

Para conmemorar el sexagésimo aniversario de Técnica Industrial, durante 2012 reproduciremos cuatro artículos de 1952. Este tercer artículo que publicamos en facsímil, *Esmalte de porcelanas con titanio español*, es de José María Cabestany Sanz, director de Cromogenia. El correspondiente comentario técnico, a cargo de David Aradilla Zapata, pone en perspectiva los procesos de elaboración de esmaltes de porcelana y comenta los avances registrados en la producción de nuevos materiales capaces de mejorar las propiedades del titanio.

## Esmaltes de porcelana 60 años después

Los esmaltes de porcelana fueron originariamente utilizados en el antiguo Egipto para realizar joyas y cerámicas. Desde entonces civilizaciones posteriores lo han seguido utilizando en ámbitos tan diversos como capas protectoras en superficies metálicas. Tras su eclosión hace ya miles de años, la cultura de los esmaltes de porcelana ha evolucionado considerablemente debido a la incorporación de nuevos materiales, y uno de los que ha tenido un papel más importante en el progreso y desarrollo de los esmaltes es el titanio (Ti).

Desde la publicación del artículo *Esmalte de porcelanas con titanio español* hace ya 60 años, la progresión de los esmaltes de porcelana (también conocidos como esmaltes vitreos) basados en titanio han despertado un gran interés en la industria y sociedad dadas las interesantes propiedades que presentan. En este contexto, el dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) ha ayudado a mejorar los esmaltes de porcelana gracias a su resistencia a determinadas sustancias químicas, especialmente ácidos, además de mejorar la opacidad y tonalidad que proporciona al esmalte. El  $TiO_2$  es un pigmento muy utilizado en el proceso de esmalte dada la blancura y brillantez que proporciona. En la actualidad, sin embargo, se utilizan otros óxidos metálicos como pigmentos en el proceso de elaboración de esmaltes de porcelana (denominado técnicamente también *fritas*), como el óxido de cobre (verde), el óxido de cromo (verde), el óxido de hierro (marrón) y el óxido de níquel (marrón). Recientemente, algunos estudios se han realizado empleando óxidos de uranio (amarillo-anaranjado), aunque debido a los problemas de radiación se han desestimado y sustituido por elementos de tierras lantánidas para conseguir la misma tonalidad.

### EN LA ACTUALIDAD SE UTILIZAN OTROS ÓXIDOS METÁLICOS COMO PIGMENTOS EN EL PROCESO DE ELABORACIÓN DE ESMALTES DE PORCELANA

El dióxido de titanio ( $TiO_2$ ), cuya estructura química presenta dos fases cristalinas (anatasa y rutilo) es un pigmento muy utilizado en el recubrimiento de superficies, pinturas y plásticos debido a su alto índice de refracción, brillantez, opacidad y blancura. Una de las principales características del  $TiO_2$  es que ambas formas cristalinas presentan altos índices de refracción, lo que les proporciona un elevado poder opacificante. De este modo, el óxido de titanio es un candidato ideal para ser empleado en esmaltes de porcelana. No obstante, actualmente, otras variantes se han empezado a utilizar como es el caso del óxido del estaño para la obtención de esmaltes blancos con elevado grado opacificante. Entre los opacificantes más empleados hoy en día se encuentran los silicatos de zirconio, debido a su bajo costo y mejor blancura, además de sus excelentes pro-

piedades mecánicas en términos de dureza, resistencia al desgaste y resistencia química. El otro gran óxido empleado por su alta opacidad es el óxido de cerio, mayoritariamente utilizado en esmaltes con bajo punto de fusión, y que se suele emplear en presencia de titanio para obtener tonalidades amarillentas. Sin embargo, dado su elevado precio, su uso se encuentra más restringido. En la actualidad, también se encuentra combinado con óxidos de tierras raras que le proporcionan una tonalidad de amarillo-rojo oscuro.

