

## Materias primas

Vamos a tratar las materias primas basándonos en la fórmula Seger, es decir, ordenándolas según aparecen los óxidos en la fórmula. Solo hay que recordar un par de cosas: la fórmula Seger representa el vidriado cocido mientras que las materias primas son crudas, es decir, no han pasado por el horno. En la fórmula Seger, por tanto, no aparecen materias primas sino óxidos, que es en lo que se transforman las materias primas durante la cocción. Así que agruparemos las materias primas según los óxidos que proveen al vidriado cocido. Por otra parte, siempre hay que tener presente que un vidriado cerámico es sílice+alúmina+fundentes+modificadores, la sílice es el vidriado en sí, es decir, solo con sílice podemos fabricar vidrio, lo demás es accesorio. La alúmina regula la viscosidad del vidriado, ya que es común aplicar los vidriados cerámicos sobre superficies bastante inclinadas es importante que el vidriado, al fundirse, no escurra hacia abajo y se quede pegado al soporte. Para evitar esto la alúmina es fundamental, ya que hace que el vidriado fundido sea lo suficientemente viscoso para no deslizarse ccharro abajo. Los fundentes sirven para disminuir la temperatura de fusión del vidriado, ya que la sílice por sí sola o las mezclas de sílice y alúmina funden a temperaturas bastante superiores a las que se logran en los hornos cerámicos. Finalmente, los modificadores son aquellos óxidos que modifican el aspecto del vidriado y, normalmente, no forman parte de la fórmula Seger. Suelen dividirse los modificadores en opacificantes y colorantes.

En el párrafo anterior se ha descrito el criterio que vamos a seguir para ordenar las llamadas *materias primas crudas* pero, además de estas hay otra serie de materias primas que describiremos aparte como, por ejemplo, las fritas, los aglomerantes, floculantes y defloculantes, etc..., algunas de las cuales también se utilizan para preparar los vidriados, pero otras tienen diferentes usos cerámicos.

Así pues, en primer lugar hablaremos sobre las materias primas que aportan sílice al vidriado, a continuación las que aportan alúmina y, después, los fundentes. Estos los vamos a dividir en fundentes de baja ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) y fundentes de alta temperatura ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  y  $\text{ZnO}$ ). Finalmente, veremos los opacificantes y los colorantes.

### $\text{SiO}_2$

Sílice, dióxido de silicio. La materia prima más importante en la constitución de los vidriados, que es también parte de las arcillas y de muchas materias primas de interés cerámico. En la naturaleza, los minerales más comunes de sílice casi pura son el cuarzo, el sílex o pedernal y la arena. También es muy común en combinación con otros óxidos formando los silicatos, de hecho, un análisis promedio de la corteza terrestre muestra que el 60% es sílice.

La sílice pura funde a  $1710^\circ\text{C}$  para dar un vidrio transparente, sin embargo, es una temperatura demasiado alta para los hornos cerámicos por lo que los fundentes deben acompañar necesariamente a la sílice. La única sustancia comparable a la sílice en cuanto a su capacidad para formar vidrio es el boro, pero el vidrio de boro es poco resistente, por lo cual sin la sílice no se puede obtener un vidriado de calidad.

Las arcillas tienen sílice como parte de su estructura química pero, además, todas ellas contienen cantidades adicionales variables en forma de sílice libre o integrada en otros silicatos mezclados en la pasta cerámica.

La sílice puede encontrarse en tres fases cristalinas distintas en los rangos de temperatura que se dan en cerámica: cuarzo, tridimita y cristobalita. Las tres tienen idéntica composición química pero se diferencian en su estructura cristalina. Además, cada fase tiene dos formas que ocurren reversiblemente al cambiar la temperatura, denominadas  $\alpha$  y  $\beta$ . Estos cambios de fase, que consisten en una reordenación de la red cristalina, implican cambios de temperatura más o menos acusados. Por ejemplo, la transición entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$  de la cristobalita, que ocurre a  $226^\circ$  implica una brusca contracción que se aprovecha para evitar el craquelado en los vidriados si se añade cristobalita en la composición del cuerpo cerámico.

Cuarzo: sílice,  $\text{SiO}_2$ , PM: 60,1. Es la denominación de la variedad cristalina de la sílice y también de cierta roca de color lechoso con la misma composición química. Ambas se utilizan como fuente del cuarzo que se usa pulverizado en la composición de pastas y vidriados. También es el nombre de la fase principal de la sílice (las otras dos con importancia en cerámica son la cristobalita y la tridimita).

La sílice es parte importante en la composición de pastas y vidriados siendo, en el caso de estos últimos, la parte principal. En las pastas, a veces se introduce el cuarzo como arena de grano más grueso que el polvo que se utiliza para componer los vidriados, en ese caso, sirve como chamota.

Pedernal o sílex: Es una variedad de la sílice,  $\text{SiO}_2$ . De estructura criptocristalina, es decir, formada por diminutos cristales, su composición incluye ciertas impurezas de carbonato cálcico que pueden llegar hasta el 5%. Como materia prima para vidriados funde un poco antes que el cuarzo debido a la cantidad de  $\text{CO}_3\text{Ca}$  que contiene.

Cristobalita: Químicamente es sílice,  $\text{SiO}_2$ , pero es una variedad con distinta estructura cristalina que el cuarzo común. Tiene interés en cerámica porque tal diferencia en la estructura hace que tenga un coeficiente de dilatación diferente, con la consecuencia que se utiliza mucho como aditivo en las pastas para evitar el craquelado de los vidriados. Físicamente, ocurre una transformación de cristobalita  $\alpha$  a cristobalita  $\beta$  a  $226^\circ\text{C}$  con una expansión del 3% (si la temperatura está aumentando), lo cual puede contrarrestar la diferencia que hubiera con el coeficiente de dilatación del vidriado para así evitar el craquelado.

Arena: Cuarzo molido de forma natural. La composición de la arena varía desde la sílice pura a una mezcla de sílice con compuestos de calcio (conchas marinas), arcilla y sales solubles. También, con frecuencia, incluye trazas colorantes de hierro y manganeso o de otros minerales como el óxido de titanio o el silicato de circonio. Las especies más puras se usan como chamota en la composición de pastas, y las más impuras pueden producir texturas interesantes.

Tridimita:  $\text{SiO}_2$ , sílice. Una de las tres fases primarias de la sílice, junto al cuarzo y la cristobalita, que se dan en cerámica.

### **$\text{Al}_2\text{O}_3$**

Alúmina, corindón, PM: 102,0. Tras la sílice, es el óxido más importante de la cerámica, solo debemos recordar que las arcillas son silicatos de aluminio hidratados más impurezas. En los vidriados tiene un comportamiento neutro que estabiliza la combinación entre los fundentes y formadores de red (sílice), lo que se traduce en la fluidez del vidriado fundido. Con poca alúmina resbala por las paredes y se pega sobre el soporte y con mucha resulta demasiado viscoso y rígido, lo cual provoca superficies con defectos. Rara vez se introduce la alúmina pura en los vidriados, siendo lo habitual utilizar alguna arcilla, principalmente caolín debido a su mayor pureza.

La forma natural de la alúmina es el corindón que, con trazas de Cr, Co, Cu y Fe forma algunas piedras preciosas como el rubí o el zafiro. Es el segundo mineral más duro, tras el diamante, según la escala de Moh. El esmeril, que se utiliza como abrasivo, es un tipo de corindón con impurezas de hierro. Las formas hidratadas del óxido son la bauxita, gibsitita y diásporo.

Como óxido neutro o anfótero, la alúmina puede mostrar carácter alcalino (básico) o ácido. A alta temperatura, el carácter alcalino hace que se comporte como fundente. Así, el punto de fusión de la sílice baja de  $1710^\circ\text{C}$  a  $1545^\circ\text{C}$  por adición del 10% de alúmina.

Caolín:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , PM: 258,2. La fórmula representa la caolinita, que es el mineral de caolín ideal sin impurezas. Arcilla. *China clay* en inglés. Al ser la arcilla más pura, es muy utilizada para introducir la alúmina en los vidriados. También se utiliza mucho como componente en las pastas cerámicas. En esta función aporta a las pastas blancura y refractariedad pero también baja plasticidad.

Moloquita: metacaolín,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , PM: 222,2. Chamota. Es caolín calcinado a  $1500^\circ\text{C}$  que se utiliza como chamota refractaria. A veces se utiliza para disminuir la contracción, tanto durante el secado como la debida al coeficiente de dilatación.

