

UNIDAD 2: COMPOSICIONES DE FRITAS CERÁMICAS

1	INTRODUCCIÓN.....	2
2	MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS	4
2.1	MATERIAS PRIMAS DE BORO.....	5
2.2	CARBONATOS Y NITRATOS ALCALINOS.....	8
2.3	MATERIAS PRIMAS DE LITIO.....	11
2.4	MINIO.....	13
2.5	OXIDO DE CINC.....	13
2.6	SILICATO DE CIRCONIO.....	15
2.7	CARBONATO DE BARIO.....	17
2.8	CARBONATO DE ESTRONCIO.....	18
2.9	NITRATO CÁLCICO.....	19
2.10	MATERIAS PRIMAS DE FÓSFORO.....	20
2.11	MATERIAS PRIMAS DE FLÚOR.....	20
2.12	OTRAS MATERIAS PRIMAS.....	21
3	INFLUENCIA DE LAS MATERIAS PRIMAS EN LAS PROPIEDADES DE LAS FRITAS	22
3.1	FUNCIÓN ESTRUCTURALDE LOS ÓXIDOS COMPONENTES	25
3.1.1	<i>Sílice.....</i>	25
3.1.2	<i>Óxidos R_2O.....</i>	25
3.1.3	<i>Óxidos RO.....</i>	26
3.1.4	<i>Óxidos R_2O_3.....</i>	27
3.1.5	<i>Óxidos RO_2.....</i>	28
3.2	VISCOSIDAD.....	31
3.3	TENSIÓN SUPERFICIAL.....	34
3.4	EXPANSIÓN TÉRMICA	36
3.5	RESISTENCIA AL ATAQUEQUÍMICO	38
3.6	SEPARACIÓN DE FASES VITREAS Y DESVITRIFICACIÓN	42
3.6.1	<i>Propiedades que se ven afectadas.....</i>	42
3.6.2	<i>Desvitrificación.....</i>	49
3.6.3	<i>Inmiscibilidad de fases vítreas.....</i>	54
4	INFLUENCIA DE LAS MATERIAS PRIMAS EN EL PROCESO DE FRITADO.	57
4.1	DOSIFICACIÓN.....	57
4.2	MEZCLADO Y TRANSPORTE.....	58
4.3	FUSIÓN	59
4.3.1	<i>Temperatura de inicio de fase líquida</i>	60
4.3.2	<i>Granulometría de las materias primas.....</i>	61
4.3.3	<i>Pérdida de masa a través de la chimenea.....</i>	62
4.3.4	<i>Poder oxidante de la mezcla.....</i>	64
5	METODOLOGÍA DE FORMULACIÓN DE FRITAS.....	65
5.1	FRITAS PARA VIDRIADOS BRILLANTES DE REVESTIMIENTO DE BICOCCIÓN TRADICIONAL..	67
5.2	FRITAS PARA VIDRIADOS BRILLANTES DE REVESTIMIENTOS DE BICOCCIÓN RÁPIDA	67
5.3	FRITAS PARA VIDRIADOS BRILLANTES DE REVESTIMIENTOS DE MONOCOCCIÓN	68
5.4	FRITAS PARA VIDRIADOS BASE MATES DE REVESTIMIENTO.....	70
5.5	FRITAS PARA VIDRIADOS BASE DE PAVIMENTO GRESIFICADO.	70
5.6	FRITAS DE ALTO CONTENIDO EN PLOMO.....	71
5.7	FRITAS DE ALTO CONTENIDO EN PLOMO Y BORO.....	72
5.8	FRITAS FUNDENTES ALCALINAS SIN PLOMO	72
5.9	FRITAS VITROCERÁMICAS	73
5.9.1	<i>Requisitos de los sistemas vitrocerámicos para su utilización como recubrimientos cerámicos.</i>	74
5.9.2	<i>Acoplamiento Sinterización-Cristalización.....</i>	75
5.9.3	<i>Sistemas Vitrocerámicos.....</i>	77
5.10	FRITAS COLOREADAS EN FUSIÓN	81
6	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:.....	82

1 INTRODUCCIÓN

Las fritas cerámicas son materiales de naturaleza vítrea que se preparan por fusión de una mezcla adecuada de materias primas de naturaleza cristalina. Durante el proceso de fritado, a temperaturas elevadas (entorno a 1500°C), se forma una masa fundida que, al final del proceso, se somete a un enfriamiento brusco con el objeto de mantener su estructura vítrea y favorecer su disgregación en pequeños gránulos o escamas de vidrio, lo cual facilitará su posterior molienda.

Las fritas cerámicas se utilizan como componentes de los esmaltes cerámicos, pudiendo participar en éstos en cantidades muy variables, ya sea como componente minoritario o constituyendo la práctica totalidad del esmalte, como en el caso de algunos esmaltes de aplicación electrostática en seco y granillas.

La razón fundamental que motivó la preparación de las fritas, para su utilización en los esmaltes cerámicos, fue la posibilidad de utilizar materias primas solubles en agua. Las materias primas ricas en elementos alcalinos como nitratos, boratos, carbonatos, etc., no pueden ser empleadas como tales en la preparación y aplicación de esmaltes por vía húmeda porque se solubilizan, pudiendo modificar los parámetros reológicos de la barbotina, y durante el secado se acumulan cristalizando en determinadas zonas de la superficie esmaltada alterando su comportamiento durante la cocción. En cambio, si se funden con sílice y otros componentes pueden formar vidrios insolubles en agua, evitando así los problemas de solubilidad.

Sin embargo, las razones de la tendencia actual de la industria cerámica, a utilizar cada vez mayores proporciones de fritas en las composiciones de los esmaltes, hay que buscarlas en otras ventajas. Las principales son las siguientes:

- Permite reducir el riesgo para la salud, y el medio ambiente, derivado de la utilización de materias primas tóxicas como el plomo, el bario o el flúor. El caso del plomo es especialmente peligroso debido a su amplia utilización y su propiedad de fijación y acumulación en el organismo. La asimilación de estos elementos por parte del organismo humano, y de todos los seres vivos en general, resulta mucho menor cuando se encuentran formando parte de la estructura vítrea de la frita. Así mismo, la propensión a formar polvo capaz de difundirse en el ambiente de trabajo es mucho menor con las fritas que con las materias primas originales.
- A igual composición, los esmaltes fritados funden y maduran a temperaturas y/o tiempos menores que los esmaltes sin fritar, produciendo, además, texturas superficiales más lisas y brillantes.
- La disminución de la temperatura y el tiempo de maduración permite aumentar la producción de las instalaciones.
- Pueden utilizarse composiciones más ricas en materiales refractarios, ricos en SiO_2 y Al_2O_3 , obteniéndose, así, vidriados de mayores prestaciones técnicas.
- Los vidriados opacificados con circonio son de mejor calidad y más opacos si son fritados que si no lo son.

- Los esmaltes fritados resultan menos agresivos con los otros componentes con los que entren en contacto durante la cocción. Así se aprecia en las decoraciones que se aplican bajo cubierta, o las serigrafías de colores pálidos que se aplican encima, y en la utilización de pigmentos en general.
- Pueden utilizarse materias primas, como los carbonatos, cuyas desgasificaciones durante la cocción dificultarían mucho su utilización en el esmalte en crudo, para las temperaturas de maduración inferiores a 1100°C (habituales en la cocción de muchos productos cerámicos).
- Pueden utilizarse materias primas con mayores granulometrías (más económicas), que no tendrían posibilidad de integrarse completamente en el esmalte fundido, a la temperatura de cocción de éste, pero si lo hacen en el proceso de fritado a temperaturas del orden de 1500 °C.
- Se reduce el peligro de segregación de materias primas en el esmalte, por diferencias de densidad o tamaño, en los recipientes de almacenamiento y en las máquinas de aplicación.
- La formación de cristales en superficie, en los esmaltes que se busca dicha cristalización, se ve incrementada si se emplean porcentajes de fritas altos.

Para la fabricación de fritas cerámicas se emplean materias primas muy diferentes, tanto en lo que se refiere a la composición como a características físicas y mineralógicas. Dado que se persigue la formación de un material vítreo, deberán utilizarse materias primas que aporten los óxidos formadores de vidrios, fundamentalmente SiO_2 y B_2O_3 . Además, habrá que introducir los óxidos modificadores de propiedades, junto con óxidos intermedios, para satisfacer los requisitos del sistema de fabricación de la frita, fundamentalmente fundencia y viscosidad, y para alcanzar finalmente las características requeridas en el empleo de la frita. Éstas son las que se derivan de su modo de utilización (vía húmeda, vía seca...), condiciones de cocción (monococción/bicocción, rango de maduración...) y propiedades deseadas del vidriado final.

En el proceso de desarrollo de una nueva frita, la elección de la fórmula de carga de materias primas deberá hacerse en función de los requisitos mencionados (condiciones de fabricación de la frita, condiciones de fabricación del producto vidriado y propiedades del vidriado resultante), y atendiendo a las características de las materias primas disponibles y los costes de fabricación. Entre las características de las materias primas merecen una atención creciente en los últimos años aquellas relacionadas con la protección del medioambiente y su normativa vigente.

El proceso a seguir viene esquematizado en la figura 1. De él se desprende que, para una correcta aplicación de criterios de selección de las materias primas, deberemos conocer sus características más relevantes y su influencia en las distintas fases de fabricación y en las propiedades del vidriado.

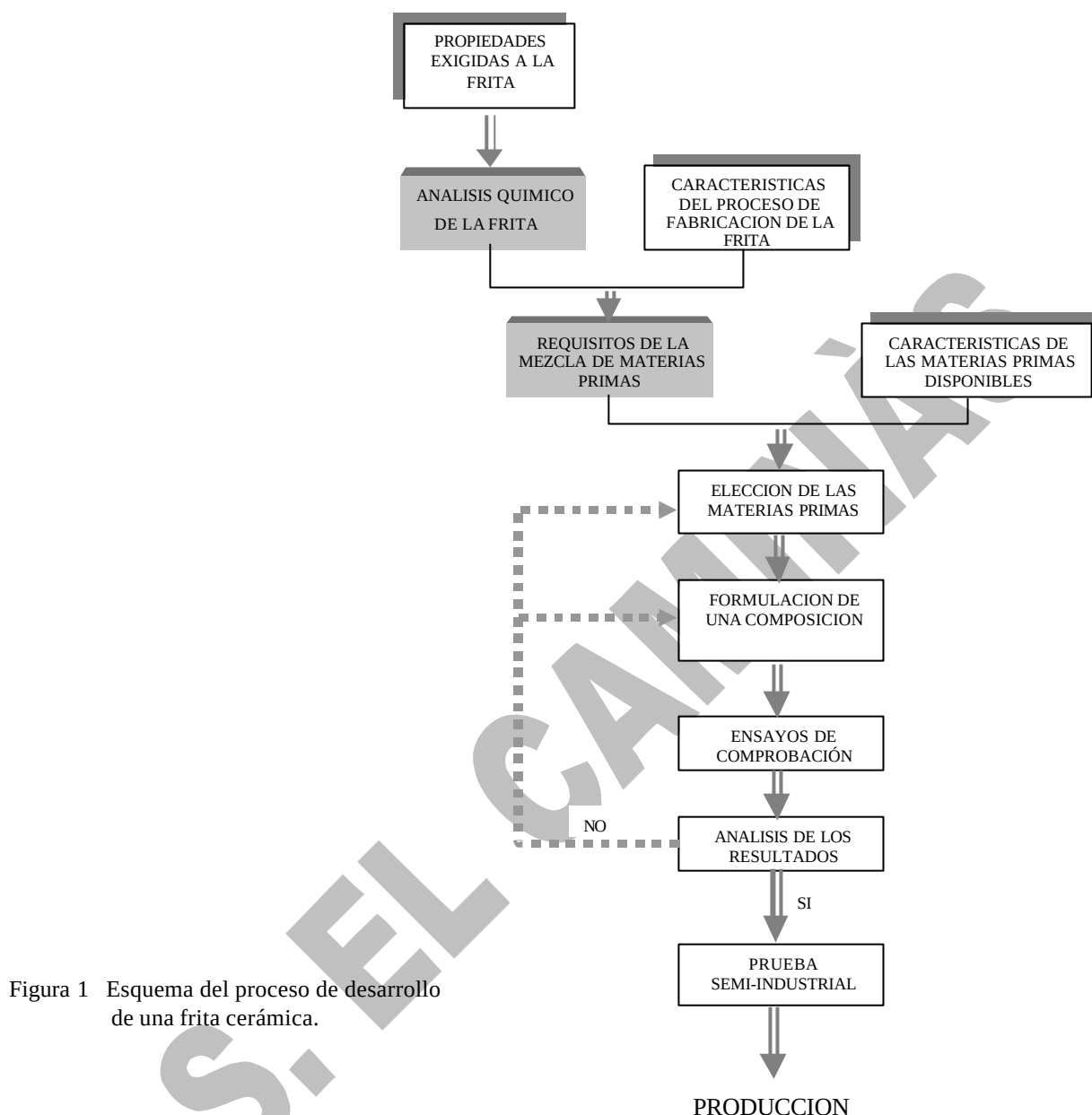


Figura 1 Esquema del proceso de desarrollo de una frita cerámica.

2 MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS

Si bien las necesidades de óxidos componentes de las fritas son esencialmente las mismas que para los esmaltes en general, las características del propio proceso de fritado amplían las posibilidades de utilización de las distintas materias primas disponibles, para la introducción de los óxidos solicitados por la composición.

Así, podremos utilizar materiales solubles, más refractarios, de granulometría mayor, y, por lo general, más económicos que los utilizados para adiciones al molino, o en las composiciones de esmaltes sin fritar.

La composición de una frita puede obtenerse mediante muchas combinaciones de diferentes materias primas. Sin embargo, debido a criterios tales como el coste, la disponibilidad,

características fisicoquímicas y mineralógicas, etc., las materias primas habitualmente utilizadas se reducen a las expresadas en la Tabla I. En la misma, se muestran también otros materiales que se utilizan con menos frecuencia o menor cuantía.

Tabla I. Materias primas utilizadas en la elaboración de fritas cerámicas.

OXIDO PRINCIPAL	MATERIA PRIMA HABITUAL	OTRAS MATERIAS PRIMAS
SiO ₂	Cuarzo Caolín Feldespato potásico	
B ₂ O ₃	Acido bórico Colemanita Bórax	Ulexita Hidroboracita
Li ₂ O	Espodumeno Carbonato de litio	Petalita
Na ₂ O	Carbonato sódico Bórax	Feldespato sódico Nitrato sódico
K ₂ O	Feldespato potásico Nitrato potásico	Carbonato potásico
MgO	Talco Dolomita	Magnesita Hidroboracita
CaO	Carbonato cálcico Colemanita Dolomita	Nitrato cálcico
SrO	Carbonato de estroncio	
BaO	Carbonato de bario	
ZnO	Óxido de cinc	
PbO	Minio	
Al ₂ O ₃	Caolín Feldespato alcalino	Alúmina hidratada Alúmina calcinada
TiO ₂	Anatasa	
ZrO ₂	Silicato de circonio	
P ₂ O ₃	Fosfato cálcico	Fosfato monoamónico
F	Fluoruro cálcico	Criolita

2.1 Materias primas de boro

Se encuentran disponibles en el mercado diversos materiales que pueden ser utilizados como fuente de óxido de boro: ácido bórico, boratos sódicos, boratos cálcicos, boratos de calcio y magnesio... Algunos de ellos están en forma mineral y otros son refinados; la industria de fritas utiliza ambos tipos de productos. En la Tabla II y Tabla III se muestran los principales productos disponibles de boro minerales y refinados.

El bórax es el mineral de boro más extendido en la naturaleza. Se forma en las superficies de regiones áridas por evaporación de los lagos salados (Boron en USA, y Kirka en Turquía). Generalmente se encuentra asociado a otros boratos, principalmente la kernita, la ulexita y la colemanita. También se encuentran depósitos de estos dos últimos formados a partir de la evaporación de emanaciones de origen hidrotermal (Argentina y el Valle de la Muerte en USA).

Los principales yacimientos de minerales de boro se encuentran en Turquía y Estados Unidos, y en menor medida en los territorios de la antigua Unión Soviética y Argentina. Los productos refinados se obtienen, principalmente, a partir de la kernita, el bórax y la colemanita.

Tabla II. Principales minerales de boro

	MINERAL	COMPOSICIÓN TEORICA
BORATOS SÓDICOS	<i>Bórax (tincal)</i>	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	<i>Tincalconita</i>	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	<i>Kernita (rasorita)</i>	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
BORATOS SÓDICO-CÁLCICOS	<i>Ulexita</i>	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	<i>Probertita</i>	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
BORATOS CÁLCICOS	<i>Colemanita</i>	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	<i>Meyerhofferita</i>	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	<i>Inioita</i>	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
	<i>Priceita</i>	$4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
OTROS BORATOS	<i>Hidroboracita</i>	$\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	<i>Szaibelyita</i>	$2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	<i>Boracita</i>	$5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$

Tabla III. Principales productos refinados de boro [16][24].

	FORMULA	Solubilidad en agua fría (20°C) (g/100ml)	Solubilidad en agua caliente (100°C) (g/100ml)
<i>Acido Bórico</i>	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4,7	27,5
<i>Bórax pentahidratado</i>	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3,6	50,1
<i>Bórax decahidratado</i>	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	2,0 (0°C)	170
<i>Bórax anhidro</i>	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	4,0	15,7

La elección de un borato como materia prima dependerá de diversos factores, entre los que se incluyen los siguientes:

- La composición del vidriado requerido y su tolerancia a los otros óxidos distintos del B_2O_3 que vienen con el borato.
- Las exigencias de calidad del vidriado, por el contenido en impurezas coloreadas y constancia de composición.
- La disponibilidad del material y su coste.
- El comportamiento del borato durante la mezcla y fusión.

El uso de boratos refinados tiene algunas ventajas técnicas:

- Niveles de B_2O_3 más elevados y constantes.
- Contenido en impurezas más bajo.
- Buen comportamiento en su manipulación (productos granulados).
- Menor temperatura de fusión.

Por su parte, los boratos naturales tienen un menor coste y permiten la introducción de varios óxidos en la composición de la frita (Na_2O , CaO y MgO), aunque, por el contrario, son menos constantes en su composición (Tabla V), y vienen acompañados de otros minerales e impurezas coloreadas (minerales arcillosos, carbonatos, sulfatos, cloruros, etc.).

Los productos más utilizados hoy día en la industria de fritas son: la colemanita, la ulexita, el bórax pentahidratado y el ácido bórico. La utilización creciente de fritas con escaso contenido en óxidos alcalinos y mayores contenidos en alcalinotérreos, está influyendo en una disminución del consumo de boratos sódicos (bórax y ulexita) y el incremento en la demanda de ácido bórico, y los boratos de calcio y magnesio (colemanita e hidrobóracita).

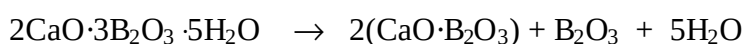
El *ácido bórico* es un producto muy soluble en agua, que inicia su deshidratación a partir de los 100 °C originando inicialmente el ácido metabórico HBO_2 y finalmente el óxido anhidro B_2O_3 . Este último comienza a fundir a 325 °C y es totalmente fluido a 500 °C. Se comercializa en polvo y granulado, siendo este acabado más interesante ya que aumenta su fluidez y reduce los problemas derivados de su higroscopicidad.

Tabla IV. Análisis químico y granulométrico de dos calidades comerciales de ácido bórico [16][51].

	Acido bórico - A	Acido bórico - B
B_2O_3	> 56,0 %	> 56,25 %
$SO_4^{=}$	< 0,150 %	< 0,250 %
Cl ⁻	< 0,500 %	< 0,010 %
Fe	< 0,010 %	< 0,004 %
Granulometría	>590 μm 0 % >149 μm 75,3 % < 74 μm 5,1%	> 850 μm 2 %

El *bórax decahidratado*, muy soluble en agua, inicia su deshidratación a partir de 62 °C y se convierte en *bórax pentahidratado* a los 100 °C. Éste continua la pérdida de agua a partir de 120 °C y a 160 °C conserva una sola molécula de agua; su deshidratación se completa a los 400 °C. Finalmente, funde a 741 °C.

La *colemanita* tiene una solubilidad suficientemente baja como para ser utilizada con no demasiados problemas en adición al molino. Sin embargo su comportamiento durante la deshidratación desaconseja su utilización en esmaltes que deben madurar a temperaturas bajas o medias. Alrededor de 400 °C presenta un proceso de deshidratación violento (crepita) con el siguiente resultado:



Acaba fundiendo entorno a los 900 °C.

Los productos comerciales tienen una composición variable según su procedencia (Tabla V), siendo frecuente su clasificación en función de su riqueza en óxido de boro. Así, se habla de colemanita-38, colemanita-43, etc.

La *ulexita* es soluble en agua caliente. Presenta una deshidratación menos violenta que la colemanita, iniciándose alrededor de los 100 °C y finalizando a 760 °C. Es más fundente que la colemanita debido a su contenido en óxido de sodio.

La *hidroboracita* es débilmente soluble en agua caliente. Tiene un comportamiento en fusión ligeramente más fundente que la colemanita y con una deshidratación menos violenta que ésta. Recientemente se ha suspendido la explotación de su principal yacimiento en Sudamérica.

Tabla V. Análisis químico de algunos productos comerciales de minerales de boro [37][72].

	COLEMANITA			ULEXITA		HIDROBORACITA	
	Compos. Teórica	Colemanita-38	Colemanita-42	Compos. teórica	Producto comercial	Compos. Teórica	Producto comercial
B ₂ O ₃	50.81	38	42.1	43.0	35.90	50.58	44.5
CaO	27.28	23.5	29.0	13.82	18.78	13.55	13.7
MgO	-	2.3	0.40	-	2.05	9.75	10.1
Na ₂ O	-	0.8	0.22	7.65	5.11	-	0.4
K ₂ O	-		n.d.	-	0.10	-	
SiO ₂	-	8.1	0.85	-	3.48	-	4.8
Al ₂ O ₃	-	1.5	0.20	-	0.07	-	0.9
Fe ₂ O ₃	-	0.57	0.08	-	0.06	-	0.4
TiO ₂	-	0.04	n.d.	-	n.d.	-	0.1
As ₂ O ₃	-	0.5	n.d.	-	n.d.	-	0.1
SrO	-	1.12	1.15	-	0.70	-	n.d.
PPC.	21.91	21.55	25.5	35.53	33.71	26.12	n.d.

2.2 Carbonatos y nitratos alcalinos.

Los carbonatos y nitratos de sodio y de potasio son materiales muy higroscópicos y solubles en agua, por lo que su utilización en las composiciones de esmaltes cerámicos está muy restringida al proceso de fritado. Su empleo es más amplio en la fabricación de productos de vidrio en los que el proceso transcurre completamente por vía seca. Debido a su gran higroscopicidad se deberán tomar especiales precauciones en su almacenamiento y manipulación. La Tabla VI reproduce los valores de solubilidad de estos materiales.

Por su parte el carbonato de litio presenta una baja solubilidad que le permite ser utilizado directamente en adición al molino.

Tabla VI. Solubilidad en agua de los carbonatos y nitratos alcalinos [24].

	Solubilidad en agua fría (0°C) (g/100ml)	Solubilidad en agua caliente (100°C) (g/100ml)
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	21.52	421
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	33	52
Na_2CO_3	7.1	45.5
NaNO_3	92.1	180
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	146.9	331
K_2CO_3	112 (20°C)	156
KNO_3	13.3	247
Li_2CO_3	1.5	0.72

Carbonato sódico

Existen importantes yacimientos, en Estados Unidos, de carbonatos sódicos naturales, *trona* ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y *natrón* ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) que cubren la mayor parte del consumo en este país. En Europa, en cambio, se utiliza mayoritariamente el producto refinado conocido como sosa Solvay, producido mediante el tratamiento del cloruro sódico con amoníaco y anhídrido carbónico (la actualización de normativas medioambientales en algunos países está desviando el consumo hacia los productos naturales). En la Tabla VII se muestra el análisis químico medio de este producto. Las impurezas de mayor relevancia son el NaCl y el Fe_2O_3 . El contenido de este último no debe ser mayor de 0.005% en composiciones de vidrio en las que esta materia prima sea la única fuente de Na_2O . No es este el caso de su uso en la fabricación de fritas cerámicas en las que viene utilizándose como materia prima para “cerrar” el contenido en Na_2O o para aumentar la fundencia de la mezcla de materias primas. Funde entorno a los 841°C.

Tabla VII. Análisis químico medio de la sosa Solvay y algunos productos comerciales [32][51].

	Análisis químico medio	Carbonato de sosa ligero	Carbonato de sosa denso monohidratado
Na_2CO_3	97.5 – 99.5 %	99.29	99.2
NaHCO_3	0.015 – 0.025 %	n.d.	n.d.
NaCl	0.35 – 0.70 %	0.3	< 0.2
Na_2SO_4	0.02 – 0.05 %	n.d.	n.d.
Fe_2O_3	0.001 – 0.003 %	0.004	< 0.003
H_2O	0.1 – 0.8 %	n.d.	< 0.1
Granulometría	--	Densidad = 0.6 g/cc	> 1 mm < 3 % < 0,16 mm < 3% Densidad = 1.05 g/cc

Por su parte el contenido de NaCl resulta perjudicial por su elevada acción corrosiva con el refractario del horno cuando se volatiliza durante la fusión de la mezcla de materias primas.

Los productos procedentes de la purificación de los carbonatos sódicos minerales suelen presentar menores contenidos en NaCl, valores semejantes de Fe_2O_3 y mayores contenidos en Na_2SO_4 (~0,25%).

El material anhidro se hidrata con facilidad durante su almacenamiento si no se toman las precauciones debidas, formando costras de agregados cristalinos. Por debajo de los 35°C puede formar el heptahidrato y el decahidrato; por encima de 35° y hasta 110°C se forma la especie monohidratada [10].

La utilización del producto monohidratado reduce parcialmente los problemas derivados de la elevada higroscopicidad. No obstante, en cualquier caso interesa la utilización del producto con el acabado granulado, siendo importante que no contenga fracciones inferiores a 0,1 mm, con objeto de evitar la formación de polvo y el aumento de la higroscopicidad. Dado que se trata de un material friable deberán tomarse precauciones durante su transporte y manipulación para no aumentar la fracción de finos del producto. Los productos granulados de uso habitual los podemos clasificar en dos grupos:

- Sosa ligera (densidad $\approx 0,6\text{-}0,9$ g/cc), con tamaños $< 0,3$ mm.
- Sosa densa (densidad $\approx 1,1\text{-}1,3$ g/cc), con predominio de los gránulos entre 0,1 y 0,5 mm.

Nitrato sódico

Se trata de un producto muy higroscópico que se utiliza en forma de granulado bastante grueso (~95% entre 1,2 y 2,5 mm). Su consumo es muy restringido por la gran reactividad que muestra con el refractario de los hornos de fritado, empleándose por su acción oxidante durante la fusión de la mezcla de materias primas. Funde a 308°C y a partir de 380°C se descompone lentamente liberando oxígeno hasta 800°C [64].

El nitrato sódico utilizado en la producción de fritas es, generalmente, el producto refinado producido en las plantas de fabricación de ácido nítrico, por lavado de las torres de reacción con soluciones de sosa. También se encuentra disponible como producto refinado del mineral denominado “salitre de Chile” procedente de los depósitos de este país.

Carbonato potásico

El carbonato potásico (potasa) es un producto sintético elaborado a partir de los cloruros naturales a través de la saturación con CO_2 de soluciones del hidróxido, o bien, por fusión del sulfato potásico con caliza y carbón. También se obtiene a partir de las melazas de remolacha, ricas en potasio. Las principales impurezas son: KCl, K_2SO_4 , Na_2CO_3 , K_2PO_4 , K_2SiO_3 y Fe_2O_3 , que normalmente no resultan significativas.

Se encuentra disponible en dos variedades: calcinado e hidratado con un 15% de agua. Esta última variedad, conocida como “pearl ash” ($\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) es menos higroscópica y más estable durante su almacenamiento y manipulación.

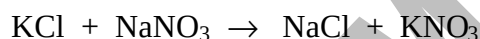
Funde a 895°C.

Tabla VIII. Análisis químico de un carbonato potásico comercial [51].

K ₂ CO ₃	> 98.5 %
Na ₂ CO ₃	< 0.6 %
Cloruros	< 0.008 %
Hierro (Fe)	< 0.0005 %
Granulometría	> 4 mm 0 % > 2 mm 17 % < 0,4 mm 10 %

Nitrato potásico

Se trata de un producto sintético obtenido a partir del cloruro natural por reacción con el nitrato sódico, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Desempeña un papel semejante al nitrato sódico durante los primeros estadios de la fusión: funde a 334°C y descompone liberando oxígeno a partir de los 400°C.

2.3 Materias primas de Litio

Los yacimientos de los minerales de litio espodumeno, petalita, lepidolita y amblygonita, se encuentran principalmente en rocas de origen ígneo, siendo todos ellos insolubles en agua. También se obtienen concentrados de sales de litio a partir de salmueras de depósitos salinos de origen lacustre formados por evaporación natural.

El *espodumeno* (Li₂O · Al₂O₃ · 4SiO₂), viene siendo el mineral de litio más utilizado en la preparación de fritas y esmaltes. Se presenta, en calidades comerciales, con un contenido en Li₂O que varía entre el 4,5 y el 7,5%. Además del contenido en Li₂O es importante considerar para su utilización en fritas y esmaltes el contenido en Fe₂O₃, inferior al 0,1% en el “grado vidrio” y que puede llegar a valores entorno al 0,5% en el “grado cerámico” (responsable del color verdoso en algunas de estas calidades). Australia es el principal productor mundial.

Alrededor de 1080°C el α-espodumeno natural se transforma en β-espodumeno, el cual posee una temperatura de fusión de 1420°C.

La *petalita* (Li₂O · Al₂O₃ · 8SiO₂), se presenta en calidades comerciales con un contenido en Li₂O entre 3 y 4,7 %. A temperaturas del orden de los 1080°C origina una solución sólida de β-espodumeno y sílice que termina por fundir entre 1300-1400°C.

