seu bom resultado no desempenho da função de areia de fundição e revestimento refratário, no entanto não são suficientes para uma conclusão inequívoca.

Da análise da distribuição granulométrica de tamanhos (figura 5) da areia de fundição (agregado PAN) observa-se a presença de mais de um terço (34,2%) de partículas finas (diâmetro inferior a 0,1 mm, "-0,1").

Os tamanhos restantes (~66%) estão compreendidos nos intervalos: entre 0,1 e 0,2 mm (17,5%), entre 0,2 e 0,3 mm (9,7%), entre 0,3 e 0,425 mm (11,2%), entre 0,425 e 0,5 mm (10,8%) e superior a 0,5 mm (16,6%). Estes dados permitem inferir que o agregado fino usado como areia de moldação pode gerar negativos de grande qualidade conformando-se adequadamente ao modelo. No entanto, devido ao excesso de pó fino será necessário a adição de um maior teor de água de compactação e a sua mistura deve ser bem homogeneizada para evitar a presença de heterogeneidades no revestimento do molde refratário. Os ensaios de fundição, figura 6, mostraram um bom desempenho estrutural. Não se produziram ruturas (fissuras) na areia de moldação (agregado PAN) da caixa de moldação durante o processo de fundição, em especial com a alimentação do bronze líquido.

Fig. 6. Caixas de moldação, com areia de agregado fino da Panasqueira antes e após a fundição de bronze.

Depois da abertura da caixa de moldação, figura 7, observaram-se vários efeitos: - a peça metálica obtida é bastante aceitável, verificando-se uma boa qualidade de cópia, figura 8; - existem defeitos na textura como entalhes, bolhas, ligeiras saliências e arestas imperfeitas em zonas de confluência de metal fundido. Estas imperfeições podem seguramente dever-se à excessiva humidade do revestimento refratário potenciada pela presença do adesivo celuloso.

Durante o processo em que se verte o metal líquido para o interior da caixa de moldação constatou-se uma maior turbulência (maior número de bolhas) para a mistura de 25% de agregado fino PAN do que para a mistura de 15%. Pode inferir-se que a maior retenção de água numa mistura mais rica em agregado fino provoca um efeito mais negativo na iteração metal fundido e água [9].

De forma paralela a menor permeabilidade ao vapor de água da mistura com menor quantidade de agregado impediu a dissipação da humidade através da estrutura porosa, tabela 3. Este efeito fica evidenciado na representação gráfica dos valores da difusão do vapor de água durante as 72 horas do ensaio nos dois revestimentos refratários (figura 9).

Fig. 7. Abertura do molde refratário e obtenção das peças de bronze.

Fig. 8. Peças de bronze depois de retiradas da caixa de moldação.

Globalmente a permeabilidade ao vapor de água nas misturas de árido da Panasqueira com proporções de 85% PAN e 75% PAN como revestimento refratário é excelente, comparando-se a materiais de elevada porosidade, tais como certas rochas areníticas (~20%), com valores de permeabilidade de 250 g/m^2 [10].

Os revestimentos refratários permitem uma excelente difusão da água contida na mistura (utilizada para compactação). Quando a água líquida se transforma em vapor de água pela ação da temperatura do metal fundido, origina um aumento da pressão na superfície entre o metal e o revestimento no interior do molde, que assim é dissipado facilmente através da porosidade do revestimento refratário, evitando a sua fissuração e rutura.

Tabela 3. Permeabilidade ao vapor de água dos revestimentos refratários.

Permeabilidade das amostras [g/m²]	Agregado PAN			
	85%		75%	
	Média	DP	Média	DP
A	377	1,1	323	1,1
B	382	0,6	328	0,9
C	379	0,9	325	0,8

Os ensaios iniciais com moldes reais das misturas de agregado fino da Panasqueira são perfeitamente válidos e altamente positivos, embora o processo de aglutinação possa ser melhorado em especial tendo em conta a redução de água adicionada.

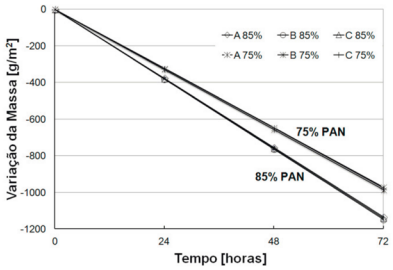


Fig. 9. Evolução da difusão do vapor de água.

