

630-44

transformaciones en la cocción

Conferencia pronunciada en la asamblea "Los tres días del ladrillo", celebrada en Barcelona el 8 de Junio de 1966, por Enrique Gippini, Lcdo. en Ciencias Químicas.

Aunque esta conferencia en principio se llamó transformaciones en la cocción, a última hora ha quedado en algo que yo llamaría "Puntos de interés" o "Revisión del proceso de la cocción, desde el punto de vista físico-químico, y con especial atención a ciertos puntos frecuentemente poco tratados"...; pero esto más que el nombre de una conferencia parece el título de una canción moderna inglesa, así que, seguiremos llamándola como estaba previsto, pues de las transformaciones, sus mecanismos y sus efectos vamos a hablar.

Espero que en el curso de esta charla alguna idea, aunque sea lanzada al azar, les sugiera algo; algo que aclare alguna idea, que les produzca una inquietud de mejora. En último caso, serán ustedes los que pongan el todo para que esto, que podía ser completamente intrascendente, no quede estéril en absoluto.

Todos ustedes que son ceramistas, o al menos están interesados en los problemas de la cerámica de un modo u otro, saben que es la cocción la operación que confiere a los productos, en general, su verdadero y definitivo carácter.

Nos referimos aquí, fundamentalmente, a la cerámica de construcción, entendiendo por esta cerámica toda la del ladrillo y la de los directamente derivados de él, que se manufacturan en las mismas o similares fábricas, que sufren idénticos procesos, se cuecen a las mismas temperaturas y presentan al fabricante los mismos problemas. Perdónenme si quiero ver los problemas desde un punto de vista teórico. Creo que no hay otra solución si se quieren dar ideas y sacar conclusiones generales.

Siempre recuerdo a un profesor de filosofía de mi bachillerato que cada vez que recibía una respuesta confusa decía: "Que los términos no confundan los conceptos". Por esto creo que hay que definir y puesto que vamos a tratar de la cocción aclararemos que cada vez que nos refiramos a ella hablaremos de "la operación en la que se aglomeran las partículas y adquieren los productos sus características definitivas".

De cualquier modo, con la cocción pretendemos conseguir elementos con determinadas propiedades a las que acompañan una cierta resistencia mecánica y estabilidad en las condiciones de servicio.

Cada autor, cuando trata de la cocción, hace una división personal de la operación. Muchas son muy parecidas, otras originales...; yo no quiero ser menos que ellos y doy aquí mi división, personal y no mejor ni peor que otra cualquiera, del proceso.

Se puede considerar —sobre todo hablando de ladrillos— un período importante, al que algunos llaman “verdadera cocción” (no estoy conforme), que es precisamente el período en el que se desarrollan las propiedades fundamentales: la resistencia mecánica y la estabilidad en condiciones de uso.

Estas dos propiedades se consiguen por la creación de un elevado número de enlaces estables entre las partículas. Este proceso es la “sinterización”.

Definiremos la sinterización como “una transformación que, independientemente del camino por el que se produce, proporciona unidad, cohesión, a las partículas puestas en contacto en un proceso cualquiera”. Podemos entonces dividir la cocción, atendiendo sólo al punto de vista químico, en una primera parte que podemos llamar de las reacciones de pre-sinterización; una segunda, de las reacciones de sinterización, y una tercera, que será el período de enfriamiento.

Esta división no es arbitraria “desde un punto de vista químico” como acabo de decir. Las reacciones típicas de cada fase son de categorías —clases— completamente distintas como más adelante veremos.

Esta división, como cualquier otra, sólo tiene “fines puramente científicos”. No se puede dividir una cocción en partes sin atentar contra su esencia, pues de hecho no podemos decir que un producto cerámico deba sus propiedades más a una fase que a otra.

Continuando nuestra idea anterior, podemos decir que en la primera fase predominan las reacciones de descomposición, mientras que en la segunda fase son las reacciones de síntesis entre los productos resultantes de las descomposiciones anteriores las más frecuentes.

Todo lo dicho hasta ahora puede ser válido para cualquier cocción cerámica, sea de un refractario, una porcelana sanitaria, un núcleo de ferrita, un ladrillo o una maceta. Los límites de las diversas fases, caso de que pudieran establecerse, son distintos para cada clase de producto cerámico. Cada vez que se trate de particularizar, me referiré a los límites y características de los procesos de los ladrillos.

No podemos decir, en ningún caso, aquí acaban las reacciones de pre-sinterización y aquí comienzan las reacciones de sinterización. Podemos decir, sin embargo, “aquí son apreciables”, “aquí son despreciables”. Lo aclararemos sobre la marcha. Las reacciones de pre-sinterización comienzan prácticamente en el momento en el que entra el ladrillo en el proceso, sea porque realmente entra en el horno túnel, sea porque comienza la fase de pre-calentamiento en un horno de fuego móvil. Estas reacciones no acaban cuando comienza la sinterización, sino cuando ya no pueden producirse más deshidrataciones, descomposiciones, combustiones, oxidaciones, reducciones, por el hecho de que ya no hay más materia que descomponer, oxidar, reducir, ni quemar. Hemos llegado a un estado de estabilidad relativa, de estabilidad a una temperatura más baja de la que realmente existe en el horno, porque desde que comienza una de estas reacciones hasta que termina la temperatura ha continuado aumentando y ha alcanzado un nivel de inestabilidad para el recién estrenado estado de las materias, de modo que hace rato ha comenzado el proceso siguiente. Esto, que durante toda la primera fase, une reacción con reacción —normalmente, que a veces no es así— engarza también fase con fase. Podríamos decir que a 800° C ha acabado prácticamente la pre-sinterización y que la sinterización ha comenzado a ser apreciable sobre los 700° C.

¿Dónde acaba la sinterización? Aquí tenemos dos alternativas: En la cocción normal de los ladrillos, en la que no se alcanzan temperaturas excesivamente altas, y en la que a continuación de un período de temperatura uniforme comienza el enfriamiento, la sinteriza-

ción acaba cuando la temperatura es lo suficientemente baja, durante el enfriamiento, como para que la velocidad de reacción entre partículas sea prácticamente nula.

En un proceso en el que el aumento de temperatura continuara, en este caso, para mí, la sinterización acabaría precisamente en el "punto de reblandecimiento", o sea, en el momento en el que la agitación térmica hace perder su forma a la materia que se cuece. Esta es una elección más arbitraria que las anteriores. Por suerte, este tipo de procesos no se da, por lo menos en los ladrillos, y no nos vemos en el compromiso de definir el fin de la sinterización en este caso.

Esta superposición de la primera y segunda fase de la cocción se observa muy bien en los análisis térmico gravimétrico (fig. 1) y dilatométrico (figs. 2 y 3). En la primera fase las reacciones de descomposición van normalmente acompañadas de pérdidas de peso que la termobalanza registra perfectamente, observándose escalones definidos correspondientes a reacciones separadas netamente y zonas largas de continuas pérdidas de peso, con tramos de inclinación distinta, que corresponden a reacciones superpuestas.

