

# ALGUNOS CONCEPTOS BASICOS DE LA COCCION RAPIDA. (1)

**A. GARCIA VERDUCH.**

Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C. Arganda del Rey (Madrid).

## RESUMEN

En el presente artículo se presentan, de modo resumido, algunos parámetros significativos de la cocción rápida. Se hace una descripción más detallada de los problemas de transmisión de calor en las piezas cerámicas, consideradas tanto aisladamente como en apilamientos. En la evaluación del comportamiento térmico de las piezas cerámicas hay que tener presente también la deformación crítica y su variación con la temperatura.

Por último se hacen algunos comentarios acerca de la oxidación interna de las piezas y del papel que juegan los factores texturales.

## Basic concepts in fast firing

In the present paper a few parameters relevant to fast firing are briefly summarized. A more detailed description is made of the heat transmission problems in the ceramic pieces, both alone and in piles.

The critical strain and its variation with temperature should be taken into account in evaluating the thermal behaviour of ceramic bodies.

Comments are also made on the internal oxidation of the ware and on the role played by the textural factors.

## Quelques concepts de base pour la cuisson rapide

Dans le présent article on présente, à la façon de résumé, quelques paramètres significatifs de la cuisson rapide. On fait une description plus détaillée des problèmes de transmission de chaleur dans les pièces céramiques, considérées tant isolément, comme par empilage. Dans l'évaluation du comportement thermique des pièces céramiques il faut tenir compte aussi de la déformation critique et de sa variation avec la température.

Finalement, on fait quelques commentaires auprès de l'oxydation interne des pièces et du rôle joué par les facteurs de la texture.

## Einige Grundbegriffe über das schnellbrennen

In dieser Arbeit werden einige bedeutende Parameter des Schnellbrennens untersucht. Man beschreibt gründlich die Probleme der Wärmeübertragung in den keramischen Proben, die sowohl einzeln als auch in Aufhäufen betrachtet wurden. In der Auswertung des Wärmeverhaltens der keramischen Proben muss man auch die kritische Umformung und ihre Änderung mit der Temperatur beachten.

Zuletzt werden einige Überlegungen über die innerliche Oxidation der Proben und über die Rolle, die die Strukturfaktoren spielen, gemacht.

## 1. INTRODUCCION

El problema general de la cocción rápida debe estudiarse considerando las relaciones que existen entre la actuación del horno y el conjunto de acciones físicas y químicas que tienen lugar en el producto. Por una parte, el horno emite una energía que es transmitida de diversos modos al producto en cocción. Por otra, el producto capta esa energía y la utiliza para poner en marcha multitud de acciones de la más diversa índole.

En la cocción de los productos cerámicos hay que considerar, de modo general, unos factores energéticos, unos factores físicos y químicos relacionados con la materia y unos factores geométricos, tanto del horno como de las propias piezas, o de los apilamientos de las mismas en el horno.

Las interacciones entre todos los factores que intervienen en la cocción deben ser estudiados en función del

tiempo. El concepto de velocidad posee especial relevancia, máxime cuando se pretende cocer las piezas en el tiempo más corto posible.

De un modo idealizado, lo que se desea con la cocción rápida es generar energía térmica en el horno a alta velocidad, transmitir esa energía a la superficie de las piezas a alta velocidad, hacer penetrar esa energía en su interior, también a elevada velocidad, y lograr que las acciones físicas y químicas a que es sometida la materia en esas condiciones conduzcan a un producto cerámico de aceptable calidad.

La cocción rápida de las piezas cerámicas vidriadas debe considerarse siempre en su doble vertiente de susstrato y de vidriado, analizando todas las implicaciones que se derivan de su coexistencia durante la cocción y durante su servicio.

Para la cocción cerámica en ciclo rápido, las piezas más adecuadas serían aquellas que tuviesen formas sencillas y simétricas, que tuviesen paredes delgadas y que, a su vez, poseyesen un valor máximo de la relación: capa-

(1) Original recibido el 15 de octubre de 1983.

cidad de calentamiento/variaciones dimensionales por acción del calor. Esto último supone que las piezas habrían de tener una difusividad térmica elevada y un comportamiento muy moderado de contracción-dilatación.

Para modificar de modo sensible la difusividad térmica habría que hacer intervenir productos nuevos en las masas cerámicas, ya que las materias primas tradicionales a base de sílice y alúmina no ofrecen valores muy distintos de unas a otras.

