

Aplicación de los diagramas de fases ternarios a los productos de cerámica blanca (*)

J. ESPINOSA DE LOS MONTEROS
S. DE AZA
M. A. DEL RIO
E. CRIADO

Instituto de Cerámica y Vidrio
Arganda del Rey (Madrid)

RESUMEN

Después de una breve introducción sobre la aplicabilidad de los diagramas de equilibrio de fases a los productos cerámicos y en particular a las porcelanas, se hace una presentación de los principios, uso y utilidad de tales diagramas en el estudio de porcelanas a base de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$.

Igualmente se considera la utilidad de dichos diagramas en los casos de no equilibrio.

SUMMARY

After a brief introduction on the applicability of phase equilibrium diagrams to ceramics, particularly in the field of porcelains, a wider use of the basic principles and utility of such a diagrams in the study of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ and $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ porcelains is made.

At the same time the useful of the mentioned diagrams in the case of non-equilibrium state is considered.

RÉSUMÉ

Après une brève introduction sur l'applicabilité des diagrammes d'équilibre des phases aux produits céramiques et particulièrement dans le domaine des porcelaines, on fait une exposition des principes, usage et utilité de tels diagrammes dans l'étude des porcelaines a base de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ et $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$.

On considère également l'utilité de dits diagrammes dans les cases de non équilibre.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach einer kurzen Einführung über die Anwendbarkeit der Gleichgewichts diagramme auf die keramischen Materialien und im besondern auf die Porzellanprodukte werden die Grundlagen und die Nutzbarkeit solcher Diagramme für die Untersuchung von Porzellanmassen in den $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ und $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ systemen vorgestellt.

Ebenfalls wird die Anwendung der obengenannten Diagrammen betrachtet in den Fallen bei denen die Gleichgewichtsverhältnisse nicht erreicht werden.

1. INTRODUCCION

Al igual que en otras ramas de la ciencia, para poder comprender y predecir las reacciones que tienen lugar en la cocción de los productos cerámicos, a altas o bajas temperaturas, es preciso un buen conocimiento de las relaciones de equilibrio y de las cinéticas de reacción.

Lo primero es asunto de la termodinámica química, que nos indica la dirección en que un sistema, bajo determinadas condiciones, evoluciona. Lo segundo depende de la cinética química y nos informa sobre el tiempo necesario para lograr el equilibrio.

Las materias primas utilizadas en la obtención de los productos cerámicos no son normalmente sustancias químicamente puras y por ello raramente reaccionan durante el tratamiento térmico para dar una fase única, por lo que el equilibrio con el que el ceramista tiene que tratar es del tipo heterogéneo, es decir, entre fases de diferente composición química. En la mayoría de los casos, una de las fases es líquida, puesto que durante el calentamiento a altas temperaturas tiene lugar la fusión parcial de los constituyentes, y el comportamiento del sistema depende en gran medida de su naturaleza y cantidad.

El principio fundamental que rige las condiciones de equilibrio entre fases es el expresado por la ley de

Gibbs, la cual, en su forma más simple, establece que: En todo sistema en equilibrio el número de fases más grados de libertad ha de ser igual al número de componentes más dos ($F + L = C + 2$). Mediante esta ley se hace posible representar gráfica o analíticamente el equilibrio que existe entre las fases como una función de la temperatura, presión y composición. Tales representaciones forman la base de nuestro conocimiento de los materiales cerámicos a altas temperaturas.

Un gran obstáculo en la aplicación de los diagramas de equilibrio en cerámica ha sido, en primer lugar, la equivocada creencia de que el equilibrio no podía alcanzarse a menos que existiera fusión completa o una muy grande cantidad de líquido, y, en segundo lugar, la falta de conocimiento, por la mayor parte de los ceramistas, de la teoría de los diagramas de equilibrio de fases, así como de los métodos de representación geométrica de los datos de equilibrio.

En cuanto a lo primero, los autores, en un trabajo previo sobre la aplicación de los diagramas de equilibrio de fases en la tecnología de refractarios (1), han expuesto las opiniones de muy diversos científicos y las suyas propias sobre la posibilidad de lograr condiciones de **quasi** equilibrio en la cocción de los productos cerámicos. En cuanto a lo segundo, este trabajo tiende a contribuir a un mejor conocimiento de los métodos de representación geométrica de los datos de equilibrio y a la utilización e interpretación de dichos diagramas. Sin embargo, dada la extensión del tema, no se intenta hacer una presentación exhaustiva de los principios de

(*) Presentado en la XII Reunión Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Pamplona, 24-28 septiembre 1972. Recibido el 10 de enero de 1973.

los diagramas de fases, sino que se tratará tan sólo, tomando como base algunos tipos de porcelana, de presentar y describir su uso y utilidad.

2. INFORMACION SUMINISTRADA POR LOS DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO

Dado que durante la cocción de los productos de cerámica blanca la presión puede considerarse prácticamente constante, las únicas variables a tener en cuenta serán la composición y la temperatura, por lo que la ley de Gibbs expresada anteriormente se reduce, al fijar una de las variables, a la expresión: $F + L = C + 1$, que nos define las condiciones de equilibrio heterogéneo en sistemas condensados.

Si bien en estos casos el número de variables queda reducido a dos, la aplicación de los diagramas de equilibrio a los productos de cerámica blanca sigue siendo compleja debido a la presencia de al menos cinco, seis o siete componentes en mayor o menor proporción en dichos materiales, por lo que no es posible representar dichas relaciones en un diagrama simple. Sin embargo, a menudo es posible seleccionar tres componentes de un producto, los cuales representan la casi totalidad de la composición y así un problema dado puede reducirse al estudio de un diagrama ternario.

La información que nos brinda un diagrama de equilibrio es: 1) *La constitución mineralógica del producto a cualquier temperatura*; 2) *La temperatura inicial de formación de líquido*; 3) *La variación del contenido de líquido y de la composición del mismo con la temperatura*; 4) *La solubilidad química de un componente o fase en otro a diversas temperaturas*, y 5) *La proporción en peso de las diferentes fases en equilibrio a cualquier temperatura*.

