Acordo Esmalte-Suporte (II) Expansão Térmica de Suportes e Esmaltes Cerâmicos

J.L. Amorós, A. Blasco, J.V. Carceller e V. Sanz

Instituto de Tecnología Cerámica, Universidad de Valencia, Asociación de

Investgación de las Industrias Cerámicas. (A.I.C.E.), Castellón

Resumo: Este trabalho estuda a dilatação térmica dos vidrados e suportes cerâmicos e os fatores que influenciam esta característica. Define-se a temperatura de acoplamento efetivo e estuda-se as interações entre o vidrado e suporte durante o resfriamento.

Palavras-chave: dilatação térmica, acordo suporte-esmalte, acoplamento efetivo

Dilatação Térmica. Definição.

A dilatação que a maioria dos materiais sofre por ação do calor é uma conseqüência do aumento de sua energia interna, que implica em uma maior amplitude das vibrações moleculares e, portanto, um maior distanciamento entre seus constituintes estruturais. Este aumento dimensional é característico de cada material e expresso por um fator que depende da temperatura, denominado coeficiente de dilatação. Esse coeficiente pode referir-se ao volume (coeficiente de dilatação volumétrico, γ), à superfície (coeficiente de dilatação superficial, β), ou a uma só dimensão (coeficiente de dilatação linear, α)^{1,2}.

Quando a temperatura de um corpo sólido eleva-se de um valor T a um outro T + Δ T, seu comprimento L sofre um aumento Δ L. O coeficiente de dilatação médio entre as temperaturas T e Δ T é dado pela relação:

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{\Delta L}{\Delta T}$$
(1)

e pode ser definido como o aumento sofrido pelo corpo por unidade de comprimento, ao elevar sua temperatura de um grau. Seu valor é expresso em K^{-1} .

De forma aproximada pode-se dizer que $\beta = 2\alpha$ e $\gamma = 3\alpha$. Na prática costuma-se, por simplicidade, determinar experimentalmente o coeficiente de dilatação linear, e toma-lo como referência para caracterizar os materiais sob este aspecto.

Dado que o coeficiente de dilatação varia com a temperatura (Fig. 1), seu valor real a uma determinada temperatura é dado pela tangente à curva de dilatação nesse ponto (Fig. 2):



Figura 1. Variação do coeficiente de diulatação em função da tem peratura.



Figura 2. Coeficiente de dilatação num ponto.





$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$$
(2)

Pela mesma razão, ao tomar-se um valor médio de α deve-se indicar por meio de subíndices as duas temperaturas que limitam o intervalo em que este foi medido, por exemplo $\alpha_{300-500}$ (Fig. 3).

A variação dimensional de um material em função da temperatura é praticamente linear desde que não ocorram mudanças estruturais. Entretanto, se durante seu aquecimento ocorrem algumas transformações (modificações polimorfas, cristalização ou devitrificação, pontos de transição etc.), estas aparecem na curva dilatométrica como uma mudança de inclinação, sendo esta tanto mais pronunciada quanto mais intensa for a transformação.



Figura 4. Curva de expansão térmica de um vidrado.

Dilatação Térmica dos Vidrados

Curva de expansão térmica

Na Fig. 4 representa-se a curva de expansão térmica característica de um vidrado homogêneo (vidro³).

Observa-se que depois de um grande trecho inicial retilíneo, a curva apresenta uma mudança de direção com um aumento progressivo da tangente até chegar ao ponto T_s , onde volta a ser retilínea. A seguir a tangente começa a diminuir até que alcança T_R . A partir deste ponto, que marca o amolecimento dilatométrico do vidro, inicia-se uma contração progressiva cuja intensidade depende da pressão exercida pelos suportes mecânicos da vareta do dilatômetro sobre o corpo de prova. Ao longo do trecho retilíneo inicial o vidrado conserva sua rigidez mecânica, e o valor de seu coeficiente de dilatação mantém-se constante. $T_1 e T_s$ delimitam o intervalo de relaxação ou de transformação em que ocorre a transição para o estado vítrio, e coincidem com grande proximidade com os pontos inferior e superior de requeima, respectivamente.

O ponto de intersecção entre os dois trechos retilíneos da curva designa-se convencionalmente como ponto de transição vítrea, T_g , enquanto o segundo trecho retilíneo, de tangente maior, representa a dilatação do vidro em estado fundido.