En cuanto a la modificación del régimen de contracción-dilatación existen perspectivas más prometedoras, ya que son muchos los factores que pueden hacerse intervenir, tanto de carácter textural como químico y cristalográfico. En unos casos pueden modificarse las condiciones del moldeo o ajustarse las distribuciones granulométricas para lograr texturas más adecuadas. En otros casos, la revisión puede alcanzar hasta el propio esquema reaccionante para formar fases o microestructuras más convenientes.

Además de estudiar y poner a punto el régimen de contracción-dilatación que, de modo ideal, tienen las piezas homogéneas, hay que admitir la posibilidad de que, por defectos de mezclado y de moldeo, se produzcan heterogeneidades capaces de generar deformaciones o tensiones en las piezas, que limitarían la velocidad admisible de su cocción.

Hasta ahora hemos considerado en nuestro esquema dos componentes: el horno y la pieza a cocer. En el caso de algunos productos cerámicos se hace necesario hacer intervenir también, como tercer componente, al material auxiliar de enhornamiento, que participa, con las piezas y el horno, en la configuración térmica del conjunto.

## 2. MATERIAL DE ENHORNAMIENTO

Una de las acciones prioritarias para lograr la cocción rápida es la supresión total o la drástica restricción del material de enhornamiento.

Existen al menos, tres razones para suprimir estos materiales auxiliares o restringir su uso: a) Coste elevado. b) Aumento del consumo de calor debido a su uso, y c) Obstaculización para la distribución del calor en el horno, con lo cual se hacen necesarios tiempos de cocción más largos.

Para la cocción rápida directa, sin material de enhornamiento, se puede pensar en hornos de rodillos, vibratorios, de paso de peregrino y de colchón gaseoso.

Desgraciadamente, muchos productos cerámicos requieren para su cocción el auxilio de determinados complementos refractarios de enhornamiento. En estos casos, hay que tener presente que todos los problemas de refractarios se agudizan cuanto más alta es la temperatura y cuando más rápida se hace la cocción.

Por regla general, cuanto más rápida es la cocción, más corta es la vida del material de enhornamiento. Para alargar la vida y mejorar el servicio de estos materiales hay que aumentar su resistencia al choque térmico, hay que disminuir el espesor de sus paredes y hay que modificar su diseño para que no obstaculicen la buena distribución del calor en el horno.

Para temperaturas moderadas, como son las de los hornos para azulejos y lozas, se pueden emplear materiales de bajo coeficiente de dilatación, como son los de

mullita-cordierita o los de cordierita. Para temperaturas más elevadas se requieren materiales más refractarios, tales como carburo de silicio, mullita, alúmina, circonita, etc.

## 3. TRANSMISION DEL CALOR

La transmisión del calor dentro de las piezas está determinada por sus parámetros geométricos y por sus propiedades térmicas.

La situación ideal sería aquella en la cual, al variar la temperatura de la superficie de la pieza, todos los puntos de su interior alcanzasen instantáneamente la misma temperatura. La homogeneidad de la temperatura de la pieza en un calentamiento o en un enfriamiento —ambos de carácter dinámico— es solamente un caso ideal inalcanzable. Desgraciadamente, la realidad física es muy distinta, ya que las condiciones de transmisión del calor en los productos cerámicos son muy limitativas, e incluso en cocciones tradicionales, no rápidas, se establecen inexorablemente importantes gradientes de temperatura.

Aunque existen varios procedimientos de calentamiento teóricamente posibles, el único que tiene significación en los hornos cerámicos normales es aquél por el cual el calor llega a la superficie de las piezas por radiación y por convección.

El aporte inicial de calor está prácticamente limitado a la superficie, porque la pieza cerámica es casi opaca a la radiación térmica y escasamente permeable a los gases calientes. A este respecto, conviene hacer la observación de que la radiación visible y del infrarrojo próximo puede transmitirse a través de la capa de vidriado a alta temperatura, y también —en cierta medida— a través de piezas translúcidas. Asimismo es conocido que durante la cocción de piezas porosas existe difusión gaseosa a través de su red capilar.

Estos mecanismos de transporte de calor poseen muy escasa significación cuantitativa y, de hecho, todo el calor que llega a la superficie de las piezas por radiación y por convección, se transmite al interior únicamente por conducción.