Mullita:  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , PM: 426,2. Silicato de aluminio que se crea durante la cocción cerámica. Los cristales de mullita son aciculares y entrelazan entre sí las distintas especies componentes del cuerpo cerámico incrementando

su resistencia. En su formación hay varias etapas intermedias pero a partir de 1000°C comienza a aparecer como producto final, si bien hasta 1150°C no puede asegurarse su presencia. Puede introducirse en el cuerpo cerámico mediante la moloquita.

Gibbsite: Hidrato de aluminio,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , PM: 156,0. Es una de las fuentes del óxido de aluminio. También se conoce como gibbsite una de las dos capas que forman el cristal de caolinita.

Sillimanita:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , andalucita, PM: 162,1. Mineral duro y refractario que aparece en rocas metamórficas.

### *Fundentes alcalinos*

#### **$\text{Li}_2\text{O}$**

Óxido de litio, PM: 29,8. Se utiliza como fundente en los vidriados con un resultado similar al del óxido de sodio. Las materias primas que aportan el óxido de litio son el carbonato de litio y los feldespatoides de litio lepidolita, petalita y espodúmeno. Los compuestos de litio son venenosos. Suele introducirse en los vidriados sustituyendo parte de los elementos alcalinos. Con cobre produce azules y con cobalto puede dar rosas. Es un útil fundente auxiliar en los mates de bario. El litio es el metal más ligero de la tabla periódica, por lo cual, cuando sustituye el sodio o al potasio, los pesos necesarios son bastante menores (el peso molecular del óxido de litio es 29.97, el del óxido de sodio 61.97 y el del óxido de potasio 94.19). Además, como el coeficiente de dilatación del vidriado depende de los pesos de los diferentes óxidos que componen el vidriado, unido al hecho de que el coeficiente de dilatación del óxido de litio es mucho menor que los de los óxidos de sodio y potasio, al incluir el litio en un vidriado en lugar de otros óxidos alcalinos se reduce drásticamente la posibilidad de que craquele el vidriado. Otra característica curiosa es que los vidriados de litio suelen producir un halo alrededor, sobre el soporte, y quedan *como enmarcados*.

Para introducir el óxido de litio pueden utilizarse las siguientes materias primas:

Carbonato de litio:  $\text{CO}_3\text{Li}_2$ , PM: 73,8. No es una materia prima natural sino que se obtiene de los feldespatoides de litio. Es el único carbonato alcalino que se utiliza para preparar los vidriados, ya que es prácticamente insoluble en agua. En peso, solo el 40% corresponde al óxido de litio y el 60% restante es dióxido de carbono. Se descompone alrededor de 650°C

Petalita:  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ , PM: 612,6. Feldespatoide de litio de fórmula incierta y punto de fusión en el rango entre 1200°C y 1350°C. Cuando es pura, debido a su reducido coeficiente de dilatación, se utiliza para preparar pastas resistentes a la llama.

Espodúmeno:  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ , PM: 372,2. Feldespatoide de litio. El espodúmeno puro tiene un coeficiente de dilatación menor que otros feldespatos y se suele utilizar en pastas que vayan a entrar en contacto con la llama. Comparativamente con otros feldespatos, tiene una proporción alta de alúmina por lo que es más refractario, por sí solo madura en el rango entre 1250°-1400°C.

Lepidolita:  $\text{Li}_2\text{F}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ , PM: 334,1. Feldespatoide de litio de fórmula incierta que puede utilizarse en los vidriados. El punto de fusión está alrededor de 1200°C. El contenido de flúor puede dejar una superficie burbujeada.

#### **$\text{Na}_2\text{O}$**

Óxido de sodio, PM: 62,0. Uno de los tres potentes fundentes alcalinos para vidriados. La acción fundente del  $\text{Na}_2\text{O}$  comienza en 800°C y su respuesta al color más característica son los azules de cobre y los púrpuras con manganeso y cobalto. En los vidriados, pueden destacarse cuatro características para el óxido de sodio: respuesta al color, acción fundente, elevado coeficiente de dilatación y solubilidad. El óxido de sodio es inestable a partir

de 1200°C y se volatiliza. En esta propiedad se basan los famosos *vidriados a la sal*. Es un componente habitual en muchas fritas cerámicas pero no hay ninguna fritada que solo contenga fundentes alcalinos, quizás, lo que más se aproxima a una fritada puramente alcalina sean ciertos vidrios molidos.

Para introducir el óxido de sodio pueden utilizarse las siguientes materias primas:

Feldespatosódico: albita,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ , PM: 524,6. Es la segunda forma más común de feldespato tras la ortosa. Se utiliza como fundente tanto en pastas como vidriados, pero en este último caso solo puede ser componente mayoritario si el vidriado es de alta temperatura. Como cualquier feldespato, contiene impurezas y la cantidad de óxidos de calcio y potasio puede estar alrededor del 4% en peso. Es posible sustituir la albita por ortosa sin encontrar diferencias importantes, y lo mismo ocurre si sustituimos por pegmatita, aunque las diferencias pueden ser apreciables. Comparando con la ortosa, el efecto de la albita en los colores puede ser un azul de cobalto algo más púrpura y un verde de cobre algo más turquesa. Como fundente, el Na es más activo que el K, aunque tiene un rango más estrecho ya que su efecto comienza sobre los 800°C (en lugar de los 750°C del K) y comienza a volatilizarse sobre los 1200°C mientras que el K no muestra tal defecto. Debido a esta volatilización, los vidriados con una proporción alta de albita son propensos al burbujeo por encima de 1200°C. También es mayor el coeficiente de dilatación del  $\text{Na}_2\text{O}$  que el de  $\text{K}_2\text{O}$ , por lo que la albita favorece más el craquelado que la ortosa. Algunos ceramistas al referirse en formulación al óxido de potasio o al de sodio cuando son provistos mediante feldespatos, escriben NaKO en lugar de  $\text{Na}_2\text{O}$  o  $\text{K}_2\text{O}$ .

Sienita nefelina: nefelina sienita,  $0,25\text{K}_2\text{O}\cdot 0,75\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ , PM: 292,3. Es un feldespato ligeramente más fundente que la albita y la ortosa y, como otros feldespatos tiene una fórmula incierta debido a la gran proporción de impurezas que puede contener. Comienza su fusión en el rango 1100°-1200°C. La nefelina tiene la misma fórmula pero con un mol más de sílice.

Plagioclasas: Cualquier miembro de la serie de feldespatos de composición intermedia entre la albita ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ) y la anortita ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ). La secuencia de la serie es: albita, oligoclasa, andesita, labradorita, bitownita y anortita. Las diversas denominaciones dependen de los respectivos porcentajes de albita y anortita del feldespato en cuestión.

Bicarbonato sódico:  $\text{NaHCO}_3$ . PM: 84,0. Soluble en agua. Suele utilizarse para conseguir el efecto de los vidriados a la sal.

Carbonato sódico:  $\text{CO}_3\text{Na}$ . PM: 106,0. No se usa como materia para vidriados porque es soluble en agua pero es la fuente principal de sodio en las fritas. Es el defloculante más conocido, junto al silicato sódico.

Criolita: Fluoruro de sodio y aluminio,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . PM: 210,0. Es uno de los pocos compuestos de sodio que son insolubles en agua. Se suele utilizar para provocar cráteres en los vidriados alcalinos.

Cloruro sódico:  $\text{ClNa}$ , sal común, PM: 58,5. El compuesto de sodio más abundante en la naturaleza.

Silicato de sodio:  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ , vidrio soluble, PM: 122,2. Se utiliza como defloculante pero no para componer vidriados. Se suministra en disolución concentrada.

Ceniza de sosa: Cenizas de plantas marinas que consisten principalmente en carbonato de sodio.

Natrón:  $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , carbonato de sodio hidratado, PM: 286,0. Sal de sodio soluble en agua que se utiliza para introducir el sodio en las fritas.

## **$\text{K}_2\text{O}$**

Óxido de potasio, PM: 94,2. Uno de los tres potentes fundentes alcalinos utilizados en los vidriados cerámicos.

No se utiliza como materia prima y la forma más común de introducirlo es la ortosa (feldespato potásico) o las fritas. Su comportamiento es parecido al del sodio aunque es menos activo como fundente el potasio. Como el resto de óxidos alcalinos, da unos colores muy vivos y modifica el color de alguno de los óxidos colorantes, siendo muy destacado el caso del cobre con el que se consiguen los azules turquesa.

Probablemente, junto al óxido de calcio sea el fundente que más se ha utilizado en cerámica de alta temperatura.

