

Vidriados opacificados con circonio*

LUIS DEL OLMO GUILLEN
Licenciado en Ciencias Químicas
Instituto de Cerámica y Vidrio

RESUMEN

Después de revisar someramente las propiedades de los vidriados opacificados con compuestos de circonio, se describe el mecanismo de la opacificación con circón y con circona, y se estudia el efecto del tamaño de grano del opacificante sobre las propiedades de los vidriados.

A continuación se analiza el papel que juegan los diversos componentes de los vidriados, tales como PbO, ZnO, CaO, BaO, MgO, SiO₂ y Al₂O₃.

Finalmente, el autor describe algunos casos especiales de vidriados de circonio y explica los orígenes y los remedios de los defectos más comunes.

SUMMARY

The properties of glazes opacified with zirconium compounds are briefly outlined...

The mechanism of opacity development with zirconium silicate or zirconium oxide is described, and comments are made on the effect of their grain sizes on the properties of the opacified glazes.

The role played by glaze components, such as PbO, ZnO, CaO, BaO, MgO, SiO₂, and Al₂O₃, is explained.

Finally, the author describes special cases of zirconium glazes and explains the causes and cures of several common defects.

I.—Introducción.

Los agentes opacificantes son compuestos de alto índice de refracción. Se pueden citar como especies químicas que reúnen este requisito, cuatro cuerpos que al mismo tiempo son representativos de otras tantas series distintas de opacificantes. Estos son: óxido de antimonio, dióxido de titanio, óxido de estaño

* Conferencia pronunciada durante la VIII Semana de Estudios Cerámicos celebrada en Barcelona entre los días 1-4 de junio de 1966.

y óxido de circonio. El óxido de antimonio representa a aquellos opacificantes con cierta facilidad para volatilizarse a las temperaturas de maduración que requieren ciertos vidriados. El dióxido de titanio, pertenece a los que comunican una determinada coloración al medio en donde se encuentran, como por ejemplo la tonalidad amarillenta que aparece en los vidriados cuando en éstos existen trazas de hierro o cromo.

Por último, encontramos al dióxido de circonio que posee ciertas ventajas en comparación con el óxido de estaño, por realzar en los vidriados algunas características que afectan de algún modo al color blanco, tales como el brillo y la textura. Además, poseen mayor resistencia al ataque químico, a la abrasión física, al agrietado, etc. (1).

Por todo lo anteriormente citado, los compuestos de circonio presentan más que suficientes méritos para no ser considerados como simples sustituyentes del óxido de estaño en la opacificación de vidriados. Las ventajosas propiedades que comunican a los vidriados y su bajo coste, son dos razones de peso que avalan su empleo. Atendiendo a su comportamiento en el seno del vidriado matriz, los opacificantes pueden clasificarse en dos grandes grupos: *a)* Los que permanecen en el vidriado esencialmente en la misma forma en que han sido adicionados; y *b)* Los que entran parcialmente en solución y recrystalizan del vidriado durante el enfriamiento. Tanto el circón y la circona, como el óxido de estaño, pertenecen al primer grupo citado.

Resulta evidente la ausencia de razones firmes que justifiquen el seguir empleando el SnO_2 como opacificante de vidriados, a no ser que se aduzca como razón la inconveniencia de ajustar las formulaciones y los procesos de fabricación a las exigencias de los nuevos opacificantes.

Fue en la primera década de este siglo, cuando empezaron a aparecer los primeros artículos científicos referentes a vidriados opacificados, primero con circona, y después con circón, como sustituyentes del óxido de estaño. El alto precio del estaño durante los años 1914-18, estimuló nuevos y cada vez más frecuentes trabajos de investigación acerca de este tema.

Los opacificantes de circonio se utilizan comercialmente en forma de óxido de circonio, silicato de circonio y silicatos dobles de circonio. Aunque la composición general de estos opacificantes es más o menos conocida, los detalles de su fabricación están en su mayor parte, protegidos por patentes. Una de las primeras fue la que en 1912 registró I. Kreidle con el título "Mecanismos destinados a producir una pasta para esmaltes blancos".

Entre 1912 y 1915, este mismo autor, registró otras varias patentes, una de las cuales, titulada: "Agentes opacificantes para esmaltes blancos", dio lugar

a un opacificante de gran popularidad y uso que fue conocido con el nombre de "terror".

Durante la tercera y cuarta década de este siglo, aparece una nueva serie de patentes, a nombre de C. H. Commons y C. J. Kincie, ambos de la Titanium Alloy Manufacturing Company, y casi todos los productos protegidos con estas patentes son puestos en fabricación por dicha empresa (5).

En años más recientes, se han desarrollado en otros países (6), (8) y (9), numerosos trabajos, encaminados en este mismo sentido.

