UNIVERSIDAD EUROPEA DE MADRID

ESCUELA DE ARQUITECTURA, INGENIERÍA, CIENCIA Y COMPUTACIÓN (STEAM)

GRADO EN INGENIERÍA EN SISTEMAS INDUSTRIALES

TRABAJO FIN DE GRADO

Diseño, desarrollo y caracterización de esmaltes vitrocerámicos aplicados a morteros para la mejora de propiedades en aplicaciones térmicas.

Alumno: Darío Álvarez Amarilla

Director: José Luis Aguilar García y Julián Jiménez Reinosa

JUNIO 2026

TÍTULO: Diseño, desarrollo y caracterización de esmaltes vitrocerámicos aplicados a morteros para la mejora de propiedades en aplicaciones térmicas.

AUTOR: Darío Álvarez Amarilla

DIRECTOR DEL PROYECTO: José Luis Aguilar García y Julián Jiménez Reinosa

FECHA: 7 de junio de 2026

RESUMEN

El presente Trabajo de Fin de Grado aborda el diseño, desarrollo y caracterización de recubrimientos vitrocerámicos aplicados sobre morteros cementantes sostenibles para su empleo en sistemas de almacenamiento térmico (TES) de centrales termosolares de concentración (CSP).

La investigación surge de la necesidad de reducir la dependencia de componentes metálicos en contacto con sales fundidas, cuya naturaleza corrosiva compromete la durabilidad y eleva el coste de los sistemas TES convencionales. Como alternativa, los materiales cementantes ofrecen ventajas significativas debido a su bajo coste, amplia disponibilidad y su capacidad para actuar simultáneamente como medio de almacenamiento térmico y elemento estructural del sistema. Para el estudio, se seleccionaron soportes de distintos morteros alternativos al cemento Portland (PC) de referencia, incluyendo escoria activada alcalinamente (SLAG), sistemas híbridos (HSLAG) y morteros de arcilla calcinada y caliza (LC^3), sobre los cuales se aplicaron esmaltes vitrocerámicos formulados a partir de fritas comerciales, caolín y aditivos funcionales.

El trabajo incluye la formulación y optimización de los esmaltes, la aplicación mediante aerografía y la definición de ciclos de sinterización compatibles con la estabilidad térmica del sustrato a partir del estudio térmico de sus componentes y de las composiciones en su conjunto. Los recubrimientos obtenidos fueron caracterizados mediante técnicas microestructurales, mecánicas y de conductividad térmica, evaluando además su comportamiento frente a sales fundidas para la validación de sus propiedades funcionales.

Los resultados permitieron seleccionar formulaciones de recubrimientos vitrocerámicos capaces de generar capas continuas y correctamente adheridas a los soportes de diferentes morteros, mejorar su resistencia superficial y actuar como barrera protectora frente al fluido corrosivo, manteniendo la viabilidad del sistema como alternativa sostenible para aplicaciones de almacenamiento térmico.

Palabras clave: almacenamiento térmico; centrales termosolares; morteros sostenibles; esmaltes vitrocerámicos funcionales; resistencia a sales fundidas.

ABSTRACT

This final degree project focuses on the design, development and characterization of vitroceramic glazes applied to sustainable cement mortars for use in thermal energy storage (TES) systems in concentrated solar power (CSP) plants.

The research arises from the need to reduce dependence on metallic components in contact with molten salts, whose corrosive nature compromises the durability and increases the cost of conventional TES systems. As an alternative, cementitious materials offer significant advantages due to their low cost, wide availability and ability to act simultaneously as a thermal storage medium and as a structural element of the system. For this study, substrates made from different mortars alternative to Portland cement (PC), used as the reference system, were selected. These included alkali-activated slag (SLAG), hybrid cement-slag systems (HSLAG) and limestone calcined clay cement mortars (LC3), on which vitroceramic glazes formulated from commercial frits, kaolin and functional additives were applied.

The work includes the formulation and optimization of the glazes, their application by airbrushing and the definition of sintering cycles compatible with the thermal stability of the substrates, based on the thermal analysis of both their components and the compositions as a whole. The resulting coatings were characterized using microstructural and mechanical techniques, as well as thermal conductivity measurements. Their behavior in contact with molten salts was also evaluated in order to validate their functional properties.

The results made it possible to select vitroceramic coating formulations capable of forming continuous layers with proper adhesion to the different mortar substrates, improving their surface resistance and acting as a protective barrier against the corrosive fluid. Therefore, the proposed system maintains its viability as a sustainable alternative for thermal storage applications.

Key words: thermal storage; concentrated solar power plants; sustainable mortars; functional vitroceramic glazes; molten salt resistance.

Índice

RESUMEN 3
ABSTRACT 4
Capítulo 1. Introducción 11
1.1 Objetivos 14
Capítulo 2. Marco Teórico 15
2.1 Centrales termosolares de concentración y almacenamiento térmico 15
2.1.1 Configuración CSP indirecta 15
2.1.2 Configuración CSP directa: sales fundidas como HTF 16
2.1.3 Tipos de almacenamiento térmico 16
2.1.4 Sales fundidas y su problemática corrosiva 17
2.2 Hormigón convencional como TES 18
2.2.1 El cemento Portland (PC) y sus limitaciones 18
2.2.2 Alternativas sostenibles: AAM, HM y LC^3 19
2.3 Recubrimientos vitrocerámicos 20
2.3.1 Naturaleza y formación 20
2.3.2 Componentes de esmaltes 21
2.3.3 Funcionalidades 22
Capítulo 3. Metodología 23
3.1 Fabricación de morteros 23
3.2 Formulación de esmaltes vitrocerámicos 24
3.3 Aplicación de esmaltes 27
3.4 Sinterización del esmalte 27
3.5 Caracterización de morteros 29
3.6 Caracterización de esmaltes 29
3.6.1 Reología 29
3.6.2 Microscopía de calefacción 30
3.6.3 Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (TG) 30
3.7 Caracterización de probetas de mortero con esmalte aplicado 31
3.7.1 Embutido y pulido 31
3.7.2 Difracción de rayos X (DRX) 32
3.7.3 Microscopía óptica 33
3.7.4 Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM) 34
3.7.5 Conductividad térmica 35
3.7.6 Desgaste superficial 36

3.7.7 Resistencia a corrosión frente a sales fundidas 37
Capítulo 4. Resultados 39
4.1 Evaluación de tratamiento térmico en morteros 39
4.2 Diseño y formulación de esmaltes 40
4.2.1 Comportamiento térmico de esmaltes a partir de fritas 40
4.2.2 Comportamiento térmico de esmaltes a partir de fritas y sulfato sódico 43
4.2.3 Comportamiento reológico del esmalte seleccionado 47
4.2.4 Evaluación del esmalte seleccionado sobre soporte de morteros tras tratamiento térmico 47
4.2.5 Evaluación de morteros tras tratamiento térmico 51
4.2.6 Propiedades mecánicas en esmaltes 54
4.2.7 Conductividad térmica en esmaltes 58
4.2.8 Esmalte con propiedades mecánicas y conductividad térmica mejoradas 60
4.3 Evaluación funcional de esmalte: resistencia a sales fundidas 63
Capítulo 5. Presupuesto 66
5.1.1 Precio unitario del mortero (PC) 66
5.1.2 Precio unitario del esmalte vitrocerámico 67
5.1.3 Coste total estimado 67
Capítulo 6. Conclusiones 69
Capítulo 7. Trabajo Futuro 71
BIBLIOGRAFÍA 72

Índice de Figuras

Figura 1. Bloques funcionales de una central termosolar de colectores cilindroparabólicos 15
Figura 2. Equipamiento para molturación de materias primas..... 25
Figura 3. Equipo DISSOLVER empleado para la dispersión del negro de humo..... 26
Figura 4. Proceso de esmaltado mediante aerografía..... 27
Figura 5. Ciclos térmicos de sinterización evaluados: ciclo inicial a 490 °C y ciclo optimizado a 545 °C 28
Figura 6. Horno de mufla Nabertherm L5/11 con controlador S27 28
Figura 7. Equipo de caracterización reológica utilizado..... 30
Figura 8. Moldes cilíndricos desmontables y probetas embutidas en resina epoxi..... 31
Figura 9. Campana de vacío..... 32
Figura 10. Microscopio óptico de luz reflejada 33
Figura 11. Microscopio electrónico de barrido y su estación de trabajo 34
Figura 12. Equipo de deposición por sputtering a vacío..... 35
Figura 13. Equipo de medida de conductividad térmica DTC-25..... 35
Figura 14. Curva de calibración obtenida mediante Quickline 10 para determinar la resistencia térmica de un soporte de mortero PC 36
Figura 15. Abrasímetro lineal Taber modelo 5750 37
Figura 16. Muestras de mortero esmaltadas, con perfil de acero inoxidable y sellado de cemento preparada para el ensayo de penetración de sales fundidas..... 37
Figura 17. Ciclo térmico empleado en el ensayo de penetración de sales fundidas. ... 38
Figura 18. Gráfica de microscopía de calefacción para el esmalte con frita RR83 41
Figura 19. Esmalte formulado a partir de la frita RR83 tras procesos térmicos a diferentes temperaturas máximas: a) 580 ºC; b) 620 ºC..... 41
Figura 20. Muestras esmaltadas con RR83 bajo diferentes ciclos térmicos. a) Muestra llevada a 490 ºC; b) Muestra llevada a 560 ºC 42
Figura 21. Gráfica de microscopía de calefacción para el esmalte con frita RR88 43
Figura 22. Muestra con frita RR88 a 550 ºC sobre PC..... 43
Figura 23. Gráfica de microscopía de calefacción para el esmalte con frita RR83 y sulfato sódico 44
Figura 24. Muestra con frita RR83 con 5% de sulfato sódico sinterizada a temperatura máxima de 545 ºC durante 20 minutos sobre PC..... 44
Figura 25. Comportamiento térmico (ATD/TG) de una muestra de frita RR83 empleada en el desarrollo de esmaltes 45
Figura 26. Comportamiento térmico (ATD/TG) del caolín incluido en las formulaciones de esmaltes desarrollados 46
Figura 27. Comportamiento térmico mediante ATD y variación de masa (TG) del esmalte formulado con la frita RR83 y 5% de sulfato sódico 46
Figura 28. Gráfica de reología de esmalte RR83 con sulfato sódico (5%)..... 47
Figura 29. Esmalte con frita RR83 y sulfato sódico aplicado en PC, SLAG, HSLAG y LC^3; respectivamente..... 48
Figura 30. Imagen óptica de muestras de morteros esmaltados con RR83 y sulfato de sodio. ZOOM x5. a) PC; b) SLAG; c) HSLAG; d) LC^3 49
Figura 31. Micrografías MEB de muestra de PC esmaltada con RR83 y sulfato de sodio. 50
Figura 32. Micrografías MEB de muestra de SLAG esmaltada con RR83 y sulfato de sodio. a) ZOOM x300; b) ZOOM x7k..... 50

Figura 33. Micrografías MEB de muestra de HSLAG esmaltada con RR83 y sulfato de sodio. a) ZOOM x250; b) ZOOM x7k 51
Figura 34. Micrografías MEB de muestra de LC^3 esmaltada con RR83 y sulfato de sodio. a) ZOOM x300; b) ZOOM x5k 51
Figura 35. Muestras de PC, SLAG, HSLAG y LC^3 recién sinterizadas 52
Figura 36. Muestras de PC, SLAG, HSLAG y LC^3 al cabo de 1 día tras la sinterización 52
Figura 37. Muestras de PC, SLAG, HSLAG y LC^3 al cabo de 30 días tras la sinterización 52
Figura 38. Muestras esmaltadas con RR83 y alúmina. a) alúmina 6 µm; b) alúmina 0,16 µm; c) zircón 54
Figura 39. Esmalte base RR83. a) imagen óptica con ZOOM x5 (microscopio Zeta); b) perfilometría 3D (microscopio Zeta) 55
Figura 40. Esmalte RR83 con alúmina 6 µm. a) imagen óptica con ZOOMx5 (microscopio Zeta); b) perfilometría 3D (microscopio Zeta) 56
Figura 41. Esmalte RR83 con zircón. a) imagen óptica con ZOOMx5 (microscopio Zeta); b) perfilometría 3D (microscopio Zeta) 56
Figura 42. Estudio mediante perfilometría óptica de muestras de esmalte sobre morteros sometidas a proceso de desgaste con equipo Taber 57
Figura 43. Muestras de RR83 con negro de humo sin dispersar 58
Figura 44. Muestra de PC con RR83 y negro de humo dispersado 59
Figura 45. Muestras de PC y SLAG con esmalte RR83, sulfato sódico, alúmina 6 µm y negro de humo 61
Figura 46. Esmalte RR83 con sulfato sódico, alúmina 6 µm y negro de humo. a) imagen óptica con ZOOM x5 (microscopio Zeta); b) perfilometría 3D (microscopio Zeta) 61
Figura 47. Estudio mediante perfilometría óptica de muestra de esmalte definitiva sobre mortero sometida a proceso de desgaste con equipo Taber 62
Figura 48. Botón de esmalte tras 10 ciclos de enfriamiento-calentamiento en sales fundidas 63
Figura 49. Microscopía Electrónica de Barrido de muestra de esmalte seleccionado sobre soporte de mortero PC 64
Figura 50. Microscopía Electrónica de Barrido de muestra de esmalte seleccionado sobre soporte de mortero SLAG 64
Figura 51. Microscopía Electrónica de Barrido de la interfase esmalte-mortero SLAG 65

Índice de Tablas

Tabla 1. Formulaciones de los morteros PC, SLAG, HSLAG y LC^3 24
Tabla 2. Formulación de esmalte base 24
Tabla 3. Formulaciones ensayadas 26
Tabla 4. Secuencia de abrasivos utilizada en la preparación de secciones transversales 32
Tabla 5. Resistencia a compresión de los morteros tras exposición térmica. 39
Tabla 6. Ensayo de compresión de muestras de mortero PC tratadas térmicamente según los ciclos térmicos aplicados para la sinterización de esmaltes 54
Tabla 7. Valores de profundidad obtenidos mediante perfilometría tras el ensayo Taber 57
Tabla 8. Valores obtenidos en base a morteros sin esmaltar tras la medición de conductividad térmica 59
Tabla 9. Valores obtenidos en base a morteros esmaltados a partir de RR83 tras la medición de conductividad térmica 59
Tabla 10. Valores obtenidos en base a morteros esmaltados a partir de RR83, sulfato sódico 5% y Negro de humo 2% tras la medición de conductividad térmica 60
Tabla 11. Valores finales de profundidad obtenidos mediante perfilometría tras el ensayo Taber 62
Tabla 12. Valores obtenidos en base a PC esmaltado a partir de RR83, sulfato sódico 5%, alúmina 6 µm 5% y Negro de humo 2% tras la medición de conductividad térmica 62
Tabla 13. Dimensiones de un tanque en las centrales termosolares 66
Tabla 14. Precio unitario de las materias primas que forman el esmalte presupuestado 67

Índice de Acrónimos

AAM Materiales activados alcalinamente (*Alkali-Activated Materials*)

ATD/TG Análisis Térmico Diferencial y Termogravimetría

C-A-S-H Silicato cálcico alumínico hidratado (*Calcium Aluminium Silicate Hydrate*)

CMC Carboximetilcelulosa

C-S-H Silicato cálcico hidratado (*Calcium Silicate Hydrate*)

CSP Central termosolar de concentración (*Concentrated Solar Power*)

DNI Irradiación normal directa (*Direct Normal Irradiance*)

DRX Difracción de Rayos X

EDX Espectroscopía de dispersión de energías de rayos X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)

FE-SEM Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*)

HM Materiales híbridos (*Hybrid Materials*)

HSLAG Mortero híbrido cemento-escoria

HTF Fluido caloportador (*Heat Transfer Fluid*)

IPCC Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (*Intergovernmental Panel on Climate Change*)

LC^3 Cemento de arcilla calcinada y caliza (*Limestone Calcined Clay Cement*)

PC Cemento Portland (*Portland Cement*)

PCM Materiales de cambio de fase (*Phase Change Materials*)

SEM Microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*)

SLAG Mortero de escoria de alto horno activado alcalinamente

TCS Almacenamiento termoquímico (*Thermochemical Storage*)

TES Almacenamiento de energía térmica (*Thermal Energy Storage*)

TPF Tripolifosfato sódico

Capítulo 1. Introducción

El cambio climático constituye uno de los principales retos ambientales, económicos y sociales de la actualidad. Su causa principal reside en el incremento de las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera, generadas principalmente por la quema de combustibles fósiles, pero también por procesos industriales de alta intensidad energética, la deforestación, el transporte y los patrones de producción y consumo insostenibles [1]. Entre todos estos gases, el dióxido de carbono (CO_2) es el de mayor relevancia por su volumen de emisión y su capacidad para permanecer en la atmósfera durante décadas, convirtiéndose en el principal responsable del calentamiento progresivo del planeta [2].

La magnitud del problema está ampliamente documentada. Según el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), la temperatura media global ya se situaba aproximadamente 1,1 °C por encima de los niveles preindustriales durante el período 2011–2020, tomando como referencia el clima registrado entre 1850 y 1900, cuando el uso masivo de combustibles fósiles aún no había comenzado y la concentración atmosférica de CO_2 se mantenía relativamente estable. Aunque esta cifra pueda parecer modesta en términos cotidianos, representa el promedio de toda la superficie terrestre y oceánica del planeta, lo que implica variaciones locales mucho más pronunciadas: en regiones como el Ártico, el calentamiento ya supera con creces ese valor. Los efectos de este incremento son observables en todas las regiones del mundo: olas de calor más frecuentes e intensas, precipitaciones extremas, sequías, pérdida de biodiversidad, inseguridad alimentaria y desplazamientos humanos [2]. El informe subraya además que estos impactos afectan de manera desproporcionada a las poblaciones más vulnerables, y que cada fracción adicional de calentamiento los agrava, por lo que contener el calentamiento en el umbral de 1,5 °C establecido en el Acuerdo de París (2015) exige reducciones profundas, rápidas y consistentes de las emisiones de CO_2 [3].

En este contexto, la transición hacia fuentes de energía renovables se presenta como una estrategia imprescindible para descarbonizar el sistema energético global y avanzar hacia un modelo de producción más sostenible. Esta transformación no implica únicamente aumentar la capacidad de generación renovable instalada, sino también desarrollar las tecnologías necesarias para garantizar la estabilidad y continuidad del suministro energético, superando las limitaciones inherentes a la naturaleza intermitente de fuentes como la solar o la eólica.

Entre las distintas tecnologías renovables, las centrales termosolares de concentración (CSP, *Concentrated Solar Power*) constituyen una de las opciones más relevantes por su capacidad para transformar la radiación solar directa en electricidad a gran escala. Sin embargo, al depender directamente de la radiación solar, su generación es discontinua e intermitente, lo que hace necesario desarrollar soluciones que permitan garantizar un suministro energético más estable y continuo. Por ello, las centrales termosolares incorporan sistemas de almacenamiento térmico (TES, *Thermal Energy Storage*), capaces de acumular calor durante los periodos de mayor disponibilidad solar y liberarlo posteriormente cuando la radiación disminuye o la demanda energética lo requiere. Esta posibilidad de desacoplar la captación solar de la producción de electricidad convierte al almacenamiento térmico en un elemento clave dentro del desarrollo de esta tecnología [4].

En la actualidad, la solución comercial más extendida para el almacenamiento térmico en centrales termosolares se basa en el empleo de sales fundidas contenidas en tanques metálicos [5]. Aunque esta tecnología ha alcanzado un elevado grado de madurez, su implantación sigue condicionada por distintas limitaciones técnicas y económicas. La naturaleza corrosiva de las sales fundidas a alta temperatura provoca una degradación progresiva de los tanques de almacenamiento, cuya vida útil se estima en torno a los 30 años, tras los cuales deben ser reemplazados, lo que supone un coste significativo tanto en inversión como en mantenimiento a lo largo de la vida de la instalación [6].

Ante estas limitaciones, los materiales cementantes han despertado un creciente interés como alternativa para aplicaciones en sistemas TES. Su principal atractivo radica en la posibilidad de actuar simultáneamente como medio TES y como elemento estructural del sistema, reduciendo así la complejidad del diseño y la dependencia de grandes componentes metálicos. Estos materiales presentan ventajas relevantes para este tipo de aplicación, como su bajo coste, su amplia disponibilidad y su capacidad para almacenar calor sensible en rangos de temperatura compatibles con el funcionamiento de las centrales termosolares. Estudios previos han demostrado además que pueden mantener propiedades térmicas y mecánicas adecuadas bajo condiciones de operación representativas, lo que refuerza su interés como alternativa para sistemas TES de menor coste y menor dependencia de materiales metálicos [7].

No obstante, el uso de cemento Portland (PC) como base de estos materiales plantea un inconveniente ambiental importante, ya que su fabricación está asociada a una elevada huella de carbono [8]. Esta problemática ha impulsado en los últimos años el desarrollo de alternativas más sostenibles, entre las que destacan los materiales activados alcalinamente (AAM, *alkali-activated materials*), sistemas híbridos (HM*, hybrid materials*) o cementos con arcilla calcinada con piedra caliza (LC^3, *limestone calcined clay cement*). Estas familias de materiales permiten reducir el impacto ambiental del ligante cementante mediante la sustitución parcial o total del PC. En el caso de los AAM, se propone la sustitución completa del PC por precursores alternativos de origen natural o subproductos industriales; mientras que en los sistemas híbridos y los LC^3, la sustitución es parcial: los HM reemplazan entre el 70 y el 80% del PC mediante precursores alternativos, y los LC^3 sustituyen hasta el 50% mediante arcilla calcinada, una materia prima abundante y de bajo coste. Al mismo tiempo, estas alternativas ofrecen propiedades de interés para aplicaciones de almacenamiento térmico, como una mayor estabilidad a alta temperatura o una microestructura más refinada que favorece una mayor capacidad de almacenamiento energético por unidad de masa. En este contexto, los morteros sostenibles se presentan como candidatos prometedores para sustituir a los sistemas cementantes convencionales en aplicaciones TES [9], [10].

Sin embargo, la sustitución del PC por precursores sostenibles, como la escoria de alto horno (subproducto de la industria acerera), no resuelve por sí sola todos los desafíos técnicos del sistema. En particular, sigue existiendo un problema crítico en la interfaz entre el fluido caloportador (HTF, *heat transfer fluid*) y el material cementante. La exposición directa del mortero a las sales fundidas puede favorecer la infiltración de estas a través de la porosidad superficial y desencadenar procesos de degradación química que comprometan la integridad del sistema [11]. Por ello, resulta necesario incorporar una barrera protectora directamente sobre la superficie del mortero que limite la penetración de las sales sin perjudicar la transferencia térmica entre el fluido y el medio de almacenamiento, eliminando así la necesidad de componentes metálicos intermedios.

De este modo, el presente Trabajo de Fin de Grado propone el empleo conjunto de morteros sostenibles y recubrimientos vitrocerámicos como solución para sistemas TES aplicados a centrales termosolares. La función del recubrimiento es generar una interfaz funcional entre el HTF y la matriz cementante, capaz de mejorar la resistencia química frente a las sales fundidas, reducir la dependencia de tanques metálicos en la zona de contacto y mantener un comportamiento térmico compatible con la operación del sistema.

La aplicación de esmaltes sobre superficies cerámicas es una tecnología ampliamente conocida, sin embargo, no se ha encontrado en la bibliografía un desarrollo específico de esmaltes vitrocerámicos diseñados para su aplicación directa sobre morteros o cementos, lo que da a lugar a una propuesta novedosa. De este modo, la investigación se enmarca en una línea orientada al desarrollo de soluciones TES más sostenibles, eficientes y duraderas, en línea con los actuales objetivos de descarbonización industrial y economía circular.

1.1 Objetivos

El objetivo general de este Trabajo de Fin de Grado es el diseño, desarrollo y caracterización de recubrimientos vitrocerámicos compatibles con morteros sostenibles (activados alcalinamente, híbridos y tecnología LC^3), con el fin de evaluar su viabilidad como elementos de protección y transferencia de calor en sistemas TES de centrales termosolares.

