

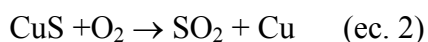
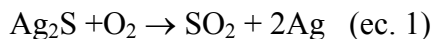
LA MICROESTRUCTURA DE METALIZADOS EN CERÁMICA PLANA VIDRIADA.

C. Gargori, S. Cerro, R. Galindo, A. García, G. Monrós.

Dpto. Química Inorgánica y Orgánica, Universidad Jaume I, Castellón.

1. INTRODUCCIÓN.

La obtención de efectos metalizados en cerámica plana vidriada es conocida desde tiempos inmemoriales. Aunque hay autores que sitúan el origen de estas técnicas en el Califato de Córdoba (España), por los numerosos fragmentos encontrados en las ruinas de Medina Azahara, destruida en el S. X, hay abundantes pruebas de que ya se producían en el siglo IX en los alrededores de Bagdad y en Persia. De cualquier manera, es indiscutible que fue en Córdoba, centro cultural del mundo islámico durante el califato de los Omeyyas, desde donde se extendió por Valencia, Sicilia y toda la Península Ibérica. En el recetario tradicional de los reflejos metálicos de Manises del siglo XV se trata de sistemas de coloración coloidal clásicos. La reducción de las sales de cobre produce coloraciones rojas, amarillas o azules según disminuye el tamaño de las partículas, la reducción de sales de oro produce coloraciones rojas y la de plata o bismuto coloraciones amarillas. La técnica del reflejo exigía de tres cocciones. La primera para producir la base cerámica (bizcocho) en torno a los 900°C, en la segunda se cocía el barniz estannífero de la cubierta a 1000°C y por último en la tercera se deposita a pincel la decoración metálica que consiste en una suspensión de sulfuro de plata y/o de cobre en medio ácido (se utilizaba vinagre). Esta tercera cocción se realiza a temperatura baja (600-700°C) en atmósfera reductora (con abundante humo) durante la que se produce la deposición de una fina capa metálica (1):



Es muy importante evitar la entrada de aire en el enfriamiento para evitar la oxidación de los metales. El "reflejo metálico" está formado por una finísima película de plata o cobre metal en forma coloidal, que aparece suspendido en un barniz cerámico y refleja la luz con unos efectos iridiscentes característicos (Figura 1).

Figura 1. Reflejo metálico de Manises (Museu de Belles Arts, Castellón).



Asimismo se conocen y se comercializan los lustres metálicos, se trata de decorados brillantes basados en enlaces de metales con compuestos orgánicos presentes en aceites y resinas que se utilizan como agentes de dispersión y elución. Por ejemplo el lustre de oro se prepara por precipitación amoniacal de una disolución de oro en agua regia. El precipitado todavía húmedo se diluye en esencia de trementina. El lustre de platino es una disolución concentrada de cloruro de platino mezclada con un aceite esencial. Las suspensiones se aplican a pincel y se cuece en horno muflado a temperaturas entre 500-800°C. Como resultado de la cocción se deposita una fina capa metálica de 0,05 a 0,1 μm de espesor. Los materiales cambian de aspecto según el ángulo de observación y la incidencia de la luz (2).

En la actualidad se pueden obtener deposiciones metálicas sobre cerámicas mediante la tecnología de deposición física de vapor (PVD). La deposición física de vapor PVD (Physical Deposition of Vapour) es un término general empleado para designar cualquier método de depósito de películas delgadas por condensación del vapor del material considerado sobre superficies, como pueden ser las obleas de semiconductores en el proceso microelectrónico. El depósito involucra procesos puramente físicos, tales como la evaporación a alta temperatura y vacío o el sputtering por bombardero de plasma, no mediando cambios químicos como es el caso del Deposición Química de Vapor (CVD o Chemical Vapour Deposition). El término PVD aparece en 196 en el libro "Vapour Deposition" de CF Powell, JH Oxley y JM Blocher Jr, pero Faraday ya utilizó PVD para depositar películas en 1838 (3,4).

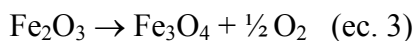
La deposición PVD consta de las siguientes etapas: 1) el material a depositar se convierte en vapor mediante métodos físicos, 2) el vapor es transportado por gradiente de presión (línea de ultravacío) desde su producción hasta el sustrato, y 3) el vapor condensa sobre el sustrato generando el film. La metodología de sputtering es una de las más utilizadas, en este proceso los átomos o moléculas del material a depositar son eliminadas (vaporizadas) por bombardeo de partículas de alta energía de un "blanco". Posteriormente este vapor es conducido en la línea de vacío y condensa sobre el "sustrato" en forma de película delgada. El proceso de sputtering consta de las siguientes etapas secuenciadas: a) el bombardeo con iones de alta energía vaporiza átomos del blanco, b) los átomos son transportados hacia la región de alto vacío, y c) los átomos vaporizados condensan sobre el "sustrato" formando el film. El rendimiento depende de tres factores: el tipo de blanco, la energía de las partículas de bombardeo iónico y su masa.

La deposición PVD se utiliza, además de en la industria de semiconductores, en los films de aluminio sobre PET de los globos infantiles o bolsas de envasado de alimentos, así como para recubrimientos antifricción de piezas metálicas móviles, también tiene aplicaciones decorativas en cerámica (5).