A pesar de que la opacificación en vidriados de circonio ha venido atrayendo la atención de los ceramistas desde hace más de medio siglo, los principios que rigen esta opacificación aún son parcialmente desconocidos en la actualidad, y para su esclarecimiento se están realizando importantes investigaciones.

II.—Mecanismo de la opacificación.

Para la opacificación de este tipo de vidriados, se pueden utilizar indistintamente el óxido o el silicato de circonio. En ambos casos, durante la operación de fritado, se disuelve una parte del opacificante en el fundido, y al enfriarse éste recristaliza posteriormente un determinado compuesto de circonio, cuya composición química depende de la cualidad y de la cantidad del resto de los constituyentes presentes en el vidriado, así como del proceso operativo seguido. Por esta razón, resulta de gran importancia el seleccionar adecuadamente la formulación del vidriado base.

A la opacidad global contribuirá, por tanto, la producida por el compuesto de circonio recristalizado, y la aportada por la fracción de opacificante que ha permanecido sin disolverse. En ambos casos, el efecto es debido a la difusión de la luz como consecuencia del fino tamaño de las partículas del compuesto de circonio en el vidriado, cuyas propiedades ópticas son diferentes de las que posee el vidrio matriz. Como puede suponerse, el índice de refracción de las fases presentes juega un importante papel en el fenómeno de la opacificación.

La fórmula de Fresnel, aun siendo muy simple, permite orientar, en la mayoría de los casos, acerca del grado de opacidad desarrollado por un producto determinado. Se enuncia así:

$$K = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \text{ (para incidencia normal)}$$

donde n representa el índice de refracción del segundo medio —en nuestro

caso el opacificante— con relación al primero —vidrio matriz—, o el cociente de los índices de refracción de los dos medios con relación al aire.

En general, el índice de refracción de los vidriados que comúnmente se utilizan oscila entre 1,5 y 1,7. Los opacificantes usuales tienen índices mayores: (óxido de estaño, 2,04; óxido de circonio, 2,2-2,4; silicato de circonio, 1,85).

En un esmalte cuyo fundido base tenga un índice de 1,5, el coeficiente K de Fresnel será de 1,06 % para el circón, y de 5,5 % para la circona. Es decir, la opacificación aportada por la circona será cinco veces más intensa que la que daría el circón, en el supuesto de que sean iguales en ambos casos los restantes factores que intervienen (granulometría del opacificante, su estado de dispersión en el esmalte, ciclo de cocción, etc.).

El efecto opacificante, calculado a partir de la ley de Fresnel, está relacionado con el tamaño de partícula del opacificante mediante una ley exponencial. En trabajos concluyentes a este respecto, realizados por Van de Hülot, se ha determinado la relación del tamaño de partícula con la longitud de onda de la luz; la curva de difracción correspondiente presenta uno o varios máximos para una granulometría determinada. Para un vidriado de índice de refracción 1,5, se hallan como tamaños de grano óptimos para el proceso de opacificación, los de 0,60 micras para el óxido de circonio, y de 1,6 micras para el silicato de circonio.

Estos cálculos, a pesar de ser sólo aproximados, nos muestran lo innecesario que resulta el moler el circón por debajo de dos micras, mientras que en el caso de la circona sí que es aconsejable moler hasta un estado de más fina división.

Según lo hasta aquí expuesto, parece evidente la existencia de dos caminos para lograr la opacificación.

1.º Añadir el agente opacificante, reducido a un tamaño óptimo de partícula, a un vidriado de bajo contenido en álcalis, en el cual se disuelve difícilmente el opacificante.

2.º Emplear un vidriado de alto contenido en álcalis, capaz de disolver gran cantidad de opacificante, para lograr después, por un enfriamiento adecuado, una abundante microcristalización responsable de la opacificación.

Cuando se sigue este segundo camino se obtienen las siguientes ventajas: a) Es posible utilizar una más amplia gama de tamaños de grano del opacificante; b) Se logra una distribución más homogénea del mismo en el vidriado, y c) El vidrio residual, del que ha cristalizado el opacificante, se halla saturado de éste. Esta circunstancia es también ventajosa porque, según parece estar

demostrado, las excelentes propiedades físicas de los vidriados opacificados con circonio se deben a la fracción de opacificante disuelto en el vidriado.

III.—Efecto de la composición del vidriado sobre la opacificación.

A continuación se expone la influencia que tienen los distintos componentes del vidriado, sobre la eficacia de la acción opacificante del compuesto de circonio. Si bien es cierto que cada componente ejerce unas influencias características, conviene recordar que estas acciones individuales pueden ser perturbadas por la presencia de los restantes componentes que integran el vidriado. Por esta razón, cuando se trata de analizar el comportamiento de un vidriado, hay que considerar la composición global del mismo y estudiar las interacciones debidas a la presencia de sus distintos componentes. Para sustanciar estos razonamientos vamos a hacer expresa referencia a los resultados obtenidos por los investigadores franceses L. Lécivain (21) e Y. Lazennec (22).