Si el horno fuese capaz de transmitir a la superficie de la pieza de modo homogéneo todo el calor que fuese requerido, es decir, si el aporte de calor a la superficie no fuese un factor limitante, la velocidad de calentamiento del interior de la pieza quedaría limitada por la propia conducción. La velocidad a la cual penetrase el calor por conducción en el interior de la pieza sería pues, el auténtico factor limitante.

En el caso de que el sistema fuese estacionario, es decir, si el flujo de calor tuviese lugar entre dos superficies paralelas de área  $A$ , separadas por una distancia  $d$ , y mantenidas a temperaturas homogéneas y constantes  $t_1$  y  $t_2$ , la cantidad de calor  $Q$  transmitida desde una cara a la otra durante el tiempo  $\tau$  vendría dada por la expresión:

$$Q = K \frac{A(t_2 - t_1)\tau}{d}$$

en la cual,  $K$  es una constante para cada sustancia, independiente del espesor, de la extensión de las superficies y de la diferencia entre sus temperaturas.

Haciendo igual a la unidad las cantidades  $A$ ,  $d$ ,  $\tau$  y la diferencia  $t_2 - t_1$ ,  $K$  es la cantidad de calor que pasa

entre las dos caras opuestas de una placa de área unidad, y espesor también unidad, durante la unidad de tiempo, cuando la diferencia entre las temperaturas de sus caras es igual a uno. Esta cantidad  $K$  recibe el nombre de conductividad térmica o conductividad calorífica de la sustancia en cuestión.

La diferencia de temperaturas ( $t_2 - t_1$ ) entre ambas caras, dividida por el grueso o distancia que las separa, da la variación de temperatura por unidad de longitud en la dirección en que se propaga el calor, y se denomina gradiente de temperatura.

Cuando el flujo de calor se produce en sistemas en los cuales las temperaturas son estacionarias, se utiliza el concepto de conductividad térmica.

Durante la cocción cerámica, considerada en su doble aspecto de calentamiento y enfriamiento, las temperaturas varían continuamente y, en estas condiciones, se hace necesario utilizar el concepto de difusividad térmica. La difusividad térmica es una magnitud que indica la velocidad con que se eleva la temperatura en un punto de un cuerpo cuando se aplica calor en algún otro punto del mismo. En nuestro caso, significaría, por ejemplo, la velocidad de calentamiento en el centro de una pieza cerámica que está siendo calentada en su superficie.

La difusividad térmica es igual a la conductividad térmica dividida por el producto del calor específico por la densidad.

Si el calor específico de la sustancia es  $c$ , y su densidad  $g$ , el calor necesario para elevar un grado la temperatura de la unidad de volumen es  $c.g$ . La conductividad térmica  $K$  es la cantidad de calor que pasa por una placa de material de área unidad y espesor unidad en la unidad de tiempo para una diferencia de temperatura entre sus caras de un grado. Si esta cantidad de calor eleva en  $t$  grados la temperatura de la unidad de volumen del cuerpo, se tendrá:

$$K = c.g.t.$$

y, por tanto

$$t = K/c.g$$

Este cociente ( $K/c.g$ ) del coeficiente de conductividad por el calor necesario para elevar un grado la temperatura de la unidad de volumen, se llama difusividad térmica.

La conductividad térmica se expresa en  $\text{cal. cm}^{-1}.\text{C}^{-1}\text{seg}^{-1}$ , y la difusividad térmica en  $\text{cm}^2.\text{seg}^{-1}$ .

Según datos de Holmes (1), obtenidos a temperatura ambiente, la difusividad térmica de una pasta de azulejos es de  $0,0046 \text{ cm}^2/\text{seg.}$ , en crudo, de  $0,0026 \text{ cm}^2/\text{seg.}$ , en pieza cocida a  $650^\circ\text{C}$ , y de  $0,0047 \text{ cm}^2/\text{seg.}$ , en pieza cocida normalmente. Es de señalar el notable descenso de la difusividad que se produce a temperaturas intermedias, cuando ya se han descompuesto los minerales de la arcilla. Durante la propia descomposición, los valores de la difusividad deben ser aún menores debido a los elevados valores específicos que existen entonces.