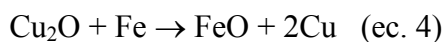
Por otro lado, el llamado efecto aventurina toma el nombre de un vidrio de Murano (Italia), el llamado vidrio "aventurino", así denominado al ser obtenido por azar, cuando a unos vidrieros se les cayó por descuido polvo de cobre en la cochura. El efecto se debe a la presencia de partículas de metal o de óxido metálico inmersas en el vidrio transparente. Debido a las fuertes diferencias en el índice de refracción entre las partículas y el vidrio, la luz es refractada y reflejada de forma muy diferente produciendo iridiscencias y destellos típicos del efecto aventurina. El tamaño y concentración de las partículas cristalinas en el seno del vidrio determinan la intensidad del efecto, grandes cristales intensifican los brillos y altas concentraciones de los mismos opacifican el material. El efecto ha trascendido al campo de la piedra natural donde se conoce como aventurina al cuarzo conteniendo particulados de mica, óxido de cromo o de hierro en

suspensión y que no debe confundirse con el efecto aventurina del vidrio, aunque también se ha utilizado en la producción de materiales vitrocerámicos (6).

En la manufactura del vidrio se obtienen efectos aventurina con cobre, hierro, cromo y oro fundamentalmente aunque también se ha descrito con otros elementos como níquel, manganeso o uranio. En realidad la estrategia para producir el efecto es variable. En el caso de las aventurinas de hierro, la fase cristalina activa es la hematita cristalizando en vidrios de bajo punto de fusión boroalcalinos (B_2O_3 y Na_2O en torno a 22 y 10 % molar respectivamente). La hematita añadida en el molino o en la fusión del vidrio boroalcalino se disuelve para precipitar en el enfriamiento grandes cristales hexagonales de 10-15 μm de. Las condiciones térmicas de calentamiento y sobre todo de enfriamiento o cristalización se deben ajustar para obtener una concentración, ordenación y tamaño de los cristales adecuada para optimizar el efecto iridiscente (7). La concentración de óxido de hierro en la mezcla y la temperatura son muy importante, altas concentraciones o altas temperaturas inducen "pin-hole" por descomposición de la hematita desprendiendo oxígeno (ec. 3).



Sin embargo, los vidriados aventurina de cobre son los más estudiados y apreciados. En este caso, la fase cristalina es cobre metálico generado por reducción o bien con agentes reductores en la atmósfera de cocción o incorporados en la mezcla, como la adición de hierro (ec. 4), o de escoria metalúrgica para disminuir costes:



Los cristales que se obtienen de cobre metal se observan a simple vista con tamaños inferiores a los 0,1 mm. Su producción involucra complicados procesos químicos, físicos y mecánicos que han sido estudiados intensamente (8).

Como se ha indicado anteriormente, cuando los cristales metálicos o de óxido metálico cristalizan en alta concentración y pequeño tamaño, en lugar del efecto aventurina se producen aspectos metálicos. Recientemente se ha utilizado esta técnica para la obtención de esmaltes cerámicos con efecto metálico que han generado diversas patentes auspiciadas en el entorno cerámico de Castellón y que se discuten a continuación.

(a) la patente ES 2235650 B1 de V. Cabrera y M.J. Montins (9) describe la obtención de los esmaltes metálicos mediante mezclas de óxidos de base $SiO_2-Al_2O_3$ con presencia de óxidos alcalinos, alcalinotérreos y otros minoritarios tales como P_2O_5 , Fe_2O_3 o ZnO a la que se añaden metales o aleaciones de metales. La mezcla de materias primas no sufre un fritado previo de las materias primas que se utilizan para la fabricación del esmalte, éste se obtiene por mezclado con agua (a 100 gramos de la matriz cerámica se añaden 40 g de agua) en molino de bolas. Se utiliza una adición del orden del 30-50% acero Cr-Ni de tamaño de partícula entre 45-65 μm . La barbotina se aplica por procedimientos tradicionales y se cuece en ciclos de porcelánico de 1200°C/60 minutos para piezas esmaltadas o de 1195°C/75 minutos para piezas serigrafadas. Finalmente la pieza se somete a un tratamiento de pulido.

(b) la patente ES 2301364 A1 de V. Caballer (10) describe la obtención de efectos metálicos en esmaltes introduciendo entre un 15-35 % de magnetita (Fe_3O_4) en una matriz cerámica cuya composición de óxidos variará en función del ciclo térmico al que vaya a ser sometido la pieza. La composición general de la frita es en torno a SiO_2 25-50%, Al_2O_3 5-10% P_2O_5 5-15%, PbO 10-30%, Na_2O 0-10%, CaO 1-3% Fe_3O_4 15-35%. En el caso de fritas con plomo se procede a un fritado previo del PbO con Al_2O_3 por los

problemas de solubilidad que presenta el plomo. Se observa que las variaciones de tono del efecto cromado al efecto bronce se asocian a variaciones en las relación $PbO/P_2O_5/Fe_3O_4$.

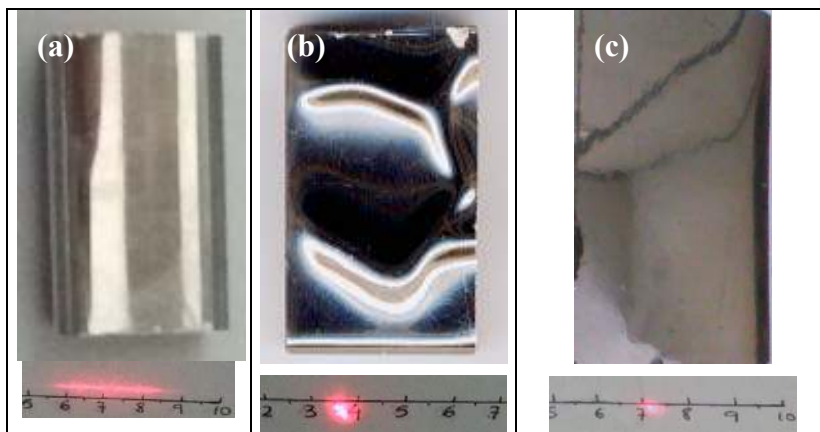
(c) la Patente ES2310139 A1 de A. Cubillo (11) describe la obtención de los esmaltes metálicos mediante la mezcla de partículas micro/nanométricas de metales, óxidos de metales y aleaciones con una frita cerámica, polvo de carbón y surfactantes, colorantes, etc....El procedimiento que se utiliza implica la homogeneización de diferentes agentes metalizantes con una frita: (i) cobre metal: polvo micrométrico de cobre con diámetro medio $\sim 3\mu m$ con una frita cristalina y caolín en una proporción 9/1, un 10% de negro de humo y agua con una relación 3/2. El esmalte se aplica mediante aerógrafo y se cuece a $1200^\circ C$, (ii) hematita-cobre: nanopartículas de Fe_2O_3 (hematita) y cobre metálico soportados en un sustrato de microfibras de sepiolita (la relación $Fe_2O_3:Cu$ es 1:1) se homogeneizan con una frita cristalina más caolín en una relación 9/1 y un 10% de negro de humo.