El vidriado de L. Lécivain (21) que se toma como ejemplo, responde a la siguiente formulación:

Feldespatos: 61,30 %. (Todas las partículas de tamaño inferiores a 70μ ; el 50 %, inferior a 10μ .)

Caolín: 7,00 %.

Sílice: 14,90 %. (Prácticamente puro; el 85 % de partículas de tamaño inferior a 10μ .)

Carbonato cálcico: 16,80 %. (Obtenido por precipitación.)

En la Tabla I aparecen las composiciones químicas del feldespatos y del caolín que intervienen en la formulación así como del circonio y de la circonita empleados como opacificantes, y la composición del vidriado matriz.

TABLA I
(ANÁLISIS QUÍMICO DE MATERIAS PRIMAS)

	Pérdida por cal- cinación	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZrO ₂	SiO ₂ Zr	Parte soluble
feldespatos	0,28	69,94	19,21	Trazas	0,09	0,62	0,08	0,46	8,89	—	—	—
caolín	12,5	48	36,3	0,12	0,81	1,13	0,72	0,88	0,87	—	—	—
circón (SiO ₂ Zr)	—	33,2	0,20	0,05	0,05	—	—	—	—	66,5	—	—
circonita (ZrO ₂)	—	0,5	—	0,25	0,05	—	—	—	—	98,5	0,5	0,2
vidriado matriz	6,92	63,98	15,45	0,18	0,15	7,78	0,51	0,13	4,90	—	—	—

En la formulación del vidriado matriz, se han hecho variar, por una parte, la relación sílice/alúmina, y por otra, el contenido en cal, y se ha utilizado como opacificante el óxido de circonio en la proporción fija del 5 %. Las adiciones de sílice se han hecho de tal forma que la proporción sílice/alúmina, adquiere los valores iniciales de 7; 7,5; 8; 8,5; 9; 12. Del estudio de los vidriados así obtenidos ha extraído el autor (21) importantes conclusiones. Así por ejemplo: Al aumentar la razón sílice/alúmina, aumenta la fusibilidad del vidriado, pero cuando se pasa de la razón 9, se produce el fenómeno inverso. Se advierte igualmente un ligero aumento de la transmitancia medida, y en consecuencia de la blancura. Esto es, sin duda, debido a la tendencia que tiene el óxido de circonio a disolverse en el vidriado y recrystalizar posteriormente bajo la forma de silicato de circonio. Esta formación de circón entraña

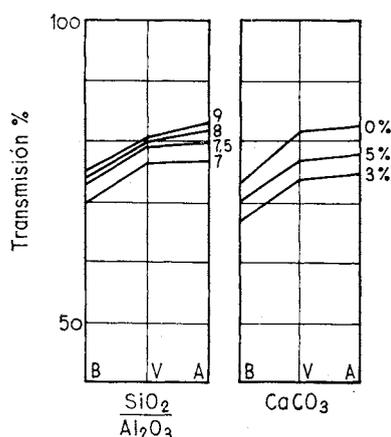


FIG. 1.

Variación del % de transmisión en función de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y del CO_2/Ca añadido, según Y. Lazennec (ref. 22), utilizando un reflectómetro "Electro-Synthèse" modelo SP3.

una disminución en el contenido de sílice libre del esmalte y, en consecuencia, una disminución en la correspondiente razón sílice/alúmina. Esto puede explicar el hecho de que los vidriados opacificados con óxido de circonio sean más refractarios que los opacificados con circón, por lo cual se hace necesario aumentar previamente, el porcentaje de fundentes en la composición del vidriado de partida. La práctica parece indicar que en los vidriados opacificados con circona, la razón sílice/alúmina más conveniente está comprendida entre 8 y 9, mientras que en los opacificados con circón, esta razón debe hallarse entre 7 y 8.

El óxido de circonio es particularmente soluble en la masa vítrea y cristaliza después en forma de circón muy fino. Esta microcristalización in situ origina una blancura ligeramente superior a la obtenida en los vidriados opacificados por adición de circón (fig. 1).

1.—INFLUENCIA DE LA CAL EN EL VIDRIADO.

Y. Lazennec (22), ha estudiado la influencia de la cal sobre la opacificación con circona de tres vidriados base, cuyas formulaciones aparecen en la Tabla II. En todos los casos se ha añadido un 5 % de circona.

TABLA II

<i>Composición</i>	32	111	112
Feldespató	64,20	62,30	60,50
Caolín	7,25	7,05	6,90
Sílice	14,70	14,30	14,70
Carbonato cálcico	13,80	16,35	17,90

Los resultados experimentales han demostrado que cuando aumenta el contenido en cal disminuye rápidamente la blancura, debido a la disolución del opacificante. Sin embargo, para grandes contenidos en cal se produce un aumento de la blancura.