Para alcanzar este objetivo general, se establecen los siguientes objetivos específicos:

- Diseñar formulaciones de esmaltes vitrocerámicos a partir de diferentes bases vítreas (fritas), caolín y aditivos específicos.
- Definir y optimizar una metodología de deposición del esmalte que garantice una cobertura homogénea y compatible con la porosidad superficial de los morteros sostenibles.
- Determinar el ciclo térmico de sinterización adecuado, logrando la fusión y adhesión del recubrimiento sin comprometer la integridad estructural del sustrato cementante.
- Evaluar la calidad de la interfaz esmalte-mortero y caracterizar las propiedades físicas, morfológicas y térmicas del recubrimiento desarrollado.
- Analizar el comportamiento funcional de las probetas esmaltadas mediante ensayos de inmersión en sales fundidas a alta temperatura.
- Estudiar la evolución de las propiedades del recubrimiento (resistencia química, integridad superficial y adherencia) tras la exposición al fluido corrosivo, validando su eficacia protectora.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Centrales termosolares de concentración y almacenamiento térmico

Las centrales CSP transforman la radiación solar directa en energía eléctrica mediante un ciclo de potencia térmico. Su ventaja diferencial respecto a otras fuentes renovables es la posibilidad de integrarse con sistemas TES, lo que les permite desacoplar la generación eléctrica de la disponibilidad instantánea de radiación solar [4].

2.1.1 Configuración CSP indirecta

Es la tipología más extendida comercialmente. En ella, un conjunto de espejos de geometría parabólica concentra la irradiación normal directa (DNI, Direct Normal Irradiance) sobre un tubo receptor situado en la línea focal de la parábola. Los colectores siguen el movimiento del Sol en un único eje de rotación con orientación norte-sur para maximizar la captación energética a lo largo del día. Por el tubo receptor circula el fluido caloportador, que absorbe el calor concentrado y lo transporta hacia el sistema TES y el bloque de potencia. En plantas cilindroparabólicas, el campo solar suele emplear un aceite térmico sintético como HTF, mientras que en el sistema TES es habitual el uso de sales fundidas como medio de almacenamiento. Esta combinación impone elevadas exigencias térmicas y químicas a los materiales en contacto con el fluido [12].

La planta puede describirse mediante tres bloques funcionales interconectados, cuya interacción se recoge en la Figura 1.

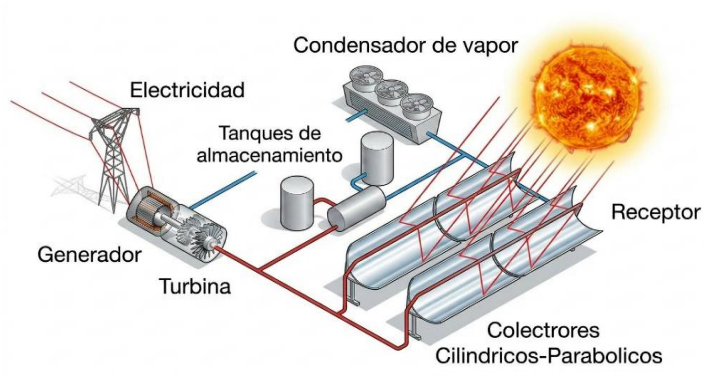


Figura 1. Bloques funcionales de una central termosolar de colectores cilindroparabólicos

Campo colector: Los espejos parabólicos siguen el Sol en torno a un eje y reflejan la radiación hacia el tubo receptor, por el cual circula el HTF. Una vez calentado, el HTF viaja a través de los intercambiadores de calor (representados en color rojo en la Figura 1) hacia el bloque de potencia directamente y, si existe excedente energético, el calor sobrante se almacena en el tanque caliente de sales fundidas del sistema TES [12]. Una vez completado el ciclo Rankine en el bloque de potencia, el HTF frío (representado en color azul) se redirige hacia los intercambiadores asociados al sistema TES, donde recibe calor de las sales fundidas almacenadas en el tanque caliente durante los periodos en los que la radiación solar es insuficiente. En estas condiciones, la planta

puede operar exclusivamente mediante la energía previamente acumulada en el sistema de almacenamiento [5].

Sistema de almacenamiento térmico (TES): regula la distribución temporal de la energía entre el campo solar y el bloque de potencia. Durante la fase de carga, el fluido caliente procedente del campo solar entra en el sistema TES y transfiere su energía térmica al tanque de almacenamiento, donde el calor queda acumulado. Posteriormente, cuando se requiere seguir generando electricidad y la radiación solar ya no es suficiente, comienza la fase de descarga: el tanque, que se encuentra a mayor temperatura, cede el calor acumulado al HTF frío que circula por el sistema. De este modo, el HTF se calienta de nuevo y transporta esa energía hasta el intercambiador del bloque de potencia, donde se aprovecha para producir vapor y generar electricidad. Finalmente, el fluido enfriado retorna al campo solar, cerrando el ciclo [5].

Bloque de potencia: es el encargado de convertir la energía térmica en energía eléctrica. Para ello, recibe el HTF calentado, ya sea directamente desde el campo solar durante los periodos de captación solar, o desde el sistema TES cuando la radiación solar es insuficiente. En ambos casos, el HTF cede su calor en el intercambiador para generar vapor de agua, que impulsa la turbina conectada al generador eléctrico, entregando la energía producida a la red de alta tensión. El calor residual no aprovechado se disipa en el condensador de vapor, y el ciclo Rankine se completa con el retorno del agua condensada al inicio del proceso [4].

2.1.2 Configuración CSP directa: sales fundidas como HTF

A diferencia de las plantas cilindroparabólicas, en las que el aceite térmico actúa como HTF y las sales fundidas desempeñan exclusivamente la función de medio de almacenamiento en los tanques, las centrales de torre central (menos extendidas comercialmente que las cilindroparabólicas) operan con un sistema directo: las propias sales fundidas actúan simultáneamente como HTF y como medio de almacenamiento. En esta configuración, la sal se calienta directamente en el receptor solar y se almacena en el tanque caliente; durante la descarga, fluye hacia el intercambiador del bloque de potencia para generar vapor y, una vez enfriada, retorna al tanque frío para iniciar un nuevo ciclo [5]. Al eliminar el intercambiador de calor intermedio entre campo solar y TES, se reducen las pérdidas térmicas asociadas y se simplifica el circuito, aunque la exposición directa y continua de todos los componentes al fluido salino corrosivo impone mayores exigencias sobre los materiales en contacto con él [6].

2.1.3 Tipos de almacenamiento térmico

Los sistemas TES se clasifican según el mecanismo mediante el cual almacenan energía [4]:

- **Calor sensible**: el método de almacenamiento más extendido en la actualidad se basa en la capacidad de ciertos materiales para acumular o liberar energía térmica a través de cambios de temperatura, sin que se produzca ninguna transformación de fase. Su amplia implantación responde a su sencillez operativa, escalabilidad y reducido coste. La cantidad de energía almacenada queda definida por la Ecuación 1, que relaciona directamente la masa del material, su calor específico y el rango de temperaturas de operación:

$$Q = m \int_{Tl}^{Th} Cp\, dT = m\, Cp\, (Th\text{-}Tl) \;\; cuando\; Cp = cte \qquad \text{Ec. (1)}$$

donde m es la masa del material de almacenamiento (kg), Cp es el calor específico a presión constante (J/kg·K), y T_l y T_h son las temperaturas mínima y máxima de operación (ºC), respectivamente.

- **Calor latente:** una alternativa al almacenamiento sensible es el empleo de materiales de cambio de fase (PCM), que aprovechan las transiciones sólido-líquido o líquido-gas para absorber o liberar grandes cantidades de energía a temperatura prácticamente constante. A diferencia del mecanismo descrito en la Ec. 1, la energía almacenada no depende aquí de un incremento de temperatura, sino de la entalpía específica de cambio de fase del material, lo que se traduce en densidades energéticas notablemente superiores. No obstante, la baja conductividad térmica característica de muchos PCM, junto con su mayor coste, constituyen las principales barreras para su aplicación a gran escala [4].

- **Almacenamiento termoquímico (TCS)**: utiliza reacciones químicas reversibles para almacenar y liberar energía. Ofrece la mayor densidad energética potencial, pero se encuentra todavía en fases de desarrollo y pruebas piloto [4].

En el contexto de las plantas CSP, el almacenamiento por **calor sensible** es el más desarrollado tecnológicamente y el de mayor implantación comercial, siendo este el mecanismo de almacenamiento en el que se basa esta investigación [4], [13].

2.1.4 Sales fundidas y su problemática corrosiva

El medio TES empleado en plantas CSP es la sal solar: en concreto destaca la mezcla binaria de 60% en peso de $NaNO_3$ y 40% en peso de KNO_3, con rango de operación entre 280 °C (tanque frío) y 390 °C (tanque caliente) [14].

Pese a su madurez, el sistema estándar de sales fundidas presenta limitaciones importantes que justifican la búsqueda de alternativas. Desde el punto de vista estructural y operativo, la combinación de los nitratos fundidos con los tanques metálicos exige el uso de superaleaciones basadas en níquel o aceros inoxidables para hacer frente a la corrosión, lo que conlleva un elevado coste y compromete la integridad mecánica de la instalación en un período aproximado de 30 años [14]. A ello se suma el alto riesgo de solidificación derivado del elevado punto de fusión de las sales, la reducida diferencia de temperatura entre el tanque frío y el caliente (limitando la dinámica de operación de la planta), y las pérdidas en el campo solar asociadas a la elevada temperatura de salida del fluido, que encarece tuberías y materiales [5].

Desde el punto de vista medioambiental, el impacto del sistema convencional es igualmente significativo: el conjunto formado por la instalación de acero y las sales fundidas representa el 69,3% de las emisiones totales de CO_2 de una planta CSP, y la producción de 1 kg de sal solar conlleva la emisión de más de 6,5 kg de CO_2 [14]. En este contexto, el hormigón PC convencional ha emergido como una alternativa prometedora para el almacenamiento térmico sensible en estado sólido, gracias a su bajo coste, disponibilidad y facilidad de procesamiento [13].

2.2 Hormigón convencional como TES

En los últimos años, el hormigón convencional fabricado a base de PC ha emergido como una alternativa sólida a los sistemas TES de sales fundidas en dos tanques. Frente a estos últimos, el hormigón destaca por su bajo coste de producción, su gran disponibilidad a escala global y la sencillez de su procesamiento. Desde el punto de vista de sus propiedades térmicas y mecánicas, es un material con un calor específico elevado (lo que le permite mantener el calor durante más tiempo), buenas propiedades mecánicas a compresión, un coeficiente de dilatación térmica similar al del acero, y una notable resistencia a los ciclos térmicos. Estas ventajas han quedado demostradas en estudios a escala piloto: bloques de hormigón sometidos a ciclos térmicos entre 200 °C y 400 °C durante 23 meses han mostrado estabilidad en sus propiedades, y las simulaciones a gran escala han concluido que el hormigón puede mejorar el rendimiento global de las plantas CSP frente a los sistemas convencionales de dos tanques con sales fundidas [7].

En este sistema, la matriz cementante actúa como medio de almacenamiento por calor sensible: absorbe energía cuando el HTF circula caliente a través del bloque, y la restituye cuando el fluido retorna frío, estableciendo el intercambio energético por gradiente térmico entre ambos. En los sistemas actualmente, dicho intercambio se realiza mediante intercambiadores de calor embebidos a los tanques (tubos metálicos de acero por los que circula el HTF) [7]. Estos tanques, cuya construcción exige el uso de superaleaciones de níquel o aceros inoxidables para fabricarlos, ya que contienen las sales fundidas (con el elevado coste de inversión y la degradación por corrosión que ello conlleva). Sustituir dichos tanques metálicos por bloques de mortero sostenible representa una solución económica y sostenible. Además, estudios previos han demostrado que el rendimiento global de las plantas CSP podría mejorar con esta implementación [14]. Es precisamente esta motivación la que define la línea de trabajo planteada.

Esta propuesta, propone un reto: la matriz cementante quedaría expuesta de forma directa y prolongada al fluido salino corrosivo. A ello se suma que la materia prima principal del hormigón convencional, PC, presenta limitaciones tanto medioambientales como de durabilidad que lo hacen insuficiente para afrontar este reto, tal y como se analiza en los apartados siguientes [11].

Por ello, el Grupo de Comportamiento en Servicio de los Materiales de la Universidad Carlos III de Madrid viene desarrollando una línea de investigación orientada al estudio de materiales cementantes alternativos al PC para su empleo como medios de almacenamiento TES en plantas CSP. Los estudios experimentales se realizan sobre probetas de mortero (en lugar de hormigón) puesto que, a escala de laboratorio, el mortero ofrece una mayor manejabilidad, una granulometría más controlada y una microestructura más homogénea, lo que facilita la caracterización y comparación sistemática de los sistemas. El escalado a hormigón se prevé proporcional, si un sistema alternativo mejora al PC de referencia a escala de mortero, se espera que dicha mejora se mantenga al cambiar a hormigón, dado que los mecanismos de hidratación y las propiedades térmicas de la matriz cementante son independientes del tamaño del árido empleado.

2.2.1 El cemento Portland (PC) y sus limitaciones

El PC ha sido históricamente el ligante de referencia en la fabricación de morteros y hormigones, gracias a su amplia disponibilidad, facilidad de producción y

comportamiento mecánico conocido. Cuando el PC entra en contacto con el agua, los silicatos de calcio presentes en el clínker reaccionan y dan lugar a los geles de silicato cálcico hidratado (C-S-H, *calcium silicate hydrate*): una red amorfa de cadenas silíceas enlazadas con iones de calcio y moléculas de agua que se desarrolla progresivamente durante el fraguado y el curado del material. Esta red gelatinosa rellena los espacios entre las partículas de árido y cemento, reduciendo la porosidad y proporcionando al mortero su cohesión interna y su resistencia mecánica. En esencia, el gel C-S-H es el componente estructural activo del mortero endurecido: cuanto más denso y continuo es, menor es la porosidad residual y mayor la resistencia del material frente a cargas mecánicas y agentes externos [15].

Sin embargo, el PC presenta una limitación especialmente relevante en el contexto de este proyecto: su elevado impacto ambiental. La producción de PC es, tras los combustibles fósiles y el cambio de uso del suelo, la tercera fuente de emisiones antropogénicas de CO_2 a nivel mundial [8]. Este impacto se origina en dos procesos que actúan de forma simultánea durante la fabricación del clínker: por un lado, la descomposición química del carbonato cálcico durante la calcinación de la caliza libera dióxido de carbono de manera inherente, independientemente del combustible empleado, representando aproximadamente el 60% de las emisiones totales del proceso, mientras que el resto se debe a la combustión de combustibles fósiles necesaria para alcanzar las temperaturas requeridas. El resultado es que se producen más de 4.000 millones de toneladas de cemento al año, lo que sitúa al sector como responsable de aproximadamente el 8% de las emisiones globales anuales [16].

2.2.2 Alternativas sostenibles: AAM, HM y LC^3

La necesidad de reducir la huella de carbono del sector cementante, junto con la búsqueda de mejores prestaciones termomecánicas, ha impulsado el desarrollo de ligantes alternativos basados en subproductos industriales. Estas alternativas pueden agruparse en tres grandes familias.

Los **materiales activados alcalinamente (AAM)** sustituyen el 100% del PC por un precursor aluminosilicatado, de origen natural o procedente de subproductos industriales, activado mediante soluciones alcalinas de pH elevado. La reacción genera una red tridimensional de gel C-A-S-H con menor porosidad residual, mayor resistencia mecánica y mayor estabilidad térmica que el gel C-S-H del PC, con una reducción drástica de la huella de carbono al prescindir de la calcinación de caliza. Su principal limitación radica en las soluciones activadoras requeridas, con valores de pH superiores a 13, cuyo manejo supone un obstáculo significativo en el sector de la construcción [9].

Para superar esta barrera surgen los **materiales híbridos (HM)**, en los que el PC se emplea en un porcentaje reducido, típicamente entre el 20% y el 30%, mientras que la fracción mayoritaria corresponde al aluminosilicato, activado mediante sales alcalinas suaves en estado sólido. En presencia de agua, el sistema se hidrata y endurece gracias a la acción conjunta del activador sólido y la fracción Portland, lo que permite un procesado análogo al del cemento convencional sin necesidad de soluciones cáusticas, manteniendo al mismo tiempo mejoras medioambientales y de durabilidad respecto al PC [9].

Finalmente, los **cementos con bajo contenido en clínker (LC^3)** sustituyen parcialmente el clínker por una combinación de arcilla calcinada y caliza, en una composición típica de 50% de clínker, 30% de arcilla calcinada, 15% de caliza y 5% de yeso. La sinergia entre el metacaolín reactivo generado en la calcinación y el $Ca(OH)_2$

liberado durante la hidratación del clínker permite alcanzar reducciones de emisiones de CO_2 de hasta el 40% y prescindir de modificaciones en la infraestructura productiva existente. No obstante, en comparación con el PC, los sistemas LC^3 tienden a presentar una mayor porosidad, lo que puede traducirse en una reducción de sus propiedades mecánicas, aspecto que debe tenerse en cuenta al evaluar su viabilidad como sustrato en el presente trabajo [10].

Trabajos previos han demostrado que el empleo de escoria granulada de alto horno como precursor permite formular sistemas AAM e híbridos con mejoras tanto mecánicas como térmicas respecto al mortero de PC de referencia, tras exposición a ciclos térmicos en el rango de operación de las plantas CSP [14]. No obstante, dado que la disponibilidad futura de la escoria de alto horno es incierta, ya que la industria siderúrgica avanza hacia procesos con menor impacto medioambiental que reducirán progresivamente la generación de este subproducto, los sistemas LC^3 basados en arcillas calcinadas de alta disponibilidad emergen como una alternativa prometedora para garantizar la escalabilidad y sostenibilidad a largo plazo de esta línea de trabajo. Por todo ello, en el presente proyecto se emplean tres morteros alternativos, un AAM de escoria, un HM cemento-escoria y un LC^3.

Los tres sistemas presentan, sin embargo, una vulnerabilidad estructural frente a la propuesta planteada en este trabajo: su matriz cementante es permeable bajo exposición directa y prolongada a las sales fundidas almacenadas en el tanque. En el caso del PC y los sistemas alternativos basados en escoria, dicha permeabilidad persiste a pesar de su porosidad relativamente baja, en el caso del LC^3, esta vulnerabilidad se ve además acentuada por su mayor porosidad intrínseca. En ningún caso esta limitación puede resolverse únicamente mediante la mejora del ligante, ya que incluso las microestructuras más densificadas presentan una conectividad porosa suficiente para que los nitratos fundidos se infiltren desde el interior del tanque y ataquen progresivamente la matriz cementante. Esta vulnerabilidad constituye el punto de partida del siguiente apartado.

2.3 Recubrimientos vitrocerámicos

Los esmaltes vitrocerámicos son recubrimientos inorgánicos que, tras su aplicación sobre un sustrato y posterior sinterización, generan una capa vítrea o parcialmente cristalina adherida a la superficie que recubre [17]. En el contexto de este trabajo, su función principal es actuar como barrera entre el mortero y las sales fundidas, limitando la penetración del fluido en la red porosa del material cementante con el fin de protegerlo. Además, su composición debe ajustarse a las condiciones del mortero (adherencia, porosidad o desniveles) y para permitir mejorar propiedades como resistencia química, estabilidad térmica y transferencia de calor [18].

2.3.1 Naturaleza y formación

Estructuralmente, los esmaltes se basan en una red amorfa de sílice (SiO_2) en la que los tetraedros (SiO_4) se enlazan entre sí formando una estructura tridimensional desordenada a largo alcance. La incorporación de óxidos modificadores de red, tanto alcalinos (Na_2O, K_2O) como alcalinotérreos (CaO, MgO), rompe parte de los puentes Si–O–Si, reduciendo la viscosidad del fundido y permitiendo la consolidación a temperaturas más bajas. La relación entre formadores y modificadores de red determina directamente las propiedades del recubrimiento final: temperatura de reblandecimiento, coeficiente de expansión térmica, resistencia química y dureza superficial [17], [19].

El proceso de formación del esmalte vitrocristalino ocurre durante la sinterización. A medida que aumenta la temperatura y se alcanza el punto de reblandecimiento, la composición de esmalte reblandece y se comporta como un líquido viscoso. Impulsado por la tensión superficial, este líquido fluye y va rellenando los huecos entre las partículas eliminando la porosidad abierta, hasta crear una capa sólida, densa y continua [19]. Simultáneamente, en la zona de contacto entre el esmalte y el mortero, el calor provoca un intercambio de átomos entre ambos materiales. Esta difusión mutua crea una fuerte unión química, que es la responsable de que el recubrimiento quede firmemente adherido al mortero [17].

El resultado de este proceso es un material "vitrocerámico". Este término significa que, al enfriarse, el recubrimiento no es completamente de vidrio, sino que está formado por una mezcla de una fase vítrea sin estructura cristalina y pequeños cristales que se han formado y han crecido de manera controlada durante el calentamiento [17], [19].

Por último, para que el recubrimiento sea duradero, es indispensable que tanto el esmalte como el mortero se expandan y contraigan de manera similar con los cambios de temperatura. Si sus coeficientes de expansión térmica son muy diferentes, el recubrimiento sufrirá tensiones durante el enfriamiento que pueden hacer que se agriete o se desprenda del bloque de mortero [17], [18].

2.3.2 Componentes de esmaltes

Para el desarrollo de esmaltes cerámicos se requiere un material vítreo base (en este caso en base a sílice SiO_2) un componente que aporte plasticidad, un vehículo que permita su aplicación y aditivos reológicos y funcionales que favorezcan la correcta homogeneización y la adecuada adhesión al soporte sobre el que se aplican. Los componentes habituales en la formulación de esmaltes cerámicos son:

- **Frita:** Es la base de los esmaltes vitrocerámicos, es un tipo de vidrio homogéneo que se crea al fundir una mezcla de materias primas como óxidos, boratos, carbonatos, silicatos o aluminosilicatos a alta temperatura (entre 1350 °C y 1550 °C) en un horno de fusión. Después, se vierten sobre agua, planchas o rodillos metálicos para su enfriamiento, y esto produce un choque térmico que hace que el vidrio se fragmente. Este proceso se conoce como “fritado”. Esta característica fragmentaria es lo que permite la molienda del vidrio para obtener partículas finas y homogéneas. Indicar que la composición química de las fritas empleadas en este trabajo no ha sido incluida por confidencialidad de la empresa del sector cerámico tradicional que las ha cedido.

- **Caolín:** Es un tipo de arcilla blanca que contiene en su mayoría caolinita, un mineral de arcilla. El cual aporta plasticidad a la composición, modifica las características reológicas de la suspensión acuosa y durante la cocción, aporta alúmina y sílice adicionales, lo que contribuye a aumentar la estabilidad térmica y la resistencia mecánica de la capa sinterizada.

- **Carboximetilcelulosa (CMC):** Es un polímero orgánico, soluble en agua que actúa principalmente como aglutinante y modificador de viscosidad. Su presencia hace que la suspensión de esmalte tenga una consistencia adecuada para la aplicación y favorece que las partículas sólidas se adhieran correctamente al soporte de mortero durante el secado.

- **Tripolifosfato sódico (TPF):** Actúa como dispersante de partículas sólidas dentro del medio acuoso. Su función es cargar superficialmente las partículas de frita y caolín, reduciendo las fuerzas de atracción entre ellas y evitando la formación de aglomerados. Esto permite obtener suspensiones más estables y fluidas con una cantidad de agua relativamente baja.

- **Agua:** Es el medio de suspensión para la frita, el caolín, el CMC y el TPF. Su función es transformar la mezcla sólida en una barbotina que permita la aplicación uniforme sobre la pieza. Una vez aplicado el esmalte, el agua se evapora durante el secado y el calentamiento

2.3.3 Funcionalidades

La posibilidad de ajustar la composición de la red vítrea o incorporar aditivos específicos permite modular las propiedades del esmalte de forma independiente, adaptándolo a aplicaciones muy distintas.

Comportamiento hidrofóbico y barrera química. La red Si–O–Si sinterizada puede generar una capa densa, continua y con baja porosidad abierta, lo que dificulta la penetración de soluciones salinas, ácidas o básicas y mejora la resistencia química del sustrato. Esta propiedad permite sustituir materiales metálicos de alta aleación en zonas de contacto con fluidos agresivos, reduciendo costes y extendiendo la vida útil del componente [18].