Para introducir el óxido de potasio pueden utilizarse las siguientes materias primas:

Feldespato potásico: ortosa, ortoclasa,  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ , PM: 556,8. Es el más común entre los doce tipos de feldespato que existen. Es ampliamente utilizado tanto en la composición de pastas como de vidriados, aunque para estos últimos solo puede utilizarse en porcentaje elevado si el vidriado es de alta temperatura, ya que la ortosa empieza a fundirse sobre los  $1150^{\circ}$ - $1200^{\circ}C$ .

Suele considerarse el feldespato como una frita natural pues contiene formador de vidrio, fundente y estabilizador (silice, óxido de potasio y alúmina). No es soluble en agua y es, por ello, un recurso importante para introducir el óxido de potasio sin tener que recurrir a las fritas.

Un vidriado de ortosa sin añadidos tendrá gran viscosidad, craquelado por su carácter alcalino, y será opaco por una multitud de pequeñas burbujas que quedan atrapadas en su interior. Por otra parte, es un buen punto de partida para ensayar vidriados añadiendo otras materias primas.

Pegmatita:  $0,3Na_2O \cdot 0,7K_2O \cdot 1,1Al_2O_3 \cdot 9,3SiO_2$ , PM: 755,7. Feldespato algo más refractario que la ortosa o la albita y con mayor proporción de impurezas. Suele utilizarse como sustituto de la piedra de Cornish que aparece en muchas recetas de ceramistas ingleses.

Cornish Stone: Feldespatoide utilizado como fundente en pastas cerámicas y en vidriados. Contiene feldespato, cuarzo, caolín, mica y pequeñas cantidades de fluorita. Funde en el rango entre  $1150^{\circ}$  y  $1300^{\circ}C$  resultando un vidriado rígido y opaco debido a la multitud de pequeñas burbujas. Es sustituto frecuente del feldespato debido a las diferentes propiedades que aporta.

La piedra de Cornish no puede considerarse un mineral único y, por lo tanto, no se le puede adjudicar una fórmula única. En cuanto a sus propiedades es similar a los feldespatos, pero en cuanto a la composición es más variable que aquellos. Puede considerarse como un aluminosilicato parecido a los feldespatos, pero con más impurezas. Es destacable que las impurezas de hierro suelen ser escasas, de ahí su color casi blanco, y la variedad más púrpura se debe al contenido de fluorita, que en la cocción desaparece. Actualmente, suele suministrarse sin fluorita ya que los gases que emana durante la cocción son perjudiciales tanto para la salud del ceramista como para la del horno.

En España, la piedra de Cornish se suele sustituir por pegmatita.

Carbonato de potasio:  $CO_3K_2$ , potasa, PM: 138,2. Sal de potasio muy soluble en agua que suele aparecer en las cenizas de madera. Debido a su solubilidad no se utiliza como materia prima para vidriados pero sí es común para elaborar fritas.

Granito: Feldespatoide utilizado ocasionalmente en los vidriados. De composición parecida a la piedra de Cornish pero más duro y difícil de triturar. La proporción de feldespato de los granitos suele estar entre el 45-70%, más un 20-50% de cuarzo y alrededor del 15% de mica. Es más refractario que los feldespatos.

Mica: Nombre que agrupa una serie de aluminosilicatos relacionados con la arcilla, montmorillonita y feldespato y que aparecen como impureza en los mismos. Las especies más comunes son la moscovita y la biotita. La presencia de mica en la arcilla facilita la vitrificación de la misma.

La moscovita es una mica potásica con fórmula aproximada  $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ . La biotita contiene hierro y magnesio pero su composición es variable, es de color oscuro.

Microclina: Feldespato potásico. Es una variedad con la misma fórmula química pero distinta estructura

cristalina que la ortosa.

### *Otros fundentes de baja temperatura*

#### **PbO**

Óxido de plomo, litargirio, PM: 223,2. El plomo es el mejor fundente de baja temperatura y el único con el que se puede componer un vidriado de calidad sin necesidad de complementar con otros fundentes, sin embargo, su uso queda restringido a la baja temperatura, ya que a partir de los 1100° es volátil.

Hay numerosas materias primas crudas para introducir el plomo en los vidriados: litargirio, minio, albayalde, galena y cerusita son las más importantes, sin embargo, todas las materias primas crudas de plomo son bastante tóxicas, por lo que procuramos evitarlas y para introducir el plomo utilizamos dos fritas: bisilicato de Pb y monosilicato de Pb.

Bisilicato de plomo: Frita de plomo de fórmula ideal  $PbO \cdot 2SiO_2$ , PM: 343,4. Es una de las fritas más utilizadas en baja temperatura ya que reduce enormemente la toxicidad del plomo. En realidad, la fórmula de los bisilicatos de plomo comercializados tiene algo menos de dos moles de plomo y cierta cantidad de alúmina ya que, de este modo, se logra reducir bastante la solubilidad del plomo en los ácidos. Muy común en vidriados en el rango de temperatura 900°-1200°C, disminuyendo su uso según aumenta la temperatura, ya que por encima de 1100°C el plomo se volatiliza.  $PM(Marphil)=327,854$

Monosilicato de plomo:  $PbO \cdot SiO_2$ , PM: 283,3. Frita de plomo bastante utilizada en los vidriados pero no recomendable para cerámica utilitaria, ya que su toxicidad es mayor que la del bisilicato.

Sesquisilicato de plomo:  $2PbO \cdot 3SiO_2$ , PM: 626,7. Frita de plomo con un contenido de sílice intermedio entre el del monosilicato y el del bisilicato. No es fácil de encontrar en España.

Galena: Sulfuro de plomo, PbS. Es la más importante mena de plomo. Durante cientos de años, los vidriados de plomo se elaboraban por simple espolvoreado de la galena sobre el cacharro. Muy tóxico.

Plomo rojo:  $Pb_3O_4$ , minio. Variedad del plomo que se utiliza en pinturas para evitar la oxidación del hierro. Tradicionalmente ha sido muy utilizado en la composición de los vidriados pero actualmente, debido a su toxicidad, tiende a sustituirse por las fritas de plomo.

#### **B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Óxido de boro, PM: 69,6. Es un óxido formador de vidrio, de carácter fundente y uno de los más útiles constituyentes para vidriados. La mayoría de los minerales de boro son solubles en agua o presentan otra problemática, por lo que el óxido de boro suele introducirse fritado. En la fórmula Seger, la situación del óxido de boro constituye la única excepción. Por su carácter fundente podría colocarse en la primera columna, por su fórmula química debería colocarse en la segunda junto a la alúmina, y por ser formador de vidrio podría colocarse en la tercera bajo la sílice. En la literatura cerámica, a veces aparece en la segunda columna y a veces en la tercera, pero nunca en la primera.

Es útil en los vidriados de plomo para disminuir la solubilidad de este y ampliar su rango de temperaturas de cocción. También es de mucha utilidad para disminuir el craquelado ya que es el único óxido cuyo coeficiente de dilatación es negativo.

Se utiliza bastante, tanto en baja como alta temperatura, y es un componente común en la mayoría de las fritas. Su coeficiente de dilatación negativo es favorable para evitar el craquelado en los vidriados y el mayor inconveniente que presenta es la posibilidad de formación del llamado *velo de boro*.

Para introducir el óxido de boro pueden utilizarse las siguientes materias primas:

Bórax: Tincal (variedad de bórax importada del Tíbet).  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , PM: 381,2. Mineral que suele utilizarse para preparar fritas pero que no se utiliza como materia prima para vidriados debido a su solubilidad en agua.

Ácido bórico:  $\text{B}(\text{OH})_3$  ó  $\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , PM: 61,8. Mineral utilizado para preparar fritas de boro pero que no se utiliza como materia prima para los vidriados debido a su solubilidad en agua.

Colemanita: Borato de calcio hidratado, de fórmula aproximada  $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , PM: 411 ( $3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{CaO}$  y PM: 321, si está calcinada). Es una fuente insoluble de boro que puede utilizarse como materia prima para los vidriados. Alrededor del 10% suele ser la cantidad máxima de colemanita útil para mejorar el brillo y color del vidriado.

La colemanita es un activo fundente para los vidriados en todo el rango de temperaturas. Se efecto fundente comienza alrededor de los  $900^\circ\text{C}$ . Entre los  $1000$  y  $1100^\circ\text{C}$  puede provocar cierta opacidad. Es útil en los vidriados de plomo para disminuir la solubilidad del mismo, aumentar la resistencia al craquelado y ampliar el rango de maduración.