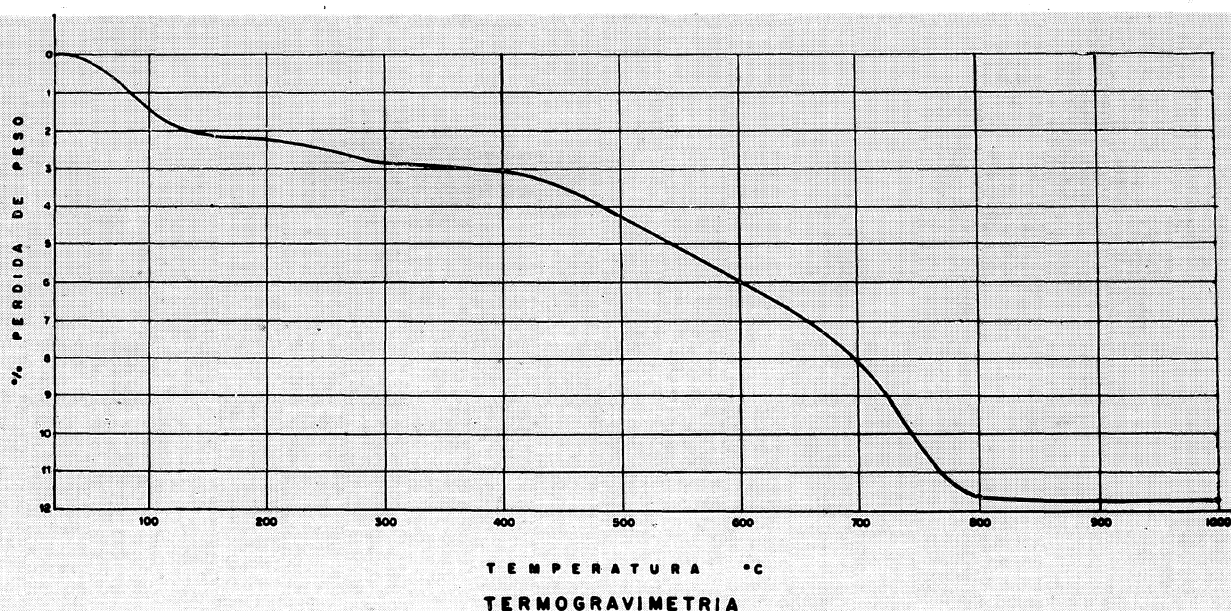


Fig. 1.

La sinterización, por sus características físico-químicas, de las que luego hablaremos, produce fundamentalmente contracciones. En el momento en que comienza a ser apreciable cesan las dilataciones debidas a la temperatura, porque son superadas en velocidad y cuantía por las contracciones debidas a la sinterización. El análisis dilatométrico diferencial muestra un período de bruscas contracciones perfectamente determinado.

En general, mientras las pérdidas de peso registradas en el primer caso finalizan algo después de los 800° C, el período de contracciones, en el segundo caso, comienza entre 600 y 700° C.

Considero inútil presentar una descripción demasiado detallada de las reacciones de pre-sinterización, pues personas mucho más autorizadas que yo lo han hecho y, todos ustedes saben que se trata, en el caso más general, de una deshidratación inicial seguida de un pe-

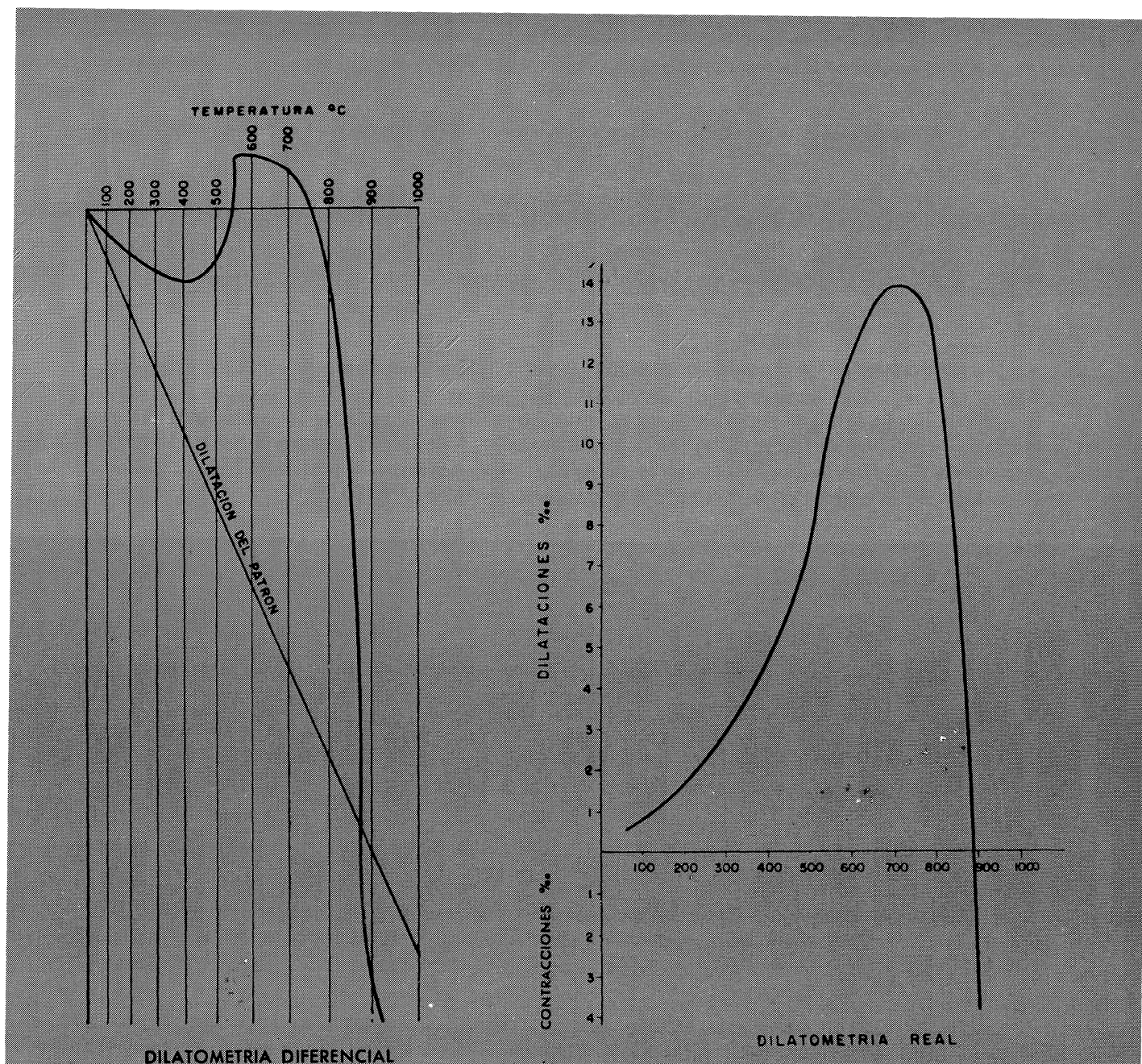


Fig. 2.