Dureza y resistencia al desgaste. La incorporación de partículas refractarias como alúmina (Al_2O_3) y zircón ($ZrSiO_4$) dispersas en la matriz vítrea actúa como refuerzo mecánico del recubrimiento. Ambos compuestos presentan una elevada dureza intrínseca y, al quedar embebidos en la fase vítrea durante la sinterización, incrementan la resistencia superficial a la abrasión y al rayado, dificultando además la propagación de microfisuras bajo carga [18].

Conductividad térmica. La matriz vítrea presenta, en general, una conductividad térmica baja, por lo que el diseño del recubrimiento debe evitar que actúe como una barrera térmica en el caso de este trabajo. Esta propiedad puede incrementarse mediante la incorporación de aditivos conductores, como el negro de humo, cuyas partículas carbonosas favorecen la creación de caminos preferentes para el transporte de calor dentro de la matriz [17], [19].

Las tres funcionalidades convergen en el requisito de diseño que define el núcleo de este trabajo: un esmalte capaz de proteger la matriz cementante frente a las sales fundidas, resistir los ciclos térmicos de operación y no comprometer la transferencia de calor entre el HTF y el mortero.

Capítulo 3. Metodología

3.1 Fabricación de morteros

En este apartado se describe la preparación de los cuatro sistemas cementantes empleados en el trabajo. Como sistema de referencia se utilizó un mortero PC convencional. Las alternativas seleccionadas para llevar a cabo la comparación con dicho sistema fueron: un mortero activado alcalinamente compuesto por escoria de alto horno (SLAG), un mortero híbrido de escoria y PC (HSLAG) y un mortero de arcilla calcinada y caliza (LC^3).

En cuanto a los precursores sólidos empleados, el sistema PC se formuló con cemento Portland CEM I 42,5R suministrado por *Cementos Portland Valderrivas*. Para los sistemas SLAG y HSLAG se utilizó escoria de alto horno procedente de *ENSIDESA* (Avilés, España). El sistema LC^3 incorporó arcilla caolinítica suministrada por *EUROARCE*, previamente calcinada a 815 °C durante 1 h para inducir su deshidroxilación y aumentar así su reactividad puzolánica. En todos los casos se empleó arena normalizada como árido, en una relación precursor/árido de 1:3.

La composición específica de cada mortero fue la siguiente:

- **PC:** compuesto por cemento Portland CEM I 42,5R y árido en proporción 1:3. El agua fue el único líquido empleado para su hidratación.

- **SLAG:** formulado con escoria de alto horno y árido (relación 1:3). Como activador alcalino se empleó una disolución de silicato sódico comercial (waterglass) diluida con agua y NaOH hasta alcanzar una relación SiO_2/Na_2O de 0,8.

- **HSLAG:** sistema híbrido compuesto por un 77,5% en peso de escoria de alto horno y un 17,5% en peso de CEM I (PC), con una relación precursor/árido de 1:3. Como activador suave se añadió un 5% de Na_2SO_4 para acelerar el proceso de hidratación.

- **LC^3:** se compuso de un 55% de CEM I (PC), un 30% de arcilla caolinítica deshidroxilada y un 15% de carbonato cálcico ($CaCO_3$). Esta proporción es equivalente a la composición LC^3 estándar (50% clínker + 30% arcilla calcinada + 15% caliza + 5% yeso), dado que el CEM I empleado ya contiene un 5% de yeso en su composición. Se añadió además una pequeña cantidad de superplastificante, policarboxilato éter suministrado por *CHRYSO*. El proceso de amasado se realizó en dos etapas, añadiendo el 80% del agua junto con la mezcla sólida y la arena, e incorporando el 20% restante junto con el superplastificante durante una pausa del amasado.

Las cantidades específicas empleadas para la fabricación de cada sistema se recogen en la Tabla 1:

	PC	SLAG	HSLAG	LC³
CEM I (g)	450	-	78,75	247,5
Escoria (g)	-	450	348,75	-
Arcilla calcinada (g)	-	-	-	135
$CaCO_3$ (g)	-	-	-	67,5
Na_2SO_4 (g)	-	-	22,5	-
Arena (g)	1350	1350	1350	1350
Agua (g)	225	-	207	216
Disolución de Na_2SiO_3 (g)	-	247,5	-	-
Superplastificante (g)	-	-	-	4,05
Relación L/S	0,50	0,55	0,46	0,48

Tabla 1. Formulaciones de los morteros PC, SLAG, HSLAG y LC³

Las relaciones líquido/sólido (L/S) de cada sistema se ajustaron con el objetivo de obtener una trabajabilidad equivalente en todos ellos, de acuerdo con la norma UNE-EN 1015-6 , que establece que los morteros ensayados deben presentar una consistencia plástica correspondiente a un diámetro de escurrimiento en estado fresco de entre 140 y 200 mm [20].

El amasado se llevó a cabo en una mezcladora automática de laboratorio. En primer lugar, se pesaron por separado las materias primas de cada sistema. A continuación, los componentes sólidos, sin incluir inicialmente la arena, se homogeneizaron entre sí. Paralelamente, se preparó la fase líquida correspondiente: agua para los morteros PC, HSLAG y LC^3, y una disolución activadora formada por silicato sódico, NaOH y agua para el mortero SLAG. Durante el amasado, la arena se incorporó de manera gradual para favorecer una distribución uniforme del árido dentro de la pasta cementante.

Una vez finalizado el amasado, los morteros frescos se vertieron en moldes prismáticos de 4×4×16 cm y en un molde de 4,5 cm de diámetro y 30 cm de longitud. Para garantizar una distribución uniforme del mortero en el interior del molde, se empleó un compactador automático *Proeti* conforme a la norma UNE 196-3 [21]. Tras un periodo inicial de endurecimiento de 24 h, las probetas se desmoldaron y se introdujeron en una cámara climática a 22 °C y 99% de humedad relativa durante 27 días adicionales, hasta completar un total de 28 días de curado. Una vez concluido el periodo de curado, los cilindros fueron cortados en monedas de aproximadamente 1,5 cm de espesor con el fin de tener probetas suficientes para hacer pruebas con los esmaltes.

3.2 Formulación de esmaltes vitrocerámicos

Para la fabricación de esmaltes en este Trabajo de Fin de Grado (TFG) se ha seguido la metodología utilizada en la industria cerámica, utilizando las materias primas habituales en el sector cerámico: frita, caolín y aditivos reológicos como CMC y TPF, de acuerdo con la Tabla 2:

	Frita	Caolín	CMC	TPF	Agua
Peso (%)	95	5	0.2	0.3	-
Esmalte (%)	70		0.5		30

Tabla 2. Formulación de esmalte base

Un total de 300 g de materias primas (incluyendo agua como vehículo) se homogeneizan dentro de una jarra de molino rápido con 500 g de bolas de alúmina (Al2O3) en su interior, encargadas de homogeneizar la mezcla durante los 20 minutos que se encuentra en el molino rápido de laboratorio, a una velocidad de giro de 275 r.p.m. En la Figura 2 se muestra la jarra de molino y el molino rápido utilizado.

a)  b) 

Figura 2. Equipamiento para molturación de materias primas.
a) Jarra de molino con bolas de alúmina (Al_2O_3); b) Molino rápido de laboratorio

Se han utilizado para la fabricación de esmaltes dos fritas comerciales de distinta composición química, denominadas RR83 y RR88, con el objetivo de analizar la influencia de la base vítrea en las propiedades finales del recubrimiento. La selección de dos fritas de referencia diferente permite establecer una comparativa sistemática entre formulaciones y determinar cuál de ellas ofrece un mejor comportamiento como recubrimiento protector y conductor en contacto con sales fundidas. Indicar que no se incluye la composición química de dichas fritas por petición de la empresa del sector cerámico tradicional que las ha cedido para la ejecución de este trabajo.

Además de los componentes reológicos CMC y TPF, se han incorporado a determinadas formulaciones aditivos funcionales con el objetivo de modificar propiedades específicas del recubrimiento: la alúmina (Al_2O_3) y el zircón ($ZrSiO_4$) se emplean para incrementar la dureza superficial y la resistencia al desgaste, actuando como refuerzo de la matriz vítrea durante la sinterización. En el caso de alúmina, se han incluido 2 tamaños de partícula promedio diferentes, pues el comportamiento reforzante está directamente relacionado con el tamaño de partícula que presente en el esmalte final. El sulfato sódico (Na_2SO_4) actúa como fundente, reduciendo la temperatura de sinterización necesaria para que la frita fluya y forme una capa continua sobre el sustrato. El negro de humo (de base carbono, C) se incorpora con el propósito de mejorar la conductividad térmica del esmalte, favoreciendo una transferencia de calor más eficiente a través de la interfaz esmalte-mortero.

La formulación detallada de cada composición ensayada en este trabajo se recoge en la Tabla 3:

	Esm. 1	Esm. 2	Esm. 3	Esm. 4	Esm. 5	Esm. 6	Esm. 7	Esm. 8
Frita RR83 (%)	-	95	95	95	95	95	95	95
Frita RR88 (%)	95	-	-	-	-	-	-	-
Caolín (%)	5	5	5	5	5	5	5	5
TPF (%)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
CMC (%)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Sulfato Sódico (%)	-	-	5	5	5	5	5	5
Alúmina 6 µm (%)	-	-	-	5	-	-	-	5
Alúmina 0,16 µm (%)	-	-	-	-	5	-	-	-
Zircón (%)	-	-	-	-	-	5	-	-
Negro de humo (%)	-	-	-	-	-	-	2	2

Tabla 3. Formulaciones ensayadas

Indicar que, para la aplicación de negro de humo, como aditivo funcional para la mejora de conductividad térmica, fue necesario realizar una suspensión previa de sus partículas, con el fin de asegurar una correcta percolación de las mismas. Así se preparó previamente una dispersión acuosa mediante el uso de un equipo *DISSOLVER* de la marca *Lleal Process* (Figura 3). Este equipo se emplea para dispersar partículas sólidas en medios líquidos mediante un disco de agitación de alta velocidad, generando un cizallamiento intenso que favorece la rotura de aglomerados y la homogeneización de la suspensión.

Para la preparación de la dispersión se introdujeron en 72,5 mL de agua un total de 16,7 g de negro de humo (además de 4 gotas de Triton como agente tensioactivo para facilitar la humectación del negro de humo). La dispersión se realizó de manera paulatina bajo el eje del equipo DISSOLVER, bajo una agitación de 1000 r.p.m., y una vez incorporados todos los ingredientes, la mezcla se agitó a 1200 r.p.m. durante 5 minutos para favorecer la cizalla entre partículas y conseguir una suspensión homogénea.

Durante el proceso fue necesario mantener la formación de un vórtice en el interior del recipiente, ya que este facilita la incorporación del polvo al medio líquido y mejora la dispersión de las partículas. Una vez finalizado el proceso, se obtuvo una dispersión acuosa de negro de humo preparada para su posterior incorporación a la formulación correspondiente del recubrimiento.



Figura 3. Equipo DISSOLVER empleado para la dispersión del negro de humo

Durante el proceso de formulación es imprescindible controlar la fluidez de la suspensión, ya que esta debe ser adecuada para el método de deposición empleado. Dado que en este trabajo el esmalte se aplica mediante aerógrafo, que utiliza aire comprimido para proyectar el material sobre el sustrato, se requiere una viscosidad suficientemente baja que garantice una deposición uniforme y continua sobre la superficie del mortero, atendiendo también al comportamiento reológico del mismo para evitar la sedimentación de los componentes sólidos.

3.3 Aplicación de esmaltes

Tras la homogeneización del esmalte en la molienda, este se encuentra listo para el proceso de esmaltado. Dicho proceso se realizó mediante aerografía, usando un aerógrafo de la marca *Power* con referencia *F75* (Figura 4). El espesor aplicado en las muestras corresponde a 0,12 g/cm^2. Dicha cantidad se comprobó para cada muestra mediante diferencia de pesaje antes y después del esmaltado.



Figura 4. Proceso de esmaltado mediante aerografía

3.4 Sinterización del esmalte

En cuanto a la sinterización, se llevaron a cabo dos ciclos de sinterización distintos con el objetivo de optimizar la formación de la capa vítrea. Inicialmente, el ciclo térmico se diseñó en base a la temperatura de reblandecimiento identificada para las fritas empleadas mediante microscopía de calefacción. Este primer ciclo alcanzó una temperatura máxima de 490 °C, empleando una rampa de calentamiento de 1,2 ºC/min (duración del calentamiento 6:30 h) y se mantuvo esta temperatura durante 15 minutos, seguido de un enfriamiento libre en el interior del horno hasta temperatura ambiente.

Para mejorar la homogeneidad y desgasificación del esmalte, se decidió incrementar la temperatura de sinterización en un segundo ciclo, buscando el límite de tolerancia del mortero. La temperatura máxima no pudo fijarse únicamente en función del comportamiento vítreo del esmalte, sino que estuvo condicionada por la estabilidad térmica del sustrato. En concreto, la temperatura debía mantenerse estrictamente por debajo de los 573 °C, punto en el que el cuarzo presente en los áridos de la matriz del mortero experimenta una inversión polimórfica de su fase α a la fase β. Esta transformación conlleva un cambio volumétrico del ≈1%, el cual generaría tensiones internas severas capaces de agrietar y comprometer la integridad estructural de las probetas.

Por ello, la temperatura máxima del segundo ciclo se fijó cerca del valor máximo admisible por debajo de dicho umbral crítico, estableciéndose en 545 °C. El ciclo consistió en una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 545 °C a razón de 1,2 ºC/min (7:15 horas), manteniéndose durante 20 minutos para garantizar la fusión completa y homogénea del recubrimiento, y finalmente un enfriamiento libre en el interior del horno hasta alcanzar la temperatura ambiente. Ambos ciclos térmicos se representan en la Figura 5.

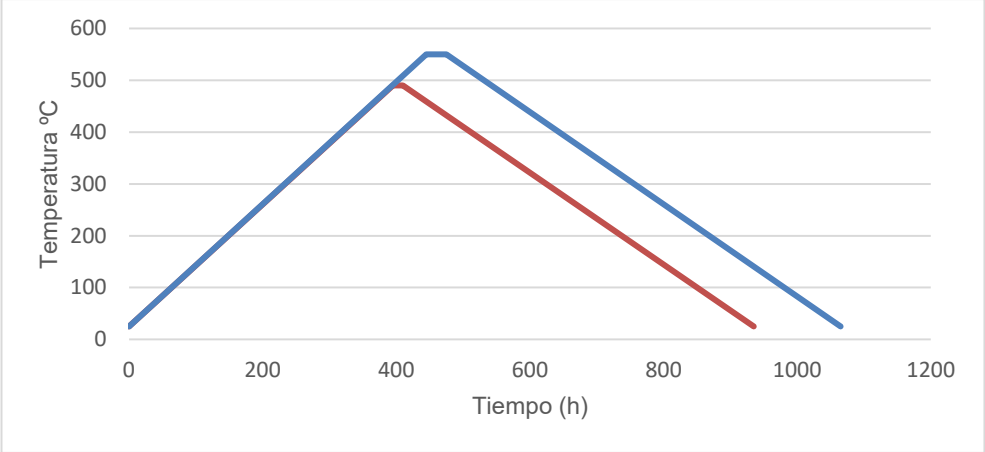


Figura 5. Ciclos térmicos de sinterización evaluados: ciclo inicial a 490 °C y ciclo optimizado a 545 °C

Previamente a la introducción de las probetas esmaltadas en el horno, estas se dispusieron sobre una bandeja cerámica refractaria capaz de soportar las temperaturas del ciclo de cocción y con el fin de evitar la adherencia de las muestras a la bandeja durante el tratamiento térmico, se extendió una fina capa de cuarzo en polvo sobre su superficie. El equipo empleado fue una mufla *Nabertherm L5/11*, equipada con un controlador *S27* que permite programar con precisión las rampas de calentamiento y enfriamiento, garantizando la reproducibilidad del ciclo térmico en todas las muestras. En la Figura 6 se muestra el equipo utilizado.



Figura 6. Horno de mufla Nabertherm L5/11 con controlador S27

3.5 Caracterización de morteros

Ensayo de resistencia a compresión

Dado que los esmaltes estudiados requieren un tratamiento térmico de sinterización tras su aplicación sobre los morteros y que su futura utilización en tanques TES para plantas CSP implicará la exposición a ciclos térmicos continuos, resulta necesario evaluar el efecto de la temperatura sobre las propiedades mecánicas de los materiales de soporte. La exposición térmica puede modificar el comportamiento de los morteros debido a transformaciones físico-químicas de la matriz cementante y a posibles incompatibilidades térmicas con el revestimiento, capaces de generar defectos como fisuración, desprendimientos o tensiones internas.

Con este propósito, se determinó la resistencia a compresión de muestras de los morteros PC, SLAG, HSLAG y LC^3 empleando dos tipos de probetas. Por un lado, se ensayaron muestras cilíndricas esmaltadas en forma de moneda (4,5 cm de diámetro y 1,5 cm de espesor) para analizar el efecto de los tratamientos térmicos requeridos para la sinterización de los esmaltes. Por otro, se fabricaron probetas prismáticas de 4×4×16 cm, conforme a la norma UNE-EN 196-1 [22], y sin revestimiento, con el fin de evaluar la degradación de la matriz cementante en ausencia de la influencia del esmalte.

Estas probetas prismáticas fueron sometidas a tratamientos isotermos de 24 h a 100, 200, 300, 400 y 500 °C, garantizando una distribución homogénea de la temperatura en todo el volumen del material. Este procedimiento permitió determinar la resistencia residual de los morteros tras la exposición térmica y analizar la evolución de su degradación con el incremento de temperatura.

El ensayo se realizó mediante un equipo universal *Microtest* equipado con una célula de carga de 200 kN, registrando la carga máxima necesaria para producir la rotura de la muestra. La resistencia a compresión se calculó mediante la expresión de la Ecuación 2:

$$R = \frac{F_{max}}{A} \qquad \text{Ec. (2)}$$

donde R es la resistencia a compresión, expresada en MPa, F_{max} es la carga máxima soportada por la probeta, expresada en N, y A es el área resistente de la sección comprimida, expresada en mm².

3.6 Caracterización de esmaltes

3.6.1 Reología

La reología es la disciplina que estudia el comportamiento de los materiales frente a la deformación y el flujo cuando se les aplica un esfuerzo. En el contexto de la fabricación de esmaltes vitrocerámicos, la caracterización reológica de la barbotina resulta esencial para predecir y controlar su comportamiento durante la aplicación. Una suspensión con viscosidad inadecuada puede dar lugar a recubrimientos irregulares, con defectos de espesor o una adhesión insuficiente al mortero.

Con este objetivo, las medidas se realizaron mediante un viscosímetro rotacional *HAAKE RV 20 Rotovisco*, controlado por una unidad *HAAKE RC 20 Rheocontroller*, equipado con un sistema de cilindros concéntricos que permite someter

la muestra a diferentes condiciones de cizalla de forma controlada. La barbotina se introdujo en el sistema de medida, donde se aplicó un gradiente de velocidad creciente y decreciente, registrándose la respuesta del material en términos de viscosidad aparente (η) y esfuerzo cortante (τ) en función de la velocidad de cizalla (γ̇). El equipo utilizado se muestra en la Figura 7.

a) b)

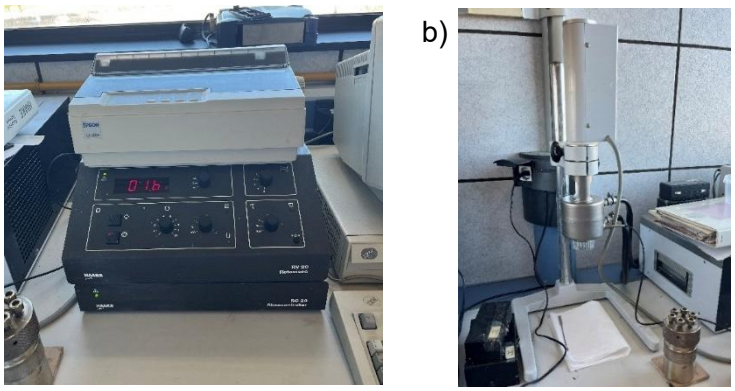


Figura 7. Equipo de caracterización reológica utilizado.
a) unidad de control HAAKE RV 20 Rotovisco con controlador RC 20 Rheocontroller;
b) Reómetro con cabezal de medida para sistema de cilindros concéntricos

3.6.2 Microscopía de calefacción

La microscopía de calefacción, también denominada microscopía de alta temperatura o dilatometría óptica es una técnica que permite seguir la evolución morfológica de una muestra sólida en función de la temperatura. Mediante una cámara acoplada a un horno tubular y un programa de análisis de imagen, se registra en tiempo real la variación del área, la altura, la anchura y los ángulos de contacto de la muestra con el sustrato a medida que aumenta la temperatura. A partir de estos parámetros se determinan las temperaturas características del material: temperatura de deformación, de formación de esfera, de semiesfera y de fluencia, de acuerdo con las normas correspondientes. Adicionalmente, la técnica permite identificar el inicio del proceso de sinterización y seguir su evolución, lo que resulta especialmente útil para ajustar los ciclos térmicos de cocción de los esmaltes.

Para el ensayo, las muestras se prepararon como cilindros de polvo prensado y los ensayos se llevaron a cabo en atmósfera de aire con un horno *Hesse Instruments* modelo *HR18*, equipado con elementos calefactores de rodio y sistema óptico *Leica-Microsystems*. Los resultados obtenidos permitieron determinar el rango de temperaturas de sinterización adecuado para cada formulación de esmalte y verificar su compatibilidad térmica con el sustrato de mortero.

3.6.3 Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (TG)

El análisis térmico diferencial y el análisis termogravimétrico son dos técnicas térmicas complementarias que permiten caracterizar el comportamiento de un material frente a tratamientos térmicos controlados. El ATD registra las diferencias de temperatura que se producen entre la muestra y una referencia térmicamente inerte cuando ambas se someten a un mismo ciclo de calentamiento o enfriamiento a velocidad constante y en

atmósfera controlada; los picos exotérmicos o endotérmicos resultantes revelan transformaciones de fase, reacciones químicas o cambios estructurales del material. El TG, por su parte, cuantifica las variaciones de masa que experimenta la muestra a lo largo del mismo ciclo térmico, aportando información sobre su estabilidad térmica y composición a través de fenómenos como la descomposición, sublimación, reducción, adsorción o vaporización de sus componentes.

En este trabajo, ambas curvas se obtuvieron de forma simultánea mediante un equipo *Netzsch* modelo *STA-409*, equipado con un controlador de temperatura *TASC 414/2 Netzsch*. Las muestras, con una masa comprendida entre 5 y 10 mg de esmalte en polvo, se depositaron en crisoles de platino. Los ensayos se realizaron en un intervalo de temperatura de 30 a 1250 °C, con un flujo de aire de 0,04 l/min y una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

3.7 Caracterización de probetas de mortero con esmalte aplicado

3.7.1 Embutido y pulido

El embutido es una técnica de preparación microestructural que consiste en incluir la muestra en una matriz de resina para facilitar su manipulación y obtener secciones transversales planas y estables, aptas para su observación microscópica. En este trabajo, el proceso se realizó en frío utilizando resina epoxi, compuesta por resina y endurecedor, en una proporción de 16 mL y 2 mL por molde. Cada probeta se introdujo en un molde cilíndrico desmontable de 5 cm de diámetro y la mezcla de resina se incorporó con ayuda de una jeringa, minimizando la inclusión de aire. (Figura 8)

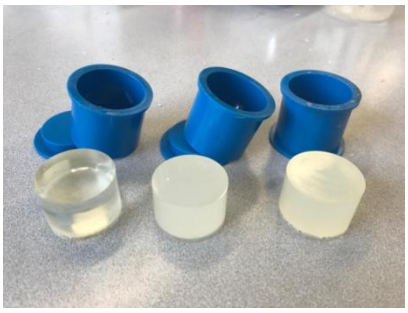


Figura 8. Moldes cilíndricos desmontables y probetas embutidas en resina epoxi

Los moldes se colocaron bajo una campana de vacío conectada a una bomba para eliminar las burbujas atrapadas durante el vertido (Figura 9). Tras el proceso de desgasificación, las muestras se dejaron en reposo hasta el curado completo de la resina, obteniéndose tras el desmoldeo probetas cilíndricas con la muestra completamente embebida. El objetivo de estas secciones es permitir el análisis detallado de la microestructura y de la interfaz esmalte-mortero mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y perfilometría óptica (Zeta).