Si la proporción de colemanita en el vidriado es alta (a partir del 15%), suelen presentarse importantes problemas de burbujeo que pueden llegar a desprender totalmente el vidriado del cacharro. Para evitarlo puede calcinarse la colemanita a unos  $500^\circ\text{C}$  antes de utilizarla.

Ulexita:  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , PM: 810,2. Fuente de boro, calcio y sodio para los vidriados que da menos problemas durante la cocción que la colemanita, a pesar de su gran contenido de agua.

Borato de Gerstley: Es una variedad de colemanita que contiene sodio (como la ulexita) y se descubrió en una mina de California que fue la única fuente conocida de tal borato, y se explotó para uso cerámico hasta su agotamiento.

### ***Fundentes alcalinotérreos***

Cenizas: Las cenizas de madera contienen cerca del 90% de fundentes alcalinos y alcalinotérreos. El resto son sílice, alúmina y óxido de fósforo. Por su composición, las cenizas son muy adecuadas para elaborar vidriados. Algunas pueden formar el vidriado por sí solas pero, en general, entran en la composición del mismo otras materias primas también.

La composición de las cenizas de madera varía muchísimo y, por ello, no es práctico utilizar el método de la fórmula Seger para preparar vidriados de cenizas. En la práctica, no suelen tener carácter fundente por debajo de  $1150^\circ\text{C}$ . Las características más interesantes que suelen aportar a los vidriados son opacidad, color y cristalizaciones.

### **MgO**

Óxido de magnesio, PM: 40,3. Constituyente de pastas y vidriados. En estos últimos actúa como opacificante en baja temperatura y como fundente en alta. Es similar a los otros óxidos alcalinotérreos aunque no es intercambiable ya que tiene algunas cualidades únicas como, por ejemplo, los colores que ofrece con el cobalto. Su acción fundente comienza a  $1170^\circ\text{C}$  y no es volátil a ninguna temperatura cerámica. Su rango de temperatura más activo como fundente es entre  $1190^\circ$  y  $1230^\circ\text{C}$ . La fusión del óxido de magnesio es más tardía que la de otras materias primas, lo cual produce efectos y texturas en el vidriado como, por ejemplo, las *manchas de aceite*. Como único fundente no suele dar buen resultado, ya que tiene elevada tensión superficial y produce fusiones muy viscosas, da mejor resultado como fundente auxiliar en cantidad no superior a 0,25 moles. En cuerpos de baja temperatura, el magnesio actúa como catalizador en la reacción que transforma la sílice libre en cristobalita a  $1000^\circ\text{C}$ , por lo que suele incluirse para evitar el craquelado de algunos vidriados. También mejora la resistencia

al choque térmico.

Para introducir el óxido de magnesio pueden utilizarse las siguientes materias primas:

Carbonato de magnesio: Magnesita,  $MgCO_3$ . PM: 84,3. Materia prima para introducir el óxido de magnesio en los vidriados, a pesar de ser ligeramente soluble en agua. El carbonato se descompone a  $350^\circ C$  en el óxido, más dióxido de carbono. Por debajo de  $1170^\circ C$ , el óxido de magnesio es bastante refractario y se comporta como opacificante, pero por encima de esa temperatura es fundente. Es preferible usar el *carbonato de magnesio ligero* o *carbonato básico de magnesio*,  $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$  (PM: 365,2), en los vidriados, ya que es menor su solubilidad en agua y se mezcla con más facilidad en la suspensión del vidriado.

Dolomita: Doble carbonato de calcio y magnesio,  $CaMg(CO_3)_2$ , PM: 184,4. El mineral ideal, con el mismo número de átomos de calcio que de magnesio, tendría un 54% en peso de  $CaCO_3$  y un 46% de  $MgCO_3$ , pero normalmente hay mayor cantidad de calcio. Se utiliza como fundente en los vidriados de alta temperatura, ya que su efectividad como fundente comienza a partir de  $1170^\circ C$ . Suelen denominarse *vidriados de dolomita* los que contienen un alto porcentaje de dolomita, y se caracterizan por un aspecto mate característico debido a la formación del mineral dióxido (silicato de calcio y magnesio) durante el enfriamiento.

Talco:  $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ , PM: 379,3. Silicato de magnesio. Fuente de óxido de magnesio para pastas y vidriados. La fórmula es una idealización que no contempla cierta cantidad de calcio, alúmina y hierro que suelen estar presentes. Dos variedades minerales similares son la esteatita y la piedra jabón. A veces se añade a la pasta cerámica por su efecto catalizador en la formación de cristobalita a partir de la sílice libre, que se usa para evitar el craquelado de los vidriados sobre tal pasta. También se añade a la pasta para mejorar su resistencia al choque térmico, lo cual parece contradecir lo anterior. La explicación es que el talco actúa como catalizador en baja temperatura, por lo cual tiene sentido añadirlo en cerámica de baja y media temperatura, y como fundente en alta. Es decir, se utiliza en cuerpos de alta que vayan a tener contacto directo con el fuego. Estos cuerpos forman cordierita durante la cocción, que es un silicato de fórmula ideal  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ . El talco en los vidriados se descompone a  $900^\circ C$  en óxido de magnesio, sílice y agua y su uso es común para producir vidriados mates y opacos, sobre todo en alta temperatura.

Enstatita: Silicato de magnesio,  $MgO \cdot SiO_2$ , PM: 100,4. No se suele comercializar como materia prima cerámica.

Sepiolita:  $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot 5H_2O$ , silicato de magnesio hidratado. Filosilicato con similitudes al talco que a veces se utiliza como fundente para la porcelana. Parece ser que la sepiolita tuvo gran importancia en la composición de las porcelanas de la antigua Fábrica del Buen Retiro. La explotación más importante del mundo está en el sur de Madrid.

## CaO

Cal, óxido de calcio,  $CaO$  (*lime* en inglés), PM:56,1. La palabra tiene un significado diferente según el oficio en el que aparezca. En cerámica no se utiliza la cal como materia prima, aunque en el vidriado, el óxido es un fundente activo por encima de  $1100^\circ C$ . En cantidades elevadas, el óxido se combina con la sílice formando cristales, lo cual produce vidriados mate.

Algunas pastas cerámicas de baja temperatura pueden tener un contenido muy alto en cal, superior al 20%, pero no ocurre lo mismo en las pastas de alta debido al carácter fundente del  $CaO$ .

Como fundente, podría ponerse una división alrededor de  $1100^\circ C$ , teniendo carácter fundente por encima de ella. En vidriados de baja puede incluirse hasta un 10%, mejorando la resistencia de los mismos, así como evitando la solubilidad del plomo, sin pérdida de brillo. En los vidriados de plomo puede favorecer el craquelado, pero en los alcalinos lo reduce.

Para introducir el óxido de calcio pueden utilizarse las siguientes materias primas:

Caliza: Roca compuesta esencialmente por carbonato cálcico,  $CaCO_3$  (*limestone* en inglés), PM: 100,1. Es muy

abundante y frecuentemente utilizado por los ceramistas para introducir el óxido de calcio en los vidriados. Tiene muchas variedades diferentes y con diversos grados de dureza, siendo el mármol la variedad más dura y difícil de triturar para uso cerámico. El carbonato de calcio se descompone en óxido de calcio más dióxido de carbono a 825°C.

Wollastonita:  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , silicato de calcio, PM: 116,2. Una materia prima bastante utilizada para introducir el calcio en los vidriados. Su principal ventaja respecto al carbonato de calcio es que no desprende burbujas de  $\text{CO}_2$ .

Fosfato tricálcico: Ceniza de huesos, huesos calcinados y molidos, PM: 310,3. Una fórmula aproximada es  $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ , pero la proporción entre los dos óxidos puede variar. Se utiliza para componer la porcelana de huesos (bone china), que suele contener cerca de un 50% de ceniza de huesos. En los vidriados puede utilizarse como opacificante y favorece el efecto de las decoraciones con relieve superficial.

Alabastro: Sulfato de calcio hidratado,  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (*gypsum* en inglés), PM: 172,2. Es un mineral a partir del cual se prepara la escayola. A veces, se utiliza como fuente de calcio en los vidriados pero es raro.

**SrO**  
Óxido de estroncio, PM: 103,6. Si se introduce en frita, la acción fundente del óxido comienza a 650°C. Tiene un comportamiento parecido al óxido de calcio y al óxido de cinc.

Para introducir el óxido de estroncio pueden utilizarse las siguientes materias primas:

Carbonato de estroncio:  $\text{SrCO}_3$ , estroncianita, PM: 147,6. Materia prima para introducir el óxido de estroncio en los vidriados. Se descompone a 1075°C en dióxido de carbono y óxido de estroncio, por lo que solo empieza a tener efecto fundente por encima de esa temperatura.