La *lepidolita*, también llamada mica de litio, es una mica del tipo biotita que presenta una composición muy variable aunque cercana a la siguiente: K(AlLi₂) (F,OH)₂ Si₄O₁₀. Los valores típicos para los productos comerciales son: entre el 3 y el 4% de Li₂O, 9% de K₂O+Rb₂O, 5% de F

y 0.08% Fe_2O_3 . Su consumo principal se realiza en la fabricación de vidrios de alto contenido en bario para la elaboración de tubos de televisión, así como en la fabricación de vidrios opal.

La *ambligonita* ($2\text{LiF}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5$) es un mineral de origen pegmatítico con un contenido en Li_2O que varía entre 7,5 y 9%.

El *carbonato de litio* es el producto sintético de litio de mayor uso en la fabricación de fritas y esmaltes. Aunque se ha venido obteniendo a partir de los minerales de litio citados, sobretudo espodumeno, se está imponiendo en el mercado el producto procesado a partir de las salmueras de los depósitos salinos (Chile, Argentina y Estados Unidos). Su temperatura de fusión es de 723°C , iniciando a esta temperatura su descomposición, que puede prolongarse hasta los 1310°C . Dada su escasa solubilidad en agua (entorno al 1%, Tabla VI) se utiliza también en composiciones de esmaltes sin fritar. No presenta problemas de higroscopicidad durante su almacenamiento.

Tabla IX. Composición química de productos minerales de litio comerciales [30][51]

	ESPODUMENO		PETALITA		LEPIDOLITA	AMBLIGONITA	
	Teórica	Comercial	Teórica	Comercial	Comercial	Teórica	Comercial
SiO_2	64.5	64.8	78.5	77.8	52.89		5.16
Al_2O_3	27.4	26.5	16.6	16.3	26.77	34.5	22.96
Li_2O	8.1	7.3	4.9	4.3	4.65	10.1	8.48
Fe_2O_3		0.04		0.03	0.19		0.02
Na_2O		0.2		0.4	0.13		1.63
K_2O		0.2		0.3	10.3		0.30
P_2O_5		n.d.		n.d.	n.d.	48.0	54.42
F		n.d.		n.d.	0.59	12.8	2.67

Tabla X. Características de un carbonato de litio comercial [51]

CARBONATO DE LITIO	
Li_2CO_3	> 99%
Cl^-	< 0.02%
Na	< 0.12%
K	< 0.05%
Fe_2O_3	< 0.003%
$\text{SO}_4^{=}$	< 0.1%
> 630 μm 1,5% máx.	
< 63 μm 30% máx.	
Densidad aparente: 0,67-0,88 kg/l	

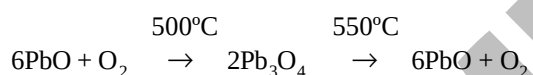
La elección de una materia prima de litio para la elaboración de fritas se deberá hacer de acuerdo con los criterios de: óxidos acompañantes, impurezas contaminantes, constancia de los suministros, comportamiento en la fusión y precio. De este modo, se vienen utilizando preferentemente los productos minerales (principalmente espodumeno y petalita) por razón de su precio, en la medida que lo permita el contenido de alúmina de la fritita, y se procede a completar las necesidades de Li_2O mediante la adición de pequeñas cantidades del carbonato. No obstante,

cuando se trate de fritas con bajos contenidos en alúmina o elevados requisitos de ausencia de contaminantes, se deberá recurrir al empleo exclusivo del carbonato.

Por otra parte, los nuevos procesos industriales de elaboración de carbonato de litio, a partir de la explotación de salmueras de depósitos salinos, están haciendo a este producto más competitivo frente a los productos minerales.

2.4 Minio

Dos son los óxidos de plomo utilizados en la fabricación de vidriados: el minio (Pb_3O_4) y el litargirio (PbO). El minio se obtiene mediante la oxidación del litargirio a 500°C , que a su vez se obtiene por tostación de la galena natural (PbS). Si se sigue calentando el minio a 550°C se vuelve a obtener el litargirio.



El litargirio puede ser rojo o amarillo según cristalice en el sistema tetragonal u ortorrómbico. El minio es rojo. El más utilizado, con diferencia, es el minio.

Debido a su origen, en depósitos de sulfuros metálicos, el minio puede llevar impurezas de los metales asociados, como el hierro, cinc, plata y cadmio entre otros, además del óxido PbO y azufre en cantidad variable. No obstante, su pureza suele ser elevada presentando contenidos en Pb_3O_4 entorno al 99,7% y valores del orden de 0,0002 para el Fe_2O_3 .

Presenta la ventaja frente al litargirio de prevenir la tendencia a la reducción a plomo metálico, durante el calentamiento, por su mayor contenido en oxígeno. Al mismo tiempo evita el inconveniente de aquel durante el almacenamiento, con su tendencia a la absorción del CO_2 atmosférico para dar el correspondiente carbonato de plomo.

Se prepara finamente molido y con frecuencia se le añade alrededor de 5% de humedad o 0,5% de aceites para prevenir la formación de polvo.

Durante el calentamiento inicia la descomposición entorno a los 538°C liberando oxígeno, y finalmente funde a 830°C .

2.5 Óxido de cinc.

El óxido de cinc es un producto químico elaborado a partir del sulfuro de cinc natural denominado blenda (ZnS). Esta se encuentra en yacimientos asociada a otros sulfuros metálicos entre los que destacan los de: Pb, Fe, Cu y Cd.

El mineral sufre un proceso de separación-concentración por medios físicos (trituration y flotado), hasta obtener tres productos mayoritarios: el concentrado de CuS , el concentrado de PbS y el concentrado de ZnS . El material que se desecha es rico en pirita.

El concentrado de ZnS es sometido a un proceso de tostación, a 1000°C , del cual se obtiene: a) SO_2 que se empleará para la fabricación de ácido sulfúrico, y b) cenizas de ZnO con impurezas de los óxidos de Pb, Fe, Cu y Cd principalmente.

Estas cenizas de ZnO, denominadas “calcine”, se pueden emplear para: a) la obtención directa de ZnO de mayor pureza por el “método americano”, o b) para la obtención de Zn metálico tras un proceso de purificación química y electrolítica.

En general, podemos encontrar dos líneas de producto de ZnO en el mercado:

- Obtenido directamente a partir de las cenizas de la tostación, por reducción-oxidación (método americano, figura 2).
- Obtenido indirectamente a partir de cinc metálico por destilación-oxidación (método francés, figura 3).

Existen algunas variantes en cada uno de estos dos métodos, fundamentalmente en cuanto a la materia prima utilizada (granalla de cinc, lingotes de cinc, hidróxido de cinc, depósitos de cubas electrolíticas de galvanización, residuos de hornos de colado, etc.), que dan origen a diferentes calidades comerciales. No obstante, en general, con el método americano se obtiene un producto con mayor contenido en impurezas que con el método francés (ver Tabla XI).

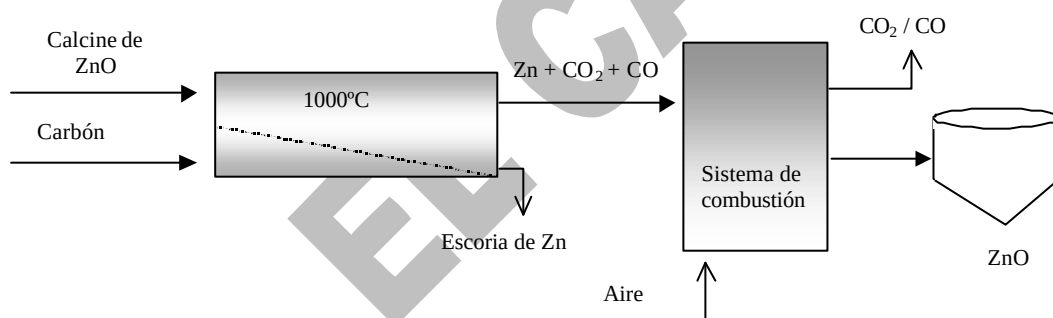


Figura 2. Esquema de producción del óxido de cinc por el método americano o directo.

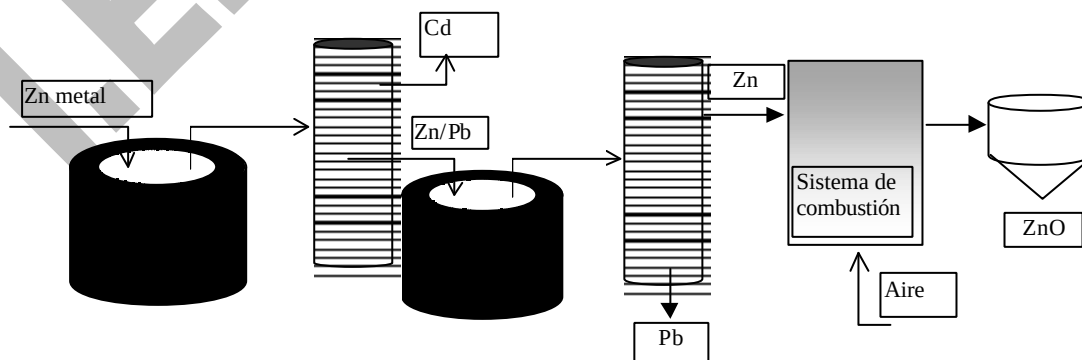


Figura 3. Producción de óxido de cinc por el método francés o indirecto.

Hoy día el óxido de cinc es producido el 80-90% por el método indirecto y el 10-20% por el método directo.

Una pequeña parte de la producción (1-2%) se lleva acabo por un tercer método, vía húmeda, en el cual se parte del sulfato o cloruro de cinc para precipitar el carbonato básico, que tras un lavado y filtrado, es calcinado para obtener un óxido de muy alta superficie específica.

Tabla XI. Clasificación de los diferentes grados de óxido de cinc [19]

	A	B	C	D
	Método Indirecto	Método Indirecto	Método Directo	Vía húmeda
ZnO (mínimo)	99.5	99.0	98.5	93
Pb (máximo)	0.004	0.25	0.25	0.001
Cd (máximo)	0.001	0.05	0.03	0.001
Cu (máximo)	0.0005	0.003	0.005	0.001
Mn (máximo)	0.0005	0.001	0.005	0.001
Sales solubles (máx.)	0.02	0.1	0.65	1
Pérdidas por Calcinación (máx)	0.3	0.3	0.3	4
Acidez, como H ₂ SO ₄	0.01	0.1	0.3	0.2
Superficie específica (m ² /g)	3 - 8	3 - 10	1 - 5	25 (mínimo)

En Europa es frecuente la clasificación mediante “sellos de color”. En general los sellos blanco y plata se corresponden con el grado A de la Tabla XI, mientras que los sellos rosa o rojo corresponden al grado B.

El uso principal del óxido de cinc es la industria del caucho (50%) seguida de la industria farmacéutica y la del vidrio y cerámica. La industria española se abastece de la producción nacional y de importaciones de Francia y China principalmente.

2.6 Silicato de circonio

Los yacimientos naturales se encuentran en depósitos de arenas de playa o fluviales junto a la sílice y otros minerales pesados, principalmente ilmenita (FeTiO₃) y rutilo (TiO₂), y en menor medida casiterita (SnO₂) y magnetita (Fe₃O₄). En su disposición típica, estos depósitos presentan dos capas arenosas:

- la superior es de carácter mayoritariamente silíceo,
- la basal es rica en los minerales pesados (hasta 70%).

El mineral se somete a un proceso de concentración de los minerales pesados (hasta 80-90%) por vía húmeda, mediante selección de tamaños y diferencias de densidad. La separación de los distintos minerales pesados, presentes en este concentrado pesado, se lleva a cabo mediante campos magnéticos de baja y media intensidad, y campos electrostáticos:

- < 1000 Gauss → separación de la magnetita
- 10.000-15.000 Gauss → separación de la ilmenita.

La separación del rutilo y el circón se puede realizar mediante sistemas de flotación. Asociado al circonio y de difícil separación se presenta el hafnio en cantidades que van entre el 0,2 y 1,5%, impureza ésta que no tiene transcendencia en su uso en la cerámica tradicional.

Finalmente, la arena de silicato de circonio obtenida es sometida a procesos de molienda en molinos de bolas tanto por vía seca como por vía húmeda. La molienda del producto más fino se lleva a cabo por medio de molinos vibratorios de microesferas, con el producto previamente molturado con molinos de bolas vía húmeda.

Los principales productores son: Australia, Sudáfrica, USA, Rusia, Brasil, China, e India, encontrándose el control de las reservas bastante concentrado en pocas compañías. En cambio, la última etapa de molienda está ampliamente dispersada en pequeñas empresas.

La calidad de los diferentes productos comerciales depende fundamentalmente de las explotaciones mineras y las etapas de purificación posteriores a que se ve sometido el mineral. La Tabla XII muestra las calidades de los distintos productos de acuerdo con su procedencia. Los parámetros de calidad fundamentales son el contenido en ZrO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3 . Así, de forma general se puede hablar de tres calidades (Tabla XIII): el producto original de la costa este de Australia con inmejorable calidad, fue el que dio origen a la denominación “premium grade”; la calidad “intermediate” es el resultado de la purificación del material “standard”.

Tabla XII. Análisis químico de los silicatos de circonio de los principales productores mundiales [45].

COMPAÑÍA	PAIS	CALIDAD	ZrO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
RGC	Australia	Eneabba	66.5	0.12	0.08	0.35	32.5
		Capel	65.5	0.25	0.20	1.10	32.9
RBM	Sudáfrica	Prime	65.0	0.15	0.10	n.d.	n.d.
		Standard	65.0	0.30	0.25	n.d.	n.d.
DuPont	EE.UU.	Ceramic	66.7	0.13	0.03	n.d.	n.d.
		Standard	65.9	0.25	0.04	n.d.	n.d.
CRL	Australia	Premium	66.3	0.12	0.052	0.29	33.0
		Standard	66.1	0.24	0.15	n.d.	32.7
RZM	Australia	Premium	66.2	0.13	0.03	0.20	33.2

Tabla XIII. Clasificación habitual de las calidades de silicato de circonio.

	$ZrO_2 + HfO_2$	TiO_2	Fe_2O_3
Premium	66.0	0.10	0.05
Intermediate	65.5	0.13	0.10
Standard	65.0	0.25	0.12

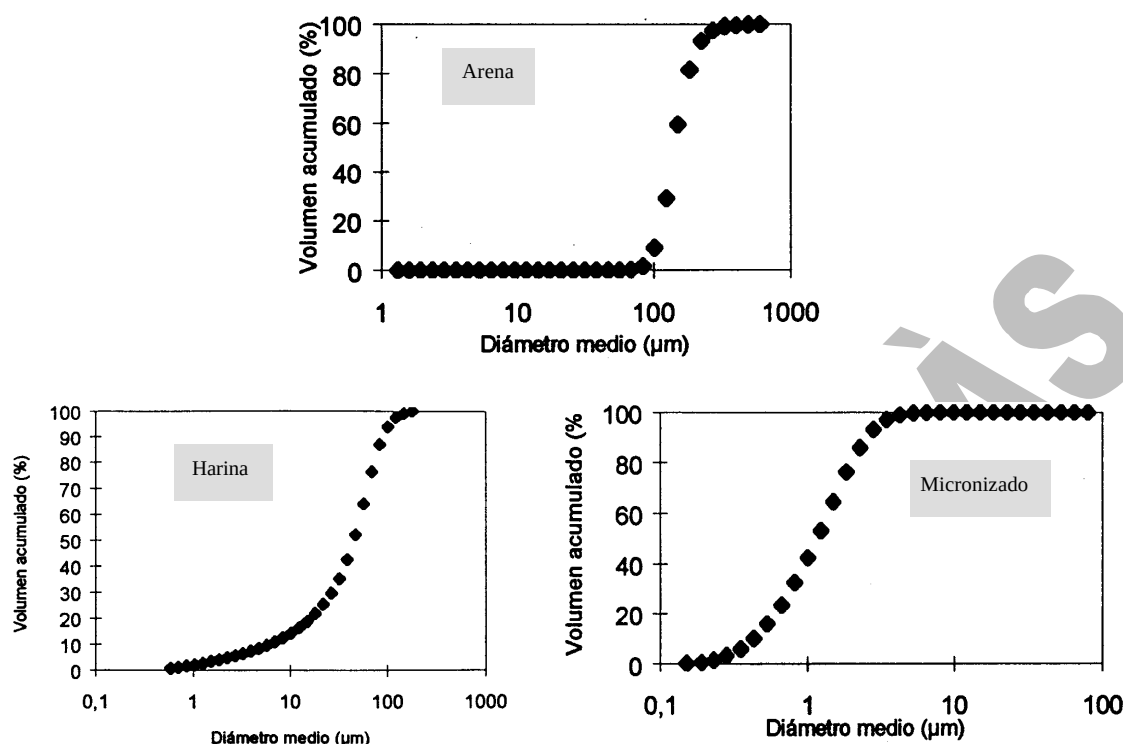


Figura 4. Granulometrías de tres silicatos de circonio comerciales: arena, harina y micronizado [45].

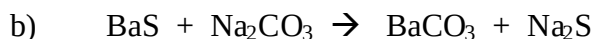
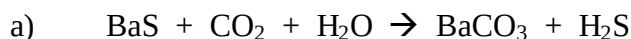
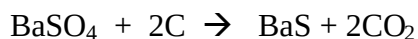
En cuanto a sus características granulométricas existe mayor variabilidad de acuerdo con el mayor número de empresas que se dedican a la molienda del producto original. En conjunto, pueden clasificarse en tres grupos granulométricos (figura 4):

- La arena, con tamaños de grano típicos del yacimiento de procedencia, entre 50 y 200 μm .
- La harina, con tamaños predominantes entre 10 y 100 μm .
- El micronizado, con tamaños predominantes < 10 μm .

Para la producción de fritas se viene utilizando de forma mayoritaria la calidad intermedia o estándar en acabado harina, debido a que: el propio proceso tiene cierta tolerancia a los elementos contaminantes [45]; presenta un tamaño suficientemente fino para alcanzar la disolución completa en la masa fundida durante el fritado; y presenta menor propensión al apelmazamiento y formación de aglomerados de difícil fusión.

2.7 Carbonato de Bario

La fuente principal del carbonato de bario que se utiliza en la industria de vidrio y cerámica es el mineral barita (BaSO_4). La barita se reduce con carbón para obtener el sulfuro de bario (BaS) que es soluble en agua. A partir de disoluciones del sulfuro se obtiene el carbonato por dos vías diferentes: a) mediante CO_2 o, b) con sosa solvay, obteniéndose en ambos casos un producto cuya pureza supera normalmente el 99% :



El primero de los métodos permite obtener un producto con menores contenidos de álcalis como impurezas.

También se puede obtener BaCO_3 de menor riqueza a partir del mineral natural witherita (BaCO_3), que se encuentra en cantidades comerciales solamente en China. El producto así obtenido tiene la ventaja de mostrar muy bajo contenido en sulfuros y otras impurezas, pero presenta, sin embargo, el inconveniente de un mayor precio que hace desestimar su utilización en la mayoría de las aplicaciones de fritas y esmaltes. La producción en Europa de BaCO_3 ha perdido peso a nivel mundial por las fuertes presiones medioambientales, debido a la elevada toxicidad del bario. El mayor consumo de carbonato de bario se destina a la elaboración de tubos de vidrio para televisión.

Comercialmente se encuentra disponible en diversas granulometrías, desde el micronizado de pocas micras hasta granulado grueso. El granulado permite una mejor manipulación y mezcla en las instalaciones automáticas habituales de las fábricas de fritas. Es prácticamente insoluble en agua (0,02 g/l). Su temperatura de fusión es de 1360°C pero, durante la fusión inicia su reacción con la sílice a temperaturas del orden de los 700°C . Su descomposición comienza a 900°C pero puede prolongarse hasta los 1450°C .

En las fusiones con elevados contenidos en bario se produce un acusado deterioro de los materiales refractarios del horno.

El *nitrato de bario*, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, es otro compuesto sintético de bario ocasionalmente empleado en la elaboración de fritas pero, su uso está más relacionado como sustituto de los nitratos alcalinos ya que posee una temperatura de descomposición y fusión (592°C) mayor a la de aquellos. Dada su ligera solubilidad, lo cual acrecienta su toxicidad, hay que extremar las precauciones durante su manipulación.

Tabla XIV. Características de un carbonato de bario comercial [51]

CARBONATO DE BARIO GRANULADO	
BaCO_3	> 99,3 %
$\text{SO}_4^{=}$	< 0,20 %
Fe	< 0,004 %
> de $850\ \mu\text{m}$ 1 % máx.	
> de $75\ \mu\text{m}$ 75% mín.	

2.8 Carbonato de estroncio

Se trata de un producto químico obtenido a partir del sulfato de estroncio natural. Las únicas especies minerales que se encuentran en la naturaleza con una riqueza suficiente para representar una fuente de estroncio son: la celestina o celestita (sulfato de estroncio), y la estroncianita

(carbonato de estroncio). En la actualidad, sólo se encuentra en explotación un yacimiento de estroncianita en China. La celestina se encuentra en depósitos sedimentarios acompañada de sulfatos de calcio y bario, de los cuales se realiza una primera separación por medios mecánicos en la propia explotación. El concentrado así obtenido (>90% de SrSO_4) se lleva a plantas de transformación donde se elabora mayoritariamente el carbonato de estroncio sintético, que es el producto preferido por la industria para su consumo.

El consumo principal de estroncio se lleva a cabo en la elaboración de tubos de vidrio para televisores a color, seguido de la fabricación de imanes cerámicos de ferritas.

La fabricación de carbonato de estroncio a partir de los concentrados de celestina se lleva a cabo por dos vías diferentes:

- Mediante reacción directa con carbonato sódico (“soda ash”) en una corriente de vapor durante periodos de 1-3 horas. El carbonato de estroncio originado se somete a lavado con agua para disolver el sulfato sódico producido. El producto obtenido tiene una riqueza superior a 97% (grado técnico) en carbonato de estroncio.
- Mediante calcinación a 1.100°C con carbón (“black ash”) que transforma el sulfato de estroncio insoluble en sulfuro de estroncio el cual, es fácilmente disuelto con agua para ser filtrado y formar el carbonato insoluble mediante una corriente de CO_2 o mediante reacción con carbonato sódico en el medio acuoso. El carbonato de estroncio así obtenido, una vez filtrado y secado, tiene una riqueza superior al 98% (grado químico). Este es el método preferido hoy día.

España es el segundo productor mundial de celestina por detrás de Méjico, pero ha estado importando todo el carbonato de estroncio que consumía hasta el año 2000, en el que entró en funcionamiento una planta de transformación en Cartagena.

El carbonato de estroncio por sí solo se descompone sin fundir a 1340°C , pero puede iniciarse ya a 800°C .

Tabla XV Composición química de un carbonato de estroncio comercial [51]

CARBONATO DE ESTRONCIO	
SrCO_3	97.85 %
BaCO_3	1.25%
Densidad aparente	0.49 kg/l

2.9 Nitrato cálcico

Para la introducción del CaO en las composiciones de las fritas se viene utilizando mayoritariamente los carbonatos (calcita y dolomita), y los boratos cálcicos (colemanita). Estas materias primas ya han sido tratadas en otros apartados de esta misma unidad y la anterior.

Nos ocupamos ahora del nitrato de calcio, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, producto de síntesis que se puede utilizar como fuente de calcio al tiempo que confiere a la mezcla de materias primas un elevado poder oxidante semejante al desarrollado por los nitratos alcalinos [55]. Se trata de un producto con un contenido en agua de cristalización importante, muy soluble en agua, de elevada

higroscopicidad, que se dispone como granulado de tamaño comprendido entre 2 y 4 mm. Durante el calentamiento, se deshidrata entre 100 y 200°C, y a 535°C inicia su fusión y descomposición.

Tabla XVI. Composición química de un nitrato de calcio comercial [55]

NITRATO DE CALCIO TECNICO	
Ca (NO ₃) ₂	77.12 %
NH ₄ NO ₃	6.29 %
Cl, PO ₄ , Fe e insolubles	0.30 %
Agua de cristalización	16.29 %

2.10 Materias primas de Fósforo

El *fosfato cálcico*, Ca₃(PO₄)₂, es el principal compuesto de fósforo utilizado en la industria de vidrio y cerámica. En la naturaleza constituye el mineral apatito pero puede presentar contenidos en hierro excesivos para su uso en vidriados. También se obtiene, con un contenido en hierro mucho menor, por calcinación de huesos de animales a 1000°C. Sin embargo, este producto suele presentar cierta cantidad de CaO que incrementa el contenido en calcio al tiempo que deberá ser tenido en cuenta para su uso en suspensión acuosa por formación de Ca(OH)₂.

Es insoluble en agua fría (0,23 g/l), pero descompone en agua caliente. Su temperatura de fusión es de 1670°C. Se viene utilizando en pequeñas cantidades como promotor de la cristalización y para la formación de vidrios opal. También se ha venido usando tradicionalmente para la opacificación de esmaltes de porcelana a temperaturas superiores a 1250°C.

El *fosfato monoamónico* (NH₃H₂PO₄) y el *fosfato monosódico* (NaH₂PO₄) son productos químicos de elevada pureza, alternativos al uso del fosfato cálcico.

2.11 Materias primas de Flúor

El flúor se da en la naturaleza mayoritariamente en forma de fluoruros, destacando el espato de flúor (CaF₂) y la criolita (Na₃AlF₆).

El *espato de flúor*, o *fluorita*, es la principal fuente natural del flúor, el cual encuentra su aplicación en la industria química, la siderúrgica, la metalúrgica y la de esmaltes. Las calidades comerciales se clasifican en dos grupos:

- la calidad ácida, con un contenido de CaF₂ entorno al 97 %
- la calidad siderúrgica, entorno al 78 % de CaF₂.

España es el principal productor de la Unión Europea, teniendo la práctica totalidad de sus explotaciones en Asturias.

La fluorita es la materia prima de flúor más utilizada en la fabricación de fritas, en las que se introduce en pequeñas adiciones para reducir su viscosidad. Adiciones superiores al 4% en flúor pueden inducir opacidad. Es insoluble en agua (0,016 g/l) y su temperatura de fusión es de 1340°C.

La *criolita* puede ser de origen natural o sintético. El mineral natural es sometido a un proceso de purificación por flotación y separación magnética, antes de ser finamente molido. Su solubilidad en agua es de 0,4 g/l, y posee una temperatura de fusión de 950°C.

Cantidades excesivas de flúor ocasionan la producción de burbujas en el seno de la masa vítrea, con los inconvenientes que ello puede originar para la transparencia y acabado superficial del vidriado.

Tabla XVII. Características de productos comerciales de flúor [33][51]

ESPATO DE FLUOR		CRIOLITA MOLIDA	
CaF ₂	>97 %	Na ₃ AlF ₆ + NaF + AlF ₃	96-98 %
SiO ₂	< 1,2 %	Flúor (F)	52,5-54-5 %
BaSO ₄	< 0,5 %	Sodio (Na)	31,5-33 %
Azufre (S)	< 0,03 %	Aluminio (Al)	12-14 %
Densidad aparente	>1,3 Kg/l	Densidad aparente	0,5-1,0 kg/l
Granulometría	+ 147 µm.....<14% - 74 µm 55-90%	Granulometría	99% < 63 µm

El flúor está considerado como un material tóxico sujeto a estrictas medidas de control medioambiental.

2.12 Otras materias primas

En la Tabla XVIII se citan el resto de materias primas habituales en la fabricación de fritas y que no serán tratadas con mayor extensión en este capítulo. En general, se trata de materiales que también pueden ser utilizados en adición al molino, por no presentar problemas de solubilidad y, que ya han sido tratados o lo serán en próximos capítulos.

Tabla XVIII. Otras materias primas habituales en la formulación de fritas.

MATERIA PRIMA	COMPOSICIÓN
Cuarzo	SiO ₂
Caolín	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O
Feldespatos alcalinos	M ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂
Carbonato cálcico	CaO·CO ₂
Dolomita	MgO·CaO·(CO ₂) ₂
Wollastonita	CaO·SiO ₂
Alúmina calcinada	Al ₂ O ₃
Alúmina hidratada	Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O
Talco	3MgO·4SiO ₂ ·H ₂ O
Anatasa	TiO ₂

3 INFLUENCIA DE LAS MATERIAS PRIMAS EN LAS PROPIEDADES DE LAS FRITAS

Nos referiremos aquí a las propiedades que desarrollan las fritas durante su empleo en la obtención de recubrimientos vidriados. Podemos distinguir dos grupos de propiedades: por una parte, aquellas que repercutan en las características del vidriado obtenido en el producto final, y por otra, las propiedades desarrolladas a lo largo del proceso de fabricación de dicho producto vidriado.

Entre las primeras:

- Opacidad
- Brillo
- Dureza
- Resistencia al ataque químico
- Índice de refracción
- Elasticidad

En el segundo grupo:

- Solubilidad
- Fundencia: temperatura de sellado y rango de maduración.
- Viscosidad
- Tensión superficial
- Sinterización-densificación
- Acoplamiento dilatométrico esmalte-soporte.

Para la estimación de la influencia de las materias primas en estas propiedades de la frita, puede hacerse uso de los modelos existentes para los vidrios homogéneos atendiendo a la naturaleza y proporciones de los óxidos que los constituyen. Sin embargo, los vidriados presentan mayor diversidad que los vidrios y, en muchas ocasiones, la cocción del esmalte provocará en algunas fritas desvitrificaciones y separaciones de fases líquidas que modificarán las propiedades de la mezcla vitrocrystalina resultante, ya sea por una acción de tipo mecánico o por el cambio de composición experimentado por la fase vítrea derivada.

Por otro lado, debe tenerse en cuenta que las condiciones de obtención de las fritas, sobretudo en los hornos de bacino de uso mayoritario hoy en día, pueden hacer que:

- El producto obtenido diste significativamente del equivalente vidrio homogéneo, presentando materiales no disueltos en su totalidad en la masa vítrea, como el cuarzo o el silicato de circonio entre otros.
- Durante la fusión se produzcan pérdidas de masa de algunos óxidos, ya sea por su volatilidad en las condiciones de operación, o por arrastre de partículas sólidas por los gases desprendidos.

Debido a ello, un tratamiento riguroso llevaría a relacionar directamente las propiedades de la frita con la naturaleza y características físicas de las materias primas empleadas, su proporción y las condiciones de operación de todo el proceso de fritado y cocción.