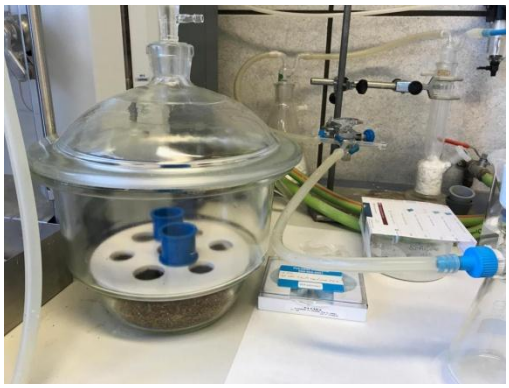


Figura 9. Campana de vacío

Una vez embutidas, las muestras se sometieron a un proceso de lijado y pulido con una pulidora automática *Metaserv*, fijando las probetas en un portamuestras que permite su tratamiento simultáneo bajo condiciones controladas: carga de 20 lbf y velocidad de rotación de 120 rpm. Se siguió una secuencia de paños abrasivos de granulometría decreciente, recogida en la Tabla 4, con el fin de eliminar progresivamente las irregularidades superficiales generadas durante el corte y el embutido. Consiguiendo un acabado tipo espejo, en el que se distinguen con claridad las distintas fases del sistema esmalte-mortero.

Etapa	Paño abrasivo	Tamaño de partícula (µm)	Tiempo (min)
1	P80	201	5
2	P600	25,8	5
3	P800	21,8	5
4	P1200	15,3	5
5	P2500	8,4	10
6	P4000	5	20
7	Suspensión de diamante	3	20

Tabla 4. Secuencia de abrasivos utilizada en la preparación de secciones transversales

3.7.2 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se empleó para identificar las fases cristalinas presentes en los morteros y esmaltes analizados. Esta técnica permite obtener un difractograma característico de cada muestra, en el que la posición e intensidad de los picos de difracción se relacionan con la estructura cristalina del material. La identificación de fases se realizó comparando los difractogramas obtenidos experimentalmente con patrones cristalográficos de referencia.

Los ensayos se realizaron con un difractómetro *X'Pert PRO* (*PANalytical*) en geometría θ/2θ, con monocromador primario para la longitud de onda Kα1, cambiador automático

de 15 posiciones y detector ultrarrápido *X'Celerator* con monocromador secundario, operando a 40 kV y 40 mA. Las muestras se molturaron previamente en mortero de ágata y se depositaron sobre una placa de acero.

Los difractogramas se adquirieron con un paso angular de 0,02° y un tiempo de acumulación de 4 segundos por paso, barriendo un rango de 2θ entre 10° y 100° o entre 20° y 70°, en función de las necesidades de cada muestra. El tratamiento de los datos se llevó a cabo con el software Diffract/AT, y la identificación de fases se realizó contrastando los difractogramas obtenidos con los patrones de la base de datos JCPDS mediante el programa EVA.

3.7.3 Microscopía óptica

La microscopía óptica de luz reflejada es una técnica de caracterización que permite obtener imágenes de la microestructura superficial de un material mediante la iluminación y recogida de la luz reflejada en la propia superficie de la muestra, sin necesidad de que esta sea transparente.

Esta técnica se empleó para realizar una primera inspección visual de la interfaz esmalte-mortero en las secciones transversales obtenidas tras el proceso de embutido y pulido, permitiendo evaluar la homogeneidad del recubrimiento, estimar el espesor de la capa de esmalte y detectar posibles defectos como grietas, poros o zonas de delaminación antes de proceder al análisis más detallado mediante microscopía electrónica de barrido.

Las observaciones se realizaron con un microscopio óptico de luz polarizada *Zeiss Axiophot* (Figura 10), equipado con una cámara digital *AxioCam MRc5* para la captura y registro de las imágenes.

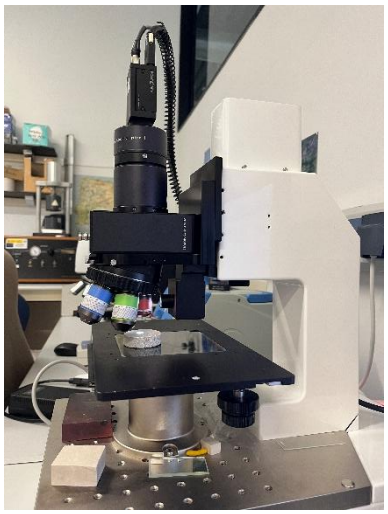


Figura 10. Microscopio óptico de luz reflejada

3.7.4 Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM)

La microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM, del inglés *Field Emission Scanning Electron Microscopy*) es una técnica de caracterización microestructural que utiliza un haz de electrones en lugar de luz visible, lo que permite obtener imágenes con una resolución muy superior a la de la microscopía óptica convencional. El equipo consta de un filamento emisor del haz electrónico, un sistema acelerador que lleva los electrones a energías del orden de 20-40 kV, y un conjunto de lentes electrónicas que condensan y dirigen el haz. La última lente del sistema deflecta el haz para que barra la superficie de la muestra. Cuando los electrones inciden sobre ella, parte se reflejan y parte ionizan los átomos del material generando electrones secundarios y emisión de rayos X. Tanto los electrones secundarios como los retrodispersados son recogidos por detectores independientes según su energía, proporcionando información morfológica y composicional de la muestra. Adicionalmente, el análisis por dispersión de energías de rayos X (EDX) permite obtener información sobre la composición elemental de la muestra con una precisión aproximada del 1% en composición atómica.

Las observaciones se realizaron con un microscopio *Hitachi S4700* (Figura 11), con una resolución de 1,5 nm a 15 kV y voltaje de trabajo de 20 kV. Esta técnica se aplicó tanto a la superficie del esmalte como a las secciones transversales de las probetas embutidas y pulidas, permitiendo analizar en detalle la microestructura de la interfaz esmalte-mortero antes y después de los ensayos de corrosión con sales fundidas.

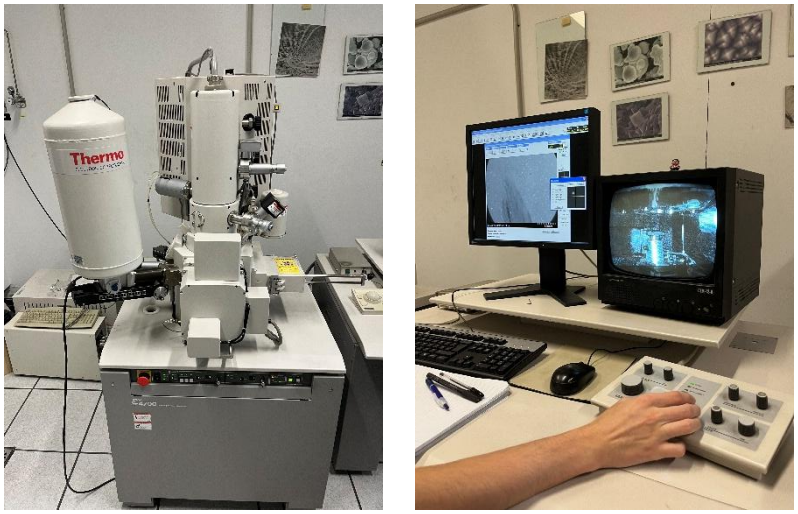


Figura 11. Microscopio electrónico de barrido y su estación de trabajo

Previamente a su observación, todas las muestras se recubrieron con una capa conductora de oro de espesor inferior o igual a 100 Å mediante un equipo de deposición por *sputtering* a vacío *EMSCOPE* (Figura 12).



Figura 12. Equipo de deposición por sputtering a vacío

3.7.5 Conductividad térmica

La conductividad térmica es una propiedad termofísica de los materiales que cuantifica su capacidad para transportar calor a través de su masa cuando existe un gradiente de temperatura. En el contexto de los sistemas TES, este parámetro es especialmente relevante, ya que determina la velocidad a la que el material de almacenamiento absorbe y cede energía al fluido caloportador. Un valor elevado de conductividad térmica favorece ciclos de carga y descarga más rápidos y eficientes.

Las medidas se realizaron con un equipo *TA Instruments DTC-25* (Figura 13), que opera mediante el método de la placa caliente dividida. En este método, la muestra se coloca entre dos superficies a diferente temperatura y se mide el flujo de calor que la atraviesa, permitiendo calcular la conductividad térmica a partir del gradiente térmico aplicado y las dimensiones de la probeta. Las muestras empleadas consistieron en discos de mortero de aproximadamente 15 mm de espesor, preparados a partir de los cuatro tipos de mortero estudiados: PC, SLAG, HSLAG y LC^3.

El ensayo se realizó en dos fases: primero sobre las probetas sin esmaltar, para caracterizar la conductividad térmica base de cada mortero, y posteriormente sobre las mismas probetas tras la aplicación y sinterización del esmalte vitrocerámico, con el fin de evaluar el efecto del recubrimiento sobre esta propiedad.



Figura 13. Equipo de medida de conductividad térmica DTC-25

Los valores registrados por el equipo se introdujeron en el software *QuickLine 10*, que procesó los datos y proporcionó los valores finales de conductividad y resistencia térmicas de cada muestra. Además, como se muestra en la Figura 14, el programa representa gráficamente la resistencia térmica (m²K/W) en función del cociente dTs/dTr, es decir, la relación entre la variación de temperatura registrada en la muestra (dTs) y la correspondiente en la referencia de conductividad conocida (dTr). A partir de los puntos experimentales se ajusta una recta de regresión, y el valor de resistencia térmica de la muestra se obtiene por extrapolación de dicha recta, indicado mediante las líneas discontinuas en la gráfica.

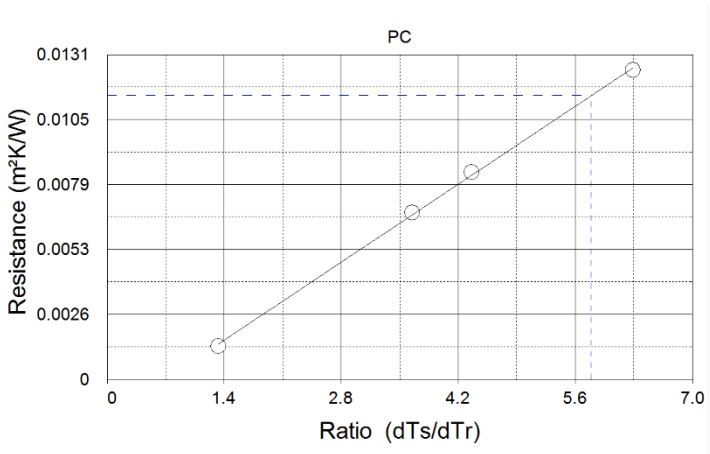


Figura 14. Curva de calibración obtenida mediante Quickline 10 para determinar la resistencia térmica de un soporte de mortero PC

3.7.6 Desgaste superficial

La resistencia superficial de los recubrimientos vitrocerámicos se evaluó mediante ensayos de rayado llevados a cabo con un abrasímetro lineal *Taber modelo 5750* (*Figura 15*). Este equipo permite realizar ensayos de rayado con distintos indentadores bajo carga controlada, desplazándose de forma lineal y repetida sobre la superficie de la muestra fijada sobre la plataforma mediante mordazas.

Como indentador se empleó una punta de diamante, cuya geometría concentra la carga en una superficie mínima, permitiendo generar rayaduras de profundidad controlada y reproducible que representan condiciones de abrasión severas sobre la superficie esmaltada. El ensayo se realizó a una velocidad de 25 ciclos por minuto, ejecutando un total de dos pasadas sobre cada muestra.

Concluidos los ensayos de rayado, las muestras se analizaron mediante microscopía óptica con perfilometría 3D, lo que permitió cuantificar la profundidad media de cada huella de rayado. A partir de estos perfiles se evaluó y comparó la resistencia al rayado entre las distintas formulaciones de esmalte ensayadas.

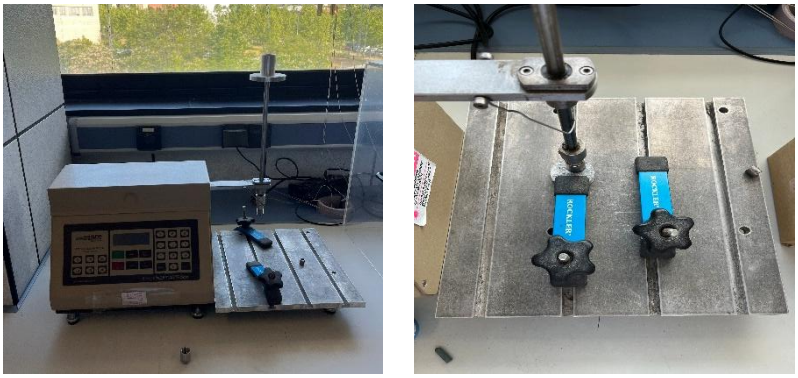


Figura 15. Abrasímetro lineal Taber modelo 5750

3.7.7 Resistencia a corrosión frente a sales fundidas

El ensayo de penetración tiene como objetivo evaluar la resistencia y el grado de protección del recubrimiento vitrocerámico frente al ataque químico de la mezcla eutéctica de sales solares (60% $NaNO_3$ + 40% KNO_3), simulando las condiciones de operación de un sistema TES. Dado que las probetas de mortero fueron esmaltadas únicamente en una de sus caras, el ensayo de inmersión directa quedó descartado, ya que las sales podrían penetrar por los laterales de la muestra comprometiendo la validez de los resultados. En su lugar, se diseñó un montaje experimental de penetración localizada.

Para la preparación de las muestras, se partió de probetas cilíndricas de 4,5 cm de diámetro y 1,5 cm de espesor, obtenidas mediante el corte transversal de los cilindros de mortero curados, sobre cuya cara esmaltada se llevó a cabo el ensayo de penetración, sobre esa superficie se dispusieron secciones de tubo de acero inoxidable de 40 mm de altura, que actuaron como pocillos para contener la mezcla eutéctica de sales en su interior. Para garantizar la estanqueidad del sistema y evitar fugas durante la fase líquida, la unión entre el perfil metálico y el recubrimiento vitrocerámico se selló perimetralmente mediante una silicona de alta temperatura (Figura 16), resistente hasta 300 °C, aplicada con un tiempo de curado previo de 24 horas antes del inicio del ensayo.



Figura 16. Muestras de mortero esmaltadas, con perfil de acero inoxidable y sellado de cemento preparada para el ensayo de penetración de sales fundidas

Una vez ajustado el sistema con las sales en su interior, las muestras se sometieron a un ciclo térmico escalonado en horno, diseñado para favorecer un calentamiento progresivo y evitar la volatilización de las sales (Figura 17). El proceso se inició desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 275 °C mediante una rampa de calentamiento de 3 °C/min, esta temperatura se mantuvo durante 20 minutos para estabilizar térmicamente el sistema y provocar la fusión de la mezcla salina, cuyo punto eutéctico ronda los 290 °C. A continuación, se realizaron incrementos sucesivos de 10 °C (pasando por 285, 295, 305, 315 y 325 °C), manteniendo la velocidad de 3 °C/min y con mesetas de 10 minutos en cada escalón.

Finalmente, la temperatura se elevó hasta 335 °C y se mantuvo durante 30 minutos, con el objetivo de garantizar que las sales permanecieran fundidas y en contacto directo con la superficie esmaltada durante un tiempo prolongado y suficiente para evaluar su penetración. Concluido este periodo, el horno se apagó y las probetas se dejaron enfriar en su interior hasta alcanzar la temperatura ambiente.

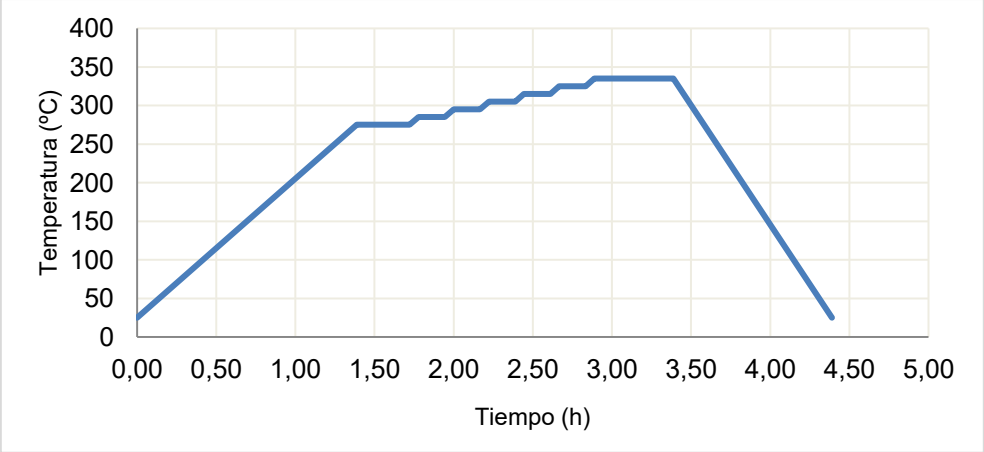


Figura 17. Ciclo térmico empleado en el ensayo de penetración de sales fundidas.

Capítulo 4. Resultados

4.1 Evaluación de tratamiento térmico en morteros

Como se describió en el Capítulo 3 de Metodología, Sección 3.5.1 Ensayos de resistencia a la compresión, con el fin de evaluar el efecto de la temperatura sobre la degradación de los materiales cementantes, se determinó la resistencia a compresión de los morteros PC, SLAG, HSLAG y LC^3 tras una exposición de 24 horas a 100, 200, 300, 400 y 500 °C. La Tabla 5 presenta los valores medios obtenidos y sus correspondientes desviaciones estándar.

Tratamiento	PC		SLAG		HSLAG		LC^3	
	R (MPa)	Desv	R (MPa)	Desv	R (MPa)	Desv	R (MPa)	Desv
T amb	42,1	5,0	65,1	6,8	35,4	5,0	31,1	5,8
100 °C	46,4	6,9	76,5	6,5	37,5	4,2	29,4	2,4
200 °C	48,2	4,9	80,1	7,8	40,8	6,7	34,7	0,4
300 °C	41,1	5,1	66,9	5,5	35,6	6,1	35,3	3,1
400 °C	26,0	6,8	67,5	6,8	29,7	4,4	33,4	1,4
500 °C	18,6	5,6	54,9	7,5	33,4	4,5	30,4	1,9

Tabla 5. Resistencia a compresión de los morteros tras exposición térmica.

En el caso del PC, se observa un incremento inicial de la resistencia desde 42,1 MPa a temperatura ambiente hasta 48,2 MPa a 200 °C. Este aumento se asocia a un efecto de curado térmico, en el que la temperatura favorece la continuación de reacciones de hidratación o la formación de nuevos productos de reacción. Sin embargo, a partir de 300 °C comienza una pérdida progresiva de resistencia, que se acentúa notablemente a 400 °C y 500 °C. A esta última temperatura, el PC alcanza únicamente 18,6 MPa, lo que supone una reducción del ~56 % respecto al valor inicial. Esta caída refleja la menor estabilidad térmica del PC y se relaciona con la deshidratación progresiva del gel C-S-H y la descomposición de la portlandita, procesos que favorecen la aparición de microfisuras y la pérdida de cohesión de la matriz cementante [23], [24].

El sistema SLAG presenta el mejor comportamiento mecánico en todo el intervalo de temperaturas. Parte de una resistencia inicial de 65,1 MPa y alcanza su máximo a 200 °C, con 80,1 MPa. Aunque a temperaturas superiores se produce una disminución progresiva, el material mantiene valores elevados incluso a 500 °C, donde conserva 54,9 MPa, ~84 % de su resistencia inicial. Este comportamiento indica una elevada estabilidad térmica de la matriz activada alcalinamente, atribuida a la formación de geles C-A-S-H densos y resistentes y a la ausencia de portlandita en su microestructura. Por ello, el SLAG resulta el sistema más estable frente a temperaturas elevadas [23], [24].

El mortero HSLAG muestra una resistencia inicial de 35,4 MPa, inferior a la del PC y del SLAG, pero presenta una evolución relativamente estable con la temperatura. La resistencia aumenta hasta 40,8 MPa a 200 °C, temperatura a partir de la cual las propiedades mecánicas disminuyen hasta 33,4 MPa a 500 °C. Este comportamiento intermedio se relaciona con su naturaleza híbrida, en la que coexisten productos de hidratación del PC y productos derivados de la activación de la escoria. Aunque la

fracción del PC puede degradarse por deshidratación del C-S-H y descomposición de la portlandita, la presencia de casi un 80% en peso de escoria permite mantener una resistencia residual superior a la del PC a altas temperaturas [23], [24].

Por su parte, el LC^3 presenta la resistencia inicial más baja de las composiciones estudiadas, con 31,1 MPa. No obstante, su evolución térmica es muy estable y se mantiene en valores próximos a la inicial a 400 °C y 500 °C. A la temperatura máxima ensayada conserva 30,4 MPa, lo que indica una pérdida muy reducida de resistencia. Aunque sus valores absolutos son inferiores a los del SLAG, el LC^3 muestra una buena estabilidad mecánica residual tras la exposición térmica. Este comportamiento se relaciona con la presencia de arcilla calcinada, que favorece reacciones puzolánicas y contribuye a la formación de una matriz más estable frente a la temperatura. Además, la combinación de arcilla calcinada y caliza puede ayudar a mantener la cohesión del sistema y limitar la degradación mecánica asociada al incremento térmico [24].

En conjunto, estos resultados indican que los morteros alternativos presentan una mayor estabilidad mecánica que el PC tras la exposición a altas temperaturas. No obstante, todos los sistemas mantuvieron una integridad mecánica a lo largo de los tratamientos térmicos, sin evidenciar fallos estructurales graves incluso tras la exposición a 500 ºC. Así, se consideraron muestras adecuadas para ser recubiertas con esmaltes vitrocerámicos con capacidad de sinterización por debajo de los 573 ºC (transformación polimórfica de cuarzo $\alpha \rightarrow \beta$).

4.2 Diseño y formulación de esmaltes

4.2.1 Comportamiento térmico de esmaltes a partir de fritas

Los esmaltes cerámicos requieren de ciclos de sinterización para conformarlos y alcanzar una estructura cerrada que sirva de protección de las superficies sobre las que se aplica, de manera que se alcance un recubrimiento vítreo o vitrocerámico continuo. Para ello se requiere del estudio térmico para conocer el comportamiento de las formulaciones de esmalte con la temperatura y ajustar el ciclo térmico de sinterización. Además, se han de tener en cuenta las características del soporte sobre el que se aplican con el fin de no acarrear defectos en los mismos. Así, en el caso de morteros con los que se trabaja en este proyecto, el ciclo térmico y la temperatura máxima de sinterización queda limitada por el cambio de dimensión que el cuarzo presenta a 575ºC, de manera que, en el caso de superar tal temperatura, la muestra de mortero expandiría dando lugar a defectos tipo agrietamiento o rotura irreversible.

4.2.1.1 Microscopía de calefacción:

Se ha realizado el estudio térmico de los 2 esmaltes a partir de las 2 fritas de composición distinta seleccionadas RR83 y RR88, mediante microscopia de calefacción, mostrados en la Figura 18 y Figura 21 respectivamente.

El esmalte generado con la frita RR83 presenta una expansión a partir de ~175ºC y comienza a contraer a partir de ~410ºC. Durante el proceso de contracción la muestra sufre otro estadio de expansión a partir de ~525 ºC debido a una desgasificación, como se demuestra en la Figura 19a. Así, parece óptimo que la temperatura máxima de sinterización de este esmalte sea ~620ºC (Figura 19b), temperatura a la cual la contracción ha sido completa y el proceso de desgasificación observado ha llegado a su fin. Sin embargo, inicialmente la temperatura máxima que soportarían las muestras

de los diferentes morteros es de 573ºC, con el fin de no promover el cambio dimensional del cuarzo. Así, inicialmente se seleccionó la temperatura máxima para el ciclo de sinterización de 490 °C, pero los resultados no fueron satisfactorios al no alcanzarse el punto de reblandecimiento vítreo del sistema, por lo que la muestra no presenta un aspecto vítreo (Figura 20a). Por ello, la temperatura máxima del ciclo térmico se incrementó a 560 °C, con la que se obtuvieron resultados de sinterización adecuados (Figura 20b), aunque el hecho de no alcanzar la zona de máxima fluidez situada en torno a los 620 ºC condicionó la calidad del acabado superficial del recubrimiento.