(d) la patente ES 2 246 166 B2 citada por J. Pérez (12) desarrolla una variante del proceso (a) sustituyendo en la mezcla los óxidos naturales por pigmentos metálicos sintéticos. Este cambio permite mejorar el comportamiento reológico de la barbotina y reducir los defectos de cocción.

2. OBJETIVO Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.

En el presente trabajo se comparan desde el punto de vista de su microestructura, brillo y propiedades metálicas de tres tipos de metalizados comerciales anteriormente descritos: (a) Lápiz PVD: un decorado de titanio sobre pasta roja con engobe y base opaca blanca brillante, (b) PVD Ti: un decorado PVD de titanio sobre pasta blanca con engobe y base opaca blanca brillante, (c) MET: un esmalte cerámico con efecto metálico depositado sobre gres porcelánico sin engobe. Las tres superficies se presentan en la Figura 1.

Figura 1. Muestras ensayadas y dispersión del haz monocromático reflejado por la superficie a 50 cm (la regla insertada está graduada en cm.): (a) Lápiz PVD, (b) PVD Ti, (c) MET.



Los materiales se han comparado utilizando las siguientes técnicas:

(a) Difracción de rayos x rasante o de bajo ángulo de incidencia, necesaria dada la limitación del difractómetro convencional para estudiar capas finas ya que la penetración de los rayos x en la muestra es mucho mayor que el espesor de la capa y se detectan los cristales subyacentes. Si la superficie de la muestra se expone a la radiación en un ángulo

bajo (típicamente $\leq 2^\circ$), la longitud efectiva del haz al atravesar la superficie aumenta un orden de magnitud,

(b) Microscopía de barrido realizada en un microscopio electrónico LEO440i de LEYCA con detector de electrones retrodispersados.

(c) El brillo se midió con un Reflectómetro Minolta Multi-Gloss 268, que cumple la normativa DIN 67 530, ISO 2813, ASTM D523, BS 3900 (D5),

(d) Los parámetros colorimétricos $L^*a^*b^*$ se midieron en un espectrofotómetro Lambda 2000 suministrado por Perkin-Elmer con iluminante C. En este método L^* mide la claridad (100=white, 0=black), a^* y b^* miden el croma ($-a^*$ =verde, $+a^*$ =rojo, $-b^*$ =azul, $+b^*$ =amarillo).

(e) La reflectividad máxima R se midió como el cociente multiplicado por 100 entre la máxima intensidad medida en el haz reflejado a 50 cm de la superficie y la máxima medida de intensidad incidente de un haz láser de neodimio sobre la superficie de ensayo mediante un luxómetro Mavolux 5032C que mide la intensidad de luz según normas DIN 5032/7 y CIE n° 69.

(f) El grado de dispersión D del haz se estimó como el cociente entre el radio del haz reflejado, observado a 50 cm de la superficie y el radio del haz incidente sobre la superficie.

(g) Las medidas microdureza Vickers se realizaron con un microindentador MATSUZAWA utilizando cargas aplicadas durante 25 segundos. Al aumentar la carga hasta obtener grietas de indentación localizada y bien desarrollada. se midió del valor crítico del factor de intensidad de tensiones K_{Ic} que mide la tenacidad del material a la fractura aplicando la ley de Lawn y Fuller al desarrollo de grietas radiales a sólidos lineales elásticos, como describe Roesler [13], a grietas laterales de acuerdo con la ecuación:

$$K_{Ic} = 0,0513 P c^{(-3/2)}$$

donde K_{Ic} es el factor de intensidad de tensiones crítico, P la carga aplicada en N y c el frente de grieta lateral nucleada en los vértices de la indentación en μm (cumpliéndose que $c/a > 2$, siendo a la media diagonal medida para la indentación Vickers).

(h) La rugosidad media R_a se evaluó mediante el método convencional del palpador con un rugosímetro SM-3 de Kosaka Laboratory Ltd.

(i) La dureza al rayado Mohs se realizó con un juego de minerales de acuerdo con la norma UNE 67-101 que no tiene correlato en las normas de baldosas esmaltadas de la serie ISO 10545 pero que mantiene vigencia y uso de referencia.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la Tabla I se presentan los resultados de los diferentes ensayos descritos anteriormente realizados sobre las muestras.

Los resultados obtenidos de brillo con el reflectómetro son los típicos de superficies especulares con altos índices de brillo superando incluso al patrón de specular de calibración utilizado. Asimismo los valores de reflectividad máxima medidos indican valores del orden del 30% para las muestras Lápiz PVD y Esmalte PVD. El esmalte metalizado MET presenta el menor grado de dispersión del haz, 5 veces el radio del haz incidente, la muestra PVD Ti dispersa el haz con un grado 8 y el Lápiz

PVD dispersa mucho el haz que pierde la esfericidad y aparece como haz lineal difractado (ver Figura 1).