Fatores que Influenciam a Dilatação Térmica do Vidrado

Influência da história térmica

Entre as propriedades do vidrado mais profundamente afetadas pelo seu passado térmico, estão as características dilatométricas.

Efetivamente a curva de dilatação térmica apresenta qualitativamente o grau de relaxação estrutural do vidro e



Figura 5.Curvas de dilatação térmica correspondentes a um vidro requeimado e a um temperado.

	Fatores a _i			Fatores a _i		
Óxidos	Winkelmann e Schott	Appen	Óxidos	Winkelmann e Schott	Appen	
	20-150 °C	20-400 °C		20-150 °C	20-400 °C	
SiO ₂	26.7	5-38	PbO	130	130-190	
TiO ₂	136.7	+30-15	MnO	73.3	105	
ZrO ₂	_	-60	Fe ₂ O ₃	133.3	55	
SnO ₂	66.7	-45	CoO	146.7	50	
Al ₂ O ₃	166.7	-30	NiO	-	50	
B ₂ O ₃	3.3	0-50	CuO	73.3	30	
Sb ₂ O ₅	120	75	Li ₂ O	66.7	270 (270)	
As ₂ O ₅	66.7	_	Na ₂ O	333.3	395 (410)	
BeO	_	45	K ₂ O	283.3	465 (500)	
MgO	3.3	60	F ₂ Ca	-	180	
CaO	166.7	130	SiFeNa ₂	Na2 -		
SrO	_	160	AlFeNa ₃ –		480	
BaO	100	200	Cr ₂ O ₃	170	_	
ZnO	60	50	P ₂ O ₅	66.7	140	
CdO	_	115				

Tabela 1. Fatores para o cálculo do coeficiente de dilatação de esmaltes.

Fórmula para cálculo: a = $\frac{1}{100}$ (a_i + m_i a₂ m₂ + ... + a_n m_n) 10⁻⁷

a = coeficiente de dilatação linear do esmalte (° C^1);

a_i...a_n = fatores dos óxidos (Tabela acima);

 $m_1...m_n = \%$ em moles (Appen) ou % em peso (Winkelmann e Schott) dos óxidos do esmalte.

Para utilizar os fatores da primeira série de Appen deve levar em conta os seguintes esclarecimentos:

a) a(Me₂O): os valores entre parentesis são válidos para vidros binários, Me₂O-SiO₂

b) o valor de $a(K_2O) = 465$ é válido somente para vidros que contenham mais que 1% Na₂O, caso contrário deve ser utilizado $a(K_2O) = 420$

c) para óxidos SiO₂, TiO₂, B₂O₃ e PbO os valores de ai são calculados da seguinte maneira:

Óxido	Condições	Valor de a _i	
SiO ₂	$100 \ge m(Sim)$ m(Sim)	$a = 105 \text{-m(SiO}_2)$ a = 38	
TiO ₂	$80 \ge m(Si)$	$a = 105 - 1.5m(SiO_2)$	
B ₂ O ₃	$\psi = \frac{\sum m_{Me_2O} + \sum m_{MeO} - m_{Al_2O_3}}{\sum m_{B_2O_3}}$	$\psi < 4$ $\psi > 4$	a = -12.5y a = -50
РЬО	- Vidros sem alcalinos - Vidros de silicatos alcalinos em que $\sum m_{Me_2O} < 3$ - Outros vidros em que $\frac{\sum m_{Me_2O} + \sum m_{Me_xO_y}}{\sum m_{Me_2O}} > \frac{1}{3}$	a = 130	
	- Quando as condições anteriores não forem satisfeitas	$a = 115 + 5\sum m_{Me_2O}$	

	Transp. 1	Transp. 2	Transp. 3	Transp. 4	Transp. 5
SiO ₂	58.3	32.0	57.1	52.7	52.8
Al ₂ O ₃	6.8	2.4	10.4	6.6	5.0
B ₂ O ₃	2.8	-	2.9	6.2	4.4
CaO	12.4	-	7.7	8.1	8.9
MgO	1.2	-	1.9	2.7	1.6
K ₂ O	4.6	-	5.3	3.9	3.1
ZrO ₂	0.5	-	_	7.9	9.6
BaO	0.2	-	_	0.2	0.1
PbO	0.7	63.9	_	0.4	-
ZnO	10.3	-	11.3	8.9	10.2
Fe ₂ O ₃	0.1	-	0.2	0.2	0.1
NaO	0.2	-	0.4	1.5	0.9
TiO ₂	0.1	-	_	-	2.4
(10 ⁻⁷ .°C)					
α A20-400	61.8	64.4	58.8	55.3	51.8
α exp20-400	63.7	64.5	56.3	61.0	63.0
α W20-150	68.6	95.7	69.0	61.0	58.7
α exp20-150	65.6	61.6	55.4	58.5	61.0

