

Este trabajo tiene por finalidad exponer la evolución que los materiales cerámicos han experimentado desde sus orígenes hasta nuestros días. Se toman en consideración los siguientes grupos: loza y porcelana, refractarios, productos cerámicos eléctricos y magnéticos, cerámica para ingeniería mecánica y nuclear, cementos y hormigones, vidrios y productos vitrocerámicos.

Se subraya que el concepto tradicional de cerámica se ha ampliado extraordinariamente hasta el extremo de que muchos de los materiales anteriormente citados se han desarrollado en los últimos cuarenta años y algunos de ellos en los últimos veinte años.

Se pone de manifiesto la importancia económica de la industria cerámica, tanto de aquellos sectores, loza y porcelana entre otros, destinados al consumo directo como de otros que se destinan a ser empleados en otras industrias como por ejemplo las distintas clases de refractarios o los productos cerámicos eléctricos, magnéticos o nucleares.

Finalmente se hacen algunas observaciones sobre las cantidades fabricadas en España de los distintos materiales y su valor económico.

74/1/0004A.

RESUMEN

The present report aims at showing the evolution suffered by ceramic materials from the beginning to the present time. The following groups are taken into consideration: earthenware and chinaware, refractories, magnetic and electric ceramic products, ceramics used in mechanical and nuclear engineering, cements and concretes, glass and ceramic-glass products.

It is emphasized that the traditional idea relative to ceramics has been extraordinarily widened to the point that many of the above mentioned materials have been developed in the last 40 years and some of them in the last 20 years.

It is pointed out that the incidence of the ceramic industry on the economy is very important both for those sectors aimed directly to the consumer, as earthenware and chinaware among others, and for those other ones aimed to be used by other industries, e. g. the various types of refractories or other electric, magnetic or nuclear ceramic products.

Finally, some remarks are made about the amounts of the various materials which are manufactured in Spain and about their value in relation to the economy.

SUMMARY

Le but de ce travail est celui de présenter l'évolution que les matériaux céramiques ont expérimentée depuis leurs origines jusqu'à nos jours. On prit en considération les groupes suivants: faïence et porcelaine, réfractaires, produits céramiques électriques et magnétiques, céramique pour l'ingénieur mécanique et nucléaire, ciment et béton, verres et produits vitrocéramiques.

On met en relief que le concept traditionnel de la céramique s'est amplifié d'une façon extraordinaire jusqu'à l'extrême que beaucoup de matériaux cités auparavant se sont développés pendant les dernières quarante années et quelques-uns d'entre eux pendant les dernières vingt années.

On évidence l'importance économique de l'industrie céramique tant de ces secteurs-là, faïence et porcelaine parmi d'autres, destinés à la consommation directe, comme de ceux qui sont destinés à être employés par d'autres industries, comme par exemple, les différentes classes de réfractaires ou les produits céramiques électriques, magnétiques ou nucléaires.

Finalment on fait quelques observations sur les quantités fabriquées en Espagne des différents matériaux et leur valeur économique.

RÉSUMÉ

Der Zweck dieses Berichtes ist jene Entwicklung darzustellen welche die keramischen Materiale seit ihrer Entstehung bis zu unseren Tagen aufgewiesen haben.

Folgende Gruppen werden behandelt: Steingut und Porzellan, feuerfeste Materiale, elektrische und magnetische keramische Produkte, Keramik für mechanische Bedürfnisse und Kerntechnik, Zement und Beton, Glas und Sinterzeugprodukte.

Es wird betont dass das traditionelle Konzept der Keramik sich ausserordentlich erweitert hat bis zum Extrem dass von den vorher erwähnten Materialien viele sich in den letzten 40 Jahren entwickelt haben und einige sogar in den letzten 20. Es wird die oekonomische Bedeutung der keramischen Industrie festgestellt, die von den für den Direktverbrauch bestimmten Zweigen (Steingut und Porzellan) sowie auch jener die für den industriellen Verbrauch bestimmt sind, wie z. B. die verschiedenen Arten von feuerfesten Materialien, oder elektrische magnetische oder kernelektrische Produkte.

Als Abschluss erscheinen einige Bemerkungen über die in Spanien hergestellten Mengen der verschiedenen Materiale und über deren oekonomischen Wert.

ZUSAMMENFASSUNG

1. INTRODUCCION

La cerámica en su sentido tradicional, es decir, como una actividad del hombre basada sobre la arcilla representa quizás la industria más antigua de la humanidad. Por ello parece lógico preguntarse si tiene aún problemas por resolver y posibilidades futuras de expansión y desarrollo o si por el contrario es

una industria pasada de moda que no podrá sobrevivir a la competencia de otros materiales más modernos. La respuesta de los especialistas en cerámica es francamente optimista y para ello se basan en la evolución que ha experimentado esta rama de la ciencia y de la técnica desde sus orígenes y que ha conducido al descubrimiento de nuevos materiales de trascendental importancia en la técnica moderna.

El desarrollo histórico de la cerámica ha sido sin duda un proceso lento conseguido en el transcurso de los siglos por el meritísimo esfuerzo de un artesano laborioso e inteligente. Mientras el empleo de los

* Conferencia de apertura en el Curso Introducción a la Ciencia Cerámica, organizado por la Universidad de Verano de Vigo y la Asociación de Investigación Metalúrgica del Noroeste. Vigo, 30 de julio al 3 de agosto de 1973.

productos cerámicos ha estado restringido a elementales aplicaciones domésticas, a usos decorativos y quizás a la construcción en sus requerimientos más simples, las artes cerámicas han seguido un proceso de desarrollo sosegado, espontáneo, sin metas muy definidas y desde luego sin plazos ni urgencias. Sin embargo la paz de que secularmente ha disfrutado la cerámica, comenzó a turbarse con la llegada a finales del siglo pasado de la revolución industrial. Diversas ramas de la producción cayeron en la cuenta de que la cerámica podría ser un excelente auxiliar para la realización de sus innovaciones tecnológicas. Las industrias metalúrgicas, del vidrio, del cemento que exigían desarrollos gigantescos llegaron al convencimiento de que solamente tendrían éxito si nacía a su lado una poderosa industria de refractarios. Y aquello fue solo el comienzo. Otras muchas industrias descubrieron y siguen descubriendo nuevos usos para los materiales cerámicos. Ciertamente que el industrial ceramista sería feliz si todas estas industrias consumidoras descubrieran nuevos usos para los productos cerámicos que él ya fabrica. Sin embargo, la verdad es que con mucha frecuencia exigen productos que aún no se fabrican, con características y especificaciones cada vez más rigurosas y concretas. El fabricante ceramista se halla inmerso en un mundo tecnológicamente muy avanzado que lo somete a crecientes exigencias en calidad y precios y además tiene que estar preparado para competir con la avalancha de nuevos materiales que continuamente vuelcan sobre el mercado otras ramas de la tecnología.

No es de extrañar por eso que la investigación cerámica aplicada haya dirigido sus esfuerzos a la búsqueda de nuevos materiales y a la mejora de los métodos de fabricación.