Fig. 3.

riodo en el que se descomponen los carbonatos, los sulfuros, se oxida la materia orgánica, se verifican en su caso los ataques de gases sulfurosos a los silicatos alcalinos y se realiza la pérdida del agua de cristalización.

Como vimos en la curva de análisis térmico gravimétrico, estas reacciones no se producen todas a un tiempo, sino que tienen lugar en un intervalo largo de temperaturas, que dependen de la arcilla de que se trate, superponiéndose unas con otras. La intensidad de este efecto de solapamiento depende de la velocidad de aumento de la temperatura; cuanto más rápido el calentamiento, más acusada la superposición.

A los químicos, cuando comenzamos a estudiar esto que de un modo general podríamos llamar la química cerámica, nos llama mucho la atención que, mientras en la generalidad de los procesos químicos se atiende al desarrollo preferente y a veces exclusivo de una reacción, en cerámica no importa que se desarrollen las reacciones de modo simultáneo y los procesos se consideren acabados, no cuando una determinada transformación lo ha hecho, sino cuando el material que se trata ha adquirido una serie de propiedades que son las que nos convienen o está en condiciones de evolucionar hasta el estado final que nos interesa, en el caso de que se trate de un proceso intermedio.

La energía que causa el desarrollo de todas estas reacciones es la calorífica. Llegamos un momento en el que la agitación térmica es suficiente para romper los enlaces y que las moléculas se descompongan en otras más estables.

Es interesante hacer resaltar alguna de las transformaciones que tienen lugar en este primer período, que abarca los 8/9 de la cocción, en temperatura, por los defectos que pueden producir; sin embargo, como son muchas, igualmente que no tratamos todas las reacciones, tampoco lo haremos con sus consecuencias.

Quiero llamar la atención sobre la primera fase de la deshidratación. Normalmente la pérdida de este agua no causa variaciones dimensionales, ya que durante el secado se ha eliminado la totalidad del agua intersticial. Cuando las arcillas que se usan dan crudos porosos no es necesario adoptar demasiadas precauciones durante la primera fase del calentamiento, ya que el agua residual se elimina con facilidad antes de los 200° C y el “ahumado” puede ser algo violento —la subida de temperatura bastante rápida—.

En las arcillas que dan crudos poco porosos y, sobre todo, cuando se moldea por prensado, puede producirse una auténtica impermeabilidad al vapor de las paredes exteriores. Si el calentamiento es rápido pueden producirse explosiones de las piezas, con tanta más facilidad y frecuencia cuanto mayor sea el espesor de las piezas. Estas explosiones pueden ser

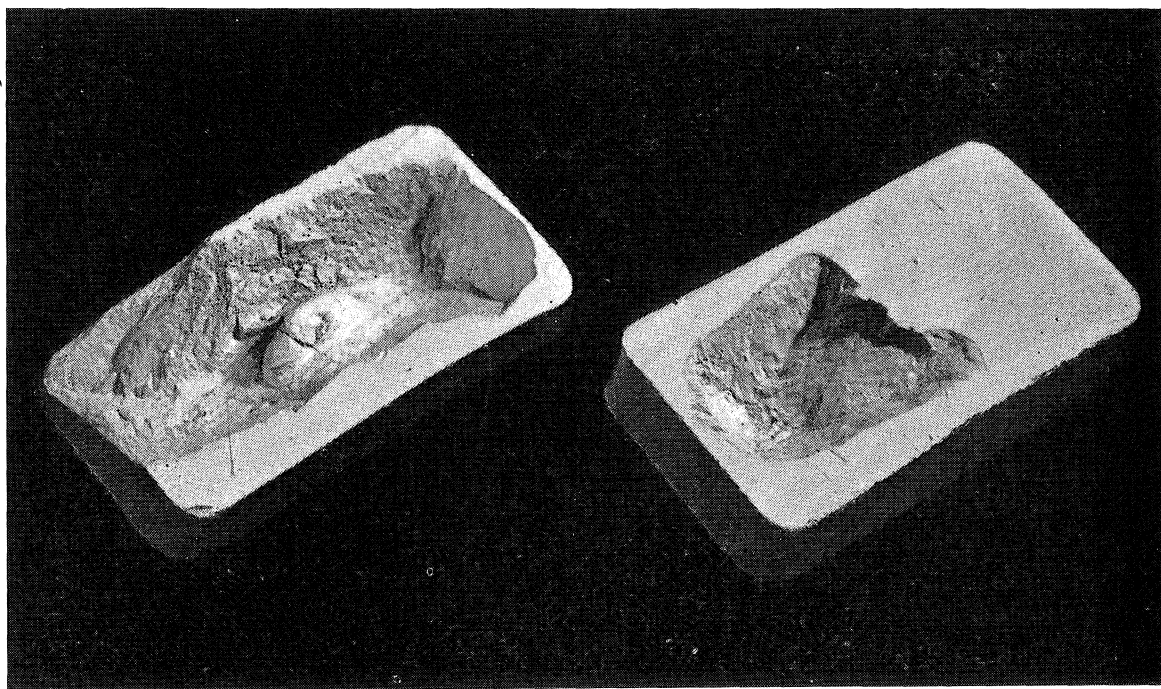


Fig. 4.

bastante violentas y dar lugar a derrumbamientos en el encañado. En los casos más leves se ocasionan roturas que siguen las superficies de orientación de las partículas, planas en el caso del prensado, o con formas características, que revelan la orientación que produce la hélice, en el caso de la extrusión (fig. 4).

Este agua no debe eliminarse en el secado, porque, aparte que se vuelve a recuperar al poco tiempo de permanencia de los productos secos en el ambiente de la fábrica, las piezas totalmente secas son mucho más frágiles que aquellas que contienen pequeños porcentajes de humedad. Este defecto es fácil de evitar subiendo lentamente la temperatura en la primera parte de la cocción. No es posible dar una norma general acerca de la velocidad de calentamiento admisible, porque depende de la arcilla, de su tratamiento y de el espesor de las piezas, de modo que, a igualdad de otras circunstancias, un ladrillo hueco puede perfectamente calentarse a 300° C/hora y uno macizo puede romper a 150° C/hora.