Tabela 2. Comparação entre os valores experimentais e os calculados Tabela 3. Coeficientes de expansão térmica de várias fases cerâmicas. de α , mediante os fatores da Tabela 1, para algumas fritas.

Nome da fase	Fórmula	$\alpha.10^7 (^{\circ}C^{-1})$
Corindón	a-Al ₂ O ₃	88
Quartzo	SiO ₂	120
Mullita	Al ₄ O(Al ₂ Si ₂ O ₁₂)	58
Pseudowollastonita	CaSiO ₃	96
Anortita	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)	43
Fosterita	Mg ₂ SiO ₄	98
Clinoesteatita	MgSiO ₃	82
Diópsido	CaMg(Si ₂ O ₆)	68
Cordierita	Mg2Al3(AlSi5O18)	11
Albita (Feldespato)	Na(AlSi ₃ O ₈)	90
Hematita	Fe ₂ O ₃	94
Magnetita	Fe ₃ O ₄	87

diferente daquela que apresenta quando requeimado. Assim, partindo-se de duas amostras de vidro com o mesmo comprimento inicial, o que observa-se primeiramente é que, a amostra que sofreu um resfriamento rápido (curva B Fig. 5) apresenta um maior volume específico, que manifesta-se pela dilatação remanescente indicada pela ordenada b na origem. Isto é conseqüência do fato que o vidro, por ter sido congelado a partir de um nível térmico superior, mantém as maiores proporções espaciais próprias daquele estado estrutural.

Ao ser aquecido novamente, sua dilatação apresenta uma variação linear paralela à curva do vidro requeimado. No ponto T1 ocorre uma diminuição do seu coeficiente angular, o que indica que a dilatação do vidro é parcialmente contrabalanceada pela contração que tem início ao entrar no estado plástico, no qual sua deformabilidade permite-lhe iniciar a recuperação de volume correspondente a essa temperatura. Este volume de equilíbrio só é alcançado ao atingir o ponto de amolecimento T_R.

da Fig. 5^4 .	
Quando um vidro, é resfriado bruscamente a partir de	
uma temperatura próxima à de amolecimento, e então volta	
a ser aquecido, obtém-se uma curva dilatométrica bastante	

os desvios de seu volume específico com relação ao que

alcançaria com um resfriamento ideal. Se o vidro foi res-

friado dentro de seu intervalo de relaxação com suficiente

lentidão a ponto que se possa considera-lo isento de ten-

sões, ao ser aquecido novamente, sua curva de dilatação

apresentara um comportamento semelhante ao da curva A

Tabela 3. Espécies Mineralógicas e coeficientes de	le dilatação de algumas argilas.
--	----------------------------------

	K	Ι	Q	F	С	$\alpha_{25-300}10^{7}$	$\alpha_{300-500} 10^7$	$\alpha_{500-650}10^7$
Villar	Х	х	XX	_	_	75	90	109
Moro	Х	х	XX	_	_	82	100	130
Galve	XX	х	Х	_	_	73	87	107
Chulilla	Х	XX	_	Х	х	72	87	107
Bugarra	_	XX	_	_	XX	78	95	100
Sichar	х	XX	х	_	XX	86	102	114
Mas Vell	_	XX	XX	_	XX	91	110	131
Araya	Х	Х	Х	_	XX	92	99	106



Figura 6.Curva de expansão térmica de um suporte.

A temperatura de transição vítrea, Tg, também apresenta valores ligeiramente diferentes para um vidro requeimado e o mesmo temperado, deslocando-se em direção a valores tanto mais elevados quanto mais rápido tenha sido o resfriamento.

Influência da composição do vidro

A magnitude da dilatação sofrida por um vidro quando este é aquecido depende de suas características reticulares. Nos vidros convencionais de óxidos a coesão de seu retículo é dada por: a) sua configuração estrutural que determina o índice de coordenação de seus íons formadores; b) pelo número de oxigênios ponte existentes dentro dessa estrutura; c) pela força das ligações entre o oxigênio e os íons formadores; e d) pela força da ligação entre o oxigênio e os íons modificadores.