Creo ahora de interés hacer algunas reflexiones previas sobre el significado de la cerámica en el campo industrial: es cierto que el mejor criterio para medir la importancia y el éxito de una industria es el tamaño alcanzado y la rapidez de su expansión; sin embargo, al considerar la industria cerámica desde dichos puntos de vista, se presentan ciertas dificultades; por una parte, no es una gran industria comparable por su tamaño, a la metalúrgica o a la petroquímica y por otra, a excepción hecha de los productos de cerámica blanca, no produce mercancías que se venden para el consumo directo, sino que en buena parte se dedican al uso en otras industrias. La porcelana y loza de mesa y los objetos decorativos fabricados con dichos productos son mercancías de consumo y su incremento puede ser correctamente considerado como un índice de éxito. Pero el resto de la industria cerámica es una industria de servicio; la rapidez del crecimiento de estas partes de nuestra industria depende de la de las industrias a las que sirve y la importancia de la industria cerámica debería medirse por su capacidad de satisfacer la demanda de estas industrias. En muchos casos existe una proporcionalidad entre el desarrollo de un sector de nuestra industria cerámica y la expansión de la industria a la que sirve; tal es el caso, por ej., de las tejas y ladrillos, de la porcelana sanitaria y de los azulejos cuya producción depende estrechamente de la industria de la construcción y de la calidad de la misma o de la porcelana eléctrica cuya producción viene influida directamente por el aumento de consumo de energía eléctrica.

Por el contrario, en otros casos, el crecimiento no es una medida idónea de eficiencia. En efecto, en el caso de los refractarios se da la paradoja de que cuanto mejor es el refractario más duro y pequeño es el tonelaje requerido. Las mejoras introducidas en el diseño de los hornos y en la calidad de los refractarios han tenido como consecuencia un aumento notable en la vida de los revestimientos en las diversas industrias. Así, por ej., la producción de acero en el mundo se ha duplicado en los últimos treinta años, pero el consumo de refractarios apenas ha variado. Consideraciones análogas podríamos hacer de los revestimientos refractarios de los hornos de vidrio.

En ocasiones, la aportación cerámica a una industria es pequeña en términos económicos, pero de gran importancia en el aspecto industrial. Uno de los casos más instructivos lo constituyen las bujías de encendido de los motores de explosión cuyo coste es insignificante frente al valor del motor, pero de cuya calidad depende la buena marcha de éste.

Nos proponemos ahora dar una visión panorámica de los principales productos cerámicos de nuestros días y de su importancia económica.

2. MATERIALES CERAMICOS

Los materiales se clasifican en los siguientes grupos:

Loza y porcelana.

Materiales de construcción (a base de arcilla).

Refractarios (para la construcción de hornos).

Productos cerámicos eléctricos y magnéticos.

Cerámica para ingeniería mecánica y nuclear.

Cementos y hormigones.

Vidrios.

Vitrocerámica.

Materiales compuestos, que contienen productos cerámicos o vidrios.

La cerámica que podríamos llamar tradicional está constituida por la loza y porcelana, productos de la arcilla y refractarios y quizás también los cementos y hormigones. Todos los otros productos se han desarrollado durante los últimos cuarenta años y algunos de ellos en los últimos veinte años: en conjunto, constituyen lo que podríamos llamar *nueva cerámica*; ésta, generalmente, se fabrica a partir de productos sintéticos en lugar de emplear materias primas naturales. Su composición y estructura son, en general, más sencillas que las de la cerámica convencional, se conocen mejor y con gran frecuencia presentan propiedades mucho mejores; sin embargo, no debemos ocultar que, en general, son mucho más caras. Las materias primas que intervienen en cerámica son, en general, compuestos; como única excepción se puede citar el carbón. A continuación se indican unos cuantos ejemplos:

Silicatos	Al ₂ Si ₂ O ₇ (OH), (caolinita), arcillas refractarias, Mg ₃ (OH) ₂ Si ₂ O ₁₀ (talco), SiO ₂ Mg (forsterita), SiO ₂ Zr (circón), K [AlSi ₃ O ₈] (feldespato), Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (mullita), etcétera...
------------------	---

Oxidos simples	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, BeO, ZrO ₂ , UO ₂ , etc...
Oxidos complejos excepto silicatos	Ferritas, titanatos, fosfatos, boratos, etc...
Carburos	CSi, CTi, CW, CU, etc...
Nitruros	N ₄ Si ₃ , NAl, NB, etc...
Boruros	B ₂ Zr.
Siliciuros	Si ₂ Mo.
Carbono	Grafito, carbón pirolítico, carbón vítreo.

Antiguamente la ciencia cerámica se ocupó muy intensamente en dilucidar la composición química de las fases que se presentan en los productos cerámicos, tarea que ciertamente aún continúa, aunque quizás en la actualidad se preste una mayor atención a la física del problema como ocurre en el desarrollo de la ciencia de cualquier material. En algunos compuestos cerámicos, sobre todo en los silicatos, la confusión fue enorme hasta que Bragg determinó mediante los rayos X la estructura cristalina de los mismos. La estructura de la caolinita que desde el punto de vista estructural y químico es el más sencillo de todos los minerales de la arcilla se presenta en la figura 1A en la que puede observarse su carácter pronunciadamente laminar, característica por otra parte común a todos los minerales de la arcilla. La unión entre ciertas capas de átomos es débil y esto explica su forma externa también laminar y el pequeño espesor de los cristales de caolinita (fig. 1B).

Algunos de los problemas estructurales más difíciles los proporcionan los vidrios. En una consideración simplista, un vidrio es un líquido sobreenfriado: a elevada temperatura los vidrios son líquidos viscosos que al enfriar pasan sin transición brusca al estado sólido, esto es, sin que se produzcan los fenómenos de congelación ni se produzca cristalización.

La estructura es desordenada pero el desorden se presenta ostensiblemente solamente cuando se consideran distancias grandes en comparación con el espaciado interatómico.

Cabría preguntar si es conveniente considerar los vidrios en una disertación sobre cerámica. Realmente hay cuatro razones: la primera es que la arcilla y otros silicatos se descomponen durante la cocción con formación parcial de vidrios: el resultado final es que entre los cristales de un producto cerámico se encuentra una fase vítrea. En segundo lugar, los vidrios cerámicos no son otra cosa que vidrios que se aplican a soportes cerámicos para mejorar sus propiedades y aspecto. En tercer lugar, los productos vitrocerámicos de tanto interés en la actualidad se obtienen por cristalización provocada y controlada de ciertos vidrios. Finalmente la composición química de los vidrios y de los productos cerámicos cristalinos es semejante y en muchos casos puede ser idéntica como por ejemplo, en la sílice; por otra parte, muchas de sus propiedades son similares.