No obstante, hecha esta consideración, y dado que el proceso de fritado trata de acercarse al estado de homogeneidad de la frita tanto como sea posible, resulta adecuado utilizar los modelos desarrollados para los vidrios homogéneos, con objeto de relacionar las propiedades de la frita con la proporción de óxidos aportados por las materias primas, independientemente de cuál sea la materia prima utilizada.

Un estado óptimo del proceso de diseño de una frita sería aquel en el que, el valor de cada una de las propiedades deseadas (A, B, C, ...) pudieran estimarse mediante sendas ecuaciones matemáticas, en función de las proporciones de los óxidos constituyentes. Así, en el caso más simple de tratarse de ecuaciones lineales, tendríamos:

$$A = a_0 + \sum a_i \cdot x_i = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + \dots + a_n \cdot x_n$$

$$B = b_0 + \sum b_i \cdot x_i = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + \dots + b_n \cdot x_n$$

$$C = c_0 + \sum c_i \cdot x_i = c_0 + c_1 \cdot x_1 + c_2 \cdot x_2 + \dots + c_n \cdot x_n$$

⋮

donde A, B, C, ... serían los valores de las diferentes propiedades deseadas; $x_1, x_2, \dots, x_n$ las proporciones de cada uno de los n óxidos constituyentes; $a_0, b_0, c_0, \dots$ términos independientes de las ecuaciones; y los coeficientes $a_1, a_2, \dots, a_n, b_1, b_2, \dots, b_n, \dots$, representarían las aportaciones específicas de cada componente a las respectivas propiedades.

En un estado como el descrito podría determinarse un conjunto de valores $x_1, x_2, \dots, x_n$, es decir la composición de la frita con n óxidos componentes, que satisficiera un conjunto dado de valores de $n-1$ propiedades.

Conviene resaltar que el número de componentes (óxidos) ha de ser mayor que el número de propiedades que se desea satisfacer.

Existen en la bibliografía numerosos trabajos encaminados a determinar relaciones como las descritas para las composiciones de vidrios. Entre los de mayor éxito, por su aceptación, cabe citar los trabajos de Appen (1949, 1954, 1956 y 1961) para el peso específico, el índice de refracción, la expansión térmica, el módulo de Young y la tensión superficial; los trabajos de Bremond (1950) y de Lakatos et al. (1976) para la viscosidad en fundido; el trabajo de Russ (1928) para la conductividad térmica; y otros.

Sin embargo, la utilización de estas ecuaciones viene condicionada por los márgenes de aplicabilidad de las mismas que suele ser restringido, ya que perderán validez cuando los cambios de composición provoquen modificaciones estructurales en el vidrio, o den interacciones entre sus componentes. Tal es el caso del cambio de comportamiento del boro según su concentración (anomalía del boro), o la interacción entre los óxidos alcalinos (efecto del álcali mixto).

Debido a ello, estas funciones tendrán que utilizarse como orientativas, a modo de aproximación inicial en el proceso de diseño de la frita, y deberán complementarse con las determinaciones experimentales hasta alcanzar la composición idónea.

A continuación nos referiremos al papel estructural que desempeñan los diferentes tipos de óxidos y, seguidamente, estudiaremos la influencia que muestra cada uno de ellos sobre las características de la frita.

Tabla XIX. Correlación de Bremond para la viscosidad en fundido de los esmaltes cerámicos [57]

Oxido introducido	Intervalo de aplicabilidad	Variación de la temperatura para mantener constante el valor de la viscosidad cuando se sustituye el 1% de SiO ₂ por el óxido correspondiente	
		Para log η = 3	Para log η = 4
Al ₂ O ₃	<10%	10,5	9
B ₂ O ₃	<5%	-12	-13
	5-10%	-11,5	-12
	10-15%	-10	-10
CaO	<3%	-23	-15
	3-5%	-21	-14
	5-8%	-18	-12
	8-12%	-15	-10
MgO	0-5%	-6	-3,5
BaO	<5%	-11,5	-9,5
	5-10%	-10	-8
	10-15%	-9	-6,5
ZnO	<5%	-10	-7
PbO	<15%	-11	-9
	>15%	-11,5	-9,5
Alcali	13-17%	-14	-11
MnO	0-5%	-11,8	-6,5
Fe ₂ O ₃	<5%	-9	-7

Tabla XX. Correlación de Lakatos para el calculo de la ecuación VFT de la viscosidad de los vidrios fundidos en función de su composición [20]

	a _i	b _i	t _i
Al ₂ O ₃	-0,87	1521	140
B ₂ O ₃	-4,65	-15511	1203
(B ₂ O ₃) ²	16,27	40999	-2765
CaO	0,64	-6063	771
MgO	5,89	5621	-212
BaO	0,26	-2103	109
ZnO	1,60	-376	96
PbO	-0,50	-2544	82
Na ₂ O	-1,62	-6601	50
K ₂ O	0,66	-541	-236
Li ₂ O	-3,18	-11518	-1329

$$\text{Log } \eta = -A + B/(T-T_0)$$

(en dPa.s, si T en °C)

$$A = 1,713 + \sum a_i \cdot c_i$$

$$B = 6237,01 + \sum b_i \cdot c_i$$

$$T_0 = 149,4 + \sum t_i \cdot c_i$$

$$c_i = \text{peso de } R_mO_n / \text{peso de SiO}_2$$

3.1 FUNCIÓN ESTRUCTURAL DE LOS ÓXIDOS COMPONENTES

3.1.1 Sílice

La sílice es el principal óxido formador de estructura vítrea de los utilizados en la fabricación de fritas. Generalmente su proporción representa entre un 40-60 % en peso de la frit. La sílice forma vidrios mediante la combinación tridimensional, más o menos desordenada, de sus unidades tetraédricas unidas por sus cuatro vértices (nunca por sus aristas o caras). A la extensión continua y a la propagación tridimensional de sus unidades tetraédricas, unidas entre sí por sus cuatro vértices, debe el vidrio de sílice sus buenas características mecánicas, su bajo coeficiente de expansión térmica y su elevada resistencia química. Debido a estas cualidades, entre otras, serían los vidriados de sílice pura los más deseables para muchas aplicaciones. La principal limitación práctica que presentan es su elevado punto de fusión y su gran viscosidad, por lo que requerirían temperaturas de fusión hoy por hoy inalcanzables en las condiciones habituales de fabricación de las fritas y de los productos vidriados.

De lo dicho se desprende que un incremento de la proporción de SiO_2 en la composición dará lugar a fritas con mayor temperatura de maduración y viscosidad en fundido. De igual modo, los vidriados resultantes presentarán mayor resistencia mecánica y química, así como una menor expansión térmica.

3.1.2 Óxidos R_2O

La introducción de óxidos alcalinos en los vidrios de sílice provoca roturas parciales de la red que debilitan su cohesión, disminuyen su estabilidad y en consecuencia disminuyen su temperatura de reblandecimiento. El oxígeno aportado por estos óxidos representa un exceso sobre el que forma la red vítrea. Debido a ello, por cada molécula de óxido alcalino se destruye un oxígeno puente y se crean dos oxígenos no-puente, formándose de este modo una discontinuidad en la estructura reticular.

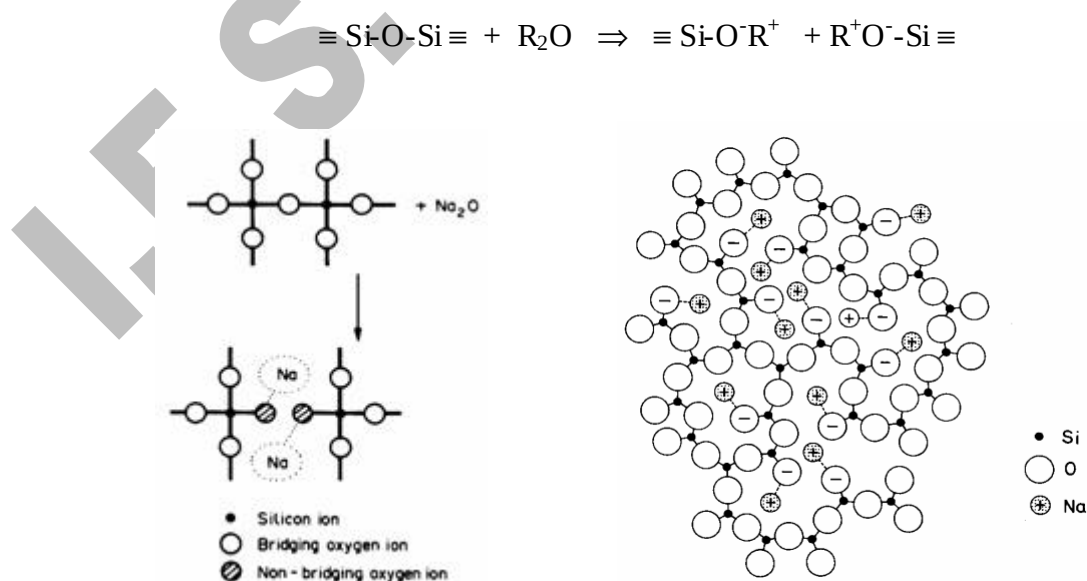


Figura 5. Representación esquemática de la inclusión del óxido de sodio en la estructura de un vidrio de sílice [66][32].

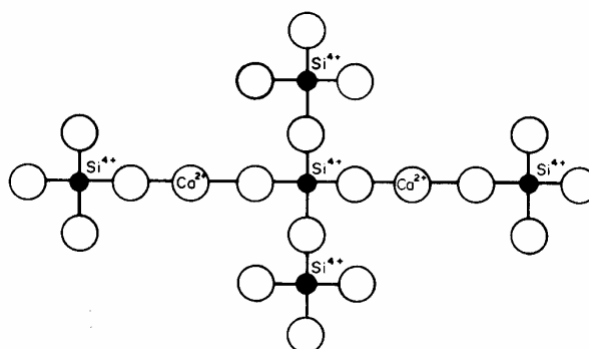
La carga negativa de cada oxígeno no-puente se neutraliza con la positiva del catión alcalino. Por su parte el catión alcalino tenderá a rodearse con tantos átomos de oxígeno vecinos como determinen sus exigencias de coordinación. Así, el litio presenta un índice de coordinación 4, el sodio 6 y el potasio 8 [62].

Cuanto mayor sea la proporción de óxido alcalino incorporado, mayor será el número de puntos de rotura y más se debilitará la red. Ello se manifiesta en una disminución de la temperatura de reblandecimiento, en un debilitamiento de la rigidez mecánica, en un aumento del coeficiente de dilatación térmica, en un empeoramiento de la resistencia al choque térmico y en un mayor riesgo de desvitrificación. De acuerdo con esto, un vidrio de sílice puede incorporar cantidades crecientes de óxidos alcalinos hasta una determinada proporción para la cual la cohesión reticular resulte tan pequeña que se produzca la desvitrificación. Sobre el papel, esta proporción máxima, en moles, de óxido alcalino que puede mantener la estructura vítrea es $R_2O / SiO_2 = 1$.

3.1.3 Óxidos RO

La adición de óxidos alcalinotérreos y, en general, de cationes divalentes también origina roturas en la red, pero el deterioro reticular resulta en parte compensado porque, gracias a su doble carga positiva, tales cationes pueden actuar como iones puente entre dos oxígenos.

Figura 6. Representación esquemática de la inclusión del óxido de calcio en la estructura de un vidrio de sílice [66]



En este caso la fuerza del enlace Ca-O es mayor que la correspondiente a Na-O.

Tal como ocurría en la serie de los cationes alcalinos, se presentan diferentes fuerzas de enlace a medida que varía el tamaño de los diferentes cationes alcalinotérreos. Destaca entre ellos el comportamiento del magnesio el cual, debido a su pequeño tamaño (0.078 nm) puede presentar bajo ciertas circunstancias un índice de coordinación 4. De este modo, su comportamiento como formador de red mediante grupos tetraédricos [MgO₄], es posible cuando existen suficientes cationes alcalinos como para obtener la valencia compensatoria necesaria. Debido a ello, el comportamiento del Mg como formador de red sólo será posible cuando la razón $R^+ : Mg^{2+}$ sea grande. Cuando esta relación sea menor a 1,33, el magnesio adicional se comportará como un modificador con índice de coordinación 6 [62]. En el caso del berilio con un tamaño todavía más pequeño que el magnesio, su comportamiento como formador de vidrio es más acusado, habiéndose obtenido vidrios basados en este elemento.

Un comportamiento similar al descrito para el magnesio es el que presenta el cinc, el cual, con un tamaño de 0,083 nm, adoptará un papel de formador o modificador en función de cuál sea la composición del vidrio [62].

En el caso del plomo, se ha postulado la presencia de Pb^{+4} a muy altas concentraciones y, con ello un índice de coordinación 4, comportándose como formador de red, mientras que a bajas concentraciones predominaría el Pb^{2+} y se comportaría como un modificador con índice de coordinación 8 [32].

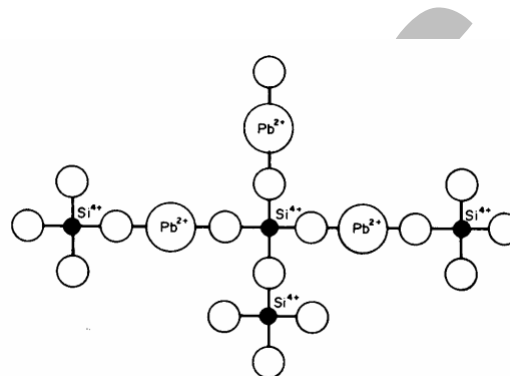


Figura 7. Representación esquemática de la introducción del óxido de plomo en la estructura vítrea [66].

3.1.4 Óxidos R_2O_3

El ion Al^{3+} puede adoptar, de acuerdo con su radio iónico 0,057 nm, un índice de coordinación 4 ó 6 dependiendo del estado de enlace de los iones O^{2-} presentes en el vidrio. Cuando es introducido en un vidrio con presencia de modificadores alcalinos (R_2O) tiene la posibilidad de coordinarse tetraédricamente con los iones oxígeno no-puente más polarizables, actuando de este modo como un óxido formador en la red de tetraedros de sílice. Dado que la valencia de ambos iones, Al^{3+} y Si^{4+} , no es la misma, debe existir una compensación de este defecto de valencia por parte de los cationes alcalinos que han provocado la presencia de los oxígenos no-puente. Así, cada catión aluminio mantiene un catión alcalino asociado, el cual deja de ocupar posiciones de separación de la red, al tiempo que desaparecen los oxígenos no-puente y se sutura el punto de discontinuidad de la estructura vítrea, con el consiguiente fortalecimiento de la misma (figura 8).

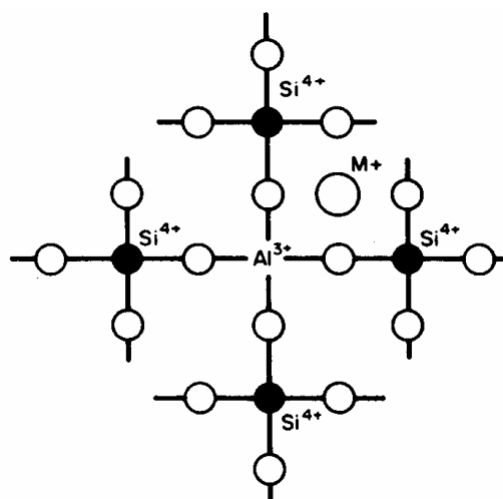


Figura 8. Representación esquemática de la incorporación del óxido de aluminio en la red vítrea actuando en coordinación tetraédrica, asociado a un catión alcalino [66].

Ahora bien, si la relación $R_2O:Al_2O_3$ es menor que la unidad, entonces no habrá suficientes cationes alcalinos para la compensación de valencia necesaria para la coordinación tetraédrica, y el exceso de cationes Al^{3+} presentes en el vidrio tomarán índices de coordinación 6, actuando en este caso como modificadores e invirtiéndose la tendencia de fortalecimiento de la estructura vítrea.

El óxido bórico B_2O_3 puro forma por sí mismo vidrios muy resistentes a la desvitrificación. En estos vidrios el boro forma redes tridimensionales a base de unidades triangulares, siendo el índice de coordinación del boro 3. Dado que el número de enlaces para esta red vítrea es menor que para la correspondiente a la sílice, presentará una menor fortaleza utilizándose para la elaboración de vidriados de baja temperatura de fusión.

Es conocido el hecho que una adición de un óxido alcalino a un vidrio de óxido bórico puro, provoca la aparición de unidades tetraédricas de $[BO_4]$ en número creciente a medida que se incorporan más cationes alcalinos al vidrio, hasta cantidades del orden del 30-40 % en moles de R_2O en que se invierte la tendencia. Este doble cambio de índice de coordinación del boro, $[BO_3] \rightarrow [BO_4] \rightarrow [BO_3]$, se conoce como anomalía del boro.

Cuando se incorpora óxido de boro a un vidrio de sílice con presencia de cationes alcalinos puede asumirse, de modo análogo a como ocurría con el Al_2O_3 , que se formarán unidades tetraédricas de boro utilizando los oxígenos no-puente presentes en el vidrio, y asociándose a los cationes alcalinos para compensar el defecto de valencia. Como consecuencia de ello, se habrán producido puntos de sutura en la red tridimensional y con ello un fortalecimiento de la estructura. Si la adición de boro lleva a un valor de la relación molar $R_2O:B_2O_3 < 1$ entonces, no habrá suficientes cationes alcalinos para la compensación de valencia necesaria y el exceso de boro actuará como formador con índice de coordinación 3, provocando un debilitamiento de la estructura.

En el caso, habitual en las fritas cerámicas, que se encuentren presentes al mismo tiempo el óxido de boro y el de aluminio, la coordinación tetraédrica, mediante la asociación con los cationes alcalinos presentes, toma preferencia en el aluminio frente a la del boro [62].

3.1.5 Óxidos RO_2

El principal óxido RO_2 utilizado en la fabricación de fritas, además de la sílice, es el óxido de circonio ZrO_2 . Su función principal es la de favorecer la formación de circón ($ZrSiO_4$) por desvitrificación durante la fase de cocción del vidriado. Así, los vidriados opacos se obtienen mayoritariamente a partir de fritas que contienen hasta un 15 % en peso de circón, porcentaje máximo impuesto por la solubilidad de esta materia prima en la masa fundida de los hornos de fritado, a la temperatura habitual que suelen operar (alrededor de $1500^\circ C$).

Paralelamente al aumento de blancura, la cristalización del circón durante la cocción de fritas que contienen ZrO_2 da lugar a un aumento de la viscosidad en fundido y de la temperatura de maduración del vidriado, disminuyendo su expansión térmica e incrementando su resistencia mecánica.

El óxido de titanio TiO_2 es utilizado en algunas composiciones de fritas con el objetivo principal de la opacificación debida a su desvitrificación como anatasa o rutilo (TiO_2), o esfena ($CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$). La estructura estable del óxido a temperaturas superiores a $900^\circ C$ es el rutilo el cual, debido a una banda de transferencia de carga en el ultravioleta cercano presenta una coloración

amarillenta. Por este motivo no tiene un uso más extendido en la fabricación de fritas blancas para vidriados de baldosas cerámicas.

Tanto para el circonio como para el titanio se han descrito sistemas en los que actúan como formadores de vidrio. En los vidrios de composición binaria sílice-titanio, el Ti^{4+} actúa con índice de coordinación 4; estos vidrios tienen la característica relevante de poseer coeficientes de dilatación prácticamente nulos o incluso negativos. Cuando se incorporan a las estructuras de vidrios de sílice policomponentes, actúan como modificadores de red con índices de coordinación 6 el Ti^{4+} y 8 el Zr^{4+} [32].

Tabla XXI. Valores característicos para algunos cationes [32][62][70]

Elemento	Electro-negatividad	Valencia (Z)	Radio iónico para IC=6 (Å)	Índice de Coordinación (IC)	Distancia enlace con oxígeno d (Å)	Intensidad de Campo (según Dietzel: Z/d^2)	Energía de disociación del enlace simple con el oxígeno (Kcal/mol)
Li	1.0	1	0.78	6	2.10	0.23	36
Na	0.9	1	0.98	6	2.30	0.19	20
				8	2.42	0.17	15
K	0.8	1	1.33	8	2.76	0.13	13
Rb	0.8	1	1.49	8	2.92	0.12	12
Cs	0.7	1	1.65	8	3.09	0.10	10
Be	1.5	2	0.34	4	1.53	0.86	63
Mg	1.2	2	0.78	4	1.97	0.51	56
				6	2.10	0.45	37
Ca	1.0	2	1.06	6	2.38	0.35	43
				8	2.48	0.33	32
Sr	1.0	2	1.27	8	2.70	0.27	32
Ba	0.9	2	1.43	8	2.86	0.24	33
B	2	3	0.25	3	1.36	1.62	119
				4	1.44	1.45	89
Al	1.5	3	0.57	4	1.76	0.97	79-101
				6	1.89	0.84	53-67
Sc	1.3	3	0.83	6	2.15	0.65	60
La	1.1	3	1.22	8	2.64	0.43	58
Ce	1.1	3	1.18	8	2.58	0.45	
		4	1.02	8	2.41	(0.83)	
Si	1.8	4	0.39	4	1.60	1.56	106
				6	1.71	1.36	71
Ti	1.5	4	0.64	6	1.96	(1.25)	73
		3	0.69	6	2.01	(0.89)	
Zr	1.4	4	0.87	6	2.19	0.84	81
				8	2.28	0.77	61
Th	1.3	4	1.10	8	2.52	0.63	64
P	2.1	5	0.34	4	1.55	2.08	88-111
As	2.0	5	0.46	4	1.68	(2.13)	70-87
		3	0.69	4	1.90	(1.00)	
Sb	1.9	5	0.63	4	1.84	(1.76)	68-85
		3	0.90	6	2.22	(0.73)	
Bi	1.9	5	0.74	6	2.06	(1.42)	
		3	1.08	6	2.40	(0.62)	
S	2.5	6	0.31	4	1.52	2.60	
Se	2.4	6	0.41	4	1.63	2.25	
Te	2.1	6	0.56	4	1.77	1.92	
Cu	1.9	1	0.96	6	2.28	(0.23)	
		2	0.80	6	2.12	(0.53)	

Ag	1.9	1	1.13	6	2.45	(0.20)	
Au	2.4	1	1.37	8	2.78	(0.16)	
Zn	1.6	2	0.83	4	2.03	(0.59)	36
				6	2.15	(0.52)	24
Cd	1.7	2	1.03	6	2.35	(0.44)	20
Ga	1.6	3	0.62	4	1.83	(1.08)	67
				6	1.94	(0.96)	45
Ge	1.8	4	0.44	4	1.66	(1.75)	108
Sn	1.8	4	0.74	6	2.06	(1.13)	46
		2	1.10	6	2.42	(0.41)	
Pb	1.8	4	0.84	6	2.16	(1.03)	39
		2	1.32	6	2.64	(0.34)	24
				8	2.74	(0.32)	18
V	1.6	5	0.59	4	1.80	(1.85)	90-112
		3	0.65	6	1.97	(0.93)	
Cr	1.6	6	0.52	4	1.74	(2.40)	
		3	0.64	6	1.96	(0.94)	
Mo	1.8	4	0.68	6	2.00	(1.20)	
		6	0.62	6	1.94	(1.92)	
				4	1.83	(2.15)	
Mn	1.5	7	0.46	4	1.68	(3.00)	
		3	0.70	6	2.02	(0.88)	
		2	0.91	6	2.23	(0.48)	
Fe	1.8	3	0.67	4	1.88	(1.02)	
				6	1.99	(0.91)	
		2	0.83	4	2.03	(0.58)	
				6	2.15	(0.52)	
Co	1.8	3	0.66	4	1.87	(1.03)	
				6	1.98	(0.92)	
		2	0.82	4	2.02	(0.59)	
				6	2.14	(0.53)	
Ni	1.8	3	0.62	4	1.82	(1.08)	
				6	1.94	(0.96)	
		2	0.78	4	1.98	(0.61)	
				6	2.10	(0.55)	

3.2 VISCOSIDAD

La viscosidad es una propiedad que tiene una importancia de primer orden tanto en el proceso de fritado como en la maduración del vidriado. Durante el fritado la velocidad de disolución de las materias primas refractarias se ve favorecida por una baja viscosidad del fundido primario, ya que mejora la difusión de las especies que se incorporan a la fase fundida. Además, el valor de la viscosidad aparente del conjunto de la masa en el interior del horno, ha de permitir el flujo de descarga de la frita a las temperaturas habituales de trabajo (~1500°C), evitando una fluidez en exceso, que llevaría a una reducción del tiempo de residencia más allá del necesario para una correcta disolución del conjunto de materias primas.

Por otra parte, durante la cocción del vidriado la viscosidad del mismo ha de permitir una evolución del proceso de sinterización-vitrificación de la capa de esmalte, con una velocidad adecuada al ciclo de cocción, favoreciendo la eliminación de la porosidad cerrada hasta originar un vidriado compacto y libre de defectos superficiales. A este efecto, la tensión superficial juega también un papel primordial para la perfecta maduración del esmalte, permitiendo la ruptura de las burbujas en la superficie y reparando la irregularidad que ello origina.

Estas dos propiedades, viscosidad y tensión superficial, influyen, también, sobre la facilidad de desvitrificación y crecimiento de cristales en el seno de la masa vítrea. Así, una tensión superficial reducida favorece la fase de nucleación, mientras que el valor de la viscosidad influirá sobre la velocidad de crecimiento de los cristales de la fase precipitada al determinar las posibilidades de transporte de las especies químicas hasta el cristal en desarrollo.

La influencia de la temperatura en el valor de la viscosidad de los vidrios, ha sido ampliamente estudiada y sigue una curva como la mostrada en la figura 9. En ella vienen señalados varios puntos de viscosidad fija (puntos fijos de viscosidad) correspondientes a comportamientos viscosos observables (siguiendo procedimientos normalizados). En la Tabla XXII se recogen los más utilizados.

Puede obtenerse la gráfica completa para un vidrio determinado, mediante la conocida ecuación de Vogel-Fulcher-Tamman, si se conocen al menos las temperaturas para tres de estos puntos de viscosidad conocida.

$$\log h = A + \frac{B}{T - T_0}$$

Resulta de interés relacionar la viscosidad con el grado de maduración del esmalte. Así, para un vidriado homogéneo, se admite un intervalo de maduración para viscosidades entre $10^{4,5}$ y $10^{2,6}$ dPa·s, de modo que si la viscosidad es 10^5 dPa·s el esmalte resulta “crudo” y con muchas burbujas de aire residual, y si es menor a $10^{2,6}$ dPa·s aparecerá sobrecocido y lleno de burbujas por volatilización de componentes. Se apunta una viscosidad óptima de maduración de $10^{3,3}$ dPa·s [64]. Por otra parte, nos interesa que estas viscosidades de maduración del esmalte no varíen de forma acusada con la temperatura, en otras palabras, que el rango de temperaturas de maduración del vidriado no sea excesivamente estrecho.

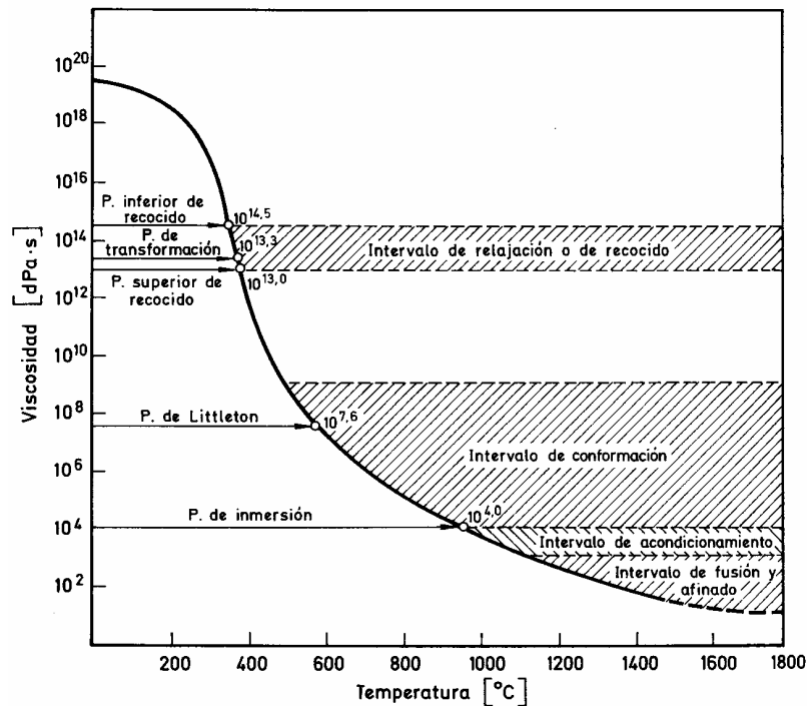


Figura 9. Variación de la viscosidad con la temperatura para un vidrio [32].

Tabla XXII. Principales puntos de viscosidad conocida [32].

	VISCOSIDAD (dPa·s)
Punto inferior de recocido	$10^{14,5}$
Punto de transformación	$10^{13,3}$
Punto superior de recocido	$10^{13,0}$
Punto reblandecimiento dilatométrico	$10^{11,3}$
Punto de Littleton	$10^{7,6}$
Punto de fluidez	$10^{5,0}$
Punto de inmersión	$10^{4,0}$
Punto de gota	$10^{3,0}$
Punto de Liquidus	$10^{2,5}$
Punto de fusión	$10^{2,0}$

Al calentar un vidrio por encima del intervalo de transformación, resulta cada vez más fácil de deformar, ya que la energía térmica aportada al sistema va debilitando los enlaces interatómicos hasta que, a partir de un nivel energético determinado, comienzan a romperse los más débiles y, así, va fragmentándose el retículo vítreo, desgajándose porciones reticulares cuyos movimientos dependerán de su grado de agregación molecular. A medida que progresa el calentamiento, los agregados reticulares continúan fragmentándose por rotura de otros enlaces, facilitándose su fluencia y disminuyendo, en consecuencia, la viscosidad del sistema.