Destaca-se a presença de restos de combustão com zonas excessivamente enegrecidas no interface metal-revestimento, figura 10, motivadas por um excesso de aditivo celuloso e pela combustão incompleta do modelo perdido de poliestireno. A progressiva pigmentação amarelo-avermelhada desde o interior do molde até ao exterior é derivada da composição química da rocha de partida (presença de ferro no agregado da Panasqueira).
As análises de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) foram fundamentais para confirmar a ótima viabilidade deste agregado em processos de fundição, confirmando a sua adequada porosidade.

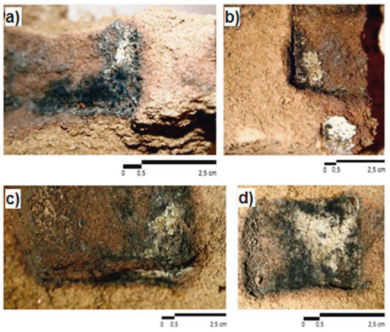


Fig. 10. Detalhe da zona de interface entre o bronze e o árido da Panasqueira: a) e b) pormenores da mistura de 15%, c) e d) pormenores da mistura de 25%.

Analisou-se a zona de contacto entre o metal fundido e o agregado fino e a zona contígua (região de difusão térmica). Na zona de contacto entre o bronze e o revestimento de agregado da Panasqueira (figuras 11, 12, 13 e 14) encontram-se elementos próprios da escória de fundição, tais como o enxofre, zinco e titânio. Tal fato permite concluir o ótimo comportamento do revestimento de agregado fino como fronteira limitadora do metal fundido, com porosidade adequada, suficiente para a possível expulsão de gases residuais, mas com um tamanho de poro que não permite a perda (fluxo) de metal fundido.

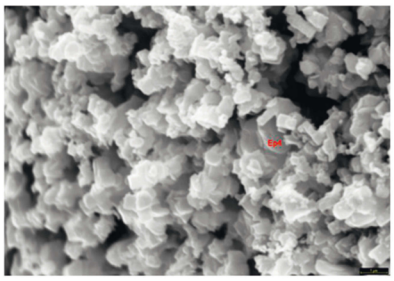


Fig. 11. Micrografia (SEM) da zona de contacto entre o bronze e o agregado fino da Panasqueira, mistura de 25% com ampliação de 8000 vezes.

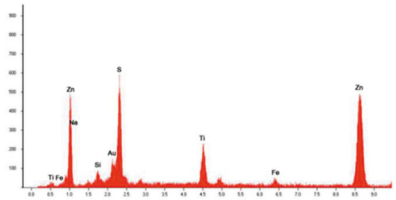


Fig. 12. Análise do espectro da figura 11 com elevada presença de enxofre, zinco e titânio (possivelmente do agregado) e sódio (possivelmente proveniente da paragonite ou da albite, minerais presentes no agregado).

Na figura 13 observa-se um grão de escória de fundição englobada por uma matriz plástica formada pelos restos de poliestireno expandido do modelo utilizado na fundição, verificando que a combustão foi incompleta, se bem que a maior parte do poliestireno se volatiliza ao contacto com o bronze vertido na caixa de moldação.

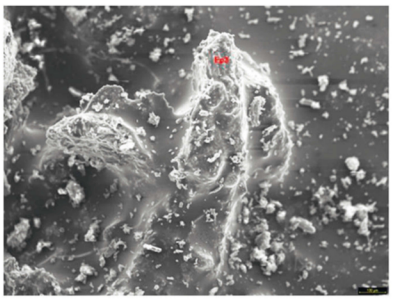


Fig. 13. Micrografia (SEM) da zona de contacto entre o bronze e agregado fino da Panasqueira, mistura de 15%, com ampliação de 80 vezes.

Na zona imediatamente contígua à "superfície contacto", região de difusão térmica, figuras 15 e 16, não há vestígios destes elementos. Na imagem da figura 15 observa-se a presença do quartzo (Ep. 1) e lamelas de argila (Ep. 2 e Ep. 3), mas não há vestígios da presença de elementos próprios da escória de fundição ou restos de metal fundido.

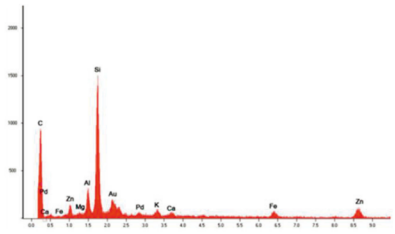


Fig. 14. Análise do espectro da figura 13 com o pormenor de um possível resto de escória de fundição.