Los valores de rugosidad medidos indican valores similares en la deposición de titanio sobre pasta roja (Lápiz Pt, 0,16 μm) o pasta blanca (PVD Ti, 0,19 μm) y mayor en el esmalte metalizado (MET, 0,28 μm). La rugosidad del espejo de plata depositado sobre vidrio de ventana, utilizado como referencia, sin embargo, presenta valores muy inferiores a los de los lustres metalizados analizados (0,04 μm).

Tabla I. Resultados de los diferentes ensayos descritos anteriormente realizados sobre las muestras

Muestra	Brillo 85°	L*/a*/b*	R(%) / D	Mohs	HVN* (kg/mm ²)	K _{Ic} (MPam ^{1/2})	HVN/ K _{Ic} ($\mu\text{m}^{-1/2}$)**	R _a (μm)
Lápiz PVD	104	76,3/0,8/5,6	30/18***	1***	560(30) 200g	1,11	4,9	0,16
PVD Ti	92	77,6/0,4/5,7	30/8	4	800(25) 100g	1,21	6,5	0,19
MET	95	55,5/-0,8/5,3	24/5	4	380(10) 10g	0,77	4,9	0,28
Espejo referencia	118	93,3/-2,3/0,4	84/2	4	-	-	-	0,04

(*) en la parte inferior se indica la carga utilizada en la indentación, (**) el cociente HVN/ K_{Ic} se denomina también índice de fragilidad, (***) la dispersión es lineal en este caso debido a la curvatura de la superficie como se observa en la figura 1, (***) la resistencia al rayado es aparentemente baja por la baja adherencia de la capa metálica.

En la Figura 2 se presentan los diagramas de Difracción de Rayos X de ángulo bajo de las superficies, en el caso de la muestras Lápiz PVD se detectan los picos de la fase circón ZrSiO₄ del esmalte opaco brillante substrato y un halo amorfo centrado en 18°2 θ . En el caso de la muestra PVD Ti además del circón de la cristalización del esmalte blanco brillante subyacente se observa un halo amorfo en ángulos 2 θ cercanos a cero. Por último en el caso del esmalte metalizado se detecta la cristalización de CuO (Tenorita) junto con dos halos amorfos de difracción uno muy ancho y poco intenso centrado en 32°2 θ y otro en ángulos 2 θ cercanos a cero.

En la Figura 3 se presentan las micrografías electrónicas de barrido (SEM) de las muestras. En la muestra Lápiz PVD (Fig. 3.a) y también en la muestra PVD Ti (Fig. 3.b) se observan las cristalizaciones de circón en el substrato de cristalina blanca brillante sobre la que se realizó la deposición, en el caso de Lápiz PVD las cristalizaciones forman agregados de microcristales muy finos, en PVD Ti los cristales de forma acicular son más grandes (14). Tanto en la deposición en pasta roja o en blanca se observan gotículas o partículas de metal. En la muestra del esmalte metalizado MET se observan las cristalizaciones de tenorita formando una red más contrastada en la irradiación electrónica al ser el Cu más pesado que el resto de elementos químicos que conforman el esmalte. En las Figuras 4,5 y 6 se presentan estudios de análisis de dispersión de energías (EDX) de diferentes puntos en cada material.

Figura 2. Difracción de Rayos X de ángulo bajo de las superficies: Z(Circón, $ZrSiO_4$), T(Tenorita, CuO).