A alta temperatura, por efecto de las fuertes vibraciones térmicas, existen numerosos enlaces rotos, y la cohesión de los agregados reticulares, mantenida fundamentalmente por los iones oxígeno puente, es cada vez menor. De este modo, la estabilidad de la red vítrea a alta temperatura será tanto mayor cuanto mayor sea el número de oxígenos puente y mayor la intensidad de los enlaces.

A temperaturas menores, alrededor del intervalo de transformación y reblandecimiento, la mayoría de los enlaces reticulares se han restablecido y predominará la influencia del índice de coordinación de los cationes modificadores presentes en el vidrio: los cationes con mayor índice de coordinación se rodearán de mayor número de iones oxígeno, cerrando así la red y aumentando su viscosidad. Así mismo, en igualdad de índices de coordinación los cationes con mayor poder de polarización contribuirán a elevar más la viscosidad.

En la figura 10 se muestra el efecto de los principales elementos sobre la viscosidad a alta y baja temperatura, al ser introducidos en un vidrio binario de 82%SiO₂ – 18%Na₂O. Se ha representado el cambio que experimenta la temperatura necesaria para alcanzar determinada viscosidad (10³ y 10¹³ dPa·s), en los vidrios modificados.

Como se esperaba, de acuerdo con el modelo expuesto, se observa una disminución de la viscosidad con la introducción de óxido de sodio, tanto a alta como a baja temperatura, como consecuencia de la disminución en los oxígenos puente. Este efecto es más acusado cuanto mayor es el poder de polarización del catión alcalino para retener el ion oxígeno no-puente.

Por su parte, los cationes divalentes muestran un efecto depresor de la viscosidad a alta temperatura, menor en el caso del Mg²⁺ por su carácter formador de red que puede llegar a presentar, y más acusado en el caso del Pb²⁺ por su mayor polarizabilidad. En cambio, el efecto de los cationes divalentes a baja temperatura lleva a un incremento de la viscosidad más acusado cuanto mayor es su poder de polarización, aunque en el caso del cinc cabe apoyarse en cierto carácter formador de red, al igual que el magnesio [32][62].

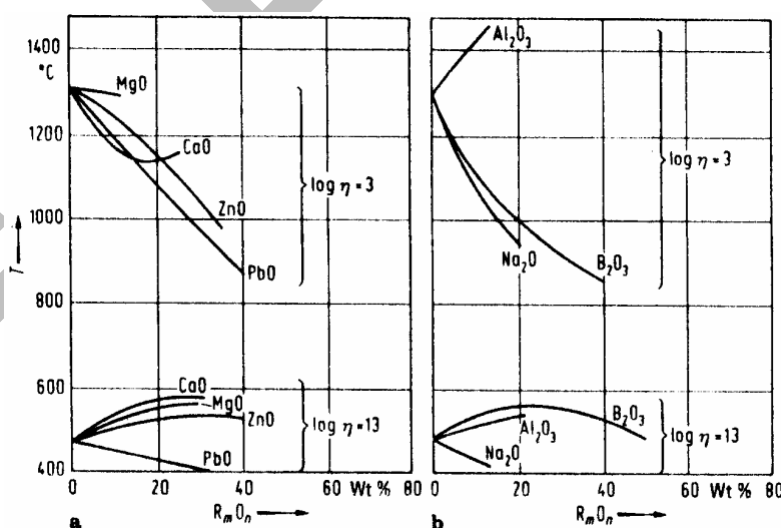


Figura 10. Cambio en las temperaturas necesarias para obtener las viscosidades de 10³ y 10¹³ dPa·s al introducir los diferentes elementos en un vidrio binario 82%SiO₂ –18%Na₂O [62].

Este comportamiento diferente de los cationes alcalinotérreos y el cinc, aumentando la viscosidad a baja temperatura y disminuyéndola enérgicamente a temperatura elevada tiene una aplicación directa en la preparación de esmaltes para monoporosa, que requieren elevadas temperaturas de sellado e intervalos de maduración reducidos.

Por cuanto respecta a la alúmina, su comportamiento semejante a alta y baja temperatura elevando la viscosidad, es el esperado como corresponde a su capacidad de actuar como formador de red en presencia de cationes alcalinos. No ocurre igual para el caso del boro, que presenta un comportamiento esperado semejante a la alúmina para baja temperatura, actuando primero como formador $[\text{BO}_4]$ y, una vez sobrepasada la relación molar $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O} = 1$, se comporta como formador $[\text{BO}_3]$ reduciendo la viscosidad. Pero en cambio, a alta temperatura provoca una disminución de la viscosidad para cualquier proporción en contra de lo esperado.

En la figura 11 se muestra el efecto sobre la viscosidad a baja temperatura ($\log \eta = 12 \text{ dPa}\cdot\text{s}$), que tiene la adición de algunos óxidos a un vidrio $3\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$. Entre ellos podemos apreciar el destacado aumento que produce el ZrO_2 y en menor medida el TiO_2 . Para alta temperatura, el primero mantiene su efecto potenciador de la viscosidad, mientras que el TiO_2 provoca una disminución de la misma.

La Tabla XXIII muestra, a modo de resumen, el efecto de los distintos elementos sobre la viscosidad a alta y a baja temperatura.

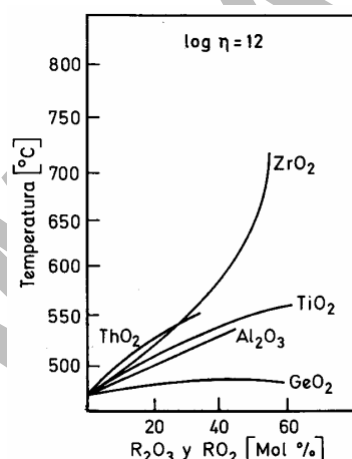


Figura 11. Variación de la temperatura para $\log \eta = 12 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ al introducir varios óxidos en un vidrio $3\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ [32].

Tabla XXIII. Efecto de los distintos elementos químicos sobre la viscosidad.

A ALTA TEMPERATURA	A BAJA TEMPERATURA
- Disminuyen la viscosidad : $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{B} > \text{Ca} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Mg}$ - Aumentan la viscosidad: Al y Zr	- Disminuyen la viscosidad: $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Pb} > \text{Ba}$ - Aumentan la viscosidad: $\text{Zn} < \text{Al} < \text{Ti} < \text{Zr} < \text{Mg} < \text{Ca}$ - El boro aumenta la viscosidad si $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O} < 1$, de lo contrario la disminuye

3.3 TENSIÓN SUPERFICIAL

Como ya ha sido mencionado, la tensión superficial juega un papel importante en el desarrollo de distintas propiedades de los vidriados, destacando su contribución al brillo y acabado superficial del esmalte. Representa el trabajo necesario para mantener los átomos del material en las condiciones de superficie. De acuerdo con ello, cuanto menores sean las fuerzas de enlace entre las partículas del vidrio, menor será su tensión superficial. Las partículas (átomos) que cueste menos mantenerlas en estas condiciones serán las que se acumularán en la superficie del vidrio. En un vidrio de sílice no serán los iones Si^{4+} los que se encuentren en la superficie sino los iones O^{2-} mucho más polarizables.

En los vidrios de B_2O_3 se podrán acomodar los grupos $[BO_3]$ de forma paralela a la superficie con menos esfuerzo: por ello el boro disminuye de forma acusada la tensión superficial.

El incremento de cationes Na^+ en un vidrio SiO_2-Na_2O apenas modifica la tensión superficial; en cambio el K^+ mucho más polarizable y con índice de coordinación 8 la disminuirá de forma acusada. Por su parte el Li^+ con índice de coordinación 4 ejercerá un efecto fijador de los iones oxígeno a los que se encuentre coordinado y, por tanto, aumentará la tensión superficial.

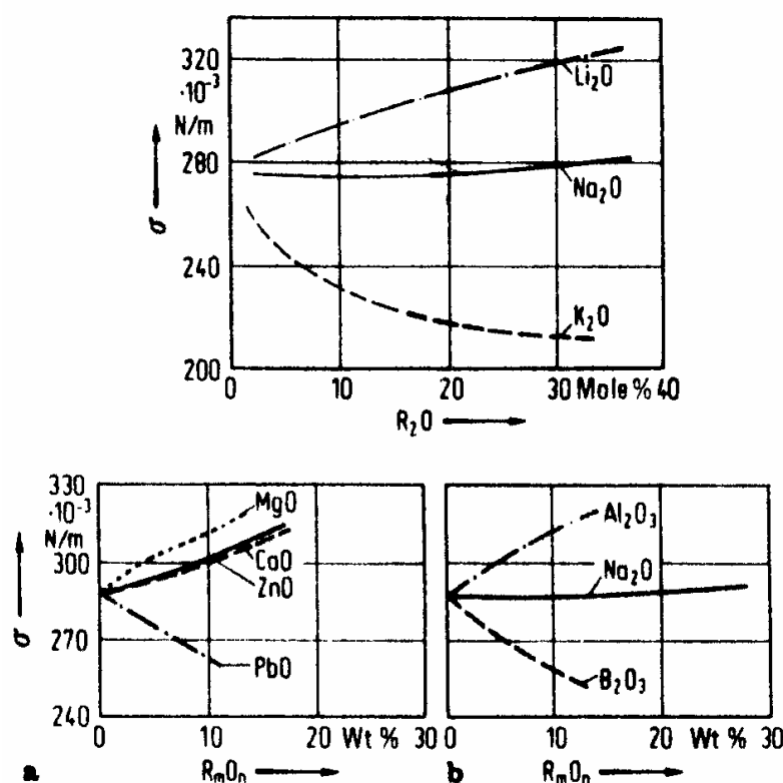


Figura 12. Arriba: tensión superficial a 1300°C de distintos vidrios de silicato alcalino. Abajo: cambio en la tensión superficial a 1400°C de un vidrio de silicato de sodio al sustituir parte de la sílice por otros óxidos [62].

La adición de la alúmina, y en su caso el magnesio, a un vidrio con cationes alcalinos producirá, al actuar como formadores con índice de coordinación 4, un incremento de la tensión superficial como consecuencia de la disminución de oxígenos no-puente, más polarizables. Aún cuando actúen como modificadores, con índice de coordinación 6, producirán un aumento de la tensión superficial como consecuencia de su poder polarizante sobre los iones O^{2-} . De forma análoga a esta última se comportarán el calcio y el cinc.

En cambio, el Pb^{2+} fácilmente polarizable se acumulará en la superficie y disminuirá la tensión superficial.

El flúor rompe puentes de oxígeno y, además, se ubica sin dificultades en la superficie provocando una disminución de la tensión superficial.

3.4 EXPANSIÓN TÉRMICA

La expansión térmica de los vidriados cerámicos, en conjunción con la correspondiente al soporte, determina el comportamiento que experimenta el conjunto de la pieza cerámica frente a los cambios de temperatura, manifestándose, principalmente, en cambios geométricos (curvaturas) y fracturas de distinto alcance (cuarteo, rotos, desconchados...). Estos fenómenos resultan más relevantes en aquellos productos cerámicos que han de soportar en su utilización, cambios importantes de temperatura. En el caso particular de las baldosas cerámicas esmaltadas, estos cambios son de pequeña magnitud (no más allá de unas decenas de grados), por lo que el valor de la expansión térmica del vidriado no debe representar problemas importantes de compatibilidad con el del soporte, para su uso habitual a temperatura ambiente.

Sin embargo, durante la etapa de enfriamiento del proceso de cocción, el intervalo de temperatura entre la correspondiente a la temperatura de acoplamiento efectivo esmalte-soporte, y la temperatura ambiente al final del proceso es, frecuentemente, del orden de 600-800°C. Este cambio es suficientemente grande como para producirse tensiones importantes entre el esmalte y el soporte, como consecuencia de una falta de coordinación entre sus respectivas contracciones, y la consiguiente aparición de los defectos antes referidos.

Existen otras variables que influyen en la incidencia de estos defectos, tales como la velocidad y la uniformidad del enfriamiento, la concurrencia de transformaciones estructurales (transiciones, cristalizaciones...), el módulo de elasticidad del esmalte, o la naturaleza de la interfase esmalte-soporte. No obstante, aunque no sea suficiente, un buen acoplamiento entre los coeficientes de expansión térmica del vidriado y el soporte contribuirá a evitar los problemas mencionados.

La falta de acoplamiento dilatométrico también se puede manifestar con otros componentes de la pieza cerámica, como es el caso de esmaltes formados por granillas en el seno de un vidriado base.

En general, podemos esperar que el coeficiente de expansión térmica lineal (en adelante α) de un vidrio homogéneo se relacione con la cohesión de su retículo y, por tanto, dependa de: el número de oxígenos puente presentes, de la intensidad de los enlaces de dichos oxígenos puente con los formadores de la red, y de la intensidad de los enlaces entre los iones modificadores y los iones oxígeno correspondientes.

En el caso del vidrio de sílice pura, tendrá una elevada cohesión dada por la totalidad de sus oxígenos en forma de oxígenos puente. En consecuencia, su α es muy reducido: $5,1 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Con la introducción de cationes alcalinos se originan puntos de discontinuidad reticular al crearse oxígenos no-puente, y se produce un aumento de α tanto mayor cuanto menor es la intensidad del enlace catión-oxígeno, es decir: $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ (ver figura 13). El efecto que produce la introducción de los otros cationes modificadores es igualmente previsible, aumentando α tanto más cuanto menor es su intensidad de enlace con el oxígeno no-puente, si bien, en este caso el aumento es proporcionalmente menor debido a un cierto efecto puente que ejercen estos cationes respecto a los alcalinos.

En el vidrio de óxido bórico puro sus grupos $[\text{BO}_3]$ planos permiten una mayor deformación entre ellos que para el caso de la sílice pura, con lo cual su α es más elevado que en el caso de aquella: $155 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Por tanto, al introducir óxido de boro en un vidrio de sílice pura aumentará α .

Sin embargo, cuando se introduce el óxido de boro en un vidrio de sílice con presencia de cationes alcalinos, se produce una disminución inicial de α como consecuencia de la formación de grupos $[\text{BO}_4]$ asociados a cationes alcalinos, y la consiguiente sutura de los puntos de discontinuidad en la red. No obstante, como era de prever, al seguir aumentando la proporción de óxido de boro y superar la relación $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{R}_2\text{O} = 1$ los cationes B^{3+} adicionales vuelven a actuar como formadores con grupos triangulares $[\text{BO}_3]$ y producen un debilitamiento de la estructura con el consiguiente aumento de α (figura 13).

El óxido de aluminio muestra un débil efecto sobre α cuando es introducido en vidrios de sílice con alcalinos. A pesar que, del mismo modo que ocurría en el caso del boro, formará grupos $[\text{AlO}_4]$ asociados a los cationes alcalinos, y con ello se recuperarán oxígenos puente, la intensidad de los enlaces Al-O es menor que para Si-O que, a su vez es menor que la mostrada por B-O, con lo cual, el efecto de cohesión reticular provocado por la recuperación de oxígenos puente se verá compensado por la menor intensidad del enlace Al-O.

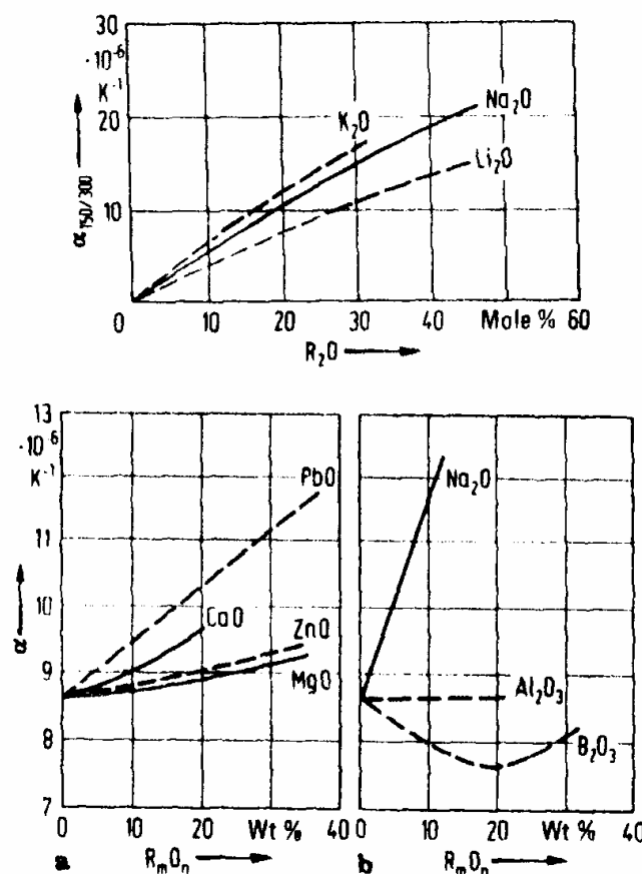


Figura 13. Arriba: Coeficiente de expansión térmica lineal para varios vidrios $\text{SiO}_2 - \text{R}_2\text{O}$.
Abajo: variación del Coeficiente de expansión térmica lineal de un vidrio $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ al incorporar distintos óxidos [62].

Por último, cabe resaltar el efecto reductor de α que muestran los óxidos de ZrO_2 y TiO_2 , sobretodo este último que ha servido para la elaboración de vidrios binarios $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ con α menores que para la sílice pura, e incluso negativos [62].

3.5 RESISTENCIA AL ATAQUE QUÍMICO

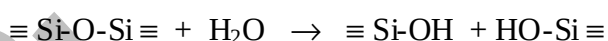
La resistencia al agua es una de las principales propiedades valoradas en los productos cerámicos en general, y uno de los principales motivos por los que se lleva a cabo el recubrimiento vidriado de los mismos. En el caso de los revestimientos y pavimentos cerámicos, se ven sometidos durante su utilización a la interacción frecuente con el agua y otros productos químicos, ya sean agentes de limpieza (detergentes, lejías,...), u otros productos que eventualmente pueden derramarse o utilizarse para su conservación. Debido a ello, los esmaltes deben ser resistentes a estas acciones químicas en consonancia con el uso a que serán destinados.

Por otro lado, durante la fabricación de los productos esmaltados las fritas serán sometidas, por lo general, a un proceso de preparación y aplicación por vía húmeda que requiere, también, de la resistencia frente a la acción del agua y otros aditivos utilizados.

Es precisamente en esta etapa de preparación del esmalte, cuando más desfavorables son las condiciones para la resistencia al agua, puesto que, la frita es sometida a un proceso de molienda que se traduce en un incremento considerable de la superficie de contacto con el agua, unido a una elevación de la temperatura. En estas condiciones, las reacciones entre la frita y el agua pueden desarrollarse de forma extensiva y rápida, produciéndose la extracción de los iones modificadores de red, fundamentalmente alcalinos y alcalinotérreos, y la disolución selectiva de los iones formadores de red.

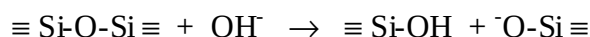
Como consecuencia de estas reacciones, las condiciones reológicas de la suspensión se pueden ver fuertemente alteradas, dificultando el correcto desarrollo de la operación de esmaltado, al tiempo que se modificará el aspecto del producto cocido a causa de las variaciones introducidas por los materiales solubilizados.

El ataque de un vidrio de sílice pura en medio acuoso exige la ruptura de los puentes de oxígeno de acuerdo con la reacción:

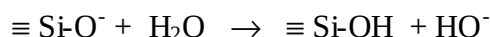


Si reaccionan los cuatro enlaces de un grupo $[\text{SiO}_4]$ se formará ácido silícico Si(OH)_4 que pasará a la solución acuosa, con el resultado de una disolución del vidrio.

De forma análoga se puede explicar el hecho conocido que los vidrios de sílice se disuelven más rápidamente en medio alcalino:



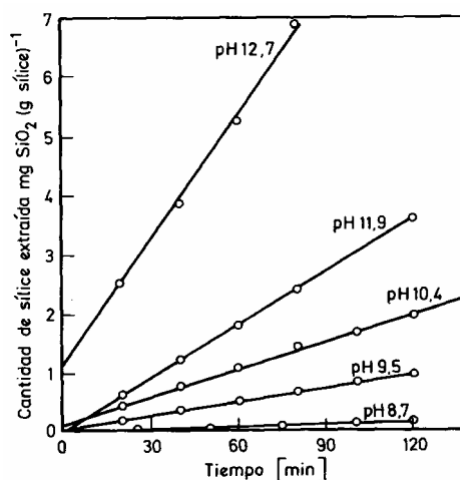
y el último grupo continua la reacción siguiente:



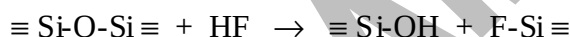
que muestra como el grupo OH^- puede actuar a modo de catalizador de la reacción de disolución. Por este motivo, los vidrios presentan mayor resistencia química a los medios ácidos que a los medios alcalinos.

En la práctica, los vidrios de sílice pura muestran una buena resistencia a los ácidos y al agua, y sólo muestran una corrosión significativa para pH >9 (figura 14).

Figura 14. Variación de la sílice extraída en función del pH [32].

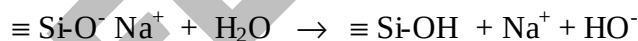


Sin embargo, existe una excepción importante en el comportamiento fuertemente agresivo del ácido fluorhídrico, reacción que puede esquematizarse como sigue:



que progresa destruyendo los oxígenos puente y formando SiF_4 volátil.

Ahora bien, en el caso que el vidrio contenga iones modificadores tales como los alcalinos, el mecanismo de ataque del agua puede seguir la reacción:



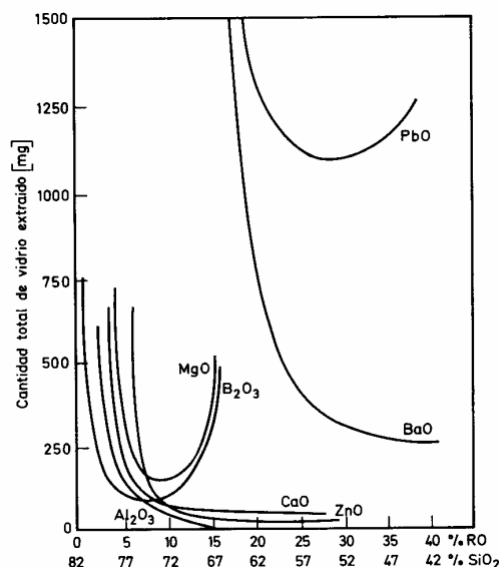
lo cual requiere de un intercambio iónico entre el vidrio y la solución acuosa. Como consecuencia de esta reacción se produce un aumento progresivo de la concentración de iones HO^- que facilita el consiguiente ataque a los oxígenos puente antes descrito. El resultado global es que la presencia del catión alcalino provoca una disminución de la resistencia al ataque en medio ácido.

Esta disminución de resistencia también afecta a pH superiores, como consecuencia de la apertura de la red que facilita tanto el intercambio de los cationes alcalinos como el ataque a los oxígenos puente del retículo.

Para una misma proporción molar, la resistencia de los vidrios con Li^+ es superior a los de Na^+ y la de éstos superior a los de K^+ , como corresponde a la fortaleza de los respectivos enlaces con los oxígenos no-puente.

La incorporación de óxidos divalentes y trivalentes a un vidrio de sílice con presencia de alcalinos, se manifiesta con una mejora de la resistencia química como muestra la figura 15. Esta mejora se debe, con toda probabilidad, a un reforzamiento de la estructura reticular que dificulta la difusión de los cationes en su intercambio con el medio acuoso. Destaca el buen comportamiento de Al_2O_3 , CaO y ZnO , mientras que B_2O_3 y MgO pasan por un valor óptimo, que en el caso de los vidrios borosilicato está entorno a 10-13% en peso, para invertir la tendencia a mayores concentraciones.

Figura 15. Variación de la cantidad de vidrio extraído al introducir diferentes óxidos en un vidrio SiO_2 - Na_2O [32].



Una explicación de la incidencia que tienen los diferentes cationes en la resistencia química de los vidrios puede buscarse en la interacción de cada uno ellos con el agua. Así, los cationes alcalinos se comportan como electrolitos fuertes y permanecen disociados en la solución acuosa para un amplio intervalo de pH. En cambio, otros como el Al^{3+} forman hidróxidos estables sólo para determinados rangos de pH, que en el caso del aluminio es entre 3,3 y 10,7. Como consecuencia de ello, al reaccionar el agua con los cationes Al^{3+} más superficiales, forma una película de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sobre la superficie del vidrio que lo protege de la progresión del ataque químico.

Mención especial merece el buen comportamiento de los óxidos de TiO_2 y ZrO_2 en la resistencia química de los vidrios, sobretodo de éste último que ha llevado a la formulación de vidrios de excelente resistencia a los medios básicos [31]. La adición de 1-2% de circonio a una frita aumenta notablemente su resistencia a los ácidos y las bases.

El óxido de circonio hidratado forma una capa superficial de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ y $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, estable para pH comprendido entre 0 y 14, actuando como barrera protectora, impidiendo el avance del ataque químico [68].

El TiO_2 proporciona una elevada resistencia química, sobretodo a los ácidos, cuando se encuentra formando parte del retículo vítreo. Pero si desvitrifica durante la cocción, originando rutilo o esfena, su presencia no aporta mejora alguna. Si se trata de una frita con plomo, puede desvitrificar PbTiO_3 que es soluble en medio ácido.

La insolubilidad de fritas y vidriados con plomo es una propiedad de gran interés debido al carácter altamente tóxico de este elemento. En general, la presencia de plomo reduce notablemente la resistencia a los ácidos de los vidrios. En los vidrios del sistema PbO-SiO_2 la adición de B_2O_3 empeora la resistencia química mientras que la Al_2O_3 la mejora, aún en pequeñas cantidades.

En la figura 16 se muestran las concentraciones de los distintos iones procedentes de la disolución de una frita “blanco de circonio”, tras ser molturada vía seca y preparada en una suspensión en agua destilada, con el 60% de contenido en sólidos. Como se puede apreciar, el intercambio de cationes modificadores es mayor cuanto menor es su poder polarizador de los oxígenos no-puente. Así, el K^+ es el menos resistente y el Zn^{2+} el que más. También puede observarse que una vez se

han alcanzado las concentraciones de los primeros minutos, se produce escasa variación de las mismas con el paso del tiempo de exposición.

Por su parte, los cationes formadores Si^{4+} y B^{3+} son solubilizados de forma más progresiva, posiblemente relacionada con la disponibilidad de iones OH^- en el medio que favorecen el ataque a los oxígenos puente del retículo [60]. Destaca la gran solubilidad mostrada por el boro respecto al resto de especies consideradas.

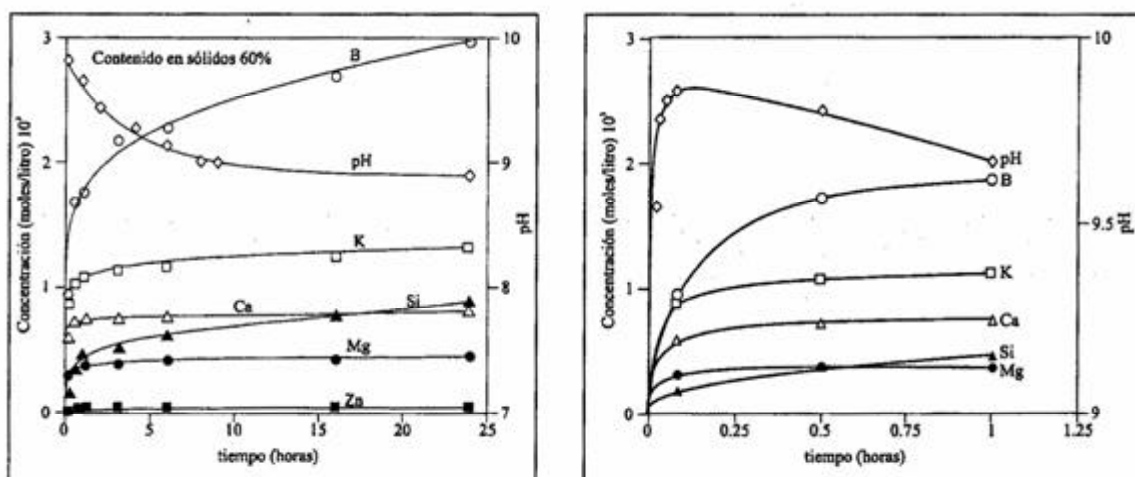


Figura 16. Izquierda: variación con el tiempo de la concentración de cationes extraídos para una suspensión de una frita “blanco de circonio”. Derecha: ampliación para la primera hora [60].

Por otra lado, la figura 17 muestra la variación de la cantidad extraída para cada catión en 24 horas, en función de la temperatura de la suspensión. En ella se puede apreciar un aumento general para todas las especies a medida que aumenta la temperatura. Este aumento sigue una tendencia semejante para K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , mientras que es diferente la tendencia seguida por los cationes formadores y, también, para el Zn^{2+} , los cuales muestran un aumento más acusado de su solubilidad al elevarse la temperatura.

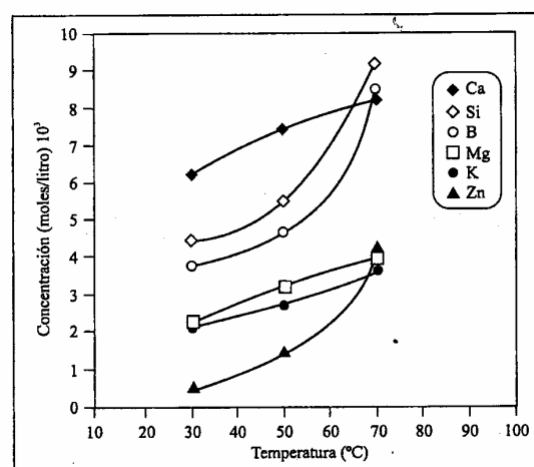


Figura 17. Influencia de la temperatura en la extracción de los distintos cationes de una frita “blanco de circonio” [60].

3.6 SEPARACIÓN DE FASES VITREAS Y DESVITRIFICACIÓN

3.6.1 Propiedades que se ven afectadas

Durante el enfriamiento, un vidrio fundido puede evolucionar de distinto modo, atendiendo a su composición y la velocidad con la que se lleve a cabo la disminución de temperatura, pudiendo presentarse los siguientes casos: a) formación de una única fase vítrea homogénea, b) separación de fases vítreas microheterogéneas, c) aparición de gérmenes cristalinos homogéneos y, d) formación de cristales a partir de inclusiones heterogéneas o de interfases presentes.