Sin embargo, toda la información se aplica estrictamente a las condiciones de equilibrio y debe de tenerse en cuenta cualquier alejamiento de tales condiciones. Por otro lado, si bien se puede calcular el contenido y composición del líquido a cualquier temperatura, no se nos suministra ninguna información sobre la viscosidad del mismo.

Si bien es cierto que la denominación Cerámica Blanca implica una gran variedad de productos, no es menos cierto que bajo tal nombre los productos más característicos son las porcelanas, consideradas éstas en su acepción más general. Debido a ello, y dado que en las pastas de porcelana es donde actualmente se pueden lograr con más facilidad las condiciones de equilibrio, se ha creído oportuno concentrar la atención en el estudio de dos diagramas ternarios, a saber: El de sílice-alúmina-magnesia como característicos de las porcelanas de cordierita y esteatita, y el de sílice-alúmina-potasa como base de las porcelanas triaxiales clásicas.

Como punto de partida, y para lograr una mejor comprensión de los diagramas de equilibrio, se hace preciso, aunque sólo sea de forma abreviada, aclarar lo que se entiende por triángulos de compatibilidad, campos primarios, líneas eutécticas binarias, puntos invariantes, etcétera, pues tales conceptos son de importancia fundamental.

3. TRIANGULOS DE COMPATIBILIDAD

La figura 1 muestra el diagrama ternario de equilibrio correspondiente al sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ en el

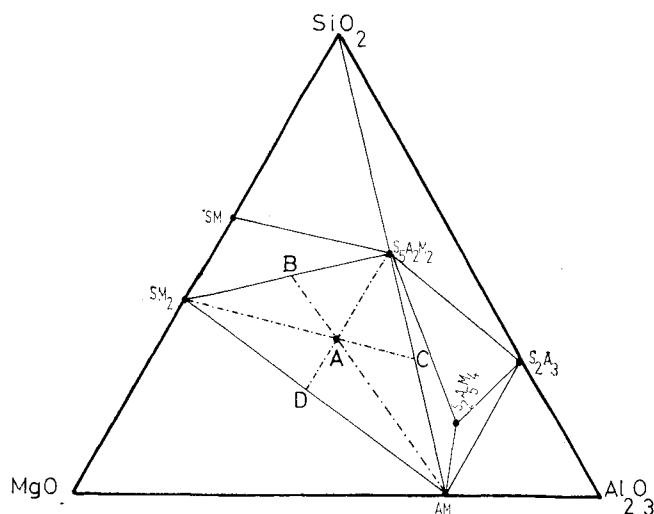


FIG. 1.—Triángulos de compatibilidad en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$.

cual sólo se han representado los **triángulos de compatibilidad** en estado sólido. Estos son subdivisiones triangulares en el triángulo general e indican las fases compatibles, es decir, aquellas fases que coexisten indefinidamente en el estado sólido, siempre y cuando la temperatura que se considere esté justo por debajo de la primera formación de líquido. Cualquier composición situada dentro de un triángulo de compatibilidad estará formada, supuesto que la reacción en estado sólido haya sido completa, por las fases cristalinas que forman dicho triángulo en la proporción dada por la ley de la palanca. Así, por ejemplo, la composición A formada por 33 % de MgO , 33 % de Al_2O_3 y 34 % de SiO_2 estará constituida por una mezcla de aproximadamente 29 % de espinela $\left(\frac{BA}{\text{BSp.}} \times 100 \right)$, 37 % de cordierita $\left(\frac{DA}{\text{D cor d.}} \times 100 \right)$ y 34 % de forsterita $\left(\frac{AC}{\text{C fors.}} \times 100 \right)$. Cualquier otra composición situada dentro del mismo triángulo dará las mismas fases cristalinas, pero en proporciones diferentes. Es evidente que cualquier composición situada en uno de los lados de uno de estos triángulos dará una mezcla de sólo dos componentes, en tanto que si está en un vértice se tratará de un solo compuesto.

4. CAMPOS PRIMARIOS

Al hablar de diagramas de fases es habitual mencionar el nombre de **campos primarios**. Las figuras 2 y 3 muestran los diagramas de fases correspondientes a los sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ en su forma más completa, es decir, con isotermas, triángulos de compatibilidad, campos primarios, líneas eutécticas binarias, etc. Como puede observarse, dentro de dichos sistemas existen unas áreas más o menos irregulares limitadas por líneas de trazo más grueso que representan los campos primarios de las diferentes fases crista-

linas existentes en el sistema y cuya propiedad fundamental, pero no la única, es la de que todas las composiciones situadas dentro de él darán, cuando se enfríen a partir de un fundido, como primera fase cristalina la que corresponde a dicho campo primario; dicho de otra forma, el compuesto en cuyo campo primario se encuentre una composición dada será la última fase cristalina que desaparecerá por disolución en el fundido cuando la composición se caliente desde el estado sólido hasta la fusión total; por ejemplo, la mullita será la última fase que desaparecerá cuando una composición situada en su campo primario se caliente desde el estado sólido hasta su fusión completa. Esto no quiere decir que sea la fase cristalina predominante en una pasta cuya composición esté dentro de dicho campo, ni siquiera que tenga que formar parte necesariamente de dicha pasta. Así, por ejemplo (fig. 2), el punto de composición 13,7 % de MgO, 34,9 % de Al₂O₃ y 51,4 % de SiO₂ del sistema SiO₂-Al₂O₃-MgO que cae dentro del campo primario de la mullita no la contiene a menos que se inicie la fusión, ya que se trata de la composición de la cordierita pura. El punto de composición de la safirina (K₄Al₅Si₂) que cae dentro del campo primario de la espinela es otro ejemplo muy significativo de lo antes dicho.

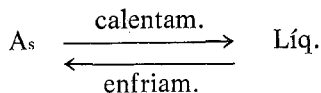
Podemos observar que estos campos primarios de cristalización están limitados por líneas denominadas **líneas eutécticas binarias** (líneas gruesas en las figuras 2 y 3, respectivamente), y en las que en cualquier punto de ellas, en un sistema ternario, coexisten en equilibrio dos fases sólidas y un líquido.