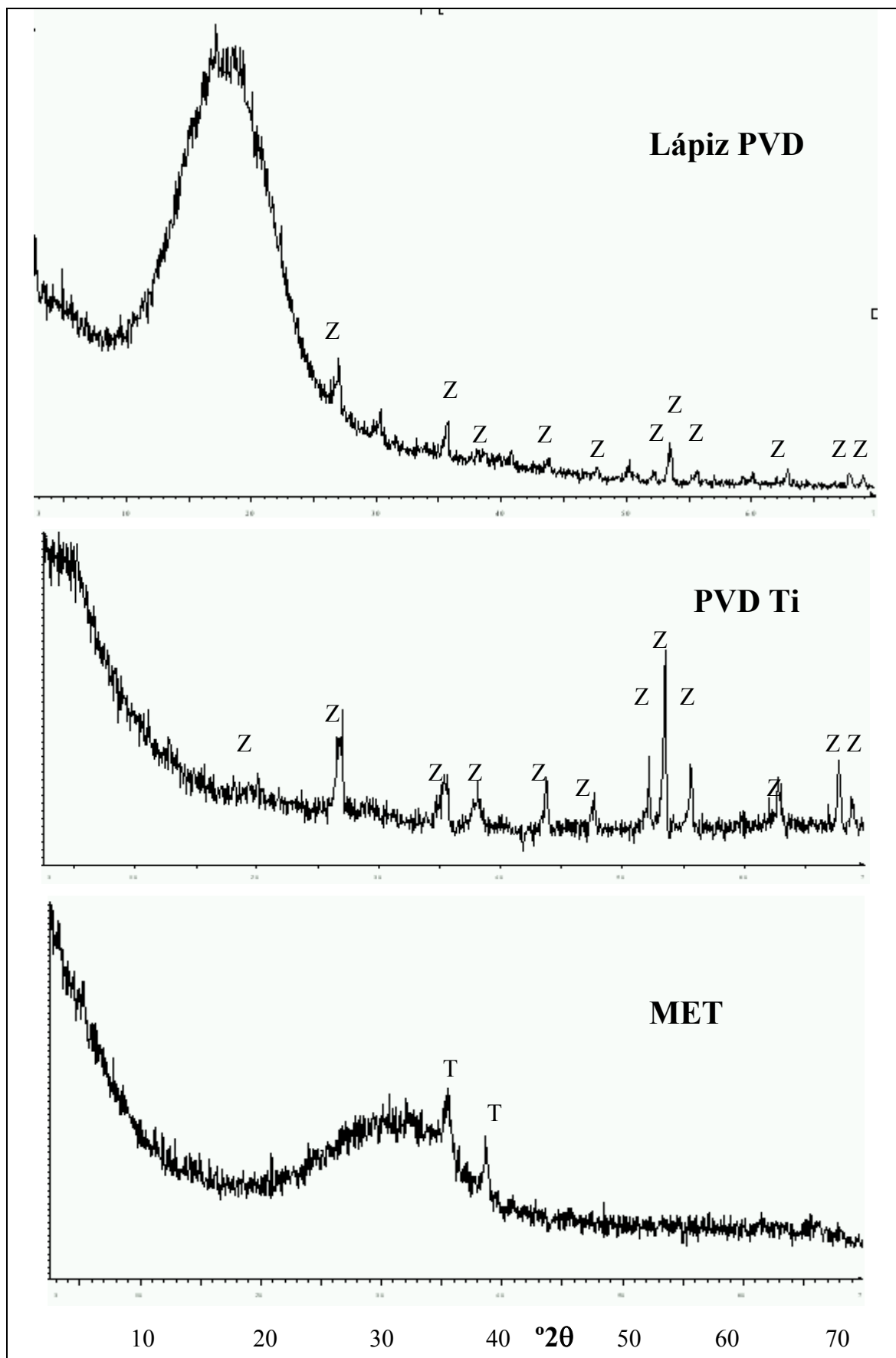


Figura 3. Micrografías electrónicas de barrido (SEM) de las muestras: (a) Lápiz PVD, (b) PVD Ti, (c) MET.

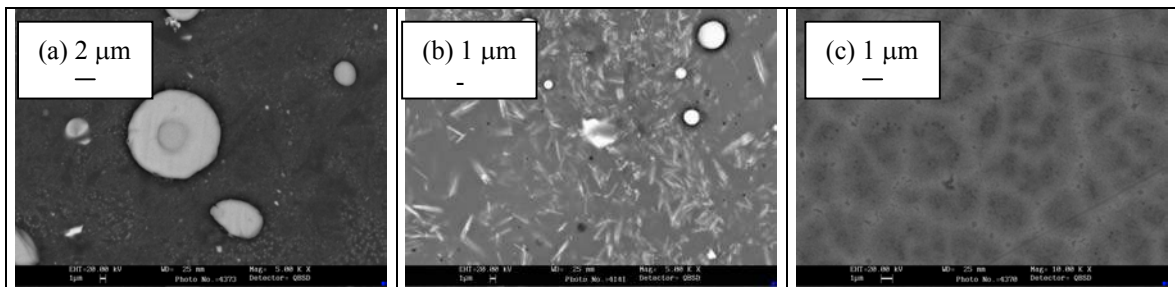


Figura 4. Micrografías electrónicas de barrido (SEM) y análisis de dispersión de energías de diferentes puntos en la muestra Lápiz PVD. (a) gotícula de Ti superficial, zona substrato de cristalina blanca brillante.