Otro de los efectos que origina esta deshidratación es un enriquecimiento en sales solubles de la superficie. Dos causas fundamentales producen este efecto: por una parte, la producción de sulfúrico, a partir de los gases de combustión y del agua evaporada, que ataca a las sales alcalinas y alcalino-térreas que contienen las arcillas, este ataque suele sobrevenir a temperaturas más elevadas; y por otra, la emigración de las sales solubles que, bien en las arcillas, bien en el agua de amasado, se han producido en la pasta. Estas sales solubles que ahora se acumulan más adelante pueden producir cambios de color superficiales. Este fenómeno no tiene tanta importancia como pudiera parecer desde el punto de vista de las eflorescencias, porque cuando se presenta el problema se ve ya a la salida del horno, y porque si se cuece a temperaturas elevadas se descomponen los sulfatos y el único efecto permanente es la decoloración superficial a la que antes hacíamos referencia.

Sobre los 400° C viene la deshidratación total de los minerales y en consecuencia un desmoronamiento de su estructura cristalina. La pérdida de este agua es una reacción endotérmica detectable por análisis térmico-diferencial. Los cambios de volumen debidos a esta deshidratación no son apreciables, pero sí la pérdida de resistencia mecánica, que en algunos casos puede producir perturbaciones si no se ha previsto.

Otro defecto curioso, que por suerte se presenta muy pocas veces, es la rotura o agrietamiento debido a la dilatación del cuarzo. Claro que yo creo que es norma en ladrillería pasar despacio por los 573° C; pero si a alguno de ustedes se le ocurre acelerar la cocción suprimiendo esta precaución, vea lo que puede pasarles (figs. 5 y 6). Este efecto de cuarteamiento que abarca la totalidad del ladrillo se presenta con más intensidad cuando la sílice se encuentra en gránulos gruesos, de modo que cuanto más fina es la granulometría de la materia prima, menos tendencia a presentarse tiene este defecto.

Como todos ustedes han oído hablar mucho del “caliche”, que también se evita usando granulometrías finas, y del corazón negro, que se produce precisamente cuando lo son en exceso, sólo los nombraremos.

En esta breve colección de defectos hay que hacer notar que dos se producen cuando las granulometrías son finas y otros dos cuando no lo son. ¿Hay que buscar por cualquier medio granulometrías intermedias? Yo diría que, aparte la influencia indudable de la granulometría, tanto unos defectos como otros se producen cuando la velocidad de calentamiento es excesiva, y la granulometría sólo influye cuando la dejamos.

Personalmente me inclino por las granulometrías finas. Creo que España es uno de los países en que menos se trabaja la materia prima para la fabricación de ladrillos, y creo también que es en esta preparación previa donde está el secreto de esos acabados que nos sorprenden

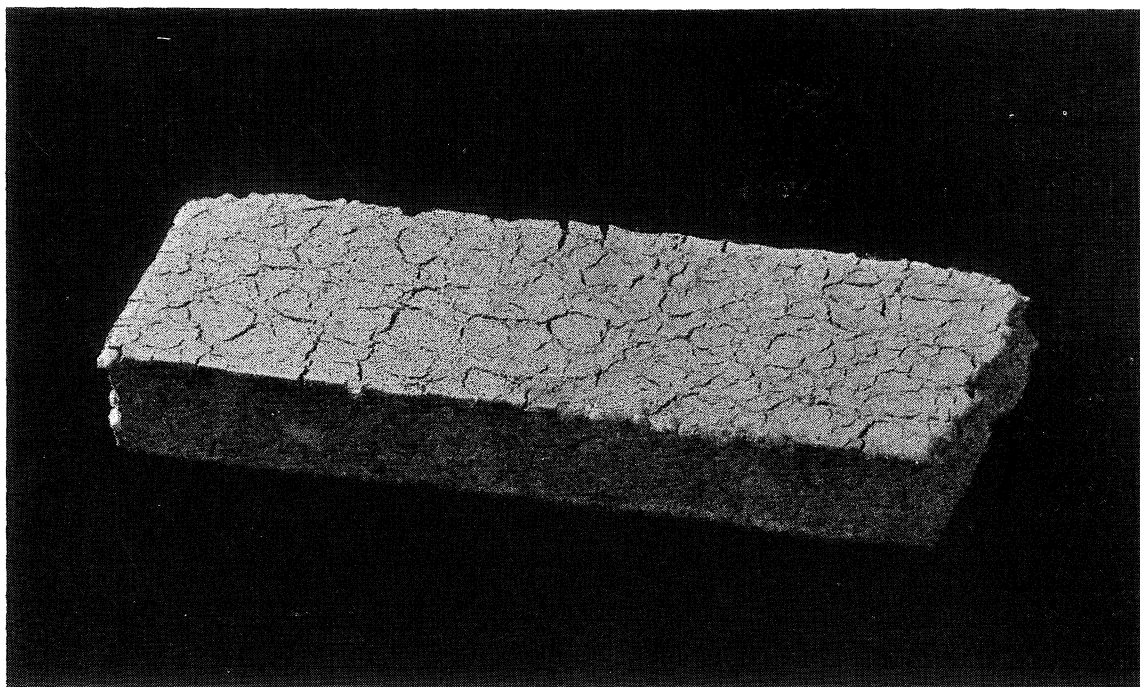


Fig. 5.

en los ladrillos italianos o alemanes. Las granulometrías finas favorecen las transformaciones, haciendo que las descomposiciones se produzcan a más baja temperatura y más rápidamente y haciendo también que la sinterización se verifique antes.

Para evitar todos estos defectos y otros que no hemos mencionado deberá cuidarse que la velocidad de calentamiento sea en cada momento la apropiada, previamente determinada en el laboratorio o por la experiencia. Haciendo notar que este segundo procedimiento es bastante más caro.

Les ruego me disculpen si paso a galope por encima de esta fase que yo mismo he dicho que ocupa los 8/9 de la cocción, pero aún quedan cosas por ver que me parecen interesantes, de "ciencia básica", de eso que es como la cultura general del fabricante, que no tiene una utilidad inmediata, pero que en un momento determinado completa la experiencia personal y permite enfocar exactamente tal o cual problema y actuar correctamente en consecuencia.

En resumen: al final de esta primera fase de la cocción tenemos al cuerpo cerámico convertido en un todo sinterizable; estable en un margen de temperatura bastante amplio, completamente deshidratado, con el cuarzo en forma de beta-cristobalita. Teóricamente hemos acabado el período de pre-sinterización y comenzamos el de sinterización.

Es lógico que la agitación térmica rompa los enlaces de las moléculas complicadas para dar otras más sencillas y más estables a temperatura elevada. Parece más difícil explicar que se den procesos, en los que ni siquiera tiene que haber de un modo necesario reacción química, que producen una unión tan fuerte como la que se da entre las distintas partículas que forman un ladrillo. No se escandalicen; esta sinterización sin reacción química no se da casi nunca, pero teóricamente es perfectamente posible.

Todos ustedes saben que existe una tendencia natural hacia los estados de más baja energía.