5. PUNTOS INVARIANTES

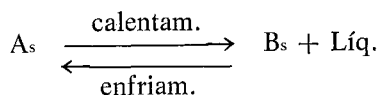
En general, la fusión es el proceso en el cual por acción del calor una o más fases cristalinas se transforman en uno o más líquidos. La cristalización o menos correctamente la solidificación es el proceso inverso como consecuencia del enfriamiento.

Cuando una composición cristalina funde puede hacerlo de dos formas diferentes, bien dando un líquido de idéntica composición química a una temperatura determinada, en cuyo caso se dice que funde **congruente, o eutécticamente**, o bien transformándose por acción del calor en otra fase sólida y una fase líquida ambas con una composición química diferente de la sustancia inicial, en cuyo caso se dice que funde **incongruente o peritéticamente**.

Ambos procesos pueden expresarse en forma de ecuación de la siguiente manera. El primero, es decir, la fusión eutéctica por:



y el segundo o fusión peritética por:



Los puntos de temperatura y composición en los cuales se producen estos procesos en un sistema reciben el nombre de puntos **eutécticos** o **peritéticos** según el

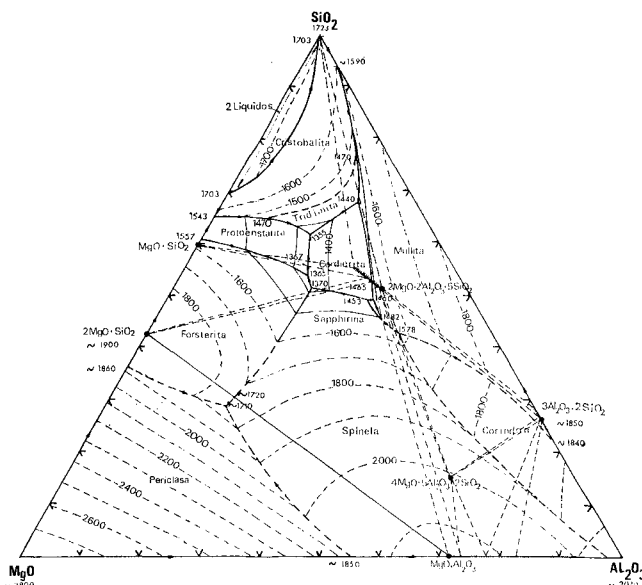


FIG. 2.—Diagrama de fases del sistema SiO₂-Al₂O₃-MgO (3).

proceso de que se trate y en general a ambos se les denomina puntos invariantes y son de gran utilidad para el ceramista.

Los puntos eutécticos y peritéticos de un sistema se pueden diferenciar entre sí de acuerdo a si caen dentro o fuera del correspondiente triángulo de compatibilidad o por la orientación de las flechas que marcan la caída de temperatura en las líneas eutécticas binarias.

Por cada tres fases unidas en un triángulo de compatibilidad hay un punto invariante en el cual coinciden los campos primarios de las tres fases. La temperatura de este punto invariable, independientemente de si cae dentro o fuera del triángulo, marca la temperatura a la cual tiene lugar la primera aparición de líquido para todas las composiciones que quedan dentro del triángulo y además dicho punto da la composición del líquido así

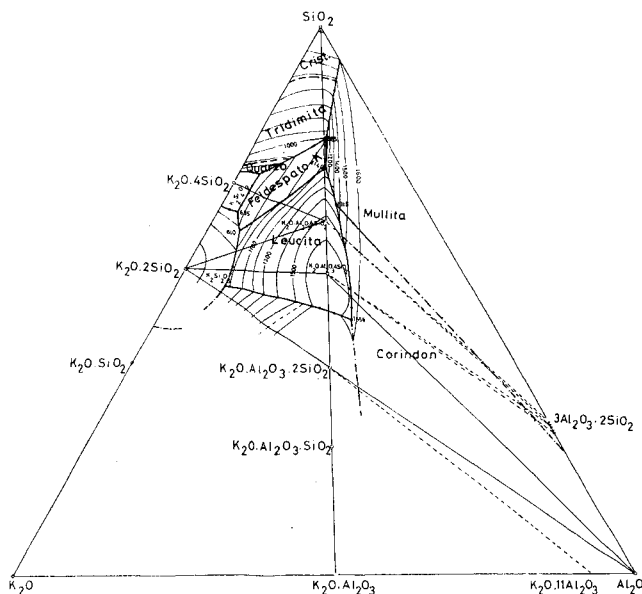


FIG. 3.—Diagrama de fases del sistema SiO₂-Al₂O₃-K₂O (4).

formado. En último caso puede ocurrir que dentro de un triángulo de compatibilidad dado existan más de un punto invariante, como es el caso del formado por la forsterita, clinoesteatita y cordierita (fig. 2); si esto ocurre, el punto invariante en el cual se produce la formación inicial de líquido para las composiciones situadas en dicho triángulo será aquel en el que concurren los campos primarios de las fases cristalinas que forman dicho triángulo de compatibilidad.

Resumiendo, se puede decir, pues, que cada triángulo de compatibilidad tiene su propia temperatura y composición de formación inicial de líquido.

Refiriéndonos al sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ se puede ver que en dicho sistema existen seis eutécticos binarios, tres ternarios, dos peritéticos binarios y cinco ternarios (fig. 2), en tanto que para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ (fig. 3) hay dos eutécticos y dos peritéticos ternarios, todos los cuales son de gran significación e importancia.

6. INTERVALOS DE FUSION

Si para todo ceramista es importante la temperatura a la cual empieza a fundir una composición determinada, mucho más importante es para él conocer el margen de cocción, pues con excepción de los puntos eutécticos y las fusiones congruentes, todas las composiciones tienen un determinado intervalo de fusión entre el momento de la primera aparición de líquido y la fusión total.

En términos industriales, el margen de cocción de una composición se establece como el margen de temperaturas entre la vitrificación de la pieza (cap. abs. de agua no mayor de 0,1 %) y el comienzo de su reblandecimiento o distorsión. Para ello se hace preciso la existencia de un contenido mínimo de líquido que permita una densificación apropiada y que puede variar considerablemente de unas piezas a otras en función de muchos factores, entre los cuales unos de los más importantes son: la viscosidad del líquido, la velocidad a que éste se desarrolla y la proporción de fases sólidas.