Tal como se comentó anteriormente en el proceso de esmalte, la opacidad y tonalidad del color del esmalte son dos características de vital importancia. El  $TiO_2$  ha mostrado desde sus orígenes ser un excelente candidato, aunque como se describió en el artículo publicado hace 60 años en esta revista, uno de los principales inconvenientes que presenta se halla en su capacidad para controlar la tonalidad y estabilidad del color durante los sucesivos tratamientos térmicos que se llevan a cabo en el proceso de esmalte. La complejidad de este proceso se debe a la estructura polimórfica del  $TiO_2$ , en la que a temperaturas situadas entre 800-900 °C (temperaturas alcanzadas durante el proceso de esmalte) la fase de anatasa se transforma en rutilo cambiando la tonalidad a amarillenta. De este modo, en estos años se ha estado trabajando en la evolución de esmaltes basados en titanio como materia prima, cuyo objetivo es mantener la fase anatasa para la obtención de un esmalte blanco puro. En esta línea, avances importantes se han desarrollado con la combinación del  $TiO_2$  en presencia de óxidos de calcio o silicatos de zirconio que inhiben la formación de la fase rutilo durante los procesos de cocción y enfriamiento del vidriado. La presencia de calcio favorece la formación de cristales de esfena ( $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ ) en detrimento de los de rutilo, lo que produce una disminución de la tonalidad amarillenta dado el carácter blanquecino de los cristales de esfena. Consiguientemente, se obtienen esmaltes opacos blancos de gran calidad.

En la obtención de esmaltes de porcelana la elección de la naturaleza de las materias primas ejerce una gran influencia en el acabado final del esmalte. La tonalidad, opacidad, brillantez y buenas propiedades mecánicas son las características principales del esmalte. El desarrollo y la innovación en la ingeniería de los materiales han permitido obtener nuevos materiales capaces de mejorar las propiedades del titanio en los esmaltes de porcelana desde un punto de vista de las propiedades mecánicas y físicas. El avance y la progresión de nuevos óxidos metálicos abren una nueva dimensión en el mercado de los esmaltes de porcelana en un futuro inminente.

**David Aradilla Zapata** Ingeniero técnico industrial con especialidad en química e ingeniero de materiales



# Esmalte de porcelanas con titanio español

Por José M. CABESTANY SANZ

Director de «CROMOGENIA Y C. C., S. A.»

T. I.

Es un éxito indiscutible de la reciente fabricación española de BIÓXIDO DE TITANIO el contribuir con su servicio y calidad a su rápida adaptación en la preparación de esmaltes al fuego para hierro porcelanado. Aunque técnicamente se conocían hace ya tiempo por las superiores propiedades que se podían obtener usando estos compuestos, hasta hace relativamente poco tiempo no han podido ser ensayados en España y llegado a tener la importancia comercial que los sitúa a la cabeza de todos los opacificantes conocidos.

La industria alemana fabricaba, ya antes de la guerra, absorbiendo un 8 % de su producción de  $TiO_2$ , con el nombre de «FLUSSMITTEL», en cantidades de 100 t. mensuales, una frita de titanio de la siguiente composición :

$TiO_2$ ...	39	%
$Na_2O_2$ ...	28-30	%
$SiO_2$ ...	28-30	%
$F_2Ca$ ...	balance	

Para ello, mezclaban en molinos, y tostaban a 1100° C., la siguiente mezcla :

Sílice pura en polvo (cuarzo) ...	27'5	kgs.
Bióxido de titanio ...	39'8	"
Carbonato sódico ...	49'6	"
Nitrato sódico ...	2'9	"
Fluosalicato sódico ...	2'5	"
Espato fluor ...	3'7	"

La frita era lixiviada, molida, secada y envasada para su uso directo en las esmalterías.

Otro procedimiento, ya patentado en 1907, recomienda la adición de los compuestos de titanio a la frita lavada, incorporándolo en los molinos del esmalte preparado, observándose ya entonces que mejoraba extraordinariamente la resistencia a los ácidos, la opacidad, elasticidad, dureza, brillo y resistencia, pero no llegándose hasta hace cuatro o cinco años a resultados prácticos.

El uso clásico de esmaltes de titanio a base de bióxido, como mejor opacificante en los esmaltes para porcelana es, pues, comparativamente, un descubrimiento reciente y constituye uno de los mejores avances en la técnica de los esmaltes. Permite la producción de un revestimiento y un acabado para los barnices de porcelana con el más elevado poder cubriente. Al mismo tiempo es lo más importante haber reducido el peso de sustancia a usar en más de un 50 %. Los esmaltes de titanio combinan las más apreciadas propiedades de otros varios tipos de esmalte. Anteriormente, las mismas propiedades conjuntas no se las podía encontrar en un solo material. Han eliminado la necesidad de esmaltes especiales y combinaciones con otras sustancias para usos específicos. Estos factores han desembocado en una rápida aceptación por parte de la industria y han precisado un acelerado programa de investigación, cuyos resultados se han conocido y adaptado en un tiempo «record» en todo el mundo.