Así, la muestra con frita RR83 sinterizada a 560 °C, ofrece resultados visiblemente superiores a la sinterizada a 490 ºC, de forma que a mayor temperatura el esmalte cubre la superficie del mortero de forma continua y no se producen desprendimientos. Sin embargo, se observa una textura superficial irregular con evidentes signos de desgasificación, manifestados en forma de una superficie rugosa y porosa que indica que los gases generados durante la cocción no han logrado escapar completamente antes de que el esmalte comenzara a consolidarse. Esto es consecuencia directa de operar en la primera rampa de descenso de área, donde el esmalte no ha alcanzado todavía su zona de máxima fluidez.

Según esto, la temperatura más adecuada de las ensayadas que permite un mejor recubrimiento de los soportes de mortero seleccionados fue 560 ºC.

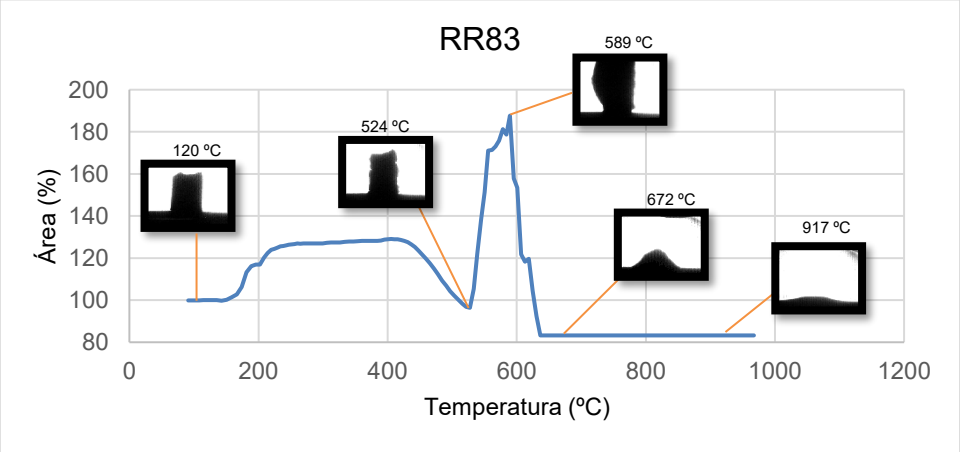


Figura 18. Gráfica de microscopía de calefacción para el esmalte con frita RR83

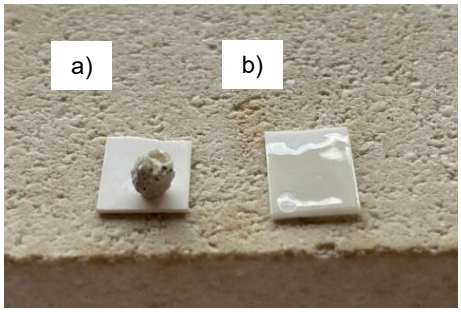


Figura 19. Esmalte formulado a partir de la frita RR83 tras procesos térmicos a diferentes temperaturas máximas: a) 580 ºC; b) 620 ºC

La curva de la Figura 18 muestra un incremento gradual del área desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 400 °C, atribuible a la expansión térmica del material (habitualmente debido al quemado de material orgánico y/o eliminación de agua), seguido de una zona de estabilidad hasta los 490 °C, punto en el que se inicia el reblandecimiento de la frita. A partir de ahí se distinguen dos rampas de descenso del área: una primera antes de los 573 °C y una segunda que conduce al mínimo absoluto por encima de esa temperatura. Dado que superar los 573 °C comprometería la integridad del sustrato por la inversión polimórfica del cuarzo, el ciclo de sinterización se limitó a la primera rampa de descenso. Inicialmente se seleccionó una temperatura de 490 °C, pero los resultados no fueron satisfactorios al no alcanzarse una fusión homogénea. Aprovechando el margen disponible, la temperatura se incrementó a 560 °C, con la que se obtuvieron resultados de sinterización adecuados (Figura 20), aunque el hecho de no alcanzar la zona de máxima fluidez situada en torno a los 650 ºC condicionó en gran medida la calidad del acabado superficial del recubrimiento.

a) b)

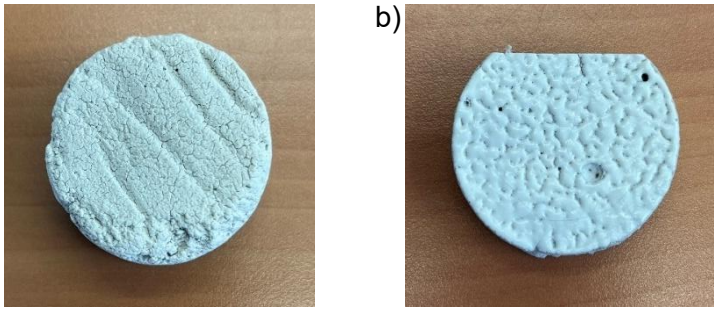


Figura 20. Muestras esmaltadas con RR83 bajo diferentes ciclos térmicos. a) Muestra llevada a 490 ºC; b) Muestra llevada a 560 ºC

En lo que respecta al esmalte desarrollado a partir de la frita RR88, el comportamiento térmico es distinto al esmalte previamente estudiado (Figura 21). Y es que no incluye una expansión inicial, sino que presenta un inicio de contracción a ~455 ºC acompañado con un proceso de desgasificación a partir de ~580ºC. En este caso, ambos procesos se encuentran finalizados a temperaturas >700ºC, pero estas temperaturas no son factibles para los soportes de morteros por la presencia de cuarzo. Por esta razón, la temperatura de sinterización se fijó en 550 °C, correspondiente a la primera rampa de contracción sin alcanzar el proceso de desgasificación. Sin embargo, al igual que con la frita RR83, operar en esta zona de reblandecimiento parcial, y no en la de máxima fluidez, limita la capacidad del esmalte para generar una capa continua y densa.

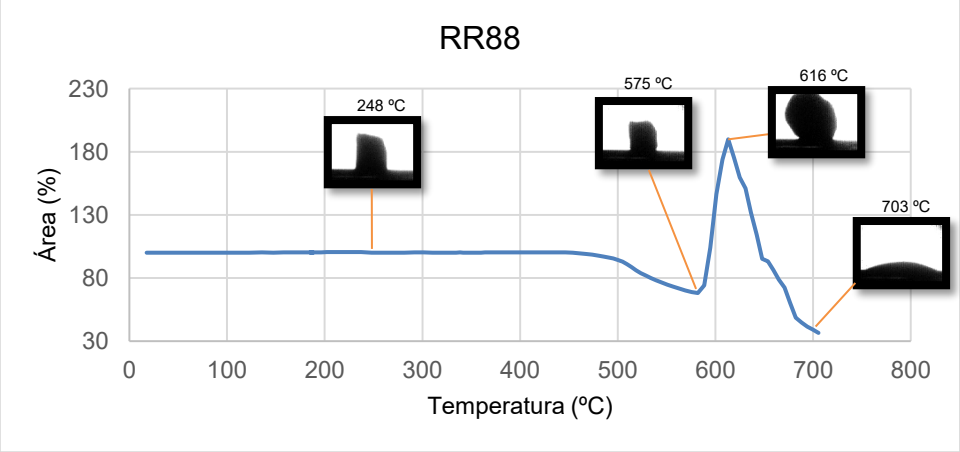


Figura 21. Gráfica de microscopía de calefacción para el esmalte con frita RR88

La muestra de esmalte con frita RR88 sinterizada a 550 °C, presentó un desprendimiento generalizado del esmalte sobre la superficie del mortero, tal y como se demuestra en la Figura 22. Este comportamiento confirma que la temperatura empleada es insuficiente para que la frita alcance el grado de fluidez necesario para fundirse y adherirse al sustrato cementante. Dado que la temperatura requerida para su fusión completa supera los 650 °C, límite incompatible con la integridad del mortero, la frita RR88 queda descartada para su uso en esta investigación.



Figura 22. Muestra con frita RR88 a 550 ºC sobre PC

4.2.2 Comportamiento térmico de esmaltes a partir de fritas y sulfato sódico

Dado que parece necesario reducir la temperatura de sinterización de los esmaltes con el fin de alcanzar un recubrimiento continuo, se optó por incorporar un agente “fundente de esmaltes” (componentes que disminuyen la temperatura de transición vítrea en esmaltes por presentar elementos modificadores de red vítrea como alcalinos y alcalinotérreos), sulfato sódico (Na_2SO_4). Los iones Na^+ que aporta este compuesto actúan como modificadores de la red vítrea: al introducirse en la estructura amorfa del vidrio, rompen parte de los puentes Si–O–Si y sustituyen los enlaces covalentes por enlaces iónicos más débiles, reduciendo la viscosidad del fundido y la temperatura de transición vítrea. En la Figura 23 se incluye la gráfica de microscopia de calefacción del esmalte con frita RR83 al que se le ha incluido un 5% en peso de sulfato sódico. En este caso, el inicio del proceso de contracción se mantiene a ~420 ºC pero la desgasificación se inicia a ~500 ºC (frente a los ~525 ºC del mismo esmalte sin sulfato sódico, Figura 18)

y la finalización de la contracción y desgasificación ocurre a 605 ºC (frente a los 620 ºC del esmalte sin sulfato sódico).

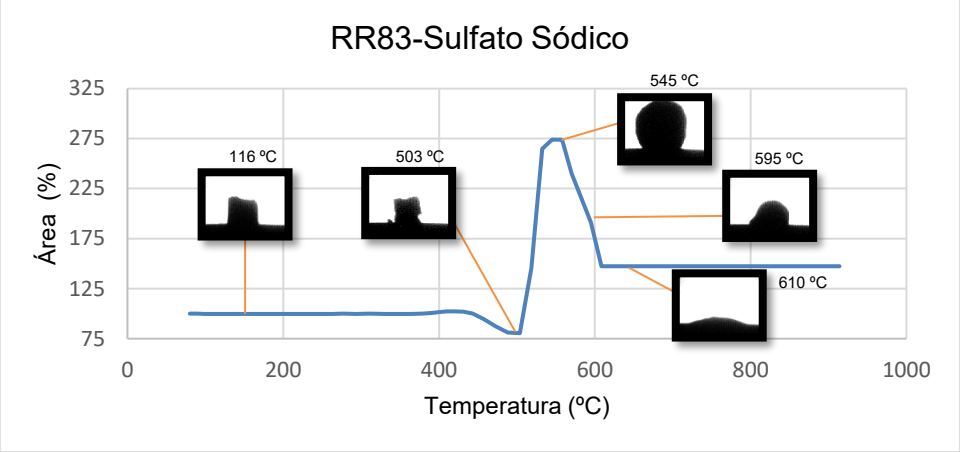


Figura 23. Gráfica de microscopía de calefacción para el esmalte con frita RR83 y sulfato sódico

A partir de estos datos, se concretó el tratamiento térmico a aplicar para sinterizar esmaltes sobre muestras de mortero seleccionados:

- Rampa de calentamiento a 1ºC/min hasta 545 ºC
- Permanencia a 545 ºC durante 20 min
- Rampa de enfriamiento según horno

Y es que a 545 ºC ocurre la máxima desgasificación en los esmaltes con sulfato sódico (Figura 23). Al fomentar la permanencia durante 20 minutos, se persigue la completa desgasificación de la muestra. En la Figura 24 se presenta un ejemplo de esmalte con sulfato sódico conseguido aplicando tal tratamiento térmico sobre mortero PC.



Figura 24. Muestra con frita RR83 con 5% de sulfato sódico sinterizada a temperatura máxima de 545 ºC durante 20 minutos sobre PC.

Según el estudio de comportamiento térmico realizado, el empleo de frita RR88 para el desarrollo de esmaltes quedó descartado, estableciendo la frita RR83 como base para la formulación de esmaltes en el proyecto, pues permite alcanzar la temperatura de reblandecimiento de la frita y una correcta sinterización del esmalte a temperaturas

inferiores a 575 ºC, evitando la transformación polimórfica del cuarzo, la cual provoca un cambio de volumen en las muestras. Cabe indicar que las formulaciones ensayadas de esmalte en este proyecto se aplicarán sobre cuatro tipos de mortero (PC, SLAG, HSLAG y LC^3), con el objetivo de analizar la interacción química entre el recubrimiento y cada tipo de sustrato durante el proceso de sinterización, así como el efecto del mortero sobre la calidad y adherencia del recubrimiento obtenido.

4.2.2.1 ATD-TG

Para conocer los procesos que tienen lugar en el esmalte seleccionado se ha realizado un análisis térmico diferencial y termogravimétrico tanto de los componentes del mismo (Figura 25 y Figura 26) como del propio esmalte (obtenido a partir de la frita RR83 incluyendo sulfato sódico al 5% en peso, Figura 27).

En cuanto a la frita RR83 (Figura 25), ésta no presenta variaciones de masa durante el tratamiento térmico aplicado, pero sí exhibe evolución energética con la temperatura, debido al proceso de reblandecimiento que ocurre a partir de ~420 ºC.

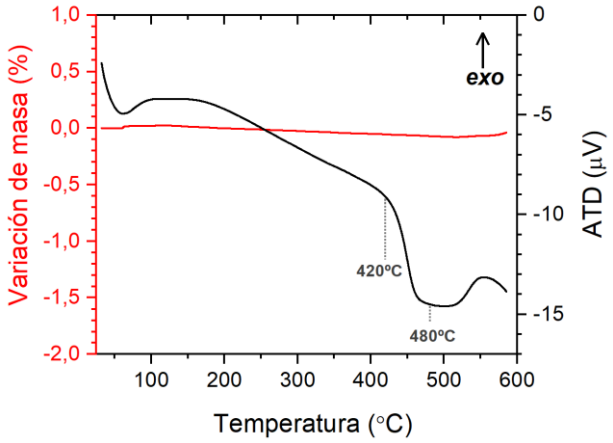


Figura 25. Comportamiento térmico (ATD/TG) de una muestra de frita RR83 empleada en el desarrollo de esmaltes

Sin embargo, la muestra de caolín sí que presenta modificaciones de masa con la temperatura, además de cambios energéticos (Figura 26). Y es que el caolín posee una importante pérdida de peso (10.5 %) a 557 ºC correspondiente a la deshidroxilación para transformarse a metacaolín, de acuerdo con la Reacción 1. Este proceso es endotérmico debido a que se necesita energía para romper los enlaces hidroxilo.

$$2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O \rightarrow 2SiO_2 \cdot Al_2O_3 + 2H_2O \qquad \text{Reacción (1)}$$

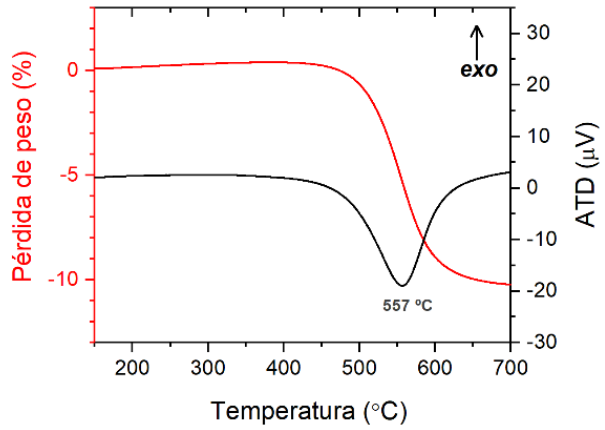


Figura 26. Comportamiento térmico (ATD/TG) del caolín incluido en las formulaciones de esmaltes desarrollados

La muestra de esmalte con 5% en peso de sulfato sódico (Figura 27) exhibe una paulatina pérdida de masa que se acentúa a la temperatura de desgasificación detectada mediante microscopía de calefacción a temperaturas >450ºC. Por la temperatura a la que ocurre este proceso de desgasificación, se atribuye a la deshidroxilación del caolín (componente que aporta plasticidad al esmalte) para generar metacaolín, según la Reacción 1 indicada previamente.

Atendiendo a que los esmaltes han sido formulados con un 5% en peso de caolín y que el caolín presenta un ~12.5% de agua estructural, entonces la pérdida de masa en el rango de temperatura indicado correspondería a ~0.63%, lo que se encuentra en concordancia con los resultados mostrados.

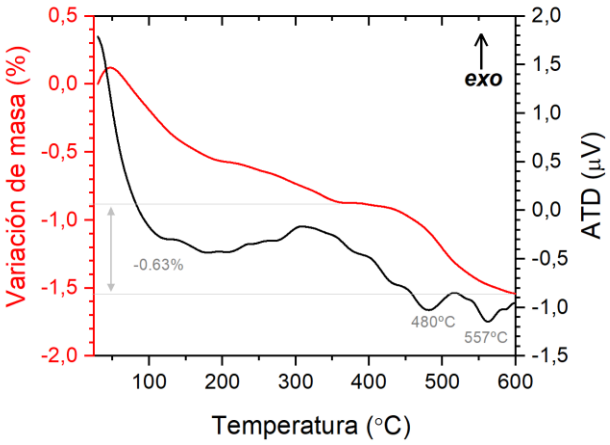


Figura 27. Comportamiento térmico mediante ATD y variación de masa (TG) del esmalte formulado con la frita RR83 y 5% de sulfato sódico

4.2.3 Comportamiento reológico del esmalte seleccionado

En la Figura 28 se representan las curvas de viscosidad frente a la velocidad de cizalla para la formulación del esmalte seleccionado a partir de la frita RR83 con sulfato sódico añadido. A diferencia de los fluidos newtonianos, como el agua, cuya viscosidad permanece constante independientemente de cómo se agiten, este esmalte presenta un comportamiento no newtoniano, esto es, su viscosidad varía en función de la velocidad de cizalla a la que se somete.

Dentro del comportamiento no newtoniano, la composición se comporta de forma pseudoplástica, ya que el esmalte fluye más rápidamente cuanto mayor es la fuerza de cizalla que se aplica. Este comportamiento es debido a que las partículas laminares de caolín poseen cargas negativas en sus caras (debido a los átomos de oxígeno de la superficie) mientras que en los laterales es frecuente la carga positiva por los cationes aluminio. Debido a la interacción electrostática entre las caras y los laterales de las partículas se genera una estructura de "castillo de naipes" que produce el comportamiento pseudoplástico [25], [26].

En este caso, el esmalte presenta una viscosidad inicial de 6.400 mPa·s, que desciende de forma pronunciada hasta estabilizarse a 125 mPa·s a partir de una velocidad de cizalla de 95 s^{-1}. El ciclo de retorno muestra una ligera histéresis en el tramo de baja cizalla, lo que indica que la suspensión tarda algo en recuperar su estado original una vez cesa la agitación, comportamiento conocido como tixotropía.

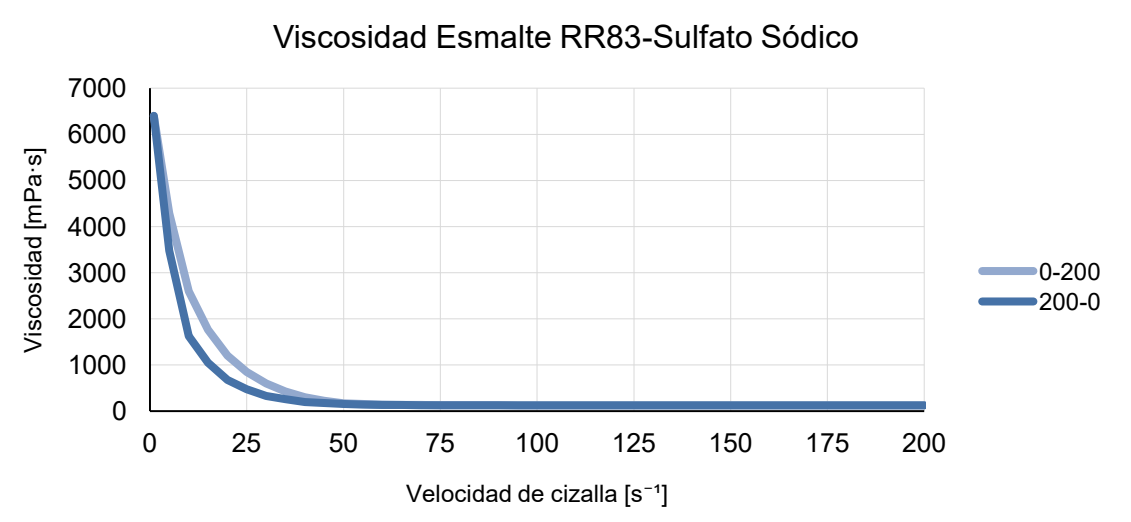


Figura 28. Gráfica de reología de esmalte RR83 con sulfato sódico (5%)

4.2.4 Evaluación del esmalte seleccionado sobre soporte de morteros tras tratamiento térmico

En la Figura 29 se muestran las cuatro muestras tras la sinterización a 545 °C con la formulación RR83 con sulfato sódico. En términos generales, se observa una mejora notable en la calidad del recubrimiento respecto a las muestras sinterizadas con la formulación base sin sulfato sódico (Figura 20), confirmando el efecto fundente del aditivo. Los cuatro morteros presentan una cobertura continua del esmalte sin desprendimientos generalizados, lo que indica una adhesión satisfactoria al sustrato en

todos los casos. No obstante, existen diferencias entre los distintos morteros. La muestra de LC^3 presenta la superficie más irregular, con una zona en la que el esmalte no ha llegado a adherirse completamente, lo que sugiere una mayor incompatibilidad térmica o química entre el esmalte y este tipo de sustrato. Las muestras de HSLAG y SLAG muestran un acabado más uniforme y homogéneo, con una textura mate blanquecina y menor presencia de defectos superficiales, siendo las que mejores resultados presentan de los cuatro sistemas. Por último, la muestra de PC exhibe una cobertura general aceptable, aunque con poros pequeños dispersos y una fisura superficial visible, indicativos de que la desgasificación durante la sinterización no ha sido completamente eliminada.

En conjunto, los resultados confirman que la adición de sulfato sódico mejora la fluidez del esmalte a 545 °C respecto a la formulación base, aunque la porosidad residual presente en todas las muestras indica que aún no se ha alcanzado la temperatura de fusión óptima para generar un recubrimiento continuo.



Figura 29. Esmalte con frita RR83 y sulfato sódico aplicado en PC, SLAG, HSLAG y LC^3; respectivamente.

Tras la sinterización de las muestras sobre los cuatro tipos de mortero, se realizó un estudio mediante microscopía óptica de las secciones transversales embebidas y pulidas con el objetivo de evaluar la calidad de la interfaz esmalte-mortero y la distribución de la porosidad en el sistema (Figura 30).

Un aspecto común en todas las muestras es que la porosidad no se limita exclusivamente a la capa de esmalte, sino que también está presente en el propio mortero. En el esmalte, la porosidad observada es consecuencia de la desgasificación incompleta durante la sinterización, derivada de no alcanzar la temperatura de fusión óptima del esmalte. En el sustrato cementante, la porosidad propia de la microestructura de cada mortero queda expuesta en la sección transversal, evidenciando que la red porosa del soporte representa una vía potencial de penetración para las sales fundidas en aquellas zonas donde el esmalte no haya sellado completamente la superficie. Asimismo, se observan diferencias en el grado y distribución de la porosidad entre los distintos morteros, con variaciones tanto en el tamaño como en la densidad de los poros, reflejo de las distintas microestructuras generadas por cada tipo de ligante.

En conjunto, los resultados ponen de manifiesto que, si bien la formulación RR83 con sulfato sódico consigue adherirse a los cuatro sustratos sin desprendimientos, la elevada porosidad residual del esmalte indica que el ciclo de sinterización empleado no alcanza todavía la fluidez óptima para generar un recubrimiento completamente cerrado y sin defectos.