En este aspecto, una vez más, los diagramas de fases resultan un auxiliar valiosísimo para establecer las condiciones óptimas de cocción de una pasta, como tendremos ocasión de ver más adelante.

7. CAMINOS DE CRISTALIZACION Y DE FUSION

Pese a que el campo primario en el que se encuentra situada una composición informa, según el sentido que se considere, sobre cuál ha de ser la primera fase cristalina que aparecerá o desaparecerá y que los triángulos de compatibilidad, como ya se ha indicado, muestran las fases cristalinas que estarán presente al final de la cristalización de un fundido, al ceramista ambos conceptos aunque le son de gran utilidad no le son suficientes, pues lo que en verdad precisa conocer es, en cada momento de la cocción, cuáles son las fases cristalinas y en qué proporción lo están entre sí y con respecto al contenido en líquido.

Esta información puede lograrla también a partir del diagrama de fases correspondientes, pues en él se encuentran implícitos los caminos de fusión o de cristalización.

TABLE I

Composición	% EN PESO		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O
1	74	25	1
2	70	25	1
3	66	25	9
4	62	25	13
E	68	25	7

Para mostrar el camino de fusión de una composición, tomemos como ejemplo varias composiciones cuyos análisis químicos referidos a óxidos calcinados se expresan en la tabla I.

Estas cinco composiciones se encuentran representadas en la figura 4, la cual es una parte del sistema de equilibrio $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$. Las líneas de trazos indican los caminos de fusión de cada una de las composiciones consideradas.

De las cinco composiciones, las marcadas como 1, 2, 3 y E tienen en común el estar situadas dentro del campo primario de la mullita, en tanto que la 4 se encuentra en el campo primario del corindón.

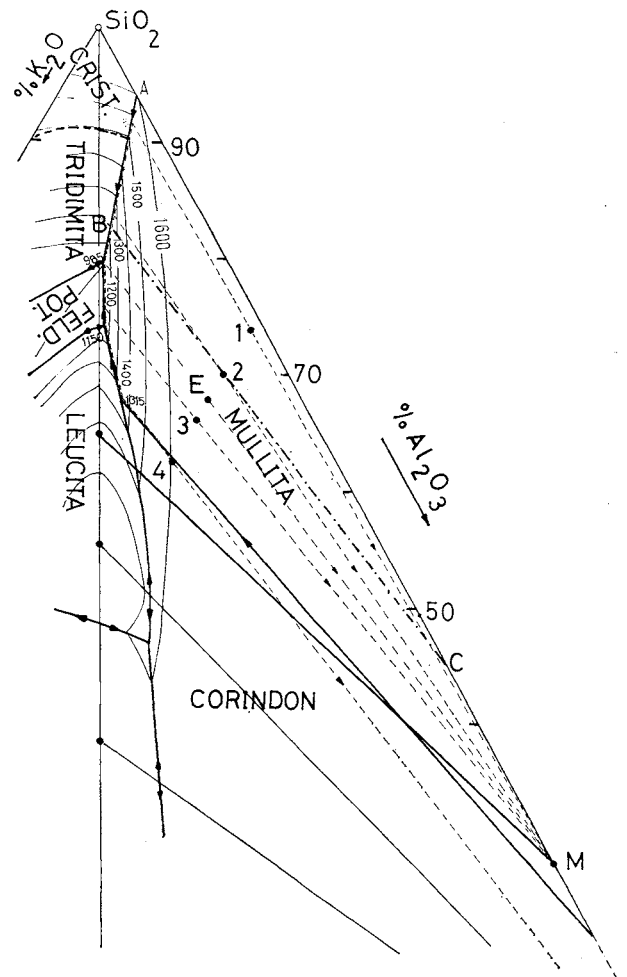


FIG. 4.—Caminos de fusión de cinco composiciones.

Como se ha indicado ya, supuesto logrado el equilibrio, dichas composiciones, en el estado sólido y a una temperatura inmediatamente inferior al punto de mínima fusión, estarán formadas por mullita, feldespato potásico y sílice, en las proporciones dadas por la ley de la palanca aplicada a cada una de las composiciones en el triángulo de compatibilidad al que pertenecen. Así, y con referencia a la figura 5, las composiciones estarán formadas por los porcentajes de mullita, feldespato y sílice dadas en la tabla II.

Al elevar la temperatura (fig. 4) y alcanzarse los 985° C, correspondientes al punto eutéctico de dicho

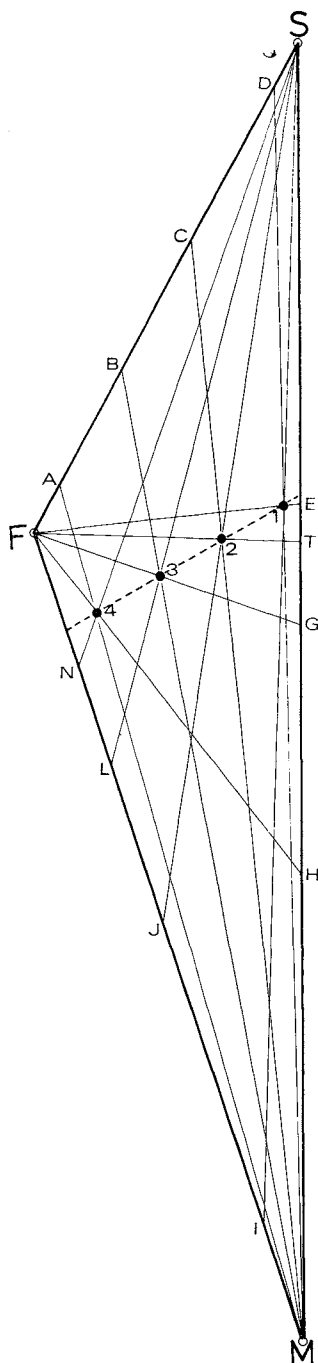


FIG. 5.—Triángulo de compatibilidad SiO₂-feldespato potásico-mullita.

triángulo de compatibilidad, tendrá lugar la primera aparición de líquido y a esa temperatura las fases cristalinas antes citadas estarán en equilibrio con un líquido cuya composición será la del eutéctico considerado. Al aplicar la regla de las fases en sistemas condensados, $F + L = C + 1$ (la presión se considera constante), y puesto que el número de fases $F = 4$, y el número de componentes $C = 3$, el número de libertades L necesariamente tendrá que ser cero, lo cual representa que el equilibrio será invariante y por lo tanto cualquier modificación de una de las variables, por ejemplo una elevación de la temperatura, llevará consigo la desaparición de una de las fases para que pueda seguir cumpliéndose la ley de Gibbs.