La viscosidad del esmalte disminuye fuertemente a medida que aumenta el contenido en cal.

2.—INFLUENCIA DE LOS COMPONENTES SECUNDARIOS.

Consideremos en primer lugar el efecto que, según Y. Lazennec (22), produce el silicocirconato de litio en los vidriados. Este compuesto se ha preparado por cocción, durante dos horas a 1.200° C, de una mezcla de 7,1 % de silicato de circonio de un tamaño de partícula comprendido entre 0 μ y 10 μ , y de 28,9 % de carbonato de litio. El producto obtenido se ha molido hasta un tamaño de aproximadamente 160 μ . El vidriado base número 32 (Tabla II) ha sido opacificado con circón, y al mismo tiempo se han añadido las siguientes cantidades de silicocirconato de litio: 1 %, 2 %, 4 % y 6 %. En los vidriados así formados, se ha producido una disminución de la tensión superficial, y se ha advertido una mejoría en el aspecto en su superficie.

Cuando el porcentaje de silicocirconato de litio añadido sobrepasa un cierto límite, se origina una disminución sensible de la blancura.

De los ensayos mencionados se deduce que no es aconsejable hacer adiciones superiores al 2 % si se quiere obtener una buena textura del vidriado sin disminuir notablemente su blancura.

En el caso de utilizar circona como opacificante y añadir, como en el caso anterior, silicocirconato de litio en las proporciones de 1 %, 2 %, 4 % y 8 % se produce una neta mejoría de la superficie. Cuando se añaden importantes cantidades de silicocirconato de litio, esta mejoría de la superficie va acompañada de una disminución de la blancura y de un aumento apreciable del número de poros.

Parece ser que la adición de un 4 % de silicocirconato de litio es la óptima para estos vidriados, ya que con ella se consigue una buena textura, sin una disminución sensible en la blancura del vidriado.

3.—ADICIÓN DE CRIOLITA.

Además de los ensayos anteriores, el mencionado autor (22), ha añadido al vidriado base distintas proporciones de criolita (1 %, 4 %, 7 %). En estos vidriados se ha observado una gran disminución de la viscosidad, pero este fenómeno va acompañado de la aparición de poros.

La blancura del vidriado disminuye cuando se hacen pequeñas adiciones de criolita, pero luego, con adiciones del orden del 7 %, el valor de la transmitancia aumenta y llega a hacerse superior al del vidriado de partida. Esto es, sin duda, debido a un proceso de disolución de la circona a contenidos bajos de criolita, hasta que se alcanza un valor a partir del cual es posible la ya mencionada microcristalización del circón (fig. 2).

4.—ADICIÓN DE ÓXIDO DE CINC.

En la citada investigación (22), se ha procedido a añadir 3 %, 5 %, 7 % de óxido de cinc, y una cantidad constante de un 1 % de criolita, al vidriado número 32 (Tabla II). Al opacificar con circona, se ha observado una disminución de la viscosidad, acompañada de la aparición de poros (fig. 3).

La blancura y la opacidad del vidriado sufre primero una sensible disminución y luego retorna a su valor inicial. Como ocurre en otros casos, este comportamiento puede explicarse por disolución de la circona y posterior recristalización en forma de circón. Por análisis roentgenográfico se ha demostrado la presencia de circón, en cantidades más o menos grandes, según el porcentaje de óxido de circonio agregado.

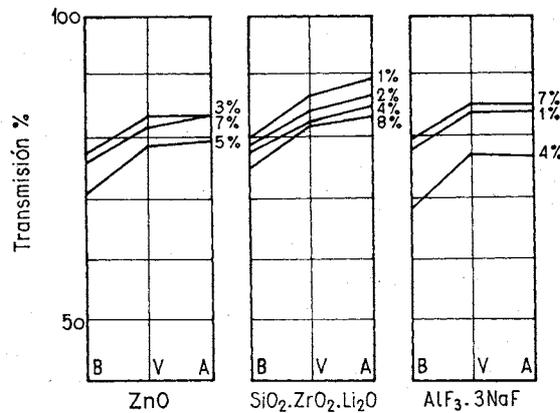


FIG. 2. Variación del % de transmisión en función del contenido en ZnO, SiO₂.ZrO₂.Li₂O y AlF₃.3NaF, según Y. Lazennec (ref. 22), utilizando un reflectómetro "Electro-Synthèse" modelo SP 3.

Se ha estudiado también el efecto que produce la adición de óxido de cinc en vidriados opacificados con circón, y se han puesto de manifiesto algunas diferencias notables de blancura, lo cual parece confirmar la hipótesis de la disolución de la circona, porque en los vidriados opacificados con circón, éste permanece prácticamente inatacado en el seno del vidriado.