La disposición de los átomos en los vidrios y cristales tiene como ya se ha dicho una gran importancia, pero hay otra clase de estructura que es igualmente importante y que recibe el nombre de *microestructura* y también de *textura*. Con estos términos se expresa la manera en la que están presentes las distintas fases vítreas o cristalinas existentes en un

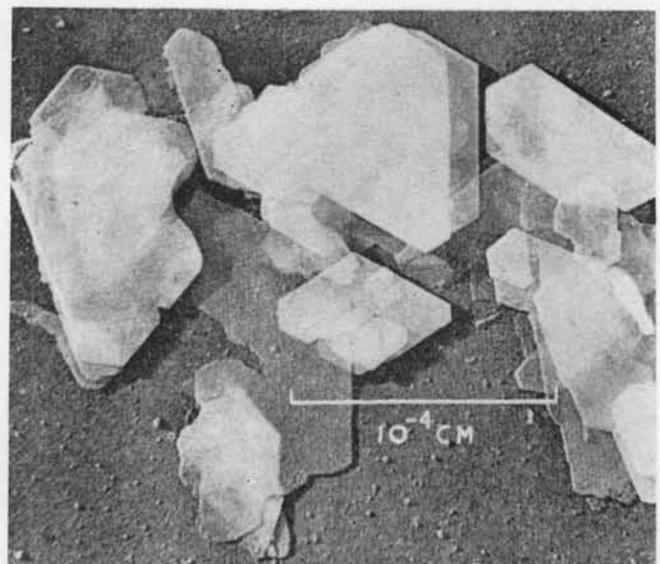
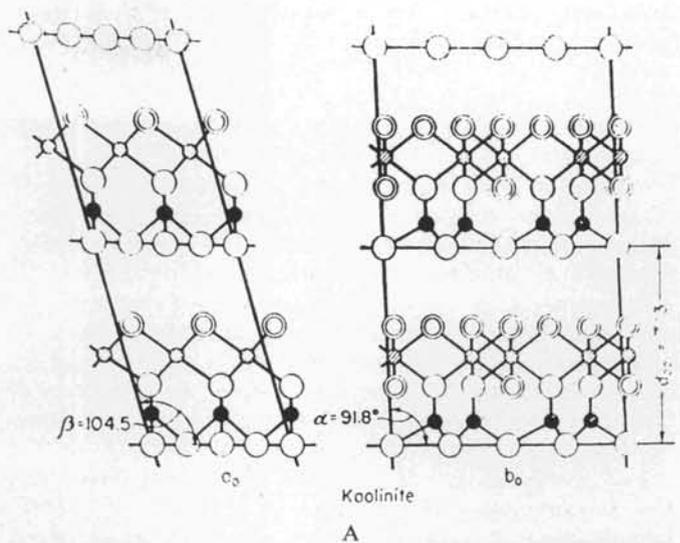


FIG. 1.

producto cerámico, así como la porosidad con especificación no sólo de su valor absoluto, sino de la distribución según tamaño e incluso forma de los poros.

La microestructura influye decisivamente sobre un buen número de importantes propiedades, tales como resistencia mecánica, elasticidad, conductividad térmica, resistencia al choque térmico, resistencia eléctrica, resistencia al ataque químico, resistencia a la helada, etc.

Incluso en la cerámica de alúmina pura, en la que solamente hay una clase de cristal, el tamaño y la forma de los cristales, así como la distribución de la porosidad tiene gran importancia.

La eliminación de la porosidad en los óxidos cerámicos se ha conseguido únicamente en los últimos doce años y ha dado lugar a cambios notables en las propiedades. La microestructura de algunos productos cerámicos, especialmente de algunos tradicionales (como por ejemplo los refractarios de magnesia-cromo es difícil de controlar debido a su gran complejidad).

Incluso en los vidrios se sabe ahora que pueden

tener una microestructura presentando más de una fase.

3. PROPIEDADES Y APLICACIONES

Las aplicaciones conocidas ya actualmente y las que en un futuro inmediato se vislumbran para los productos cerámicos son muy numerosas e interesantes y en ello se funda su gran importancia técnica.

En primer lugar se debe subrayar que para una determinada aplicación puede ser de particular importancia una cierta propiedad, pero en la práctica todas las propiedades relevantes tienen que ser adecuadas. Por lo tanto, generalmente, es necesario encontrar combinaciones convenientes de propiedades.

Las propiedades más importantes y características de los productos cerámicos son las siguientes: 1. *Refractariedad*; 2. *Inercia química*; 3. *Dureza*; 4. *Resistencia a la compresión*; 5. *Resistencia a los cambios bruscos de temperatura*; 6. *Propiedades eléctricas aislantes*; 7. *Propiedades dieléctricas*; 8. *Propiedades ferroeléctricas y magnéticas*.

Los productos cerámicos son corrientemente muy refractarios como se puede observar en la siguiente lista de puntos de fusión (o su equivalente) de varios materiales:

Sílice, SiO	1.723° C
Mullita	1.810° C
Alúmina	2.040° C
Oxido de magnesio	2.800° C
Oxido de zirconio	2.690° C
Oxido de berilio	2.570° C
Bióxido de uranio	2.800° C
Carburo de silicio	2.700° C*
Carburo de tántalo	3.880° C*
Nitruro de silicio	1.900° C*
Nitruro de boro	3.000° C*
Carbón	3.500° C*

* Descomposición y/o sublimación.

En esta propiedad se basa su uso en los revestimientos de hornos en las industrias del hierro y del acero, del vidrio, del cemento, etc. La mejora en la calidad de todos estos productos y el continuo aumento en el rendimiento y producción de los hornos modernos sólo ha sido posible gracias al progreso realizado por la industria cerámica, especialmente durante los últimos veinticinco años. Precisamente el gran desarrollo que en la producción de acero ha alcanzado el convertidor LD se debe en buena parte al desarrollo de excelentes refractarios básicos que pueden resistir las elevadas temperaturas que en ese proceso se alcanzan con un pequeño consumo de los mismos. En cambio el método Kaldo tiene un coste elevado de refractarios y ése ha sido el factor limitante de su desarrollo.

La tendencia actual de muchas industrias, por ejemplo los altos hornos, es emplear refractarios que aseguren largas campañas de producción sin cambiar el revestimiento del horno, porque si bien es cierto que la repercusión del coste estricto de los refractarios sobre el precio de la tonelada de arrabio es pequeño,

no lo es menos que si la campaña del horno viene limitada o abreviada por la mala calidad de los refractarios, el fabricante se verá en la necesidad de reparar el horno a un coste muy superior al valor de los refractarios; por otra parte, en ocasiones, parar el horno, supone interrumpir la actividad de toda la planta industrial.

La inercia química de los productos cerámicos es comúnmente aceptada y así en las vajillas y cristalerías de mesa ha sido precisamente la citada inercia y las ventajas higiénicas de ella derivadas lo que más ha limitado la introducción de los plásticos para los citados usos.

Se da por seguro que los ladrillos, el mortero, las tejas, el cemento y el vidrio de nuestras casas no reaccionarán químicamente.

En las industrias química y metalúrgica, el vidrio y la cerámica se emplean ampliamente por su resistencia a la corrosión, pero a temperaturas elevadas esta resistencia, aunque en general superior a la de todos los otros materiales, se debilita y esto se ve sobre todo en los refractarios de los hornos.

Un punto de indiscutible importancia en la investigación sobre refractarios para hornos es mejorar su comportamiento a elevadas temperaturas: sólo un aumento de 10° C en la temperatura de servicio puede conducir a un gran aumento en la productividad del horno. Cuando se habla de ataque químico debe mencionarse el carbón, ya que este material posee una combinación casi ideal de propiedades físicas para su empleo como material refractario a alta temperatura y da resultados satisfactorios cuando se le usa en condiciones reductoras; su limitación es precisamente que se quema en el aire y otras atmósferas oxidantes; justamente ésta ha sido la causa de una gran parte de las investigaciones realizadas sobre recubrimientos cerámicos protectores de otros materiales; sin embargo, una buena protección de larga duración del carbón está aún por conseguir.