Por esta razón, y tomando como ejemplo las composiciones 1 y 2, al elevarse la temperatura por encima de 985° C el feldespato potásico desaparecerá por disolución en el fundido, moviéndose la composición del líquido a lo largo de la línea eutéctica binaria que va desde el punto eutéctico de 985° C hacia A y que separa los campos primarios de la sílice y mullita, hasta el momento en que se alcance una temperatura cuyo punto de intersección con la línea eutéctica binaria se encuentre en línea recta con el punto representativo de la composición y el del compuesto en cuyo campo primario se encuentre, en este caso mullita. A partir de este momento la composición del líquido dejará de moverse a lo largo de la línea eutéctica binaria, para moverse sobre la superficie del campo primario de la mullita, siguiendo la línea que une el punto representativo de la composición con el punto correspondiente a la composición de la mullita.

Para calcular los cambios, tanto en la composición del sólido como del líquido, para cada una de las composiciones, por ejemplo, 1 y 2, se puede imaginar una línea recta auxiliar que pasando a través del eutéctico y del punto representativo de la composición (puntos 1 ó 2) girase pivotando en este punto y deslizándose uno de sus extremos a lo largo de la línea eutéctica binaria en el sentido que va desde el eutéctico de 985° C hacia A. Así, por ejemplo, a la temperatura de 1.200° C, al aplicar la ley de la palanca para la composición 2 (fig. 4) tendremos que el contenido en líquido será $\frac{2C}{BC} \times 100$ y el de sólido (sí-

lice + mullita) $\frac{2B}{BC} \times 100$.

Si lo que se desea saber es en qué proporción se encuentran entre sí los dos sólidos, bastará con aplicar nuevamente la ley de la palanca al lado del triángulo de compatibilidad que contiene a dichas fases sólidas, teniendo en cuenta el punto donde la línea auxiliar corta a dicho lado. Así, por ejemplo, para la composición 2 y a la temperatura de 1.200° C, los porcentajes de mullita y sílice serán respectivamente, los dados por las expresiones:

$$\frac{C - \text{SiO}_2}{\text{SiO}_2 - M} \times 100 \text{ y } \frac{CM}{\text{SiO}_2 - M} \times 100$$

Resulta así evidente, para las composiciones 1 y 2, que al elevarse la temperatura por encima de 985° C, no sólo habrá desaparecido el feldespato potásico, sino que además el contenido en líquido se incrementará a expensas de la desaparición paulatina de la sílice,

TABLA II

Composición	% FASES SÓLIDAS		
	Mullita	Feldespatos-K	Sílice
1	$\frac{1D}{MD} \times 100 = 33,33$	$\frac{1E}{FE} \times 100 = 6,66$	$\frac{1I}{SI} \times 100 = 61$
2	$\frac{2C}{MC} \times 100 = 27,18$	$\frac{2T}{FT} \times 100 = 29,68$	$\frac{2J}{SJ} \times 100 = 43,14$
3	$\frac{3B}{MB} \times 100 = 21,2$	$\frac{3G}{FG} \times 100 = 52,5$	$\frac{3L}{SL} \times 100 = 26,3$
4	$\frac{4A}{MA} \times 100 = 14,9$	$\frac{4H}{FH} \times 100 = 76,3$	$\frac{4N}{SN} \times 100 = 8,6$

la cual para la composición 2, desaparecerá por completo a la temperatura de 1.350° C aproximadamente, a partir de la cual sólo existirá mullita en equilibrio con el líquido hasta la temperatura de fusión total de la composición.

Para la composición 1, al alcanzarse los 1.500° C, la sílice se habrá transformado por completo en cristobalita, pues a esta temperatura la velocidad de transformación del cuarzo en cristobalita es muy alta, y, por otro lado, hasta los 1.540° C aproximadamente, la composición del líquido se mueve a lo largo de la línea eutéctica binaria que separa los campos de cristalización de mullita y cristobalita. Un incremento de la temperatura por encima de 1.540° C originará la disolución total de la cristobalita, antes formada, en el líquido y, como consecuencia, sólo se podrán detectar hasta la fusión total mullita y líquido.

De forma análoga se pueden seguir los caminos de fusión de las composiciones 3 y 4, si bien, en estos casos, la fase cristalina que desaparecerá a partir de los 985° C no será el feldespato, sino la sílice.

En la composición 3, hasta los 1.100° C, el feldespato habrá ido desapareciendo por disolución en el fundido y a partir de esta temperatura y hasta la fusión total de la composición las únicas fases que coexisten serán: mullita y líquido.

En el caso de la composición 4 hasta los 1.140° C, las fases presentes serán feldespato, mullita y líquido, pero a esta temperatura de 1.140° C se producirá una transformación peritética que dará lugar, por desaparición del feldespato, a la aparición de leucita, coexistiendo con mullita y líquido hasta los 1.315° C, a cuya temperatura se produce una nueva reacción peritética con la desaparición de la leucita, y las fases presentes serán mullita y corindón. Desde los 1.500° C y hasta la fusión total sólo alúmina y líquido coexistirán, debido a la disolución de la mullita en el líquido a esta temperatura.

Un interés especial merece la composición E, la cual, por encontrarse situada en la línea que une directamente la mullita con el punto eutéctico al ele-

varse la temperatura por encima de los 985° C, estará formada exclusivamente por mullita y líquido.