También presenta Holmes datos de difusividad térmica de una porcelana de huesos cocida, obtenidos a temperaturas que oscilan entre la ambiente y  $1.100^\circ\text{C}$ . A temperatura ambiente tiene una difusividad de  $0,0005 \text{ cm}^2/\text{seg.}$ , y a  $1.100^\circ\text{C}$  de  $0,009 \text{ cm}^2/\text{seg.}$

Son muy interesantes los resultados de sus cálculos

acerca del tiempo necesario para la igualación a  $1.000^\circ\text{C}$ , de las temperaturas en el interior y en la superficie de placas de distintos espesores. La curva que representa este comportamiento es una parábola, y el tiempo requerido es proporcional al cuadrado del espesor.

En el caso de un azulejo de  $15 \times 15 \text{ cm.}$ , y  $6 \text{ mm.}$ , de espesor, se tardan 52 segundos en igualar su temperatura a  $1.000^\circ\text{C}$ . En un apilamiento de  $90 \text{ cm}$  de espesor se tardan 280 minutos, lo cual supone un tiempo 323 veces superior.

En este apilamiento existen 150 azulejos. Si se calentasen individualmente, uno tras otro, tardarían 130 minutos, en lugar de los 280 minutos que requieren para su calentamiento los 150 azulejos apilados.

Es de señalar que el cálculo para placas individuales se hace según un modelo de conducción monodimensional, en el cual se considera despreciable el flujo de calor en dos direcciones. En un azulejo, el flujo de calor importante es el que corresponde a la dirección perpendicular a las caras. El flujo a través de los bordes es muy pequeño.

En un gran apilamiento de azulejos, el modelo monodimensional deja de ser válido, y hace falta un modelo bidimensional, porque el flujo de calor desde las caras superior e inferior del apilamiento hasta el centro del mismo, es muy pequeño comparado con el flujo calorífico que llega por las caras laterales del apilamiento.

Hasta ahora hemos considerado el tiempo requerido para igualar la temperatura en el interior y en la superficie de un sólido, cuando se mantiene dicha superficie a una temperatura determinada.

En la cocción cerámica, las piezas van avanzando en el horno hacia zonas de temperatura superior, si el horno es continuo, o van siendo sometidas a un gradual calentamiento en el recinto de un horno discontinuo. De un modo u otro, la superficie de las piezas sufre un calentamiento gradual a una velocidad determinada, que puede no ser constante.

Holmes ha realizado unos interesantes cálculos para poner de manifiesto el retraso térmico que existe en el interior de las piezas, cuando su superficie se calienta a velocidad constante. Para un mismo material y unas mismas condiciones de transferencia de calor a la superficie, adquieren especial significación la velocidad de calentamiento de la superficie y el espesor de la pieza. El retraso térmico en el centro de una pieza es mayor cuanto mayor es su espesor y cuanto más rápido es el calentamiento de su superficie.

Consideremos, según Holmes, el caso de un azulejo de  $6 \text{ mm}$  de espesor, cuya superficie se calienta a una velocidad constante de  $10^\circ\text{C}/\text{seg.}$ , desde los  $20^\circ\text{C}$ , hasta los  $900^\circ\text{C}$ , y después se mantiene constante esta temperatura durante unos 30 segundos.

Al comenzar el calentamiento, la velocidad de elevación de la temperatura es menor en el interior que en la superficie, pero pasados unos 20 segundos, tanto el interior como la superficie se calientan a velocidad constante, manteniendo una máxima diferencia de  $90^\circ\text{C}$ , entre la superficie y el centro.

Al estabilizar la temperatura de la superficie a  $900^\circ\text{C}$ , el interior sigue calentándose, aunque a velocidad decreciente, hasta que el conjunto alcanza la temperatura constante de  $900^\circ\text{C}$ , en unos 30 segundos.

En una plaqueta de  $2 \text{ cm}$  de espesor, calentada hasta  $900^\circ\text{C}$ , a la misma velocidad de  $10^\circ\text{C}/\text{seg.}$ , se establecen

diferencias de temperaturas mucho más importantes entre la superficie y el interior. En 48 segundos de calentamiento, esta diferencia alcanza 431°C.

En el caso de una placa de superficie infinita, se puede calcular la máxima diferencia de temperatura entre la superficie y cualquier punto de su interior, mediante la fórmula:

$$\Delta T = \frac{(l^2 - x^2) h}{2a}$$

en la cual:

$\Delta T$  es la máxima diferencia entre las temperaturas de la superficie y de un punto cualquiera del interior.