Los nuevos esmaltes de titanio sufren continuas mejoras y quedan anticuados por su rápido progreso en el conocimiento de sus distintas propiedades, tratamientos y formulación, que exigen una atención continuada, dando cada día mejores características a medida que se determinan las condiciones óptimas para su trabajo.

A pesar de que los primitivos investigadores obtuvieron, al iniciar sus trabajos, esmaltes con mayor reflexión y resistencia a los ácidos, pronto se dieron cuenta de la dificultad de la adaptación industrial de estos esmaltes, ya que todos tenían color amarillento o parduzco, lo cual les hacía inaceptables como revestimientos blancos. También retardaron su expansión el alto precio de coste del Ti y su contenido en impurezas.

En 1920, Lamdrum y Forst llegaron a la conclusión de que la decoloración no es directamente proporcional a la cantidad de Ti presente; parecía ser debido a otras razones, de momento desconocidas, variables según el tratamiento. Otros trabajos poco aportaron, puesto que llegaron a la conclusión de que, si bien se podían obtener esmaltes resistentes a los ácidos y los más opacos sólo con Ti, persistía aún el fallo del color, que no presentaban los esmaltes a base de estaño, antimonio, etc.

A causa de sus condiciones favorables, se llevó a cabo una enorme investigación en los laboratorios de productores de esmaltes, centrándose su interés otra vez en la adición en la molienda más que en la fusión, pero también sin resultados, hasta que Tinsley, en 1942, pudo presentar las nuevas formas y estimuló el interés en la posibilidad de fundir el titanio dentro de la frita. Poco después de la guerra, algunos fabricantes emprendieron definitivamente la producción de esmaltes blancos de titanio a base de bióxido puro tipo anatasa.

Estos esmaltes continúan siendo objeto de intensa investigación con vistas a mejorar sus propiedades, que, indudablemente, extenderán aún en lo sucesivo las presentes aplicaciones en

los acabados de esmaltes para porcelanas, avance que en los otros usos del titanio ya ha conquistado.

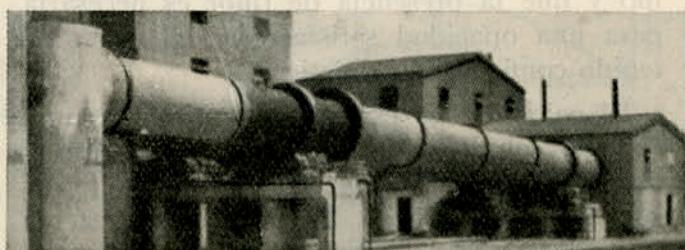
Se usaron pequeñas cantidades de compuestos de Ti para aumentar la resistencia a los ácidos ya antes de usarlo como opacificante. La alta resistencia se debe a la gran relación de sílice y Ti respecto a los otros constituyentes y a la inercia de estos productos. De todas formas, la principal ventaja de estos esmaltes es la opacidad o poder cubriente. La opacidad es debida a la reflexión, refracción y difracción de la luz en los cristales dispersados por toda la masa vítrea. A una mayor diferencia entre los índices de refracción de las fases cristalina y vítrea corresponde una mayor opacidad. El alto índice de refracción (2,55) del  $TiO_2$  es de los mayores conocidos:

PIGMENTOS	Indice de refracción
Bióxido de titanio.....	2'55
Oxido de circonio .....	2'4
Oxido de antimonio .....	2'2
Oxido de cinc .....	1'99

El tamaño, número, forma y distribución de los cristales son también factores determinantes de la opacidad.

Se obtiene mayor opacidad con menos peso. Anteriormente, se precisaba una aplicación de opacificantes tres veces del peso actual para el mismo efecto cubriente, así que el uso de este menor peso (revestimientos más delgados) no solamente proporciona un gasto inferior, sino también un aumento de su resistencia a romperse durante el uso.