En la figura 6 se representan los porcentajes de líquido en función de la temperatura para cada una de las cinco composiciones consideradas. Como puede observarse en dicha figura, composiciones que se encuentran dentro del mismo triángulo de compatibilidad, e incluso algunas dentro del mismo campo primario, presentan a lo largo de la cocción comportamientos completamente diferentes, bien por su diferente contenido en líquido, bien por las diferentes fases cris-

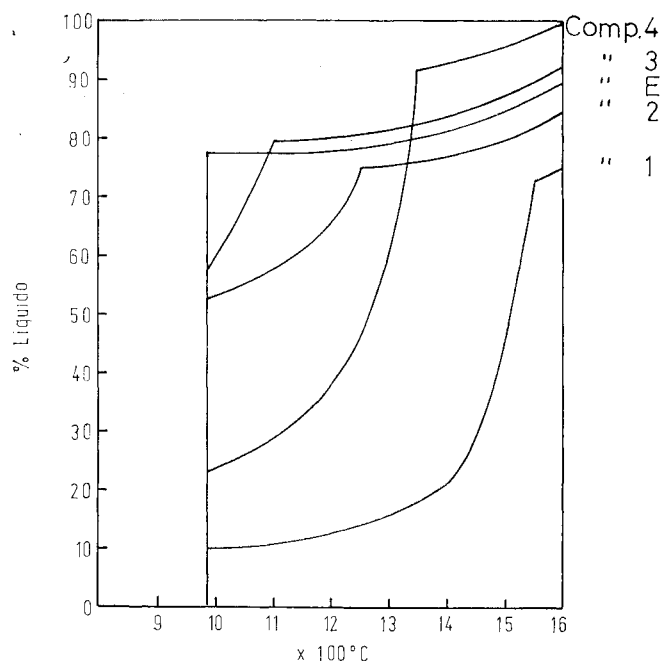


FIG. 6.—Variación de contenido teórico de líquido para varias composiciones (1-2-3-4-E) en función de la temperatura de cocción.

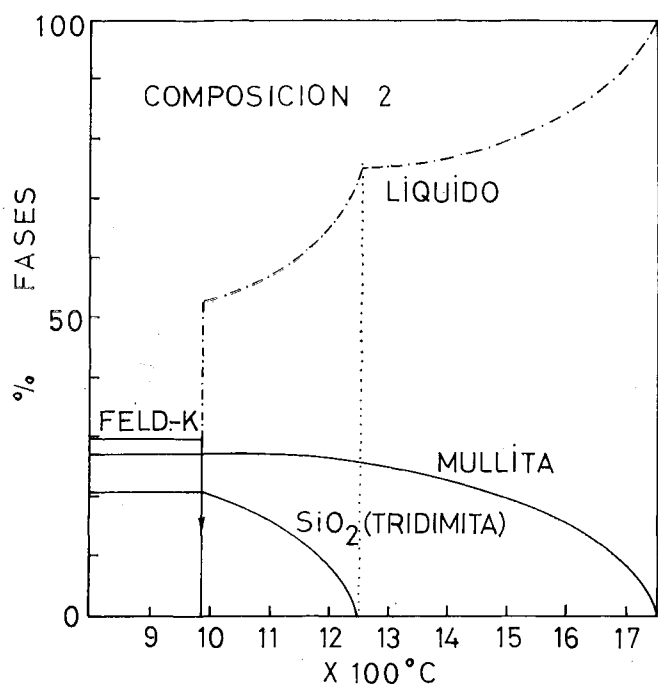


Fig. 7.—Variación de las fases cristalinas y líquida de una composición de porcelana en función de la temperatura de cocción.

talinas que acompañan a éste, bien por ambas cosas a la vez.

Otra forma de ilustrar el proceso de fusión de una determinada composición consiste en representar los tantos por ciento de fases cristalinas y de líquido en función de la temperatura. Así, para la composición 2, figura 7, por debajo de los 985° C no existe líquido y la pasta, supuesto logrado el equilibrio, estará formada, como ya se dijo por 27,18 % de mullita, 29,68 % de feldespato potásico y 43,14 % de sílice; al elevar la temperatura hasta 985° C hace su aparición el líquido en un 53 % aproximadamente, con la consiguiente desaparición del feldespato potásico y la disolución parcial de la sílice. Hasta los 1.250° C la sílice continúa disolviéndose rápidamente en el líquido, en tanto que la mullita lo hace de forma mucho más lenta. Por encima de 1.250° C el proceso de disolución de la mullita se acelera y el contenido en líquido crece vertiginosamente hasta los 1.750° C, en que alcanza el 100 %.

Estas formas de representar los procesos de fusión de unas composiciones son también de gran utilidad para establecer las condiciones óptimas de cocción y los márgenes de cocción, pues muestran las temperaturas entre las que puede cocer sin que se produzca una variación muy considerable de líquido o desaparezca una fase cristalina que sea de interés.

8. CONDICIONES DE NO-EQUILIBRIO. INDICE DE EQUILIBRIO

A lo largo de las consideraciones anteriores se ha puesto de manifiesto la gran utilidad que los diagramas de fase pueden tener para el ceramista, pero

siempre suponiendo que se han logrado alcanzar las condiciones de equilibrio. Sin embargo, pese a que hoy en día las técnicas cerámicas han permitido el que las composiciones se acerquen mucho a un equilibrio ideal, lo cierto es que los sistemas reales se desvían más o menos de este equilibrio ideal, unas veces por la lentitud de los procesos y otras muchas por causa de la propia fabricación.

Es, por ello, habitual el encontrarnos con sistemas de no-equilibrio, siendo los más habituales aquéllos donde existen una o más fases sólidas de las que la ley de las fases o ley de Gibbs permite.

Para conocer en lo posible el grado de desviación que estos estados de no-equilibrio presentan y, al mismo tiempo, poder aplicar los datos suministrados por los diagramas de fases a aquellos sistemas en los que el número de fases es superior al permitido, Tamás (2) ha desarrollado un método que tiene en cuenta fundamentalmente la fase en exceso. La presencia de una fase en exceso es signo inequívoco de que el sistema no alcanzó el equilibrio y, por ello, su estado se debe considerar como de pseudo-equilibrio. Cuanto mayor sea la proporción de la fase o constituyente en exceso tanto más alejado se encontrará el sistema del equilibrio ideal. Si logramos establecer el contenido del constituyente en exceso, se podrá definir una magnitud que muestre numéricamente cuanto se ha alejado el sistema del equilibrio ideal, a dicha magnitud se la denomina **índice de equilibrio** y se representa por la letra griega ϵ .