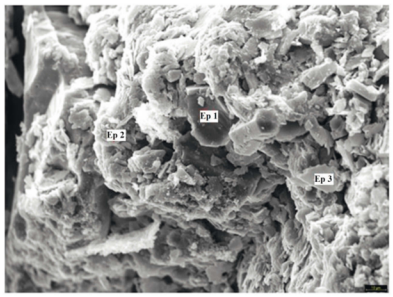


Fig. 15. Micrografia (SEM) com ampliação de 600 vezes da região de difusão térmica da mistura refratária de 25%.

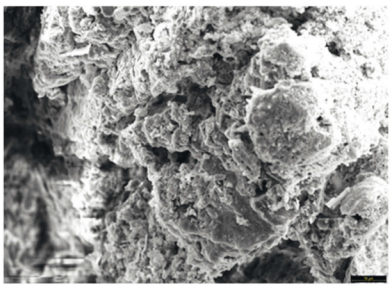


Fig. 16. Micrografia (SEM) com ampliação de 200 vezes da região de difusão térmica da mistura refratária de 25%.

Na região vizinha do interface entre o metal e o revestimento, figura 16, verifica-se a micro porosidade da região da difusão térmica, com tamanhos de poro que oscilam entre 10 µm, 5 µm, 2 µm e 1 µm, permitindo o escape de possíveis gases residuais, mas não do metal fundido. Ainda é relevante o destaque para o tamanho do grão da matriz, assim como a presença dos grãos de quartzo e de lamelas de argila.

4. Conclusões

Com a análise elementar e mineralógica da composição do agregado fino da Panasqueira confirmou-se a hipótese inicial no que concerne ao elevado grau de refratariedade deste agregado, o que o faz ideal para a sua utilização tanto em usos cerâmicos como na fundição artística em processos de moldação a verde.

Com o método proposto confirma-se a ótima compactação do agregado fino da Panasqueira como areia de revestimento da caixa de moldação material para este processo, assim como a sua grande capacidade como imitador do metal fundido (permitindo a expulsão dos gases residuais mas não o fluxo do bronze), promovendo uma ótima qualidade de cópia.

Não obstante, propõe-se a melhoria do processo técnico e sua adaptação à metodologia, continuando com ensaios e estudos tendo como objetivo a redução do teor de água necessária para a humidade de compactação da areia, controlar de forma mais eficiente a granulometria do agregado fino, bem como a otimização da técnica de mistura [11].

Finalmente conclui-se que o agregado fino obtido por moagem dos agregados da mina da Panasqueira utilizado nesta técnica de fundição não sofre transformações mineralógicas e físicas destacáveis, que prejudiquem as suas propriedades de plasticidade, compactabilidade e refratariedade.

A viabilidade do uso deste material em processos de moldação para fundição como a areia de conformação é elevada, permitindo um novo uso para os resíduos dos agregados de rocha provenientes da extração mineira e sua integração a baixo preço na indústria de fundição da região da Beira Interior (centro de Portugal e comunidades espanholas vizinhas).

Assim, é possível o aproveitamento e uma alta reutilização dos resíduos agregados das minas de Panasqueira, sem necessidade de métodos de seleção ou outras complexidades de processamento que não sejam uma moagem eficiente e que abrem oportunidades de emprego destes resíduos em processos de fundição técnico-artísticos, contribuindo para o desenvolvimento de uma indústria de reutilização e para a diminuição do impacto ambiental atual.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio técnico fundamental dos centros de investigação da Universidade de Granada, Grupo de investigação HUM 629, do CAST – Centro de Ciência e Tecnologias Aeroespaciais e do CMADE - Centro de Materiais e Tecnologias da Construção da Universidade da Beira Interior.

Referências

[1] R. Peralbo Cano, J.A. Durán Suárez, Reciclado de residuos procedentes de la elaboración de rocas ornamentales, 2007, *Rocmáquina Storeroc.com. Reed Business Information S.A. Unipersonal.* (http://www.rocmaquina.es/).

[2] R. Silva, M. Calvo Rebollar, Mineralogía de Panasqueira, *Bocamina.* Núm. Esp., 12-27 (1997).

[3] J.P. Castro-Gomes, C.S.R. Antunes, A.P. Silva, R.P. Cano, J.A. Durán Suárez, *Valorização de Resíduos* **14**, 23-28 (2009).

[4] J.A. Durán Suárez, A. Sorroche Cruz, J. Rodríguez Gordillo, *Fundidores* **63**, 31-38 (1998).