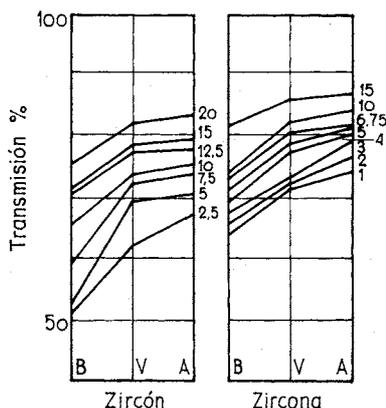


FIG. 3.

Variación del % de transmisión en función del contenido en circón y circona, según Y. Lazennec (ref. 22), utilizando un reflectómetro "Electro-Synthèse" modelo SP3.

blancura y de la opacidad del vidriado, tanto mayores cuanto mayores han sido las cantidades de circón micronizado ($0-10\mu$) añadidas (2,5 %, 5 %, 7,5 %, 10 %, 12,5 %, 15 % y 20 %).

A medida que aumenta el contenido en circón, la viscosidad del vidriado disminuye, mientras que su tendencia a la contracción aumenta. La figura 3, muestra la influencia del contenido en circón sobre la transmitancia, y en consecuencia sobre la blancura.

2.º *Utilización de la circona.*—Paralelamente al caso anterior, se han agregado al mismo vidriado matriz cantidades crecientes de circona (1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6,75 %, 10 %, 15 %). En estas condiciones se ha observado que la blancura y la opacidad del vidriado aumentan con los porcentajes citados. Asimismo, cuando se compara el efecto producido por ambos opacificantes, añadidos en cantidades iguales, por separado, a vidriados de igual composición base, se observa que los opacificados con circón son más fusibles que aquellos que contienen circona, debido a la disolución de esta última y posterior recristalización en forma de circón, que hace disminuir la razón sílice/alúmina.

De una forma general, y en concordancia con lo hasta aquí expuesto, un 5 % de circona produce la misma opacificación que un 12,5 % de circón.

5.—INFLUENCIA QUE TIENE LA NATURALEZA DEL OPACIFICANTE.

Y. Lazennec (22) ha estudiado también la influencia de la naturaleza del opacificante. Para ello ha tomado como base su vidriado número 32 y ha verificado adiciones crecientes de circón y de circona.

1.º *Utilización del circón.*—En este caso se ha advertido una exaltación de la

6.—ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS COMPUESTOS DEL GRUPO MO.

Los óxidos MO que habitualmente están presentes en este tipo de vidriados son los siguientes: CaO, BaO, ZnO y PbO

Estudios a este respecto realizados por F. T. Booth y G. N. Peel, ponen de manifiesto que el óxido de calcio es un valioso fundente por su alta reactividad, pero su eficacia puede aumentarse por sustitución parcial con otros fundentes. El contenido en CaO de un vidriado puede variar entre 0,1 y 0,8 moles, siendo 0,5 moles el valor más usual (12) y (19).

El BaO es altamente reactivo, y es el más genuino sustituyente del PbO cuando se quiere evitar la tonalidad amarilla que da este último en los vidriados de circonio y disminuir la solubilidad del opacificante. Cuando el BaO reemplaza al CaO, la opacidad del vidriado es ligeramente menor, pero aumenta el brillo. Este efecto del óxido de bario es más acusado cuando se incorpora a la frita dicho óxido, llegando a ser en estas condiciones casi tan activo como el PbO. En los vidriados de circonio son permisibles cantidades de BaO de hasta 0,4 moles, aunque lo más frecuente es encontrarlo en cantidades de solamente unos 0,2 moles.

Si se exceden notablemente estas cantidades, la textura del vidriado puede condicionar un aspecto mate.

Se puede conseguir un acusado aumento de opacidad mediante reemplazamientos moderados de CaO, o bien de PbO, por MgO. Para vidriados de azulejos es aconsejable que la cantidad de MgO presente no rebase el límite de 0,15 moles, ya que en cantidad excesiva tiende a aumentar la refractariedad del vidriado. El uso de MgO está preferentemente dirigido a la obtención de vidriados para porcelanas de alta temperatura en los cuales es deseable un bajo coeficiente de dilatación.

El ZnO puede ser un fundente aceptable cuando su influencia en las temperaturas de cocción no provoca inconvenientes en otros factores de la fabricación del vidriado. Normalmente hace aumentar el brillo y la textura cuando se usa reemplazando al CaO o al PbO, y también permite un mayor intervalo de ajuste en el coeficiente de dilatación del vidriado.