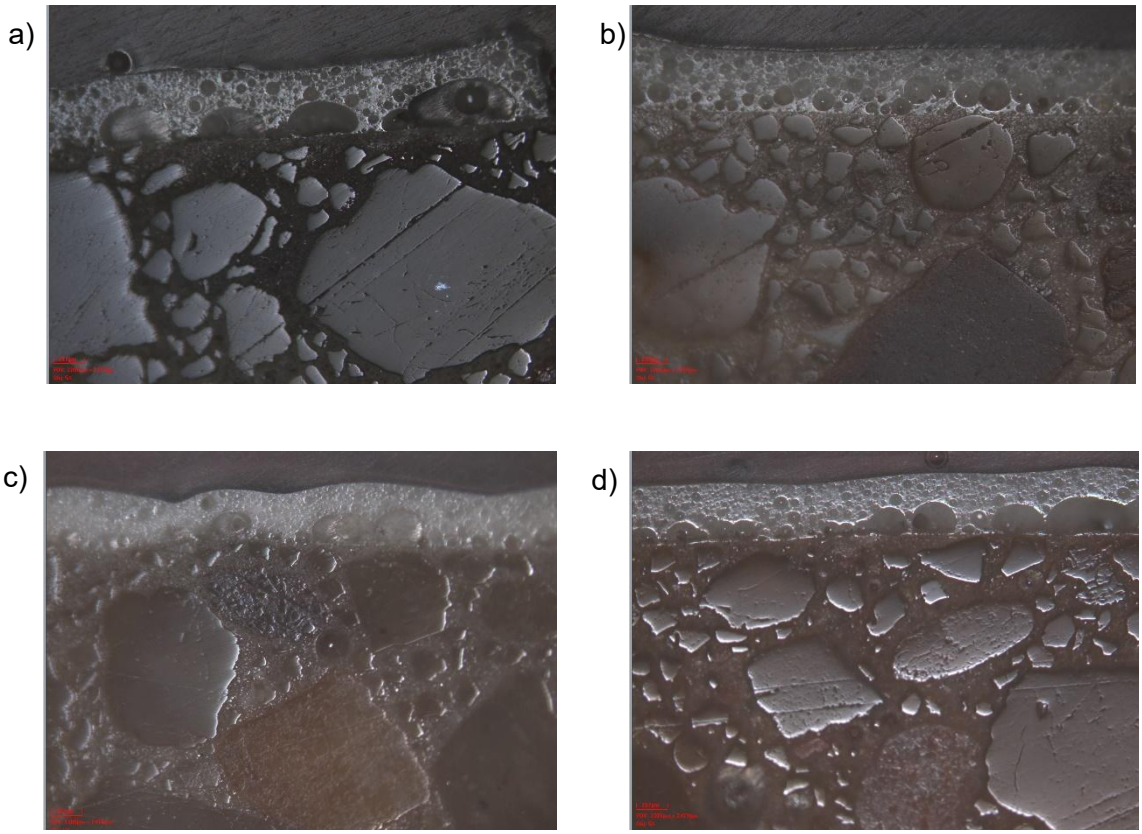


Figura 30. Imagen óptica de muestras de morteros esmaltados con RR83 y sulfato de sodio. ZOOM x5. a) PC; b) SLAG; c) HSLAG; d) LC³

Las muestras obtenidas se estudiaron mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con el fin de evaluar la porosidad y analizar la interacción entre soporte de mortero y esmalte (Figuras 31-34). En las micrografías se observa diferencia en el tamaño de porosidad cerrada dependiendo de la muestra: poros de mayor tamaño en el caso del esmalte en la muestra PC (posiblemente por dar la oportunidad al fenómeno de coalescencia de poro) (Figura 31) y poros de menor tamaño en la muestra de mortero SLAG (Figura 32). Este hecho se asocia a la viscosidad del esmalte, de forma que la viscosidad a alta temperatura (denominada en el sector cerámico como “fundencia”) es superior en el caso del esmalte sobre el mortero SLAG y muy inferior en el caso del esmalte sobre PC. Sin embargo, el esmalte aplicado es el mismo para las 4 tipologías de mortero estudiadas. Las diferencias en la viscosidad residen en la capacidad de lixiviación o transferencia de cationes alcalinos y alcalinotérreos de los morteros, principalmente calcio procedente de la especie Portlandita Ca(OH)2 [22]. Así, estos cationes son disruptores de red vítrea y disminuyen la viscosidad de los vidrios a alta temperatura. En el caso del PC son fácilmente lixiviables y se encuentran disponibles en la zona de contacto con el esmalte, por lo que se produce una transferencia al mismo y una modificación composicional del esmalte, reduciendo la viscosidad del mismo una vez reblandecido a alta temperatura.

En lo que respecta a la interacción esmalte-mortero, existe correlación directa entre la adhesion entre ellos después del ciclo de sinterización y el tamaño de porosidad observado en los esmaltes. Así, el esmalte sobre la muestra de PC presenta la porosidad de mayor tamaño de todas las muestras estudiadas además de una baja adhesión del esmalte (Figura 31b), mientras que la muestra de esmalte sobre mortero

HSLAG (Figura 33) exhibe un tamaño de porosidad intermedio (dentro de la serie de muestras estudiadas) y una adhesión que tampoco es completa (detalle indicado mediante flechas en la Figura 33b). Sin embargo, para las muestras de LC^3 y SLAG la porosidad es de un tamaño menor y la adhesión es completa, indicando que no existe transferencia de cationes alcalinos/alcalinotérreos al esmalte desde el soporte de mortero y la viscosidad del esmalte a alta temperatura no se ve reducida, por lo que no tiene lugar el proceso de coalescencia de porosidad.

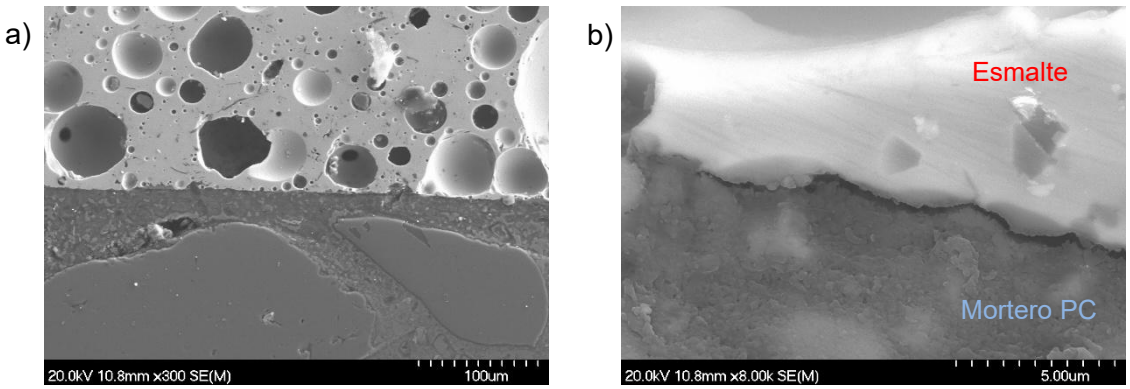


Figura 31. Micrografías MEB de muestra de PC esmaltada con RR83 y sulfato de sodio. a) ZOOM x300; b) ZOOM x8k

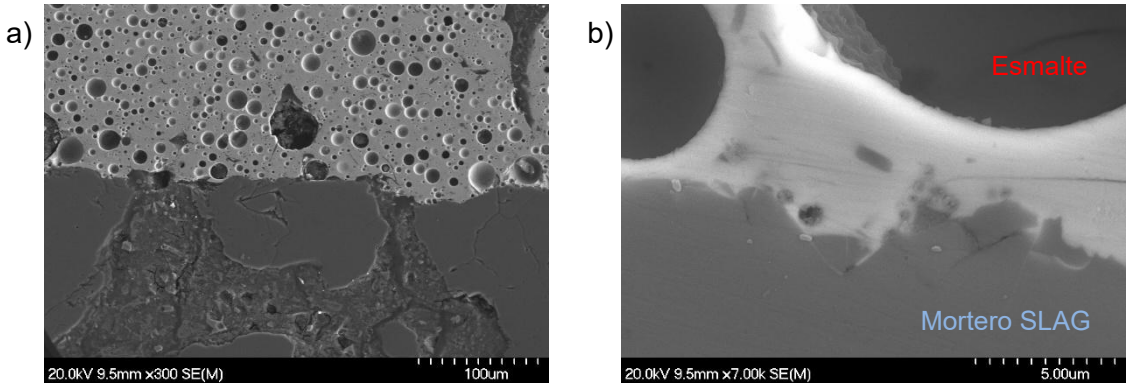


Figura 32. Micrografías MEB de muestra de SLAG esmaltada con RR83 y sulfato de sodio. a) ZOOM x300; b) ZOOM x7k

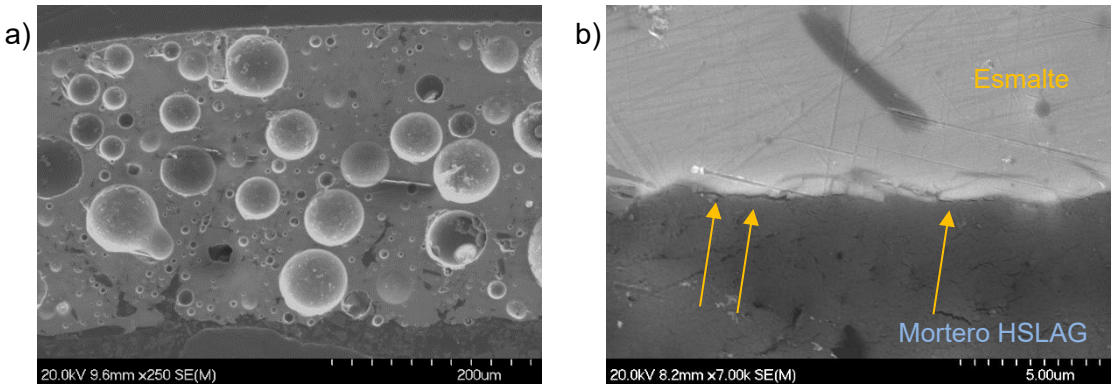


Figura 33. Micrografías MEB de muestra de HSLAG esmaltada con RR83 y sulfato de sodio. a) ZOOM x250; b) ZOOM x7k

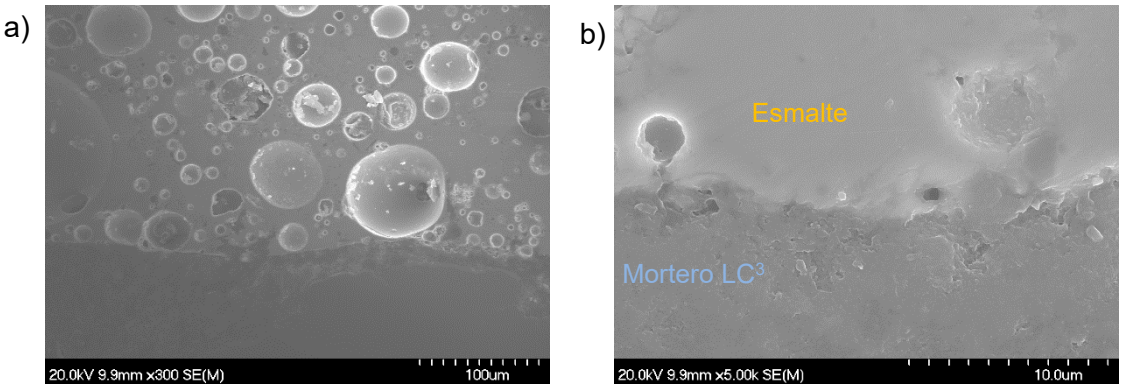


Figura 34. Micrografías MEB de muestra de LC^3 esmaltada con RR83 y sulfato de sodio. a) ZOOM x300; b) ZOOM x5k

4.2.5 Evaluación de morteros tras tratamiento térmico

Dado que la resistencia a compresión no es el único criterio necesario para seleccionar un sustrato adecuado. El mortero debe conservar también una superficie estable tras la sinterización del esmalte, ya que la aparición de fisuras o desprendimientos podría comprometer la continuidad del recubrimiento vitrocerámico. Por este motivo, se realizó un seguimiento visual de las muestras después del ciclo térmico de sinterización.

Se estudió la evolución de los diferentes morteros con el tratamiento térmico aplicado. Para ello se aplicó el tratamiento térmico seleccionado a muestras de soportes cerámicos sin aplicación de recubrimiento. En la Figura 35, Figura 36 y Figura 37 se presentan las muestras antes y después del tratamiento térmico, a diferentes tiempos (1 y 30 días).



Figura 35. Muestras de PC, SLAG, HSLAG y LC³ recién sinterizadas



Figura 36. Muestras de PC, SLAG, HSLAG y LC³ al cabo de 1 día tras la sinterización



Figura 37. Muestras de PC, SLAG, HSLAG y LC³ al cabo de 30 días tras la sinterización

Uno de los aspectos críticos identificados durante el desarrollo experimental fue el comportamiento del PC como soporte para los recubrimientos vitrocerámicos a lo largo del tiempo. Como se ha descrito previamente, el PC tiende a desarrollar microgrietas de retracción de forma progresiva como consecuencia de los procesos de deshidratación que tienen lugar en su microestructura cuando se somete a temperaturas elevadas. Con el objetivo de evaluar este comportamiento, se realizó un seguimiento visual de las muestras PC, SLAG, HSLAG y LC^3 a lo largo del tiempo, comparando su estado inmediatamente después de la sinterización, al cabo de un día y tras treinta días.

Tras el proceso de sinterización (Figura 35), los cuatro morteros presentan una superficie aparentemente continua y sin daños visibles, lo que indica que el ciclo térmico aplicado no genera un deterioro superficial inmediato en ninguno de los morteros. Sin embargo, la evolución posterior muestra diferencias importantes entre los soportes. Tras un día de exposición a condiciones ambientales, la muestra de PC comienza a presentar una pequeña fisura superficial, apenas visible en la Figura 36. Esta degradación se intensifica claramente al cabo de treinta días (Figura 37), donde el PC desarrolla una

red extensa de grietas y una pérdida notable de cohesión superficial. Por el contrario, los morteros SLAG, HSLAG y LC3 mantienen su integridad superficial durante todo el periodo de seguimiento, sin aparición visible de grietas, desprendimientos ni pérdida de continuidad. Este comportamiento confirma que los sistemas alternativos presentan una mayor estabilidad como sustratos tras el ciclo térmico de sinterización.

El agrietamiento progresivo observado en el PC puede atribuirse principalmente a la descomposición de la portlandita, $Ca(OH)_2$, que a temperaturas elevadas pierde agua y se transforma en CaO. Posteriormente, el CaO puede rehidratarse en contacto con la humedad ambiental, generando expansiones locales que inducen tensiones internas y favorecen la aparición de grietas. Este fenómeno explica que el deterioro no sea necesariamente inmediato tras la sinterización, sino que empeore con el paso del tiempo. Además, la deshidratación progresiva del gel C-S-H contribuye a la pérdida de cohesión de la matriz y al aumento de la susceptibilidad a la fisuración [23], [24].

En cambio, la mejor estabilidad de los sistemas basados en escoria se relaciona con la presencia de gel C-A-S-H, más resistente frente a la temperatura que el gel C-S-H del PC. En el caso del SLAG, la ausencia de portlandita evita el proceso de deshidroxilación y posterior rehidratación que afecta al PC. En el HSLAG, aunque existe una fracción de PC, la presencia mayoritaria de escoria contribuye a mejorar la estabilidad global del sustrato. Por su parte, el LC^3 muestra también una evolución superficial estable, lo que puede asociarse a la acción de la arcilla calcinada y a la formación de una matriz puzolánica capaz de mantener la cohesión del material tras el ciclo térmico aplicado [23], [24].

En conjunto, los resultados mecánicos y el seguimiento visual permiten concluir que el PC, aunque útil como material de referencia, no resulta adecuado como sustrato final para esta aplicación, debido a su pérdida de resistencia a alta temperatura y a su agrietamiento progresivo tras la sinterización. En cambio, los sistemas SLAG, HSLAG y LC^3 muestran una mejor estabilidad mecánica y superficial, por lo que se consideran más adecuados como sustratos para el desarrollo de recubrimientos vitrocerámicos en sistemas TES

Además, atendiendo a la problemática que exhibe el PC a los tratamientos térmicos realizados, se evaluaron las propiedades mecánicas de muestras de PC tras los tratamientos térmicos inicialmente propuestos para los esmaltes: temperaturas máximas de 490 ºC o 545 ºC durante 20 minutos (Tabla 6). Los valores de resistencia mecánica alcanzados se incrementaron con el tratamiento térmico. Así que se deduce que, acortando el tiempo de los ciclos térmicos a alta temperatura, las propiedades mecánicas se ven incrementadas. Este efecto se debe a que, a ciclos cortos, las piezas de mortero no alcanzan la temperatura fijada debido a su baja conductividad térmica. De hecho, se encuentra descrito que se dan diferencias de hasta 150 ºC entre la temperatura del horno y la propia muestra de mortero en ciclos con temperaturas nominales de 400 ºC [24].

Entonces, al aplicar un ciclo rápido para la sinterización de los esmaltes, el soporte de mortero no alcanza la temperatura máxima por su baja conductividad térmica, quedándose en temperaturas a las que las propiedades mecánicas se ven favorecidas, como ocurría en las muestras analizadas al inicio del proyecto para confirmar la validez de los diferentes tipos de morteros a emplear (Tabla 6).

Ciclo térmico	Resistencia a compresión (MPa)
Sin tratamiento térmico	42.1
t= 20 min a T_{max}= 490 ºC	50.8
t= 20 min a T_{max}= 545 ºC	64.9

Tabla 6. Ensayo de compresión de muestras de mortero PC tratadas térmicamente según los ciclos térmicos aplicados para la sinterización de esmaltes

4.2.6 Propiedades mecánicas en esmaltes

Con el objetivo de incrementar la resistencia mecánica y química del recubrimiento seleccionado frente al ataque de las sales fundidas, se evaluó la incorporación de tres aditivos reforzantes en la formulación base RR83: zircón ($ZrSiO_4$), alúmina de 6 µm (Al_2O_3) y alúmina de 0,16 µm. Estos compuestos, de elevada dureza intrínseca, quedan parcialmente incluidos en la composición de la fase vítrea del esmalte por disolución con la temperatura y parcialmente como infundidos en la propia matriz vítrea, actuando como refuerzo mecánico, favoreciendo la resistencia superficial a la abrasión y dificultando la propagación de microfisuras bajo carga.

4.2.6.1 Aspecto visual de esmaltes de propiedades mecánicas mejoradas

Tras el proceso de sinterización de las muestras, se compararon visualmente los recubrimientos obtenidos con cada aditivo para evaluar la calidad del esmalte resultante (Figura 38).

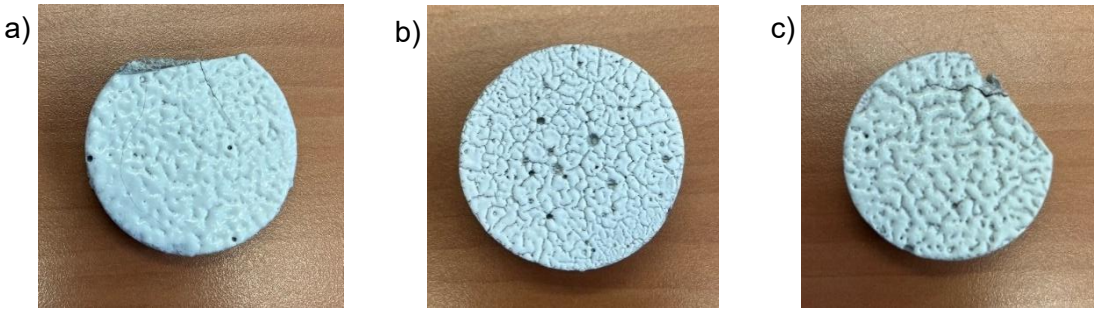


Figura 38. Muestras esmaltadas con RR83 y alúmina. a) alúmina 6 µm; b) alúmina 0,16 µm; c) zircón

En general, las tres muestras muestran una cobertura continua del sustrato, con una textura superficial rugosa típica del proceso de desgasificación que tiene lugar durante la sinterización. En cuanto a las fisuras que se observan en la superficie, estas no están relacionadas con el recubrimiento en sí, sino con el comportamiento del PC como sustrato, que tiende a desarrollar grietas con el paso de los días, tal y como se comentó en el apartado anterior.

En cuanto a la calidad del recubrimiento, la muestra con alúmina de 6 µm presenta una fusión más completa de la frita y una distribución más uniforme del aditivo sobre la superficie. En cambio, la muestra con alúmina de 0,16 µm presenta una red de agrietamiento más pronunciada del esmalte por modificaciones en el índice de contracción del mismo durante el ciclo térmico, lo que sugiere que el tamaño de partícula

menor genera tensiones durante el secado y la sinterización, probablemente por la mayor superficie específica de este polvo, que dificulta su correcta dispersión en la barbotina. Por este motivo, el componente de Al_2O_3 con granulometría de 0,16 µm queda descartado en este estudio. Así, se continuó trabajando con las formulaciones de Al_2O_3 de 6 µm y $ZrSiO_4$.

4.2.6.2 Evaluación del ensayo de desgaste

Con el objetivo de evaluar el efecto de los componentes reforzantes sobre la resistencia superficial al desgaste de los recubrimientos desarrollados en forma de esmaltes vitrocerámicos, se aplicó un ciclo de desgaste superficial mediante un equipo Taber y se analizaron las huellas de desgaste mediante perfilometría óptica 3D. Se evaluaron tres formulaciones:

1. Esmalte de base frita RR83;
2. Esmalte de base frita RR83 con Al_2O_3 de 6 µm;
3. Esmalte de base frita RR83 con $ZrSiO_4$.

De este modo, la muestra base actúa como referencia para cuantificar en qué medida la incorporación de cada aditivo mejora la resistencia a la abrasión respecto a la formulación estándar.

Esmalte RR83:

La perfilometría 3D de la muestra de mortero con esmalte base RR83 (Figura 39b) muestra una banda central de tonos fríos, verdes, morados y azules, bien definida y continua que atraviesa la superficie en toda su longitud. La presencia marcada de estos tonos fríos indica una profundidad de huella considerable respecto a las zonas adyacentes, dominadas por tonos cálidos, rojos, naranjas y amarillos, lo que pone de manifiesto la escasa resistencia a la penetración de la matriz vítrea sin un aditivo reforzante. La zona analizada mediante microscopía óptica, visible en la Figura 39a, corresponde a la región representada en la reconstrucción tridimensional.