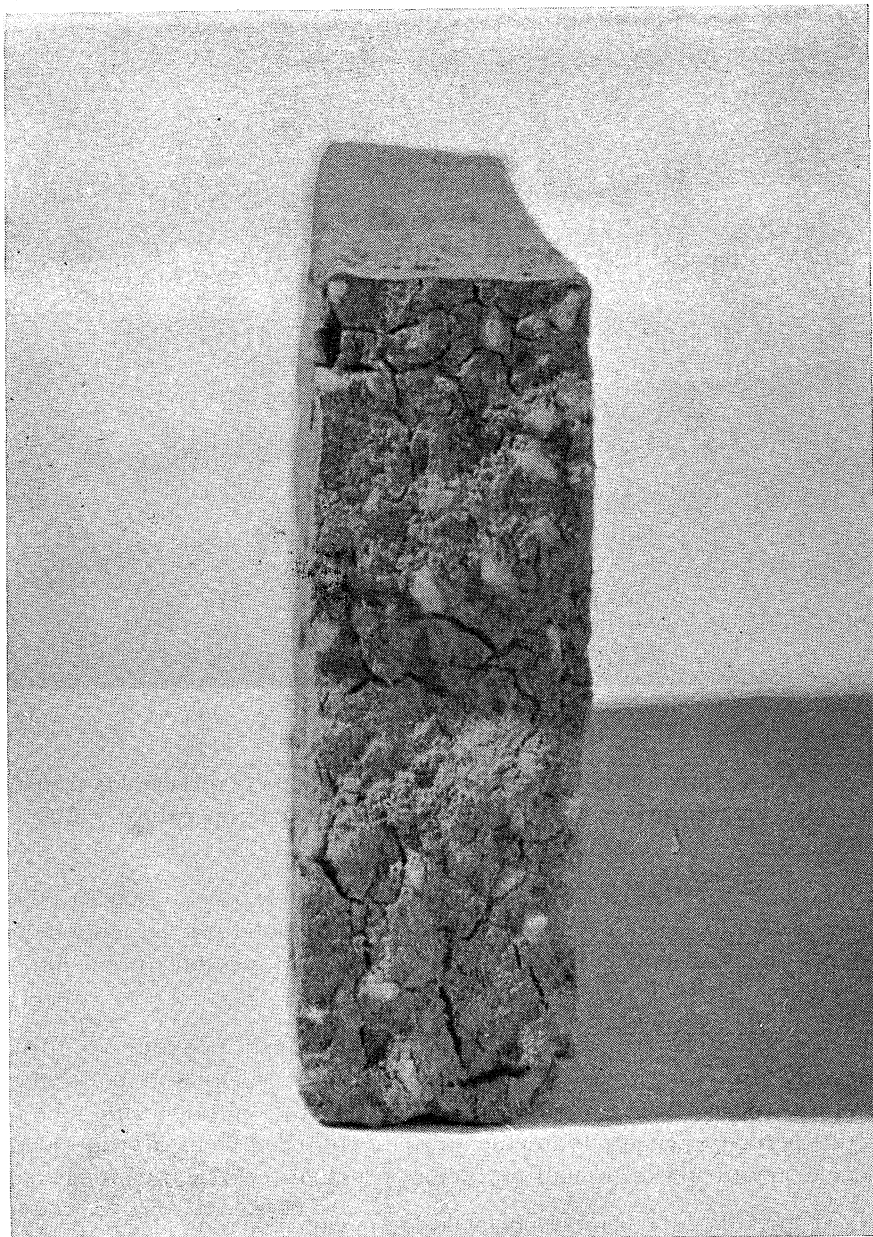


Fig. 6.

Una piedra cae porque disminuye así su energía potencial. Dos partículas se unen en la sinterización porque así disminuyen su energía superficial.

(Hilando más fino, encontramos en la naturaleza una tendencia hacia la máxima homogeneidad, hacia el máximo desorden. Dos partículas en fase de sinterización intercambian entre sí iones y átomos porque así cumplen con esta ley natural).

No creo necesario insistir sobre la existencia de las energías superficiales que se manifiestan de modo tan ostensible en las operaciones de moldeo cerámico, pues la absorción de agua,

la plasticidad de las pastas y la rigidez que adquieren durante el secado los productos cerámicos son manifestaciones de esta energía superficial.

El camino por el que se cumplen estas solicitaciones de mínima energía y máximo desorden es la sinterización.

Aunque parezca extraño, podemos considerar en todo trozo de materia aislada una tendencia hacia la forma esférica. Este efecto que se aprecia fácilmente en lo muy grande y en lo muy pequeño es muy difícil de ver en el ladrillo que fabricamos o que tenemos en la mano, como es muy difícil ver también la tendencia que tiene todo cuerpo colocado junto a otro a unirse con él.

Esto significa que a temperatura ambiente también se producen reacciones de sinterización o, al menos, pueden producirse. Una demostración práctica de este efecto son los conglomerados naturales del tipo de las areniscas.

Si consideramos la sinterización como reacción química, podemos decir que existe una velocidad de sinterización, función de la temperatura, que a temperaturas bajas resulta casi nula y a temperaturas altas es muy rápida. Antes hacíamos referencia a una velocidad “apreciable” de sinterización. Abandonaremos la consideración de los procesos de sinterización a baja temperatura, que no tiene interés desde el punto de vista de la cocción cerámica, aunque otros procesos, como el prensado o la extrusión puedan considerarse en un cierto modo reacciones de sinterización en las que la energía necesaria para la creación de enlaces se aplica en forma mecánica en vez de calorífica.

El problema de la velocidad de reacción ha preocupado desde hace mucho a los físico-químicos, ya que no es necesario que la temperatura sea doble para que se duplique. Esto se explica porque parte de la energía aplicada se aprovecha en la creación de elementos activos —moléculas, partículas, átomos, etc.—, capaces de dar reacción; y aunque el número de oportunidades —choques, vacantes en la red, etc.— debidos a la agitación térmica no se duplique, si se duplican, para un incremento de temperatura pequeño y determinado, el número de oportunidades “fértils”.

Esta forma de considerar el problema no es nada clásica y supongo que cualquiera de ustedes le podría poner objeciones; si quieren lo discutiremos en el coloquio. Sin embargo, en la bibliografía se encuentran casos de sinterización a baja temperatura, y hace poco he podido observar en el laboratorio —trabajando en otro tema— que se producen notables aumentos de la resistencia mecánica y contracciones importantes por tratamientos prolongados a temperaturas comprendidas entre 300 y 400° C.

Al revés de lo que ocurría en la primera parte de la cocción en la que las reacciones a pesar de superponerse eran no muy numerosas y definidas, en esta segunda parte son numerosísimas y realmente sólo se puede hablar de un proceso único en el que toda la masa reacciona.

Los cambios dimensionales en el proceso pueden ser incluso más importantes que los del secado, ya que se producen en *toda* la masa.

Si consideramos el fin de la cocción aglomerar las partículas en un todo, es este el proceso que realiza el fin; pero las partículas que se aglomeran, el grado en que van a hacerlo —en igualdad de otras circunstancias— la composición química definitiva, el color, etc., dependen de la fase de pre-sinterización.