Como todos los materiales frágiles, el vidrio y la cerámica presentan siempre mucha mayor resistencia a la compresión que a la tracción. Se rompen fácilmente cuando se les somete al impacto. Son duros y rígidos. Su dureza es a menudo tan elevada que se requieren herramientas cortantes impregnadas de polvo de diamante para ser trabajados; precisamente es la dureza el origen de muchas de sus aplicaciones, tales como su uso en las hileras de la industria textil y su amplia aplicación en la industria de los abrasivos. La alúmina sinterizada es dos veces más dura que el acero y el carburo de silicio es todavía más duro.

Por todo lo dicho, en la construcción de edificios y hornos, los ladrillos trabajan a compresión evitando hacerlo a tensión. Para edificios que no son, como es lógico, proyectados para soportar temperaturas superiores a las normales, la resistencia a la compresión de los ladrillos es completamente adecuada, aunque los ladrillos de construcción de textura ordinaria tienen una porosidad alrededor del 20 %. Hoy en día, la resistencia de los ladrillos está siendo aprovechada mucho mejor prestando la debida atención al diseño; ciertas clases modernas de ladrillos que resisten fuertes cargas han permitido grandes avances en la construcción de edificios que pueden alcanzar gran altura.

Algunos materiales cerámicos modernos tienen resistencias a la compresión de 200 toneladas por pul-

gada cuadrada y la progresiva introducción de la cerámica en la ingeniería mecánica dependerá en buena parte de la capacidad de los diseñadores para aprovechar el citado buen comportamiento a la compresión evitando tensiones elevadas.

La cerámica y el vidrio presentan resistencias débiles a la tracción porque sus superficies corrientemente presentan hendiduras, las cuales pueden estar en forma de finas grietas que reciben el nombre de *grietas de Griffith*. Cuando se aplica un esfuerzo mecánico, la tensión se concentra en los extremos de la grieta originando eventualmente la fractura cuando la tensión aplicada es de 100 a 1.000 veces menor que la tensión que, de acuerdo con la estructura del cristal o la red del vidrio, deberían poder resistir. Las grietas, generalmente, parece que se deben a que la superficie es dañada mecánicamente o atacada químicamente en algún lugar, o también a la desproporción o anisotropía de la expansión térmica o de la elasticidad. Sin embargo, muchos de los nuevos productos cerámicos presentan resistencias a la tracción de 10 toneladas por pulgada cuadrada que pueden conservar hasta temperaturas elevadas. Ahora bien, puesto que la relación resistencia/peso es importante en muchas aplicaciones, tales como aviones y vehículos espaciales, particularmente con movimiento centrífugo, no es extraño que la cerámica tenga en ese campo excelentes oportunidades porque generalmente es más ligera que los metales. La relación resistencia/peso tiene también importancia en las estructuras de los edificios y de ahí la gran extensión que está adquiriendo en la actualidad el uso de hormigones ligeros a base de arcillas expandidas.

La baja resistencia mecánica al impacto es el mayor escollo para varias aplicaciones posibles de la cerámica y del vidrio en ingeniería mecánica. Hace diez años se pensó que se podrían desarrollar productos cerámicos con una módica ductilidad que ayudase a superar aquella dificultad; pero la posibilidad de obtener materiales que tengan éxito se reconoce en la actualidad que es remota. No hay otra alternativa por lo tanto que aceptar la falta de ductilidad y aumentar la resistencia a la fractura del cuerpo elástico hasta que pueda resistir los más violentos impactos.

En la elevación de la resistencia a la tracción se ha tenido más éxito con el vidrio que con la cerámica. El vidrio *térmicamente tratado* es un material bien conocido por su empleo en los parabrisas de coches; el aumento de la resistencia se consigue en este caso originando una compresión en las capas superficiales de la lámina de vidrio la cual se consigue lanzando sobre las superficies de la pieza de vidrio calentada al rojo chorros de aire frío antes de que toda la pieza de vidrio se enfríe.

El fenómeno del templado térmico del vidrio se conocía, aunque no se interpretó, hace por lo menos trescientos años: el príncipe Ruperto estaba muy intrigado por la observación de que las piezas de vidrio piriformes obtenidas dejando gotear vidrio fundido sobre agua fría (se llamaron gotas del Príncipe Ruperto) estallaban suavemente cuando se rompía el pedúnculo. En la actualidad se obtiene vidrio de gran resistencia mecánica produciendo la compresión superficial por *intercambio iónico*; para ello se introduce la lámina de vidrio a tratar en un baño de una sal potásica fundida. El ión sodio del vidrio sodo-cál-

cico es sustituido por el potasio que por tener mucho mayor volumen origina la compresión superficial deseada. Vidrios resistentes de esta clase se emplean frecuentemente en vehículos submarinos para grandes profundidades y para otros usos. En el laboratorio los vidrios y los monocristales pueden mejorarse mucho en lo relativo a su resistencia mecánica eliminando las grietas superficiales mediante pulido químico con un disolvente adecuado pero hasta el momento presente esto tiene un interés meramente científico, ya que la perfección superficial obtenida es difícil de preservar durante las manipulaciones subsiguientes.

Reciben el nombre de *whiskers* unos productos cerámicos muy de actualidad constituidos por monocristales en forma de finos filamentos de diámetro del orden de 1 micra (10^{-4} cm); la mayor parte de los óxidos y otros materiales cerámicos como el CSi y el Si_3N_4 se obtienen hoy en día en esta forma (fig. 2). La propiedad extraordinaria de los *whiskers* y también de algunas fibras delgadas de vidrio o cerámica es que poseen resistencias a la tracción de 10 a 100 veces más grandes que las de las mismas sustancias en forma masiva.

Los *whiskers* y fibras son por lo tanto de gran interés para reforzar otros materiales, tales como metales, plásticos, hormigón, etc. Los plásticos reforzados con fibras de vidrio se han consolidado bien en el mercado y el refuerzo de metales pronto será también una realidad. Un importante éxito reciente ha sido el

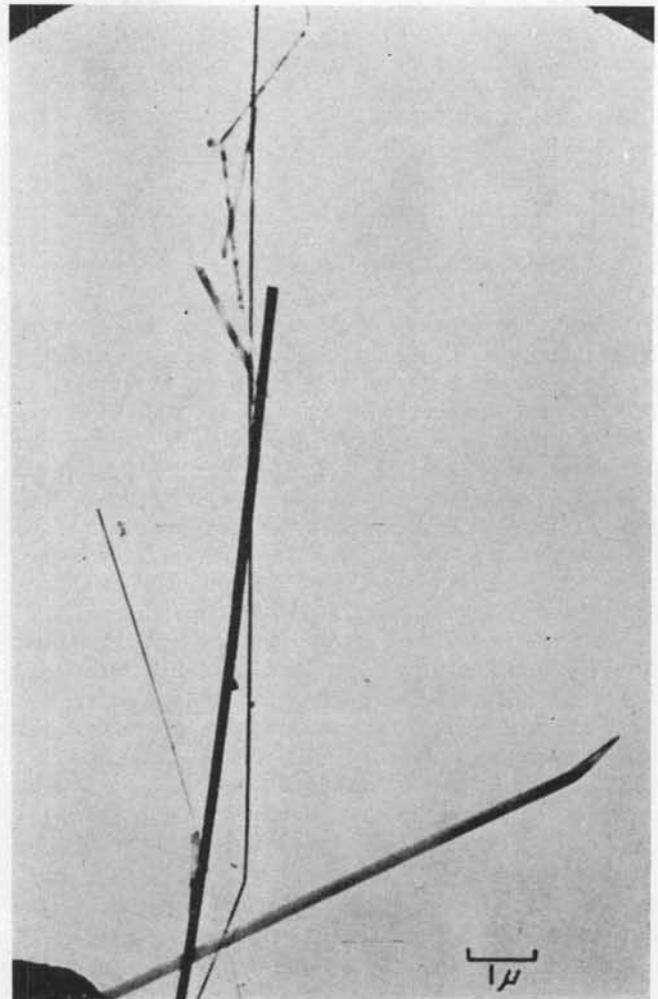


FIG. 2.