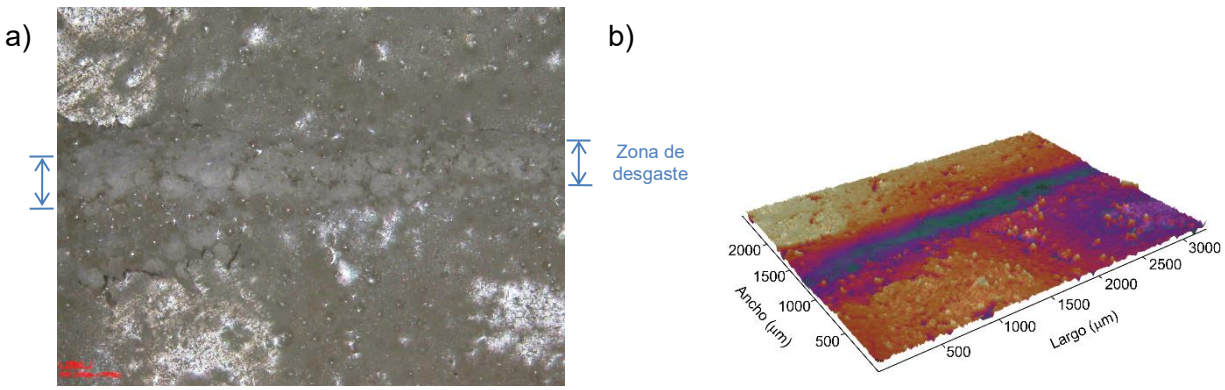


Figura 39. Esmalte base RR83. a) imagen óptica con ZOOM x5 (microscopio Zeta); b) perfilometría 3D (microscopio Zeta)

Esmalte RR83-Alúmina 6 µm:

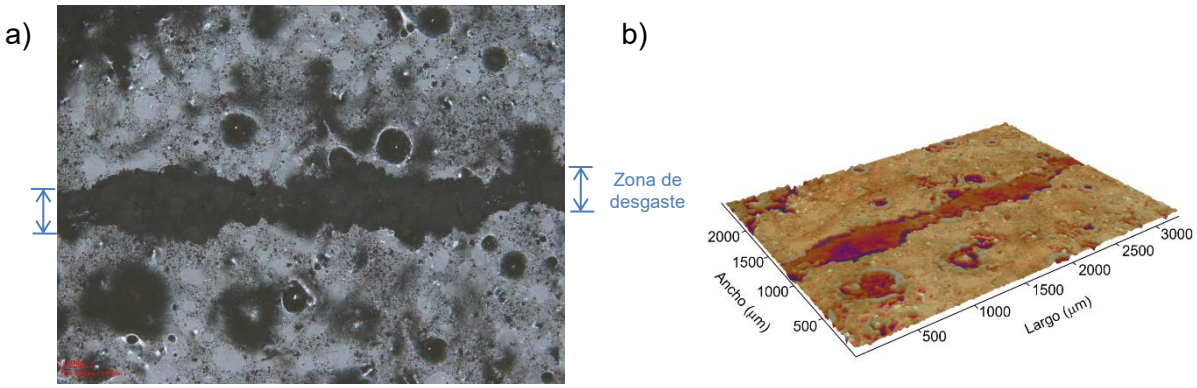


Figura 40. Esmalte RR83 con alúmina 6 µm. a) imagen óptica con ZOOMx5 (microscopio Zeta); b) perfilometría 3D (microscopio Zeta)

La Figura 40b incluye la perfilometría de la muestra con alúmina de 6 µm, que presenta una superficie dominada en su mayoría por tonos cálidos, con una presencia muy reducida de tonos fríos, lo que indica que la profundidad de la huella generada por la punta de diamante es menor con respecto a la formulación base RR83. La zona analizada en el microscopio óptico, visible en la Figura 40a, corresponde a la región representada en la reconstrucción 3D.

Esmalte RR83-Zircón:

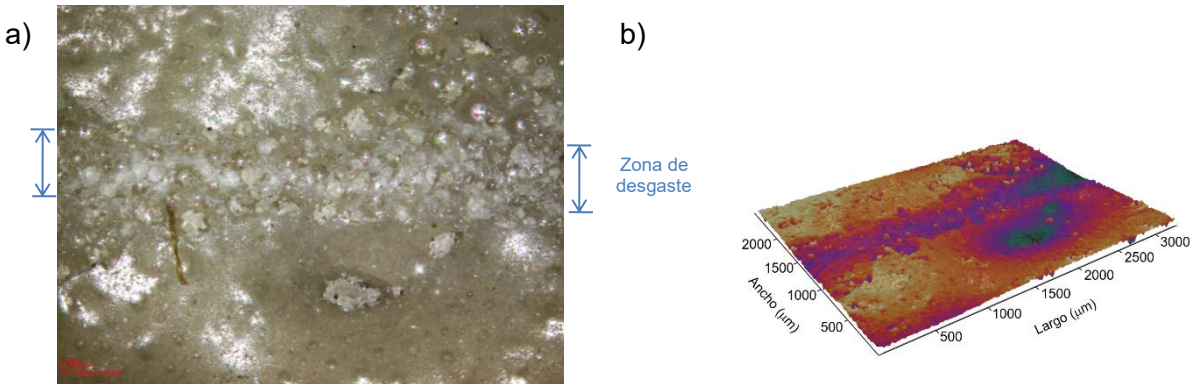


Figura 41. Esmalte RR83 con zircón. a) imagen óptica con ZOOMx5 (microscopio Zeta); b) perfilometría 3D (microscopio Zeta)

Finalmente, la perfilometría 3D del esmalte con zircón mostrada en la Figura 41b, presenta una distribución cromática más heterogénea que las formulaciones anteriores, con transiciones repentinas entre tonos cálidos y tonos fríos, tanto en la zona de desgaste como en los alrededores de la huella. Dicha irregularidad no puede atribuirse exclusivamente a la acción de la punta de diamante, sino que refleja la propia rugosidad e irregularidad superficial de este recubrimiento, cuya superficie más accidentada da lugar a variaciones bruscas de altura que se manifiestan como discontinuidades cromáticas en la reconstrucción tridimensional. La zona analizada mediante microscopía

óptica, visible en la Figura 41a, corresponde a la región representada en dicha reconstrucción.

A partir de los perfiles de altura obtenidos mediante el microscopio Zeta, se determinó el valor de step para cada formulación, entendido como la diferencia de altura media entre la zona intacta del recubrimiento y la zona desgastada por el ensayo Taber. Los valores obtenidos se recogen en la Tabla 7.

Esmaltes	Altura de la muestra (µm)	Altura de desgaste (µm)	Profundidad de desgaste (µm)
RR83	340,1	115,8	224,3
RR83- Al 6 µm	395,2	222,9	172,3
RR83- Zircón	382,5	244,4	138,1

Tabla 7. Valores de profundidad obtenidos mediante perfilometría tras el ensayo Taber

Los resultados recogidos en la Tabla 7 muestran que el esmalte base RR83 presenta la mayor profundidad de desgaste producida por la punta de diamante, con 224,3 µm, lo que indica una menor resistencia a la abrasión. La incorporación de alúmina de 6 µm reduce este valor hasta 172,3 µm, mientras que la formulación con zircón obtiene la profundidad más baja, 138,1 µm. Sin embargo, aunque el zircón ofrece numéricamente una mayor resistencia, la irregularidad superficial de este recubrimiento, evidenciada en el análisis perfilométrico 3D, compromete la calidad y uniformidad del acabado. Por ello, la formulación con alúmina de 6 µm se considera la opción más adecuada, ya que combina una mejora significativa de la resistencia al desgaste respecto al esmalte base con un acabado superficial más homogéneo y continuo, cualidad esencial para garantizar la integridad del recubrimiento en su aplicación para sistemas TES. Los perfiles promedio de rugosidad obtenidos tras el ensayo de desgaste se incluyen en la Figura 42.

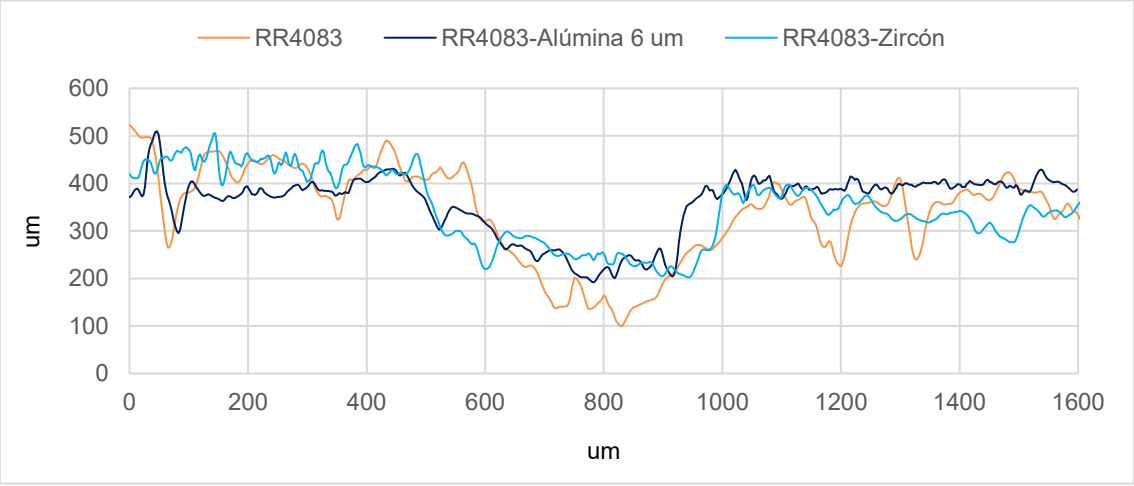


Figura 42. Estudio mediante perfilometría óptica de muestras de esmalte sobre morteros sometidas a proceso de desgaste con equipo Taber

4.2.7 Conductividad térmica en esmaltes

Con el objetivo de mejorar la conductividad térmica del recubrimiento vitrocerámico y evitar que éste actúe como barrera al intercambio de calor en la interfaz esmalte-mortero, se incorporó negro de humo como aditivo a la formulación RR83 con sulfato sódico, seleccionada previamente como la óptima para mejorar las condiciones de sinterización. El negro de humo es un material formado por partículas de tamaño muy fino que tienden a aglomerarse de forma natural debido a las fuerzas de atracción entre ellas, lo que puede dar lugar a una distribución irregular del aditivo en la barbotina si no se aplica ningún tratamiento previo. Por ello, se prepararon dos formulaciones: una con negro de humo añadido directamente a la suspensión sin ningún tratamiento previo, y otra en la que el negro de humo fue dispersado previamente mediante un agitador DISSOLVER, que mediante un disco de dispersión de alta velocidad rompe los aglomerados y garantiza una distribución más homogénea de las partículas en la barbotina. De este modo se evaluó si el estado de dispersión del aditivo influye en la homogeneidad del recubrimiento final y en su conductividad térmica resultante.

En la Figura 43 se incluyen las muestras sinterizadas con la formulación de negro de humo sin dispersar. Éstas presentan una superficie notablemente heterogénea, con una elevada densidad de poros y cráteres, así como zonas blanquecinas dispersas de forma irregular que evidencian una distribución no uniforme del aditivo en la barbotina del esmalte. Estos defectos son consecuencia directa de la presencia de aglomerados sin romper, que durante la sinterización generan acumulaciones locales del negro de humo y dificultan una fusión homogénea de la frita.



Figura 43. Muestras de RR83 con negro de humo sin dispersar

La muestra observada en la Figura 44 presenta una superficie más uniforme y continua que las de la formulación sin dispersar, con una tonalidad gris homogénea distribuida por toda la superficie del recubrimiento. Si bien se aprecian algunos poros y pequeñas burbujas aisladas, propios del proceso de sinterización, su número y tamaño son inferiores a los observados en la formulación sin dispersar, lo que confirma que la rotura de los aglomerados favorece una distribución más regular y mejora significativamente la calidad del esmalte resultante. Por ello, se seleccionó la formulación con negro de humo dispersado como la base para los esmaltes definitivos con intención de incrementar la conductividad térmica.



Figura 44. Muestra de PC con RR83 y negro de humo dispersado

En la Tabla 8 se incluyen los valores de resistencia y conductividad térmica de las muestras de los morteros seleccionadas para el estudio. Todos ellos presentan una conductividad térmica baja, en el rango de los materiales arcillosos empleados para construcción [27].

Muestra	Tª de la muestra (ºC)	Resistencia térmica (m^2·k/W)	Conductividad térmica (W/m·K)
PC	24,14 ± 0,17	(1,35 ± 0,28)·10^{-2}	0,74 ± 0,22
LC^3	24,07 ± 0,03	(1,83 ± 0,45)·10^{-2}	0,78 ± 0,08
SLAG	24,18 ± 0,08	(1,28 ± 0,08)·10^{-2}	0,82 ± 0,01
HSLAG	23,73 ± 0,35	(1,92 ± 0,19)·10^{-2}	0,68 ± 0,04

Tabla 8. Valores obtenidos en base a morteros sin esmaltar tras la medición de conductividad térmica

Al incorporar el esmalte seleccionado a partir de la frita RR83, la conductividad térmica disminuye parcialmente (Tabla 9), por el carácter aislante de los esmaltes vítreos (atendiendo a su naturaleza y a factores extrínsecos como la porosidad que presentan), aunque el orden de conductividad se mantiene.

Tipo de muestra	Tª de la muestra (ºC)	Resistencia térmica (m^2·k/W)	Conductividad térmica (W/m·K)
PC + EsmRR83	23,84 ± 0,19	(1,45 ± 0,40)·10^{-2}	0,43 ± 0,21
LC^3 + EsmRR83	23,26 ± 0,31	(1,99 ± 0,36)·10^{-2}	0,41 ± 0,17
SLAG + EsmRR83	23,12 ± 0,24	(1,67 ± 0,10)·10^{-2}	0,49 ± 0,27
HSLAG + EsmRR83	23,01 ± 0,15	(2,11± 0,12)·10^{-2}	0,25 ± 0,09

Tabla 9. Valores obtenidos en base a morteros esmaltados a partir de RR83 tras la medición de conductividad térmica

Sin embargo, la incorporación de negro de humo al 2% en peso en el esmalte incrementa la conductividad térmica del mismo (Tabla 10). Este hecho es debido al carácter conductor del negro de humo y a que no queda degradado a las temperaturas de sinterización del esmalte propuesto. El mecanismo conductivo consiste en la interconexión de partículas para propiciar la conductividad [28]. Indicar que, a pesar de la porosidad, el incremento se debe a la presencia de negro de humo y al contacto entre sus partículas en las zonas de esmalte. Indicar que los valores no se incrementan como

para modificar las propiedades funcionales de los morteros, pero al menos, la capa incorporada no supone un impedimento para la conductividad térmica.

Tipo de muestra	Tª de la muestra (ºC)	Resistencia térmica ($m^2 \cdot k/W$)	Conductividad térmica (W/m·K)
PC + EsmRR83 + SS+ NH	24,23 ± 0,12	$(1,35 \pm 0,28) \cdot 10^{-2}$	0,94 ± 0,16
LC^3 + EsmRR83 + SS+ NH	24,37 ± 0,10	$(1,83 \pm 0,45) \cdot 10^{-2}$	1,06 ± 0,21
SLAG + EsmRR83 + SS+ NH	24,56 ± 0,19	$(1,28 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$	0,85 ± 0,08
HSLAG + EsmRR83 + SS+ NH	24,92 ± 0,31	$(1,92 \pm 0,19) \cdot 10^{-2}$	1,09 ± 0,09

Tabla 10. Valores obtenidos en base a morteros esmaltados a partir de RR83, sulfato sódico 5% y Negro de humo 2% tras la medición de conductividad térmica

4.2.8 Esmalte con propiedades mecánicas y conductividad térmica mejoradas

Una vez identificados y evaluados individualmente los aditivos que mejoran las propiedades funcionales del recubrimiento, se combinaron en una única formulación definitiva. Así, partiendo de la base RR83 con sulfato sódico, que demostró favorecer la fusión homogénea de la frita durante la sinterización, se incorporan el negro de humo dispersado, cuya adición mejora la conductividad térmica del recubrimiento y reduce su efecto como barrera al intercambio de calor, y la alúmina de 6 µm seleccionada como componentes de refuerzo incrementando la resistencia superficial al desgaste. De este modo, el esmalte definitivo integra en una sola formulación las tres mejoras funcionales desarrolladas a lo largo de este estudio, y sobre él se procederá a medir sus propiedades térmicas y mecánicas para evaluar el comportamiento conjunto de todos los aditivos.

Las muestras fueron esmaltadas siguiendo el ciclo de sinterización optimizado establecido en apartados anteriores, consistente en una temperatura de 545 °C mantenida durante 20 minutos, condiciones que habían demostrado garantizar una fusión homogénea de la frita y una correcta adherencia del recubrimiento sobre el soporte.

4.2.8.1 Aspecto visual de esmaltes con propiedades mejoradas

En la Figura 45 se muestran las probetas obtenidas tras la aplicación del esmalte RR83 con sulfato sódico, alúmina de 6 µm y negro de humo dispersado. El recubrimiento presenta un aspecto continuo y bien sellado en toda la superficie, sin defectos de fusión ni desprendimientos. Las irregularidades superficiales apreciables visualmente no responden a fallos del esmalte, sino que son atribuibles a la propia geometría y textura del sustrato de mortero, cuya rugosidad superficial queda reflejada en el acabado final del recubrimiento sin comprometer su integridad ni su adherencia.



Figura 45. Muestras de PC y SLAG con esmalte RR83, sulfato sódico, alúmina 6 µm y negro de humo

4.2.8.2 Evaluación del ensayo de desgaste

Esmalte RR83-Sulfato sódico-Alúmina 6 µm-Negro de humo:

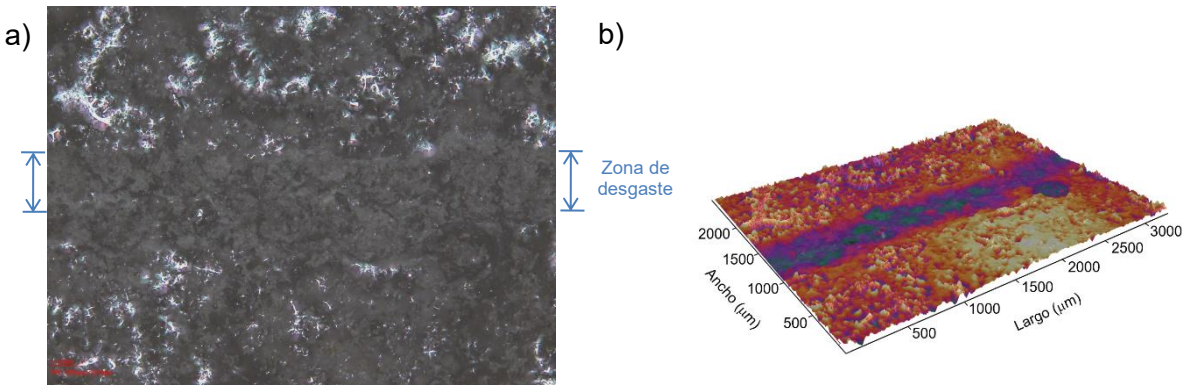


Figura 46. Esmalte RR83 con sulfato sódico, alúmina 6 µm y negro de humo.
a) imagen óptica con ZOOM x5 (microscopio Zeta); b) perfilometría 3D (microscopio Zeta)

La reconstrucción perfilométrica 3D mostrada en Figura 46b muestra una distribución cromática que refleja la correcta integración de los tres aditivos en la matriz vítrea. El desgaste es identificable como la banda longitudinal de tonalidades más frías que atraviesa la superficie. No obstante, su trazado presenta un carácter discontinuo e irregular, lo que indica que la punta de diamante no ha conseguido penetrar el recubrimiento de manera continua a lo largo del ensayo. Este comportamiento apunta a una notable resistencia superficial del esmalte definitivo, y constituye un indicio favorable que será corroborado a partir de los datos recogidos en la tabla de desgaste. La zona analizada mediante microscopía óptica, visible en la Figura 46a corresponde a la región representada en dicha reconstrucción. Indicar que el componente negro de humo empleado también actúa como lubricante frente al desgaste, de manera que reduce el efecto de desgaste por contacto, además de aumentar la resistencia al choque térmico en materiales cerámicos [29].

Esmaltes	Altura de la muestra (µm)	Altura de desgaste (µm)	Profundidad de desgaste (µm)
RR83	340,1	115,8	224,3
RR83 + Al 6 µm	395,2	222,9	172,3
RR83 + Sulfato sódico + Alúmina 6 µm + Negro de humo	376,6	243,8	**132,8**

Tabla 11. Valores finales de profundidad obtenidos mediante perfilometría tras el ensayo Taber

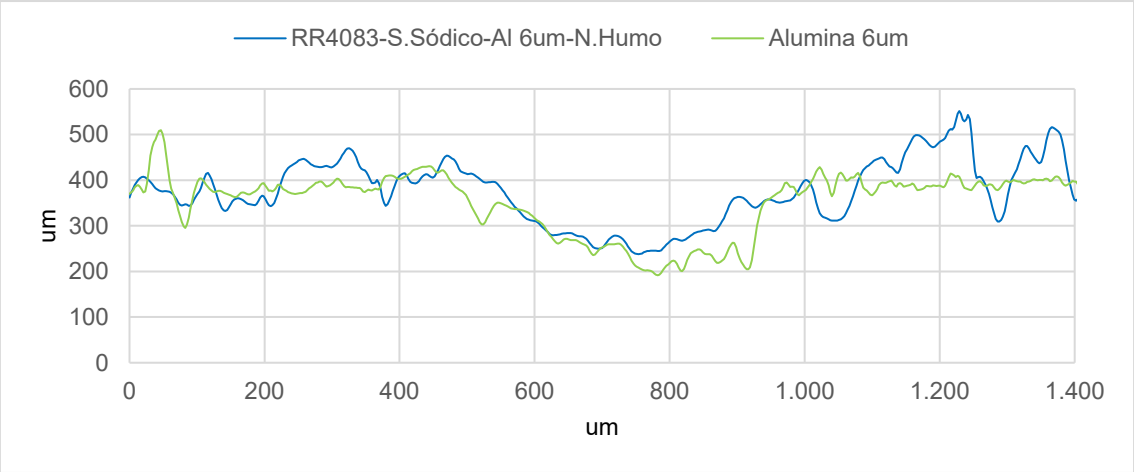


Figura 47. Estudio mediante perfilometría óptica de muestra de esmalte definitiva sobre mortero sometida a proceso de desgaste con equipo Taber

La formulación definitiva, que integra de forma simultánea sulfato sódico, alúmina de 6 µm y negro de humo, alcanza una profundidad de desgaste de 132,8 µm (Tabla 11), valor inferior al registrado tanto por el esmalte base como por la formulación con alúmina de 6 µm de forma individual. Esta reducción adicional respecto a la alúmina en solitario, que ya había demostrado una mejora significativa frente al esmalte base, confirma que la combinación de aditivos actúa de manera complementaria, reforzando aún más la resistencia superficial del recubrimiento. El perfil promedio de rugosidad obtenido tras el ensayo de desgaste se incluye junto al perfil promedio de alúmina 6 µm en la Figura 47. El esmalte final se consolida como la formulación con mayor resistencia al desgaste de todas las evaluadas, sin comprometer la calidad del acabado superficial, lo que lo posiciona como la opción más adecuada para su aplicación en sistemas TES.

4.2.8.3 Ensayo de conductividad térmica

Tipo de muestra	Tª de la muestra (ºC)	Resistencia térmica ($m^2 \cdot k/W$)	Conductividad térmica (W/m·K)
PC + EsmRR83 + SS+ Al 6 µm + NH	24,19 ± 0,15	$(1,33 \pm 0,26) \cdot 10^{-2}$	0,93 ± 0,13

Tabla 12. Valores obtenidos en base a PC esmaltado a partir de RR83, sulfato sódico 5%, alúmina 6 µm 5% y Negro de humo 2% tras la medición de conductividad térmica

Los resultados obtenidos para el esmalte definitivo sobre el mortero PC (Tabla 12), muestran un valor de conductividad térmica en línea con los registrados en la formulación con sulfato sódico y negro de humo, lo que indica que la incorporación de la alúmina de 6 µm como aditivo reforzante no penaliza las propiedades térmicas del recubrimiento. De este modo, el esmalte definitivo integra de forma exitosa las tres mejoras funcionales desarrolladas a lo largo del estudio (mayor fluidez en la sinterización, incremento de conductividad térmica y mayor resistencia al desgaste) sin que ninguna de ellas comprometa a las demás, cumpliendo así los requisitos establecidos para su aplicación como recubrimiento protector y funcional en sistemas TES basados en morteros sostenibles.

4.3 Evaluación funcional de esmalte: resistencia a sales fundidas

Con el fin de conocer si el esmalte seleccionado soporta el ataque de sales fundidas, se generó un “botón” de material (denominado así en el sector cerámico tradicional) y se introdujo en un tanque de sales fundidas a nivel de laboratorio, sometiéndole a 10 ciclos de calentamiento-enfriamiento. En la Figura 48 se incluye el botón de esmalte tras el tratamiento en sales. Éste mantuvo la integridad y el tamaño y sus características a nivel visual, lo que indica que soportó adecuadamente el contacto con las sales fundidas.



Figura 48. Botón de esmalte tras 10 ciclos de enfriamiento-calentamiento en sales fundidas

De la misma manera se estudiaron mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) muestras de los distintos soportes de mortero con el esmalte desarrollado aplicado tras ser sometidos a 10 ciclos de calentamiento-enfriamiento en sales fundidas (Figura 49). Indicar que los esmaltes también mostraron un aspecto óptimo tras los tratamientos; sin embargo, durante la mecanización de muestras para poder ser estudiadas microscópicamente (corte y pulido), la capa de esmalte se desprendió de los soportes de mortero PC. Esto es, existe falta de adhesión del esmalte elegido a dicho tipo de soporte. Este efecto es habitual en los sistemas en los que el índice de contracción térmica de soporte y esmalte es diferente a las temperaturas de trabajo, lo que provoca cambios dimensionales distintos de los materiales, generando la falta de adhesión. Aun así, en las micrografías de la Figura 49 se observa que el esmalte desarrollado no es atacado por las sales fundidas, aunque se debe continuar ajustando la formulación para igualar el índice de contracción térmica con los de los soportes de mortero PC.