La sinterización es tanto más intensa cuanto más favorables son las condiciones para la

formación de estos enlaces entre partículas a los que antes hacíamos referencia. Como estas fuerzas de unión se crean precisamente entre las superficies activas, cuanto mayor sea la superficie, tanto más fácilmente se producen. Esta superficie activa, en definitiva, depende de la superficie total inicial, pues apenas se modifica durante los procesos de pre-sinterización.

Físicamente, la sinterización produce tres efectos principales: Una disminución de la superficie total, una contracción de volumen y un aumento de la resistencia, que son la consecuencia de la unión de los gránulos y de su crecimiento. Los átomos de las partículas menores se transfieren a las mayores, y los poros se rellenan de material sólido. Este transporte

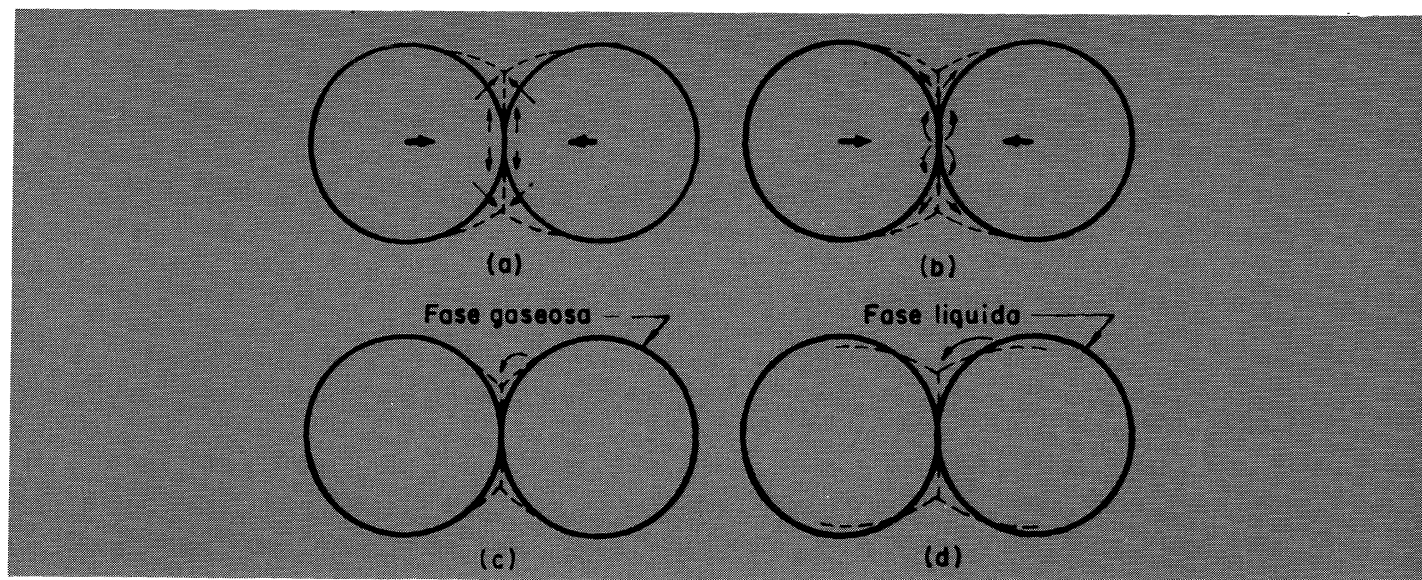


Fig. 7.

de masa, que es la respuesta a la solicitud de disminución de energía superficial, puede llevarse a cabo por diversos mecanismos que pueden, o no, ser simultáneos. Los admitidos, en general, están esquemáticamente representados en la figura 7:

- 1.º) la sinterización puede producirse por un flujo plástico o viscoso;
- 2.º) por difusión de átomos o iones, no sólo a través de las discontinuidades entre gránulos, sino también a través de toda la masa;
- 3.º) por evaporación de las materias relativamente volátiles de las superficies convexas y condensación en las cóncavas, a causa de pequeñas diferencias en la tensión de vapor;
- 4.º) por solución-precipitación, en presencia de fases líquidas: Este mecanismo es idéntico al anterior, con la diferencia de que la transferencia de masa se efectúa a través de una fase líquida en vez de gaseosa.

En cada tipo de material predomina uno de estos mecanismos, y los demás se presentan en pequeña escala o incluso están ausentes. En los ladrillos, dada la heterogeneidad de las materias primas y la diversidad de los acabados que se pretenden, será raro encontrar un solo mecanismo. Por esto damos un breve repaso a todos, aunque no hagamos directa referencia a los ladrillos en los ejemplos.

El flujo viscoso predomina en la sinterización de las partículas vítreas. Este es el mecanismo fundamental en las operaciones de esmaltado —sea sobre soporte metálico o sobre

soporte cerámico—. La única fuerza que puede explicar la transferencia de masa en este caso es la energía superficial, pues la gravedad unas veces trabaja a favor y otras en contra. Este mismo mecanismo es también el fundamental en la sinterización de las porcelanas coladas. Las pequeñas partículas vítreas se aglomeran en un producto no poroso por medio del flujo plástico. En este caso la temperatura influye muy marcadamente sobre la velocidad de sinterización, porque la fluencia está inversamente relacionada con la viscosidad y ésta, a su vez, depende logarítmicamente del recíproco de la temperatura.

El prensado en caliente puede compararse al flujo viscoso, como medio de aglomerar térmicamente las partículas; pero en este proceso las fuerzas de superficie están suplementadas por la aplicación de una fuerza exterior: la presión.

La difusión es aparentemente el mecanismo principal de la sinterización en cerámica “de una sola fase”, también llamada “de óxidos puros”.

Esta difusión presupone el movimiento en un sentido de los átomos o iones y el movimiento en sentido contrario de las “vacantes” de la red cristalina. Este proceso produce una contracción de volumen más acusada que los demás, ya que mantiene a los granos en contacto haciendo disponerse a sus centros en una estructura más cerrada.

Esta contracción $\frac{L}{L_0}$ puede expresarse en función del tiempo, t : $\frac{L}{L_0} = Kt^n$, en donde n es una constante de valor muy aproximado a 0,4, y K es una constante proporcional a la sensibilidad a la temperatura y que viene dada por: $\frac{K}{K_0} = e^{-Q/RT}$, donde Q es la energía de activación para la difusión; R , la constante de los gases; T , la temperatura, y K_0 , una constante de proporcionalidad.

Partiendo de estas dos ecuaciones, Burke ha obtenido una fórmula para comparar los tiempos requeridos para obtener una contracción de cocción determinada a temperaturas distintas:

$$\ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Aunque estas ecuaciones se han obtenido de un modo teóricamente correcto y se han comprobado experimentalmente, tienen sus limitaciones y no se pueden extrapolar. No pueden aplicarse, por ejemplo, cuando la porosidad real es muy baja, en la eliminación lenta de poros internos. Sin embargo, es muy útil en los primeros estadios de la sinterización, cuando la contracción inicial se está produciendo.