La tendencia de una frita a segregarse en fases de composición diferente, vítreas o cristalinas, durante el proceso de cocción del vidriado determina gran parte de sus propiedades, tanto durante la cocción como en el vidriado cocido. Entre otras, afectará a:

- La opacidad o transparencia
- La apariencia superficial especular o mate
- La porosidad final
- La dureza y tenacidad
- El coeficiente de expansión térmica
- La resistencia química

Nos referiremos en primer lugar a estas propiedades para, a continuación, describir los fenómenos de separación de fases y desvitrificación y el modo en que se ven influidos por la composición de la frita.

3.6.1.1 Opacidad

Las fritas que dan lugar a vidriados opacos se utilizan en la industria de pavimentos y revestimientos cerámicos para obtener recubrimientos vidriados blancos, ya sea brillantes o mates.

Si no contemplamos la presencia de especies químicas con un elevado poder de absorción en el rango de la luz visible (como los cationes de metales de transición), la opacidad de los esmaltes se debe a la presencia de microheterogeneidades en el seno de la fase vítrea, que provocan la dispersión de los rayos de luz en su camino a través del esmalte. Estas microheterogeneidades pueden ser de naturaleza cristalina, fases vítreas inmiscibles con la fase vítrea principal o bien gases ocluidos.

La opacificación de las fritas cerámicas se lleva a cabo mediante la presencia de partículas cristalinas generadas a partir de la fase vítrea por desvitrificación de la misma, o por la presencia de pequeñas gotas de vidrio de composición diferente a la fase principal, de la cual se han separado por inmiscibilidad.

La opacidad alcanzada está relacionada con el grado de dispersión provocado sobre los rayos de luz, el cual es el resultado de varios fenómenos de interacción de la luz con las fases diseminadas:

1. **Reflexión:** los rayos luminosos sufren un cambio de dirección al ser reflejados sobre la superficie de cada partícula, de acuerdo con el ángulo de incidencia. Como la partícula no tiene una superficie plana y extensa, los distintos rayos de luz que lleguen a su superficie

serán reflejados en direcciones diferentes con la consiguiente dispersión de los mismos. Si los rayos penetran al interior de la partícula, la reflexión puede producirse, también, sobre la superficie interna del lado opuesto.

2. **Refracción:** suponiendo cierto grado de transparencia en las inclusiones diseminadas, los rayos de luz experimentan un cambio de dirección al cambiar de fase, tanto a la entrada como a la salida de la partícula. Este cambio de dirección es tanto mayor cuanto mayor es la diferencia entre los índices de refracción de los dos medios en contacto, y cuanto mayor es el ángulo de incidencia. Dado que, por lo general, las dos refracciones sucesivas que experimentarán los rayos de luz, a la entrada y a la salida de la partícula, no ocurren en superficies paralelas, provocarán un efecto de dispersión de los rayos incidentes. Además, el índice de refracción no es igual para todas las longitudes de onda de la luz, sino que, es mayor para las longitudes de onda más cortas. Esto trae como consecuencia que las radiaciones de longitud de onda más corta sufran en mayor grado la dispersión por refracción.
3. **Difracción:** cuando los rayos luminosos interaccionan con microheterogeneidades cuyo tamaño es del mismo orden de magnitud que su longitud de onda, la reflexión y la refracción pierden relevancia en favor de la difracción. Con este fenómeno las partículas provocan en los rayos luminosos una dispersión en todas direcciones del espacio como si de puntos emisores se tratasen. El resultado es la dispersión de la intensidad de los rayos incidentes. Una aplicación de la teoría de Rayleigh permite deducir que, a igual tamaño de partícula, el grado de dispersión por difracción es mayor para las radiaciones con menor longitud de onda.

Como consecuencia de estos tres fenómenos puede deducirse que el grado de dispersión de la luz incidente, y con ello el grado de opacidad, dependerá de: el número y tamaño de las inclusiones diseminadas, de la diferencia de los índices de refracción de las mismas respecto a la fase vítrea mayoritaria y de la longitud de onda de la luz incidente.

Un tratamiento riguroso del fenómeno de dispersión de la luz por partículas esféricas diseminadas en un medio homogéneo, teniendo en cuenta los fenómenos de interferencia y absorción, fue llevado a cabo por G. Mie con una resolución bastante compleja. De acuerdo con esta teoría se puede definir un coeficiente de difusión total (K), que depende de: el diámetro de las partículas, la longitud de onda de la radiación incidente, y de los índices de refracción de las fases involucradas.

Algunos autores han desarrollado métodos aproximados para la estimación de K . La figura 18 presenta los valores de K obtenidos por R.B. Penndorf, para varios valores del índice de refracción relativo entre las dos fases $n = n_2/n_1$, y en función del parámetro α definido como: $\alpha = 2\pi r/\lambda$, donde r es el radio de la partícula. En ella se puede apreciar que:

- El coeficiente de difusión total posee valores máximos que son mayores cuanto mayor es n . Es decir, las fases con mayor índice de refracción pueden ser más efectivas en la dispersión de la luz y tener, por tanto, mayor poder opacificante.
- Dado un valor de n , el valor α que proporciona el mayor coeficiente de difusión K se obtiene con: partículas más pequeñas para longitudes de onda más cortas y con partículas más grandes para longitudes de onda más largas. Es decir, las partículas más pequeñas dispersan mejor las radiaciones de longitud de onda más corta.

- Cuanto mayor es el valor de n , más estrecho es el rango de tamaños que proporcionan coeficientes de difusión máximos.

C. Van Hulst propuso una aproximación para estimar el valor del diámetro de partícula (D_m) que contribuye en mayor grado a la dispersión de una radiación de longitud de onda dada (λ):

$$D_m = \frac{2 \cdot l}{p \cdot (n-1)}$$

Una vez más, se puede deducir que las partículas más pequeñas dispersan mejor las radiaciones de longitud de onda más cortas, y las partículas más grandes dispersan mejor las radiaciones de longitud de onda más largas. Asimismo, cuanto mayor es el índice de refracción de la fase diseminada, menor es el tamaño de partícula que proporciona mayor poder opacificante.

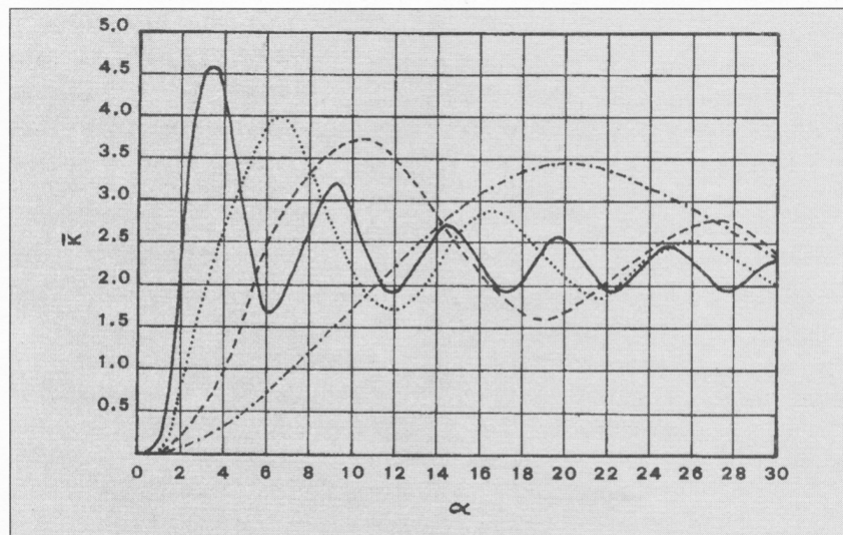


Fig.3.16 Valore medio della funzione K per alcuni indici di rifrazione relativi.
 — $n = 1,60$; $n = 1,33$; - - $n = 1,20$; - · - · - $n = 1,10$

Figura 18. Variación del coeficiente de difusión total K , para distintos valores del índice de refracción relativo n , en función del parámetro $\alpha = 2\pi r/\lambda$, según R.B. Penndorf [68].

3.6.1.2 Aspecto superficial especular o mate

Cuando una superficie es completamente lisa la reflexión de los rayos de luz es coherente en una misma dirección, proporcionando de este modo una imagen especular de la fuente de los rayos luminosos.

Sin embargo, las superficies de los esmaltes no son totalmente perfectas, presentando ligeras irregularidades que son la causa de una cierta difusión de la luz incidente. Según sea el grado de estas irregularidades superficiales la proporción de luz difusa será mayor o menor, alterando la imagen especular de la fuente de luz. En los esmaltes brillantes, predomina la componente especular mientras que, en los esmaltes mate domina la reflexión difusa (figura 19).

Si bien los vidriados que no han llegado a madurar totalmente presentan superficies mates, no son utilizados para la fabricación de esmaltes mate porque su superficie resulta muy irregular, incluso rugosa, y son difíciles de controlar sus propiedades finales.

La diferencia entre un esmalte mate y uno brillante es que el primero posee un gran número de pequeñísimos cristales dispersos sobre la misma superficie. Estos son los responsables de la reflexión difusa de los rayos incidentes. Según sea el tamaño de estos cristales y su proporción respecto a la fase vítrea, variará el aspecto final de la superficie. Por tanto, además de la composición, serán de gran importancia aquellas variables del proceso que influyan sobre estos parámetros, tales como: la velocidad de enfriamiento, la viscosidad de la masa fundida, el poder de disolución de la fase fundida, etc.

Dado que estos cristales poseen distinto índice de refracción que la fase vítrea residual, todos los esmaltes mates presentan una cierta opacidad, con lo cual, podemos considerarlos como un caso especial de los esmaltes opacos.

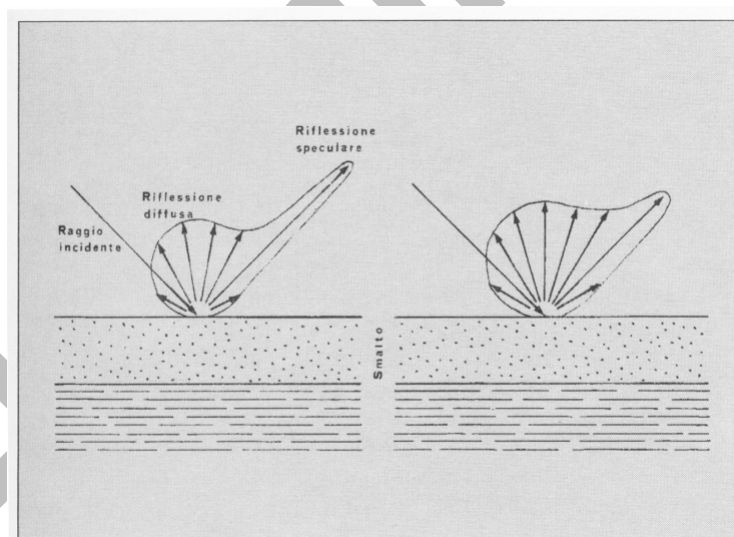


Figura 19. Componentes especular y difusa de la reflexión sobre una superficie [68].

3.6.1.3 Porosidad

Durante la fase de calentamiento del ciclo de cocción, las partículas de frita se van reblandeciendo hasta fundir. Como consecuencia, la capa de esmalte aplicado que inicialmente es muy porosa, se va densificando por un proceso de sinterización-vitrificación en presencia de fase líquida. Si de forma simultánea se produce la desvitrificación de la frita, se puede alterar el curso del proceso de densificación llegando a obtenerse un resultado que se aparte de las características deseadas.

En el caso de una frita en la que no se produzca desvitrificación alguna, su diagrama de Contracción Lineal (en adelante CL) en función de la temperatura presenta un perfil semejante al mostrado en la figura 20. La CL va aumentando hasta llegar a un máximo en el que vuelve a disminuir. Al principio la velocidad de crecimiento de la CL (pendiente de la curva) es cada vez mayor, como corresponde a una velocidad creciente de la sinterización y reducción de los poros, a medida que aumenta la proporción de fase fundida y disminuye su viscosidad con el incremento de temperatura. Pero, a partir de un cierto punto ($CL \approx 0,15$ en la figura), la velocidad a la que progresa

la densificación empieza a decrecer hasta anularse en el punto de máxima densificación como consecuencia de la competencia de dos fenómenos contrapuestos. Por una parte, la presión capilar, que se origina en los poros y huecos existentes entre las partículas por la presencia de la fase fundida, actúa como una fuerza impulsora de la densificación. Por otra, la presión de expansión que experimentan los gases ocluidos en los poros cerrados.

Este último factor crece más con el incremento de la temperatura hasta convertirse en preponderante, a partir del punto de máxima CL, y provocar el hinchamiento de la pieza. Esta frita alcanzará un estado óptimo de maduración entre 750-800°C, según se desprende de la curva CL-T.

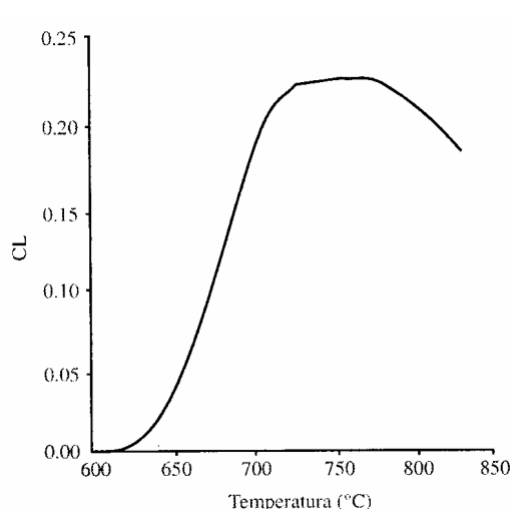


Figura 20. Diagrama CL-T para una frita que no desvitrifica [26].

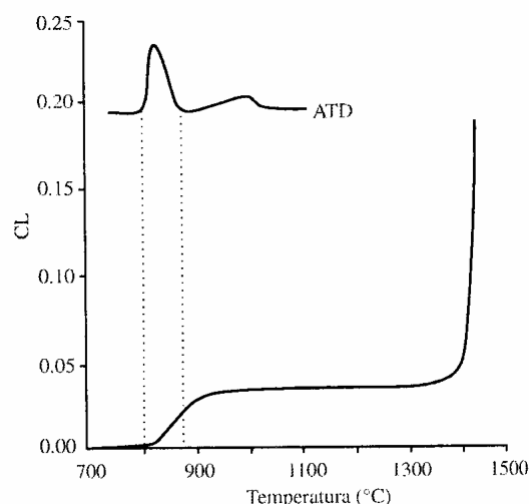


Figura 21. Diagramas CL-T y ATD para una frita que desvitrifica [26].

Por su parte, la figura 21 muestra el diagrama CL-T para una frita con un comportamiento diferente, al que se ha superpuesto el termograma correspondiente. Como se puede apreciar, el proceso de sinterización se inicia a temperatura del orden de 800°C pero se ve repentinamente detenido durante un largo intervalo de temperaturas, hasta que reinicia el proceso bruscamente a $T \approx 1400^\circ\text{C}$. Ello se debe al desarrollo de una cristalización a $T \approx 850^\circ\text{C}$, como muestra el termograma, que crea una microestructura que, al tiempo que aumenta la viscosidad aparente del sistema, impide el acercamiento de las partículas de frita. Como consecuencia, esta frita permanecerá con una estructura porosa hasta alcanzar temperaturas superiores a los 1400°C, cuando las especies cristalinas formadas se fundan y disuelvan en la fase líquida.

La figura 22 corresponde a otra frita que desvitrifica durante el calentamiento. Pero, en este caso, la desvitrificación se produce a $T \approx 700^\circ\text{C}$, por debajo incluso de la temperatura de inicio de la sinterización, provocando un retraso en el progreso de ésta hasta que, a $T \approx 950^\circ\text{C}$, vuelve a aumentar rápidamente la CL alcanzándose la maduración a 1100-1120°C.

Por último, la figura 23 muestra el caso de una frita que desvitrifica a una temperatura ($T \approx 840^\circ\text{C}$) en la que la frita se encuentra ya en un estado de densificación avanzado, prácticamente su máximo valor. Esta frita posee un intervalo de maduración entre 900 a 1050°C.

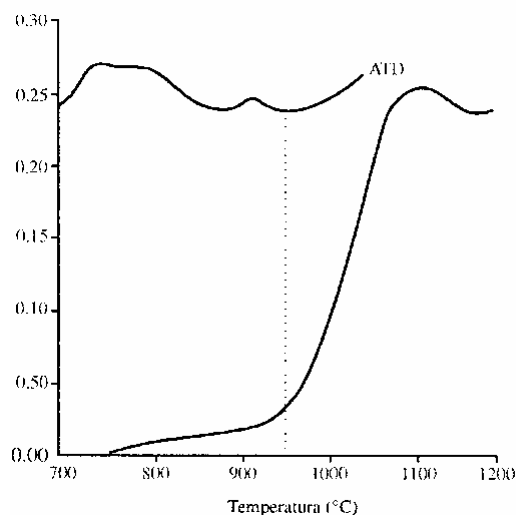


Figura 22. Diagramas CL-T y ATD para una frita que desvitrifica [26].

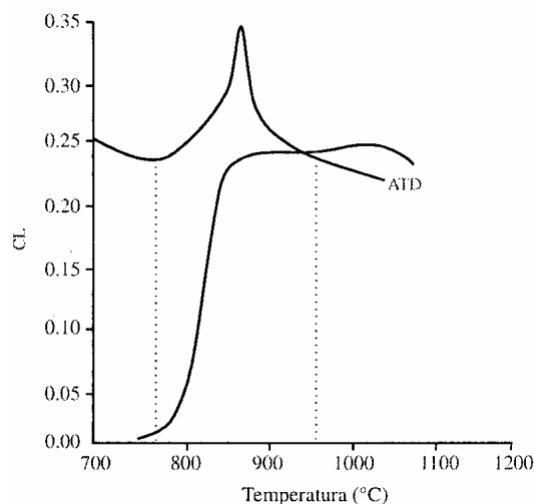


Figura 23. Diagramas CL-T y ATD para una frita que desvitrifica [26].

De los cuatro ejemplos citados, las fritas de las figuras 20 y 23 podrían utilizarse en bicocción ya que en monococción porosa producirían el defecto de “pinchado” por su baja temperatura de sellado. La frita de la figura 22 podría usarse para monococción porosa ya que a temperaturas inferiores a 970°C se mantiene con una elevada porosidad ($CL \approx 0,05$). Por su parte la frita de la figura 21 no serviría para la obtención de vidriados de pavimento o revestimiento porque, a las temperaturas habituales de cocción, 1100-1150°C, mantiene una elevada porosidad y el vidriado sería muy mate y con porosidad abierta.

Por todo lo expuesto se comprende que deberá elegirse la composición de la frita de modo conveniente para que las posibles desvitrificaciones que deseemos que desarrolle, se produzcan de forma coordinada con el proceso de sinterización-densificación del esmalte.

3.6.1.4 Dureza

La dureza Mohs y microdureza del vidriado están influenciadas por el valor de dichas propiedades en la fase cristalina que desvitrifica, dependiendo por tanto de su naturaleza.

De otra parte, también dependen de la proximidad de los cristales en el vidriado, ya que cuanto más próximos estén entre sí, mayor resistencia opondrá el vidriado a ser rayado o penetrado por un sólido puntiagudo. Así, se ha podido comprobar en los vidriados que desvitrifican ganita (dureza 7,5-8) que aumentan su microdureza al disminuir la distancia entre los cristales.

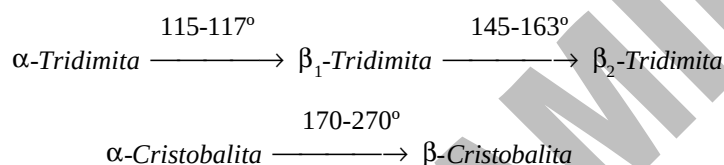
De igual modo, la formación de una microestructura tipo material compuesto mejora la tenacidad del vidriado y su resistencia al impacto.

En general, los mejores resultados se alcanzan con estructuras con un grado muy elevado de material cristalino, originado por cristalización en el seno de la matriz de partida que le confiere un fuerte entrelazamiento de los cristales. Estas estructuras son típicas de los materiales vitrocerámicos.

3.6.1.5 Coeficiente de expansión térmica

Esta propiedad depende de la naturaleza y proporción en que se encuentren la fase cristalina y la fase vítrea. La Tabla XXIV muestra el coeficiente de expansión térmica para algunas de las fases cristalinas más frecuentes en los vidriados cerámicos. Conviene recordar que las baldosas cerámicas prensadas presentan valores entorno a $70 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ($<90 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ entre 25 y 100 $^{\circ}\text{C}$ según norma), por lo que la presencia de fases de muy bajo coeficiente de expansión térmica como la cordierita, o muy altos como el cuarzo, pueden acarrear graves problemas para el acoplamiento dilatométrico esmalte-soporte.

Un caso frecuente en las fritas de elevados contenidos en SiO_2 es la desvitrificación de tridimita y/o cristobalita, cuya presencia en el vidriado puede alterar significativamente el acoplamiento dilatométrico esmalte soporte. Esto es debido al acusado cambio en el volumen específico que presentan estas fases cristalinas, a temperaturas entre los 120 y los 250 $^{\circ}\text{C}$, como consecuencia de las transformaciones alotrópicas que experimentan:



La figura 24 muestra una dilatometría de una frita que presenta una importante cristalización de tridimita.

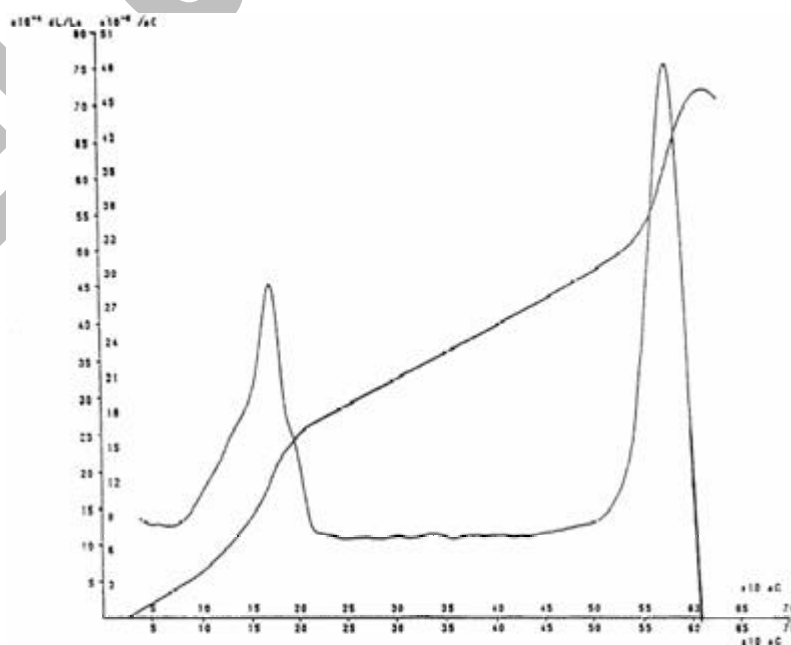


Figura 24. Dilatometría de una frita con fuerte presencia de tridimita.

3.6.1.6 Resistencia química

Esta propiedad depende casi exclusivamente de la composición de la fase vítrea residual. Para obtener la máxima resistencia al ataque químico es conveniente que dicha fase no contenga concentraciones demasiado elevadas de óxidos de metales alcalinos.

3.6.2 Desvitrificación

La cristalización es el proceso por el cual se forma una fase sólida ordenada a partir de una fase líquida (fundido), cuando ésta se enfría por debajo de su temperatura de *Liquidus*. La cristalización progresará a medida que disminuye la temperatura hasta que, a la temperatura de *Solidus*, todo el fundido estará en forma de cristal, ya sea de una sola especie química, o una mezcla sólida de varias de ellas.

Esta es la transformación termodinámicamente favorable que se daría si las condiciones cinéticas no lo impiden. En la formación de vidrios el proceso de cristalización se ve impedido por la velocidad de enfriamiento, solidificando sin llegar a cristalizar y quedando, así, en un estado de mayor energía al que le correspondería según su temperatura. No obstante, el vidrio puede evolucionar, bajo condiciones favorables (generalmente por encima de su temperatura de transformación), hacia la formación de las especies cristalinas estables. En estos casos se habla de desvitrificación y puede progresar en distinto grado, llegando a afectar, en casos favorables, a la totalidad de la masa vítrea.

El proceso de formación de fases cristalinas, ya sea por cristalización a partir del fundido o por desvitrificación, se lleva a cabo en dos etapas principales:

- 1) Nucleación o formación de gérmenes cristalinos estables de la nueva fase cristalina.
- 2) Crecimiento de los cristales.

A su vez, la nucleación puede ser: a) homogénea o espontánea, cuando los gérmenes cristalinos tienen la misma composición que el cristal que van a generar y, b) heterogénea o inducida, cuando los gérmenes están constituidos por fases diferentes al cristal, como es el caso de impurezas, partículas dispersas o superficies de interfase.

Durante el calentamiento de la frita, en la etapa de cocción del vidriado, no se puede descartar la nucleación homogénea pero es mucho más probable que se produzca la nucleación mayoritariamente heterogénea, ya sea sobre partículas cristalinas presentes por un fritado incompleto o adicionadas en el molino, o sobre las mismas superficies de los granos de frita. Esta última hipótesis se ve confirmada en la figura 25, que representa los termogramas de distintas fracciones granulométricas de una misma frita de circonio. En ella se puede apreciar cómo a medida que aumenta el tamaño de partícula de la frita, la banda exotérmica correspondiente a las desvitrificaciones que tienen lugar resulta de menor intensidad y se desplaza hacia temperaturas mayores. Ello indica el papel preponderante que tiene la superficie específica de la muestra en el fenómeno de desvitrificación: a) cuanto mayor es la superficie específica mayor es la región de desvitrificación inicial y, b) cuanto menor es el tamaño de la partícula menor será el tiempo que tarda en propagarse la desvitrificación desde la

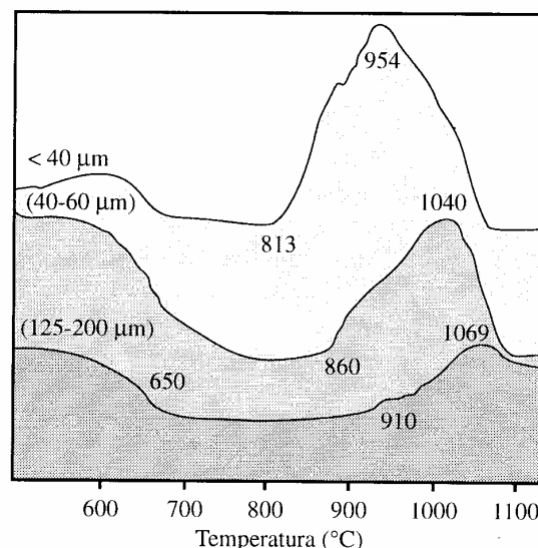
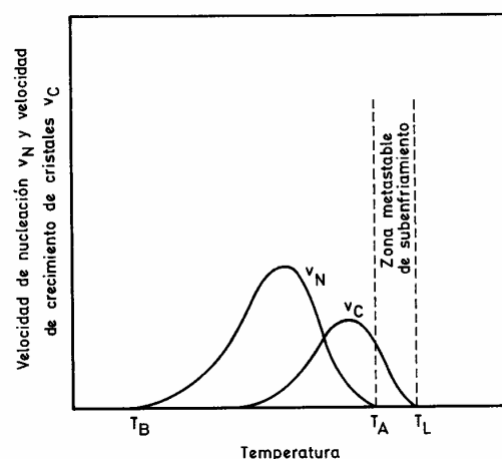


Figura 25. Termogramas para distintas fracciones granulométricas de una frita de circonio [24].

superficie hasta el interior de la partícula. Por el contrario, la temperatura de transformación vítrea permanece prácticamente constante entorno a 650°C para las tres granulometrías diferentes.

A medida que progresa el calentamiento se produce el crecimiento de los cristales sobre los núcleos ya formados. Este crecimiento de los cristales se ve beneficiado con el incremento de la temperatura, dado que la menor viscosidad del material favorece la difusión iónica. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura también se incrementa la velocidad de disolución de los cristales, pudiendo llegar un punto en que resulte preponderante la redisolución de los mismos en la fase fundida (T_L en la figura 26). Esto dependerá de la temperatura alcanzada y de la estabilidad de los cristales en el seno de la masa fundida residual.

Figura 26. Velocidad de nucleación y crecimiento de cristales en función de la temperatura [32].

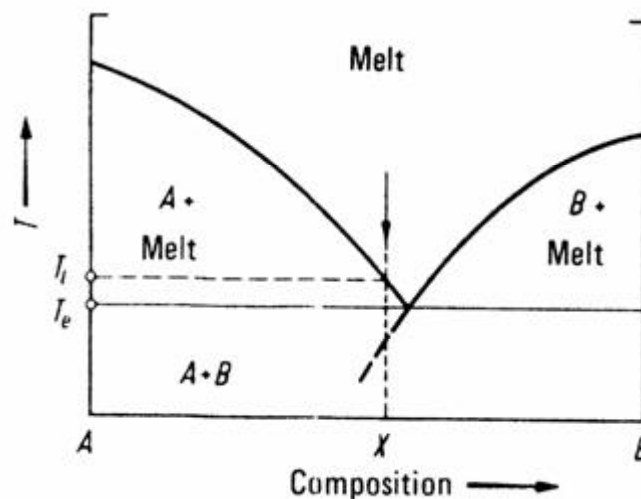


Durante el enfriamiento, el proceso evoluciona en sentido inverso: por debajo de la temperatura de *Liquidus* (T_L en la figura 26) puede darse la cristalización pero, la presencia de gérmenes de nucleación homogénea estables no sucede de forma significativa hasta una temperatura inferior (T_A en la figura 26), generándose una “zona metaestable de subenfriamiento”. En esta zona de temperaturas, la cristalización se podrá producir de forma inducida por la presencia de núcleos de cristalización heterogénea dispersos en el seno de la masa fundida, o sobre superficies de interfase.