A dilatação térmica para um intervalo de temperaturas restrito (20-400 °C), assim como muitas outras propriedades do vidro (ou de vidrados, se estes forem homogêneos) é uma grandeza aditiva; portanto, pode ser estimada através de equações. Geralmente admite-se que o coeficiente de dilatação térmica (α) de um vidro pode ser calculado através da expressão:

$$\alpha \ 10^{7} = \frac{a_{i} \ m_{i}}{100} \tag{3}$$

onde mi representa a porcentagem de cada óxido e ai seu respectivo fator dilatométrico aditivo.

Na Tabela 1 são dados alguns dos valores dilatométricos de alguns óxidos⁵.

Na Tabela 2 são comparados os coeficientes de dilatação térmica determinados experimentalmente e calculados através dos fatores de Appen ($\alpha_{A20-400}$), os de Winkelmannn e Schott ($\alpha_{W20-150}$), para cinco fritas industriais.

Comprova-se que a proximidade entre os valores experimentais e os calculados por Appen, é suficientemente boa para as três fritas transparentes (homogêneas). Entretanto, para vidrados não transparentes (heterogêneos), as diferenças entre os valores calculados e os experimentais são consideráveis.



8 7 (2)6 (1)5 Dilatação (%0) 4 3 2 1 100 200 300 400 500 600 700 800 900 Temperatura (°C)

Figura 7. Curvas de expansão térmica. (1) Argila com baixo conteúdo de carbonatos; (2) Argila com alto conteudo de carbonatos e pouco Figura 8. Curvas de expansão térmica. (1) Argila com baixo conteúdo quartzo.

de quartzo; (2) Argila com alto conteudo de quartzo.

Dilatação (%0)

3

2

Influência da Composição do Vidrado

Para aqueles vidrados que não são homogêneos, os valores do coeficiente de dilatação estimados mediante as equações mencionadas anteriormente são consideravelmente diferentes dos valores obtidos experimentalmente, como mostra a Tabela 2.

Portanto, para os vidrados feitos com algumas fritas e outros compostos (opacificantes, quartzo, feldespatos, corindom etc) ou para esmaltes em que ocorrem separações de fases ou cristalizações, o coeficiente de dilatação deverá ser obtido experimentalmente. Neste caso, tendo em vista



Figura 9. Variação do coeficiente de dilatação, para uma argila com diferentes quantidades de quartzo, a 573 °C.



poroso; (2) Suporte de pavimento.

que durante a queima do vidrado a extenção de algumas das transformações que ele sofre (dissolução de alguns componentes, separação de fases imiscíveis, cristalização de fases etc), dependem consideravelmente da temperatura de queima, para se obter um coeficiente de dilatação representativo é preciso, que antes da confecção dos corpos de prova necessários para o teste, o vidrado seja submetido a um tratamento térmico análogo ao que seria sumetido na queima industrial.

Por outro lado, tem que se considerar que, tanto para vidrados homogêneos como heterogêneos, além do coefi-



Figura 11. Influência da temperatura de queima sobre a expansão térmica de um suporte de revestimento.



Figura 10. Curvas de expansão térmica. (1) Suporte de revestimento Figura 12. Variação dos coeficientes de dilatação em função da temperatura de queima, para uma massa de revestimento poroso.



Figura 13. Variação do coeficiente de dilatação a 573 °C em função da temperatura de queima da massa.

ciente de dilatação, quando se quer determinar o acoplamento entre o esmate e o suporte, é necessário conhecer a temperatura de acoplamento efetivo ou então outros pontos característicos da curva dilatométrica (ponto de amolecimento e ponto de tranformação).

Do anteriormente exposto deduz-se a necessidade da determinação as curvas dilatométricas características. O procedimento necessário será descrito posteriormente.

Dilatação térmica de suportes

Curva de expansão térmica

Na Fig. 6 representa-se uma curva de expansão característica de um suporte de pavimento gresificado.



Figura 14. Determinação experimental da diferença de contração, (ΔC) , entre o vidrado e o suporte.

O primeiro segmento da curva é linear, mantendo-se assim até aproximadamente 550 °C. A parttir desta temperatura, observa-se uma mudança abrupta do coeficiente angular devido a transformação α - β que o quartzo sofre à 573 °C.