**BaO**  
Óxido de bario, PM: 153,3. Se utiliza como fundente auxiliar en los vidriados. También se utiliza por su cristalización característica durante el enfriamiento del vidriado, que provoca unos excelentes mates satinados. No es adecuado como materia prima ya que es soluble en agua. Parece ser que el óxido de bario es un fundente muy activo si forma parte de una frita junto al sodio y el potasio, en cambio, introducido por sí solo el carácter fundente aparece por encima de 1175°C. Por debajo de dicha temperatura, mantiene su forma cristalina y opacifica el vidriado. A temperaturas más altas los mates de bario se forman por desvitrificación, mientras que a temperaturas más bajas el mate se debe al carácter refractario. El boro no favorece los mates de bario pero sodio, potasio y calcio sí.

Para introducir el bario en cuerpos y vidriados lo usual es el carbonato de bario.

Carbonato de bario:  $\text{BaCO}_3$ , witherita, PM: 197,3. Como mineral se llama witherita, aunque también puede obtenerse de la barita o baritina (sulfato de bario). A veces se utiliza en las pastas, añadiendo el 1 o 2% para evitar las manchas blancas que provocan las sales en algunas piezas cocidas. Entre los carbonatos es el que se descompone con más dificultad y el proceso se facilita con cierta reducción durante la cocción, porque la falta de oxígeno provoca una inestabilidad en la molécula que facilita el proceso. Esto sucede por encima de los 900°C, pero sin reducción el proceso es más lento y el carbonato sin descomponer tiene carácter refractario y se comporta como opacificante.

"Scum" es, en inglés, el defecto antes mencionado de formación de manchas superficiales por cristalización de sales que afloran superficialmente. Es venenoso y se emplea para fabricar mata ratas.

Sulfato de bario:  $\text{BaSO}_4$ , barita, PM: 233,4. Es el mineral más común de bario. Las pastas jaspeadas de Josiah

Wedwood contenían un 40% de barita.

### *Otros fundentes de alta temperatura*

#### **ZnO**

Óxido de cinc, PM: 81,4. Es un útil fundente auxiliar para vidriados en oxidación. Tiene cierto carácter opacificante y, si está presente en proporción elevada, provoca cristalización superficial. También tiene buena reputación como agente anticraquelante. El propio óxido es la materia prima que se utiliza. Puede favorecer la calidad del color con el cobre y el cobalto pero, en general, con otros óxidos colorantes el efecto no suele ser bueno.

Como fundente, por debajo de 1085°C debe usarse en proporción muy pequeña, alrededor del 1%, pero su efecto más activo es entre 1150° y 1250°C. Como agente cristizador habría que distinguir la formación de diminutos cristales, que producen vidriados mate, de los grandes cristales que pueden llegar a formarse con una receta y curva de cocción adecuadas.

Willemita:  $Zn_2SiO_4$ , silicato de cinc, PM: 222,9. En los vidriados mates de cinc se forman cristales de willemita durante el enfriamiento.

Smithsonita:  $ZnCO_3$ , carbonato de cinc, PM: 125,4. Se descompone a 300°C.

### *Opacificantes*

La opacidad es el resultado de la interferencia de la luz en la superficie y en el interior del vidriado. Esto puede ocurrir de tres formas: cuando la luz encuentra materia opaca suspendida en el vidriado; cuando se refleja en facetas cristalinas; o cuando es dispersada por partículas de tamaño inferior a la longitud de onda de la luz.

El opacificante más popular es aquel que no se disuelve fácilmente en el vidriado sino que permanece en forma de partículas aisladas de óxido que enturbian un vidriado que de otro modo sería transparente. El óxido de estaño es el más adecuado para una opacidad blanca de este tipo. Otros son el de antimonio, cerio y circonio.

La opacidad cristalina se produce cuando se forman cristales, ya sea en la superficie o en el interior del vidriado, durante el enfriamiento. Este crecimiento cristalino se favorece con la inclusión de óxido de titanio o de circonio. También forman especies cristalinas durante el enfriamiento los vidriados con exceso de aluminio, calcio, magnesio, bario y cinc, que pueden dar lugar a interesantes cualidades superficiales.

El aluminio y el circonio aumentan la viscosidad del vidriado fundido, lo cual tiene el efecto de atrapar muchas burbujas de aire dentro del vidriado. Si estas son suficientemente pequeñas, el efecto es un vidriado opaco lechoso de buena calidad. Hay algunas sustancias que tienen un efecto parecido, el arsénico y el circonio, por ejemplo, se dispersan en partículas minúsculas que interfieren con la luz provocando un efecto de opacidad similar. Estos tipos de opacidad se conocen como *opacidad coloidal*.

Las siguientes materias primas se utilizan para opacificar:

Óxido de estaño:  $SnO_2$ , PM: 150,7. Se comercializa como un polvo blanco bastante ligero en peso. En cantidades hasta el 15% produce opacidad blanca debido a las partículas de óxido que se mantienen en suspensión en el vidriado. Se utiliza con esta finalidad desde hace más de 600 años.

Hay dos variedades: el óxido de estaño blanco, que es la que suele utilizarse en cerámica, y el negro, de fórmula  $SnO$ . Ambos son estables a temperatura ambiente y prácticamente inertes hasta 1150°C. El negro actúa como fundente y, a partir de esa temperatura, se disuelve rápidamente en el vidriado dando un color sucio. El blanco actúa como ácido y se disuelve más lentamente y va perdiendo su valor como opacificante.

La cantidad de óxido de estaño necesaria depende de la base del vidriado y la temperatura de cocción, por ejemplo, los vidriados alcalinos disuelven más el estaño, y en alta temperatura el efecto se va perdiendo. Normalmente suele ser necesario entre el 5 y el 10%, aunque algunos vidriados pueden requerir tanto como el

15%, lo cual puede ser problemático porque con alrededor del 8% se nota un aumento de la viscosidad y los vidriados tienden a mostrar burbujeo superficial y también pueden recogerse y dejar calvas superficiales.

Calcina: (de estaño). Mezcla de plomo y estaño que se utilizaba para preparar una base de vidriado blanco de estaño. La mezcla se calcinaba para oxidar los materiales.

Lustre de estaño: Lustre iridiscente sobre la superficie de un objeto producido por la reducción completa del estaño. El óxido de estaño en el vidriado normalmente produce opacidad blanca que se enturbia con reducción, pero si se produce una reducción intensa pero breve se puede conseguir este efecto. Por ejemplo, se consigue con la técnica del rakú a partir de la siguiente receta: 87% bisilicato Pb; 7% arcilla de bola y 6% óxido de estaño.

Óxido de circonio:  $ZrO_2$ , PM: 123,2. Es un opacificante de características similares al óxido de estaño. Se utiliza en cantidades hasta del 15% para transformar un vidriado transparente en uno opaco. Es muy refractario y se puede utilizar a cualquier temperatura. En la industria es más común que el óxido de estaño por ser más barato.

Silicato de circonio:  $ZrO_2 \cdot SiO_2$ , zircón, PM: 183,3. Muy utilizado como opacificante para vidriados. Se dispersa mejor en el vidriado que el propio óxido.

Óxido de titanio:  $TiO_2$ , PM:79,9. Opacificante por cristalización en el vidriado. Una cantidad entre el 5 y el 10% opacifica el vidriado y crea una agradable superficie mate. Este tipo de vidriado tiene la cualidad de incorporar el color de la pasta y, a veces, muestra un comportamiento interesante por la reflexión de la luz.

Una cantidad de titanio por debajo del 1% puede ser completamente disuelta por el vidriado, pero en mayor proporción cristaliza durante el enfriamiento y el 5% suele bastar para una opacidad completa. Con esta cantidad también suele matear la superficie. Las cantidades máximas suelen estar entre el 10 y 15% aunque hay vidriados de plomo que pueden llegar a admitir hasta el 25%.

Otras materias primas de titanio utilizadas en los vidriados son el rutilo y la ilmenita.

Titanita:  $CaO \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$ , esfena, PM: 196,1. Mineral que a veces se separa del vidriado y produce efectos cristalinos y superficies mate.

## *Colorantes*

### **Hierro**

El óxido de hierro es el colorante más común de la cerámica. Es tan ubicuo que es difícil encontrar una materia prima que no contenga algo de hierro -podemos encontrarlo en casi todo, desde los feldspatos al caolín y la arcilla de bola, arcillas de baja temperatura o en muchos colorantes. De hecho, muchos materiales requieren de costosos procesos para reducir la cantidad de hierro a un nivel aceptable.