[5] J.P. Castro-Gomes, A.P. Silva, R.P. Cano, J. Durán Suarez, A. Albuquerque, *J. Clean. Prod.* **25**, 34-41 (2012).

[6] J.A. Durán Suárez, J. Montoya Herrera, R. Peralbo Cano, A. Sorroche Cruz, J. Castro-Gomes, A.P. Silva, Utilización de residuos esquistosos-grauváquicos de las minas de Panasqueira (Portugal) en la formación de pastas cerámicas, ICEUBI – Int. Conf. Eng. UBI, Covilhã (Portugal), 2011 (CD-ROM).

[7] NORMAL 7/81 CNR-ICR, Assorbimento D´Acqua per Immersione Totale-Capacitá di Imbibizione, Roma, 1981, p.5.

[8] NORMAL 21/85 CNR-ICR, Permeabilitá al Vapor D´Acqua, Roma, 1985, p.5.

[9] J.E. Hernández Ruiz, E. Valencia Morales, E. Villar Cociña, J. Vega Leiva, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* **41,** 253-258 (2002).

[10] J.A. Durán Suárez, Estudio de consolidantes y protectivos para restauración de material pétreo, Ed. Dpto. Mineralogía y Petrología Universidad de Granada, 1996.

[11] A.P. Silva, A.M. Segadães, D.G. Pinto, L.A. Oliveira, T.C. Devezas, *Powder Technol.* **226**, 107-113 (2012).

PUBLICACIÓN 5

MONTOYA HERRERA, J.; DURÁN SUÁREZ, J. A.; PEREIRA DA SILVA, A. y PERALBO CANO, R. (2014): "Neoformados de Mullita (Mul) en Nuevos Materiales Cerámicos Diseñados a Partir de Residuos de Minería de Tungsteno", en *MACLA (Revista de la Sociedad Española de Mineralogía),* nº 19, Madrid. ISSN: 1885-7264.

macla nº 19. julio ´14
revista de la sociedad española de mineralogía

Neoformados de Mullita (Mul) en Nuevos Materiales Cerámicos Diseñados a Partir de Residuos de Minería de Tungsteno

/ JESÚS MONTOYA-HERRERA (1), JORGE-ALBERTO DURÁN-SUÁREZ (1), ABÍLIO PEREIRA-DA-SILVA (2), RAFAEL PERALBO-CANO (1)*

(1) Departamento de Escultura. Universidad de Granada. Avenida de Andalucía s/n. 18014, Granada (España).
(2) Departamento de Engenharia Electromecânica. Universidade da Beira Interior. Campus de Covilhã, Calçada Fonte do Lameiro, 6201-001, Covilhã (Portugal).

INTRODUCCIÓN

Como resultado de la actividad industrial de las Minas de Panasqueira (Covilhã, Portugal) centradas en la extracción de tungsteno, se producen enormes cantidades de residuos pétreos (fundamentalmente cuarzo, pizarras, esquistos y grauvacas del Precámbrico Terminal) que actualmente se acumulan en grandes formaciones sin ser empleadas en ninguna aplicación concreta, provocando con ello un daño medioambiental y paisajístico considerable.

Con el objetivo de dar respuesta a esta problemática, utilizando estos residuos pétreos como materia prima fundamental, y gracias al convenio de colaboración entre el Grupo de Investigación HUM 629 (Universidad de Granada) y la Universidade da Beira Interior, se han diseñado y evaluado nuevos materiales cerámicos. En este trabajo se demuestra la validez como materia prima para cerámica de estos residuos mediante diferentes análisis (FRX, DRX) y la identificación mediante SEM de mullita (Mul), mineral asociado a la calidad de las cerámicas, que aparece a partir de 1000ºC en estos nuevos compuestos cerámicos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Como consecuencia de trabajos anteriores (Durán et al, 2011a,b; Montoya et al, 2012), se ha mejorado el diseño de estos nuevos productos cerámicos mezclando un 75% de este árido de desecho con un 25% de caolín, elemento que aporta la plasticidad necesaria a la pasta y mayor nivel de cohesión. Tanto el árido de desecho como el caolín han sido analizados mediante fluorescencia de rayos X (FRX), utilizando un espectrómetro secuencial de longitud de onda dispersiva generador de rayos X de 4 Kw, Philips Magix Pro PW-2440, y mediante difracción de Rayos X (DRX), realizado con un difractómetro Bruker D8 Advance con geometría 2-theta, radiación de cobre y detector Lynxeye.