desarrollo de fibras de carbón fuertes y rígidas por descomposición controlada de fibras textiles acrílicas y estas fibras de carbón están ya usándose para reforzar aletas de turbina de plásticos para el ventilador del compresor frontal de los motores de los aviones de reacción.

Otra posibilidad importante es el refuerzo de hormigones con fibras de vidrio.

La resistencia de los materiales cerámicos a los cambios bruscos de temperatura, es decir, la resistencia al choque térmico no es todo lo buena que sería deseable. Cuando hace veinticinco años se creyó que el uso de la cerámica en las turbinas de gas aumentaría la temperatura de funcionamiento y mejoraría en consecuencia el rendimiento resultó que la alúmina y otros compuestos cerámicos de uso corriente eran inadecuados desde el punto de vista de su resistencia al choque térmico. En la actualidad se dispone de un nuevo material cerámico altamente prometedor a saber, el nitruro de silicio cuya excepcional resistencia al choque térmico es atribuible principalmente a la pequeña dilatación térmica. Modelos experimentales de este producto se han hecho para el motor de turbina de gas de la Leyland con destino a vehículos pesados y este motor tiene ya cambiadores de calor de vitro-cerámica porosa.

La cerámica se usó por primera vez con fines eléctricos hacia finales del siglo pasado cuando surgió la necesidad de buenos aisladores que no se deteriorasen por meteorización. La porcelana, de la que ya se disponía en el mercado, fue inmediatamente utilizada para estos fines tanto para el transporte de energía eléctrica en líneas de alto voltaje como en interruptores y cajas de fusibles en las instalaciones domésticas. El vidrio también se emplea en la fabricación de aisladores para voltajes no muy elevados.

La propiedad más importante de la porcelana para los aisladores de líneas de alta tensión es su resistencia mecánica a la flexión y a la tracción que pueden alcanzar valores hasta de 600 Kg/cm² respectivamente, cuando se trata de porcelana con un 20 % de alúmina que correspondería por ejemplo a una composición tal como la siguiente: Cuarzo, 40 %; feldespato, 20 %; caolín, 32 %, y arcilla, 8 %, y de 2.000 Kg. por cm² en porcelanas con cantidades de alúmina superiores: una composición tipo sería 25 % de caolín, 10 % de arcilla, 25 % de feldespato y 40 % de alúmina calcinada. Para conseguir estas elevadas resistencias es necesario combinar adecuadamente composición química, tamaño de grano de las materias primas, atmósfera y temperatura del horno y marcha de la cocción. Una de las causas determinantes de una elevada resistencia mecánica es la presencia de agujas finas de mullita primaria en el producto terminado. La porcelana y el vidrio no son, sin embargo, idóneos para aplicaciones en el campo de la alta frecuencia o a elevada temperatura y por ello han sido reemplazados por otros varios materiales cerámicos, tales como cerámica de esteatita, cordierita, forsterita, alúmina, óxido de berilio sinterizados y nitruro de boro. Concretamente, la esteatita presenta a 10 Hz pérdidas dieléctricas 25 veces más pequeñas que las de una porcelana feldespática corriente.

Dentro del área de la cerámica aislante eléctrica se encuentran las piezas más grandes y más pequeñas que fabrica la industria cerámica de nuestros días.

Muy importantes son también los problemas de unión con otros materiales, por ejemplo, cierres herméticos de cerámica y metal, vidrio y metal y cerámica-vidrio que se requieren frecuentemente, sobre todo en las válvulas electrónicas. Ciertos productos cerámicos tales como el titanato de bario tienen una constante dieléctrica sumamente elevada con valores superiores a 1.000, mientras que dicha constante oscila alrededor de seis para la mica, vidrio y otros materiales empleados como dieléctricos en los condensadores eléctricos; por ello los titanatos y zirconatos han permitido "miniaturizar" las piezas eléctricas. Una constante dieléctrica excepcional está asociada a un ajuste flojo del ión titanio o zirconio en el interior de la celda de iones oxígeno. En estos compuestos se presenta el fenómeno de la *ferro-electricidad* en el que zonas completas en un cristal denominadas dominios, experimentan una polarización eléctrica espontánea en una dirección u otra; este fenómeno representa la contrapartida electrostática del ferromagnetismo en los metales. Estos productos cerámicos tipo titanato son también materiales piezoeléctricos altamente efectivos, esto es, dan lugar a cargas eléctricas cuando se les deforma mecánicamente convirtiendo así señales mecánicas en eléctricas y viceversa. En la actualidad se emplean ampliamente en micrófonos, *pick-ups* de gramófono, detección de sonidos submarinos, etc... materiales a base de zirconato-titanato de plomo.

Existen también materiales cerámicos conductores de la electricidad. Estos son de dos tipos según que la corriente sea transportada por iones o por electrones. Los conductores electrónicos se llaman normalmente *semiconductores*; ejemplos de esto son el carburo de silicio y los óxidos de cationes plurivalentes en los que se ve la relación con la tecnología de la física del estado sólido de los elementos semiconductores germanio y silicio.

Ciertos óxidos como el de zirconio (conteniendo calcio en solución sólida) y β -alúmina (un aluminato de sodio) conducen bien a elevada temperatura debido al movimiento de iones porque los citados compuestos contienen una concentración excepcionalmente alta de defectos de red. Este comportamiento de la circonita ha sido aprovechado en un ingenioso dispositivo que mide el oxígeno presente en metales fundidos mientras que la β -alúmina se usa en la batería de elevada energía sodio-azufre anunciada por la Ford-Motor Company hace dos años. La cerámica llamada de electrólitos en estado sólido está adquiriendo una importancia creciente en las pilas de combustión en las que la energía procedente de una reacción química es convertida continuamente en energía eléctrica. Muchas personas se sorprenden al saber que los imanes pueden fabricarse a partir de materiales cerámicos a pesar de que es conocido que el primer imán usado por el hombre no era de metal sino de magnetita (Fe_3O_4).

La cerámica magnética se desarrolló inmediatamente después de la segunda guerra mundial y, en la actualidad, se emplea mucho en televisión, telecomunicación y otros campos: estructuralmente están muy próximas a la magnetita. Químicamente están constituidas por ferritas, o sea óxidos generalmente de composición compleja en las que el hierro está siempre presente: su principal ventaja sobre los imanes de

metal es que son malos conductores eléctricos y pueden por lo tanto usarse a elevadas frecuencias sin que se produzcan pérdidas considerables de energía debidas a la aparición de corrientes de Foucault. También deben subrayarse su economía y facilidad de moldeo, incluso en formas complicadas.