El hierro es un metal muy activo que se combina fácilmente con el oxígeno. Esto significa que es muy sensible a la atmósfera oxidante o reductora, produciendo un amplio rango de colores y efectos en los vidriados, desde el hueso, azules, verdes azulados, verdes, oliva, ámbar, amarillo, marrón, rojizo, polvo de té, negro, saturaciones de hierro, lentejuelas, cristalizaciones, manchas de aceite, kaki (naranja), pelo de liebre, tenmoku, shino, iridiscencias, plata, oro, etc. También tiene el hierro un papel principal en todos los cuerpos cerámicos, barbotinas o terra sigillata.

Hay tres formas principales del hierro utilizadas en cerámica: óxido de hierro rojo ( $Fe_2O_3$ ), óxido de hierro negro ( $FeO$  y  $Fe_3O_4$ ) y óxido de hierro amarillo ( $FeO(OH)$ ). Tienen diferentes granulometrías y contenidos de impurezas que pueden provocar sensibles diferencias en los resultados obtenidos.

Un aspecto interesante del hierro es que puede actuar como fundente o como refractario. Tenemos el óxido de hierro rojo,  $Fe_2O_3$ , que es un anfótero (refractario/estabilizador) similar en estructura a la alúmina ( $Al_2O_3$ ). Pero si este se reduce a óxido de hierro negro ( $FeO$ ) actúa como fundente con una estructura similar al  $CaO$ . Esto significa que en un tenmoku con un 10% de óxido de hierro rojo cocido en oxidación obtendremos un vidriado oscuro y viscoso debido al carácter refractario del hierro. Sin embargo, si cocemos el mismo vidriado en

reducción, el 10% de óxido de hierro rojo se transforma en FeO, que actúa como fundente, y tendremos un vidriado oscuro brillante y fluido que podría escurrir por la pared del cacharro.

Otra propiedad interesante del hierro es que si lo cocemos en oxidación este permanecerá en la forma Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta una temperatura alrededor de 1230°C (aproximadamente cono 8) a la cual se reduce térmicamente a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o continua transformándose a FeO. La compleja molécula de óxido de hierro no es capaz de mantener su estructura a temperatura tan elevada. Como consecuencia se forman burbujas de oxígeno que suben a la superficie transportando con ellas cierta cantidad de hierro. Al romper las burbujas en la superficie el hierro que transportan forma manchas. Estos son los famosos vidriados de manchas de aceite. Si la cocción sigue adelante las manchas comienzan a fundirse y escurren pared abajo del cacharro formándose el efecto conocido como piel de liebre.

Crocus martis: Sulfato de hierro, FeSO<sub>4</sub>, PM: 151,9. Se utiliza como colorante a pesar de ser soluble en agua. Añadiendo un 3-6% se obtienen amarillos suaves en vidriados de plomo y tonos verdosos en vidriados de boro.

Hematita: Oligisto, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PM: 159,6. Es un nombre que engloba una variedad de menas de hierro rojo de gran pureza, puede considerarse que su composición es 99% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En cerámica es más común el uso de la variedad sintética de hierro rojo, a pesar de que suele dar peor resultado que el mineral.

Rutilo: Óxido de titanio con una cantidad variable de impurezas de hierro que puede llegar hasta el 15%. Es muy utilizado en los vidriados para crear colores con textura. Junto a óxidos de estaño y hierro se obtienen cremas, amarillos y naranjas y amarillos anaranjados con óxidos de cobalto y cobre.

Cuando el rutilo contiene muchas impurezas es de color marrón oscuro, pero cuando es puro su es verde.

En el vidriado suele usarse en cantidades hasta el 10% y las texturas que se obtiene son consecuencia de cristalizaciones. Estos efectos son más variados en combinación con el estaño. Tales vidriados han sido muy utilizados en baja temperatura, alrededor de 1050°C. Si se utiliza en cantidades cercanas y superiores al 15% el vidriado puede mostrar fototropía (o fotocromatismo), que consiste en una variación del color según la cantidad de luz que incide sobre la superficie. En estos casos, el vidriado suele oscurecerse al exponerse a la luz.

Cuando la proporción de hierro es más elevada tenemos la ilmenita, cuyo efecto colorante es mayor que el del rutilo.

Ilmenita: Titanato de hierro, FeO·TiO<sub>2</sub>, PM: 151,7. Se utiliza como colorante para vidriados pero, al ser muy duro y de grano relativamente grueso, produce efectos de textura como puntos que se disuelven en mayor o menor medida en el vidriado.

Cromato de hierro: FeCrO<sub>3</sub>, PM: 155,8. Compuesto denso que puede utilizarse como colorante en los vidriados, produciendo opacidad y tonos grises (1-6%) y también para conseguir negros junto a los óxidos de cobalto y manganeso (1-2% de cada).

Limonita: Forma hidratada de óxido de hierro, 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ·3H<sub>2</sub>O, PM: 373,. Tiene un color variable desde el amarillento hasta el naranja o rojo oscuro. La variedad amarillenta se conoce como *ocre amarillo* y se disgrega fácilmente. Las variedades más oscuras son más compactas. Suele utilizarse como engobe.

Magnetita: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, piedra imán. De color negro, se usa como colorante en los vidriados para efectos de textura debido a su grueso tamaño de partícula.

Ocres: Suelen conocerse con este nombre ciertas arcillas con un contenido variable de hierro en diferentes formas, que se utilizan sobre todo como engobes. Así, por ejemplo, el ocre amarillo o el ocre rojo.

Ocre rojo: Tierra muy roja debido al alto contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita), que suele utilizarse como engobe. A veces, el ocre amarillo calcinado se comercializa como ocre rojo.

Pirita:  $\text{FeS}_2$ , sulfato de hierro, PM: 120,0. Mineral que forma espectaculares cubos que suelen ser plateados aunque hay otra variedad dodecaédrica que suele tener un brillo dorado. No se utiliza en cerámica pero es una impureza común en las arcillas.

## Cobre

Óxido de cobre:  $\text{CuO}$  (PM: 79,5) y  $\text{Cu}_2\text{O}$  (PM: 143,0), antes llamados óxido cúprico y cuproso respectivamente. Son unos colorantes potentes que ofrecen desde tonos pardos a verdes, negros y rojos en ciertas condiciones.

El cobre fue el primer metal trabajado por el hombre y ya se conocía en Egipto 3000 años antes de Cristo. Fue utilizado en los primeros vidriados conocidos, la pasta egipcia de color turquesa, y después para los verdes azulados de la cerámica islámica o los verdes de plomo en la cerámica China.

Las distintas variedades son el óxido negro de cobre,  $\text{CuO}$ , el óxido rojo,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , que puede variar del rojo intenso al marrón sucio debido a la presencia de otros estados de oxidación. El carbonato de cobre,  $\text{CO}_3\text{Cu}$ , es verde pálido, y el carbonato básico de cobre,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , es de un verde intenso.

Un 2% en el vidriado ofrece un verde intenso y un 5% lo satura produciendo un negro metálico. Este último es soluble en ácidos, por lo que no es adecuado para cerámica utilitaria. El cobre también incrementa la solubilidad del plomo.

Carbonato de cobre:  $\text{CuCO}_3$ , PM: 123,5 (también  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , el carbonato básico de cobre, PM: 221,0). Es una fuente común de cobre para cuerpos cerámicos y vidriados. Como todos los carbonatos, tiene menos poder colorante que el correspondiente óxido, en este caso, el 65% respecto al óxido. Para convertir una receta con óxido de cobre a otra con carbonato se debe multiplicar el porcentaje del óxido por 1,55 para averiguar la cantidad de carbonato. La ventaja del carbonato respecto al óxido es que el color queda más uniformemente distribuido. La descomposición del carbonato ocurre sobre los  $500^\circ\text{C}$ , para producir  $\text{CuO} + \text{CO}_2$ .

En el caso particular de los rojos *sangre de toro* suele preferirse el carbonato al óxido puro.

Malaquita:  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , PM: 221,0. Mena de cobre, de un característico color verde esmeralda, que es fácil de triturar para su uso en vidriados como colorante.

## Cobalto

Óxido de cobalto:  $\text{CoO}$  (PM: 74,9),  $\text{CoO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (PM: 240,7). Hay unos cuantos compuestos de cobalto que se utilizan para obtener azules desde hace más de dos mil años. Es el más potente entre los colorantes cerámicos, con menos del 1% se obtiene un azul muy intenso que no cambia por la atmósfera del horno ni se volatiliza por debajo de  $1400^\circ\text{C}$ . Pueden conseguirse interesantes variaciones de color por combinaciones con otros óxidos.