A medida que progresa el enfriamiento la velocidad de crecimiento de los cristales crece hasta un valor máximo para una determinada temperatura, por debajo de la cual vuelve a disminuir debido al aumento de la viscosidad. En consecuencia, variaciones en las condiciones de enfriamiento pueden ocasionar diferentes tamaños de los cristales formados, y con ello distintos grados de opacidad y acabado superficial.

Las posibilidades de cristalización de una frita pueden estudiarse mediante su diagrama de fases. A través del mismo podremos prever las distintas especies que pueden cristalizar para una composición dada en la frita, así como las temperaturas y orden en que pueden aparecer. De este modo, para un sistema de dos componentes A-B como el mostrado en la figura 27, al enfriar el fundido con composición X, se producirá la aparición de los primeros cristales del componente A cuando se alcance la temperatura T_i . Si seguimos enfriando, continuará la cristalización de A con lo que el fundido se enriquecerá en el componente B. Así proseguirá el sistema hasta que se alcance la temperatura del eutéctico T_e a la cual todo el fundido restante cristalizará dando cristales del componente B además de A.

Figura 27. Evolución durante el enfriamiento del fundido de composición X en el sistema de dos componentes A-B [62]



El proceso así descrito tendrá lugar sólo si se puede alcanzar el equilibrio entre la fase cristalina y el fundido. Para ello es necesario que las velocidades de nucleación y crecimiento para el cristal tipo A sean lo suficientemente elevadas de forma simultánea: si los intervalos de temperatura para los cuales ambas velocidades toman valores elevados quedan muy distantes, o sus valores son reducidos para el ritmo de enfriamiento empleado, la cristalización de A no tendrá lugar de forma significativa. De este modo, el fundido seguirá enfriándose hasta alcanzar la región de estabilidad de las fases cristalinas A+B por debajo de la temperatura T_e . En este caso, si las velocidades de nucleación y crecimiento para el cristal tipo B son suficientemente grandes, entonces los primeros cristales de B se producirán cuando se alcance la temperatura correspondiente a la línea de trazos prolongación de la rama B.

En cualquier caso, si la temperatura del fundido desciende por debajo de su temperatura de transformación vítrea T_g la cristalización será muy improbable, debido al incremento de viscosidad, y obtendremos una fase vítrea. Dado que la ocurrencia de cristalizaciones ha de producirse en el intervalo de temperaturas comprendido entre T_l y T_g , cuanto más corto sea este intervalo mayor será la probabilidad de prevenir la cristalización y mayores las posibilidades de obtener un vidrio homogéneo.

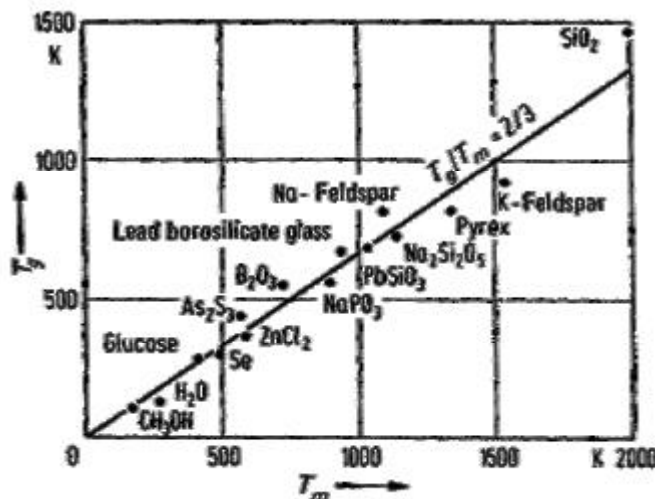
En este sentido, a raíz de observaciones experimentales para distintos tipos de vidrios (figura 28), se puede asumir a modo orientativo que se cumple la relación aproximada:

$$\frac{T_g}{T_l} \approx 2/3 \quad (T \text{ en } ^\circ K)$$

Con ello, y teniendo en cuenta que las temperaturas T_l más bajas para un sistema determinado se dan en los eutécticos, se deduce que será en estas composiciones donde menor será la diferencia entre T_l y T_g , y por tanto, con las composiciones cercanas a los eutécticos se tendrán más posibilidades de evitar las cristalizaciones y formar vidrios homogéneos.

De igual modo se puede inferir que, la tendencia (cinética) a la cristalización será menos probable en las composiciones que han de cristalizar dos o más especies al mismo tiempo, situación ésta que se da en las inmediaciones de los puntos eutécticos [64].

Figura 28. Relación entre la temperatura de transformación y la temperatura de *liquidus* para diversas sustancias vítreas [62].



En consecuencia, y por todo lo dicho, dado un conjunto de óxidos, las composiciones que den una temperatura de *Liquidus* más baja (cercanas a los eutécticos), darán esmaltes más difíciles de cristalizar y más estables frente a la desvitrificación. Asimismo, la facilidad de cristalización de una composición se verá debilitada con la adición de óxidos que no contribuyan a la nucleación, no formen parte de las especies cristalizadas y, si es posible, reduzcan los óxidos disponibles para la formación de las especies que han de cristalizar.

En la mayoría de las fritas que desvitrifican lo hacen durante el calentamiento, llegando a la temperatura de maduración con los cristales formados de pequeño tamaño que se disuelven total o parcialmente en el fundido. Durante el enfriamiento, es previsible suponer que en los puntos donde eran más abundantes, o permanezcan sin disolver, se darán las mejores condiciones para una nueva nucleación y posterior crecimiento.

La desvitrificación de fritas ricas en circonio, viene utilizándose para la producción de esmaltes brillantes blancos. En estas fritas, la fase que se forma en mayor proporción es el circón pero, además, se pueden encontrar cantidades variables de diópsido, wollastonita y otras, dependiendo de la composición de partida. En la figura 29 se muestra la evolución de las fases cristalinas presentes en una frita blanco de circonio cocida a distintas temperaturas. En ella se puede apreciar como las primeras fases en desvitrificar son el diópsido, la circona tetragonal y la circona monoclinica. A mayores temperaturas las dos circonas se transforman en silicato de circonio (circón), al tiempo que el diópsido sufre una disolución progresiva. Finalmente, a las temperaturas habituales en los ciclos de cocción industriales, tan sólo queda el silicato de circonio y, en menor medida, diópsido.

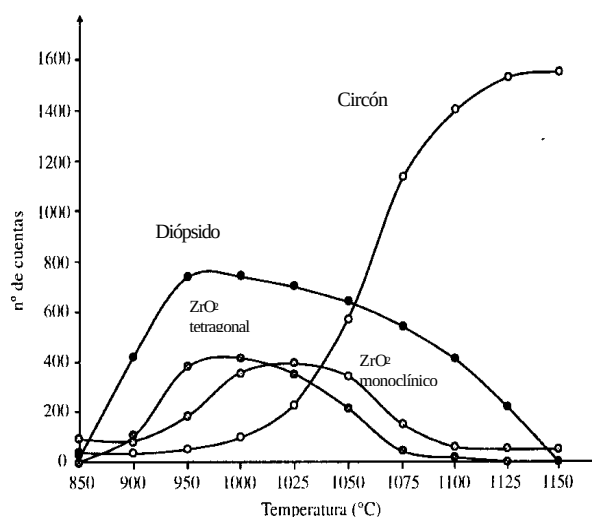


Figura 29. Evolución de las distintas especies que desvitrifican en una frita de circonio [26].

Los sistemas de óxidos $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ son ampliamente utilizados para la fabricación de fritas que producen vidriados mate. En estos sistemas desvitrifica wollastonita, anortita, gelenita, diópsido (en el caso, habitual, de la presencia de magnesio), willemita y celsiana. En algunas fritas de alto contenido en cinc y aluminio es posible encontrar la ganita.

La Tabla XXIV muestra algunas de las especies cristalinas que pueden cristalizar a partir de las fritas más comunes.

Algunos elementos, presentes en la composición de la frita, tienen un efecto de mejorar el desarrollo de la desvitrificación al precipitar en primer lugar y dar lugar a especies que actúan como núcleos heterogéneos para la desvitrificación del fundido. La especie que actúa como catalizador puede ser de naturaleza cristalina o, también, de naturaleza vítrea como resultado de una inmiscibilidad de fases líquidas. Entre los elementos que actúan de este modo se encuentran los cationes de especies altamente insolubles como el Sn^{4+} y el P^{5+} ; o cuyo número de coordinación varía con la temperatura, como el Ti^{4+} y el Zr^{4+} ; cationes con elevada intensidad de campo como el Cr^{3+} , el Li^+ , el Mg^{2+} ,....; o aniones con carga diferente a la del oxígeno como el F [67].

Tabla XXIV. Principales especies cristalinas que pueden encontrarse en fritas desvitrificadas [68]

ESPECIE	FORMULA	INDICE DE REFRACCIÓN	COEF. EXPANSIÓN TÉRMICA ($\times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
Cristobalita	SiO_2	1.48	88
Tridimita	SiO_2	1.47	
Corindón	Al_2O_3	1.77	
Rutilo	TiO_2	2.60	
Circona	ZrO_2	2.19	
Circón	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	1.96	96
Wollastonita	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1.63	
Enstatita	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1.66	
Forsterita	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1.65	
Willemita	$2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$	1.70	
Mullita	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1.64	53
Espínela	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1.72	85
Ganita	$\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1.80	68
Titanato de magnesio	$\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$		
Diópsido	$\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	1.67	
Petedita	$\text{ZnO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$		
Esfena	$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	1.95	
Anortita	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1.58	43
Gelenita	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	1.66	81
Cordierita	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	1.55	11
Espodumeno	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	1.66	
Leucita	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	1.51	
Celsiana	$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1.59	

3.6.3 Inmiscibilidad de fases vítreas

La separación de fases vítreas es consecuencia de una inmiscibilidad entre líquidos de diferente composición que se produce en el vidrio homogéneo durante su enfriamiento, para determinados rangos de composición y temperaturas. Cuando la tensión superficial de las dos fases inmiscibles es distinta, se favorece su separación, adoptando la fase de mayor tensión superficial la forma de pequeñas gotas. El tamaño de las gotas formadas se puede ver incrementado gracias a la difusión de las especies en el seno de la masa vítrea, o por coalescencia entre ellas. En cualquier caso, pueden alcanzar el tamaño suficiente para provocar opacidad, primero con tonalidades azuladas y posteriormente blancas [8], siempre y cuando posean índices de refracción diferentes.

La tendencia a la inmiscibilidad que presentan los vidrios depende de la naturaleza de sus componentes, y se ha tratado de explicar como consecuencia de una incompatibilidad estructural y en función de la energía de enlace entre los cationes y los oxígenos.

Así, en los sistemas binarios formados por SiO_2 y un óxido alcalino o alcalinotérreo, se ha comprobado que cuanto mayor es la intensidad de campo del catión modificador y, por tanto, su poder polarizante, con mayor facilidad se produce la separación de fases líquidas. Tal como se aprecia en la figura 30, los vidrios con cationes alcalinotérreos de pequeño tamaño presentan, dentro de un amplio rango de concentraciones (curva M), una acusada tendencia a la inmiscibilidad, que se pone de manifiesto ya por encima de la curva de *Liquidus* (L). Al ir disminuyendo la intensidad de campo del catión modificador, disminuye la temperatura crítica de inmiscibilidad (T_m) y la posición relativa de la curva de inmiscibilidad desciende cada vez más con respecto a la curva de *Liquidus*, llegando a situarse incluso por debajo de la línea de *Solidus* (S) en el caso de los cationes más polarizables.

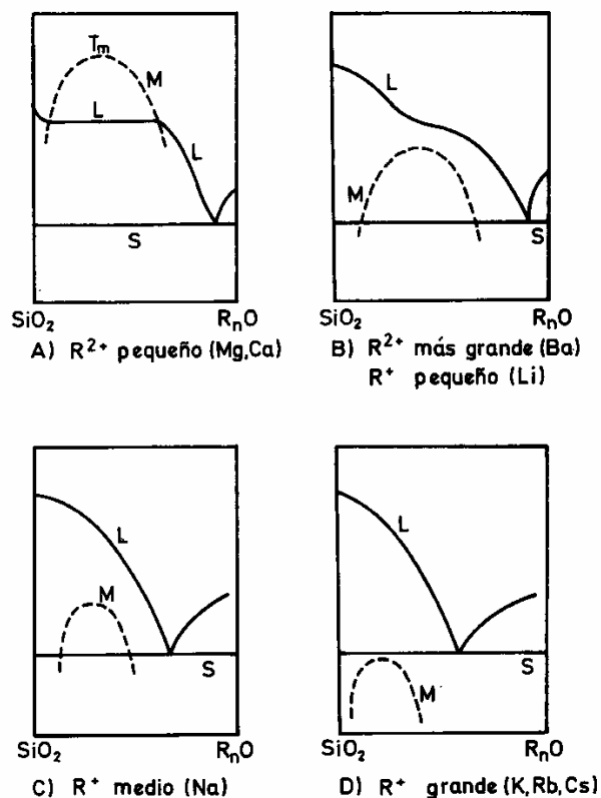


Figura 30. Diagramas de inmiscibilidad de los vidrios SiO_2 - R_2O [32]

Conviene recordar, que todos aquellos fenómenos que impliquen una movilidad de especies químicas se verán fuertemente influenciados por la viscosidad del sistema, la cual a su vez depende de la temperatura, entre otras variables. Debido a ello, aquellos sistemas que presenten sus regiones de inmiscibilidad por debajo de la temperatura de *Solidus* será más improbable que lleguen desarrollar esta inmiscibilidad en las condiciones habituales de enfriamiento, durante la cocción de los vidriados cerámicos.

Por su parte, la participación de cationes intermedios tales como Al^{3+} disminuyen la tendencia a la separación de fases, tanto más cuanto más parecidas sean sus intensidades de campo y sus exigencias de coordinación a las del catión Si^{4+} .

Mención especial merecen los sistemas $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{RO}$, donde R puede ser un catión alcalinotérreo, el Pb^{2+} o el Zn^{2+} , que presentan amplias regiones de inmiscibilidad (figuras 31 y 32), con un efecto opacificante que es función de las diferencias entre los índices de refracción de las fases separadas; esta diferencia es mayor para el caso del plomo. La inmiscibilidad de estos vidrios se refuerza con la adición de pequeñas cantidades de TiO_2 , ZrO_2 o P_2O_5 .

Algunos esmaltes que presentan una débil tendencia a la separación de fases pueden ser llevados a estados de mayor inmiscibilidad mediante la adición de óxidos no tensoactivos como el MoO_3 , WO_3 y V_2O_5 , poco solubles, que al disminuir la tensión superficial favorecen la nucleación heterogénea y, en consecuencia, benefician el proceso de separación.

En general, la opacidad que se produce por inmiscibilidad de fases líquidas es menos intensa que la debida a la presencia de fases cristalinas, como consecuencia de la menor diferencia en los índices de refracción de las fases inmiscibles. Sin embargo, su presencia puede resultar un inconveniente importante para la obtención de vidriados transparentes.

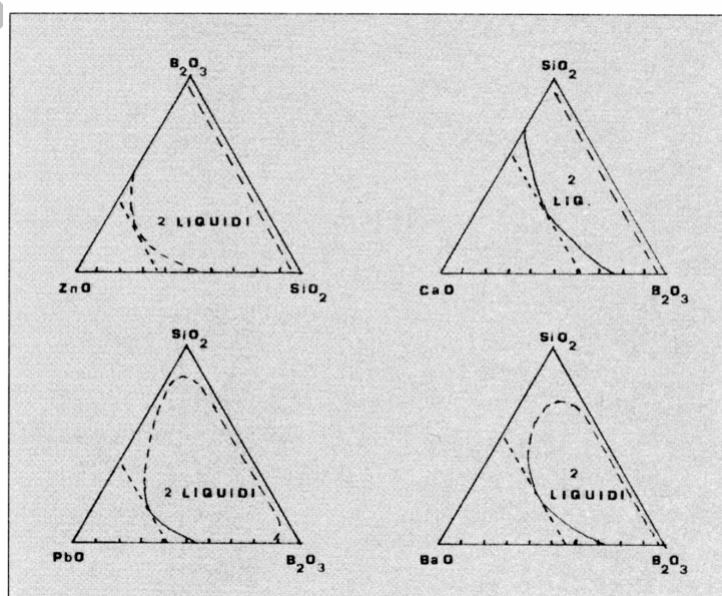


Figura 31. Regiones de inmiscibilidad de los sistemas $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{RO}$ [68].

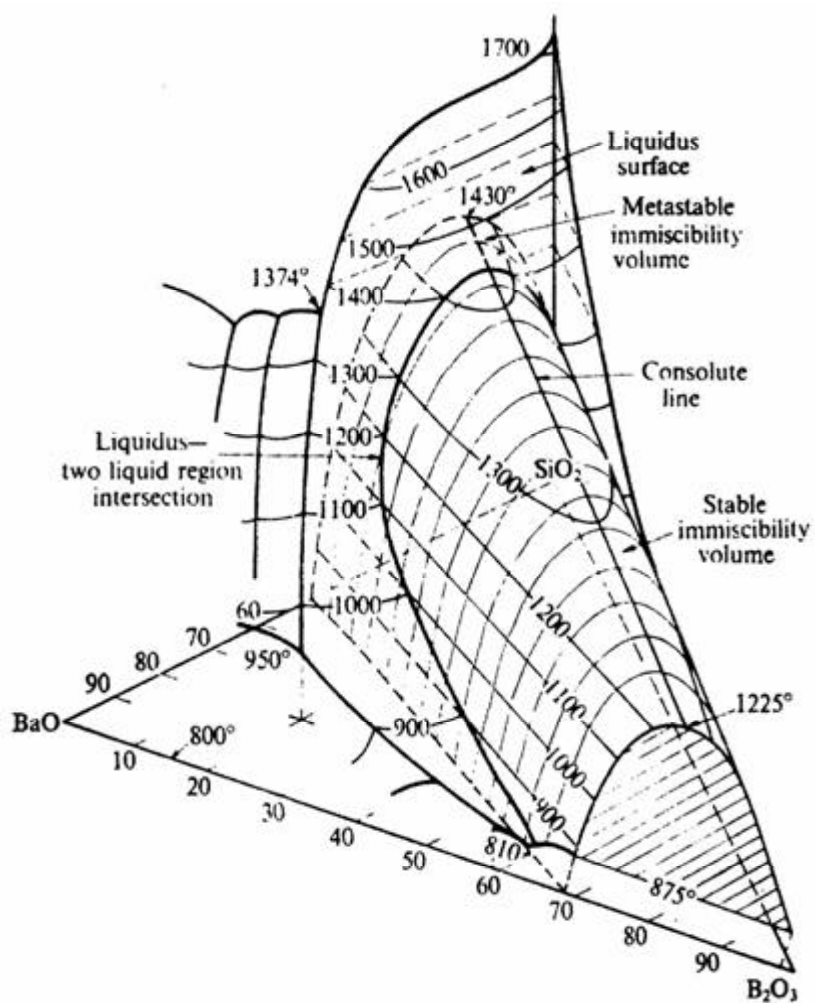


Figura 32. Detalle de la región de inmiscibilidad para el sistema BaO - B₂O₃ - SiO₂ [70]

4 INFLUENCIA DE LAS MATERIAS PRIMAS EN EL PROCESO DE FRITADO.

Existen muchas combinaciones de materias primas que, después del proceso de fritado, den lugar a una frita con una determinada composición química. Deberá elegirse, en cada caso, aquella que cumpliendo con las especificaciones de calidad establecidas proporcione el menor coste de fabricación.

Para muchos de los óxidos constituyentes de las fritas, se dispone de más de una materia prima que pueda aportarlos. Por razones de economía, el B_2O_3 y el Na_2O deberían introducirse en forma de alguna de las materias primas que los contienen a ambos, en lugar de utilizar ácido bórico y carbonato sódico o nitrato sódico. De igual modo, resultará más económico la utilización de caolín o feldespato para introducir Al_2O_3 en una composición, en lugar de utilizar los productos sintéticos más caros como alúmina calcinada o hidróxido de aluminio a no ser, claro está, que el factor pureza de la coloración resulte más importante.

Otro ejemplo, en el mismo sentido, lo podemos encontrar en la utilización de pequeñas cantidades de nitratos de potasio y sodio, que a pesar de ser materias primas de elevado coste para la introducción de los respectivos metales alcalinos, se vienen utilizando para conseguir un efecto “decolorante” debido a su acción oxidante sobre algunas fritas que, sin su presencia, dan tonalidades verdosas.

Como veremos, factores relativos al comportamiento en las operaciones de mezcla y fusión pueden justificar también el uso de materiales más caros.

4.1 DOSIFICACIÓN

La primera operación en el proceso de fritado consiste en la dosificación de las materias primas, en la proporción definida en su fórmula de carga. Los materiales mayoritarios son dosificados automáticamente, a partir de silos de almacenamiento, y conducidos a una tolva de pesado. Los materiales minoritarios se dosifican automáticamente a partir de depósitos de pequeño tamaño o, como es habitual, manualmente a partir de sacos.

Para una configuración dada del sistema de dosificación, las características de las materias primas que pueden influir en la precisión de la operación, son fundamentalmente dos:

- a) Por una parte, la humedad no controlada del material, que puede tener su origen en el mismo suministro o bien haberse incrementado durante el almacenamiento. Este es un problema en aquellos materiales fuertemente higroscópicos, como los carbonatos, nitratos y boratos alcalinos. De modo semejante puede ocurrir la transformación del material en un compuesto diferente, durante el almacenamiento, por combinación con especies presentes en el aire. Este es el caso del litargirio que se combina con el CO_2 atmosférico para dar carbonato de plomo, lo cual puede llevar a una desviación importante en la proporción de óxido de plomo introducido en la composición.
- b) Por otra parte, la precisión y velocidad de operación de los sistemas de dosificación automáticos se ven fuertemente condicionadas por la fluidez del material, siendo deseable un valor elevado de esta propiedad:

- valores bajos de fluidez llevan a una desviación hacia el sobrepesaje del material.
- valores bajos de fluidez llevan a tiempos de espera de los sistemas de dosificación hasta que alcanzan los parámetros de operación establecidos.

En la Tabla XXV se muestran los factores de flujo de varios materiales habituales en el proceso de fritado. Como puede verse, la mayoría de ellos presentan valores de fluidez bajos debido a su pequeño tamaño de partícula. Destaca entre todos, el valor muy bajo que presenta el óxido de cinc, el cual se debe no sólo al pequeño tamaño de partícula, sino a la interacción interpartícula de tipo electrostático propia de este material. Debido a ello se está introduciendo la práctica de emplear este material en forma de granulado ($<200\ \mu\text{m}$), habiéndose conseguido mejoras en velocidad, precisión y consumo de óxido de cinc [43].

Tabla XXV. Factor de flujo para varias materias primas [54].

MATERIAL	Alúmina	Cuarzo	Circón	CaCO_3	ZnO
FACTOR DE FLUJO FF	> 10	2.9	2.0	2.8	< 2.0

$FF > 10$	Flujo libre
$4 < FF < 10$	Fluye con facilidad
$2 < FF < 4$	Polvo cohesivo
$FF < 2$	Polvo muy cohesivo

Por otro lado, la absorción de humedad y la baja fluidez son inconvenientes que, frecuentemente, se presentan de forma simultánea: la absorción de humedad suele derivar en la formación de costras superficiales, cuando no en la consolidación de toda la masa del material, lo cual trae consigo la disminución de la fluidez y su problemática asociada. A su vez, la facilidad con que es absorbida la humedad ambiental por los materiales higroscópicos se ve favorecida por una elevada superficie específica, la cual ya de por sí dificulta la fluidez. Por estos motivos, resulta más conveniente el uso de materiales higroscópicos en forma de granulados, teniendo en cuenta, también, que suelen ser materiales fundentes y no dificulta su fusión.

4.2 MEZCLADO Y TRANSPORTE

La eficiencia, y los costes, de todo el proceso de fritado dependen en gran medida de las condiciones de la mezcla inicial. El objetivo de la operación de mezclado es conseguir que todas y cada una de las partículas que constituyen la composición se encuentren rodeadas por la misma clase de partículas, evitando concentraciones relativas en una zona respecto de las otras, ya sea por mezclado insuficiente o por segregación.

La operación se lleva a cabo por vía seca en mezcladoras rápidas, seguido de transporte neumático hasta los silos de almacenamiento y alimentación de los hornos. El resultado depende de las condiciones de operación y de las características de las materias primas empleadas. Nos referiremos a estas últimas.

El empleo de materias primas que difieran ampliamente en sus propiedades físicas comporta una mayor dificultad para su mezcla homogénea por vía seca. Así, grandes diferencias en la densidad, la forma de las partículas o la distribución de tamaños pueden provocar una segregación en la misma operación de mezcla.

- *Tamaño de partícula*: es posiblemente el factor más importante en la operación de mezclado. Cuanto mayor es la diferencia de tamaños para dos materiales mayor es la probabilidad de que se produzca segregación entre ellos durante el mezclado, o en su posterior manipulación (transporte y almacenamiento).
- *La densidad*: la energía cinética alcanzada por una partícula en el interior de la mezcladora depende de su masa. Debido a ello, las partículas pequeñas con elevada densidad pueden moverse, en el interior de la mezcladora, más que las partículas grandes con bajas densidades.
- *Superficie específica*: influye en su fluidez y tendencia a la aglomeración, fenómeno favorecido por la presencia de humedad o cargas electrostáticas. Estos aglomerados presentan baja densidad aparente lo cual dificulta su destrucción durante el mezclado y favorece su posterior segregación.
- *Forma de la partícula*: influye sobre la fluidez

Estas mismas características de las partículas determinan la facilidad con que se puede producir la segregación durante el transporte, almacenamiento y/o alimentación al horno. Una depresión excesiva en el sistema de transporte neumático puede causar una segregación en el sistema de separación de aire sólido: el polvo recuperado en el sistema de filtrado, e introducido nuevamente en la mezcla, puede presentar diferencias de composición significativas. El vertido de la mezcla formando una pila en el interior de un silo o tolva, puede llevar a que las partículas de mayor masa y fluidez se segreguen hacia los bordes de la pila. Las vibraciones provocan que los granos más pequeños se “hundán” y los más grandes “floten” en el conjunto de la mezcla.

Para prevenir la segregación se añade en algunos casos, casi al final del mezclado, una pequeña cantidad de agua (<5%) en forma de pulverizado fino, favoreciendo de este modo la aglomeración entre las distintas partículas de la mezcla homogénea.

4.3 FUSIÓN

La fusión de la mezcla de materias primas se viene realizando, para grandes lotes de una misma composición, mediante hornos continuos de bacino. La mezcla es alimentada por un extremo del horno formando una pila y fluye, una vez fundida, por el otro extremo para ser rápidamente enfriada al ser vertida directamente sobre el agua, o sobre rodillos refrigerados por agua. El combustible utilizado es mayoritariamente gas natural, pudiendo apoyarse en aire enriquecido con oxígeno para facilitar la operación a temperaturas elevadas.

A medida que aumenta la temperatura de la mezcla introducida, los distintos ingredientes sufren una serie de transformaciones: cambios de fase, descomposiciones, combinaciones y difusión en la fase fundida. Al principio se evapora el agua de humedad y posteriormente se desprenden otros gases como: CO₂, NO₂, agua químicamente ligada, O₂, SO₂ y SO₃. Algunos ingredientes, como el

óxido de cinc y el óxido de plomo, pueden reaccionar en estado sólido antes de iniciarse la fusión. Otros componentes forman eutécticos de baja temperatura de fusión, como el carbonato sódico que posee una temperatura de fusión de 850°C pero forma un eutéctico con el carbonato cálcico fundiendo a 775°C.

A medida que progresa la fusión, se producen desgasificaciones que ayudan a agitar la incipiente masa fundida, fomentando las reacciones de formación del vidrio. Alrededor de los 1000°C las reacciones de fusión y disolución se acrecientan afectando a las materias primas más refractarias e insolubles (cuarzo, circón, alúmina,...), determinando estas reacciones la velocidad de la fusión. Con el incremento de la temperatura disminuye la viscosidad de la masa fundida y se facilita la difusión iónica y, con ello, el progreso de la disolución de los materiales más refractarios.

Cuando todos los materiales cristalinos hayan sido incorporados a la masa fundida, quedarán todavía una gran cantidad de pequeñísimas burbujas atrapadas. Unas serán remanentes de las desgasificaciones iniciales que no han podido escapar a la superficie. Otras, serán procedentes de gases disueltos en la fase vítrea inicial, más rica en óxidos básicos (sobre todo alcalinos), que se segregan del vidrio fundido al aumentar su acidez con la incorporación de los óxidos ácidos (sobre todo SiO_2).

Estas burbujas pueden no constituir un problema en el vidriado posterior porque la frita será molturada y, tal vez, las características del esmalte impedirán que se manifiesten. Pero, por el contrario, pueden ser un grave problema en casos como el uso de la frita en forma de granillas o en la elaboración de esmaltes transparentes. Por ello, el estado final óptimo de la fusión es el que produce una masa completamente fundida y homogénea, y libre de las burbujas, lo cual vendrá facilitado por una baja viscosidad de la masa fundida a elevada temperatura.

La velocidad a la que se producen todas estas transformaciones descritas depende de las condiciones de operación del horno y de la composición y características físicas de la mezcla de materias primas. A continuación, nos referiremos a las características de la mezcla que influyen en el desarrollo de la fusión.

4.3.1 Temperatura de inicio de fase líquida

Se trata de un factor de vital importancia en el desarrollo de la fusión. El uso de fundentes energéticos en la fórmula de carga, tales como ácido bórico, los nitratos y carbonatos alcalinos, o el minio, provocan la aparición de fase líquida a muy bajas temperaturas (ver Tabla XXVI). Este fundido primario, de baja viscosidad y baja tensión superficial, facilita el “mojado” y disolución del resto de materiales pero, puede provocar también algunos inconvenientes. La posterior generación de cantidades importantes de gases en las reacciones de descomposición de carbonatos, o en las deshidrataciones de otros materiales, provoca la formación de espumas al encontrarse los poros interpartícula sellados por el fundido primario. Estas espumas se acumulan en la superficie, lo cual dificulta su incorporación a la masa fundida, sobre todo la de aquellos materiales refractarios que hayan arrastrado con ellas. En los hornos rotativos se facilita su incorporación con el movimiento de agitación de la masa fundida. En cambio, constituyen un serio problema en los hornos en continuo de bacino (o en las fusiones a crisol), pudiendo alcanzar la salida del horno y constituir infundidos. En el supuesto que sea inevitable la formación de estas espumas, la viscosidad del fundido a temperatura elevada deberá ser lo suficientemente baja para facilitar su destrucción antes de alcanzar la salida del horno.