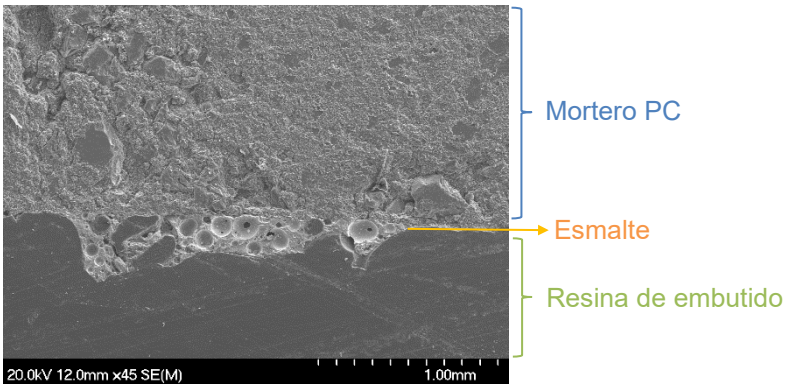


Figura 49. Microscopía Electrónica de Barrido de muestra de esmalte seleccionado sobre soporte de mortero PC

En lo que respecta a soportes SLAG y LC^3, los esmaltes se mantienen visiblemente sin sufrir ataque químico por las sales fundidas. En la Figura 50 se incluyen micrografías tomadas mediante MEB de una muestra de esmalte sobre mortero SLAG tras el tratamiento en sales fundidas. La capa de esmalte es continua y homogénea (Figura 50a), y no se observa ataque químico en superficie, según las micrografías de la Figura 50b y Figura 50c.

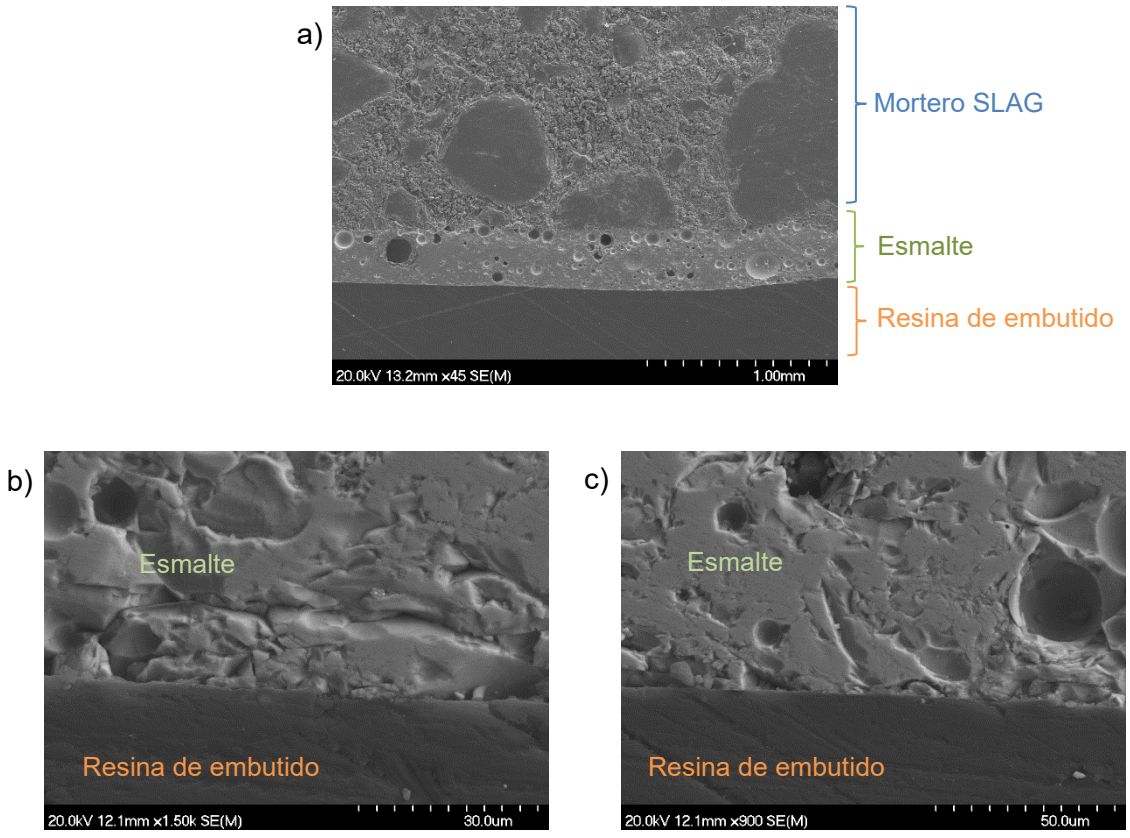


Figura 50. Microscopía Electrónica de Barrido de muestra de esmalte seleccionado sobre soporte de mortero SLAG

Además, el esmalte mantiene su integridad sobre el soporte de mortero gracias a una correcta adhesión. En la Figura 51 se incluyen micrografías tomadas mediante MEB de la interfase esmalte-mortero (SLAG), donde se aprecia una correcta adhesión entre ambos, no encontrándose signos de separación (defectos tipo grietas).

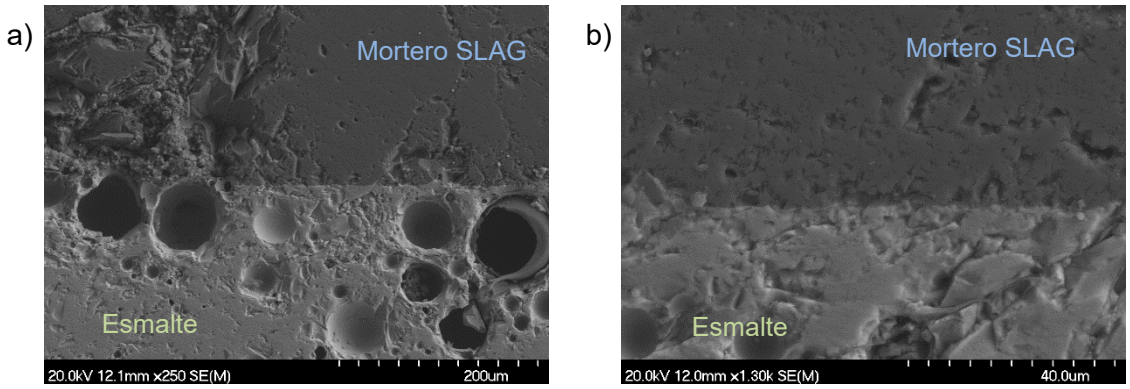


Figura 51. Microscopía Electrónica de Barrido de la interfase esmalte-mortero SLAG

Capítulo 5. Presupuesto

El presupuesto constituye una estimación económica de la solución propuesta, considerando la fabricación de un tanque de almacenamiento térmico mediante mortero de PC y la posterior aplicación de un recubrimiento vitrocerámico en su superficie interior.

Para el dimensionamiento del tanque se toman como referencia las plantas termosolares Andasol 1 y Andasol 2 (Granada), ya que ambas emplean sistemas TES comerciales de dos tanques indirectos con sales fundidas. En ambos casos, cada tanque presenta unas dimensiones de 14 m de altura y 36 m de diámetro, con una capacidad de almacenamiento de 1010 MWh térmicos.

Por ello un tanque en este tipo de centrales presenta las dimensiones que se indican en la Tabla 13:

Parámetro	Medida (m)
Diámetro interior del tanque	36 m
Radio interior	18 m
Altura interior	14 m
Espesor de pared	0,80 m
Espesor de base	0,60 m
Espesor de cubierta	0,30 m
Radio exterior	18,80 m

Tabla 13. Dimensiones de un tanque en las centrales termosolares

El volumen de mortero se calcula sumando la pared, la base y la cubierta del tanque. La pared se obtiene como la diferencia entre el cilindro exterior y el cilindro interior. Con estas dimensiones, el volumen total necesario es de 2.294 m^3.

El área a esmaltar corresponde a la superficie interior del tanque: pared, base y cara interior de la cubierta. Resultando de la suma de estas superficies un área total de 3.619 m^2.

5.1.1 Precio unitario del mortero (PC)

El mortero PC empleado como sistema de referencia en el trabajo está compuesto por cemento Portland CEM I 42,5R y árido en proporción 1:3, utilizando agua como único líquido de hidratación.

Para estimar el precio unitario del mortero PC se toma como referencia la tarifa TRAGSA 2025 correspondiente a un mortero de cemento y arena con dosificación 1/3, ya que esta relación cemento/arena coincide con la dosificación empleada en esta investigación. En dicha tarifa, el precio unitario del mortero es de 170,54 €/m^3, por lo que se adopta este valor como precio de referencia para el cálculo económico del mortero PC.

El volumen del tanque es de 2.294 m^3, por tanto, la fabricación de un tanque de mortero PC supondría 391.218,76 € por tanque.

5.1.2 Precio unitario del esmalte vitrocerámico

El esmalte cerámico generado se compone de frita, caolín, sulfato sódico, alúmina y negro de humo como componentes principales junto a carboximetil celulosa y tripolifosfato sódico como aditivos, según los porcentajes indicados en la Tabla 3 de este trabajo. Atendiendo a cantidades industriales, los precios de cada uno se indican en la Tabla 14, junto a los porcentajes empleados.

Además, un esmalte habitual en materiales cerámicos supone ~250 μm de espesor tras el ciclo térmico, lo que suele suponer ~350 μm en verde (previo al tratamiento térmico). Estas cantidades corresponden a la cantidad de esmalte de 1.150 g/m^2 [30].

Materias primas	€/kg	En esmalte (%)	Precio en kg de esmalte (€)
Frita	1,39	95,0	1,6500
Caolín	0,0145	5,0	0,0007
Alúmina	0,56	5,0	0,0250
Negro de humo	1,65	2,0	0,0293
Sulfato sódico	0,20	5,0	0,0089
Tripolifosfato sódico	1,40	0,3	0,0037
Carboximetil celulosa	1,65	0,2	0,0029
TOTAL			**1,75 €/kg**

Tabla 14. Precio unitario de las materias primas que forman el esmalte presupuestado

El área total del tanque supone 3.619 m^2 de superficie, a razón de 1,15 kg/m^2 suponen 4.161,85 kg de esmalte, lo que asciende a un coste de 7.283,24 € por tanque.

Además, debe tenerse en cuenta el coste energético del ciclo de sinterización aplicado a las muestras. Para la cerámica de menor temperatura se requieren 2,1 kWh/m^2 de consumo [31], y en el caso del tanque debe incorporarse al horno todas las piezas que lo conforman, pues todas presentan esmalte en su cara interna, lo que asciende a un consumo energético total de 7.600 kWh.

El coste del gas se sitúa a 48 €/MWh, lo que supone que la sinterización del esmalte para el tanque corresponde a 364,80 C.

Así, la aplicación y sinterización del esmalte por cada tanque supone un coste de 7.648,04 €.

5.1.3 Coste total estimado

El coste total por tanque se obtiene sumando el tanque de mortero PC y el esmaltado interior. Por tanto, el coste total de la instalación es de 398.866,80 € por tanque. Esto es, la aplicación de una capa de esmalte funcional y protector frente a sales fundidas supone un incremento del coste en la fabricación del tanque del 1,92% (con respecto al hormigón fraguado).

La durabilidad de un tanque de dichas características de acero es de 30 años según datos bibliográficos [14] y su precio se encuentra en 4,5 millones de euros (a razón de 3 €/kg de acero y una masa de 1,5 Tm por tanque [32]). Atendiendo a estos factores, la sustitución de tanques de acero por tanques de hormigón esmaltado en centrales termosolares sería económicamente factible en el caso en el que:

- El precio de un tanque de acero es 11 veces superior al de uno de hormigón (en cuanto a coste de materiales, incluyendo esmaltes funcionales y su tratamiento térmico), luego según precio, el tanque de hormigón debería presentar una durabilidad mínima de 2 años, 8 meses y 3 semanas.

- Se deben incluir los costes de parada de actividad y los de sustitución de tanque.

Atendiendo a que se desconoce por el momento la durabilidad del hormigón como elemento base en construcción (a modo de cerámica estructural) y que también se desconoce su durabilidad en cuanto a cambios continuos de temperaturas de hasta 550ºC (como ocurre en centrales termosolares), esta cifra económica resulta muy competitiva frente a los tanques metálicos convencionales de centrales termosolares, cuyo coste alcanza varios millones de euros debido al uso de aceros inoxidables o superaleaciones basadas en níquel para resistir la corrosión de las sales fundidas.

Capítulo 6. Conclusiones

En el presente Trabajo de Fin de Grado se han diseñado, formulado y caracterizado recubrimientos vitrocerámicos aplicados sobre morteros cementantes de modo que actúen de interfaz protectora frente a materiales de cambio de fase (sales fundidas) para permitir la aplicación de dichos morteros como componente principal en tanques de almacenamiento térmico en centrales termosolares.

Del trabajo desarrollado se obtienen las siguientes conclusiones:

- ✓ El estudio de las consecuencias de un tratamiento térmico en morteros mostró que el sistema PC pierde resistencia a compresión al aumentar la temperatura y presenta agrietamientos progresivos en el tiempo. Por el contrario, los sistemas SLAG, HSLAG y LC^3 conservaron su integridad mecánica y superficial, por lo que resultan los adecuados como soportes para este tipo de recubrimientos. En especial, el comportamiento del sistema SLAG confirma el interés de los morteros basados en escoria activada alcalinamente, al mantener valores elevados de resistencia tras la exposición térmica.

- ✓ En relación con los esmaltes, la comparación inicial entre las fritas RR83 y RR88 permitió descartar la RR88 debido a su elevada temperatura de reblandecimiento y baja adherencia sobre los soportes de mortero a temperaturas compatibles con las composiciones de mortero. La frita RR83, en cambio, mostró un comportamiento favorable y fue seleccionada como base de trabajo. La incorporación de sulfato sódico como fundente permitió reducir las temperaturas características de la sinterización del esmalte hacia un rango más compatible con los sustratos cementantes, estableciéndose un ciclo de sinterización de 545 °C durante 20 minutos.

- ✓ La mejora de las propiedades mecánicas de los recubrimientos se consiguió mediante la incorporación de alúmina de 6 µm, mientras que el incremento de las propiedades funcionales en cuanto a conductividad térmica se alcanzó mediante la incorporación en la formulación de negro de humo previamente dispersado. Así, la alúmina permitió aumentar la resistencia superficial frente al desgaste sin comprometer la homogeneidad del acabado, mientras que el negro de humo contribuyó a mejorar el comportamiento térmico del sistema frente al esmalte base y a reducir el riesgo de que la capa vítrea actuase como barrera al intercambio de calor.

- ✓ La formulación final seleccionada, compuesta por frita RR83, sulfato sódico, alúmina de 6 µm y negro de humo, presentó un aspecto continuo, buena adherencia y una menor profundidad de desgaste que otras formulaciones de esmalte evaluadas, consolidándose como la opción más equilibrada desde el punto de vista mecánico, térmico y morfológico.

- ✓ La respuesta funcional del recubrimiento desarrollado (ensayo frente a sales fundidas) evidenció que el esmalte desarrollado mantiene su integridad tras los ciclos de calentamiento-enfriamiento y no muestra signos de ataque químico apreciables cuando se encuentra aplicado sobre los soportes de mortero sostenibles (SLAG, HSLAG y LC^3), de forma que la capa esmaltada se mantuvo continua, homogénea y correctamente adherida. En cambio, se produjo el desprendimiento del esmalte tras aplicar ciclos térmicos en contacto con sales

fundidas en las muestras de soporte de mortero PC, lo que indica incompatibilidad asociada a diferencias de contracción térmica entre el esmalte y el soporte, reforzando la idea de emplear morteros alternativos frente al cemento Portland convencional.

- ✓ Los resultados obtenidos confirman que la combinación entre morteros sostenibles y esmaltes vitrocerámicos de baja temperatura constituye una solución viable para reducir la exposición directa de la matriz cementante a las sales fundidas y, con ello, disminuir la dependencia de tanques metálicos en las zonas de contacto con el fluido corrosivo.

Capítulo 7. Trabajo Futuro

En conjunto, los resultados obtenidos confirman la viabilidad de los esmaltes vitrocerámicos funcionales como recubrimientos protectores para morteros sostenibles en aplicaciones de almacenamiento térmico. Sin embargo, de cara a futuras investigaciones, se considera necesario:

- Optimizar la formulación de esmaltes para reducir aún más la temperatura de sinterización, por lo que se requiere el estudio de nuevas fritas de menor temperatura de reblandecimiento.

- Ajustar las composiciones de esmalte de forma que se equiparen los coeficientes de contracción térmica a los de los soportes de mortero. En este caso, cada tipo de soporte requerirá diferentes ajustes en el esmalte según su coeficiente a las temperaturas de trabajo.

- Estudiar con mayor detalle la adherencia e interfase esmalte-mortero, realizando ensayos prolongados de ciclos térmicos y exposición a sales fundidas para evaluar su durabilidad en la puesta en uso.

- Evaluar el comportamiento del sistema a mayor escala, sobre los morteros SLAG, HSLAG y LC^3.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Guterres, “Causes and Effects of Climate Change | United Nations,” 2023.
[2] IPCC, H. Lee, and J. Romero, “Climate Change 2023 Synthesis Report: Summary for Policymakers. A Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change,” *Ipcc, Wmo & Unep*, 2023.
[3] United Nations, “Paris Agreement to the United Nations Framework Convention on Climate Change,” *United Nations Framework Convention on Climate Change*, no. September, 2015.
[4] U. Pelay, L. Luo, Y. Fan, D. Stitou, and M. Rood, “Thermal energy storage systems for concentrated solar power plants,” 2017. doi: 10.1016/j.rser.2017.03.139.
[5] E. González-Roubaud, D. Pérez-Osorio, and C. Prieto, “Review of commercial thermal energy storage in concentrated solar power plants: Steam vs. molten salts,” 2017. doi: 10.1016/j.rser.2017.05.084.
[6] M. Walczak, F. Pineda, Á. G. Fernández, C. Mata-Torres, and R. A. Escobar, “Materials corrosion for thermal energy storage systems in concentrated solar power plants,” 2018. doi: 10.1016/j.rser.2018.01.010.
[7] S. Wang *et al.*, “Thermal energy storage in concrete: Review, testing, and simulation of thermal properties at relevant ranges of elevated temperature,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 166, 2023, doi: 10.1016/j.cemconres.2023.107096.
[8] R. M. Andrew, “Global CO2 emissions from cement production, 1928-2018,” 2019. doi: 10.5194/essd-11-1675-2019.
[9] I. Ramón-Álvarez, E. Batuecas, D. Serrano, A. Caggiano, S. Sánchez-Delgado, and M. Torres-Carrasco, “Sustainable cementitious alternatives for thermal energy storage: slag-based alkali-activated and hybrid materials,” *Materiales de Construccion*, vol. 75, no. 357, 2025, doi: 10.3989/mc.2025.401224.
[10] K. Scrivener, F. Martirena, S. Bishnoi, and S. Maity, “Calcined clay limestone cements (LC3),” 2018. doi: 10.1016/j.cemconres.2017.08.017.
[11] C. Prieto, A. G. Fernández, D. Pérez-Osorio, and L. F. Cabeza, “Thermal and mechanical degradation assessment in refractory concrete as thermal energy storage container material in concentrated solar plants,” *J. Energy Storage*, vol. 40, 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102790.
[12] A. Fernández-García, E. Zarza, L. Valenzuela, and M. Pérez, “Parabolic-trough solar collectors and their applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 7, 2010, doi: 10.1016/j.rser.2010.03.012.
[13] I. Ramón-Álvarez, S. Sánchez-Delgado, I. Peralta, A. Caggiano, and M. Torres-Carrasco, “Experimental and computational optimization of eco-friendly mortar blocks for high temperature thermal energy storage of concentrated solar power plants,” *J. Energy Storage*, vol. 71, 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.108076.
[14] I. Ramón-Álvarez, E. Batuecas, S. Sánchez-Delgado, and M. Torres-Carrasco, “Mechanical performance after high-temperature exposure and Life Cycle Assessment (LCA) according to unit of stored energy of alternative mortars to Portland cement,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 365, 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.130082.
[15] K. L. Scrivener, P. Juilland, and P. J. M. Monteiro, “Advances in understanding hydration of Portland cement,” 2015. doi: 10.1016/j.cemconres.2015.05.025.
[16] M. Pisciotta, H. Pilorgé, J. Davids, and P. Psarras, “Opportunities for cement decarbonization,” *Clean. Eng. Technol.*, vol. 15, 2023, doi: 10.1016/j.clet.2023.100667.
[17] R. Casasola, J. M. Rincón, and M. Romero, “Glass-ceramic glazes for ceramic tiles: A review,” 2012. doi: 10.1007/s10853-011-5981-y.

[18] S. Rossi, F. Russo, and M. Calovi, “Durability of vitreous enamel coatings and their resistance to abrasion, chemicals, and corrosion: a review,” 2021. doi: 10.1007/s11998-020-00415-3.
[19] D. Tulyaganov and F. Baino, “Silicate Glasses and Glass–Ceramics: Types, Role of Composition and Processing Methods,” in *PoliTO Springer Series*, 2021. doi: 10.1007/978-3-030-85776-9_4.
[20] *UNE-EN 1015-6:1999/A1:2007. Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 6: Determinación de la densidad aparente del mortero fresco.* 2007.
[21] *UNE-EN 196-3. Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen.* 2017.
[22] *UNE-EN 196-1. Métodos de ensayo de cementos - Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas*. 2018.
[23] I. Ramón-Álvarez, S. Sánchez-Delgado, and M. Torres-Carrasco, “Viability of hybrid and alkali-activated slag materials for thermal energy storage: Analysis of the evolution of mechanical and thermal properties,” *Journal of Building Engineering*, vol. 95, 2024, doi: 10.1016/j.jobe.2024.110073.
[24] I. Ramón-Álvarez, J. Martínez-Ramírez, M. Torres-Carrasco, and S. Sánchez-Delgado, “Polyamide 12 as a mid-temperature phase change material in low-CO2 cementitious systems for thermal energy storage,” *Journal of Building Engineering*, vol. 118, 2026, doi: 10.1016/j.jobe.2025.115120.
[25] Michael E. Aulton, *Farmacia: La ciencia del diseño de las formas farmacéuticas*, 2ª edición. Elsevier España, 2004.
[26] C. Gutiérrez, A. J. Sánchez-Herencia, and R. Moreno, “Â¿Plástico o pseudoplástico?. Métodos de determinación y análisis del punto de fluidez de suspensiones cerámicas,” *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 39, no. 1, 2000, doi: 10.3989/cyv.2000.v39.i1.880.
[27] J. L. Cánovas, “Características térmicas de los materiales,” *Z y Y. Fisica Universitaria*, 2014.
[28] E. Enríquez, J. F. Fernández, and M. A. De La Rubia, “Highly conductive coatings of carbon black/silica composites obtained by a sol-gel process,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 12, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.05.019.
[29] S. Zhou, Z. Wang, X. Sun, and J. Han, “Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of zirconium diboride containing silicon carbide ceramic toughened by carbon black,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 2–3, 2010, doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.03.028.
[30] G. Mallol, J. Boix, D. Llorens, Y. Bautista, M. D. Rodrigo, and F. Font, “Desarrollo de un sistema de esmaltado insensible a las variaciones de viscosidad del esmalte,” *T□cnica cer□mica*, no. 367, 2008.
[31] E. Monfort *et al.*, “Análisis de consumos energéticos y emisiones de dióxido de carbono en la fabricación de baldosas cerámicas,” *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, vol. 49, no. 4, 2010.
[32] Gonzalo García Almodovar, “Diseño de tanques de sales alternativos para centrales termosolares de torre,” TRABAJO FIN DE GRADO, Universidad Pontificia Comillas, Madrid, 2023.