Además de aumentar la reflexión, es interesante el desarrollo de la opacidad en estos esmaltes durante su aplicación. Prácticamente, los materiales escogidos y el titanio son fundidos primero conjuntamente. La masa vítrea resultante se muele entonces con agentes flotantes y electrolitos adecuados para extender-



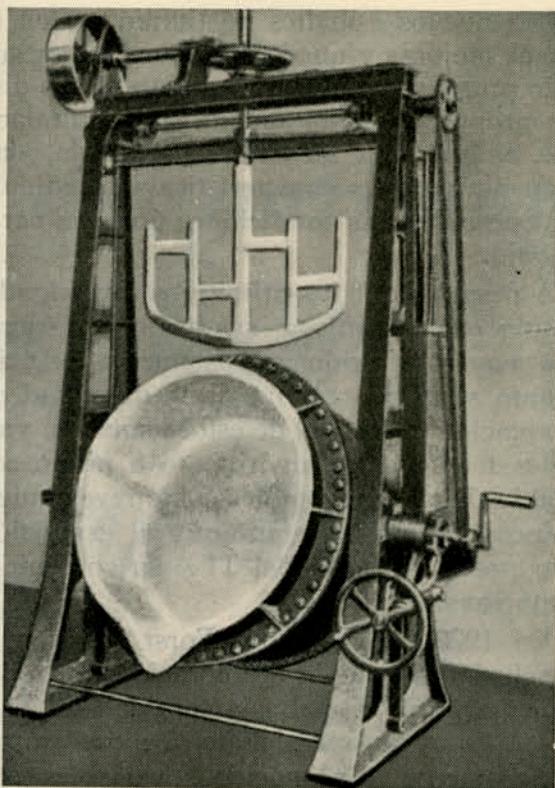
**Horno mecánico para transformar el ácido metatitanílico en bióxido de titanio para esmaltería**

la sobre el metal. Después de seco, se pone al fuego a temperatura bastante más baja del punto de fusión, formando luego esmalte para porcelana, vítreo, duro y resistente a los agentes químicos.

Es interesante conocer que, en el caso de esmaltes de titanio, la frita, al salir de la fusión, es clara, no opaca, quedando los compuestos de titanio completamente disueltos en la masa vítreo. La masa vítreo fundida o frita se enfriá tan rápidamente que el titanio no precipita. En otras palabras, la frita está sobre-saturada de titanio. Sin embargo, cuando la frita se esparce y se calienta, el titanio precipita durante la calefacción. Son estos pequeños cristales de óxido de titanio precipitado que dan a estos esmaltes su gran poder cubriente. Esta precipitación es muy delicada y en el ajustado proceso una gran parte del éxito o fracaso de todo el sistema depende de la precipitación, porcentaje sobre el vidriado, temperatura y tiempo.

La determinación aproximada de la cantidad de titanio remanente en la solución después de esta operación no era práctico verificarla en la fase vítreo a base de determinar el índice de refracción a causa del crecimiento circunstancial interno de los cristales. Por eso se prepararon una serie de fritas de esmalte contenido 4, 6, 8, 10, 12 ... % de titanio disuelto. Las composiciones fueron las mismas, excepto en lo que se refiere al contenido en titanio. Se formaron delgadas capas en estas fritas y se pusieron al fuego durante tres minutos a 844° C. Se observó que estas fritas conteniendo 8 % o menos disolvieron titanio sin mostrar evidencia alguna de cristalización. Los preparados con 10 % o más de titanio mostraron su cristalización aumentando la opacidad con la cantidad original de titanio disuelto en la frita. Por eso, aproximadamente un 9 % de titanio permanece en solución después de haber puesto al fuego el esmalte anterior bajo estas condiciones. La cantidad de titanio que cristaliza depende en primer lugar de la composición y del tratamiento térmico. Se ha sugerido que el fluor actúa como «centro nucleante» para la precipitación del titanio y que la presencia de fluor es necesaria para una opacidad satisfactoria, pero no ha tenido confirmación práctica.

El color de los esmaltes de titanio es una función compleja del tamaño, forma, tipo y distribución de los cristales de titanio dispersos en la masa vítreo. Depende, a su vez, de la composición del esmalte, de la fusión, molienda y tratamiento térmico, y de la pureza del titanio. La tendencia a la absorción en la



**El uso del titanio permite obtener el mejor esmalte vítreo anticorrosivo aplicable a pequeños y grandes elementos necesarios a la industria química**

región azul del espectro visible es algo superada por la tendencia de los pequeños cristales de titanio a ampliar la banda de las longitudes de onda azules.