Por último, cabe citar al PbO, que tiende a realzar el brillo de los vidriados, y que por su poderosa acción fundente hace descender la viscosidad y facilita la disolución de otros compuestos del vidriado. Como ya se ha citado, su presencia en grandes cantidades da lugar a la aparición de tonalidades amarillas. No obstante, en vidriados moteados, es un constituyente esencial.

La alta viscosidad de los vidriados de circonio, en comparación con los

opacificados con óxido de estaño, hace especialmente aconsejable la introducción de mayores cantidades de MO, de acción fundente, con el fin de aumentar la fluidez.

IV.—Preparación de los vidriados de circonio.

En la preparación de los vidriados de circonio, debe ponerse especial cuidado en la selección de las materias primas, y en el control de sus calidades. Estas precauciones deben extremarse en el caso de las materias primas naturales —como el feldespató, que interviene como principal fundente—, ya que las variaciones en su composición pueden ser importantes, y existe el riesgo de que se produzcan grandes modificaciones en las propiedades de los vidriados.

En todos los vidriados de circonio, la cantidad del opacificante es sumamente importante, y el circón utilizado ha de ser de tamaño extremadamente fino, y se ha de procurar que durante la molienda se impurifique lo menos posible. Los opacificantes obtenidos por molienda directa de arena de circón comunican a los vidriados blancos un débil sombreado. Los tonos blancos inferiores, de apariencia sucia, son debidos, a veces, al empleo de un tipo de circón de tamaño de grano demasiado grande. Ello afecta también negativamente al brillo y a la textura del vidriado.

Los vidriados de circón tienden a ser más viscosos que los opacificados con óxido de estaño; en consecuencia, una fina molienda, y por tanto un incremento de la superficie, determina un aumento de la reactividad de los constituyentes y hace disminuir la viscosidad del vidriado. Como es natural, la textura final del vidriado resulta muy influida por esta acción.

Cuando la molienda es deficiente el vidriado no madura adecuadamente y puede presentar picaduras en su superficie.

En la preparación de estos vidriados es altamente recomendable introducir el máximo número de constituyentes en forma precombinada, particularmente en lo que respecta a los óxidos refractarios, sílice y alúmina. Igualmente en vidriados fritos es aconsejable poner la mayor parte de los constituyentes en la frita. Como es sabido, el circón es un opacificante de bajo precio, y por tanto se puede introducir en la frita, sin que importe demasiado el que se disuelva parte de él en el fundido. En el caso del óxido de estaño, que tiene un precio superior, no se suele introducir el opacificante en la frita para evitar pérdidas por disolución.

La operación de fritado debe hacerse en condiciones muy controladas si se

quiere obtener un producto de aceptable regularidad y homogeneidad, cosa que no resulta fácil.

Por control del proceso de enfriamiento se puede regular el tamaño de los cristales y la cantidad de circón que permanece en fase cristalina. Esto es particularmente importante en vidriados coloreados, con el fin de evitar sombreados.

También es importante fijar la cantidad de opacificante que debe llevar un vidriado, ya que si ésta es demasiado grande, la fusión y el enfriamiento pueden ser dificultosos y prolongados, dando lugar a un innecesario gasto durante el fritado. Además, cuando la viscosidad del vidriado es excesivamente alta se corre el riesgo de producir texturas superficiales indeseables.

V.—Vidriados especiales.

MATES DE CIRCÓN.

Excluyendo los mates por falta de maduración térmica, se puede decir que la característica de los vidriados mate es la presencia de agregados cristalinos en el seno de una matriz vítrea. Estos agregados pueden ser macrocristalinos y microcristalinos, dando lugar respectivamente a mates de textura áspera o lisa.

Los métodos usados para inducir cristalizaciones con el fin de obtener mates en vidriados de circonio son:

- 1) Saturación del vidriado en sílice para producir tridimita durante el enfriamiento.
- 2) Reducir el contenido de sílice o incrementar el de alúmina, con el fin de provocar la cristalización de mullita en el enfriamiento.
- 3) Adición excesiva de óxidos alcalino-térreos para obtener la cristalización de silicatos de calcio o boro (por ejemplo, wollastonita) o bien silicoaluminatos de calcio o bario (por ejemplo, anortita).
- 4) Adición de ZnO en exceso para producir la cristalización de silicatos de cinc.
- 5) Adición de rutilo, como se realiza en la obtención de vidriados mates conocidos en lengua inglesa como "rutile break".

Una revisión de la bibliografía científica muestra que en vidriados mates la razón alúmina/sílice, está normalmente en el intervalo 1:3-1:5,5. Una relación

que puede servir como punto de partida para la preparación de vidriados de circón es:



Es posible preparar un vidriado mate usando un alto contenido en alúmina, pero daría lugar a un cuerpo demasiado viscoso. Para conseguir un vidriado mate con fluidez es necesario que en la composición exista poca alúmina y mucha sílice.