Fatores que influenciam a dilatação térmica de suportes

A dilatação de um produto cerâmico queimado depende consideravelmente da natureza e porcentagem das fases cristalinas e vítreas formadas durante o processo de queima. Conseqüentemente, a expansão térmica do produto queimado será função da composição da massa e da temperatura de queima, ainda que possa ser ligeiramente alterado pela porosidade⁶.

Como exemplo detalha-se na Tabela 3 o coeficiente de dilatação linear para algumas fases cristalinas que normalmente ocorrem nos produtos queimados. Como pode ser observado o coeficiente de dilatação de uma fase depende consideravelmente da sua natureza.

Influência da composição da massa

Na Tabela 4 apresentam-se os coeficientes de dilatação aproximados de algumas argilas utilizadas normalmente na



Figura 15.Curvas de expansão térmica para um vidrado e um suporte adequadamente acoplados. Vidrado em compressão.



Figura 16.Curvas de expansão térmica para um vidrado e um suporte acoplados a T. Vidrado em tração.

fabricação de pavimento e revestimento cerâmico. Os coeficientes estão intimamente relacionados às espécies mineralógicas presentes nos diferentes tipos de argila. Assim, as argilas calcárias apresentam maiores coeficientes de dilatação entre 25 e 300 °C devido à presença de silicatos e/ou silicatos de alumínio cálcicos e/ou de magnésio de alto coeficiente de dilatação (Fig. 7). As argilas cauliníticas geralmente apresentam coeficientes de dilatação menores. A presença de quartzo livre em argilas aumenta consideravelmente os coeficientes de dilatação, especialmente no intervalo correspondente à temperatura de transformação do quartzo (Figs. 8 e 9).

A Fig. 10 apresenta duas curvas típicas da expansão térmica, uma de suporte de pavimento e de outra de revestimento.

Influência da temperatura de queima

À medida que se aumenta a temperatura de queima, a dilatação térmica do suporte diminui ligeiramente, como mostra a Fig. 11.

A Fig. 12 apresenta os coeficientes de dilatação lineares entre 25 e 300 °C (α_{25-300}), entre 300 e 500 °C ($\alpha_{300-500}$) e entre 500 e 650 °C ($\alpha_{500-650}$) para uma composição de revestimento. Como pode ser observado, os coeficientes de



Figura 17.Esquema de um dilatômetro. (1) Corpo de prova; (2) Forno tubular; (3) Barrinha apalpadora; (4) Suporte de amostras.

dilatação médios diminuem relativamente pouco com a temperatura de queima. Apenas o coeficiente de dilatação a 573 °C, que corresponde ao ponto de transformacão α - β do quartzo, diminui consideravelmente à medida que se aumenta a temperatura de queima, devido à diminuição do quartzo livre na peça (Fig. 13).

Temperatura de Acoplamento Efetivo do Vidrado

Durante o resfriamento de uma peça esmaltada no forno, a uma temperatura T_a , denominada temperatura de acoplamento efetivo, o vidrado deixa de comportar-se como um material viscoso para converter-se em sólido, tão rápido que não é capaz de absorver qualquer esforço ao que seja submetido. A partir desta temperatura, se o vidrado e o suporte sofrerem contrações diferentes, serão originadas tensões entre os dois materiais e poderá ocorrer o empenamento da peça queimada.

Determinação de Ta

Muito embora todos os pesquisadores concordem que a T_a do vidrado deva estar situada no intervalo de temperaturas compreendido entre sua temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de amolecimento (T_R), a localização de T_a é difícil de se prever a priori (Fig. 14).

Alguns autores consideram que T_a deve coincidir com T_R , outros no entanto acreditam que T_a está muito próxima da temperatura de anelamento superior T_s . Utilizando métodos óticos e o método de Steger para determinar a evolução das tensões esmalte-suporte com a temperatura, pode-se concluir que a aproximação mais correta a considerar é:

$$T_a = \frac{T_g + T_R}{2}$$

Deste modo, T_a pode ser facilmente estimado a partir da curva de expansão térmica do vidrado.

Diferença de contração entre o vidrado e o suporte durante o esfriamento

Como ja foi indicado em outras publicações, a diferença de contração entre o vidrado e o suporte é a causa das tensões que se desenvolvem entre os materiais e um dos motivos das curvaturas das peças.