Así también, diferentes probetas de ensayo de esta pasta han sido sometidas a diferentes rangos de temperatura: 800ºC, 900ºC, 1000ºC, 1100ºC, 1200ºC y 1250ºC. Estas pastas horneadas a diferentes temperaturas han sido analizadas mediante DRX (en los mismos términos y con los mismos parámetros que los análisis anteriores). A su vez, estas pastas han sido analizadas mediante microscopía electrónica de barrido, utilizándose un microscopio de barrido del CIC (Centro de Instrumentación Científica) de la Universidad de Granada modelo Hitachi S-510, con una tensión de aceleración de 25 kv, rangos de aumentos de 20x a 150.000x a 5 mm de distancia de trabajo, detector de EDX Röntec M Series, Edwin, Si (Li), y Sistema de microanálisis Edwin de Röntec.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis químico de las materias primas utilizadas, árido de desecho y caolín (Tabla 1) indican una buena resistencia térmica que los hacen adecuados para el empleo cerámico, con buenas proporciones de elementos refractarios como SiO_2 (72% del árido y 67% del caolín) y Al_2O_3 (13% del árido frente a 20,5% del caolín). Por su parte, el análisis mineralógico (Tabla 2) revela la elevada presencia de minerales de alto poder refractario en las materias primas (árido y caolín) tales como cuarzo (Qz) y moscovita (Ms), reforzando los datos obtenidos mediante FRX en cuanto a la determinación aproximada del índice de refractariedad según los componentes del árido.

	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	TiO_2 (%)	P_2O_5 (%)	Zr (ppm)	LOI (%)
Árido	72,05	13,08	5,64	0,04	1,54	0,46	0,38	3,01	0,62	0,29	155,67	2,18
Caolín	66,0 - 68,0	20,0 - 21,0	0,5 - 0,6		0,1	0,2	0,1	3,5 - 4	0,2 - 0,4			6,0 - 6,5

Tabla 1. Análisis químico elemental (FRX) del árido (datos promedio) y del caolín. Datos del caolín proporcionados por fabricante: Vicar, S.A.

	Qz (%)	Ms (%)	Mul (%)	Or (%)	Mc (%)	Hem (%)	Ilt (%)	Chorlo (Tur) (%)	Clc (%)	Kln (%)	G.A. (%)
Árido	16,6	65,2						5,8	3,9		8,4
Caolín	41,2				13,4		6,8			30,7	7,9
800ºC	51,3	14,9		16,3				10,0			7,6
900ºC	52,5	14,2		16,6				9,0			7,6
1000ºC	38,5	18,4	16,0		17,9						9,1
1100ºC	47,9		31,3			7,6					13,1
1200ºC	40,3		35,3			9,0					15,4
1250ºC	32,9		38,6			8,5					20

Tabla 2. Análisis mineralógico (DRX) de las materias primas utilizadas (árido de desecho y caolín) y de las pastas cerámicas mezcla de ambos (75% de árido y 25% de caolín) a diferentes temperaturas (entre 800ºC y 1250ºC).G.A.= Global Amorfos.

palabras clave: Mullita, Cerámica, Residuos.

key words: Mullite, Ceramic, Wastes.

* corresponding author: montoya@ugr.es

macla nº 19. julio ´14
revista de la sociedad española de mineralogía

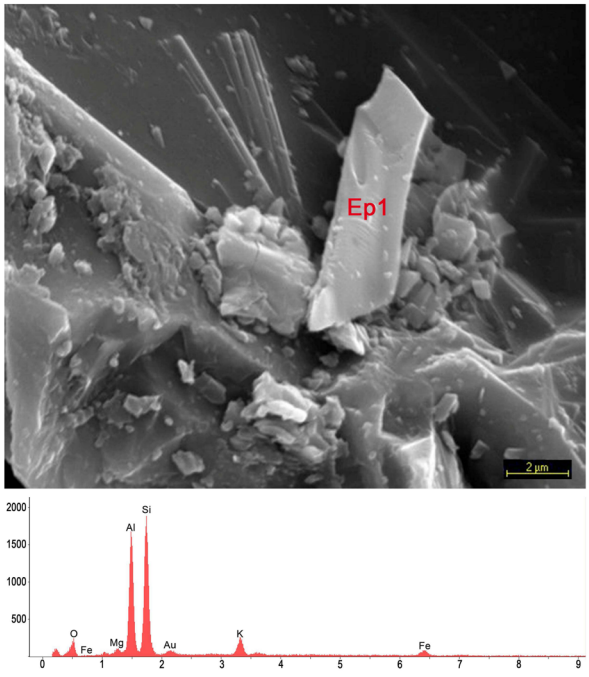


fig 1. Imagen de SEM-SE a 5000x de muestra sometida a 1200ºC, con recristalizaciones aciculares de mullita (parte superior) espectro de rayos x obtenido del área Ep1 que confirma que se trata de mullita (Mul) (parte inferior).