Las ferritas se emplean en las memorias de los computadores y para este uso se requiere un ciclo de histéresis cuadrado.

Las propiedades ópticas de la cerámica y de los vidrios no son en modo alguno un campo agotado de desarrollo. El color de los vidriados y ladrillos presenta aún problemas por resolver. Hace solamente diez años que se expuso la teoría de la transmisión del calor radiante durante la fusión en hornos tanque del vidrio coloreado en oposición al vidrio incoloro. La transparencia a la luz visible y otras clases de radiación electromagnética es importante y a menudo representa un problema. Aunque los vidrios dan magnífico resultado en la transmisión de la luz, usualmente no pueden emplearse a elevada temperatura y por otra parte no siempre transmiten bien en una determinada zona de longitud de onda. Esta dificultad se ha resuelto con el nuevo producto *Ittralox*, producto cerámico policristalino de buena transparencia; como está hecho de óxidos de ytrio y de torio puede usarse como material de ventana para temperaturas muy elevadas. Los óxidos policristalinos en sección gruesa son generalmente opacos y blancos porque la luz incidente es difundida por los poros del material, pero si se elimina por completo la porosidad prestando la oportuna atención al proceso de sinterización puede conseguirse la transparencia. Otro nuevo desarrollo en una línea similar es la obtención de alúmina libre de poros—material conocido como *lucalox*—, el cual se emplea como envoltura en las lámparas de sodio.

Al estar contenidos el vapor de sodio y el gas inerte en alúmina, la descarga puede realizarse a presión y temperatura más elevadas que si la envoltura fuese de vidrio, con lo cual se consigue que la luz emitida sea casi blanca en lugar del familiar color amarillo. Estas nuevas lámparas tienen un rendimiento de más de 100 lúmenes por watio y están siendo instaladas para el alumbrado de las calles y en iluminaciones masivas, porque su eficacia es muy superior al de cualquier otra lámpara de luz fundamentalmente blanca. Otros ejemplos del empleo de productos cerámicos transparentes a las radiaciones lo constituyen el fluoruro de magnesio libre de poros que deja pasar la radiación infrarroja y la alúmina que se emplea en los aparatos de microondas, que producen radiación para la televisión y el radar.

Asimismo debemos llamar la atención sobre la historia llena de éxitos de los elementos combustibles cerámicos empleados en los reactores nucleares. Los ingenieros de los reactores nucleares, lo mismo que los ingenieros de las turbinas de gas desean que sus plantas industriales trabajen a la temperatura más elevada posible para alcanzar el máximo rendimiento; realmente ellos desearían tener un reactor completamente cerámico que los permitiese trabajar a temperaturas extremas. Sin embargo, el estado de la cuestión ahora es que la nueva generación de reactores en Inglaterra emplea combustible de cerámica más bien que de uranio u otro metal fisiónable. En algún reactor, el combustible consiste en pequeñas pastillas cilíndri-

cas de dióxido de uranio. En el reactor Dragón en Winfrith, el combustible que es del tipo llamado de dispersión, tiene una estructura más complicada, estando formado por pequeñas esferas de carburo de uranio recubiertas de una capa de carbón pirolítico, en el interior de la cual se encuentra una capa de carburo de silicio pirolítico que actúa como una barrera adicional al movimiento hacia el exterior de los productos de fisión. Estas partículas compuestas y de forma esférica están dispersas en carbón moderador.

Las investigaciones emprendidas con el fin de desarrollar un nuevo material en el que se combinaran las buenas propiedades de los productos cerámicos y de los metales condujo al descubrimiento de los *cermets* bajo cuya denominación se comprenden aquellos materiales constituidos por una composición heterogénea de metales o aleaciones y una o más fases cerámicas.

El empleo de compuestos cerámicos refractarios, óxidos y carburos, sobre todo, permite obtener cermets de gran resistencia a las temperaturas elevadas. El metal o aleación forma entonces la fase continua. Para una unión sólida de ambas fases es condición necesaria que el metal moje bien la superficie cerámica, o sea, que en los cermets juegan un papel importante los fenómenos de tensión superficial.

En el caso de cermets a base de óxidos, si la afinidad entre metal y óxido es muy grande, se presentan reacciones en la superficie de contacto. Estos sistemas se caracterizan por una fijación o agarre entre las dos fases muy fuerte. Se pueden favorecer las citadas reacciones entre fases si la atmósfera de cocción del producto no es inerte sino ligeramente oxidante. Si el óxido así formado es afín con el producto cerámico se consigue una unión fuerte. Esto ocurre así especialmente en el caso de que sea posible la formación de cristales mixtos como ocurre en el sistema $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Una unión todavía más intensa se produce cuando la fase cerámica es algo soluble en el metal fundido. Este es el caso sobre todo en los carburos y así el sistema Co/WC se conoce ya desde hace tiempo como un material denso. En general, los carburos y otras materias duras son mejor cubiertas por los metales que los óxidos.

Después de estas consideraciones sobre la unión entre la fase cerámica y la metálica no es extraño que las muchas posibilidades existentes de obtención de cermets solamente se manifiestan interesantes algunos sistemas. Pero siempre existe la posibilidad en los otros sistemas de mejorar las propiedades mediante las oportunas adiciones. Así pues, es comprensible que en la práctica se fabriquen principalmente dos tipos de cermets a saber: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ y TiC/Ni ; en el cermet $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ se ha elegido como composición óptima 70 % en peso de Al_2O_3 y 30 % de cromo. La causa de la robustez de la unión en este sistema es la formación de cristales mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, anteriormente citada. La capa protectora de Cr_2O_3 que se forma sobre el cromo metal garantiza una gran estabilidad frente a la oxidación. En el caso de los cermets de TiC/Ni la robustez de la unión se basa en la solubilidad del TiC en el metal. Pequeñas adiciones de cromo-metal o carburo de cromo mejora su resistencia a la oxidación.

La obtención de cermets se hace mezclando los

TABLA I
DISTRIBUCION SECTORIAL DEL NUMERO DE EMPRESAS, PRODUCTORES Y VALOR DE LA PRODUCCION EN 1971

ACTIVIDADES	EMPRESAS		PRODUCTORES		VALOR PRODUCCION	
	N.º	%	N.º	%	10 ⁶ ptas.	%
Plásticos y varios	913	8,29	5.030	4,22	1.121,4	3,24
Refractarios y abrasivos naturales	421	3,83	2.220	1,86	1.028,8	2,97
Trituración y molienda	242	2,20	1.680	1,41	267,9	0,77
Suma industrias extractivas	1.576	14,32	8.930	7,49	2.418,1	6,98
Abrasivos	58	0,53	2.300	1,93	891,7	2,57
Tierras cocidas y alfarería	2.790	25,35	34.973	29,33	8.151,4	23,51
Loza y porcelana	211	1,92	12.900	10,82	2.885,6	8,33
Refractarios y gres	112	1,02	5.445	4,57	2.489,1	7,18
Azulejos	145	1,32	8.520	7,15	2.673,1	7,71
Fabricación de vidrio	102	0,92	20.217	16,96	8.863,9	25,57
Suma industrias fabriles	4.231	38,44	94.195	79,01	29.307,6	84,54
Comercio vidrio y cerámica	5.200	47,24	16.100	13,50	2.940,5	8,48
TOTAL SINDICATO	11.007	100,00	119.225	100,00	34.666,2	100,00

componentes iniciales en forma de polvo de tamaño de grano < 10 μm de diámetro; a continuación se prensa y se sinteriza en H₂ húmedo a 1.650°.