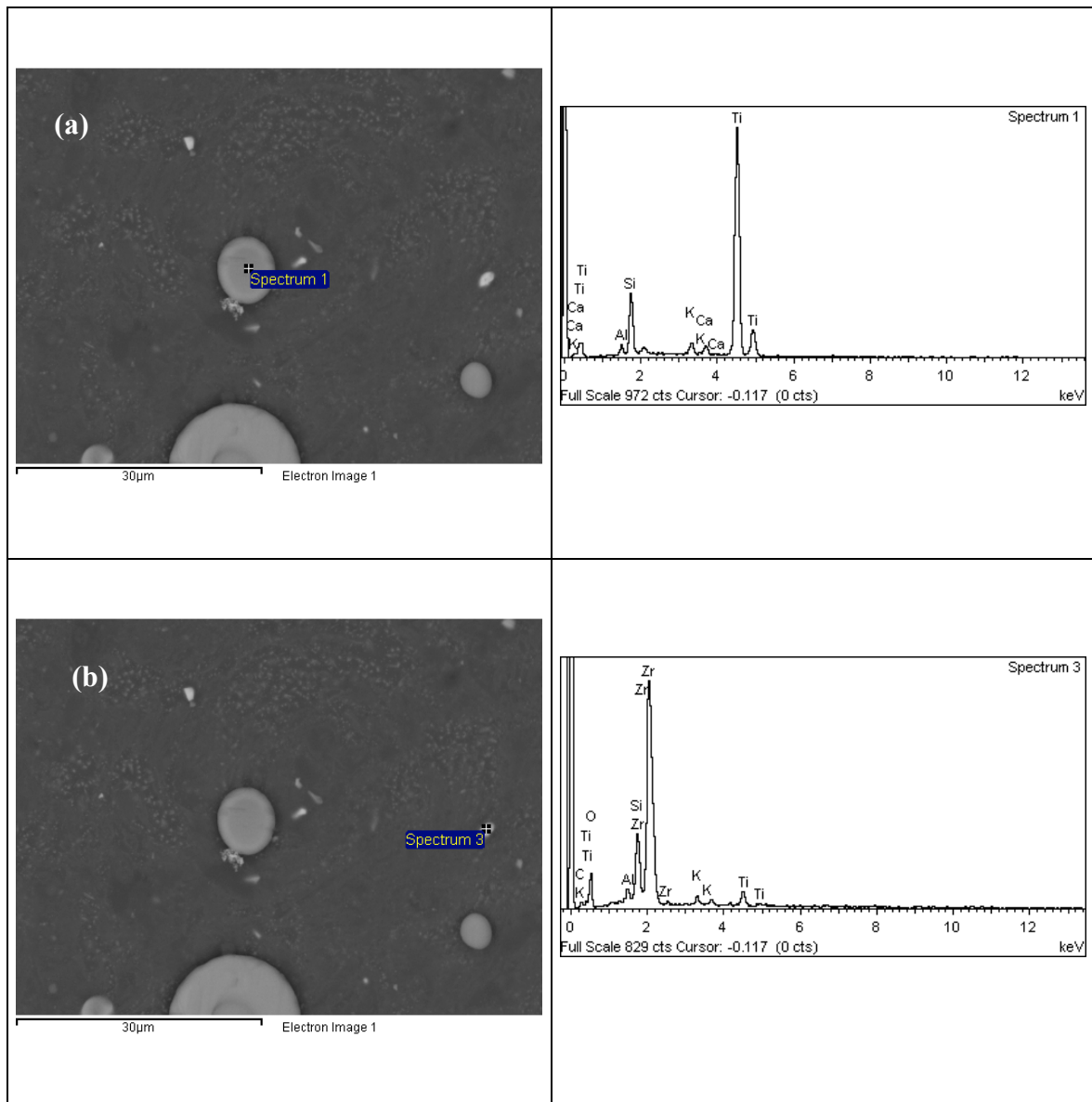


Figura 5. Micrografías electrónicas de barrido (SEM) y análisis de dispersión de energías de rayos x diferentes puntos en el corte transversal la muestra PVD Ti. (a) gotícula de Ti superficial, (b) zona de la película PVD de Ti, (c) zona sustrato de cristalina blanca brillante.