$l$  = semiespesor de la placa (cm).

$x$  = distancia del punto considerado al centro (cm).

$h$  = velocidad de calentamiento de la superficie (°C/seg.).

$a$  = difusividad térmica (cm<sup>2</sup>/seg.).

Para obtener la misma diferencia máxima de temperatura entre la superficie y el centro de una placa, la velocidad de calentamiento superficial debe ser inversamente proporcional al cuadrado del espesor.

Cuando existen diferencias de temperatura entre los distintos lugares de un sólido, se crean tensiones internas, cuya magnitud crece al aumentar dichas diferencias. Las tensiones pueden crecer hasta provocar la rotura del sólido.

#### 4. DEFORMACION CRITICA

La resistencia de las piezas cerámicas a la rotura por choque térmico o por impacto está en parte determinada por la razón entre el módulo de rotura y el módulo de elasticidad. Esta razón recibe el nombre de deformación crítica, aunque en realidad no siempre representa la deformación en la fractura de sistemas multifásicos, como son los cerámicos, puesto que los módulos no han sido medidos necesariamente en la misma fase.

La deformación crítica tiene valores característicos

para cada tipo de cerámica que, en su conjunto, son bajos en comparación con los que poseen los metales.

Los valores de la deformación crítica son bastante constantes, incluso en materiales cerámicos del mismo tipo, que poseen valores dispares del módulo de rotura. Así, por ejemplo, Clements (2) cita para el caso de ladrillos de sílice los valores que se indican en la Tabla I.

La deformación crítica de los materiales refractarios suele variar entre 0,14 y 0,9 milistrains, no siendo fácil elevar por encima de 1 milistrains el valor de la deformación crítica de los materiales cerámicos ordinarios. Los metales suelen tener valores 2 a 4 veces superiores a los que tienen los productos cerámicos. Los cristales de gran perfección alcanzan valores de unos 100 milistrains.

Cuando el material posee una elevada deformación crítica, puede cocerse en ciclo más rápido siempre que no se modifiquen los restantes parámetros.

Los materiales cerámicos sufren profundas transformaciones durante su cocción y por ello, es de esperar que sus propiedades mecánicas, y en especial su deformación crítica, experimenten también notables variaciones.

Heckroodt (3) ha realizado una interesante investigación acerca de los factores que influyen sobre la deformación crítica de los materiales arcillosos durante la cocción. A continuación se exponen algunas de sus conclusiones más significativas que merecen ser conocidas a propósito de la cocción rápida.

En general, los materiales cerámicos cocidos poseen valores bastante constantes de deformación crítica. Por el contrario, la deformación crítica de los materiales arcillosos crudos varía entre límites relativamente amplios (0,2 a 2 milistrains).

La deformación crítica de nueve arcillas de ladrillería ha variado entre 0,28 y 0,63 milistrains, no pudiéndose observar ninguna relación clara entre la deformación crítica y la composición mineralógica, la granulometría, la plasticidad o la porosidad de este grupo de arcillas.

Las arcillas para cerámica blanca que, por lo general, poseen composiciones mineralógicas mejor definidas presentan una mayor variabilidad en su deformación crítica. Además, en ellas parecen verse con mayor claridad algu-

TABLA I

Muestra	Módulo de rotura B (Kg/cm <sup>2</sup> )	Módulo de elasticidad E (Kg/cm <sup>2</sup> x 10 <sup>6</sup> )	Deformación crítica B/E (milistrain)
A	68,2	0,079	0,87
B	92,1	0,106	0,87
C	105,4	0,117	0,90
D	50,6	0,058	0,88
E	65,4	0,076	0,86
F	58,0	0,067	0,87
G	131,4	0,231	0,57
H	42,2	0,036	1,18

(<sup>a</sup>) Datos extraídos de referencia (2).

nas relaciones entre su composición mineralógica y su deformación crítica. Así por ejemplo: a) Una arcilla de bola compuesta esencialmente por caolinita, con una pequeña cantidad de cuarzo y apreciables cantidades de materia orgánica, tiene un valor de 0,31 milistrains. b) Un grupo de arcillas plásticas, sin materia orgánica, constituidas por caolinita, con algo de illita, y cuarzo, tienen valores comprendidos entre 0,38 y 0,49 milistrains. c) Arcillas constituidas esencialmente por minerales de intercalación montmorillonita-illita tienen valores que oscilan entre 1,17 y 1,19 milistrains. d) Una arcilla constituida por montmorillonita y cristobalita, tiene un valor de 1,93 milistrains.