Además de la sinterización simple se emplea también en la fabricación de cermets el prensado en caliente.

No nos es posible detallar aquí las propiedades de los cermets que naturalmente dependen de su estructura. En general poseen buena resistencia a la oxidación, una gran dureza y una elevada resistencia al choque térmico que, por ejemplo, en el cermet Al₂O₃-Cr es superior a la de Al₂O₃; ello es debido a la incorporación de una fase metálica dúctil a un producto cerámico de por sí quebradizo.

Los cermets han encontrado aplicación en las turbinas de gases y en la actualidad cermets a base de UO₂ dispersados en una matriz metálica han adquirido importancia como elementos combustibles en los reactores nucleares.

4. DATOS ECONOMICOS DE LAS INDUSTRIAS CERAMICA Y DEL VIDRIO EN ESPAÑA

Para formarse una idea de la importancia que desde el punto de vista económico tienen las industrias cerámicas y del vidrio españolas se han reunido en la tabla I los datos más importantes sobre el número de empresas, productores y valor de la producción en los siguientes sectores: I. Industrias extractivas. II. Industrias fabriles. III. Comercio de cerámica y vidrio.

Los datos se refieren al año 1971.

En el censo provincial global correspondiente al conjunto de las actividades mencionadas destacan por el volumen del censo laboral las provincias de Barcelona con 16.463 productores, Madrid con 9.658, Va-

lencia con 7.484, Castellón con 6.732, Pontevedra con 5.342 y Oviedo con 5.290, los cuales suman el 43,9 % del total nacional.

Muy instructiva resulta también la contemplación del cuadro correspondiente al comercio exterior en el año 1971, tabla II.

La capacidad potencial del sector Tierras cocidas y alfarería se cifra en 24.000.000 Tm. de tierra cocida al año para las fábricas mecanizadas y 2.300.000 toneladas al año para las no mecanizadas. Esta capacidad no se utiliza en su totalidad; en 1970 la utilización era del 70 %, con una producción real de 20.500.000 Tm/año y un valor medio de unas 400 pesetas/Tm.

En cuanto a las materias primas, el mercado nacional ofrece las cantidades y calidades necesarias y por ello no hay importación de las mismas. El consumo total en el año 1970 superó los 18 millones de Tm por un valor total de 1.018.069.000 pesetas.

El precio relativamente bajo de estos productos cerámicos no permitía hasta hace algunos años distancias superiores a los 100 Km. entre los centros productores y consumidores. Pero hoy en día, con la facilidad de transporte y la competencia comercial, el citado límite de distancia se ha ampliado. Por otra parte, los desplazamientos largos del material son en parte debidos a la falta de capacidad productora de algunas provincias españolas.

Las previsiones para este sector del III Plan de Desarrollo coordinadas como es lógico con las de crecimiento de la industria de la construcción, prevé un incremento de la producción de un 7 % como mínimo atendiendo sobre todo a la producción de prefabricados cerámicos.

La previsión de inversión para el cuatrienio 1972-1975 se ha cifrado en 7.150 millones de pesetas para modernización y automatización de las industrias y

TABLA II
ESTIMACION COMERCIO EXTERIOR. AÑO 1971

PARTIDAS DE ADUANAS	IMPORTACIONES		EXPORTACIONES	
	10 ⁶ ptas.	% variación respecto a 1970	10 ⁶ ptas.	% variación respecto a 1970
III. Productos sin elaborar				
25.07. Arcilla	401	+ 0,9	148	+ 19,5
25.19. Carbonato natural de magnesio	273	+ 13,2	178	+ 3,6
70.01 a 05. Vidrio bruto	203	- 19,9	765	+ 657,2
SUMA	877	- 1,68	1.091	+ 174,6
IV. Productos intermedios				
69.01 a 08. Productos cerámicos	320	+ 12,63	888	+ 91,7
70.06. Vidrio colado y de ventanas	—	—	131	- 18,7
70.11. Ampollas de vidrio	372	- 9,34	—	—
70.20. Lana y fibra de vidrio	171	- 6,96	—	—
SUMA	863	- 1,74	1.019	+ 74,4
VI. Bienes de consumo				
69.09 a 14. Manufacturas cerámicas	267	+ 7,2	372	+ 23,3
70.10/13/14. Manufacturas de vidrio	553	+ 15,4	466	+ 62,5
SUMA	820	+ 12,6	838	+ 42,4
TOTAL DEL COMERCIO	2.560	+ 2,5	2.948	+ 88,1

unos 5.000 millones para nuevas instalaciones y ampliaciones.

El sector de loza y porcelana comprende a los fabricantes de loza ordinaria y mayólica (calcárea); loza fina (feldespática) y porcelana. Cuatro provincias españolas: Pontevedra, Madrid, Barcelona y Valencia poseen el 71,53 % del total de fábricas y el 72,65 % del total de productores. Pontevedra posee la mayor acumulación de fábricas consideradas como grandes con un promedio de 306 obreros por fábrica.

La capacidad de producción total de todos los productos del sector se puede cifrar en 130.000 toneladas. Esta capacidad no ha sido utilizada en su totalidad, estimándose que en 1970, el sector trabajaba al 80 % de sus posibilidades. La producción real por actividades queda reflejada en la figura 3, en donde puede observarse el predominio del conjunto formado por la porcelana sanitaria y de usos domésticos con una producción de 67.670 toneladas, lo que representa el 64,45 del total.

Un problema común a todos los productos del sector es el aumento en el coste de las materias primas, debido en cierta medida al incremento producido en la importación de arcillas y feldespatos, pues si bien el país es rico en ambos minerales, una explotación, con frecuencia poco racional, de los recursos mineros por un lado, y por otro la inseguridad de un suministro constante en calidad de dichos materiales por parte de los productores de materias primas, ha llevado a los fabricantes a recurrir a la importación

para estar garantizados de un suministro constante en calidad.

En el sector de refractarios y gres, España posee 112 empresas, de las cuales 57 son de refractarios y 56 de gres. Las fábricas de refractarios se encuentran en las cercanías de las industrias siderometalúrgicas. Así de las 13 empresas consideradas como grandes, la radican 5 en Oviedo, 2 en Pontevedra, 2 en Valencia y 1 en La Coruña, Barcelona, Madrid y Vizcaya. Estas 13 empresas producen casi el 60 % de la producción total nacional.