El papel de la volatilización-condensación en sinterización de materiales cerámicos no se ha estudiado con profundidad. Se conoce un limitado número de reacciones en las que parece tener una importancia fundamental, como la sinterización de óxido de zinc y carburo de silicio. En algunos casos se supone que las atmósferas reductoras pueden producir sub-óxidos, como SiO ó Al_2O , que son volátiles. De cualquier modo, los principios de la sinterización por transporte en fase de vapor son idénticos a los de transporte en fase líquida, de modo que se puede considerar válido lo que decimos a continuación de las fases líquidas para las gaseosas.

La sinterización en fase líquida supone el desprendimiento de iones o átomos de las superficies de alta energía y su depósito sobre las de baja energía.

Las superficies de más alta energía son las convexas de pequeño radio de curvatura. Las de más baja energía son las de pequeño radio de curvatura, cóncavas. Las superficies planas

o con grandes radios son estados energéticos intermedios. Esto es fácil de comprender si consideramos que el estado de equilibrio de cada partícula se encuentra en el interior del cuerpo a que pertenece cuando las sollicitaciones son las mismas en todas direcciones (fig. 8). En el caso de una partícula que pertenece a una superficie plana le faltan las sollicitaciones correspondientes a la parte que es superficie libre. En el caso de una superficie convexa las sollicitaciones laterales, además, son menores, y tanto más débiles, cuanto menor sea el radio de curvatura. Exactamente lo contrario ocurre en el caso de las superficies cóncavas.

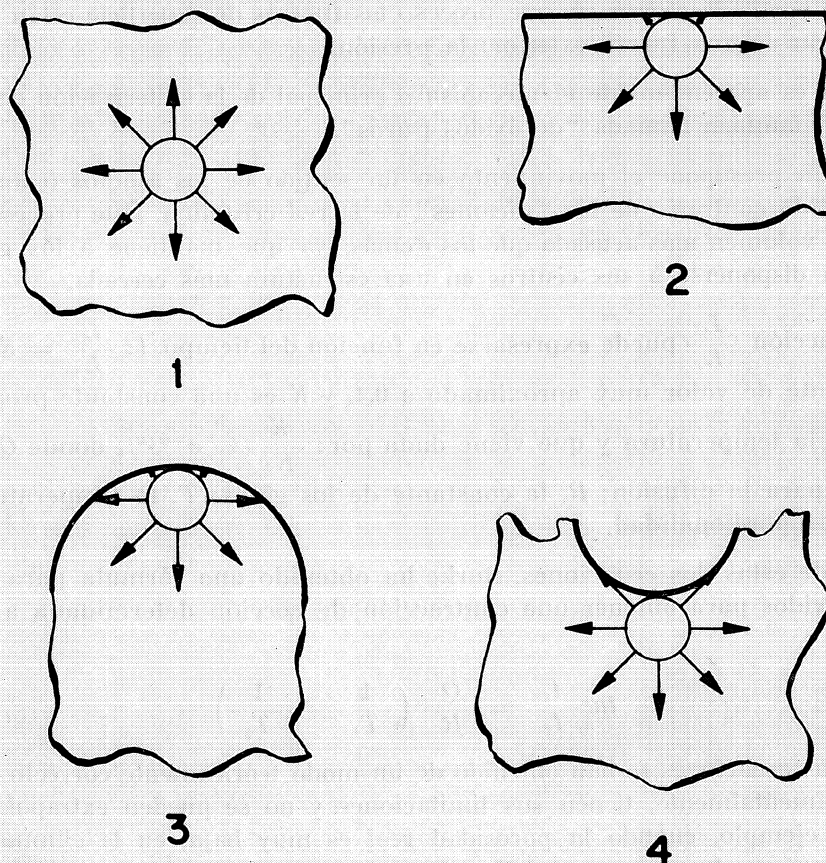


Fig. 8.

La unión con participación de fase líquida puede producirse de cualquiera de las dos formas representadas en la figura 9. Produciéndose una u otra de modo que siempre se dé el conjunto más estable. En el primer caso los granos sólidos están separados por una película continua de líquido. En el otro caso se forman enlaces sólido-sólido. La resistencia mecánica a altas temperaturas en el primer caso es sólo consecuencia de las fuerzas capilares y de la viscosidad del líquido. Por el contrario en el segundo, la resistencia la proporcionan los enlaces entre las partículas sólidas aún cuando hay una base líquida presente. En ambos casos, a temperaturas bajas, la solidificación o el incremento de viscosidad del líquido contribuyen a aumentar la resistencia mecánica.

La densificación por sinterización en fase líquida está relacionada de un modo complicado con la viscosidad del líquido formado, y está también afectada por la tensión superficial y por la resistencia al esfuerzo cortante inicial requerido para efectuar la deformación.

Los procesos de sinterización acaban teóricamente cuando el cuerpo carece de porosidad en absoluto y tiene la mínima superficie, o sea, es una esfera maciza y homogénea. Este límite teórico tiene un equivalente práctico, para cada temperatura dada, en aquel estado en el que la velocidad de reacción es prácticamente nula. Aún así, nunca en la práctica se alcanza este extremo. El calentamiento cesa cuando los productos están en situación de evolucionar hasta un estado en el que las propiedades son las que nos interesan. ¿Cuándo acaba realmente la sinterización? Esto no nos importa. Es, sin duda, en una fase del enfriamiento que dependerá de la arcilla de que se trate.

La densificación, a la que hemos hecho referencia repetidas veces o, lo que es lo mismo, la contracción, depende de la temperatura y del tiempo, de modo que largos tiempos a temperaturas bajas equivalen a tiempos más cortos a temperaturas altas.

Todo esto se puede deducir de algunas de las citas hechas anteriormente. Este hecho recibe el nombre de “cronotermia” o ley de Riddle, que puede expresarse de un modo sencillo diciendo: “que un aumento del tiempo de cocción equivale a un aumento de temperatura, aunque la relación entre las dos variables no sea lineal”. Esta ley es, con otras palabras, la expresión de la fórmula de Burke a quien antes hacíamos referencia.