Cuando se calientan las arcillas, sus deformaciones críticas muestran una tendencia general a crecer, aunque pasan a través de valores máximos y mínimos. Los valores de las deformaciones críticas se obtienen por medida en caliente de los módulos de rotura y elasticidad.

La razón de que la deformación crítica muestre valores máximos y mínimos es que el módulo de rotura no pasa de una forma gradual y monótona desde los bajos valores de la arcilla cruda hasta los altos valores de la arcilla cocida, sino que pasa por máximos y mínimos. El módulo de elasticidad, por el contrario, permanece relativamente constante durante la cocción.

Las temperaturas a las cuales se producen los máximos y mínimos dependen, evidentemente, de la composición mineralógica de las arcillas. Los datos experimentales de Heckrodt ilustran muy claramente este comportamiento. Las arcillas caoliníticas muestran un máximo del módulo de rotura a unos 500°C, seguido de un mínimo a 550°C-600°C. A partir de este mínimo, el módulo de rotura crece rápidamente. Las arcillas micáceas, en las cuales el mineral predominante está bien cristalizado, poseen un máximo a unos 550°C, seguido de un mínimo amplio a 600°C-650°C. Las arcillas constituidas por mezcla de illita y caolinita poseen máximos de módulo de rotura a 500°C y a 600°C, seguidos de mínimos a unos 550°C y 650°C.

En general, el aumento monótono del módulo de rotura que se produce hasta unos 500°C es debido a los complejos mecanismos de la eliminación del agua retenida en diversas formas, y al establecimiento de uniones a través de enlaces rotos en las partículas.

La pérdida de resistencia que se produce al seguir calentando por encima de esta temperatura es debida a las profundas transformaciones que experimentan los minerales de la arcilla durante su deshidroxilación. Los importantes cambios de volumen que acompañan a la deshidroxilación crean esfuerzos suficientes para romper muchas uniones que previamente se habían establecido entre las partículas arcillosas. En el caso de la caolinita, se produce una acusada contracción mientras que en los minerales micáceos tiende a originarse una expansión.

En las mezclas naturales de caolinita y de illita se producen sucesivamente dos pérdidas de resistencia mecánica, a 550° y a 650° C, respectivamente, debido a la deshidroxilación sucesiva de ambos minerales.

A partir del mínimo de módulo de rotura correspondiente a la deshidroxilación, se inicia un claro aumento, que es debido al comienzo de la sinterización entre las partículas, las cuales, evidentemente, se hallan a esas temperaturas en estado muy reactivo. Este comienzo de

la sinterización no va acompañado, por lo general, de una disminución de la porosidad.

Desde el punto de vista de la cocción rápida interesa conseguir altos valores de la deformación crítica. Por ello, sería muy útil conocer qué factores de la arcilla o de la composición cerámica son los que ejercen mayor influencia.

Una primera tentativa para elevar la deformación crítica de una masa cerámica podría consistir en elevar el contenido en algún componente que tuviese de por sí un alto valor de deformación crítica. En el caso de una pasta blanca, supondría elevar el contenido en arcillas más plásticas que poseen mayores valores que las menos plásticas.

Al considerar esta alternativa, conviene tener presente que las arcillas caoliníticas, aunque tengan materia orgánica y sean muy plásticas, son de poca eficacia para elevar la deformación crítica de la masa. Las arcillas que poseen minerales hinchables o expandibles, como la montmorillonita o los minerales de interstratificación, actúan con mucha mayor eficacia. Estas diferencias entre unos minerales y otros llegan a hacerse pequeñas cuando las masas cerámicas se cuecen a temperaturas superiores a unos 1.000°C. A propósito del uso de los minerales expansibles, hay que señalar que las arcillas que los contienen en grandes proporciones muestran claras tendencias a la vesiculación cuando se cuecen a temperaturas próximas o superiores a los 1.200°C.

La adición de chamotas, calcinas o materiales inertes hace disminuir el módulo de rotura y al mismo tiempo suaviza los máximos y mínimos de las curvas de deformación crítica en función de la temperatura.