Para determinar a diferença de contração entre os materiais, é preciso sobrepor as curvas de expansão térmica do vidrado e do suporte, fazendo ambas coincidirem em T_a. A diferença de contração entre esses materiais (Δ C) é dada pela diferença entre as duas curvas à temperatura ambiente (Fig. 14).

Na Fig. 15 estão representadas as curvas de expansão térmica de um suporte e de um vidrado, fazendo-se coincidir em T_a , e a variação da tensão a que o vidrado está submetido pelo suporte com a temperatura da peça.

Como pode comprovar-se, existe um grande paralelismo entre a diferença de contração entre o vidrado e o suporte e o esforço ao que o esmalte está submetido.

Neste caso, ΔC é igual a 0.1%, o vidrado contrai menos que o suporte, e a tensão a que o vidrado está submetido é de compresão.

Na Fig. 16, representam-se as mesmas curvas para o caso em que ΔC é igual a +0.6%. Comprova-se que o esforço a que o vidrado está submetido é de tração. É importante destacar que neste caso em particular, os coeficientes de dilatação do vidrado e do suporte são muito próximos, e comprova-se que o vidrado contrai-se mais que o suporte.

Determinação Experimental da Dilatação Térmica

Aparelhos e procedimentos experimentais utilizados

Os dilatômetros medem a dilatação ou contração de uma amostra diretamente (dilatômetros absolutos) ou com referência a outro material de expanção conhecida (dilatômetros diferenciais).

O sistema de medida mais freqüentemente empregado para a determinação da dilatação térmica, é o constituído por um suporte de sílica fundida ou alumina, no qual o corpo de provas a ser examinado é alojado. O conjunto é introduzido em um forno tubular e o conjunto é aquecido a uma velocidade controlada de 5 °C/min até uma temperatura máxima escolhida (para vidrados, a temperatura é ligeiramente superior à temperatura de amolecimento T_R). O elongamento sofrido pelo sistema corpo de provassuporte é transmitido por meio de uma vareta apalpadora (do mesmo material que o suporte) a um processador.

A Fig. 17 representa o esquema de um dilatômetro.

A dilatação aparente do sistema, que é a diferença entre a dilatação real da amostra e do conjunto suporte-vareta, é obtida pela leitura direta do computador. Assim, para conhecer a dilatação da amostra, é necessário acrecentar um fator de correção correspondente à dilatação do conjunto suporte-vareta, que deve ser previamente conhecido.

Preparação das amostras

Os corpos de provas para o ensaio devem ter as seguintes dimenções: $30 \times 8 \times 8 \text{ mm}$ (aproximadamente). Sua preparação é diferente quando se trata do vidrado ou do suporte.

Os corpos do suporte são preparados por prensagem e queima, seguindo um processo análogo ao industrial. A seguir são cortadas até atingirem as dimensões adequadas.

Para preparar os corpos de provas do vidrado, primeiro funde-se esta num cadinho, seguindo um ciclo de queima analogo ao industrial. Posteriormente moe-se o vidrado em um moinho de bolas de via úmida até resíduo de 2 a 3% em peneira de 40 μ m, secando-se a barbotina resultante com lâmpadas de infra-vermelho.

O pó resultante é umedecido e prensado para obter uma barrinha das dimensões anteriormente descritas. A barrinha assim obtida é queimada 30 °C acima da temperatura de amolecimento do vidrado.

Por último, polem-se as extremidades da barrinha de vidrado com esmeril e lixas até que fiquem planas e paralelas.

Bibliografia

- Fernández Navarro, J.M.; El vidrio. Constitución, fabricación y propriedades. Ed. C.S.I.C. 1985, 382-396.
- 2. Taylor J.R.; Bull A.C.; *Ceramic Glaze Technology*. Ed. Pergamon Press **1986**, 75-96.
- 3. Bullin L.; Green K.; *Trans Brit. Cer. Soc.* **1953**, 52, 39-63.
- 4. Enrique, J.; Negre, F.; Blasco, A.; Beltrán, V.; Controles de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos. Ed. A.I.C.E. **1989**.
- 5. Enrique, J.; Negre, F.; Blasco, A.; Monzó, M.; Amorós, J.L.; Ed. Instituto de Química Técnica. Universidad de Valencia, **1984**.
- 6. Sedmidubsky, J.; *L'Industrie Céramique*, **1979**, 731, 595-597.