La reflexión, color, lustre y resistencia a los ácidos son afectados también materialmente por el tipo de arcilla y de electrolito usado en las adiciones durante la molienda.

La preparación de esmaltes de titanio coloreados es más difícil y ello se debe generalmente tanto al alto poder decolorante de los cristales de titanio como a una posible reacción entre el titanio y los óxidos colorantes.

Igualmente, tan importante como el color de los esmaltes es la estabilidad. Es esencial que el color de un esmalte permanezca estable en un ancho intervalo de temperaturas y tiempos, incluso variando los pesos aplicados.

Esto es necesario a fin de que las diferencias de temperatura de los hornos industriales no causen diferencias de color apreciables en los productos acabados. Los esmaltes de titanio son, naturalmente, por su gran inercia, muy estables con respecto al color. Sin embargo, el problema de mantener la estabilidad del color en diferentes tratamientos térmicos es más complejo.

Friedberg, Fischer y Peterson encontraron que aumentaba el tamaño de los cristales opacificantes al aumentar la temperatura del tratamiento. Al aumentar el tamaño de los cristales, disminuyendo la tendencia a ampliar la zona de las longitudes de onda azules, y el color tiende a pasar de un blanco azulado a un blanco-crema. También encontraron que, aumentando la temperatura del tratamiento, los cristales de rutilo evidenciaban un crecimiento mayor que los de anatasa. El cambio de color en estos esmaltes, conteniendo rutilo y anatasa, se atribuye al hecho de que a más bajas temperaturas predominan los pequeños cristales de anatasa, mientras a temperaturas más altas la fase mayor está constituida por cristales mayores de rutilo. Llegaron, pues, a la conclusión de que a fin de obtener estabilidad en el color se debe controlar rígidamente el tamaño de partícula de la fase cristalina que se produce en el horno de esmaltado y en la que tiene poca influencia la cristalización rutilo o anatasa del bióxido de titanio usado, ya que estas formas de cristal se modifican luego por la temperatura de 915° C. que usualmente se sobrepasa.

Tanto los cristales de anatasa como los de rutilo, generalmente aumentan de tamaño al aumentar la temperatura o el tiempo del tratamiento al fuego. Cuando existe una variación de color, cambia de un blanco azulado a un color crema al aumentar las temperaturas. Puesto que el tamaño de los cristales va aumentando, parece que el tamaño de los cristales deba jugar un importante papel en la fijación del color, siendo siempre preferidos los tonos más azulados que puedan lograrse que los ambarinos propios del titanio puro altamente cocido.

Otra propiedad de importancia práctica es la resistencia al rayado. Depende de unos factores tales como la dureza, estructura y homogeneidad. La estructura esponjosa es un importante factor para la determinación de la re-

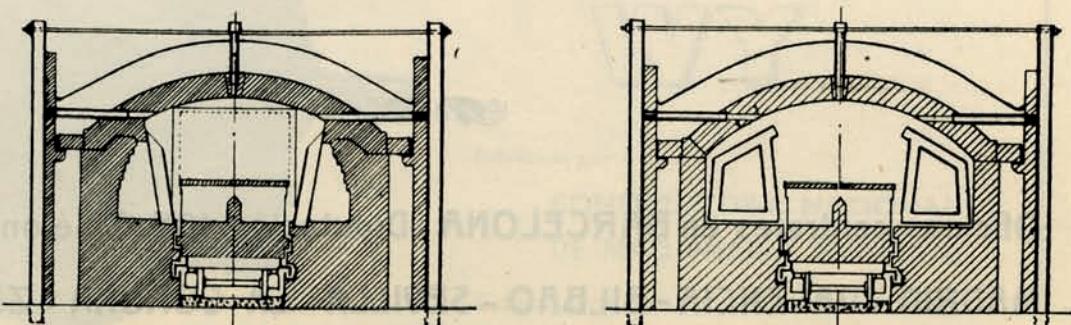
sistencia al rayado. El hecho de que generalmente los esmaltes de titanio tengan menos esponjosidad es debido, en parte, a las bajas proporciones de álcalis y fluor usados en su preparación. Los esmaltes de titanio tienen, por ello, una estructura esponjosa relativamente pequeña, mostrando resistencia buena al raspado. Su resistencia es también superior a la mayor parte de los otros esmaltes, siempre debido a que las partes de su composición que le dan dureza y elasticidad pueden ser mayores que en los que se empleaban otros opacificantes.