Por adición de electrolitos a las arcillas o por envejecimiento de las mismas se logra aumentar la densidad de las piezas cerámicas y su módulo de rotura, pero la deformación crítica no aumenta apreciablemente porque al mismo tiempo se produce un aumento del módulo de elasticidad.

## 5. OXIDACION INTERNA Y ELIMINACION DE GASES

Es muy frecuente que las materias primas naturales usadas en cerámica contengan apreciables cantidades de sustancias capaces de reaccionar con el oxígeno, cuando se eleva la temperatura suficientemente. Es bien conocida la necesidad de completar estas reacciones de oxidación en etapas no demasiado avanzadas de la cocción, para evitar la creación de defectos en las piezas.

Las sustancias oxidables más frecuentes en las arcillas son: carbono y materia orgánica, azufre y sus compuestos, y algunas sustancias inorgánicas que contienen elementos en estados inferiores de valencia. A veces pueden encontrarse también carburos.

Entre las sustancias carbonosas se encuentran: madera y residuos vegetales recientes, humus, turba, lignito, materiales bituminosos y asfálticos, antracita y grafito.

En las arcillas es también frecuente la presencia de azufre y de sulfuros, especialmente de hierro. Los sulfatos, sobre todo el de calcio, están muy extendidos y pueden también crear problemas.

Cuando la oxidación ha sido incompleta, el producto cerámico cocido muestra alteraciones de color y de tex-

tura en su interior. Cuando el aumento de la temperatura es inmoderado, estas alteraciones pueden llegar a ser catastróficas, produciéndose vesiculaciones e incluso rotura de las piezas.

La aparición de este defecto está condicionada, como es natural, por la velocidad de oxidación de las sustancias oxidables, que contienen las arcillas, y esta velocidad depende a su vez de: a) La naturaleza y la cantidad de las sustancias oxidables. b) El tamaño de partícula de estas sustancias. c) El ciclo de cocción. d) La concentración de oxígeno y de óxidos de carbono y de azufre en la atmósfera que rodea a las sustancias oxidables. e) La permeabilidad de la pieza cerámica. f) Las variaciones de composición y de textura que experimenta la pieza en las distintas etapas de la cocción.

La oxidación interna de las piezas es un problema serio en cerámica, que se agudiza considerablemente al restringirse la duración de la cocción. Por ello, para lograr con éxito la cocción rápida se hace necesario optimizar las condiciones de la oxidación, empezando como es natural, por prescindir de materias primas que contengan peligrosas cantidades de sulfuros o de materia carbonosa difícilmente oxidable.

Si en las materias primas existiesen estas sustancias indeseables, habría que actuar sobre la atmósfera del horno y también sobre la textura de las piezas, incorporando adecuadas cantidades de sustancias no plásticas. Una adición del 20% de arcilla calcinada, o de cuarzo molido, a una arcilla plástica puede triplicar su permeabilidad a unos 900°C. En un caso concreto, la adición de

un 10% de arcilla calcinada ha disminuido el tiempo necesario para la oxidación en un 22%, y una adición del 40% ha disminuido dicho tiempo en un 66%.

La presencia de bentonita, incluso en proporciones muy pequeñas, puede dificultar enormemente la oxidación interna. Las ventajas de aireación que se consiguen añadiendo un 20% de arcilla calcinada, pueden quedar completamente anuladas por la presencia de un 1% de bentonita. Por el contrario, la presencia de pequeñas cantidades de compuestos de amonio suele facilitar la oxidación interna de las piezas.

El estudio de la naturaleza y comportamiento de las sustancias oxidables que contienen las materias primas, es de vital importancia en la fijación del programa de cocción más adecuado para evitar la aparición de corazón negro, que es uno de los enemigos que acechan a la cocción rápida.

#### BIBLIOGRAFIA

1. HOLMES, W.H.: *Why rapid firing is possible*. J. Brit. Ceram. Soc., 6 (1969) 2, 19-22.
2. CLEMENTS, J.F.: *The fracture strains of technical refractories*. Proc. Brit. Ceram. Soc., 6 (1966) 137-147.
3. HECKROODT, R.O.: *Factors influencing the critical strain of clay materials during firing*. Trans. and J. Brit. Ceram. Soc., 70 (1971) 187-190.
4. FERGUSON, J.A.: J. Austral. Ceram. Soc., 3 (1967) 1, 1.