Para definir el índice de equilibrio se debe tener en cuenta que, si no existe componente en exceso, se habrá logrado el equilibrio ideal, en tanto que si la fase en exceso se encuentra en su máxima cantidad el sistema se habrá alejado lo más posible del equilibrio ideal; así, pues, si a este último caso se le indica como 0,0 y al estado de equilibrio ideal como 1,0, cualquier caso que pueda presentarse se deberá encontrar situado entre 0,0 y 1,0, y, por ello, el índice de equilibrio se define como:

$$\epsilon = 1 - \frac{a}{A} \quad [1]$$

siendo A la cantidad total de componente añadido y a la cantidad del componente A que existe en exceso. Teniendo en cuenta que el exceso de fase no participa como tal en el proceso y que, por tanto, influenciará los porcentajes de los otros constituyentes, las cantidades de fase que en realidad participan en el proceso se podrán calcular mediante las expresiones:

$$\% A^* = \frac{A - a}{100 - a} \times 100 \quad [2]$$

$$\% B^* = \frac{B}{100 - a} \times 100 \quad [3]$$

$$\% C^* = \frac{C}{100 - a} \times 100 \quad [4]$$

las cuales son aplicables para cada valor de ϵ entre 0,0 y 1,0.

8.1. APLICACION DEL INDICE DE EQUILIBRIO AL SISTEMA SiO₂-Al₂O₃-K₂O

Es habitual, al estudiar una pasta de porcelana dura cocida, por ejemplo, a 1.400° C, cuya composición química cae dentro del campo primario de la mullita, el encontrarnos con que los porcentajes de fases no coinciden con los valores teóricos calculados y que normalmente existen cristales de cuarzo sin disolverse, pese a que las únicas fases que deberían existir son mullita y líquido. Todo ello es consecuencia de un estado de no equilibrio caracterizado por la existencia de una fase en exceso. Cuanto menor sea el porcentaje de esta fase y mayor sea la coincidencia con los valores teóricos tanto más cercanos estaremos al equilibrio ideal.

Para una mejor interpretación del concepto de índice de equilibrio tomemos, con Tamás (2), una porcelana dura cuya composición química, una vez cocida a 1.400° C, sea 70 % de SiO₂, 25 % Al₂O₃ y 5 % K₂O, la cual fue obtenida mediante la incorporación de 29 % de feldespato potásico, 45 % de caolinita y 26 % de cuarzo y que hemos identificado, a través de los aparatos anteriores, como composición 2.

La SiO₂ total introducida en la pasta será la suma de la que proporciona la caolinita, el feldespato y el cuarzo añadidos. En este caso, es obvio que el 26 % de SiO₂ introducido como cuarzo será el que constituye el exceso de fase, por lo que cuando el sistema contenga dicho 26 % de cuarzo libre sin disolverse, el índice de equilibrio será 0,0, en tanto que si dicho 26 % de cuarzo se disuelve por completo, el equilibrio será el ideal y su índice de equilibrio será 1,0, lo que representa una variación del 0,01 en el índice de equilibrio por cada 0,26 % de cuarzo que haya sin disolverse.

Aplicando las ecuaciones [2], [3] y [4] se pueden conocer para cada índice de equilibrio posible los porcentajes de las fases disponibles, tabla III.

La figura 8 muestra una parte del sistema SiO₂-Al₂O₃-K₂O en la que se han representado las composiciones de la porcelana antes citada para cada uno de los valores de ε entre 0,0 y 1,0 para 1.400° C.

La forma de calcular los porcentajes de mullita y

TABLA III

% cuarzo sin reaccionar	E	SiO ₂ *	Al ₂ O ₃ *	K ₂ O*
26,0	0,0	59,4	33,8	6,8
23,4	0,1	60,9	32,6	6,5
20,8	0,2	62,1	31,6	6,3
18,2	0,3	63,3	30,6	6,1
15,6	0,4	64,5	29,6	5,9
13,0	0,5	65,6	28,7	5,7
10,4	0,6	66,6	27,9	5,6
7,8	0,7	67,5	27,1	5,4
5,2	0,8	68,3	26,4	5,3
2,6	0,9	69,2	25,7	5,1
0,0	1,0	70,0	25,0	5,0

TABLA IV

E	% Mullita	% Fase vítrea
0,0	32,5	67,5
0,1	31,3	68,7
0,2	30,1	69,9
0,3	28,9	71,1
0,4	27,9	72,1
0,5	27,0	73,0
0,6	26,0	74,0
0,7	25,1	74,9
0,8	24,2	75,8
0,9	23,5	76,5
1,0	22,8	77,2

TABLA V

Indice equilibrio E	COMPOSICION FASE VITREA		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O
0,0	74,1	15,4	10,5
0,1	74,5	15,9	9,6
0,2	75,8	15,0	9,2
0,3	77,2	14,0	8,8
0,4	78,5	13,3	8,2
0,5	79,0	13,1	7,9
0,6	80,0	12,6	7,4
0,7	80,8	12,2	7,0
0,8	81,5	11,7	6,8
0,9	82,0	11,4	6,6
1,0	82,7	11,0	6,3

de fase líquida es mediante la ya conocida ley de la palanca, con la única particularidad de que el punto de apoyo o fulcro deberá tomarse en el valor de ε que en cada momento se considere, tabla IV.

Análogamente la composición química de la fase vítrea vendrá dada en cada caso por el punto donde la línea de conexión mullita-ε corte a la isoterma que se considere, en este caso la de 1.400° C, tabla V.

La figura 9 muestra los porcentajes de fases en función del índice de equilibrio.