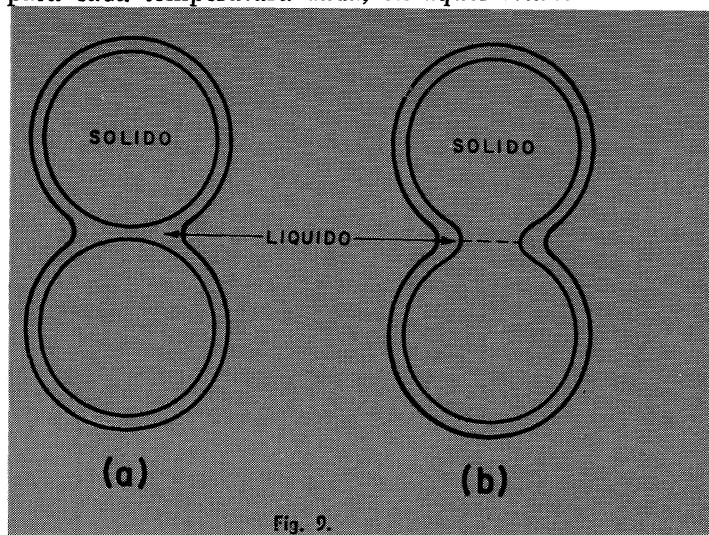
¿Qué es más económico? Esto depende de muchos factores y, además ¿quién va hablar a ustedes de economía?

No se puede negar, sin embargo, el interés de cocer a la misma temperatura menos tiempo. En realidad las transformaciones que suceden durante la cocción no necesitan para realizarse un período de tiempo tan dilatado como el que normalmente se usa. Las cocciones de laboratorio son más cortas que las de fábrica en una proporción asombrosa... la cuarta o quinta parte. ¿A qué se debe esto?

En las cocciones de laboratorio se dan diferencias de temperatura entre el interior y el exterior de las piezas, debido a que se produce un efecto de auto-aislamiento. Esta es una de las razones por las que debe seguirse un programa determinado en la cocción para evitar que la diferencia de propiedades adquiridas cause perturbaciones. Estas diferencias de temperatura en el período de las reacciones endotérmicas se acentúa y en el de las exotérmicas se reduce notablemente.

Este efecto se incrementa con la velocidad de calentamiento (fig. 10) y puede llegar a ser del orden de los 250° C.

Piensen ustedes ahora lo que puede ocurrir en un horno convencional, en el que se dan diferencias de temperatura del orden de 30° C, y a veces más, en una misma sección. Si un proceso que ocurre entre dos temperaturas determinadas obliga a llevar entre estos límites una velocidad de calentamiento, ésta deberá mantenerse desde que la pieza más caliente entra en la zona de peligro hasta que la más fría sale de ella, lo que supone que unas piezas estarán cocidas más de lo necesario.



Esta necesidad es la que explica las diferencias de duración de las cocciones de laboratorio y las de fábrica. La traducción de unas a otras es fácil: Supongamos que el laboratorio da un programa de cocción que comienza por un calentamiento a $200^{\circ}\text{C}/\text{hora}$ hasta los 300°C , seguido por un periodo de calentamiento más rápido. Si al alcanzar los 300°C existe una cierta diferencia de temperaturas en el horno, deberá mantenerse la velocidad inicial hasta que la parte más fría alcance la temperatura marcada. Si la velocidad que sigue en el programa de cocción es más lenta, en vez de más rápida, deberá adoptarse ésta aunque la parte más fría no haya alcanzado la temperatura tope. En cualquier caso, las diferencias de temperatura frenan la cocción.

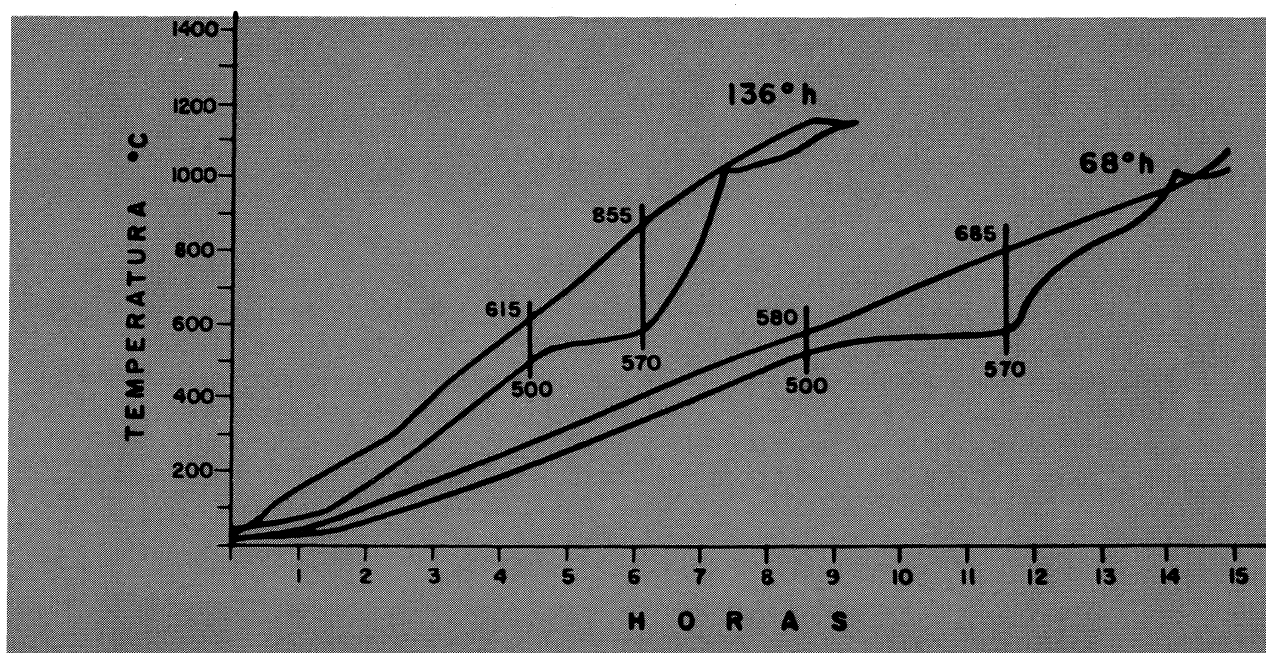


Fig. 10.

En ladrillería las curvas de cocción se han determinado cociendo ladrillos y viendo que no salía mal. Estas curvas son parte de la fábrica, como el secadero o el horno. Entra en el horno túnel una vagoneta cada 32 minutos o se cambian los alimentadores de cámara cada 35...; ¿por qué?... y ¿por qué no cada 29? Son 6 minutos cada 30 que suponen un 20 por 100 de tiempo. Sin embargo, no les aconsejo que hagan pruebas en sus hornos, y si se les ocurre...; por favor, despacio. Y no me echen a mí la culpa de lo que pueda pasar.

Volviendo a una idea antes expresada, si la velocidad de reacción aumenta de un modo no lineal con la temperatura, y las diferencias en el interior del horno impiden variar el tiempo, será preferible, desde el punto de vista científico, cocer más tiempo a más baja temperatura con el fin de conseguir productos homogéneos.

En fin, hay que tender a hornos con temperaturas uniformes en cada sección. Hornos túnel y con el tiempo combustibles gaseosos... y determinar las curvas de cocción en el laboratorio.

Bueno, ya es bastante larga la disertación; sólo espero que si tienen alguna duda sobre lo que he dicho o sobre otro aspecto cualquiera de la cocción me lo expongan, que si puedo se la resolveré.