La presencia de PbO tiende a producir un vidriado brillante como consecuencia de su fuerte acción fundente, sin embargo, puede disminuirse la fluidez por un adecuado ajuste de la relación sílice/alúmina, y obtener un buen vidriado mate.

Pequeñas variaciones en la composición del vidriado matriz pueden modificar grandemente los procesos de cristalización durante el enfriamiento, y por ello hay que controlar con cuidado tanto la composición como la velocidad de enfriamiento, sobre todo cuando el contenido en alúmina es bajo.

Se han hecho algunas experiencias con silicatos dobles de circonio para la preparación de vidriados mates, pero el proceso no parece tener gran interés por razones económicas, ya que para ser eficaces, estos compuestos deben añadirse en cantidades que a veces rebasan el 20 % de la formulación del vidriado.

MOTEADOS DE CIRCÓN.

La consecución de estos vidriados, requiere dos procesos; el primero es la utilización de un vidriado que se puede aplicar por inmersión, y en segundo lugar, recubrir este primer vidriado por medio de una esponja, con otro que contiene partículas de diversa naturaleza, las cuales permaneciendo inalteradas son la causa del moteado.

En la actualidad se tiende a conseguir el moteado con un solo vidriado que haga el doble efecto que hemos indicado en el párrafo anterior.

El principal fundente en estos vidriados es el PbO, el cual les comunica gran fluidez. Altos contenidos en PbO en el vidriado no conducen a la formación de un moteado satisfactorio, pues la acción fundente del PbO facilita la disolución de las partículas que habrían de dar origen al moteado. Sin embargo, en las formulaciones habituales es frecuente introducir moderadas cantidades de PbO. La excesiva acción fundente del PbO se corrige mediante variaciones en el contenido de otros componentes. Así, por ejemplo, se puede aumentar el contenido de alúmina, añadir rutilo, etc.

VI.—Defectos en vidriados de circonio.

De las imperfecciones que pueden aparecer en estos vidriados citaremos las que se conocen con el nombre de "picado", "moteado" y "segregado".

El picado puede deberse a una de las causas siguientes:

- 1) Inmaduración debida a escasa molienda o poca cocción.
- 2) Reblandecimiento de la frita y formación de vidrio antes de que los gases hayan escapado.
- 3) Vidriado aplicado en forma demasiado espesa.
- 4) Reacción entre el vidriado y el soporte durante la cocción.
- 5) Vidriado deficiente en algún constituyente especial, por ejemplo alúmina.

El picado es más evidente cuando ocurre en vidriados blancos, quedando algo más disimulado cuando el vidriado es mate o coloreado.

Las causas citadas sugieren sus propios remedios.

El defecto debido a moteado se produce normalmente por un fritado defectuoso. La frita de circón es más viscosa que la normal, y si lleva motas de carbón u otras contaminaciones, éstas tienen poca oportunidad de ser eliminadas o absorbidas.

La segregación es debida, en la mayoría de los casos, a una formulación incorrecta de los vidriados que causa una excesiva disolución del opacificante. En el caso del circón, sucede de manera especial cuando el vidriado tiene un alto contenido en álcalis o anhídrido bórico, y/o tiene poco contenido en alúmina. En tales circunstancias, durante el enfriamiento puede ocurrir una recristalización desorganizada en distintas partes del vidriado.

Para remediar este defecto hay que corregir la composición del vidriado; por ejemplo, disminuir el contenido en álcalis y anhídrido bórico y aumentar el contenido en alúmina, para evitar que el circón se disuelva. También es aconsejable la adición de MgO, el cual contrarresta la disolución del circón. Incrementando la cantidad de opacificante es posible en algún caso, enmascarar estas segregaciones. Cuando se produce esta situación puede ser preferible una reformulación del vidriado.

BIBLIOGRAFIA

1. R. H. MINTON, "Use of substitutes for tin oxide in glazes", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 3 (1), 6-12 (1920).
2. P. P. BUDNIKOV, "Zircon for white glazes", *J. Ind. Ztg.*, 47, 173-74 (1923).