Tabla XXVI. Temperaturas de fusión y descomposición de algunas materias primas empleadas en el fritado.

MATERIA PRIMA	TEMPERATURA DE FUSIÓN	INTERVALO DE DESCOMPOSICIÓN
NaNO_3	308°C	380-800°C
H_3BO_3	325°C	185°C....
KNO_3	334°C	400°C....
Li_2CO_3	723°C	723-1270°C
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	741°C	62-400°C
Pb_3O_4	830°C	538°C....
Na_2CO_3	841°C	550°C....
K_2CO_3	845°C	600°C....
$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	900°C	400°C....
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	<900°C	100-760°C
BaCO_3	1360°C	900-1450°C
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	--	300°C....
$\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{CO}_2$	--	760°C
CaCO_3	--	400-925°C

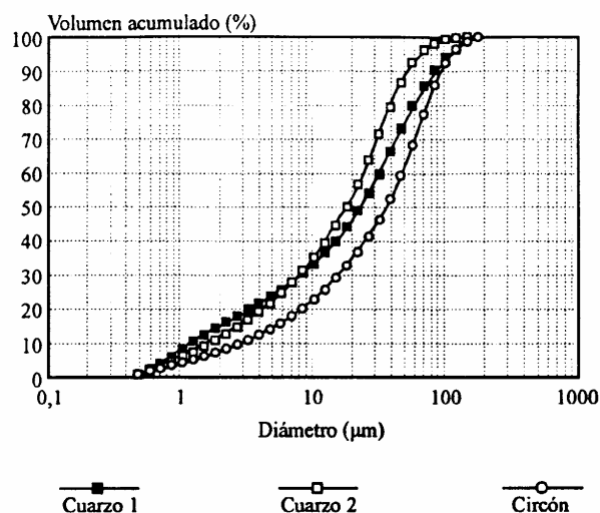
4.3.2 Granulometría de las materias primas

Es otro de los factores principales a considerar ya que, cuanto menor sea el tamaño de las partículas y mayor su superficie específica, mayor será la velocidad a la que se producen las reacciones de descomposición, fusión y disolución. Por tanto, en principio, será deseable utilizar materiales con tamaños de partícula tan pequeños como sea posible, sobretodo en las materias primas más refractarias e inertes.

Sin embargo, existen límites a esta condición. Los materiales muy finos como caolines, silicato de circonio, cuarzo, anatasa, óxido de cinc, etc., tienen tendencia a formar aglomerados, como ya se ha comentado anteriormente. Estos aglomerados, porosos, retardan la transmisión de calor a las partículas de su interior y, debido a su baja densidad, acaban flotando sobre la masa fundida, dificultando aún más su disolución.

Para evitar estos inconvenientes, se vienen utilizando las materias primas más refractarias con una granulometría mayor que las equivalentes para su adición al molino en la preparación de los esmaltes. Así, el silicato de circonio se utiliza en forma de harina en lugar del micronizado (ver figura 4); el cuarzo se introduce en granulometrías semejantes (figura 33).

Figura 33. Granulometrías de dos cuarzos y un silicato de circonio utilizados para la fabricación de fritas [54].



La granulometría del cuarzo juega un importante papel ya que, por una parte, la presencia de cuarzo muy fino puede aumentar demasiado pronto la viscosidad del fundido primario al incorporarse más rápidamente al mismo, dificultando, de este modo, las reacciones de disolución de otros componentes y la liberación de pequeñas burbujas; pero a su vez, impide el problema de la sedimentación de materiales pesados más refractarios (como el circón) en la fase fundida. Por otra parte, una granulometría gruesa en exceso del cuarzo puede provocar que permanezcan partículas sin disolverse completamente a la temperatura de su transformación en cristobalita (1470°C o inferior en presencia de fundentes). La cristobalita resulta más difícil de disolver por el fundido por su mayor temperatura de fusión y porque, debido a su menor densidad, tiende a acumularse sobre la masa fundida dificultando aún más su disolución [32].

Un efecto semejante puede tener el uso de distintas granulometrías de óxido de cinc. Como ha quedado dicho anteriormente, el uso del óxido de cinc granulado lleva asociadas algunas ventajas en las operaciones de dosificación. Sin embargo, debido a su acción de fundente a elevada temperatura, la granulometría de estos aglomerados puede llevar a diferentes resultados del proceso de fusión, ya que, cuando presentan tamaños superiores al óptimo, se retrasa demasiado su incorporación a la masa fundida, resultando, esta última, con una viscosidad excesiva para la correcta disolución de los materiales más refractarios y la eliminación de espumas superficiales [43].

4.3.3 Pérdida de masa a través de la chimenea

Constituye un problema de índole medioambiental y también de rendimiento de la operación de fusión. Junto con los gases asociados a la combustión, las emisiones también contienen otros productos:

- Gases procedentes de la descomposición de las materias primas que no han de formar parte de la frita una vez producida, como: H_2O , CO_2 , NO_2 , O_2 , SO_2 , SO_3 , o presentes como impurezas en aquellas (cloro, flúor, arsénico...). Son las responsables del valor que toma el factor de fritado teórico de la fórmula de carga.

- b) Gases de materiales volátiles que formaban parte de la composición de la frita, como el flúor.
- c) Partículas sólidas de naturaleza amorfa, de tamaño submicrométrico, que proceden de la condensación de materiales volátiles que formaban parte de la composición de la frita. Su composición (en fritas sin plomo) es rica en B_2O_3 , K_2O , Na_2O y ZnO [36][73].
- d) Partículas sólidas de naturaleza cristalina. Se trata de partículas sin fundir de las materias primas que han sido arrastradas por la corriente de salida de humos: ZnO , $ZrSiO_4$, cuarzo, calcita, dolomita.... [36][73].

Valores elevados de la fracción (a) constituyen un problema de consumo energético excesivo, siendo conveniente mantenerlo tan bajo como sea posible, teniendo en cuenta otras consideraciones como: impurezas, precio, homogeneidad del suministro, etc. Las principales emisiones de este tipo son debidas a los carbonatos alcalinotérreos y boratos. Las alternativas a los primeros son, fundamentalmente, la wollastonita y los boratos alcalinotérreos (colemanita, hidroboracita, ulexita). En el caso de los boratos alcalinos existen en el mercado distintos materiales con diferentes grados de hidratación.

Las fracciones (b), (c) y (d) constituyen un problema de pérdida de masa útil (entre 1 y 10 g/kg. de frita [73]), y la necesidad de paradas periódicas para el mantenimiento de las instalaciones de chimenea que sufren el deterioro por abrasión, corrosión y obturación. En algunos casos incluso puede ser el factor limitante de la producción, para no sobrepasar los límites permitidos de emisiones.

Las tres causas principales de las emisiones de partículas sólidas son:

- La vaporización brusca del agua de humedad y de los boratos hidratados, cuando la mezcla es introducida en el horno. Esto provoca corrientes ascendentes que pueden arrastrar las partículas más livianas de la mezcla y transferirlas a la atmósfera del horno, donde serán transportadas por la corriente de humos hasta la chimenea.
- La crepitación de algunos materiales, como la colemanita, que, al ser calentados, provoca la expulsión de partículas fuera de la pila.
- La descomposición brusca de carbonatos alcalinotérreos.

La presencia en la fórmula de carga de pequeñas cantidades de fundentes de baja temperatura (nitratos alcalinos y ácido bórico), dificulta el arrastre de las partículas de la mezcla por las turbulencias del interior del horno. Se ha podido constatar [73], que la sustitución de la colemanita por hidroboracita reduce significativamente la masa de partículas arrastradas por los gases de chimenea. Por otro lado, la introducción del óxido de cinc en forma de aglomerados ha mostrado su efectividad en disminuir las pérdidas de este material a través de la chimenea [43].

El plomo es otro material que se volatiliza con facilidad a temperaturas superiores a los 1200°C. Para evitar estas pérdidas se puede introducir el óxido de plomo a través de una frita de silicato de plomo, lo cual permite trabajar a temperaturas superiores sin pérdidas importantes de este óxido [66].

4.3.4 Poder oxidante de la mezcla

En la fabricación de fritas con óxido de plomo este metal puede originarse durante la fusión en condiciones no suficientemente oxidantes, volatilizándose y condensando en las partes frías del horno o chimenea. Para evitar este problema se viene utilizando como fuente de óxido de plomo el minio (Pb_3O_4), que libera su excedente en oxígeno durante la fusión previniendo la reducción de aquel.

Por otra parte, algunas fritas transparentes de borosilicatos alcalinos presentan cierta tendencia a dar una tonalidad verdosa como consecuencia de la contaminación por óxido de hierro que, en mayor o menor medida, acompaña prácticamente todas las materias primas utilizadas. En estos casos, la utilización de pequeñas cantidades (1-2%) de nitratos alcalinos, de acción oxidante, permite reducir significativamente dicha coloración [66]. Sin embargo, la utilización de los nitratos alcalinos debe ser limitada por su efecto altamente agresivo sobre los materiales refractarios del horno.

5 METODOLOGÍA DE FORMULACIÓN DE FRITAS

El alto grado de diversificación, tanto técnico como estético, que han alcanzado los pavimentos y revestimientos cerámicos, así como la necesidad de adaptar los esmaltes a los distintos ciclos de cocción y soportes, ha motivado la gran variedad de fritas que se vienen produciendo hoy día. Su clasificación puede hacerse según diversos criterios, siendo los más comunes los siguientes:

- A)
 - Fritas blancas
 - Fritas transparentes
 - de alto punto de fusión
 - de bajo punto de fusión
 - coloreadas en fusión
 - de alto contenido en plomo
 - de alto contenido en plomo y boro
 - de alto contenido en plomo y otros elementos
 - Fritas transparentes mates de cinc
 - Fritas transparentes mates de calcio
- B)
 - Fritas fundentes
 - Fritas con plomo
 - Fritas sin plomo
 - Fritas opacificadas con circonio
 - Fritas coloreadas en fusión
- C)
 - Silicatos de plomo
 - Silicatos de plomo y boro
 - Fritas de plomo, sin cinc, con alcalinos, alcalinotérreos y boro.
 - Fritas de plomo, con cinc, alcalinos, alcalinotérreos y boro.
 - Fritas alcalinas, sin cinc ni plomo, con alcalinotérreos y boro.
 - Fritas de cinc, sin plomo, con alcalinos, alcalinotérreos y boro.
 - Fritas de circonio.
 - Fritas sin boro.

No obstante tal diversidad de clasificaciones, para nuestro propósito, y dada la tendencia clara a utilizar los esmaltes mayoritariamente fritados (frecuentemente sólo frita y caolín), clasificaremos las fritas de acuerdo con el siguiente criterio:

- I) Fritas destinadas a ser el componente mayoritario del esmalte
 - Fritas para vidriados base brillante de bicocción tradicional
 - Fritas para vidriados base brillante de bicocción rápida
 - Fritas para vidriados base brillante de monoporosa
 - Fritas para vidriados base mate de revestimiento
 - Fritas para vidriados base de pavimento gresificado
- II) Fritas destinadas a modificar las propiedades del esmalte
 - Fritas fundentes de plomo.
 - Fritas fundentes de plomo y boro.
 - Fritas fundentes alcalinas sin plomo

III) Fritas especiales

- Fritas vitrocerámicas
- Fritas coloreadas en fusión

El proceso de formulación es el representado en la figura 1, debiendo definir el conjunto de propiedades que debe reunir la frita en su utilización para establecer, a continuación, una composición de óxidos a título de hipótesis, contando con las limitaciones que imponen los procesos de fabricación de la frita y del producto cerámico esmaltado.

Los principales límites debidos a estos procesos de fabricación son:

- a) La viscosidad máxima de la frita fundida en el interior del horno de fusión que permite su descarga en el modo operativo establecido.
- b) La máxima solubilidad admitida en la frita.

De acuerdo con estos condicionantes podemos fijar una serie de criterios mínimos a seguir en el establecimiento de la fórmula en óxidos de la frita:

- El contenido en sílice, el cual interesa que sea elevado para mejorar la resistencia mecánica y química, debe contenerse porque marca la temperatura de uso de la frita y su viscosidad en la fusión; generalmente se encuentra entre 30 – 60%.
- El contenido en alcalinos, introducido por su acción fundente, debe mantenerse inferior al 30% de la sílice pues, de lo contrario, promueven en exceso la solubilidad. Además, elevan acusadamente el coeficiente de dilatación.
- El óxido de boro se introduce por su acción fundente que, a diferencia de los alcalinos, permite al mismo tiempo contener el coeficiente de dilatación. Sin embargo, no debe superar el 50% del contenido en sílice pues, de lo contrario, promueve la solubilidad de la frita.
- El contenido en alúmina se introduce porque: disminuye la solubilidad, evita las cristalizaciones, y aumenta el rango de cocción. Pero, debe mantenerse en relación a la sílice en proporciones entre 1/10 y 1/7 ya que, valores superiores resultan de excesiva viscosidad.
- El óxido de circonio se emplea con la finalidad de opacificar por formación de circón. Su cantidad no debe sobrepasar valores entorno al 15% porque es difícil disolver cantidades mayores y, además, eleva mucho la viscosidad del fundido.
- Los óxidos de los metales alcalinotérreos y el cinc se emplean principalmente por su acción fundente de elevada temperatura o por su capacidad de formación de fases cristalinas para la obtención de vidriados mate.

Por otra parte, y siguiendo una tendencia que cada día gana en importancia, habrá que incluir las consideraciones de protección medioambiental tanto en lo que afecta al proceso de fabricación de la frita, como en las propiedades de uso de las mismas.

5.1 FRITAS PARA VIDRIADOS BRILLANTES DE REVESTIMIENTO DE BICOCCIÓN TRADICIONAL

Se trata de fritas que deben madurar a bajas temperaturas (aproximadamente 950 °C) siguiendo ciclos de cocción lentos. La utilización de óxidos fundentes (plomo, boro y alcalinos) requerirá una atención especial para no inducir valores excesivamente bajos de resistencia al ataque químico y/o expansión térmica elevada. Los soportes de bicoccción presentan valores del coeficiente de expansión térmica α_{25-500} del orden de $80 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Tradicionalmente se han venido formulando composiciones con plomo como fundente principal; actualmente se ha tendido a reducir el contenido en plomo debido a su toxicidad, reemplazándose por boro, alcalinos y alcalinotérreos.

Para la obtención de vidriados blancos brillantes se vienen utilizando el mismo tipo de composiciones con la introducción de óxido de circonio en la frita, en cantidades del orden de 8-14%, para que desvitrifique silicato de circonio durante la cocción del vidriado.

La Tabla XXVII muestra los intervalos de composiciones que actualmente se vienen utilizando para este tipo de fritas.

Tabla XXVII. Composiciones tipo de las fritas para vidriados base de bicoccción tradicional [54].

	Con Plomo	Sin Plomo
SiO ₂	50 – 65	50 – 65
Al ₂ O ₃	7 – 12	5 – 12
B ₂ O ₃	8 – 15	8 – 20
CaO	4 – 6	3 – 8
Na ₂ O	3 – 8	4 – 10
K ₂ O	5 – 12	2 – 6
PbO	3 – 20	---
ZnO	---	0 – 8
BLANCAS:		
ZrO ₂	8 – 14	8 – 14

5.2 FRITAS PARA VIDRIADOS BRILLANTES DE REVESTIMIENTOS DE BICOCCIÓN RÁPIDA

Estas fritas han de madurar con ciclos rápidos (30 – 40 min.) a temperatura máxima de 1040 a 1050 °C durante 2 – 3 min. Con periodos tan cortos de maduración, estas fritas han de presentar viscosidades muy bajas en fundido a la temperatura de cocción, para lo cual se incrementaron, inicialmente, los óxidos alcalinos y el óxido bórico a costa de la sílice y la alúmina. Estas composiciones daban problemas de solubilidad y coeficiente de expansión térmica elevado, por lo que, posteriormente, se han venido sustituyendo los óxidos alcalinos por los alcalinotérreos y cinc.

Las superficies lisas (estirada) y brillantes, son dos de las cualidades más apreciadas en estas fritas. Una maduración incompleta puede dar lugar a problemas de tonos. La resistencia química será uno de los puntos más delicados, tanto en el producto cocido, como sobre todo en las barbotinas preparadas.

Para su opacificación, este tipo de fritas precisan mayores contenidos de ZrO_2 que las de bicocción tradicional ya que, debido a la cocción rápida, y su mayor alcalinidad retienen mayor cantidad de este óxido en disolución.

La Tabla XXVIII muestra el intervalo de análisis químico habitual en este tipo de fritas.

Tabla XXVIII. Composiciones tipo de las fritas para vidriados base de bicocción rápida [54].

SiO_2	50 – 60
Al_2O_3	4 – 10
B_2O_3	4 – 10
CaO	8 – 10
MgO	0 – 1
Na_2O	0 – 2
K_2O	4 – 6
ZnO	0 – 5
BaO	0 – 3
BLANCAS: ZrO_2	8 – 14

5.3 FRITAS PARA VIDRIADOS BRILLANTES DE REVESTIMIENTOS DE MONOCOCCIÓN

Estas fritas deben madurar en ciclos rápidos de 30 – 45 min., a temperaturas del orden de 1.100 °C, sobre soportes crudos ricos en carbonatos. El desprendimiento del CO_2 procedente de estos carbonatos, implica que la temperatura de sellado de estas fritas deba ser superior a la de estas desgasificaciones (~900 °C), para facilitar el desprendimiento del gas a través de la capa de esmalte. En consecuencia, la fusión y maduración de la frita debe realizarse en un periodo de tiempo muy reducido (ver figura 34)

Para cumplir ambos requisitos es imprescindible utilizar como fundentes mayoritarios óxidos alcalinotérreos (principalmente CaO) y ZnO en proporciones elevadas ya que, además de aumentar la temperatura de sellado, le proporciona una viscosidad lo suficientemente baja a la temperatura de cocción para que la maduración se pueda completar rápidamente (figura 35).

El porcentaje de alcalinos y de B_2O_3 en estas fritas debe ser menor que en el caso de bicocción debido a que estos fundentes, al igual que el PbO , disminuyen la temperatura de sellado (Tabla XXIX).

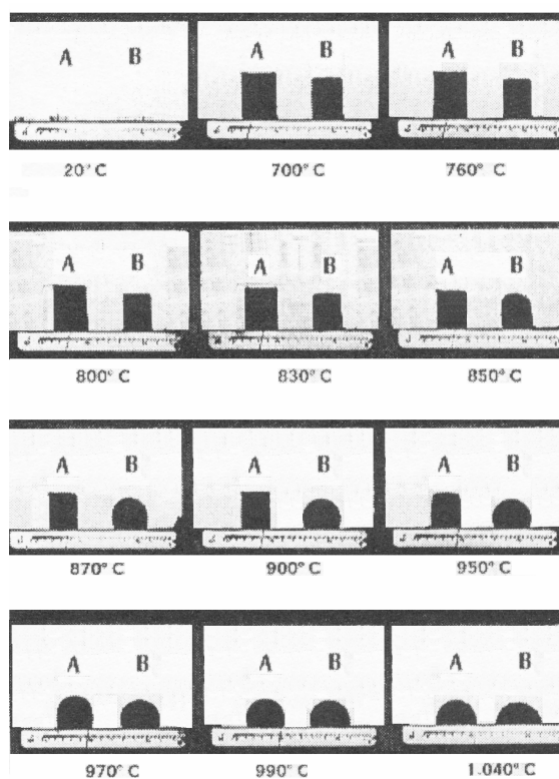


Figura 35. Evolución de la maduración de una frita de monoporosa (A) y otra de bicocción (B) [68].

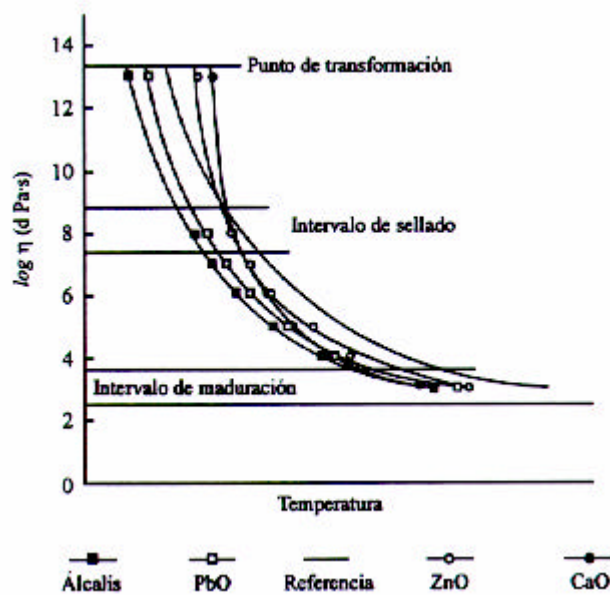


Figura 34. Variación de la viscosidad con la temperatura de un vidriado al sustituir el 10% de sílice por varios óxidos [54].

Tabla XXIX. Composiciones tipo de fritas brillantes para monoporosa [54]

SiO ₂	50 – 60
Al ₂ O ₃	4 – 9
B ₂ O ₃	3 – 6
CaO	8 – 12
MgO	1 – 3
Na ₂ O	0 – 1
K ₂ O	2 – 4
ZnO	8 – 12
BaO	0 – 2
BLANCAS: ZrO ₂	8 – 14

Uno de los principales inconvenientes de estas fritas es su tendencia a separarse en líquidos inmiscibles durante la cocción, lo que puede provocar falta de transparencia o problemas de tonos. Para evitarlo se incrementa en lo posible el contenido de alúmina y se disminuye el de óxido bórico.

En cambio, para las fritas opacas la separación de fases líquidas resulta una circunstancia favorable que contribuye a la opacificación. En algunos casos, sobretodo para las fritas de rangos de maduración más elevados se utiliza el P_2O_5 para reforzar el grado de opacidad.

5.4 FRITAS PARA VIDRIADOS BASE MATES DE REVESTIMIENTO

Se trata de un grupo de fritas que se utiliza para la fabricación de vidriados blancos mate en revestimiento poroso. Cabe distinguir dos tipos principales: mates de cinc y mates de cal, caracterizadas cada uno de ellos por la presencia en su composición de proporciones importantes de uno u otro óxido. El efecto mate es debido a la desvitrificación de fases cristalinas, fundamentalmente: Willemite ($2ZnO \cdot SiO_2$), y wollastonita ($CaO \cdot SiO_2$) respectivamente.

En general, la desvitrificación en los mates de calcio da lugar a cristales de mayor tamaño que los mates de cinc. La introducción de pequeñas cantidades de ZrO_2 favorece la opacidad al tiempo que contribuye a una mayor resistencia química.

Tabla XXX. Composiciones tipo de fritas mate [54]

	Mate de cal	Mate de cinc
SiO_2	40 – 50	30 – 50
Al_2O_3	5 – 10	3 – 5
B_2O_3	8 – 15	5 – 25
CaO	20 – 35	0 – 15
Na_2O	0 – 5	0 – 5
K_2O	0 – 5	---
ZnO	---	20 – 35
ZrO_2	3 – 5	---

5.5 FRITAS PARA VIDRIADOS BASE DE PAVIMENTO GRESIFICADO.

Los esmaltes empleados en gres de monococción deben madurar en ciclos cortos (35 – 45 min.), a temperaturas del orden de 1.130 – 1.160 °C sobre un soporte crudo. En el caso del gres porcelánico esmaltado las condiciones de cocción son aun más enérgicas situándose entorno a 1200°C en ciclos de 50 a 60 minutos.. Además, en ambos casos se trata de vidriados que deben poseer prestaciones técnicas elevadas (sobre todo resistencia mecánica y química), por lo que requieren contenidos elevados en óxidos refractarios como la sílice y la alúmina, o la presencia de fases cristalinas que favorezcan dichas propiedades.

La elaboración de fritas de estas características resulta difícil dada la elevada temperatura necesaria para obtener un grado de fluidez adecuado al horno de fusión. Además, el contenido elevado en sílice y alúmina les confieren un coeficiente de dilatación excesivamente reducido, si lo comparamos con los valores habituales en estos productos entorno a $70 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Por este motivo, suelen utilizarse fritas de composición semejante a las de monoporosa, en una proporción variable (50 – 80 %), y una serie de materias primas con la función de modificar las propiedades de la frita para cumplir las especificaciones de producto establecidas. Entre tales materias primas se encuentran los modificadores de fundencia (cuarzo, feldespatos, caolín, alúmina, carbonatos, etc.), opacificantes (fundamentalmente circón), reguladores del coeficiente de dilatación (cuarzo, feldespatos, corindón), y modificadores de las propiedades de resistencia mecánica (cuarzo, corindón, rutilo, arenas, etc.).

La Tabla XXXI muestra la composición de algunas fritas utilizadas para vidriados de pavimento. Entre las brillantes destaca el alto contenido en SiO_2 para elevar el rango de maduración y la sustitución de la práctica totalidad del B_2O_3 por fundentes alcalinotérreos de mayor aportación al coeficiente de dilatación como el bario.

Las fritas mate de bario dan lugar a cristales de celsiana $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ o de ortoclase bórica $(\text{K},\text{Ba})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$

Tabla XXXI. Composiciones tipo de fritas para pavimento gresificado.

	Brillantes	Mates de bario
SiO_2	52-65	50-55
Al_2O_3	5-9	8-13
B_2O_3	0-3	0
CaO	10-18	0-10
MgO	0-4	0-1
BaO	0-7	10-25
Na_2O	2-7	6-7
K_2O		
ZnO	8-12	0-16
Blancas	5-8	---
ZrO_2		

5.6 FRITAS DE ALTO CONTENIDO EN PLOMO

Se trata de fritas muy fundentes, de alto coeficiente de expansión térmica y baja resistencia mecánica y química. El óxido de plomo produce fritas coloreadas en tono amarillo cuando es el fundente principal, dando esmaltes brillantes (índice de refracción 1,8-2,1), mejorando el tono y el brillo con la presencia de alcalinos. Ayuda al desarrollo de los colorantes más que ningún otro elemento.

La adición de alúmina aumenta la resistencia química, dando los mejores resultados en contenidos entorno al 3%. La Tabla XXXII muestra el intervalo de composiciones típico para estas fritas.

Tabla XXXII. Composiciones tipo de las fritas de alto contenido en plomo.

PbO	60 – 80
Al ₂ O ₃	0 - 7
SiO ₂	20 - 40

5.7 FRITAS DE ALTO CONTENIDO EN PLOMO Y BORO

La adición del boro a las fritas de alto contenido en plomo incrementa la fusibilidad y reduce su viscosidad y resistencia al ataque químico. Presentan valores de coeficiente de expansión térmica menores que las anteriores.

Se trata de las fritas más fundentes y agresivas que se vienen fabricando, habiendo sido muy utilizadas en bicocción tradicional para la obtención de esmaltes reactivos con diversos efectos estéticos (pergamino, serigrafías reactivas, etc.).

Estas fritas tienen tendencia a dar aspectos iridiscentes por inmiscibilidad de fases líquidas (ver figura 31).

Tabla XXXIII. Composiciones tipo para las fritas de alto contenido en plomo y boro.

	Reactivas	Iridiscentes
PbO	65– 70	40-45
SiO ₂	10 – 25	33-38
B ₂ O ₃	10 – 25	18-20

5.8 FRITAS FUNDENTES ALCALINAS SIN PLOMO

Se trata de fritas fundentes enérgicas, cuya principal cualidad es estar exentas de plomo. Presentan valores elevados de coeficiente de expansión térmica, y muy baja resistencia al ataque químico.

Tabla XXXIV. Intervalo de composiciones habitual en las fritas de alto contenido en alcalinos.

SiO ₂	45 – 55
Al ₂ O ₃	5 – 12
B ₂ O ₃	10 – 30
CaO / MgO	7 – 12
Na ₂ O / K ₂ O	10 – 25
ZrO ₂ / TiO ₂	4 – 8

5.9 FRITAS VITROCERÁMICAS

La demanda de superficies esmaltadas de alta calidad ha propiciado la investigación de fritas con mejores propiedades técnicas y estéticas. Las excelentes propiedades mecánicas, químicas y ópticas de los sistemas vitrocerámicos ha llevado a considerar la utilización de fritas vitrocerámicas como componentes principales de los vidriados.

Los materiales vitrocerámicos son sólidos policristalinos conteniendo fase vítrea residual, preparados por la fusión y posterior cristalización controlada después de su conformación. La desvitrificación controlada puede hacerse en el mismo tratamiento térmico de fusión-enfriamiento, o bien obteniendo primero el vidrio y provocando su desvitrificación con un tratamiento posterior de nucleación y cristalización.

En el primer caso se habla de proceso petrúrgico (figura 36-izquierda), por tratarse de procesos similares a la génesis de las rocas ígneas a partir de las masas de magma fundido. En general el proceso seguido es: fusión y homogeneización del fundido, colado en moldes y enfriamiento lento adecuado para conseguir la cristalización (cristalización primaria de un fundido).

En el segundo caso se habla de proceso vitrocerámico (figura 36-derecha) y consiste en provocar la desvitrificación a un material vítreo, previamente obtenido, mediante el oportuno tratamiento térmico de nucleación y cristalización (cristalización secundaria de un vidrio).

En ambos procesos es usual la utilización de agentes nucleantes en las composiciones de partida para favorecer la nucleación, que se producirá mayoritariamente en el seno de la masa (vítrea o fundida).

Las diferencias entre los materiales obtenidos por una y otra vía de procesamiento residen, fundamentalmente, en las microestructuras desarrolladas ya que, por lo general, resultan más homogéneas en toda la masa del producto obtenido por la vía vitrocerámica.