Es evidente que de todos los valores de ε posibles entre 0,0 y 1,0 sólo uno será el que se dé en un momento dado, por lo que se hace preciso su conocimiento experimental. Para ello debe acudir a métodos que permitan establecer la cantidad de fase que existe en exceso. Así, en el caso que nos ocupa, el contenido de cuarzo presente en la porcelana fue determinado por Tamás mediante microscopía de reflexión sobre muestras de la porcelana pulidas y atacadas. El valor medio del contenido en cuarzo de doce muestras fue de 19,75, a cuyo valor le corresponde un índice de equilibrio de ε = 0,24. Trazando la línea de conexión que une este valor de ε con la mullita (línea de trazo continua en figura 8) y prolongándola hasta la isoterma de 1.400° C, punto A, Tamás obtuvo los siguientes valores:

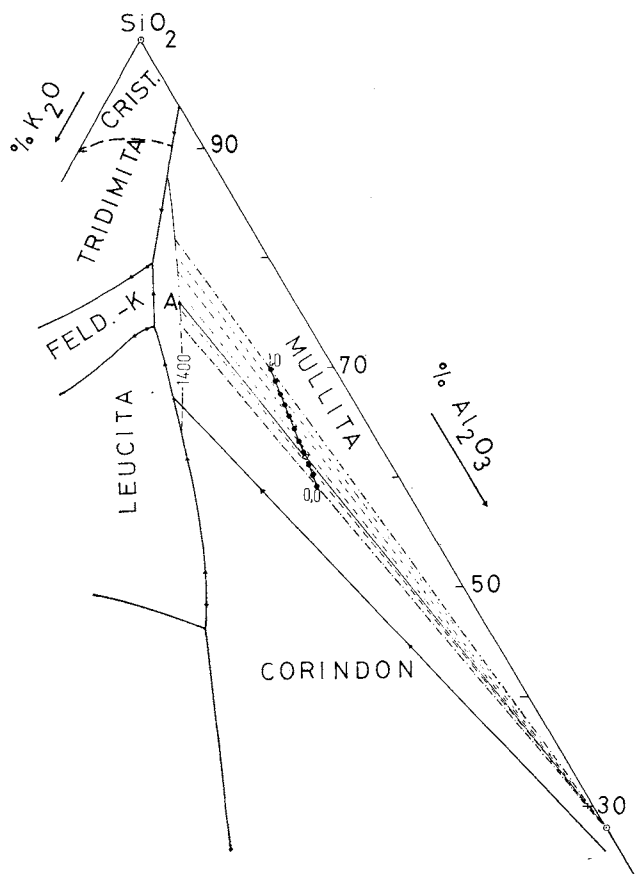


FIG. 8.—Zona del diagrama de fases $SiO_2-Al_2O_3-K_2O$ y valores del índice de equilibrio para una composición de porcelana dura.

Composición de la fase vítrea (A) ... 76,2 % SiO_2 ; 14,8 % Al_2O_3 ; 9,0 % K_2O .

$$\text{Relación } \frac{\text{mullita}}{\text{fase vítrea}} = \frac{29,6}{70,4}$$

Composición mineralógica de la porcelana: 23,75 % mullita, 56,50 % fase vítrea y 19,75 % cuarzo.

Como comprobación de estos valores, Tamás determinó el contenido en mullita mediante difracción de rayos X, usando como patrón interno cloruro amónico obteniendo un valor medio de 25,9 %. Dado que el error por difracción de rayos X puede admitirse en $\pm 5\%$, ello demuestra que el método preconizado por Tamás concuerda bastante bien con los resultados experimentales.

9. CONCLUSIONES

El presente trabajo se ha dirigido fundamentalmente a despertar la inquietud de los ceramistas por la utilización de los diagramas de fase como medio fundamen-

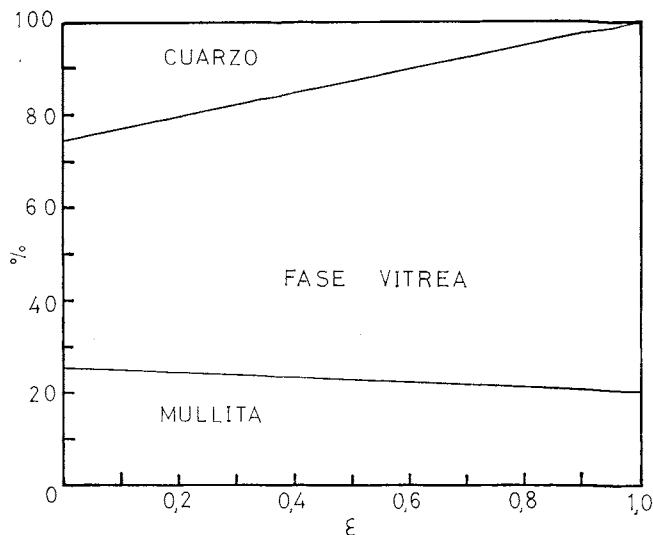


FIG. 9.—Porcentaje de fases cristalinas y vítrea de una porcelana en función de índice de equilibrio (2).

tal para comprender y predecir el comportamiento de los productos cerámicos durante su cocción y explicar, al mismo tiempo, científicamente las anomalías que pueden encontrarse en dichos productos como consecuencia de no haberse logrado el equilibrio durante la cocción.

Pese a la gran utilidad que representan los diagramas de fases, éstos no resuelven, por supuesto, todos los problemas que pueden presentarse al ceramista. No obstante, es opinión de los autores que un conocimiento más profundo de estos conceptos nos proporcionará una muy útil información que de otra forma sería imposible de obtener.

BIBLIOGRAFIA

1. S. DE AZA, J. ESPINOSA DE LOS MONTEROS, E. CRIADO y M. A. DEL RÍO. Aplicación de los diagramas de equilibrio en la tecnología de refractarios. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vid.* 11 (1972), 6.
2. F. TAMÁS. The equilibrium Index: Its principle and applications. *Science of ceramics*, 3. Edit. Academic Press for the British Ceramic Society, London, 1967, págs. 165-178.
3. E. F. OSBORN and A. MUAN. Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems. *Edit. Am. Ceram. Soc. and the Edward Orton, Jr. Ceramic Foundation*, 1960, plate 3.
4. E. F. OSBORN and A. MUAN. Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems. *Edit. Am. Ceram. Soc. and the Edward Orton, Jr., Ceramic Foundation*, 1960, plate 5.
5. W. R. FOSTER. Contribution to the interpretation of Phase Diagrams by Ceramists. *J. Amer. Ceram. Soc.* 34 (1951), 5, 151-60.
6. G. R. SHELTON. Method of correlating chemical composition, relative amounts of grassy bond, and properties of ceramic bodies. *J. Amer. Ceram. Soc.* 31 (1948), 2, 39-49.