3. C. J. KINZIE and C. H. COMMONS, Jr., "The effect of zirconium oxide in glasses, glazes and enamels", *J. Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 17 (10), 283-87 (1934).
4. C. H. COMMONS, Jr., "Recent developments in zirconium glazes and the effect of various materials on the results", *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 17 (11), 433-34 (1938).
5. "Zirconium glazes", *Titanium Alloy Mfg. Co., Tech. Review*, p. 45 (1944).
6. R. R. DANIELSON, "Effect of composition on cone 11 zirconium silicate opacified glaze", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 29 (10), 282-87 (1946).
7. F. ZAPP, "Zircon opacified porcelain glazes", *Keram. Ztg.*, 9 (11), 584-92 (1957); *Ceram. Abstr.*, 121f (1958).
8. C. W. F. JACOBS, "New view points on opacification with zirconium compounds", *Ceram. Ind.*, 80 (50), 50-55 (1963).
9. ANON., "Zirconium compounds", *Ceram. Ind.*, 32 (2), 41-42 (1939).
10. H. N. ROY and D. K. PATWARDHAN, "The use of Indian zircon sand in ceramic opaque glazes", *Trans. Indian Ceram. Soc.*, 6 (1), 32 (1947).
11. H. N. ROY and M. R. MANJESHWAR, "Investigations on Travancore zircon calcines as ceramic opacifiers", *Trans. Indian Ceram. Soc.*, 10 (3), 128-150 (1951).
12. F. T. BOOTH and G. N. PEEL, "The principles of glaze opacification with zirconium silicate", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 58 (9), 532-64 (1959).
13. R. R. DANIELSON, "Low lead bright opaque glazes at cones 08-06", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 30 (8), 245-47 (1947).
14. R. R. DANIELSON and D. V. VAN DORDON, "Leadless opaque glazes at cone 04", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 33 (11), 323-27 (1950).
15. J. W. HEPPLERWHITE, "Effect of ZrO_2 and TiO_2 on resistance to crazing on a typical glaze for semi-vitreous dinnerware", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 20 (2), 60-61 (1937).
16. W. E. GARDNER and C. W. MERRIT, "Physical effect of zirconium silicate in some glazes", *Titanium Alloy Mfg. Company, Tech. Rev.*, 30.
17. C. H. COMMONS, "Effect of zircopax additions on abrasion resistance and various properties of several glazes", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 20 (5), 145-47 (1941).
18. G. C. GODEJAHN, Jr. and R. L. COOK, "Effect of zircon and zirconia on thermal expansion of lead borosilicate glazes", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 39 (6), 256-59 (1956).
19. H. JÜRINE, "Viscosity of some glazes containing zircon", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 61 (2), 104-20 (1962).
20. C. W. F. JACOBS, "Opacifying crystalline phases present in zirconium type glazes", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 37 (5), 216-20 (1954).
21. L. LÉCRIVAIN, "Émaux opacifiés par le zircon pour porcelaine sanitaire cuite à la montre 9", *Bulletin de la Société Française de Céramique*, n.º 68 (1965).
22. Y. LAZENNEC, "Étude des émaux au zircon", *Bulletin de la Société Française de Céramique*, n.º 68 (1965).



HARSHAW / POULENC / COIFFE S A

En el mundo
del color para

**CERAMICA
VIDRIERIA
MATERIAS
PLASTICAS**

**Pigmentos minerales
Colorantes cerámicos
Esmaltes cerámicos
Esmaltes para vidrio
Oros y platas líquidos, Lustres
Conos fusibles**

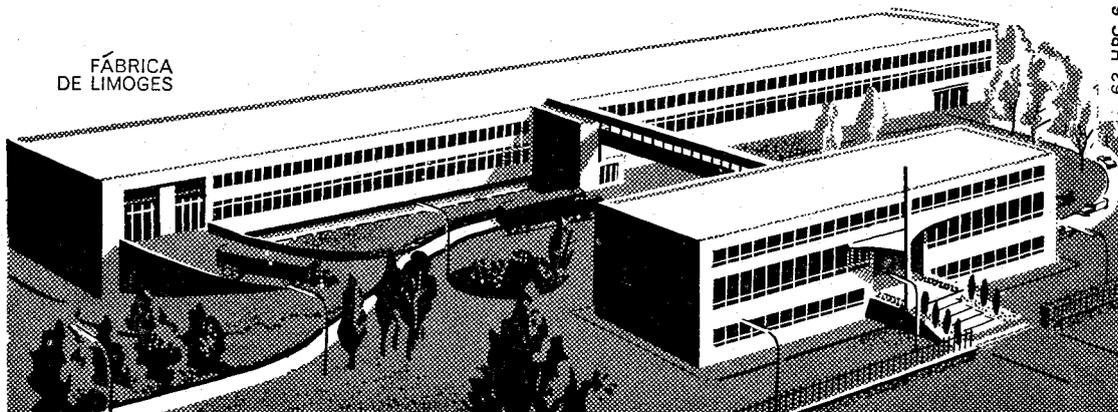
un nombre

Avenue J. F. Kennedy
LIMOGES
TELÉFONO 32-18-17
TELEX 58-925 LIMOGES
B. P. N° 208 LIMOGES

HPC

Representados por:

JAVIER COLL E HIJO
Córcega 269 - BARCELONA (8)
TELÉFONO 227-15-55
TELEGRAMAS JACOLL



FÁBRICA
DE LIMOGES