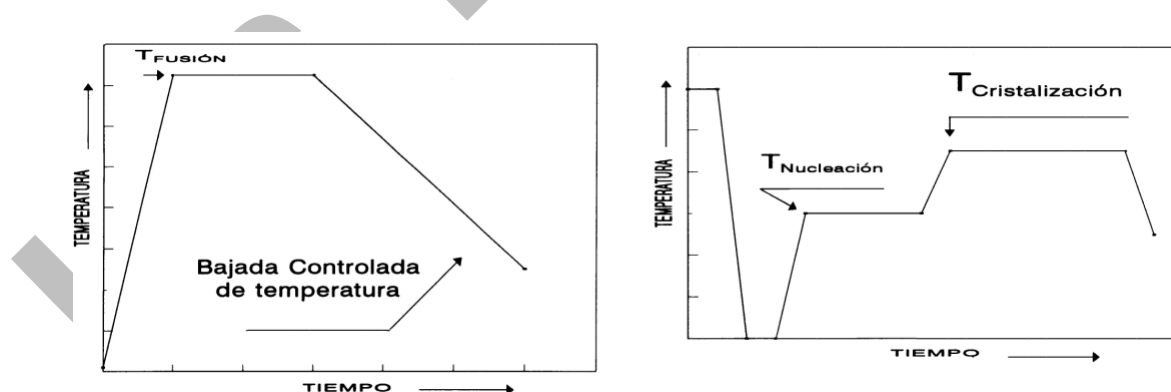


Figura 36. Izquierda: tratamiento térmico del proceso Petrúrgico. Derecha: tratamiento térmico del proceso vitrocerámico.

Una variante de la vía vitrocerámica son los materiales obtenidos por sinterización del vidrio en polvo, que presenta la ventaja de facilitar el moldeo de diseños más complicados. En este tipo de procesado se favorece la nucleación heterogénea en la interfase de las partículas del polvo facilitando de este modo la obtención de una microestructura constituida por finos cristales

uniformemente distribuidos y arbitrariamente orientados. Sin embargo, el propio proceso de cristalización puede comprometer el transcurso de la sinterización, produciendo un material con un grado de porosidad que puede resultar inaceptable en algunos casos.

Este tipo de procesado por sinterización es el que resulta de más interés desde el punto de vista de su aplicación en recubrimientos de baldosas cerámicas.

En general, los materiales vitrocerámicos resultan especialmente interesantes por el amplio rango de combinaciones, poco usuales, de sus propiedades, dependiendo de las propiedades de la fases cristalina y la fase vítrea residual. En particular destacan por:

- Sus propiedades mecánicas, de tenacidad y dureza superficial.
- Su resistencia química elevada.
- Un coeficiente de dilatación que abarca amplios rangos.
- El coste contenido de materias primas utilizadas.
- Su elevado poder de recubrimiento

Todas estas propiedades de los materiales vitrocerámicos los han hecho especialmente interesantes para su uso en recubrimientos de pavimentos y revestimientos cerámicos. En la actualidad se vienen utilizando fritas vitrocerámicas con las siguientes funciones:

- Como parte mayoritaria de esmaltes base, mates o transparentes, susceptibles de ser pulidas en algunos casos.
- Como esmaltes granulados para su aplicación en prensa en gres porcelánico.
- Decoraciones protectoras aplicadas mediante serigrafía o en seco.
- Como esmaltes protectores en capa muy delgada.

5.9.1 Requisitos de los sistemas vitrocerámicos para su utilización como recubrimientos cerámicos.

La utilización práctica de los materiales vitrocerámicos no resulta sencilla en los sistemas de producción actual de baldosas cerámicas, con ciclos de monococción rápida. La principal dificultad que se presenta se debe a que requiere de un proceso controlado de nucleación y crecimiento de los cristales a temperaturas elevadas, y la sinterización en presencia de fase líquida hasta formar una estructura microcristalina muy compacta, en tiempos relativamente cortos.

Si bien, es de fundamental importancia una alta velocidad de cristalización, existen una serie de requisitos más generales para el empleo de fritas vitrocerámicas en la fabricación de recubrimientos de pavimentos y revestimientos cerámicos, como son los siguientes:

- Posibilidad de preparación de la frita en las condiciones de fabricación normales: empleo de materias primas convencionales cuya fusión se pueda llevar a cabo en los hornos industriales actuales.
- Baja solubilidad de la frita durante su preparación en la molienda vía húmeda.
- Ausencia de problemática medioambiental en la fabricación y empleo de la frita.

- Compatibilidad del vidrio de partida con el sistema vitrocerámico que debe generarse.
- La cinética del proceso de desvitrificación adecuada al ciclo de cocción: tiempo, temperatura, presencia de nucleantes,... para asegurar la formación de un número suficientemente grande de núcleos cristalinos uniformemente distribuidos que por crecimiento lleguen a ocupar la mayor parte (50 a 100%) del volumen del vidrio inicial, formando un entramado policristalino de grano fino.
- Las fases cristalinas generadas deben resistir la presencia de otros componentes en la composición del esmalte formulado.
- Adhesión al soporte mediante la formación de una interfase apropiada.
- Sinterización-densificación hasta formar una estructura compacta, en el ciclo de cocción establecido para el soporte.
- Rango de maduración adecuado al ciclo de cocción empleado y a las transformaciones que ocurran en el soporte: temperatura de sellado y temperatura de maduración.
- Acoplamiento dilatométrico: ausencia de transformaciones de fase durante el enfriamiento que lleven aparejado un cambio importante en el volumen específico.
- Aspecto estético adecuado

El ciclo de cocción empleado es importante para determinar no solo la naturaleza de las fases, sino también sus cantidades. En la mayoría de los casos, en las fritas con tendencia a la desvitrificación ésta se produce durante el calentamiento, pero las especies cristalinas que se forman pueden llegar a fundirse a la temperatura de maduración. En el caso donde la temperatura máxima de cocción sea inferior a la temperatura de fusión de las fases cristalinas, la velocidad de enfriamiento no será relevante en la fracción cristalizada.

En cambio, en los sistemas en que la temperatura de cocción es igual o superior a la temperatura de fusión de las fases cristalinas, la velocidad de enfriamiento afecta significativamente la cantidad de cristales que se formarán. En estos casos, los sistemas que cristalizan potencialmente en el enfriamiento son normalmente aquellos donde hay un mayor solapamiento de las curvas de velocidad de nucleación y crecimiento de cristales.

5.9.2 Acoplamiento Sinterización-Cristalización

Los esmaltes cerámicos se obtienen por sinterización de polvos vítreos de elevada área superficial, densificando a temperaturas ligeramente superiores a la temperatura de transición vítrea (T_g) mediante flujo viscoso, distinto al mecanismo de difusión característico de los polvos cristalinos. En el caso de materiales que desvitrifican, a temperaturas ligeramente superiores a T_g (con una viscosidad entorno a 10^{11} - 10^{12} dPa·s [55]) ya se produce una nucleación efectiva que, al proseguir el calentamiento, derivará en el crecimiento de fases cristalinas a una temperatura que dependerá de la fase en cuestión, de la composición del vidrio de partida y del ritmo de calentamiento. Los

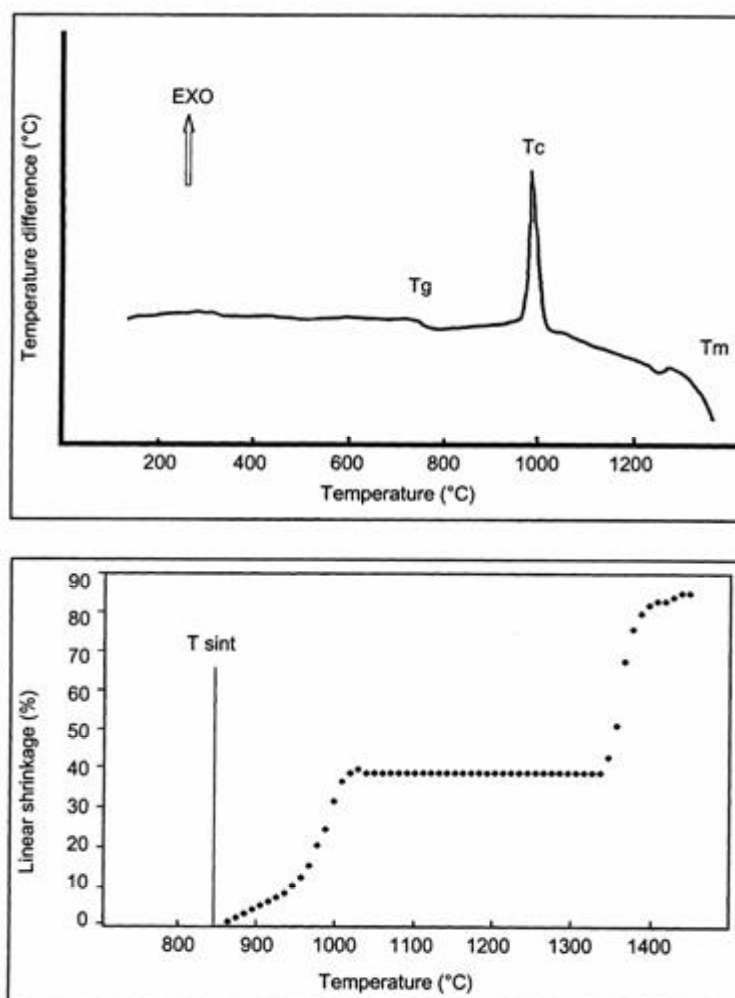
mecanismos de sinterización y cristalización podrán ocurrir simultáneamente o en secuencia uno después del otro.

El orden deseado en el proceso de sinterización se da cuando la densificación se alcanza antes de iniciarse la cristalización, conduciendo a un material de muy baja porosidad. Si la cristalización ocurre antes o durante los primeros estadios de la sinterización el resultado final es un material poroso y heterogéneo.

El acoplamiento entre estos dos procesos de sinterización y cristalización se puede seguir mediante los análisis térmicos DTA (o DSC) y el microscopio de calefacción. En la figura 37 se muestra la variación de la contracción lineal con la temperatura obtenida con el microscopio calefactor, para una frita vitrocerámica. Se observa como la sinterización, que se inicia alrededor de 850°C, progresa normalmente hasta detenerse entorno a 1025°C para continuar a partir de 1350°C.

El DTA de la misma frita en la figura 37, muestra el valor de la temperatura de transformación T_g alrededor de 750°C (anterior a la temperatura de inicio de sinterización), la temperatura de cristalización entorno a 1000°C y la temperatura de fusión de la fase cristalina entorno a 1300°C. Los picos exotérmicos debidos a cristalizaciones obtenidas con agentes nucleantes añadidos a la formulación suelen ser más finos y mejor definidos que los obtenidos en su ausencia [59].

Figura 37. Arriba: Análisis Térmico Diferencial de una frita vitrocerámica. Abajo: Contracción lineal en función de la temperatura para la misma frita, obtenido con Microscopio de calefacción.



5.9.3 Sistemas Vitrocerámicos

A continuación se presenta una relación de los sistemas vitrocerámicos que se vienen utilizando para la elaboración de fritas vitrocerámicas, con algunas composiciones ensayadas, así como algunos de sus aspectos más destacados.

CaO – ZrO₂ – SiO₂

Composiciones en el campo de estabilidad de la wollastonita cristalizan inicialmente wollastonita y circona tetragonal que se transforman en 2CaO·ZrO₂·4SiO₂ a temperaturas más altas. Adiciones de 5% moles de Li, Na, K o Ba favorecen una disminución de viscosidad y permiten una buena densificación. Las adiciones de Mg, Zn, Ti o P llevan a un incremento de la cristalización y empeoran la densificación. Para mejorar la densificación se le añade entorno al 10-30% de otras fritas.

	Referencia	[10]	[53]
Composición	SiO ₂	60	51.7
	ZrO ₂	17	11.28
	CaO	23	31.02
	K ₂ O	--	6.0
ATD	Tg	820°	770°
	Tc1	980°	1017°
	Tc2	1100°	--
	Tf1		1230°
	Tf2		1282°
Microscopio de calefacción	Tis		830°
	Ta		1331°

ZrO₂ –CaO-MgO-SiO₂

Cristaliza Dióxido y Forsterita. La utilización de TiO₂ como nucleante produce cristales más pequeños (0,5 micras) que el circonio (1-5 micras).

	Referencia	[53]
Composición	SiO ₂	45
	MgO	22.5
	CaO	22.5
	ZrO ₂	10
ATD	Tg	722°
	Tc1	940°
	Tf	1300°
Microscopio de calefacción	Tis	790°
	Ta	1301°

$\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Cristaliza soluciones sólidas de β -espodumeno (desde $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ a $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$) con valores del coeficiente de dilatación próximos a cero. Debido a la posibilidad de formar soluciones sólidas con el cuarzo, puede obtenerse un amplio rango de coeficientes de expansión térmica (de valores negativos a positivos). Buena resistencia química. Ha sido empleado para la obtención de un vidriado de pavimentos, comercializado con la marca Enduro por una conocida empresa cerámica italiana, presentando unas prestaciones mecánicas y de resistencia a la abrasión notables.

$\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$

Algunas composiciones interesantes por sus propiedades mecánicas presentan elevados CET ($90-110 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), pero con adiciones de alúmina se puede regular hasta hacerlo compatible con las baldosas cerámicas. Cristaliza inicialmente silicatos de litio y a elevada temperatura circón. El disilicato de litio $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ presenta un CET de $110 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ y el circón $40 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

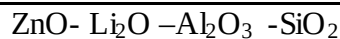
	Referencia	[41]	[53]
Composición	SiO_2	68.6	63.33
	Al_2O_3	7.1	--
	ZrO_2	12.6	23.17
	Li_2O	11.7	13.5
ATD	Tg		562°
	Tc1		785°
	Tc2		900°
	Tc3		954°
	Tf1		938°
	Tf2		976°
Microscopio de calefacción	Tis		640°
	Ta		990°

$\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Cristaliza ganita a partir de la masa vítrea favorecido por la presencia de TiO_2 . También puede originar ganita a partir de una fase cristalina inicial con estructura de β -cuarzo que se produce en la superficie de las partículas de frita

	Referencia	[27]	[53]
Composición	SiO_2	52.5	40
	Al_2O_3	24	20
	ZnO	19.1	30
	TiO_2	4.4	--
	B_2O_3	--	10
ATD	Tg		654°
	Tc1		879°
	Tf		--

Microscopio de calefacción	Tis		750
	Ta		--



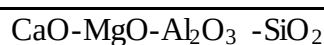
Cristaliza β -espodumeno y Willemite

	Referencia	[53]
Composición	SiO ₂	60.96
	Al ₂ O ₃	10.01
	ZnO	11.98
	Li ₂ O	3.91
	MgO	6.6
	TiO ₂	6.54
ATD	Tg	592°
	Tc	786°
	Tf	1132°
Microscopio de calefacción	Tis	700°
	Ta	1140°



Presentan cristales de cordierita de elevada dureza y resistencia mecánica, y bajo CET. También cristaliza forsterita y esteatita. Se han obtenido vidriados con un 10-40% de fritas convencionales con una tendencia evidente para la cristalización, garantizando una buena adherencia al soporte y una porosidad superficial mínima que se ubica en los espacios entre cristales.

	Referencia	[53][33]
Composición	SiO ₂	53
	Al ₂ O ₃	30
	MgO	17
ATD	Tg	781°
	Tc1	950°
	Tc2	1007°
	Tc3	1113°
	Tf	1317°
Microscopio de calefacción	Tis	890°
	Ta	1440°



Cristaliza diópsido y anortita.

	Referencia	[53]
Composición	SiO ₂	47.8
	Al ₂ O ₃	22.2
	MgO	7.6
	CaO	22.4
ATD	Tg	753°
	Tc1	919°
	Tf	1249°
Microscopio de calefacción	Tis	840°
	Ta	1290°

CaO – MgO – SiO₂

Cristaliza wollastonita y dióxido entre otras especies, destacando el bajo coste de las materias primas y su ausencia de inconvenientes medioambientales.

BaO-CaO-Al₂O₃ -SiO₂

Cristaliza celsiana (BaO·Al₂O₃ ·2SiO₂)

	Referencia	[53]
Composición	SiO ₂	37.42
	Al ₂ O ₃	6.52
	CaO	17.46
	BaO	37.60
	TiO ₂	0.5
	ZrO ₂	0.5
ATD	Tg	717°
	Tc1	1011°
	Tf	1221°
Microscopio de calefacción	Tis	790°
	Ta	1229°

SrO-CaO-Al₂O₃ -SiO₂ .

Se han obtenido fritas que cristalizan cristobalita estabilizada químicamente (CEQ) en vidriados transparentes con elevadas prestaciones mecánicas y químicas y que pueden ser pulidos. Las fritas más ricas en CaO cristalizan mejor que las ricas en SrO. El B₂O₃ y el Na₂O actúan como fundentes que favorecen la cristalización. El K₂O, ZnO y BaO actúan como fundentes pero inhiben la cristalización. Valores elevados de CaO o ZnO cristalizan wollastonita o willemite.

5.10 FRITAS COLOREADAS EN FUSIÓN

Se trata de fritas transparentes que tienen en su composición al menos un metal de transición, capaz de conferir un color homogéneo a toda la fase vítrea que constituye la frita. Se emplean para:

- Componente principal o secundario de bases coloreadas.
- Componente principal o secundario de esmaltes coloreados para serigrafía o “fumes”.
- Granillas coloreadas.
- Componente principal de esmaltes con efecto metálico.

Frente a la adición en el molino de los óxidos colorantes, presentan las ventajas siguientes:

- Evitan los efectos de las reacción entre los pigmentos o compuestos de los metales cromóforos empleados y el resto de los componentes del esmalte, ya sea materias primas o fritas.
- Permiten la disolución de un mayor contenido de metal cromóforo en la fase vítrea.

Se emplean para ello composiciones de fritas transparentes capaces de adaptarse al ciclo de cocción pertinente (bicocción, monococción,...) y con adiciones de los óxidos de los metales de transición: Fe_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , NiO , Co_2O_3 , CuO . Cuando el efecto buscado es la coloración, el contenido en óxidos colorantes no supera el 10%. Sin embargo para la obtención de granillas negras, o para bases destinadas a desarrollar efecto metálico el contenido en óxidos cromóforos puede situarse entre el 15 y el 25 % del total de la frita (especialmente para el FeO y el MnO).

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] AHMED, M. and EARL, D.A. “*Characterizing Glaze-Melting Behavior via Hot-Stage Microscope*”. American Ceramic Society Bulletin, Vol. 81, nº3, march-2002.
- [2] AMOROS, J.L., et al. “*Desarrollo de burbujas en esmaltes (II) Influencia de la temperatura de cocción, composición y espesor de capa de esmalte y de la granulometría de los aditivos*”. Técnica Cerámica, nº 179, 1989.
- [3] AMOROS, J.L. “*Vidriados para pavimentos y revestimientos cerámicos. Evolución y perspectivas*.” QUALICER-92.
- [4] AMOROS, J.L., et al. “*Comportamiento reológico de las suspensiones de esmalte. Influencia en las propiedades de la suspensión*.” QUALICER-92
- [5] AMOROS, J.L., et al. “*Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas*”. AICE-ITC. Castellón, 1994.
- [6] AMOROS, J.L., et al. “*Estudio del comportamiento en fundido de fritas y esmaltes por microscopía de calefacción y análisis dilatométrico*”. QUALICER-96.
- [7] AMOROS, J.L., et al. “*Evolución de la porosidad de esmaltes durante la cocción. Mecanismo y cinética de sinterización*.” QUALICER-96.
- [8] APARICI, J., et al. “*Separación de fases en vidriados de monococción porosa*.” QUALICER-92.
- [9] APARISI, J., et al. “*Obtención de recubrimientos vidriados blancos y lisos, para pavimento cerámico, a partir de fritas exentas de circonio*”. QUALICER-98.
- [10] BALDI, G, et al. “*Vetroceramici appartenenti al sistema CaO-SiO₂ -ZrO₂ come componenti di smalti per piastrelle*”. Ceramurgia, nº 3, 1995.
- [11] BALDI, G., et al. “*El gres vitrocerámico: aspectos científicos y tecnológicos de una nueva clase de materiales*”. Cerámica Información, nº 269. 2000.
- [12] BARBIERI, L, et al. “*Technological and product requirements for fast firing glass-ceramic glazes*”. Ceram. Eng. Sci. Proc., 17 (1) – 1996.
- [13] BAUER, W.C.;BAILEY, J.E. “*Raw materials / Batching*”. Engineered Materials Handbook, Vol. 4: *Ceramics and Glasses*. ASM International, 1991.
- [14] BENBOW, J. “*Zircon markets*”. Industrial Minerals, Nov.-1990.
- [15] BONO, R., et al. “*Diseño, instalación y pruebas de un prototipo a escala industrial de precipitador electrostático de alto rendimiento para la captación de partículas en un horno de fusión de fritas*”. Tomo I. QUALICER-2000.
- [16] BORAX EUROPE LIMITED, Información técnica comercial, 1999.
- [17] BOU, E., et al. “*Variables de las que depende el aspecto mate de algunos vidriados para revestimiento y pavimento cerámico*”. Tomo II, QUALICER-2002.
- [18] BURZACCHINI, B. “*Uso del microscopio de calefacción para evaluar las características y comportamiento de fritas y esmaltes, utilizando velocidades de calentamiento diferentes*.” QUALICER-96.
- [19] BUXBAUM, G. “*Industrial inorganic pigments*.” . 1998.
- [20] CABLE, M. “*Classical glass technology*”. Materials Science and Technology, Vol. 9. Cahn, R.W. et al. Weinheim-New York-Basel-Cambridge, VCH. 1991.
- [21] CAMPA, F., et al. “*Matificación de un vidriado transparente de revestimiento poroso mediante la adición de alúmina*”. Tomo III. QUALICER-2000.
- [22] “*CER-GLASS: Desarrollo de esmaltes vitrocerámicos para pavimentos de gres con alta resistencia a la abrasión y alto brillo*”. BSECV. Nª2, 1994.
- [23] DJAMBAZOV, S., et al. “*Investigación estadística y optimización de composiciones de frita con B₂O₃ para esmaltes de monoporosa*.” Tomo III. QUALICER-2000.

- [24] ENRIQUE, J.E., et al. *“Tablas Ceramicas”*. Instituto de Química Técnica y Tecnología Cerámica de la Universidad de Valencia, 1984.
- [25] ESCARDINO, A., et al. *“Estudio de la formación de fases cristalinas en vidriados blancos de circonio.”* QUALICER-96
- [26] ESCARDINO, A. *“Vidriados cerámicos de naturaleza vitrocristalina”*. QUALICER-96
- [27] ESCARDINO, A., et al. *“Crystallisation in SiO_2 - Al_2O_3 - ZnO - TiO_2 glass: process mechanism”*. British Ceramic Transactions, Vol. 98, nº4, 1999.
- [28] ESCARDINO, A., et al. *“Obtención de partículas esféricas de frita a partir de las materias primas cristalinas”*. Tomo II. QUALICER-2000.
- [29] ESCARDINO, A., et al. *“Porosidad superficial de vidriados pulidos: influencia de algunas variables”*. Tomo II. QUALICER-2002.
- [30] ESMALGLASS, Catálogo comercial.
- [31] FERNÁNDEZ NAVARRO, J.M^a, et al., *“Influencia de la adición ZrO_2 y TiO_2 sobre el comportamiento químico de vidrios de silicatos y borosilicato sódico-cálcico”*. BSECV, vol. 29, nº4, 1990
- [32] FERNÁNDEZ NAVARRO, J.M^a. *“El Vidrio”*. CSIF. Fundación Centro Nacional del Vidrio. Madrid. 1991.
- [33] FERRARI, A.M., et al. *“Feasibility of using Cordierite Glass-Ceramics as Tile Glazes”*. Journal of the American Ceramic Society. 80 (7), 1997.
- [34] FORTANET, E., et al. *“Desarrollo de nuevos esmaltes vitrocerámicos, con propiedades autocolorantes”*. Qualicer-2002.
- [35] INSTITUTO GEOLOGICO MINERO, *“Panorama minero”*, 2001.
- [36] IRÚN, M., et al. *“Estudio, control y caracterización de emisiones de la fabricación de fritas, adecuación de la planificación integral de producción a las variables medioambientales”*. Tomo II. QUALICER-2000.
- [37] ITC MINERALS & CHEMICALS, Información Técnica Comercial, 2001.
- [38] LEONELLI, C., et al. *“Sistemi vetro-ceramici come componenti di nuove smalti per piastrelle”*. Ceramica Informazione, XXVIII (12), 1993.
- [39] LEONELLI, C., y MANFREDINI, T. *“Vidrados Vitro-Ceramicos para Queima Rapida”*. Ceramica Industrial, julio-agosto/1996.
- [40] LIMA, L., et al. *“Efectos de la presencia de cristales sobre la resistencia al desgaste de vidriados.”* Tomo I. QUALICER-2000.
- [41] MONTEDO, O.R.K., et al. *“Vidriados vitrocerámicos delgados para gres porcelánico”*. Tomo III, QUALICER-2002.
- [42] MORENO, A.; NEGRE, F. *“Materias primas más relevante utilizadas en la preparación de esmaltes y engobes cerámicos”*. I Jornadas sobre materias primas de la industria cerámica. A.T.C. Castellón, 22 y 23 de Mayo 1996.
- [43] MORENO, A., et al. *“Influencia del tamaño de gránulo de óxido de cinc en el comportamiento de la masa fundida durante fritado.”* Tomo I. QUALICER-2000.
- [44] NEBOT-DÍAZ, I., et al. *“Esmaltes vitrocerámicos con cristalizaciones de aluminatos y silicoaluminatos, adaptados a soportes de gres porcelánico”*. Tomo II. QUALICER-2000.
- [45] NEGRE, F.; FRANCH, M. *“El silicato de circonio en vidriados cerámicos”*. I Jornadas sobre materias primas de la industria cerámica. A.T.C. Castellón, 22 y 23 de Mayo 1996.
- [46] NOVAES DE OLIVEIRA, A.P., et al. *“Sinterización, cristalización y propiedades de un material vitrocerámico del sistema Li_2O - ZrO_2 - SiO_2 para aplicaciones como recubrimiento cerámico”*. QUALICER-98.
- [47] ORTS, M.J., et al., *“Estudio de la desvitrificación de una frita de circonio, por difracción de rayos X a alta temperatura”*. QUALICER-98.
- [48] PASCUAL, J.A., et al. *“Influencia de la composición en la resistencia a la abrasión de fritas cerámicas.”* QUALICER-92.

- [49] PASCUAL, M.J., et al. "Determination of the viscosity-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by hot stage microscopy". *Physics and Chemistry of Glasses*, Vol. 42, nº1 February 2001.
- [50] PONCET, J.M. "El óxido de cinc en la industria cerámica". I Jornadas sobre materias primas de la industria cerámica. A.T.C. Castellón, 22 y 23 de Mayo 1996.
- [51] QIMIALMEL, S.A., Información técnica comercial, 2001.
- [52] QUINTERO, E., et al. "Sistemas vitrocerámicos compatibles con las condiciones de cocción utilizadas en la industria cerámica". QUALICER-2002.
- [53] QUINTERO, E., et al. "Efecto de las condiciones de enfriamiento sobre las características de algunos sistemas vitrocerámicos". Tomo III, QUALICER-2002
- [54] RAWSON, H. "Oxide glasses". *Materials Science and Technology*, Vol. 9. Cahn, R.W. et al. Weinheim-New York-Basel-Cambridge, VCH. 1991.
- [55] "RINCON, J.M., et al. "Materiales vitrocerámicos: el proceso vitrocerámico". BSECV. Nº3, 1993.
- [56] RUBIO, F., et al. "Utilización del nitrato de calcio como materia prima en la fabricación de fritas cerámicas". *Técnica Cerámica*, nº 272, 1998.
- [57] SACMI IMOLA, "Tecnologia Ceramica Applicata". 2001.
- [58] SANCHEZ, E.; ENRIQUE, J.E. "Materias primas empleadas en la fabricación de fritas cerámicas". I Jornadas sobre materias primas ind.cerámica. ATC. Castellón, 22 y 23 Mayo-96
- [59] SANCHEZ-MUÑOZ, L., et al. "Esmaltes transparentes para gres porcelánico: esmaltes vítreos y vitrocerámicos con cristalizaciones de cristobalita". QUALICER-2002.
- [60] SANMIGUEL, F., et al. "Solubilidad de fritas en suspensiones de esmalte. Influencia de algunas variables de operación sobre la cinética del proceso". QUALICER-98.
- [61] SANMIGUEL, F., et al. "Influencia del vidriado base en la desvitrificación de granillas". Tomo II. QUALICER-2000.
- [62] SCHOLZE, H. "Glass. Nature, Structure and Properties". Institut of Glass Science and Engineering. Springer-Verlag. New York, 1991.
- [63] SILIGARDI, C., et al. "Sintering behavior of Glass-Ceramic Frits". The American Ceramic Society Bulletin, sept-2000.
- [64] STEFANOV, E., et al. "Smaltici ceramici". Editoriale Faenza Editrice, 1991.
- [65] TAKAMORI, T., et al. "Viscositat de vidres amb separació de fases". *Ceramic Bull.*, vol.69, nº 9, 1990.
- [66] TAYLOR, J. R., et al. "Ceramics Glaze Technology". Institut of Ceramics. 1986.
- [67] TICHELL, M., et al. "Estudio de desarrollo y aplicación de esmaltes de naturaleza vitrocrystalina en orden a mejorar las propiedades tecnológicas de los esmaltes convencionales." QUALICER-96
- [68] TICHELL, M.T., et al. "Esmaltes especiales para soportes de gres porcelánico". BSECV. Nº1, 2000.
- [69] TOZZI, N. "Smalti ceramici. Considerazioni teoriche e pratiche". Faenza Editrice. Faenza, 92.
- [70] VARSHNEYA, A.K., "Fundamentals of Inorganic Glasses". Academic Press Inc., 1994.
- [71] VENTURI, L., "Le Piastrelle". Editoriale Faenza Editrice, 1986.
- [72] VICKERY, W. "Boratos como materias primas para la industria de fritas cerámicas". I Jornadas sobre materias primas de la industria cerámica. A.T.C. Castellón, 22 y 23 Mayo-96.
- [73] VICKERY, W., et al. "Influencia de las materias primas borácicas en las emisiones de los hornos de fusión de fritas". QUALICER-98.
- [74] VILA, J., et al. "Cristalización de cordierita en vidrios derivados del sistema cuaternario $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Influencia de la composición". BSECV. Nº3, 1998.
- [75]