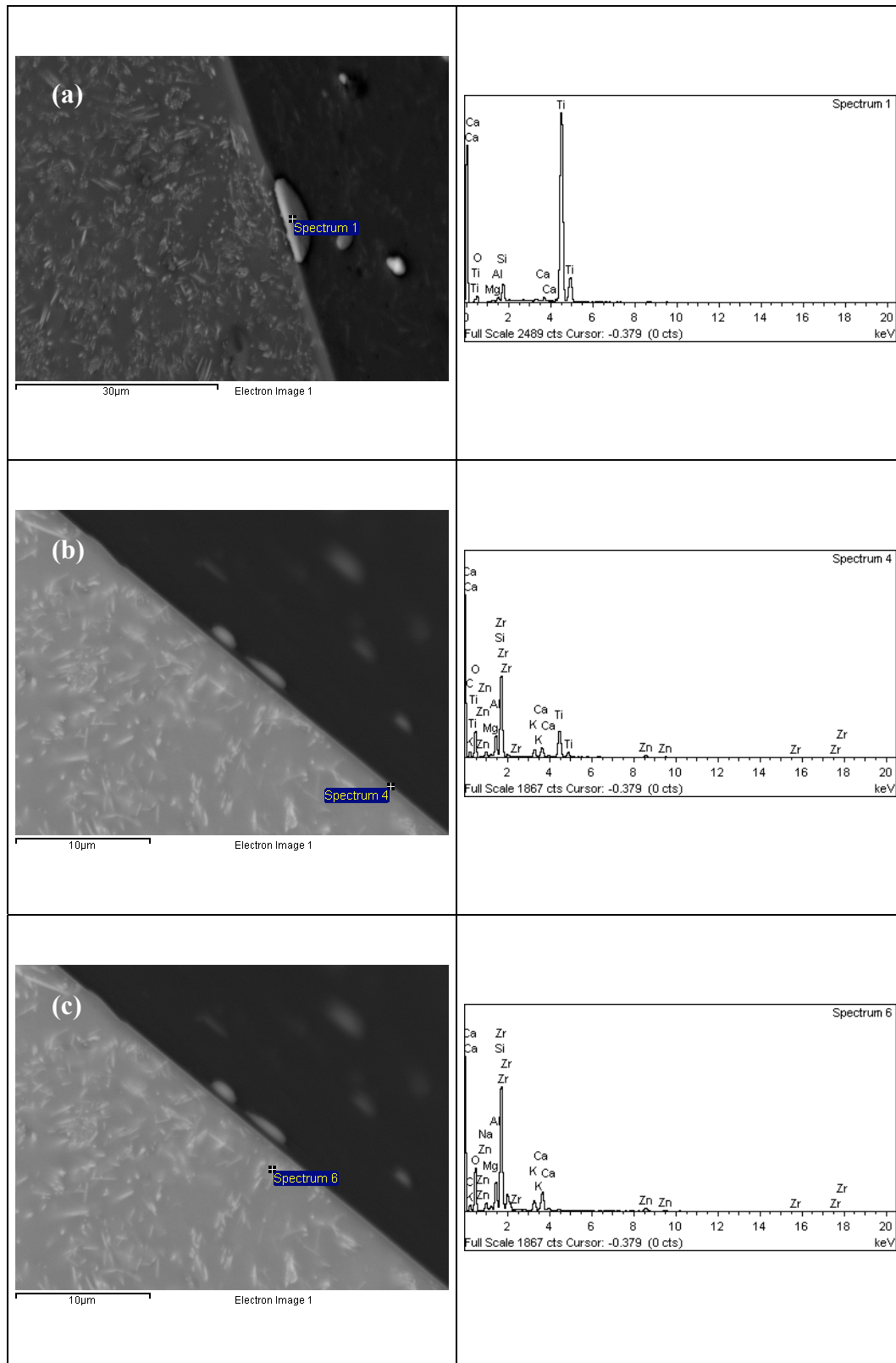
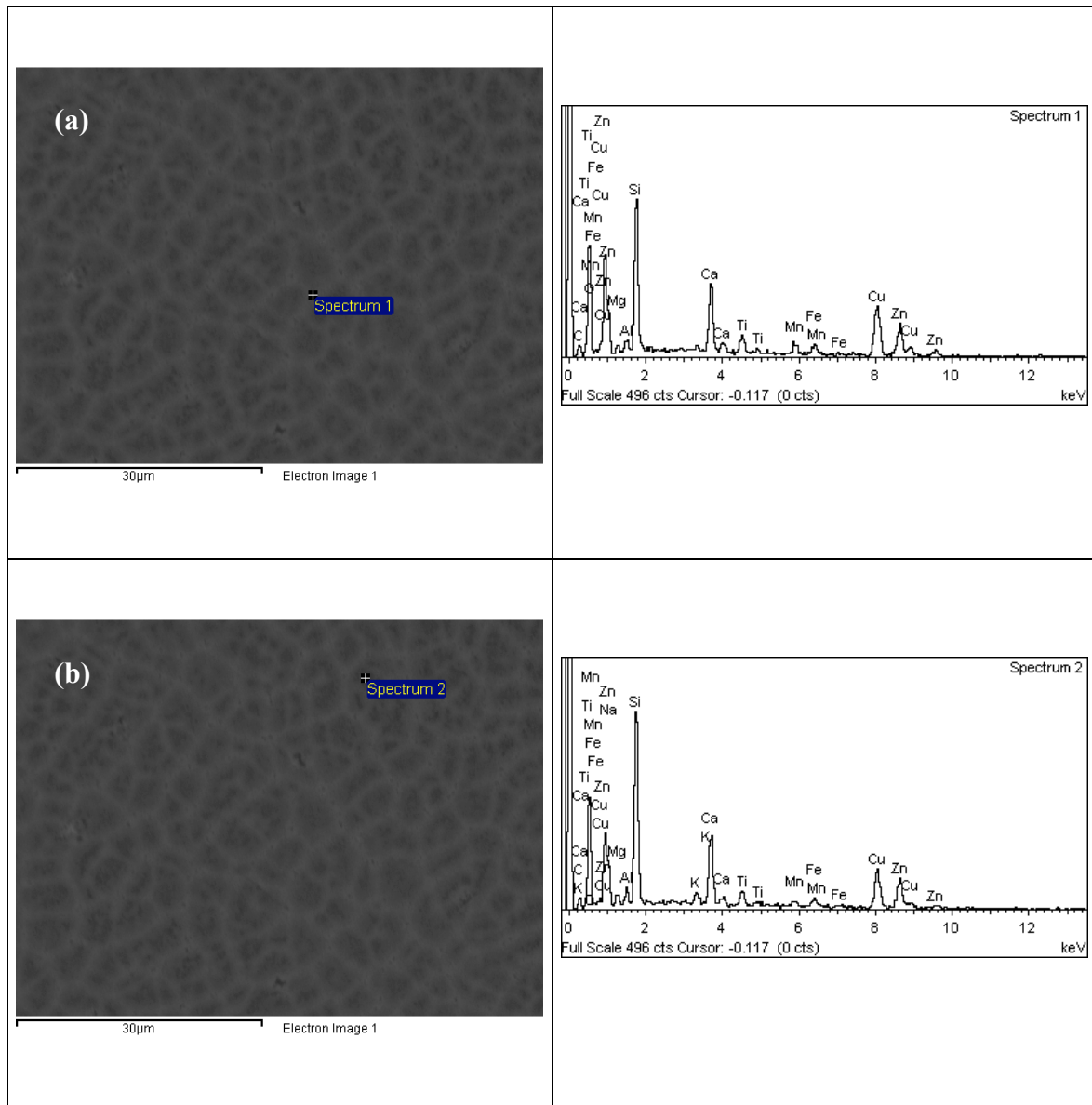


Figura 6. Micrografías electrónicas de barrido (SEM) y análisis de dispersión de energías de rayos x de diferentes puntos en la muestra MET. (a) zona contrastada de la retícula, (b) zona matriz menos contrastada.



En la Figura 4, el análisis de dispersión de energías de rayos x en la gotícula indica la composición en Ti de la misma (Fig.4.a), el realizado en la zona del sustrato de cristalina blanca brillante (Fig.4.b) el Zr y Si son los elementos mayoritarios, el Ti de la película presenta baja concentración. El análisis de dispersión de energías de rayos x en diferentes puntos en el corte transversal la muestra PVD Ti indica la composición en Ti exclusivamente de las gotículas superficiales (Fig.5.a), en la zona de la película PVD de Ti el análisis es rico en Ti pero también se detecta Si y Zr (Fig.5.b), por último en la zona del sustrato de cristalina blanca brillante (Fig.5.c) no se detecta titanio. Por último, los análisis de dispersión de energías de rayos x en la zona contrastada de la retícula de la muestra MET (Fig.6.a) y en la zona matriz menos contrastada (Fig.6.b) no presentan diferencias composicionales importantes aunque la intensidad de los picos de Cu son ligeramente más intensos en la zona contrastada como cabía esperar.