Es también de importancia fundamental para los fabricantes de instrumentos de cocina la resistencia al aumento brusco de temperaturas, pudiendo usarse cualquiera de estos esmaltes con resultados satisfactorios.

Este aumento en la resistencia es debido principalmente a la disminución del espesor de la capa con su consiguiente mayor flexibilidad (ya que cubre con menos masa y aun ésta es más concentrada en elementos vidriados elásticos al prescindir de opacificantes que obran como carga). El hecho de que estos esmaltes tengan, a menudo un relativamente bajo coeficiente de expansión, colocando así el acabado del esmalte en un estado de compresión, también contribuye al aumento de su resistencia.

Las ventajas de los esmaltes de titanio hicieron que fuesen usados primeramente estos esmaltes en donde, merced a su gran opacidad, pudiera el fabricante ahorrarse una segunda capa, y en donde su durabilidad química hiciera innecesario un revestimiento especial antiácido.

Se usan abundantemente en la industria con aplicaciones tan dispares como a estufas, refrigerantes, señales, reflectores, productos para arquitectura, recipientes sanitarios y para cocina (cacerolas, calderillos, cacillos, cazos, coladores, espumaderas, embudos, escupideras, especieras, espumaderas, fuentes, hervidores



Corte esquemático de hornos túnel usados en la cocción continua de esmaltes

de leche, irrigadores, jarros, ollas, orinales, palanganas, platos, porta-almuerzos, palmatorias, pucheros, saleros, sartenes, tapas, tazas, vasos, pantallas, reflectores, etc., neveras, escalas para termómetros, esferas de relojes, pantallas, cocinas esmaltadas, máquinas de lavar, etcétera, cubetas para fotografía, utensilios para laboratorio químico, accesorios industriales y para la construcción.

Probablemente el desarrollo más interesante de estos esmaltes es su aplicación directa al metal sin revestimiento intermedio. Las ventajas de usar un solo revestimiento son obvias desde el punto de vista económico: menos material, mano de obra y tiempo (gastos generales).

La principal dificultad para la preparación de un esmalte blanco de una sola capa era el obtener un acabado libre de defectos superficiales y que tuviera un contacto satisfactorio con la base del metal. Esto ha sido superado en los esmaltes de titanio usando aceros especiales y una capa de níquel, en vez de cobalto, que tanto escasea últimamente. En la preparación de esmaltes de una sola capa aun debe cuidarse más la superficie del metal, precisan-

do un rígido control durante todo el proceso. La capa más delgada naturalmente descubriría muchos defectos en el metal que hubieran pasado desapercibidos con la aplicación de una nueva capa. Lannon indica mejores resultados en general para estos esmaltes de una sola capa con acero que para los de dos capas, ya que donde existe un buen contacto entre el metal y el esmalte es más resistente a la fractura una capa más delgada, puesto que es más elástica que una capa más gruesa. Las capas de esmalte son de unos 0,1 milímetros.

Se puede observar que otros esmaltes pueden aplicarse también directamente sobre acero especial. Sin embargo, se precisa una capa relativamente más gruesa que en el titanio para obtener la opacidad requerida, por lo que son más propensos a la fractura.

De todo ello se deduce que el bióxido de titanio también en la industria española de esmaltería puede conquistar el destacado lugar que ocupa en el resto del mundo, ya que el precio, una de las dificultades de la producción nacional que impedía su franca y general adaptación, también ha sido definitivamente resuelto dentro de la alta pureza requerida para esta aplicación.

## CONDUCTORES ELECTRICOS ROQUE, S. A.

MANUFACTURA GENERAL DE CABLES Y DEMAS CONDUCTORES

ELECTRICOS AISLADOS PARA TODAS LAS APLICACIONES



FABRICA EN MANLLEU



Oficinas centrales en BARCELONA - Diputación, 185.-Teléfono 23 41 36

MADRID - VALENCIA - BILBAO - SEVILLA - LA CORUÑA - ZARAGOZA