La capacidad de producción total del sector es de 500/550.000 toneladas de las cuales 450/500.000 son de refractario y 40/50.000 toneladas de gres. En la fi-

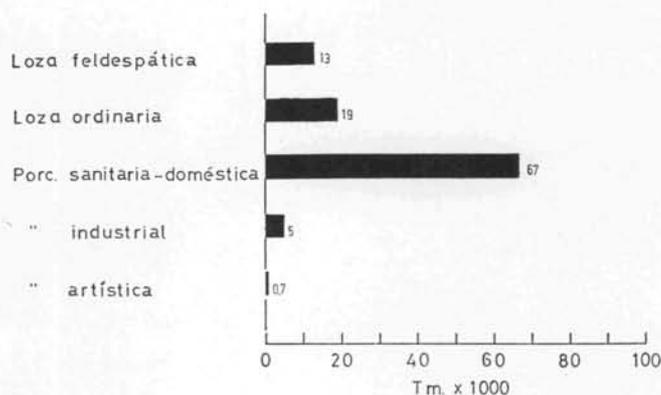


FIG. 3.

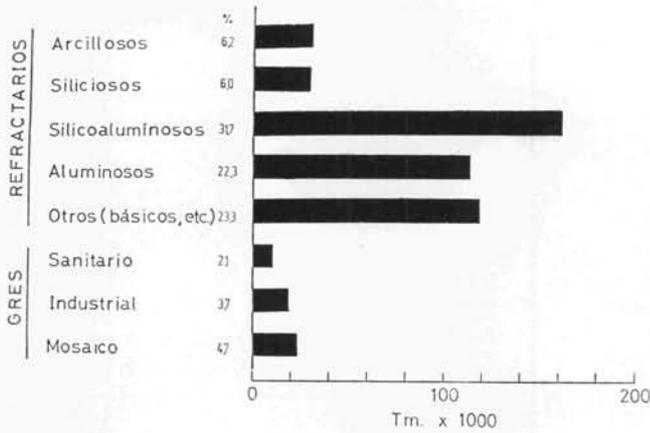


FIG. 4.

gura 4 se indican las producciones de las distintas clases de refractarios y gres.

En España disponemos de importantes yacimientos de las materias primas requeridas en la fabricación de estos productos cerámicos, pero por razones análogas a las citadas, al hablar de la loza y porcelana, se están importando arcillas aluminosas, magnésitas y bauxitas.

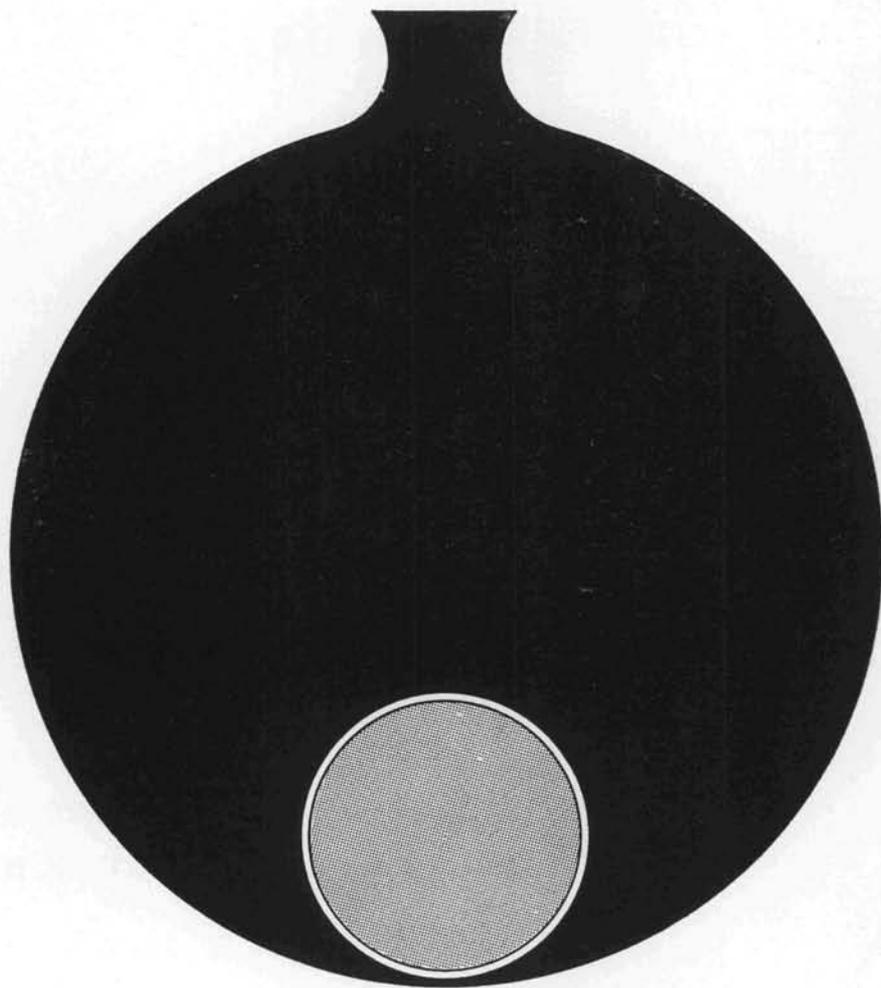
Uno de los sectores de más raigambre en nuestro país es el de azulejos, que se fabrican en 117 factorías. La capacidad máxima teórica de producción puede cifrarse en 112.000 m²/día. Durante 1970 se produjeron 36.210.000 m², lo que ha permitido una exportación de 37.761 toneladas.

Las materias primas necesarias para la fabricación del soporte del azulejo se encuentran en cantidad suficiente en yacimientos situados generalmente a pie de fábrica o a distancias que no resulten antieconómicas. Para la fabricación del esmalte se requieren algunos productos de importación tales como el bórax anhidro y el silicato y óxido de zirconio. Finalmente se deben citar los esmaltes y los colores preparados: hace apenas seis o siete años, las importaciones de estos productos eran insignificantes, pero su importancia crece de día en día debido a su utilización en nuevos productos cerámicos, por ejemplo, pavimentos o revestimientos que deben responder a exigencias muy concretas, ya sea por su dureza o por su decoración y cuyo uso es cada día mayor.

También los productos cerámicos especiales van adquiriendo en España importancia; así, por ejemplo, se fabrican ya en nuestro país ferritas destinadas principalmente a la telecomunicación, así como porcelana de esteatita y circón, titanatos y zirconatos cuyo destino principal es la industria electrónica.

10^A

**FERIA MONOGRAFICA
DE CERAMICA · VIDRIO
Y ELEMENTOS DECORATIVOS**



30 MARZO-7 ABRIL 1974



VALENCIA



FERIA MUESTRARIO INTERNACIONAL

refractarios aislantes

Fibra Cerámica

KERLANE

para temperaturas
hasta 1.300 °C



Productos Antiácidos y Cerámicos

En colaboración con S. E. P. R.

le ofrece,

su fabricación de refractarios y aislantes
y con su equipo de montaje, un servicio completo.



Central: MADRID-8 ● San Bernardo, 122 ● Teléfono 448 62 54 ● Telex 22142
Fábrica: Lugo de Llanera (Oviedo) ● Teléfono 21 88 03 ● Telex 37327
Delegación Catalana: C/. Marina, 71 ● PRAT DE LLOBREGAT (Barcelona) ● Teléfono 379 39 24
Delegación Vasco-Navarra: Díaz Tejeiro, Dr. Areilza, 70 ● BILBAO ● Tels. 31 89 26 - 43 08 16