La forma comercial más común es el óxido de cobalto negro,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que es estable a temperatura ambiente y se transforma en  $\text{CoO}$  a unos  $800^\circ\text{C}$ , liberando oxígeno. La variedad  $\text{CoO}$  es la única estable a alta temperatura y la que da origen al azul. Otra forma común es el carbonato de cobalto,  $\text{CoCO}_3$ , PM: 118,9, de color malva y con una efectividad como colorante del 63% respecto al óxido puro. El monóxido de cobalto ( $\text{CoO}$ ) es un fundente tan activo como el sodio o el potasio.

El cobalto se utiliza para contrarrestar el ligero color crema que se da en algunas arcillas blancas por las trazas de hierro. A pesar de que la cantidad de cobalto necesaria es tan pequeña como una parte por cada 20.000 de pasta, este uso del cobalto representa la parte más importante en el global de la industria cerámica.

## Manganeso

Óxido de manganeso:  $\text{MnO}$  (PM: 70,9) o  $\text{MnO}_2$  (PM: 86,9). Óxido metálico utilizado como colorante para pastas y vidriados. Se obtienen negros, marrones y púrpuras. Cantidades hasta el 4% suelen disolverse bien en los vidriados pero en cantidades mayores precipita como superficie cristalina. Sobre el 20% produce una superficie metálica tipo bronce.

Como materia prima se utiliza la forma  $\text{MnO}_2$  pero esta se va descomponiendo en  $\text{MnO}$  hasta que la descomposición se completa a  $1080^\circ\text{C}$ , por lo que los vidriados de manganeso a veces dan problemas de burbujeo a baja temperatura.

Carbonato de manganeso:  $\text{MnCO}_3$  (PM: 114,9). Fuente de óxido de manganeso para pastas y vidriados. Ofrece un color más uniforme que el óxido. Se descompone en  $\text{MnO}$  y  $\text{CO}_2$  y el óxido se óxida inmediatamente a la variedad  $\text{MnO}_2$ .

Pirolusita:  $\text{MnO}_2$ . Es la principal mena del óxido de manganeso

## Cromo

Óxido de cromo:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (PM: 152,0). Es el único óxido estable de cromo. Tiene un gran poder colorante en los vidriados y principalmente da verdes, aunque también se consiguen rojos con ciertas condiciones. Puede utilizarse a cualquier temperatura pero alrededor de  $1200^\circ\text{C}$  comienza a volatilizarse.

Es un óxido anfótero y, por tanto, desempeña diferentes roles en la fusión dependiendo de la composición del vidriado. No se disuelve fácilmente y a veces da como resultado un color opaco por dispersión en el vidriado, aunque en pequeña cantidad (hasta el 1%) sí suele disolverse en el vidriado.

El plomo favorece la disolución del óxido de cromo y puede producir rojos y naranjas. El cinc puede extender el rango de los naranjas. También es conocido el rosa-carmesí que forma junto al estaño. Los rojos más conocidos se logran en vidriados de plomo, por debajo de  $900^\circ\text{C}$  e introduciendo el cromo como dicromato potásico, a pesar de que esta materia prima es soluble en agua. Al subir la temperatura a  $950^\circ\text{C}$  el color se torna naranja y, a mayor temperatura, amarillo.

Dicromato potásico:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (PM: 294,2). Material de color naranja rojizo, soluble en agua, que suele utilizarse para introducir el cromo necesario para los *rojos de cromo* de baja temperatura que se obtienen en vidriados de plomo. Hay que tener cuidado al utilizarlo ya que es tóxico y soluble en agua.

## Níquel

Óxido de níquel:  $\text{NiO}$  (PM: 74,7),  $\text{NiO}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{O}_4$ . Nombre genérico para una serie de compuestos de níquel y oxígeno que se utilizan como colorantes en los vidriados. Sobre todo se usa como modificador junto al cobalto y el cobre. La forma involucrada en la fusión cerámica es  $\text{NiO}$ , y también es la especie que suele comercializarse en cerámica. Puede encontrarse en dos variedades de color, una verdosa grisácea y otra negra y la diferencia entre ambas depende de las trazas que acompañen al óxido, pero no tienen influencia en la coloración final del vidriado. El óxido se vuelve inestable por encima de  $1200^\circ\text{C}$  lo cual suele provocar manchas en los vidriados brillantes. Es un colorante fuerte y la proporción en vidriado suele limitarse al 3%. Por ejemplo, es útil para lograr, junto a otros colorantes, el negro: 2 partes de níquel, 5 de óxido de hierro rojo, 5 de cobalto, 2 de manganeso y 1 de cromo, que representan 15 partes por cada 100 de vidriado transparente.

## Otros óxidos colorantes

Óxido de vanadio:  $\text{V}_2\text{O}_5$ , pentóxido de vanadio, PM: 181,8. Se utiliza como colorante débil para dar amarillos verdosos. Tiene más poder colorante junto al estaño y el circonio. También sirve para obtener texturas junto a

otros colorantes.

Óxido de uranio:  $U_3O_8$ . Óxido que se utilizaba como colorante para obtener amarillos, naranjas y rojos, pero ya no se utiliza por ser radiactivo.

Vamos a completar esta clasificación de las materias primas con otras que no tenían encaje claro en las categorías anteriores y con alguna terminología adicional.

Óxido: Combinación química del oxígeno con otro elemento. En cerámica es interesante distinguir entre los óxidos formados con elementos metálicos y los no metálicos. Los primeros son numerosos y a ese grupo pertenecen los fundentes, colorantes y opacificantes. Los segundos, en cambio, son pocos y suelen ser formadores de vidrio o volátiles.

Durante la cocción cerámica casi la totalidad de las materias primas involucradas se oxidan, por lo cual suele considerarse la cerámica cocida, tanto el cuerpo como la cubierta, como una combinación de diversos óxidos. De ahí, por ejemplo, la importancia de la fórmula Seger, que describe la proporción molar existente entre los distintos óxidos que componen el vidriado. También es esta la razón de que sea muy habitual en cerámica expresar las diferentes materias primas como suma de óxidos. Así, por ejemplo, la fórmula de la caolinita suele escribirse  $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ , aunque su composición estructural es diferente y los óxidos que aparecen en la fórmula anterior no existen como moléculas en la estructura de la caolinita.

En cuanto a la nomenclatura, la aceptada actualmente por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) es la que usa prefijos de cantidad cuando es necesario. Por ejemplo,  $MnO$  es monóxido de manganeso y  $MnO_2$  es dióxido de manganeso, o  $FeO$  es monóxido de hierro y  $Fe_2O_3$  es trióxido de dihierro. Sin embargo, en cerámica muchas veces se utiliza una terminología más práctica y descriptiva, y se habla de óxido de hierro negro u óxido de hierro rojo, respectivamente. La notación terminada en -oso, -ico, etc, aunque todavía se utiliza, tiende a desaparecer. Finalmente, algunos óxidos tienen nombres particulares como la sílice, alúmina y agua.

A pesar de la importancia de los óxidos en la cerámica, hay que tener presente que en muchos casos los óxidos no existen como materias primas de uso cerámico, sino que se introducen como combinaciones químicas más complejas. Por ejemplo, los óxidos de los elementos alcalinos y alcalinotérreos o el boro nunca se utilizan como óxidos puros.

Feldespatos: Forman un grupo de minerales que suelen utilizarse como fundentes en pastas, en proporción hasta un 25% normalmente, y en vidriados, en los que pueden constituir el 100% del mismo. Los feldespatos contienen elementos alcalinos más alúmina y sílice, por lo que suelen considerarse como fritas naturales.

La fusión de los feldespatos comienza alrededor de  $1150^\circ C$  pero, debido al elevado contenido de alúmina y sílice, no es fluido hasta alcanzar unos  $1300^\circ C$ . Un vidriado de feldespato (podríamos llamar así a los vidriados que tengan una proporción de feldespato, al menos, del 50%) suele ser bastante viscoso y de una opacidad lechosa producida por multitud de diminutas burbujas de aire en su interior. A veces, pueden dejar calvas ya que tienden a recogerse debido a su elevada tensión superficial.

El feldespato más común es la ortosa, ortoclasa o feldespato potásico, seguido por la albita o feldespato sódico. En realidad hay doce tipos distintos de feldespatos y otros cuantos minerales conocidos como feldespatoides. Dentro de este último grupo son conocidos como materias primas cerámicas la pegmatita, nefelina sienita, petalita, lepidolita, espodúmeno, etc.