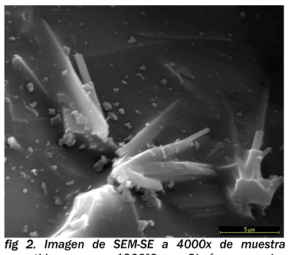


fig 2. Imagen de SEM-SE a 4000x de muestra sometida a 1200ºC. Obsérvese las recristalizaciones aciculares de mullita (Mul).

En cuanto a las pastas, que soportaron sin problema la cocción hasta 1250ºC, se observa en el análisis de DRX, entre otros aspectos, la aparición de mullita (Mul, de fórmula $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$(x~0.4)) a partir de 1000ºC y cómo su porcentaje se ve incrementado conforme aumenta la temperatura de cocción. La mullita suele aparecer en materiales cerámicos en forma de cristales aciculares (forma de aguja) que mejoran las propiedades de la cerámica, pues se trata de un mineral refractario que resiste grandes temperaturas y suele asociarse a materiales cerámicos de gran calidad, ya que posee adecuadas propiedades de resistencia al choque térmico, una conductividad térmica baja y buena resistencia al desgaste y a la deformación.

La presencia de mullita que revela el análisis de DRX queda identificada mediante el análisis de microscopía electrónica de barrido. En este caso, y a modo de ejemplo, hemos tomado como muestra la pasta sometida a 1200ºC (el análisis de DRX revela un 35,3% de mullita en esta muestra). En las figuras 1 y 2, imágenes de electrones secundarios de SEM tomadas a 4000x y 5000x, respectivamente, pueden observarse recristalizaciones de mullita formadas sobre la matriz arcillosa parcialmente fundida. Su aspecto acicular sumado al espectro de rayos x (figura 1) obtenido al analizar estos cristales permite confirmarlo.

CONCLUSIONES

La presencia de neoformados de mullita (Mul) en estos nuevos compuestos cerámicos, como revelan los análisis de DRX y su identificación mediante microscopía electrónica de barrido, es un indicativo claro de la calidad cerámica de estas nuevas pastas. Esto, sumado a los resultados de los diferentes análisis químicos y mineralógicos y a su óptimo comportamiento durante y tras la cocción, en especial a partir de 1000ºC (buenas resistencias mecánicas a flexión y compresión, variedad colorimétrica en función de la temperatura, adecuada porosidad, etc.) permite inferir las grandes posibilidades cerámicas de estas nuevas pastas y los variados campos de aplicación de las mismas (aplicaciones industriales y arquitectónicas, mobiliario urbano, restauración del patrimonio histórico y Monumental, escultura y tecnología cerámica, etc.), contribuyendo además a la resolución de un problema medioambiental mediante la obtención de un producto con el 75% de su composición formado por árido reciclado, continuando con las directrices marcadas de reutilización y reciclaje de material de desecho tan necesarias para mantener un desarrollo sostenible y equilibrado.

REFERENCIAS

Durán Suárez, J.; Peralbo Cano, R.; Sorroche Cruz, A.; Montoya Herrera, J.; Castro Gomes, J.; Pereira Da Silva, A.; Bellido Márquez, C.; Dumont Botella, A. (2011a): "Reutilización de esquistos-grauvacas procedentes de las minas de Panasqueira (Portugal) como arena de fundición, mediante moldeo en verde y otros usos refractarios", Fundipress, 28, pp. 46-50 ISSN: 1888-444X.

Durán Suárez, J.; Montoya Herrera, J. Y Peralbo Cano, R. (2011b): "Diseño de nuevas pastas cerámicas a base de esquistos-grauvacas", Revista Internacional Cerámica, 123, pp. 43-45. ISSN: 0210-010-X

Montoya Herrera, J.; Durán Suárez, J. A. Y Peralbo Cano, R. (2011): Diseño de nuevas pastas cerámicas y empleo en aplicaciones técnico-artísticas, Ed. Universidad de Granada, Granada. ISBN: 978-84-338-5462-9.