Los resultados de dureza Mohs son similares a la del espejo de referencia utilizado, salvo en el caso del Lápiz PVD que presenta valores aparentemente muy bajos debido a la pérdida de la capa de metal en el ensayo de rayado por la baja adherencia de la misma al sustrato de pasta roja. La muestra MET presenta un valor de microdureza Vickers inferior a las deposiciones OPVD en pasta roja y pasta blanca, como era de esperar la microdureza Vickers es mayor en pasta blanca con esmalte opaco más densificado por el tratamiento térmico a más temperatura. La tenacidad a fractura es mayor en las deposiciones de PVD que en el esmalte metalizado siendo la pasta blanca la que presenta valores más altos. En consecuencia, el índice de fragilidad (cociente entre microdureza y tenacidad a fractura) es mayor en la deposición PVD sobre pasta blanca y similar para el esmalte MET y PVD de pasta roja (15). En realidad, en el caso de las deposiciones PVD los valores se asocian con las propiedades de los sustratos y no con la película. Para caracterizar la adhesión del film al sustrato se pueden utilizar métodos tales como el Calo test basado en la huella de abrasión de una esfera de acero o el Scratch test que utiliza una punta esférica de diamante (200 μ m de radio) que se desplaza sobre la superficie con la película depositada a una velocidad constante y bajo una carga determinada constante. La carga mínima que produce delaminación de la película se denomina carga crítica. La carga crítica es inferior en el caso de la deposición PVD sobre pasta roja como evidencian los estudios de dureza Mosh.

4. CONCLUSIONES.

Se ha estudiado la microestructura así como las propiedades ópticas y mecánicas de baldosas con efecto metalizado desarrollado tanto por deposición PVD de titanio en pasta roja y pasta blanca así como en baldosa de gres porcelánico con esmalte metalizado.

Los resultados indican la presencia de gotículas residuales de titanio en el caso de las superficies PVD junto con la microestructura de cristalización de circonio de los sustratos de base opaca brillante utilizada y confirmada por difracción de rayos x de bajo ángulo que no detecta la fina película de titanio. En el caso de la muestra de gres porcelánico con esmalte metalizado, se observa una cristalización en red de tenorita (CuO) confirmada por difracción de rayos x de bajo ángulo.

El brillo de la deposición PVD de platino en pasta roja es mayor que la deposición en pasta blanca o el esmalte metalizado de pasta de gres porcelánico. La reflectividad de las películas PVD supera a la del esmalte metalizado y en el caso de la pasta roja se observa una mayor dispersión del haz reflejado.

Los valores de microdureza Vickers y tenacidad a fractura medidos en la muestra de pasta blanca con deposición PVD de titanio son mayores que en las otras dos muestras analizadas pero su índice de fragilidad resulta también mayor. Las propiedades mecánicas medidas están asociadas más al sustrato que al film PVD que debe presentar alta adherencia al sustrato evitando la delaminación. En el caso de la pasta roja la adherencia del film PVD estudiado es inferior a la observada en pasta blanca.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. G. Monrós, J. Badenes, A. García, M.A. Tena, El Color de la Cerámica, Universitat Jaume I, ISBN 84-8021-449-X.
2. M. C. Labulaye, Diccionario de artes y manufacturas: de agricultura, de minas etc., descripción de todos los procedimientos industriales y fabriles, Traducción de F. de P. Mellado, París, 1856.

3. Bach, Hans, and Dieter Krause (editors). *Thin Films on Glass*. Schott series on glass and glass ceramics. London: Springer-Verlag, 2003, ISBN 3540585974.
4. Mahan, John E. *Physical Vapor Deposition of Thin Films*. New York: John Wiley & Sons, 2000, ISBN 0471330019.
5. Invest Plasma, www.investplasma.com.
6. J.M. Rincón, M. Romero, New glass-ceramics obtained by mica and mineral waste to obtain reflective iridescent/aventurine surfaces, *Int. Ceram. J.* 4(2004)51-56.
7. (a) I. A. Levitskii, Mechanism of phase formation in aventurine glaze, *Glass and Ceramics*, 58 (5-6) (2001) 223-226, (b) A. Gozalbo, M.J.Orts, S.Mestre, P.Gómez, P.Agut, F.Lucas, A. Belda, C. Blanco. Vidriados cerámicos con efecto aventurina. *Qualicer 2006* (P.BC-195-208).
8. (a) S. Yu Eliseev, S.P. Rodtsevich, E. V. Dostanko, Enamel with aventurine effect, *Glass and Ceramics* 57(3-4)(2000)140-142. (b) M.D. Shchglava, T.V. Babenko, S.G. Polozhai, V.M. Svistum, Mechanism of aventurine formation in copper-containing alkali-lead silicate glass, *Glass and Ceramics*, 53(1-2)(1996)14-17. (c) E. Greiner-Wronowa, J. Suwalski, ^{57}Fe Mössbauer effect of aventurine copper glass, *J. of Alloys and Compounds* 264(1998)115-118.
9. Patente ES 2 235 650 B1, V. Montins, M.J. Cabrera, 2003.
10. Patente ES 2 301 364 A1, V. Caballer, 2006.
11. Patente ES 2 310 139 A1, A. Cubillo, J.S. Moya, C. Pecharromán, J.F. Fernández, R. Pina, J. Jimenez, 2007.
12. J. Pérez, S. Reverter, E. Navarro, Obtención de efectos metálicos de gran calidad mediante el empleo de pigmentos sintéticos, *Cerámica Información*, 2006.
13. J.Roesler, H.Harders, M.Baeker, *Mechanical Behavior of Engineering Materials*, Springer, Amsterdam, 2007.
14. S. Sorlí, M.A. Tena, A. Mestre, M. Llusar, G. Monrós. Efecto de la fase principal desvitrificada sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de vidriados cerámicos”, *Actas Qualicer 2004*, Castellón, Marzo 2004.
15. R. Boccaccini, The Relationship between Wear Behaviour and Brittleness Index in Engineering Ceramics and Dispersion-Reinforced Ceramic Composites, *Interceram* 48, 176-187, 1999.