### *Arcillas*

Bentonita: Fórmula ideal,  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ . Arcilla muy plástica que proviene de la descomposición de cenizas volcánicas y se caracteriza por su pequeño tamaño de partícula. Pertenece al grupo de la montmorillonita. Absorbe bastante agua y, cuando se utiliza para vidriados, la suspensión debe estar algo más espesa de lo normal para formar capa. Suele utilizarse para mejorar la plasticidad de las pastas o para mantener la suspensión en la

preparación de los vidriados que contienen poca arcilla.

Illita: Nombre genérico dado a varios minerales micáceos encontrados en las arcillas y cuya presencia tiene una influencia importante tanto en el color de las mismas como en su temperatura de vitrificación. No suele encontrarse como materia prima.

Arcilla roja: La más común de las arcillas, se utiliza por sí sola para componer el cuerpo cerámico y también como materia prima para los vidriados. Los colores característicos, que pueden ir desde amarillento anaranjado hasta marrones rojizos, son consecuencia sobre todo de la cantidad de hierro que contienen, entre el 5-8%, pero también influyen otros óxidos como el  $\text{TiO}_2$ , que suele encontrarse como traza y en cantidad hasta el 1% y aumenta el brillo del rojo, o el  $\text{CaO}$ , que puede encontrarse en gran proporción y tiene el efecto de blanquear los colores, produciendo tonos más anaranjados y rosáceos.

Son arcillas de elevada plasticidad que, cuando tienen cierta cantidad de cuarzo en su composición, son muy adecuadas para el torno. Suelen vitrificar alrededor de los  $1200^\circ\text{C}$  por lo que su temperatura máxima de cocción no suele pasar de los  $1100^\circ\text{C}$ . También es corriente mezclarlas con otras arcillas en busca de una pasta cerámica con determinadas características.

Loza Europa: Loza para colar en moldes o para preparar engobe blanco. Da problemas si se bizcocha a  $1000^\circ\text{C}$ , es preferible bizcocharla a  $1050^\circ\text{C}$  con media hora de meseta.

Terracota: Cerámica de baja temperatura que puede estar vidriada o no. El término es de origen italiano y significa simplemente *tierra cocida*. En general, se denomina terracota a toda la variedad de arcillas de cocción más o menos rojiza, aunque hay alguna denominación comercial específica como la pasta PT (pasta terracota) de la marca  $\text{SiO}_2$ , que es de color más verdoso-anaranjado en la cocción que el clásico barro rojo.

Terra sigillata: Históricamente, es el nombre dado a una cerámica fina romana decorada con relieves y una superficie brillante debida a un recubrimiento con engobe de tamaño de partícula extraordinariamente fino. En inglés, a veces se conoce como *Samian ware* (de Samos) este tipo de cerámica.

Actualmente, la técnica de la terra sigillata es ampliamente utilizada, sobre todo en combinación con cocciones ahumadas para producir variados efectos. Para seleccionar la fracción más fina de la arcilla, esta se deflocula y selecciona solo la parte que queda en suspensión en el agua, despreciando la fracción más gruesa que es la que decanta en fondo del recipiente.

Gres de Thiviers: Compuesto ferruginoso natural que se emplea para la obtención de rojos de hierro, para los colores a baja temperatura.

Arcilla vitrificable: Son las arcillas que tienen un rango de maduración suficientemente amplio como para que se produzca una cantidad tan elevada de sustancia líquida durante la cocción que cierra totalmente los poros como en un vidrio, y ello debe ocurrir sin deformación.

Las arcillas de gres son las que más se ajustan a esta descripción.

### *Otras materias primas*

Óxido de fósforo:  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Formador de vidrio que aparece como traza en muchos vidriados, aunque no suele incluirse deliberadamente. En pequeñas cantidades provoca una opacidad coloidal que es característica de la cerámica china *Jun*. En cantidades puede provocar una superficie con feas burbujas.

Una fuente habitual del óxido son las cenizas vegetales y la ceniza de huesos.

El vidrio formado a partir de fósforo es soluble en agua y, de ningún modo, puede considerarse como sustituto

de la sílice.

**Suspensivo:** Sustancia utilizada para mantener la suspensión de la mezcla de un vidriado crudo. El suspensivo más utilizado es la bentonita, en proporción aproximada del 1%, junto a cierta cantidad de cloruro de calcio (que actúa como floculante). También se utiliza el CMC.

**CMC:** SCMC, carboximetilcelulosa sódica. Un ligante que se utiliza con los vidriados que tienen un pobre contenido de arcilla. Suele utilizarse hasta un 3%. Ayuda a mantener la suspensión del vidriado, a ligar la capa de vidriado crudo sobre el cacharro, y tiene carácter defloculante.

**Carburo de silicio:** SiC. Compuesto artificial extraordinariamente duro, casi tanto como el diamante, que se utiliza como abrasivo. Es bastante refractario y no le afecta la atmósfera reductora por lo que se utiliza para elaborar mobiliario para hornos (placas y tubos de apoyo). En los vidriados se utiliza para provocar reducción local sin necesidad de una atmósfera reductora. En tamaño de grano fino (tamiz 200), el carburo de silicio comienza a descomponerse por encima de 1000°C, entonces, el carbono toma oxígeno del vidriado circundante y el silicio se integra en el vidriado. De esta manera se pueden conseguir rojos de cobre y celadones con hierro. El mayor problema es que se desprende mucho gas que suele quedar atrapado en el vidriado.

**Espinela:** mineral de composición  $RO \cdot R_2O_3$ . Las espinelas naturales son el aluminato de magnesio ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) y el aluminato de berilio ( $BeO \cdot Al_2O_3$ ), con algunas sustituciones por otros metales. Se producen muchas otras espinelas artificialmente para obtener colorantes estables para pastas y vidriados. Algunos ejemplos son: púrpura  $CoO \cdot Al_2O_3$ , rosa  $CrO \cdot Al_2O_3$  y  $MnO \cdot Al_2O_3$ , verde  $ZnO \cdot Al_2O_3$ ,  $CdO \cdot Cr_2O_3$  y  $NiO \cdot Cr_2O_3$ , marrón  $FeO \cdot Cr_2O_3$ .

### **Terminología**

**Saturación:** El punto más allá del cual una sustancia no se disuelve en otra. En cerámica es importante la proporción a la cual se saturan los óxidos colorantes. Esta es diferente para cada base de vidriado y colorante pero como referencia pueden valer las siguientes cantidades: óxido de hierro 8%; óxido de cobalto 1%; óxido de níquel 3%; óxido de cobre 3%; óxido de manganeso 8%.

**Tensión superficial:** Es la propiedad por la que los líquidos tienden a recogerse en esferas en lugar de extenderse superficialmente. El fenómeno juega un papel importante en los vidriados ya que, en la fusión, los vidriados con baja tensión superficial “mojan” bien el cacharro y lo cubren mientras que si esta es alta puede ocurrir el recogido del vidriado, quedando zonas superficiales secas (en inglés, el defecto se denomina *crawling*). Los vidriados viscosos tienden a tensiones superficiales altas mientras que en los fluidos suelen ser bajas.

La tensión superficial del vidriado depende directamente de su composición química. En la siguiente tabla se refleja el efecto sobre la tensión superficial y la viscosidad que tienen los diferentes óxidos. La tabla se ha realizado para 1050°C aproximadamente y se ha tomado la sílice como estándar para comparar los diferentes óxidos.

Los nombres que aparecen en la tabla se corresponden con los diferentes óxidos que componen el vidriado, por ejemplo, *calcia* es el óxido de calcio.

**Viscosidad:** Es la rigidez existente en un líquido debida a la fricción entre sus partículas constituyentes. El término puede aplicarse a barbotinas para colar en molde, engobes para decoración, suspensión de vidriado crudo o al vidriado durante el proceso de fusión, pero en los tres primeros casos se suele emplear más la fluidez como término descriptivo. En el caso de los vidriados fundidos sí se emplea el término y es sinónimo de rigidez. Un vidriado rígido es el que no se mueve nada respecto a su aplicación sobre el cacharro y, el caso contrario, un vidriado fluido es el que se desliza por las paredes abajo por el cacharro.

La viscosidad del vidriado fundido depende de la composición del mismo. Hay óxidos que aumentan la viscosidad, como la alúmina, y otros que aumentan la fluidez. En general, la viscosidad disminuye al aumentar la

temperatura. También hay una fuerte correlación entre la tensión superficial y la viscosidad de los diferentes óxidos que componen el vidriado.